

طراحی لیگاندهای گازانبری فولرن از روش واکنش حلقه زائی

مریم عنافیچه*، سارا حسین غانمی

گروه شیمی، دانشکده فیزیک-شیمی، دانشگاه الزهرا (س) تهران، ایران

چکیده: به منظور طراحی نسل جدیدی از لیگاندهای گازانبری فولرن، واکنش‌های حلقه‌زائی [2+3] قفس فولرن C_{20} با مشتقات آزومتین ایلید $RHC-NH^+=CHR$ مطالعه شد. مقدارهای منفی واکنش‌های حلقه‌زائی گرماده بودن تشکیل فولرن‌های گازانبری مورد نظر را نشان می‌دهد. بررسی اثر ماهیت بازوهای جانبی بر روی لیگاندهای گازانبری فولرن بر پایه اوربیتال‌های مولکولی نشان می‌دهد که انرژی واکنش با انرژی اوربیتال‌های هومو دو قطبی‌های واکنش دهنده ارتباط دارد. پایداری کمپلکس‌های فلز-لیگاند از عدم استقرار جفت الکترون‌های تنهای اتم‌های نیتروژن دهنده به اوربیتال‌های ضدپیوندی فلز واسطه ناشی می‌شود. بر اساس نتیجه‌های حاضر، قوی‌ترین برهمکنش به دلیل عدم استقرار جفت الکترون‌های تنهای نیتروژن مرکزی به اوربیتال‌های ضدپیوندی فلز واسطه است که به وسیله برهمکنش جفت‌های الکترون‌های تنهای نیتروژن‌های بازوهای جانبی با اوربیتال‌های ضد پیوندی فلز واسطه دنبال می‌شود.

واژگان کلیدی: لیگاند گازانبری، فولرن، آزومتین ایلید، حلقه‌زائی.

KEYWORDS: Pincer Ligand, Fullerene, Azomethine ylide, Cycloaddition.

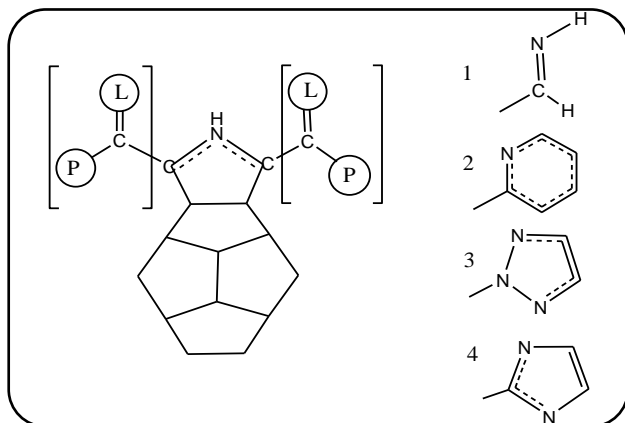
مقدمه

دو حلقه پنج ضلعی فلزدار منجر می‌شود [۱۰]. کمپلکس‌های بسیار محکم و صلب ایجاد شده که اغلب پایدارتر از کمپلکس‌های مشابه با لیگاندهای یک دندانه‌ای و سه دندانه‌ای هستند، این امکان را می‌دهند که از این کمپلکس‌ها به عنوان کاتالیست در واکنش‌هایی که به دما و فشار بالایی نیاز دارند استفاده شود، بدون این که خود کاتالیست تجزیه شود [۱۱]. همچنین ماهیت لیگاندهای گازانبری این امکان را به ما می‌دهند تا ویژگی‌های الکترونی و فضایی کمپلکس‌ها بدون تغییر چشمگیری در هندسه کتوردیناسیون آن‌ها تنظیم شوند. برای نمونه، در یک کمپلکس گاز انبری تغییر ماهیت بازوهای جانبی می‌تواند ممانعت فضایی حول فلز مرکزی را بدون این که تاثیر چشمگیری بر روی ویژگی‌های الکترونی آن داشته باشد تغییر دهد. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، گروه P اثر مستقیم بر روی ممانعت فضایی حول فلز دارند در حالی که

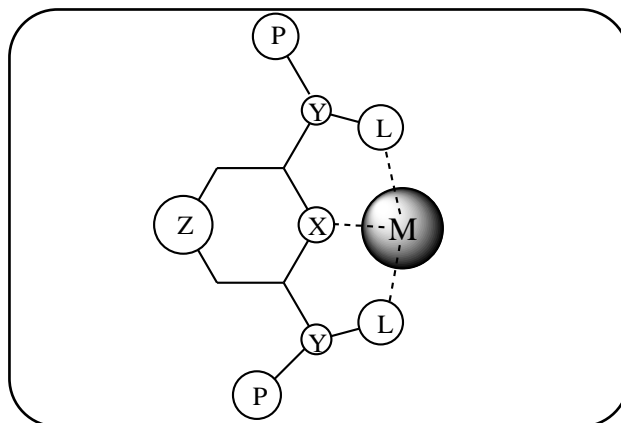
طراحی کمپلکس‌های فلزی با ویژگی‌های الکترونی و فضایی قابل کنترل، یکی از مهم‌ترین هدف‌های شیمی محاسباتی معدنی و آلی است. از زمانی که مولتون و همکاران [۲] برای اولین بار کمپلکس‌های فلز-لیگاند گازانبری سه دندانه‌ای را معرفی کردند، شیمی آن‌ها رشد فراوانی داشته است. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است هر لیگاند گازانبری یک کی لیت سه دندانه‌ای است که از روش سه موقعیت شبه مسطح به فلز مرکزی کتوردینه می‌شود. آن‌ها می‌توانند به انواع گوناگونی از فلزهای واسطه ردیف اول و دوم جدول تناوبی کتوردینه شوند [۱] این کمپلکس‌ها به عنوان کاتالیست‌های مناسبی در انواع گوناگونی از واکنش‌های شیمیایی نظیر هیدروژناسیون، پلیمریزاسیون و تبدیل پاک و پایدار دی‌اکسیدکربن به مواد شیمیایی با ارزش به کار گرفته می‌شوند [۲-۹]. کمپلکس شدن فلز به لیگاند گازانبری سه دندانه‌ای به تشکیل

*Email: m.anafcheh@alzahra.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۲ - تصویر شماتیک لیگاندهای گازانبری فولرن و آزومتین ایلیدها



شکل ۱ - یک لیگاند گازانبری سه دندانه‌ای

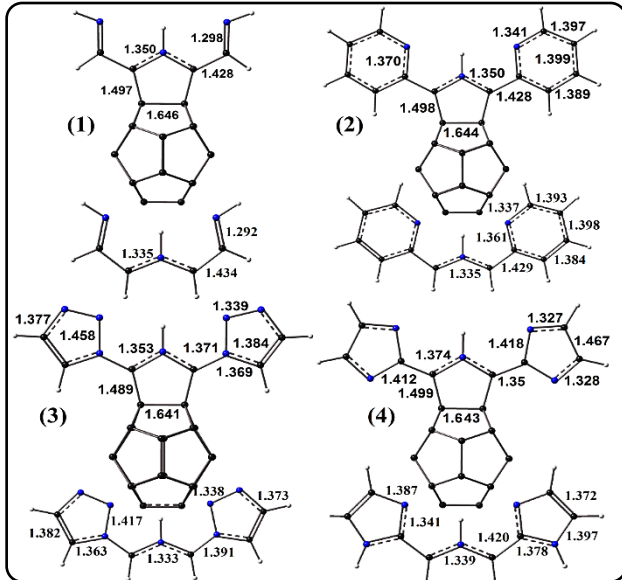
اثر می‌گذارد. چهار الکترون آزومتین ایلید $H_2C=NH^+=CH_2$ در سه اوربیتال موازی P_z عمود بر صفحه دو قطبی قرار می‌گیرند که باعث خمیده شدن دو قطبی می‌شود. چنین ساختاری منجر به کاهش انرژی انحراف و آسان شدن واکنش حلقه‌زائی می‌شود [۲۳، ۲۴]. با در نظر گرفتن مطالب ذکر شده و به منظور طراحی فولرن‌های گازانبری ابتدا چهار لیگاند گازانبری همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است در نظر گرفته شد و در ادامه ویژگی‌های الکترونی، ممانعت فضایی، زاویه نیش (بایت)، واکنش پذیری فولرن‌های گازانبری به‌وسیله تغییر ماهیت، اندازه و ممانعت فضایی بازوهای جانبی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. سرانجام کمپلکس‌های فلز-لیگاند، برای پیشگویی پایداری و ویژگی‌های الکترونی‌شان با افزایش فلز واسطه به گازانبری‌ها به‌دست می‌آیند.

بخش نظری

به دلیل بزرگ بودن اندازه سامانه‌های مورد مطالعه، روش بهینه‌سازی به صورت مرحله به مرحله دنبال می‌شود. تابعیت M06-2x برای بهینه‌سازی ساختارها به کار گرفته شد. *اوسانا* و *همکاران* [۲، ۱۹] نشان دادند که در نظر گرفتن اصلاح پراکندگی برای مطالعه واکنش‌های حلقه‌زائی فولرن‌ها و نانو ساختارها کاملاً ضروری است. تابعیت M06-2x با در نظر گرفتن تقریب‌های مناسبی از همبستگی الکترون‌ها عملکرد دقیقی از انرژی پراکندگی را در محاسبه‌ها لحاظ می‌کند. بنابراین در مرحله اول هندسه لیگاندهای گازانبری فولرن نشان داده شده در شکل ۲ با استفاده از روش M06-2x و به کارگیری مجموعه پایه 6-311G بهینه‌سازی می‌شود. هندسه به‌دست آمده در این مرحله برای ایجاد مشتق‌های گوناگون

اندازه بازوهای اتصال دهنده Y اندازه حلقه را تعیین می‌کنند و بنابراین زاویه و واکنش‌پذیری کمپلکس را تعیین می‌کنند. اصلاح ویژگی‌های الکترونی لیگاندهای گازانبری می‌تواند به‌وسیله کنترل ماهیت استخلاف‌ها روی حلقه آروماتیک مرکزی Z و یا ماهیت اتم دهنده مرکزی X کنترل شود که کم‌ترین اثر را بر روی ممانعت فضایی لیگاند اعمال می‌کند [۱۲-۱۴]. علاوه بر این فاکتورها، لیگاندهای گازانبری می‌توانند کابریتی را با به کارگیری گروه‌های کایرال به کمپلکس وارد کنند. علی‌رغم کارهای تجربی و نظری بر روی کمپلکس‌های فلز-لیگاند هنوز هیچ‌گونه مطالعه نظری یا تجربی بر روی لیگاندهای گازانبری فولرن^۱ در مقاله‌ها وجود ندارد. واکنش‌های حلقه‌زائی دو قطبی‌های ۳و۱ روش مناسبی برای تهیه انواع گسترده‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند [۱۵]. به عنوان نمونه واکنش‌های حلقه زایی دو قطبی‌های ۳و۱ نیتریل اکساید با برخی از ایمین‌ها به‌وسیله سوزن‌گزارده بررسی شد [۱۶]. از طرف دیگر سنتز ترکیبات آلی فلزی جدید که در آن‌ها نانو ساختارهای کربنی نظیر نانولوله‌ها، نانوفیبرها و فولرن C_{60} به صورت کووالانسی به گیرنده‌های الکترون نظیر کوئینون، آزومتین ایلید و اکسیدهای نیتریل متصل می‌شود، به وسیله واکنش‌های حلقه زائی دو قطبی ۳و۱ آزومتین ایلیدها گزارش شده است [۱۷-۱۹]. پیوندهای کربن-کربن فولرن‌ها می‌توانند به عنوان موقعیت‌های فعال برای عامل‌دار کردن اگزوهدرال حلقه‌زائی دو قطبی به کار گرفته شوند [۲۱-۲۰]. در کار حاضر از همین روش برای طراحی لیگاندهای گازانبری بر روی سطح فولرن استفاده شد [۲۲]. دو قطبی‌های ۳و۱ آزومتین ایلید می‌توانند هندسه‌های گوناگونی داشته باشد که در طول واکنش حلقه‌زائی بر روی شیمی فضایی استخلاف‌های فرآورده حلقه‌زائی

(۱) Fullerene



شکل ۳ - ساختارهای بهینه شده لیگاندهای گازانبری فولرن و آزومتین ایلیدها به همراه برخی از پارامترهای هندسی آن‌ها

جدول ۱ - انرژی کل (هارتری)، انرژی واکنش (E_r بر حسب الکترون ولت)، گاف انرژی (E_g بر حسب الکترون ولت) و خطای برهم‌نهی مجموعه‌های پایه (BSSE بر حسب الکترون ولت) لیگاندهای گازانبری فولرن

شماره لیگاند	E_{tot} (hartree)	E_r (eV)	E_g (eV)	BSSE (eV)
۱	-۱۰۷۵/۲۱۹۳۸	-۱/۶۸	۱/۷۸	-۰/۱۲
۲	-۱۱۵۳/۳۷۴۸۸	-۱/۶۴	۱/۶۵	-۰/۳۴
۳	-۱۳۶۸/۵۸۹۵۴	-۱/۴۳	۱/۰۳	-۰/۱۴
۴	-۱۳۳۶/۸۴۵۳۹	-۱/۸۹	۱/۴۰	-۰/۲۴
۵	-۱۱۵۳/۳۹۰۸۴	-۱/۵۳	۱/۵۲	-۰/۳۴
۶	-۱۵۳۴/۵۸۲۷۷	-۱/۵۹	۱/۷۶	-۰/۴۴
۷	-۱۱۵۳/۳۵۴۰۵	-۱/۶۱	۱/۴۸	-۰/۳۱
۸	-۱۲۳۱/۵۵۲۳۳	-۱/۷۷	۱/۳۶	-۰/۵۳
۹	-۱۶۱۲/۷۳۳۷۳	-۱/۶۳	۱/۵۶	-۰/۲۶
۱۰	-۱۳۸۷/۸۸۷۵۷	-۱/۷۱	۱/۴۷	-۰/۲۸
۱۱	-۱۴۶۶/۰۵۰۰۶	-۱/۶۶	۱/۳۷	-۰/۱۷
۱۲	-۱۸۴۷/۲۳۳۷۵	-۱/۵۸	۱/۵۵	-۰/۳۶
۱۳	-۱۵۳۴/۵۸۰۵۴	-۱/۴۹	۱/۴۶	-۰/۳۳
۱۴	-۱۶۱۲/۷۵۵۷۱	-۱/۵۷	۱/۶۲	-۰/۱۳
۱۵	-۱۹۹۳/۹۴۰۹۶	-۱/۵۴	۱/۵۲	-۰/۳۹

گزارش شده پیشین می‌باشد. از آن جایی که پیوندهای کربن-کربن در ساختار قفس فولرن C_{20} یکسان هستند، در نتیجه برای طراحی فولرن‌های گازانبری کافی است آزومتین ایلیدها از روش افزایش حلقه‌زائی دوقطبی به یکی از پیوندهای کربن-کربن متصل شوند. هندسه لیگاندهای فولرن گازانبری مورد نظر و آزومتین ایلیدها به همراه برخی از پارامترهای هندسی آن‌ها در سطح محاسباتی انجام شده در شکل ۳ نشان داده شده است. برای تفسیر بهتر این مدل‌ها، ویژگی‌های هندسی ساختارهای بهینه لیگاندهای گازانبری در سطح $M06-2x/6-311+G(d, p)$ به طور خلاصه بحث می‌شوند. همان‌گونه که در شکل‌ها هم دیده می‌شود ساختار قفسی فولرن‌های گازانبری در محل اتصال از شکل کروی خودشان منحرف می‌شوند و اتم‌های کربن به سمت خارج از سطح قفس فولرن کشیده می‌شوند. بر اساس این تغییر، زوایای پیوندی محاسبه شده بین کربن‌ها در محل اتصال و دو اتم همسایه مجاورشان در پنتاگون‌ها از 108° درجه در فولرن تنها به $98^\circ-104^\circ$ درجه در فولرن گازانبری تغییر می‌کنند. طول پیوندهای کربن-کربن در حالی که به سمت خارج از سطح فولرن کشیده شده‌اند، از $1/451$ آنگستروم در فولرن تنها به $1/65-1/638$ آنگستروم افزایش می‌یابد. از آن جایی که ساختارهای مورد مطالعه به صورت تجربی تهیه نشده‌اند بنابراین امکان مقایسه مستقیم این ساختارها با پارامترهای تجربی وجود ندارد، اما مقادیرهای گزارش شده برای این ساختارها در تطابق خوبی با مقادیرهای پیشین گزارش شده برای مشتقات فولرن هستند [۱۸-۲۰].

لیگاندهای گازانبری فولرن استفاده می‌شود. با به کارگیری استخلاف‌های گوناگون بر روی بازوهای جانبی کلیه لیگاندهای گازانبری فولرن نشان داده شده در شکل ۳ ایجاد شده و تمام ساختارهای به‌دست آمده در سطح $M06-2x/6-311+G(d, p)$ بهینه‌سازی می‌شوند. در مرحله بعد کلیه ساختارهای هندسی بهینه شده دوباره با استفاده از مجموعه پایه بزرگ‌تر محاسبه می‌شوند تا سرنجام هندسه بهینه کلیه ساختارها در سطح $M06-2x/6-311+G(d, p)$ به‌دست بیاید [۲۵]. محاسبه فرکانس برای تمام سامانه‌های بهینه در همان سطح نظری انجام می‌شود و فرکانس‌های حقیقی به‌دست آمده ساختارهای با کمترین انرژی را تایید می‌کنند. در پایان با افزایش فلز واسطه به لیگاندهای مذکور کمپلکس‌های فلز-لیگاند مربوطه بررسی می‌شوند. ساختارهای هندسی کمپلکس‌های فلز-لیگاند نیز در سطح $M06-2x/6-311+G(d, p)$ بهینه‌سازی می‌شود. تمام محاسبه‌ها با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ ورژن D.01 انجام شد [۲۶].

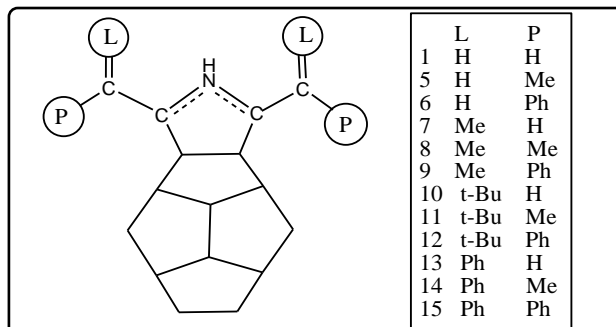
نتیجه‌ها و بحث

کوچک‌ترین ساختار فولرنی که از قانون اوپلر پیروی می‌کند C_{20} است. قفس C_{20} از دوازده حلقه پنج ضلعی تشکیل شده است که در ساختاری بسیار فشرده در کنار هم جمع شده‌اند. طول پیوندهای کربن-کربن در سطح محاسباتی مطالعه شده برابر $1/511-1/44$ آنگستروم به‌دست می‌آید که در تطابق بسیار خوبی با مقادیرهای

را کاهش می‌دهند و واکنش‌های حلقه‌زائی دوقطبی را تسهیل می‌کنند توصیف شود [۲۷].

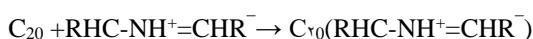
همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، برای بررسی اثر ماهیت بازوهای جانبی بر روی لیگاندهای گازانبری فولرن، استخلاف بازوهای جانبی را با گروه‌های متیل، ترسیو بوتیل و فنیل تغییر دادیم و بهینه‌سازی با همان روشی که پیش‌تر توصیف شد به صورت مرحله به مرحله انجام شد. ساختار بهینه لیگاندهای فولرن گازانبری مورد نظر به همراه برخی از پارامترهای هندسی آن‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود استخلاف بازوهای جانبی با این گروه‌ها منجر به افزایش انرژی واکنش حلقه‌زائی (۱/۵۳- و ۱/۵۹- الکترون‌ولت برای ساختارهای ۵ و ۶) می‌شود. با ثابت نگه داشتن گروه‌های استخلاف شده در بازوهای جانبی، چهار گروه هیدروژن، متیل، ترسیو بوتیل و فنیل به ترتیب بر روی نیتروژن انتهایی لیگاندها استخلاف شدند. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، منفی‌ترین مقدار انرژی واکنش برای ساختار ۸ به دست می‌آید که در آن گروه‌های متیل، بازوهای جانبی و نیتروژن انتهایی را اشغال کرده‌اند. این مسئله می‌تواند به دلیل افزایش قدرت الکترون‌دهی گروه متیل نسبت به هیدروژن باشد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، ممانعت فضایی ایجاد شده در نتیجه استخلاف فنیل و ترسیو بوتیل، ادامه این روند را تحت تاثیر قرار می‌دهد. دینفناخ و بیکلهاپت [۲۸] با مطالعه واکنش‌های حلقه‌زایی دو قطبی ۳و۱ بر پایه نظریه تابعی چگالی^۱ و نظریه اوربیتال مولکولی^۲ پیشنهاد کردند که اتم‌های کربن آزومتین ایلید با اتم کربن انونی آلکن واکنش می‌دهند و واکنش به‌وسیله اختلاف انرژی هومو دو قطبی و لومو آلکن کنترل می‌شود. از آن جایی که سطح انرژی لومو فولرن در این واکنش‌ها ثابت باقی می‌ماند، در شکل ۶ انرژی واکنش بر حسب انرژی هومو دوقطبی رسم شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در تطابق با مقاله‌های پیشین انرژی هومو دو قطبی ارتباط خوبی با انرژی واکنش نشان می‌دهد و انرژی واکنش با افزایش هومو دوقطبی روند کاهشی نشان می‌دهد [۲۱].

ویژگی اوربیتال‌های مولکولی هومو و لومو به‌طور معمول با واکنش‌پذیری شیمیایی و برانگیختگی الکترون ارتباط دارند. بررسی شکل و توزیع این اوربیتال‌ها می‌تواند کمک زیادی به شناسایی آنها برای پیشگویی واکنش‌های شیمیایی و توجیه ساختار الکترونی مولکول‌ها داشته باشد. از این رو توزیع اوربیتال‌های کوهن-شام فولرن‌های گازانبری مورد مطالعه در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۴ - تصویر شمایی لیگاندهای گازانبری فولرن که در آن‌ها استخلاف بازوهای جانبی با گروه‌های متیل و فنیل جابه‌جا شده است

به منظور بررسی تشکیل لیگاندهای گازانبری، عامل‌دار کردن شیمیایی سطح خارجی فولرن با نزدیک کردن هر آزومتین ایلید به یک پیوند کربن-کربن مورد مطالعه قرار گرفت. اینطور فرض می‌شود که هر دوقطبی به یک پیوند کربن-کربن حمله می‌کند و واکنش حلقه زائی اتفاق می‌افتد.



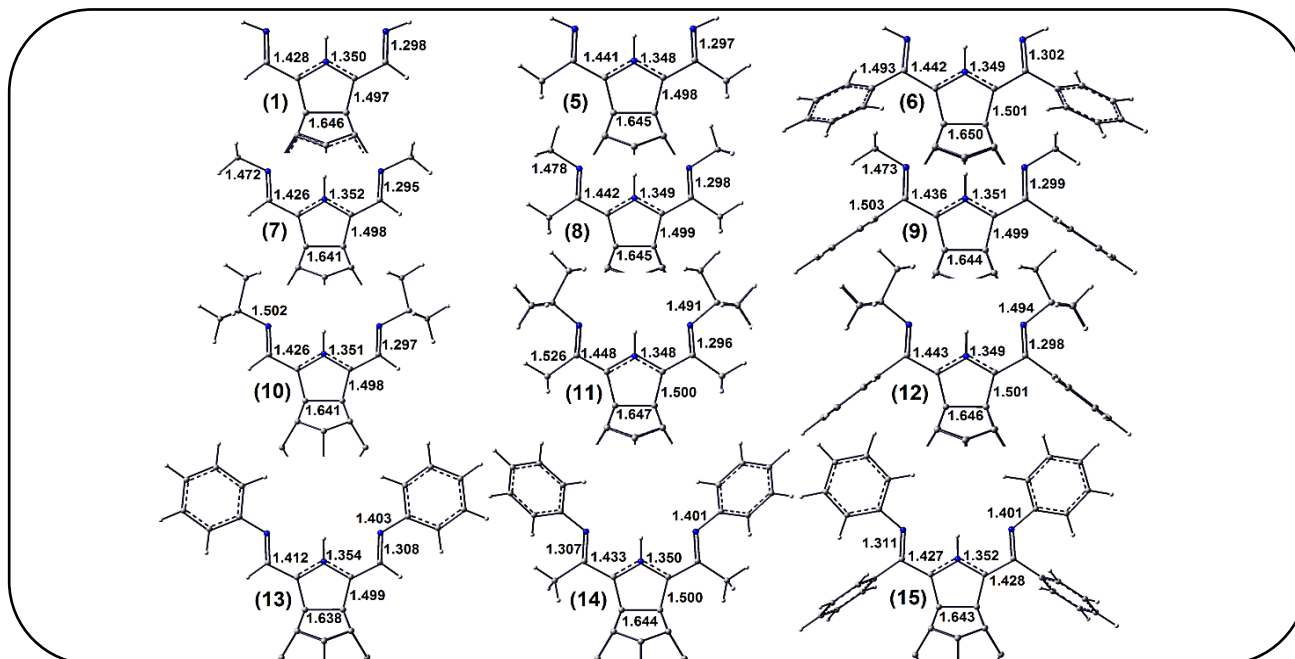
انرژی واکنش از معادله زیر به دست می‌آید:

$$E_r = E_{[C_{20}(RHC-NH^+ = CHR^-)]} - E_{[C_{20}]} - E_{[RHC-NH^+ = CHR^-]}$$

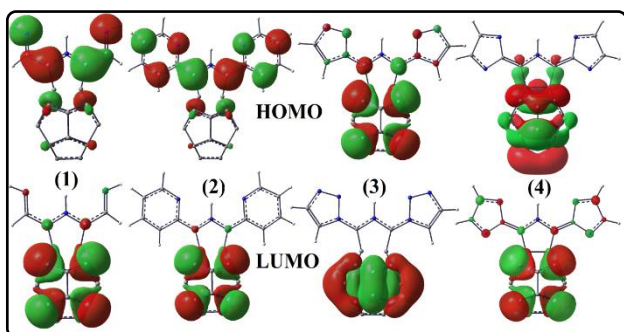
مقدارهای منفی به دست آمده برای انرژی واکنش، بیانگر گرماده بودن واکنش‌های حلقه‌زائی دو قطبی ۳و۱ است. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، مقدارهای انرژی واکنش محاسبه شده برای تشکیل فولرن‌های گازانبری بین ۱/۸۹- تا ۱/۴۳- الکترون‌ولت گسترده شده‌اند که منفی‌تر از مقدارهای انرژی گزارش شده پیشین برای واکنش آزومتین ایلید به پیوندهای کربن-کربن فولرن‌ها و نانولوله‌ها هستند [۱۸-۲۰]. منفی‌تر بودن انرژی واکنش برای فولرن C₂₀ نسبت به فولرن C₆₀ و نانولوله‌ها می‌تواند به دلیل این واقعیت باشد که قرار گرفتن بیست حلقه پنج ضلعی در قفس C₂₀ انحنا و فشار زیادی را به این ساختار تحمیل می‌کند و همین مسئله باعث می‌شود این ساختار تمایل بیش‌تری برای شرکت در واکنش‌های حلقه‌زائی از خود نشان بدهد. این نتیجه‌ها در تطابق خوبی با مدل ارائه شده برهمکنش-انحراف برای واکنش‌های حلقه‌زائی هستند [۲۷]. انرژی انحراف به صورت انرژی مورد نیاز برای انحراف دوقطبی به هندسه‌ای که در حالت گذار بدون برهمکنش هست با سایر بخش‌های مولکول تعریف می‌شود. این پدیده می‌تواند با توجه به این واقعیت که ساختارهای خمیده آزومتین ایلیدها انرژی انحراف

(۱) Density Functional Theory

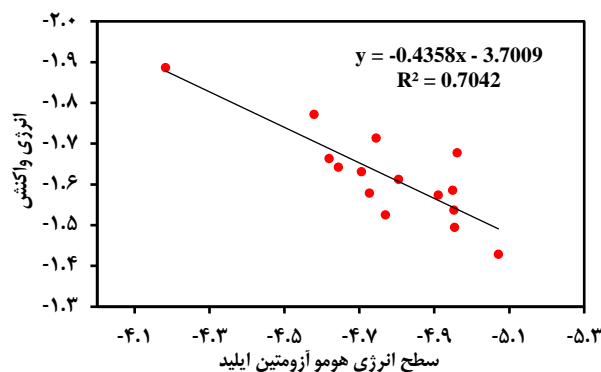
(۲) Orbital Molecular Theory



شکل ۵ - ساختارهای بهینه شده لیگاندهای گازانبری فولرن که در آنها استخلاف بازوهای جانبی با گروه‌های متیل و فیل جابه‌جا شده است



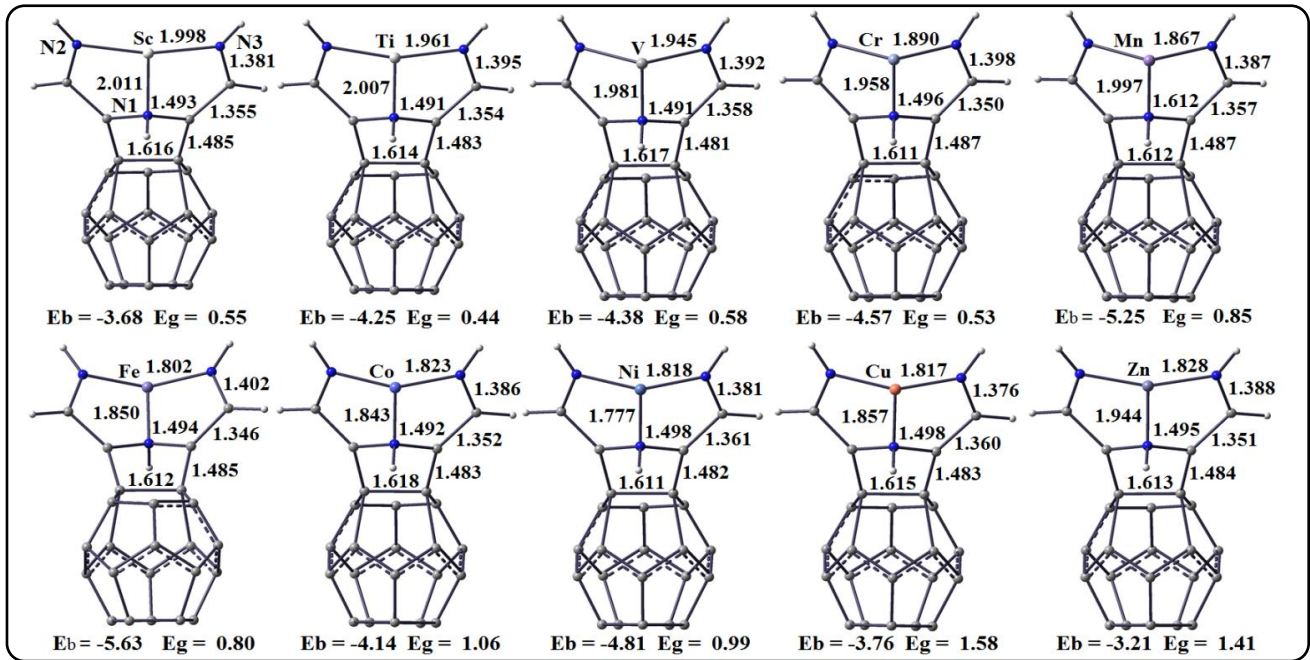
شکل ۶ - اوربیتال‌های کوهن - شام فولرن‌های گازانبری مورد مطالعه



شکل ۷ - انرژی واکنش تنها بر حسب انرژی هومو دوقطبی

به منظور کاهش زمان انجام محاسباتها در مرحله بعد با افزودن فلز واسطه به نوک گازانبری ساده‌ترین لیگاند مطالعه شده (لیگاند شماره ۱) کمپلکس‌های فلز-لیگاند گازانبری مربوطه به‌دست آمدند. هدف ما در اینجا بررسی امکان تشکیل کمپلکس‌های فلز-لیگاند گازانبری بوده است و به دلیل شباهت‌های ساختاری لیگاندها انتظار می‌رود تشکیل کمپلکس‌های مشابه از روند نسبتاً یکسانی برخوردار باشند. هر چند وجود استخلاف‌ها به دلیل اعمال شرایط الکترونی و همچنین ساختاری بر روی کمپلکس‌ها می‌تواند تا حدی انرژی تشکیل و ویژگی‌های الکترونی کمپلکس‌ها را دستخوش تغییر نمایند. کمپلکس شدن فلز و سه موقعیت شبه سطح مجاور لیگاندهای فولرن گازانبری منجر به تشکیل دو حلقه فلزدار پنج ضلعی در آنها می‌شود. ساختارهای بهینه این کمپلکس‌ها و برخی

همان‌گونه که دیده می‌شود اوربیتال‌های مولکولی بر روی اسکلت کربنی یا انتهای حلقه پنج ضلعی به‌دست آمده از فرایند حلقه زائی متمرکز هستند. گاف انرژی ساختارهای مورد مطالعه بین ۱/۰۳ تا ۱/۷۸ الکترون ولت به‌دست می‌آیند که کوچک‌تر از فولرن اولیه می‌باشد. از آن جایی که گاف انرژی سامانه‌های مورد مطالعه همگی کوچک‌تر از ۳ الکترون ولت می‌باشند می‌توانند کاندیدهای خوبی برای طراحی رساناهای مولکولی با ویژگی‌ها نوری غیرخطی در نظر گرفته شوند. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، به طور کلی استخلاف‌های جانبی بر روی لیگاندها باعث کاهش باندگپ می‌شود. کوچک‌ترین باندگپ مربوط به ساختار ۳ است که پس از آن ساختار ۸ با دو استخلاف متیل کم‌ترین باندگپ را دارد.



شکل ۸ - ساختارهای بهینه کمپلکس‌های فلز-لیگاند گازانبری به همراه برخی از پارامترهای هندسی مهم آن‌ها و انرژی اتصال کمپلکس‌ها بر حسب الکترون ولت

تصویر کردن عدم استقرار الکترون‌هاست. بنابراین آنالیز اوربیتال‌های پیوندی برای کمپلکس‌های فلز-لیگاند مورد نظر انجام شد. این روش با محاسبه انرژی اختلال مرتبه دوم ماتریس فوک برای هر جزء دهنده-گیرنده انجام می‌شود. مقدار بزرگ‌تر انرژی اختلال E(2) برهمکنش قوی‌تر بین دهنده و گیرنده را نشان می‌دهد. انرژی اختلال E(2) قوی‌ترین برهمکنش‌های کمپلکس‌های فلز لیگاند مورد مطالعه در جدول ۲ نشان داده شده است. در واقع NBO سعی می‌کند با تصویر کردن تابع موج، پیوندهای مستقر و جفت‌های تنها را همان‌گونه که در ساختار لوئیس پیش‌بینی شده به عنوان واحدهای اساسی ساختار مولکولی بازسازی کند. در کمپلکس‌های فلز-لیگاند مورد مطالعه بزرگ‌ترین مقدار انرژی اختلال E(2) توسط آنالیز NBO به علت برهمکنش اوربیتال‌های جفت تنه‌های اتم‌های نیتروژن LP*(N) به عنوان دهنده و اوربیتال‌های جفت تنه‌های ضدپیوندی فلزهای واسطه LP*(TM) به عنوان گیرنده در نظر گرفته می‌شود. به بیان دیگر قوی‌ترین برهمکنش به دلیل عدم استقرار الکترون‌ها از جفت‌های تنه‌های اتم‌های نیتروژن مرکزی به اوربیتال‌های ضدپیوندی LP* فلز واسطه ناشی می‌شود که با برهمکنش‌های جفت تنه‌های اتم‌های نیتروژن در بازوهای جانبی دنبال می‌شود و بر این اساس لیگاندهای

از پارامترهای هندسی مهم آن‌ها در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. به عنوان معیاری از پایداری کمپلکس‌های فلز-لیگاند انرژی اتصال آن‌ها بر اساس اختلاف انرژی کل بین کمپلکس‌های فلز-لیگاند و اجزاء سازنده آن‌ها یعنی لیگاندهای گازانبری فولرن و فلز واسطه محاسبه شد. انرژی‌های اتصال به وسیله خطای برهم‌نهی مجموعه‌های پایه^۱ اصلاح شدند. همان‌گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، انرژی اتصال کمپلکس‌های فلز-لیگاند گازانبری بین ۳/۲۱- تا ۵/۶۳- الکترون‌ولت به دست می‌آید. از میان آن‌ها آهن بزرگ‌ترین انرژی اتصال را دارد که با منگنز، نیکل و کروم دنبال می‌شود. گاف انرژی مربوط به کمپلکس‌های فلز-لیگاند در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود گاف انرژی کمپلکس‌های موردنظر بین ۰/۴۴ الکترون‌ولت تا ۱/۵۸ الکترون‌ولت گسترده شده‌اند که در مجموع کوچک‌تر از گاف انرژی لیگاند بدون فلز می‌باشند. در حالت کلی گاف انرژی از یک الگوی زیگزاگی افزایشی پیروی می‌کند به طوری که کمپلکس فلز-لیگاند تیتانیوم و مس به ترتیب کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین گاف انرژی را دارند.

در کمپلکس‌های فلزی عدم استقرار الکترون‌ها از اوربیتال‌های هیبریدی لیگاندها به اوربیتال‌های هیبریدی اتم فلزی باعث پایداری می‌شود. آنالیز اوربیتال‌های پیوندی NBO^۲ ابزار توانمندی برای

(۱) Basis set Superposition Error (BSSE)

(۲) natural bonding orbital (NBO) analysis

جدول ۲ - انرژی اختلال ($E^{(2)}$) و عدد اشغال (Occ (e)) قوی ترین برهمکنش های کمپلکس های فلز لیگاند مورد مطالعه

	Donor NBO	Occ (e)	Acceptor NBO	Occ (e)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)		Donor NBO	Occ (e)	Acceptor NBO	Occ (e)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)
Sc	LP N1	۰/۹۱۵۹۷	LP* Sc	۰/۲۲۵۴۱	۱۴/۳۶	Ni	LP N1	۱/۶۲۸۶۱	LP* Ni	۰/۲۷۲۰۹	۷۵/۶۵
	LP N2	۰/۹۰۵۶۷	LP* Sc	۰/۱۸۹۷۴	۱۳/۹۵		LP N2	۱/۶۹۱۴۷	LP* Ni	۰/۱۷۵۹۳	۶۰/۵۴
	LP N3	۰/۹۰۵۶	LP* Sc	۰/۱۷۹۸۴	۱۱/۳۶		LP N3	۱/۶۰۷۴۵	LP* Ni	۰/۱۵۴۳۲	۴۰/۱۹
Ti	LP N1	۱/۷۴۶۵۱	LP* Ti	۰/۲۰۶۵۸	۴۱/۳۳	Fe	LP N1	۱/۷۳۵۲۵	LP* Fe	۰/۴۰۹۵۷	۵۱/۶۳
	LP N2	۱/۷۳۶۴۵	LP* Ti	۰/۳۵۹۸۴	۳۲/۷۶		LP N2	۱/۷۱۷۱۳	LP* Fe	۰/۳۱۰۰۴	۴۵/۳۲
	LP N3	۱/۷۱۲۵۴	LP* Ti	۰/۲۱۵۴۸	۲۷/۹۱		LP N3	۱/۵۹۳۸۵	LP* Fe	۰/۲۵۰۷۲	۱۹/۴۱
V	LP N1	۱/۷۳۳۶۵	LP* V	۰/۲۲۲۴۹	۴۲/۸۹	Co	LP N1	۰/۸۸۴۱۹	LP* Co	۰/۲۱۵۲۱	۶۴/۳۲
	LP N2	۱/۶۹۵۸۴	LP* V	۰/۱۶۸۷۴	۲۷/۹۴		LP N2	۰/۷۱۱۳۹	LP* Co	۰/۱۰۹۱	۳۲/۴۲
	LP N3	۱/۶۸۸۸	LP* V	۰/۱۵۹۷۱	۲۰/۱۵		LP N3	۰/۸۵۲۱۵	LP* Co	۰/۱۰۰۶۶	۲۷/۵۶
Cr	LP N1	۱/۷۵۴۴۳	LP* Cr	۰/۳۴۸۳	۷۶/۸۱	Cu	LP N1	۰/۸۳۹۹۷	LP* Cu	۰/۲۷۱۸	۴۶/۶۶
	LP N2	۱/۷۵۲۰۶	LP* Cr	۰/۲۳۳۸۹	۳۲/۲۹		LP N2	۰/۸۰۸۹۶	LP* Cu	۰/۲۰۰۱۹	۳۹/۱۴
	LP N3	۱/۶۰۱۶۳	LP* Cr	۰/۲۲۱۰۴	۲۰/۰۴		LP N3	۰/۷۱۱۷۴	LP* Cu	۰/۰۹۰۱۸	۲۱/۶۸
Mn	LP N1	۱/۶۶۴۹۱	LP* Mn	۰/۳۹۴۲۵	۶۴/۳۲	Zn	LP N1	۱/۵۶۲۱۸	LP* Zn	۰/۲۳۳۱۴	۳۹/۸۷
	LP N2	۱/۵۳۲۸۴	LP* Mn	۰/۲۱۸۴۶	۳۲/۴۲		LP N2	۱/۵۰۱۵۴	LP* Zn	۰/۱۹۷۳۴	۲۵/۹۷
	LP N3	۱/۵۱۹۲۴	LP* Mn	۰/۲۰۱۹۷	۲۷/۵۶		LP N3	۱/۴۸۶۵۲	LP* Zn	۰/۱۳۸۴۹	۲۱/۳۴

منحرف می شود و پیوند کربن-کربن به سمت بیرون قفس کشیده می شود. مقدارهای منفی انرژی واکنش برای واکنش های حلقه زائی بیانگر گرماده بودن تشکیل فولرن های گازنبری است. استخلاف بازوهای جانبی با گروه های متیل، فیل و ترسیو بوتیل اثر این استخلاف ها را بر روی ویژگی های الکترونی و پایداری لیگاندها نشان می دهد. نتیجه ها نشان می دهد که انرژی واکنش به خوبی با سطح انرژی هومو دو قطبی ها ارتباط داشته و واکنش به وسیله آنها کنترل می شود. بر اساس آنالیز NBO پایداری کمپلکس های فلز-لیگاند از عدم استقرار جفت الکترون های تنهای نیتروژن به اوربیتال های ضد پیوندی فلز واسطه ناشی می شود. بر اساس محاسبه های انجام شده قوی ترین برهمکنش مربوط به برهمکنش جفت الکترون تنهای اتم نیتروژن مرکزی به اوربیتال های ضد پیوندی فلز واسطه است.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه الزهرا (س) برای امکانات و تجهیزاتی که برای انجام این پروژه ارائه داده است، کمال قدردانی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۰۲

(۱) σ -donor

مذکور دهنده سیگما^۱ می باشند. برای مثال عدم استقرار جفت الکترون های تنهای اتم نیتروژن مرکزی که از برهمکنش جفت الکترون تنهای آن با اوربیتال های ضد پیوندی آهن LP* نتیجه می شود کمپلکس را به اندازه ۵۱/۶۳ کیلوکالری بر مول پایدار می کند. این در حالی است که استقرار نیافتن به علت برهمکنش جفت الکترون ها از جفت های نیتروژن های جانبی با اوربیتال های ضد پیوندی آهن LP* کمپلکس را به اندازه ۴۵/۳۲ و ۱۹/۴۱ کیلوکالری بر مول پایدار می کنند. همان گونه که در شکل دیده می شود، در همه موارد طول پیوند فلز-نیتروژن مرکزی بلندتر از طول پیوند فلز-نیتروژن جانبی می باشد. این پدیده می تواند به دلیل ساختار هندسی گازنبری لیگاندها باشد که از نفوذ بیشتر فلز به داخل فضای گازنبری لیگاند ممانعت می کند، در حالی که جهت گیری و گسترش اوربیتال های مولکولی به برهمکنش قوی تر میان آنها منجر می شود.

نتیجه گیری

با استفاده از نظریه تابعی چگالی، واکنش های حلقه زائی مشتقات آزومتین ایلید و قفس فولرن C₂₀ برای طراحی لیگاندهای گازنبری جدید به کار گرفته شد. بر اساس نتیجه های به دست آمده می توان به موارد زیر اشاره کرد. همان گونه که از ساختار فولرن های گازنبری دیده می شود قفس فولرن در موقعیت اتصال از شکل کروی خود

مراجع

- [1] Lawrence M.A.W., Green K.-A., Nelson P.N., Lorraine S.C., [Review: Pincer ligands-Tunable Versatile and Applicable](#). *Polyhedron*, **143**: 11-27 (2018).
- [2] Moulton C.J., Shaw B.L., [Transition Metal-Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-bis\[\(di-tert-butylphosphino\)-methyl\]phenyl](#). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **11**: 1020-1024 (1976).
- [3] Ahmad R., Saleem I., [Clean Hydrogen Energy and Electric Power Production with CO₂ Capturing by Using Coal Gasification](#). *IJCCE*, **35(4)**: 143-152 (2016).
- [4] O'Reilly M.E., Veige A.S., [Trianionic Pincer and Pincer-Type Metal Complexes and Catalysts](#). *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 6325-6369 (2014).
- [5] Deng Q-H., Melen R.L., Gade L.H., [Anionic Chiral Tridentate N-Donor Pincer Ligands in Asymmetric Catalysis](#). *Acc. Chem. Res.*, **47**: 3162-3173 (2014).
- [۶] جدی زاهد ج، رستمی ب، بررسی تغییرهای تراوایی به دلیل رسوب نمک در فرایند ترسیب گاز کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۳)**: ۱۸۷ تا ۱۹۷ (۱۳۹۶).
- [7] Morales-Morales D., Jensen C.M., [The Chemistry of Pincer Compounds](#), Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [8] Szabo K.J., Wendt O.F., [Pincer and Pincer-Type Complexes: Applications in Organic Synthesis and Catalysis](#), Wiley-VCH, Germany, (2014).
- [۹] صابری مقدم ع، نوذری ع، بررسی عملکرد کاتالیست صنعتی فرایند ریفرمینگ بخار آب با متان در شرایط گوناگون، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۱)**: ۱۰۵ تا ۱۱۵ (۱۳۹۶).
- [10] Bauer G., Hu X., [Recent Developments of Iron Pincer Complexes for Catalytic Applications](#). *Inorg. Chem. Front.*, **6**: 741-765 (2016).
- [11] Peris E., Crabtree R.H., [Key Factors in Pincer Ligand Design](#), *Chem. Soc. Rev.*, **47**: 1959-1968 (2018).
- [12] Choi J., MacArthur A.H.R., Brookhart M., Goldman A.S., [Dehydrogenation and Related Reactions Catalyzed by Iridium Pincer Complexes](#). *Chem. Rev.*, **111**: 1761-1779 (2011).
- [13] van Koten G., Milstein D., ["Organometallic Pincer Chemistry"](#), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2013).
- [14] Deng Q-H., Melen R.L., Gade L.H., [Anionic Chiral Tridentate N-Donor Pincer Ligands in Asymmetric Catalysis](#). *Acc Chem. Res.*, **47**: 3162-3173 (2014).
- [15] Prato M., Maggini M., [Fulleropyrrolidines: a Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives](#). *Acc. Chem. Res.*, **31**: 519-526 (1998).
- [16] Souzangarzadeh S., [1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of Nitrile Oxides to Isatin Imines](#). *IJCCE*, **35(1)**: 31-35 (2016).
- [17] Illescas B.M., Martín N., [\[60\]Fullerene Adducts with Improved Electron Acceptor Properties](#). *Org. Chem.*, **65**: 5986-5995 (2000).

- [18] Lu X., Tian F., Xu X., Wang N.Q., Zhang Q., [Theoretical Exploration of the 1,3-dipolar Cycloadditions Onto the Sidewalls of \(n, n\) Armchair Single-Wall Carbon Nanotubes](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 10459-10464 (2003).
- [19] Osuna S., Houk K.N., [Cycloaddition Reactions of Butadiene and 1,3-Dipoles to Curved Arenes, Fullerenes, and Nanotubes: Theoretical Evaluation of the Role of Distortion Energies on Activation Barriers](#). *Chem. Eur. J.*, **15**: 13219-13231 (2009).
- [20] Osuna S., Swart M., Solá M., [Dispersion Corrections Essential for the Study of Chemical Reactivity in Fullerenes](#). *J. Phys. Chem. A*, **115**: 3491-3496 (2011).
- [21] Anafcheh M., Ghafouri R., [Mono- And multiply-Functionalized Fullerene derivatives through 1,3-dipolar Cycloadditions: A DFT Study](#), *Physica. E.*, **56**: 351-356 (2014).
- [22] Georgakilas V., Bourlinos A., Gournis D., Tsoufis T., Trapalis C., Mateo-Alonso A., Prato M., [Multipurpose Organically Modified Carbon Nanotubes: from Functionalization to Nanotube Composites](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 8733-8740 (2008).
- [23] Ess D.H., Houk K.N., [Distortion/interaction energy control of 1, 3-dipolar cycloaddition reactivity](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 10646-10647 (2007).
- [24] Ess D.H., Houk K.N., [Theory of 1,3-Dipolar Cycloadditions: Distortion/Interaction and Frontier Molecular Orbital Models](#). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 10187-10198 (2008).
- [25] Zhao Y., Truhlar D.G., [The M06 Suite of Density Functionals for Main Group thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 other Functional](#), *Theor. Chem. Account.*, **120**: 215-241 (2008).
- [26] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A., [Gaussian 98](#), Gaussian Inc, Pittsburgh PA (1998).
- [27] Diefenbach A., Bickelhaupt F.M., [Activation of H-H, C-H, C-C and C-Cl Bonds by Pd\(0\). Insight from the Activation Strain Model](#), *J. Phys. Chem. A.*, **108**: 8460-8466 (2004).