

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



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

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc"
گرایش: شیمی معدنی

عنوان:

فعالسازی NO_2 با استفاده از کمپلکس های فلزات واسطه از نظر تئوری

استاد راهنما:

دکتر علیرضا آریافرد

استاد مشاور:

دکتر مریم دقیقی اصلی

پژوهشگر:

نرگس مهدی زاده قوهه

تابستان ۱۳۹۱

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین

روزگاران بهترین پشتیبان است

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

تشکر و قدردانی.....

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد.

استاد عزیز و گرانقدر جناب آقای دکتر آریافرد

استاد عزیزی که نه تنها با آموختن علم، بلکه با آموزش روش درست آزاد اندیشیدن و پای بندی به اصول اخلاق حرفه ای، همواره من را از آسیب کج فهمی، تعصب و گمراهی دور نگه داشت و راه زندگی درست را به من آموخت. من همواره خود را به چنین استاد ارزشمندی مدیون دانسته و از راهنمایی ها و حمایت های عالمانه و دلسوزانه شما استاد بزرگوار تشکر و قدردانی می نمایم.

استاد گرانقدر سرکار خانم دکتر دقیقی اصلی

از شما که در تهیه این پایان نامه مشاورم بودید، تشکر و قدردانی می نمایم.

استاد گرانقدر سرکار خانم دکتر منوچهری

از شما به خاطر مطالعه و داوری این پایان نامه، تشکر و قدردانی می نمایم.

بسمه تعالی

تعهدنامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب نرگس مهدی زاده قوهه دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی با شماره دانشجویی ۸۸۱۰۶۸۹۴۴۰۰ اعلام می نمایم که کلیه مطالب مندرج در این پایان نامه با عنوان: (فعالسازی NO_2 با استفاده از کمپلکس های فلزات واسطه از نظر تئوری) حاصل کار پژوهشی خود بوده و چنانچه دستاوردهای پژوهشی دیگران را مورد استفاده قرار داده باشم، طبق ضوابط و رویه های جاری، آن را ارجاع داده و در فهرست منابع و مآخذ ذکر نموده ام. علاوه بر آن تاکید می نماید که این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح، پایین تر یا بالاتر ارائه نشده و چنانچه در هر زمان خلاف آن ثابت شود، بدینوسیله متعهد میشوم، در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام توسط دانشگاه، بدون کوچکترین اعتراض آن را بپذیرم.

تاریخ و امضاء

بسمه تعالی

در تاریخ: ۹۱/۴/۲۶

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم نرگس مهدی زاده قوهه از پایان نامه خود دفاع نموده و با
نمره ۲۰
به حروف بیست و با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء استاد راهنما

بسمه تعالی

دانشکده علوم پایه، رشته شیمی

(این چکیده به منظور چاپ در پژوهش نامه دانشگاه تهیه شده است)

کد شناسایی پایان نامه : ۱۰۱۳۰۳۰۶۹۰۲۰۰۳

کد واحد : ۱۰۱

نام واحد دانشگاهی: تهران مرکزی

عنوان پایان نامه: فعالسازی NO₂ با استفاده از کمپلکس های فلزات واسطه از نظر تئوری

تاریخ شروع پایان نامه: نیمسال اول ۹۰-۹۱

نام و نام خانوادگی دانشجو: نرگس مهدی زاده قوهه

شماره دانشجویی: ۸۸۱۰۶۸۹۴۴۰۰

تاریخ اتمام پایان نامه: نیمسال دوم ۹۰-۹۱

رشته تحصیلی: شیمی معدنی

استاد مشاور: خانم دکتر مریم دقیقی اصلی

ما: آقای دکتر علیرضا آریافرد

آدرس: تهران- خیابان ولیعصر- خیابان مختاری- خیابان محلوجی شمالی- کوچه شهید ضرابی- پلاک ۳۹

تلفن: ۵۵۳۸۹۱۲۷

چکیده پایان نامه (شامل خلاصه، اهداف، روش های اجرا و نتایج به دست آمده):

ما در این پژوهش از نظریه توابع چگالی به منظور بررسی واکنش فعالسازی NO₂ به وسیله کمپلکس مولیبدن استفاده کردیم. پنج ساختار پیشنهادی NO₂-N, O, η²-O, η¹-O, η¹-N, O, O, η³-N, O, O و η¹-N را بر روی سطح پتانسیل سه تایی و یکتایی بهینه کردیم. از بین این پنج ساختار تنها سه ساختار η²-N, O, O, η¹-O, η¹-O و η²-O, O بر روی سطح پتانسیل سه تایی و چهارساختار η²-N, O, O, η¹-O, η¹-O, η²-O, O و η³-N, O, O بر روی سطح پتانسیل یکتایی می نیمم هستند. سه ساختار ذکر شده بر روی سطح پتانسیل سه تایی می توانند توسط مکانیسم عبور بین سیستمی (MECP) به سه ساختار مشابه یکتایی تبدیل شوند. قابل ذکر است هر یک از این ساختارها می توانند به دیگر ساختارها ایزومر شده یا در واکنش فعالسازی NO₂ شرکت کنند. هم چنین فعالسازی NO₂ می تواند بر روی یک فلز (مکانیسم تک هسته ای) یا از طریق کئوردینه شدن همزمان دو فلز به NO₂ (مکانیسم دو هسته ای) صورت گیرد. ما در این پژوهش نشان خواهیم داد، که فعالسازی NO₂ از چه مکانیسمی (تک هسته ای یا دو هسته ای) صورت می گیرد. مطالعات ما نشان دادند که ساختار η²-N, O بر روی هر دو سطح پتانسیل (سه تایی یا یکتایی) در مقایسه با دیگر ساختارها در فعالسازی NO₂ فعال تر است. برخلاف آن ساختار η²-O, O در مقایسه با دیگر ساختارها فعالیت کمتری نشان می دهد. بنابراین می توان پیش بینی کرد که احتمال دو هسته ای شدن ساختار η²-O, O از دیگر ساختارها بیشتر است. محاسبات نشان دادند که فعالسازی NO₂ در مکانیسم دو هسته ای به سرعت اتفاق می افتد.

تاریخ و امضاء

مناسب است

نظر استاد راهنما برای چاپ در پژوهش نامه دانشگاه

مناسب نیست

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

پیشگفتار..... ۱

فصل اول: آشنایی با مکانیسم فعالسازی مولکول های کوچک

- ۱-۱ فعالسازی مولکول N_2 از دیدگاه آزمایشگاهی و تئوری..... ۳
- ۲-۱ فعالسازی مولکول N_2O از دیدگاه آزمایشگاهی و تئوری..... ۸
- ۳-۱ فعالسازی مولکول CO_2 از دیدگاه آزمایشگاهی و تئوری..... ۱۶

فصل دوم : مروری بر شیمی محاسباتی

- ۱-۲ کلیات ۲۴
- ۱-۱-۲ روش های نیمه تجربی ۲۵
- ۲-۱-۲ روش های آغازین..... ۲۵
- ۳-۱-۲ نظریه ی تابع های چگالی (DFT) ۲۵
- ۲-۲ سری های پایه..... ۲۶
- ۱-۲-۲ سری های پایه حداقل..... ۲۶
- ۲-۲-۲ سری های پایه با شکافتگی ظرفیت..... ۲۷
- ۳-۲-۲ تابع های پایه قطبیده شده..... ۲۷
- ۴-۲-۲ سری های پایه برای اتم های دوره سوم به بعد..... ۲۸
- ۳-۲ چند روش محاسبه..... ۲۸
- ۱-۳-۲ محاسبه های بهینه سازی ساختار..... ۲۸
- ۲-۳-۲ محاسبه های فرکانس..... ۲۸
- ۳-۳-۲ محاسبه های تک نقطه ای..... ۲۹

فصل سوم : بخش تجربی

مطالعات DFT بر روی فعالسازی مولکول NO_2 به وسیله کمپلکس $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$

۳۰	۱-۳ مقدمه.....
۳۳	۲-۳ شرح محاسباتی.....
۳۴	۳-۳ بحث و تشریح.....
۳۴	۱-۳-۳ بررسی چندگانگی مولکول NO_2 و کمپلکس $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$
۳۶	۲-۳-۳ ساختارهای متفاوت حاصل از برهم کنش NO_2 با $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ و بررسی میزان پایداری آن ها.....
۳۹	۳-۳-۳ بررسی مکانیسم فعالسازی NO_2 از ساختار 2_T.....
۴۱	۴-۳-۳ بررسی مکانیسم فعالسازی NO_2 از ساختار 3_T.....
۴۳	۵-۳-۳ بررسی مکانیسم فعالسازی NO_2 از ساختار 4_T.....
۴۶	۶-۳-۳ بررسی مکانیسم دوهسته ای فعالسازی NO_2 از ساختار 4_S.....
۴۸	۴-۳ نتیجه گیری.....
۴۹	۵-۳ پیشنهادات.....
۵۰	بخش ضمیمه.....
۷۵	منابع.....
۷۷	چکیده انگلیسی.....

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۱.....	شکل ۱: تولید اوزون تریوسفری از آلاینده های NO_x
۲.....	شکل ۲: ساختار مولکولی $\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$
۵.....	شکل ۱-۱: مراحل فعالسازی N_2
۶.....	شکل ۲-۱: کمپلکس $(\text{N}_2)\text{ML}_3$
۸.....	شکل ۳-۱: ساختار $(\mu\text{-N}_2)\{\text{Mo}[\text{N}(\text{t-BuMe}_2\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3]_2$
۱۰.....	شکل ۴-۱: $\text{L}_3\text{Mo}(\text{N}_2\text{O})$ حاصل از واکنش $\text{MoL}_3 + \text{N}_2\text{O}$
۱۰.....	شکل ۵-۱: کمپلکس NMoL_3
۱۱.....	شکل ۶-۱: حالت گذار دوتایی و محصول $(\text{NO})\text{MoL}_3$ یکتایی.....
۱۲.....	شکل ۷-۱: حدواسط دو هسته ای $(\text{NH}_2)_3\text{Mo}(\text{N}_2\text{O})\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$
۱۲.....	شکل ۸-۱: حالت گذار یکتایی مسیر اول.....
۱۳.....	شکل ۹-۱: محصولات $\text{OMo}(\text{NH}_2)_3$ و $(\text{N}_2)\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ حاصل از شکسته شدن پیوند N-O.....
۱۳.....	شکل ۱۰-۱: حالت گذار یکتایی مسیر دوم.....
۱۴.....	شکل ۱۱-۱: $(\text{NO})\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ حاصل از شکسته شدن پیوند N-N.....
۱۵.....	شکل ۱۲-۱: حالت گذار دوتایی حاصل از شکست پیوند N-N مکانیسم تک هسته ای.....
۱۷.....	شکل ۱۳-۱: پروفایل واکنش $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3 + \text{CO}_2$
۱۸.....	شکل ۱۴-۱: ساختار واکنش دهنده $(1_Q)\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ ، 2_Q چهارتایی و 2_D دوتایی.....
۱۸.....	شکل ۱۵-۱: نمودار انتقال خطی: طول پیوند Mo-C در کمپلکس Mo-CO_2 برای گونه های چهارتایی و دوتایی.....
۱۹.....	شکل ۱۶-۱: ساختار MECP بین $1_Q + \text{CO}_2$ و $1_D + \text{CO}_2$
۲۰.....	شکل ۱۷-۱: پروفایل انرژی $[\text{CX}_2 \text{ bending energy}] - [\text{CX}_2 + \text{Mo}(\text{NH}_2)_3]$
۲۱.....	شکل a ۱۸-۱: اوربیتال مولکولی برهم کش $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ با CS_2
۲۲.....	شکل b ۱۸-۱: انرژی های اوربیتال های CO_2 و CS_2

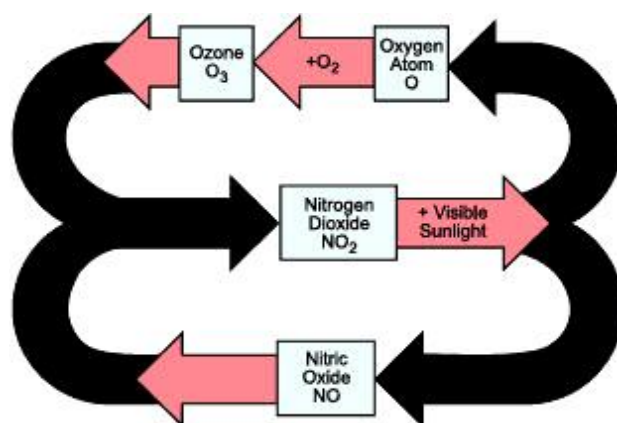
- شکل ۳-۱: اوربیتال مولکولی مولکول NO_2 ۳۵
- شکل ۳-۲: پنج ساختار حاصل از برهم کنش NO_2 با کمپلکس $\text{Mo}(\text{NH}_2)_3$ ۳۶
- شکل ۳-۳: سه ساختار در سطح انرژی پتانسیل سه تایی ۳۷
- شکل ۳-۴: سه ساختار یکتایی ۳۷
- شکل ۳-۵: مکانیسم فعالسازی NO_2 از ساختار 2_T ۳۹
- شکل ۳-۶: مکانیسم فعالسازی NO_2 ساختار 3_T ۴۱
- شکل ۳-۷: مکانیسم فعالسازی 4_T ۴۴
- شکل ۳-۸: مکانیسم دو هسته ای فعالسازی NO_2 از ساختار 4_S ۴۶

فهرست شمای ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳	شمای ۱-۱: واکنش تبدیل $\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$ (۱) به $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$ (۵) در حضور N_2
۴	شمای ۲-۱: واکنش تبدیل MoL_3 به NMol_3 در حضور N_2
۹	شمای ۳-۱: فعالسازی N_2O به وسیله کمپلکس $\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$ در حضور Et_2O و در دمای 25°C
۱۱	شمای ۴-۱: مکانیسم تک هسته ای و دو هسته ای واکنش MoL_3 با N_2O
۳۲	شمای ۱-۳: واکنش $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$ با NO_2

پیشگفتار:

امروزه آلودگی هوا توسط دی اکسید نیتروژن و ذرات غیر قابل تجزیه در اثر دود خودروها، نیروگاههای برق و کارخانجات مختلف مشکل اساسی شهرهای بزرگ محسوب می شود. یکی از مشخص ترین آلودگی ها اوزون تروپوسفری است که بر اثر تابش پرتوهای خورشیدی بر مولکول های NO_2 ایجاد می شود. گاز اوزون می تواند در پایین ترین بخش از هواکره که به آن تروپوسفر می گویند در اثر آلاینده های انسانی تولید شود. اوزون تروپوسفری که گاهی آن را (اوزون بد) هم می نامند در نتیجه عملکرد موتورهای درون سوز با سوختن بنزین و نیروگاه ها با سوختن ذغال سنگ تشکیل می شود. آگروز خودروها و آلاینده های صنعتی موجب گسترش گازهای NO_x (نیتروژن مونوکسید و نیتروژن دی اکسید) می شوند. NO_x با انجام واکنش های شیمیایی با اکسیژن موجب تشکیل اوزون تروپوسفری می شود. بنابراین با وجود NO_2 در جو اتمسفر مقادیر قابل ملاحظه ای اوزون تروپوسفری می تواند تولید شود. (شکل ۱)



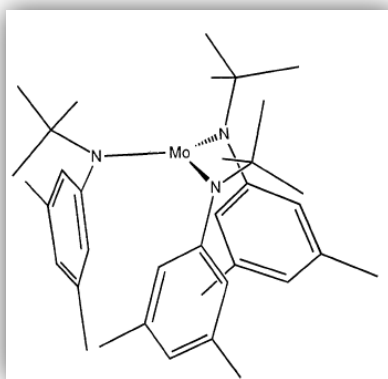
شکل ۱: تولید اوزون تروپوسفری از آلاینده های NO_x : نور خورشید با شکستن مولکول های نیتروژن دی اکسید، اتم های O را پدید می آورد که آن ها نیز به نوبه خود با حمله به مولکول های O_2 موجود در محیط تروپوسفر مولکول های O_3 را ایجاد می کنند. از طرفی مولکول نیتروژن مونواکسید می تواند با اوزون واکنش دهد تا دوباره NO_2 تشکیل شده و این چرخه ادامه یابد.

آلودگی دیگر باران های اسیدی است که از پراکندگی گازهای NO_2 در هوا حاصل می شود. NO_2 یک گاز سمی است که اگر زمان انتشار آن طولانی باشد، بر دستگاه تنفسی تاثیر می گذارد. بنابراین

یکی از آلوده کننده های اولیه تهدید کننده سلامتی محسوب می شود و کوشش های فراوانی برای کاهش غلظت آن انجام گرفته است.

پیرو مطالب فوق الذکر واکنش فعالسازی مولکول های کوچک بی اثر مانند دی اکسید کربن، دی نیتروژن، NO_2 ، N_2O توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. برای پایین آوردن درجه حرارت اتمسفر پیشرفت های زیادی در فعالسازی مولکول های کوچک صورت گرفته است. وقتی ما به فعالسازی مولکولی اشاره می کنیم، منظور این است که واکنش پذیری مولکول موردنظر در اثر برخی از واکنش ها افزایش یافته است. بر اثر فعال شدن، پیوند توانایی شکافتگی برای تولید دو گونه مجزا از یک گونه ابتدایی را می یابد، و به این شکافتگی به اصطلاح فعالسازی گفته می شود. هدف اصلی در این تحقیق شناسایی مکانیسم های فعالسازی NO_2 است. قابل توجه ترین مراحل این مکانیسم، مرحله فعالسازی N-O و سپس شکست آن و یا تبدیل به ایزومرهای دیگر است. بنابراین سوالات مطرح شده در ارتباط با ساختار پایدارتر و مسیر مطلوب تر در جهت فعالسازی NO_2 خواهد بود.

در سال های اخیر مطالعات وسیعی در زمینه فعالسازی مولکول های کوچک به وسیله کمپلکس $\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$ صورت گرفته است و این کمپلکس در شکل ۲ نشان داده شده است [8].



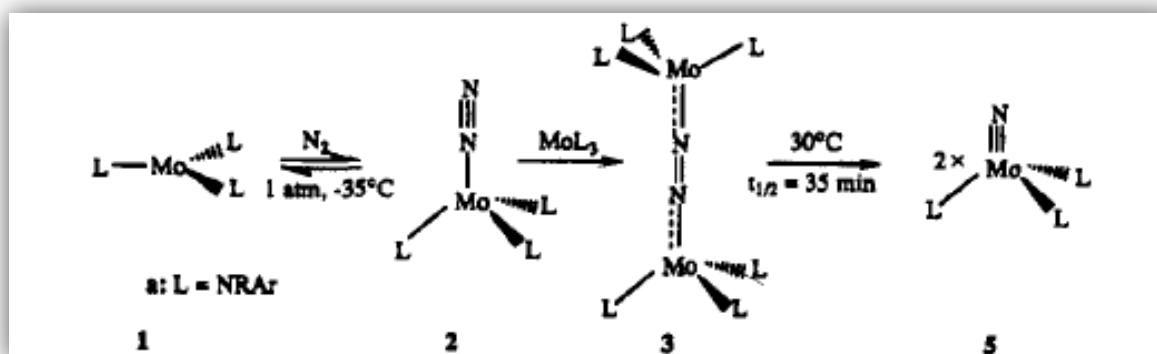
شکل ۲: ساختار مولکولی $\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3$ که توسط کریستالوگرافی اشعه ایکس تعیین شده است.

در فصل آینده به بررسی مکانیسم فعالسازی چندین مولکول کوچک توسط این کمپلکس از دیدگاه تئوری خواهیم پرداخت. داده های تئوری بهترین وسیله برای فهم مکانیسم واکنش ها است.

فصل اول: آشنایی با مکانیسم فعالسازی مولکول های کوچک

۱-۱ فعالسازی مولکول N_2 از دیدگاه آزمایشگاهی و تئوری

در سال ۱۹۹۵، لاپلازا^۱ و کومینس^۲ مکانیسم فعالسازی N_2 به وسیله کمپلکس سه کئوردینه $Mo(N[R]Ar)_3$ را مطرح کردند (شمای ۱-۱).



شمای ۱-۱: واکنش تبدیل $Mo(N[R]Ar)_3$ (۱) به $N \equiv Mo(N[R]Ar)_3$ (۵) در حضور N_2 توسط عبور از

حدواسط ۳

واکنش در محلول هیدروکربن در دمای پایین (-35°C تا 30°C) و فشار 1 atm انجام شده است. خالص سازی کمپلکس (۱) تحت اتمسفر N_2 ، محلول اتیل اتر 0.1M و دمای -35°C ، کمپلکس (۳) با رنگ ارغوانی را ایجاد می کند. رزونانس مغناطیس هسته ای (1H NMR) حضور کمپلکس دو هسته ای ارغوانی رنگ 3 را نشان می دهد. حدواسط ارغوانی یک کمپلکس دی مولیبدیم با لیگاند دی نیتروژن به صورت پل شده است.

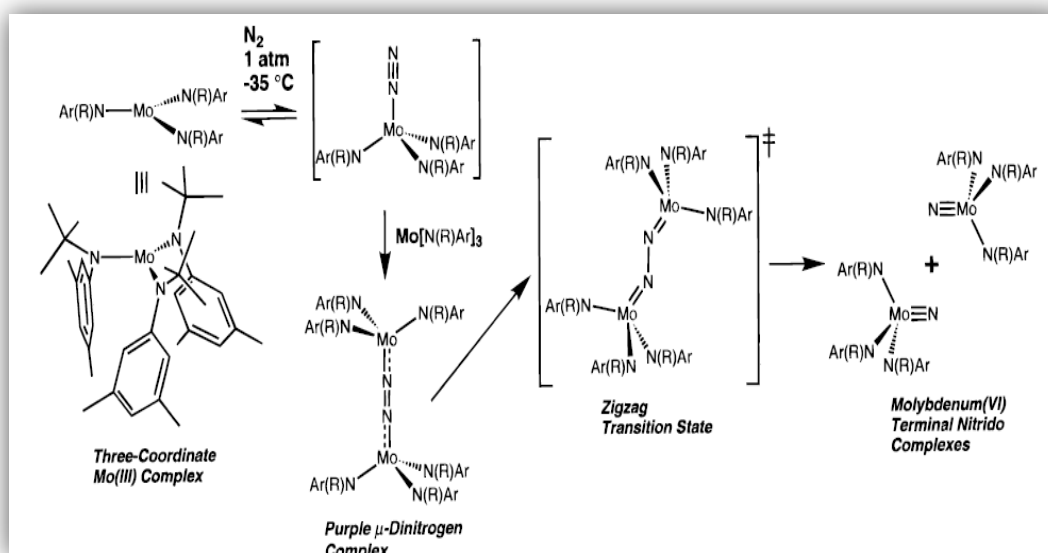
¹ -Laplaza

² -Cummins

در شرایط دمایی 30°C محلول ارغوانی (۳) به تدریج طلایی رنگ شده و ویژگی پارامغناطیسی خود را از دست می دهد. با خروج تمام مواد فرار، کمپلکس نیتريدو تک هسته ای (۵) به رنگ کهربایی باقی می ماند. به دلیل بی ثباتی گرمایی حدواسط (۳) نسبت به کمپلکس (۵)، جداسازی حدواسط و بررسی آن توسط کریستالوگرافی اشعه ایکس تاکنون امکان پذیر نشده است. مکانیسم تبدیل حدواسط دو هسته ای به نیتريدو تک هسته ای توسط $^1\text{H NMR}$ بررسی شده است و یک واکنش مرتبه اول است [8].

اولین مطالعات محاسباتی صورت گرفته در زمینه فعالسازی مولکول N_2 توسط موروکما^۱ و همکارانش روی واکنش مدل $2\text{ML}_3 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NML}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ و $\text{L}=\text{H}, \text{Cl}, \text{NH}_2$) انجام شد [1].

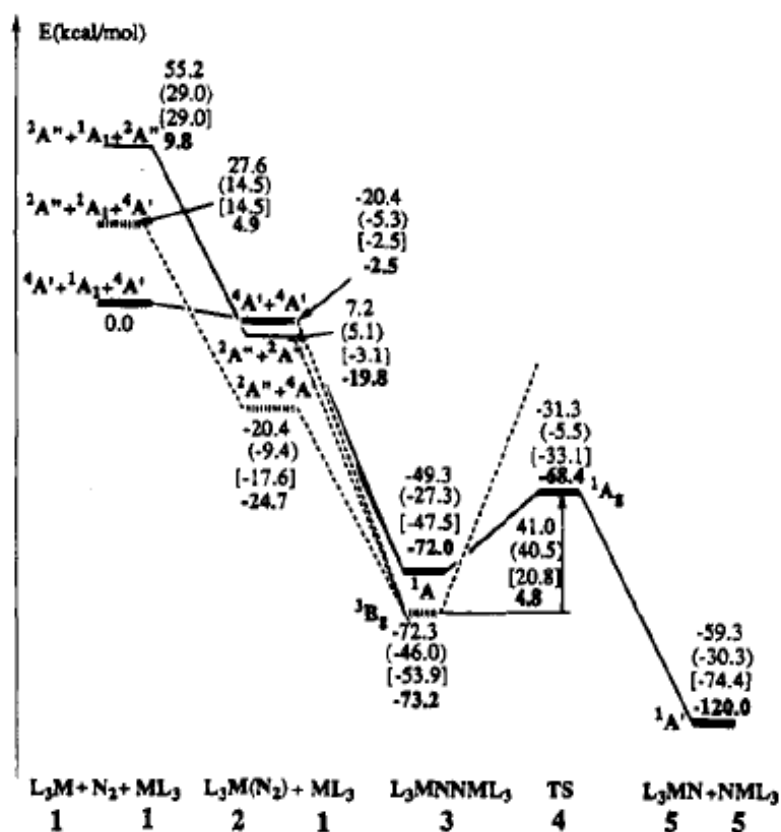
این کمپلکس در دماهای معمولی قادر به فعالسازی و شکستن دی نیتروژن است. از آن جایی که این کمپلکس پارامغناطیس، یک مرکز فلزی غنی از الکترون دارد، امکان کئوردینه شدن دی نیتروژن در یک ساختار دوهسته ای وجود دارد. شمای ۱-۲ فعالسازی N_2 به وسیله کمپلکس مولیبدم سه کئوردینه با تشکیل حدواسط $(\mu\text{-N}_2)\{\text{Mo}(\text{N}[\text{R}]\text{Ar})_3\}_2$ را نشان می دهد.



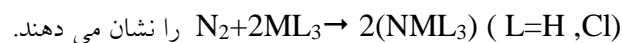
شمای ۱-۲: واکنش تبدیل MoL_3 به NMol_3 در حضور N_2

¹ - Morokuma

مطالعه تئوری روی دو فلز $M = Mo, W$ صورت گرفته و برهم کنش بین فلز و لیگاند به نوع لیگاند L و فلز M وابسته است. حالت پایه این کمپلکس یک حالت چهارتایی^۱ با سه الکترون تک در اوربیتال های d_{xz} و d_{yz} ، d_z^2 است. حالت برانگیخته دوتایی^۲ شامل یک تک الکترون است. با توجه به شکل ۱-۱ فعالسازی N_2 در چند مرحله صورت می گیرد [1].



شکل ۱-۱: مراحل فعالسازی N_2 : اعداد داخل پرانتز انرژی محاسبه شده بر حسب kcal/mol برای واکنش

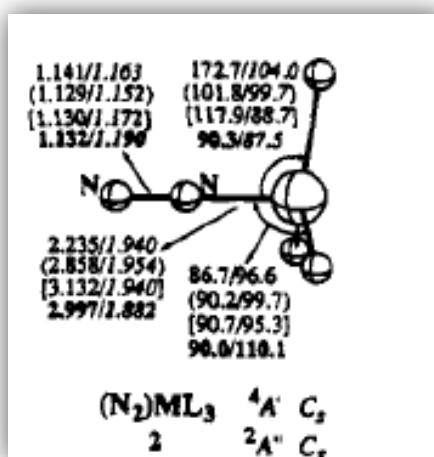


¹ -Quartet

² -Doublet

در حالت پایه ۱، به عنوان مثال 29.0 kcal/mol نشان دهنده $M=Mo$, $L=NH_2$ است و 9.8 kcal/mol نشان دهنده $M=W$, $L=NH_2$ است.

مرحله اول شامل کئوردیناسیون N_2 به مرکز ML_3 چهارتایی و تشکیل حدواسط دوتایی (۲) $(N_2)ML_3$ است. کمپلکس $(N_2)ML_3$ دارای پیوند سه گانه است (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: کمپلکس $(N_2)ML_3$

در مرحله بعدی حدواسط L_3MNNML_3 (۳) از کئوردیناسیون $(N_2)ML_3$ به ML_3 اضافی حاصل می شود. همان گونه که از شکل ۱-۱ مشخص است کمپلکس ۳ به دو حالت پایه سه تایی^۱ و یکتایی^۲ تبدیل می شود. البته حالت پایه سه تایی آن (در حدود ۲۳-۶ kcal/mol) پایدارتر است. باید اظهار داشت که فعالسازی N_2 از مسیر یکتایی به حالت گذار ۴ می رسد ولی سه تایی به حالت برانگیخته ای تبدیل می شود که از لحاظ انرژی نامطلوب است. البته بهتر است این گونه بیان کرد که چون محصولات شکستن N_2 یکتایی هستند مسیر یکتایی از نظر انرژی مطلوب ترین است. برای فعالسازی از طریق مسیر یکتایی، حدواسط سه تایی N_2 به یک عبور بین سیستمی^۳ از حالت سه تایی به یکتایی نیاز دارد.

1 -Triplet

2 -Singlet

3 -Flip Spin

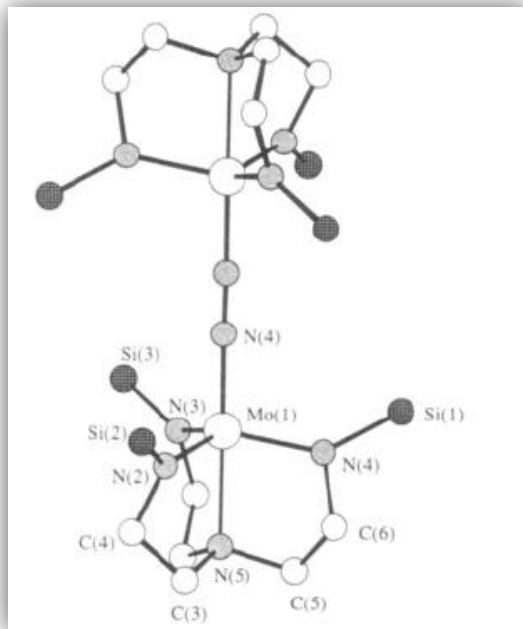
مقایسه بین ساختارهای کمپلکس های Mo و W در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. برای فلز Mo شکاف انرژی بین حالت های سه تایی و یکتایی برای حدواسط L_3MNNML_3 زیاد است (6.4 Kcal/mol) در نتیجه جهت فعالسازی N_2 به سد قابل ملاحظه ای برای عبور بین سیستمی از سه تایی به یکتایی نیاز است، در حالی که برای فلز W اختلاف انرژی بین سه تایی و یکتایی کمتر بوده و به همین سبب سد انرژی برای عبور بین سیستمی ناچیز است.

براین اساس مسیر تشکیل حدواسط یکتایی ۳ برای کمپلکس W مطلوب تر است. از طرف دیگر سد انرژی شکستن پیوند N-N در کمپلکس یکتایی ۳ برای $M = W$ کوچک است (5 kcal/mol). شکست پیوند N-N و تشکیل محصول NML_3 مرحله نهایی فعالسازی N_2 در این مکانیسم دوهسته ای است. شایان ذکر است فعالسازی N_2 افزون بر نوع فلز M به نوع لیگاند L نیز وابسته است. افزایش π -دهندگی لیگاند L شکاف انرژی بین حالت های سه تایی و یکتایی در کمپلکس $L_3M(N_2)ML_3$ را کاهش داده و در نتیجه سد انرژی مرحله تعیین کننده سرعت نیز پایین می آید. با توجه به نتیجه های به دست آمده برای کمپلکس W، شکاف انرژی کوچکتر بین حالت های سه تایی و یکتایی کمپلکس $L_3M(N_2)ML_3$ و همچنین دارا بودن سد انرژی مرحله تعیین کننده سرعت کوچکتر از طریق حالت گذار ۴، دلیلی خواهد بود برای اینکه کمپلکس WL_3 با لیگاند π دهنده قوی (مانند NH_3) در فعالسازی N_2 موثرتر از MoL_3 است.

هر دو برهمکنش σ و π در مکانیسم فعالسازی N_2 وجود دارد، σ دهنده ای از اوربیتال مولکولی لیگاند N_2 اوربیتال خالی فلز و به طور همزمان π برگشتی از اوربیتال مولکولی d_{π} اشغال شده در کمپلکس فلزی به π^* خالی N_2 در اوربیتال مولکولی لیگاند دیده می شود. افزایش π دهنده ای لیگاند NH_2 سبب افزایش چگالی الکترون در اوربیتال های d_{π} فلز شده و این عامل پیوند Mo-N را قوی تر کرده، پیوند N-N را ضعیف تر کرده و در نتیجه واکنش فعالسازی N_2 را از طریق π برگشتی بیشتر از فلز به N_2 سهل می کند.

N_2 در کمپلکس دو هسته ای $(\mu-N_2)\{Mo[N(t-BuMe_2SiNCH_2CH_2)_3]\}_2$ (شکل ۱-۳) نیز فعال می شود، البته شکستن N_2 به وسیله این کمپلکس که حاوی یک لیگاند آمین در حال ترانس با لیگاند N_2 است رخ نمی دهد. در واقع لیگاند ترانس آمین با دادن الکترون به مرکز فلز، σ دهنده ای N_2 را خنثی می کند. این عامل که سبب برهم کنش ضعیف تر $Mo-N_2$ و $Mo-L_{trans}$ می شود اثر

ترانس^۱ نامیده می شود. اثر ترانس واکنش فعالسازی N_2 را از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی نامطلوب می کند [33].



شکل ۱-۳: ساختار $(\mu-N_2)\{Mo[N(t-BuMe_2SiNCH_2CH_2)_3]\}_2$. گروه های Me و $t-Bu$ روی Si برای وضوح بیشتر حذف شده اند.

۲-۱ فعالسازی مولکول N_2O از دیدگاه آزمایشگاهی و تئوری

در سال ۱۹۹۵، لاپلازا و ادم^۲ مکانیسم فعالسازی N_2O به وسیله کمپلکس $Mo(N[R]Ar)_3$ را بررسی کردند. واکنش در محلول $Mo(N[R]Ar)_3$ (0.157 mmol) ، Et_2O (20 ml) و در دمای $25^\circ C$ انجام شد. تغییر رنگ از قرمز-نارنجی کمپلکس سه کوئوردینه به کهربایی با گذشت ۵-۱۰ دقیقه مشاهده شد. با خروج تمام مواد فرار، بلور کریستالی شامل کمپلکس نیتريدو $Mo(N)(N[R]Ar)_3$ و نیتروزیل $Mo(NO)(N[R]Ar)_3$ به دست آمد. شمای ۱-۳ این واکنش فعالسازی را نشان می دهد [7].

¹ -Trans Effect

² -Odom