

بررسی محاسباتی اثر استخلاف بر فیلیسیتی و پایداری کاربن‌های ۱، ۳-دواستخلافی دی‌فسفول-۲-ایلیدن و ۱، ۳-دی‌آریل دی‌فسفول-۲-ایلیدن بر پایه نظریه تابعی چگالی

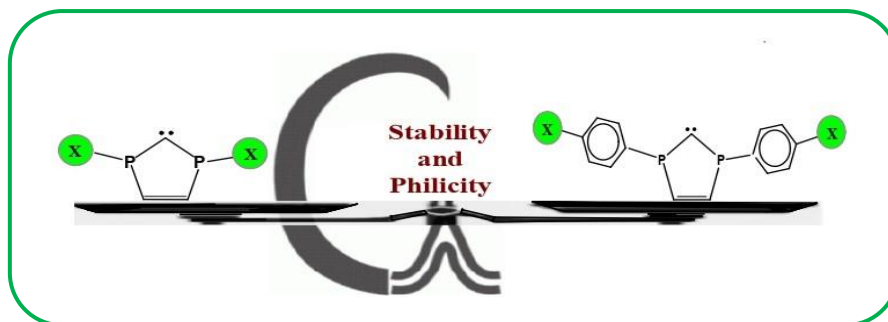
اعظم شیری^{۱*}، فرشته یعقوبی^۲، اعظم اسپریم^۱، سپیده آخوندی^۱

^۱ گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، صندوق پستی ۹۵۸۶۳-۶۵۷۱۹، ملایر، ایران
^۲ گروه شیمی، مجتمع آموزش عالی نهاوند، دانشگاه بو علی سینا، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۸ شهریور ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۸ آذر ۱۴۰۳

چکیده: در این مقاله، اثر استخلاف‌های گوناگون بر فیلیسیتی و پایداری کاربن‌های ۱، ۳-دواستخلافی دی‌فسفول-۲-ایلیدن و ۱، ۳-دی‌آریل دی‌فسفول-۲-ایلیدن بر پایه محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی در فاز گاز و حلال ارزیابی شد. برای به‌دست آوردن مقیاس فیلیسیتی، شاخص الکترون‌دوستی کل و برای بررسی پایداری، سنج‌های اختلاف انرژی بین حالت‌های یکتایی-سه‌تایی، انرژی هیدروژن‌دار شدن، انرژی واکنش ایزودسمیک و اختلاف انرژی بین سطوح هومو و لومو محاسبه و سپس، نتایج با یکدیگر مقایسه شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهند که در هر دو فاز، برای ۱، ۳-دواستخلافی دی‌فسفول-۲-ایلیدن‌ها (در حالت یکتایی)، گونه دارای گروه نیترو بالاترین مقدار الکترون‌دوستی و کمترین میزان پایداری و گونه دارای گروه ترشیو-بوتیل بیشترین مقدار هسته‌دوستی و بالاترین میزان پایداری را دارند. در مورد ۱، ۳-دی‌آریل دی‌فسفول-۲-ایلیدن‌ها، گونه دارای گروه آمین، بیشترین مقدار هسته‌دوستی و گونه دارای گروه نیترو بیشترین مقدار الکترون‌دوستی را دارند. در حالت کلی، پایداری ۱، ۳-دی‌آریل دی‌فسفول-۲-ایلیدن‌ها بیشتر از پایداری ۱، ۳-دواستخلافی دی‌فسفول-۲-ایلیدن‌ها است. همچنین، برای بررسی بهتر و کامل‌تر، با استفاده از آنالیز اربیتال پیوند طبیعی، مرتبه پیوند در این کاربن‌ها محاسبه شد. مرتبه پیوند میان اتم کربن کاربنی و فسفرها کوتاه‌تر از پیوند یگانه P-C می‌باشد که این موضوع نشان‌دهنده الکترون‌دهی شدید فسفر است؛ به این معنا که جفت الکترون خود را در اختیار کربن کاربنی می‌گذارد.

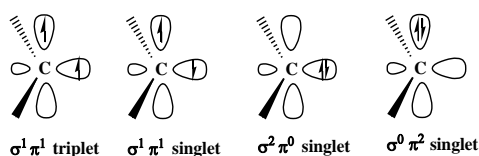
کلید واژه: الکترون‌دوستی، پایداری، فسفر، کاربن، هسته‌دوستی



است. در سال ۲۰۲۴، پیکربندی الکترونی یک کمپلکس دی‌فسفینوکاربن حلقوی پایدار به صورت $\sigma^0\pi^2$ تعیین شده است [۱].

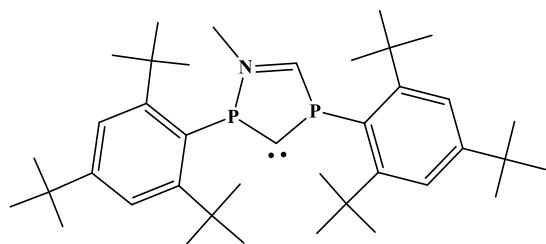
۱- مقدمه

کاربن‌ها گونه‌های ناپایدار هستند که تنها شش الکترون در لایه ظرفیت خود داشته و در دو دسته یکتایی و سه‌تایی قرار می‌گیرند. این گونه‌ها دارای اوربیتال σ (در صفحه) و π (خارج از صفحه) هستند که بر اساس چگونگی قرار گرفتن الکترون‌ها در این اوربیتال‌ها، می‌توانند چهار پیکربندی الکترونی داشته باشند (شکل ۱). در حالت کلی، کاربن‌های یکتایی پایدار، پیکربندی الکترونی $\sigma^2\pi^0$ را دارند که موجب σ -دهندگی و π -پذیرندگی آنها می‌شود و پیکربندی الکترونی کاربن‌های سه‌تایی به صورت $\sigma^1\pi^1$



شکل ۱. پیکربندی الکترونی کاربن‌ها.

برای فسفول مسطح ۱۷/۴- و برای پیرویل فقط ۱۴/۷- می‌باشد [۲۰]. درخور یادآوری است که فسفر سه کوئوردینه چهاروجهی می‌تواند به کمک گروه‌های حجیم مسطح شود. در سال ۲۰۰۵ برتراند و همکاران نخستین *P*-هتروسیکلیک‌کاربن پایدار را تهیه کردند که در این ترکیب، اتم‌های فسفر به‌دلیل وجود استخلاف‌های بزرگ، نمی‌توانستند چهاروجهی قرار بگیرند [۲۱]. ایشان با استفاده از اثر ازدحام استخلاف ۶،۴،۲-تری-ترشری-بوتیل‌فنیل بر روی اتم فسفر، *PHC* هم‌رده با *NHC* اندرس را سنتز و جداسازی کردند. آنالیز پرتو ایکس این ترکیب، نشان می‌دهد که محیط اطراف مرکز فسفر، تقریباً مسطح است ($\Sigma(P) = 348^\circ$). با این حال، انحراف اندک از مسطح بودن موجب کاپرال شدن این ترکیب در حالت جامد شده است (طرح ۲). طول پیوندهای *P-C* در این ترکیب، ۱/۶۷۳ و ۱/۷۱۰ آنگستروم است که کوتاه‌تر از طول پیوند کربن-فسفر یگانه می‌باشد که نشان از در اختیار گذاشتن جفت الکترون فسفر در مرکز دارای کمبود الکترون کاربونی دارد.



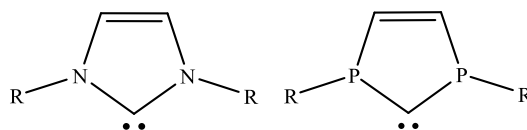
طرح ۲. *PHC* هم‌رده با *NHC* اندرس.

دی‌فسفینوکاربن‌های غیرحلقوی را به دلیل فرآیندهای درون مولکولی بویژه مهاجرت ۱ و ۲- نمی‌توان به صورت محلول حتی در دمای ۷۸- درجه سانتی‌گراد مورد بررسی طیف‌سنجی قرار داد [۲۲]. با این وجود، به خاطر محدودیت‌های هندسی، این فرآیندها در سامانه‌های حلقوی کمتر رخ می‌دهند، بنابراین، این دلیلی بر این ادعاست که *PHC*‌ها از انواع غیر حلقوی‌شان پایدارترند. *PHC*‌ها به عنوان کاتالیزگر برای فعال‌سازی پیوندهای یگانه و چندگانه به کار رفته‌اند، محاسبه‌ها نشان داده‌اند که انرژی فعال‌سازی گسست پیوندهای یگانه کربن-هیدروژن، کربن-هالوژن و پیوندهای π در بنزن، اتیلن و استیلن به وسیله *PHC*‌ها کمتر از انرژی فعال‌سازی آن‌ها به وسیله *NHC*‌ها می‌باشد. واکنش‌پذیری *PHC*‌ها می‌تواند به خاطر سطح انرژی پایین لوموی آن‌ها در مقایسه با *NHC* باشد [۲۳]. الکترون‌دوستی *PHC*‌ها می‌تواند تحت تاثیر استخلاف‌های مختلف روی اتم فسفر قرار گیرد. با کمک سنج استخلاف‌دوستی کلی (ω) که توسط پار و همکاران تعریف شده است، می‌توان الکترون‌دوستی کل این گونه‌ها را با استفاده از معادله زیر به‌دست آورد [۲۴]:

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (1)$$

N-هتروسیکلیک‌کاربن‌ها (*NHC*)، دسته‌ای از کاربن‌ها می‌باشند که نمونه پایدار آنها، ۳،۱-دی(آدامانتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدین، نخستین بار توسط آردونگو و همکاران تهیه و گزارش شده است. پایداری این ترکیب به دلیل سنجه‌هایی چون عامل‌های الکترونی، فضایی و آروماتیسیته است که پایداری الکترونی این ترکیب، به خاطر وجود اتم‌های نیتروژن است [۲]. به دلیل توانایی σ -دهندگی قوی و π -پذیرندگی ضعیف، *NHC*‌ها می‌توانند به عنوان لیگاندهای خوبی در ترکیب‌های آلی فلزی عمل کنند. *NHC*‌ها بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند که نتایج آن به چاپ کتاب و چندین مقاله پژوهشی انجامیده است [۳-۸].

P-هتروسیکلیک‌کاربن‌ها (*PHC*)، هم‌رده فسفر *N*-هتروسیکلیک‌کاربن‌ها هستند که از جایگزینی دو اتم نیتروژن در *NHC* با اتم فسفر، برای ایجاد دی‌فسفینوکاربن‌های حلقوی به‌دست آمده‌اند و در مقایسه با *NHC*‌ها، پژوهش‌های کمتری بر روی آنها انجام شده است (طرح ۱) [۹-۱۴]. در سال ۲۰۰۴ فلوج و همکاران، نخستین کمپلکس با *PHC* را گزارش کردند که مشابه ایمیدازولین ۲-ایلیدین است [۱۵]. پیش از ایشان، گروه‌های دیگری، کمپلکس‌های فلزی دارای مراکز کاربونی تهیه کرده بودند که با اتم فسفر پایدار شده‌اند.



طرح ۱. *N*-هتروسیکلیک‌کاربن و هم‌رده فسفر آن.

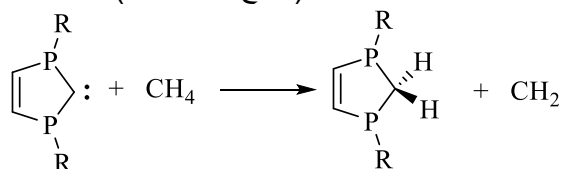
محاسبات نشان داده‌اند که مرکزهای نیتروژن در *N*-هتروسیکلیک‌کاربن‌ها مسطح می‌باشند [۱۶ و ۱۷]، درحالی‌که مرکزهای فسفر در *P*-هتروسیکلیک‌کاربن‌ها، چهاروجهی هستند که این موضوع خود بازدارنده پایداری مرکز کاربونی در این گونه‌هاست [۹ و ۱۸]. در نتیجه اختلاف انرژی یکتایی-سه‌تایی که معیاری برای تعیین پایداری است، از ۷۹ کیلوکالری بر مول برای *NHC* [۱۶] به ۲۱ کیلوکالری بر مول برای *PHC* [۱۸] می‌رسد و پیش‌بینی می‌شود که *PHC* با توجه به دیمزشدنشان، ناپایدارتر باشند [۱۱]. با این حال، شلاپر و همکاران به این موضوع اشاره کرده‌اند که همپوشانی اربیتال‌های 2p-3p در این گونه‌ها موثر است و قابلیت ذاتی π -دهندگی عناصر سنگین (مانند فسفر) به بزرگی و یا حتی بزرگتر از همتایان دومین ردیف عناصر مانند نیتروژن است. در واقع توانایی الکترون‌دهندگی کم ترکیب‌های *PHC* به دلیل مشکل در به‌دست آوردن پیکربندی ساختار مسطح است [۱۹]. در همین راستا، نیولاسزی با بررسی چندین سنجه نشان داده است که فسفول مسطح، آروماتیکی‌تر از پیرویل می‌باشد، برای نمونه مقدار جابه‌جایی شیمیایی مستقل از هسته (*NICS*)

بررسی کنیم.

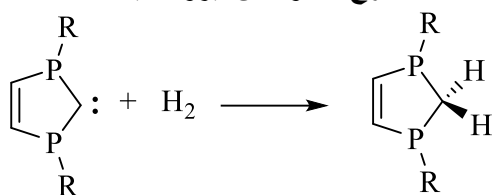
۲- جزئیات محاسبه‌های رایانه‌ای

بهینه‌سازی ساختارها در فاز گازی، با استفاده از نظریه تابعی چگالی [۲۹-۳۱]، در سطح نظری [۳۲] B3LYP و سری پایه 6-311G++* [۳۳] با کمک نرم‌افزار گوسین ۰۹ [۳۴] انجام پذیرفت. برای تایید حالت پایه بودن ساختار-ها، افزون بر کمینه‌شدن انرژی، محاسبه تحلیل بسامدهای ارتعاشی همه گونه‌ها، در همان سطحی که ساختارهایشان بهینه شده بود، صورت گرفت و نشان داد که ساختارهایشان بهینه بودند. این محاسبه نشان داد که ساختارهای بهینه‌شده در حالت کمینه موضعی بوده و هیچ گونه بسامد منفی نیز برای آن‌ها وجود ندارد؛ این موضوع تاییدی بر قرارگیری کاربن‌های مورد بررسی در حالت پایه خود است. همچنین محاسبه‌ها در حلال استونیتریل با استفاده از الگوی پیوسته قطبش‌پذیر شبه‌هادی (CPCM) روی تمام ساختارها انجام شده است [۳۵].

تحلیل اوربیتال طبیعی پیوند [۳۶] نیز برای به دست آوردن مرتبه پیوند (ویبرگ) در سطح نظری B3LYP/6-311G++* انجام شد. گفتنی است برای محاسبه هسته‌دوستی، تتراسیانواتیلن به عنوان مرجع برگزیده شد $(N = E_{\text{HOMO}}(\text{Nu}) - E_{\text{HOMO}}(\text{TCE}))$ [۳۷]. برای ارزیابی پایداری کاربن‌های یکتایی از واکنش گرماده ایزودسمیک و گرمای هیدروژن‌دار شدن بر اساس واکنش‌های زیر استفاده شد (طرح‌های ۳ و ۴).



طرح ۳- واکنش ایزودسمیک



طرح ۴. واکنش هیدروژن‌دار شدن.

۳- نتایج و بحث

ابتدا، کاربن‌های مورد بررسی (که در طرح ۵ نمایش داده شده است)، با استفاده از روش B3LYP/6-311G++* در دو فاز گاز و حلال و در حالت‌های یکتایی و سه‌تایی بهینه شدند. سنجه الکترون‌دوستی کلی برای به دست آوردن فیلیسیتی PHC و سنجه‌های $\Delta E_{\text{S-T}}$ ، ΔE_{Hyd} ، ΔE_{iso} و $\Delta E_{\text{H-L}}$ برای به دست آوردن پایداری، بر پایه نظریه تابعی چگالی محاسبه شدند.

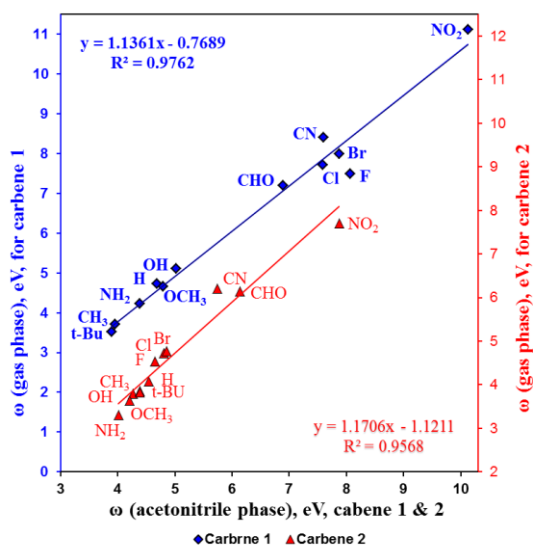
در این معادله، μ پتانسیل شیمیایی الکترونیکی و η سختی شیمیایی است که به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳) به دست می‌آیند. این تعریف تمایل سامانه به دریافت مقدار بار اضافی (ΔN_{max}) را بیان می‌کند. بار الکترونی اضافی که الکترون‌دوست را پدیدار می‌کند، با استفاده از معادله (۴) به دست می‌آید [۲۴]. الکترون‌دوستی کاربن‌ها برای نخستین بار به صورت تجربی توسط ماس و همکاران، با استفاده از یک الگوی سینتیکی بر اساس واکنش افزایشی کاربن‌ها به آلکن‌های ساده برای تولید سیکلوپروپان‌ها، مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۵]. طبقه‌بندی پیشنهادی توسط ایشان، شامل مقیاس بی‌نظیری است که گونه‌های دارای ویژگی‌های الکترون‌دوست، آمبی-فیلیک و هسته‌دوست را دربر گرفته که به طور کلی به این ویژگی، فیلیسیتی گفته می‌شود [۲۶]. می‌توان گفت، فیلیسیتی تقریباً شامل تمام توصیف‌کننده‌های واکنش‌پذیری موضعی، واکنش‌پذیری کلی و گزینش‌گری در کنار اطلاعاتی مربوط به قدرت الکترون‌دوستی/هسته‌دوستی یک مکان اتمی مشخص در مولکول است [۲۷]. پرز، الکترون‌دوستی کلی کاربن را با مقدارهای تجربی که ماس به دست آورده بود، مقایسه کرد و همبستگی خوبی بین فیلیسیتی نظری و آزمایشگاهی گونه‌های مورد بررسی یافت [۲۸]. براساس بررسی‌های پرز در خصوص کاربن‌های مورد نظر، گونه‌های هسته‌دوست، مقدار الکترون‌دوستی کلی کمتر از یک الکترون‌ولت دارند. برای کاربن‌های الکترون‌دوست، مقدار الکترون‌دوستی کلی بین ۲/۴۰-۱/۲۱ الکترون‌ولت داشته و زمانی که این مقدار برابر ۱ شود، کاربن به عنوان آمبی‌فیلیک شناخته می‌شود.

$$\mu \approx (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (2)$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \quad (3)$$

$$\Delta N_{\text{max}} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (4)$$

برای اندازه‌گیری پایداری کاربن‌ها، سنجه‌های مختلفی مانند اختلاف انرژی بین حالت‌های یکتایی-سه‌تایی ($\Delta E_{\text{S-T}}$)، و انرژی هیدروژن‌دار شدن (ΔE_{Hyd})، انرژی واکنش ایزودسمیک (ΔE_{iso})، و اختلاف انرژی بین سطوح هومو و لومو ($\Delta E_{\text{H-L}}$)، پیشنهاد شده است. سه سنجه اول پایداری ترمودینامیکی و آخری پایداری سینتیکی PHC را نشان می‌دهند. مباحث گفته شده در اهمیت پیش‌بینی الکترون دوستی، هسته‌دوستی و پایداری کاربن‌ها، ما را بر آن داشت تا اثر استخلاف‌ها بر روی این ویژگی‌های مهم را برای کاربن‌های ۱، ۲-دوستخلافی دی‌فسفول-۲-ایلیدن، ۱، و ۱، ۲-دی‌آریل‌دی‌فسفول-۲-ایلیدن، ۲، به صورت نظری

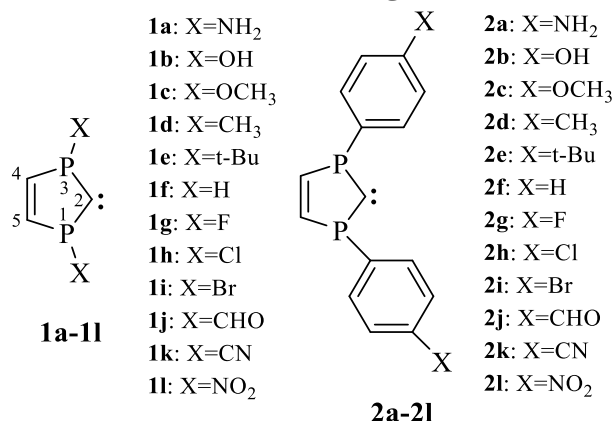


شکل ۲. نمودار همبستگی بین مقدارهای الکترون دوستی کاربن‌های ۱ و ۲ در حالت یکتایی در فاز گاز و حلال استونیتریل.

۲-۳- پایداری

پایداری کاربن‌ها را می‌توان با ΔE_{iso} ، ΔE_{hyd} ، $\Delta E_{\text{s-T}}$ و $\Delta E_{\text{H-L}}$ ارزیابی کرد. شکاف انرژی یکتایی-سه‌تایی، $\Delta E_{\text{H-L}}$ به دلیل تاثیر زیاد آن در واکنش‌های کاربن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛ $\Delta E_{\text{s-T}}$ بزرگ نشان می‌دهد که حالت یکتایی پایدارتر از سه‌تایی است و برعکس. بر این اساس در خصوص کاربن ۱ بالاترین پایداری برای گونه 1e و کمترین آن برای گونه 1i در هر دو فاز به‌دست آمده است (جدول ۳). از طرفی، هرچه ΔE_{iso} بالاتر باشد، پایداری بیشتر است؛ بنابراین کاربن 1e که در آن $\Delta E_{\text{iso}} = 53/99$ کیلوکالری برمول است، بیشترین پایداری را دارد. پایداری بالای کاربن‌های دارای استخلاف ترشیو-بوتیل، به دلیل اثر +I و مزدوج شدن موقت این گروه می‌باشد. کاربن 1i با استخلاف نیترو، کمترین مقدار ΔE_{iso} (۲۶/۲۴ کیلوکالری برمول) را داشته و در نتیجه ناپایدارترین می‌باشد. گرمای هیدروژن‌دار شدن برای همه کاربن‌های بررسی شده منفی است؛ هرچه مقدار ΔE_{hyd} کوچکتر باشد، کاربن پایدارتر خواهد بود. بر این اساس، 1e پایدارترین و کاربن 1i ناپایدارترین کاربن می‌باشد. پایداری سینتیکی را می‌توان از تفاوت انرژی بین اوربیتال‌های هومو و لومو ($\Delta E_{\text{H-L}}$)، ارزیابی کرد. هرچه این اختلاف انرژی بیشتر باشد، کاربن مورد نظر پایدارتر است. کاربن‌هایی که استخلاف متیل و استخلاف ترشیو-بوتیل دارند (با بیشترین مقدار $\Delta E_{\text{H-L}}$)، پایدارترین می‌باشند و کاربن دارای استخلاف نیترو ($\Delta E_{\text{H-L}} = 3/42$ الکترون‌ولت) گونه‌ای با کمترین پایداری است.

۱-۳- فیلیسیتی
مقدارهای ω در فاز گازی برای کاربن‌های ۱، از ۳/۵۲ الکترون‌ولت برای استخلاف ترشیو-بوتیل تا ۱۱/۱۲ الکترون‌ولت برای استخلاف نیترو می‌باشد (جدول ۱). کمترین مقدار، مربوط به گونه 1e می‌باشد که می‌توان گفت اثر القایی مثبت (+I) و مزدوج شدن موقت و مثبت گروه ترشیو-بوتیل، موجب افزایش خصلت هسته-دوستی این کاربن شده است. کاربن 1i با داشتن گروه نیترو بیشترین مقدار ω و در نتیجه بیشترین خصلت الکترون-دوستی را دارد که به دلیل اثر القایی منفی (-I) و π -کشنندگی بالای این استخلاف می‌باشد. در این میان، گونه‌های هالوژن‌دار، واکنش‌پذیری مشابهی را نشان می‌دهند. کاربن‌های الکترون‌دوست، مقدارهای μ بزرگتر از ۵/۰ الکترون‌ولت دارند و این گونه‌ها در گستره ۲/۷۶ تا ۳/۶۰ الکترون است، درحالی‌که کاربن‌های هسته دوست دارای ΔN_{max} کمتری در گستره ۱/۸۴ تا ۲/۳۳ الکترون دارند. در حلال استونیتریل نیز، کاربن 1e و 1i به ترتیب بیشترین میزان هسته‌دوستی و بیشترین خصلت الکترون‌دوستی را دارند.



طرح ۵. کاربن‌های مورد بررسی در این پژوهش.

با توجه به جدول ۲، در ۱-۳-دی‌آریل‌دی‌فسفول-۲-ایلدین‌ها، کاربن دارای گروه آمینو 2a، کمترین خصلت الکترون دوستی و در نتیجه، به دلیل اثر π -دهندگی زیاد، دارای بیشترین مقدار هسته دوستی است ($\omega = 3/31$ الکترون-ولت). از سوی دیگر، گونه دارای استخلاف نیترو 2i، بیشترین خصلت الکترون‌دوستی ($\omega = 7/71$ الکترون‌ولت) را به دلیل اثر I و π -کشنندگی زیاد دارد. مقدار ΔN_{max} برای این گونه‌ها از ۱/۸۸ تا ۳/۰۰ الکترون است و گونه 2i تمایل زیادی به دریافت الکترون دارد. در حلال استونیتریل نیز کاربن‌های 2a و 2i به ترتیب بیشترین میزان هسته‌دوستی و بیشترین خصلت الکترون‌دوستی را دارند. رسم مقدارهای الکترون‌دوستی در حالت گاز نسبت به حلال استونیتریل برای کاربن‌های ۱ و ۲ فاکتورهای همبستگی خوبی با شیب‌های مثبت بالا ارائه را می‌دهد (شکل ۲).

جدول ۱. مقدارهای محاسبه شده مربوط به شاخص های الکترون دوستی و مقدارهای هسته دوستی برای کاربن های ۱ در فاز گاز و در حلال (استونیتریل) با استفاده از روش B3LYP/6-311G++*^{*}

کاربن	X	فاز حلال استونیتریل					فاز گاز				
		$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\omega(eV)$	$N(eV)$	ΔN_{Max}	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\omega(eV)$	$N(eV)$	ΔN_{Max}
1a	NH ₂	۲/۱۵	-۴/۳۴	۴/۳۹	۲/۶۰	۲/۰۲	۲/۰۳	-۴/۱۴	۴/۲۲	۳/۳۱	۲/۰۴
1b	OH	۲/۰۸	-۴/۵۷	۵/۰۲	۲/۴۳	۲/۲۰	۱/۹۸	-۴/۰۵	۵/۱۱	۳/۰۱	۲/۳۳
1c	OCH ₃	۲/۰۴	-۴/۴۲	۴/۷۹	۲/۶۳	۲/۱۶	۱/۹۵	-۴/۲۵	۴/۶۵	۳/۲۸	۲/۱۸
1d	CH ₃	۲/۱۹	-۴/۱۶	۳/۹۵	۲/۷۶	۱/۹۰	۲/۱۰	-۳/۹۴	۳/۷۱	۳/۴۴	۱/۸۸
1e	t-Bu	۲/۱۴	-۴/۰۸	۳/۸۹	۲/۸۵	۱/۹۱	۲/۰۸	-۳/۸۲	۳/۵۲	۳/۵۸	۱/۸۴
1f	H	۲/۲۰	-۴/۵۴	۴/۶۸	۲/۳۵	۲/۰۶	۲/۰۸	-۴/۴۳	۴/۷۲	۲/۹۷	۲/۱۴
1g	F	۱/۴۳	-۴/۸۰	۸/۰۷	۲/۸۵	۳/۳۶	۱/۹۵	-۵/۳۹	۷/۴۸	۲/۱۴	۲/۷۶
1h	Cl	۱/۸۹	-۵/۳۵	۷/۵۹	۱/۸۴	۲/۸۳	۱/۸۷	-۵/۳۷	۷/۷۱	۲/۲۵	۲/۸۸
1i	Br	۱/۸۱	-۵/۳۴	۷/۸۷	۱/۹۳	۲/۹۵	۱/۸۰	-۵/۳۵	۷/۹۹	۲/۴۴	۲/۹۸
1j	CHO	۱/۸۷	-۵/۰۷	۶/۸۹	۲/۱۵	۲/۷۱	۱/۸۲	-۵/۱۲	۷/۲۰	۲/۵۵	۲/۸۰
1k	CN	۲/۰۴	-۵/۵۷	۷/۶۰	۱/۴۶	۲/۷۳	۲/۰۱	-۵/۸۰	۸/۴۰	۱/۶۷	۲/۹۰
1l	NO ₂	۱/۷۵	-۵/۹۶	۱۰/۱۳	۱/۳۵	۳/۴۱	۱/۷۲	-۶/۱۷	۱۱/۱۲	۱/۶۰	۳/۶۰

جدول ۲. مقدارهای محاسبه شده مربوط به مقدارهای الکترون دوستی و هسته دوستی برای کاربن های ۲ در فاز گاز و در حلال (استونیتریل) با استفاده از روش B3LYP/6-311G++*^{*}

کاربن	X	فاز حلال استونیتریل					فاز گاز				
		$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\omega(eV)$	$N(eV)$	ΔN_{Max}	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\omega(eV)$	$N(eV)$	ΔN_{Max}
2a	NH ₂	۱/۸۵	-۳/۸۵	۴/۰۱	۳/۳۸	۲/۰۸	۱/۸۶	-۳/۵۰	۳/۳۱	۴/۱۱	۱/۸۸
2b	OH	۱/۹۵	-۴/۰۸	۴/۲۷	۳/۰۵	۲/۰۹	۱/۹۳	-۳/۸۲	۳/۸۰	۳/۷۳	۱/۹۸
2c	OCH ₃	۱/۹۲	-۴/۰۱	۴/۲۰	۳/۱۵	۲/۰۹	۱/۹۱	-۳/۷۲	۳/۶۴	۳/۸۵	۲/۴۸
2d	CH ₃	۱/۹۳	-۴/۱۲	۴/۳۹	۳/۰۲	۲/۱۳	۱/۸۹	-۳/۸۲	۳/۸۶	۳/۶۹	۲/۰۲
2e	t-Bu	۱/۹۴	-۴/۱۲	۴/۳۸	۳/۰۲	۲/۱۲	۱/۹۵	-۳/۸۵	۳/۸۲	۳/۷۷	۱/۹۹
2f	H	۱/۹۶	-۴/۲۱	۴/۵۴	۲/۹۱	۲/۱۵	۱/۹۷	-۴/۰۱	۴/۰۸	۳/۳۳	۲/۵۲
2g	F	۱/۹۶	-۴/۲۶	۴/۶۵	۲/۸۶	۲/۱۷	۱/۹۵	-۴/۲۰	۴/۵۴	۳/۵۳	۲/۱۶
2h	Cl	۱/۹۲	-۴/۳۰	۴/۸۱	۲/۸۹	۲/۲۴	۱/۹۲	-۴/۲۵	۴/۷۳	۳/۲۹	۲/۶۰
2i	Br	۱/۹۱	-۴/۳۱	۴/۸۵	۲/۸۶	۲/۲۶	۱/۹۱	-۴/۲۷	۴/۷۷	۳/۲۹	۲/۲۴
2j	CHO	۱/۷۴	-۴/۶۲	۶/۱۴	۲/۷۳	۲/۶۵	۱/۸۱	-۴/۷۲	۶/۱۵	۳/۰۱	۲/۸۰
2k	CN	۱/۸۲	-۴/۵۸	۵/۷۴	۲/۶۸	۲/۵۲	۱/۸۵	-۴/۷۹	۶/۲۰	۲/۸۴	۲/۵۸
2l	NO ₂	۱/۵۶	-۴/۹۵	۷/۸۷	۲/۵۷	۳/۱۷	۱/۷۰	-۵/۱۲	۷/۷۱	۲/۶۷	۳/۰۰

با توجه به موردهای بالا و مقدارهای به دست آمده از همه سنجش های پایداری، کاربن های 1e و 1l به ترتیب پایداری ترین و ناپایدارترین گونه ها می باشند. اما نکته جالب توجه این است که پایداری کاربن ۲ از ۱ بیشتر است و پایداری گونه 1e در حدود پایداری کاربن ۲ می باشد و این نشان می دهد که وجود این حلقه (صرف نظر از دارا بودن هر استخلاف در موقعیت پارای آن)، به دلیل اثر π -دهندگی، موجب افزایش پایداری گونه ۲ در برابر گونه ۱ شده است (جدول ۴).

در شکل ۳، ساختارهای بهینه، هومو و لومو کاربن های پایداری 1e و 2a نشان داده شده است. هومو کاربن ها بیشتر مسئول توانایی الکترون دهنده این گونه هاست و سطح انرژی آن ها با قدرت σ -دهندگی شان در ارتباط است. مقدار E_{HOMO} برای گونه 1e برابر ۵/۹۹- الکترون ولت و برای گونه 2a برابر ۵/۳۶- الکترون ولت به دست آمد که بر این اساس، گونه 2a، σ -دهنده بهتری نسبت به گونه 1e می باشد. بررسی مقدارهای انرژی لومو که با توانایی π -پذیرندگی الکترونی این گونه ها ارتباط دارد، برای دو

جدول ۳. مقدارهای پایداری ترمودینامیکی بر حسب کیلوکالری بر مول و ΔE_{H-L} بر حسب الکترون ولت در کاربن های ۱

کاربن	X	ΔE_{S-T}	ΔE_{S-T} in ACN	ΔE_{iso}	ΔE_{Hyd}	ΔE_{H-L}
1a	NH ₂	۱۶/۷۴	۲۰/۹۶	۴۵/۱۲	-۷۳/۵۸	۴/۰۶
1b	OH	۱۵/۶۴	۱۷/۵۸	۴۰/۱۹	-۷۸/۵۱	۳/۹۶
1c	OCH ₃	۱۷/۶۱	۱۹/۲۰	۴۲/۶۵	-۷۶/۴۳	۳/۸۹
1d	CH ₃	۲۱/۸۳	۲۶/۲۷	۵۰/۵۸	-۶۸/۱۳	۴/۱۹
1e	t-Bu	۲۲/۰۲	۲۵/۷۰	۵۳/۹۹	-۶۴/۷۰	۴/۱۵
1f	H	۱۸/۹۰	۲۳/۱۴	۴۶/۴۷	-۷۲/۲۲	۴/۱۶
1g	F	۱۰/۶۲	۱۷/۱۵	۳۳/۳۰	-۸۵/۴۵	۳/۸۹
1h	Cl	۱۰/۱۷	۱۳/۲۰	۳۵/۱۶	-۸۳/۵۴	۳/۷۳
1i	Br	۹/۲۲	۱۱/۱۵	۳۶/۰۷	-۸۲/۶۲	۳/۵۹
1j	CHO	۱۵/۲۹	۲۱/۴۷	۲۸/۳۶	-۹۰/۳۴	۳/۶۴
1k	CN	۱۴/۴۳	۱۵/۷۶	۳۶/۶۷	-۸۲/۰۲	۴/۰۱
1l	NO ₂	۳/۷۹	۵/۷۲۹	۲۶/۲۴	-۹۲/۴۵	۳/۴۲

$$* \Delta E_{iso} = ۴۶/۳ \text{ kcal/mol [9]}$$

در جدول‌های ۵ و ۶، به ترتیب اطلاعات مربوط به مرتبه پیوند و اطلاعات مربوط به میزان اشغال و ضریب‌های قطبش کاربن‌های مورد بررسی بر اساس محاسب‌های اربیتال پیوند طبیعی گزارش شده‌اند. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، مرتبه پیوند میان اتم کربن کاربنی و فسفرها تقریباً در حدود ۱/۴۷ آنگستروم است که کوتاه‌تر از پیوند یگانه P-C می‌باشد. این موضوع نشان‌دهنده تمایل زیاد جفت الکترون‌های فسفر به کربن کاربنی (C₂) می‌باشد. میزان اشغال این گونه‌ها بالا و تقریباً در حدود ۱/۹۵ است که نشان از الکترون‌دهندگی اتم فسفر به کربن کاربنی دارد. کاربن‌های دارای گروه‌های الکترون الکترون‌کشنده، خصلت p بیشتری نسبت به گونه‌های دارای گروه الکترون-دهنده دارند که نشان‌دهنده افزایش طول پیوند کربن-فسفر در آنهاست. گفتنی است این داده‌ها همخوانی خوبی با اطلاعات ویرگ دارند (دارای مرتبه پیوند پایین‌تری می‌باشند). مقدارهای کم و تقریباً برابر اوربیتال d نشان می‌دهند که اوربیتال‌های 3d اهمیت کمتری در تشکیل این پیوند دارند. اوربیتال پیوندی محاسبه‌شده برای پیوند P-C در مورد گونه **1e** (*t*-Bu) بدین صورت است:

$$BD(1) = 0.7458(sp^{2.58}d^{0.12}) + 0.6661(sp^{1.6}d^{0.1})$$

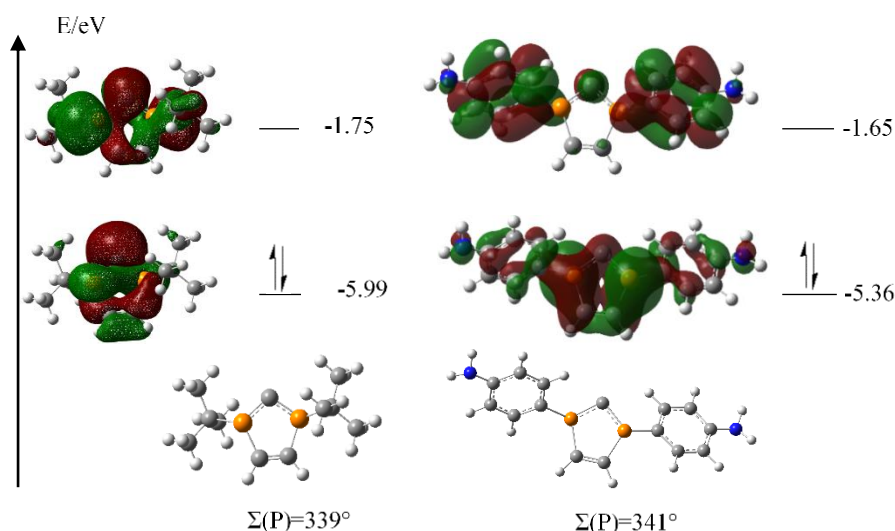
میزان ضریب‌های قطبش در کربن کاربنی بزرگتر از ضریب‌های فسفر می‌باشند که نشان‌دهنده قطبی شدن به سمت کربن است. از طرفی، ضریب‌های این کربن در کاربن ۱، دارای گروه‌های الکترون‌کشنده تا حدودی بالاتر از دیگر گروه‌هاست که نشان‌دهنده خصلت بالای الکترون‌دوستی آنهاست (جدول ۶).

گونه **1e** و **2a** نشان‌دهنده این است که هر دو تقریباً توانایی یکسانی برای π -پذیرندگی الکترون دارند. مجموع زاویای اطراف اتم‌های فسفر نیز در حدود ۳۴۰° می‌باشند.

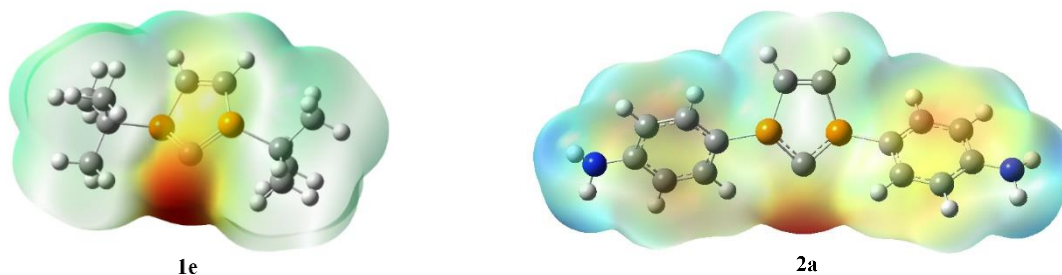
جدول ۴. مقدارهای پایداری ترمودینامیکی بر حسب کیلوکالری بر مول و ΔE_{H-L} بر حسب الکترون‌ولت در کاربن‌های ۲

کاربن	X	ΔE_{S-T}	ΔE_{S-T} in ACN	ΔE_{iso}	ΔE_{Hyd}	ΔE_{H-L}
2a	NH ₂	۲۱/۹۴	۲۴/۸۸	۵۰/۸۳	-۶۸/۱۷	۳/۷۱
2b	OH	۲۱/۳۱	۲۴/۸۴	۵۰/۰۶	-۶۸/۹۴	۳/۸۳
2c	OCH ₃	۲۱/۴۲	۲۴/۹۳	۵۰/۲۱	-۶۸/۸۰	۳/۸۱
2d	CH ₃	۲۱/۹۹	۲۵/۱۹	۵۰/۷۱	-۶۸/۲۹	۳/۷۸
2e	<i>t</i> -Bu	۲۱/۵۶	۲۵/۵۰	۵۰/۷۵	۶۸/۳۲	۳/۸۹
2f	H	۲۲/۱۷	۲۵/۱۲	۵۰/۶۶	-۶۸/۳۵	۳/۹۴
2g	F	۲۱/۵۴	۲۴/۴۸	۴۹/۸۸	-۶۹/۰۲	۳/۸۹
2h	Cl	۲۱/۷۳	۲۴/۶۱	۴۹/۹۸	-۶۸/۲۵	۳/۸۳
2i	Br	۲۱/۷۷	۲۴/۶۳	۴۹/۹۹	-۶۹/۰۹	۳/۸۲
2j	CHO	۲۰/۲۷	۲۵/۰۶	۴۸/۴۷	-۶۷/۲۴	۳/۶۲
2k	CN	۲۲/۰۹	۲۴/۹۲	۴۷/۰۹	-۶۹/۰۶	۳/۷۰
2l	NO ₂	۲۲/۲۸	۲۴/۵۰	۵۰/۰۸	-۶۸/۹۳	۳/۴۰

نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی به دیدن توزیع بار سمبندی و دیگر بارهای مرتبط با ویژگی‌های مولکول کمک می‌کند. بر اساس نقشه پتانسیل الکتروستاتیکی گونه‌های پایدارتر **1e** و **2a**، چگالی الکترون در مرکز کاربنی که در حالت عادی دارای کمبود الکترون است، به دلیل وجود جفت الکترون اتم‌های فسفر و گروه‌های الکترون‌دهنده، بسیار زیاد است (شکل ۴).



شکل ۳. اوربیتال‌های مرزی و مقدارهای انرژی آنها برای گونه‌های **1e** و **2a**.



شکل ۴. نقشه پتانسیل الکتروستاتیک گونه‌های 1e و 2a

جدول ۵. مرتبه‌های پیوند و بزرگ برای کاربن‌های ۱ و ۲

X	کاربن ۱			کاربن ۲		
	C ₂ -P _{1,3}	C ₄ =C ₅	C _{4,5} -P _{1,3}	C ₂ -P _{1,3}	C ₄ =C ₅	C _{4,5} -P _{1,3}
NH ₂	۱/۴۶۳	۱/۸۲۰	۰/۹۶۷	۱/۴۷۷	۱/۷۸۸	۰/۹۹۹
OH	۱/۴۶۰	۱/۸۴۸	۰/۹۴۸	۱/۴۷۸	۱/۷۸۷	۱/۰۰۱
OCH ₃	۱/۴۶۱	۱/۸۰۳	۰/۹۴۴	۱/۴۷۸	۱/۷۸۶	۱/۰۰۲
CH ₃	۱/۴۸۰	۱/۷۹۸	۰/۹۹۶	۱/۴۷۸	۱/۷۸۳	۱/۰۰۶
<i>t</i> -Bu	۱/۴۷۸	۱/۷۹۳	۰/۹۹۶	۱/۴۷۸	۱/۷۸۳	۱/۰۰۶
H	۱/۴۹۱	۱/۸۲۳	۰/۹۹۳	۱/۴۷۸	۱/۷۸۴	۱/۰۰۷
F	۱/۴۸۸	۱/۸۸۰	۰/۹۰۱	۱/۴۷۷	۱/۷۸۷	۱/۰۰۵
Cl	۱/۴۶۶	۱/۸۷۷	۰/۹۰۸	۱/۴۷۷	۱/۷۸۸	۱/۰۰۴
Br	۱/۴۶۱	۱/۸۷۴	۰/۹۰۸	۱/۴۷۷	۱/۷۸۸	۱/۰۰۴
CHO	۱/۴۴۹	۱/۸۰۸	۰/۹۰۷	۱/۴۷۴	۱/۷۸۵	۱/۰۰۹
CN	۱/۴۴۶	۱/۸۴۸	۰/۹۶۰	۱/۴۷۴	۱/۷۸۷	۱/۰۰۷
NO ₂	۱/۴۰۹	۱/۸۸۰	۰/۹۱۶	۱/۴۷۲	۱/۷۸۸	۱/۰۰۸

جدول ۶. میزان اشغال و ضریب‌های قطبش برای هر هیبرید با استفاده از محاسبه‌های اربیتال پیوند طبیعی در پیوند C₂-P برای کاربن‌های ۱ و ۲

X	کاربن ۱			کاربن ۲		
	میزان اشغال	ضرایب (هیبرید) C ₂	ضرایب (هیبرید) P	میزان اشغال	ضرایب (هیبرید) C ₂	ضرایب (هیبرید) P
NH ₂	۱/۹۴۸۸۰	۰/۷۳۳۱(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۸۰۱(sp ^{1.73} d ^{0.01})	۱/۹۵۰۰۴	۰/۷۴۴۲(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۷۹(sp ^{1.78} d ^{0.01})
OH	۱/۸۱۲۵۷	۰/۶۷۸۴(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۷۳۴۷(sp ^{1.72} d ^{0.01})	۱/۹۶۰۱۵	۰/۷۴۵۷(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۶۳(sp ^{1.77} d ^{0.01})
OCH	۱/۸۱۱۵۴	۰/۶۸۴۸(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۷۲۸۷(sp ^{1.72} d ^{0.01})	۱/۹۶۰۳۲	۰/۷۴۵۷(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۶۳(sp ^{1.77} d ^{0.01})
CH ₃	۱/۹۴۲۱۵	۰/۷۳۷۸(sp ^{2.91} d ^{0.02})	۰/۶۷۵۰(sp ^{1.57} d ^{0.01})	۱/۹۵۰۰۳	۰/۷۴۴۲(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۰(sp ^{1.78} d ^{0.01})
<i>t</i> -Bu	۱/۹۵۶۵۵	۰/۷۴۵۸(sp ^{2.98} d ^{0.02})	۰/۶۶۶۱(sp ^{1.6} d ^{0.01})	۱/۹۴۹۹۲	۰/۷۴۴۱(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۱(sp ^{1.77} d ^{0.01})
H	۱/۹۳۹۸۶	۰/۷۳۲۳(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۸۱۰(sp ^{1.5} d ^{0.01})	۱/۹۵۰۲۲	۰/۷۴۳۹(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۳(sp ^{1.79} d ^{0.01})
F	۱/۹۴۲۱۰	۰/۷۷۰۵(sp ^{2.71} d ^{0.02})	۰/۶۳۷۴(sp ^{2.0} d ^{0.05})	۱/۹۴۹۲۲	۰/۷۴۳۸(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۴(sp ^{1.77} d ^{0.01})
Cl	۱/۹۳۳۳۳	۰/۷۶۱۹(sp ^{2.7} d ^{0.02})	۰/۶۴۷۷(sp ^{2.19} d ^{0.02})	۱/۹۴۹۳۷	۰/۷۴۳۸(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۴(sp ^{1.77} d ^{0.01})
Br	۱/۹۳۲۵۳	۰/۷۶۲۴(sp ^{2.7} d ^{0.02})	۰/۶۴۷۲(sp ^{2.2} d ^{0.02})	۱/۹۴۹۳۳	۰/۷۴۳۸(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۴(sp ^{1.77} d ^{0.01})
CHO	۱/۸۳۳۱۳	۰/۷۰۱۲(sp ^{2.93} d ^{0.01})	۰/۷۱۲۹(sp ^{1.61} d ^{0.01})	۱/۹۵۰۰۵	۰/۷۴۴۱(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۱(sp ^{1.78} d ^{0.01})
CN	۱/۹۲۴۲۴	۰/۷۲۱۸(sp ^{2.71} d ^{0.02})	۰/۶۹۲۱(sp ^{1.62} d ^{0.01})	۱/۹۴۹۴۴	۰/۷۴۳۷(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۵(sp ^{1.77} d ^{0.01})
NO ₂	۱/۹۳۳۵۶	۰/۷۶۱۵(sp ^{2.71} d ^{0.02})	۰/۶۴۸۲(sp ^{2.23} d ^{0.02})	۱/۹۴۹۲۹	۰/۷۴۳۶(sp ^{2.93} d ^{0.02})	۰/۶۶۸۶(sp ^{1.78} d ^{0.01})

۴- نتیجه‌گیری

اثر +I و مزدوج‌شدن موقت و مثبت، ترشیو-بوتیل دارای بالاترین میزان هسته‌دوستی است و گونه 11 بیشترین خصلت الکترون‌دوستی را در این کاربن‌ها دارد. در مورد کاربن ۲، گونه 2a (به خاطر اثر +R)، بیشترین خصلت هسته‌دوستی و 2i بیشترین خصلت الکترون‌دوستی را دارد. مقدارهای به دست آمده برای الکترون‌دوستی کل در هر دو فاز گاز و حلال استونیتریل برای همه گونه‌های کاربنی بررسی شده در این پژوهش، روند یکسانی را نشان می‌دهند. در خصوص پایداری، کاربن ۲ از ۱ پایدارتر است

سنجه‌های الکترون‌دوستی کل، هسته‌دوستی و پایداری برخی گونه‌های کاربن، در دو فاز گاز و حلال و در حالت‌های یکتایی و سه‌تایی با استفاده از روش B3LYP/6-311G++* بررسی شدند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که مقدار الکترون‌دوستی کاربن‌های ۱ محدودی بیشتر از کاربن‌های ۲ می‌باشد. در نتیجه، کاربن‌های ۲، هسته‌دوست‌تر هستند که می‌توان آن را به وجود قسمت فنیلی نسبت داد. اما در مورد کاربن‌های ۱، گونه 1e به دلیل

- [14] J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Asian J. Chem.* **2**, 178 (2007).
- [15] T. Cantat, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Ricard, P. L. Floch, *Chem. Commun.* 1274 (2004).
- [16] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, *J. Physic. Chem.* **95**, 4180 (1991).
- [17] C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 2039 (1996).
- [18] W. W. Schoeller, D. Eisner, *Inorg. Chem.* **43**, 2585 (2004).
- [19] J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. V. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **108**, 2373 (1996).
- [20] a) L. Nyulászi, *Tetrahedron*, **56**, 79 (2000). b) L. Nyulászi, *Chem. Rev.* **101**, 1229 (2001).
- [21] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **117**, 1728 (2005).
- [22] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7868 (1986).
- [23] M. Rullich, R. Tonner, G. Frenking, *New J. Chem.* **34**, 1760 (2010).
- [24] R. G. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922 (1922).
- [25] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **13**, 58 (1980).
- [26] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **22**, 15 (1989).
- [27] P. K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4973 (2003).
- [28] P. Pérez, *J. Physic. Chem. A* **107**, 522 (2003).
- [29] M. Nikpassand, L. Zare Fekri, T. Habibi, *Russ. J. Phys. Chem. B* **18**, 143 (2024).
- [30] S. Shakouri, B. Khalili, M. Nikpasand, H. Kefayati, *J. Mol. Graph. Model.* **125**, 108612 (2023).
- [31] M. Nikpassand, L. Zare Fekri, P. Nadda Rahro, *Polycycl. Aromat. Compd.* **42**, 3166 (2020).
- [32] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **98**, 5648 (1993).
- [33] R. H. W. J. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.* **54**, 724 (1971).
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Cioslowski, Wallingford CT, (2016).
- [35] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, et al., *Gaussian 09 Revision A. 1*, 2009, Vol. 66, Gaussian Inc, Wallingford CT, (2009).
- [36] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **94**, 2027 (1994).
- [37] E. D. Gladdening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [38] L. R. Domingo, E. Chamorro, P. Pérez, *J. Org. Chem.* **73**, 4615 (2008).

و پایداری گونه **1e** در حدود پایداری گونه **2** می‌باشد و این نشان می‌دهد که وجود حلقه آروماتیک صرف‌نظر از دارا بودن هر استخلاف، به‌دلیل اثر π -دهندگی موجب افزایش پایداری این گونه در برابر گونه **1** شده است. در مورد کاربن **1**، با توجه به موارد بالا و مقدارهای به‌دست آمده از همهٔ سنج‌های پایداری، کاربن‌های **1e** و **1l** به ترتیب پایدارترین و ناپایدارترین گونه‌ها می‌باشند، اما استخلاف‌های مختلف اثر چندانی در پایداری گونه **2** ندارند. مرتبه پیوند میان اتم کربن کاربنی و فسفرها، در کاربن‌های **1** و **2**، کوتاه‌تر از پیوند یگانه P-C است که نشان می‌دهد اتم‌های فسفر با استفاده از جفت الکترون‌ها، به مرکز کمبود الکترونی کاربن، الکترون می‌دهند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه ملایر صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایند.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، همدان، ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن: ۰۸۱۳۳۳۳۹۸۴۱ پیام نگار: amshiri@gmail.com

مراجع

- [1] X.-F. Chaopeng Hu, J. Wang, X.-Y. Li, L. L. Chang, Liu, *Science* **383**, 81 (2024).
- [2] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 361 (1991).
- [3] S. P. Nolan, Wiley-VCH Verlag GmbH Co, KGaA (2014).
- [4] P. P. Parusel, P. D. Dutschke, M. Hebenbrock, A. Hepp, R. H. Morris, F. E. Hahn, *Organometallics* **43**, 532 (2024).
- [5] S. Termühlen, P. D. Dutschke, A. Hepp, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* e202101065 (2022).
- [6] A. Shiri, A. Khorramabadi-zad, Z. Siahpur, *Monatsh Chem.* **149**, 1971 (2018).
- [7] M. Bayat, E. Soltani, *Appl. Chem.* **12**, 23 (2017). (in persion).
- [8] M. Noorbakhsh, M. Moghadam, *Chem. Res.* **5**, 1 (1401). (in persion)
- [9] E. Kleinpeter, A. Koch, *Tetrahedron*, **121**, 132923 (2022).
- [10] K. H. Al Furaiji, A. Molino, J. L. Dutton, D. J. Wilson, *Australian J. Chem.* **73**, 787 (2020).
- [11] A. Fekete, L. Nyulaszi, *J. Organo. Chem.* 278 (2002).
- [12] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **49**, 8810 (2010).
- [13] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **118**, 1374 (2006).