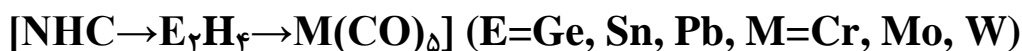


مطالعات نظری بر روی ماهیت پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  در کمپلکس های

مهدي بیات\* و الهام سلطانی

دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۱۳

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۶/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۵/۲۰

## چکیده

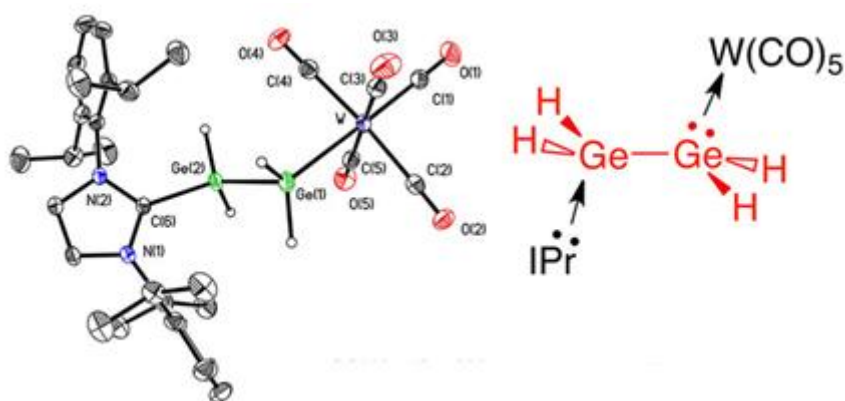
در این پروژه مطالعات نظری بر روی ساختار و ماهیت پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  در برخی از کمپلکس های  $N$ -هتروسیکلیک کاربن با فرمول عمومی  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; ( $E=Ge, Sn, Pb, M=Cr, Mo, W$ ) در سطح تئوری  $M \cdot 6/def2-SVP$  گزارش شده است. انرژی برهمکنش پیوندهای  $E \rightarrow M$  و  $C \rightarrow E$  در کمپلکس های فوق محاسبه و مقادیر حاصل نشان داد که انرژی برهمکنش پیوندهای  $E \rightarrow M$  و  $C \rightarrow E$  در حضور اتم  $M$  یکسان و با تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$  کاهش می یابد. همچنین با استفاده از محاسبات  $NBO$  مقدار بار اتم ها در کمپلکس ها، انتقال بار و مرتبه پیوند ویرگ بررسی شد. همچنین آنالیز تفکیک انرژی ( $EDA$ ) نیز به منظور تعیین ماهیت پیوند های مورد بررسی در کمپلکس های اخیر توسط نرم افزار  $ADF$  انجام شد. نتایج نشان داد که در این کمپلکس ها سهم ماهیت الکتروستاتیکی در پیوند های  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  بیشتر از ماهیت کووالانسی است.

واژگان کلیدی:  $N$ -هتروسیکلیک های کاربن، انرژی برهمکنش،  $NBO$ ،  $EDA$ .

## ۱- مقدمه

$N$ -هتروسیکلیک کاربن ها را می توان کاربن های یکتایی شبیه کاربن های فیشر در نظر گرفت که کربن دارای بار قراردادی صفر است. لیگاندهای  $N$ -هتروسیکلیک کاربن به عنوان لیگاندهای  $\sigma$  دهنده ی قوی هنگامی که به یک کمپلکس فلزی متصل می شوند عمل می کنند [۱].  $N$ -هتروسیکلیک کاربن ها برای اولین بار توسط ونزلیک در سال ۱۹۶۰ مورد بررسی قرار گرفتند ولی در آن زمان جداسازی نشدند. شیمی کوئوردیناسیون فلزی  $N$ -هتروسیکلیک کاربن چند سال بعد آغاز شد هنگامی که ونزلیک و اوفلی در سال ۱۹۶۸ به طور مستقل  $N$ -هتروسیکلیک کاربن را به عنوان لیگاندهای فلزی گزارش کردند [۲-۴].  $N$ -هتروسیکلیک کاربن ها می توانند به عنوان گزینه ای بهتر از فسفین ها برای کاربردهای کاتالیزوری مورد توجه قرار بگیرند که نه تنها به علت ماهیت دهنده گی  $\sigma$  و  $\pi$  برگشت پذیر آنها، بلکه همچنین به علت پایداری قابل توجه کمپلکس های فلزی  $N$ -

هتروسیکلیک کاربن‌ها تحت شرایط واکنش‌های گسترده آنها می‌باشد [۵]. فرنکینگ و همکارانش نشان دادند که انرژی‌های پیوند فلز- کاربن در ترکیبات مورد مطالعه توسط آنها بیش از ۱۰ کیلو کالری بر مول بیشتر از لیگاندهای فسفین می‌باشند [۶]. مطالعات متنوعی بر روی کمپلکس‌های N-هتروسیکلیک کاربن‌ها با عناصر گروه ۱۴ انجام گرفته است. اولین ترکیب افزایشی از عناصر گروه ۱۴ و NHC به وسیله‌ی اردنگو و همکاران در سال ۱۹۹۳ گزارش شد [۷]. ژرمانیم دی دیدید با یک کاربن پایدار واکنش داد و منجر به ترکیب افزایشی ژرمانیم-NHC شد که یک کریستال زرد به وجود آمد [۷]. در سال ۲۰۱۳ ریوارد و همکارانش کمپلکس‌های پایداری از دی‌ژرمانیم ( $H_2Ge-GeH_2$ ) که آنالوگ دی‌متیلن است را سنتز کردند (شکل ۱) در این کمپلکس ترکیب دی‌ژرمانیم ( $H_2Ge-GeH_2$ ) از یک سو به عنوان اسید لوئیس در برابر N-هتروسیکلیک کاربن و در سوی دیگر به عنوان باز لوئیس در مقابل  $W(CO)_5$  عمل می‌کند [۸].



(شکل ۱): ساختار اشعه-X و شماتیک یک نمونه کمپلکس پایدار دی‌ژرمانیم ( $H_2Ge-GeH_2$ )

در این پروژه به بررسی ساختار و ماهیت پیوند  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  در کمپلکس‌های

$[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; ( $E=Ge, Sn, Pb, M=Cr, Mo, W$ ) در سطح تئوری  $M \cdot 6/def2-SVP$  می

پردازیم.

## ۲- مطالعات محاسباتی

کلید ترکیبات مورد مطالعه در این پروژه در فاز گاز با استفاده از تئوری تابع چگال بر پایه  $M \cdot 6$  با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۹] مورد بهینه قرار گرفت. تمامی محاسبات با استفاده از سری پایه  $Def2-SVP$  انجام شد. آنالیز فرکانس‌های ارتعاشی با استفاده از روش یکسان انجام پذیرفت و نشان داد که ساختار بهینه شده در حالت مینیمم موضعی خود قرار داشته و هیچ فرکانس منفی مشاهده نشد. ساختار کمپلکس  $[NHC \rightarrow Ge_2H_4 \rightarrow Mo(CO)_5]$  که توسط ساختار بلوری اشعه-X مشخص شده بود [۸] به عنوان ورودی اولیه برای بهینه سازی ساختار ترکیبات  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$  ( $E=Ge, Sn, Pb, M=Cr, Mo, W$ ) مورد استفاده قرار گرفت. از آنالیز NBO [۱۰] برای بررسی مرتبه پیوند ویبرگ (WBI)

پیوندهای  $E \rightarrow M$  و  $C \rightarrow E$  و همچنین بار طبیعی بر روی اتم های  $E$ ،  $C_{(NHC)}$ ،  $M$  و همچنین بار قطعات  $M(CO)_5$  و  $E_2H_4M(CO)_5$  و همچنین برهمکنش های دهنده پذیرنده برای تمامی کمپلکس ها استفاده شد. آنالیز ماهیت پیوندهای  $E \rightarrow M$  و  $C \rightarrow E$  در مورد تمامی کمپلکس های مورد بررسی توسط روش آنالیز تجزیه پیوند (EDA) با استفاده از روش BP86-D3/TZ2P// M06/def2-SVP توسط نرم افزار ADF2013 [۱۱] انجام گرفت. در این آنالیز، انرژی برهمکنش  $\Delta E_{int}$  موجود بین قطعات در پیوند مورد بررسی که برابر اختلاف انرژی بین مولکول و اجزای آن در حالت منجمد شده (فریز شده) می باشد. انرژی برهمکنش از چهار قسمت تشکیل شده است.

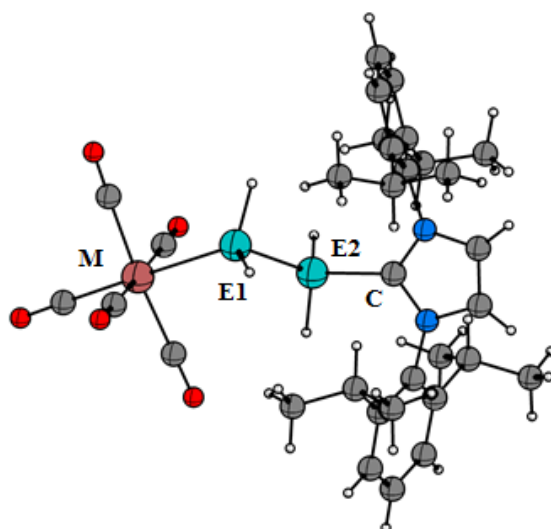
$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{disp}$$

$\Delta E_{elstat}$  انرژی برهمکنش الکترواستاتیک بین قطعه ها را می دهد که با استفاده از توزیع چگالی الکترون فریز شده قطعه ها در ساختار مولکول محاسبه می شود. عبارت دوم  $\Delta E_{pauli}$ ، به برهمکنش های دافعه بین قطعات برمی گردد که بر اساس این واقعیت است که دو الکترون با اسپین مشابه نمی توانند ناحیه مشابهی در فضا را اشغال کنند.  $\Delta E_{pauli}$  با اعمال دترمینان کوهن- شام روی قطعات همپوشانی کرده برای رعایت اصل پاولی با استفاده از نامتقارن کردن و دوباره نرمال کردن آنها محاسبه می شود. عبارت برهمکنش اوربیتالی پایدار کننده،  $\Delta E_{orb}$ ، معادل پدیده رزونانس هیتر- لاندن می باشد. همچنین  $\Delta E_{disp}$  از برهمکنش های دو قطبی لحظه ای بین دو قطعه در حال برهم کنش ناشی می گردد.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- مطالعات ساختاری

شکل (۲)، ساختار مولکولی کمپلکس های  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; ( $E=Ge, Sn, Pb$ ;  $M=Cr, Mo, W$ ) که در سطح تئوری M06/def2-SVP بهینه سازی شده اند را نشان می دهد و داده های ساختاری مربوطه در جدول ۱ جمع آوری شده است. همانطور که مشاهده می شود، طول پیوند  $C \rightarrow E$  در این ترکیبات با ثابت در نظر گرفتن اتم  $M$  و تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$  در حال افزایش است. همچنین در حضور اتم  $E$  یکسان و با تغییر اتم  $M$ ، طول پیوند  $C \rightarrow E$  تغییر مشهودی را نشان نمی دهد.



شکل (۲): شمایی از ساختار مولکولی کمپلکس های  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; (E=Ge, Sn, Pb, M=Cr, Mo, W)

جدول (۱): مقادیر طول پیوند محاسبه شده بر حسب (Å) در کمپلکس های  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; (E=Ge, Sn, Pb, M=Cr, Mo, W) در سطح تئوری M-6/def2-SVP

M	Cr			Mo			W		
E	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
Bond lengths									
C-E <sub>r</sub>	۲,۰۱۹	۲,۲۶۷	۲,۴۲۷	۲,۰۱۹	۲,۲۶۹	۲,۴۲۹	۲,۰۱۹	۲,۲۶۶	۲,۴۲۹
E <sub>1</sub> -E <sub>r</sub>	۲,۴۸۲	۲,۸۹۵	۳,۱۱۲	۲,۴۸۵	۲,۸۹۶	۳,۱۱۷	۲,۴۸۳	۲,۸۹۳	۳,۱۱۳
E <sub>1</sub> -M	۲,۴۸۵	۲,۶۴۷	۲,۷۲۰	۲,۶۶۴	۲,۸۳۴	۲,۹۰۳	۲,۶۸۶	۲,۸۵۹	۲,۹۲۷

همچنین با ثابت نگه داشتن اتم E و تغییر اتم M طول پیوند M→E از Cr به سمت Mo، افزایش چشمگیری داشته و از Mo به سمت W افزایش ناچیزی را نشان می دهد.

### ۳-۲- تغییرات انرژی برهم کنش

در ادامه ی مطالعات تئوری انجام شده بر روی این سری از کمپلکس ها مقادیر انرژی های برهم کنش بین قطعات NHC و  $E_2H_4$   $M(CO)_5$  و همچنین بین قطعات  $NHCE_2H_4$  و  $M(CO)_5$ ، به ترتیب با استفاده از روابط زیر مورد بررسی قرار گرفت:

$$\Delta E_{int(1)} = E_{[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]} - (E_{NHC} + E_{E_2H_4 M(CO)_5})$$

$$\Delta E_{int(2)} = E_{[NHC \rightarrow E_2RH_4 \rightarrow M(CO)_5]} - (E_{NHCE_2H_4} + E_{M(CO)_5})$$

که در این روابط  $E_{NHC}$ ،  $E_{M(CO)_5}$ ،  $E_{NHCE_2H_4}$  و  $E_{E_2H_4M(CO)_5}$  به ترتیب انرژی مربوط به قطعه های  $NHC$ ،  $M(CO)_5$ ،  $NHCE_2H_4$  و  $E_2H_4M(CO)_5$  در کمپلکس های مورد بررسی می باشند. نتایج  $\Delta E_{int1}$ ، که بیانگر انرژی برهم کنش مربوط به پیوند  $C \rightarrow E$  می باشد نشان داد که در حضور اتم  $M$  یکسان در کمپلکس های مورد بررسی مقادیر انرژی برهم کنش با تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$  کاهش می یابد (جدول ۲ را مشاهده نمایید).

برای توجیه روند تغییرات انرژی برهم کنش محاسبه شده مربوط به پیوند  $C \rightarrow E$  ( $\Delta E_{int1}$ ) می توان از مدل واکنش پذیری شیمیایی اوربیتال مرزی استفاده کرد [۹].

همانطور که نتایج در جدول ۲ نشان می دهد با ثابت در نظر گرفتن اتم  $M$  و تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$  و با کاهش میزان انرژی برهم کنش ( $\Delta E_{int1}$ )، میزان سطح انرژی اوربیتال LUMO اسید لوئیس  $[E_2H_4M(CO)_5]$  در کمپلکس های مورد بررسی، روند کاهشی را نشان می دهد. به طوری کمپلکس  $[NHCGe_2H_4Cr(CO)_5]$  با انرژی برهم کنش  $^{-1}$   $82/3 \text{ kcal.mol}$  بین قطعات  $NHC$  و  $[Ge_2H_4Cr(CO)_5]$  دارای پایدارترین سطح انرژی اوربیتال LUMO مربوط به قطعه  $[Ge_2H_4Cr(CO)_5]$   $-4/64 \text{ ev}$  که نقش اسید لوئیس را در این ترکیب بازی می کند دارا می باشد. این در حالی است که برای کمپلکس  $[NHCPb_2H_4Cr(CO)_5]$  که دارای انرژی برهم کنشی معادل  $^{-1}$   $58/9 \text{ kcal.mol}$  بین قطعات  $NHC$  و  $[Pb_2H_4Cr(CO)_5]$  بوده که دارای ناپایدارترین سطح انرژی اوربیتال LUMO  $-4/13 \text{ ev}$  مربوط به قطعه  $[Pb_2H_4Cr(CO)_5]$  که نقش اسید لوئیس در این کمپلکس را بازی می کند می باشد (جدول ۲ را مشاهده نمایید).

در ادامه مقادیر انرژی برهم کنش مربوط به پیوند  $E \rightarrow M$  ( $\Delta E_{int2}$ ) در این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در این مورد نیز با ثابت در نظر گرفتن اتم  $M$  و تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$  مقادیر انرژی برهم کنش کاهش می یابد (جدول ۲ را مشاهده نمایید).

جدول (۲): مقادیر انرژی برهم کنش محاسبه شده بر حسب  $\text{kcal mol}^{-1}$  و انرژی اوربیتال LUMO قطعه  $E_2H_4M(CO)_5$  بر حسب  $\text{ev}$  در کمپلکس های  $[NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5]$ ; ( $E=Ge, Sn, Pb$ ); ( $M=Cr, Mo, W$ ) در سطح تئوری  $M06/def2-SVP$

M	Cr			Mo			W		
	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb	Ge	Pb	
$\Delta E_{int1}$	-82.319	-72.189	-58.898	-80.412	-70.354	-57.829	-81.065	-71.91	-58.205
LUMO ( $E_2H_4M(CO)_5$ )	-4.64	-4.62	-4.13	-4.51	-4.50	-4.07	-4.53	-4.51	-4.10
$\Delta E_{int2}$	-62.995	-55.675	-39.637	-59.108	-51.788	-36.999	-62.858	-53.58	-39.719

## ۳-۳- آنالیز NB:

مرتبه های پیوند  $E \rightarrow C$ ،  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  و همچنین بار طبیعی بر روی اتم های  $E$ ،  $C_{(NHC)}$ ،  $M$  و همچنین بار قطعات  $M(CO)_5$  و  $E_2H_4M(CO)_5$  برای تمامی کمپلکس ها محاسبه شد. نتایج آنالیز بار طبیعی بر روی اتم ها نشان داد که بار طبیعی روی اتم  $E$  با در نظر گرفتن اتم  $M$  یکسان در کمپلکس های مورد مطالعه، از سمت  $Ge$  به سمت  $Sn$ ، روند افزایشی چشمگیری را نشان داد و از سمت  $Sn$  به سمت  $Pb$  روند کاهشی را نشان می داد (جدول ۳ را مشاهده نمایید). همچنین نتایج نشان داد که بیشترین بار مشاهده شده بر روی اتم  $M$  مربوط به کمپلکس های  $Cr$  و کمترین آن مربوط به کمپلکس های  $W$  بوده و تغییر اتم  $E$ ، تاثیر ناچیزی را بر روی مقدار بار اتم  $M$  ایجاد می کند. همچنین مقادیر بار روی قطعات  $M(CO)_5$  و  $E_2H_4M(CO)_5$  نشان دهنده ی انتقال بار قابل توجهی از قطعات  $NHCE_2H_4$  و هم چنین  $NHC$  به این قطعات می باشد که این انتقالات عموماً از طریق پیوند  $\sigma$  و  $\pi$  صورت می گیرد که در بخش بعدی به طور گسترده تر بحث و بررسی خواهد شد. همچنین میزان بار انتقال یافته از قطعه  $NHCE_2H_4$  به قطعه  $M(CO)_5$  در حضور اتم  $M$  یکسان و با تغییر اتم  $E$ ، از  $Ge$  به سمت  $Sn$  تغییر بسیار ناچیز و از  $Sn$  به سمت  $Pb$  روند کاهشی را نشان می داد. (جدول ۳ را مشاهده نمایید). نتایج مربوط به داده های مرتبه پیوند و برگ (WBI) پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  نیز در جدول ۳ جمع آوری شده است. نتایج نشان داد که در تمامی کمپلکس های مورد بررسی با ثابت در نظر گرفتن اتم  $M$  و تغییر اتم  $E$  از  $Ge$  به سمت  $Pb$ ، مرتبه پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  کاهش می یابد به طوری که بیشترین مرتبه ی پیوند مربوط به کمپلکس ژرمانیم و کمترین مقدار آن مربوط به کمپلکس سرب می باشد. از سوی دیگر نتایج نشان داد که با ثابت در نظر گرفتن اتم  $E$  و تغییر اتم  $M$  از  $Cr$  به سمت  $W$ ، مقادیر مربوط به مرتبه پیوند  $C \rightarrow E$  تقریباً ثابت بوده و مقادیر مربوط به پیوند  $E \rightarrow M$  روند کاهشی را نشان می دهد (جدول ۳ را مشاهده نمایید).

جدول (۳): نتایج بدست آمده از آنالیز NBO در کمپلکس های  $NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5$ ; ( $E=Ge, Sn$ ); (۳): نتایج بدست آمده از آنالیز NBO در کمپلکس های  $NHC \rightarrow E_2H_4 \rightarrow M(CO)_5$ ; ( $E=Ge, Sn$ ), در سطح تئوری M.۰۶/def2-SVP در سطح [Pb]; ( $M=Cr, Mo, W$ )

M	Cr			Mo			W		
	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
E									
WBI (C-E <sub>2</sub> )	۰,۶۷	۰,۶۰	۰,۵۷	۰,۷۱	۰,۵۹	۰,۵۳	۰,۷۱	۰,۵۳	۰,۶۰
WBI (E <sup>1</sup> -M)	۰,۷۸۷	۰,۷۰	۰,۵۸	۰,۷۰	۰,۶۸	۰,۶۲	۰,۶۴	۰,۵۹	۰,۶۴
NBO charges									
NPA (C)	۰,۱۸	۰,۱۶	۰,۱۹	۰,۱۸	۰,۱۶	۰,۱۸	۰,۱۹	۰,۱۸	۰,۱۶
NPA (E <sup>2</sup> )	۰,۵۴	۰,۷۱	۰,۶۲	۰,۵۳	۰,۷۰	۰,۶۰	۰,۵۴	۰,۶۱	۰,۷۰
NPA (E <sup>1</sup> )	۰,۳۵	۰,۶۴	۰,۵۸	۰,۳۳	۰,۵۷	۰,۶۳	۰,۲۴	۰,۵۸	۰,۵۱
NPA (M)	-۲,۸۶	-۲,۷۳	-۲,۴۳	-۲,۳۰	-۲,۳۰	-۲,۲۱	-۱,۶۶	-۱,۶۳	-۱,۶۹
NPA (M(CO) <sub>5</sub> )	-۰,۶۹	-۰,۸۰	-۰,۵۶	-۰,۷۲	-۰,۷۲	-۰,۵۸	-۰,۶۵	-۰,۶۸	-۰,۵۵
NPA	-۰,۳۶	-۰,۳۲	-۰,۳۰	-۰,۳۷	-۰,۳۲	-۰,۲۸	-۰,۳۸	-۰,۳۲	-۰,۲۹
[E <sub>2</sub> H <sub>4</sub> M(CO) <sub>5</sub> ]									

در ادامه بررسی برهم کنش های دهنده - پذیرنده موجود در این کمپلکس ها، در سطح تئوری M<sup>06/def2</sup>-SVP انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که مهم ترین برهم کنش دهنده- پذیرنده در این کمپلکس ها از نوع  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  می باشد، که عمدتاً اوربیتال  $\sigma$  پیوندهای E→M و M-C(CO)، به عنوان دهنده  $\sigma$  و اوربیتال  $\sigma^*$ ، پیوند E→M به عنوان پذیرنده عمل می کرد (جدول ۴ را مشاهده نمایید).

جدول (۴): برهم کنش های دهنده-پذیرنده بدست آمده در کمپلکس های  $\text{NHC} \rightarrow \text{E}_r\text{H}_f \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ ; (E=Ge,Sn, Pb); (M=Cr,Mo,W) در سطح تئوری M<sup>06/def2</sup>-SVP

Donor→Aceptor	Type	E <sup>1</sup> (kcal/mol)									
		M→			Mo			W			
		E→	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup> →M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۵,۱۲	۴,۳۱	۴,۲۷	۵,۵۹	۳,۷۲	-	-	-	-	-
M <sup>1</sup> -C <sup>16</sup> →M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۶,۱۴	۶,۲۸	۵,۹۳	۸,۸۵	۸,۳۸	۶,۵۴	۶,۲۸	۶,۱۸	۴,۸۸	
M <sup>1</sup> -C <sup>17</sup> →M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۷,۱۸	۶,۹۹	۵,۴۵	۱۰,۰۱	۹,۲۸	۶,۸۹	۷,۹۹	۷,۳۴	۵,۵۰	
M <sup>1</sup> -C <sup>18</sup> →M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۱۱,۱۵	۱۰,۱	۸,۵۴	۹,۹۸	۸,۸۶	۷,۲۴	۱۱,۵۷	۱۰,۷۲	۸,۷۱	
M <sup>1</sup> -C <sup>19</sup> →M <sup>1</sup> -E <sup>2</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۱۲,۲۹	۸,۹۹	۶,۲۳	۱۰,۶۳	۱۰,۲۴	۷,۳۹	۱۴,۴۹	۹,۸۵	۶,۰۲	
E <sup>0</sup> -H <sup>7</sup> →E <sup>0</sup> -C <sup>20</sup>	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	۴,۸۹	۶,۹۷	۵,۹۴	۴,۳۸	۶,۶۰	-	۴,۳۷	۶,۵۲	-	

<sup>۱</sup> مقادیر انرژی بر حسب (kcal mol<sup>-1</sup>) می باشد.

### ۳-۴- آنالیز EDA

محاسبات EDA (آنالیز تجزیه پیوند) به منظور بررسی ماهیت پیوند M→E در کمپلکس های  $\text{NHC} \rightarrow \text{E}_r\text{H}_f \rightarrow \text{M}(\text{CO})_5$ ; (E=Ge,Sn, Pb); (M=Cr,Mo,W) با استفاده از روش M<sup>06/def2</sup>-SVP BP86 انجام شد. نتایج نشان داد که داده های به دست آمده از  $\Delta E_{\text{int}r}$  برای پیوند E→M، در توافق خوبی با داده های به دست آمده با استفاده از روش M<sup>06/def2</sup>-SVP دارا می باشد. (جداول ۲ و ۵ را مشاهده نمایید) همچنین نتایج آنالیز پیوندی نشان داد که، در این ترکیبات بین ۵۰ تا ۵۸٪ ماهیت پیوندی از نوع الکترواستاتیک  $\Delta E_{\text{Estat}}$  و بین ۳۴ تا ۳۹٪ ماهیت پیوندی از نوع کووالانسی  $\Delta E_{\text{orb}}$  بوده، و همچنین ۱۲-۶٪ مربوط به انرژی پراکندگی یا  $\Delta E_{\text{dis}}$  می باشد. نتایج نشان داد که مقادیر مطلق انرژی الکترواستاتیک  $\Delta E_{\text{elestat}}$  در این ترکیبات با ثابت در نظر گرفتن اتم M و تغییر اتم E از Ge به سمت Sn روند کاهشی داشته که این روند با روند تغییرات  $\Delta E_{\text{int}}$  این پیوندها ارتباط مستقیم دارد. همچنین در ادامه با استفاده از آنالیز ETS-NOCV دانسیته تغییر شکل بین قطعات  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  و  $\text{NHCE}_r\text{H}_f$  به عنوان نمونه در کمپلکس  $\text{NHC} \rightarrow \text{E}_r\text{H}_f \rightarrow \text{Mo}(\text{CO})_5$ ; (E=Ge,Sn, Pb) مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۳ جمع آوری شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می گردد دانسیته تغییر شکل  $\Delta \rho_1$  نشان دهنده ی تشکیل پیوند  $\sigma$  از طریق جفت الکترون های غیر پیوندی روی اتم E به سمت اوربیتال خالی M به صورت E→M می باشد. همچنین مقادیر  $\Delta \rho_2$  و  $\Delta \rho_3$  نشان دهنده تشکیل پیوند  $\pi$ -برگشتی از قطعه  $\text{M}(\text{CO})_5$  به سمت  $\text{NHCE}_r\text{H}_f$  می باشد که داده های  $\Delta \rho_2$  مربوط به پای برگشتی عمود بر صفحه و  $\Delta \rho_3$  مربوط به پای برگشتی داخل صفحه را نمایش می دهد.

جدول (۵): آنالیز EDA در کمپلکس‌های  $[NHC \rightarrow E_r H_r \rightarrow M(CO)_6]$ ; (E=Ge, Sn, Pb); (R=H, Br, Cl, F, CH<sub>3</sub>)  
 قطعه  $M(CO)_6$  و  $NHCE_r H_r$  در سطح تئوری BP86-D3/TZ2P//M06/def2-SVP

M	Cr			Mo			W		
	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb	Ge	Sn	Pb
$\Delta E_{int}$	-۶۰,۹۰	-۵۵,۵۵	-	-۵۶,۷۰	-۳۸,۶۴	-۵۱,۰۶	-۶۳,۱۸	-۵۷,۱۶	-۴۳,۸۳
$\Delta E_{pauli}$	۱۱۱,۵۱	۱۰۵,۱۵	-	۹۳,۵۹	۵۶,۸۲	۸۴,۳۷	۱۰۱,۹۱	۹۲,۳۴	۶۱,۳۳
$\Delta E_{elsta}$	-۹۳,۹۴	-۸۶,۵۲	-	-۸۵,۹۶	-۴۸,۱۱	-۷۶,۸۳	-۹۶,۳۳	-۸۵,۸۱	-۵۳,۷۰
	(۵۴,۴٪)	(۵۳,۸٪)		(۵۷,۲٪)	(۵۰,۴٪)	(۵۶,۷٪)	(۵۸,۳٪)	(۵۷,۴٪)	(۵۱,۱٪)
$\Delta E_{orb}$	-۶۷,۳۵	-۶۲,۳۹	-	-۵۲,۱۶	-۳۵,۶۶	-۴۷,۱۶	-۵۶,۰۲	-۵۱,۰۴۹	-۳۹,۱۲
	(۳۹,۱٪)	(۳۸,۸٪)		(۳۴,۷٪)	(۳۷,۴٪)	(۳۴,۸٪)	۳۳,۹٪)	(۳۴,۱٪)	(۳۷,۲٪)
$\Delta E_{Dis}$	-۱۱,۱۲	-۱۱,۸۰	-	-۱۲,۱۷	-۱۱,۶۹	-۱۱,۴۳	-۱۲,۷۴	-۱۲,۶۵	-۱۲,۲۴
	(۶,۵٪)	(۷,۴٪)		(۸,۱٪)	(۱۲,۳٪)	(۸,۵٪)	(۷,۸٪)	(۸,۵٪)	(۱۱,۷٪)

<sup>۱</sup> مقادیر انرژی بر حسب (kcal mol<sup>-1</sup>) می باشد.

E	Mo		
	Ge	Sn	Pb
$\Delta \rho_1$	-۴۱,۶۸ kcal/mol v: ۰,۷۶۹۹۳ Counter: ۰,۰۰۰۰	-۲۷,۹۶ kcal/mol v: ۰,۶۳۹۱۲ Counter: ۰,۰۰۰۰	-۳۸,۳۹ kcal/mol v: ۰,۷۰۲۶۴ Counter: ۰,۰۰۰۰
$\Delta \rho_2$	-۳,۹۷۳ kcal/mol v: ۰,۲۳۹۶۰ Counter: ۰,۰۰۰۰	-۳,۱۶ kcal/mol v: ۰,۲۳۷۰۰ Counter: ۰,۰۰۰۰	-۳,۲۰ kcal/mol v: ۰,۲۲۳۰۰ Counter: ۰,۰۰۰۰
$\Delta \rho_3$	-۳,۷۴ kcal/mol v: ۰,۲۳۰۱۷ Counter: ۰,۰۰۰۰	-	-

شکل (۳): آنالیز EDA-NOCV در کمپلکس‌های  $[NHC \rightarrow E_r H_r \rightarrow Mo(CO)_6]$ ; (E=Ge, Sn, Pb); (R=H, Br, Cl, F, CH<sub>3</sub>)

بین دو قطعه  $M(CO)_6 E H_r$  و  $NHCE H_r$  در سطح تئوری BP86-D3/TZ2P//M06/def2-SVP



## ۴- نتیجه گیری

در این پروژه ساختار و ماهیت پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  در کمپلکس‌های  $(E=Ge, Sn)$ ;  $[NHC \rightarrow E_r H_f \rightarrow M(CO)_6]$ ; (Pb) در سطح تئوری M.06/def2-SVP مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که انرژی برهمکنش در پیوندهای  $C \rightarrow E$  و  $E \rightarrow M$  برای کمپلکس‌های اخیر در حضور اتم M یکسان و با تغییر اتم E از Ge به سمت Pb کاهش می‌یابد. همچنین در ادامه محاسبات NBO نشان داد که بار طبیعی روی اتم E با در نظر گرفتن اتم M یکسان در کمپلکس‌های مورد بررسی، از سمت Ge به سمت Sn، روند افزایشی چشمگیری را دارد و از سمت Sn به سمت Pb دارای روند کاهشی می‌باشد. آنالیز تفکیک انرژی (EDA) به منظور تعیین ماهیت پیوند‌های مورد بررسی در کمپلکس‌های اخیر توسط نرم‌افزار ADF انجام شد. نتایج نشان داد که مقادیر مطلق انرژی برای  $\Delta E_{elstat}$  از Ge به سمت Sn روند کاهشی داشته و همچنین سهم برهمکنش‌های الکتروستاتیکی در پیوندهای ذکر شده در کمپلکس‌های مورد مطالعه بیشتر از برهمکنش‌های کووالانسی است.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه بوعلی سینا صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [۱] W. A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, ۳۶ (۱۹۹۷) ۲۱۶۳.
- [۲] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, ۷۴ (۱۹۶۲) ۱۲۸.
- [۳] H.W. Wanzlick, H. J. Schonherr, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, ۷ (۱۹۶۸) ۱۴۱.
- [۴] Ofele, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, ۷ (۱۹۶۸) ۹۵۰.
- [۵] S. Gaillard, J. L. Renaud, *DaltonTrans* ۴۲ (۲۰۱۳) ۷۲۵۵.
- [۶] J. K. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organometallic.* ۱۸ (۱۹۹۹) ۲۳۷.
- [۷] A. J. Arduengo, H.V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* ۳۲ (۱۹۹۳) ۱۵۴۱.
- [۸] E. Rivard, A. Brown, *J. Organomet. Chem.*, ۸ (۲۰۱۳) ۶۶۵۸.
- [۹] M.J. Frisch, et al., Gaussian ۰۹, Revision A.۰۱. Gaussian, Inc., Wallingford CT, ۲۰۰۹.
- [۱۰] D. Gladdening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version ۳.۱.
- [۱۱] ADF۲۰۱۲, SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit, Amsterdam, <http://www.scm.com>.
- [۱۲] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* ۴ (۱۹۷۱) ۵۷.