

مطالعه نظری بر روی قدرت و ماهیت پیوند فلز-دی کالکوژنولیت در کمپلکس های فلزی هومولپتیک بیس (دی کالکوژنولن) [M(C₃E₅)₂]²⁻ (E=S, Se; M=Zn(II), Cd(II), Hg(II))

الناز ارژنگی و یاسین قلیئی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

چکیده: در این مقاله، یک مطالعه نظری در سطوح BP86/def2-TZVP و M06/def2-TZVP بر روی کمپلکس های فلزی بیس (دی کالکوژنولن) هومولپتیک با فرمول [M(C₃E₅)₂]²⁻ (M=Zn, Cd, Hg; E=S, Se) انجام شده است. پس از انجام محاسبات ساختاری اولیه روی کمپلکس ها و مشاهده توافق ساختاری بسیار خوب با اطلاعات تجربی موجود، انواع انرژی های برهم کنش بین قطعات و همچنین انرژی برهم کنش کل در همه کمپلکس ها محاسبه شدند. نتایج انرژی های برهم کنش کل محاسبه شده روند [CdL₂]²⁻ > [HgL₂]²⁻ > [ZnL₂]²⁻ را برای این کمپلکس های دی آنیونی نشان می دهد. همچنین با تغییر اتم E در لیگاند از سولفور به سلیوم انرژی های برهم کنش کل کاهش می یابد. آنالیز تفکیک انرژی روی این ترکیبات، در سطح نظری BP86-D3/TZ2P(ZORA) نشان می دهد که ماهیت الکترواستاتیک پیوند بین فلز و لیگاند در همه کمپلکس ها بیشتر از ماهیت اوربیتالی آن هاست. همچنین، با تغییر اتم E در لیگاندها از سولفور به سلیوم، با وجود کاهش انرژی برهمکنش، سهم کووالانسی پیوند بین فلز و دو لیگاند افزایش و سهم الکترواستاتیک آن کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: کمپلکس های بیس (دی کالکوژنولیت)، انرژی برهمکنش، ماهیت پیوند، آنالیز تفکیک انرژی.

KEYWORDS: Bis(dichalcogenolate) complexes, Interaction Energy, Nature of Bond, Energy Decomposition Analysis.

مقدمه

بوده و در نتیجه کمپلکس های بیشتری از آنها گزارش شده است. ۲،۱-دی کالکوژنولن ها حالت های اکسایش-کاهش بسیار متنوعی از خود نشان می دهند و در حالت های اکسایش مختلفی از جمله خنثی، تک آنیونی رادیکالی و دی آنیونی دیامغناطیس وجود دارند [۷-۱۰]. با این حال، توجه به این نکته مهم است که عبارت "دی کالکوژنولن" اغلب برای توصیف ماهیت موثر^۱ لیگاندها در کمپلکس های فلزی، صرف نظر از حالت اکسایش قراردادی آنها، استفاده می شود [۱۱].

"دی کالکوژنولن" یک اصطلاح کلی برای توصیف لیگاندهای دودندانه غیراشباع در فرم E⁻E^{x-} با اتمهای دهنده کالکوژن (دی تیولن: E=S، دی سلنولن: E=Se و دی تلورولن: E=Te) و بارهای مختلف (۲ و ۱ و ۰) است. این دسته از لیگاندها شامل ان-۱،۱-دی کالکوژنولیت^۱ و ان-۲،۱-دی کالکوژنولیت^۲ (وقتی x=۲) و همچنین گونه های اکسید شده آنها (خنثی و تک آنیونی) می باشند [۱-۶]. با این وجود، مطالعه لیگاندهای ۲،۱-دی کالکوژنولن در شیمی کوردیناسیون بسیار گسترده تر

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: yasingholiee@malayeru.ac.ir; yasingholiee@gmail.com

- (۱) ene-1,1-dichalcogenolates
(۲) ene-1,2-dichalcogenolates
(۳) Noninnocent nature

روش‌ها و جزئیات محاسباتی

ساختار کمپلکس‌ها در فاز گاز با روش‌های BP86 [۲۷ و ۲۶] و M06 [۲۸] و مجموعه پایه def2-TZVP [۲۹] با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 [۳۰] بهینه شدند. روش BP86 به دلیل کاربرد و استفاده گسترده و موفقیت‌آمیز از آن در آنالیز ماهیت پیوند در کمپلکس‌های فلزی و ترکیبات آلی فلزی در بیش از دودهمه اخیر [۳۱-۳۳] انتخاب و استفاده شده است. دلیل استفاده از روش M06 نیز پیشنهاد و توصیه‌شدن این روش برای ترکیبات عناصر اصلی، واسطه و آلی فلزی می‌باشد [۲۸]. برای بهینه‌سازی ساختار کمپلکس‌هایی که ساختار بلوری شناسایی شده داشتند، از ساختار بلوری به عنوان ورودی اولیه و برای بهینه‌سازی ساختار بقیه کمپلکس‌ها از ساختارهای مشابه به عنوان ساختار اولیه استفاده شد. محاسبه آنالیز فرکانس تمام گونه‌ها، در همان سطح تئوری که ساختارهایشان بهینه شده بود، صورت گرفت و مشخص شد که ساختارهای بهینه‌شده در حالت مینیمم موضعی^۴ هیچ‌گونه فرکانس منفی ندارند. برای محاسبه انرژی‌های برهم‌کنش بین قطعات، ترکیبات مورد مطالعه بصورت سیستم‌های سه‌جزئی ABA' در نظر گرفته شده و سپس با استفاده از معادلات ۱ تا ۶ انواع انرژی‌های مربوطه برای هر ترکیب محاسبه شده‌اند. در همه ترکیبات، فلز مرکزی M (با بار ۲+ و چندگانگی اسپین ۱) به عنوان قطعه B و دو لیگاند L (هرکدام با بار ۲- و چندگانگی اسپین ۱) به عنوان قطعات A و A' در نظر گرفته شدند. چهار نوع مختلف از انرژی‌های برهم‌کنش بین قطعات AB و A' A' (IE_{AB-A'}), بین قطعات A و A' (IE_{A-A'}), بین قطعات A و B (IE_{A-B}) و بین قطعات B و A' (IE_{B-A'}) طبق معادلات زیر محاسبه شدند [۳۱-۳۵]:

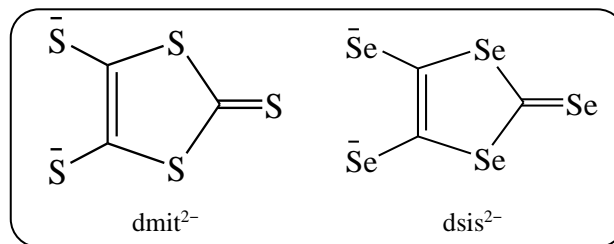
$$IE_{AB-A'} = E_{ABA'}^{\text{free}} - \{E_{AB}^{\text{frozen}} + E_{A'}^{\text{frozen}}\} \quad (۱)$$

$$IE_{A-BA'} = E_{ABA'}^{\text{free}} - \{E_A^{\text{frozen}} + E_{BA'}^{\text{frozen}}\} \quad (۲)$$

$$IE_{A-B} = E_{AB}^{\text{frozen}} - \{E_A^{\text{frozen}} + E_B^{\text{frozen}}\} \quad (۳)$$

$$IE_{B-A'} = E_{BA'}^{\text{frozen}} - \{E_B^{\text{frozen}} + E_{A'}^{\text{frozen}}\} \quad (۴)$$

در معادلات بالا E_{ABA'}^{free} انرژی ساختار بهینه‌شده ترکیب ABA' بوده و E_{AB}^{frozen}, E_{A'}^{frozen}, E_{BA'}^{frozen}, E_A^{frozen} و E_B^{frozen} به ترتیب انرژی قطعه‌های یک- و دو جزئی A, B, A', AB و BA' در ساختار هندسی سیستم سه‌جزئی ABA' می‌باشند. همچنین انرژی



شکل ۱- لیگاندهای دی‌تیولیت و دی‌سلنولیت مورد مطالعه در این کار

کمپلکس‌های فلز-دی‌تیولن، طی ۷۰ سال اخیر، به دلیل کاربردهای گوناگون در زمینه‌های رسانایی و مواد مولکولی مغناطیسی و همچنین خواص نوری قابل توجه، توسط شیمی‌دان‌های آلی و معدنی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲-۱ و ۱۵-۱۲]. همچنین در دهه‌های اخیر، تعداد قابل توجهی از سیستم‌های شامل لیگاندهای دی‌سلنولن گزارش شده‌اند [۸]. کمپلکس‌های فلز با لیگاندهای دی‌سلنولن نیز، مشابه کمپلکس‌های دی‌تیولن، به‌منظور بررسی کاربردهای مختلف و متنوعشان، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۵-۱۶]. در سال‌های اخیر، نشان داده شده است که تفاوت‌های جزئی بین لیگاندهای دی‌تیولن و دی‌سلنولن، منجر به اثرات قابل توجهی در شیمی کمپلکس‌های آنها می‌شود. به بیان دیگر، در حالی که در گذشته باور بر این بود که ماهیت اتم‌های دهنده کالکوزنی کمترین تاثیر را در شیمی کمپلکس‌های آنها دارند، رشد فزاینده مطالعات تجربی و نظری نشان داده‌است که این اختلاف‌ها می‌توانند منجر به اثرات قابل توجهی شده و امکان کنترل دقیق بر روی ویژگی‌های کمپلکس‌ها را فراهم کند [۲۴ و ۸].

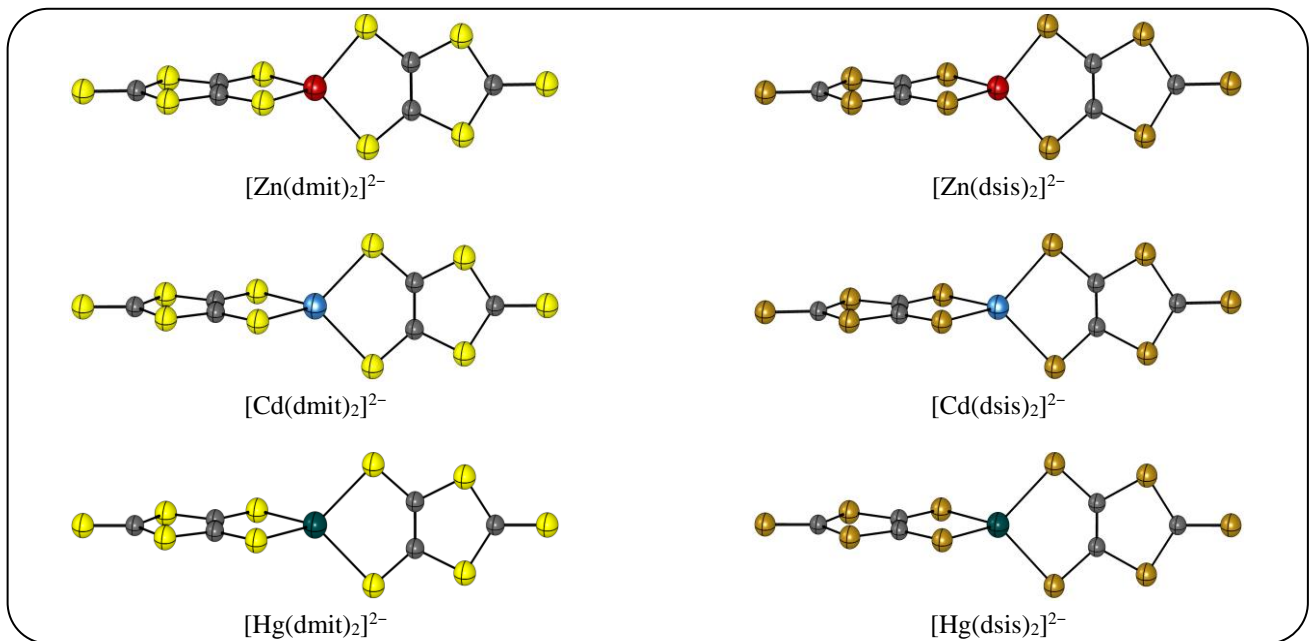
در این مقاله قدرت و ماهیت پیوند فلز-دی‌کالکوزنولیت در کمپلکس‌های فلزی بیس(دی‌کالکوزنولن) هومولپتیک با فرمول $[M(C_3E_5)_2]^{2-}$ (E=S, Se; M=Zn(II), Cd(II), Hg(II)) مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. براساس فرمالیسم لوئیس^۱، پیوند در این سیستم‌ها (کمپلکس‌های دی‌آنیونی دیامغناطیسی) با در نظر گرفتن عدد اکسایش ۲+ برای فلز مرکزی و حالت دی‌آنیونی لیگاندهای دی‌کالکوزنولیت توصیف می‌شود. ساختار مولکولی لیگاندهای مورد مطالعه به‌همراه علامت اختصاری آنها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نام کامل لیگاندهای مورد مطالعه عبارتند از ۲-تیوکسو-۱،۳-دی‌تیول-۴،۵-دی‌تیولیت^۲ (با نام اختصاری dmit²⁻) و ۲-سلنوکسو-۱،۳-دی‌سلنول-۴،۵-دی‌سلنولیت^۳ (با نام اختصاری dsis²⁻) که برای سهولت در فرمول‌نویسی، در ادامه از نام اختصاری آنها استفاده می‌شود [۵].

(۱) Lewis's formalism

(۳) 2-selenoxo-1,3-diselenole-4,5-diselenolate

(۲) 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate

(۴) Local minima



شکل ۲ - ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های مورد مطالعه، در سطح نظری BP86/def2-TZVP.

تجربی هستند [۳۷-۴۰]. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، همه کمپلکس‌ها در اطراف فلز مرکزی هندسه چهاروجهی دارند که با ساختارهای بلوری شناسایی شده کاملاً همخوانی دارند. اطلاعات ساختاری مهم از جمله طول پیوندهای M-E و همچنین زوایای پیوندی E-M-E اطراف فلز مرکزی برای همه کمپلکس‌ها در جدول ۱ لیست شده‌اند. در این جدول، شماره‌گذاری اتم‌ها بر اساس شکل شماتیکی که در جدول آمده است صورت گرفته است. همچنین در مورد کمپلکس‌هایی که ساختار بلوری آن‌ها به صورت تجربی شناسایی شده است، مقادیر طول و زاویه‌های پیوندی محاسبه شده در هر دو سطح نظری با مقادیر تجربی موجود مقایسه شده‌اند. یکی از روش‌های ارزیابی توافق بین اطلاعات ساختاری تجربی و نظری، محاسبه جذر میانگین مجذور^۳ (RMS) برای دو دسته از داده‌ها می‌باشد [۲۴-۲۵ و ۳۲-۳۵] که مقادیر آن برای کمپلکس‌هایی که ساختار بلوری شناسایی شده دارند محاسبه و در جدول ۱ آورده شده‌اند. در واقع، از مقدار جذر میانگین مجذور برای تعیین انحراف متوسط یک کمیت (در اینجا اطلاعات ساختاری محاسبه شده) از میانگین یا مقدار مورد انتظار آن (در اینجا اطلاعات ساختاری تجربی) استفاده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، توافق بسیار خوبی بین مقادیر محاسبه شده و تجربی موجود [۳۷-۴۰] (حتی در مورد زاویه‌های پیوندی) وجود دارد که نشان می‌دهد

برهم‌کنش کل (IE_{total}) برای هر ترکیب نیز با استفاده از دو معادله ۵ و ۶ محاسبه شده است [۳۱-۳۵]:

$$IE_{total} = \frac{1}{2} (IE_{A-B} + IE_{B-C} + IE_{A-BC} + IE_{AB-C}) \quad (5)$$

$$IE_{total} = E_{ABA'}^{free} - \{E_A^{frozen} + E_B^{frozen} + E_{A'}^{frozen}\} \quad (6)$$

با توجه به مطالعات قبلی که نشان داده‌اند مقادیر خطای انطباق مجموعه پایه^۱ در پیوندها یا برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند مقدار و سهم بسیار ناچیزی دارند [۳۳-۳۵، ۳۲-۳۳]، انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه شده در این کار نیز بدون تصحیح خطای انطباق مجموعه پایه گزارش شده‌اند. همچنین، محاسبات مربوط به آنالیز تفکیک انرژی-اوربیتال‌های طبیعی برای ظرفیت شیمیایی^۲ (EDA-NOCV) نیز در سطح نظری BP86-D3/TZ2P(ZORA) با استفاده از نرم‌افزار ADF 2013 [۳۶] انجام شده‌اند.

نتیجه‌ها و بحث

ساختارهای بهینه شده کمپلکس‌های مورد مطالعه، در سطح نظری BP86/def2-TZVP، در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. از بین ترکیبات مورد مطالعه، کمپلکس‌های $[Zn(dmit)_2]^{2-}$ ، $[Cd(dmit)_2]^{2-}$ ، $[Zn(dsis)_2]^{2-}$ و $[Hg(dmit)_2]^{2-}$ دارای ساختار بلوری شناسایی شده

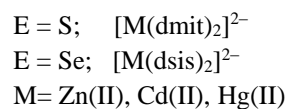
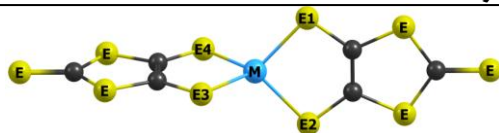
(۱) Basis Set Superposition Error

(۳) Root Mean Square

(۲) Energy Decomposition Analysis-Natural Orbitals for Chemical Valence

جدول ۱- مقایسه طول پیوندهای M-E (برحسب Å) و زاویه‌های پیوندی مهم (برحسب °) تجربی و محاسبه‌شده در دو سطح نظری M06/def2-TZVP و BP86/def2-TZVP.

کمپلکس		طول پیوند (Å)					زاویه پیوند (°)			
		M-E1	M-E2	M-E3	M-E4	RMS	E1ME2	E3ME4	E1ME4	RMS
[Zn(dmit) ₂] ²⁻	BP86	۲/۳۹۰	۲/۳۹۰	۲/۳۹۰	۲/۳۹۰	۰/۰۵۵	۹۳/۴	۹۳/۴	۱۱۸/۰	۱/۹
	M06	۲/۳۷۶	۲/۳۷۶	۲/۳۷۶	۲/۳۷۶	۰/۰۴۲	۹۴/۱	۹۴/۱	۱۱۷/۶	۱/۳
	Exp.	۲/۳۴۵	۲/۳۳۱	۲/۳۴۰	۲/۳۲۵		۹۴/۹	۹۵/۴	۱۱۵/۹	
[Cd(dmit) ₂] ²⁻	BP86	۲/۵۸۰	۲/۵۸۰	۲/۵۸۰	۲/۵۸۰	۰/۰۶۱	۸۷/۹	۸۷/۹	۱۲۱/۱	۴/۲
	M06	۲/۵۶۶	۲/۵۶۶	۲/۵۶۶	۲/۵۶۶	۰/۰۴۷	۸۸/۵	۸۸/۵	۱۲۰/۸	۴/۱
	Exp.	۲/۵۲۵	۲/۵۱۴	۲/۵۲۵	۲/۵۱۴		۸۹/۹	۸۹/۹	۱۲۷/۷	
[Hg(dmit) ₂] ²⁻	BP86	۲/۶۰۶	۲/۶۰۶	۲/۶۰۶	۲/۶۰۶	۰/۰۷۷	۸۷/۰	۸۷/۰	۱۲۱/۷	۳/۴
	M06	۲/۶۰۴	۲/۶۰۴	۲/۶۰۴	۲/۶۰۴	۰/۰۷۶	۸۷/۲	۸۷/۲	۱۲۱/۵	۳/۴
	Exp.	۲/۵۳۸	۲/۵۲۷	۲/۵۲۵	۲/۵۲۷		۸۸/۶	۸۹/۱	۱۲۶/۹	
[Zn(dsis) ₂] ²⁻	BP86	۲/۵۱۰	۲/۵۱۰	۲/۵۱۰	۲/۵۱۰	۰/۰۶۷	۹۴/۴	۹۴/۴	۱۱۷/۴	۲/۷
	M06	۲/۴۹۰	۲/۴۹۰	۲/۴۹۰	۲/۴۹۰	۰/۰۴۷	۹۴/۹	۹۴/۹	۱۱۷/۱	۲/۶
	Exp.	۲/۴۴۳	۲/۴۳۷	۲/۴۳۷	۲/۴۵۶		۹۶/۵	۹۶/۵	۱۲۱/۱	
[Cd(dsis) ₂] ²⁻	BP86	۲/۶۹۶	۲/۶۹۶	۲/۶۹۶	۲/۶۹۶		۸۹/۴	۸۹/۴	۱۲۰/۳	
	M06	۲/۶۷۸	۲/۶۷۸	۲/۶۷۸	۲/۶۷۸		۸۹/۹	۸۹/۹	۱۲۰/۰	
[Hg(dsis) ₂] ²⁻	BP86	۲/۷۱۹	۲/۷۱۹	۲/۷۱۹	۲/۷۱۹		۸۸/۶	۸۸/۶	۱۲۰/۷	
	M06	۲/۷۱۶	۲/۷۱۶	۲/۷۱۶	۲/۷۱۶		۸۸/۷	۸۸/۷	۱۲۰/۷	



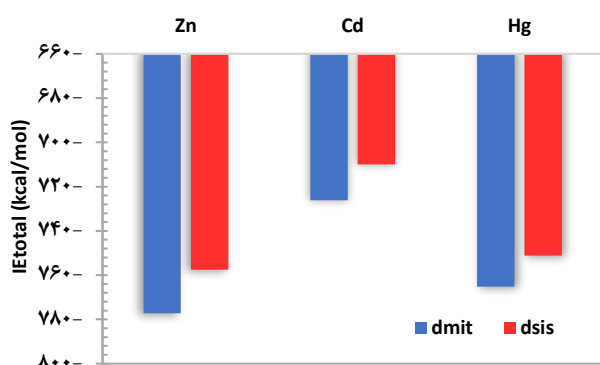
از زاویه ایده‌آل ۱۰۹/۵ درجه، در کمپلکس‌های روی کمتر از کمپلکس‌های کادمیم و جیوه است. همچنین، همان‌طور که در جدول ۱ قابل مشاهده است، در هر سری از کمپلکس‌ها با ثابت نگه‌داشتن اتم فلز مرکزی و با تغییر اتم‌های E از S به Se، طول پیوندهای M-E بزرگ‌تر می‌شوند. برای مثال، مقادیر طول پیوند M-E محاسبه‌شده در سطح نظری BP86/def2-TZVP در کمپلکس‌های [Zn(dmit)₂]²⁻، [Cd(dmit)₂]²⁻ و [Hg(dmit)₂]²⁻ به ترتیب برابر با ۲/۳۹۰، ۲/۵۸۰ و ۲/۶۰۶ انگستروم بوده که در کمپلکس‌های [Zn(dsis)₂]²⁻، [Cd(dsis)₂]²⁻ و [Hg(dsis)₂]²⁻ به ترتیب به مقادیر ۲/۵۱۰، ۲/۶۹۶ و ۲/۷۱۹ انگستروم تغییر کرده‌اند. این تغییرات با توجه به اختلاف شعاع اتمی سولفور و سلنیم و همچنین قدرت کوردینه‌شوندگی بیشتر سولفور نسبت به سلنیم، توجیه می‌شوند.

انواع انرژی‌های برهم‌کنش تعریف‌شده در بخش قبلی، در سطح نظری BP86/def2-TZVP محاسبه شده و در جدول ۲ لیست شده‌اند. همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، انرژی‌های برهم‌کنش کل محاسبه‌شده با استفاده از معادله‌های (۵) و (۶) کاملاً با هم برابرند. همچنین انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده IE_{AB-A'} و IE_{A-BA'}

ساختارهای بهینه‌شده به ساختارهای تجربی بسیار نزدیک هستند و مقادیر محاسبه‌شده جذرمیانگین مجذور نیز این موضوع را تأیید می‌کند. مقادیر محاسبه‌شده جذرمیانگین مجذور برای طول پیوندها از ۰/۰۵۵ تا ۰/۰۷۷ انگستروم و برای زاویه‌ها از ۱/۹ تا ۴/۲ درجه، در سطح نظری BP86/def2-TZVP، تغییر می‌کنند. این مقادیر در سطح تئوری M06/def2-TZVP نیز برای طول پیوندها از ۰/۰۴۲ تا ۰/۰۷۶ انگستروم و برای زاویه‌ها از ۱/۳ تا ۴/۱ درجه تغییر می‌کنند. همان‌طور که انتظار می‌رود، در هر سری از کمپلکس‌های مورد مطالعه، طول پیوندهای M-E در کمپلکس‌های روی کمتر از کمپلکس‌های کادمیم و جیوه است. طول این پیوندها در کمپلکس‌های کادمیم و جیوه اختلاف کمی داشته و در کمپلکس‌های جیوه به مقدار جزئی بیشترند. روند تغییرات برای طول پیوندهای M-E محاسبه‌شده با تغییر یون فلز مرکزی به صورت Hg ≥ Cd > Zn به دست آمده است. این روند با توجه به یکسان بودن تقریبی شعاع اتمی کادمیم و جیوه (Cd=۱/۶۱ Å و Hg=۱/۷۱ Å) و بلندتر بودن شعاع آن‌ها نسبت به شعاع اتمی روی (۱/۴۲ Å) قابل پیش‌بینی بوده و تأییدکننده پدیده انقباض لاتانیدی [۴۱-۴۲] است. بررسی انواع زاویه‌های پیوندی E-M-E در این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که میزان انحراف

جدول ۲- انواع انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده بین قطعات مختلف (برحسب kcal/mol) در کمپلکس‌های بیس‌دی کالکوزنولیت BP86/def2-TZVP در سطح تئوری $[ML_2]^{2-}$ (M= Zn, Cd, Hg; L=dmit, dsis)

کمپلکس	IE_{A-B}	$IE_{B-A'}$	$IE_{A-BA'}$	$IE_{AB-A'}$	IE_{total}	
					معادله (۵)	معادله (۶)
$[Zn(dmit)_2]^{2-}$	-۶۳۵/۷	-۶۳۵/۷	-۱۴۱/۵	-۱۴۱/۵	-۷۷۷/۲	-۷۷۷/۲
$[Cd(dmit)_2]^{2-}$	-۴۵۱/۵	-۴۵۱/۵	-۲۷۵/۰	-۲۷۵/۰	-۷۲۶/۱	-۷۲۶/۱
$[Hg(dmit)_2]^{2-}$	-۵۵۶/۰	-۵۵۶/۰	-۲۰۹/۱	-۲۰۹/۱	-۷۶۵/۲	-۷۶۵/۲
$[Zn(dsis)_2]^{2-}$	-۶۳۰/۰	-۶۳۰/۰	-۱۲۷/۵	-۱۲۷/۵	-۷۵۷/۵	-۷۵۷/۵
$[Cd(dsis)_2]^{2-}$	-۴۲۱/۹	-۴۲۱/۹	-۲۸۸/۰	-۲۸۸/۰	-۷۰۹/۹	-۷۰۹/۹
$[Hg(dsis)_2]^{2-}$	-۶۳۲/۶	-۶۳۲/۶	-۱۱۸/۶	-۱۱۸/۶	-۷۵۱/۲	-۷۵۱/۲



نمودار ۱- روند تغییرات انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده کل (IE_{total}) برای کمپلکس‌های $[ML_2]^{2-}$ (M= Zn, Cd, Hg; L=dmit, dsis) در سطح نظری BP86/def2-TZVP

کمپلکس $[Zn(dmit)_2]^{2-}$ را در نظر می‌گیریم. در این کمپلکس مقادیر IE_{A-B} و $IE_{B-A'}$ برابر $635/7$ kcal/mol و مقادیر $IE_{A-BA'}$ و $IE_{AB-A'}$ برابر $141/5$ kcal/mol محاسبه شده‌اند که اختلاف قابل توجهی دارند. باید توجه داشت که هم در IE_{A-B} و هم در $IE_{B-A'}$ انرژی برهم‌کنش بین یک کاتیون Zn^{2+} (قطعه B) و یک لیگاند $dmit^{2-}$ (قطعه A یا A') محاسبه شده‌است، در حالی که در $IE_{A-BA'}$ و $IE_{AB-A'}$ انرژی برهم‌کنش بین قطعه Zn(dmit) خنثی (قطعه AB یا BA') و یک لیگاند $dmit^{2-}$ (قطعه A یا A') می‌باشد. این اختلاف بار در همه کمپلکس‌ها وجود داشته و منجر به اختلاف در مقادیر انرژی‌های برهم‌کنش $IE_{A-BA'}$ و $IE_{AB-A'}$ با انرژی‌های برهم‌کنش IE_{A-B} و $IE_{B-A'}$ می‌شود.

بار طبیعی^۱ محاسبه‌شده روی فلزات و اتم‌های سولفور یا سلنیوم متصل به آنها در کمپلکس‌های $[ML_2]^{2-}$ ، در جدول ۳ لیست شده‌اند. نتایج آنالیز بار طبیعی روی اتم‌ها نشان می‌دهد که با وجود دو لیگاند دی‌آنیونی در اطراف فلز (مجموع بار -۴)، بار طبیعی روی اتم فلز مرکزی در همه کمپلکس‌ها همچنان مثبت بوده و بار روی اتم‌های

و همچنین $IE_{B-A'}$ و IE_{A-B} به دلیل یکسان بودن هر دو لیگاند و همچنین ساختار متقارن کمپلکس‌ها با هم برابرند. برای بررسی بهتر مقادیر محاسبه‌شده در جدول ۲، تغییرات انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده در نمودار ۱ نشان داده شده‌اند. در هر سری از کمپلکس‌ها انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده کل برای کمپلکس‌های روی از کمپلکس‌های کادمیم و جیوه بیشتر است. با این وجود، مقدار این اختلاف قابل توجه نیست. در واقع، انرژی‌های برهم‌کنش کل برای کمپلکس‌های روی و جیوه به هم نزدیک بوده و مقادیر محاسبه‌شده برای هر دو از انرژی‌های برهم‌کنش کل کمپلکس‌های کادمیم بزرگترند. بنابراین، روند $[ZnL_2]^{2-} > [HgL_2]^{2-} > [CdL_2]^{2-}$ برای انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده کل در هر سری از این کمپلکس‌ها مشاهده می‌شود. در هر سری از کمپلکس‌های $[ML_2]^{2-}$ انرژی برهم‌کنش کل سیستم برای کمپلکس‌های $[M(dmit)_2]^{2-}$ بیشتر از $[M(dsis)_2]^{2-}$ می‌باشند (نمودار ۱ را ببینید) که دلیل آن را می‌توان به قدرت کوردینه‌شوندگی بیشتر S نسبت به Se ارتباط داد. با این وجود، در ادامه نقش ماهیت پیوند نیز در این مشاهدات بررسی خواهد شد. از طرف دیگر، مقادیر محاسبه‌شده انرژی‌های برهم‌کنش بین قطعات با استفاده از معادله‌های ۱ تا ۴، یعنی بین قطعات AB و A' ($IE_{AB-A'}$)، بین قطعات A و BA' ($IE_{A-BA'}$)، بین قطعات B و A (IE_{A-B}) و بین قطعات B و A' ($IE_{B-A'}$)، با توجه به معادله ۵ در محاسبه انرژی برهم‌کنش کل سهیم هستند و بنابراین کم یا زیاد شدن این انرژی‌ها منجر به کم یا زیاد شدن انرژی برهم‌کنش کل (IE_{total}) خواهد شد. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، در همه کمپلکس‌ها مقادیر انرژی‌های برهم‌کنش $IE_{AB-A'}$ و $IE_{A-BA'}$ محاسبه‌شده از مقادیر انرژی‌های برهم‌کنش IE_{A-B} و $IE_{B-A'}$ به‌طور قابل توجهی کوچکتر هستند. منشا اصلی این اختلاف را می‌توان در مقدار بار روی قطعات A، B، A'، AB و BA' یافت. برای مثال، مقادیر انرژی‌های برهم‌کنش محاسبه‌شده برای

(۱) Natural Charge

جدول ۴- نتایج محاسبات EDA-NOCV بین قطعه‌های B (فلز مرکزی) و AA' (دو لیگاند آنیونی) برای کمپلکس‌های $[ML_2]^{2-}$ در سطح تئوری BP86-D3/TZ2P(ZORA)^۱.

کمپلکس	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{dis}
$[Zn(dmit)_2]^{2-}$	-۹۸۳/۵	۱۱۳/۰	-۷۷۸/۹	-۳۱۴/۴	-۳/۱
			(۷۱/۰ %)	(۲۸/۷ %)	(۰/۳ %)
$[Cd(dmit)_2]^{2-}$	-۹۰۸/۵	۱۳۲/۲	-۷۷۲/۲	-۲۶۴/۶	۴/۰
			(۷۴/۲ %)	(۲۵/۴ %)	(۰/۴ %)
$[Hg(dmit)_2]^{2-}$	-۹۴۹/۲	۱۶۱/۸	-۷۹۷/۴	-۳۰۷/۱	-۶/۵
			(۷۱/۸ %)	(۲۷/۶ %)	(۰/۶ %)
$[Zn(dsis)_2]^{2-}$	-۹۵۵/۲	۱۰۰/۱	-۷۱۲/۵	-۳۳۹/۲	-۳/۸
			(۶۷/۵ %)	(۳۲/۱ %)	(۰/۴ %)
$[Cd(dsis)_2]^{2-}$	-۸۸۶/۰	۱۲۱/۲	-۷۱۳/۹	-۲۸۸/۸	-۴/۷
			(۷۰/۹ %)	(۲۸/۷ %)	(۰/۴ %)
$[Hg(dsis)_2]^{2-}$	-۹۳۰/۲	۱۴۸/۹	-۷۳۹/۶	-۳۳۲/۸	-۶/۹
			(۶۸/۵ %)	(۳۰/۹ %)	(۰/۶ %)

^۱ همه انرژی‌ها بر حسب kcal/mol می‌باشند.

انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده برای کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dmit^{2-}$ از انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dsis^{2-}$ بیشتر است. با این وجود، هدف از انجام محاسبات EDA-NOCV بررسی ماهیت پیوند بین فلز و لیگاندها می‌باشد.

نتایج بررسی ماهیت پیوند نشان می‌دهد که در همه کمپلکس‌ها ماهیت الکترواستاتیک برهمکنش‌های بین فلز و دو لیگاند به‌طور قابل توجهی بیشتر از خصلت کووالانسی آن است. کمترین اختلاف در سهم خصلت کووالانسی و الکترواستاتیک در کمپلکس $[Zn(dsis)_2]^{2-}$ مشاهده می‌شود (۶۷/۵ درصد خصلت الکترواستاتیک در مقابل ۳۲/۱ درصد خصلت کووالانسی). در همه کمپلکس‌ها، تغییر اتم E در لیگاندها از S در $dmit^{2-}$ به Se در $dsis^{2-}$ باعث کاهش سهم الکترواستاتیک و افزایش سهم کووالانسی در پیوند بین فلز و دو لیگاند شده‌است. به‌عنوان مثال، سهم الکترواستاتیک برهمکنش‌های بین فلز و دو لیگاند در کمپلکس $[Zn(dmit)_2]^{2-}$ برابر ۷۱/۰ درصد بوده که در کمپلکس $[Zn(dsis)_2]^{2-}$ به ۶۷/۵ درصد کاهش پیدا کرده‌است. با این وجود، انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده برای کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dmit^{2-}$ همچنان از انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dsis^{2-}$ بیشتر هستند (با وجود افزایش سهم ماهیت کووالانسی در کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dsis^{2-}$). همچنین، مطابق انتظار، سهم ΔE_{dis} در برهمکنش‌های بین فلز و دو لیگاند بسیار ناچیز بوده و در همه کمپلکس‌ها کمتر از ۱٪ محاسبه شده است (ستون آخر جدول ۴ را ببینید).

در آنالیز EDA-NOCV انرژی برهمکنش اوربیتالی می‌تواند بر اساس نوع برهمکنش اوربیتال‌ها تقسیم‌بندی شده و این برهمکنش‌ها

جدول ۳- بار طبیعی بر روی فلز و اتم‌های سولفور و سلنیم در کمپلکس‌های $[ML_2]^{2-}$ در سطح نظری BP86-def2-TZVP.





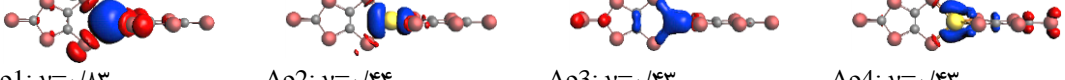
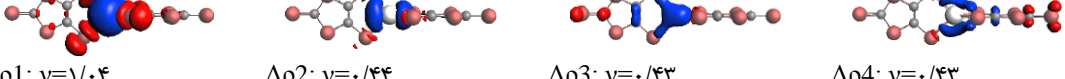
کمپلکس	بار طبیعی روی اتم				
	M	E1	E2	E3	E4
$[Zn(dmit)_2]^{2-}$	۰/۵۷۵	-۰/۲۳۷	-۰/۲۳۷	-۰/۲۳۷	-۰/۲۳۷
$[Cd(dmit)_2]^{2-}$	۰/۶۷۴	-۰/۳۶۴	-۰/۳۶۴	-۰/۳۶۴	-۰/۳۶۴
$[Hg(dmit)_2]^{2-}$	۰/۴۱۴	-۰/۱۹۶	-۰/۱۹۶	-۰/۱۹۶	-۰/۱۹۶
$[Zn(dsis)_2]^{2-}$	۰/۴۴۰	-۰/۱۸۲	-۰/۱۸۲	-۰/۱۸۲	-۰/۱۸۲
$[Cd(dsis)_2]^{2-}$	۰/۵۳۷	-۰/۲۱۰	-۰/۲۱۰	-۰/۲۱۰	-۰/۲۱۰
$[Hg(dsis)_2]^{2-}$	۰/۲۷۹	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲	-۰/۱۴۲

گوگرد و سلنیم منفی هستند. این مقادیر نشان می‌دهند که ماهیت الکترواستاتیک پیوندها در این کمپلکس‌ها بیشتر از ماهیت کووالانسی آنها می‌باشد که این موضوع با جزییات بیشتر در ادامه بررسی خواهد شد. همچنین، مقادیر انتقال بار روی لیگاندها به فلز در همه کمپلکس‌ها کمتر از ۲ بوده و بیشترین انتقال برای کمپلکس $[Hg(dsis)_2]^{2-}$ با مقدار $1/721e$ محاسبه شده است.

در ادامه و به‌منظور بررسی ماهیت برهمکنش بین فلزات مورد مطالعه و لیگاندهای $dmit^{2-}$ و $dsis^{2-}$ آنالیز پیوند و محاسبات EDA-NOCV در سطح نظری BP86-D3/TZ2P(ZORA) بر روی تمام کمپلکس‌ها انجام شد. در این محاسبات پنج پارامتر مورد بررسی قرار می‌گیرد. پارامتر اول تغییرات انرژی برهمکنش ΔE_{int} بین دو قطعه تعریف شده می‌باشد. پارامتر دوم، ΔE_{pauli} ، به برهمکنش‌های دافعه بین قطعات برمی‌گردد و براساس این واقعیت است که دو الکترون با اسپین مشابه نمی‌توانند ناحیه مشابهی در فضا را اشغال کنند که مقادیر آن مثبت است. پارامتر سوم ΔE_{elstat} می‌باشد که انرژی برهمکنش الکترواستاتیک بین قطعه‌ها را می‌دهد که با استفاده از توزیع دانسیته‌الکترون فریز شده قطعه‌ها در ساختار مولکول‌ها محاسبه می‌شود. پارامتر چهارم ΔE_{orb} می‌باشد که شامل جاذبه کووالانسی در پیوندهای بین دو قطعه است. پارامتر پنجم ΔE_{dis} می‌باشد که در صورت اعمال دستور لازم در نرم‌افزار مربوطه، دو قطبی لحظه‌ی بین قطعات را نشان می‌دهد. در نهایت مقدار انرژی برهمکنش کل ΔE_{int} برابر مجموع چهار عبارت دیگر می‌باشد [۴۳-۴۴]:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{dis} \quad (7)$$

محاسبات EDA-NOCV بر روی کمپلکس‌های مورد مطالعه بین قطعات B و AA' (بین فلز و دو لیگاند دی‌کالکوزن) انجام شده که نتایج آن در جدول ۴ لیست شده‌اند. روند تغییرات انرژی برهمکنش محاسبه‌شده (ΔE_{int}) بین قطعات B و AA' با ثابت نگه‌داشتن لیگاندها بصورت $Zn > Hg > Cd$ می‌باشد. در اینجا نیز

$[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=0/73$ $\Delta E = -99/6 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/46$ $\Delta E = -28/6 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/46$ $\Delta E = -28/6 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/42$ $\Delta E = -44/2 \text{ kcal/mol}$
$[\text{Cd}(\text{dmit})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=0/76$ $\Delta E = -89/5 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/44$ $\Delta E = -24/4 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/44$ $\Delta E = -24/4 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/39$ $\Delta E = -34/1 \text{ kcal/mol}$
$[\text{Hg}(\text{dmit})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=0/98$ $\Delta E = -133/3 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/44$ $\Delta E = -23/9 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/44$ $\Delta E = -23/9 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/39$ $\Delta E = -33/9 \text{ kcal/mol}$
$[\text{Zn}(\text{dsis})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=0/80$ $\Delta E = -116/0 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/47$ $\Delta E = -50/9 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/44$ $\Delta E = -33/2 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/44$ $\Delta E = -33/2 \text{ kcal/mol}$
$[\text{Cd}(\text{dsis})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=0/83$ $\Delta E = -104/3 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/44$ $\Delta E = -40/5 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/43$ $\Delta E = -27/7 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/43$ $\Delta E = -27/7 \text{ kcal/mol}$
$[\text{Hg}(\text{dsis})_2]^{2-}$  $\Delta\rho_1: v=1/04$ $\Delta E = -152/0 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_2: v=0/44$ $\Delta E = -39/8 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_3: v=0/43$ $\Delta E = -27/6 \text{ kcal/mol}$	$\Delta\rho_4: v=0/43$ $\Delta E = -27/6 \text{ kcal/mol}$

شکل ۳ - $\Delta\rho$ ها و شکل و انرژی چهار برهمکنش اوربیتالی قوی تر کمپلکس های $[\text{ML}_2]^{2-}$ (M=Zn, Cd, Hg) در سطح تئوری BP86-D3/TZ2P.

برهمکنش اوربیتالی قوی تر کمپلکس های $[\text{ML}_2]^{2-}$ در شکل ۳ قابل مشاهده می باشند. همان طور که مشاهده می شود، اولین جفت ($\Delta\rho_1$) که سهم قابل توجهی در انرژی برهمکنش کوالانسی را در همه کمپلکس ها دارد (در اغلب موارد سهمی بیش از ۵۰٪)، در همه موارد جهت جریان الکترون را از اتم های کالکوژن (سولفور و سلنیم) در لیگاندهای دی کالکوژنولیت به سمت فلز مرکزی نشان می دهد (جهت جریان الکترون در شکل ها از فضاهای با رنگ قرمز به سمت آبی مشخص شده است). بقیه جفت ها یعنی $\Delta\rho_2$ ، $\Delta\rho_3$ و $\Delta\rho_4$ نیز جهت های مشابهی (از لیگاند به فلز) را با مقدار انرژی پایین تر از $\Delta\rho_1$ نشان می دهند. نکته دیگر در مورد $\Delta\rho$ های نشان داده شده در شکل ۳ این است که در هر یک از کمپلکسها دو مقدار ویژه مشابه (از نظر مقدار ویژه و انرژی) وجود دارند. برای مثال، در کمپلکس $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$

قابل مشاهده باشند. در واقع وقتی قطعات برای رسیدن به توزیع نهایی الکترون همپوشانی می کنند، الکترون جریان پیدا می کند. جریان الکترون با NOCV ها محاسبه می شود و هر NOCV یک مقدار ویژه (v) دارد که نشان می دهد چه مقدار الکترون به داخل یا خارج از NOCV منتقل می شود. NOCV ها بر اساس مقادیر ویژه شان جفت می شوند و می توانند به هم متصل شوند که تراکم یا چگالی تفکیک ($\Delta\rho$) نامیده می شوند. همه این موارد برای اختصاص دادن سهم عبارت اوربیتالی (ΔE_{orb}) به برهمکنش های اوربیتالی معین قطعات استفاده می شوند. همان طور که در جدول ۴ مشاهده شد، سهم برهمکنش های اوربیتالی در کمپلکس های روی، کادمیوم و جیوه از ۲۵/۴ تا ۳۲/۱ درصد تغییر می کنند. مقادیر $\Delta\rho$ محاسبه شده و انرژی های مربوطه به همراه شکل آنها برای چهار

برای انرژی‌های برهمکنش محاسبه‌شده کل با لیگاندهای $dmit^{2-}$ و $dsis^{2-}$ مشاهده شد. همچنین در هر سری از کمپلکس‌ها انرژی برهمکنش کل سیستم برای کمپلکس‌های $[M(dmit)_2]^{2-}$ بیشتر از انرژی‌های محاسبه‌شده برای کمپلکس‌های $[M(dsis)_2]^{2-}$ بود که دلیل آن تمایل و قدرت بیشتر کوردینه‌شوندگی سولفور نسبت به سلنیم تشخیص داده شد. با این وجود، محاسبات آنالیز تفکیک انرژی نشان داد که سهم ماهیت کووالانسی در کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dsis^{2-}$ کمی بیشتر از کمپلکس‌های حاوی لیگاند $dmit^{2-}$ می‌باشد. همچنین، نتایج بررسی ماهیت پیوند با استفاده از محاسبات آنالیز تفکیک انرژی نشان داد که در همه کمپلکس‌ها ماهیت الکترواستاتیکی برهمکنش‌های بین فلز و دو لیگاند به‌طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از خصلت کووالانسی آن است.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه ملایر به دلیل حمایت‌های مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۹

مقادیر Δp_2 و Δp_3 برابر ۰/۴۶ و انرژی هر یک برابر ۲۸/۶- کیلوکالری بر مول می‌باشد. این دو Δp مربوط به دو جریان انتقال هم‌تراز (از نظر شدت و مقدار) ولی متفاوت (از نظر جهت جریان الکترون - یکی از اوربیتال‌های مولکولی عمدتاً متعلق به لیگاند A به اوربیتال‌های مولکولی عمدتاً متعلق به فلز و دیگری از اوربیتال‌های مولکولی عمدتاً متعلق به لیگاند A' به اوربیتال‌های مولکولی عمدتاً متعلق به فلز) هستند که به دلیل یکسان بودن لیگاندها و تقارن بالای کمپلکس دارای مقادیر برابر می‌باشند.

نتیجه‌گیری

یک مطالعه نظری بر روی کمپلکس‌های فلزی بیس(دی‌کالکوژنولن) هومولپتیک با فرمول $[M(C_3E_5)_2]^{2-}$ (M=Zn, Cd, Hg; E=S, Se) در سطوح BP86/def2-TZVP و M06/def2-TZVP انجام شد. ابتدا ساختار کمپلکس‌های مورد مطالعه بهینه‌سازی شد و توافق بسیار خوبی بین مقادیر پارامترهای ساختاری تجربی و محاسبه‌شده در هر دو سطح نظری (حتی در مورد زاویه‌های پیوندی) مشاهده شد که نشان داد ساختارهای بهینه‌شده به ساختارهای تجربی بسیار نزدیک هستند و مقادیر محاسبه‌شده جذرمیانگین مجذور نیز این موضوع را تایید کرد. انواع انرژی‌های برهمکنش بین قطعات برای همه کمپلکس‌ها محاسبه و روند $[ZnL_2]^{2-} > [HgL_2]^{2-} > [CdL_2]^{2-}$

مراجع

- [1] Deplano P., Pilia L., Espa D., Mercuri M.L., Serpe A., [Square-planar d⁸ Metal Mixed-Ligand Dithiolene Complexes as Second Order Nonlinear Optical Chromophores: Structure/property Relationship](#), *Coord. Chem. Rev.* **254**: 1434–1447 (2010).
- [2] Kirk M.L., McNaughton R.L., Helton M.E., [The Electronic Structure and Spectroscopy of Metallo-Dithiolene Complexes](#), In: *Progress in Inorganic Chemistry*, E.I. Stiefel, John Wiley & Sons, Inc., **52**: (2003).
- [3] Flomer W.A., Kolis J.W., [Chemistry of High-valent Transition-metal Polytellurides: Preparation and Structure of Oxy Tellurides and Ditellurolenes of Molybdenum and Tungsten](#), *Inorg. Chem.* **28**: 2513–2517 (1989).
- [4] Tavarès P., Kubicki M.M., Meunier P., Gautheron B., [Synthesis of o-thiatelluraphenylenezirconocenes. X-ray Crystal Structure of \(tBu-Cp\)₂ZrTeC₆H₄S](#), *Trans. Met. Chem.* **17**: 220–223 (1992).
- [5] Arca M., Aragoni M.C., Pintus A., [1,2-Dichalcogenolene Ligands and Related Metal Complexes](#), In: [Handbook of Chalcogen Chemistry](#), Devillanova F.A., du Mont W.-W., (Eds.), RSC Publishing, Cambridge, UK, 2013.

- [6] Davison A., Shawl E.T., Preparation of Bis(trifluoromethyl)-1,2-diselenotene and Some 1,2-Diselenolene Transition Metal Complexes, *Inorg. Chem.* **8**: 1820–1825 (1970).
- [7] Coucouvanis D., Swenson D., Baenziger N.C., Pedelty R., Caffery M.L., Kanodia S., Protonation of the 1,1-Dithiolene Ligands in the $[\text{Cu}_8(\text{L})_6]^{4+}$ Cubanes ($\text{L} = [\text{S}_2\text{C}:\text{C}(\text{COOR})_2]^{2-}$) and Synthesis of the $[\text{Cu}_8(\text{L})_{6-n}(\text{H-L})_n]^{-(4-n)}$ Clusters. Synthesis and Structural Characterization of the $[\text{Cu}_{10}(\text{H-L})_6(\text{L})_2]$ Decanuclear Cluster, *Inorg. Chem.* **28**: 2829–2836 (1989).
- [8] Pintus A., Arca M., 1,2-Diselenolene Ligands and Related Metal Complexes: Design, Synthesis and Applications, *Coord. Chem. Rev.* **464**: 214444 (2022).
- [9] Smith D.M., Roof L.C., Ansari M.A., McConnachie J.M., Bollinger J.C., Pell M.A., Salm R.J., Ibers J.A., Synthesis, Reactivity, and Structural Characterization of the Nonclassical $[\text{MTe}_7]^{n-}$ Anions ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, n = 3; \text{M} = \text{Hg}, n = 2$), *Inorg. Chem.* **35**: 4999–5006 (1996).
- [10] McCleverty J.A., Orchard D.G., Transition-metal Dithiolene Complexes. Part XVI. π -Cyclopentadienyl Manganese Nitrosyl 1,1-Dithiolene Complexes, *J. Chem. Soc. A* 3315–3318 (1970).
- [11] Periyasamy G., Burton N.A., Hillier I.H., Vincent M.A., Disley H., McMaster J., Garner C.D., The Dithiolene Ligand, ‘Innocent’ or ‘Non-innocent’? A Theoretical and Experimental Study of Some Cobalt–Dithiolene Complexes, *Faraday Discuss.* **135**: 469–488 (2007).
- [12] Kato R., Conducting Metal Dithiolene Complexes: Structural and Electronic Properties, *Chem. Rev.* **104**: 5319–5346 (2007).
- [13] Bonneval B.G., Chinga K.I.M., Alaryc F., Bui T., Valadea L., Neutral d^8 Metal Bis-dithiolene Complexes: Synthesis, Electronic Properties and Applications, *Coord. Chem. Rev.* **254**: 1457–1467 (2010).
- [14] Kusamoto T., Nishihara H., Zero-, One- and Two-dimensional Bis(dithiolato)metal Complexes with Unique Physical and Chemical Properties, *Coord. Chem. Rev.* **380**: 419–439 (2019).
- [15] Pitchaimani J., Ni S.F., Dang L., Metal Dithiolene Complexes in Olefin Addition and Purification, Small Molecule Adsorption, H_2 Evolution and CO_2 Reduction, *Coord. Chem. Rev.* **420**: 213398 (2020).
- [16] Fataftah M.S., Krzyaniak M.D., Vlaisavljevich B., Wasielewski M.R., Zdrozny J.M., Freedman D.E., Metal–ligand Covalency Enables Room Temperature Molecular Qubit Candidates, *Chem. Sci.* **10**: 6707–6714 (2019).
- [17] Downes C.A., Yoo J.W., Orchanian N.M., Haiges R., Marinescu S.C., H_2 Evolution by a Cobalt Selenolate Electrocatalyst and Related Mechanistic Studies, *Chem. Commun.* **53**: 7306–7309 (2017).
- [18] Espa D., Pilia L., Marchiò L., Pizzotti M., Robertson N., Tessore F., Mercuri M.L., Serpa A., Deplano P., Electrochromic Second-order NLO Chromophores Based on M^{II} ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) Complexes with Diselenolato–dithione (Donor–acceptor) Ligands, *Dalton Trans.* **41**: 12106–12113 (2012).

- [19] Grosshans P., Adkine P., Sidorenkova H., Nomura M., Formigué M., Geoffroy M., [CpNi(diselenolene)] Neutral Radical Complexes: Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory Investigations, *J. Phys. Chem. A*. **112**: 4067–4073 (2008).
- [20] Rofe K., Douglas P., Morley C.P., Webster C.A., Picherau J.G., Palladium Diselenolenes: a New Group of near-Infrared Lumophores, *Inorg. Chem.* **48**: 4549–4556 (2009).
- [21] Rabaça S., Vieira B.J.C., Meira R., Santos I.C., Pereira L.C.J., Duarte M.T., da Gama V., Magnetic Coupling and Anisotropy in a Series of Mixed Chain Charge-Transfer Salts [M(Cp*)₂][M'(tds)₂] (M = Fe, Mn, Cr; M' = Ni, Pt), *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**: 3839–3851 (2008).
- [22] Curreli S., Deplano P., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A., Bigoli F., Pellinghelli M.A., Coronado E., Gómez-García C.J., Canadell E., A New Conducting Molecular Solid Based on the Magnetic [Ni(dmf)₆]²⁺ Cation and on [Ni(dsit)₂]²⁻ (dsit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-diselenolate) Showing an Unprecedented Anion Packing, *J. Solid State Chem.* **168**: 653–660 (2002).
- [23] Yzambart G., Bellec N., Nasser G., Jeannin O., Roisnel T., Formigué M., Auban-Senzier P., Iñiguez J., Canadell E., Lorcy D., Anisotropic Chemical Pressure Effects in Single-Component Molecular Metals Based on Radical Dithiolene and Diselenolene Gold Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **134**: 17138–17148 (2012).
- [24] Najafi L., Gholiee Y., Nature and Strength of Metal-dichalcogenolate Bond in Homoleptic Square-planar d⁸ Metal Bis(1,2-dichalcogenolate) Complexes [M(E₂C₂(CN)₂)₂]²⁻ (E=S, Se, Te; M=Ni(II), Pd(II), Pt(II)): A DFT Study, *J. Organomet. Chem.* **1002**: 122909 (2023).
- [25] Gholiee Y., Salehzadeh S., A Theoretical Study on the Strength and Nature of Metal-dithiolate Bond in Homoleptic Complexes [M(S₂C₂R₂)₂]²⁻ (M=Ni(II), Pd(II), Pt(II); R=H, Me, CN), *Inorg. Chem. Res.* **7**(1): 14–21 (2023).
- [26] Becke A.D., Density-functional Exchange-energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*. **38**: 3098–3100 (1988).
- [27] Perdew J.D., Density-functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*. **33**: 8822–8824 (1986).
- [28] 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 Functionals, *Theor. Chem. Acc.* **120**: 215–241 (2008).
- [29] Weigend F., Ahlrichs R., Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**: 3297–3305 (2005).
- [30] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery

- J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., *Gaussian 09 (Revision D 01) Inc.*, Wallingford CT., 2009.
- [31] Frenking G., Fröhlich N., *The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds*, *Chem. Rev.* **100**: 717–774 (2000).
- [32] Velazquez A., Fernández I., Frenking G., Merino G., *Multimetallocenes. A Theoretical Study*, *Organometallics* **26**: 4731–4736 (2007).
- [33] Pan S., Zhao L., Dias H.V.R., Frenking G., *Bonding in Binuclear Carbonyl Complexes $M_2(CO)_9$ ($M = Fe, Ru, Os$)*, *Inorg. Chem.* **57**: 7780–7791 (2018).
- [31] Salehzadeh S., Maleki F., *New Equation for Calculating Total Interaction Energy in One Noncyclic ABC Triad and New Insights into Cooperativity of Noncovalent Bonds*, *J. Comput. Chem.* **37**: 2799–2807 (2016).
- [32] Gholiee Y., Salehzadeh S., Khodaveisi S., *Significant Geometry and Charge Difference Between the E_5^{4-} Bare Clusters of Group 14 Zintl Anions and Their Coordinated form in $[E_5\{M(CO)_3\}_2]^{4-}$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb; M = Cr, Mo, W$) Complexes*, *New J. Chem.* **43**: 7797–7805 (2019).
- [33] Hokmi S., Salehzadeh S., Gholiee Y., *The Comparison of Structure, Nature of Bond, and Electronic Transitions in $[M(\eta^5-Cp)(\eta^5-C_{60}Me_5)]$ ($M = Fe^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}$) Hybrids and Corresponding Metallocenes; a Theoretical Study*, *J. Comput. Chem.* **42**: 1354–1363 (2021).
- [34] Nassery-Thekyeh Z., Gholiee Y., *Electronic Structure, Nature of Bond and Carbonyl Vibrational Frequency Analysis of Half-sandwich Complexes $[(\eta^6-arene)M(CO)_3]$ (Arene = Hexafluorobenzene, 1,3,5-Trifluorobenzene, Benzene, 1,3,5-Trimethylbenzene, Hexamethylbenzene; $M = Cr, Mo, W$); A Theoretical Study*, *Comput. Theor. Chem.* **1215**: 113814 (2022).
- [35] Hokmi S., Salehzadeh S., Gholiee Y., *A Computational Study on the Nature, Strength and Cooperativity of Bonds in $[M(\eta^5-C_{60}Me_5)(CO)_n]$ and $[M(\eta^5-Cp)(CO)_n]$ ($n = 3, M = Mn(I), Tc(I), Re(I)$; $n = 2, M = Co(I), Rh(I), Ir(I)$) Complexes*, *New J. Chem.* **46**: 2678–2686 (2022).
- [36] *ADF 2013*, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- [37] Zhai J., Huang C., Wei T., Gan L., Cao C., *The Photoelectric Conversion and Second Harmonic Generation Properties of the Transition Metal-containing Complexes $[(CH_3)_2N C_6H_4-CH=CH-C_5H_4N-C_{18}H_{37}]_2M(dmit)_2$ ($M=Cd, Ni$)*, *Polyhedron*, **18**: 1513–1518 (1999).
- [38] Wang X.Q., Yu W.T., Dili X., *Crystal Structure of Bis(tetra-n-butylammonium) Bis (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) Mercurate (II)*, $[(C_4H_9)_4N]_2[Hg(C_3S_5)_2]$, *New. Cryst. St.* **220**: 1–4 (2005).

- [39] Yan-Ling W., Wen-Tao Y., Dong X., [Bis\(N-Methylpyridinium\) Bis\(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato\)-zincate\(ii\)](#), *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **61**: 2408 (2005).
- [40] Matsubayashi G., Akiba K., Tanaka T., [X-Ray Molecular Structures of \$\[Zn\(C_3Se_5\)_2\]_2\$](#) , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **115**: 115–119 (1990).
- [41] Housecroft C.E., Sharpe A.G., [Inorganic Chemistry \(2nd Ed.\)](#), Prentice Hall (2004).
- [۴۲] سمیعی، سپیده؛ تقواییان، سمیرا؛ مطالعه نظری بر روی برخی از ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی کمپلکس‌های مخلوط دی‌ایمین-دی‌تیولات با فلزهای گروه هشتم (VIII) برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران (۱) ۴۰: ۲۴۹-۲۵۹ (۱۴۰۰).
- [43] Morokuma K., [Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds](#), *J. Chem. Phys.* **55**: 1236–1244 (1971).
- [44] Ziegler T., Rauk A., [On the Calculation of Bonding Energies by the Hartree-Fock-Slater method](#), *Theor. Chim. Acta* **46**: 1–10 (1977).