

مطالعات ساختاری و الکترونی لیگاندهای بازشیف چهار دندانه نامتقارن و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با استفاده از تئوری تابع چگالی

نوشین کشتکار^۱، آلیسون زمانپور^۱، شیدا اسمعیل زاده^{۲*}

^۱گروه شیمی، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران.

^۲گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران.

چکیده: چهار لیگاند چهاردندانه بازشیف نامتقارن سنتز شده از مشتقات سالیسیل آلدهید و نیمه لیگاند سری متیل-۲- (۲N)- آمینواتان (آمینو-۱-سیکلوپنتن دی تیوکربوکسیلات و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با کره کتوردیناسیون NNOS به صورت نظری و با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) در سطح (B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) مورد مطالعه قرار گرفت. محاسبه های بهینه سازی، فرکانس های ارتعاشی ناحیه زیرقرمز، انرژی های مولکولی مرزی و آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی برای همه ترکیبات بازشیف یاد شده به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. انرژی اوربیتال های مرزی برای همه ترکیبات بازشیف منفی هستند که نشان دهنده پایداری این ترکیبات می باشد. نتایج شکاف انرژی اوربیتال های مرزی نشان می دهد که کمپلکس های مس (II) پایداری بیشتری نسبت به کمپلکس های نیکل (II) همتای خود دارند. همچنین توصیفگرهای واکنش پذیری شیمیایی شامل سختی، نرمی، گشتاور دوقطبی و الکتروفیلی پایداری ترکیبات را بیان کردند. نتایج محاسباتی به دست آمده با ثابت پایداری کمپلکس ها که به روش تجربی به دست آمده اند به خوبی مطابقت دارد.

واژگان کلیدی: لیگاند بازشیف نامتقارن، کمپلکس های نیکل و مس، نظریه تابع چگالی، آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی.

esmaielzadehsheida@yahoo.com

ایفا کرده اند. این لیگاندها می توانند از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا، کمپلکس های پایداری را با اغلب یون های فلزات واسطه ایجاد کنند. کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای بازشیف دارای اکسیژن و نیتروژن به خاطر توانایی شان در داشتن پیکربندی های متنوع و تنوع ساختاری و حساسیت آنها به محیط های مولکولی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. کمپلکس های فلزی حاصل از لیگاندهای بازشیف که دارای اتم های دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن و اتم های دهنده نرم مانند سولفور در ساختارشان هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی از

۱- مقدمه

بازهای شیف که گروهی از ترکیبات آلی می باشند، کاربردهای زیستی فراوانی از جمله فعالیت های ضدباکتری، ضدتومور، ضدقارچ، آنتی اکسیدان، ضدسرطان، ضدویروس، ضدالتهاب، ضد HIV، مهار کننده آنزیمی و غیره را از خود نشان داده اند [۱-۶]. بازشیف ها به عنوان لیگاندهای کیلیت کننده، نقش کلیدی در شیمی کتوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی،

مکانیک کوانتومی نتایج دقیق مقایسه‌ای را پیش‌بینی می‌کنند [۱۰-۱۲].

هدف اصلی از این پژوهش مطالعه نظری ویژگی‌های ساختاری و الکترونی تعدادی از لیگاندهای بازشیف چهاردندانه نامتقارن با کره کئوردیناسیون NNOS و کمپلکس‌های نیکل و مس آنها است که قبلاً در همین گروه تحقیقاتی به طور تجربی سنتز و گزارش شده‌اند [۱۳، ۱۴]. پس از ارزیابی نظری ترکیبات بازشیف یاد شده با استفاده از روش DFT، نتایج تجربی و تئوری با هم مقایسه خواهند شد.

۲- مطالعات تئوری

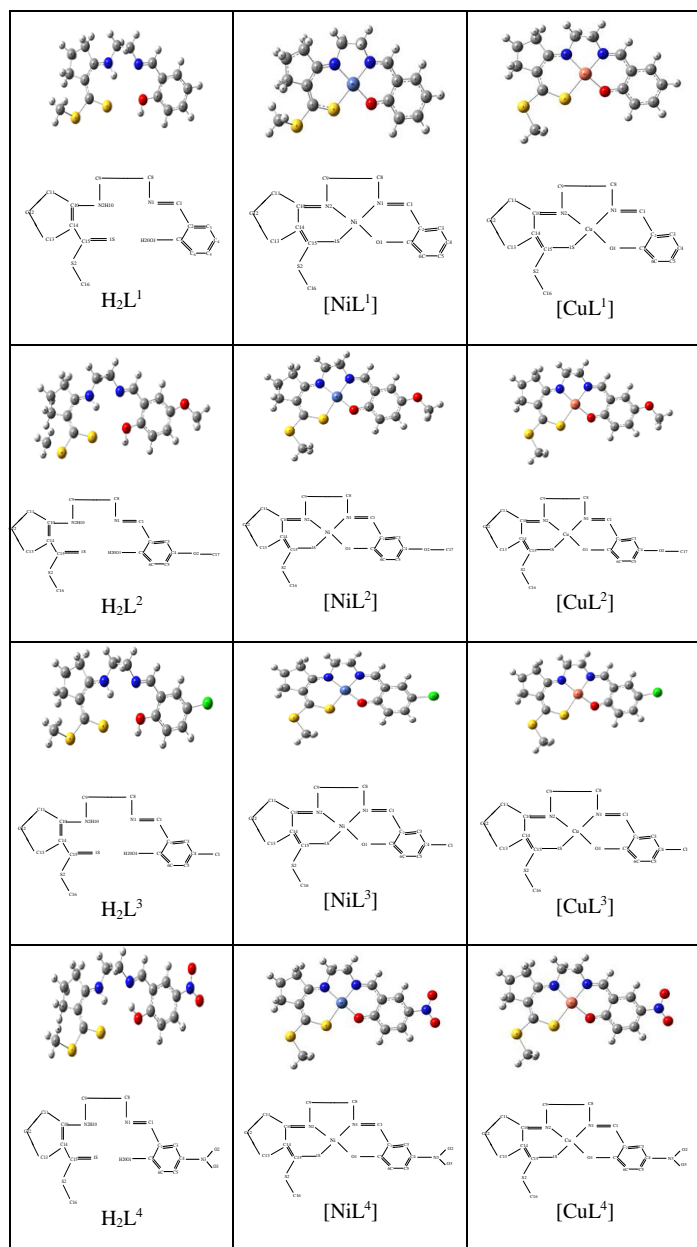
لیگاندها و کمپلکس‌های بازشیف مورد مطالعه در این پروژه با استفاده از تئوری تابع چگالی DFT در مدل محاسبه‌ای LYP3B [۱۵] با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۶] بررسی شدند. برای رسم ساختار ترکیبات از نرم افزار گوس و یو (Gaussview) استفاده شد. مجموعه پایه *6-311G* برای اتم‌های سبک S, O, N, C, H [۱۷] و LANL2DZ [۱۸] برای اتم‌های فلز در فاز گاز در نظر گرفته شد. با استفاده از مجموعه پایه LANL2DZ که از شبه پتانسیل استفاده می‌کند، زمان محاسباتی و مشکلات همگرایی به طور قابل توجهی کاهش یافت. تلاش شد تا روش‌ها و سری پایه‌های مورد بررسی در این پژوهش از به روزترین محاسبه‌های DFT باشند که با نتیجه-های تجربی سازگاری داشته باشند. آنالیز فرکانس‌های ارتعاشی با استفاده از روش یکسان انجام پذیرفت و نشان داد که ساختار بهینه شده در حالت مینیم موضعی خود قرار داشته و هیچ فرکانس منفی مشاهده نشد. از آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) برای بررسی ویژگی‌های الکترونی مانند مرتبه پیوند، بار طبیعی روی اتم‌ها و همچنین برهمکنش‌های دهنده-پذیرنده بیشترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و کمترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و انرژی‌های بین LUMO-HOMO برای درک پایداری کمپلکس‌ها استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

خود نشان می‌دهند. از بازشیف‌ها ترکیبات متقارن و نامتقارن زیادی ساخته شده است. ترکیبات نامتقارن اجازه می‌دهند که هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی بطور همزمان تنظیم شوند و بطور کلی عملکرد بازشیف را حداکثر می‌کنند. در کمپلکس‌های بازشیف نامتقارن، فلز محیط شیمیایی مختلف و گاه مشابه با مولکول‌های زیستی را تجربه می‌کند و لذا می‌توان از آنها در مطالعه الگوی برای بررسی رفتاری مولکول‌های زیستی استفاده کرد [۷، ۸]. پایداری این کمپلکس‌ها بسیار اهمیت دارد. ثابت پایداری می‌تواند پارامتری کلیدی برای بررسی تعادل در محلول باشد. در تعیین ثابت‌های پایداری برای فرآیند کمپلکس‌سازی و تشکیل کمپلکس‌های بازشیف، روش‌های مختلفی مانند تیتراسیون پتانسیومتری، رسانایی و تعیین طیف سنجی گزارش شده‌اند. از میان روش‌های مورد استفاده برای تعیین ثابت‌های پایداری، روش‌های طیف سنجی از حساسیت بیشتری برخوردار بوده و برای تعیین ثابت‌های پایداری در محلول در شرایط تجربی مختلف مناسب هستند. آنها در بسیاری از زمینه‌ها مانند مطالعات محیطی، دارویی، تحلیلی و شیمی صنعتی بسیار مهم هستند [۹].

علاوه بر اهمیت مطالعات تجربی، بررسی رفتار تئوری کمپلکس‌های بازشیف برای یافتن ویژگی‌های ساختاری آنها و نحوه تأثیرگذاری این ساختارها بر سایر ویژگی‌های کمپلکس‌ها بسیار مهم است. شیمی محاسباتی شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسئله‌هایی چون پیش‌بینی ساختار مولکولی، ویژگی‌های مولکولی و واکنش‌های شیمیایی با استفاده از کامپیوتر دارد. یکی از کاربردهای آن، درک دقیق‌تر از ویژگی‌های پیوندهای مولکولی است که با روش‌های محاسباتی خیلی سریعتر از روش‌های آزمایشگاهی به دست می‌آیند. از کاربردهای دیگر، مدل‌سازی سامانه‌های مولکولی پیش از سنتز در آزمایشگاه است. با وجود این که ممکن است مدل‌های محاسباتی کامل نباشند، ولی در بسیاری از موارد این اطلاعات به دلیل جلوگیری از تولید مواد جانبی و سمی در آزمایشگاه‌ها از اهمیت چشمگیری برخوردار است. یک روش مکانیک کوانتومی نظریه تابعیت چگالی (DFT) است که از متداولترین روش‌ها برای تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی، خواص هندسی و پایداری کمپلکس‌ها با حل تابع موج مولکول است. مکانیک مولکولی و نظریه‌های



شکل ۱. نمایی از ساختارهای بهینه شده لیگاندهای بازشیف چهاردندانه نامتقارن NNOS در سطح تئوری B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) نامتقارن

دارد و با مقایسه طول پیوند M-O1 که کوتاهتر از طول پیوندهای M-N1، M-N2 و M-S1 است، تطابق دارد. همچنین بر اساس طول پیوند و زوایای پیوند (جدول ۱ و ۲) می-توان ساختار هندسی مربع مسطح را برای کمپلکس‌های نیکل (II) و مربع مسطح انحرافیافته^۱ را برای کمپلکس‌های مس (II) پیشنهاد داد. در کمپلکس‌های نیکل:

از آنجایی که به دست آوردن بلورهای مناسب کمپلکس‌های معدنی جهت شناسایی ساختاری به روی اشعه ایکس کار مشکلی است و از میان لیگاندها و کمپلکس‌های یاد شده تنها دو مورد از کمپلکس‌ها $[ML^4]$ به روش بلورشناسی اشعه ایکس به صورت تجربی گزارش شده اند [۱۳، ۱۴]، از روش‌های محاسباتی برای بررسی ساختاری و تایید شناسایی این ترکیبات شیمیایی سنتز شده استفاده گردید. در این بخش از مطالعه، پارامترهای ساختاری ترکیبات سنتز شده به صورت تئوری با استفاده از روش DFT محاسبه شد. ساختارهای هندسی لیگاندهای باز شیف چهاردندانه با کره کئوردیناسیون $NNOS(H_2L^{1-4})$ و کمپلکس‌های نیکل $[NiL^{1-4}]$ و مس $[CuL^{1-4}]$ آنها بهینه گردیدند که در شکل ۱ نشان داده شده است. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوند ساختارهای بهینه شده ترکیبات بازشیف در جداول ۱ و ۲ فهرست شده اند. لیگاندهای باز شیف چهار دندانه دارای یک نیتروژن گروه آزومتینی (N1)، یک نیتروژن گروه آمینی (N2)، یک اکسیژن گروه فنولی (O1) و یک گوگرد از گروه تیولی (S1) می باشند. در این لیگاندها پیوند C1-N1 یک پیوند دوگانه با طول پیوند کوتاهتر نسبت به C10-N1 با پیوند ساده می باشد. همچنین وجود پیوند O1-H20 و N2-H10 نشان دهنده لیگاندهای دو پروتونی است. این لیگاندهای آزاد از چهار اتم الکترون دهنده N1، N2، O1 و S1 به یون فلزی نیکل (II) و مس (II) پیوند یافته‌اند. از مقایسه طول پیوندها در لیگاندهای بازشیف آزاد و کمپلکس‌های آنها دیده می‌شود که طول پیوندهای C1-N1، C10-N2، C15-S1 و C7-O1 در کمپلکس‌ها تاحدودی بلندتر از لیگاندهای آزاد می باشد که می‌توان آن را به تشکیل پیوندهای جدید فلز-لیگاند M-N1، M-N2، M-S1 و M-O1 نسبت داد. با تشکیل پیوند فلز-لیگاند دانسیته الکترونی روی پیوندهای درون لیگاند کمتر شده در نتیجه پیوندها ضعیفتر گردیده و طول پیوندها کشیده‌تر می شود [۱۹]. بر اساس جدول ۳ میزان بار منفی بر روی اتم O1 در تمام لیگاندهای آزاد بیشتر از میزان بار منفی بر روی سایر اتم‌های الکترون دهنده کئوردینه شونده N1، N2 و S1 است. این داده‌ها نشان می‌دهد که دانسیته الکترونی بیشتری بر روی اتم اکسیژن برای اتصال به یون نیکل (II) و مس (II) وجود

¹ Dihedral

جدول ۱. برخی از طول پیوندهای (Å) مهم برای لیگاندها و کمپلکس‌های بازشیف چهاردندانه NNOS

طول پیوند	لیگاندهای بازشیف				کمپلکس‌های بازشیف			
	H ₂ L ¹	H ₂ L ²	H ₂ L ³	H ₂ L ⁴	NiL ¹ CuL ¹	NiL ² CuL ²	NiL ³ CuL ³	NiL ⁴ CuL ⁴
C1-N1	۱/۲۹۲	۱/۲۹۲	۱/۲۹۱	۱/۲۸۳	۱/۳۱۴	۱/۳۱۴	۱/۳۱۲	۱/۳۰۹
					۱/۳۱۲	۱/۳۱۱	۱/۳۱۰	۱/۳۰۷
C10-N2	۱/۳۴۸	۱/۳۴۸	۱/۳۴۸	۱/۳۴۴	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹
					۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹	۱/۳۴۹
C7-O1	۱/۳۸۳	۱/۳۸۷	۱/۳۸۰	۱/۳۷۲	۱/۳۹۹	۱/۳۹۳	۱/۳۹۷	۱/۳۹۷
					۱/۳۹۹	۱/۳۹۳	۱/۳۹۷	۱/۳۸۷
C15-S1	۱/۷۳۵	۱/۷۳۵	۱/۷۳۶	۱/۷۵۴	۱/۷۶۵	۱/۷۶۵	۱/۷۶۵	۱/۷۶۶
					۱/۷۶۹	۱/۷۶۹	۱/۷۷۰	۱/۷۷۱
O1-H20	۰/۹۸۰	۰/۹۸۰	۰/۹۸۰	۰/۹۸۲	-	-	-	-
N2-H10	۱/۰۳۲	۱/۰۳۲	۱/۰۳۲	۱/۰۳۳	-	-	-	-
					-	-	-	-
M-N1	-	-	-	-	۱/۹۹۲	۱/۹۹۳	۱/۹۹۴	۱/۹۹۸
					۱/۹۸۴	۱/۹۸۶	۱/۹۸۸	۱/۹۹۴
M-N2	-	-	-	-	۱/۹۰۵	۱/۹۰۶	۱/۹۰۳	۱/۹۹۹
					۱/۹۸۵	۱/۹۸۵	۱/۹۸۲	۱/۹۷۶
M-O1	-	-	-	-	۱/۸۶۳	۱/۸۶۰	۱/۸۶۵	۱/۸۷۱
					۱/۸۳۱	۱/۸۲۸	۱/۸۳۵	۱/۸۴۷
M-S1	-	-	-	-	۱/۹۶۴	۱/۹۶۵	۱/۹۶۲	۱/۹۵۶
					۲/۳۵۰	۲/۳۵۱	۲/۳۴۶	۲/۳۳۸

مشاهده می‌شود طول پیوندهای Cu-N1 و Cu-N2 تقریباً مشابه و بلندتر از طول پیوندهای Cu-O1 می‌باشند و پیوند Cu-S1 بیشترین طول پیوند را دارد. این داده‌ها نشان می‌دهد که این سری از کمپلکس‌ها دارای واپیچش بوده و از حالت مربع مسطح انحراف یافته‌اند. مقادیر به دست آمده برای زوایای N2-Cu-O1، N1-Cu-S1، N1-Cu-O1 و N2-Cu-S1 نشان از غیر مسطح بودن صفحات نیمه آلهیدی و نیمه سیکلوپنتنی داشته و کمی انحراف از حالت مربع مسطح را نشان می‌دهند (جدول ۲). همچنین زاویه دوجهی بین دو صفحه مقدار $7/5^\circ$ را نشان داده که در مقایسه با صفر درجه برای مربع مسطح و 90° درجه برای آرایش تراهدرال، یک ساختار مربع مسطح انحراف یافته را پیشنهاد می‌دهد.

طول پیوندها، زوایای پیوند و زوایای دوجهی به دست آمده در روش محاسباتی در کمپلکس‌های مورد مطالعه تطابق بسیار

(الف) طول پیوند اتم‌های کئوردینه شده با یون فلز نیکل مرکزی تقریباً با هم برابر هستند.

(ب) زوایای پیوندی N1-Ni-S1 و N2-Ni-O1 به 180° درجه یعنی زوایای مقعر نزدیک هستند.

(ج) مجموع زوایای داخلی کره کئوردیناسیون به 360° درجه نزدیک است.

(د) بخش سیکلوپنتنی مولکول (سمت چپ) با بخش آلهیدی مولکول (سمت راست) کمپلکس در یک سطح هستند و زوایای دوجهی^۱ نزدیک به صفر می‌باشند.

این نتایج با نتایج تجربی گزارش شده در کمپلکس‌های مربع مسطح نیکل (II) مطابقت دارد و ساختار هندسی مربع مسطح برای کمپلکس‌های نیکل محتمل می‌باشد [۱۳].

بر اساس داده‌های جدول ۱ برای کمپلکس‌های [CuL¹⁻⁴]

¹ Square planar distorted

جدول ۲. برخی از زوایای پیوندی ($^{\circ}$) کمپلکس‌های بازشیف چهاردندانه NNOS

زوایای پیوندی	کمپلکس‌های بازشیف			
	[NiL ¹]	[NiL ²]	[NiL ³]	[NiL ⁴]
	[CuL ¹]	[CuL ²]	[CuL ³]	[CuL ⁴]
N1-M-N2	۸۹/۴۰	۸۹/۴۲	۸۹/۴۴	۸۹/۵۰
	۸۵/۷۸	۸۵/۷۷	۸۵/۸۲	۸۵/۸۹
N1-M-O1	۹۰/۰۲	۹۰/۰۵	۹۰/۹۳	۹۰/۷۱
	۹۱/۴۳	۹۱/۵۲	۹۱/۲۲	۹۰/۸۰
N2-M-S1	۹۰/۰۳	۹۰/۹۷	۹۰/۰۸	۹۰/۲۲
	۹۶/۴۳	۹۶/۳۳	۹۶/۵۷	۹۶/۸۹
S1-M-O1	۸۹/۸۳	۸۹/۸۲	۸۹/۸۳	۸۹/۸۷
	۸۷/۹۵	۸۸/۰۵	۸۷/۹۴	۸۷/۸۸
N2-M-O1	۱۷۹/۰۴	۱۷۹/۲۳	۱۷۹/۰۵۶	۱۷۹/۸۵
	۱۷۰/۴۰	۱۷۰/۲۲	۱۷۰/۳۹	۱۷۰/۳۷
N1-M-S1	۱۷۹/۸۸	۱۷۹/۹۸	۱۷۹/۸۳	۱۷۹/۶۶
	۱۶۹/۵۵	۱۶۹/۲۴	۱۶۹/۶۵	۱۷۰/۰۱
O1-C7-C2-C1	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۱۵	۰/۲۷
	۰/۶۱	۰/۷۴	۰/۶۳	۰/۶۳
N1-C1-C2-C7	۰/۹۳	۰/۱۵	۰/۰۲	۰/۹۴
	۱/۳۲	۱/۱۸	۱/۳۷	۱/۵۱
N2-C10-C14-C15	۰/۴۳	۰/۲۹	۰/۳۴	۰/۳۱
	۳/۰۰	۲/۷۶	۲/۹۹	۳/۰۷
S1-C15-C14-C10	۰/۷۵	۰/۷۱	۰/۷۵	۰/۷۸

خوبی با نتایج پراش پرتو ایکس بلورهای کمپلکس‌های مشابه چهاردندانه بازشیف نامتقارن گزارش شده را نشان می‌دهند. اختلاف اندک بین داده‌های به دست آمده بین مطالعات تجربی و تئوری را می‌توان به بررسی مطالعات تئوری در فاز گازی این ترکیبات و فاز جامد پراش پرتوهای ایکس نسبت داد [۲۰-۲۲].

۳-۲- طیف ارتعاشی

محاسبات فرکانس ارتعاشی IR بر روی ساختار بهینه تمام ترکیبات بازشیف از روش یکسان در فاز گاز انجام شد. ساختارهای بهینه شده هیچ فرکانس ارتعاشی منفی نشان ندادند و این نشان می‌دهد که ساختارهای بهینه شده در حالت مینیمم موضعی قرار دارند. مطابقت داده‌ها بین فرکانس‌های گروه‌های عاملی مهم مشاهده شده تجربی و محاسبه شده می‌تواند تأیید کند که شباهت خوبی بین ساختار پیشنهادی ترکیبات سنتز شده در حالت جامد تجربی و فاز گازی محاسباتی وجود دارد. این نتایج در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. نوار پهن مربوط به ارتعاش کششی

O-H گروه فنلی ناحیه $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ در طیف لیگاندهای آزاد بازشیف ظاهر می‌شود. این پیک در کمپلکس‌های فلزی آنها ناپدید می‌شود که نشان‌دهنده کتوردینه شدن اتم اکسیژن فنلی با یون فلز مرکزی است [۲۳]. نوارهای متعدد در محدوده cm^{-1} $2900-3000$ در لیگاندها و کمپلکس‌های آنها به ارتعاش کششی C-H اختصاص داده می‌شود [۲۴]. نوار تیز و قوی در 1600 cm^{-1} در لیگاندهای بازشیف به فرکانس کششی C=N منسوب است که در کمپلکس‌ها به عدد موج پایین‌تر ($5-20$) جابجا می‌شود که می‌تواند به پیوند شدن نیتروژن گروه آزومتینی با یون فلز مرکزی نسبت داده شود [۲۵]. نوار طیفی نسبتاً قوی در عدد موجی 1400 cm^{-1} مربوط به فرکانس C=C در لیگاندهای آزاد و کمپلکس‌های آنها است [۲۶]. ارتعاش $\nu(\text{C-O})$ در 1200 cm^{-1} در طیف لیگاند آزاد دیده می‌شود. این نوار طیفی پس از کمپلکس شدن به فرکانس‌های پایین‌تر یا بالاتر منتقل شده که نشان‌دهنده اتصال لیگاند از طریق اکسیژن به اتم مرکزی است [۲۷]. تشکیل پیوند لیگاندهای بازشیف با یون فلز مرکزی با ظاهر شدن دو نوار طیفی جدید با شدت متوسط در طیف کمپلکس‌ها، یکی در ناحیه 400 cm^{-1} مرتبط با ارتعاش پیوند $\nu(\text{M-N})$ و دیگری در ناحیه 500 cm^{-1} مرتبط با $\nu(\text{M-O})$ تأیید می‌گردد [۲۳، ۲۸]. تفاوت‌های کوچک بین فرکانس‌های ارتعاشی محاسباتی و تجربی را می‌توان به (الف) شرایط محیطی (فاز گاز و حالت جامد) و (ب) این واقعیت که مقادیر تجربی فرکانس‌های ناهمساز هستند در حالی که مقادیر محاسبه‌شده همساز هستند، مرتبط دانست.

۳-۳- آنالیز اوربیتال مولکولی مرزی

بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به عنوان اوربیتال دهنده الکترون و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) به عنوان اوربیتال پذیرنده الکترون، اوربیتال‌های مرزی در ترکیبات بازشیف نامیده می‌شوند که در این مطالعه با استفاده از روش $\text{B3LYP}/(\text{LANL2DZ}/6\text{-}311\text{G}^{**})$ مورد بررسی قرار گرفتند. توزیع این اوربیتال‌ها در شکل ۲ و اطلاعات مستخرج از آن در جدول ۵ آورده شده است. نمودارهای اوربیتال

¹ Anharmonic

جدول ۳. مقدار توزیع بار مولیکن برخی از اتم ها در ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

بار	لیگاندهای بازشیف				کمپلکس‌های بازشیف			
	H ₂ L ¹	H ₂ L ²	H ₂ L ³	H ₂ L ⁴	[NiL ¹] [CuL ¹]	[NiL ²] [CuL ²]	[NiL ³] [CuL ³]	[NiL ⁴] [CuL ⁴]
N1	-۰/۴۳۵۸	-۰/۴۴۱۶	-۰/۴۳۶۶	-۰/۴۲۷۷	-۰/۳۶۹۴	-۰/۳۸۶۶	-۰/۳۷۸۳	-۰/۳۹۴۶
					-۰/۳۹۶۰	-۰/۴۱۷۵	-۰/۳۹۷۸	-۰/۳۸۴۳
N2	-۰/۴۵۵۰	-۰/۴۵۶۵	-۰/۴۵۵۷	-۰/۴۴۸۹	-۰/۳۷۶۰	-۰/۳۷۹۴	-۰/۳۷۸۰	-۰/۳۶۲۳
					-۰/۴۳۲۰	-۰/۴۵۹۹	-۰/۴۳۶۴	-۰/۴۱۲۴
O1	-۰/۸۰۳۷	-۰/۸۱۰۵	-۰/۸۰۴۳	-۰/۸۰۲۳	-۰/۵۲۵۸	-۰/۵۳۱۴	-۰/۵۱۳۲	-۰/۵۰۲۱
					-۰/۷۴۲۰	-۰/۷۵۶۶	-۰/۷۴۲۴	-۰/۷۳۶۱
S1	-۰/۳۷۶۶	-۰/۳۹۶۲	-۰/۳۸۷۸	-۰/۳۶۶۰	-۰/۲۳۰۸	-۰/۲۶۹۴	-۰/۲۳۹۲	-۰/۲۲۶۹
					-۰/۲۶۳۱	-۰/۲۷۹۰	-۰/۲۶۴۰	-۰/۲۵۱۲
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
					۱/۶۴۴۰	۱/۶۴۸۰	۱/۶۴۸۳	۱/۶۴۹۲
Ni	-	-	-	-	۱/۶۱۰۴	۱/۶۱۲۵	۱/۶۱۲۰	۱/۶۱۴۰
					-	-	-	-
C1	۰/۲۶۸۹	۰/۲۷۸۷	۰/۲۶۹۳	۰/۲۶۱۴	۰/۲۴۷۹	۰/۲۴۹۸	۰/۲۴۸۵	۰/۲۳۹۹
					۰/۲۵۲۸	۰/۲۵۶۴	۰/۲۵۳۲	۰/۲۴۴۸
C7	۰/۳۷۸۰	۰/۳۹۹۳	۰/۳۷۸۷	۰/۳۶۹۴	۰/۳۲۳۶	۰/۳۴۶۹	۰/۳۲۵۵	۰/۳۲۰۱
					۰/۳۵۳۰	۰/۳۶۸۳	۰/۳۵۴۸	۰/۳۴۴۶
C8	۰/۱۴۰۴	۰/۱۴۵۳	۰/۱۴۱۸	۰/۱۳۲۴	۰/۱۳۲۸	۰/۱۴۲۶	۰/۱۴۰۳	۰/۱۳۱۱
					۰/۱۳۹۸	۰/۱۴۴۱	۰/۱۴۱۱	۰/۱۳۳۰
C9	۰/۱۴۱۴	۰/۱۴۴۰	۰/۱۴۲۰	۰/۱۳۳۲	۰/۱۳۵۱	۰/۱۳۷۸	۰/۱۳۶۰	۰/۱۲۷۶
					۰/۱۳۶۹	۰/۱۳۹۸	۰/۱۳۸۸	۰/۱۲۹۰
C10	۰/۲۷۶۰	۰/۲۷۹۰	۰/۲۷۷۶	۰/۲۶۵۴	۰/۲۴۸۰	۰/۲۴۹۱	۰/۲۴۸۳	۰/۲۳۹۵
					۰/۲۵۳۱	۰/۲۵۷۳	۰/۲۵۴۲	۰/۲۴۶۷
C14	۰/۱۹۸۰	۰/۱۹۹۷	۰/۱۹۸۳	۰/۱۹۵۳	۰/۱۹۵۳	۰/۱۹۸۰	۰/۱۹۶۰	۰/۱۹۲۳
					۰/۱۹۶۸	۰/۱۹۹۱	۰/۱۹۷۳	۰/۱۹۴۳
C15	۰/۲۴۱۵	۰/۲۴۶۹	۰/۲۴۲۵	۰/۲۴۰۵	۰/۲۲۷۱	۰/۲۳۱۱	۰/۲۲۷۵	۰/۲۱۹۷
					۰/۲۲۸۷	۰/۲۳۲۲	۰/۲۲۹۶	۰/۲۲۱۱

پایداری سینتیکی ساختار مولکولی بیشتر است و واکنش‌پذیری این ترکیب کم می‌باشد [۲۹]. بر اساس نتایج جدول ۵، E_g محاسبه شده برای لیگاندها کوچکتر از کمپلکس‌های مرتبط با آنها می‌باشد و نشان می‌دهد لیگاندها واکنش‌پذیری شیمیایی هسته دوستی بیشتر داشته و از نظر جنبشی ناپایدار هستند.

$$E_g (H_2L^{1-4}) < E_g [ML^{1-4}] \quad (M = Ni, Cu)$$

نتایج E_g به دست‌آمده از کمپلکس‌های بهینه‌شده، ترتیب پایداری زیر را نشان می‌دهد:

$$[ML^2] > [ML^1] > [ML^3] > [ML^4]$$

کمپلکس‌های مس (II) دارای شکاف انرژی بیشتری نسبت به کمپلکس‌های نیکل (II) بوده و بنابراین از پایداری بیشتری نسبت

های HOMO و LUMO برای لیگاندها نشان می‌دهد که سطح HOMO عمدتاً روی نیمه حلقه سیکلوپنتنی و پیوندهای حاوی گوگرد قرار دارد که در کمپلکس‌ها این توزیع بر روی کل مولکول از جمله حلقه فنولی، اتم‌های نیتروژن، پل‌های کربنی گسترده شده است. سطح LUMO توزیع بیشتری بر حلقه فنولی دارد.

انرژی اوربیتال‌های مرزی (E_{HOMO} و E_{LUMO}) برای همه ترکیبات بازشیف مورد مطالعه منفی هستند که نشان‌دهنده پایداری این ترکیبات می‌باشد. شکاف انرژی محاسبه شده (E_g) به عنوان اختلاف انرژی بین اوربیتال‌های HOMO و LUMO شاخص بسیار مفیدی در بیان ویژگی‌های الکترونی، پایداری سینتیکی، واکنش‌پذیری و تحریک‌پذیری ترکیبات شیمیایی است. در یک ساختار شیمیایی هر چه میزان شکاف انرژی بیشتر باشد

جدول ۴. برخی از فرکانس‌های ارتعاشی (cm^{-1}) تجربی و محاسبه شده با DFT در ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

ترکیبات	ν (M-N)	ν (M-O)	ν (C-O)	ν (C=C)	ν (C=N)	ν (C-H)	ν (O-H)		
فرکانس‌های تجربی [۱۳ و ۱۴]	H_2L^1	-	-	۱۲۳۰	۱۴۶۰	۱۶۱۷	۲۹۸۰	۳۳۲۰	
	H_2L^2	-	-	۱۲۳۴	۱۴۶۵	۱۶۲۵	۳۰۱۰	۳۳۲۰	
	H_2L^3	-	-	۱۲۶۳	۱۴۸۱	۱۶۳۹	۲۹۹۸	۳۳۴۳	
	H_2L^4	-	-	۱۲۶۵	۱۴۸۷	۱۶۵۳	۲۹۹۵	۳۳۲۰	
	[NiL ¹]	۴۶۲	۵۱۰	۱۲۲۵	۱۴۴۸	۱۶۰۱	۲۹۷۳	-	
	[NiL ²]	۴۶۸	۵۱۵	۱۲۲۸	۱۴۶۱	۱۶۲۱	۲۹۹۸	-	
	[NiL ³]	۴۶۰	۵۱۲	۱۲۵۰	۱۴۶۳	۱۶۲۵	۲۹۹۰	-	
	[NiL ⁴]	۴۵۳	۵۱۰	۱۲۵۵	۱۴۶۱	۱۶۳۵	۲۹۹۰	-	
	[CuL ¹]	۴۶۷	۵۱۲	۱۲۲۷	۱۴۵۳	۱۶۱۰	۲۹۷۰	-	
	[CuL ²]	۴۷۰	۵۱۷	۱۲۶۹	۱۴۶۱	۱۶۳۵	۳۰۰۰	-	
	[CuL ³]	۴۶۲	۵۰۹	۱۲۶۰	۱۴۵۵	۱۶۲۹	۲۹۹۳	-	
	[CuL ⁴]	۴۶۰	۵۰۵	۱۲۵۸	۱۴۷۲	۱۶۴۲	۲۹۹۵	-	
	فرکانس‌های محاسبه شده	H_2L^1	-	-	۱۲۴۳	۱۴۶۰	۱۶۳۱	۳۰۱۵	۳۴۱۰
		H_2L^2	-	-	۱۲۶۰	۱۴۶۹	۱۶۴۸	۳۰۳۵	۳۴۱۰
H_2L^3		-	-	۱۲۵۱	۱۴۶۵	۱۶۴۰	۳۰۱۰	۳۳۹۰	
H_2L^4		-	-	۱۲۴۰	۱۴۵۷	۱۶۶۰	۳۰۰۷	۳۴۰۰	
[NiL ¹]		۴۶۶	۵۱۵	۱۲۳۸	۱۴۴۵	۱۶۲۸ و ۱۶۱۹	۳۰۱۰	-	
[NiL ²]		۴۷۰	۵۲۰	۱۲۵۷	۱۴۶۳	۱۶۴۵ و ۱۶۳۸	۳۰۲۸	-	
[NiL ³]		۴۶۳	۵۱۸	۱۲۴۳	۱۴۶۰	۱۶۳۸ و ۱۶۳۱	۳۰۰۷	-	
[NiL ⁴]		۴۶۰	۵۱۲	۱۲۳۷	۱۴۵۳	۱۶۵۸ و ۱۶۵۱	۳۰۰۲	-	
[CuL ¹]		۴۷۰	۵۳۰	۱۲۳۵	۱۴۵۵	۱۶۲۸ و ۱۶۱۸	۳۰۱۲	-	
[CuL ²]		۴۷۰	۵۴۸	۱۲۵۷	۱۴۶۵	۱۶۳۶ و ۱۶۲۸	۳۳۰۰	-	
[CuL ³]		۴۶۸	۵۲۵	۱۲۵۰	۱۴۶۳	۱۶۳۸ و ۱۶۲۸	۳۰۱۰	-	
[CuL ⁴]		۴۶۵	۵۶۰	۱۲۳۷	۱۴۵۵	۱۶۵۸ و ۱۶۴۶	۳۰۰۲	-	

۳-۴- توصیفگرهای کلی فعالیت^۱

توصیفگرهای واکنش‌پذیری شیمیایی پارامترهای بسیار مهمی هستند زیرا میزان واکنش‌پذیری و پایداری ترکیبات مولکولی را نشان می‌دهند. این پارامترها که شامل سختی (η)، نرمی (s)^۲، گشتاور دوقطبی (μ)^۴ و الکتروفیلی (ω)^۵ هستند را می‌توان از انرژی اوربیتال‌های مرزی (E_{HOMO} و E_{LUMO}) محاسبه کرد [۳۰]. این پارامترها را می‌توان از معادلات زیر محاسبه کرد:

به کمپلکس‌های نیکل برخوردارند. این نتیجه با ثابت پایداری کمپلکس‌ها که به روش تجربی به دست آمده‌اند به خوبی مطابقت دارد [۱۳ و ۱۴]. نتایج به دست آمده از NBO نشان می‌دهد برای تشکیل پیوند بین فلز- لیگاند، در اوربیتال HOMO حدود ۸۷٪ از اوربیتال‌های π هترواتم لیگاند و ۱۳٪ اوربیتال $d\pi$ فلز استفاده شده است. این اوربیتال ماهیت پیوندی π دارد که روی لیگاند متمرکز شده است. سهم اوربیتال LUMO ۶۸٪ از π^* لیگاند و سهم قابل توجهی (۳۲٪) از اوربیتال $d\pi$ فلز است. آنالیز اوربیتال‌های مولکولی برای همه کمپلکس‌ها کم و بیش مشابه می‌باشد.

^۱Global reactivity descriptors

^۲Hardness

^۳Softness

^۴Dipole moment

^۵Electrophilicity

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

H ₂ L ¹ (HOMO)	[NiL ¹] (HOMO)	[CuL ¹] (HOMO)
H ₂ L ¹ (LUMO)	[NiL ¹] (LUMO)	[CuL ¹] (LUMO)
H ₂ L ² (HOMO)	[NiL ²] (HOMO)	[CuL ²] (HOMO)
H ₂ L ² (LUMO)	[NiL ²] (LUMO)	[CuL ²] (LUMO)
H ₂ L ³ (HOMO)	[NiL ³] (HOMO)	[CuL ³] (HOMO)
H ₂ L ³ (LUMO)	[NiL ³] (LUMO)	[CuL ³] (LUMO)
H ₂ L ⁴ (HOMO)	[NiL ⁴] (HOMO)	[CuL ⁴] (HOMO)
H ₂ L ⁴ (LUMO)	[NiL ⁴] (LUMO)	[CuL ⁴] (LUMO)

شکل ۲. نمایی از اوربیتال‌های مولکولی مرزی ترکیبات بازشیف چهاردندانه نامتقارن NNOS در سطح تئوری B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) را نشان می‌دهد.

$$\eta = E_g/2$$

$$s = 1/2\eta$$

$$\mu = - (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$$

$$\omega = \mu^2/2\eta$$

برای بررسی پایداری نسبی و واکنش‌پذیری ترکیب شیمیایی، سختی شیمیایی پارامتر مفیدی است (جدول ۵). سختی، η ، از

معادله $(IE-EA)/2$ یا $E_g/2$ قابل محاسبه است، که در آن IE و EA به ترتیب انرژی یونش و الکترونخواهی هستند. انرژی یونش و الکترونخواهی را می‌توان از طریق انرژی اوربیتال‌های مرزی $(EA = -E_{HOMO}$ و $IE = -E_{LUMO}$) با توجه به قضیه کوپمن محاسبه کرد [۳۱]. سختی محاسبه شده برای تمام ترکیبات مورد مطالعه در جدول ۵ آورده شده است. لیگاند H_2L^4 و کمپلکس $[CuL^2]$ با سختی شیمیایی بالا کمترین واکنش‌پذیری و بیشترین پایداری را دارند و به عنوان مولکول‌های سخت نامیده می‌شوند. پارامتر نرمی، معکوس پارامتر سختی مطلق است. واکنش‌پذیری شیمیایی کمپلکس‌ها با کاهش مقدار نرمی و افزایش مقدار سختی کاهش می‌یابد. همچنین، مولکول‌های نرم دارای E_g کوچک هستند، در حالی که مولکول‌های سخت E_g بزرگ دارند. بنابراین می‌توان گفت لیگاند H_2L^2 و کمپلکس $[NiL^4]$ نرم‌ترین مولکول‌های مورد مطالعه هستند.

گشتاور دوقطبی پارامتری برای توضیح قطبش‌پذیری ترکیبات است و در واقع معیاری از قطبیت مولکول است. این فاکتور (μ) از تفاوت در الکترونگاتیوی ناشی می‌شود. اندازه‌گیری تجربی گشتاور دوقطبی دشوار است و همیشه امکان‌پذیر نیست ولی می‌توان این پارامتر را به روش محاسباتی نظریه تابع چگالی به دست آورد. در این مطالعه، مقادیر گشتاور دوقطبی محاسبه شده نشان می‌دهد که تمام ترکیبات مورد مطالعه قطبی هستند. پارامتر دیگر، پارامتر الکتروفیلی است که توانایی یک الکتروفیل برای به دست آوردن بار الکترونی اضافی را نشان می‌دهد. میزان الکتروفیلی شیمیایی یک لیگاند با حضور استخلاف الکترون دهنده کمتر از لیگاند دارای استخلاف الکترون کشنده می‌باشد. از سوی دیگر، تجزیه و تحلیل داده‌های الکتروفیلی نشان می‌دهد که میزان الکتروفیلی شیمیایی برای کمپلکس‌های دارای گروه نیترو در مقایسه با کمپلکس‌های دارای استخلاف متوکسی افزایش می‌یابد ($\omega[ML^4] > \omega[ML^2]$). این داده‌ها با نتایج تجربی به دست آمده در ثابت تشکیل کمپلکس‌ها مطابقت دارند. به عبارت دیگر، لیگاندهایی که دانسیته الکترونی بیشتری دارند تمایل بیشتری به تشکیل کمپلکس با یون فلز مرکزی دوظرفیتی مثبت

دارند و به همین دلیل ثابت تشکیل آنها بزرگتر است (یعنی $[K_f][ML^2] > [K_f][ML^4]$ [۲۹].

جدول ۵. پارامترهای توصیفگر واکنش پذیری شیمیایی محاسبه شده ترکیبات بازشیف چهاردندانه NNOS

ترکیبات	HOMO (ev)	LUMO(ev)	E _g (ev)	η	s	μ	ω
H ₂ L ¹	-۴/۳۱۲	-۲/۹۵۶	۱/۳۵۶	۰/۶۷۸	-۱/۳۳۹	۳/۶۳۴	۹/۷۴۰
H ₂ L ²	-۳/۸۷۰	-۲/۵۳۰	۱/۳۴۰	۰/۶۷۰	-۱/۳۳۵	۳/۲۸۳	۸/۰۴۳
H ₂ L ³	-۴/۰۶۹	-۲/۶۹۶	۱/۳۷۳	۰/۶۸۶	-۱/۳۴۳	۳/۳۸۳	۸/۳۳۲
H ₂ L ⁴	-۵/۰۴۷۵	-۲/۴۹۱	۲/۵۵۶	۱/۳۷۸	-۱/۶۳۹	۳/۷۶۹	۹/۰۸۰
[NiL ¹]	-۴/۲۳۲	-۲/۰۰۵	۲/۲۲۷	۱/۶۱۳	-۱/۸۰۶	۳/۶۱۹	۱۰/۵۶۶
[NiL ²]	-۴/۹۸۷	-۱/۵۴۵	۳/۴۴۲	۱/۷۳۱	-۱/۸۶۰	۳/۲۶۶	۹/۱۸۲
[NiL ³]	-۵/۵۹۱	-۲/۷۱۸	۲/۸۷۳	۱/۴۳۶	-۱/۷۱۸	۴/۱۵۵	۱۲/۴۰۲
[NiL ⁴]	-۵/۴۶۹	-۲/۷۳۱	۲/۷۳۷	۱/۳۶۸	-۱/۶۸۴	۴/۱۰۰	۱۱/۵۰۷
[CuL ¹]	-۵/۱۰۲	-۱/۷۴۹	۳/۳۵۲	۱/۶۷۶	-۱/۸۳۸	۳/۴۲۵	۹/۵۳۶
[CuL ²]	-۵/۲۸۱	-۱/۶۳۳	۳/۶۴۸	۱/۸۲۴	-۱/۹۱۲	۳/۴۷۵	۷/۵۹۰
[CuL ³]	-۵/۰۵۹۲	-۱/۷۰۶	۳/۲۵۳	۱/۶۷۶	-۱/۸۳۸	۳/۳۸۲	۹/۵۹۲
[CuL ⁴]	-۴/۸۷۸	-۱/۷۳۰	۳/۱۴۸	۱/۵۷۴	-۱/۷۸۷	۳/۳۰۴	۸/۵۹۵

همچنین می توان بر اساس مجموعه پایه مشابه بین کمپلکس های تتراآزایی نیکل (II) و مس (II) [۲۹] و کمپلکس های مورد تحقیق در این مقاله مقایسه ای انجام داد. از نتایج تئوری به دست آمده برمی آید پایداری بیشتری در کمپلکس های NNOS نسبت به کمپلکس های N4 دیده می شود، که می توان آن را به دارا بودن اتم های نرم و سخت متفاوت در کره کئوردیناسیون و نحوه متفاوت توزیع بار و قطبش پذیری لیگاندها در همپوشانی با اوربیتال های فلز مرکزی نسبت داد.

۳-۵- جزئیات بار طبیعی اتمی^۱

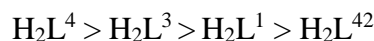
آنالیز بار جزئی طبیعی محاسبه شده از NBO، نشان داد بار روی اتم های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در تمام ترکیبات مورد مطالعه همواره منفی و بار طبیعی اتم فلز مرکزی همواره مثبت است (جدول ۳). افزایش خصلت الکترونگاتیویته اکسیژن نسبت به نیتروژن و گوگرد باعث افزایش میزان بار منفی بر روی اتم اکسیژن شده است. لیگاندها از طریق این مراکز هترواتم دارای بار منفی به یون مرکزی دارای بار مثبت (Ni²⁺ و Cu²⁺) اتصال یافته اند. همانطور که مشاهده می شود کربن C7 دارای چگالی بار مثبت بالاتری نسبت به سایر اتم های کربن است. این بار مثبت بالا می تواند به دلیل اتصال به اتم اکسیژن باشد که دارای حداکثر

^۱Natural partial charges

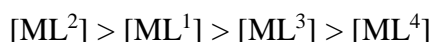
بار منفی است و چگالی الکترون بیشتری به اتم فلز می دهد و منجر به تشکیل پیوند محکمتری با یون فلز (M-O) می گردد. این ایده توسط طول پیوند کوتاه M-O در مقایسه با M-N و M-S (جدول ۱) تایید می شود [۳۲]. در واقع چگالی الکترون محاسبه شده بر روی اتم یون مرکزی کمتر از حد انتظار است. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود، بارهای خالص نیکل و مس در حدود ۱/۶ می باشند که کمتر از بار قراردادی ۲+ است. این پدیده، در نتیجه قدرت دهندگی بار از هترواتمها به یون مرکزی است [۳۳]. تفاوت جزئی بین بارهای کمپلکس های نیکل و مس ممکن است با توزیع بیشتر بار روی اتم مس قابل توجیه باشد [۳۴].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پارامترهای ساختاری، فرکانس های ارتعاش مادون قرمز، اوربیتال های مولکولی مرزی، سختی، نرمی، الکتروفیلی و گشتاور دوقطبی لیگاندهای چهاردندانه بازشیف نامتقارن و کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) آنها با کره کئوردیناسیون NNOS به روش نظری DFT انجام شد. شکاف انرژی محاسبه شده (E_g) به عنوان اختلاف انرژی بین اوربیتال های HOMO و LUMO برای لیگاندها کوچکتر از کمپلکس های مرتبط با آنها می باشد و نشان می دهد لیگاندها واکنش پذیری شیمیایی بیشتری دارند. همچنین بر اساس خواص الکترونی استخلاف های روی لیگاندها روند پایداری آنها به صورت زیر است.



نتایج E_g به دست آمده از کمپلکس های بهینه شده، ترتیب پایداری زیر را نشان می دهد:



کمپلکس های نیکل (II) دارای شکاف انرژی کمتری نسبت به کمپلکس های مس (II) بوده و بنابراین از پایداری کمتری نسبت به کمپلکس های نیکل برخوردارند. این نتیجه با ثابت پایداری

10. T. Alorini, I. Daoud, A.N. Al-Hakimi, F. Alminderej, A.E. Albadri. Res.Chem. Intermed. 49, 1701 (2023).

11. M. Fallah-Mehrjardi, H. Kargar, R. Behjatmanesh-Ardakani, M. Ashfaq, K.S. Munawar, M.N. Tahir. J. Mol. Struct. 1251, 132037 (2022).

12. M. Rocha, M.C. Ruiz, G.A. Echeverría, O.E. Piro, A.L. Di Virgilio, I.E. León, D.M. Gil. New J. Chem. 43, 18832 (2019).

13. M. Asadi, Kh. Mohammadi, Sh. Esmailzadeh, B. Etemadi, H. K. Fun, Inorg. Chim. Acta 362, 4913 (2009).

14. M. Asadi, Kh. Mohammadi, Sh. Esmailzadeh, B. Etemadi, H. K. Fun, Polyhedron 28, 1409 (2009).

15. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).

16. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, J.T. Vreven, 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, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D.J. Fox, T.

کمپلکس‌ها که به روش تجربی به دست آمده‌اند به خوبی مطابقت دارد. مقادیر گشتاور دوقطبی محاسبه شده برای همه ترکیبات نشان داد که تمام ترکیبات مورد مطالعه قطبی هستند. میزان سختی و نرمی ترکیبات که با پایداری آنها رابطه مستقیم دارد نیز گزارش گردیده است. لیگاند H_2L^4 و کمپلکس $[CuL^2]$ با سختی شیمیایی بالا، کمترین واکنش‌پذیری و بیشترین پایداری را دارند و لیگاند H_2L^2 و کمپلکس $[NiL^4]$ نرم‌ترین مولکول‌های مورد مطالعه هستند و کمترین پایداری سینتیکی را دارا می‌باشند.

مراجع

1. R. Kumar, A. Abha Singh, U. Kumar, P. Jain, A. Kumar Sharma, C. Kant, M. D. Faizi. J. Mol. Struct. 1294, 136346 (2023).

2. M. Choudhary. J. Mol. Struct. 1263, 133114 (2022).

3. Q.U.A. Sandhu, M. Pervaiz, A. Majid, U. Younas, Z. Saeed, A. Ashraf, S. Jelani. J. Coord. Chem. 76, 1094 (2023).

4. B. Kumar, J. Devi, A. Manuja. Res. Chem. Intermediates 49, 2493 (2023).

5. T. Alorini, A.N. Al-Hakimi, I. Daoud, F. Alminderej, A.E. Albadri, L. Aroua. J. Biomol. Struct. Dyn. 41, 10984 (2023).

6. P. Devi, K. Singh, B. Kubavat. Results Chem. 5, 100813 (2023).

7. A. Catalano, M.S. Sinicropi, D. Iacopetta, J. Ceramella, A. Mariconda, C. Rosano, E. Scali, C. Saturnino, P. Longo. Appl. Sci. 11, 6027 (2021).

8. M.O. Ahmed, A. Shripip, M. Mansoor. Processes 8(2), 246 (2020).

9. Sh. Esmailzadeh, G. Mashhadiagha. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 31, 159 (2017).

28. B. Naureen, G.A. Miana, K. Shahid, M. Asghar, S. Tanveer, A. Sarwar. *J. Mole. Struct.* 1231, 129946 (2021).
29. N. Keshtkar, A. Zamanpour, Sh. Esmailzadeh. *Inorg. Chim. Acta* 541, 121083 (2022).
30. A.Z. El.Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, M.I. Abou-Dobara, H.A. Seyam. *J. Mole. Liq.* 218, 434 (2016).
31. T. Koopmans. *Physica* 1, 104 (1934).
32. A.A. Khandar, C.h. Cardin, S.A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S.A. Zarei, Y. gan. *Inorg. Chim. Acta* 363, 4080 (2010).
33. H.G. Sogukomerogullari, T.T. Tok, F. Yilmaz, I. Berber, M. Sonmez, *Turk. J. Chem.* 39 497 (2015).
34. M. Amirnasr, M. Bagheri, H. Farrokhpour, K.J. Schenk, K. Mereiter, P.C. Ford, *Polyhedron* 71, 1 (2014).
- Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, D.J. Fox, GAUSSIAN09, revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (20049).
17. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.* 56, 225 (1972).
18. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, 270(1985).
19. Gh. Grivani, S. Husseinzadeh Baghan, M. Vakili, A. Dehno Khalaji, V. Tahmasebi, V. Eigner, M. Dušek. *J. Mol. Struct.* 1082, 91 (2015).
20. N. Kumar Chaudhary, P. Mishra, *Ame. J. Appl. Chem.* 2, 19 (2014).
21. A.A. Khandar, Ch. Cardin, S.A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S.A. Zarei, Y. Gan. *Inorg. Chim. Acta* 363, 4080 (2010).
22. Z. Asgharpour, F. Farzaneh, A. Abbasi, M. Ghiasi, *Polyhedron* 101, 282 (2015).
23. M.A. El-Ghamry, F.M. Elzawawi, A.A.A. Aziz, K.M. Nassir, S.M. Abu-El-Wafa. *Sci. Rep.* 12, 17942 (2022).
24. T.M. Al-Shboul, M. El-khateeb, Z.H. Obeidat, T.S. Ababneh, S.S. Al-Tarawneh, M.S. Al Zoubi, T.M. Jazzazi. *Inorganics* 10, 112 (2022).
25. J. Saranya, S. Jone Kirubavathy, S. Chitra, A. Zarrouk, K. Kalpana, K. Lavanya, B. Ravikiran. *Arab. J. Sci. Eng.* 45, 4683 (2020).
26. F.M. Alkhatib, H.M. Alsulami. *Heliyon*, 9, e18988 (2023).
27. J. Szklarzewicz, A. Jurowska, M. Hodorowicz, R. Gryboś, K. Kruczała, M. Głuch-Lutwin, G. Kazek. *J. Coord. Chem.* 73, 986 (2020).



Structural and electronical studies of asymmetric tetradentate Schiff base ligands and their Ni(II) and Cu(II) complexes using density functional theory

Nooshin Keshtkar¹, Alison Zamanpour¹, Sheida Esmailzadeh^{*b}

¹Department of Chemistry, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran

²Department of Chemistry, Darab branch, Islamic Azad University, Darab, Iran

Abstract: Four tetradentate asymmetric Schiff base ligands synthesized from salicylaldehyde derivatives and half units of methyl-2-(N-2-aminoethane)amino-1-cyclopentene dithiocarboxylate series and their Ni(II) and Cu(II) complexes with NNOS coordination sphere was studied theoretically using density functional theory (DFT) at the B3LYP/(LANL2DZ/6-311G**) level. Optimization calculations, vibrational frequencies of the infrared region, frontier molecular energies and natural bond orbital analysis were performed for all Schiff base compounds with Gaussian 09 program package. For all compounds under study the E_{HOMO} and E_{LUMO} are negative indicating that the prepared Schiff base compounds are stable. The comparison of energy gap (E_g) values of the complexes indicating the good reactivity of the ligands and the good stability of the complexes. The obtained E_g results of the optimized complexes suggest the copper complexes have a higher energy gap which is stable than the nickel complexes. This result supports the experimental formation constant. Also, Global descriptors reactivity descriptors including hardness, softness, dipole moment and electrophilicity expressed the stability of the compounds. The DFT results showed that proposed structure and stability in ligands and their complexes are in accord with the experimental outcomes.

Keywords: Asymmetrical Schiff base ligand, Nickle and copper complexes, DFT, Natural bond orbital analysis.