



بررسی ساختار مولکولی و الکترونی برخی کمپلکس های جدید مس با لیگاندهای سه پایه ای-چهار دندانه آمینی به روش نظریه ی تابعی چگالی

محمد چهکندی*، رضا طیبی، محمدرضا میثمی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، سبزواری ۷۶۴۸۷-۹۶۱۷۹، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۸/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۱۰/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۱۲/۱۲

چکیده

کمپلکس های ضد سرطان جدید مس، دارای لیگاندهای سه پایه ی چهاردندانه آمینی با فرمول $[Cu(pmap)Cl]$ (1)، $[Cu(pmea)Cl]$ (2)، $[Cu(bpdmpz)Cl]$ (3)، $[Cu(bdmpzp)Cl]$ (4)، $[Cu(tdmpza)Cl]$ (5) با ویژگی ضد سرطانی برای انجام محاسبه های نظریه ی تابعی چگالی (DFT) در سطح محاسبه ای $B3LYP/LANL2DZ/6-311+G(d, p)$ انتخاب شد. فایل ساختار بلور سنجی شده (CIF) آن ها به ترتیب به شماره ی شناسایی CCDC (1) ۱۴۹۱۴۵۸، (2) ۱۴۹۱۴۷۱، (3) ۱۵۵۸۴۹۳، (4) ۱۵۵۸۴۹۵ و (5) ۱۵۵۸۴۹۶ نشان می دهد که سامانه بلوری ترکیب ها به ترتیب تری کلینیک، مونوکلینیک، مونوکلینیک، تری کلینیک و مونوکلینیک است. مقایسه ساختاری این کمپلکس ها می تواند به وسیله ی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی آن ها مانند انتقال های الکترونی در طیف سنجی مرئی-فرابنفش، جابه جایی شیمیایی فلز مس در رزونانس مغناطیسی هسته، انرژی کل و انرژی اوربیتال های طبیعی پیوندی انجام شود. در این پژوهش، ارتباط ساختاری این کمپلکس ها با قدرت الکترون دهندگی لیگاندها، مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: کمپلکس های مس، لیگاندهای سه پایه آمین دار، نظریه تابعی چگالی (DFT)، انتقال بار (CT).

۱. مقدمه

در چند دهه اخیر محاسبه های نظری مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. داده های محاسبه ای کمک فراوانی به درک دقیق تر یافته های تجربی می نمایند. در اندازه گیری های تجربی اغلب با خطاهایی مانند خطای انسانی و خطای دستگاهی روبه رو هستیم. نوع حلال به کاررفته، هزینه بر بودن، غلظت نمونه و.... موجب محدودیت هایی در کار تجربی هستند. به کمک داده های حاصل از

*عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

نشانی: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزواری، ایران

پست الکترونیک: E-mail: m.chahkandi@hsu.ac.ir

تلفن: ۰۵۱۴۴۰۱۳۳۴۲

محاسبه های نظری می توان به نتیجه های کاملتری در مورد طیف سنجی ترکیب ها دست یافت. مهمترین ویژگی های روش محاسبه ای تکرارپذیری، هزینه کم و در دسترس بودن است [۱-۳].

نقش مهم مس در موجودات زنده و افزایش پتانسیل درمانی کمپلکس های مس به عنوان دارویی ضدتومور می تواند پنجره ی جدیدی برای استفاده ی کمپلکس های مس به جای داروهای ضدسرطان بر پایه ی پلاتین باز کند [۴-۷]. به تازگی انواع زیادی از کمپلکس های مس با طیف گسترده ای از لیگاندهای چند دندانه نیتروژن دار و آمین های خطی و سه پایه برای طراحی داروهای ضدسرطان جدید مورد بررسی قرار گرفته اند. تاثیر تعدادی از کمپلکس های فلزی حاوی پیرازولیل و پیریدیل به ویژه کمپلکس های مس دار روی برخی سلول های سرطانی به اثبات رسیده است [۸-۱۱].

ما در این پژوهش ساختار تعدادی از کمپلکس های مس که دارای خاصیت ضدسرطان هستند را با استفاده از فایل های بلورسنجی شده (CIF) [۱۲-۱۴] شامل [Cu(pmea)Cl] (1)، [Cu(pmap)Cl] (2)، [Cu(bpdmpz)Cl] (3)، [Cu(bdmpzp)Cl] (4) و (5) [Cu(tdmpza)Cl] از لحاظ ساختار مولکولی و الکترونی مورد بررسی قرار داده ایم. لیگاندهای سه پایه و چهاردندانه ای این کمپلکس ها عبارتند از:

Pmea = Bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamine

Pmap = Bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamine

Bpdmpz = bis(((2-pyridylmethyl)-di(3,5-dimethyl-1H-pyrazolyl)methyl)]amine

Bdmpzp = bis((di(3,5-dimethyl-1H-pyrazolyl)methyl)-(2-pyridylmethyl)]amine

tdmpza = tris[di(3,5-dimethyl-1H-pyrazolyl)methyl)]amine

محاسبه های نظری به عنوان مکمل داده های تجربی برای درک بهتر ساختارها و ویژگی های کمپلکس های سنتز شده بوده و برای طراحی مطلوب آن ها به کار می روند. نظریه تابعی چگالی (DFT) روش محاسبه ای قابل اطمینان است که قادر است راه هایی برای تعیین پایداری بالاتر ساختارهای بهینه شده و انرژی پایداری و فرکانس های ارتعاشی باشد [۱۵]. در این پژوهش، پس از بهینه سازی کمپلکس ها، طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، NMR، NBO و آنالیز اوربیتال های مرزی به کمک محاسبه های DFT انجام شده است.

۲. روش های محاسباتی

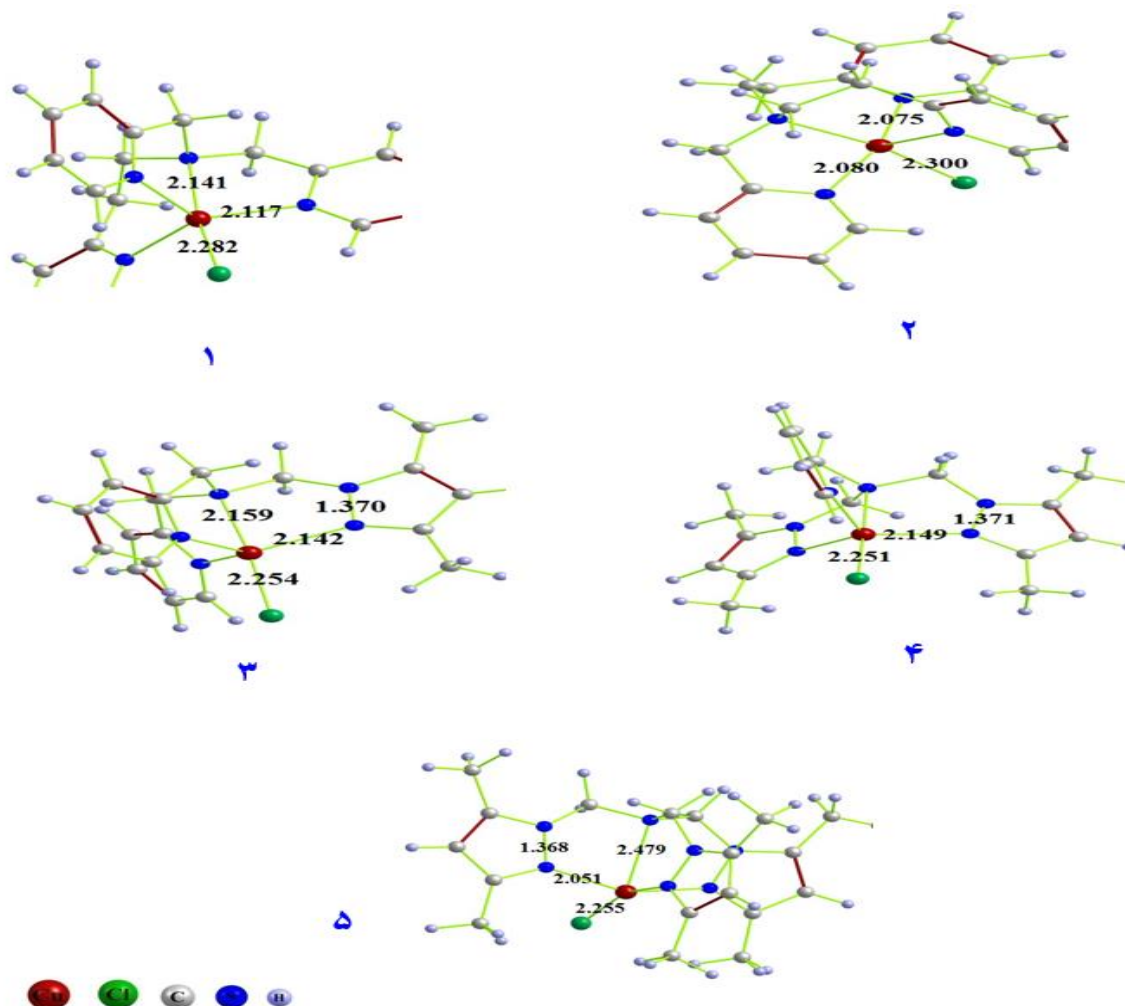
برای شروع بهینه سازی ساختار به روش DFT، اتم های غیر هیدروژنی در ساختار بلوری بدست آمده از فایل CIF ترکیب های ۱-۵ ثابت و موقعیت اتم ها با استفاده از تابع B3LYP [۱۶] و سری پایه LANL2DZ برای اتم مس و 6-311+ G (d, p) برای اتم های دیگر بهینه شد. طیف های UV-Vis به کمک محاسبه های وابسته به زمان (TD) و اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO) در سطح B3LYP انجام گردید. محاسبه ها به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۷] انجام شد و داده های UV-Vis به کمک نرم افزار کم سین ۴/۰۱ رسم شد. در ادامه محاسبه های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مس-۶۳ (^{۶۳}Cu-NMR) و محاسبه های انرژی و ارتعاش های مولکولی در سطح نظری ذکر شده انجام گردید.

۳. بررسی نتایج

۳-۱. بررسی ساختار مولکولی ترکیب های ۱-۵

۳-۱-۱. ساختارهای بهینه شده

کمپلکس های ۱-۵ با هسته مرکزی فلز مس و لیگاندهای سه پایه ی چهاردندانه، دارای ویژگی ضد سرطان هستند [۱۸-۲۰]. ساختارهای بهینه شده این ترکیب ها در شکل ۱ مشاهده می شود. عدد کوئوردیناسیون فلز مرکزی در این ترکیب ها پنج است و سامانه بلوری و گروه فضایی آن ها به ترتیب تری کلینیک، مونوکلینیک، مونوکلینیک، تری کلینیک و مونوکلینیک و $P2_1/c$ ، $P1$ ، $C2/c$ و $P2_1/c$ است. عدد اکسایش فلز مس برابر ۲+ بوده و لیگاندهای سه پایه ی آمین دار در این ترکیب ها به صورت چهار دندانه با اتم های دهنده ی نیتروژنی به فلز مرکزی متصل شده است. مقایسه برخی پیوندها و زاویه های پیوندی این ترکیب ها در دو حالت نظری و تجربی در جدول ۱ قابل مشاهده است. طبق داده های حاصل از محاسبه های بهینه سازی طول پیوندهای و زاویه های ذکر شده در ساختار نظری و تجربی همخوانی خوبی دارد (به عنوان مثال طول پیوندهای $Cu-Cl$ و $Cu-N$ و نیز زاویه های پیوندی $Cl-Cu-N$ در دو حالت نظری و تجربی آمده در جدول ۱ با هم مقایسه شود). طول پیوند $Cu-Cl$ در ترکیب ۵، در دو حالت محاسبه ای و تجربی به ترتیب برابر ۲/۲۵۵ و ۲/۲۴۱ آنگستروم است.



شکل ۱. ساختارهای بهینه سازی شده در سطح B3LYP/6-311+G (d,p)/LANL2DZ ترکیب های ۱-۵.

جدول ۱. طول پیوندها (Å) و زاویه های پیوندی (°) در ترکیب های ۱-۵ در دو حالت تجربی (Exp) و محاسبه ای (Cal).

1		2		3				
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.			
Cu ₁ -Cl ₁	2.268	2.282	Cu ₁ -Cl ₁	2.290	2.300	Cu ₁ -Cl ₁	2.218	2.254
Cu ₁ -N ₁	2.000	2.112	Cu ₁ -N ₁	2.008	2.080	Cu ₁ -N ₁	2.098	2.131
Cu ₁ -N ₂	2.053	2.141	Cu ₁ -N ₂	2.074	2.188	Cu ₁ -N ₂	2.062	2.157
Cu ₁ -N ₃	1.991	2.149	Cu ₁ -N ₃	2.007	2.075	Cu ₁ -N ₃	2.852	2.919
Cu ₁ -N ₄	2.284	2.217	Cu ₁ -N ₄	2.198	2.295	Cu ₁ -N ₄	2.079	2.142
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₁	96.38	95.26	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₁	91.35	92.51	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₁	98.72	97.79
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₂	168.04	168.40	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₂	159.77	165.45	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₂	187.87	175.36
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₃	94.27	96.26	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₃	90.69	91.12	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₃	126.18	131.155
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₄	95.93	97.35	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₄	101.12	99.53	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₄	99.34	105.277
N ₁ -Cu ₁ -N ₂	82.65	79.90	N ₁ -Cu ₁ -N ₂	81.06	80.105	N ₁ -Cu ₁ -N ₂	81.12	79.38
N ₂ -Cu ₁ -N ₃	82.51	79.86	N ₂ -Cu ₁ -N ₃	92.92	92.20	N ₂ -Cu ₁ -N ₃	54.92	53.38
N ₃ -Cu ₁ -N ₄	93.22	106.80	N ₃ -Cu ₁ -N ₄	97.91	98.74	N ₃ -Cu ₁ -N ₄	26.84	26.08
						N ₄ -Cu ₁ -N ₅	125.85	115.85

4		5			
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.		
Cu ₁ -Cl ₁	2.237	2.251	Cu ₁ -Cl ₁	2.241	2.255
Cu ₁ -N ₁	1.999	2.138	Cu ₁ -N ₁	1.972	2.057
Cu ₁ -N ₂	2.122	2.190	Cu ₁ -N ₂	2.820	2.921
Cu ₁ -N ₃	2.948	2.930	Cu ₁ -N ₃	2.270	2.279
Cu ₁ -N ₄	2.373	2.141	Cu ₁ -N ₄	2.935	2.976
Cu ₁ -N ₅	2.803	2.936	Cu ₁ -N ₅	2.088	2.088
Cu ₁ -N ₆	1.989	2.149	Cu ₁ -N ₆	2.881	2.914
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₁	95.94	96.617	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₁	93.88	94.44
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₂	175.18	174.973	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₃	152.65	127.161
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₃	130.73	130.270	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₄	154.25	175.265
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₄	104.79	104.582	Cl ₁ -Cu ₁ -N ₆	117.44	104.811
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₅	126.13	128.278	N ₁ -Cu ₁ -N ₃	79.03	77.06
Cl ₁ -Cu ₁ -N ₆	99.68	103.077	N ₂ -Cu ₁ -N ₃	54.09	52.08
N ₁ -Cu ₁ -N ₂	82.48	78.438	N ₃ -Cu ₁ -N ₅	78.08	75.26
N ₂ -Cu ₁ -N ₃	27.40	25.890	N ₅ -Cu ₁ -N ₇	95.51	93.12
N ₃ -Cu ₁ -N ₄	97.86	106.969			

۳-۱-۲. طیف سنجی زیر قرمز (IR)

محاسبه ی فرکانس های ارتعاشی برای به دست آوردن انرژی چاه پتانسیل ساختارها در همان سطح محاسبه ای برای بهینه سازی، اجرا شد. در جدول (۲) تعدادی از فرکانس های کششی محاسبه ای و تجربی برای ترکیب های ۱-۵ آورده شده است. بین داده های محاسبه ای و تجربی شباهت های زیادی در بسیاری از موارد وجود دارد. به عنوان مثال فرکانس کششی C=C در ترکیب ۳ در حالت

محاسبه ای و تجربی به ترتیب برابر ۱۶۱۲/۰۶ و ۱۶۱۲ بر سانتیمتر است. فرکانس های مشاهده شده، همگی مثبت بوده که نشانگر عدم تشکیل پیوند هیدروژنی قوی بین مولکولی در این ترکیب ها است. کمترین مقدار فرکانس کششی پیوند Cu-Cl مربوط به ترکیب ۲ است، که طبق داده های طول پیوند از محاسبه بهینه سازی، طول این پیوند در ترکیب ۲ بین این ترکیب ها بیشترین مقدار (۲/۳۰ آنگستروم) و بنابراین ضعیفترین پیوند است. در ترکیب های ۱ و ۲ فقط حلقه های پیریدینی وجود دارد، به همین جهت فرکانس ارتعاشی پیوند N-N در آن ها وجود ندارد. ترکیب های ۳، ۴ و ۵ دارای حلقه های پیریدینی و پیرازولی هستند. فرکانس ارتعاشی کششی فلز مرکزی با نیتروژن مرکزی در ترکیب ۵ دارای کمترین مقدار (۱۶۷ بر سانتیمتر) است. بنابراین، با توجه به طول پیوند اتم مرکزی با نیتروژن مرکزی که دارای بیشترین مقدار (جدول ۶) است، همخوانی دارد.

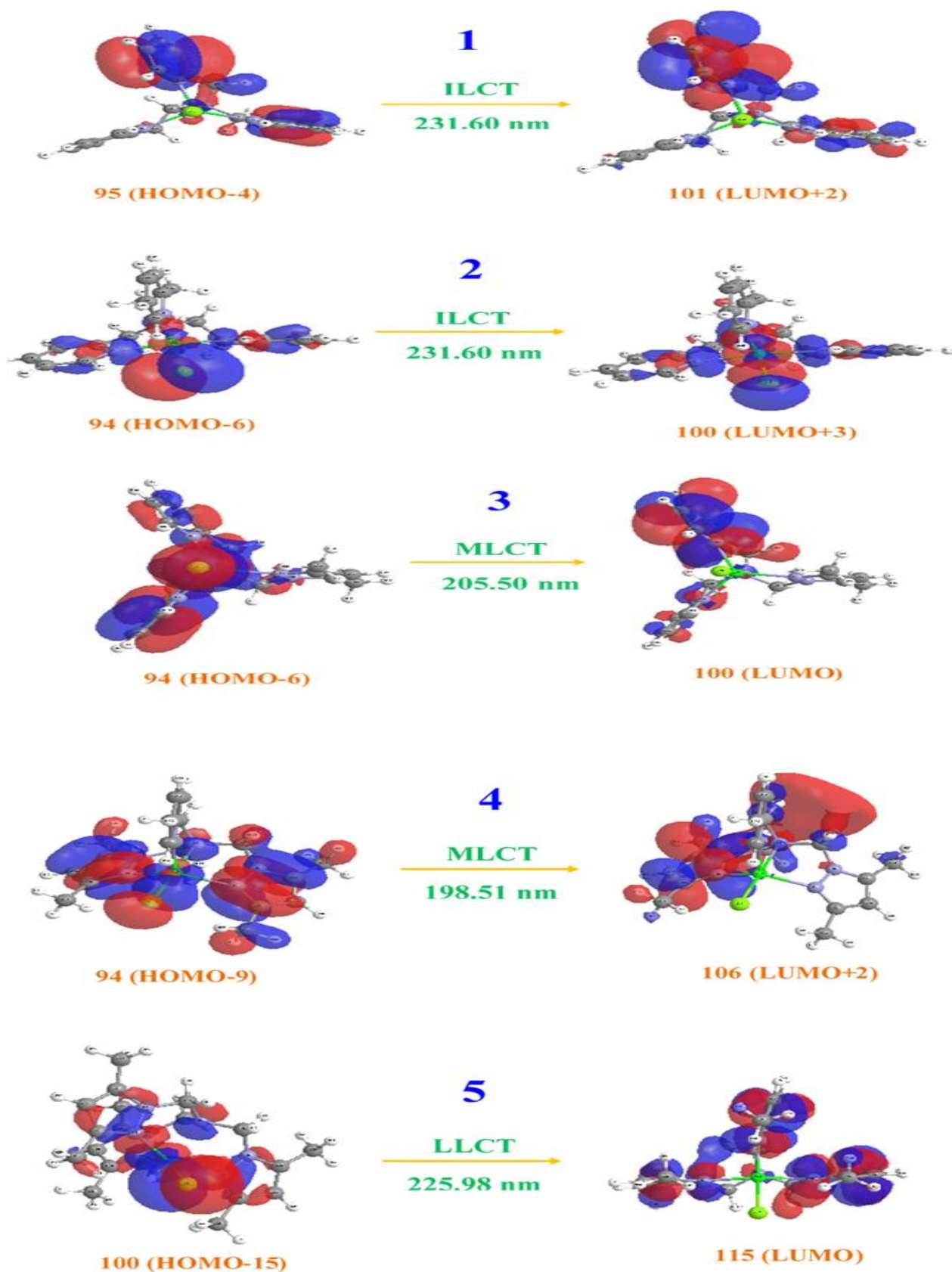
جدول ۲. برخی فرکانس های کششی ترکیب های ۱-۵ به صورت محاسبه ای و تجربی (cm^{-1}).

کمپلکس	VCu-Cl		VCu-N		VC=C		VC=N		VN-N	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
۱	--	314.7	--	185.33	--	1614.81	--	1612.82	--	--
۲	--	303.62	--	196.51	--	1644.11	--	1612.39	--	--
۳	--	332.96	--	183.19	1613	1612.28	1294	1296.04	--	1310
۴	--	328.96	--	172.60	1612	1612.06	1557	1519.20	--	1307.13
۵	--	342.52	--	167.29	1558	1597.66	1464	1517.6	--	1279.29

۲-۳. بررسی ساختار الکترونی ترکیب های ۱-۵

۱-۲-۳. اوربیتال های مرزی درگیر در انتقال الکترونی

ساختارهای بهینه شده ی ۱-۵ به ترتیب دارای ۹۹، ۱۰۵، ۱۰۰، ۱۰۳ و ۱۱۵ اوربیتال مولکولی اشغال شده با چندگانگی الکترونی جفت شده یا دوتایی هستند. اوربیتال های مولکولی مرزی (FMOs) می توانند برای توضیح محاسبه های طیف سنجی مرئی-فرابنفش و انتقال های الکترونی (ET) مفید باشند. شاخص ترین انتقال های الکترونی ترکیب های ۱-۵ به همراه طول موج و نوع انتقال مربوطه در شکل ۲ آمده است. کاهش شکاف انرژی بین پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) موجب افزایش طول موج انتقال های الکترونی می شود.



شکل ۲. اوربیتال های مولکولی درگیر در انتقال های الکترونی ترکیب های ۱-۵.

برخی از طول موج انتقال های مهم، قدرت ارتعاش و تفاوت انرژی بین HOMO و LUMO و اوربیتال های مولکولی پایه و برانگیخته و نوع انتقال الکترونی در ترکیب های بهینه شده ی ۱-۵ در سطح محاسبه ای B3LYP/LANL2DZ/6-311+ G(d, p) در جدول ۳ نشان داده است.

جدول ۳. داده های الکترونی و ویژگی های انرژی مولکولی برای ترکیب های ۱-۵.

کمپلکس	طول موج (nm)	انرژی انتقال (ev)	قدرت ارتعاش	اوربیتال مولکولی پایه	اوربیتال مولکولی برانگیخته
۱	231.600	5.353	0.108	95a	101a
	291.037	4.260	0.047	85b	99b
	374.204	3.313	0.055	91b	99b
	385.058	3.219	0.036	93b	99b
۲	287.842	4.307	0.116	92b	103b
	365.899	3.388	0.057	96b	103b
	232.364	5.336	0.05	100a	106a
	229.343	5.406	0.046	100b	107b
3	205.504	6.033	0.053	95a	103a
	231.445	5.337	0.053	95b	102b
	288.847	4.292	0.033	87b	100b
	384.855	3.222	0.07	94b	100b
4	198.512	6.246	0.107	94a	106a
	208.367	5.950	0.055	103a	109a
	289.16	4.289	0.021	92b	105b
	377.623	3.283	0.085	97b	105b
5	185.473	6.680	0.092	107b	118b
	197.640	6.260	0.057	111a	118a
	225.978	5.486	0.106	100b	115b
	307.121	4.037	0.790	105b	115b

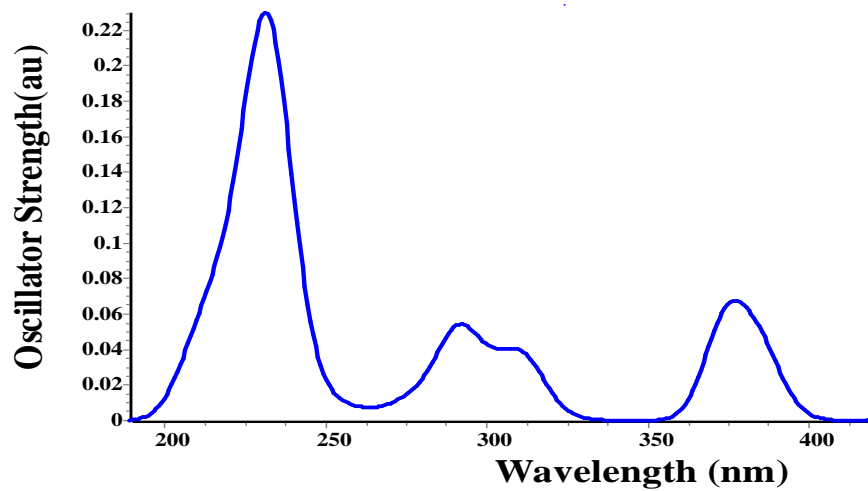
۳-۲-۲. طیف سنجی الکترونی مرئی - فرا بنفش (UV-Vis)

طیف سنجی الکترونی محاسبه شده کمپلکس های ۱-۵ به روش TD-DFT در سطح محاسبه ای ذکر شده به ترتیب ۳ پیک اصلی در ۲۳۱/۶۰۰، ۲۹۱/۰۳۷ و ۳۷۴/۲۰۴ نانومتر، ۴ پیک اصلی در ۲۲۹/۳۴۳، ۲۳۲/۳۶۴، ۲۸۷/۸۴۲ و ۳۶۵/۸۹۹ نانومتر، ۵ پیک اصلی در ۲۰۵/۵۰۴، ۲۰۸/۹۵۷، ۲۳۱/۴۴۵ و ۲۸۸/۸۴۷ نانومتر، ۴ پیک اصلی در ۱۹۸/۵۱۲، ۲۰۸/۳۶۷، ۲۸۹/۰۱۶ و ۳۷۷/۶۲۳ نانومتر و ۴ پیک اصلی در ۱۸۵/۴۷۳، ۱۹۷/۶۳۶، ۲۲۵/۹۷۸ و ۳۰۷/۱۲۱ نانومتر را نشان می دهد (شکل ۳). در ساختار ۱ قوی ترین پیک مشاهده شده، شامل انتقال های الکترونی با طول موج ۲۳۱/۶۰۰ نانومتر از اوربیتال (HOMO-4) 95 به (LUMO+2) 101 و از اوربیتال (HOMO-3) 96 به 102 (LUMO+3) است. با توجه به این که اوربیتال های مولکولی در این حالت روی لیگاند pmea قرار داشته و انتقال از نوع π به π^* است، بنابراین این انتقال بار درون لیگاند pmea (ILCT) است. قوی ترین پیک مشاهده شده در ترکیب ۲، با طول موج ۲۸۷/۸۴۲ نانومتر مربوط به انتقال های الکترونی از اوربیتال مولکولی (HOMO-11) 92 به اوربیتال (LUMO+1) 103 و اوربیتال (HOMO-15) 88

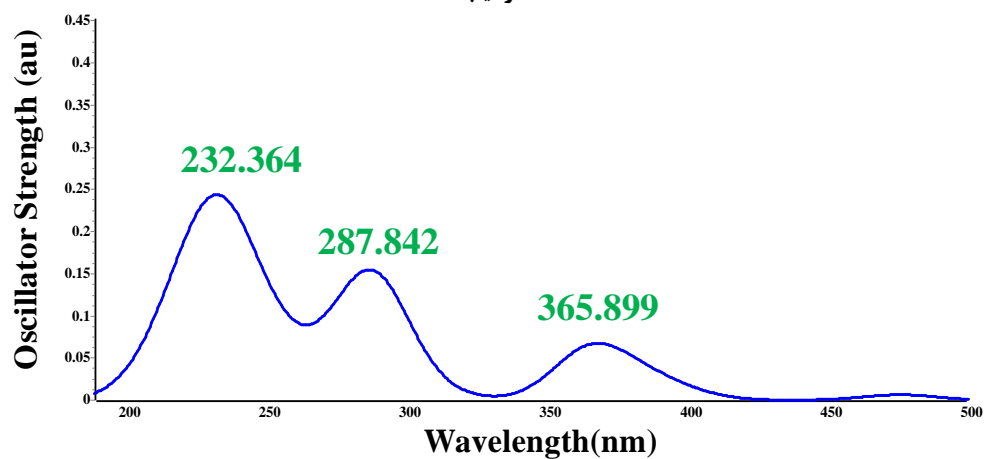
به اوربیتال (LUMO+1) 103 است. در این حالت اوربیتال های مولکولی روی لیگاندهای pmap و کلرید، قرار دارند و انتقال از نوع $n(d)$ به π^* بوده، بنابراین انتقال بار از فلز مرکزی به لیگاند (MLCT) است. در ترکیب ۳، قوی ترین پیک مشاهده شده، شامل انتقال های الکترونی از (HOMO-6) 94 به اوربیتال (LUMO) 100 با طول موج ۳۸۴/۸۵۵ است. در این حالت اوربیتال های مولکولی روی فلز مرکزی و لیگاند کلرید قرار داشته و انتقال از نوع π به $n(d)$ بوده، بنابراین انتقال بار از لیگاند به فلز مرکزی (LMCT) است. در ترکیب ۴ قوی ترین پیک مشاهده شده، مربوط به انتقال الکترونی از اوربیتال (HOMO-11) 94 به اوربیتال (LUMO +1) 106 با طول موج ۱۹۸/۵۱۲ نانومتر است. در این حالت اوربیتال های مولکولی روی لیگاند bdmpzp قرار دارد، بنابراین انتقال از نوع n به π^* بوده و انتقال بار از فلز به لیگاند (MLCT) است. در ترکیب ۵ قویترین پیک مشاهده شده، مربوط به انتقال الکترونی از اوربیتال 100 (HOMO-15) به اوربیتال (LUMO) 115 با طول موج ۲۲۵/۹۷۸ نانومتر است. در این حالت اوربیتال های مولکولی روی لیگاند tdmpza قرار دارد، بنابراین انتقال از نوع n به π^* بوده و انتقال بار از فلز به لیگاند (MLCT) است (شکل های ۲ و ۳ را ببینید). برخی انتقال های الکترونی در ساختارهای ۱-۵ همراه با ضریب های انتقال و اوربیتال های پایه و برانگیخته در جدول ۴ قابل مشاهده است.

جدول ۴. انتقال های الکترونی به همراه ضریب های انتقال در ساختارهای ۱-۵.

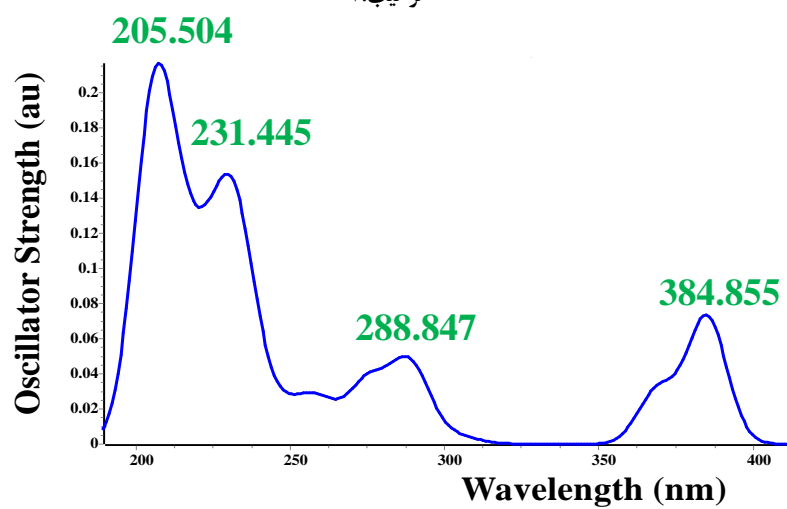
ماهیت انتقال	ضریب انتقال حالت برانگیخته	ضریب انتقال حالت پایه	حالت برانگیخته	حالت پایه	طول موج	کمپلکس
ILCT	25.61%s-74.36%p-0.01%d	0.01%S - 99.97%P - 0.01%d	101a	95a	231.600	1
LLCT	0% s-99.96% p-0.04% d	0.19% s - 99.79% p - 0.01% d	102a	96a	231.600	
LMCT	17.13% s - 82.86% p - 0% d	100% s	99b	85b	291.037	
LMCT	17.13% s - 82.86% p - 0% d	75.15% s - 6.99% p - 7.85% d	99b	91b	374.204	
LMCT	9.11% s-90.78% p-0.11% d	96.21% s - 2.11% p - 1.68% d	103b	96b	365.899	2
MLCT	9.11% s-90.78% p-0.11% d	0.01% s-0.02% p-99.97% d	103b	92b	287.842	
LLCT	9.11% s-90.78% p-0.11% d	100% s	103b	88b	287.842	
LLCT	25.12% s- 74.87% p -0.01% d	2.07% s - 97.92% p -0.01% d	106a	100a	232.364	
LMCT	7.84% s-92.02% p-0.14% d	0.20% s-99.23% p-0.57% d	100b	94b	384.855	3
ILCT	36.26% s - 63.72% p -0.02% d	0.06% s - 99.94% p - 0.51% d	103a	95a	205.504	
MLCT	24.98% s - 75% p -0.02% d	0.06% s-99.44% p- 0.51% d	102b	95b	231.445	
MLCT	14.87% s-82.12% p-0.01% d	0% s- 0.27% p-99.73% d	106a	94a	198.512	4
LMCT	1.14% s-98.86% p-0.01% d	7.28% s-88.14% p-4.58% d	105b	97b	377.623	
ILCT	67.05% s-0.82% p-32.13% d	25.08% s-74.90% p-0.02% d	109a	103a	208.367	
LLCT	0.51% s-0.83% p-91.17% d	35.87% s-64.11% p-0.02% d	118a	111a	197.636	5
MLCT	0.02% s-99.92% p-0.05% d	0.01% s-0.02% p-99.97% d	115b	100b	225.978	
LMCT	0.02% s-99.92% p-0.05% d	0.32% s-0.05% p-99.63% d	115b	105b	307.121	



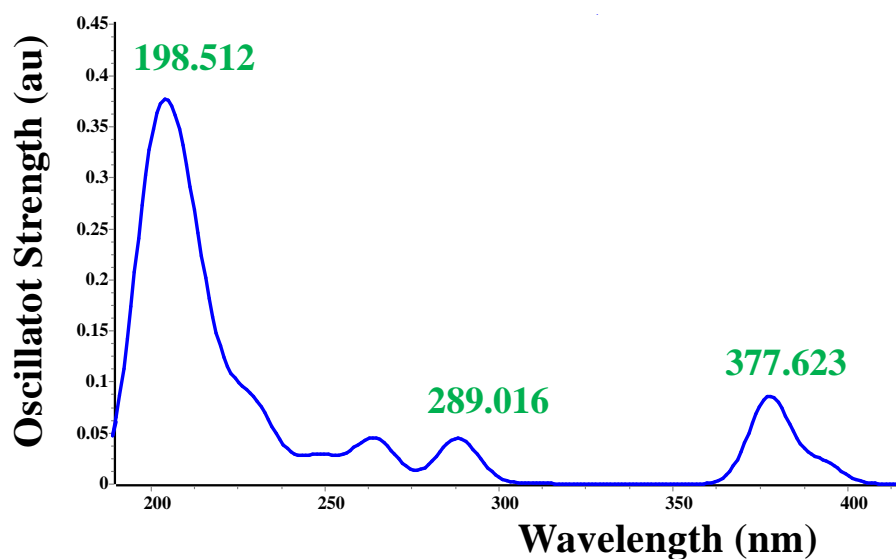
توکیب ۱.



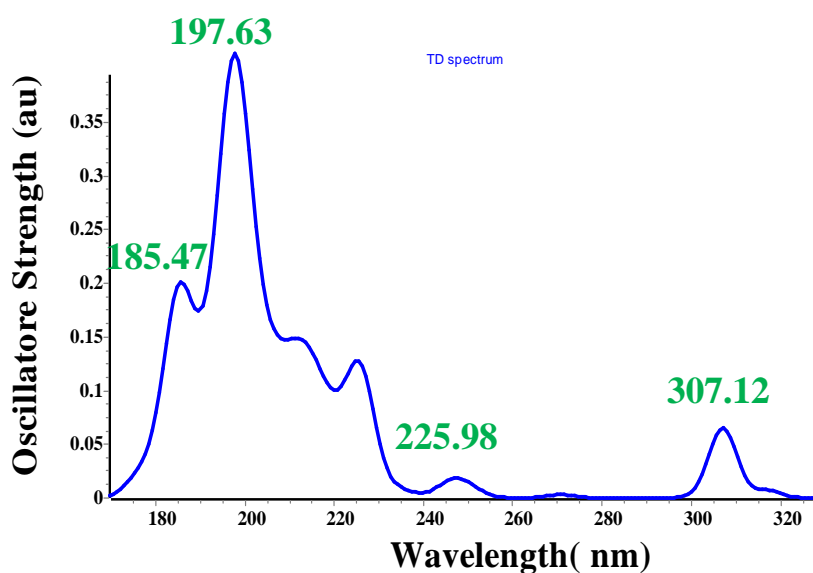
توکیب ۲.



توکیب ۳.



توکیب. ۴



توکیب. ۵

شکل ۳. نمودار طیف سنجی مرئی-فرابنفش ترکیب های ۱ تا ۵.

۳-۳. طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته مس-۶۳

محاسبه ی جابه جایی شیمیایی رزونانس مغناطیسی هسته ی مس-۶۳ برای کمپلکس های ۱-۵ در فاز گاز انجام گرفت. مقدارهای به دست آمده با توجه به مقدار محاسبه شده ی پوشش مغناطیسی ترکیب مرجع $\text{Cu}(\text{CNMe})_4$ که برابر 4957 ppm- است، تصحیح گردید. جدول (۵) مقدارهای جابه جایی شیمیایی مس در ترکیب های ۱-۵ و مقدارهای تصحیح شده را نشان می دهد. مطابق داده های جدول ۶ با افزایش جابه جایی شیمیایی اتم مرکزی، طول موج LMCT کاهش یافته است، به عنوان نمونه در ترکیب

۲ مقدار جابه جایی شیمیایی اتم مرکزی برابر $927/79$ ppm- است و طول موج LMCT برابر $365/899$ nm که نشان می دهد با افزایش جابه جایی شیمیایی اتم مرکزی انتقال بار از لیگاند به اتم مرکزی دشوارتر شده است.

جدول ۵. مقدارهای جابه جایی شیمیایی مس-۶۳ در ترکیب های ۱-۵ و مقدارهای تصحیح شده ی آن هاب بر حسب ppm.

کمپلکس	جابه جایی شیمیایی مس-۶۳	جابه جایی شیمیایی تصحیح شده مس-۶۳
1	- 4272.14	- 684.86
2	- 4029.21	- 927.79
3	- 4392.66	- 546.34
4	- 4578.54	- 378.54
5	- 4141.53	- 815.47

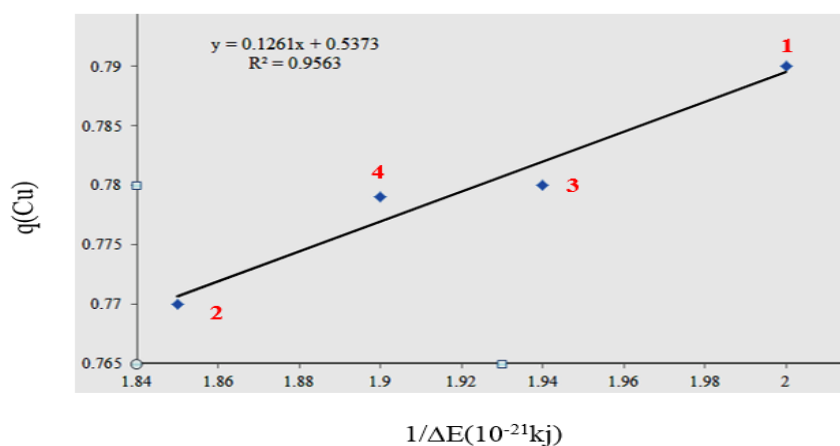
برخی برسنج های ساختاری ترکیب های ۱-۵ مانند جابه جایی تصحیح شده اتم های مس، فرکانس ارتعاشی کششی مس با اتم کلر، طول پیوند مس با کلر، طول پیوند مس با نیتروژن مرکزی، مقدار بار الکترونی اتم مس، طول موج LMCT و مقدار $1/\Delta E$ در جدول ۶ آمده است.

جدول ۶. برخی برسنج های ساختاری ترکیب های ۱-۵، جابه جایی شیمیایی مس-۶۳، بار الکترونی مس، طول موج LMCT.

کمپلکس	$\delta^{63}\text{Cu}$ (ppm)	$\nu_{\text{Cu-Cl}}$ (cm^{-1})	Cu-Cl (\AA)	Cu-N* (\AA)	q(Cu)	q(Cl)	LMCT (nm)	$1/\Delta E$ (10^{-21}Kj)
1	- 684.86	314.71	2.282	2.141	0.795	- 0.501	374.204	2.00
2	- 927.79	303.62	2.300	2.188	0.779	- 0.512	365.899	1.85
3	- 546.34	332.96	2.254	2.158	0.781	- 0.479	384.855	1.94
4	- 378.54	328.96	2.251	2.190	0.762	- 0.470	377.623	1.90
5	- 815.47	342.52	2.255	2.478	0.766	- 0.470	307.121	1.70

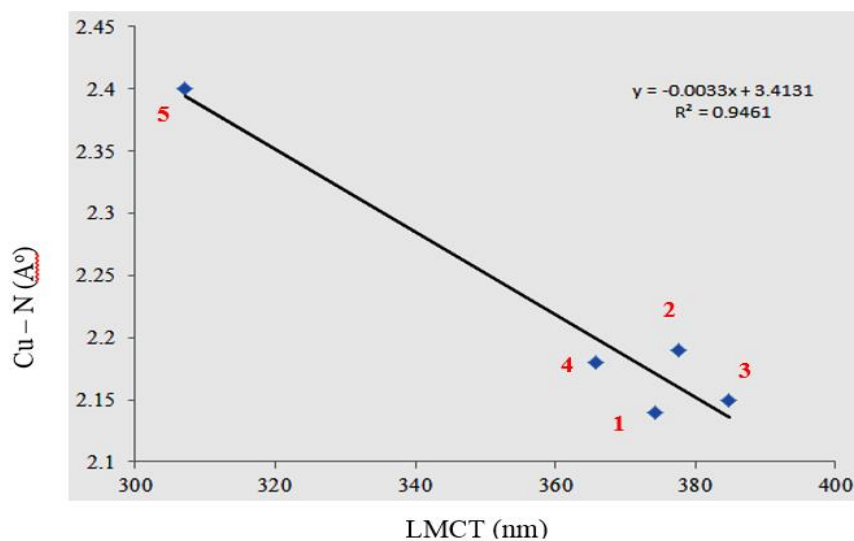
* نیتروژن مرکزی

مطابق شکل ۴، بین مقدار بار مثبت اتم مس و معکوس انرژی LMCT ($1/\Delta E$) در چهار کمپلکس ۱-۴ رابطه مستقیم وجود دارد، یعنی با افزایش بار مثبت اتم مس، مقدار انرژی LMCT کاهش می یابد، به عبارتی طول موج LMCT افزایش می یابد.

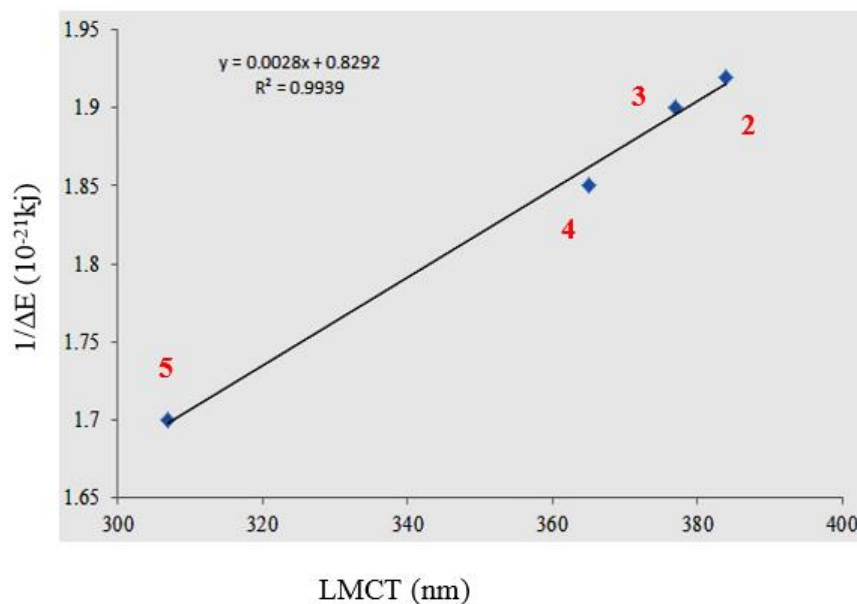


شکل ۴. ارتباط بین $1/\Delta E$ و $q(\text{Cu})$ برای ترکیب های ۱-۴.

در شکل ۵ رابطه بین فاصله بین اتم مرکزی و نیتروژن مرکزی لیگاندها با طول موج LMCT، در کمپلکس های ۱-۵ نشان داده شده است. مطابق نمودار با افزایش فاصله اتم مرکزی با نیتروژن مرکزی لیگاند، طول موج LMCT کاهش می یابد. بنابراین انتقال الکترونی مشکل تر می شود.



شکل ۵. رابطه بین فاصله بین اتم مرکزی و نیتروژن مرکزی لیگاندها با طول موج LMCT، در کمپلکس های ۱-۵.



شکل ۶. ارتباط بین طول موج LMCT با $1/\Delta E$ در ترکیب های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵.

ارتباط بین طول موج LMCT با $1/\Delta E$ یا معکوس انرژی لازم جهت LMCT در شکل ۶، نشان داده شده است. با افزایش LMCT مقدار $1/\Delta E$ افزایش می یابد. به عبارتی میزان انرژی جهت انتقال بار از لیگاند به فلز کاهش می یابد.

۴. نتيجه گيرى

در اين پژوهش نظرى، محاسبه هاى بهينه سازى، طيف سنجى مرئى-فرابنفش، اوربیتال هاى طبيعى پيوندى (NBO) و رزونانس مغناطيس هسته براى اتم مس، در سطح نظرى B3LYP و سرى پايه LNL2DZ براى اتم مس و $6-311+G(d,p)$ براى ديگر اتم ها انجام شد. فرکانس هاى ارتعاشى حاصل از محاسبه ها نشانگر عدم تشكيل پيوندهاى هيدروژنى قوى درون مولكولى است. تركيب ۲ داراى بيشترين تراكم الكترونى است، بنابراين مرتبه پيوند در اين تركيب از ديگر تركيب ها بيشتر است. محاسبه هاى طيف سنجى الكترونى نشان مى دهد كه شاخص ترين انتقال هاى الكترونى در اين تركيب ها به ترتيب انتقال الكترون درون ليگاندها (ILCT) به صورت $\pi \rightarrow \pi^*$ ، انتقال الكترون از فلز مركزى به ليگاندها (MLCT) به صورت $n(d) \rightarrow \pi^*$ ، انتقال الكترون از ليگاندها به فلز مركزى (LMCT)، به صورت $\pi \rightarrow n(d)$ ، انتقال الكترون از فلز مركزى به ليگاندها (MLCT) به صورت $n(d) \rightarrow \pi^*$ و انتقال الكترون از فلز مركزى به ليگاندها (MLCT) به صورت $n(d) \rightarrow \pi^*$ به ترتيب براى كمپلكس هاى ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ است. با توجه به داده هاى محاسبه اى بدست آمده، پيشنهاده مى شود تركيب ۲ بدليل تراكم بار منفى بيشتر روى اتم كلر نسبت به ديگر كمپلكس هاى مطالعه شده، پيوند هيدروژنى موثرتر با هيدروژن هاى بازهاى نوكلئوتيد در DNA داشته باشد. ضمن اينكه بار مثبت اتم مس در تركيب ۱، نسبت به تركيب هاى ديگر بيشتر است. بنابراين در واكنش هاى شيميايى مى تواند به عنوان يك الكترون دوست قوى تر عمل كند. به عنوان مثال در برهم كنش با گروه هاى فسفات DNA از تركيب هاى ديگر قوى تر عمل كرده و پيوند الكترواستاتيكي قوى ترى برقرار مى كند.

۵. مراجع

- [1] A.K. Brisdon, *Inorganic Spectroscopic Methods*. Oxford: Oxford UP, (1998).
- [2] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow, England: Pearson Prentice Hal (2008).
- [3] Al-Harbi, L.M., El-Mossalamy, E.H., Obaid, A.Y. and Al-Jedaani, A.H., 2014. Computational studies of molecular charge transfer complexes of heterocyclic 4-methylepyridine-2-azomethine-p-benzene derivatives with picric acid and m-dinitrobenzene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, pp.25-31.
- [4] Wang, T.H., Wang, I.T., Lin, S.H., Huang, L.Y. and Chen, S.K., 2014. Structures, frontier molecular orbitals and UV-vis spectra of RuX (PPh3)(NHCPH2) L (X= Tp and Cp*; L= Cl and N3): A DFT study. *Journal of Organometallic Chemistry*, 757, pp.36-41.
- [5] Wang, T.H., Wang, I.T., Huang, W.L. and Huang, L.Y., 2014. A DFT study on structures, frontier molecular orbitals and UV-vis spectra of RuX (PPh3)(NHCPh2) L (X= Tp and Cp; L= Cl and N3). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, pp.650-656.
- [6] Kovács, A., 2007. Theoretical study of the strong intramolecular hydrogen bond and metal-ligand interactions in group 10 (Ni, Pd, Pt) bis (dimethylglyoximate) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(24), pp.5383-5389.
- [7] Krámos, B. and Kovács, A., 2008. Metal-ligand interactions in Fe (II)-dioxime complexes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 867(1-3), pp.1-4.
- [8] Oakley, S.H., Soria, D.B., Coles, M.P. and Hitchcock, P.B., 2006. Intramolecular hydrogen bonding in complexes containing bicyclic guanidine ligands. *Polyhedron*, 25(5), pp.1247-1255.

- [9] Dettlaff, A., Sawczak, M., Klugmann-Radziemska, E., Czyłkowski, D., Miotk, R. and Wilamowska-Zawłocka, M., 2017. High-performance method of carbon nanotubes modification by microwave plasma for thin composite films preparation. *Rsc Advances*, 7(51), pp.31940-31949.
- [10] Osunlaja, A.A., Ndahi, N.P. and Ameh, J.A., 2009. Synthesis, physico-chemical and antimicrobial properties of Co (II), Ni (II) and Cu (II) mixed-ligand complexes of dimethylglyoxime-Part I. *African Journal of Biotechnology*, 8(1).
- [11] Corey, E.J. and Grogan, M.J., 1999. Enantioselective synthesis of α -amino nitriles from N-benzhydryl imines and HCN with a chiral bicyclic guanidine as catalyst. *Organic Letters*, 1(1), pp.157-160.
- [12] Enders, D. and Shilvock, J.P., 2000. Some recent applications of α -amino nitrile chemistry. *Chemical Society Reviews*, 29(5), pp.359-373.
- [13] Angyal, S.J. and Warburton, W.K., 1951. 549. The basic strengths of methylated guanidines. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp.2492-2494.
- [14] Bienemann, O., Hoffmann, A. and Herres-Pawlis, S., 2011. (Guanidine) copper complexes: structural variety and application in bioinorganic chemistry and catalysis. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 31(1), pp.83-108.
- [15] Chahkandi, M., Khoshbakht, B.M. and Mirzaei, M., 2016. A theoretical study of intramolecular H-bonding and metal-ligand interactions in some complexes with bicyclic guanidine ligands. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1095, pp.36-43.
- [16] Siegbahn, P.E. and Blomberg, M.R., 2000. Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemical methods. *Chemical Reviews*, 100(2), pp.421-438.
- [17] Gómez-Pastora, J., Bringas, E. and Ortiz, I., 2014. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, pp.187-204.
- [18] Bakalarski, G., Grochowski, P., Kwiatkowski, J.S., Lesyng, B. and Leszczyński, J., 1996. Molecular and electrostatic properties of the N-methylated nucleic acid bases by density functional theory. *Chemical physics*, 204(2-3), pp.301-311.
- [19] Becke, A.D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7), pp.5648-5652.
- [20] Becke, A.D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), p.3098.

The electronic and molecular structures of some new Cu(II) complexes with tripodal amine ligands: DFT studies

Mohammad Chahkandi^{*1}, Reza Tayyebi, Mohammad Reza Meisami

Department of Chemistry, Faculty of basic science, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

Submitted: 01 November 2018, Revised: 12 January 2019, Accepted: 03 March 2019

Abstract

The new anticancer complexes with tripodal ligands formulated [Cu(pmea)Cl] (1), [Cu(pmap)Cl] (2), [Cu(bpdmpz)Cl] (3), [Cu(bdmpzp)Cl] (4), and [Cu(tdmpza)Cl] (5) have been used for calculations at B3LYP/LANL2DZ/6-311+G (d, p) level of density functional theory (DFT). Their CIFs with CCDC (1) 1491458 (2) 1491471, (3) 1558493, (4) 1558493, and (5) 15584496 show that they crystallize in triclinic, monoclinic, monoclinic, triclinic, and monoclinic systems, respectively. The structural comparison of the mentioned complexes could be followed through their physicochemical properties such as, electronic transition in UV-Visible spectroscopy, chemical shift of metal center NMR, total energy, and frontier molecular orbitals (FMOs) energy. The relation of structure especially ligand electron donating ability with these properties has been discussed. The calculated electronic absorption spectra show electron-transition bands of intra-ligand charge transfer (ILCT) with $\pi \rightarrow \pi^*$, metal to ligand charge transfer (MLCT) with $\pi^* \rightarrow n(d)$, and ligand to metal charge transfer (LMCT) with $\pi \rightarrow n(d)$ and MLCT with $n(d) \rightarrow \pi$ character for 1, 2, 3, 4, and 5 respectively.

Keywords: Copper complexes, Tripodal amine ligands, DFT, Charge transfer (CT).

*Corresponding author : Mohammad Chahkandi

Address: Department of Chemistry, Faculty of basic science, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

Tel: 05144013342

E-mail: m.chahkandi@hsu.ac.ir