

مطالعه نظری مکانیسم واکنش‌های استخلافی در کمپلکس‌های CO مانند (I) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ ، (II) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ و (III) $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$

الهام سادات طباطبایی^{۱*} و مریم دقیقی اصلی^۲

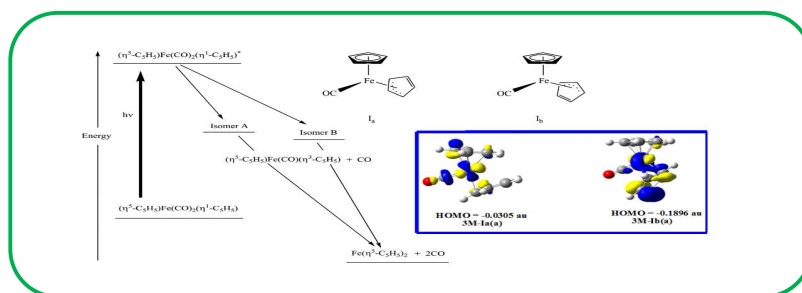
^۱گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهراء، ایران

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، ایران

تاریخ دریافت: ۲۸ مرداد، ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: ۲۹ آبان، ۱۴۰۰

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی، DFT، واکنش‌های جانشینی کربونیل در کمپلکس‌های فلز کربونیل دارای لیگاندهای η^1 - و η^5 -سیکلوپنتادی انیل و ایندنیل $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (I)، $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (II) و $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III) بررسی شد. واکنش‌های تفکیک اولین و دومین CO منجر به تشکیل کمپلکس‌های ساندویچی $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ، $\text{Fe}(\eta^5\text{-indenyl})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ و $\text{Fe}(\eta^5\text{-indenyl})_2$ می‌شوند. سد انرژی فعال‌سازی تفکیک CO برای کمپلکس‌های I، II و III محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که سد انرژی فعال‌سازی در واکنش‌های جانشینی اولین و دومین CO در کمپلکس‌های II و III در مقایسه با کمپلکس I بالا رفته است که بیانگر ویژگی نوکلئوفیلی کمتر جفت الکترون‌های پیوند π در سیستم η^3 -ایندنیل در مقایسه با سیستم η^3 -سیکلوپنتادی انیل است. هم‌چنین، کمپلکس‌های I، II و III دو مسیر واکنش متفاوت را از طریق تشکیل دو حد واسط مونوکربونیل ایزومر/اندو و اگزو طی می‌کند که در پایان مشخص شد، مسیر مستعدتر برای واکنش جانشینی CO از طریق حد واسط مونوکربونیل ایزومر/اگزو است.

کلید واژه: نظریه تابعی چگالی، سد انرژی فعال‌سازی، واکنش‌های جانشینی CO، لیگاند سیکلوپنتادی انیل، لیگاند ایندنیل، حدواسط مونوکربونیل



۱- مقدمه

در این مقاله، مطالعه جامعی بر روی مکانیسم واکنش‌های جانشینی CO در یک دسته از کمپلکس‌های آلی فلزی $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (I)، $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (II) و $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III) مورد بررسی قرار گرفت. از نظر تجربی، کاتن و همکارانش برای اولین بار نشان دادند که تابش نور فرابنفش نزدیک به کمپلکس‌های I، II و III در دمای

۲۹۸ کلون، منجر به آزاد شدن لیگاند کربونیل می‌شود و به ترتیب کمپلکس‌های ساندویچی $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ، $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-indenyl})$ و $\text{Fe}(\eta^5\text{-indenyl})_2$ تشکیل می‌شوند [۱]. بلمونت و همکارانش با تابش نور فرابنفش نزدیک به کمپلکس‌های η^1 -سیکلوپنتادی انیل، η^3 -سیکلوپنتادی انیل، راتولید کرده و در ادامه تبدیل گونه‌های η^3 - به η^5 -سیکلوپنتادی انیل را در اثر افزایش حرارت، گزارش کردند [۲]. در پایان، آریافرد و همکارانش

B3LYP یک روش کاربردی برای محاسبه ساختار الکترونی در شیمی و فیزیک حالت جامد است. با وجود بهبود در محاسبات، هنوز مشکلاتی در استفاده از نظریه تابعی چگالی در برخی زمینه‌ها مانند توضیح برهمکنش‌های درون مولکولی به ویژه نیروی واندروالس، چگونگی انتقال بار حالت‌های گذار، سطوح انرژی پتانسیل کلی و برخی از دیگر از سیستم‌های مرتبط، محاسبه شکاف نوار در نیمه هادی‌ها و دافعه الکترونی در اوربیتال‌ها وجود دارد [۱۸]. به همین دلیل، برای دقیق‌شدن نتیجه مجموعه‌های پایه B3LYP/BS2//B3LYP/BS2 برای ساختار 4M کمپلکس $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III) از روش M06 که نسبت به روش B3LYP دقیق‌تر است، استفاده شد [۱۹]. برای برآورد انرژی‌های آزاد گیبس، مقدارهای آنژیوبی با M06/BS1 محاسبه و به صورت انرژی‌های M06/BS2 آورده شد.

۳- نتایج و بحث روی نتایج

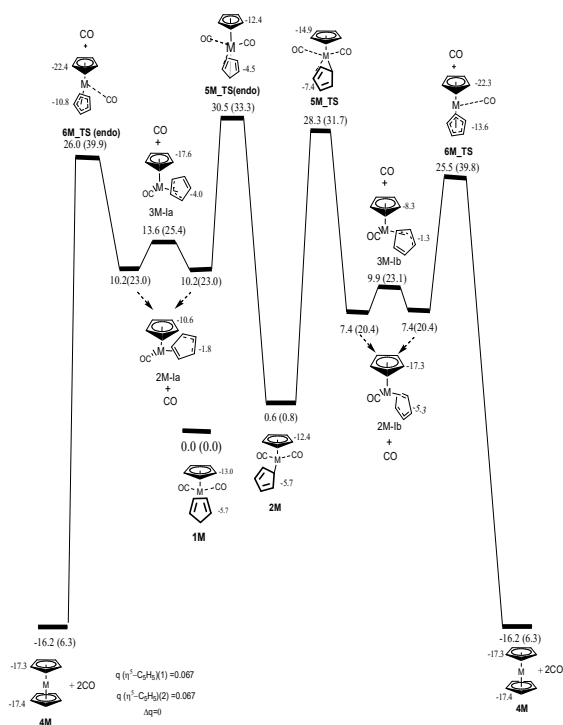
همان‌طور که گفته شد، در واکنش‌های تفکیک CO در کمپلکس‌های آلی فلزی $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (I)، $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (II) و $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III) و مرحله بیرون انداختن CO با نور یک بحث جالب توجه می‌باشد که در اینجا به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، هم چنین به این سوال مهم که فرایند تفکیک CO در اثر حرارت برای تشکیل متالوسن در کمپلکس‌های I، II و III از طریق تشکیل حد واسطه مونوکربونیل ایزومر B مستعدتر است یا حد واسطه مونوکربونیل ایزومر A، پاسخ داده خواهد شد. همان‌طور که در شکل‌های ۱، ۳ و ۵ دیده می‌شود، ساختارهای بهینه برای گونه‌های مورد بحث به همراه پارامترهای ساختاری آن‌ها گزارش شده است. بررسی‌های انجام‌شده بر روی کمپلکس‌های I، II و III نشان داد که در کمپلکس‌های I، II و III بر اساس جهت‌گیری لیگاند‌های $\eta^1\text{-indenyl}$ و $\eta^1\text{-Cp}$ می‌تواند دو ایزومر وجود داشته باشد که در کمپلکس‌های I با نام‌های 1M و 2M و در کمپلکس‌های II و III با نام‌های R و R' مشخص شده‌اند، که در کمپلکس 1M جهت‌گیری لیگاند $\eta^1\text{-Cp}$ به سمت $\eta^5\text{-Cp}$ است و در 2M به سمت CO می‌باشد. در مقابل، جهت لیگاند $\eta^1\text{-indenyl}$ در ایزومر R کمپلکس II، به سمت لیگاند $\eta^5\text{-Cp}$ است و در کمپلکس III به سمت $\eta^5\text{-indenyl}$ است. در ایزومر R' مربوط به کمپلکس‌های II و III، جهت لیگاند $\eta^1\text{-indenyl}$ به سمت یکی از لیگاند‌های CO است. با توجه به محاسبات انجام گرفته (شکل‌های ۱، ۳ و ۵) و همچنین مقایسه انرژی آزاد (انرژی الکترونی) برای دو ایزومر، مشخص شد که در کمپلکس‌های I ایزومر 1M در حدود ۰/۶ کیلوکالری برمول از ایزومر 2M پایدارتر است (شکل ۱) و در کمپلکس‌های II و III به ترتیب ایزومر R در حدود

به بررسی نظری مکانیسم واکنش‌های جانشینی CO در کمپلکس $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (I) پرداختند و به نتایج جالبی در این زمینه رسیدند [۳]. اما بحث جالب توجه در اینجا، به مرحله بیرون انداختن CO با نور مربوط می‌شود که به دنبال آن، تغییرات هاپتیسیتی در لیگاند‌های هیدروکربنی رخ می‌دهد. در این بررسی، به طور سیستماتیک به مقایسه واکنش‌های جانشینی CO در کمپلکس‌های I، II و III و در ادامه به بررسی مکانیسم تفکیک اولین و دومین CO در این کمپلکس‌ها و تشکیل کمپلکس‌های ساندوپیچ با استفاده از نظریه تابعی چگالی پرداخته شد. انتخاب الگوی کمپلکس‌ها با هدف مطالعه مکانیسم واکنش‌های جانشینی انجام شد. در این مطالعه، این سوال مهم که آیا نوع لیگاند بر روی مکانیسم واکنش‌های جانشینی CO در کمپلکس مورد بررسی تأثیرگذار است یا نه، پاسخ داده خواهد شد.

۲- شرح محاسباتی

برای بهینه‌سازی تمام ساختارهای گزارش‌شده در این پژوهش از نرم‌افزار گوسین [۴] و از روش B3LYP [۵-۶] استفاده شد. پتانسیل‌های هسته موثرهای وادت [۷] به همراه سری پایه LANL2DZ [۸] برای Fe [۹-۱۰] و برای دیگر اتم‌ها، سری پایه 6-311++G(d) استفاده شد. [۱۱] تابع‌های قطبیده از نوع f برای اتم Fe (2.462) = آورده شدند [۱۲ و ۱۳]. این مجموعه پایه ترکیبی BS1 نامیده می‌شود. برای محاسبات فرکانس از مجموعه پایه BS1 استفاده شد. برای بهبود بیشتر انرژی‌های به‌دست آمده از محاسبات انرژی نقطه‌ای، با یک مجموعه پایه بزرگتر (BS2) استفاده شد. BS2 شامل مجموعه پایه SADALL [۱۴ و ۱۵] به همراه ECPs‌های مرتبط با آن برای فلزات واسطه و مجموعه پایه 6-311++G(2d,p) برای دیگر اتم‌ها است. برای برآورد انرژی آزاد گیبس، مقدارهای آنژیوبی با B3LYP/BS1 محاسبه شده و به انرژی‌های B3LYP/BS2 آورده شد. مقدارهای انرژی با مجموعه‌های پایه B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 در سراسر این پژوهش استفاده شدند. برای به‌دست آوردن جمعیت طبیعی اتم‌ها، از برنامه اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) [۱۶] استفاده شد. هم چنین برای بیان میزان آروماتیسته سیستم از محاسبات جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته (NICS) نیز استفاده گردید [۱۷]. مقدارهای NICS در Z=0 با اندازه‌گیری میانگین مختصات پنج اتم کربن تشکیل‌دهنده حلقه، در مرکز حلقه $\eta^1\text{-Cp}$ در کمپلکس‌ها محاسبه شد. مقدارهای NICS در Z=1 در جهت مخالف فلز مرکزی و عمود بر سطح حلقه محاسبه شد. برای یافتن ارتباط صحیح بین ترکیب‌های اولیه، حالت‌های گذار و فرآورده‌ها، از روش IRC استفاده شد [۱۷]. همان‌طور که گفته شد، نظریه تابعی چگالی و به ویژه

آروماتیسیت سیستم بالا می‌رود که باعث می‌شود سد انرژی فعال‌سازی این گونه نسبت به گونه 5M_TS(2) کاهش یابد. در ادامه، با بررسی شکل‌های ۵ و ۸ در کمپلکس III، مقایسه سد انرژی و محاسبات NICS در گونه 5M_TS(1R) با 5M_TS(2) نتایج مشابهی دیده می‌شود که بیانگر فعالیت سنتیکی بیشتر گونه 1R' است. بنابراین مسیر واکنش تفکیک CO با حدواسط 1R' شروع می‌شود که در توافق خوبی با بررسی‌های تجربی دارد (جدول ۱).



شکل ۱. نمودار انرژی محاسبه‌شده برای واکنش‌های جانشینی اولین و دومین CO در کمپلکس $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ (I) انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز)، محاسبات NICS در حلقه سیکلوپنتادی انیل و محاسبات بار جزیی NBO در گونه 4M به دست آمده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب kcal mol^{-1} داده شده است.

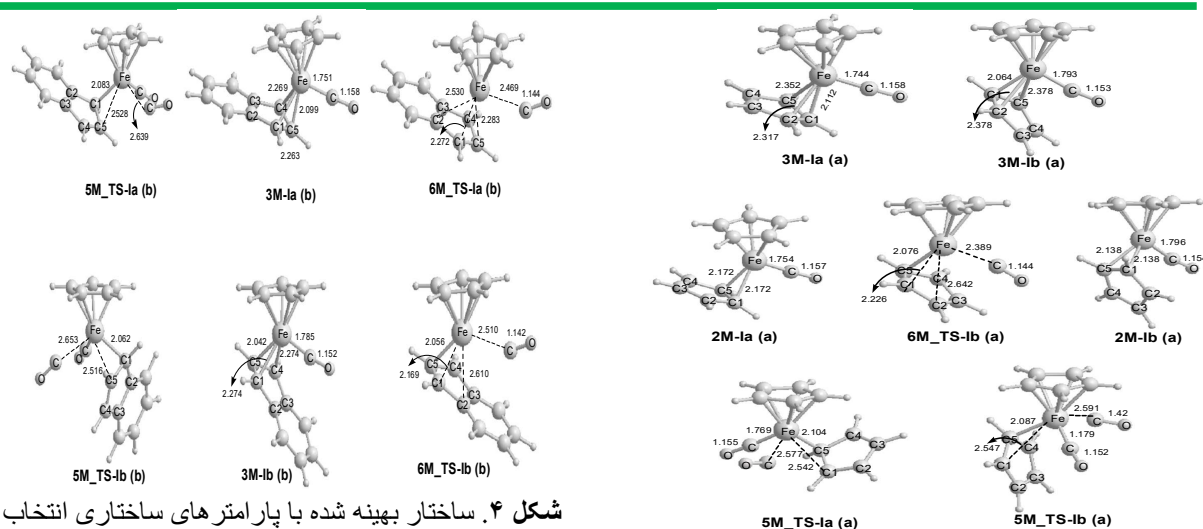
۲/۰ و ۱/۷ کیلوکالری برمول از ایزومر R' پایدارتر است (شکل‌های ۳ و ۵) که در نهایت ساختارهای پایدار در کمپلکس‌های I، II و III به عنوان ساختار پایدارترین حالت موجود در نظر گرفته شده است (جدول‌های ۲ و ۳). شکل ۱، سطح انرژی پتانسیل برای واکنش‌های جانشینی اولین و دومین CO با لیگاند $\eta^1-C_5H_5$ در کمپلکس $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ (I) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱، یک کمپلکس η^3-Cp به عنوان حدواسط بین کمپلکس‌های η^1-Cp و η^2-Cp پیشنهاد شد [۲۰]. در مقابل، محاسبات نشان می‌دهد که در واکنش‌های جانشینی اولین CO، فرآورده‌های واکنش، به جای یک حد واسط η^1-Cp یک حدواسط η^2-Cp است. کمپلکس‌های η^3-Cp به عنوان حالت‌های گذار برای تبدیل دو کمپلکس η^2-Cp محاسبه شدند که با نتایج تجربی مطابقت دارد [۲۱].

در مقابل، کمپلکس‌های ایندنیل 1R (η^5-) (II) با انجام یک جابه‌جایی ۵، ۱ به حدواسط ایزوایندن 2R' تبدیل می‌شود (شکل ۷) که در نتیجه آن، آروماتیسیتی سیستم تا اندازه‌ای کاهش و انرژی فعال‌سازی برای مهاجرت فلز افزایش می‌یابد [۲۱]. نتایج محاسبات این پژوهش نیز نشان می‌دهد که مواد آغازین دی‌کربونیل در کمپلکس‌های II و III می‌تواند به صورت دو ایزومر 1R' و 2R' وجود داشته باشد که با نتایج تجربی به‌دست آمده از طیف‌سنجی زیرقرمز مطابقت خوبی دارد [۲۲] (شکل‌های ۳ تا ۸). بررسی سد انرژی فعال‌سازی تفکیک CO در شکل‌های ۳ تا ۸ نشان می‌دهد که تشکیل متالوسن از ایزومر 1R' نسبت به ایزومر 2R' در کمپلکس‌های II و III از مسیر کوتاه‌تری پیش می‌رود. به طور نمونه، سد انرژی تبدیل 2R' به 5M_TS(2R) در کمپلکس II (۳۸/۹ کیلوکالری برمول) از سد انرژی محاسبه شده برای تبدیل 1R' به 5M_TS(2) (۲۹/۸ کیلوکالری برمول) به میزان ۹/۱ کیلوکالری برمول بالاتر است (شکل-های ۳ و ۷ و (جدول‌های ۲ و ۳)).

این نتیجه که با مشاهده‌های تجربی در توافق خوبی است، نشان می‌دهد که گونه 2R' از گونه 1R' فعالیت سنتیکی خیلی کمتری دارد. همچنین، محاسبات NICS نیز این موضوع را تأیید می‌کند. مقایسه مقدارهای NICS به‌دست آمده از لیگاند ایندنیل در کمپلکس II در شکل‌های ۳ و ۷ بیان می‌کند که در ساختار 5M_TS(1R) آروماتیسیت سیستم در حلقه بنزن لیگاند ایندنیل افزایش می‌یابد، در نتیجه

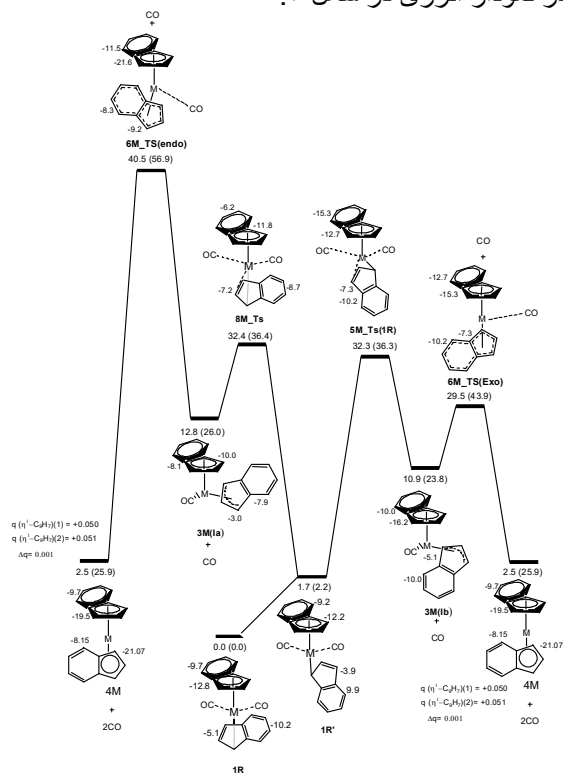
جدول ۱. مقدار NICS محاسبه شده برای کمپلکس‌های II و III با استفاده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 نام گذاری در شکل ۳ تا ۸ نشان داده شده است

Complex		5M_TS(1R)	5M_TS(1R)	5M_TS (2)	5M_TS (2)	4M	4M
		CP	benzene	CP	benzene	CP	Benzene
NICS	(II)	-۶/۲	-۱۰/۱	-۹/۶۱	-۸/۰۸	-۲۱/۵	-۸/۶
	(III)	-۷/۳	-۱۰/۲	-۵/۰	-۱۰/۰	-۲۱/۰۷	-۸/۱۵

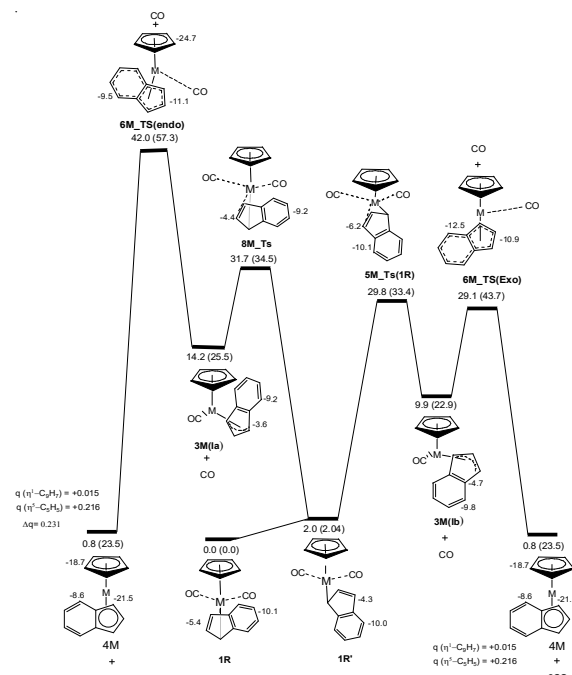


شکل ۲. ساختار بهینه شده با پارامترهای ساختاری انتخاب شده (طول پیوند برحسب Å) برای گونه‌های نشان داده شده در نمودار انرژی در شکل ۱.

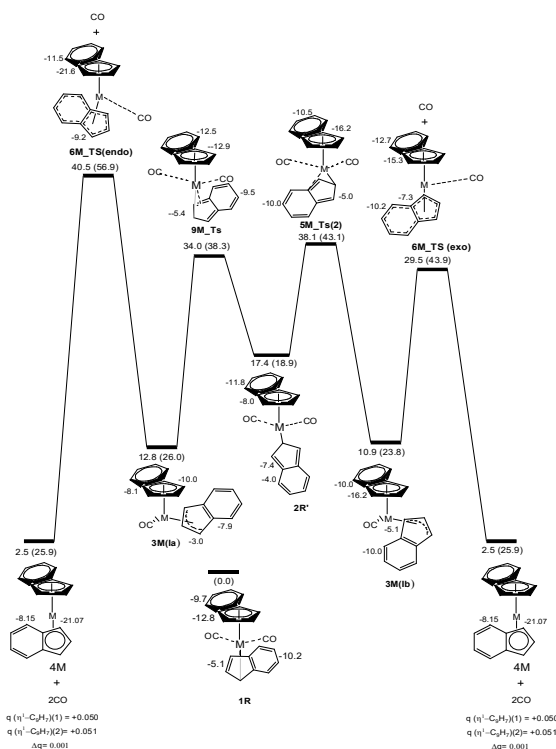
شکل ۴. ساختار بهینه شده با پارامترهای ساختاری انتخاب شده (طول پیوند برحسب Å) برای گونه‌های نشان داده شده در نمودار انرژی در شکل ۳.



شکل ۵. نمودار انرژی محاسبه شده برای واکنش‌های جانشینی اولین و دومین CO را برای ایزومر 1R' در کمپلکس $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III). انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز)، محاسبات NICS در حلقه ایندیل و محاسبات بار جزیی NBO در گونه 4M به دست آمده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب kcal mol^{-1} داده شده است.



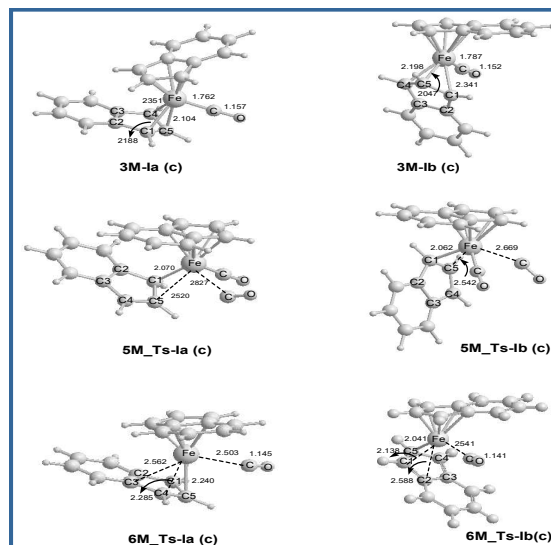
شکل ۳. نمودار انرژی محاسبه شده برای واکنش‌های جانشینی اولین و دومین CO برای ایزومر 1R' در کمپلکس $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (II). انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز)، محاسبات NICS در حلقه ایندیل و محاسبات بار جزیی NBO در گونه 4M به دست آمده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب kcal mol^{-1} داده شده است.



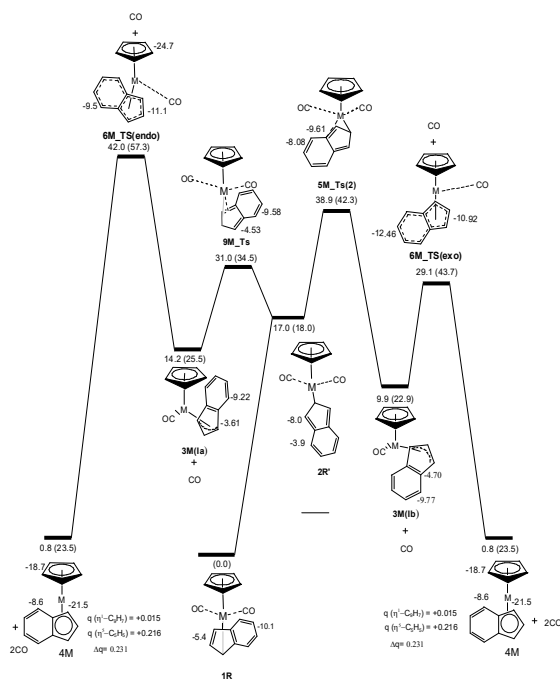
شکل ۸. نمودار انرژی محاسبه شده برای واکنش های جانشینی اولین و دومین CO برای ایزومر 2R' در کمپلکس $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III). انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز)، محاسبات NICS در حلقه ایندیل و محاسبات بار جزیی NBO در گونه 4M به دست آمده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب kcal mol^{-1} داده شده است.

به طور خلاصه می توان گفت که در این نوع واکنش ها در کمپلکس های I، II و III، از دست دادن CO به وسیله نور، فرآیندی مهم است و در پایان به تشکیل کمپلکس های ساندویچی $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-indenyl})$ و $\text{Fe}(\eta^5\text{-indenyl})_2$ منجر می شود. کمپلکس های مونوکربونیل به دست آمده از ساختارهای I تا III، می تواند به صورت دو ایزومر وجود داشته باشد و به وسیله طیف سنجی زیرقرمز در دمای پایین آشکار شوند (شکل ۹).

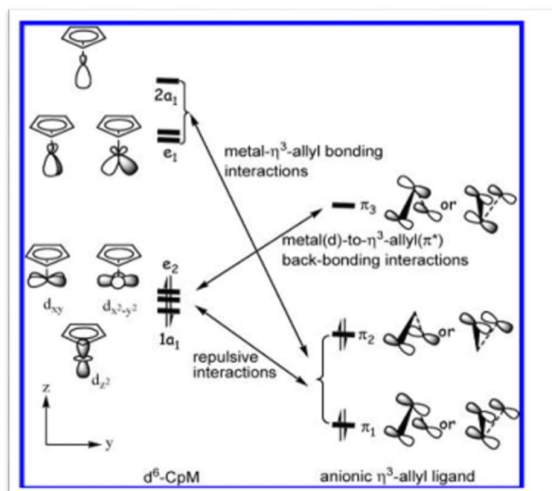
بنابراین در این بررسی، به این سوال مهم که فرآیند تفکیک CO در اثر حرارت برای تشکیل متالوسن در کمپلکس های $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ (I) و $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (II) از طریق تشکیل $(\eta^5\text{-indenyl})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (III) حواسط مونوکربونیل ایزومر B مستعدتر است یا حد واسط مونوکربونیل ایزومر A، پاسخ داده خواهد شد. با توجه



شکل ۶. ساختار بهینه شده با پارامترهای ساختاری انتخاب شده (طول پیوند برحسب Å) برای گونه های نشان داده شده در نمودار انرژی در شکل ۵.



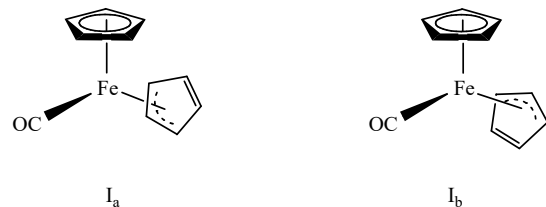
شکل ۷. نمودار انرژی محاسبه شده برای واکنش های جانشینی اولین و دومین CO برای ایزومر 2R' در کمپلکس $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-indenyl})$ (II). انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز)، محاسبات NICS در حلقه ایندیل و محاسبات بار جزیی NBO در گونه 4M به دست آمده از محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب kcal mol^{-1} داده شده است.



شکل ۱۰. نمودار اوربیتال مولکولی برای دو بخش Cp- M و η^3 -allyl در کمپلکس I.

اشغال نشده بخش Cp-M یعنی $(2a_1 + e_1)$ با اوربیتال‌های π_1 و π_2 یک برهم‌کنش از نوع پیوندی دارند و اوربیتال‌های d_{xy} ، $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} در η^3 -allyl در کمپلکس‌های I، II و III یک برهم‌کنش از نوع پیوندی برگشتی π^* ، از فلز به اوربیتال π_3 لیگاند η^3 -allyl دارند. شمای ۱ برهم‌کنش دافعه ضدپیوندی بین اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ از بخش Cp-M با اوربیتال‌های π_1 لیگاند η^3 -allyl در کمپلکس‌های بالا، برای دو ایزومر *اگزو* و *انندو* را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود تفاوت ویژه‌ای در برهم‌کنش دافعه‌ای بین دو آرایش ساختاری *انندو* و *اگزو* وجود دارد. برهم‌کنش دافعه‌ای بین π_1 و $d_{x^2-y^2}$ در ایزومر *انندو* به طور ویژه‌ای بیشتر است، زیرا همپوشانی اوربیتال‌ها در آن بهتر صورت می‌گیرد. اما در ایزومر *اگزو* با توجه به همپوشانی کم اوربیتال‌ها، برهم‌کنش دافعه به میزان زیادی ضعیف‌تر است.

شمای ۲، برهم‌کنش پیوند برگشتی میان اوربیتال‌های d_{xy} و d_{z^2} با π_3 برای هر دو ایزومر *انندو* و *اگزو* را نشان می‌دهد. می‌توان دید که در ایزومر *انندو*، اوربیتال‌های d_{xy} با π_3 همپوشانی بهتری نسبت به اوربیتال‌های d_{z^2} و π_3 دارد. در مقایسه، این همپوشانی بین d_{xy} و d_{z^2} با π_3 در ایزومر *اگزو* مقدار کمتری است. در حالت بعد برای آرایش *اگزو* دیده شد که همپوشانی اوربیتال d_{xy} با اوربیتال π_3 لیگاند η^3 -allyl در کمپلکس‌های مورد بحث، بهتر صورت می‌پذیرد. در مقایسه d_{z^2} با d_{xy} که از لحاظ انرژی در سطح بالاتری است، پیوند برگشتی، بهتر صورت می‌گیرد که ناشی از ویژگی ضدپیوندی σ^* و L می‌باشد. بنابراین برهم‌کنش پیوند برگشتی به طور قابل توجهی برای ساختار *اگزو* بیشتر می‌شود.

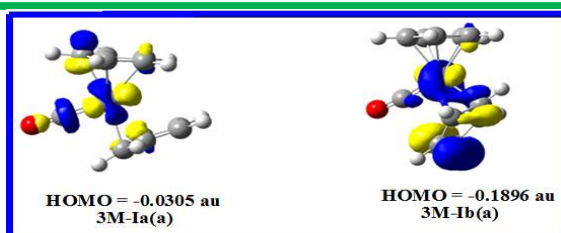


شکل ۹. ایزومرهای *انندو* و *اگزو*، لیگاند η^3 -allyl

موارد گفته‌شده در بالا، محاسبات نشان می‌دهد که واکنش‌های جانشینی CO از دو مسیر متفاوت پیش می‌رود که منجر به تشکیل دو حد واسط مونوکربونیل به نام‌های 3M-Ia (ایزومر *انندو*) و 3M-Ib (ایزومر *اگزو*) می‌شود که در شکل‌های ۱ تا ۸ نشان داده شده است. در مقابل، آریا فرد و همکارانش در مطالعه‌ای که بر روی کمپلکس‌های آلیل فلزات واسطه دارای لیگاند Cp انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که برای کمپلکس، d^6 ، ایزومر *اگزو* نسبت به ایزومر *انندو* پایدارتر است [۲۳].

مقایسه سد انرژی فعال‌سازی در شکل‌های ۱، ۳ و ۵ برای دو مسیر که منجر به تشکیل دو حد واسط مونوکربونیل *انندو* و *اگزو* می‌شود، هم تائید می‌کند که ایزومر *اگزو* پایدارتری نسبت به ایزومر *انندو* دارد. در ایزومر *اگزو*، طول پیوند بین فلز و کربن میانی، لیگاند η^3 -allyl در هر سه کمپلکس نسبت به ایزومر *انندو*، کاهش پیدا کرده است (شکل‌های ۲، ۴ و ۶). این موضوع باعث کاهش سد انرژی فعال‌سازی ایزومر *اگزو* نسبت به ایزومر *انندو* می‌شود و تشکیل حدواسط مونوکربونیل از مسیر ایزومر *اگزو* پیش می‌رود. به دلیل شباهت رفتار لیگاند η^3 -allyl به لیگاندهای η^3 -indenyl و η^3 -Cp و همچنین ساده‌تر کردن بحث، هر دو ایزومر *اگزو* و *انندو* مربوط به لیگاند η^3 -allyl، مشابه موارد بالا در کمپلکس I بررسی و به کمپلکس‌های II و III تعمیم داده شد (جدول‌های ۲ و ۳). دلیل پایداری بیشتر ایزومر *اگزو* نسبت به ایزومر *انندو* در کمپلکس‌های بالا به برهم‌کنش‌های قوی بین لیگاند η^3 -allyl در کمپلکس‌های I، II و III با فلز بر می‌گردد. به این ترتیب، برای تایید نتایج بالا از الگوی اوربیتال مولکولی استفاده گردید. شکل ۱۰ نمودار اوربیتال مولکولی برای دو بخش Cp-M و η^3 -allyl در کمپلکس I را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است بخش Cp-M دارای سه اوربیتال d_{z^2} ، d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ اشغال‌شده با الکترون است و در تشکیل پیوند برگشتی فلز به π^* لیگاندهای η^3 -allyl در کمپلکس‌های گفته‌شده استفاده می‌شود و سه اوربیتال اشغال‌نشده $(2a_1 + e_1)$ که با جفت الکترون‌های سیگمای اوربیتال‌های پیوندی و غیرپیوندی لیگاندهای η^3 -allyl برهم‌کنش دارند.

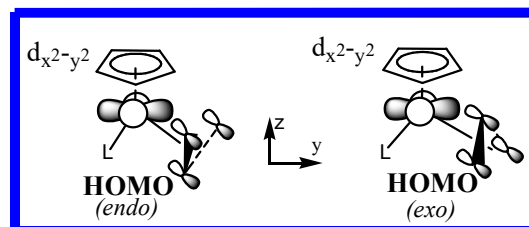
با توجه به شکل ۱۰، اوربیتال‌های d_{xy} ، d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ با اوربیتال‌های π_1 و π_2 در لیگاندهای η^3 -allyl یک نوع برهم‌کنش دافعه‌ای دارند، در صورتی که اوربیتال‌های



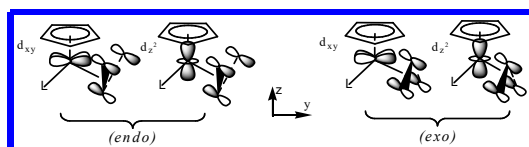
شکل ۱۱. طرح اوربیتال‌های هومو برای هر دو ساختار اندو و اگزو از کمپلکس I.

است، در نتیجه سبب پایداری بیشتر دومین اوربیتال هومو در ایزومر اگزو در مقابل ایزومر اندو آ‌ها می‌شود. نتایج بالا تایید می‌کند که مسیر تشکیل حدواسط مونوکربونیل اگزو نسبت به حدواسط مونوکربونیل ایزومر اندو مستعدتر است. بنابراین واکنش CO در کمپلکس‌های I، II و III از مسیر تشکیل حدواسط مونوکربونیل اگزو پیش می‌رود. از سوی دیگر، سد انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده برای فرآیند تفکیک اولین CO در شکل‌های ۱، ۳ و ۵ برای کمپلکس‌های I، II و III، نشان می‌دهد که واکنش جانشینی به کمک یک لیگاند $\eta^1\text{-indenyl}$ یا $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ در مقایسه با یک لیگاند $\eta^3\text{-indenyl}$ یا $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5$ سد انرژی بالاتر دارد.

برای نمونه، در کمپلکس I، سد انرژی تبدیل 2Fe به 3Fe (27.7 kcal mol⁻¹) از سد انرژی محاسبه شده (شکل ۱) برای تبدیل 3Fe به 4Fe (18.3 kcal mol⁻¹) در حدود ۹/۴ کیلوکالری برمول بالاتر است که این افزایش سد انرژی در کمپلکس‌های I، II و III نیز دیده می‌شود. ساختار 5M_Ts حالت‌گذاری است که دو گونه 2M و 3M را در کمپلکس I به هم متصل می‌کند. در پایان با توجه به محاسبات حالت گذار 5M_Ts که برای دو مسیر اندو و اگزو در کمپلکس‌های I، II و III در شکل‌های ۱، ۳ و ۵ به‌دست آمد و با مشاهدات تجربی مطابقت خوبی دارد، بیانگر این است که گونه 2M در کمپلکس I از نظر سنتیکی فعال خیلی کمتری از گونه 3M دارد. همچنین، این موضوع که گونه 1R' در کمپلکس‌های II و III از نظر سنتیکی فعالیت خیلی کمتری از گونه‌های 3M-Ia و 3M-Ib دارد، دلیلی است بر این که واکنش‌های جانشینی از طریق یک مکانیسم تبادل تجزیه‌ای I_d پیش می‌رود. همان‌طور که گفته شد، پیش بینی می‌شود که اتصال لیگاند CO به فلز مرکزی در گونه 2M در کمپلکس I محکم تر از اتصال لیگاند CO به فلز مرکزی در گونه 3M باشد (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد که CO به عنوان یک لیگاند π -پذیر عمل می‌کند. همان‌طور که قابلیت الکترون دهنده‌گی M افزایش می‌یابد، برهم کنش M-CO قوی‌تر می‌شود. با قوی‌تر شدن پیوند M-CO سد انرژی فعال سازی واکنش جانشینی اولین CO بیشتر می‌شود. به علاوه، سد انرژی فعال سازی برای کمپلکس‌های I، II و III سیستم η^3 -ایندنیل در



شمای ۱. برهمکنش دافعه ضدپیوندی بین اوربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ از بخش CpM با اوربیتال‌های π_1 لیگاند σ^* در کمپلکس‌های مورد بحث، در دو ایزومر اگزو و اندو



شمای ۲. برهمکنش برگشتی میان d_{xy} و d_{z^2} با π_3 برای هر دو آرایش اندو و اگزو

به طور خلاصه می‌توان گفت که برهمکنش دافعه‌ای π_1 و $d_{x^2-y^2}$ کمتر و برهمکنش پیوند برگشتی d_{xy} و d_{z^2} با π_3 بیشتر در آرایش ساختاری اگزو، دلیل برهمکنش پیوندی قوی بین فلز و لیگاند $\eta^3\text{-allyl}$ در کمپلکس‌های I، II و III است. محاسبات اوربیتال مولکولی تایید می‌کند که اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ که ضدپیوندی ضعیفی با اوربیتال π_1 می‌دهد، به عنوان بالاترین اوربیتال اشغال‌شده از الکترون (هومو) در نظر گرفته می‌شود و شاخص یا معیار اهمیت $d_{x^2-y^2}-\pi_1$ برهمکنش دافعه بین آن‌ها است.

شکل ۱۱ یک طرح از اوربیتال‌های هومو برای هر دو ساختار اندو و اگزو از کمپلکس I را نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیداست ایزومر اگزو کمترین برهمکنش دافعه-ای $d_{x^2-y^2}-\pi_1$ و بیشترین پایداری اوربیتال هومو را دارند و باعث افزایش فاصله بین هومو و لومو می‌شود. نمودار اوربیتال مولکولی برای کمپلکس‌های II و III نیز بررسی شد و نتایجی مشابه به دست آمد.

در اینجا، اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ برخلاف کمپلکس d^6 -CpML($\eta^3\text{-allyl}$) [۱۹] (L=Co, PR₃, N=CR) به عنوان اولین اوربیتال هومو تشکیل شد. اما در کمپلکس‌های I، II و III، سطح انرژی اوربیتال π حلقه Cp و Indenyl بالا آمده و با اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ همپوشانی می‌کند و باعث می‌شود که اوربیتال d_{xy} که در کمپلکس گفته‌شده بالاترین اوربیتال هومو بود پدیدارتر شده، به سطح انرژی پایین‌تر رود و به این ترتیب، اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ به عنوان اولین اوربیتال هومو و اوربیتال d_{xy} به عنوان دومین اوربیتال هومو شناخته شد. همچنین، محاسبات برای ایزومر اگزو نشان می‌دهد که برهمکنش پیوند برگشتی $d_{xy}-\pi_3$ بهتر

جدول ۲. تغییر انرژی در واکنش های اولین و دومین CO در کمپلکس $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ (I). نامگذاری ها در شکل ۱ نشان داده شده است. انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز) به دست آمده محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب $kcal\ mol^{-1}$ داده شده است

Complex	1M	2M	2M-Ia	2M-Ib	3M-Ia	3M-Ib	4M	5M_TS (endo)	6M_TS (endo)	5M_TS (endo)	6M_TS (exo)
(I)	۰/۰ (۰/۰)	۰/۴ (۰/۸)	۱۰/۲ (۲۳/۰)	۷/۴ (۲۰/۴)	۱۳/۶ (۲۵/۴)	۹/۹ (۲۳/۱)	-۱۶/۲ (۶/۳)	۳۰/۵ (۳۳/۳)	۲۶/۰ (۳۹/۹)	۲۸/۳ (۳۱/۷)	۲۵/۵ (۳۹/۸)

جدول ۳. تغییر انرژی در واکنش های اولین و دومین CO در کمپلکس های فلزی II و III. نام گذاری ها در شکل ۳ تا ۸ نشان داده شده است. انرژی آزاد و انرژی الکترونی (در پرانتز) به دست آمده محاسبات B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 برحسب $kcal\ mol^{-1}$ داده شده است

Complex	1R	1R'	2R'	3M (Ia)	3M (Ib)	4M	5M_TS (1R)	5M_TS (2)	6M_TS (exo)	6M_TS (endo)	8M_TS	9M_TS
(II)	۰/۰ (۰/۰)	۲/۰ (۲۰/۴)	۱۷/۰ (۱۸/۰)	۱۴/۲ (۲۵/۵)	۹/۹ (۲۲/۹)	۰/۸ (۲۳/۵)	۲۹/۸ (۳۲/۴)	۳۸/۹ (۴۲/۳)	۲۹/۱ (۴۳/۷)	۴۲/۰ (۵۷/۳)	۳۱/۷ (۳۴/۵)	۳۱/۰ (۳۴/۵)
(III)	۰/۰ (۰/۰)	۱/۷ (۲/۲)	۱۷/۴ (۱۸/۹)	۱۲/۸ (۲۶/۰)	۱۰/۹ (۲۳/۸)	۲/۵ (۲۵/۹)	۳۲/۳ (۳۶/۳)	۳۸/۱ (۴۳/۱)	۲۹/۵ (۴۳/۹)	۴۰/۵ (۵۶/۹)	۳۲/۴ (۳۶/۴)	۳۴/۰ (۳۸/۳)

سیستم در کمپلکس های مورد بحث می شود (شکل های ۱، ۳ و ۵).

شکل های ۱ و ۵ سد انرژی فعال سازی محاسبه شده برای تشکیل $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$ از کمپلکس مونوکربونیل I و $Fe(\eta^5-indenyl)_2$ از کمپلکس مونوکربونیل II را نشان می دهد که همخوانی خوبی با مقدارهای تجربی آن ها که به ترتیب برابر ۵۸ و ۹۱ کیلوکالری برمول است، دارد (جدول های ۲ و ۳).

مونوکربونیل های تولید شده از کمپلکس های I، II و III می توانند با CO واکنش دهند و کمپلکس های دی کربونیل آغازین را دوباره تولید کنند. مشاهدات تجربی نشانگر این است که این فرآیند به طور ویژه برای مونوکربونیل های به دست آمده از کمپلکس های II و III مهم است. البته در این فرآیند در کمتر از ۱۰ درصد مونوکربونیل ها گزارش شده اند. بنابراین سرعت ناپدید شدن کمپلکس مونوکربونیل، می تواند به عنوان یک معیار خوب برای سرعت تشکیل متالوسن ها باشد. تبدیل کمپلکس مونوکربونیل به دست آمده از کمپلکس I نسبت به کمپلکس های II و III به متالوسن ها خیلی سخت تر انجام می شود و می توان گفت که تبدیل کمپلکس مونوکربونیل به دست آمده از کمپلکس های II و III به متالوسن ها در رقابت با واکنش برگشتی با CO (برای تشکیل دوباره کمپلکس دی کربونیل آغازین) است. هر چند واکنش با CO در مراحل آخر واکنش به آهستگی رخ می دهد. هم چنین محاسبات انجام شده برای گونه های 4M نشان می دهد که در کمپلکس های II و III نسبت به کمپلکس I، طول پیوند بین Fe و اتم های کربن C_2 و C_3 نسبت به اتم های کربن C_1 ، C_4 و C_5 بلندتر شده که این نشان می دهد که لیگاند Cp نسبت به لیگاند Indenyl با پیوند قوی تری به فلز متصل شده است (شکل های ۱ تا ۶). برای اثبات این ادعا، تحلیل اوربیتال طبیعی پیوند با استفاده از محاسبات کمپلکس های I، II و III انجام شد که بار جزیی مثبت روی

کمپلکس های II و III به طور چشمگیری بزرگتر از سد انرژی فعال سازی برای سیستم η^3 -سیکلوپنتادی انیل در کمپلکس I است. پس می توان نتیجه گرفت که سیستم η^3 -سیکلوپنتادی انیل باید پایدارتر از سیستم η^3 -اینندیل مشابه باشد. محاسبات بیان می کند که بالا رفتن سد انرژی فعال سازی در واکنش های جانشینی اولین و دومین CO در کمپلکس های II و III در مقایسه با کمپلکس I به این دلیل است که جفت الکترون های پیوند π ، در سیستم η^3 -اینندیل در مقایسه با سیستم η^3 -سیکلوپنتادی انیل ویژگی نوکلئوفیلی کمتری دارد. به بیان دیگر، لیگاند ایندیل در حدواسط مونوکربونیل /گنرو، دهنده ضعیف تری نسبت به لیگاند سیکلوپنتادی انیل است زیرا در لیگاند ایندیل، جفت الکترون در حلقه بنزن درگیر است، پس این این لیگاند تمایل کمتری دارد که جفت الکترون خود را در اختیار فلز قرار دهد، بنابراین با چرخش لیگاند η^3 -اینندیل به سمت CO، لیگاند CO را جابه جا می کند و باعث می شود حدواسط مونوکربونیل جای CO را بگیرد. یعنی تبدیل حدواسط مونوکربونیل به حالت گذار مونوکربونیل 6M_TS(1R) کند انجام شود که در اصطلاح به آن حالت گذار با تاخیر می گویند، در صورتی که جفت الکترون آزاد در سیکلوپنتادی انیل به راحتی می تواند الکترون خود را در اختیار فلز قرار دهد و با پیوند قوی تری به فلز متصل شود که در نتیجه آن، سد انرژی برای کمپلکس I نسبت به کمپلکس های II و III کاهش می یابد. همچنین، محاسبات جابه جایی شیمیایی مستقل از هسته در کمپلکس های I، II و III نشان داد که 6M_TS و 4M ویژگی آروماتیکی حلقه های Cp و Indenyl درگیر در واکنش های جانشینی به طور قابل ملاحظه ای بهبود می یابد که در نتیجه منجر به آسان تر شدن واکنش جانشینی CO می شود. این امر نشان می دهد حلقه های Cp و Indenyl از افزایش ویژگی آروماتیکی در 6M_TS و 4M سود می برد که این موضوع سبب افزایش آروماتیسیته

برای دقیق شدن محاسبات ساختار 4M-1، به دلیل نوع جهت گیری لیگاندهای ایندنیل که نسبت به هم موازی هستند، از روش M06 استفاده شد [۲۵]. زیرا در ساختار 4M-1، نوع جهت گیری لیگاندهای ایندنیل باعث ایجاد دافعه الکترونی در اوربیتال π و ایجاد اثرات فضایی، در هر دو لیگاند ایندنیل می شود که با روش B3LYP به دلیل وجود مشکلاتی که در بالا گفته شد قابل محاسبه نیست، با روش M06 انجام شد (شکل ۱۲).

۴- نتیجه گیری

محاسبات برای واکنش های جانشینی اولین و دومین کربونیل، برای لیگاندهای Cp و Indenyl در کمپلکس های $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$ (I) و $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-indenyl)$ (II) و $(\eta^5-indenyl)Fe(CO)_2(\eta^1-indenyl)$ انجام و نتایج زیر به دست آمد:

۱- در واکنش های جانشینی اولین و دومین CO در کمپلکس های I، II و III از دست دادن CO، فرآیندی مهم است، زیرا منجر به تشکیل دو حدواسط مونوکربونیل به نام های 3M-Ia ایزومر /انو و 6M-I ایزومر /گرو می شود. اما فرآیند تفکیک CO در اثر حرارت برای تشکیل متالوسن در کمپلکس های مورد بحث از طریق تشکیل حدواسط مونوکربونیل ایزومر B نسبت به حدواسط مونوکربونیل ایزومر A مستعدتر است، زیرا برهم کنش دافعه ای π_1 و $d_{x^2-y^2}$ کمتر و برهم کنش پیوند برگشتی d_{xy} با π_3 بیشتر، در آرایش ساختاری /گرو، نشانگر برهم کنش پیوندی قوی بین فلز و لیگاندهای $\eta^3-allyl$ در کمپلکس های I، II و III است.

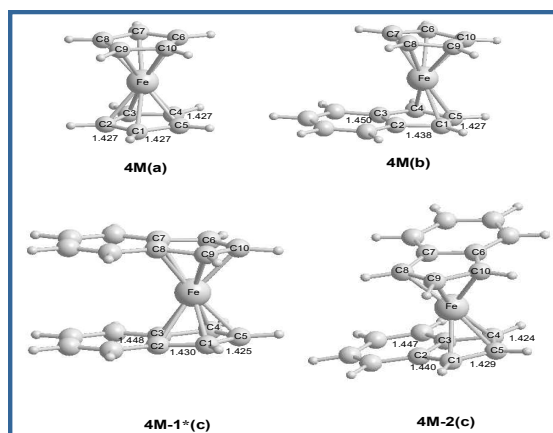
۲) واکنش جانشینی CO در کمپلکس های I، II و III به کمک یک لیگاند $\eta^1-C_5H_5$ یا $\eta^1-indenyl$ در مقایسه با واکنش جانشینی به کمک یک لیگاند $\eta^3-C_5H_5$ یا $\eta^3-indenyl$ سد انرژی فعال سازی بالاتری دارد. برای نمونه، در کمپلکس I، گونه 2M از نظر سنتیکی فعال است. زیرا اتصال لیگاند CO به فلز مرکزی در کمپلکس 2M محکمتر از اتصال لیگاند CO به فلز در 3M است. مشابه این نتیجه ها برای کمپلکس های II و III نیز به دست آمد.

۳- محاسبات نشان می دهد که بالا رفتن سد انرژی فعال سازی در واکنش های جانشینی اولین و دومین CO در کمپلکس های II و III در مقایسه با کمپلکس I به این دلیل است که جفت الکترون های پیوند π ، در سیستم $\eta^3-indenyl$ در مقایسه با سیستم $\eta^3-siklopinetadi$ انیل ویژگی نوکلوفیلی کمتری دارد. به عبارت دیگر لیگاند ایندنیل در حدواسط مونوکربونیل الکترون دهنده ضعیف تری نسبت به لیگاند سیکلوپنتادی انیل است. زیرا در لیگاند ایندنیل، جفت الکترون در حلقه بنزن درگیر است. بنابراین، تمایل کمتری

ایندنیل در کمپلکس های II و III نشان می دهد که جفت الکترون های پیوند π ، در ایندنیل نسبت به سیکلوپنتادی انیل ویژگی نوکلوفیلی کمتری دارد. بنابراین اتصال فلز و ایندنیل ضعیف تر می شود. به عبارت دیگر، لیگاند ایندنیل الکترون دهنده ضعیف تری نسبت به لیگاند سیکلوپنتادی انیل تنها است در نتیجه سد انرژی فعال سازی کمپلکس های II و III، در حضور CO موجود در محلول (تشکیل کمپلکس دی کربونیل آغازین) برای کمپلکس های II و III در مقایسه با کمپلکس I، قابل توجه اند. به این ترتیب، کمپلکس دی کربونیل آغازین برای کمپلکس I قابل تشکیل نیست (شکل های ۱، ۳ و ۵ و جدول های ۲ و ۳).

در ادامه، در شکل ۱۲ ساختارهای 4M در کمپلکس های I، II و III دیده می شود که ساختار 4M در کمپلکس III براساس جهت گیری لیگاند ایندنیل می تواند به صورت دو ایزومر 4M-1 و 4M-2 وجود داشته باشد یعنی اگر لیگاندهای ایندنیل در یک جهت باشند، ایزومر 4M-1 و اگر لیگاندهای ایندنیل نسبت به هم زاویه دار باشند، ایزومر 4M-2 را تشکیل می دهد (شکل ۱۳).

همان طور که در بخش محاسباتی گفته شد، در این پژوهش محاسبات M06 علاوه بر محاسبات B3LYP برای گونه های 4M-1 و 4M-2 در کمپلکس انجام شد. اگرچه در حال حاضر DFT و به ویژه B3LYP روش عمده برای محاسبات ساختار الکترونی در شیمی است، هنوز مشکلاتی در استفاده از نظریه تابعی چگالی در برخی زمینه ها به ویژه توضیح برهم کنش های درون مولکولی و دافعه الکترونی در اوربیتال ها وجود دارد [۲۴].



شکل ۱۲. ساختار بهینه شده با سنجه های ساختاری انتخاب شده (طول پیوند بر حسب Å). برای گونه هایی که در نمودار انرژی در کمپلکس های (a) I، II (b) و III (c) را نشان می دهد که ساختار 4M-1*(c) با دستور M06/BS2//M06/BS1 و بقیه ساختارها با دستور B3LYP/BS2//B3LYP/BS1 محاسبه گردیده است.

مراجع

- [1] Belmont, J.A.; Wrighton M.S.; *Organometallics*, 1983, 3, 721.
- [2] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270.
- [3] Ariaifard, A.; Tabatabaie, E. S.; Yates B. F.: *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113 (12), 2982-2989.
- [4] Beimont, J. A.; Wrighton, M. S. *Organometallics* 1986, 5, 1421.
- [5] Frisch, M. J.; et al. Gaussian 03, revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [6] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [7] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- [8] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 200.
- [9] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270.
- [10] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284.
- [11] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299.
- [12] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* 1973, 28; 213.
- [13] Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 208, 111.
- [14] Hollwarth, A.; Biibne, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A.W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Kijhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 208, 237.
- [15] Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431.
- [16] Ng, S. M.; Huang, X.; Wen, T. B.; Jia, G.; Lin, Z. *Organometallics* 2003, 22, 3898.
- [17] (a) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 4161. (b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 363.
- [18] Powers, D. C.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard, V. A.; Riller, T; *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14092-14103.
- [19] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* 2005, 31, 131-114.
- [20] Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 866.
- [21] Stradiotto, M.; Hughes, W. D.; Bain, D. A.; Brook, A. M.; McGlinchey, J. M., *Organometallics* 1997, 16, 5563-5568.
- [22] Belmont, J. A.; Wrighton M. S.; *Organometallics*, 1986, 5, 1421.
- [23] Ariaifard, A.; Jia, G.; Lin Z. Y.; *Organometallics*, 2005, 7, 680-686. Ariaifard, A.; Bi, S.; Lin, Z. Y.: *Organometallics*, 2005, 24, 2241-2244.
- [24] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 157-167. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Org. Lett.* 2006, 8, 5753-5755.
- [25] Powers, D. C.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Goddard, V. A.; Riller, T; *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14092-14103.

دارد که جفت الکترون خود را در اختیار فلز قرار دهد که با چرخش لیگاند η^3 -ایندنیل به سمت CO، لیگاند CO را جابهجا می‌کند و باعث می‌شود حدواسط مونوکربونیل جای CO را بگیرد. یعنی تبدیل حدواسط مونوکربونیل به حالت گذار مونوکربونیل $6M_Ts(1R)$ سخت‌تر انجام می‌شود. در صورتی که جفت الکترون آزاد در سیکلوپنتادی‌انیل به راحتی می‌تواند الکترون خود را در اختیار فلز قرار دهد و با پیوند قوی‌تری به فلز متصل شود که در نتیجه سد انرژی فعال‌سازی برای کمپلکس I نسبت به کمپلکس‌های II و III کاهش می‌یابد. محاسبات جابهجایی شیمیایی مستقل از هسته در کمپلکس‌های I، II و III نشان داد و در $6M_Ts$ و $4M$ ویژگی آروماتیکی حلقه Cp درگیر شده در واکنش جانشینی به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد که در نتیجه منجر به آسان‌تر شدن واکنش جانشینی CO می‌شود. این امر نشان می‌دهد که حلقه‌های Cp از افزایش ویژگی آروماتیکی در $6M_Ts$ و $4M$ سود می‌برد.

۴- مونوکربونیل‌های تولید شده از کمپلکس‌های I، II و III می‌توانند با CO واکنش داده و کمپلکس‌های دی‌کربونیل آغازین را دوباره تولید کنند. تبدیل مونوکربونیل به‌دست آمده از کمپلکس I نسبت به کمپلکس‌های II و III، به متالوسن‌ها خیلی سخت‌تر انجام می‌شود و می‌توان گفت تبدیل مونوکربونیل به دست آمده از کمپلکس‌های II و III به متالوسن، در رقابت با واکنش برگشتی با CO برای تشکیل دوباره دی‌کربونیل‌های آغازین است. انجام واکنش با CO، در مرحله‌های آخر واکنش و به آهستگی رخ می‌دهد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که لیگاند Cp نسبت به لیگاند Indenyl با پیوند قوی‌تری به فلز وصل شده است. هم چنین، بار مثبت روی ایندیل در کمپلکس‌های II و III نشان می‌دهد که جفت الکترون‌های پیوند π ، در ایندیل نسبت به سیکلوپنتادی‌انیل ویژگی نوکلئوفیلی کمتری دارد. بنابراین اتصال فلز و ایندیل ضعیف‌تر می‌شود و در نهایت لیگاند ایندیل الکترون‌دهنده ضعیف‌تری نسبت به لیگاند سیکلوپنتادی‌انیل تنها است. در نتیجه سد انرژی فعال‌سازی کمپلکس‌های II و III در حضور لیگاند CO موجود در محلول (تشکیل دی‌کربونیل آغازین) برای کمپلکس‌های II و III در مقایسه با کمپلکس I، قابل توجه‌اند. به این ترتیب، کمپلکس دی‌کربونیل آغازین برای کمپلکس I قابل تشکیل نیست.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه الزهرا، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی فیزیک، تلفن: ۹۸۲۱۸۸۰۴۴۰۴۰
۹۸۲۱۸۸۰۳۵۱۸۷