



## بررسی پایداری کمپلکس‌های آزاکران با برخی یون‌های فلزات واسطه

مسعود عربیه\*<sup>۱</sup>، رحیم قدری<sup>۲</sup>، نصیبه دهقانی<sup>۳</sup>، بهرام قلمی چوبر<sup>۳</sup>

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران

۲. گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، صندوق پستی: ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱، تبریز - ایران

۳. گروه شیمی، پردیس دانشگاهی، دانشگاه گیلان، صندوق پستی: ۱۹۱۴۱، رشت - ایران

\*Email: Marabieh@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۵/۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۶/۲۶

### چکیده

جداسازی یون‌های فلزی از پسماندهای هسته‌ای موضوع با اهمیتی در حوزه صنعت هسته‌ای به‌شمار می‌آید. ترکیبات شیمیایی حلقوی که دارای گروه اتری هستند، کران اتر (اتر تاجی) نامیده می‌شوند. این ترکیبات به خوبی با کاتیون‌های مشخصی ترکیب شده و کمپلکس می‌سازند. جایگزینی پی‌درپی اتم‌های اکسیژن با نیتروژن در این ترکیبات منجر به ساختارهای جدیدی به نام آزاکران می‌گردد. در این تحقیق از محاسبات مکانیک کوانتومی برپایه نظریه تابعی چگالی برای بررسی پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده بین برخی از آزاکران‌ها و فلزات منگنز، آهن و کبالت استفاده شده است. نتایج نشان داد با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن انرژی پایداری سیستم‌ها افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال، ساختار کمپلکس‌های آزاکران با فلزات منگنز، آهن و کبالت نسبت به کمپلکس کران اتری‌شان به ترتیب به اندازه ۱۶٫۸، ۲۲٫۴، ۳۷٫۲ کیلوکالری برمول پایدارترند. نتایج مشابهی برای روند تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد گیبس واکنش‌های کمپلکس شدن مشاهده گردید.

**کلیدواژه‌ها:** آزاکران، فلزات واسطه، کمپلکس، نظریه تابعی چگالی، نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها

## Investigation of the stability of azacrown complexes with some transition metal ions

M. Arabieh\*<sup>1</sup>, R. Ghadari<sup>2</sup>, N. Dehghani<sup>3</sup>, B. Ghalami – Choobar<sup>3</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

2. Department of Organic and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, P.O.BOX: 5166616471, Tabriz- Iran

3. Faculty of Chemistry, University Pardis of Gillan, P.O.BOX: 19141, Rasht - Iran

### Research Article

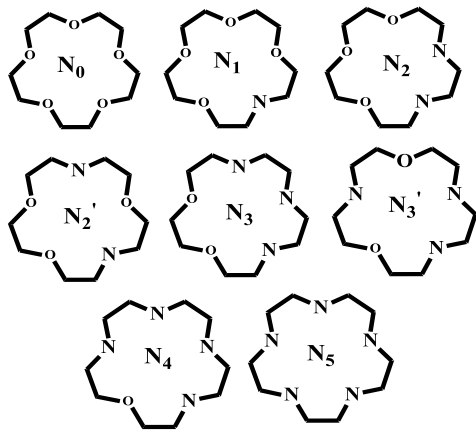
Received 24.7.2019, Accepted 17.9.2019

### Abstract

The separation of metal ions from nuclear waste is an important issue in the nuclear industry. Cyclic chemical compounds including ether groups are called crown ethers. These compounds strongly bind to certain cations, forming complexes. Successive oxygen substitution with nitrogen leads to form new structures called Azacrown. In this work, quantum mechanical calculations based on density functional theory (DFT) has been used to investigate the stability of complexes formed between various Azacrowns and selective transition metals (M) (M= Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup>). The results showed that binding energies ( $\Delta E$ ) for titled metals are enhanced by increasing the number of replaced oxygen atoms in crowns structure. For example, the fully substituted Azacrown complexes of Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> are about 16.8, 22.4, and 37.2 kcal/mol more stable than corresponded crown ethers complexes, respectively. Analogous trends were found for  $\Delta H$  and  $\Delta G$  of complexation reactions.

**Keywords:** Azacrown, Transition metal, Complexes, Density functional theory, Quantum theory of atoms in molecules





شکل ۱. ساختارهای منتخب به‌عنوان لیگاند.

## ۲. جزییات محاسباتی

کلیه ساختارهای مورد مطالعه در این تحقیق اعم از ساختار اترها و کمپلکس‌های فلزی توسط روش B3LYP بهینه شدند. مشخص شده است روش B3LYP که از تابعی‌های نظریه تابعی چگالی<sup>۳</sup> است، داده‌های ساختاری و ترموشیمی را با دقت قابل قبولی در سیستم‌های اتری و کمپلکس‌های فلزات واسطه باز تولید می‌کند [۶-۸]. برای کلیه اتم‌های موجود در سیستم‌های مورد مطالعه از مجموعه پایه  $6-31+G^*$  استفاده گردیده است. محاسبات مربوط به ماتریس هسین<sup>۴</sup> برای تمامی ساختارها انجام شده است تا ضمن تأیید پایداری کمپلکس‌ها بر روی سطح انرژی پتانسیل<sup>۵</sup>، داده‌های مربوط به ترموشیمی نیز استخراج گردند. به‌منظور تصحیح انرژی‌های الکترونی، محاسبات سطح بالای انرژی در حد B3LYP/6-311G\*\*<sup>۶</sup> انجام گردیده است. در کلیه محاسبات انرژی‌های پیوند، تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه<sup>۶</sup> وارد شده است. تمامی محاسبات با نرم‌افزار گمس<sup>۷</sup> انجام شده و تصاویر گرافیکی نیز با نرم‌افزار کم کرافت<sup>۸</sup> رسم شده‌اند [۹-۱۰]. به منظور بررسی ماهیت برهم‌کنش کاتیون‌های فلزی و اتم‌های کوئوردینه شونده لیگاند آنالیز اوربیتال‌های مولکولی به کمک نرم‌افزار کمیسین<sup>۹</sup> انجام گردیده است [۱۱]. از آن‌جا که یک روش مناسب جهت مطالعه پیوندها استفاده از خواص مکان‌شناسی چگالی الکترونی می‌باشد، در مرحله آخر تحقیق، این محاسبات توسط روش اتم‌ها در مولکول‌ها<sup>۱۰</sup> روی توابع موج به دست آمده در سطح

## ۱. مقدمه

اترهای تاجی<sup>۱</sup>، که ساختارهایی متشکل از اتم‌های کربن، اکسیژن و هیدروژن هستند، به‌عنوان ترکیب‌هایی مناسب و گزینش‌پذیر در جذب و استخراج کاتیون‌های فلزی به‌کار می‌روند. آن‌چه این مواد را به ترکیباتی مؤثر در این مقوله تبدیل می‌کند، گزینش‌پذیری بالای این ترکیبات است. هر کاتیون فلزی دارای شعاع کاتیونی خاصی است که می‌تواند درون حلقه اتری جذب شده و در آن قرار گیرد. وجود اتم‌های اکسیژن با دانسیته الکترونی بالا درون حلقه اتری، منجر به ایجاد برهم‌کنش الکتروستاتیکی قوی بین کاتیون فلزی و اتر می‌گردد که در نهایت این مسأله باعث گیرافتادن کاتیون در درون حلقه اتری می‌شود. مطالعات تجربی و نظری وسیعی در زمینه جداسازی کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی توسط این ترکیبات انجام شده است [۱-۳]. کمپلکس تشکیل شده بین اتر تاجی و کاتیون‌ها اغلب به‌عنوان یک سیستم میهمان-میزبان<sup>۲</sup> در نظر گرفته می‌شود که در آن یون فلزی نقش میهمان را ایفا می‌کند. از سویی دیگر، عمده مطالعاتی که تاکنون در زمینه به‌کارگیری هترو اترهای تاجی در زمینه جداسازی فلزات انجام شده است، محدود به جداسازی یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد [۴-۵]. به‌عبارت دیگر، برهم‌کنش بین هترو اترهای مذکور با فلزات واسطه به‌طور دقیق بر پایه محاسبات شیمی کوانتومی مورد بررسی قرار نگرفته است. از سوی دیگر، بررسی و توصیف دقیق ماهیت برهم‌کنش بین یک یون فلزی و یک لیگاند شیمیایی صرفاً بر اساس روش‌های کوانتومی قابل انجام است. هرچه این برهم‌کنش قوی‌تر باشد، امکان جذب یون توسط ترکیب موردنظر بیش‌تر خواهد بود.

در این مقاله، نتایج حاصل از به‌کارگیری روش‌های شیمی کوانتومی در بررسی پایداری ساختار الکترونی کمپلکس‌های تشکیل شده بین تعدادی از یون‌های فلزات واسطه (منگنز، آهن و کبالت) و چندین ساختار هترو اتر تاجی ارایه خواهد شد. ساختارهای منتخب به‌عنوان لیگاند در شکل ۱ مشخص شده‌اند. در این ساختارها سعی شده است با جایگزینی اتم‌های اکسیژن با اتم‌های نیتروژن، هترو اترهای جدیدی ایجاد شود. در نهایت ماهیت برهم‌کنش بین کاتیون‌های فلزی و لیگاند در پایدارترین کمپلکس‌های هر یک از کاتیون‌ها بررسی خواهد شد. نتایج حاصل از این پروژه می‌تواند اطلاعات پایه و بنیادی مورد نیاز جهت طراحی ساختارهای شیمیایی نوین در حوزه جداسازی برخی هسته‌های پرتوزا مانند کبالت و منگنز را از پسماندهای هسته‌ای فراهم آورد.

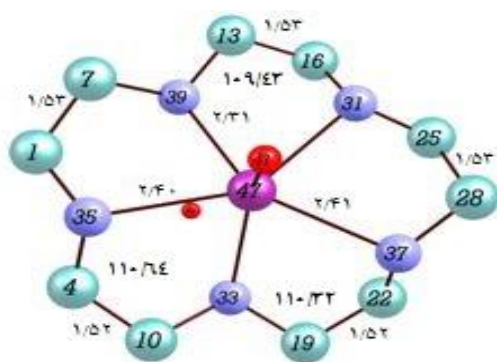
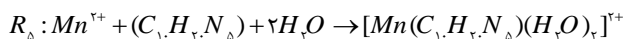
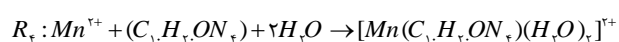
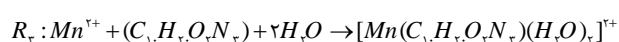
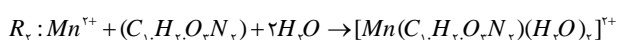
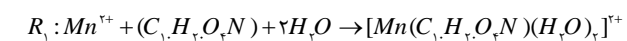
1. Crown Ethers
2. Host- Guest

3. DFT  
4. Hessian Matrix  
5. Potential Energy Surface  
6. Basis Set Super Position Error  
7. Gamess  
8. Chemcraft  
9. Chemissian  
10. Atoms in Molecules (AIM)

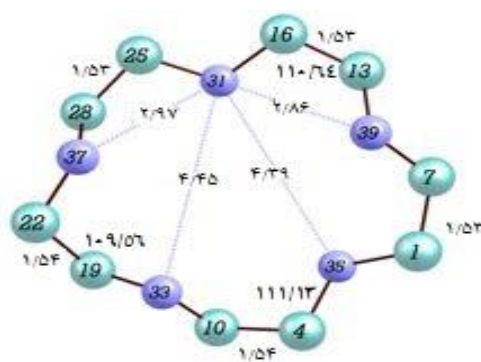


بیش‌تر می‌گردد. هم‌چنین با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن، ساختار اتری دچار واپیچش بیش‌تری می‌شود.

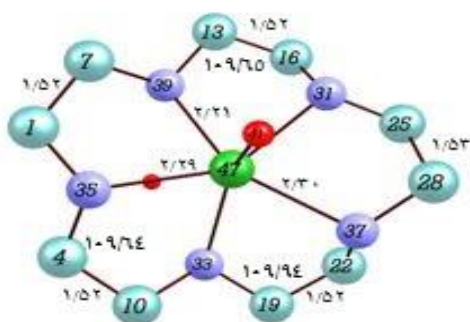
در این تحقیق، به‌منظور ارزیابی داده‌های ترموشیمی سیستم‌های مورد مطالعه، جایگزینی هریک از اتم‌های اکسیژن در ساختار اتری توسط اتم‌های نیتروژن، به‌صورت یک دسته واکنش شیمیایی (R1-R5) در نظر گرفته می‌شود. به‌عنوان مثال، واکنش‌های کلی زیر برای کمپلکس‌های منگنز به کار گرفته شده است. این واکنش‌ها برای فلزات آهن و کبالت نیز قابل استفاده خواهند بود.



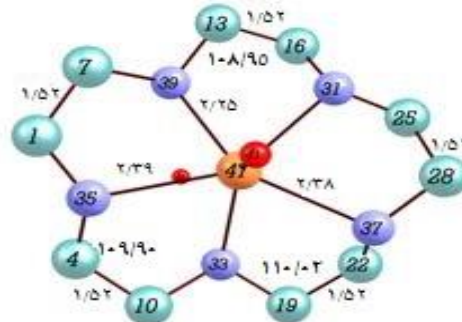
[MnL]<sup>2+</sup>



Crown-5n



[CoL]<sup>2+</sup>



[FeL]<sup>2+</sup>

**شکل ۲.** ساختار بهینه شده هترو اتر دارای پنج اتم نیتروژن به همراه کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت. طول پیوندها برحسب آنگستروم و زوایا برحسب درجه هستند. آنالیز رنگ: فیروزه‌ای: کربن، آبی: نیتروژن، قرمز: اکسیژن، بنفش: منگنز، نارنجی: آهن، سبز: کبالت.

### ۳. نتایج

شکل ۲ ساختار بهینه شده هترو اتر دارای پنج اتم نیتروژن را به همراه کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت آن در فاز گازی نشان می‌دهد. جزئیات ساختاری کامل تمامی ساختارها در قالب فایل (X, Y, Z) در صورت درخواست قابل ارایه است. همان‌گونه که مشخص است، در این ساختارها، جهت تکمیل فضای کوئوردیناسیون فلز مرکزی از دو مولکول آب استفاده شده است. هم‌چنین اتم‌های هیدروژن جهت وضوح بیش‌تر حذف شده‌اند. در این ساختارها، اتم فلزی در مرکز هترواثر قرار گرفته است و مولکول‌های آب در بالا و پایین آن جای می‌گیرند. مولکول‌های آب نسبت به صفحه هترواثر دارای انحراف ۵ تا ۱۵ درجه‌ای می‌باشند. با افزایش جایگزینی اتم‌های اکسیژن توسط اتم‌های نیتروژن، انحراف مولکول‌ها



جدول ۲. نتایج ترموشیمی به دست آمده برای کمپلکس‌های آهن با هترواترهای نیتروژن برحسب کیلوکالری برمول

$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	System
-۳۴۷,۵۰	-۳۴۹,۲۴	-۳۱۹,۸۳	crown
-۳۵۴,۷۳	-۳۵۶,۵۵	-۳۲۶,۵۲	۱n
-۳۵۸,۷۵	-۳۶۰,۸۳	-۳۳۰,۰۱	۲n-۱-۲
-۳۵۵,۵۸	-۳۵۷,۸۷	-۳۲۷,۱۶	۲n-۱-۳
-۳۶۲,۸۵	-۳۶۵,۰۶	-۳۳۴,۰۲	۳n-۱-۲-۳
-۳۶۱,۶۰	-۳۶۳,۴۹	-۳۳۳,۹۳	۳n-۱-۲-۴
-۳۶۸,۳۶	-۳۷۰,۹۹	-۳۳۹,۲۶	۴n
-۳۶۹,۹۵	-۳۷۱,۸۵	-۳۴۲,۸۵	۵n

جدول ۳. نتایج ترموشیمی به دست آمده برای کمپلکس‌های کبالت با هترواترهای نیتروژن برحسب کیلوکالری برمول

$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	System
-۳۶۵,۸۹	-۳۶۸,۲۴	-۳۳۶,۹۰	crown
-۳۷۳,۶۱	-۳۷۵,۶۵	-۳۴۴,۷۹	۱n
-۳۸۱,۹۷	-۳۸۴,۱۹	-۳۵۳,۱۵	۲n-۱-۲
-۳۷۷,۱۹	-۳۷۹,۳۱	-۳۴۸,۸۵	۲n-۱-۳
-۳۸۶,۶۶	-۳۸۸,۹۲	-۳۵۷,۷۹	۳n-۱-۲-۳
-۳۸۴,۳۲	-۳۸۶,۳۸	-۳۵۶,۱۱	۳n-۱-۲-۴
-۳۹۳,۴۵	-۳۹۵,۴۱	-۳۶۶,۴۹	۴n
-۳۹۹,۳۳	-۳۹۹,۶۱	-۳۷۴,۸۱	۵n

جدول ۴ داده‌های تصحیح شده برای تغییرات انرژی را در سطح محاسباتی  $B3LYP/6-311G^{**}$  نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند، در تمامی کمپلکس‌های مورد مطالعه، به کارگیری سطح محاسباتی بالاتر در تخمین انرژی الکترونی منجر به مقادیر عددی بالاتری در تغییرات انرژی الکترونی سیستم‌های مورد مطالعه می‌شود. از مقایسه نتایج به دست آمده برای کمپلکس‌ها و لیگاند آزاد با گروه تقارنی  $C_1$  می‌توان دریافت که هر سه ساختار مطالعه شده شش کوئوردینه هستند و در تمامی آن‌ها پنج اتم نیتروژن لیگاند و یک اتم اکسیژن از مولکول‌های آب در فرایند تشکیل کمپلکس سهم داشته‌اند. میانگین طول پیوندها و زوایای پیوندی در لیگاند آزاد و کمپلکس‌ها در جدول ۵ مشخص شده است. میانگین طول پیوندهای  $C-N$  و  $C-C$  در لیگاند آزاد  $1.460$  و  $1.534$  آنگستروم است که در کمپلکس  $[MnL]^{2+}$  این مقادیر به میزان  $0.026$  و  $0.009$  و در  $[FeL]^{2+}$  به میزان  $0.026$  و  $0.012$  و در کمپلکس  $[CoL]^{2+}$  به میزان  $0.026$  و  $0.012$  آنگستروم تغییر کرده است. این تغییرات در طول پیوند  $C-N$  افزایشی و در طول پیوند  $C-C$  به صورت کاهشی بوده است.

جدول ۱، نتایج ترموشیمی به دست آمده برای کمپلکس‌های منگنز با هترواترهای نیتروژن را نشان می‌دهد. در این جدول نماد  $n$  مشخص‌کننده تعداد اتم‌های نیتروژن جایگزین شده در ساختار و اعداد پس از آن نشان‌دهنده محل‌های جایگزینی اتم‌های نیتروژن در ساختار اتری می‌باشد. به عنوان مثال نماد  $2n-1-2$  نشان‌دهنده ساختاری است که در آن دو اتم نیتروژن در موقعیت‌هایی با شماره ۱ و ۲ در حلقه اتری قرار گرفته‌اند. مقایسه داده‌های مربوط به تغییرات انرژی الکترونی کمپلکس‌ها نشان می‌دهد افزایش تعداد جایگزینی اتم‌های اکسیژن با نیتروژن، منجر به پایداری الکترونی سیستم می‌گردد، به نحوی که ساختار  $5n$  نسبت به اتر تاجی، حدود  $16/8$  کیلوکالری برمول پایدارتر است. مقایسه تغییرات انرژی در دو ساختار  $2n-1-2$  و  $2n-1-3$  نشان می‌دهد که قرارگیری اتم‌های نیتروژن در کنار یک‌دیگر باعث پایداری بیش‌تر سیستم به اندازه  $2/42$  کیلوکالری برمول می‌گردد. نتیجه مشابهی در مورد ساختارهای  $2n-1-2-3$  و  $3n-1-2-4$  مشاهده می‌گردد. بررسی روند داده‌های مربوط به آنتالپی پیوند پیشنهاد می‌دهد، تشکیل تمامی کمپلکس‌های منگنز با اتر تاجی و هترواترهای تاجی فرایندی گرمازاست و در این بین تشکیل کمپلکس  $5n$  بیش‌ترین گرمازایی را به خود اختصاص داده است. داده‌های تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز تأیید می‌کنند با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن در ساختارهای مورد مطالعه تمایل به خودبه‌خودی بودن واکنش تشکیل کمپلکس‌ها افزایش می‌یابد.

داده‌های ترموشیمی مربوط به کمپلکس‌های آهن و کبالت در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. همان‌گونه که نتایج این جداول نشان می‌دهند، در کمپلکس‌های آهن و کبالت نیز با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن انرژی‌های پایداری، مقدار گرمازا بودن و میزان خودبه‌خودی بودن تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد. بر این اساس می‌توان به عنوان یک نتیجه کلی گفت جایگزینی اتم‌های نیتروژن ساختارهای پایدارتری نسبت به اتر تاجی ساده ایجاد می‌کند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند روند پایداری ساختار  $5n$  با فلزات مورد مطالعه بدین ترتیب است:  $Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ .

جدول ۱. نتایج ترموشیمی به دست آمده برای کمپلکس‌های منگنز با هترواترهای نیتروژن برحسب کیلوکالری برمول

$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	System
-۳۲۵,۸۵	-۳۲۶,۰۷	-۲۹۸,۰۵	crown
-۳۳۱,۴۳	-۳۳۱,۶۱	-۳۰۳,۴۹	۱n
-۳۳۴,۶۴	-۳۳۴,۹۸	-۳۰۶,۵۴	۲n-۱-۲
-۳۳۱,۲۲	-۳۳۱,۴۴	-۳۰۳,۵۶	۲n-۱-۳
-۳۳۷,۱۳	-۳۳۷,۶۴	-۳۰۸,۶۷	۳n-۱-۲-۳
-۳۳۶,۱۵	-۳۳۶,۲۹	-۳۰۸,۶۵	۳n-۱-۲-۴
-۳۴۱,۹۳	-۳۴۲,۳۳	-۳۱۳,۸۸	۴n
-۳۴۲,۶۶	-۳۴۲,۹۳	-۳۱۵,۸۰	۵n



در مرحله بعدی، آنالیز اوربیتال‌های مولکولی بر روی کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت با لیگاند Crown-5n انجام شد. برای مشاهده بهتر نتایج به دست آمده نمودار سطح مرزی اوربیتال‌های تراز  $HOMO^1$  و  $LUMO^2$  در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود بخش عمده  $HOMO$  و  $LUMO$  لیگاند آزاد بر روی اتم‌های کربن و نیتروژن متمرکز هستند، در حالی که پس از تشکیل کمپلکس مشارکت اتم‌های فلزی چشمگیرتر است. میزان اختلاف سطح انرژی بین  $HOMO$  و  $LUMO$  یا همان گپ انرژی در مورد لیگاند آزاد به میزان ۰/۲۱ الکترون ولت است که در کمپلکس منگنز و آهن تغییر قابل توجهی ندارد، اما در کمپلکس کبالت به ۰/۲۲ الکترون ولت افزایش می‌یابد. افزایش در گپ انرژی پس از تشکیل کمپلکس می‌تواند یکی از فاکتورهای پایداری بیشتر کمپلکس کبالت نسبت به دو کمپلکس دیگر باشد. مقادیر انرژی منفی برای  $HOMO$  و  $LUMO$  در کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که ساختارهای تشکیل شده پایدار می‌باشند. آنالیز میزان مشارکت اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تنها در مورد کمپلکس کبالت مشارکت هر پنج اتم کربن، اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن و فلز مرکزی را می‌توان در تشکیل اوربیتال مولکولی مشاهده کرد در حالی که در لیگاند آزاد و سایر کمپلکس‌ها تنها کربن، نیتروژن، اکسیژن و فلز مرکزی در این ساختارها سهم هستند. همین‌طور در مورد کمپلکس کبالت سهم مشارکت اوربیتال‌های اتمی نیتروژن و کربن بیشتر از سایر ترکیبات است و این اتم‌ها با سهم قابل توجهی از اوربیتال‌های اتمی  $s$ ،  $p_x$ ،  $p_y$  و  $p_z$  در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی شرکت کرده‌اند. از طرف دیگر اتم کبالت با ترکیب درصد  $3/04s+0/52p_x$  در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی شرکت کرده است که این میزان مشارکت اوربیتال اتمی  $s$  فلز در سایر کمپلکس‌ها مشاهده نمی‌شود.

در نظریه کوانتومی AIM به کمک چگالی الکترونی  $\rho$  بین مکانیک کوانتومی و مفاهیم بنیادی شیمی، مانند اتم و پیوند شیمیایی رابطه منطقی برقرار می‌شود. مطابق این نظریه برای هر دو اتم شرکت‌کننده در پیوند در مولکول، وجود یک مسیر پیوند الزامی است. یک مسیر واحد با بیشینه چگالی الکترونی با بیش‌ترین پایداری در چگالی انرژی پتانسیل که هسته‌های دو اتم را در یک پیکربندی تعادلی به هم متصل می‌کند. نقطه بحرانی پیوند در طول مسیر پیوند تعریف می‌شود. در این نقطه مقدار چگالی الکترونی  $\rho_b$  متناسب با استحکام پیوند است.

کاهش سایز حفره در اثر تشکیل کمپلکس، تغییر ساختاری عمده دیگریست که در لیگاند آزاد طی فرایند تشکیل کمپلکس رخ داده است. میانگین طول پیوند N-N در حفره نشان‌گر این مسأله است، که به‌طور مثال میانگین فاصله‌های N-N در لیگاند آزاد ۳/۶۶۸ آنگستروم بوده که در کمپلکس منگنز، آهن و کبالت به ترتیب به ۳/۵۹۷، ۳/۵۴۰ و ۳/۴۸۲ رسیده است که در اثر این پدیده میانگین زوایای پیوندی در داخل حلقه نیز کاهش یافته است. این تغییرات در کمپلکس کبالت بیش‌تر از آهن و در کمپلکس آهن بیش‌تر از منگنز است. بررسی فواصل اتم‌های کوئوردینه‌کننده تا فلز مرکزی پس از تشکیل کمپلکس نشان می‌دهد که میانگین طول پیوندهای N-M در کمپلکس کبالت ۲/۲۴۵ آنگستروم است که این پارامتر در کمپلکس آهن و منگنز به ترتیب به ۲/۳۰۶ و ۲/۳۴۸ آنگستروم است. کوتاه‌تر بودن میانگین طول پیوند N-M در کمپلکس کبالت بیان‌گر قدرت پیوند بیشتر در این کمپلکس نسبت به آهن و منگنز است که تأییدی بر نتایج ترموشیمی و در نتیجه بر پایداری بیش‌تر این کمپلکس می‌باشد.

جدول ۴. داده‌های تصحیح شده برای تغییرات انرژی در سطح محاسباتی B3LYP/6-311G\*\*

Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ligand
-۳۲۷٫۶۶	-۳۵۰٫۴۱	-۳۴۲٫۱۹	۱n
-۳۳۰٫۳۹	-۳۵۴٫۰۴	-۳۵۰٫۰۱	۲n-۱-۲
-۳۲۷٫۲۳	-۳۴۹٫۰۴	-۳۴۵٫۰۵	۲n-۱-۳
-۳۳۲٫۳۰	-۳۶۰٫۰۵	-۳۵۴٫۰۴	۳n-۱-۲-۳
-۳۳۱٫۶۰	-۳۵۳٫۶۲	-۳۵۱٫۹۸	۳n-۱-۲-۴
-۳۳۶٫۵۸	-۳۶۲٫۵۰	-۳۸۵٫۶۰	۴N
-۳۳۷٫۳۴	-۳۶۴٫۰۴	-۳۹۰٫۲۴	۵N

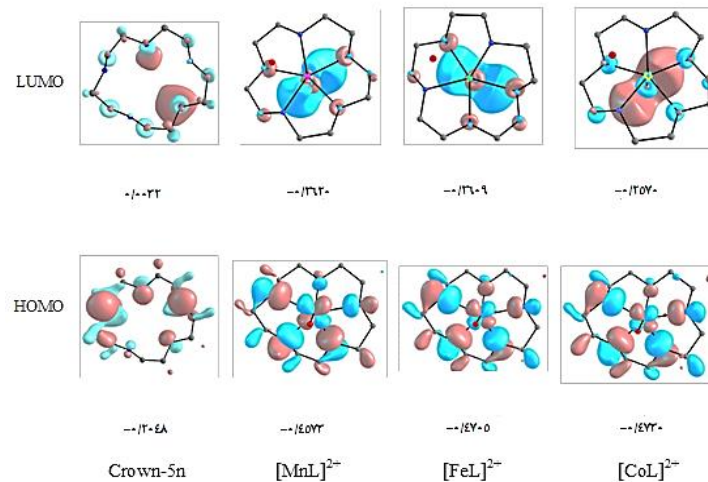
جدول ۵. مقادیر میانگین برخی از داده‌های ساختاری مربوط به لیگاند آزاد Crown-5n و کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت آن. محاسبات در سطح تئوری B3LYP/6-31+G\* در فاز گازی انجام شده است. طول پیوندها برحسب آنگستروم و زاویه‌ها برحسب درجه می‌باشند

Crown-5n	MnL	FeL	CoL	Parameter
۱٫۵۳۴	۱٫۵۲۵	۱٫۵۲۲	۱٫۵۲۲	C-C
۱٫۴۶۰	۱٫۴۸۶	۱٫۴۸۶	۱٫۴۸۶	N-C
-	۲٫۳۴۸	۲٫۳۰۶	۲٫۲۴۵	N-M
۳٫۶۶۸	۳٫۵۹۷	۳٫۵۴۰	۳٫۴۸۲	N-N
۱۱۰٫۷۰۴	۱۰۹٫۹۱۸	۱۰۹٫۴۲۱	۱۰۹٫۲۵۵	C-C-N

1. Highest Occupied Molecular Orbital
2. Lowest Unoccupied Molecular Orbital







شکل ۳. اوربیتال‌های سطح مرزی ترازهای HOMO و LUMO برای لیگاند آزاد crown-5n و کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت همراه با سطح انرژی برحسب الکترون ولت.

جدول ۶. آنالیز میزان درصد مشارکت اتم‌ها در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی برای لیگاند crown-5n،  $[MnL]^{2+}$ ،  $[FeL]^{2+}$  و  $[CoL]^{2+}$

N	O	C	H	metal		
1s		64s + 1.77p <sub>y</sub> + 1.17p <sub>z</sub>			LUMO	Crown-5n
0.19s + 0.19p <sub>y</sub> + 0.3p <sub>z</sub>		0.16s			HOMO	
0.72s + 0.12 p <sub>x</sub> + 0.16p <sub>y</sub>	0.82s + 0.12p <sub>z</sub>	0.93s + 0.22p <sub>y</sub> + 0.12p <sub>z</sub>		0.35p <sub>x</sub> + 0.99p <sub>y</sub> + 6.06p <sub>z</sub>	LUMO	$[MnL]^{2+}$
0.16s + 0.19 p <sub>x</sub> + 0.21p <sub>y</sub>		0.2s		0.32p <sub>x</sub> + 0.81p <sub>y</sub> + 0.37p <sub>z</sub> + 0.15d <sub>xy</sub>	HOMO	
1s + 0.21 p <sub>x</sub> + 0.25p <sub>y</sub>	0.93s + 0.15p <sub>z</sub>	1.1s + 0.15 p <sub>x</sub> + 0.30p <sub>y</sub> + 0.14p <sub>z</sub>		1.05p <sub>x</sub> + 4.78p <sub>y</sub> + 17.12p <sub>z</sub>	LUMO	$[FeL]^{2+}$
0.17s + 0.24p <sub>x</sub> + 0.23 p <sub>y</sub> + 0.13p <sub>z</sub>		0.14s		0.10p <sub>x</sub> + 0.12p <sub>z</sub> + 0.37d <sub>xy</sub>	HOMO	
0.21s + 0.26p <sub>x</sub> + 0.13 p <sub>y</sub> + 0.45p <sub>z</sub>	0.17p <sub>z</sub>	1.01s + 0.34 p <sub>x</sub> + 0.17p <sub>y</sub> + 0.10p <sub>z</sub>	0.36s	3.04s + 0.52p <sub>x</sub>	LUMO	$[CoL]^{2+}$
0.17s + 0.22p <sub>x</sub> + 0.23 p <sub>y</sub> + 0.13p <sub>z</sub>		0.17s		0.35d <sub>xy</sub>	HOMO	

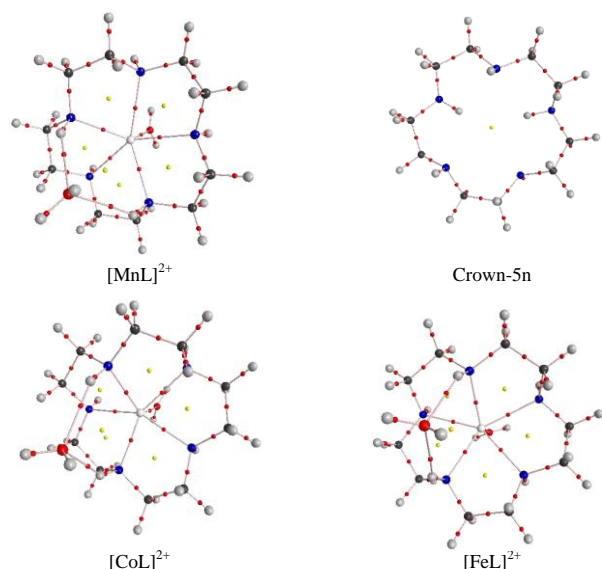
قدرت پیوند است. مقادیر چگالی الکترونی  $\rho_b$ ، ویژه مقادیر ماتریس هسین  $\lambda_1$ ،  $\lambda_2$  و  $\lambda_3$ ، لاپلاسیان چگالی الکترونی، چگالی انرژی جنبشی  $G(r)$ ، چگالی انرژی پتانسیل  $V(r)$ ، چگالی انرژی الکترونی کل  $H(r)$  و نسبت  $|V_b|/G_b$  مربوط به اتم‌های کوئوردینه‌شونده N و O با کاتیون فلزی در سطح  $B3LYP/6-31+G^*$  به ترتیب در جدول ۷ آورده شده است. رابطه تغییرات چگالی الکترونی در نقاط بحرانی پیوندها با طول پیوند برای کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت در نمودار شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در مورد اتم‌های نیتروژن کوئوردینه‌کننده کاتیون مرکزی، بین چگالی الکترونی و طول پیوند رابطه عکس وجود دارد. با بررسی نقطه بحرانی پیوندها چگالی الکترونی بیش‌تر از  $0.1 \text{ au}$  به

نظریه کوانتومی اتم‌ها در مولکول‌ها ابزاری نیرومند برای شناسایی و هم‌چنین توصیف ماهیت پیوند کمپلکس فلزات واسطه ردیف اول جدول تناوبی است [۱۳]. نتایج حاصل از آنالیز AIM بر روی ساختارهای بهینه شده در سطح  $B3LYP/6-31+G^*$  و ساختارهای مکان‌شناسی چگالی الکترونی لیگاند آزاد crown-5n به همراه کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل، نقاط قرمز کوچک بیان‌گر نقاط بحرانی پیوند است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بین تمامی اتم‌های نیتروژن آزاگران و فلز مرکزی مسیر پیوند و نقطه بحرانی وجود دارد. اما در بین اکسیژن‌های مولکول‌های آب تنها یکی از اتم‌های اکسیژن (شماره ۴۱) با یون فلزی پیوند تشکیل داده‌اند و مسیر پیوندی برای دیگر اتم اکسیژن مشاهده نمی‌شود. بر اساس نظریه AIM، چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند، بیان‌گر انرژی و

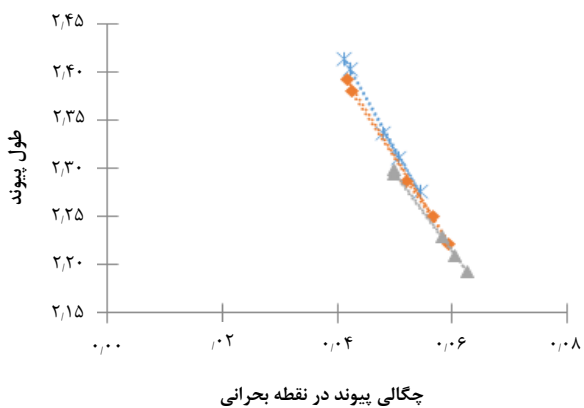
1. Atomic Unit



همراه مقادیر منفی لاپلاسیان بیان‌گر برهم‌کنش اشتراکی (پیوندکوالانسی) است، درحالی‌که چگالی الکترونی کم‌تر از  $0.1 \text{ au}$  و یک مقدار کوچک و مثبت لاپلاسیان نشان‌دهنده برهم‌کنش لایه بسته (پیوند یونی) می‌باشد. با توجه به این موضوع طبق نتایج جدول ۷ برهم‌کنش‌های بین اتم‌های کوئوردینه‌کننده نیتروژن در کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت با کاتیون مرکزی به ترتیب با میانگین چگالی الکترونی  $0.047$ ،  $0.050$  و  $0.056$  بر حسب  $eA^{-3}$  و مقادیر ناچیز و مثبت لاپلاسیان ماهیت یونی دارند و همین مسأله در برهم‌کنش اتم‌های اکسیژن و اتم مرکزی به ترتیب با چگالی الکترونی  $0.036$ ،  $0.039$  و  $0.029$  بر حسب  $eA^{-3}$  هم صادق است. همین‌طور از مقایسه بین میانگین چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوندهای N-M و مقادیر چگالی الکترونی O-M می‌توان دریافت که برهم‌کنش اتم‌های نیتروژن با کاتیون مرکزی به‌طور قابل توجهی قوی‌تر از برهم‌کنش اکسیژن با آن می‌باشد، بنابراین نقش اتم‌های نیتروژن در پایداری کمپلکس‌ها تعیین‌کننده‌تر می‌باشد و این موضوع می‌تواند یکی از دلایل پایداری کمپلکس‌های crown-5n نسبت به سایر لیگندهای مورد بررسی باشد. شاخص دیگری که در تئوری AIM برای بررسی ماهیت پیوند به کار می‌رود، چگالی انرژی الکترونی کل  $H(r)$  می‌باشد که حاصل جمع چگالی انرژی جنبشی  $G(r)$  و چگالی انرژی پتانسیل  $V(r)$  است. مقادیر منفی این پارامتر نشان‌دهنده پیوند کوالانسی است و مقادیر مثبت آن بیان‌گر پیوند یونی می‌باشد. در سیستم‌های شامل اتم‌های دهنده و پذیرنده، این پارامتر منفی و نزدیک به صفر است. مقادیر  $H(r)$  در بین کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت از  $-0.016$  تا  $-0.004$  متغیر است و همان‌طور که در جدول ۷ ملاحظه می‌شود این پارامتر برای تمامی برهم‌کنش‌های نیتروژن و اکسیژن با کاتیون مرکزی در دسته سیستم‌های دهنده و پذیرنده قرار دارد که مقادیر آن‌ها منفی و بسیار ناچیز هستند. نسبت  $IV_bI/G_b$  پارامتر دیگری برای تعیین نسبی ماهیت برهم‌کنش‌ها در ترکیبات شیمیایی است. به‌طوری‌که مقادیر



شکل ۴. گراف‌های مولکولی لیگاند آزاد و کمپلکس‌ها، شامل نقاط بحرانی پیوند (دایره‌های قرمز کوچک) و مسیرهای پیوندی (خطوط).



شکل ۵. نمودار رابطه چگالی پیوند در نقطه بحرانی با طول پیوند برای کمپلکس‌های منگنز، آهن و کبالت با crown-5.



جدول ۷. خواص نقاط بحرانی پیوندهای اتم‌های کوئوردینه شونده با فلز مرکزی در سیستم مورد بررسی برحسب واحد اتمی (au)

$\rho_b$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	Lap <sup>z</sup>	G <sub>b</sub>	V <sub>b</sub>	H <sub>b</sub>	IV <sub>b</sub> L <sub>b</sub> G <sub>b</sub>	Bond	System
۰٫۰۴۸	-۰٫۰۵۳	-۰٫۰۵۱	۰٫۲۴۶	۰٫۱۴۲	۰٫۰۴۳	-۰٫۰۵۱	-۰٫۰۰۸	۱٫۱۷۵	N۳۱-Mn۴۷	[MnL] <sup>2+</sup>
۰٫۰۵۴	-۰٫۰۶۳	-۰٫۰۶۱	۰٫۲۹۹	۰٫۱۷۵	۰٫۰۵۲	-۰٫۰۵۹	-۰٫۰۰۸	۱٫۱۵۲	N۳۳-Mn۴۷	
۰٫۰۴۲	-۰٫۰۴۴	-۰٫۰۴۳	۰٫۱۹۹	۰٫۱۱۳	۰٫۰۳۶	-۰٫۰۴۳	-۰٫۰۰۷	۱٫۲۰۷	N۳۵-Mn۴۷	
۰٫۰۴۱	-۰٫۰۴۳	-۰٫۰۴۱	۰٫۱۹۳	۰٫۱۰۹	۰٫۰۳۵	-۰٫۰۴۲	-۰٫۰۰۷	۱٫۲۱۰	N۳۷-Mn۴۷	
۰٫۰۵۱	-۰٫۰۵۷	-۰٫۰۵۵	۰٫۲۶۷	۰٫۱۵۵	۰٫۰۴۶	-۰٫۰۵۴	-۰٫۰۰۸	۱٫۱۶۶	N۳۹-Mn۴۷	
۰٫۰۳۶	-۰٫۰۳۹	-۰٫۰۳۵	۰٫۲۰۹	۰٫۱۳۵	۰٫۰۳۷	-۰٫۰۴۱	-۰٫۰۰۴	۱٫۱۰۰	O۴۱-Mn۴۷	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	O۴۴-Mn۴۷	
۰٫۰۵۲	-۰٫۰۶۰	-۰٫۰۵۰	۰٫۲۶۱	۰٫۱۵۲	۰٫۰۴۹	-۰٫۰۵۹	-۰٫۰۱۱	۱٫۲۱۸	N۳۱-Fe۴۷	[FeL] <sup>2+</sup>
۰٫۰۵۹	-۰٫۰۷۱	-۰٫۰۵۹	۰٫۳۲۰	۰٫۱۸۹	۰٫۰۵۹	-۰٫۰۷۰	-۰٫۰۱۱	۱٫۱۹۴	N۳۳-Fe۴۷	
۰٫۰۴۲	-۰٫۰۴۳	-۰٫۰۲۷	۰٫۱۸۷	۰٫۱۱۸	۰٫۰۳۸	-۰٫۰۴۷	-۰٫۰۰۹	۱٫۲۳۲	N۳۵-Fe۴۷	
۰٫۰۴۳	-۰٫۰۴۴	-۰٫۰۳۰	۰٫۱۹۴	۰٫۱۲۰	۰٫۰۳۹	-۰٫۰۴۸	-۰٫۰۰۹	۱٫۲۳۰	N۳۷-Fe۴۷	
۰٫۰۵۷	-۰٫۰۶۹	-۰٫۰۵۹	۰٫۲۹۳	۰٫۱۶۵	۰٫۰۵۳	-۰٫۰۶۴	-۰٫۰۱۱	۱٫۲۱۸	N۳۹-Fe۴۷	
۰٫۰۳۹	-۰٫۰۴۱	-۰٫۰۲۵	۰٫۲۴۱	۰٫۱۷۵	۰٫۰۴۸	-۰٫۰۵۳	-۰٫۰۰۵	۱٫۰۹۶	O۴۱-Fe۴۷	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	O۴۴-Fe۴۷	
۰٫۰۵۸	-۰٫۰۷۴	-۰٫۰۴۹	۰٫۲۹۱	۰٫۱۶۸	۰٫۰۵۷	-۰٫۰۷۳	-۰٫۰۱۵	۱٫۲۶۹	N۳۱-Co۴۷	[CoL] <sup>2+</sup>
۰٫۰۶۳	-۰٫۰۷۱	-۰٫۰۶۱	۰٫۳۲۱	۰٫۱۸۹	۰٫۰۶۴	-۰٫۰۸۰	-۰٫۰۱۶	۱٫۲۵۸	N۳۳-Co۴۷	
۰٫۰۵۰	-۰٫۰۴۸	-۰٫۰۴۰	۰٫۲۳۵	۰٫۱۴۷	۰٫۰۴۹	-۰٫۰۶۲	-۰٫۰۱۳	۱٫۲۵۵	N۳۵-Co۴۷	
۰٫۰۵۰	-۰٫۰۵۴	-۰٫۰۳۹	۰٫۲۳۳	۰٫۱۴۰	۰٫۰۴۸	-۰٫۰۶۰	-۰٫۰۱۳	۱٫۲۶۵	N۳۷-Co۴۷	
۰٫۰۶۱	-۰٫۰۶۸	-۰٫۰۵۹	۰٫۳۰۷	۰٫۱۷۹	۰٫۰۶۱	-۰٫۰۷۷	-۰٫۰۱۶	۱٫۲۶۴	N۳۹-Co۴۷	
۰٫۰۲۹	-۰٫۰۲۴	-۰٫۰۱۸	۰٫۱۵۵	۰٫۱۱۳	۰٫۰۳۳	-۰٫۰۳۸	-۰٫۰۰۵	۱٫۱۴۳	O۴۱-Co۴۷	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	O۴۴-Co۴۷	

#### مراجع

1. S. Angelova, *Complexation of IA and IIA group metal ions by N-phenylaza-15-crown-5 containing Schiff bases: A DFT study*, *Inorganica Chimica Acta*, **487**, 316-321 (2019).
2. M. Hernández Arganis, et al, *Synthesis and structural study of alkali metal complexes derived from 1-phenyl-tetrazole-thiolate and crown ethers*, *Inorganica Chimica Acta*, **475**, 83-89 (2018).
3. N. Islam, S.S. Chimni, *Binding and selectivity of phenazino-18-crown-6-ether with alkali, alkaline earth and toxic metal species: A DFT study*, *Journal of Molecular Structure*, **1130**, 781-790 (2017).
4. L. Lochman, et al, *The role of the size of aza-crown recognition moiety in azaphthalocyanine fluorescence sensors for alkali and alkaline earth metal cations*. *Dyes and pigments*, **121**, 178-187 (2015).
5. W. Hughes, et al, *Aza-crown ether-core substituted naphthalene diimide fluorescence "turn-on" probe for selective detection of Ca<sup>2+</sup>*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 854-860 (2017).

#### ۴. نتیجه‌گیری

محاسبات بهینه‌سازی بر روی کمپلکس‌های هترواترهای نیتروژن‌دار و فلزات واسطه منتخب (منگنز، آهن و کبالت) در سطح محاسباتی B3LYP/6-31+G\* انجام شد. پارامترهای ساختاری کمپلکس‌های حاصل گزارش شدند. بررسی داده‌های ترموشیمی نشان داد که تغییرات انرژی الکترونی، آنتالپی و انرژی آزاد گیبس واکنش تشکیل کمپلکس‌ها با افزایش تعداد اتم‌های نیتروژن کاهش می‌یابند. این موضوع باعث می‌گردد ساختاری که در آن تمام اتم‌های اکسیژن با اتم‌های نیتروژن جایگزین شده‌اند مناسب‌ترین ساختار برای تشکیل کمپلکس با فلزات مورد مطالعه باشند. هم‌چنین مقایسه بین نتایج به دست آمده برای هر سه فلز پیشنهاد می‌دهد لیگاند‌های پیشنهادی جدید برهم‌کنش قوی‌تری با یون کبالت ایجاد می‌کنند که این نتایج با مطالعه اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های تشکیل شده و هم‌چنین بررسی تئوری اتم‌ها در مولکول‌ها سازگاری خوبی دارد. نتایج حاصل از این پروژه نشان می‌دهد طراحی ساختارهای شیمیایی نوین بر پایه آزاکران‌ها می‌توانند در حوزه جداسازی برخی هسته‌های پرتوزامانند کبالت و منگنز از پسماندهای هسته‌ای مؤثر واقع شوند.

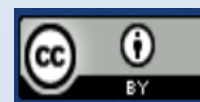




6. M. Arabieh, et al, *Complexation of Sm<sup>3+</sup> and pamidronate: A DFT study*, *Journal of Rare Earths*, **33**, 310-319 (2015).
7. P.R. Varadwaj, H.M. Marques, *The physical chemistry of [M (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](M= Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) complexes: computational studies of their structure, energetics and the topological properties of the electron density*, *Theoretical Chemistry Accounts*, **127**, 711-725 (2010).
8. N. Dehghani, et al, *Theoretical insight to the complexation of some transition metals with cryptand*, *Structural Chemistry*, **69**, 1-14 (2019).
9. M.W. Schmidt, et al, *Comput Chem*, 14:1347 (1993).
10. G. Zhurko, D. Zhurko, *ChemCraft Program Academic, Version 1.6*, (2011).
11. L. Skripnikov, *A computer program to analyse and visualize quantum chemical calculations*, *Chemissian v4. 36*, (2015).
12. F. Biegler-König, AIM2000, *University of Applied Science: Bielefeld, Germany*.
13. R.F.W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*, *Oxford University Press, Oxford 1*, (1990).

**COPYRIGHTS**

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



## استناد به این مقاله

مسعود عربیه، رحیم قدری، نصیبه دهقانی، بهرام قلمی چوبر (۱۳۹۹)، بررسی پایداری کمپلکس‌های آزاگران با برخی یون‌های فلزات واسطه، ۹۴-۳۶، ۴۴-۳۶

DOI: 10.24200/nst.2021.1165

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1165.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1165.html)

