

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)

استفاده از اتم میونیوم برای بررسی پیوند کربن-کربن مرکزی معکوس شده در [۱،۱،۱] پروپلان

محمد گلی^۱، شانت شهبازیان^۲

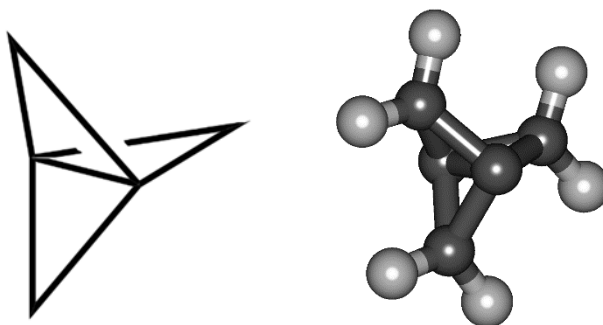
^۱گروه شیمی نانو، پژوهشکده علوم نانو، پژوهشگاه دانش‌های بنیادی، تهران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده

محاسبه آغازین کوانتومی نشان می‌دهد که مولکول [۱،۱،۱] پروپلان قادر به جذب اتم میونیوم بوده در نتیجه قابل بررسی با استفاده از طیف سنجی رزونانس اسپینی میونی است.

ایده اتم کربن چهار وجهی هسته اصلی نظریه ساختاری در شیمی آلی است. با این وجود، هیدروکربن‌هایی سنتز شده‌اند که این قاعده به ظاهر بنیادی را نقض کرده ولی هنوز پایدار هستند. خانواده پروپلان‌ها نمونه بسیار جالبی از این هیدروکربن‌ها هستند که به جای اتم کربن چهاروجهی دارای اتم‌های کربن با هندسه معکوس شده هستند.^۱ کوچکترین و در عین حال جالبترین عضو این خانواده [۱،۱،۱] پروپلان است که در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱- ساختار هندسی مولکول [۱،۱،۱] پروپلان (سمت راست) و نمایش شماتیک آن (سمت چپ). گوی‌های خاکستری پر رنگ اتم‌های کربن و گوی‌های خاکستری روشن اتم‌های هیدروژن هستند. پیوندهای بین اتم‌ها نیز به شکل میله نمایش داده شده‌اند. پیوند کربن-کربن مرکزی به وضوح متصل کننده دو چهاروجهی معکوس شده است.

ماهیت پیوند معکوس شده برای دهه‌ها محل بحث و مناظره شیمیدان‌های نظری بوده و مدل‌های گوناگونی برای توصیف آن ارائه شده‌اند.^{۲-۵} از سوی دیگر مطالعات تجربی تفرق اشعه ایکس از بلور این ماده نشان می‌دهد که با وجود آنکه چگالی الکترونی قابل توجهی بین دو اتم کربن پیوند معکوس شده مشاهده می‌شود، علامت لاپلاسی چگالی الکترونی مثبت بوده در نتیجه این پیوند مشابهت چندانی با یک پیوند معمولی کربن-کربن یگانه ندارد.^{۶،۷} مطالعه واکنش‌های شیمیایی این مولکول نشان می‌دهد رادیکال‌ها به کربن‌های معکوس شده حمله کرده و به آنها متصل شوند. از این نظر نیز پیوند معکوس شده شباهتی به یک پیوند کربن-کربن یگانه ندارد.^{۸-۱۱} در نتیجه به نظر می‌رسد ماهیت دقیق این پیوند هنوز نیاز به مطالعه بیشتری دارد. در چند دهه اخیر استفاده از میون‌های مثبت به عنوان "ایزوتوپ سبک" هیدروژن گسترش یافته و اطلاعات جالبی از ساختار الکترونی از طریق قرارگیری میون در مولکول‌ها بدست آمده است.^{۱۲} به طور مشخص انرژی جنبشی میون قطبیده تولید شده در شتابدهنده‌های ذره‌ای در طی چند مرحله

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)

ورود به محیط مادی به حد انرژی‌های گرمایی کاهش یافته و با جذب یک الکترون از محیط مادی پیرامون تبدیل به اتم میونیوم می‌شود و سپس مانند یک رادیکال آزاد با مولکول‌ها واکنش می‌دهد. میون‌ها با توجه به ناپایداری ذاتی به ذرات سبکتر از خود مانند پوزیترون واپاشیده می‌شوند که در بررسی با آشکارسازهای پوزیترونی اطلاعات دقیقی در مورد برهمکنش مغناطیسی میون با الکترون جفت نشده در مولکول در اختیار می‌گذارند. این روش به طیف سنجی رزونانس اسپینی میونی معروف است و در چند سال اخیر از این روش برای مطالعه پیوندهای اشباع نشده و مراکز اتمی دارای جفت الکترون آزاد (مانند کربن‌ها و سایلن‌ها) در شتابدهنده ذره‌ای و نکوور استفاده گسترده شده است. ۱۳-۱۹

در نگاه اول [۱،۱،۱] پروپلان فاقد مرکز یا پیوند اشباع نشده است ولی با توجه به آنکه مطالعات تجربی نشان دهنده تمایل اتم‌های کربن با پیوندهای معکوس شده برای واکنش‌های رادیکالی هستند، این احتمال منطقی به نظر می‌رسد که اتم میونیوم قادر به اتصال به این کربن‌ها باشد. برای بررسی این امکان از محاسبات کوانتومی آغازین NEO که پروتون‌های انتخاب شده در یک مولکول را نه به عنوان ذره لخت بلکه به صورت ذرات کوانتومی در نظر می‌گیرند، استفاده شد. ۲۰-۲۲ روش NEO به تازگی برای مولکول‌های حاوی میون‌های مثبت نیز گسترش یافته است و با توجه به جزئیات ارائه شده در مورد این روش در نوشتار قبلی از تکرار آن در اینجا صرف نظر می‌شود. ۲۳-۲۵

در مرحله اول هندسه مولکولی [۱،۱،۱] پروپلان با روش‌های آغازین مختلف با ذره لخت فرض کردن همه هسته‌ها بهینه شد. در بررسی هندسه مولکولی بهینه می‌توان دید که طول پیوند بدست آمده برای پیوند کربن-کربن معکوس شده در سطح روش اختلال مولر-پلست مرتبه دوم (1.61 \AA)، برخلاف روش هارتری-فوک (1.55 \AA)، با مقدار بدست آمده از مطالعات تجربی مختلف ($\sim 1.6 \text{ \AA}$) همخوانی دارد. ۲۶-۲۸ در نتیجه اثر همبستگی الکترونی در بررسی محاسباتی این مولکول قابل صرف نظر کردن نیست. در مرحله بعدی یک اتم هیدروژن به این مولکول در جهت‌های مختلف اضافه گردید و نشان داده شد که اتم هیدروژن تنها به اتم‌های کربن با پیوند معکوس شده متصل می‌شود. در این حالت طول پیوند معکوس شده افزایش یافت (1.81 \AA) و انرژی تفکیک محاسبه شده برای این پیوند کربن-هیدروژن (با طول حدود 1.10 \AA) در سطح روش اختلال مولر-پلست مرتبه دوم، با در نظر گرفتن انرژی نقطه صفر ارتعاشی، در حدود ۲۸ کیلوکالری برمول بدست آمد. در مرحله دوم یک اتم میونیم، با فرض آنکه میون یک موج کوانتومی باشد و نه یک ذره لخت، به مولکول [۱،۱،۱] پروپلان اضافه شده و با استفاده از روش مولر-پلست مرتبه دوم توسعه یافته در چاقوب NEO هندسه مولکول بهینه گشت. در نتیجه اتم میونیوم به مولکول متصل شد و فاصله متوسط موج کوانتومی وابسته به میون تا هسته اتم کربن متصل به آن حدود (1.17 \AA) بدست آمد، در حالیکه فاصله دو اتم کربن با پیوند معکوس شده تقریباً تغییر نیافت (1.80 \AA). نتیجه این محاسبه به روشی نشان می‌دهد که اتم میونیوم مایل به اتصال به اتم‌های کربن درگیر در پیوند معکوس شده است و در نتیجه طیف سنجی رزونانس اسپینی میونی این مولکول باید اطلاعات دقیقی در مورد پیوند معکوس شده که در همسایگی میون قرار دارد در اختیار قرار دهد.

نتیجه گیری

محاسبه آغازین توصیف شده نشان می‌دهد مولکول [۱،۱،۱] پروپلان تمایل به جذب اتم میونیوم دارد و در نتیجه ساختار الکترونی پیوند نامتعارف آن قابل بررسی بر اساس طیف سنجی رزونانس اسپینی میونی است.

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)

مرجع‌ها

1. K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* **17**, 379-386 (1984)
2. D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4133-4139 (1987)
3. V. Polo, J. Andres, B. Silvi, *J. Comput. Chem.* **28**, 857-864 (2007)
4. W. Wu, J. Gu, J. Song, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1407-1410 (2009)
5. S. Shaik, Z. Chen, W. Wu, A. Stanger, D. Danovich, P. C. Hiberty, *ChemPhysChem* **10**, 2658-2669 (2009)
6. P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* **73**, 1574-1585 (1990)
7. M. Messerschmidt, S. Scheins, L. Grubert, M. Pätzelt, G. Szeimies, C. Paulmann, P. Luger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3925-3928 (2005)
8. K. Wiberg, *Chem. Rev.* **89**, 975-983 (1989)
9. P. F. McGarry, L. J. Johnston, J. C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **54**, 6133-6135 (1989)
10. W. Adcock, G. T. Binmore, A. R. Krstic, J. C. Walton, J. Wilkie, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2758-2766 (1995)
11. M. D. Levin, P. Kaszynski, J. Michl, *Chem. Rev.* **100**, 169-234 (2000)
12. K. Nagamine, *Introductory Muon Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
13. I. McKenzie, J.-C. Brodovitch, P. W. Percival, T. Ramnial, J. A. C. Clyburne, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11565-11570 (2003)
14. B. M. McCollum, T. Abe, J.-C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, T. Iwamoto, M. Kita, P. W. Percival, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 9772-9774 (2008)
15. B. M. McCollum, J.-C. Brodovitch, J. A. C. Clyburne, A. Mitra, P. W. Percival, A. Tomasik, R. West, *Chem. Eur. J.* **15**, 8409-8412 (2009)
16. A. Mitra, J.-C. Brodovitch, C. Krempner, P. W. Percival, P. Vyas, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2891-2895 (2010).
17. P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, M. Mozafari, A. Mitra, R. West, R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **17**, 11970-11973 (2011)
18. R. West, K. Samedov, A. Mitra, P. W. Percival, J.-C. Brodovitch, G. Langille, B. M. McCollum, T. Iwamoto, S. Ishida, C. Jones, J. Li, *Can. J. Chem.* **92**, 508-513 (2014)
19. R. West, K. Samedov, P. W. Percival, *Chem. Eur. J.* **20**, 9184-9190 (2014)
20. S. P. Webb, V. Pak, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117**, 4106-4118 (2002)
21. T. Iordanov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **118**, 9489-9496 (2003)
22. C. Swalina, M. V. Pak, S. Hammes-Schiffer, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 394-399 (2005)
23. M. Goli, Sh. Shahbazian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6602-6613 (2014)
24. M. Goli, Sh. Shahbazian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 7023-7037 (2015)
25. M. Goli, Sh. Shahbazian, *Chem. Eur. J.* **22**, 2525-2531 (2016)
26. K. B. Wiberg, W. P. Dalley, F. H. Walker, S. T. Waddell, L. S. Crocker, M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7247-7257 (1985)
27. L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7257-7260 (1985)
28. P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* **73**, 1574-1585 (1990)