



مطالعه نظری تشکیل کمپلکس‌های فلزی از لیگاند N-فنیل آزا-۱۵-کرون ۵-آتر

عبدالرضا نکوئی*^۱، رقیه فجری^۲

^۱ شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی، شیراز، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مرودشت، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۹/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۰/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۱/۱۶

چکیده

تجزیه و تحلیل فرایندهای کمپلکس‌سازی لیگاند N-فنیل-۱۳-آزا-۱۰،۷،۴،۱-تتراآکسایسکلوبنتادکان (معروف به N-فنیل آزا-۱۵-کرون-۵، NPA15C5) با کاتیون‌های فلزی Na^+ ، Mg^{2+} و Ca^{2+} ، توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح نظری B3LYP با مجموعه پایه‌ای 6-31G (d,p) و 6-31G (d,p) انجام پذیرفته است. بهینه‌سازی ساختار هندسی کمپلکس‌های فلزی و محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی آن‌ها از قبیل ΔH ، ΔS و ΔG در سطح B3LYP با همان سری‌های پایه‌ای (همچنین با روش‌های HF) در فاز گازی صورت گرفته است. سپس به منظور بررسی تأثیر حلال بر قابلیت کمپلکس‌شدن این لیگاند، محاسبات ترمودینامیکی در حلال‌های آب و متانول نیز انجام پذیرفته است. این محاسبات نشان داده‌اند که تشکیل کمپلکس‌های فلزی در فاز گازی (بدون وجود حلال) از نظر آنتالپی و پایداری بسیار مطلوب‌ترند. ثابت پایداری کمپلکس‌های مذکور در فاز گازی و در فاز حلال (آب و متانول) با استفاده از مقادیر ΔG ، محاسبه شده و با مقادیر تجربی حاصل از مطالعات قبلی مقایسه شده‌اند. نتایج به دست آمده بیانگر این است که پدیده حلال‌پوشی و کمپلکس‌های ایجاد شده در حلال متانول بسیار چشم‌گیر است و نادیده گرفتن چنین اثرات مهمی باعث ایجاد اختلاف قابل توجهی بین نتایج حاصل از محاسبات نظری به خصوص در فاز گازی با نتایج مطالعات آزمایشگاهی در فاز حلال می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: آزاکرون ۵-آتر، کمپلکس فلزی، ساختار هندسی، پارامترهای ترمودینامیکی، اثر حلال، ثابت پایداری.

۱. مقدمه

آزاکرون‌ها، اترهای حلقوی هستند که دارای یک حفره غنی از الکترون (جفت الکترون‌های تنها در اتم‌های اکسیژن) بوده و اتصال به کاتیون‌ها در این قسمت اتفاق می‌افتد و از طریق اتصالات بسیار قوی با کاتیون‌های خاص (فلزی) کمپلکس می‌دهند. اتم‌های اکسیژن در موقعیت خوبی

*عهده دار مکاتبات: عبدالرضا نکوئی

نشانی: شیراز، دانشگاه صنعتی شیراز، دانشکده شیمی

تلفن: ۰۷۱۳۳۵۴۵۰۱-۷ پست الکترونیک: E-Mail: nekoei@sutech.ac.ir

برای کوئوردینه شدن با کاتیون‌ها قرار دارند که باعث آب دوست بودن حفره کرونی و قطبیت حفره درونی می‌گردند در حالی که بخش خارجی حفره آب‌گریز و ناقطبی است. از آن جا که کاتیون‌های کمپلکس شده اغلب به صورت نمک‌های محلول در حلال‌های غیرقطبی هستند، کرون اترها در تجزیه انتقال فاز بسیار سودمند هستند [۱]. کرون اترها پیوندهای بسیار قوی و انتخاب شده‌ای با کاتیون فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌دهند [۲]. تمایل کرون اترها برای کاتیون‌های مختلف، متفاوت است. عوامل متعددی در تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین کرون اترها و کاتیون‌های فلزی مؤثر است؛ از جمله ابعاد حفره ماکروسیکل، شکل و توپولوژی لیگاند، اثر جانیشینی، انعطاف‌پذیری کانفورماسیونی، نوع اتم‌های دهنده و نوع حلال [۳]. بطور کلی، هنگامی که شعاع یون فلزی منطبق بر شعاع حفره لیگاند باشد، کمپلکس به وجود آمده معمولاً بسیار پایدار است. یکی از دلایل تطبیق اندازه حفره لیگاند و اندازه کاتیون این است که کاتیون می‌تواند در مرکز حفره لیگاند قرار گرفته و در نتیجه یک فاصله مطلوب بین حفره و یون فلزی به وجود آید، هر چند همیشه مفهوم تطبیق اندازه اعمال نمی‌شود [۴].

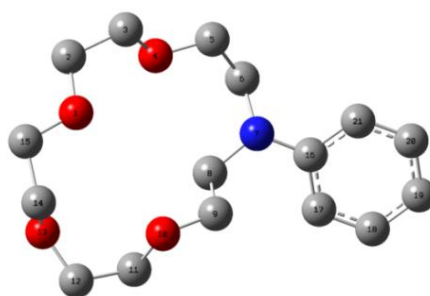
۲. روش‌های محاسباتی

در این کار تحقیقاتی سعی شده که یک تجزیه و تحلیل کامل از ساختار کمپلکس‌های فلزی مولکول N-فنیل-۱۳-آزا-۱،۴،۷،۱۰-تتراکسایسکلوپنتادکان (NPA15C5) که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است، صورت گیرد. هم‌چنین با توجه خاص به اهمیت فرایند کمپلکس‌سازی در این مولکول، پارامترهای ترمودینامیکی کمپلکس‌های آن با بعضی فلزات نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور ابتدا با پیش‌بینی ساختار اولیه لیگاند و همچنین کمپلکس‌های آن با کاتیون‌های فلزی (از قبیل Na^+ ، Mg^{2+} و Ca^{2+})، تأثیر عواملی چون اندازه حفره کرون و قطر کاتیون در ارتقا دادن پیوند لیگاند - کاتیون در واکنش کمپلکس‌سازی در فاز گازی، مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات انرژی و بهینه‌سازی ساختار هندسی برای لیگاند آزاد (NPA15C5) و کمپلکس‌های فلزی آن از قبیل: $Mg-(NPA15C5)$ ، $Ca-(NPA15C5)$ در سطوح HF و B3LYP و سری پایه‌های مختلف انجام گرفت. به منظور بدست آوردن اطلاعات دقیق‌تری از پایداری‌های نسبی و پارامترهای ساختاری این کمپلکس‌ها، محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی نیز روی آن‌ها انجام شده است. سپس با محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به هر کمپلکس با کاتیون فلزی مربوطه، ثابت پایداری تشکیل هر کمپلکس در سطح نظری B3LYP و با سری پایه‌ای یکسان، مورد بررسی بیشتر قرار گرفته و باهم مقایسه شدند. تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار توسط نرم‌افزار گوسین 03W [۵] انجام شد. کلیه محاسبات با به کارگیری روش‌های HF و سپس روش DFT یا نظریه تابعی دانسیته انجام شدند که دارای سطوح مختلف نظری است و در انجام این پروژه از سطح نظری B3LYP استفاده شد. ساختار مولکولی N-فنیل آزا ۱۵-کرون - ۵ اتر مورد مطالعه (به اختصار NPA15C5)، با استفاده از توابع پایه 6-31G (d)، 6-31G (d,p) و 6-311G (d,p) بهینه شده و انرژی آن‌ها به دست آمد. ساخت فایل ورودی و نیز بررسی فایل خروجی و بازبینی خروجی محاسبات برای مولکول (NPA15C5) توسط نرم‌افزار گوس و یوانجام شده است. از دیدگاه نظری برای مولکول NPA15C5 می‌توان فقط یک صورت‌بندی در نظر گرفت که محاسبات پایداری نسبی این مولکول در سطوح نظری HF، B3LYP و با سری پایه 6-311G(d,p) انجام شد. پس از پایان محاسبات، از نرم‌افزار اکسل (Excel) از مجموعه مایکروسافت آفیس برای آنالیز داده‌ها و بازنگری نتایج استفاده شده است.

۳. بحث و بررسی نتایج

۳-۱. تحلیل ساختارهای هندسی کمپلکس‌ها

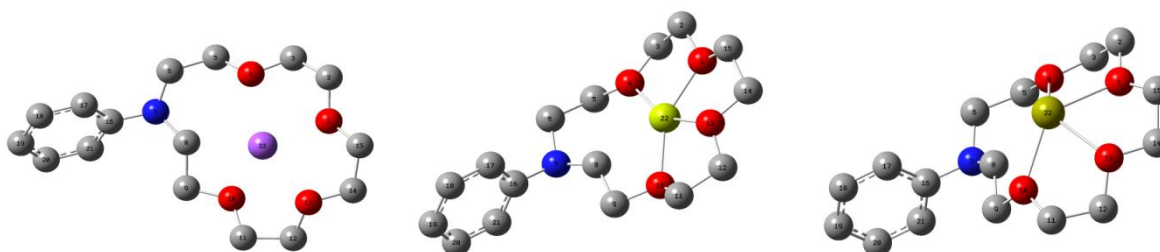
ساختار هندسی مولکول NPA15C5 که در شکل ۱ نشان داده شده، در سطوح مختلف HF / 6-311G (d)، B3LYP / 6-31G (d)، B3LYP / 6-31G (d,p) و B3LYP / 6-311G (d) بهینه سازی شده است. همان طور که در این ساختار دیده می شود، اتم نیتروژن و دو تا از اتم‌های اکسیژن بالای صفحه اصلی مولکول و دو اتم اکسیژن دیگر در پایین صفحه اصلی مولکول قرار گرفته‌اند.



شکل ۱. لیگاند آزاد (NPA15C5) بهینه شده در سطح نظری B3LYP / 6-311G (d,p)

(اتم‌های هیدروژن نشان داده نشده‌اند)

ساختارهای کمپلکس‌های فلزی لیگاند مذکور در شکل ۲ نشان داده شده است. در این ساختارها گروه‌های اتیلن ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) به سمت بیرون حفره و اتم‌های اکسیژن به علت برهمکنش با کاتیون‌ها به سمت داخل حفره متمایل هستند. همان طور که در شکل‌های مربوط به کمپلکس‌ها مشاهده می‌شود هر ۴ اتم اکسیژن و اتم نیتروژن تقریباً در صفحه اصلی مولکول قرار گرفته‌اند، بر خلاف حالت لیگاند آزاد که این اتم‌ها در بالا و پایین صفحه مولکول قرار گرفته بودند. بررسی شکل ۲ نشان داد که در ساختار کمپلکس‌های فلزی با Na^+ و Ca^{2+} ، یون فلزی بالای میانگین سطح اتم‌های دهنده اکسیژن قرار گرفته است و ارتفاع مرکز فلز با صفحه اصلی کربون، با افزایش شعاع کاتیون افزایش یافته و لیگاند نیز با افزایش اندازه فلز، مسطح‌تر شده است.



شکل ۲. ساختار کمپلکس‌های تشکیل شده با کاتیون‌های Na^+ (چپ)، Mg^{2+} (وسط) و Ca^{2+} (راست)، در سطح نظری B3LYP / 6-311G (d,p).

کاتیون Mg^{2+} با اتم‌های دهنده اکسیژن درون حلقه، طول پیوندهای کوتاه‌تری داشته است که دلیل قوی‌تر بودن پیوند $O-Mg^{2+}$ می‌باشد. از آن جا که طول پیوند با انرژی پیوند و سطح پایداری رابطه عکس دارد، انتظار می‌رود که کمپلکس (NPA15C5) Mg با توجه به طول پیوندهای $O-Mg^{2+}$ از پایداری بالاتری نسبت به دیگر کمپلکس‌ها برخوردار باشد.

۲-۳. بررسی انرژی‌های اتصال (BE)

انرژی پیوند کمپلکس شدن (BE) که در جدول ۱ داده شده است به نوع اتم دهنده، سایز حلقه و الکترون دهنده‌گی گروه عاملی در لیگاند آزاکرون بستگی دارد. ترتیب افزایش BE در طی کمپلکس شدن (NPA15C5) با کاتیون‌های فلزی مورد مطالعه نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس (NPA15C5) Mg ، نسبت به کمپلکس‌های دیگر، مطلوب‌تر بوده است. انرژی اتصال در کمپلکس شدن، نسبت به افزایش قطر کاتیون‌ها در جهت عکس عمل کرده و با افزایش قطر کاتیون‌ها، انرژی پیوند کاهش می‌یابد. در نتیجه Mg^{2+} با کوچک‌ترین شعاع کاتیونی نسبت به دو یون دیگر از سطح BE بالاتری برخوردار شده است. با توجه به رابطه‌ی عکسی که بین قطر کاتیون و BE وجود دارد، انتظار می‌رود که مقدار BE کمپلکس (NPA15C5) Ca کمترین مقدار را داشته باشد، در حالی که مقدار BE متعلق به کمپلکس (NPA15C5) Na کمترین مقدار را دارد. از آن جا که انرژی اتصال کاتیون آزاکرون به دلیل اثر القایی استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده تغییر می‌کند، گروه فیلی متصل به حلقه آزاکرون با خاصیت الکترون کشندگی باعث کاهش چگالی الکترون در حلقه کرونی و در نتیجه کاهش انرژی اتصال به فلز شده است. پس تمایل آزا کرون به اتصال با Na^+ که بار جزیی کمتری نسبت به Ca^{2+} دارد و نیز تطابق سایز حفره با اندازه Na^+ بیشتر است. از این رو با آزاد سازی انرژی کمتر، کمپلکس سدیم را تشکیل داده است.

جدول ۱. انرژی اتصال برای تشکیل کمپلکس‌ها بر حسب کیلوکالری بر مول، محاسبه شده در سطح B3LYP

Na^+ -(NPA15C5)		Mg^{2+} -(NPA15C5)		Ca^{2+} -(NPA15C5)	
6-31G (d)	6-311G (d,p)	6-31G (d)	6-311G (d,p)	6-31G (d)	6-311G (d,p)
-63.8045	-59.4652	-268.5419	-262.72610	-176.2805	-186.4624

۳-۳. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

ساختار کمپلکس‌های NPA15C5 با کاتیون‌های سدیم، منیزیم و کلسیم در سطح نظری B3LYP و با مجموعه پایه‌های 6-31G (d)، 6-311G(d,p) و 6-311G (d,p) بهینه شدند و با اجرای دستور محاسبه فرکانس و در نظر گرفتن تصحیح گرمایی برای انرژی الکترونی (E_{ele})، آنتالپی (H) و انرژی آزاد (G) و آنتروپی (S) هر یک از کمپلکس‌های فلزی محاسبه شده و نتایج در جدول ۲ آورده شده اند. این پارامترهای ترمودینامیکی اطلاعاتی در مورد پایداری نسبی کمپلکس‌های آزا کرون اتر در اختیار قرار می‌دهند. محاسبات نشان می‌دهند که در فاز گازی مقادیر بدست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به تشکیل کمپلکس Mg^{2+} منفی‌تر از Ca^{2+} و Na^+ هستند که نشان دهنده کمپلکس پایدارتر Mg^{2+} نسبت به دیگر کمپلکس‌ها می‌باشد.

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی برای تشکیل کمپلکس‌ها در فاز گازی در سطح نظری B3LYP بر حسب کیلو کالری بر مول.

	Na ⁺ -(NPA15C5)		Mg ²⁺ -(NPA15C5)		Ca ²⁺ -(NPA15C5)	
	6-31G (d)	6-311G (d,p)	6-31G (d)	6-311G (d,p)	6-31G (d)	6-311G (d,p)
ΔH	-64.4728	-60.1361	-269.72419	-263.9642	-177.1451	-187.2750
ΔS	-0.0314	-0.0318	-0.0358	-0.0371	-0.0339	-0.0327
ΔG	-55.1141	-50.6688	-259.0577	-252.8892	-167.03411	-177.5217

۳-۴. بررسی ثابتهای پایداری

ثابت پایداری کمپلکس‌های فلزی لیگاند NPA15C5 و همچنین لیگاند پروپیل-آزا-۱۵-کرون-۵ (PrA15C5) [۶]، پس از انجام محاسبات فرکانسی و پارامترهای ترمودینامیکی در سطح نظری B3LYP، به کمک رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ محاسبه شده و در جدول ۳ گزارش شده اند. بزرگ‌تر بودن مقادیر نظری logK کمپلکس‌های (NPA15C5) در فاز گازی در این تحقیق، نسبت به مقادیر ارائه شده متناظر آزمایشگاهی در فاز محلول [۷]، دور از انتظار نیست، زیرا در فاز گازی از اثرات حلال‌پوشی، صرف نظر شده است. بزرگ‌تر بودن logK محاسباتی در مورد کمپلکس Mg²⁺، تمایل بیشتر لیگاند به جذب این کاتیون را نشان داده و بیان می‌کند که کمپلکس Mg²⁺-(NPA15C5) از دیگر کمپلکس‌ها پایدارتر است. همچنین مقایسه مقادیر logk محاسبه شده برای کمپلکس‌های دو لیگاند ذکر شده نشان می‌دهد که PrA15C5 با داشتن مقادیر بالاتر ثابت پایداری بخاطر داشتن گروه استخلافی پروپیل، لیگاند مناسب‌تری برای جذب کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد.

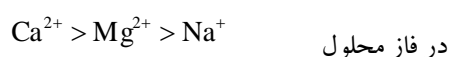
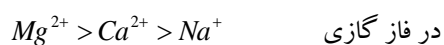
جدول ۳. مقادیر logK برای کمپلکس‌های هر دو لیگاند (NPA15C5) و (PrA15C5) با کاتیون‌های فلزی در سطح نظری B3LYP

	Na ⁺		Mg ²⁺		Ca ²⁺	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
(NPA15C5)	2.4 ± 0.1 ^a	37.14	2.5 ± 0.3 ^a	185.38	4.84 ± 0.03 ^a	122.44
(PrA15C5)	3.22	62.35	—	—	2.86 ^b	153.89

(مقادیر Exp. در فاز محلول و مقادیر calc. در فاز گازی گزارش شده‌اند).

a: in CH₃CN b: in CH₃OH

مقایسه مقادیر logK در فاز گازی محاسبه شده و نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در فاز محلول برای کمپلکس‌های فلزی لیگاند NPA15C5 به صورت زیر است:



مشاهده می‌گردد که ثابت پایداری تشکیل کمپلکس $\text{Na}^+(\text{NPA15C5})$ در هر دو فاز کمتر است. اما یک جابجایی در رابطه با کمپلکس‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} وجود دارد به گونه‌ای که در فاز محلول ثابت تشکیل $\text{Ca}^{2+}(\text{NPA15C5})$ بیشتر شده است. دلیل آن را می‌توان به دو صورت توجیه کرد:

۱. انتخاب پذیری کرون اترها از کاتیون‌های فلزی اغلب براساس مفهوم [best-fit] تفسیر می‌شود که عبارت است از انتخاب بهترین سایز کاتیون فلزی که با قطر حفره کرون مطابقت دارد. این در حالی است که این بحث در فاز گازی تقریباً نامناسب یا غیر کاربردی است، زیرا در این فاز کوئوردیناسیون اکسیژن-کاتیون در کرون اترها تحت تأثیر حلال نیست [۸].

۲. به طور کلی انرژی اتصال کاتیون-آزاکرون در فاز گازی با کاهش سایز کاتیون‌ها افزایش می‌یابد، در نتیجه کاتیون کوچک‌تر Mg^{2+} ثابت تشکیل بیشتری نیز خواهد داشت. اما در محلول، به دلیل اثرات حلال‌پوشی انرژی اتصال کاتیون-آزاکرون برای کاتیون‌های کوچک‌تر، کاهش خواهد داشت و کاتیون Ca^{2+} که قطر بزرگ‌تری دارد از ثابت تشکیل بالاتری برخوردار شده است.

۴. نتیجه‌گیری

ثابت‌های پیوند کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با جایگزینی گروه‌های الکترون کشنده منجر به تولید کمپلکس‌های ضعیف‌تر می‌گردد. به علاوه اثرات الکترونی در مورد کمپلکس‌های با کاتیون فلزی بزرگ‌تر بیشتر از کمپلکس با کاتیون‌های کوچک‌تر بود. در کمپلکس با کلسیم، فلز با تمام اتم‌های دهنده‌ی اکسیژن لیگاند برهمکنش دارد، ولی کمپلکس Na^+ ، یون فلز کوچک‌تر، همزمان با تمام اتم‌های اکسیژن لیگاند برهمکنش نمی‌کند. اگر به وسیله جانشین‌های گیرنده الکترون، پیوند با برخی اتم‌های اکسیژن ضعیف شود، فلز می‌تواند کوئوردیناسیون (هماهنگی) را به یک اتم اکسیژن دیگر که تحت تأثیر قرار نگرفته است انتقال داده و پیوند قوی‌تری برقرار نماید. عوامل متعددی، از جمله ارتباط نسبی بین اندازه‌ی کاتیون‌ها و حفره کرون اترها، در تشکیل کمپلکس‌های فلزی پایدار مؤثرند. هر چه تطابق اندازه حفره لیگاند و یون فلزی بیشتر باشد یون فلزی بهتر در مرکز حفره لیگاند قرار می‌گیرد، در نتیجه یک فاصله مطلوب بین حفره و یون فلزی به وجود می‌آید که باعث پایدارتر شدن کمپلکس می‌شود (به عنوان مثال این تطابق در Li^+ با Na^+ (15C5) و در K^+ با Na^+ (18C6) مشاهده شده است [۹]. محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی، اطلاعاتی در رابطه با پایداری و امکان ایجاد کمپلکس‌های فلزی در اختیار ما قرار می‌دهد. مقادیر بزرگ و منفی ΔH و ΔG به دست آمده از فاز گازی حاکی از مطلوب بودن فرایندهای تشکیل این کمپلکس‌هاست. مقادیر ثابت پایداری $(\log K)$ کمپلکس‌های فلزی در فاز گازی بسیار بزرگ‌تر از مقادیر محاسبه شده به صورت تجربی است که می‌تواند دلایلی از جمله: نادیده گرفتن پدیده حلال‌پوشی، تأثیرات آنیونی موجود در نمک فلزی، برهمکنش‌های درون مولکولی و تغییرات حلال و حل‌شونده در طی کمپلکس‌سازی داشته باشد. با در نظر گرفتن این عوامل، یک گام مهم در بهینه‌سازی انتخابی لیگاند‌های فلزی برداشته شده و با در نظر گرفتن خواص اتصال لیگاند‌ها و توانایی مورد هدف قرار دادن فلزی خاص توسط آن‌ها، استراتژی‌های مهمی برای طراحی ایجاد می‌شود که با توسعه روش‌های تحلیلی بر آن‌ها، مشکلات کاربردی آن‌ها بهبود می‌یابد.

۵. مراجع

- [1] S. Villani, *Isotope separation. American Nuclear Society*, (1976).
 [2] E.A. Symons, *Sep. Sci. Technol.*, 20 (1985) 633.
 [3] B.E. Ehrlich, J.M. Diamond, *J. Membrane. Biol.*, 52 (1980) 187.

- [4] M.J. Berridge, R.F. Irvine, *Nature*, 341(1989) 197.
- [5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vereven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, C. Gonzales, and J.A. Pople, *Gaussian, Inc, Pittsburgh PA*, (2003).
- [6] A.R. Nekoei, M. Olyaei, *J. Quan. Chem. Spectrosc.*, 12 (2015) 53.
- [7] L.M. Antonov, V.B. Kurteva, et al., *Tetrahedron*, 66 (24) (2010) 4292.
- [8] V. Mario, S. Sergio Filipe, L. Alexandre, A. Magalhaes, et al., *J. Mol. Model.*, 18 (2012) 3507.
- [9] M.B. More, D. Ray, P.B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(2) (1998) 417.