

بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی و ساختاری کمپلکس های فلز Zn^{2+} با لیگاندهای باز شیف با استفاده از محاسبات شیمی کوانتومی

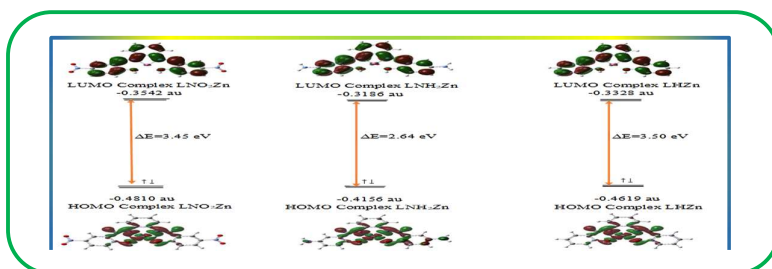
بهزاد خلیلی^{*}، علیرضا خورشیدی و زهرا حاجی آقایی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۶ دی، ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: ۱۷ آبان، ۱۳۹۹

چکیده: در این پژوهش، بررسی محاسباتی روی لیگاندهای $(1,2\text{-phenylenebis(azanylylidene))bis(methanylylidene)diphenol}$ از آن با کاتیون فلز روی با استفاده از سطوح محاسباتی B3LYP و M06-2X و مجموعه پایه 6-311++G(d,p) ارائه شده است. اثر استخلاف‌های مختلف بر ویژگی‌های شیمی فیزیکی سیزده کمپلکس حاصل از برهم‌کنش لیگاندهای گفته شده با استخلاف‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده و الکترون دهنده مختلف (X: NO₂, NH₂, OCH₃, H, F, Cl, Br, CN, OH, N(Me)₂, CHO, CH₃, CF₃) و کاتیون روی بررسی شده است. در ادامه مقدارهای انتقال بار، انرژی برهم‌کنش، آنتالپی برهم‌کنش، انرژی آزاد گیبس تشکیل کمپلکس، سنج‌های ساختاری و ویژگی‌های مکان‌شناسی کمپلکس های گفته‌شده پیش بینی گردیده است. نتایج نشان می‌دهند که قدرت برهم‌کنش بین لیگاندها و کاتیون روی با افزایش قدرت الکترون دهنده استخلاف‌ها افزایش می‌یابد. از بین دو روش به کار رفته، B3LYP ساختارهای پایدارتری را نسبت به M06-2X به دست می‌دهد. با توجه به انرژی برهم‌کنش محاسبه‌شده ترتیب پایداری کمپلکس های حاصل از برهم‌کنش لیگاندها با کاتیون روی به صورت LN(Me)₂Zn > LNH₂Zn > LNO₂Zn > LBrZn > LClZn > LFZn > LCHOZn > LCF₃Zn > LCNZn > LOCH₃Zn > LCH₃Zn > LOHZn > LHZn > به دست آمد.

کلیدواژه: اثر استخلاف، باز شیف، کاتیون روی، کمپلکس، محاسبات شیمی کوانتومی.



بازهای شیف گروهی از ترکیب‌های آلی هستند که دارای گروه عاملی C=N-R می‌باشند و معمولاً به عنوان لیگاندها به کار می‌روند [۱ و ۲]. این لیگاندها می‌توانند به راحتی کمپلکس‌های پایداری را با اغلب یون‌های فلزات واسطه ایجاد کنند [۳-۵]. کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف به خاطر توانایی‌شان در داشتن پیکربندی‌های متنوع، تغییرپذیر بودن به لحاظ ساختاری و حساسیت آنها به محیط‌های مولکولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۶ و ۷].

شیمی محاسباتی گویای کاربرد کوانتوم در شیمی است و در حقیقت شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسائلی چون پیش‌بینی ساختار مولکولی، ویژگی‌های

۱- مقدمه

شیمی فلزات واسطه ارتباط وسیعی به شیمی ترکیب‌های کوئوردیناسیون دارد. این ترکیب‌ها که به کمپلکس‌ها نیز موسومند، نقش بسیار مهمی در زندگی امروزی ما دارند. مطالعه و بررسی آنها برای درک مفاهیم پیوند شیمیایی و آگاهی یافتن از قواعد و قوانین حاکم بر شیمی معدنی و فراگیری آن نقش به‌سزایی دارد. علاوه بر اهمیت کاربردی و اقتصادی، این ترکیب‌ها از نقطه نظر بررسی‌های نظری نیز دارای اهمیت زیادی هستند. برای سالیان دراز، کمپلکس‌ها فقط مورد توجه شیمیدانان نظری و معدنی بودند، اما امروزه کاربرد مهم این ترکیب‌ها به ویژه در زمینه درک فرآیندهای زیستی مشخص شده است [۱].

شیف سالن با یون‌های روی (II)، کبالت (II) و جیوه (II) را انجام دادند [۱۷].

هدف از این پژوهش، مطالعه شیمی کوانتومی بر روی لیگاندهای باز شیف مشتق شده از اورتوفینل‌دی‌آمین و سالیسیل آلدهید می‌باشد. در این بررسی، تحلیل صورت-بندی و میزان تمایل یون روی با این لیگاندها محاسبه می‌شود و ویژگی‌های ساختاری بازهای شیف قبل و بعد از تشکیل کمپلکس مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

۲- روش محاسباتی

نظریه تابعی چگالی یکی از روش‌های شیمی کوانتومی می‌باشد که به دلیل نتایج قابل قبولی که تاکنون ارائه نموده است، به‌طور گسترده‌ای در محاسبات شیمی کوانتومی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، از دو روش محاسباتی B3LYP و M062X به همراه مجموعه پایه های $6-311++G(d,p)$ استفاده شده است. کلیه ساختارهای اولیه مورد نیاز توسط نرم افزارهای کم‌آفیس و گوس‌وبیو رسم و همه محاسبات مکانیک کوانتومی به کمک نرم افزار گوسین نسخه ۰۹ انجام شده است. همچنین محاسبات مربوط به مکان شناسی چگالی الکترونی با نرم افزار AIM(2000) انجام شده است [۱۸].

۳- بحث و نتایج

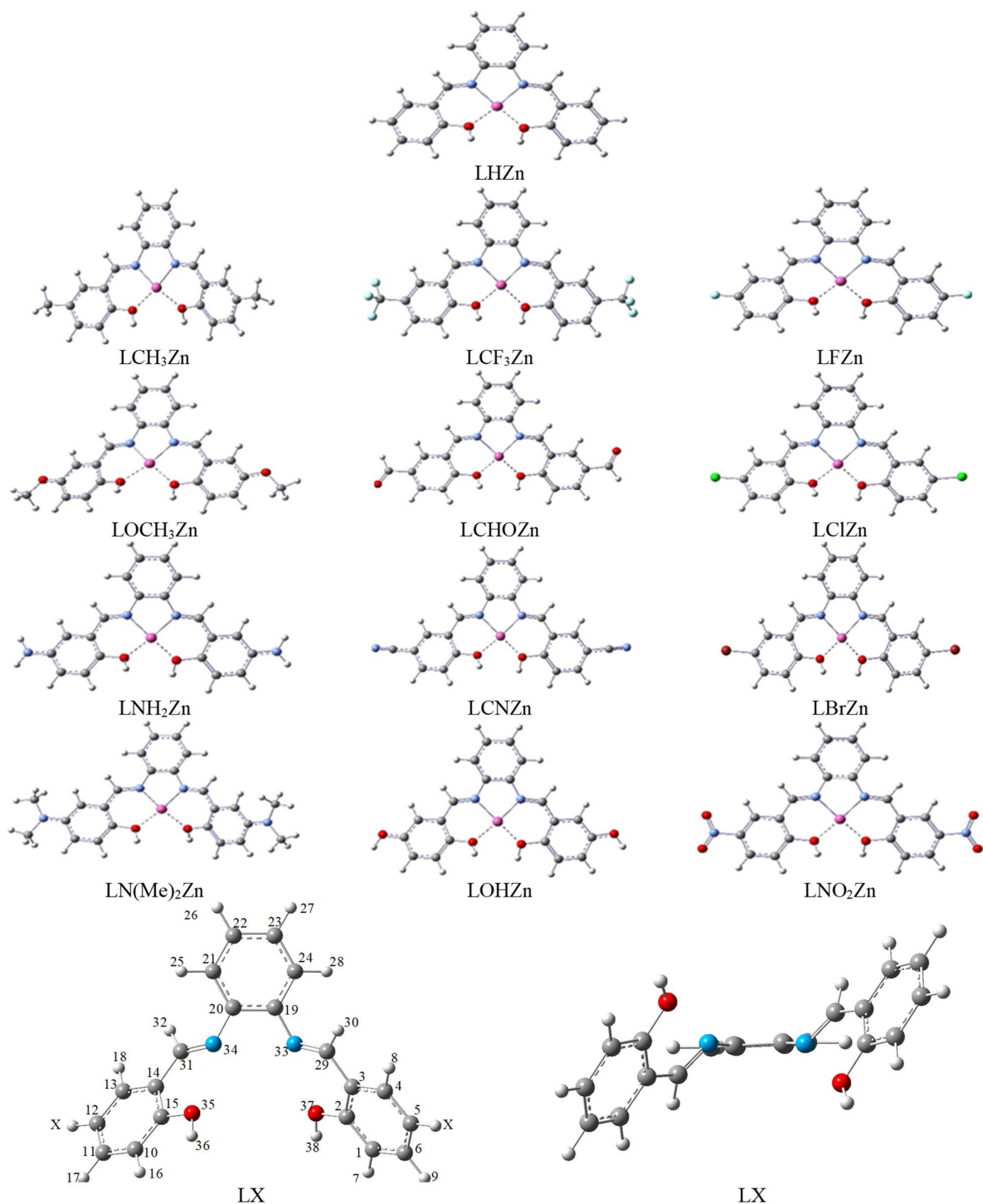
۳-۱- بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی کمپلکس های تنظیم پذیر فلز روی

در این بررسی، سیزده کمپلکس معدنی (LXZn) حاصل از برهم‌کنش لیگاند (LX)، $2,2'-(1E,1'E)-$ $(1,2\text{-phenylenebis(azanylylidene))bis(4-X-phenol)}$ و کاتیون Zn^{2+} با به کارگیری سیزده استخلاف الکترون کشنده و الکترون دهنده (NO_2 , NH_2 , OCH_3 , H , F , Cl , Br , CN , OH , $N(Me)_2$, CHO , CH_3 , CF_3) روی لیگاند مطالعه شده‌اند. در ابتدا، ساختار لیگاندها (LX) بهینه و سپس، جایگاه‌های محتمل برای تشکیل کمپلکس در اثر نزدیک شدن کاتیون روی ارزیابی و کمپلکس های محتمل تشکیل شد. آن‌گاه همه ساختارهای تشکیل شده برای به‌دست آوردن پایدارترین ساختار بر روی سطوح انرژی پتانسیل، بهینه سازی گردیدند. همچنین، برای اطمینان از واقعی بودن ساختارهای به دست آمده، محاسبات مربوط به بسامد روی ساختارهای بهینه انجام گرفت. شکل پایدارترین ساختارهای مربوط به لیگاند تنها و کمپلکس های آن با فلز روی را که در سطح نظری B3LYP به‌دست آمده‌اند را نشان می‌دهد. در این ساختارها، کاتیون در قسمت مرکزی لیگاند با اتم‌های نیتروژن و همچنین اتم‌های اکسیژن گروه‌های هیدروکسی موجود در لیگاند برهم‌کنش می‌کند.

مولکولی و واکنش‌های شیمیایی با استفاده از رایانه دارد. در این رشته قانون‌ها و معادله‌های شیمی نظری که در قالب برنامه‌های موثر رایانه‌ای درآمده‌اند، برای محاسبه ساختار و ویژگی‌های مولکول‌ها استفاده می‌شود. از مهم‌ترین برتری‌های یک شبیه سازی، پیش بینی ویژگی‌های مولکول‌ها بدون انجام عملی آنها در آزمایشگاه است و در واقع می‌توان اطلاعات اولیه برای انجام واکنش بدون صرف کمترین مواد، بدون مواجه شدن با مواد سمی و خطرناک را تا حدودی حدس زد تا از این راه، انجام عملی آزمایش برای ما آسان‌تر شود و در هزینه و مواد صرفه جویی گردد. همچنین، می‌توان از این راه، اطلاعاتی درباره آزمایش‌هایی که انجام آن‌ها در آزمایشگاه ممکن نیست را به دست آورد [۸ و ۹].

بررسی‌های بسیاری بر روی ترکیب‌های کمپلکس با استفاده از شیمی محاسباتی در سال‌های اخیر انجام گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. قاسمی و همکارانش ویژگی‌های کمپلکس‌های سیانیدی طلا و مس را با استفاده از نظریه تابعی چگالی برای درک رفتار این کمپلکس‌ها در محلول‌های آبی بررسی کردند [۱۰]. هاشم نوعی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ پژوهشی را در زمینه سنتز، شناسایی ساختار، مطالعه نظریه تابعی چگالی و ویژگی‌های کاتالیستی کمپلکس‌های اکسی‌وانادیم (V) دو هسته‌ای مشتق‌شده از لیگاندهای آدیپو هیدرازون انجام دادند [۱۱].

ایهان اونگوردو و همکارانش در سال ۲۰۱۷ مطالعه نظریه تابعی چگالی را بر روی کمپلکس های بازی اوراسیل برای یافتن پایدارترین ساختار از کمپلکس‌ها، مقدارهای شکاف نوار کمپلکس‌ها و هدایت الکتریکی آنها انجام دادند [۱۲]. خلیلی در سال ۲۰۱۶ برهم‌کنش $-[P_2O_7]^{4-}$ و کاتیون فلزات واسطه Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} را به طور نظری در فاز گازی بررسی کردند [۱۳]. همچنین آنها در سال ۲۰۱۵، برهم‌کنش داروی ضد ویروس فوسکارنت با برخی از کاتیون‌های قلبیایی و قلبیایی خاکی را با روش نظریه تابعی چگالی بررسی کردند. در این مطالعه نشان داده شد که میزان تمایل یون فلزی متناسب با افزایش اسیدیته فاز گازی مولکول فوسکارنت در طی تشکیل کمپلکس می‌باشد [۱۴]. در سال ۲۰۱۴، بررسی نظری کمپلکس های باز شیف مس (II) به عنوان کاتالیست در اکسایش اولفین‌ها با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی توسط نسیم اسدی و همکارش انجام گرفت. در این پژوهش، سازوکار واکنش اکسایش در حضور کاتالیست‌های $[Cu(II)L]$ و $[Ni(II)L]$ به روش محاسباتی نظریه تابعی چگالی انجام شد [۱۵]. جویبان و همکارانش در سال ۲۰۱۴، مطالعه نظری را بر روی کمپلکس های مختلف گازهای نجیب انجام دادند [۱۶]. شیخ شعاعی و همکارانش در سال ۲۰۱۲، مطالعه نظری برهم‌کنش بین لیگاند باز



شکل ۱. پایدارترین ساختارهای بهینه لیگاند LX و کمپلکس های LXZn در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p). اتمهای Zn و C, H, N, O به ترتیب به رنگ‌های صورتی، قرمز، آبی، سفید و خاکستری مشخص شده اند. تقارن کمپلکس‌ها C_1 می‌باشد.

آنتالپی برهم کنش (ΔH_g) سیزده کمپلکس مورد مطالعه در دو سطح نظری B3LYP و M06-2X با مجموعه پایه 6-311++G(d,p) در فاز گازی محاسبه شده است (جدول ۱).

مقدارهای انرژی برهم کنش نشان می‌دهد که برهم کنش‌های قوی بین لیگاندها و فلز وجود دارد. محدوده U_{int} برای کمپلکس‌ها در فاز گازی به ترتیب از ۳۶۰/۵۲ تا ۳۰۸/۱۲ کیلوکالری برمول در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) است. همچنین ΔG_g و ΔH_g در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) به ترتیب دامنه‌ای از ۳۴۶/۴۶ تا ۲۹۳/۴۱ کیلوکالری برمول و ۳۵۸/۱۱ تا ۳۰۷/۲۴ کیلوکالری برمول را دارا می‌باشند. ۳۰۸/۱۲ کیلوکالری برمول در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) است.

۲-۳- انرژی برهم کنش
انرژی برهم کنش از اختلاف انرژی کمپلکس با مجموع انرژی لیگاند و کاتیون مجزا بدست می‌آید:

$$\Delta E_{ele} = E_{LXZn} - (E_{LX} + E_{Zn})$$

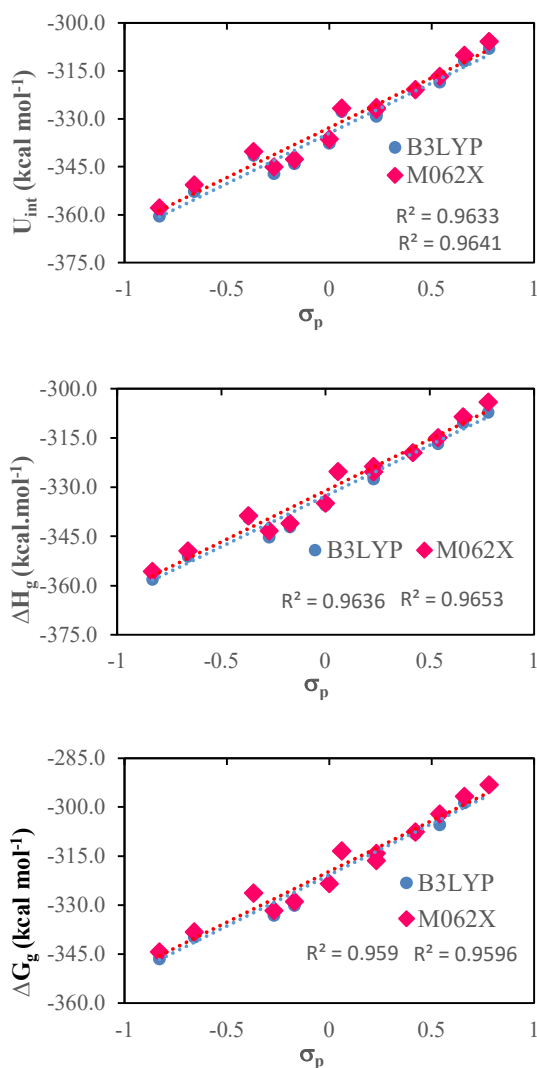
$$\Delta E_0 = \Delta E_{ele} + \Delta ZPVE$$

$$U_{int} = \Delta E_0^{BSSE} = \Delta E_0 + BSSE$$

برای محاسبه دقیق انرژی‌های برهم‌کنش، انرژی برهم‌کنش محاسبه‌شده با وارد کردن خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE) با استفاده از روش بویز و برناردی [۱۹] و انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) تصحیح شده است. انرژی برهم‌کنش (U_{int}) و انرژی آزاد گیبس (ΔG_g) و

جدول ۱. انرژی برهم‌کنش ($U_{int} = \Delta E_{ele} + ZPVE + BSSE$)، انرژی آزاد گیبس ($\Delta G_g = \Delta G_0^{BSSE}$)، و آنتالپی برهم‌کنش ($\Delta H_g = \Delta H_0^{BSSE}$) کمپلکس‌های باز شیف (X: NO₂, NH₂, OCH₃, H, F, Cl, Br,) LXZn در فاز گازی در سطوح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) و M062X/6-311++G(d,p)

System	ΔE_{ele}	ZPE	ΔE_{e+ZPVE}	BSSE	ΔE_{e+BSSE}	U_{int}	ΔH_g	ΔG_g
M062X/6-311++G(d,p)								
LHZn	-342.01	0.32	-339.42	3.01	-339.00	-336.41	-334.89	-323.46
LCH ₃ Zn	-348.35	0.38	-345.67	3.01	-345.34	-342.66	-341.00	-328.90
LCF ₃ Zn	-322.68	0.33	-319.78	3.03	-319.65	-316.75	-314.94	-302.09
LOCH ₃ Zn	-350.80	0.39	-348.08	3.05	-347.75	-345.03	-343.31	-331.63
LNH ₂ Zn	-355.53	0.35	-353.73	3.05	-352.48	-350.68	-349.50	-338.24
LNO ₂ Zn	-311.48	0.33	-308.79	2.99	-308.50	-305.80	-304.05	-293.18
LOHZn	-346.05	0.33	-343.33	3.04	-343.01	-340.30	-338.72	-326.31
LCNZn	-315.73	0.32	-313.14	2.99	-312.74	-310.15	-308.57	-296.77
LBrZn	-332.62	0.30	-329.99	3.01	-329.61	-326.98	-325.37	-314.12
LCHOZn	-326.37	0.34	-323.91	3.00	-323.37	-320.90	-319.47	-307.60
LCIZn	-332.40	0.30	-329.57	3.01	-329.39	-326.56	-323.68	-316.40
LFZn	-332.23	0.30	-329.71	3.05	-329.18	-326.66	-325.23	-313.45
LN(Me) ₂ Zn	-363.64	0.47	-360.84	3.04	-360.61	-357.81	-355.67	-344.38
B3LYP/6-311++G(d,p)								
LHZn	-343.81	0.32	-340.54	2.87	-340.94	-337.67	-335.56	-323.63
LCH ₃ Zn	-350.19	0.37	-347.05	2.91	-347.27	-344.14	-342.13	-330.11
LCF ₃ Zn	-324.26	0.32	-321.39	2.86	-321.40	-318.53	-316.69	-305.41
LOCH ₃ Zn	-353.26	0.38	-350.17	2.94	-350.33	-347.23	-345.23	-333.16
LNH ₂ Zn	-358.08	0.35	-355.70	2.95	-355.13	-352.75	-351.08	-339.86
LNO ₂ Zn	-313.39	0.32	-310.97	2.85	-310.53	-308.12	-307.24	-293.41
LOHZn	-347.88	0.32	-344.40	2.91	-344.96	-341.49	-339.39	-326.70
LCNZn	-317.39	0.31	-314.81	2.85	-314.54	-311.96	-310.39	-298.69
LBrZn	-334.96	0.30	-332.16	2.88	-332.09	-329.28	-327.58	-315.93
LCHOZn	-326.64	0.33	-324.11	2.91	-323.74	-321.20	-319.62	-308.15
LCIZn	-334.31	0.30	-331.45	2.92	-331.40	-328.53	-326.79	-314.97
LFZn	-333.71	0.30	-330.58	2.87	-330.85	-327.72	-325.75	-313.54
LN(Me) ₂ Zn	-366.62	0.46	-363.45	2.92	-363.70	-360.52	-358.11	-346.46



شکل ۲. ارتباط U_{int} ، ΔH_g ، ΔG_g کمپلکس های شیف باز $LXZn$ ($X: NO_2, NH_2, OCH_3, H, F, Cl, Br, :$) با ثابت هامت $(CN, OH, N(Me)_2, CHO, CH_3, CF_3)$ در دو سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) و M06-2X/6-311++G(d,p).

در جدول های ۱ تا ۴ پیوست (SI) آورده شده اند. یکی از سنجه های مهم، طول پیوندهای $O_{35}-H_{36}$ و $O_{37}-H_{38}$ می باشد. میزان تغییرات ایجاد شده در طول پیوندهای O-H بیانگر این است که اکسیژن O-H از طریق جفت الکترون های ناپیوندی، درگیر در پیوند با کاتیون بوده، در نتیجه طول پیوند O-H در کمپلکس ها بیشتر از لیگاند تنها می باشد و این مقدار برای کمپلکس های دارای استخلاف های الکترون کشنده بیشتر

همچنین ΔG_g و ΔH_g در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) به ترتیب دامنه ای از $-346/46$ تا $-293/41$ کیلوکالری برمول و $-358/11$ تا $-307/24$ کیلوکالری برمول را دارا می باشند.

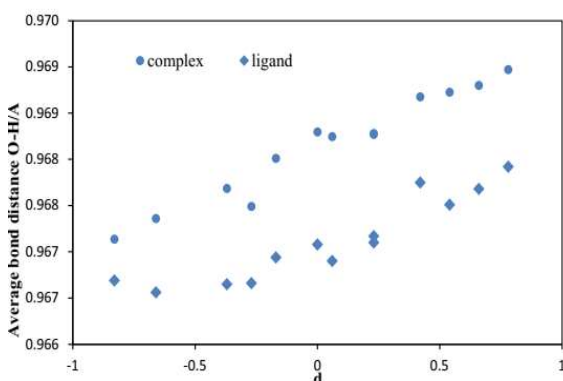
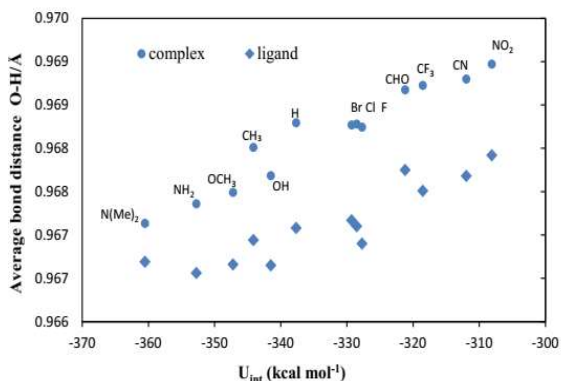
بیشترین انرژی برهمکنش در فاز گازی برای کمپلکس های دارای استخلاف الکترون دهنده $N(Me)_2$ و NH_2 مشاهده شده است. بر اساس U_{int} محاسبه شده، ترتیب پایداری پیش بینی شده برای کمپلکس های حاصل از برهم-کنش لیگاندهای LX با کاتیون Zn^{2+} در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) به صورت $LN(Me)_2Zn > LNH_2Zn > LOCH_3Zn > LCH_3Zn > LOHZn > LZn > LBrZn > LClZn > LFZn > LCHOZn > LCF_3Zn > LCNZn > LNO_2Zn$ می باشد. با افزایش قدرت الکترون دهنده استخلاف ها در لیگاند، انرژی برهمکنش افزایش و با افزایش قدرت الکترون کشندگی، انرژی برهمکنش کاهش می یابد.

بررسی های شیمی کوانتومی نشان می دهند که ثابت های استخلاف (ثابت های هامت (σ_p)) به تعدادی از ویژگی های الکترونی یا فیزیکوشیمیایی وابسته است [۲۰]. طبق تعبیر هامت، مقادیر σ_p برابر با مجموع کل اثرهای الکترونی (رزونانسی و اثرهای میدانی/القایی) هستند [۲۱]. مقدار های مثبت مربوط به استخلاف های الکترون کشنده و مقدار های منفی مربوط به استخلاف های الکترون دهنده می باشد. شکل ۲ ارتباط بین U_{int} کمپلکس ها و ثابت هامت را در دو سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) و M06-2X/6-311++G(d,p) نشان می دهد.

شکل ۲ همچنین نشان می دهد که در هر دو سطح محاسباتی استفاده شده همخوانی خوبی بین ثابت استخلاف و انرژی برهمکنش وجود دارد. همچنین در این شکل، ارتباط بین ΔH_g و ΔG_g با ثابت استخلاف ترسیم شده است که ارتباط خوب و منطقی را در هر دو سطح محاسباتی نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، خطای ناشی از انطباق مجموعه پایه بیشتر از تصحیح انرژی ارتعاشی نقطه صفر روی انرژی برهمکنش ها تاثیرگذار است. نتایج نشان می دهد که مقدار خطای ناشی از انطباق مجموعه پایه حدود ۳ کیلوکالری برمول می باشد در حالی که مقدار تصحیح انرژی نقطه صفر حدود ۰/۳ کیلوکالری برمول به دست آمده است.

۳-۳- سنجه های ساختاری

سنجه های هندسی مهم از قبیل طول پیوند، زاویه پیوند و زاویه دو وجهی مربوط به لیگاندها و کمپلکس های حاصل از برهمکنش بین آنها در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) با توجه به شماره گذاری-های انجام شده بر روی ساختار لیگاند بهینه شده (شکل ۱)



شکل ۳. میانگین تغییرات طول پیوندهای O-H در لیگاندهای آزاد و کمپلکس های LXZn در سطح نظری هامت و U_{int} در فاز گازی نسبت به ثابت

در برهمکنش با کاتیون روی در کمپلکس های باز شیف، $N_{33}-Zn_{41}$ ، $N_{34}-Zn_{41}$ ، $O_{35}-Zn_{41}$ و $O_{37}-Zn_{41}$ ثابت هامت و همچنین U_{int} را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، مجموع فاصله‌های برهمکنش برای استخلاف‌های الکترون دهنده کمتر از استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشد. همچنین، ارتباط این سنجه با U_{int} نشان می‌دهد که کمپلکس های دارای استخلاف‌های الکترون دهنده با انرژی برهمکنش بیشتر مجموع فاصله‌های برهمکنش کمتری را نسبت به کمپلکس های با استخلاف‌های الکترون کشنده با انرژی کمتر نشان می‌دهند که این نمودار می‌تواند تاییدی بر فاصله برهمکنش کمتر، انرژی برهمکنش بیشتر باشد.

۳-۴- تحلیل بسامدهای ارتعاشی

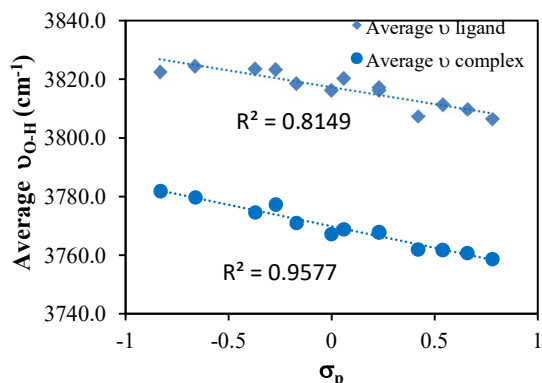
طیف‌سنجی زیرقرمز برای بررسی قدرت انرژی‌های برهمکنش بین لیگاندها و کاتیون در کمپلکس‌ها به کار می‌رود. همان‌طور که در جدول ۵ پیوست نشان داده شده است، جابه‌جایی

از استخلاف‌های الکترون دهنده می‌باشد. میانگین تغییرات در طول پیوندهای $O_{37}-H_{38}$ و $O_{35}-H_{36}$ در کمپلکس‌ها و لیگاندهای مربوطه نسبت به ثابت هامت U_{int} و σ_p در شکل ۳ نشان داده شده است. همتن‌گونه که در این شکل مشاهده می‌کنید، میزان تغییرات برای کمپلکس‌ها بیشتر از لیگاندهای آزاد می‌باشد و با افزایش ثابت هامت، میانگین طول این دو پیوند افزایش و با کاهش ثابت هامت و افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌ها، طول این دو پیوند کاهش می‌یابد.

همچنین با توجه به جدول‌های ۱ و ۲ پیوست (SI)، طول پیوندهای $C_{2}-O_{37}$ ، $C_{15}-O_{35}$ ، $C_{29}-N_{33}$ ، $C_{31}-N_{34}$ در کمپلکس‌ها بیشتر از لیگاندهای آزاد می‌باشد که می‌تواند به دلیل قرار گرفتن لیگاندها در کنار کاتیون و برهمکنش آن با کاتیون باشد. طول این پیوندها در کمپلکس های دارای استخلاف الکترون دهنده نسبت به کمپلکس های دارای استخلاف الکترون کشنده افزایش بیشتری داشته است. به عنوان نمونه طول این پیوندها برای استخلاف‌های الکترون دهنده $N(Me)_2$ به ترتیب برابر $1/428$ ، $1/425$ ، $1/299$ ، $1/299$ آنگستروم و برای NH_2 برابر $1/426$ ، $1/424$ ، $1/299$ ، $1/299$ آنگستروم و برای استخلاف‌های الکترون کشنده CN برابر $1/415$ ، $1/414$ ، $1/297$ ، $1/297$ آنگستروم و برای استخلاف NO_2 برابر $1/413$ ، $1/413$ ، $1/297$ ، $1/297$ آنگستروم می‌باشند.

با توجه به جدول ۳ پیوست، زاویه‌های پیوندی $C_{15}-O_{35}-H_{36}$ و $C_{2}-O_{37}-H_{38}$ برای کمپلکس های باز شیف بیشتر از لیگاندهای آزاد می‌باشد که می‌تواند به دلیل نزدیک شدن کاتیون به لیگاندها و برهمکنش بین آنها باشد. همان‌طور که در جدول ۳ پیوست مشاهده می‌شود زاوی‌های پیوندی $N_{33}-Zn_{41}-O_{37}$ ، $N_{34}-Zn_{41}-O_{35}$ ، $O_{35}-Zn_{41}-O_{37}$ و $N_{33}-Zn_{41}-N_{34}$ در کمپلکس‌های باز شیف، برای استخلاف‌های الکترون دهنده کمتر از استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشد که می‌تواند به برهمکنش بیشتر کاتیون با لیگاندهای دارای استخلاف الکترون دهنده و منسجم بودن کمپلکس های حاصل از آنها مربوط باشد. جدول ۴ پیوست، زوایای دو وجهی، $C_3-C_{29}-N_{33}-C_{19}$ و $C_{20}-N_{34}-C_{31}-C_{14}$ را برای لیگاندهای باز شیف آزاد و کمپلکس های حاصل از برهمکنش کاتیون روی با این لیگاندها را نشان می‌دهد. زاویه دووجهی $C_3-C_{29}-N_{33}-C_{19}$ در لیگاندهای آزاد بیشتر از کمپلکس های حاصل بوده در حالی که زاویه دووجهی $C_{20}-N_{34}-C_{31}-C_{14}$ در کمپلکس‌ها بیشتر از لیگاندهای آزاد مربوطه می‌باشد که می‌توان آن را به نحوه قرار گرفتن کاتیون در حلقه‌های کیلیت‌کننده لیگاند و برهمکنش آن با لیگاند نسبت داد. تشکیل کمپلکس باعث افزایش زاویه دووجهی بین قسمت‌های چپ و راست لیگاند و خارج شدن بیشتر آن از حالت مسطح می‌شود.

شکل ۴ ارتباط بین مجموع طول چهار پیوند درگیر



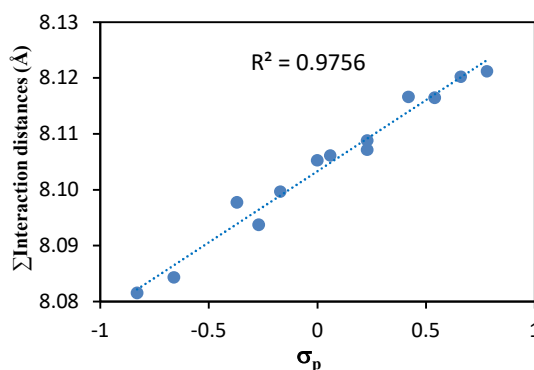
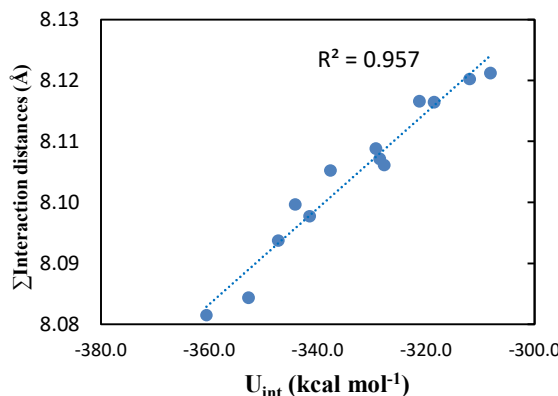
شکل ۵. میانگین بسامدهای ارتعاشی دو پیوند $O_{35}-H_{36}$ و $O_{37}-H_{38}$ در لیگاندهای آزاد و کمپلکس‌های باز شیف نسبت به ثابت هامت در سطح نظری $B3LYP/6-311++G(d,p)$ در فاز گازی.

را برخلاف لیگاند نشان می‌دهد. این ارتباط بیان‌کننده وجود پیوند در کمپلکس و جابه‌جایی بسامدها به سمت طول موج‌های بلندتر می‌باشد که برای استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده است که در توافق با میانگین طول پیوندهای $O_{35}-H_{36}$ و $O_{37}-H_{38}$ می‌باشد.

۳-۵- تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی

تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی ابزاری سودمند برای بررسی پیوندهای مولکولی و هم چنین پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی است. بار الکتریکی در روش اوربیتال پیوند طبیعی معتبرتر از روش‌های دیگر است. برای درک بهتر فرآیند انتقال بار در کمپلکس‌ها، باید محاسبات اوربیتال پیوند طبیعی انجام شود. نتایج اوربیتال پیوند طبیعی برای بررسی میزان انتقال بار مربوط به الکترون نامستقر بین اجزای برهم کنش کننده مناسب می‌باشد. انتقال بار از طریق اختلاف مجموع بار اتم‌های لیگاند در کمپلکس و لیگاند مجزا محاسبه شده است. جدول ۲ مقدارهای انتقال بار و شکل ۶ ارتباط بین مقدار انتقال بار و ثابت هامت σ_p و U_{int} کمپلکس‌های باز شیف را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که هر چه انتقال بار از لیگاند به کاتیون در کمپلکس بیشتر باشد، انرژی برهم‌کنش بین لیگاند و کاتیون بیشتر شده و همچنین میزان انتقال بار برای استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده در کمپلکس می‌باشد.

جدول ۶ پیوست، بارهای طبیعی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن درگیر در برهم‌کنش بین کاتیون و لیگاندها را در کمپلکس‌های باز شیف و لیگاندهای آزاد آن‌ها که در سطح نظری $B3LYP/6-311++G(d,p)$ محاسبه شده‌اند، نشان می‌دهد. بار منفی اتم‌های O_{35} ، N_{34} و O_{37} که درگیر در برهم‌کنش‌های کووالانسی و غیرکووالانسی با



شکل ۴. نمودار مجموع فاصله‌های برهم‌کنش ($O_{37}-Zn_{41}$ و $O_{35}-Zn_{41}$ ، $N_{34}-Zn_{41}$ ، $N_{33}-Zn_{41}$) نسبت به ثابت هامت و U_{int} در سطح نظری $B3LYP/6-311++G(d,p)$ در فاز گازی.

در بسامد ارتعاشی کششی متقارن پیوندهای $O_{35}-H_{36}$ و $O_{37}-H_{38}$ گروه هیدروکسیل (OH) کمپلکس‌های شیف باز $LXZn$ مشاهده شده است. این مقادیر جابه‌جایی قرمز را در بسامد ارتعاشی کششی پیوند $O-H(\nu_{O-H})$ برای کمپلکس‌های باز شیف نسبت به لیگاند آزاد مربوطه نشان می‌دهد. جابه‌جایی قرمز برای تمامی کمپلکس‌های حاوی استخلاف‌های الکترون کشنده و الکترون دهنده مشاهده می‌شود. با توجه به این داده‌ها، جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بلندتر و بسامدهای کمتر می‌باشد که سازگار با نتایجی است که در طول پیوندهای $O-H$ مشاهده شده است و نتایج داده‌های بسامدی تاییدی بر بلندشدن طول پیوندهای $O-H$ در کمپلکس‌ها و کمترشدن انرژی پیوند و بسامد کششی پیوند به دلیل برهم‌کنش جفت الکترون‌های آزاد اتم اکسیژن با اوربیتال‌های خالی کاتیون روی می‌باشد.

در شکل ۵، ارتباط میانگین بسامدهای ارتعاشی دو پیوند $O_{35}-H_{36}$ و $O_{37}-H_{38}$ با ثابت هامت در کمپلکس و لیگاند آزاد ترسیم شده است. میانگین بسامدهای ارتعاشی این دو پیوند در کمپلکس نسبت به ثابت هامت ارتباط خوبی

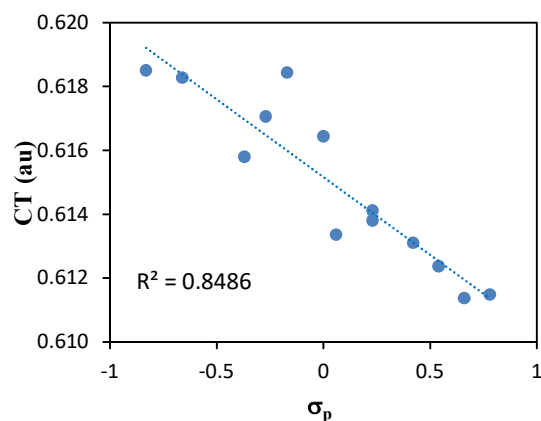
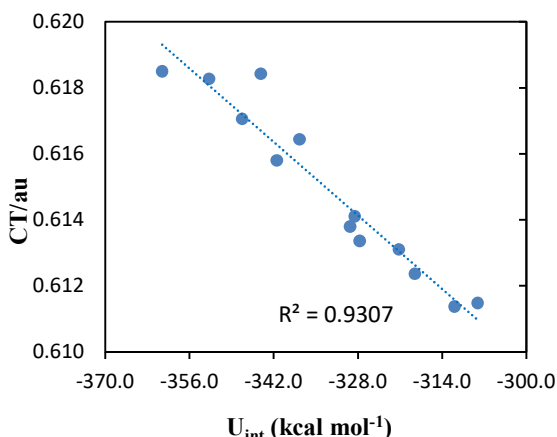
مثبت اتم‌های H (۰/۰۶-۰/۰۱-۰/۰۱) در کمپلکس-ها نسبت به لیگاند آزاد افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش بار منفی برای استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشد (به استثناء کمپلکس‌های دارای استخلاف‌های CHO و CF₃).

۳-۶- تجزیه و تحلیل داده‌های اتم در مولکول

نظریه اتم در مولکول بادر ابزاری مناسب برای مشخص کردن ویژگی‌های الکترونی گونه‌ها می‌باشد و یک شناخت عالی از طبیعت برهمکنش‌های بین‌مولکولی و درون مولکولی ارائه می‌دهد. همچنین ابزاری مناسب برای بررسی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی می‌باشد [۲۲ و ۲۳]. ویژگی‌های مکان‌شناسی چگالی الکترون، بر روی توابع موج به دست آمده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) با استفاده از نرم افزار اتم در مولکول محاسبه شده است. برای کمپلکس‌های باز شیف مورد مطالعه، مقدارهای چگالی الکترون $\rho(r)$ ، لاپلاسی چگالی الکترون $\nabla^2\rho(r)$ و انرژی چگالی الکترونی $H(r)$ در نقاط بحرانی پیوند در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) محاسبه شده‌اند. نگارهای مولکولی شامل نقاط بحرانی پیوند (گوی‌های قرمز)، نقاط بحرانی حلقه (گوی‌های زرد) و مسیرهای پیوندی کمپلکس‌های باز شیف گفته‌شده در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.

جدول ۳ ویژگی‌های مکان‌شناسی چگالی الکترون محاسبه‌شده برای پیوند کووالانسی و غیرکووالانسی درگیر در برهمکنش با کاتیون روی در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) برای کمپلکس‌های باز شیف مورد بررسی را نشان می‌دهد. وجود نقاط بحرانی حلقه در نگارهای مولکولی کمپلکس‌ها و چگالی الکترون در این نقاط، ساختارهای حلقوی را تایید می‌کند.

شکل ۸ ارتباط بین مجموع چگالی الکترونی ($\sum\rho(r)$) نقاط بحرانی پیوند در ناحیه‌های درگیر در برهمکنش بین کاتیون روی و لیگاندها را در کمپلکس‌های باز شیف مورد بررسی نسبت به ثابت استخلاف و انرژی برهمکنش نشان می‌دهد. این نمودارها نشان می‌دهند که مجموع چگالی بار

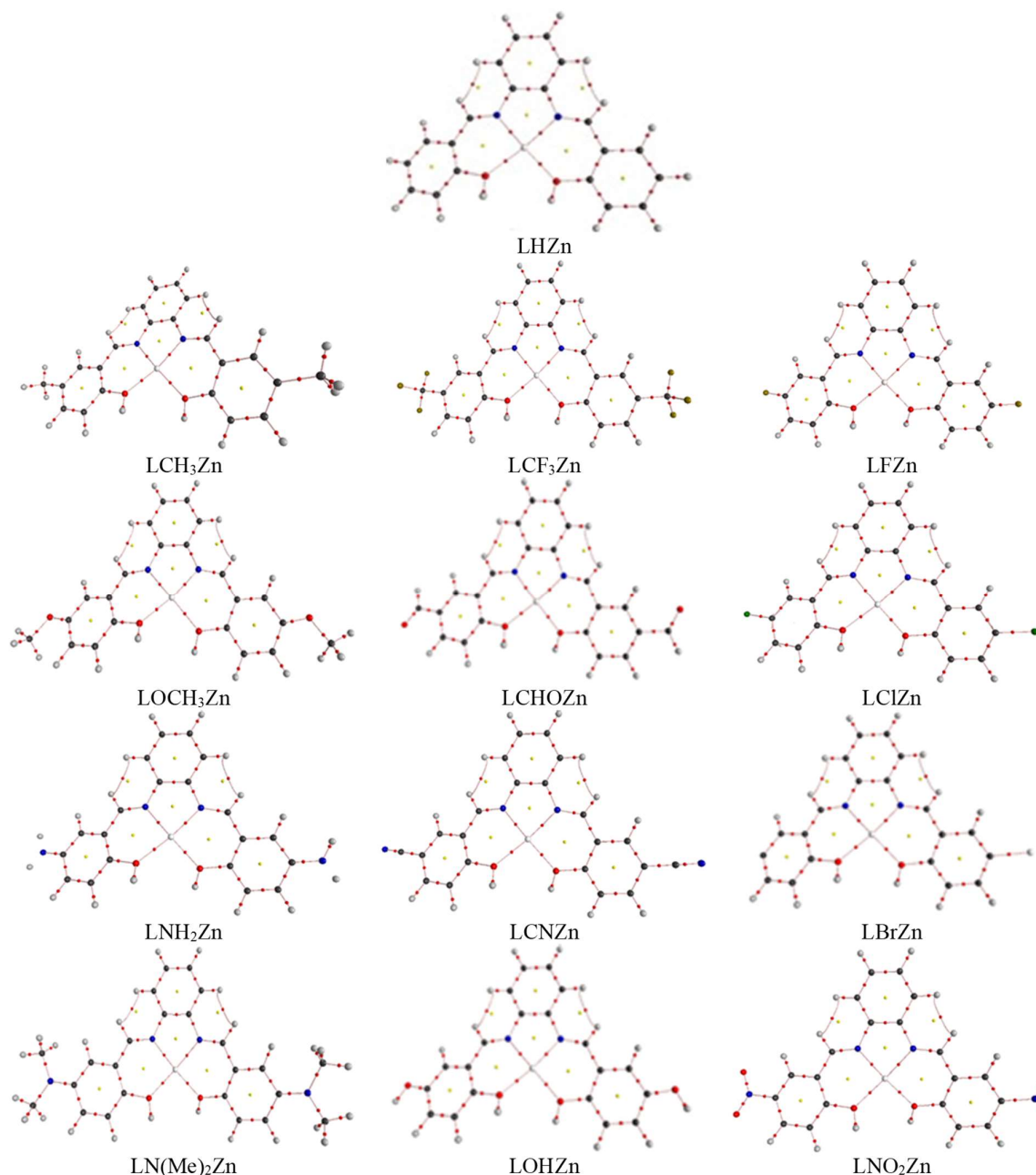


شکل ۶. ارتباط بین مقدارهای انتقال بار کمپلکس‌های باز شیف با ثابت هامت σ_p و U_{int} در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گازی.

کاتیون روی هستند (پیوندهای O-Zn و N-Zn) با تشکیل کمپلکس‌های باز شیف نسبت به لیگاندهای آزاد افزایش می‌یابد (برای اتم‌های N، ۰/۲۴-۰/۲۳ ~ واحد اتمی و برای اتم‌های O، ۰/۱۲-۰/۰۷ ~ واحد اتمی). در حالی که بار

جدول ۲. مقدارهای انتقال بار بر حسب واحد اتمی به دست آمده از نتایج اوربیتال پیوند طبیعی در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) برای کمپلکس‌های باز شیف

LXZn(X=)	H	F	Cl	Br	CHO	CH ₃	CN
CT/au	0.6164	0.6134	0.6141	0.6138	0.6131	0.6184	0.6114
LXZn(X=)	CF ₃	N(Me) ₂	NH ₂	NO ₂	OCH ₃	OH	
CT/au	0.6124	0.6185	0.6183	0.6115	0.6171	0.6158	



شکل ۷. نگارهای مولکولی کمپلکس های باز شیف (هسته‌ها و نقاط بحرانی به ترتیب با گوی‌های بزرگ و کوچک نشان داده شده است. همچنین نقاط بحرانی پیوند با گوی‌های قرمز و نقاط بحرانی حلقه با گوی‌های زرد مشخص شده است).

استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که هر چه $\rho(r)$ بیشتر باشد، انرژی برهمکنش نیز بیشتر می‌شود و این نیز تاییدی است بر این‌که برای برهمکنش‌های قوی‌تر، $\rho(r)$ بیشتر و برای برهمکنش‌های ضعیف‌تر، $\rho(r)$ کمتر است. به کمک داده‌های انرژی چگالی الکترونی $H(r)$ و

در ناحیه بین کاتیون و لیگاند برای کمپلکس‌های دارای استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده است که با بزرگی انرژی برهمکنش به‌دست آمده برای این کمپلکس‌ها همخوانی خوبی دارد. نتایج بالا نشان می‌دهد که مجموع چگالی الکترونی با ثابت هامت ارتباط خوبی داشته و مجموع چگالی بار برای

جدول ۳. مقدارهای چگالی الکترون $\rho(r)$ ، لاپلاسی چگالی الکترون $\nabla^2\rho(r)$ و انرژی چگالی الکترونی $H(r)$ در نقاط بحرانی پیوند کمپلکس های باز شیف LXZn در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p)

BCP	N ₃₃ -Zn ₄₁			N ₃₄ -Zn ₄₁			O ₃₅ -Zn ₄₁			O ₃₇ -Zn ₄₁		
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H(r)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H(r)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H(r)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	H(r)
H	0.0924	0.3554	-0.0224	0.0925	0.3554	-0.0224	0.0645	0.3148	-0.0073	0.0629	0.3023	-0.0073
F	0.0917	0.3519	-0.0221	0.0919	0.3524	-0.0222	0.0650	0.3183	-0.0073	0.0632	0.3045	-0.0073
Cl	0.0919	0.3528	-0.0222	0.0920	0.3529	-0.0222	0.0648	0.3171	-0.0073	0.0631	0.3031	-0.0073
Br	0.0918	0.3522	-0.0222	0.0920	0.3525	-0.0222	0.0648	0.3171	-0.0073	0.0629	0.3018	-0.0073
CN	0.0921	0.3532	-0.0223	0.0922	0.3533	-0.0223	0.0637	0.3086	-0.0072	0.0620	0.2956	-0.0072
CHO	0.0922	0.3538	-0.0223	0.0927	0.3560	-0.0225	0.0634	0.3069	-0.0072	0.0623	0.2981	-0.0072
CH ₃	0.0923	0.3547	-0.0224	0.0924	0.3550	-0.0224	0.0650	0.3190	-0.0073	0.0634	0.3052	-0.0073
CF ₃	0.0924	0.3547	-0.0224	0.0924	0.3548	-0.0224	0.0636	0.3083	-0.0072	0.0623	0.2976	-0.0072
NH ₂	0.0911	0.3490	-0.0219	0.0913	0.3501	-0.0220	0.0673	0.3358	-0.0074	0.0652	0.3183	-0.0074
NO ₂	0.0927	0.3560	-0.0225	0.0927	0.3559	-0.0225	0.0624	0.2989	-0.0072	0.0624	0.2994	-0.0072
N(Me) ₂	0.0909	0.3477	-0.0219	0.0911	0.3488	-0.0219	0.0678	0.3399	-0.0074	0.0655	0.3192	-0.0075
OCH ₃	0.0914	0.3504	-0.0220	0.0916	0.3509	-0.0221	0.0663	0.3277	-0.0074	0.0644	0.3125	-0.0074
OH	0.0915	0.3508	-0.0220	0.0917	0.3513	-0.0221	0.0658	0.3247	-0.0073	0.0640	0.3100	-0.0073

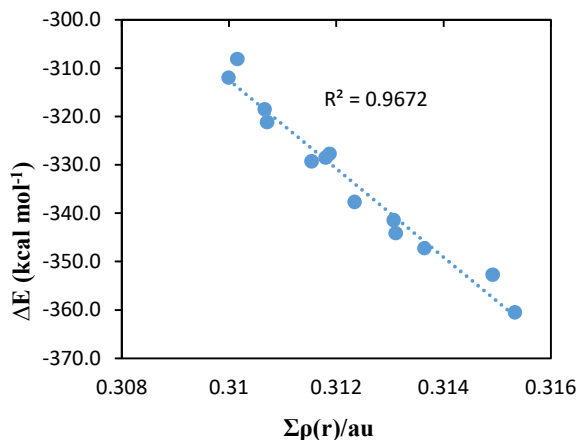
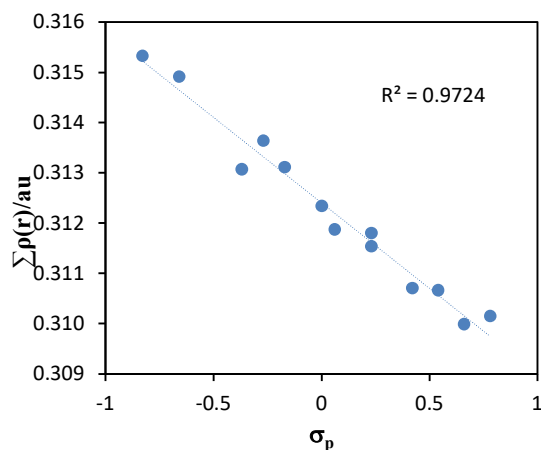
لاپلاسی چگالی الکترون $\nabla^2\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوندهای درگیر در برهمکنش، می‌توان ماهیت یک برهمکنش را تعیین نمود [۲۴]. بررسی داده‌های $H(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوند کمپلکس های مورد مطالعه نشان می‌دهند که $H(r)$ و $\nabla^2\rho(r)$ در نقاط بحرانی پیوندهای N-Zn و O-Zn به ترتیب مقدارهای منفی و مثبت دارند که بیانگر آن است که برهمکنش‌ها بیشتر دارای ماهیت الکترواستاتیکی با اندکی خصلت کووالانسی می‌باشند.

۳-۷- تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی پیشین یا جبهه‌ای

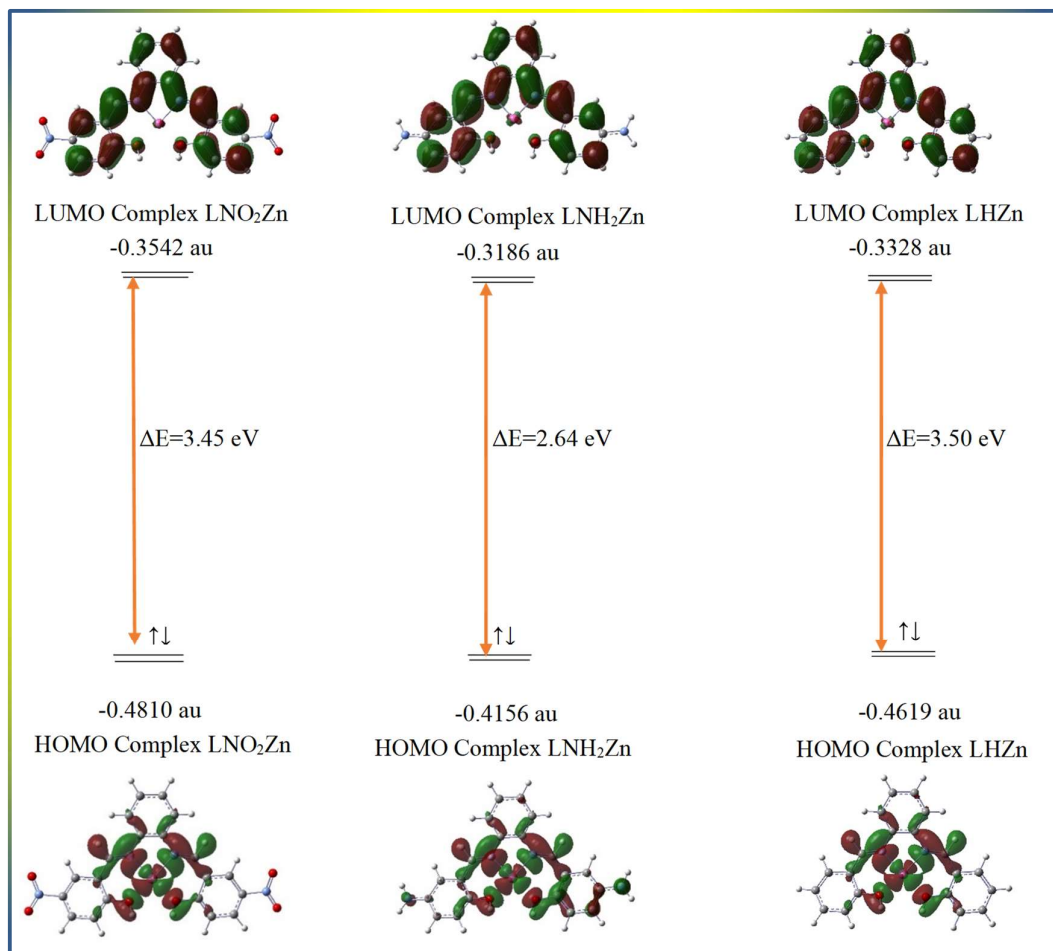
نتایج به دست آمده از انتقال بار، انرژی برهمکنش و سنج‌های ساختاری می‌تواند با استفاده از تجزیه و تحلیل اوربیتال‌های مولکولی (هومو و لومو) کمپلکس‌ها با نزدیک شدن کاتیون به لیگاند تایید شود. شکل ۹ نمودار انرژی اوربیتال مولکولی پیشین کمپلکس های باز شیف مورد مطالعه را با نزدیک شدن کاتیون به لیگاندها در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹، لومو کمپلکس های دارای استخلاف NO₂، NH₂ و H تقریباً بر روی کل لیگاندها گسترده شده، در حالی که هومو کمپلکس‌ها بر روی کاتیون و قسمت مرکزی کمپلکس‌ها، یعنی پیوندهای درگیر در برهمکنش بین کاتیون متمرکز شده است.

همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، سطح انرژی اوربیتال هومو استخلاف‌های الکترون دهنده نسبت به استخلاف‌های الکترون کشنده بالاتر بوده و در واقع منجر به تشکیل کمپلکس های پایدارتری می‌شوند.

تفاوت انرژی بین اوربیتال‌های هومو و لومو، می‌تواند برای پیش‌بینی استحکام و پایداری کمپلکس های فلزات



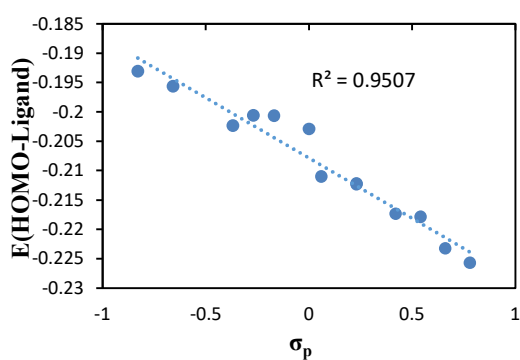
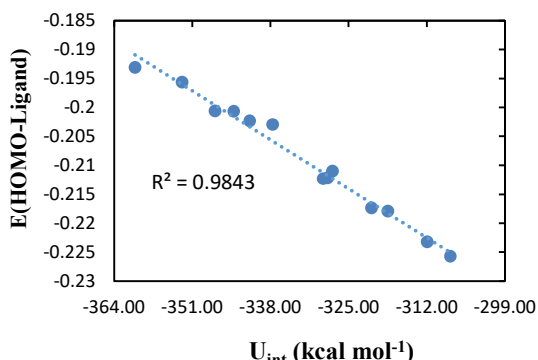
شکل ۸. رابطه بین مجموع چگالی الکترونی نقاط بحرانی پیوند در نواحی درگیر در برهمکنش با کاتیون روی در کمپلکس های LXZn نسبت به ثابت استخلاف و انرژی برهمکنش در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p).



شکل ۹. نمودار انرژی اوربیتال مولکولی پیشین هومو و لومو کمپلکس های باز شیف در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p)

جدول ۴. سطح انرژی هومو و لومو و E_{gap} کمپلکس های تنظیم پذیر LXZn و لیگاندهای آزاد LX در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گازی

System	LX			LXZn		
	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{gap} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{gap} (eV)
H	-1.736	-5.522	3.786	-9.057	-12.569	3.512
F	-2.038	-5.742	3.704	-9.316	-12.788	3.471
Cl	-2.063	-5.773	3.710	-9.214	-12.597	3.383
Br	-2.071	-5.778	3.707	-9.162	-12.325	3.163
CN	-2.421	-6.075	3.654	-9.549	-13.000	3.451
CHO	-2.288	-5.914	3.626	-9.306	-12.396	3.090
CH ₃	-1.676	-5.460	3.784	-8.873	-12.363	3.490
CF ₃	-2.244	-5.929	3.685	-9.425	-12.902	3.477
N(Me) ₂	-1.566	-5.253	3.687	-8.422	-10.642	2.220
NH ₂	-1.616	-5.324	3.708	-8.670	-11.310	2.640
NO ₂	-2.905	-6.142	3.237	-9.637	-13.088	3.450
OCH ₃	-1.681	-5.459	3.778	-8.772	-11.899	3.127
OH	-1.774	-5.506	3.733	-8.959	-12.264	3.304



شکل ۱۰. ارتباط بین انرژی هومو لیگاندها نسبت به U_{int} و ثابت هامت در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گازی.

X: NO₂, NH₂, OCH₃, H, F, Cl, Br, CN, OH,)
(N(Me)₂ CHO, CH₃, CF₃) انجام شد. نتایج حاصل از محاسبات نشان می‌دهند که انرژی پایداری کمپلکس‌ها و برهمکنش بین کاتیون روی و لیگاندهای باز شیف گفته شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) بیشتر از سطح نظری M06-2X/6-311++G(d,p) می‌باشد. در این پژوهش، سنج‌های ساختاری نظیر طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی، انرژی برهمکنش، انرژی آزاد گیبس، آنتالپی تشکیل و داده‌های بسامدی کمپلکس‌های باز شیف LXZn در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که سنج‌های ساختاری کمپلکس‌های باز شیف مورد بررسی، با توجه به نوع استخلاف در لیگاندها و نحوه قرار گرفتن کاتیون در نزدیکی آنها، تغییر محسوسی می‌کند. همچنین، نتایج نشان می‌دهند که استخلاف‌های مختلف در لیگاندهای باز شیف کمپلکس‌های گفته شده، به طور قابل توجهی انرژی برهم‌کنش کمپلکس‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند. انرژی برهم‌کنش کمپلکس‌های مورد بررسی در این پژوهش با کاهش (منفی‌تر شدن) ثابت استخلاف، σ_p ، افزایش می‌یابد و مقدارهای آن برای کمپلکس‌های دارای استخلاف‌های

واسطه به کار رود. سطح انرژی هومو و لومو و E_{gap} کمپلکس‌های مورد مطالعه و لیگاندهای آزاد آن در سطح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گازی محاسبه شد که نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های این جدول، شکاف انرژی هومو-لومو (E_{gap}) بالا، نشانگر پایداری بیشتر و واکنش‌پذیری کمتر یک سامانه شیمیایی است و تشکیل کمپلکس سبب کاهش E_{gap} شده است. شکاف انرژی هومو-لومو با افزایش قدرت الکترون دهنده استخلاف‌ها بیشتر کاهش می‌یابد. در نتیجه برای کمپلکس‌های دارای استخلاف الکترون دهنده، واکنش‌پذیری کمتری نسبت به کمپلکس‌های دارای استخلاف الکترون کشنده می‌توان انتظار داشت. ارتباط بین انرژی هومو لیگاندها نسبت به ثابت هامت و U_{int} در شکل ۱۰ رسم شده است. بر اساس معادله ۱، انرژی شکاف ارتباط مستقیم با هدایت الکتریکی دارد به طوری که با کاهش انرژی شکاف، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. پس می‌توان نتیجه گیری کرد که کمپلکس‌های دارای استخلاف الکترون دهنده که دارای شکاف انرژی کمتری هستند، هدایت الکتریکی بیشتری داشته باشند. سختی مولکول چندی دیگری است که می‌توان از روی مقدار شکاف انرژی راجع به آن بحث کرد. طبق معادله ۲، سختی یک مولکول ارتباط مستقیمی با اختلاف انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو (انرژی شکاف) دارد، پس مولکول‌های با انرژی شکاف بیشتر سخت‌تر و مولکول‌های با انرژی شکاف کوچک‌تر نرم‌تر خواهند بود. با این گفته‌ها، در بین کمپلکس‌های بررسی‌شده، کمپلکس LXZn(X=H) سخت‌ترین و کمپلکس LXZn(X=N(Me)₂) نرم‌ترین خواهد بود.

$$\sigma \propto e^{\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (2)$$

همان طور که مشاهده می‌شود، سطح انرژی اوربیتال هومو لیگاندها با انرژی برهمکنش و ثابت استخلاف رابطه مستقیم دارد و هر چه سطح انرژی هومو لیگاندها بیشتر باشد، انرژی برهمکنش بین کاتیون و لیگاندها بیشتر می‌شود. از طرفی افزایش سطح انرژی برای استخلاف‌های الکترون دهنده بیشتر از استخلاف‌های الکترون کشنده می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

بررسی‌های شیمی کوانتومی در سطوح نظری B3LYP/6-311++G(d,p) و M06-2X/6-311++G(d,p) برای مطالعه ویژگی‌های ساختاری و الکترونی کمپلکس‌های باز شیف LXZn

- 1143 (2017) 452.
- [12] A. Üngördü, N. Tezer, J. Saudi Chem. Soc. 21 (2017) 837.
- [13] B. Khalili, J. Mol. Model. 22 (2016) 11.
- [14] B. Khalili, M. Rimaz, T. Tondro, J. Mol. Struct. 1080 (2015) 80.
- [15] ن. اسدی، « مطالعه نظری تاثیر کاتالیزور باز شیف کمپلکس [15] های مس (II) در اکسیداسیون اولفینها با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی»، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، تهران: دانشگاه الزهرا (۱۳۹۳)
- [16] های پ. جویبان قاضی جهانی، «مطالعه نظری کمپلکس گازهای نجیب به کمک روشهای مکانیک کوانتومی»، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، آذربایجان شرقی: دانشگاه مراغه (۱۳۹۳)
- [17] M. Sheikhsaie, T. Shamspur, S. Z. Zia Mohammadi, J. Chem. Pharm. Res. 4 (2012) 27.
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, H. Nakatsuji, "Gaussian 09", Revision B. 01 (2010)
- [19] S. F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys. 19 (2006) 553.
- [20] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, Chem. Rev. 91 (1991) 165.
- [21] L. Rincón, R. Almeida, J. Phys. Chem. A 116 (2012) 7523.
- [22] R. Lü, Z. Qu, H. Yu, F. Wang, S. Wang, Comput. Theor. Chem. 988 (2012) 86.
- [23] F. Richard, R. Bader, Atoms in molecules: a quantum theory, 1990.
- [24] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 11154.
- [25] https://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap
- [26] N. Matsunaga, J. Comput. Theor. Nanos. 3 (2006) 957.
- [27] S. S. Li, Semiconductor Physical Electronics, (2nd Ed.) Springer. New York, 2006.
- الکترون دهنده بیشتر از کمپلکس های دارای استخلاف الکترون کشنده می باشد. همچنین، تحلیل جمعیت حاصل از محاسبات اربیتال پیوند طبیعی نشان می دهند که انتقال بار از لیگاندها به کاتیون با تشکیل کمپلکس اتفاق می افتد. همچنین نتایج حاصل از انرژی اوربیتال های مولکولی هومو و لومو و انرژی شکاف (ΔE_{gap}) می توان تخمین زد که کمپلکس های دارای استخلاف الکترون دهنده هدایت الکتریکی بیشتری نسبت به کمپلکس های دیگر در فرآیندهای شیمیایی داشته باشند. در واقع تشکیل کمپلکس با کاهش E_{gap} منجر به افزایش هدایت الکتریکی می شود.

مراجع

- [1] S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib, Y. M. Issa, Spectrochim. Acta: Part A 67 (2007) 950.
- [2] S. Meghdadi, M. Amirnasr, K. Mereiter, A. Amiri, V. Ghodsi, Inorg. Chim. Acta 363 (2010) 1587.
- [3] G. G. Mohamed, M. A. Zayed, S. M. Abdallah, J. Mol. Struct. 979 (2010) 62.
- [4] S. Nayak, P. Gamez, B. Kozlevčar, A. Pevec, O. Roubeau, S. Dehnen, J. Reedijk, Polyhedron 29 (2010) 2291.
- [5] G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, J. P. Costes, J. P. Tuchagues, Polyhedron 28 (2009) 1253.
- [6] W. Li, Z. Li, L. Li, D. Liao, Z. Jiang, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2973.
- [7] G. G. Mohamed, M. M. Omar, A. A. Ibrahim, Spectrochim. Acta: Part A 75 (2010) 678.
- [8] B. Khalili, M. Rasouljan, K. Ghauri, J. Mol. Struct. 1201 (2020) 127171.
- [9] <http://3Koya.com>
- [10] S. Ghasemi, S. Mohammadnejad, M. R. Khalesi, Comput. Theor. Chem. 1124 (2018) 23.
- [11] H. Noei-Hootkani, S. Karrari, H. Hosseini-Monfared, P. Mayer, B. Notash, J. Mol. Struct.