

مطالعه ساختار کمپلکس مس (II) ۳،۱-دی (۲-پیریدیل) پروپان-۳،۱-دی آن با استفاده از نظریه تابعی دانسیته

آرزو مرادی^۱، عبدالرضا نکوئی^{۲*}

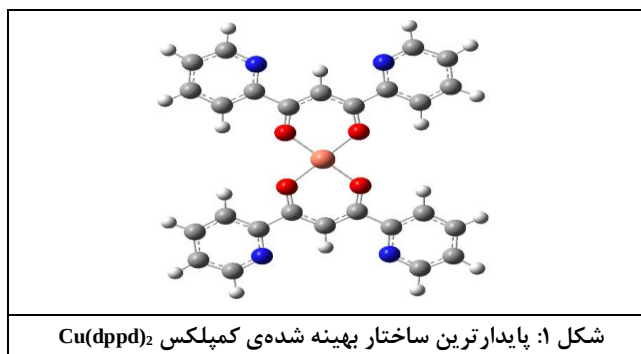
۱ - دانشجوی دکتری، رشته شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، ar.moradi@sutech.ac.ir

۲ و * - نویسنده مسئول: دانشیار، رشته شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، nekoei@sutech.ac.ir

واژگان کلیدی: بتا-دی کتون، کمپلکس فلزی، AIM، NBO

۱- مقدمه

کمپلکس های β -دیکتون، به ویژه استیل استون های فلزی، به دلیل ساختار منحصر به فرد خود دارای خواص ویژه ای هستند. این کمپلکس ها در صنعت و علم کاربردهای متعددی دارند؛ از جمله به عنوان اصلاح کننده خواص پلیمرها، کاتالیزورهای واکنش ها (مانند اکسیداسیون الفین)، و ترکیبات دارویی فعال (Kołodziejczak-Radzimska, 2014). همچنین، آن ها در تجزیه و تحلیل شیمیایی، پایش آلودگی، افزودنی های سوخت، و درمان بیماری های ریوی و دیابت مورد استفاده قرار می گیرند (Khamidullina et al., 2019). هدف این مطالعه بررسی ساختار، استحکام پیوند فلز-لیگاند و پایداری های ساختاری ۳،۱-دی (۲-پیریدیل) پروپان-۳،۱-دی آن مس ($\text{Cu}(\text{dppd})_2$) با استفاده از محاسبات نظریه تابعی دانسیته (DFT) است. نتایج به دست آمده با کمپلکس های مشابه در سطح محاسباتی یکسان مقایسه خواهد شد. تاکنون، گزارشی از ساختار نظری برای کمپلکس $\text{Cu}(\text{dppd})_2$ در مقالات موجود نیست.



۲- روش

تمامی محاسبات در مطالعه حاضر با استفاده از بسته نرم افزاری Gaussian 09W، NBO 5.0 و AIM 2000 انجام شده است. کانفورمرهای $\text{Cu}(\text{dppd})_2$ در سطح B3LYP با استفاده از مجموعه پایه 6-311G(d) مورد بررسی قرار گرفته اند. از آنجایی که نتایج قابل قبولی برای کمپلکس های مشابه در سطح B3LYP/6-311G(d) گزارش شده است، این سطح محاسباتی در این مطالعه به کار گرفته شده است. علاوه بر تجزیه و تحلیل جمعیتی اوربیتال های پیوندی طبیعی، پارامترهای توپولوژیکی دانسیته الکترونی و لاپلاسیان آن در نقاط بحرانی پیوندهای Cu-O با کمک برنامه AIM 2000 و بر اساس نظریه بیدر محاسبه شده اند.

۳- بحث و نتایج

از لحاظ نظری، با در نظر گرفتن چرخش گروه‌های پیریدین در Cu(dppd)_2 نسبت به حلقه کی‌لیت، ۷ کانفورمر با تقارن-های مختلف ایجاد می‌شوند. پایدارترین ساختار مولکولی بهینه شده برای Cu(dppd)_2 که دارای تقارن C_i است، در شکل ۱ نشان داده شده است. پارامترهای هندسی محاسبه شده برای این ترکیب و همچنین برای Cu(bzac)_2 ، Cu(acac)_2 و Cu(dbm)_2 به منظور مقایسه، در جدول ۱ فهرست شده‌اند. طول پیوند Cu-O و فاصله $\text{O}\cdots\text{O}$ در Cu(dppd)_2 نسبت به Cu(dbm)_2 بلندتر، و نسبت به Cu(acac)_2 کوتاه‌تر است. این نتایج نشان‌دهنده تشکیل پیوند قوی‌تر بین فلز و لیگاند و در نتیجه کمپلکس پایدارتر بین Cu(II) و dppd در مقایسه با کمپلکس بین Cu(II) و acac است. همچنین نتایج نشان می‌دهند که کمپلکس مورد مطالعه از کمپلکس Cu(dbm)_2 ناپایدارتر است. ناکاموتو و همکارانش (Nakamoto, 2009) بر اساس طیف‌سنجی IR، نشان دادند که ترتیب پایداری کمپلکس‌های فلزی مس به شکل زیر است: $\text{dbm} > \text{bzac} > \text{acac}$.

جدول ۱: پارامترهای هندسی و نتایج NBO و AIM محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311G(d)			
	Cu(dppd)_2	Cu(dbm)_2	Cu(acac)_2
Cu-O bond distance (Å)	1.923	1.919	1.925
$\text{O}\cdots\text{O}$ distance (Å)	2.767	2.754	2.769
Cu-O bond order	0.178	0.178	0.175
C-O bond order	1.342	1.349	1.355
C-C bond order	1.349	1.338	1.341
Cu atomic charge (e)	1.412	1.412	1.397
ρ_{BCP}	0.0898	0.0905	0.0894
∇^2_{BCP}	-0.1271	-0.1288	-0.1256

تجزیه و تحلیل NBO و مرتبه پیوندی Wiberg که در جدول ۱ ارائه شده است، نیز نتایج به دست آمده را تأیید می‌نمایند. مقایسه مراتب پیوندی C-O و C-C در جدول ۱ نشان‌دهنده وجود پیوندهای رزونانسی در حلقه کی‌لیتی کمپلکس‌های مورد مقایسه است. نتایج تجزیه و تحلیل AIM در نقاط بحرانی پیوندهای Cu-O نیز در جدول ۱ ارائه شده‌اند. مشاهده می‌شود که این پارامترهای توپولوژیکی در Cu(dppd)_2 کمتر از Cu(dbm)_2 و بیشتر از Cu(acac)_2 هستند. این موضوع نیز نشان‌دهنده ضعیف‌تر بودن پیوندهای Cu-O در Cu(dppd)_2 نسبت به Cu(dbm)_2 و قوی‌تر بودن آن‌ها در مقایسه با Cu(acac)_2 است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهند که پیوندهای Cu-O در Cu(dppd)_2 ضعیف‌تر از Cu(dbm)_2 اما قوی‌تر از Cu(acac)_2 هستند. وجود پیوندهای رزونانسی در حلقه کی‌لیتی، و همچنین بین گروه‌های فنیل/پیریدین با حلقه کی‌لیتی، تأثیر قابل توجهی بر پارامترهای هندسی و پایداری کمپلکس‌ها دارد. به‌طور کلی، ترتیب پایداری کمپلکس‌های فلز مس (II) با لیگاندهای مورد بررسی به صورت $\text{dbm} > \text{dppd} > \text{acac}$ تأیید می‌شود.

منابع و مراجع

- [1] Kołodziejczak-Radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 7(4), 2833-2881.
- [2] Khamidullina, L. A., Puzyrev, I. S., Glukhareva, T. V., Shatunova, S. A., Slepukhin, P. A., Dorovatovskii, P. V., ... & Pestov, A. V. (2019). Synthesis, characterization, DFT calculations, and biological activity of copper (II) complexes with 1, 1, 1-trifluoro-4-(2-methoxyphenyl) butan-2, 4-dione. *Journal of Molecular Structure*, 1176, 515-528.
- [3] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons.