

مطالعه نظری ساختار الکترونی و طیف الکترونی کمپلکس کوئوردیناسیونی [Co^{III}(Salophen)(NH₃)₂]⁺

اکبر بختیاری^{۱*}

1 و * استادیار، شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی 19395-4697، تهران، ایران

ایمانامه (Email) akbar.bakhtiari@pnu.ac.ir

bakhtiari.a1@gmail.com

واژگان کلیدی: کمپلکس کبالت (+3)، لیگند شیف باز، لیگند محوری، ساختار الکترونی، طیف الکترونی، مطالعه DFT

1- مقدمه

کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز مختلف، به دلیل کاربردهای بالقوه در زمینه‌های بیوشیمی آلی، کاتالیز همگن و مغناطیس مولکولی، همواره مورد توجه بوده‌اند (برای مثال: Asraf, 2019). کمپلکس‌های شیف باز کبالت (III) برای شبیه سازی و مطالعه مولکول‌های بیولوژیکی در سیستم‌های زنده استفاده شده‌اند. پس از کشف خواص ضد ویروسی برخی از کمپلکس‌های شیف باز کبالت (III)، بررسی‌های متعددی در زمینه برهمکنش یون Co(+3) با پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک انجام شده است (Baniyaghoob, 2009). از آنجا که کمپلکس‌های کبالت (+3) با لیگاندهای محوری فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند، احتمالاً تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی محوری بین کبالت (III) و مولکول‌های بیولوژیکی هدف، در مکانیسم عمل دخیل باشد. در کار پژوهشی حاضر، ساختار مولکولی و الکترونی کمپلکس کبالت (+3) با لیگند شیف باز سالوفن (N=N' و N=N' = H₂Salophen- بیس(سالیسیلیدن)-1 و 2-فنیلن دی‌آمین) و آمین‌های محوری NH₃ به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) در فاز گازی بررسی می‌شود. همچنین، طیف الکترونی کمپلکس مذکور با محاسبه انرژی‌های انتقال‌های الکترونی کمپلکس با روش نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT) در فاز گازی بررسی می‌شود. خطاهای طیفی محاسبه شده در ناحیه نور مرئی و ماورای بنفش، بر اساس ساختار الکترونی کمپلکس مورد بحث قرار می‌گیرد.

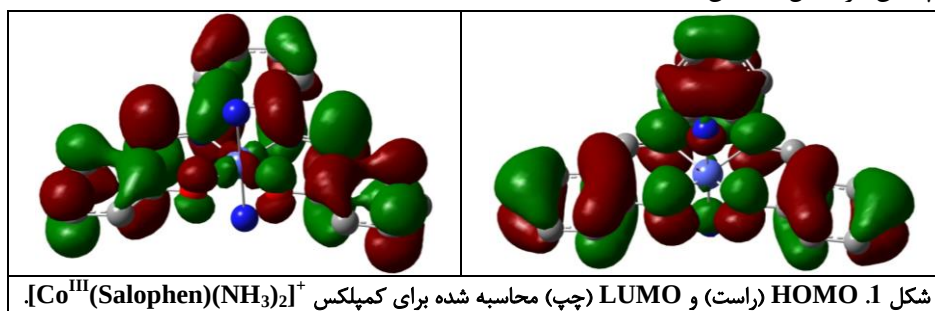
2- روش محاسبات

محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) برای کمپلکس در حالت گازی آزاد با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 نسخه A.02 در سطح تئوری B3LYP انجام شده است. ساختار مولکولی کمپلکس مورد بحث در حالت آزاد گازی و بدون اعمال محدودیت‌های تقارنی بهینه سازی شده است. در این محاسبات، برای عناصر C, H, N و O از مجموعه پایه 6-31G(d,p) و در مورد اتم Co از مجموعه پایه LanL2DZ استفاده شده است. نمایش و رسم اوربیتال‌های مولکولی با استفاده از نرم افزار GaussView 5.0.8 انجام شده است. طیف الکترونیکی محاسبه شده نیز با استفاده از نرم افزار GaussSum 3.0 تفسیر شده است.

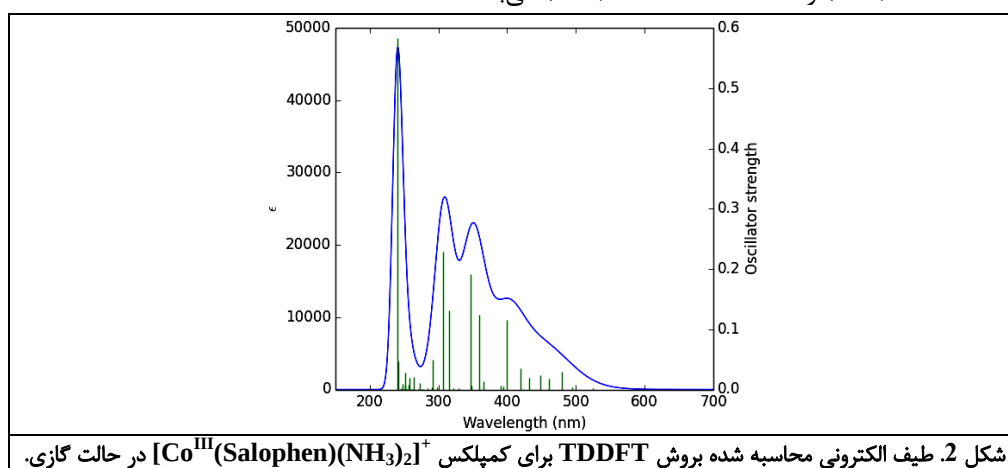
3- نتایج و بحث

در ساختار مولکولی بهینه شده کمپلکس [Co^{III}(Salophen)(NH₃)₂]⁺ با آرایش الکترونی کم اسپین (low spin)، طول و زوایای پیوندی محاسبه شده با نتایج تجربی بدست آمده از پراش اشعه ایکس کمپلکسهای مشابه مطابقت دارد

(Khandar, 2007). بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) کمپلکس در شکل 1 نشان داده شده است.



انتقال های الکترونی و طیف محاسبه شده برای کمپلکس $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salophen})(\text{NH}_3)_2]^+$ در شکل 2 نشان داده شده است. در ناحیه کم انرژی طیف، خط جذبی محاسبه شده در طول موج 479/31 نانومتر، عمدتاً مربوط به انتقال های الکترونی $\text{HOMO} \leftarrow \text{LUMO}$ (56%) و $\text{L}+3 \leftarrow \text{HOMO}$ (31%) می باشد.



4- نتیجه گیری

کار پژوهشی حاضر، ساختار و طیف الکترونی کمپلکس $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salophen})(\text{NH}_3)_2]^+$ را با روش DFT مطالعه می نماید. اوربیتال های HOMO و LUMO محاسبه شده، بترتیب اوربیتال مولکولی π لیگند سالوفن و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی $\sigma^*(\pi_{\text{Salophen}} - \text{d}_{\text{Co}}) \leftarrow \pi_{\text{Salophen}}$ انتقال الکترونی $\sigma^*(\pi_{\text{Salophen}} - \text{d}_{\text{Co}})$ سهم عمده ای در کم انرژی ترین خط طیفی محاسبه شده در طیف کمپلکس دارد.

منابع و مراجع

- [1] Asraf, Md. A., Ezugwu, C. I., Zakaria, C. M., Verpoort F. (2019). Homogeneous photochemical water oxidation with metal salophen complexes in neutral media. Photochem. Photobiol. Sci., 18, 2782-2791.
- [2] Baniyaghoob, S. and Boghaei, D. M. (2009). Spectroscopic and thermodynamic studies of interaction between dopamine and cobalt(III) Schiff-Base Complexes. Scientica Iranica Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering, 16(2), 89-93.
- [3] Khandar, A.A., Shaabani, B., Belaj, F., Bakhtiari, A. (2007). Synthesis, characterization, electrochemical and spectroscopic investigation of cobalt(III) Schiff base complexes with axial amine ligands: The layered crystal structure of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{salophen})(4\text{-picoline})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Inorg. Chim. Acta, 360(10), 3255-3264.