

مطالعه نظری کاتالیست‌های خوشه‌ای کبالت، رودیوم و رودیوم-کبالت کربونیل با فرمول کلی $\text{Co}_n\text{Rh}_m(\text{CO})_{12}$: بررسی ساختار هندسی، پایداری ایزومری و ویژگی‌های الکترونی و ارتعاشی

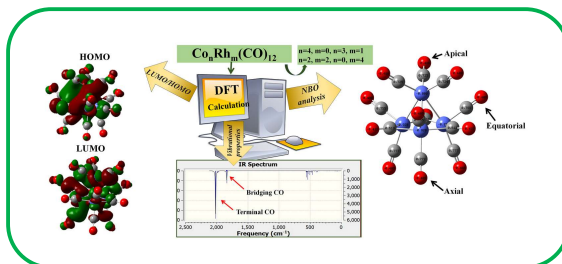
علیرضا سلیمی* و زهرا نژادعلی باغان

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۳۱ خرداد، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۲ شهریور، ۱۴۰۱

چکیده: برای بررسی ساختار هندسی و نیز تأثیر نوع و تعداد فلز بر ساختار کاتالیست‌های خوشه‌ای کربونیل‌دار چهار هسته‌ای کبالت و رودیوم، بهینه‌سازی هندسی ترکیب‌های کربونیل خوشه‌های فلزی چهار هسته‌ای کبالت $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ، رودیوم $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ و انواع ساختار ایزومری خوشه‌های فلزی مخلوط کبالت/رودیوم با نسبت‌های مختلف کبالت-رودیوم شامل $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ ، $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ و $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}]$ با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی با روش B3LYP و مجموعه پایه LANL2DZ انجام شد. نتایج نشان داد که در مورد شکل‌های ایزومری، ترکیب‌های کربونیل خوشه‌های فلزی مخلوط کبالت-رودیوم شامل $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ ، $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ و $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}]$ ، کمترین انرژی مربوط به ساختاری است که اتم رودیوم در منطقه نوک یا راس ساختار قرار دارد. علاوه بر این، ویژگی‌های الکترونی و طی سنجی ارتعاشی این ترکیب‌ها نیز بررسی شد که همخوانی داده‌های حاصل با نتیجه‌های تجربی را تأیید می‌کند. تحلیل اربیتال طبیعی پیوند و سطوح انرژی لومو و هومو نیز برای همه ترکیب‌ها محاسبه و بررسی شد.

کلید واژه: خوشه کربونیل چهار هسته‌ای، خوشه رودیوم کربونیل، خوشه کبالت کربونیل، نظریه تابعی چگالی



۱- مقدمه
خوشه‌های فلزی عناصر واسطه، شامل دو یا چند اتم فلزی است که توسط پیوند فلز- فلز مستقیم نگه داشته می‌شوند و به دلیل تنوع ساختاری و کاربردهای بالقوه در زمینه کاتالیست از اهمیت زیادی برخوردار هستند [۱]. خوشه‌های فلزی عناصر واسطه، به ویژه آن‌هایی که لیگندهای کربونیل دارند، به دلیل نقش آن‌ها در شیمی آلی فلزی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و به عنوان کاتالیست برای دامنه گسترده‌ای از واکنش‌ها به‌کار گرفته شده‌اند [۲]. برخی از خوشه‌های فلزی به دلیل حضور آنها در آنزیم‌های مختلفی از جمله نیتروژناز و فعالیت آنها به عنوان زیست-کاتالیست مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳ و ۴]. علاوه بر این، در زمینه علم مواد و مواد الکترونیکی پیشرفته که فعالیت

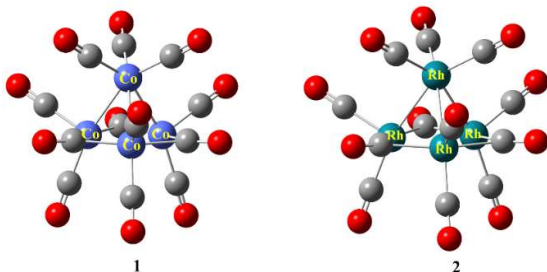
نوری غیر خطی خوبی دارند، این ترکیب‌ها مورد علاقه بسیاری از پژوهشگران هستند [۵ و ۶]. در میان خوشه‌های کربونیلی چهار هسته‌ای، خوشه $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ به ویژه چالش‌ها و جنجال‌های جالب توجهی فراهم کرده است که با ساختار و رفتار پویای آن مرتبط است [۷ و ۸]. تتراکبالت دودکاکربنیل، $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ، به عنوان کربونیل کبالت جورلیگاند پایدار شناخته شده است و طیف ارتعاشی، ساختار و پیوند آن به خوبی مورد بررسی قرار گرفته است [۹ و ۱۰]. ترکیب‌های کربونیلی کبالت در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی از جمله هیدروفرمیله کردن صنعتی و سنتز فیشر-تروپش نقش مهمی را ایفا می‌کنند [۱۱ و ۱۲]. از زمان کشف کربونیل‌های رودیوم، از آن‌ها به عنوان کاتالیست برای انواع مختلفی از واکنش‌ها از جمله

انتهایی اند (آرایش هشت‌وجهی مکعبی در $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) و ساختارهایی با سه لیگاند کربونیل پل شونده در اطراف پایه چهاروجهی و ۹ کربونیل انتهایی (C_{3v}) (آرایش بیست-وجهی در $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$) در ترکیب‌های خوشه‌ای فلزی گروه ۹ دیده می‌شود. بررسی‌های تجربی و نظری ساختار با تقارن C_{3v} را برای $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۳]. ساختار C_{3v} در $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ در محلول و حالت جامد با طیف‌سنجی زیرقرمز و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌های ^{13}C ، ^{17}O و ^{59}Co نشان شده است. ساختار $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ در محلول [۲۴] و حالت جامد [۲۵] بررسی شده است. ساختار $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ شبیه به ساختار هم‌تای سبک‌تر یعنی $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ بوده اما متفاوت از ترکیب سنگین‌تر، $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ، است. این تفاوت ساختاری باعث علاقه برای بررسی ساختار این ترکیب‌ها به ویژه به صورت نظری شده است. هندسه ترکیب‌ها توسط اثرهای فضایی و الکترونی لیگاندها تعیین می‌شود. در بسیاری از مقاله‌ها روش‌های مختلفی برای تعیین شکل خوشه‌ها با تعداد الکترون‌های در دسترس برای پیوند (چه به لحاظ پیوندهای زوج الکترون و گاهی اوقات پیوندهای سه مرکزی-دوالکترونی) و قانون ۱۸ الکترونی به عنوان ابزاری برای درک تعداد پیوندهای بین اتم‌های اسکلتی آن‌ها و یا از نظر تعداد کلی جفت‌های الکترونی اسکلتی در دسترس برای نگهداشتن اسکلتی چند ضلعی ذکر شده است. همچنین، بررسی‌های نظری هم‌گام با بررسی‌های تجربی برای بررسی ساختار این ترکیب‌ها به کار گرفته شده‌اند. بررسی نظری هر دو ساختار (C_{3v} و T_d) برای ترکیب $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ و مقایسه با هم‌تاهای کبالت و رودیوم و بررسی ترکیب $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ و مقایسه با هم‌تای ایریدیم انجام شده است [۲۶ و ۲۷]. با این حال، با این‌که از سنتز این ترکیب‌ها سال‌ها گذشته است هنوز هم بررسی بر روی این ترکیب‌ها ادامه دارد و ساختار آنها در حالت گازی با محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی بررسی شده است [۲۸]. ساختار ترکیب‌های $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ با محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی و روش B3LYP بررسی شدند که در هر دو مورد ساختار کمینه کلی، ساختار با تقارن C_{3v} است، که با داده‌های تجربی هم‌خوانی دارد [۲۹ و ۳۰].

برای بررسی تأثیر نوع و تعداد فلز بر روی ساختار خوشه‌های کربنیل چهار اتمی کبالت و رودیوم، بررسی‌های نظری به روش‌های شناخته‌شده نظریه تابعی چگالی بر روی ساختار خوشه‌های کربونیلی فلزی چهار هسته‌ای $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ و نیز خوشه‌های کربونیلی مخلوط فلزی چهار هسته‌ای با نسبت‌های مختلف فلز کبالت-رودیوم شامل $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ و $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ انجام شد که طی آن ساختارهای مولکولی (و نیز ایزومرهای ممکن) به همراه ویژگی‌های الکترونی آنها بررسی شد. بهینه‌سازی هندسی و محاسبه بسامد و بار روی اتم‌ها انجام شد. اطلاعات به‌دست آمده از بررسی‌های

هیدروفرمیل‌دار کردن انواع مختلفی از آلفین‌ها [۱۳ و ۱۴] و کربنیل‌دار و سایلبل‌دار کردن آلکین‌ها استفاده شده است [۱۵ و ۱۶]. کاتالیست‌های هم‌گن چند فلزی از آنجایی که نسبت به سامانه‌های تک فلزی گزینش‌پذیری دارند، مورد توجه بسیاری از شیمیدانان قرار گرفته‌اند. کاتالیست‌های هم‌گن از اهمیت زیادی در فرایندهای صنعتی و سنتزی برخوردار بوده و با افزایش تقاضا برای فرایندهای بسیار انتخابی در صنعت، پیش‌بینی می‌شود استفاده از کاتالیست‌های هم‌گن در مقیاس صنعتی در آینده نزدیک با سرعت بیشتری رشد کند. علاوه بر این، خوشه‌های فلزی مخلوط به دلیل کاربرد آنها به عنوان پیش‌ساز در تهیه کاتالیست‌های دو فلزی و چند فلزی ناهم‌گن مورد توجه هستند. به دلیل فعالیت‌های متفاوت فلزهای مختلف موجود در خوشه‌های فلزی مخلوط، الگوهای واکنش‌پذیری کاتالیست‌های ناهم‌گن چند فلزی تفاوت قابل توجهی با الگوهای خوشه‌های فلزی هم‌گن نشان می‌دهد. تقارن کم خوشه‌های فلزی مخلوط، آنها را برای بررسی جنبه‌های مختلف واکنش‌پذیری و پویایی مولکولی خوشه‌ها مفید می‌کند. خوشه فلز کربنیل مخلوط کبالت-رودیوم، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ ، اثر کاتالیستی بر واکنش هیدروفرمیل‌دار کردن دارد [۱۷] و نسبت به کاتالیست‌های رودیوم اثرهای مؤثرتری برای واکنش سایلبل فرمیل‌دار کردن یک آلکین دارد (در شرایط ملایم‌تری مانند دمای اتاق انجام می‌شود). خوشه فلز کربنیل مخلوط کبالت-رودیوم، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ و $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ، به عنوان کاتالیست‌های مؤثر برای هیدروسایلبل‌دار کردن نیز به کار رفته‌اند [۱۸]. کوئوردینه‌شدن با دامنه گسترده‌ای از لیگاندها (که مجموعه‌ای از کمپلکس‌ها با ویژگی‌های متنوعی را تشکیل می‌دهند)، استحکام متوسط پیوند فلز لیگاند (۸۰-۳۰ کیلو-کالری بر مول) که اجازه می‌دهد پیوند به راحتی شکل بگیرد یا شکسته شود (برای حفظ چرخه کاتالیستی بسیار مهم است)، دستیابی به انواع حالت‌های اکسایشی و انعطاف-پذیری هندسی این ترکیب‌های استفاده آن‌ها به عنوان کاتالیست را ممکن کرده است. فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیستی این ترکیب‌ها به فلز، تعداد و همچنین نوع لیگاند بستگی دارد [۱۹]. با این وجود، به دلیل پیچیدگی کاتالیست‌ها و بی‌ثباتی واسطه‌های کلیدی، دستیابی به دانش کاملی در مورد چرخه‌های کاتالیستی تنها با روش‌های تجربی دشوار است. پیشرفت‌های اخیر در شیمی محاسباتی نشان داده است که بسیاری از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مهم گونه‌های درگیر در واکنش کاتالیستی انتقال فلز با روش‌های مختلف محاسباتی به‌دست می‌آید. افزایش اهمیت و پذیرش شیمی محاسباتی در بررسی‌های مروری که در سال‌های اخیر منتشر شده، به خوبی نشان داده شده است [۲۰ و ۲۱]. یکی دیگر از ویژگی‌های خوشه‌های کربونیل فلزی گروه ۹، آرایش هندسی این ترکیب‌هاست که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. دو نوع ساختار چهاروجهی (T_d) که تمام لیگاندهای کربونیل از نوع

در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. در ادامه، مجموعه پایه LANL2DZ برای بررسی دیگر ترکیب‌های این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مشابه $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ نیز بهینه شد. ساختارهای بهینه ترکیب‌های ۱ و ۲ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ساختار بهینه‌شده ترکیب‌های ۱ و ۲.

۲-۳- بررسی ساختارهای $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ (۳) و $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ (۴ و ۵) و $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ (۶ و ۷) (۸ و ۹)

خوشه‌های کربونیل مخلوط گروه VIII(B) توسط مارتینگو و همکارانش سنتز شده‌اند [۴۱]. آن‌ها با بررسی طیف‌های ارتعاشی زیر قرمز نشان دادند که ترکیب‌های $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ و $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ با $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ با تقارن C_{3v} دارند که شامل سه گروه کربونیل پل‌شونده و نه گروه کربونیل انتهایی است و اتم رودیوم در صفحه پایه‌ای قرار دارد. همچنین، آن‌ها نشان دادند که پایداری حرارتی با افزایش اتم رودیوم کاهش می‌یابد. برای بررسی و درک بهتر این مشاهده‌ها، در این پژوهش بهینه‌سازی هندسی و بسامدهای ارتعاشی خوشه‌های کربونیلی مخلوط گروه VIII(B) شامل $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ و $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ توسط روش تابعی چگالی محاسبه شد. در مورد خوشه‌های با اتم‌های فلزی متفاوت، برای هر ترکیب دو ریخت ایزومری (ایزومرهای ۳ و ۴ برای ترکیب $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ، ایزومرهای ۵ و ۶ برای ترکیب $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ و ایزومرهای ۷ و ۸ برای ترکیب $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$) وجود دارد که در یک ریخت در نوک ترکیب اتم کبالت و در ریخت دیگر اتم رودیوم قرار دارد که در ادامه ما به بررسی این ریخت‌های ایزومری پرداخته‌ایم. ۶ ساختار بهینه‌شده خوشه‌های کربونیل مخلوط کبالت-رودیوم در شکل ۲ نشان داده شده است. ساختارهای ۳، ۵ و ۷ مربوط به ریخت ایزومری است که اتم کبالت در ناحیه نوک قرار دارد و ساختارهای ۴، ۶ و ۸ مربوط به ریخت ایزومری است که اتم رودیوم در در منطقه نوک قرار دارد. فاصله‌های Co-Co، Co-Rh و Rh-Rh (۲/۴۹ - ۲/۸۱ Å) برای

نظری به درک بهتر در مورد تنوع ساختاری و فعالیت کاتالیستی این ترکیب‌ها منتهی گردید.

۲- شیوه‌های محاسباتی

روش‌های نظریه تابعی چگالی یک ابزار محاسباتی عملی، قدرتمند و مؤثر برای مطالعه ترکیب‌های آلی فلزی فلزهای واسطه است [۳۱-۳۵]. روش نظریه تابعی چگالی مورد استفاده برای انجام محاسبه‌ها در این مطالعه B3LYP است که تابع هیبریدی نظریه تابعی چگالی/هارتری-فوک با استفاده از تابع سه سنج‌ای بکه (B3) با تابع همبستگی لی-یانگ-پار (LYP) است [۳۶ و ۳۷] که به طور وسیعی برای مطالعه خوشه‌های کربونیلی کبالت و رودیوم استفاده شده است [۳۸-۴۰]. ابتدا محاسبه‌ها با هر سه مجموعه پایه-های 6-31g(d)، LANL2DZ و SDD برای ترکیب $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ به‌کار رفت که در ادامه با توجه به نتایج حاصل از این سه مجموعه پایه و برای صرفه جویی در هزینه و زمان برای دیگر ترکیب‌ها مجموعه پایه LANL2DZ انتخاب شد. محاسبه‌های مربوط به بهینه‌سازی‌ها، بسامد ارتعاش‌ها و بار روی اتم‌ها با استفاده از برنامه گوسین ۰۳ انجام شد.

۳- نتایج و بحث روی نتایج

در این بررسی ساختار ۸ خوشه کربونیلی چهار-هسته‌ای فلزی و مخلوط فلزی بهینه شدند. هندسه ترکیب‌ها و انرژی ایزومرها در این مقاله بحث شده است. بسامدهای کششی گروه کربونیل، $\nu(\text{CO})$ ، محاسبه‌شده این ترکیب‌ها با روش B3LYP و مجموعه پایه LANL2DZ در جدال-های به همراه مقدارهای تجربی برای مقایسه آورده شده است. محاسبه‌های مربوط به تحلیل بار اربیتال‌های طبیعی پیوند (NBO) و سطوح انرژی هومو و لومو نیز آورده شده است.

۱-۳- بررسی ساختارهای $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (۱) و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (۲)

که پیش‌تر اشاره شد، دو نوع ساختار چهاروجهی (T_d) که تمام لیگاند‌های کربونیل‌ها از نوع انتهایی‌اند در $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ و یا ساختارهای با سه لیگاند کربونیل پل‌شونده در اطراف پایه چهاروجهی و ۹ کربونیل انتهایی (C_{3v}) در $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ در ترکیب‌های خوشه‌ای فلزی گروه ۹ دیده می‌شود. تفاوت ساختاری در این ترکیب‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این راستا برای بررسی پایداری این ترکیب‌ها و به دست آوردن انرژی ساختارهای $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ در این پژوهش، از مطالعه‌های نظری بهره گرفتیم. ابتدا ساختار $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ توسط سه مجموعه پایه بهینه‌شد. طول پیوندهای محاسبه‌شده و انرژی بهینه‌شده برای ترکیب $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ با سه مجموعه پایه مورد استفاده به ترتیب

جدول ۱- طول پیوندهای محاسبه شده در فاز گازی (با سه مجموعه پایه) و تجربی بر حسب Å برای ترکیب $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

Bond length (Å)	LANL2DZ	SDD	6-31G(d)	Experimental
C(1)-O(13)	1.192	1.194	1.168	1.164
C(2)-O(14)	1.192	1.194	1.168	1.134
C(3)-O(15)	1.192	1.194	1.168	1.125
C(4)-O(16)	1.171	1.172	1.148	1.127
C(5)-O(17)	1.171	1.172	1.148	1.129
C(6)-O(18)	1.171	1.172	1.148	1.118
C(7)-O(19)	1.171	1.171	1.148	1.146
C(8)-O(20)	1.169	1.170	1.147	1.141
C(9)-O(21)	1.171	1.171	1.148	1.118
C(10)-O(22)	1.169	1.170	1.147	1.114
C(11)-O(23)	1.171	1.171	1.148	1.142
C(12)-O(24)	1.169	1.170	1.147	1.119
Co(25)-C(1)	1.945	1.929	1.921	2.101
Co(25)-C(2)	1.945	1.929	1.921	2.133
Co(25)-C(9)	1.783	1.777	1.769	1.926
Co(25)-C(10)	1.793	1.786	1.778	1.935
Co(26)-C(4)	1.802	1.793	1.784	1.940
Co(26)-C(5)	1.802	1.793	1.784	1.942
Co(26)-C(6)	1.802	1.792	1.784	1.950
Co(27)-C(2)	1.944	1.928	1.921	2.075
Co(27)-C(3)	1.945	1.929	1.921	2.093
Co(27)-C(11)	1.783	1.777	1.769	1.890
Co(27)-C(12)	1.793	1.786	1.778	1.943
Co(28)-C(1)	1.944	1.928	1.921	2.077
Co(28)-C(3)	1.945	1.929	1.921	2.127
Co(28)-C(7)	1.783	1.777	1.769	1.890
Co(28)-C(8)	1.793	1.786	1.777	1.917

جدول ۲- انرژی محاسبه شده با سه مجموعه پایه برای ترکیب $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

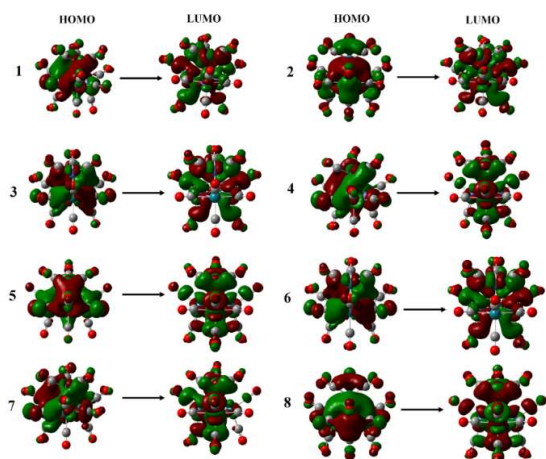
Basis set	Energy (HF)	Energy (kcal mol ⁻¹)	Energy (kJ mol ⁻¹)
LANL2DZ	-1940.1869	-1217423.230	-5088829.101
SDD	-1943.3206	-1219390.293	-5097051.425
6-31G(d)	-6890.7564	-4323950.793	-18074114.316

قرار دارد. انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو و لومو نیز برای این ترکیب‌ها بررسی شد. سطوح انرژی محاسبه شده هومو و لومو برای ترکیب‌های ۱-۸ در شکل ۳ نشان داده شده است. شکاف انرژی هومو و لومو برای این ترکیب‌ها در جدول ۴ آورده شده است. تصویر گرافیکی اوربیتال‌های هومو و لومو برای ترکیب‌های ۱-۸ در شکل ۴ نشان داده شده است.

در مورد $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ، بسامدهای زیرقرمز تجربی (s) ۱۸۶۵، ۱۸۸۲، (w) ۱۹۰۹، (m) ۲۰۳۱، (m) ۲۰۶۶ و (s) ۲۰۵۹، (sh) ۲۰۵۶، (m) ۲۰۳۷ در نزدیک به مقدارهای محاسبه شده برای آن است. در مورد $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ ، بسامدهای زیرقرمز تجربی

این ترکیب‌ها در جدول ۳ آورده شده است که این مقدارها، پیوند یگانه مورد نیاز برای بیکربندی ۱۸-الکترونی اتم‌های فلزی را پیشنهاد می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ترتیب افزایش طول پیوند در این ترکیب‌ها به صورت $\text{Rh-Rh} > \text{Co-Rh} > \text{Co-Co}$ است.

انرژی ساختارهای بهینه شده محاسبه شده برای ساختارهای ۱-۸ در جدول ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت اتم رودیوم به اتم کبالت در ترکیب‌های ۱-۸، انرژی افزایش می‌یابد که این مشاهده با یافته‌های تجربی همخوانی دارد. در مورد ریخت‌های ایزومری ترکیب‌های مخلوط کبالت-رودیوم، کمترین انرژی مربوط به ساختاری است که اتم رودیوم در منطقه نوک



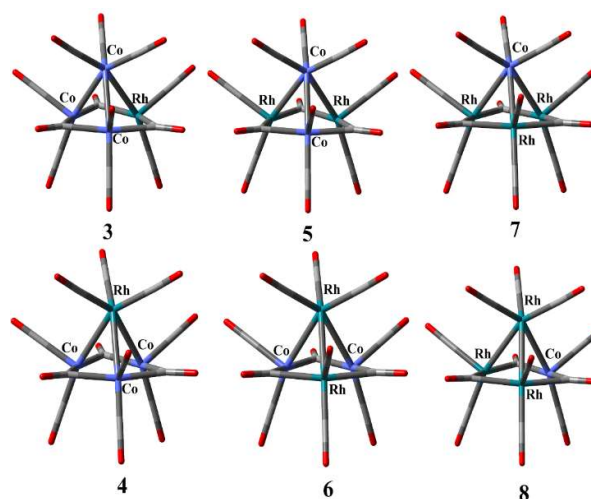
شکل ۱- تصویر گرافیکی اوربیتال های هومو - لومو برای ترکیب های ۱-۸

شکل ۲- ساختارهای بهینه شده ایزومرهای Co_3Rh (۳ و ۴)، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ (۵ و ۶) و $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ (۷ و ۸).

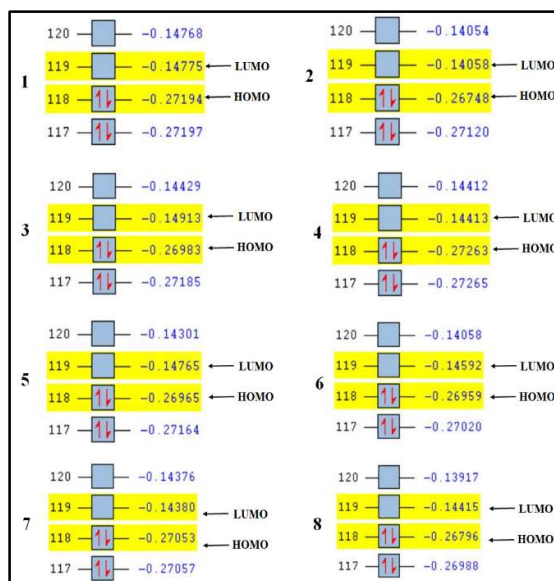
شکل ۳- سطوح انرژی محاسبه شده هومو و لومو برای ترکیب های ۱-۸

جدول ۳- انرژی کل (hartree)، انرژی نسبی (ΔE ، kcal mol^{-1}) و شکاف HOMO-LUMO محاسبه شده (eV) برای ترکیب های ۱-۸

	1	2	3	4	5	6	7	8
E/E _h	-1940.187	-1798.038	-1904.648	-1904.652	-1869.110	-1869.113	-1833.574	1833.575
ΔE (kcal mol ⁻¹)	-	-	2.7	0.0	1.8	0.0	1.0	0.0
HOMO-LUMO gap	3.379	3.453	3.284	3.497	3.320	3.365	3.448	3.365



شکل ۲- ساختارهای بهینه شده ایزومرهای Co_3Rh (۳ و ۴)، $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ (۵ و ۶) و $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ (۷ و ۸).



شکل ۳- سطوح انرژی محاسبه شده هومو و لومو برای ترکیب های ۱-۸

محاسبه های تحلیل اربیتال طبیعی پیوند نیز برای بررسی توزیع بار بر روی اتمها برای ترکیب های ۱-۸ انجام شد که نتایج در جدول های ۱۰-۱۳ آورده شده است. همانطور که از داده های جدولها مشخص می شود، در مورد خوشه های کربونیلی مخلوط می توان از روی بار اتم های کبالت و رودیوم به نحوه قرارگیری آنها در ساختار و در نتیجه به هندسه ترکیب پی برد به طوری که با تغییر مکان از صفحه پایه به موقعیت نوک، بار روی اتم تغییر می کند و اتم هایی با موقعیت یکسان (دواتم یکسان در صفحه پایه) بار یکسانی دارند.

جدول ۳- انرژی کل (hartree)، انرژی نسبی (ΔE ، kcal mol^{-1}) و شکاف HOMO-LUMO محاسبه شده (eV) برای ترکیب های ۱-۸

جدول ۴- بسامدهای ارتعاشی $\nu(\text{CO})$ زیرقرمز (cm^{-1}) محاسبه شده برای $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ با سه مجموعه پایه (شدت نوارهای زیرقرمز در داخل پرانتز و بسامدهای ناحیه کربونیل پلساز به صورت پررنگ آورده شده است)

Lan12dz	1836.9(687)	1836.9(686)	1867(32)	1976.3(31)	1976.4(30)	1982(107)
	1993.9(30)	1933.9(31)	2015.69(2092)	2015.72(2097)	2018.2(2937)	2063.6(1.6)
6-31g(d)	1955.8(721)	1956(720.89)	1988.9(21.26)	2101(6)	2107.2(0.9)	2117(100.7)
	2117(101.4)	2138 (1974)	2138.9(1973.1)	2141.9(2998.05)	2186(0.3)	
Sdd	1820.8(716.2)	1821.3(715.6)	1853.6(32)	1970.5(25.6)	1970.6(25.73)	1975(135.79)
	1990.6(46.8)	2011.49(2113.8)	2011.63(2109.68)	2015.59(3005.5)	2061(6)	
Expt. ⁴²	1864.4(m)	1897.5(vw)	2026(w)	2036(w)	2047(sh)	2053.7(vs)
	2062.5(vs)	2104.9(vw)				

جدول ۵- بسامدهای ارتعاشی $\nu(\text{CO})$ زیرقرمز (cm^{-1}) محاسبه شده برای $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (شدت نوارهای زیرقرمز در داخل پرانتز و بسامدهای ناحیه کربونیل پلساز به صورت پررنگ آورده شده است)

2	1838.2(740.32)	1838.2 (740.44)	1870.2 (10.15)	1955.8 (52.14)	1965.9 (52.26)	1982 (253.07)
	1982.5(248.77)	1982.75(323.26)	2012.51(1617.93)	2012.58(1620.76)	2047.9(0.13)	
Expt. ⁴³	1876(mb)	2042(m)	2075(s)			

جدول ۶- بسامدهای ارتعاشی $\nu(\text{CO})$ زیرقرمز (cm^{-1}) محاسبه شده برای $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ (شدت نوارهای زیرقرمز در داخل پرانتز و بسامدهای ناحیه کربونیل پلساز به صورت پررنگ آورده شده است)

3	1824.4(642.9)	1845.7(738.6)	1871.6(96)	1970.5(29.3)	1973.8(40)	1982(41)
	1990.3(307.5)	1994.5(36.8)	2013.2 (1890.4)	2015.7(2052.5)	2016.3(2742.8)	2058.8(55.5)
4	1833.23(685.5)	1833.4(687.2)	1863.3(17)	1968.9(79.7)	1968.9(80)	1989.5(6)
	1992(38)	2014.5(2031.11)	2014.5(2031.65)	2018.16(2745)	2059(48.34)	
Expt. ⁴¹	1856(s)	1882(s)	1909(w)	2031(m)	2037(m)	2056(sh)
	2059(s)	2066(m)				

جدول ۷- بسامدهای ارتعاشی $\nu(\text{CO})$ زیرقرمز (cm^{-1}) محاسبه شده برای $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ (شدت نوارهای زیرقرمز در داخل پرانتز و بسامدهای ناحیه کربونیل پلساز به صورت پررنگ آورده شده است)

5	1832.8(747.6)	1841.4(673.86)	1874.6(126)	1969.9(0.7)	1971.9(65.5)	1978.8(12)
	1988.3(226.80)	1991.8(279.38)	2012.4(2620.25)	2012.9(1727.4)	2015.6(2015.3)	2054.08(58.3)
6	1822.9(646.3)	1841.4(738.3)	1867.6(77.4)	1967.28(90.95)	1968.13(82.15)	1980.3(168.34)
	1992.5(99.41)	1993.5(44.3)	2012.5(1742.02)	2015.03(1992.23)	2016.5(2662.40)	2055.3(63.24)
Expt. ⁴⁴	1855(w)	1871(s)	1885(s)	1910(sh)	1920(w)	2030(m)
	2059(s)	2064(s)	2074(vw)			

جدول ۸- بسامدهای ارتعاشی $\nu(\text{CO})$ زیرقرمز (cm^{-1}) محاسبه شده برای $\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}$ (شدت نوارهای زیرقرمز در داخل پرانتز و بسامدهای ناحیه کربونیل پلساز به صورت پررنگ آورده شده است)

7	1841.6(793.74)	1841.7(794.47)	1874.01(19.7)	1969.3(6.28)	1969.51(6.30)	1978.2(82.9)
	1986.78(225.6)	1986.97(223.68)	2009.86(2884.69)	2012.8(1680.92)	2012.9(1682.76)	2049.3(14.66)
8	1829.7(744.37)	1837.58(672.53)	1870.6(113.33)	1966.1(34.15)	1967.23(111.1)	1980.45(175.67)
	1982.66(275.56)	1993.63(34.4)	2011.9(1648.37)	2013.8(2211.13)	2014.57(2134.4)	2051.36(45.2)

جدول ۹- تحلیل اربیتال طبیعی پیوند برای ترکیب‌های $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (محاسبه شده با سه مجموعه پایه) (سمت چپ) و $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (سمت راست)

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$				$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$		
Atom	NBO/LANL2DZ	NBO/SDD	NBO/6-31G(d)	Atom	NBO/LANL2DZ	
C1	0.613	0.70443	0.4196	C1	0.60869	
C2	0.61307	0.70402	0.41948	C2	0.60866	
C3	0.6131	0.70425	0.41932	C3	0.60875	
C4	0.72458	0.78426	0.57124	C4	0.72419	
C5	0.72438	0.78429	0.57153	C5	0.7242	
C6	0.72455	0.78435	0.57135	C6	0.72412	
C7	0.75503	0.83147	0.60119	C7	0.74877	
C8	0.77668	0.84697	0.61431	C8	0.75678	
C9	0.75505	0.83149	0.60105	C9	0.74883	
C10	0.77662	0.84686	0.6143	C10	0.7568	
C11	0.75501	0.83174	0.60128	C11	0.7488	
C12	0.77669	0.84695	0.61428	C12	0.7568	
O13	-0.42224	-0.44874	-0.42725	O13	-0.43078	
O14	-0.4222	-0.44899	-0.42733	O14	-0.43078	
O15	-0.42221	-0.44892	-0.42744	O15	-0.4308	
O16	-0.40854	-0.4167	-0.41178	O16	-0.40733	
O17	-0.40855	-0.41659	-0.4117	O17	-0.40732	
O18	-0.40854	-0.4166	-0.41176	O18	-0.40733	
O19	-0.40931	-0.4194	-0.41614	O19	-0.40924	
O20	-0.40488	-0.41493	-0.41237	O20	-0.407	
O21	-0.40935	-0.41935	-0.41616	O21	-0.40924	
O22	-0.40483	-0.41493	-0.41238	O22	-0.40699	
O23	-0.40929	-0.41933	-0.41616	O23	-0.40924	
O24	-0.40483	-0.41497	-0.41243	O24	-0.40698	
Co25	-0.92756	-1.1133	-0.39785	Rh25	-0.89675	
Co26	-0.88938	-1.0599	-0.42169	Rh 26	-0.88533	
Co27	-0.92795	-1.11458	-0.39841	Rh 27	-0.88505	
Co28	-0.92809	-1.11385	-0.39806	Rh 28	-0.88525	

۴- نتیجه گیری

انرژی ساختارها با افزایش نسبت اتم رودیوم به اتم کبالت در ترکیب‌ها افزایش می‌یابد که این مشاهده با نتایج تجربی همخوانی دارد. در مورد ریخت‌های ایزومری ترکیب‌های مخلوط کبالت-رودیوم، کمترین انرژی مربوط به ساختاری است که اتم رودیوم در منطقه نوک قرار دارد. انرژی اوربیتال‌های مولکولی هومو و لومو، بسامدهای ارتعاشی زیرقرمز و تحلیل اربیتال طبیعی پیوند نیز برای این ترکیب‌ها محاسبه شد. بسامدهای زیرقرمز ناحیه کربونیل برای ترکیب‌ها با نتایج تجربی همخوانی داشت و در تمام موارد طیف زیرقرمز در ناحیه کربونیل به وضوح به دو قسمت بسامدهای کربونیل‌های انتهایی و کربونیل‌های

در این پژوهش، ساختارهای خوشه‌ای کبالت، رودیوم، کبالت-رودیوم کربونیل بر پایه ساختار با تقارن C_{3v} که به صورت تجربی تایید شده است با روش نظریه تابعی چگالی بهینه شدند و ساختار هندسی آن‌ها بررسی شد. در مورد خوشه‌های کربونیل‌دار مخلوط کبالت-رودیوم هر دو ایزومر ممکن (که موقعیت نوک توسط کبالت اشغال شده باشد یا توسط رودیوم) مورد بررسی قرار گرفت. فاصله-های Co-Co ، Co-Rh و Rh-Rh ($2.49/2.81 \text{ \AA}$) برای این ترکیب‌ها پیوند یگانه مورد نیاز برای پیکربندی ۱۸-الکترون اتم‌های فلزی را پیشنهاد می‌کند و ترتیب افزایش طول پیوند در این ترکیب‌ها به صورت

جدول ۱۱- تحلیل اربیتال طبیعی پیوند برای دو ایزومر
ترکیب $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$

5		6	
Atom	NBO charge	Atom	NBO charge
C1	0.608	C1	0.613
C2	0.608	C2	0.597
C3	0.620	C3	0.613
C4	0.721	C4	0.728
C5	0.721	C5	0.728
C6	0.721	C6	0.724
C7	0.746	C7	0.742
C8	0.760	C8	0.757
C9	0.755	C9	0.756
C10	0.772	C10	0.773
C11	0.746	C11	0.756
C12	0.760	C12	0.773
O13	-0.428	O13	-0.424
O14	-0.428	O14	-0.432
O15	-0.421	O15	-0.424
O16	-0.410	O16	-0.405
O17	-0.413	O17	-0.405
O18	-0.410	O18	-0.403
O19	-0.407	O19	-0.411
O20	-0.405	O20	-0.406
O21	-0.410	O21	-0.411
O22	-0.406	O22	-0.406
O23	-0.407	O23	-0.411
O24	-0.405	O24	-0.406
Co25	-0.932	Co25	-0.931
Co26	-0.901	Rh26	-0.867
Rh27	-0.877	Co27	-0.930
Rh28	-0.877	Rh28	-0.887

جدول ۱۰- تحلیل اربیتال طبیعی پیوند برای دو ایزومر
ترکیب $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$

3		4	
Atom	NBO charge	Atom	NBO charge
C1	0.617	C1	0.610
C2	0.600	C2	0.610
C3	0.617	C3	0.610
C4	0.722	C4	0.728
C5	0.722	C5	0.728
C6	0.724	C6	0.728
C7	0.741	C7	0.755
C8	0.762	C8	0.775
C9	0.756	C9	0.755
C10	0.774	C10	0.775
C11	0.756	C11	0.755
C12	0.774	C12	0.775
O13	-0.421	O13	-0.425
O14	-0.431	O14	-0.425
O15	-0.421	O15	-0.425
O16	-0.411	O16	-0.403
O17	-0.411	O17	-0.403
O18	-0.407	O18	-0.403
O19	-0.408	O19	-0.411
O20	-0.405	O20	-0.406
O21	-0.409	O21	-0.411
O22	-0.405	O22	-0.406
O23	-0.409	O23	-0.411
O24	-0.405	O24	-0.406
Rh25	-0.867	Co25	-0.928
Co26	-0.895	Co 26	-0.928
Co 27	-0.930	Rh 27	-0.884
Co 28	-0.930	Co 28	-0.928

Hitchcocks, J. F. Nixon, *Organometallics*, **16**, 3815 (1997).

- [7] C. E. Anson, R. E. Benfield, A. W. Bott, B. F. G. Johnson, D. Braga, E. A. Marsiglia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 889, (1988).
- [8] S. Aime, M. Botta, R. Gobetto, B. E. Hanson, *Inorg. Chem.* **28**, 1196 (1989).
- [9] S. Onaka, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **15**, 915 (1976).
- [10] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1821 (1966).
- [11] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **100**, 439 (2000).
- [12] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **4**, 276 (1923).
- [13] R. Lazzaroni, R. Settambolo, A. Caiazzo, M. A. Bennett, *Organometallics*, **21**, 2454 (2002).
- [14] C. Li, L. Chen, M. Garland, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13327 (2007).
- [15] S. Inoue, Y. Fukumoto, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **72**, 6588 (2007).
- [16] Y. Fukumoto, M. Hagihara, F. Kinashi, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10014 (2011).

پلساز تقسیم می‌شود. تحلیلا اربیتال طبیعی پیوند نشان داد که در مورد ساختارهای ایزومری بار روی اتم با قرارگیری اتم کبالت یا رودیوم در موقعیت نوک یا صفحه پایه رابطه دارد.

*عهدہ دار مکاتبات

نشانی: ایران، مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

مراجع

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Adv. Inorg. Chem.* (6th ed) John Wiley, New York, 1999.
- [2] M. F. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr. *Chem. Rev.* **101**, 1931 (2001).
- [3] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **96**, 2983 (1996).
- [4] B. E. Smith, *Adv. Inorg. Chem.* **47**, 159 (1999).
- [5] S. Banerjee, G. R. Kumar, P. Mathur, P. Sekar, *Chem. Commun.* 299, (1997).
- [6] P. Mathur, S. Ghose, M. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, S. Banerjee, G. R. Kumar, P. B.

- [17] L. Alvila, T. A. Pakkanen, T. T. Pakkanen, O. Krause, *J. Mol. Catal.* **75**, 333 (1992).
- [18] I. Ojima, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics*, **10**, 2606 (1991).
- [19] C. Huo, M. Beller, H. Jiao, *Comput. Organomet. Chem.* 219 (2011).
- [20] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **100**, 353 (2000).
- [21] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* **100**, 439 (2000).
- [22] S. Onaka, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **15**, 915 (1976).
- [23] M. A. Cohen, D. R. Kidd, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4408 (1975).
- [24] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 807 (1973).
- [25] L. J. Farrugia, *J. Cluster Sci.* **11**, 39 (2000).
- [26] K. Q. Chi, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Theor. Chem. Acc.* **130**, 393 (2011).
- [27] S. Gong, Q. Luo, N. Dou, Q. Chi, B. Peng, Y. Xie, R. King, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 1177 (2015).
- [28] J. Cui, X. Zhou, G. Wang, C. Chi, Z. H. Li, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 2719 (2014).
- [29] Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 1693 (2005).
- [30] X. Feng, J. Gu, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Theor. Comput.* **3**, 1580 (2007).
- [31] P. Hirva, M. Haukka, M. Jakonen, M. A. Moreno, *J. Mol. Model.* **14**, 171 (2008).
- [32] S. Ghosh, S. E. Kabir, S. Pervin, A. K. Raha, G. M. Golzar Hossain, D. T. Haworth, S. V. Lindeman, D. W. Bennett, T. A. Siddiquee, L. Salassa, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* 3510 (2009).
- [33] I. Del Rosal, F. Jolibois, L. Maron, K. Philippot, B. Chaudret, R. Poteau, *Dalton Trans.* 2142 (2009).
- [34] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **124**, 224105 (2006).
- [35] M. Buhl, H. Kabrede, *J. Chem. Theor. Comput.* **2**, 1282 (2006).
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [38] Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **61**, 1693 (2005).
- [39] X. Feng, J. Gu, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Chem. Theor. Comput.* **3**, 1580 (2007).
- [40] A. D. Allian, Y. Wang, M. Saeys, G. M. Kuramshina, M. Garland, *Vib. Spect.* **41**, 101 (2006).
- [41] S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, *J. Organomet. Chem.* **59**, 379 (1973).
- [42] D. Labroue, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 387 (1972).
- [43] K. A. Buntin, D. H. Farrar, A. J. Poe, *Organometallics*, **22**, 3448 (2003).
- [44] J. R. Anderson, P. S. Elmes, R. F. Howe, D. E. Mainwaring, *J. Catal.* **50**, 508 (1977).