

مطالعات تئوری بر روی ساختار هندسی، پیوند هیدروژنی و خصوصیات الکترونی لیگاند

انامینون با حلقه ۴-هیدروکسی-۶-متیل-۲-پیران و کمپلکس دو هسته ای مولیبدن

با این لیگاند با روش‌های تئوری تابع چگال (DFT) و هارتری فاک (HF)

محبوبه محدث زاده*، حسنعلی زمانی و بهزاد پدیداران مقدم

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه شیمی کاربردی، قوچان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۶/۱۴

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۸/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۱

چکیده:

در این پژوهش مطالعات تئوری بر روی پارامترهای هندسی، پیوند هیدروژنی و خواص الکترونی لیگاند انامینون حاوی حلقه پیران $[C_{19}H_{19}O_7N]$ و کمپلکس دو هسته‌ای مولیبدن $[C_{40}H_{44}Mo_2N_2O_{20}]$ با این لیگاند با روش‌های تئوری تابع چگال و هارتری فاک انجام پذیرفت. این محاسبات با روش‌های $B3LYP, BPV86, B3PW91$ و HF با استفاده از سری پایه های $6-311G, 6-311G^{**}, 6-311++G^{**}$ و $LanL2DZ$ صورت گرفت. برای بررسی اثر توابع و سری های پایه بر پارامترهای هندسی، کمیت های $S\text{Error}$ و $R\text{Square}$ محاسبه گردید که با مقایسه‌ی پارامترهای تئوری و تجربی مشخص شد، روش‌های DFT نسبت به HF از همبستگی بالاتری با مقادیر تجربی برخوردار هستند همچنین با بررسی خصوصیات الکترونی ترکیبات: درصد مشارکت اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی، بار الکتریکی اتم‌ها، انرژی پایداری حاصل از پیوند هیدروژنی و انرژی اوربیتال‌های $HOMO$ و $LUMO$ مشخص شد. واژگان کلیدی: پارامترهای هندسی، پیوند هیدروژنی، خواص الکترونی، هارتری فاک، تئوری تابعی چگال.

۱- مقدمه:

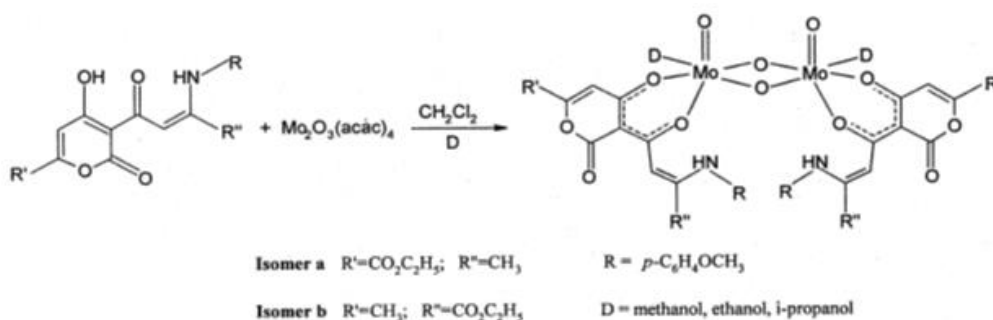
با استفاده از کامپیوتر کشف مولکول‌هایی که در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی غیر عملی و غیر ممکن بود میسر گشت، از شیمی محاسباتی می‌توان به عنوان علمی نوپا یاد کرد، علمی که پایه‌های آن در اوایل قرن بیستم بنا نهاده شده و از ویژگی‌های آن در سالهای اخیر می‌توان به استفاده از کامپیوترهایی با سرعت بالا جهت محاسبات در کمترین زمان اشاره داشت. این علم بر اساس محاسبات کوانتومی پایه ریزی شده است. روش میدان خود سازگار هارتری-فاک (HF-SCF) اولین روش محاسبات آغازین است، در این روش از معادله شرودینگر غیر وابسته به زمان استفاده می‌شود، این روش جواب‌هایی را برای معادله شرودینگر فراهم می‌کند که در آنها برهمکنش‌های واقعی الکترون-الکترون به صورت متوسط در نظر گرفته شده است [۱]. بر خلاف روش HF روش‌های تئوری تابع چگال (DFT) همبستگی الکترون را از طریق تابع عمومی دانسیته الکترون محاسبه می‌کنند، و صحت نتایج معمولاً در روش DFT نسبت به HF بالاتر می‌باشد محدودیت DFT در انتخاب

تابع است، در زمان حاضر هیچ روش سیستماتیکی برای انتخاب تابع وجود ندارد و اکثر آن را از روش مقایسه‌ی دقیق با تجربه بدست می‌آورند. در این نظریه، انرژی کل سیستم (E_{total}) به عنوان تابعی از دانسیته‌ی بار تعریف می‌شود [۲].

۲- بخش تجربی:

۲-۱- بررسی تجربی ساختار کمپلکس دو هسته ای مولیبدن $[C_{40}H_{44}Mo_2N_2O_{20}]$:

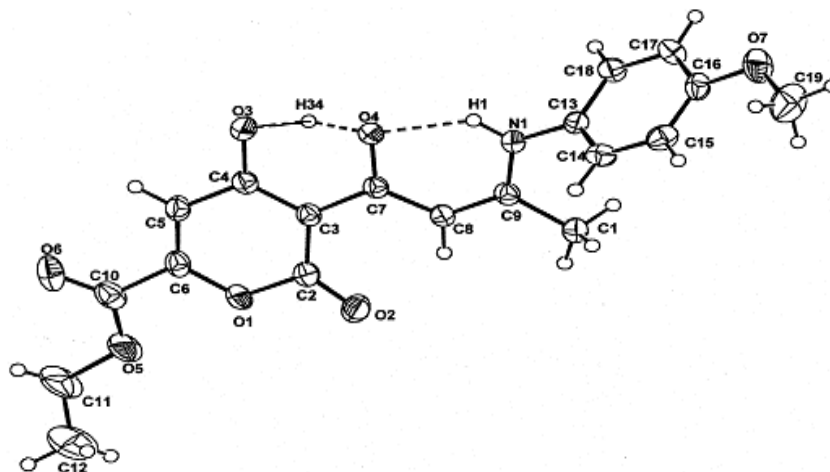
کمپلکس های فلزی دارای مشتقات ۲- پیران در شیمی غیر آلی و کئوردیناسیون مورد توجه می باشند. گرچه تعداد زیادی از کمپلکس های مولیبیدنیم پنج ظرفیتی شناخته شده است، ولی تعداد کمی از این کمپلکس ها دارای مشتقات انامینون سنتز شده اند. با توجه به شکل (۱) این ترکیب دو هسته ای با واکنش $[Mo_2O_3(acac)]$ (استیل استونات) با لیگاند های پلی دنتات، β - هیدرکسی- β - انامینون تهیه شده است. کلیه ترکیبات از نوع جامد بلوری و به رنگ نارنجی با ساختار بلوری مونو کلینیک بودند. این ترکیبات با لیگاند انامینون از طریق اتم های اکسیژن مشابه β - دی کتونات ها ترکیب کئوردیناسی دارند، کئوردیناسی هشت ضلعی در اطراف اتم های مولیبیدنیم با مولکول های حلال تک دندان (متانول، اتانول، پروپانول) تکمیل می شود [۳].



شکل ۱. تشکیل کمپلکس دو هسته ای مولیبیدن با لیگاند انامینون.

۲-۲- بررسی تجربی ساختار لیگاند انامینون $[C_{19}H_{19}O_7N]$:

واژه لیگاند پذیرنده‌ی دو هسته اولین بار در مورد برخی لیگاند های چند دندان که توانایی پذیرش دو فلز را داشتند، بکار رفت. این نوع لیگاندها شامل دو بخش همسان یا ناهمسان می باشند و می توانند دو فلز باردار و یا خنثی یکسان و یا متفاوت را به صورت گزینشی، تشخیص دهند و بدین ترتیب ساخت ترکیبات ویژه را ممکن می سازند. با توجه به شکل (۲) لیگاند انامینون مورد بررسی در این پژوهش، از سه بخش تشکیل شده است: حلقه پیران، بخش انامینون در مرکز مولکول، نیتروژن حاوی حلقه فنیل با گروه متوکسی [۴]. ایزومر در حالت بلوری به فرم انامین با ساختار بلوری مونوکلینیک و به رنگ قرمز می‌باشد طول پیوندها و زاویه حلقه فنیل گروه کربونیل و نیز حلقه پیران در حدود قابل انتظار است. کلیه پروتون های $O...H, N...H$ در پیوند هیدروژنی شرکت می‌کنند [۵].



شکل ۲. ساختار لیگاند انامینون با حلقه ۴- هیدروکسی ۶- متیل ۲- پیران.

۳-۲- روش مطالعات تئوری:

ابتدا ترکیبات با بکارگیری توابع و سری پایه های متفاوت بهینه شدند، پس از اطمینان از بهینه بودن ساختار و تعیین مینیمم انرژی کل، پارامتر های هندسی ساختار بهینه شده تعیین و در ادامه خصوصیات الکترونی ترکیب با آنالیز جمعیتی مولکین و محاسبات NBO^۱ مورد مطالعه قرار گرفت. این محاسبات با کمک نرم افزار گوسین (Gaussian09w) انجام گرفت، از نرم افزار گوس ویو (Gauss view5.0) برای رسم ساختار ترکیبات استفاده شد. برای برآورد میزان خطا بین داده های تئوری و تجربی، کمیت های RSquare و SError محاسبه شد. توابع و سری پایه های استفاده شده به قرار زیر است:

توابع: B3LYP, BPV86, B3PW91, HF

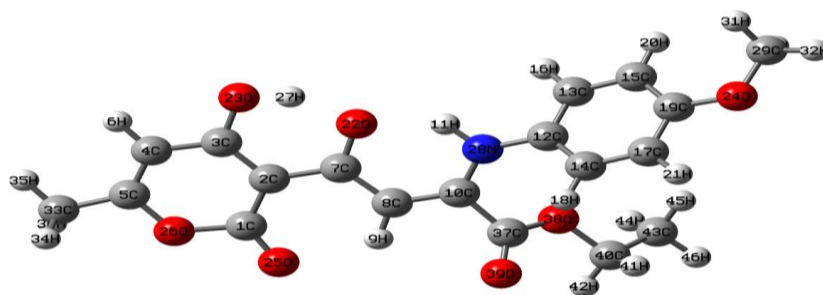
سری پایه ها: لیگاند: 6-311G, 6-311G**, 6-311++G**

کمپلکس: LANL2DZ (for Mo's) + 6-311G (for others)

۴-۲- بهینه سازی و تعیین پارامتر های هندسی ساختار لیگاند انامینون:

شکل ۳ ساختار بهینه شده لیگاند انامینون را نشان می دهد این ترکیب با استفاده از روش هارتری فاک (HF) و تئوری تابع چگال (DFT) با استفاده از چهار تابع و سه سری پایه مجموعاً ۱۲ روش بهینه و پارامتر های هندسی محاسبه شده با داده های تجربی که از کریستالوگرافی تک بلور اشعه ایکس بدست آمده با کمک تست RSquare و SError مقایسه شد.

^۱Natural Bond Orbital



شکل ۳. ساختار بهینه شده لیگاند انامینون.

جدول ۱. اثر توابع و سری های پایه بر طول پیوندی لیگاند انامینون

Method	B3LYP			BPV86			B3PW91			HF			EXP
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Bond lengths(Å)													
H-N	1.025	1.021	1.022	1.041	1.036	1.037	1.027	1.023	1.023	0.996	0.996	0.997	0.872
N-C ₁₀	1.356	1.351	1.349	1.364	1.358	1.356	1.351	1.346	1.345	1.344	1.342	1.340	1.333
C ₁₀ -C ₈	1.385	1.378	1.379	1.396	1.389	1.390	1.383	1.376	1.377	1.362	1.356	1.358	1.384
C ₈ -C ₇	1.424	1.433	1.430	1.425	1.432	1.430	1.419	1.428	1.426	1.43	1.445	1.443	1.4
N-O	2.616	2.650	2.647	2.603	2.636	2.632	2.597	2.634	2.631	2.652	2.694	2.690	2.711
C ₇ -O	1.316	1.277	1.280	1.338	1.298	1.301	1.315	1.277	1.279	1.271	1.233	1.234	1.297
O ₂₂ ... N	1.775	1.829	1.828	1.727	1.779	1.777	1.749	1.808	1.805	1.892	1.952	1.948	2.033
C ₇ -C ₂	1.467	1.471	1.472	1.466	1.469	1.469	1.461	1.465	1.465	1.468	1.479	1.48	1.464
C ₂ -C ₃	1.41	1.408	1.407	1.425	1.421	1.421	1.408	1.407	1.406	1.406	1.385	1.385	1.395
C ₃ -O	1.343	1.314	1.316	1.35	1.32	1.322	1.337	1.307	1.309	1.324	1.297	1.298	1.306
O-H	1.025	1.017	1.018	1.068	1.054	1.055	1.033	1.026	1.026	0.967	0.965	0.965	1.247
O ₂₃ -O ₂₂	2.459	2.455	2.456	2.443	2.436	2.437	2.439	2.432	2.433	2.489	2.496	2.498	2.401
H ₂₇ ...O ₂₂	1.53	1.511	1.514	1.45	1.44	1.441	1.495	1.472	1.473	1.674	1.643	1.646	1.201
RSquare	0.9198	0.9317	0.931	0.931	0.9417	0.9413	0.9240	0.9379	0.937	0.893	0.907	0.905	
SError	0.142	0.134	0.134	0.128	0.120	0.120	0.136	0.126	0.126	0.173	0.166	0.167	
Basic series : A:6-311G B:6-311G** C:6-311++G**													

جدول ۲. اثر توابع و سری های پایه بر زوایایی پیوندی لیگاند انامینون

Method	B3LYP			BPV86			B3PW91			HF			Exp
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Angles (°)													
C ₇ -O...H	104.81	104.98	105.11	104.49	104.62	104.75	104.91	105.06	105.18	105.89	106.06	106.08	100.80
O...H-N	136.55	134.74	134.48	138.81	137.13	136.94	137.10	135.16	134.99	130.78	129.04	129.03	133.87
H-N-C ₁₀	112.13	112.34	112.54	111.26	111.41	111.57	111.92	112.18	112.33	114.46	114.61	114.69	115.15
C ₃ -O-H	107.53	104.95	105.19	105.49	103.36	103.55	106.95	104.25	104.43	112.06	108.09	108.27	100.31
H...O-C ₇	105.94	104.41	104.59	105.20	103.75	103.91	105.84	104.19	104.31	107.79	105.77	105.86	104.94
C ₁₉ -O ₂₄ -C ₂₉	119.95	118.48	118.60	118.05	117.60	117.73	118.85	118.14	118.25	121.43	119.91	120.01	116.80
C ₁₀ -C ₃₇ -O ₃₉	124.49	124.01	124.00	124.65	124.14	124.17	124.46	123.97	123.99	124.15	123.60	123.49	111.56
O ₃₈ -C ₃₇ -O ₃₉	123.93	124.98	125.05	124.10	125.04	125.10	124.00	125.08	125.13	123.98	125.30	125.35	126.24
C ₂ -C ₁ -O ₂₅	129.84	129.74	129.47	130.51	130.32	130.04	129.70	129.61	129.38	128.56	128.45	128.24	128.37
O ₂₆ -C ₅ -C ₃₃	112.46	112.51	112.57	112.38	112.49	112.54	112.44	112.49	112.55	112.38	112.26	112.31	114.56
RSquare	0.8237	0.8509	0.8511	0.8307	0.853	0.853	0.827	0.8537	0.8533	0.7725	0.8119	0.8208	
SError	4.83	4.48	4.42	5.14	4.81	4.76	4.84	4.51	4.47	4.43	4.11	4.06	
Basic series : A:6-311G B:6-311G** C:6-311++G**													

با توجه به جدول ۱ و ۲ و مقایسه پارامترهای هندسی حاصل از محاسبات بهینه سازی ساختار در هر دو روش HF و DFT

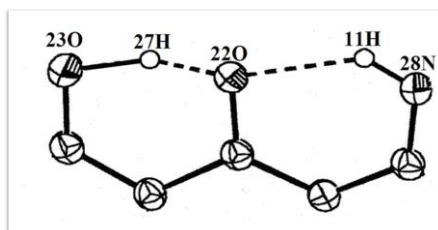
با مقادیر تجربی با کمک تست RSquare و SError موبد این مطلب بود که در محاسبات طول پیوند، روش BPV86 با سری

پایه 6-311G** و در محاسبات زوایایی پیوندی روش B3PW91 با سری پایه 6-311G** بهترین نتایج را در مقایسه با مقادیر تجربی به همراه داشتند و روش HF با سری پایه 6-311G بیشترین انحراف را نسبت به مقادیر تجربی برای هر دو پارامتر هندسی ایجاد کرد. یکی از ویژگی های مهم روش تابع چگال در نظر گرفتن اثر همبستگی الکترونی در محاسبات است، در حالی که در محاسبات به روش هارتری فاک این اثر در نظر گرفته نشده و دافعه بین الکترون ها به صورت تقریبی یعنی دافعه یک الکترون با دانسیته الکترونی متوسط حاصل از سایر الکترون ها محاسبه می شود، بنابراین در این روش انرژی دافعه کمتر بوده و در نتیجه طول پیوندها کوتاه تر به دست می آید [۶، ۷]. جدول (۳) صحت روش های تئوری در محاسبات پارامترهای هندسی لیگاند را در مقایسه با مقادیر تجربی مشخص می کند.

جدول ۳. مقایسه روش های محاسباتی پارامترهای هندسی

Bond lengths
BPV86(B)>BPV86(C)>B3PW91(B)>B3PW91(C)>B3LYP(B)>BPV86(A)> B3LYP(C)>B3PW91(A)>B3LYP(A)>HF(B)>HF(C)>HF(A)
Bond Angles
B3PW91(B)>B3PW91(C)>BPV86(C)>BPV86(B)>B3LYP(C)>B3LYP(B)> BPV86(A)>B3PW91(A)>B3LYP(A)>HF(C)>HF(B)>HF(A)

۲-۵- بررسی پیوند هیدروژنی به کمک پارامترهای هندسی در لیگاند انامینون:



شکل ۴. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در لیگاند انامینون.

شکل (۴) پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در لیگاند انامینون را نمایش می دهد پیوند هیدروژنی درون مولکولی از نظر ساختمانی توسط پارامترهای زیر مشخص می گردد: (A دهنده پیوند هیدروژنی B گیرنده پیوند هیدروژنی) هر چه فاصله بین دو اتم الکترونگاتیو (A...B) و طول پیوند هیدروژنی (H...B) کمتر همچنین طول پیوند (A-H) بیشتر و زاویه پیوند (AHB) به ۱۸۰ نزدیک تر باشد، پیوند هیدروژنی قویتر می باشد [۸، ۹].

جدول ۴. پارامترهای هندسی موثر در پیوند هیدروژنی لیگاند انامینون

Geom Data	O...H-N	O...H-O
N-O...O-O	2.63	2.43
O...H...O...H	1.77	1.44
N-H...O-H	1.03	1.05
O...H-N...O-H...O	137	154

فاصله‌ی دو اتم الکترونگاتیو $R(A...B)$ را می‌توان به صورت دقیق از روش‌های کوانتومی محاسبه نمود و اغلب به عنوان تنها مشخصه ساختمانی پیوند هیدروژنی درون مولکولی استفاده می‌شود. برای بررسی قدرت پیوند هیدروژنی از روش BPV86 و سری پایه 6-311G** استفاده می‌کنیم با توجه به جدول (۴) طول پیوند O-O کمتر از طول پیوند N-O و طول پیوند $O_4...H_{34}$ کمتر از طول پیوند $O_4...H_6$ می‌باشد همچنین طول پیوند O_3-H_{34} از $N-H_6$ بیشتر و زاویه $O...H-N$ کمتر از زاویه $O-H...O$ می‌باشد. با توجه به تمامی این نکات مشخص شد، پیوند هیدروژنی $O-H...O$ نسبت به پیوند هیدروژنی $O...H-N$ قویتر است.

۲-۶- بهینه سازی و تعیین پارامترهای هندسی ساختار کمپلکس دوهسته ای مولیبدن:

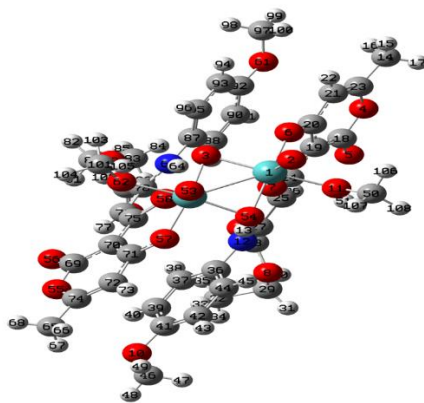
شکل (۵) ساختار بهینه شده کمپلکس را نشان می‌دهد برای بررسی پارامترهای هندسی، کمپلکس، با روش‌های هارتری فاک (HF) و تئوری تابع چگال (DFT) بهینه شد، جدول (۵) نتایج این محاسبات را نشان می‌دهد.

جدول ۵. اثر توابع و سری‌های پایه بر طول پیوندهای کمپلکس (Å).

Method	B3LYP	BPV86	B3PW91	HF	EXP
BasisSet	LANL2DZ (for Mo's) + 6-311G (for others)				
Mo-Mo	2.612	2.607	2.588	3.078	2.556
Mo ₅₂ -O ₂	1.721	1.736	1.714	1.677	1.691
Mo ₅₂ -O ₃	1.995	2.005	1.986	2.245	1.948
Mo ₅₂ -O ₅₄	1.954	1.968	1.947	2.166	1.923
Mo ₅₂ -O ₆₂	2.304	2.302	2.286	2.313	2.242
Mo ₅₂ -O ₅₇	2.071	2.071	2.061	2.092	2.088
Mo ₅₂ -O ₅₈	2.163	2.177	2.15	2.148	2.152
C ₂₀ -O ₆	1.312	1.325	1.308	1.297	1.289
C ₁₈ -O ₅	1.24	1.248	1.237	1.215	1.222
C ₂₄ -O ₇	1.335	1.354	1.332	1.301	1.278
C ₂₇ -N ₁₂	1.356	1.364	1.351	1.339	1.343
N ₁₂ -C ₃₆	1.426	1.424	1.42	1.434	1.422
C ₂₈ -O ₉	1.239	1.251	1.237	1.212	1.211
C ₂₈ -O ₈	1.373	1.39	1.368	1.338	1.304
O ₈ -C ₂₉	1.492	1.505	1.485	1.471	1.483
N ₁₂ -H ₁₃	1.031	1.047	1.032	1.004	0.851
RSquare	0.9917	0.991	0.9918	0.9487	
SError	0.0434	0.0446	0.0427	0.1328	

انجام محاسبات بهینه سازی ساختار در هر دو روش و مقایسه پارامترهای هندسی با داده‌های تجربی طول پیوند که از روش‌های کریستالوگرافی تک بلور بدست آمده، موید این مطلب بود که در مجموع، داده‌های طول پیوند با استفاده از روش B3PW91 به مقادیر تجربی نزدیک‌تر است حال آنکه در روش HF میزان انحراف از داده‌های تجربی، بیشتر است. روند زیر مشخص کننده صحت روش‌های تئوری در مقایسه با مقادیر تجربی می‌باشد.

$$B3PW91 > B3LYP > BPV86 > HF$$



شکل ۵. ساختار بهینه شده کمپلکس دوهسته ای مولیبدن با استفاده از تابع B3LYP.

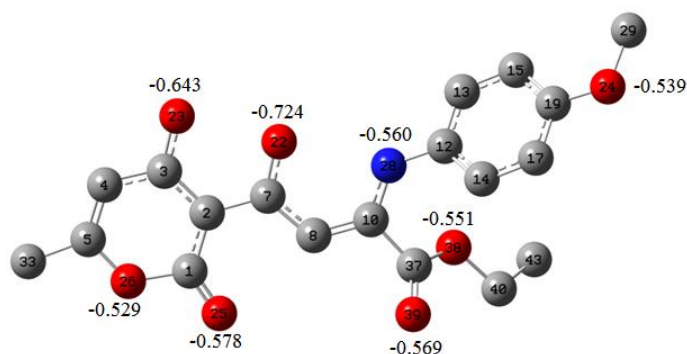
۲-۷- اوربیتال‌های مولکولی و بار اتمی در ترکیب های مربوطه:

برای بررسی خصوصیات الکترونی از آنالیز جمعیتی مولیکن استفاده شد. در روش‌های DFT به دلیل لحاظ کردن اثر همبستگی الکترونی در محاسبات، رفتار الکترون ها و خصوصیات ناشی از این رفتار ها به خوبی پیش بینی می شود، برای این هدف محاسبات NBO بر روی لیگاند با روش B3LYP در سری پایه 6-311++G** برای کمپلکس با روش B3LYP انجام گرفت [۱۰]. جداول شماره (۶) خلاصه ی بارهای اتمی مربوط به انواع اکسیژن ها و نیتروژن همچنین درصد مشارکت اوربیتال‌های اتمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی را نشان می‌دهد، همچنین مقدار ابر الکترونی هر کدام از اوربیتال‌های مولکولی در داخل پرانتز مشخص شده است.

جدول ۶ نتایج محاسبات NBO برای لیگاند انامینون.

Atoms	Charge (C)	Natural Electron Configuration		
O ₂₂	-0.7249	[core]2S(1.70)2p(5.01)3p(0.01)		
O ₂₃	-0.6439	[core]2S(1.65)2p(4.98)3p(0.01)		
O ₂₄	-0.5397	[core]2S(1.59)2p(4.93)3p(0.01)		
O ₂₅	-0.5786	[core]2S(1.69)2p(4.87)3p(0.01)3d(0.01)		
O ₂₆	-0.5292	[core]2S(1.61)2p(4.90)3p(0.01)		
N ₂₈	-0.5602	[core]2S(1.22)2p(4.32)3p(0.01)4p(0.01)		
O ₃₈	-0.5511	[core]2S(1.63)2p(4.91)3p(0.01)		
O ₃₉	-0.5699	[core]2S(1.70)2p(4.86)3d(0.01)		
MOs	Atom	AOs		
		% s	% p	% d
BD H-N (1.97488)	H	99.91	0.09	0.00
	N	26.67	73.29	0.04
BD* H-N (0.04409)	H	99.91	0.09	0.00
	N	26.67	73.29	0.04
BD O-H (1.98249)	O	24.65	75.27	0.08
	H	99.73	0.27	0.00
BD* O-H (0.09967)	O	24.65	75.27	0.08
	H	99.73	0.27	0.00
LP1 O (1.95132)	O	56.13	47.86	0.02
LP2 O (1.84998)	O	5.78	94.19	0.03

۲-۸- توزیع بار الکتریکی با کمک محاسبات NBO در لیگاند:



شکل ۶ توزیع بار الکتریکی در لیگاند انامینون.

بار الکتریکی، در روش NBO معتبرتر از روش‌های دیگر می باشد. در این بخش با استفاده از نتایج محاسبات NBO به بررسی توزیع بار الکتریکی در اکسیژن‌های لیگاند می‌پردازیم.

۱. علت اختلاف بار روی OMe و O38 به این خاطر می‌باشد که گروه OMe بر روی حلقه بنزن قرار گرفته و از آنجا که این حلقه مانند یک گروه کشنده می‌باشد گروه OMe از طریق رزونانس، الکترون دهنده‌گی به حلقه دارد و همچنین حضور NH در موقعیت پارای این حلقه به عنوان یک اتم الکترون‌گاتیو سبب می‌شود که دانسیته‌ی الکترونی روی این اکسیژن کمتر شود (البته گروه آمینی نیز از طریق رزونانس دهنده‌گی به حلقه دارد ولی در اینجا سیستم مزدوج که در سمت دیگر NH قرار دارد از کاهندگی آن می‌کاهد).

۲. در گروه OEt، فقط رزونانسی که اکسیژن با گروه کربونیل دارد از دانسیته‌ی الکترونی روی این اکسیژن می‌کاهد. (لازم به ذکر است که حضور سیستم مزدوج در سمت دیگر گروه کربونیل، آن را از سمت دیگری درگیر رزونانس می‌کند بنابراین C=O مانند یک کربونیل معمول استری دانسیته‌ی الکترونی را کاهش نمی‌دهد)، به همین خاطر دانسیته‌ی الکترونی روی اکسیژن گروه OEt، نسبت به گروه OMe مقدار بیشتر و منفی تری است.

۳. علت کم شدن دانسیته‌ی الکترونی بر روی اکسیژن استری حلقه پیران به علت رزونانس از هر دو طرف هم با گروه کربونیل و هم با باند دوگانه می‌باشد و از طرف دیگر کشش زاویه ای حلقه نیز مقداری ناچیز در کاهش بار الکترونی دخیل می‌باشد این عوامل سبب می‌شود که دانسیته‌ی الکترونی روی این اکسیژن کمتر از اکسیژن‌های دیگر باشد.

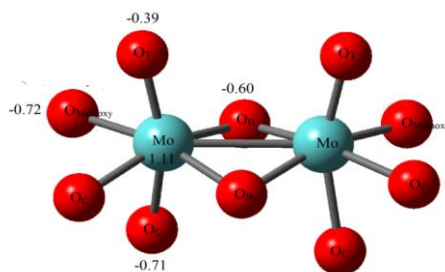
۴. بالا بودن دانسیته‌ی بار منفی بر روی O22 به دلیل امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی و باند دوگانه‌ای که در مجاورت این گروه عاملی قرار دارد می‌باشد.

۵. علت تفاوت جزئی بین C=O استری خطی (O39) و C=O استری حلقوی (O25) می‌تواند به این علت باشد که کربونیل موجود در حلقه با کربونیل نزدیک خود یک سیستم ۱، ۳-دی کربونیل تشکیل می‌دهد که این سیستم با فرم انولی

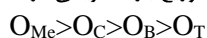
خود در حال تعادل است و در فرم انولی امکان پیوند هیدروژنی برای آن ایجاد می شود و به همین خاطر دانسیته‌ی بار روی این اکسیژن بیشتر از اکسیژن استری زنجیری می باشد.

۹-۲- خصوصیات الکترونی کمپلکس با روش B3LYP در سری پایه LanL2DZ:

جدول (۷) خلاصه بارهای اتمی مربوط به انواع اکسیژن‌ها، مولیبدن و نیتروژن و درصد مشارکت اوربیتالهای اتمی (AOs) در تشکیل اوربیتالهای مولکولی (MOs) را نشان می دهد، همچنین مقدار ابر الکترونی هر کدام از اوربیتال های مولکولی در داخل پرانتز نشان داده شده است، همان طور که در شکل (۷) ملاحظه می شود بار اتمی روی اکسیژن های مختلف با هم متفاوت است به طوری که روی اکسیژن های داخلی بار منفی بیشتری متمرکز شده است و بار منفی روی اکسیژن های انتهایی کمتر از سایر اکسیژن ها است، دانسیته‌ی بار روی اکسیژن ها با روند زیر کاهش می یابد.



شکل ۷. توزیع بار الکتریکی در کمپلکس.



با توجه به بار اتمی روی اتم های اکسیژن موجود در این ساختار، مقایسه طول پیوند های فلز - اکسیژن به صورت ذیل

خواهد بود:



جدول ۷. نتایج محاسبات NBO برای کمپلکس

Atoms	Charge	Natural Electron Configuration		
Mo ₁	1.1198	[core]5S(0.19)4d(4.17)5p(0.17)5d(0.07)6p(0.33)		
O _T	-0.3914	[core]2S(1.79)2p(4.60)		
O _B	-0.6027	[core]2S(1.74)2p(4.86)3p(0.01)		
O _{Cpirone}	-0.5976	[core]2S(1.63)2p(4.95)3p(0.01)		
O _{Cenamin}	-0.7118	[core]2S(1.66)2p(5.04)3p(0.01)		
O _{ET}	-0.7207	[core]2S(1.66)2p(5.05)3p(0.01)		
MOs	Atom	AOs		
		% s	% p	% d
BD Mo-Mo (1.42257)	Mo1	32.89	12.52	54.59
	Mo2	4.56	4.67	90.76
BD* Mo-Mo (0.33258)	Mo1	32.89	12.52	54.59
	Mo2	4.56	4.67	90.76
BD H-N (1.97250)	H	100.00	0.00	0.00
	N	28.14	71.86	0.00
BD* H-N (0.05260)	H	100.00	0.00	0.00
	N	28.14	71.86	0.00

۲-۱۰- مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی در لیگاند انامینون به کمک جدول NBO:

جدول (۸) شامل اوربیتالهای مولکولی پیوندی O-H و N-H که به صورت BD و ضد پیوندی O-H و N-H که به صورت LP₂ و LP₁ *BD نشان داده شده است همچنین اوربیتال های غیر پیوندی اکسیژن درگیر در پیوند هیدروژنی که به صورت LP₁ و LP₂ نمایش داده شده می باشد، مقدار ابر الکترونی هر کدام از اوربیتال ها در داخل پرانتز مشخص شده است با توجه به نتایج محاسبات NBO مشخص شد پایداری حاصل از پیوند هیدروژنی O---H-O نسبت به پیوند O---H-N بیشتر می باشد.

جدول ۸. انرژی پایداری حاصل از پیوند هیدروژنی

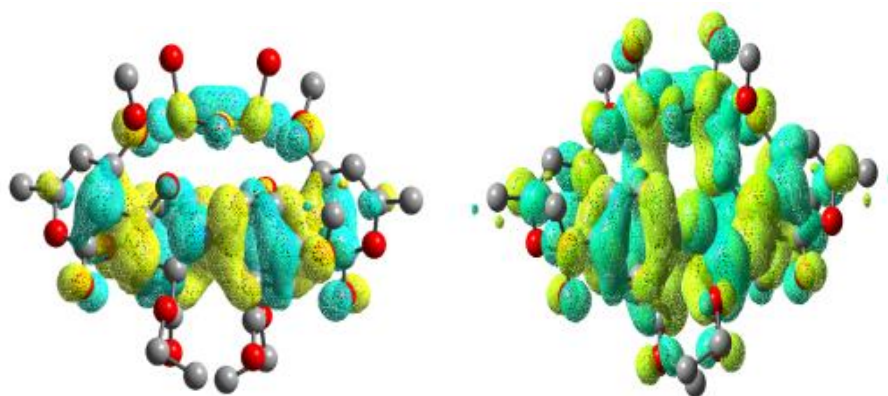
H Bond1 (O---H-N)	E (kcal/mol)
LP1 O (1.95132) ---> BD* N-H (0.04409)	7.00
LP2 O (1.84998) ---> BD* N-H (0.04409)	3.26
H Bond2 (O---H-O)	E(Kcal/mol)
LP1 O (1.95132) ---> BD* O-H (0.09968)	7.24
LP2 O (1.84998) ---> BD* O-H (0.09968)	41.40

۲-۱۱- اوربیتالهای HOMO-LUMO:

بر حسب سطح انرژی اوربیتالهای مولکولی، بالاترین اوربیتال مولکولی دارای الکترون را HOMO و پایینترین اوربیتال مولکولی فاقد الکترون را LUMO می نامند. اختلاف انرژی بزرگتر، به معنای تراز انرژی HOMO پایینتر و تراز انرژی LUMO بالاتر است. جدول (۹) انرژی اوربیتالهای HOMO-LUMO برای لیگاند انامینون و کمپلکس دو هسته ای مولیبدن، همچنین مقدار E_{total} این ترکیبات را نشان می دهد [۱۱، ۱۲]. با توجه شکل (۸) مشخص شد که چگالی الکترون در اوربیتالهای مولکولی LUMO بیشتر روی اکسیژنهای پایانی و در اوربیتالهای HOMO بیشتر بر اتم مولیبدن و اکسیژنهای پل متمرکز شده اند. در لیگاند، با توجه به شکل (۹) می توان متوجه شد که چگالی الکترون بر روی اتم نیتروژن در اوربیتال HOMO نسبت به اکسیژن بیشتر است ولی به علت وجود دافعه فضایی حلقه فنیل، لیگاند از طریق اکسیژن به فلز کئوردینه می شود.

جدول ۹. انرژی اوربیتالهای HOMO-LUMO

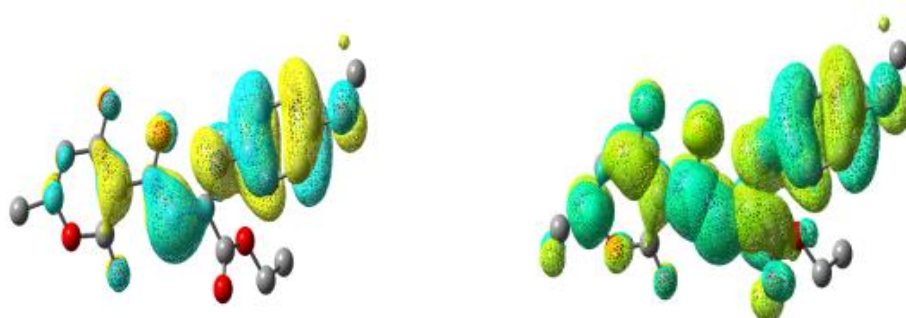
B3LYP/6-311++G**, LanL2DZ	Ligand (ev)	Complex(ev)
E _{HOMO}	-5.84	-5.59
E _{LUMO}	-2.38	-2.64
Δ E _{HOMO-LUMO}	3.46	2.95
E _{total}	-35827.02	-89752.11



HOMO

LUMO

شکل ۸. اوربیتال HOMO-LUMO در کمپلکس.



HOMO

LUMO

شکل ۹. اوربیتال HOMO-LUMO در لیگاند.

۳- نتیجه گیری:

۱- مطالعه پارامترهای هندسی لیگاند موید این مطلب بود که در محاسبات طول پیوند، روش BPV86 با سری پایه 6-311G** و در محاسبات زوایای پیوندی روش B3PW91 با سری پایه 6-311G** بهترین نتایج را در مقایسه با مقادیر تجربی به همراه داشتند و روش HF با سری پایه 6-311G بیشترین انحراف را نسبت به مقادیر تجربی برای هر دو پارامتر هندسی ایجاد کرد همچنین به طور کلی روش‌های DFT نسبت به HF از صحت بالاتری در مقایسه با مقادیر تجربی برخوردار بودند.

الف: مقایسه روش‌ها : DFT>HF

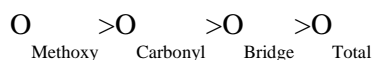
ب: مقایسه سری پایه : 6-311G**>6-311++G**>6-311G

۲- با بررسی پارامترهای هندسی طول پیوند کمپلکس مشخص شد که روش HF روش مناسبی برای مطالعات تئوری این سری از ترکیبات نمی باشد با استفاده از تست‌های آماری روند زیر در مقایسه با مقادیر تجربی بدست آمد:

B3PW91> B3LYP>BPV86>HF

۳- با کمک محاسبات NBO نتایج زیر حاصل شد: نحوه توزیع بار الکتریکی بر روی اتم ها همچنین درصد مشارکت اوربیتال های اتمی در تشکیل اوربیتال های مولکولی

با مقایسه دانسیته الکترونی اکسیژن های کمپلکس مشخص شد اکسیژن های انتهایی کمترین دانسیته بار را دارند.



با بررسی نتایج NBO در لیگاند، نتیجه گیری شد انرژی پایداری حاصل از پیوند هیدروژنی O-H...O نسبت به O...H- N بیشتر است.

۴- اختلاف سطوح انرژی اوربیتال ها HOMO-LUMO، کمپلکس و لیگاند، همچنین انرژی تشکیل ساختار این ترکیبات محاسبه شد.

$$E_{\text{total(L)}} = -35827.02(\text{ev}) \quad E_{\text{total(L2M)}} = -89752.11(\text{ev})$$

۴- مراجع:

- [1] B. kingh, A. D. Fowler and P. W. Huston, *J. M. Chem. Rev.* **88** (1998) 963.
- [2] W. Koch and M. C. Holthausen, *Guide to Density Functional Theory*, **2** (2001) 3- 527.
- [3] M. Cindric, V. Vrdoja, N. Strukan, P. Novak and B. Kamenar, *Bull. Chem.* **328** (2004) 931.
- [4] M. Cindric, V. Vrdoja, T. Kajfez, P. Novak and A. B. Saranovic, *Struct. Chem.* **357** (2002) 23.
- [5] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2* (1987) 1.
- [6] A. L. Balch, Y.W. Chan and M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6510.
- [7] Y. Mizutani, Y. Watanabe and T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3439.
- [8] A. Novak, *Hydrogen Bonding in Solids*, Thiais, Paris. **18** (1974) 177-216.
- [9] G. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti and P. Gilli, *Acta Crystallogr. Sect.E* **49** (1993) 564.
- [10] M. K. Subramanian and P. M anbarasan, *Pramana J. Phys.* **74** (2010) 845.
- [11] A. Nitzan and M. A .Ratner, *Science*. **300** (2003) 1994.
- [12] J. Garza, J. A. Nichols and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 6029.