

بررسی محاسباتی حالت‌های الکترونی یک‌تایی، سه‌تایی و پنج‌تایی نایترنواتینیل‌هالوسایلین

سمیه سلیمانی امیری*⁺

کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

محمدزمان کسایی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: از جفت شدن یک مرکز سایلین سه‌تایی و یک مرکز نایترن سه‌تایی با اسپین یکسان با رابط استیلنی، ساختارهای جدیدی از حد واسط‌های نایترنواتینیل-X-سایلین با حالت الکترونی پنج‌تایی به دست می‌آیند. که به‌طور تجربی قابل دسترسی نیستند ($X=H, F, Cl, Br$). سایلین پوسته‌بسته یک‌تایی ($\delta^2\pi'$) و نایترن سه‌تایی ($\pi^1\pi^1$) که از طریق استیلن جفت شده اند یک ساختار حد واسط نایترنواتینیل-X-سایلین با حالت الکترونی سه‌تایی را ایجاد می‌کنند که حدود ۶۱-۴۴ kcal/mol پایدارتر از گونه‌های پنج‌تایی شان است. حالت الکترونی یک‌تایی شامل یک سایلین و یک نایترن سه‌تایی منتهی با اسپین مخالف است. درحالی که حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی و پنج‌تایی نایترنواتینیل-X-سایلین بر روی منحنی انرژی پتانسیل کمینه هستند، حالت الکترونی پایه گونه‌های نایترنواتینیل‌هالوسایلین حالت الکترونی سه‌تایی است. محاسبات با استفاده از روش‌های $PM4(SDTQ)$ ، $MP2$ ، $B3PLY$ و مجموعه پایه $6-311++G^*$ انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: نایترنواتینیل‌هالوسایلین؛ یک‌تایی؛ سه‌تایی؛ پنج‌تایی؛ نایترن، سایلین.

KEYWORDS: (Nitrenoethynyl)halomsilylene, Singlet, Triplet, Quintet, Nitrene, Silylene.

مقدمه

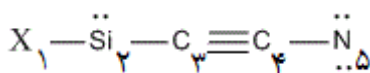
برای نمونه، کاربن به‌عنوان یک گونه‌ی دای‌رادیکال که دو الکترون در دو اوربیتال دارد، می‌تواند بیش‌تر از شش حالت الکترونی داشته باشد [۱۰]. این حالت‌های الکترونی را می‌توان به چهار دسته (یک حالت سه‌تایی و سه حالت یک‌تایی) تقسیم کرد. بیس کاربن‌ها و بیس‌دای‌رادیکال‌ها به‌طور کلی هفتاد حالت الکترونی دارند که به سی و شش دسته (بیست حالت یک‌تایی و پانزده حالت سه‌تایی و یک حالت پنج‌تایی) تقسیم می‌شوند [۱۱].

حدواسط‌هایی با بیش‌تر از یک مرکز فعال ویژگی‌های پیچیده‌تری از حدواسط‌هایی با یک مرکز فعال داشته و حالت الکترونی آن‌ها می‌تواند بیشتر از یک‌تایی و سه‌تایی باشد در نتیجه شیمی دانان به این مولکول‌ها علاقه‌مند شدند.

به این ترتیب شیمی دای‌رادیکال‌ها [۱]، بیس کاربن‌ها [۲-۶]، بیس‌نایترن‌ها [۷-۹] و کاربنونایترن‌ها [۳، ۵، ۷، ۹] به‌طور چشمگیری غنی‌تر و پیچیده‌تر از ترکیبات همانند با یک مرکز فعال است.

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: s.soleimani@kiauo.ac.ir , solesomy@yahoo.com



شکل ۱- ساختار ورودی گونه‌های نایترنواتینیل-X-سایلیلین با حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s)، سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) (Br(۴)، Cl(۳)، F(۲)، X=H(۱)).

اولیه، به عنوان ورودی برای انجام محاسبه با برنامه گوسین ۰۳ آماده‌سازی شدند [۳۱]. برای تمام گونه‌های نایترنواتینیل-هالوسایلیلین از محاسبه‌های DFT و از توابع سه پارامتری هیبریدی بک با استفاده از همبستگی LYP که توسط دامو و بارون پیاده‌سازی شده است، استفاده شد [۳۲، ۳۳]. همچنین مجموعه‌ی پایه‌ی ۶-۳۱۱++G** برای این روش به کار گرفته شد [۳۴]. برای روش مرتبه‌ی دوم مولر-پلست (MP۲)، از مجموعه‌ی پایه‌ی ۶-۳۱۱++G** استفاده شد. به منظور بهبود بخشیدن به پیش‌بینی مقادیر انرژی، ساختارهای بهینه‌سازی شده با روش MP۲ به عنوان ورودی برای محاسبه‌های تک‌نقطه‌ای در روش PM۴(SDTQ) با مجموعه‌ی پایه‌ی ۶-۳۱۱++G** قرار گرفت [۳۳-۳۸].

حالت‌های الکترونی یک‌تایی با روش تابع موج اسپین محدود و حالت‌های الکترونی سه‌تایی و پنج‌تایی با استفاده از تابع موج اسپین نامحدود محاسبه شد. فرکانس‌های ارتعاشی هارمونی و انرژی‌های نقطه صفر (ZPE) برای این ساختارهای بهینه‌سازی شده در روش‌های ab initio و DFT (به جز در موارد یاد شده) محاسبه شد. فرکانس‌های ارتعاشی و داده‌های ZPE در روش B۳PLY با ضریب تصحیح ۰٫۹۸، اصلاح شدند [۳۹، ۴۰].

از این داده‌ها برای واقعی بودن ساختارهای مورد مطالعه استفاده می‌شود. اگر تمام مقادیرهای فرکانس‌های ارتعاشی هارمونی مثبت باشد ساختار مورد نظر به عنوان کمینه در نظر گرفته می‌شود، اما اگر یک فرکانس مجازی (علامت منفی) داشته باشد آن ساختار به عنوان حالت گذار می‌باشد و ایزومر واقعی نخواهد بود. محاسبه‌های مربوط به آنالیز NBO در روش ۶-۳۱۱++G**/B۳PLY انجام شد [۴۱].

نتیجه‌ها و بحث

حالت‌های الکترونی گوناگون نایترنواتینیل-X-سایلیلین (Br(۴)، Cl(۳)، F(۲)، X=H(۱)) با روش‌های B۳PLY، MP۲

حالت‌های الکترونی گوناگون دارای انرژی‌های متفاوتی هستند. بنابراین عامل‌هایی که حالت‌های الکترونی را کنترل می‌کنند، روی انرژی نسبی هم اثر دارند. یکی از این عامل‌های مهم رابط‌هایی هستند که دو سر فعال مولکول را به هم ربط می‌دهند. در بین رابط‌ها متافنیلنی که دو سر کاربن را به هم مربوط می‌کند حالت الکترونی پایه پنج‌تایی دارد [۱۳، ۱۲].

بعد از این کشف، پژوهشگران روی گونه‌های پلی رادیکالی متمرکز شدند که رابط‌های آنها موجب تولید حالت الکترونی پایه بالا می‌شوند [۱۴]. همچنین رابط‌های ارتوفیل و پارافیل با حالت‌های الکترونی پایه یک‌تایی مطالعه شدند [۱۸-۲]. همچنین، بررسی استخلاف‌ها روی حالت الکترونی هر کدام از مرکزهای فعال به طور جداگانه انجام شد [۱۸-۱۶، ۱۷]. در این میان، تعداد کمی دای‌رادیکال با رابط ارتوفیل گزارش شد [۳]. در حالی که انتظار می‌رود اثرهای الکترونی سامانه‌های ارتوفیل و پارافیل یکی باشد، نزدیکی دو مرکز فعال در سامانه‌ای با رابط ارتوفیل امکان واکنش گرمایی را به وجود می‌آورد [۵].

با وجود مطالعه‌های زیاد در مورد رابط‌های فنیل، مطالعات کمی در مورد پیوندهای چندگانه به عنوان رابط دو مرکز فعال انجام شده است [۴]. همچنین کارهای آزمایشگاهی در این زمینه انجام نشده است. بنابراین مطالعه پیوندهای چندگانه به عنوان رابط دو مرکز فعال قابل بررسی است. حال پیرو پژوهش‌های پیشین این گروه روی حدواسط‌های فعال و آللیک کاربنونایترو [۲۴-۱۹] و نایترنواتینیل‌هالومتیلن [۲۵]، در این قسمت نایترنواتینیل-X-سایلیلین مورد بررسی قرار می‌گیرد (X=H, F, Cl, Br) (شکل ۱).

بخش نظری

شیمی محاسباتی ساختارها و واکنش‌های شیمیایی را بر اساس قانون‌های بنیادی فیزیک، به صورت عددی شبیه‌سازی می‌کند. در نتیجه بدون انجام فعالیت‌های آزمایشگاهی و تنها از طریق اجرای برنامه‌های محاسباتی می‌توان بسیاری از پدیده‌های شیمیایی را مورد مطالعه و بررسی قرار داد. به گونه‌ای که به تازگی دانشمندان توانستند اطلاعات با ارزشی در مورد مولکول‌ها و واکنش‌هایی که از طریق مشاهدات مستقیم قابل دستیابی نبودند به دست آورند [۲۶-۳۰]. از این رو در این کار پژوهشی بر آن شدیم تا به مطالعه محاسباتی ساختارهای نایترنواتینیل‌هالوسایلیلین بپردازیم. ابتدا تمامی ساختارهای مربوط به گونه‌های نایترنواتینیل‌هالوسایلیلین با استفاده از نرم افزار گوس ویو ۰۵ و بدون اعمال بهینه‌سازی

جدول ۱- انرژی‌های نسبی حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s) و سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) از گونه‌های نایترنواتینیل-X-سایلیلن در سه روش متفاوت تئوری (Br(۴)، Cl(۳)، F(۲)، X=H(۱)) انرژی نقطه صفر (ZPE) و ممان‌های دو قطبی بر حسب دبای (D) در روش B3PLY/6-311++G** محاسبه شده است.

| گونه‌ها | انرژی نسبی (کیلوکالری بر مول) | | | انرژی نقطه صفر (کیلوکالری بر مول) | |
|---------|-------------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| | B3YLP /6-311++G** | MP2 /6-311++G** | MP4(SDTQ) /6-311++G** | B3YLP /6-311++G** | B3YLP /6-311++G** |
| 1s | ۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۱۱٫۸۹ | ۴٫۵۹ |
| 1t | ۱۲٫۸۷ | ۴۱٫۳۶ | ۳۳٫۳۷ | ۱۱٫۰۱ | ۲٫۲۵ |
| 1q | ۵۷٫۰۲ | ۷۷٫۳۰ | ۷۲٫۶۹ | ۱۰٫۸۴ | ۲٫۹۰ |
| 2s | ۶٫۱۸ | ۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۹٫۲۷ | ۶٫۸۸ |
| 2t | ۰٫۰۰ | ۱۴٫۲۶ | ۸٫۴۵ | ۸٫۳۵ | ۲٫۱۳ |
| 2q | ۶۱٫۰۴ | ۶۹٫۸۹ | ۶۷٫۹۲ | ۸٫۲۸ | ۲٫۲۷ |
| 3s | ۱٫۸۷ | ۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۸٫۸۲ | ۳٫۴۲ |
| 3t | ۰٫۰۰ | ۲۲٫۴۳ | ۱۵٫۶۰ | ۷٫۸۶ | ۲٫۱۷ |
| 3q | ۵۴٫۷۴ | ۷۲٫۰۲ | ۶۸٫۴۷ | ۷٫۷۷ | ۲٫۳۶ |
| 4s | ۰٫۹۰ | ۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۸٫۶۲ | ۳٫۷۰ |
| 4t | ۰٫۰۰ | ۲۴٫۴۲ | ۱۷٫۲۸ | ۷٫۶۷ | ۳٫۳۵ |
| 4q | ۵۳٫۲۶ | ۷۲٫۵۲ | ۶۸٫۵۳ | ۷٫۵۷ | ۲٫۴۲ |

(۱) بدون در نظر گرفتن مقادیر انرژی نقطه صفر.

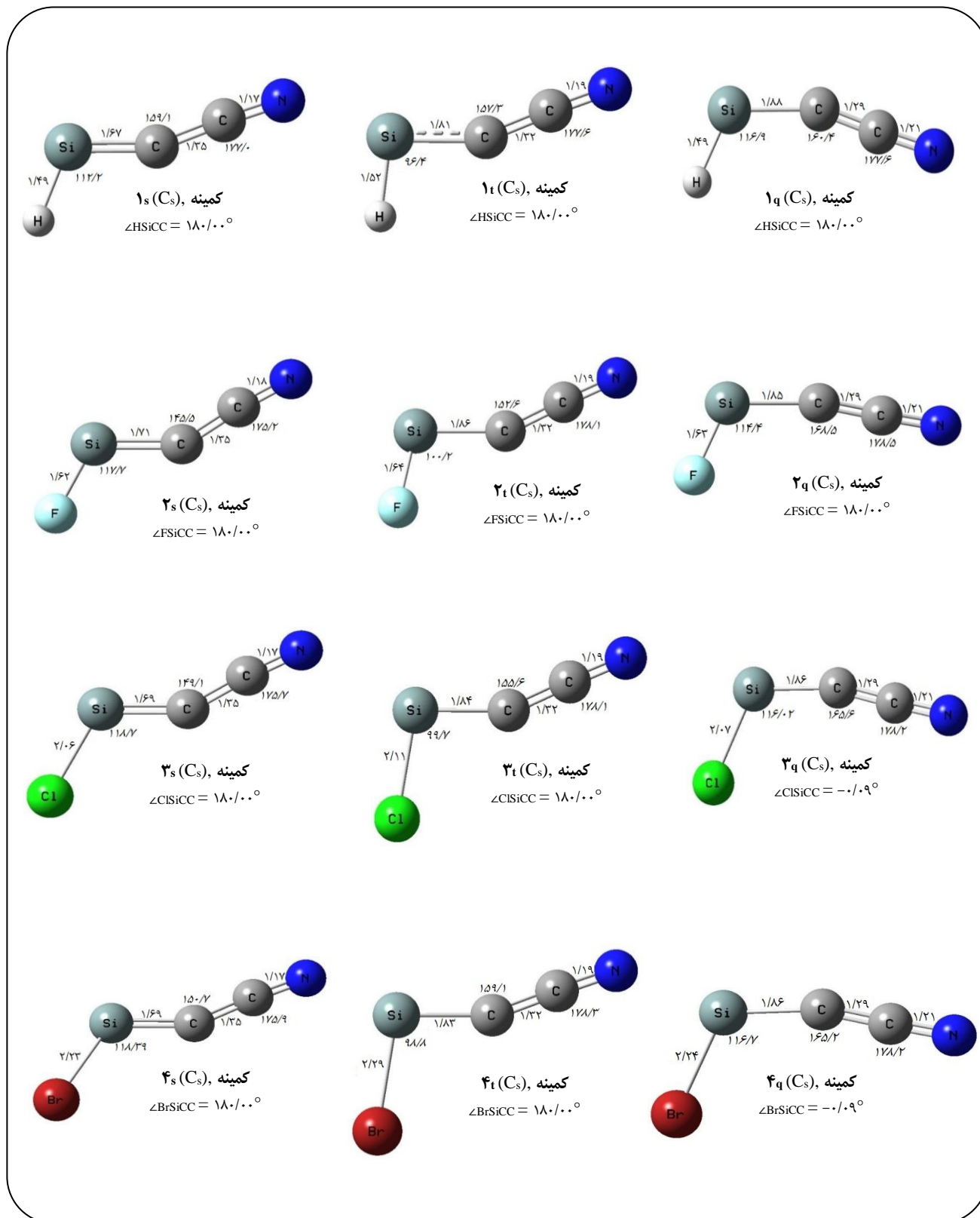
با توجه به تمایل ذاتی سایلیلن به حالت الکترونی یک‌تایی پوسته‌بسته با زاویه‌ی خمیده [۴۲، ۴۳] انتظار می‌رود نایترنواتینیل هالوسایلیلن یک‌تایی دارای یک مرکز سایلیلن یک‌تایی پوسته‌بسته خمیده و یک مرکز نایترنی یک‌تایی باشد. ولی پارامترهای هندسی و مرتبه‌ی پیوند و هیبریداسیون نشان می‌دهند که حالت الکترونی یک‌تایی برای داشتن اتم‌های هشت الکترونی، شامل دو پیوند سه‌گانه $Si_2 \equiv C_3$ و $C_4 \equiv N_5$ است (شکل ۲ و جدول‌های S1 و ۲). چنین هیبریداسیونی مستلزم وجود دو مرکز سه‌تایی با اسپین مخالف برای نایترن ($\pi\pi$) و سایلیلن ($\delta\pi$) می‌باشد (شکل ۳ و جدول ۲).

زاویه سایلیلنی و طول پیوند X_1-Si_2 مطابق سائز X تغییر می‌کند (شکل ۲). زاویه $\angle Si_2C_3C_4$ در گونه‌ی 2s کمترین مقدار و در گونه‌ی 1s بیشترین مقدار خود را دارا می‌باشد (شکل ۲). با قرار گرفتن عنصر الکترون‌گاتیو F درصد s اربیتال غیرپیوندی Si_2 زیاد شده در نتیجه تمایل آن برای تشکیل پیوند π کم شده و الکترون تک روی اتم C_3 آزادتر است و زاویه‌ی مربوطه کوچک‌تر می‌شود (جدول ۲). زاویه $\angle C_3C_4N_5$ و طول پیوند C_3-C_4 ، C_3-N_5 به علت فاصله داشتن از X با تغییر استخلاف به تقریب ثابت هستند (شکل ۲).

PM4(SDTQ) و با مجموعه پایه 6-311++G** بررسی و مقایسه می‌شوند (شکل‌های ۱ و ۳ و جدول‌های ۱-۳ و S1). مقدارهای انرژی نسبی گونه‌ها با قرار دادن پایدارترین گونه برابر ۰٫۰۰ کیلوکالری بر مول محاسبه شده است (جدول ۱). با این مشاهده و پیرو کارهای گذشته روش B3PLY/6-311++G** برای بحث و بررسی انتخاب می‌شود [۲۵-۲۲]. انرژی‌های نسبی، ممان دوقطبی و انرژی نقطه صفر ZPE (جدول ۱)، پارامترهای هندسی (شکل ۲)، مرتبه‌ی پیوند (جدول S1)، هیبریداسیون (جدول ۲) و بارهای اتمی NBO (جدول ۳) مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. برای بررسی اثر استخلاف‌های هالوژن روی حالت‌های الکترونی یک‌تایی، سه‌تایی و پنج‌تایی از گونه‌ی نایترنواتینیل‌هالوسایلیلن بهتر است هر کدام جداگانه بررسی شود.

حالت الکترونی یک‌تایی

حالت الکترونی یک‌تایی با تقارن C_s و ساختار غیرخطی به‌همراه زوایای دای‌هدرال $\angle XSiCC = 180^\circ$ در روی منحنی انرژی پتانسیل کمینه هستند (شکل ۲).



شکل ۲- پارامترهای هندسی بهینه شده (طول پیوندها (Å) و زوایای پیوندی ($^\circ$)) با استفاده از روش $B3Ply/6-311++G^{**}$ برای حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s)، سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) از گونه‌های نایترواتینیل-X-سایلیلن (X=H(1), F(2), Cl(3), Br(4)).

جدول ۲- هیبریداسیون NBO برای حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s) و سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) از گونه‌های نایترنواتینیل-X-سایلین با استفاده از روش $G^{**++311/6-3PLY} B3PPLY$ (X=H(۱), F(۲), Cl(۳), Br(۴))

| گونه‌ها | هیبریداسیون پیوندهای π | | | | | | | |
|---------|----------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| | $\pi_{(1)Si-C}$ | | $\pi_{(2)Si-C}$ | | $\pi_{(1)C-N}$ | | $\pi_{(2)C-N}$ | |
| | Si | C | Si | C | C | N | C | N |
| ۱s | $s^1 p^{3/5}$ | $s^1 p^{18/49}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ |
| ۲s | $s^1 p^{1/45}$ | $s^1 p^{8/7}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ |
| ۳s | $s^1 p^{2/80}$ | $s^1 p^{9/92}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ |
| ۴s | $s^1 p^{2/97}$ | $s^1 p^{10/11}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ |
| | هیبریداسیون پیوندهای π | | | | هیبریداسیون جفت الکترونها | | | |
| | $\pi_{(1)C-N}$ | | $\pi_{(2)C-N}$ | | | | | |
| | C | N | C | N | Lp_{1Si} | Lp_{2Si} | Lp_{1C} | Lp_{2C} |
| ۱t | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{1/29}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۲t | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{1/23}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۳t | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{1/24}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۴t | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{1/23}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| | هیبریداسیون پیوندهای π | | | | هیبریداسیون جفت الکترونها | | | |
| | $\pi_{(1)C-N}$ | | $\pi_{(2)C-N}$ | | | | | |
| | C | N | C | N | Lp_{1Si} | Lp_{2Si} | Lp_{1C} | Lp_{2C} |
| ۱q | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{18/63}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۲q | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{22/100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۳q | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{22/24}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |
| ۴q | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{26/27}$ | $s^1 p^{100}$ | $s^1 p^{99/99}$ | $s^1 p^{100}$ |

^a در اکثر موارد به علت ناچیز بودن میزان اربیتال‌های d از آنها صرف نظر شده است.

حالت الکترونی سه‌تایی

حالت الکترونی سه‌تایی نیز با تقارن C_s و ساختار غیرخطی و زوایای دای‌هدرال $\angle XSiCC = 180^\circ$ بر روی منحنی انرژی پتانسیل کمینه هستند (شکل ۲). زاویه سایلین در حالت‌های سه‌تایی حدود $100^\circ - 96^\circ$ است. کوچک شدن زاویه سایلین نسبت به حالت یک‌تایی حکایت از تغییر هیبریداسیون سایلین دارد. با دیدن هیبریداسیون حالت‌های سه‌تایی درمی‌یابیم که نایترنواتینیل‌هالوسایلین سه‌تایی یک پیوند سه‌گانه $C \equiv N$ و سه اوربیتال π^* دارد که دو اوربیتال تک الکترونی π^* مربوط به C و یک اوربیتال خالی π^* مربوط به Si است. به علاوه Si

در گونه‌ی ۲s اتم فلوتور با الکترونگاتیوی بالا منفی‌ترین بار اتمی را داشته و بزرگترین بار اتمی را برای Si موجب می‌شود (جدول ۳). در صورتی که بار اتمی اتم‌های C و C و N با تغییر X، تغییر چندانی ندارند (جدول ۳). به علت الکترونگاتیوی پایین هیدروژن و الکترونگاتیوی بالای نیتروژن، منفی‌ترین بار اتمی N مربوط به گونه‌ی ۱s می‌شود.

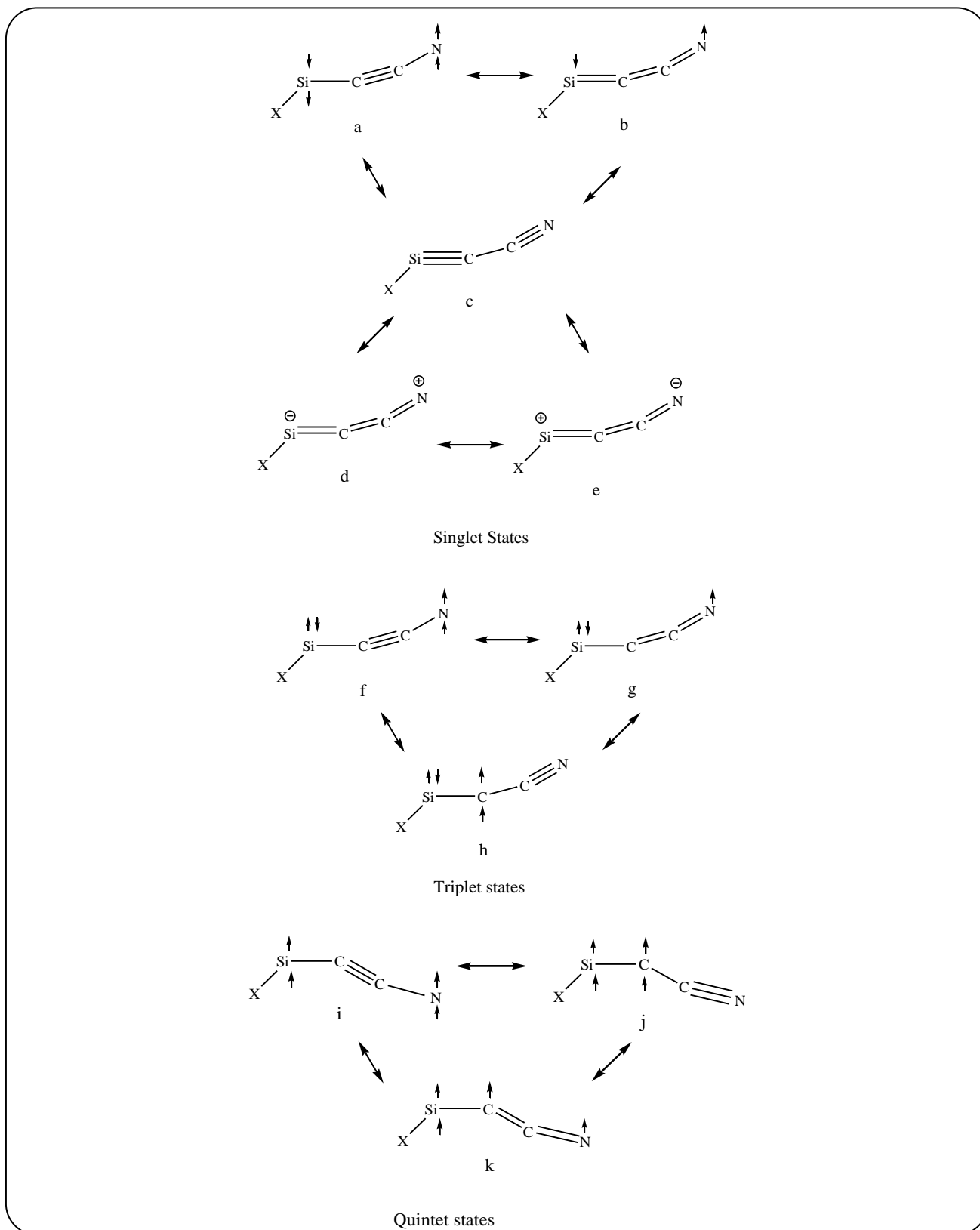
در پی آن بیش‌ترین ممان دو قطبی حالت الکترونی یک‌تایی مربوط به گونه‌ی ۱s است (جدول ۱). این در صورتی است که گونه‌ی ۲s با داشتن الکترونگاتیوترین X کم‌ترین ممان دو قطبی را دارد (جدول ۱).

جدول ۳- بار اتمی NBO محاسبه شده برای حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s) و سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) از گونه‌های نایتروآنتینیل-X- سایلین با استفاده از روش $G^{**++311-6/3}B3PLY$ (Br(۴), Cl(۳), F(۲), H(۱)).

| گونه‌ها | بار اتمی | | | | |
|---------|----------|-------|-------|--------|-------|
| | N_5 | C_4 | C_3 | Si_2 | X_1 |
| 1_s | -۰٫۲۳ | ۰٫۱۶ | -۰٫۶۵ | ۰٫۸۲ | -۰٫۱۰ |
| 1_t | -۰٫۱۹ | ۰٫۰۸ | -۰٫۴۵ | ۰٫۷۹ | -۰٫۲۳ |
| 1_q | -۰٫۱۸ | ۰٫۰۲ | -۰٫۳۲ | ۰٫۶۵ | -۰٫۱۷ |
| 2_s | -۰٫۲۱ | ۰٫۱۴ | -۰٫۶۷ | ۱٫۳۶ | -۰٫۶۲ |
| 2_t | -۰٫۱۷ | ۰٫۰۶ | -۰٫۴۳ | ۱٫۲۰ | -۰٫۶۶ |
| 2_q | -۰٫۱۶ | ۰٫۰۲ | -۰٫۳۴ | ۱٫۱۱ | -۰٫۶۳ |
| 3_s | -۰٫۲۱ | ۰٫۱۵ | -۰٫۶۴ | ۱٫۰۱ | -۰٫۳۱ |
| 3_t | -۰٫۱۷ | ۰٫۰۷ | -۰٫۴۲ | ۰٫۹۰ | -۰٫۳۸ |
| 3_q | -۰٫۱۷ | ۰٫۰۳ | -۰٫۳۲ | ۰٫۷۸ | -۰٫۳۲ |
| 4_s | -۰٫۲۲ | ۰٫۱۵ | -۰٫۶۴ | ۰٫۹۲ | -۰٫۲۲ |
| 4_t | -۰٫۱۷ | ۰٫۰۷ | -۰٫۴۳ | ۰٫۸۴ | -۰٫۳۱ |
| 4_q | -۰٫۱۷ | ۰٫۰۳ | -۰٫۳۲ | ۰٫۶۹ | -۰٫۲۳ |

در حالت‌های سه‌تایی بیش‌تر از یک‌تایی‌شان است که بیانگر از روزنانس بیش‌تر C_3 با $C_4 \equiv N_5$ در گونه‌های سه‌تایی می‌باشد (جدول S۱). همچنین گونه‌های هالوژن‌دار سه‌تایی زاویه $\angle Si_2C_3C_4$ بزرگتری نسبت به یک‌تایی‌شان دارند در صورتی که این زاویه در گونه‌ی 1_t از گونه‌ی یک‌تایی‌اش کوچک‌تر است (شکل ۲). گونه‌ی 1_t با دو الکترون تک روی C_3 می‌تواند زاویه کوچک‌تر $\angle Si_2C_3C_4$ را نسبت به حالت الکترونی یک‌تایی‌اش با $C_3 \equiv Si_2$ دارا باشد (جدول ۲). همانند حالت الکترونی یک‌تایی با افزایش الکترونگاتیوی X، بار اتمی منفی روی X_1 و به دنبال آن بار اتمی مثبت روی Si_2 زیاد خواهد شد (جدول ۳) و در مقایسه با یک‌تایی بار اتمی X_1 در حالت سه‌تایی منفی‌تر است. چون در حالت الکترونی سه‌تایی گونه‌های هالوژن‌دار، سایلین یک اربیتال پر σ و یک اربیتال خالی p دارد بنابراین بار اتمی آن به اندازه‌ی سایلین ($\pi^{\delta'}$) در یک‌تایی مثبت نیست. در نتیجه هالوژن می‌تواند بیش‌تر الکترون بکشد و منفی‌تر شود (جدول ۳). در پی آن بارهای اتمی C_3 و C_4 و N_5 نسبت به حالت یک‌تایی‌شان به ترتیب بزرگ‌تر، کوچک‌تر و بزرگ‌تر می‌شوند (جدول ۳).

دارای یک اربیتال σ دو الکترونی نیز می‌باشد (جدول ۲). طول بلند و مرتبه‌ی کوچک پیوند Si_2-C_3 نسبت به یک‌تایی این مطالب را تأیید می‌کند (شکل ۲ و جدول S۱). این هیبریداسیون ناشی از یک مرکز نایترونی سه‌تایی و یک مرکز سایلینی یک‌تایی پوسته‌بسته است (شکل ۳). همان‌گونه که در حالت الکترونی یک‌تایی دیده شد طول Si_2-X_1 با اندازه X تغییر می‌کند (شکل ۲). اندازه زاویه سایلینی در گونه‌های هالوژن‌دار با افزایش الکترونگاتیوی هالوژن و دافعه بین X_1 و C_3 بزرگ می‌شود (شکل ۲). همچنین با وجودی که X به صورت مستقیم به زاویه $\angle Si_2C_3C_4$ متصل نیست، ولی با تغییر X به شدت تغییر می‌کند. به طوری که 4_t و 2_t به ترتیب کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین زاویه را به خود اختصاص می‌دهند (شکل ۲). این مشاهده شاید برمی‌گردد به این‌که اتم Br می‌تواند الکترون غیرپیوندی خود را در اربیتال خالی Si_2 قرار دهد و آن را پرالکترون کند. در پی آن اتم C_3 تمایل بیش‌تری برای روزنانس با پیوند $C_4 \equiv N_5$ پیدا می‌کند بنابراین زاویه $\angle Si_2C_3C_4$ بزرگ‌تر می‌شود (شکل‌های ۲ و ۳). شایان گفتن است که این اثر در مورد کلر و فلوئور به ترتیب کمتر از برم است. مرتبه‌ی پیوند C_3-C_4



شکل ۳- فرم‌های رزونانسی مهم برای حالت‌های الکترونی یک‌تایی (s)، سه‌تایی (t) و پنج‌تایی (q) از گونه‌های نایترنواتینیل-X-سایلیلن (X=H(۱), F(۲), Cl(۳), Br(۴)).

در ساختار ۱ حالت الکترونی پایه حالت الکترونی یک‌تایی است. چون همه اتم‌ها در ساختار ۱s به آرایش هشت الکترونی می‌رسند و پایدار می‌شوند (جدول ۱). حالت الکترونی سه‌تایی ۱t با سایلین یک‌تایی پوسته‌بسته‌اش و حالت الکترونی پنج‌تایی ۱q به ترتیب در ردیف دوم و سوم پایداری قرار می‌گیرند (جدول ۱). با قرار گرفتن هالوژن به جای X تمایل سایلین به داشتن حالت خمیده یک‌تایی بیش‌تر شده، به طوری که حالت الکترونی سه‌تایی ۲t و ۳t و ۴t حالت الکترونی پایه محسوب می‌شوند. حالت یک‌تایی آن‌ها با وجود داشتن اتم‌های هشت الکترونی، تحت فشار زاویه‌ی خمیده سایلین بوده و در ردیف دوم پایداری قرار می‌گیرند. و سرانجام حالت الکترونی پنج‌تایی از درجه‌ی سوم پایداری برخوردار است (جدول ۱).

شکافتگی انرژی پنج‌تایی - سه‌تایی ΔE_{q-t} با افزایش الکترونگاتیوی X زیاد می‌شود (جدول ۱). به گونه‌ای که ۲q و ۱q به ترتیب بیشترین و کمترین شکافتگی پنج‌تایی - سه‌تایی را دارا می‌باشند. چون در تبدیل سایلین یک‌تایی پوسته‌بسته پایدار به سایلین سه‌تایی، باید دو اوربیتال p هم‌انرژی به وجود آیند. با وجود استخلاف الکترونگاتیو خصلت s یکی از این اوربیتال‌ها زیاد می‌شود. بنابراین باید انرژی بیش‌تری صرف شود تا سایلین سه‌تایی تولید شود. و اما شکافتگی انرژی یک‌تایی - سه‌تایی ΔE_{s-t} با وجود استخلاف الکترونگاتیو زیاد است. چون به پایداری سایلین یک‌تایی کمک می‌کند. با کم شدن الکترونگاتیوی این شکافتگی کم می‌شود. به طوری که در گونه‌ی ۱ جایگاه حالت الکترونی پایه عوض می‌شود (جدول ۱).

نتیجه‌گیری

نایتروآنتینیل‌هالوسایلین حدواسط فعالی با دو مرکز سایلینی و نایترونی است که توسط گروه استیلن به هم مربوط می‌شوند. حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی و پنج‌تایی همگی بر روی منحنی انرژی پتانسیل کمینه هستند. حالت الکترونی پایه گونه‌های نایتروآنتینیل‌هالوسایلین حالت الکترونی سه‌تایی است. در بررسی فرم‌های گوناگون رزونانسی برای حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی و پنج‌تایی مشخص شد که حالت الکترونی یک‌تایی شامل یک سایلین و یک نایترونی سه‌تایی منتهی با اسپین مخالف است. حالت الکترونی سه‌تایی دارای یک سایلین یک‌تایی پوسته‌بسته $(\delta^2\pi^0)$ و یک نایترونی سه‌تایی $(\pi^1\pi^1)$ می‌باشد. در انتها حالت الکترونی پنج‌تایی یک سایلین و یک نایترونی سه‌تایی با اسپین یکسان را دارا می‌باشد.

بنابراین ممان دوقطبی نسبت به حالت الکترونی یک‌تایی کوچک‌تر است. در بین گونه‌هایی با حالت الکترونی سه‌تایی ۴t و ۲t به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین ممان دوقطبی را دارا می‌باشند (جدول ۱).

حالت الکترونی پنج‌تایی

حالت الکترونی پنج‌تایی گونه‌ی نایتروآنتینیل‌هالوسایلین نیز مانند حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی‌اش با تقارن C_s و ساختار غیرخطی و زاویه دای‌هدرال $\angle XSiCC$ حدود 0° و 180° بر روی منحنی انرژی پتانسیل کمینه است (شکل ۲). زاویه هالوژنی با تغییر اندازه هالوژن تغییر می‌کند. ولی گونه‌ی ۱q به دلیل الکترونگاتیوی پایین هیدروژن زاویه سایلینی بزرگ‌تری دارد (شکل ۲). گونه‌های پنج‌تایی زاویه‌ی سایلینی بزرگ‌تری از سه‌تایی مربوطه‌شان دارند. این در صورتی است که زاویه سایلینی گونه‌های پنج‌تایی از یک‌تایی مشابه‌شان کوچک‌تر است (شکل ۲). با افزایش طول پیوند Si_2-C_3 در پنج‌تایی نسبت به یک‌تایی زاویه سایلینی می‌تواند کوچک‌تر شود. همچنین تشکیل پیوند سه‌گانه $Si_2=C_3$ در یک‌تایی نیازمند زاویه بزرگ است. در صورتی که هیبریداسیون برای حالت الکترونی پنج‌تایی یک پیوند سه‌گانه به همراه چهار اوربیتال تک الکترونی برای اتم‌های Si_2 و C_3 را نشان می‌دهد (جدول ۲).

طول بلند و مرتبه‌ی کوچک برای پیوند Si_2-C_3 نسبت به حالت‌های الکترونی یک‌تایی و سه‌تایی مؤید هیبریداسیون می‌باشد (شکل ۲ و جدول S1). این هیبریداسیون به دست آمده یک سایلین و یک نایترونی سه‌تایی است که توسط گروه استیلن به هم مربوط شدند (شکل ۳). همان‌گونه که انتظار می‌رود منفی‌ترین بار اتمی X_1 مربوط به گونه‌ی ۲q و بیش‌ترین مربوط به ۱q بوده و به دنبال آن بیش‌ترین و کم‌ترین بار اتمی Si_2 به ترتیب مربوط به ۲q و ۱q است (جدول ۳).

حالت الکترونی پنج‌تایی دارای X_1 با بار اتمی بزرگ‌تر از سه‌تایی و کوچک‌تر از یک‌تایی است (جدول ۳). چون در حالت الکترونی سه‌تایی سایلین به صورت یک‌تایی پوسته‌بسته است. در نتیجه X_1 می‌تواند به راحتی از آن الکترون بکشد. ولی در حالت الکترونی یک‌تایی X_1 باید از Si با هیبرید sp که الکترونگاتیو است الکترون بکشد. وضعیت حالت الکترونی پنج‌تایی هم بین این دو حالت است.

شایان گفتن است کم‌ترین و بیش‌ترین ممان دوقطبی به ترتیب مربوط به ۲q و ۱q است (جدول ۱).

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۵

مراجع

- [1] Klessinger M., Borden W. Th., "Diradicals", John Wiley & Sons Ltd., New York (1983).
- [2] Zuev S. P., Sheridan S. R., [Organic polycarbenes: Generation, Characterization, and Chemistry](#), *Tetrahedron*, **51**: 11337-11376 (1995).
- [3] Nicolaidis A., Nakayama T., Yamazaki K., Tomioka H., Koseki S., Stracener L.L., Mc Mahon R.Y., Of ortho-Conjugatively Linked Reactive Intermediates: The Case of Ortho-Phenylene(Bis)Nitrene-Carbenonitrene, and -(Bis) Carbene, *Journal of the American Chemical Society*, **121**: 10563-10572 (1999).
- [4] Inagaki S., Iwase K., Goto N., [Cross vs. Linear Conjugation as Four p-orbitals. Substituted Vinylcarbenes and Biscarbenes as Four-pi-electron Systems](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **51**: 362-366 (1986).
- [5] Enyo T., Arai N., Nakane N., Nicolaidis A., Tomioka H., [o-Phenylene Halocarbenonitrenes and o-Phenylene Chlorocarbenocarbene: A Combined Experimental and Computational Approach](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **70**: 7744-7754 (2005).
- [6] Flock M., Pierloot K., Nguyen M.T., Vanquickenborne L.G., [p-Phenylbisphosphinidene and Its Carbene and Nitrene Analogues: An ab Initio Study](#), *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**: 4022-4029 (2000).
- [7] Nicolaidis A., Enyo T., Miura D., Tomioka H., [p-Phenylencarbenonitrene and Its Halogen Derivatives: How Does Resonance Interaction between a Nitrene and a Carbene Center Affect the Overall Electronic Configuration?](#), *Journal of the American Chemical Society*, **123**: 2628-2636 (2001).
- [8] Ling C., Minato M., Lahti P.M., Van Willigen H., [Models for Intramolecular Exchange in Organic pi-Conjugated Open-Shell Systems. A Comparison of 1,1-Ethenediyl and Carbonyl Linked bis\(arylnitrenes\)](#), *Journal of the American Chemical Society*, **114**: 9959-9969 (1992).
- [9] Enyo T., Nicolaidis A., Tomioka H., [Halogen Derivatives of m-Phenylene\(carbeno\)nitrene: A Switch in Ground-State Multiplicity](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **67**: 5578-5587 (2002).
- [10] Borden W.T., Davidson E.R., [Theoretical Studies of Diradicals Containing Four pi. Electrons](#), *Accounts of Chemical Research*, **14**: 69-76 (1981).
- [11] Dougherty D.A., [Spin Control in Organic Molecules](#), *Accounts of Chemical Research*, **24**: 88-94 (1991).
- [12] Itoh K., [Electron Spin Resonance of an Aromatic Hydrocarbon in Its Quintet Ground State](#), *Chemical Physics Letters*, **1**: 235-238 (1967).

- [13] Wasserman E., Murray R.W., Yager W.A., Trozzolo A.M., Smolinsky G., [Quintet Ground States of m-Dicarbene and m-Dinitrene Compounds](#), *Journal of the American Chemical Society*, **89**: 5076-8 (1967).
- [14] Iwamura H., "Advances in Physical Organic Chemistry, High-spin Organic Molecules and Spin Alignment in Organic Molecular Assemblies", Elsevier (1991).
- [15] Subhan W., Rempala P., Sheridan R.S., [p-Phenylenebismethylene: Characterization, Calculation, and Conversion to a Conjugated Bis-Carbonyl oxide](#), *Journal of the American Chemical Society*, **120** 11528-11529 (1998).
- [16] Zuev P., Sheridan R.S., [p-Phenylenebis\(chloromethylene\): Resonance Interaction of Two Singlet Carbenes](#), *Journal of the American Chemical Society*, **115**: 3788-3789 (1993).
- [17] Zuev P.S., Sheridan R.S., [Substituent Switching of Biscarbene Electronic Configurations: p-Phenylenebis\(fluoromethylene\)](#), *Journal of the American Chemical Society*, **116**: 9381-9382 (1994).
- [18] Nicolaidis A., Tomioka H., Murata S., [Direct Observation and Characterization of p-Phenylenebisnitrene. A Labile Quinoidal Diradical](#), *Journal of the American Chemical Society*, **120**: 11530-11531 (1998).
- [19] Kassae M.Z., Haerizade B.N., Arshadi S., [Halogenated Isomers of the Interstellar C₃H₂: An ab Initio Comparative Study](#), *Journal of Molecular Structure: Theo. Chem.*, **639**: 187-193 (2003).
- [20] Kassae M.Z., Sayyed-Alangi S.Z., Hossaini Z., [Ab initio Energy surface of Interstellar H-C₃H vs. NC-C₃H and H₃CO-C₃H](#), *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **676**: 7-14 (2004).
- [21] Kassae M.Z., Hossaini Z.S., Haerizade B.N., Sayyed-Alangi S.Z., [Ab Initio Study of Steric Effects Due to Dialkyl Substitutions on H₂C₃ Isomers](#), *Journal of Molecular Structure: Theo. Chem.*, **681**: 129-135 (2004).
- [22] Kassae M.Z., Musavi S.M., Ghambarian M., Buazar F., [Multiplicity vs. Stability in C₂HP Carbenes and Their Halogenated Analogues: an ab Initio and DFT Study](#), *Journal of Molecular Structure: Theo. Chem.*, **726**: 171-181 (2005).
- [23] Kassae M.Z., Musavi S.M., Jalalimanesh N., [A New Generation of Intermediates at ab Initio and DFT Levels: Allylic Carbenonitrenes, C=\(X\)C-NX=H, CH₃, COOH, F, OH, OCH₃, CF₃, CN, and NH₂](#), *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **07**: 367-379 (2008).
- [24] Kassae M. Z., Musavi S. M., Buazar F., [An ab Initio and DFT Comparative Study of Electronic Effects on Spin Multiplicities and Structures of X-C₂N Carbenes](#), *Journal of Molecular Structure Theo. Chem.*, **728**: 15-24. (2005)
- [25] Kassae M. Z., Soleimani-Amiri S., Majdi M., Musavi S. M., [Novel Quintet and Triplet \(Nitrenoethynyl\)Halomethylenes at Theoretical Levels](#), *Struct. Chem.*, **21**: 229-35 (2010).

- [26] Langdon S.M., Legault C.Y., Gravel M., [Origin of Chemoselectivity in N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Cross-Benzoin Reactions: DFT and Experimental Insights](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **80**: 3597-610 (2015).
- [27] Nelson J. W., Grundy L. M., Dang Y., Wang Z.-X., Wang X., [Mechanism of Z-Selective Olefin Metathesis Catalyzed by a Ruthenium Monothiolate Carbene Complex: A DFT Study](#), *Organometallics*, **33**: 4290-4294 (2014).
- [28] Menezes da Silva V.H., Braga A.A.C., Cundari T.R., [N-Heterocyclic Carbene Based Nickel and Palladium Complexes: A DFT Comparison of the Mizoroki-Heck Catalytic Cycles](#), *Organometallics*, **35**(18): 3170-3181 (2016).
- [۲۹] بلبلی امیری، محدثه؛ ارشدی، ستار؛ عزیزی، زهرا؛ بررسی برهم کنش گاز خردل بر روی نانولوله های آلومینیوم - نیتريد زيگزاگ (۴،۰)، (۵،۰) و (۶،۰)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۴): ۳۱ تا ۴۱ (۱۳۹۳).
- [۳۰] مسعودی، مریم؛ صالحی، حمدا...؛ محاسبه ی پارامترهای ساختاری و چگالی ابر الکترونی ترکیب TaB₂ با استفاده از روش شبه پتانسیل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۳(۲): ۶ تا ۴۱ (۱۳۹۳).
- [31] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Li X., Knox J.E., Hatchan H.P., Cross J.B., Adano C., Jaramillo J., Gompert S., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Gui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Viu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., "Gaussian 03", Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [32] Becke A.D., Density-Functional Thermochemistry. IV. [A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing](#), *The Journal of Chemical Physics*, **104**: 1040-1046 (1996).
- [33] Adamo C., Barone V. [Toward Reliable Adiabatic Connection Models Free from Adjustable Parameters](#), *Chemical Physics Letters*, **274**: 242-250 (1997).
- [34] Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A., [Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions](#), *The Journal of Chemical Physics*, **72**: 650-654 (1980).
- [35] Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K., [Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies](#), *The Journal of Chemical Physics*, **87**: 5968-5975 (1987).
- [36] Scuseria G.E., Schaefer H.F., [Is Coupled Cluster Singles and Doubles \(CCSD\) More Computationally Intensive than Quadratic Configuration Interaction \(QCISD\)?](#), *The Journal of Chemical Physics*, **90**: 3700-3703 (1989).

- [37] Krishnan R., Pople J.A., [Approximate Fourth-Order Perturbation theory of the Electron Correlation Energy](#), *International Journal of Quantum Chemistry*, **14**: 91-100. (1978).
- [38] Krishnan R., Frisch M.J., Pople J.A., [Contribution of Triple Substitutions to the Electron Correlation Energy in Fourth Order Perturbation Theory](#), *The Journal of Chemical Physics*, **72**: 4244-4246 (1980).
- [39] Hout R.F., Levi B.A., Hehre W.J., [Effect of Electron Correlation on Theoretical Vibrational Frequencies](#), *Journal of Computational Chemistry*, **3**: 234-250 (1982).
- [40] DeFrees D.J., McLean A.D., [Molecular Orbital Predictions of the Vibrational Frequencies of Some Molecular Ions](#), *The Journal of Chemical Physics*, **82**: 333-341 (1985).
- [41] Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., [Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint](#), *Chemical Reviews*, **88**: 899-926 (1988).
- [42] Apeloig Y., Pauncz R., Karni M., West R., Steiner W., Chapman D., [Why Is Methylene a Ground State Triplet while Silylene Is a Ground State Singlet?](#), *Organometallics*, **22**: 3250-3256 (2003)
- [43] Gaspar P.P., Xiao M., Pae D.H., Berger D.J., Haile T., Chen T., Lei D., Winchester W.R., Jiang P., [The Quest for Triplet Ground State Silylenes](#), *Journal of Organometallic Chemistry*, **646**: 68-79 (2002).