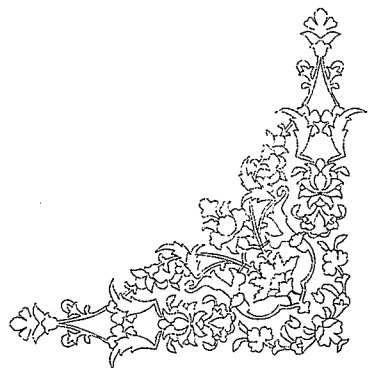
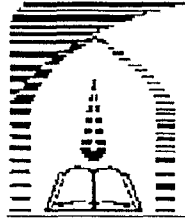


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



١٩٨٩

۸۷/۱/۱۰۸۹۸۹
۸۸-۱۲



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی (آلی)

عنوان:

مطالعه‌ی محاسباتی نوآرایی سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن‌ها به سیلابنزن و توتومری
پیریدین-کاربن

نگارش:

فرناز علیپور شکیب

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر محمد زمان کسائی

شهریور ۱۳۸۷

۱۰۹۸۹۸

۳۸۲۵

بسمه تعالی



دانشگاه گیلان
دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیات داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم فرناز علیپورشکیب رشته شیمی (آلی) تحت عنوان «مطالعه محاسباتی نوآرایی سیلا سیکلو - کاربن»

گزادی انیلیدن ها به سیلابزن و توتومری پیریدین از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید

قرار دادند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر محمدزمان کسایی	دانشیار	
۲- استاد ناظر داخلی	دکتر عیسی یآوری	استاد	
۳- استاد ناظر خارجی	دکتر سیدمجید موسوی	استادیار	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر شانت شهبازیان	استادیار	
۵- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر عبدالعلی علیزاده	دانشیار	

به پدر و مادرم که که آفتاب مهرشان روشنی بخش لحظه‌های تنهایی است

و به همسرم که نور امید در دل تاریکی هاست...

چکیده

محاسبات *ab initio* و DFT بر روی مولکول سیلابزن و ایزومرهای سیلیننی و کاربنی آن (سیلاسیکلوهگزادیانها)، که جزو حدواسطهای دوظرفیتی گروه ۱۴ محسوب می‌شوند، به انجام رسیده است. بر این اساس مشخص شده است که سیلاسیکلوهگزادیانها از طریق سه مکانیسم متفاوت به سیلابزن نوآرایی می‌کنند: (الف) مهاجرت [۲و۱] هیدروژن از طریق یک حدواسط مسطح برای سیلاسیکلوهگزا-۲و۴-دی‌انیلیدن و ۲-سیلاسیکلوهگزا-۳و۵-دی‌انیلیدن، با سد انرژی‌های (ΔE^\ddagger) ۱۵/۹۳ و ۳/۲۳ کیلوکالری برمول مشاهده شده است. (ب) مهاجرت [۴و۱] هیدروژن از طریق یک حد واسط قایقی برای نوآرایی‌های سیلاسیکلوهگزا-۲و۵-دی‌انیلیدن و ۴-سیلاسیکلوهگزا-۲و۵-دی‌انیلیدن به سیلابزن با ΔE^\ddagger های ۴۰/۳۹ و ۲۱/۳۱ کیلوکالری برمول مشاهده شده است. (ج) علاوه بر مهاجرت [۴و۱] هیدروژن برای نوآرایی ۴-سیلاسیکلوهگزا-۲و۵-دی‌انیلیدن به سیلابزن یک مکانیسم رقیب به نام Zip-zap متشکل از سه مهاجرت متوالی [۲و۱] هیدروژن، با ΔE^\ddagger برابر با ۲۴/۱۳ کیلوکالری برمول برای مرحله‌ی اول، پیشنهاد می‌شود. نتایج فوق با نوآرایی‌های سیکلوهگزا دی‌انیلیدن‌های هم‌ارز به بنزن مقایسه شده است. در ادامه، مطالعات مکانیسمی بر روی توتومریزاسیون هشت ایزومر کاربنی با فرمول C_5H_5N به پیریدین نیز در سطوح $B3LYP/6-311++G^{**}/B3LYP/6-31+G^*$ و $MP4(SDTQ)/6-311+G^*/MP2/6-31+G^*$ انجام شده است. در این مورد نیز سه مکانیسم فوق تائید شده است که برای ۲و۳-آزاسیکلوهگزا-۳و۵-دی‌انیلیدن، هم‌چنین ۲، ۳ و ۴-آزاسیکلوهگزا-۲و۴-دی‌انیلیدن مهاجرت [۲و۱] هیدروژن پیش‌بینی می‌شود. در مورد ۴، ۲ و ۳-آزاسیکلوهگزا-۲و۵-دی‌انیلیدن‌ها یا مهاجرت [۴و۱] هیدروژن و یا مکانیسم Zip-zap پیشنهاد می‌شود. مکانیسم Zip-zap پیشنهاد شده در این تحقیق برای مولکول ۴-آزاسیکلوهگزا-۲و۵-دی‌انیلیدن، ۱۴/۷۵ کیلوکالری برمول

مطلوب‌تر از مهاجرت [۴و۱] هیدروژن است که پیش از این ارائه شده بود. به‌علاوه، این مولکول‌ها تحت مطالعات مربوط به بررسی پایداری ترمو دینامیکی نیز قرار گرفته‌اند. شکاف انرژی یکتایی-سه تایی و گرمای هیدروژن‌دارشدن تمام توتومرها مطالعه شده و به نظر می‌رسد که مشتقات مناسب کاربن‌های پایدارتر ۲-آزاسیکلوهگزا-۵و۳-دی‌انیلیدن و ۴-آزاسیکلوهگزا-۵و۲-دی‌انیلیدن می‌توانند به عنوان لیگاند استفاده شوند. هم‌چنین این نتایج با محاسبات مربوط به مولکول پایدار و سنتز شده‌ی ۱و۳-دی-*tert*-بوتیل‌ایمیدازولین-۲-یلیدن مقایسه شده است.

کلمات کلیدی

سیلابنزن، مهاجرت [۲و۱] و [۴و۱] هیدروژن، مکانیسم N, Zip-zap-هتروسیکل کاربن، توتومریزاسیون

پیریدین-کاربن، Ab initio, DFT

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمات و مبانی نظری

- ۱-۱) مقدمه ۱
- ۲-۱) سیلابزن و ایزومر های دو ظرفیتی ۱
- ۱-۲-۱) سیلابزین ها ۱
- ۲-۲-۱) سیلابزن ۳
- ۳-۱) توتومریزاسیون پیریدین-کاربن ۷
- ۴-۱) شیمی محاسباتی ۱۳
- ۱-۴-۱) مروری بر تاریخچه ی شیمی محاسباتی ۱۴
- ۲-۴-۱) مکانیک کوانتومی ۱۶
- ۱-۲-۴-۱) روش های از ابتدا ۱۷
- ۲-۲-۴-۱) روش های نیمه تجربی ۱۹
- ۳-۲-۴-۱) روش های تابعی چگالی الکترون ۲۰
- ۴-۲-۴-۱) روش های مکانیک مولکولی ۲۱
- ۵-۲-۴-۱) روش دینامیک مولکولی ۲۳
- ۶-۲-۴-۱) روش مونت کارلو ۲۴
- ۳-۴-۱) Z-matrix چیست و به چه صورت ساخته می شود؟ ۲۵
- ۴-۴-۱) جایجایی های شیمیایی مستقل از هسته (NICS) ۲۷
- ۵-۴-۱) واکنش های ایزودسمیک و همودسمیک ۲۹
- ۵-۱) جمع بندی کلی ۳۰
- فصل دوم: تجربه ها و روش ها ۳۱

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳) بررسی نوآرایی سیلاسیکلوهگزا دی ان ها به سیلابزن ۳۳
- ۱-۱-۳) انرژی های نسبی ۳۶
- ۲-۱-۳) مکانیسم های احتمالی ۳۷
- ۲-۳) بررسی توتومریزاسیون پیریدین-کاربن ۴۵
- ۱-۲-۳) انرژی های نسبی ۴۶
- ۲-۲-۳) مکانیسم های احتمالی ۴۸
- ۳-۲-۳) لیگاندهای کاربنی ۵۳

فهرست مطالب

۵۷.....	نتیجه گیری کلی (۳-۳)
۵۸.....	فهرست مراجع

فصل اول

مقدمات و مبانی نظری

۱-۱) مقدمه

در این پایان‌نامه سعی شده است تا با استفاده از روش‌های محاسبات مکانیک کوانتومی شامل روش‌های از ابتدا^۱ و روش‌های DFT^۲ مکانیسم واکنش‌های تشکیل مولکول‌های مهم آلی شامل بنزن و سیلابنزن از حدواسط‌های ناپایدار کاربونی و سیلیننی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد. همچنین مطالعات سینتیکی فوق در مورد پیریدین و توتومرهای کاربونی آن نیز انجام شده که در کنار بررسی‌های ترمودینامیکی در بخش دیگری از این پایان‌نامه ارائه خواهد شد.

۲-۱) سیلابنزن و ایزومرهای دوظرفیتی

۱-۲-۱) سیلاتیلن‌ها

در اواخر سال ۱۹۷۶ چاپ یک سری متوالی از مقالات کوتاه^۳ در مجله‌ی انجمن شیمی آمریکا^۴ به وسیله‌ی گروه‌های تحقیقاتی چپمن^۵ [۱] و بارتون^۶ از یک سو و شختر^۷ [۲] از سوی دیگر، سیلاولفین-ها را در مرکز توجه شیمیدانان قرار داد. هم‌چنان که چپمن عنوان می‌کند این تحقیقات " اولین

^۱ *Ab initio*

^۲ Density Functional Theory

^۳ Communication

^۴ Journal of the American Chemical Society

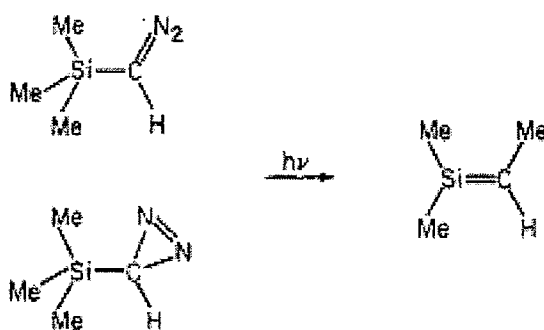
^۵ Chapman

^۶ Barton

^۷ Shechter

شناسایی فیزیکی و شیمیایی پیوند دوگانه‌ی سیلیسیم-کربن^۱ بود. علاوه بر این، مقالات چپمن-بارتون-شختر در مقایسه با کارهای اولیه‌ی گوزلنیکوف^۱ [۳] (پیرولیز سیلاسیکلوبوتان‌ها) آغازگر مسیر علمی جدیدی بودند که در طی آن سیلاتیلن‌ها از "حدواسطه‌های ناپایدار" به ترکیبات کاملاً شناخته شده‌ی شیمیایی تبدیل شدند [۱۸-۱].

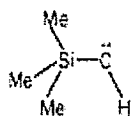
گروه تحقیقاتی چپمن دریافتند که تابش فوتوشیمیایی (تری‌متیل‌سیلیل) دی‌آزومتان یا (تری‌متیل‌سیلیل) دی‌آزیرین منجر به تولید ۱ و ۲-تری‌متیل‌سیلاتیلن می‌شود (شکل ۱-۱). ماهیت سیلاتیلن تولید شده با واکنش دیمیرزاسیون حرارتی در دمای بالاتر از ۴۵ کلوین و تولید دی‌سیلاسیکلوبوتان تأیید شد [۱].



شکل ۱-۱ سنتز ۱ و ۲-تری‌متیل‌سیلاتیلن

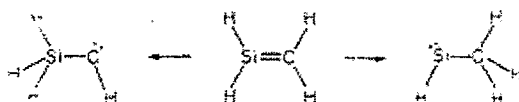
با این حال طیف IR تری‌متیل‌سیلاتیلن ارتعاش کششی مربوط به پیوند دوگانه‌ی Si=C را نشان نداد. موضوع هنگامی جالب‌تر شد که گروه شختر علاوه بر طیف IR ۱ و ۲-تری‌متیل‌سیلاتیلن طیف رزونانس اسپین الکترون را نیز گزارش کرد که مؤید حضور (تری‌متیل‌سیلیل) متیلن بود [۲] (شکل ۱-۲).

^۱ Gusel'nikov



شکل ۲-۱ (تری متیل سیلیل) متیلن

این کاربن ایزومری از سیلاتیلن فوق بوده و چنین استنباط شد که به عنوان حدواسط در واکنش فوق عمل می‌کند. به این ترتیب امکان نوآرایی‌های درون مولکولی در مورد ترکیبات دارای پیوند دوگانه‌ی $\text{Si}=\text{C}$ مطرح شد. در اولین گام‌های ورود شیمی محاسباتی به این حیطه در ۱۹۷۹ توسط اسکیر^۱ چنین عنوان شد که مهاجرت [۲و۱] هیدروژن، سیلاتیلن را هم به متیل سیلیلن و هم سیلیل متیلن مرتبط می‌کند [۱۹] (شکل ۳-۱).



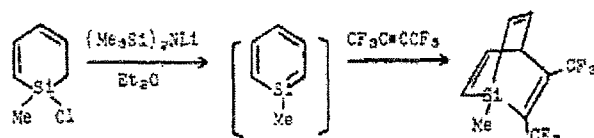
شکل ۳-۱ مهاجرت‌های [۲و۱] هیدروژن در سیلاتیلن

۲-۲-۱ سیلابنزن

نوآرایی‌های درون مولکولی مذکور از آن لحاظ جالب توجه هستند که قابل بسط دادن به انواع ترکیبات دارای پیوند دوگانه‌ی $\text{Si}=\text{C}$ می‌باشند، از جمله به سیلابنزن (۱) که یکی از مهم‌ترین حلقه‌های آروماتیک در شیمی آلی فلزی می‌باشد. اولین مدارک غیرقابل تردید دال بر وجود سیلابنزن به گزارشات

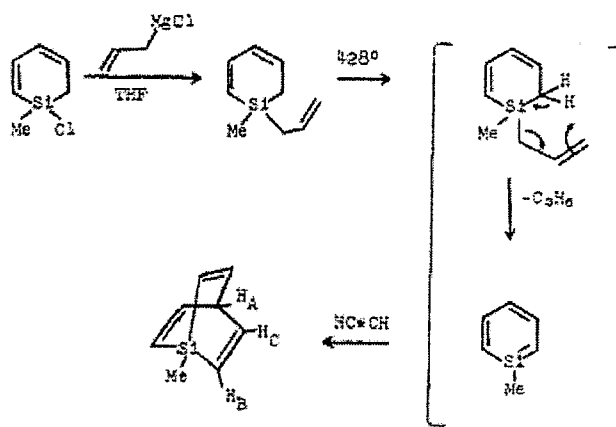
^۱ Schaefer

بارتون و برنز^۱ در سال ۱۹۷۸ برمی‌گردد [۲۰]. در آزمایشات آنان ۱-کلرو-۱-متیل-۱-سیلاسیکلوهگزامتیل دی سیلان (۱) در حضور مقدار اضافی از پرفلورو-۲-بوتین با N-لیتیوهگزامتیل دی سیلان واکنش داده شد که در نتیجه سیلابارالن (۲) با بهره‌ی ۲۸٪ تولید شد. تمام نتایج این مطالعات در توافق کامل با یکدیگر نشان دهنده‌ی این حقیقت بودند که ۱-متیل-۱-سیلاسیکلوهگزامتیل-۱-تریان (۳) به عنوان حدواسط این واکنش عمل می‌کند (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱ شناسایی اولین سیلابرنز توسط بارتون و برنز

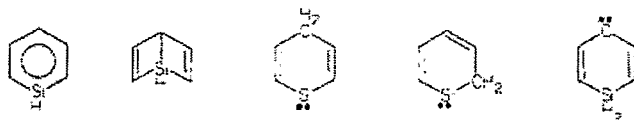
علاوه بر این، آن‌ها با موفقیت مکانیسم تولید حدواسط فوق را ارائه کردند که به شرح زیر می‌باشد.



شکل ۵-۱ مکانیسم واکنش بارتون و برنز

^۱ Burns

مطالعات تئوری بر روی سیلابنزن نیز در همان سال ۱۹۷۸ به وسیله ی گروه تحقیقاتی شکل^۱ شروع شد [۲۱]. آن ها با استفاده از روش HF/STO-3G^۲ ساختار سیلابنزن را پیش بینی کردند. یک سال بعد بلاستین^۳ با استفاده از FSGO^۴ پارامترهای هندسی این ترکیب را محاسبه کرد [۲۲]. اما بسط و گسترش مطالعات تئوری بر روی این مولکول در سال ۱۹۸۳ توسط گروه تحقیقاتی شلیر^۵ صورت گرفت [۲۳]. آن ها در مطالعات خود علاوه بر سیلابنزن، دوارسیلابنزن، ۱-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن، ۲-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن، و ۴-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن را هم در نظر گرفتند (شکل ۱-۶). این مطالعات هم بر روی حالت یکتایی و هم سه تایی انجام شد و پارامترهای هندسی، همچنین انرژی های نسبی ایزومرها با روش های ازابتدا گزارش شد.



شکل ۱-۶ ایزومرهای مطالعه شده توسط گروه شلیر، به ترتیب از چپ به راست سیلابنزن، دوارسیلابنزن، ۱-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن، ۲-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن، و ۴-سیلاسیکلوهگزادی انیلیدن.

انتخاب ایزومرهای فوق بر این اساس صورت گرفت که محاسبات ازابتدا پیشین نشان داده بود اتم سیلیسیم، دوظرفیتی بودن^۶ را به درگیر شدن در پیوندهای چندگانه ترجیح می دهد. ترتیب پایداری زیر نیز بر اساس این محاسبات ارائه شده بود.

¹ Schlegel

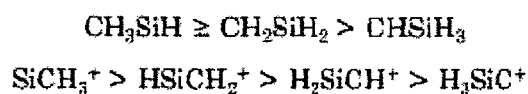
² Self-Consistent Field

³ Blustin

⁴ Frost's Floating Spherical Gaussian Orbital

⁵ P.v.R. Schleyer

⁶ Divalency



محاسبات شلیر و همکاران در سطح HF/3-21G* نشان داد که سیلینها (۱- سیلاسیکلوهگزادیانیلیدن، ۲- سیلاسیکلوهگزادیانیلیدن) در حدود ۲۰ تا ۲۵ کیلوکالری برمول بالاتر از سیلابنزن قرار دارند. این تفاوت انرژی بین سیلابنزن و ایزومرهای دوظرفیتی آن در مقایسه با معادل های C_6H_6 تقریباً کوچک است. در هر حال این یک اصل کلی است که برای ترکیبات دارای سیلیسیم در مقایسه با نوع کربنی تفاوت انرژیهای کمتری مورد انتظار است. پایداری سیلابنزن در مقابل سیلینها به آروماتیسیتهی موجود در سیلابنزن برمیگردد. باید توجه داشت که در سیلینها نیز در اثر برهمکنش قطعهی دیانی با اوربیتال p خالی سیلیسیم مقداری عدم استقرار π وجود دارد که البته پایداری حاصله کمتر از تأثیر آروماتیسیته در سیلابنزن می باشد. در حقیقت تفاوت انرژی ۲۵-۲۰ کیلوکالری برمول معیاری از خصلت آروماتیسیته در حلقهی مسطح C_5SiH_6 می باشد [۲۳].

پیش از شلیر نیز ایزومر کربنی ۴- سیلاسیکلوهگزادیانیلیدن، تحت آزمایشات تجربی و تئوری قرار گرفته بود. تلاشهایی نیز در جهت تولید سیلابنزن از این کاربن، به وسیلهی مهاجرت هیدروژن، صورت گرفته بود که به علت انجام دیمریزاسیون با شکست مواجه شده بود [۲۴]. محاسبات شلیر، ضمن تأیید مطالعات پیشین، نشان داد که ۴- سیلاسیکلوهگزادیانیلیدن، ناپایدارترین ایزومر C_5SiH_6 می باشد و همانند اکثر کاربنها در حالت پایهی سه تایی به سر می برد.

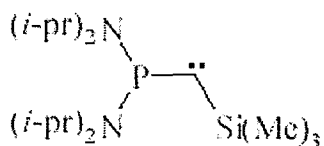
دلیل دیگری نیز برای مشاهدهی این ترتیب پایداری در بین ایزومرهای فوق ارائه شد که به ضعفتر بودن پیوندهای Si-H در برابر C-H اشاره داشت. بنابراین انتظار می رفت که واکنشهای جایگزینی بر روی اتم سیلیسیم ترتیب انرژیهای نسبی را به شکل قابل توجهی تغییر دهد. بر طبق

محاسبات انجام شده جایگذاری یک متیل بر روی اتم سیلیسیم، ساختارهای دارای پیوند چندگانه را نسبت به سیلین ها حدود ۲۰ کیلوکالری برمول پایدارتر می کند [۱۸].

اما نکته‌ای که پس از گذشت سال‌ها هم‌چنان در کار شلیر جلب توجه می‌کند، احتمالی است که وی در مورد سنتز سیلابزن از ۱- سیلاسیکلوهگزادی‌انیلیدن و ۲- سیلاسیکلوهگزادی‌انیلیدن مطرح کرده است چرا که پیش‌ترها هم مواردی تجربی از نوآرایی‌های سیلین به سیلین گزارش شده بود.

۱-۳) توتومریزاسیون پیریدین-کاربن

اولین کاربن قابل جداسازی، که ساختار آن در زیر آمده است، با استفاده از روش معمول تهیه‌ی کاربن‌ها (تجزیه‌ی ترکیبات دی‌آزو) ساخته شد [۲۵]. با حذف نیتروژن توسط تجزیه‌ی نوری^۱ (طول موج ۳۰۰ نانومتر) یا تجزیه‌ی حرارتی^۲ (دمای ۲۵۰°C تحت خلأ) [۲۶] این کاربن پایدار به صورت یک ماده‌ی روغنی قرمز رنگ با بازده ۸۰٪ تولید می‌شود. این کاربن که هم‌خانواده‌ی (فسفینو)(سیلین)کاربن‌هاست، در دمای اتاق برای هفته‌ها پایدار است و حتی می‌تواند توسط تقطیر سریع تحت خلأ^۳ (۱۰^{-۲} تور) در دمای ۷۵-۸۰°C تخلیص گردد.

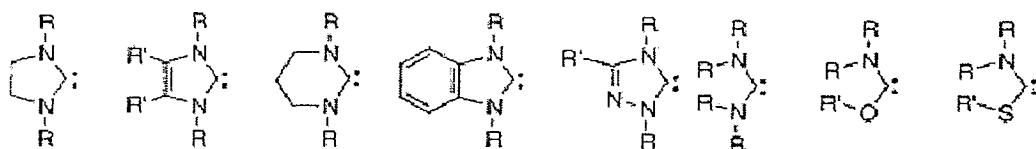


¹ Photolysis

² Thermolysis

³ Torr

از سال ۱۹۶۰ به بعد، تحقیقات برای یافتن دی‌آمینوکاربن‌های پایدار به‌خصوص توسط وانزلیک^۱، صورت گرفت [۲۷ و ۲۸]. اما این آردوئنگو^۲ بود که در سال ۱۹۹۱ با سنتز ۱-۳-دی-۱-آدامانتیل‌ایمیدازول-۲-یلیدن، نقطه‌ی عطفی را در تاریخ شیمی کاربن‌ها رقم زد [۲۹]. او حتی در سال ۱۹۹۸ بر اساس تحقیقات اولیه‌ی وانزلیک، اولین دی‌آمینوکاربن یکتایی موردنظر او را سنتز کرد که در مقاله‌ای تحت عنوان "۱ و ۳ و ۴ و ۵-تترافنیل‌ایمیدازول-۲-یلیدن: به وقوع پیوستن رویای وانزلیک" منتشر شد [۳۰]. از آن پس، طیف گسترده‌ای از کاربن‌های پایدار، که همگی اسکلت ساختاری کاربن‌های آردوئنگو را داشتند، سنتز شدند.



شکل ۱-۷ کاربن‌های سنتز شده‌ی پایدار با اسکلت کاربن آردوئنگو

از سال ۲۰۰۰ به بعد کاربن‌های پایداری سنتز شدند که در آن‌ها از گروه‌های فسفینو به جای آمینو استفاده شده است. این سنتزها نشان داد که استخلاف آمینو برای پایدار کردن کاربن‌های یکتایی موثرتر از استخلاف فسفینو است [۳۱].

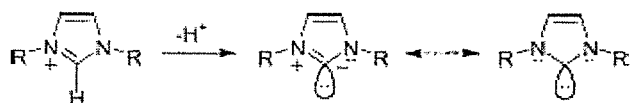
رشد و گسترش کاربن‌های فوق که به کاربن‌های N-هتروسیکل مشتق از ایمیدازولیوم^۳ نیز مشهور هستند، اکنون منجر به استفاده از آن‌ها به عنوان لیگاند شده که تأثیر عمیقی بر فرایندهای

^۱ Wanzlick

^۲ Arduengo

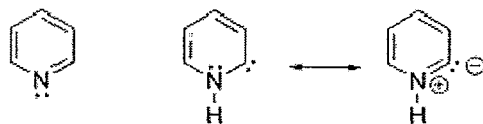
^۳ Imidazolium-Derived N-heterocyclic Carbene

کاتالیزی نهاده اند [۳۲]. افزایش فعالیت کاتالیزورهای حامل لیگاندهای کاربنی N-هتروسیکل می‌تواند به خصائل σ -دهنده^۱ [۳۳] و π -پذیرنده^۲ بودن [۳۴] ایمیدازول-۲-یلیدن‌ها مربوط باشد.



شکل ۸-۱ کاربن‌های مشتق از ایمیدازولیوم که می‌توان از آن‌ها به عنوان لیگاند استفاده نمود.

گرچه تنوع کاربن‌های سنتز شده بر پایه‌ی مولکول‌های آردوئنگو غیر قابل انکار است، ولی با این حال منطقی نیست دید خود را در مورد کاربن‌های پایدار فقط به این گونه‌ها محدود کنیم. در کنار این کاربن‌های دوکتوردینه، توتومر ۲-کاربنی پیریدین^۳ نیز به عنوان کاربنی که از اثر پایدارکننده‌ی تنها یک نیتروژن بهره می‌برد، معرفی شده است [۳۵].



شکل ۹-۱ پیریدین همراه با توتومر ۲-کاربنی آن

در حقیقت این هامیک^۴ بود که حدود ۷۰ سال پیش برای توجیه افزایش سرعت کربوکسیل زدایی ۲-پیکولینیک اسید به وجود این توتومر از پیریدین اشاره کرد [۳۶].

^۱ σ -donor

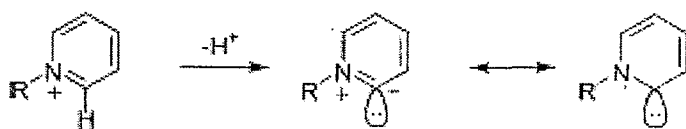
^۲ π -acceptor

^۳ 2-Carbene Tautomer of Pyridine

^۴ Hammick

در سال ۱۹۹۶ شوارتز^۱ با استفاده از تکنیک $^{2}\text{NRMS}$ (نوعی اسپکترومتری جرمی) نشان داد که این کاربن، با نام آیوپاک ۲-آزاسیکلووهگزا-۵و۳-دی‌انیلیدن، در مقیاس زمانی میکرو ثانیه پایدار است. وی هم چنین با انجام محاسبات تئوری ثابت کرد که مولکول فوق بر روی منحنی انرژی پتانسیل $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ به یک نقطه‌ی کمینه^۲ تعلق دارد و با این حال در حدود ۴۰ کیلوکالری برمول ناپایدارتر از پیریدین است [۳۷].

این گونه و سایر ایزومرهای کاربنی‌اش را می‌توان به عنوان لیگاندهایی در نظر گرفت که از پروتون‌زدایی^۴ کاتیون‌های پیریدینیوم به دست آمده‌اند و نه از کاتیون‌های ایمیدازولیوم [۳۸-۴۲]. علاوه بر این، چون این گونه‌ها از اثر پایدارکننده‌ی فقط یک نیتروژن بهره می‌برند، σ -دهنده‌ها و π -پذیرنده‌های بهتری هستند [۳۸].



شکل ۱-۱۰ کاربن‌های مشتق از پیریدینیوم که می‌توان از آن‌ها به عنوان لیگاند استفاده نمود.

به فرایند سنتز لیگاندهای کاربنی از پیریدین در اصطلاح علمی توتومریزاسیون پیریدین-کاربن و به این دسته از کاربن‌ها توتومر پیریدین گفته می‌شود [۳۴،۴۲،۴۴]. لازم به توضیح است که تفاوت انرژی ۴۰ کیلوکالری برمول که قبلاً مابین پیریدین و توتومرش مورد اشاره قرار گرفت، طبیعتاً مانع از توتومریزاسیون فوق می‌شود. غلبه بر این مانع بر پایه‌ی اطلاعاتی صورت گرفت که در مورد نوآرایی استیلن-وینیلیدن به

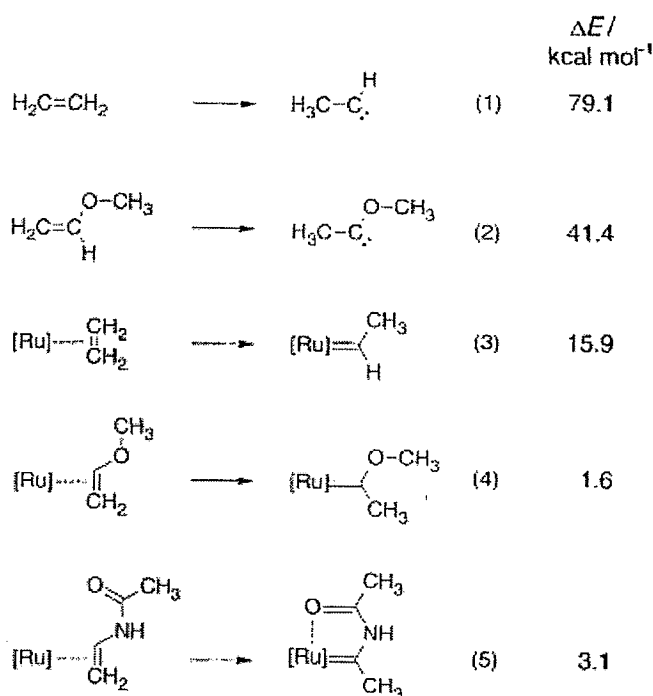
¹ Schwarz

² Neutralization-Reionization Mass Spectrometry

³ Minimum

⁴ Deprotonation

دست آمده بود. گرچه نوآرایی استیلن-وینیلیدن گرماگیر است (سطح انرژی ایزومر وینیلیدن ۴۳ کیلوکالری برمول بالاتر از ایزومر استیلن قرار دارد) [۴۵]، اما کمپلکس‌های فلزات واسطه بر روی این ایزومریزاسیون تأثیر مثبت گذاشته و با انجام کنئوردیناسیون، ایزومر وینیلیدن را تا حدی پایدار می‌کنند که نوآرایی فوق‌گرمایا می‌شود. مثال‌های فراوانی از این دست در نوشتار علمی گزارش شده‌اند که به چند مورد از آن‌ها در زیر اشاره می‌شود [۴۶].



شکل ۱-۱۱ تفاوت انرژی‌های محاسبه شده برای واکنش‌های توتومری. هم [Ru] و هم هترو اتم ایزومر کاربونی را پایدار می‌کنند.

اولین مثال از کمپلکس‌های کاربونی سنتز شده ی اولیه از طریق توتومریزاسیون پیریدین، کمپلکس پیریدین-۴-یلیدن‌اسمیم است که حدود ۲۰ سال پیش توسط گروه تحقیقاتی تاوب^۱ گزارش

^۱ Taube