

## بررسی برخی از کمپلکس‌های جدید گازهای نجیب به عنوان اکسنده با نظریه‌ی AIM و NMR

محمدحسین قربانی<sup>۱\*</sup> و آرش قورچیان<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۳، بازنگری: بهمن ۱۳۹۳، پذیرش: اسفند ۱۳۹۳

**چکیده:** گازهای نجیب در شیمی کلاسیک به عنوان "بی اثر" نام برده می‌شوند، ولی در همین اواخر گزارش‌های زیادی (اعم از مطالعات تجربی و محاسباتی) نشان می‌دهد که این ترکیبات تمایل بسیار کمی به واکنش با سایر عناصر داشته و می‌توانند به عنوان اکسنده‌های شیمیایی به کار گرفته شوند. در این پژوهش محاسبات بهینه‌سازی هندسی، محاسبات رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و آنالیز بر اساس نظریه اتم در مولکول (AIM) برای بررسی ترکیبات جدید از گازهای نجیب با فرمول عمومی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  و  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  انجام شده است. تمام ساختارهای  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در سطح  $\text{MP2/6-311++G**}$  و ساختارهای  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  در سطح  $\text{DGDZVP (Ng and Y)}$ ،  $\text{MP2/ aug-cc-pVTZ (H)}$  بهینه شدند. انرژی کل و پایداری نسبی این گروه از ترکیبات نوین با بهینه‌سازی ساختار هندسی به دست آمد و مشخص شد که وجود هسته‌های سنگین موجب پایداری می‌شود. مطالعات NMR در مورد تمام ترکیبات خانواده‌ی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  و همچنین ساختارهای ۱ و ۲ خانواده‌ی  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$ ، پوشیده شدن هسته‌های هیدروژن را نمادی از تشکیل برهم‌کنش می‌داند. نتیجه‌های به دست آمده از نظریه AIM و NMR در مورد کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  به طور کامل در تطابق هستند.

**واژه‌های کلیدی:** گاز نجیب، رزونانس مغناطیسی هسته، اتم در مولکول، اختلال مولر - پلست، شیمی محاسباتی

### مقدمه

مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. گازهای نجیب همواره در شیمی کلاسیک به عنوان "بی اثر" یاد می‌شوند، زیرا آن‌ها تمایل بسیار کمی به واکنش با سایر عناصر دارند. در اوایل سال ۱۹۳۰ پائولینگ وجود ترکیب به نسبت پایدار  $\text{XeF}_6$  و  $\text{KrF}_6$  را پیشگویی کرد [۱۲]. سه دهه‌ی بعد بارتلت اولین ترکیب گاز نجیب  $\text{Xe}$  یعنی  $\text{XePtF}_6$  را سنتز کرد [۱۳]. انقلاب در شیمی گاز نجیب در سال ۱۹۹۵ با کشف مولکول‌های هیبریدی گاز نجیب آغاز شد [۱۴ تا ۱۶]. نخستین هیبریدهای سنتز شده دارای فرمول عمومی  $\text{HNgY}$  بودند که در آن H اتم هیدروژن،

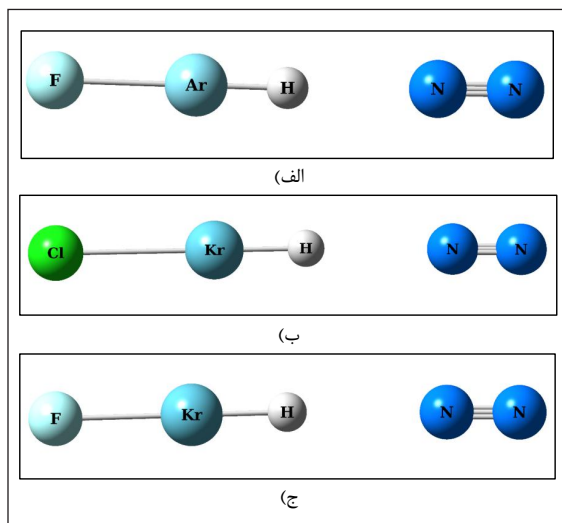
یکی از موضوعات مورد بحث در شیمی و بیوشیمی، مطالعه‌ی کمپلکس‌های بین مولکولی برای سامانه‌های طبیعی یا مصنوعی است. برای مثال، DNA و واکنش‌های پلیمریزاسیون پروتئینی از همین گروه مواد هستند [۱ و ۲]. در بین نیروهای پایدارکننده‌ی کمپلکس‌های بین مولکولی، از پیوند هیدروژنی به عنوان یکی از مهم‌ترین نیروها یاد می‌شود [۳ و ۴]. در پژوهش‌های اخیر، سایر برهم‌کنش‌ها مانند پیوند هالوژنی [۵ و ۶] پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک [۷ تا ۹] و برهم‌کنش‌های هالوژن-هالوژن [۱۰ و ۱۱]

برای اتم Ng و اتم‌های گروه Y. محاسبات مربوط به NMR نیز پس از بهینه‌سازی ساختار با جزئیات محاسباتی مذکور با تقریب GIAO انجام شد. همچنین برای توجیه و بررسی تشکیل برهم‌کنش از نظریه مشهور اتم در مولکول (AIM) در مجموعه نرم‌افزاری AIM2000 استفاده شد [۴۸].

### نتیجه‌ها و بحث

#### محاسبات بهینه‌سازی هندسی

برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$ ، ترکیبات  $\text{HArF}$ ،  $\text{HKrF}$  و  $\text{HKrCl}$  در دو موقعیت هندسی (خطی و خمیده) بررسی شده است، در حالی که برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$ ، دو ترکیب  $\text{HXeBr}\dots\text{HCl}$  و  $\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$ ، در سه ساختار هندسی گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته است. این گروه‌بندی‌ها از مطالعات مک دوئل الهام گرفته شده است. ساختار هندسی بهینه شده با روش MP2 و سری‌های پایه مذکور برای تمام کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در شکل‌های ۱ و ۲ و همچنین هر سه ساختار هندسی بهینه شده مربوط به کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  نیز در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده است.



شکل ۱ ساختارهای هندسی بهینه شده‌ی کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خطی با روش محاسباتی  $\text{MP2/6-311++G(2d,2p)}$  (الف)  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$  و (ب)  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$  و (ج)  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$

Ng اتم گاز نجیب (Ar، Kr و Xe) و Y نیز یک جزء الکترونگاتیو هستند [۱۷ تا ۲۰]. مطالعات زیادی در حوزه شیمی محاسباتی برای این دسته‌ی جدید از ترکیبات شامل زمان طول عمر و دینامیک حالت جامد انجام شد [۲۱ تا ۲۸]. شیمی محاسباتی توانست امکان تشکیل  $\text{HHeF}$  و همچنین زمان طول عمر بسیار کوتاه آن را پیشگویی کند [۲۹ تا ۳۳] که به دلیل طول عمر کوتاه این ترکیبات، هنوز سنتز آن گزارش نشده است. به طور کلی ترکیب  $\text{HNgY}$  به صورت زوج یون گزارش می‌شود [۳۴ تا ۳۷] و پیوند  $\text{H-Ng}$  بیشتر کووالانسی و پیوند  $\text{Ng-H}$  بیشتر خصلت یونی و اندکی ماهیت کووالانسی دارد [۳۷].

مک دوئل در حوزه مطالعات شیمی در حوزه‌ی کمپلکس‌های جدید از گاز نجیب، مطالعات بسیار گسترده و کاربردی انجام داد [۳۲ تا ۴۵]. یکی از مطالعات مورد توجه مک دوئل، بررسی نظری تشکیل ترکیب کمپلکس  $\text{HNgY}$  و چند گروه فعال به‌وسیله‌ی محاسبات ارتعاشی پیوند بود [۴۲].

هدف از این پژوهش بررسی نظری رفتار دسته‌ی جدیدی از ترکیبات گازهای نجیب با فرمول عمومی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  و  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  توسط نظریه‌ی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و نظریه اتم‌ها در مولکول (AIM) است. اخیراً نظریه‌ی اغتشاش مرتبه‌ی دوم مولر - پلست (MP2) برای بررسی کمپلکس‌های بین مولکولی گازهای نجیب به کار رفته است [۴۶].

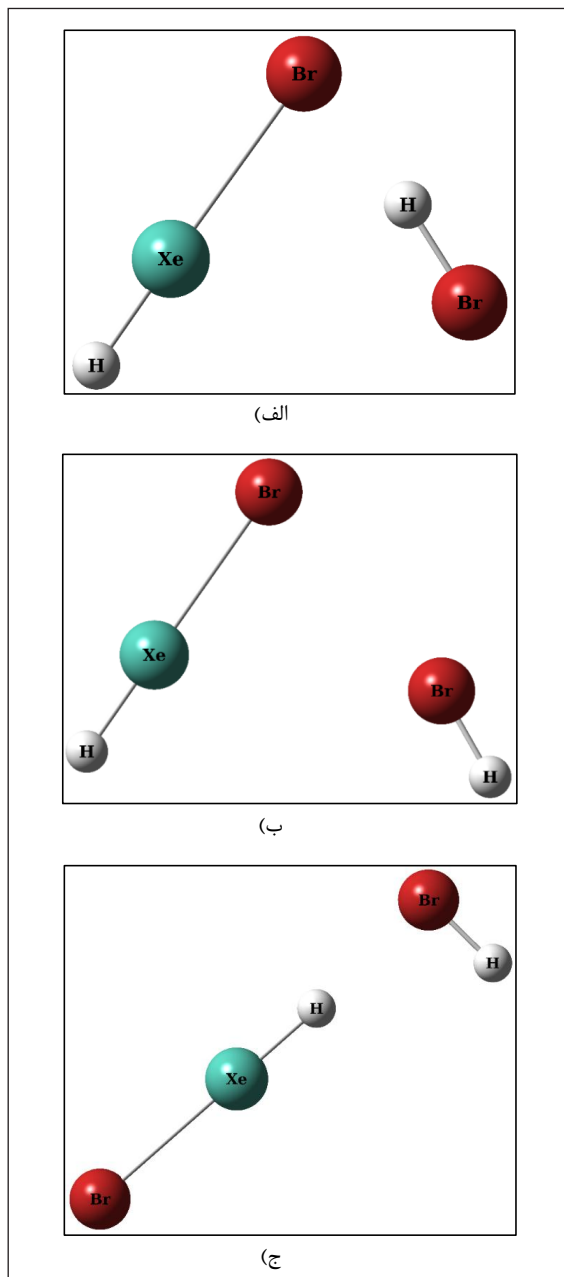
#### محاسبات کوانتومی

تمام محاسبات پایه‌ای در این کار پژوهشی به‌وسیله مجموعه‌ی نرم افزاری GAUSSIAN09W انجام شده است [۴۷]. بهینه‌سازی ساختار هندسی برای تمام ترکیبات مجزا و همچنین کمپلکس در فاز گازی در سطح محاسباتی MP2 و دو مجموعه از سری‌های پایه‌ی زیر انجام شده است:

(الف) برای فرم خطی و خمیده: سری پایه‌ی استاندارد  $6-311++G(2d,2p)$  برای تمام اتم‌ها،

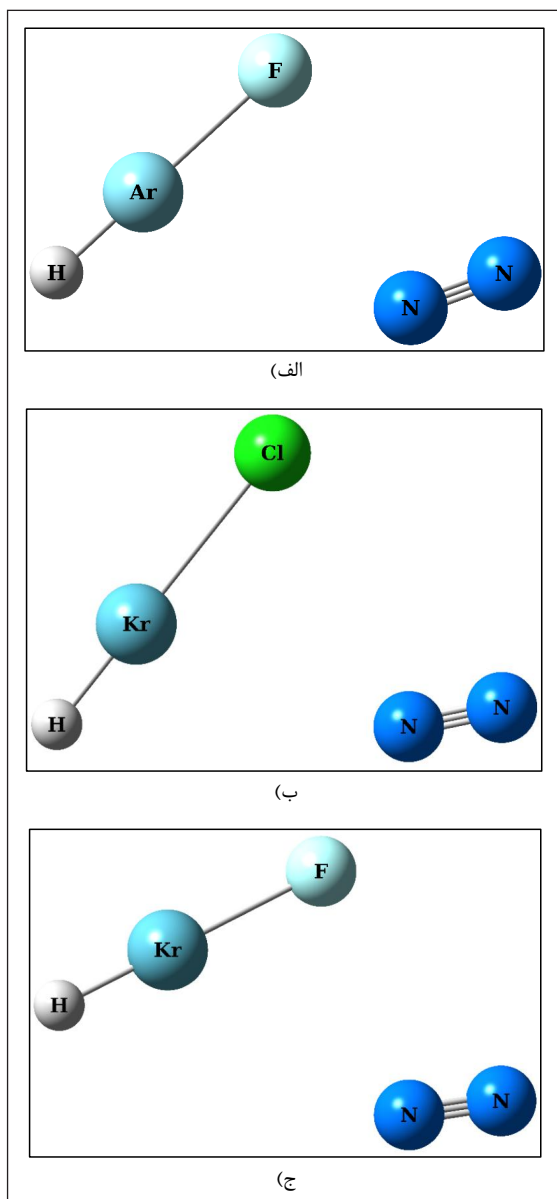
(ب) برای ساختارهای ۱-۳: سری پایه‌ی  $\text{aug-cc-pVTZ}$  برای اتم‌های هیدروژن و همچنین سری پایه‌ی DGDZVP

و اتم هیدروژن احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی خیلی کم است و تنها نیروی بین مولکولی ضعیف لاندن مورد انتظار است. در



شکل ۳ ساختارهای هندسی بهینه شده‌ی کمپلکس  $\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$  با روش محاسباتی  $\text{MP2/aug-cc-pVTZ (H); DGDZVP (Ng, Y)}$  (الف) ساختار ۱، (ب) ساختار ۲ و (ج) ساختار ۳

در مورد هر سه شکل کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خطی امکان تشکیل برهم‌کنش از نوع هیدروژنی با شیمی محاسباتی پیشگویی می‌شود، درحالی‌که برای کمپلکس مذکور در حالت خمیده، با توجه به فاصله‌ی زیاد زوج الکترون‌های گروه نیتروژن



شکل ۲ ساختارهای هندسی بهینه شده‌ی کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خمیده با روش محاسباتی  $\text{MP2/6-311++G(2d,2p)}$  (الف)  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$ ، (ب)  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$  و (ج)  $\text{HKrF}\dots\text{N}_2$

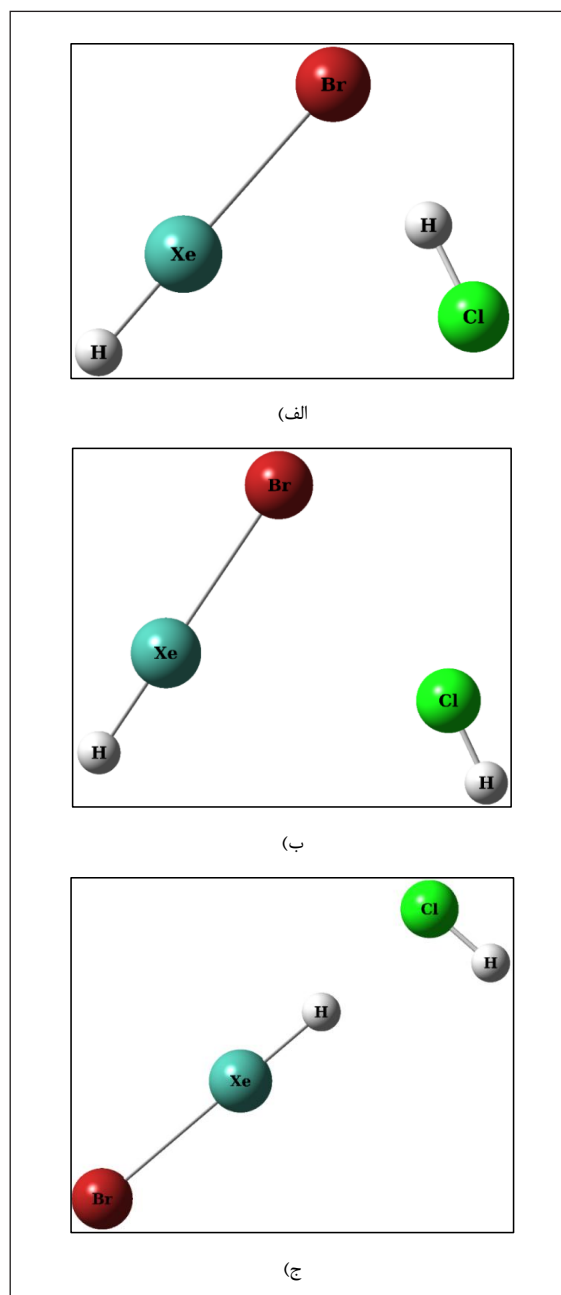
طور کلی محاسبات بهینه‌سازی هندسی به صورت کیفی می‌تواند احتمال تشکیل برهم‌کنش را بررسی کند.

در جدول ۱ مقادیر انرژی کل برای تمام حالت‌های کمپلکس‌های  $\text{HNgY} \dots \text{N}_2$  و  $\text{HNBr} \dots \text{HX}$  ارایه شده است. بدیهی است که هرچه انرژی کل یک مولکول منفی‌تر باشد، آن ماده پایدارتر خواهد بود. در مورد کمپلکس  $\text{HNgY} \dots \text{N}_2$  ترکیب  $\text{HKrCl} \dots \text{N}_2$  با توجه به این که هم هالوژن سنگین و هم گاز نجیب سنگین دارد، پایدارترین کمپلکس در نظر گرفته می‌شود. به طور کلی از مقایسه کمپلکس‌های  $\text{HArF} \dots \text{N}_2$  و  $\text{HKrF} \dots \text{N}_2$  این نتیجه‌ی مهم به دست می‌آید که هر چه گاز نجیب در یک گروه جدول تناوبی در ترازهای با عدد کوانتومی اصلی بزرگ‌تر باشد، تمایل به واکنش پذیری آن بیشتر بوده و ترکیب پایدارتری را به وجود می‌آورد. در مورد هر کدام از سه کمپلکس  $\text{HNgY} \dots \text{N}_2$  حالت‌های خطی و خمیده از لحاظ پایداری تفاوت چندانی با هم ندارند. از مطالعه‌ی ساختارهای  $\text{HXeBr} \dots \text{HBr}$  و  $\text{HXeBr} \dots \text{HCl}$  ساختار ۲ به دلیل عدم وجود پیوند به نسبت قوی هیدروژنی کمی ناپایدار شده است.

جدول ۱ انرژی‌های کل برای تمام حالت‌های کمپلکس‌های مورد بحث در مقیاس واحد اتمی

انرژی کل (a.u.)	ساختار	ترکیب
-۷۳۶۳۸۴۴	خطی	$\text{HArF} \dots \text{N}_2$
-۷۳۶۳۸۳۶	خمیده	
-۳۳۲۱۵۲۳۲	خطی	$\text{HKrCl} \dots \text{N}_2$
-۳۳۲۱۵۲۳۴	خمیده	
-۲۹۶۱۵۳۵۳	خطی	$\text{HKrF} \dots \text{N}_2$
-۲۹۶۱۵۳۵۵	خمیده	
-۱۲۳۷۶۴۳۴۲	ساختار ۱	$\text{HXeBr} \dots \text{HBr}$
-۱۲۳۷۶۴۱۹۲	ساختار ۲	
-۱۲۳۷۶۴۲۱۴	ساختار ۳	
-۱۰۲۶۴۰۱۳۲	ساختار ۱	$\text{HXeBr} \dots \text{HCl}$
-۱۰۲۶۳۹۹۷۸	ساختار ۲	
-۱۰۲۶۴۰۰۱۹	ساختار ۳	

مورد کمپلکس  $\text{HXeBr} \dots \text{HBr}$  و  $\text{HXeBr} \dots \text{HCl}$  نیز ساختار دوم تنها امکان تشکیل نیروهای ضعیف بین مولکولی را دارد. به



شکل ۴ ساختارهای هندسی بهینه شده‌ی کمپلکس  $\text{HXeBr} \dots \text{HCl}$  با روش محاسباتی (MP2/ aug-cc-pVTZ (H); DGDZVP (Ng, Y)) (الف) ساختار ۱، (ب) ساختار ۲ و (ج) ساختار ۳

محاسبات رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

پس از تشکیل کمپلکس در هر دو حالت خطی و خمیده، هسته‌ی هیدروژن پوشیده می‌شود. در اثر تشکیل برهم‌کنش، زوج الکترون‌های آزاد نیتروژن چگالی الکترونی اطراف هسته‌ی هیدروژن را افزایش می‌دهد و منجر به پوشیده‌تر شدن هسته می‌شود. به طور خلاصه، افزایش مقادیرهای جابه‌جایی شیمیایی به تشکیل کمپلکس‌های  $\text{HArF}$ ،  $\text{HKrF}$  و  $\text{HKrCl}$  اشاره دارد. برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  به طور کلی در حالت خطی برهم‌کنش بیشتری وجود دارد، زیرا در این حالت هسته‌ی هیدروژن پوشیده‌تر شده است. نتیجه‌ی اخیر با نتیجه‌های به‌دست آمده از محاسبات بهینه‌سازی هندسی (جدول ۱) در تطابق کامل است. پوشیده شدن هسته‌های نیتروژن در حالت خطی نسبت به حالت خمیده نیز بیانگر همین نتیجه است. در مورد گروه ترکیبات  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  رفتار طیف NMR برای هسته‌های نیتروژن و هیدروژن مشابه است.

هم‌چنین نتیجه‌های به‌دست آمده از مطالعات NMR برای هر سه ساختار مربوط به کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  نیز در جدول ۳ آورده شده است. بعد از تشکیل کمپلکس، هسته‌های هیدروژن ساختارهای ۱ و ۲ در مورد  $\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$  و  $\text{HXeBr}\dots\text{HCl}$

برای درک بهتر از احتمال برهم‌کنش بین مولکولی، روش رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) به کار گرفته شد. با استفاده از محاسبه‌ی جابه‌جایی شیمیایی هسته‌ها قبل و بعد از برهم‌کنش بین مولکولی، می‌توان میزان درگیری هر هسته در برهم‌کنش را نشان داد. در جدول‌های ۲ و ۳ میزان جابه‌جایی شیمیایی هسته‌های هیدروژن و گاز نجیب به ترتیب برای کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  و  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  نشان داده شده است. در مورد هسته‌های هیدروژن از مولکول آب و برای هسته‌های نیتروژن از مولکول آمونیاک به عنوان مرجع استفاده شده است، در حالی که مقادیر جابه‌جایی شیمیایی برای هسته‌های هالوژن بدون مرجع محاسبه شده‌اند.

به طور کلی در مطالعات NMR زمانی که هسته‌ای ناپوشیده می‌شود، مقدار عددی جابه‌جایی شیمیایی به سمت مقادیر بزرگ‌تر (مثبت‌تر) می‌رود. به عبارت دیگر، زمانی که چگالی الکترونی اطراف هسته کم می‌شود، به اصطلاح هسته ناپوشیده شده و پیک مربوط به آن در میدان‌های مغناطیسی بالاتر ظاهر می‌شود. بر اساس جدول ۲، در هر سه ترکیب  $\text{HArF}$ ،  $\text{HKrF}$

جدول ۲ مقادیرهای جابه‌جایی شیمیایی برای هسته‌های مؤثر در پیوندهای هیدروژنی برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$

ترکیب	$\text{HArF}\dots\text{N}_2$			$\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$			$\text{HKrF}\dots\text{N}_2$		
	H	N	Y	H	N	Y	H	N	Y
مونومر	۸/۸۸	n/a	۱۰۵/۱۸	۹/۸۵	n/a	۶۵۱/۱۱	۶/۵۷	n/a	۱۳۹/۵۷s
خطی	۸/۶۵	۲۸۳/۸۴	۱۶۷/۹۶	۹/۳۸	۲۸۷/۶۹	۷۲۷/۲۸	۶/۴۶	۲۸۸/۷۵	۱۵۷/۹۸
خمیده	۸/۷۳	۲۹۱/۵۲	۱۰۹/۱۷	۹/۶۴	۲۹۲/۳۸	۶۵۸/۵۴	۶/۵۰	۲۹۲/۶۸	۱۳۹/۸۵

جدول ۳ مقادیرهای جابه‌جایی شیمیایی برای هسته‌های مؤثر در پیوندهای هیدروژنی برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$

ترکیب	$\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$			$\text{HXeBr}\dots\text{HCl}$		
	H	Br	Br	H	Br	Cl
مونومر	۷/۹۵	۲۰۹۴/۲۲	n/a	۷/۹۵	۲۰۹۴/۲۲	n/a
ساختار ۱	۶/۹۳	۲۰۸۴/۷۵	۲۵۹۳/۶۹	۷/۰۳	۲۱۳۶/۲۸	۹۱۶/۳۳
ساختار ۲	۷/۷۸	۲۱۱۶/۶۴	۲۶۸۵/۸۶	۷/۸۶	۲۱۰۰/۳۳	۹۶۷/۰۱
ساختار ۳	۹/۷۱	۲۲۲۱/۸۰	۲۶۲۱/۵۲	۹/۲۷	۲۲۱۸/۸۱	۹۴۰/۶۷

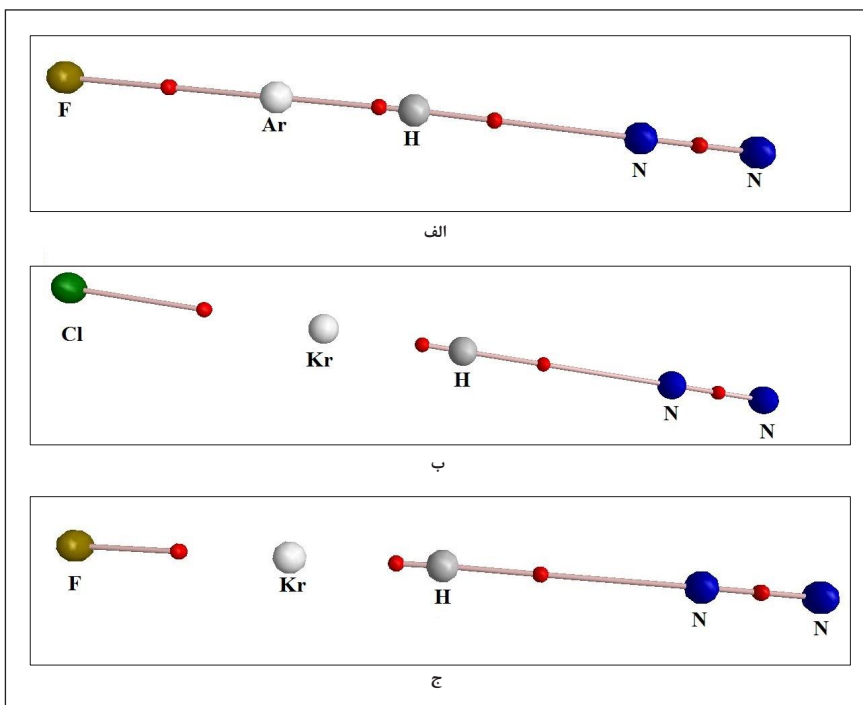
کمک پخش بار الکترونی ارایه کند، مدل اتم در مولکول (AIM) است. از مهم‌ترین مفاهیم نظریه‌ی AIM نقطه‌ی بحرانی پیوند (BCP)، نقطه بحرانی حلقه (RCP) و نقطه بحرانی قفس (CCP) است. نظریه‌ی AIM هر برهم‌کنشی را مؤثر نمی‌داند و از این دیدگاه در مورد برهم‌کنش‌های ضعیف بسیار کارآمد است.

ساختارهای به‌دست آمده با نظریه‌ی AIM برای تمامی کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خطی و خمیده به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است. حضور گوی قرمز رنگ در نرم‌افزار AIM2000 نشانگر وجود برهم‌کنش قابل توجه است. هم‌چنین جدول ۴، چگالی‌های بار مربوط به برهم‌کنش‌های ضعیف در محل نقطه‌ی بحرانی را نشان می‌دهد. برای حالت خطی کمپلکس‌های خانواده‌ی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  نظریه‌ی AIM پیوند هیدروژنی بین نیتروژن و هیدروژن را تأیید می‌کند، در حالی که پیوند مذکور برای حالت خمیده تأیید نمی‌شود. اطلاعات موجود در جدول ۴ برای حالت خطی کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$

پوشیده می‌شود که نشانگر افزایش دانسیته‌ی الکترونی در اطراف هسته‌ی هیدروژن است. پس با استناد به نتیجه‌های NMR، می‌توان تشکیل پیوند هیدروژنی را در ساختارهای ۱ و ۲ تأیید کرد. در ساختار ۳ برای کمپلکس  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  مقدار عددی جابه‌جایی شیمیایی هسته‌ی هیدروژن افزایش یافته (ناپوشیده‌تر شده) است که به معنای کاهش دانسیته الکترونی اطراف هسته هیدروژن است. با توجه به شکل ۳ (ج) و شکل ۴ (ج) می‌توان در یک راستا قرار گرفتن هیدروژن و اتم‌های گاز نجیب و هالوژن را برای این رفتار NMR پیشنهاد کرد. این در حالی است که در هر دو کمپلکس  $\text{HXeBr}\dots\text{HCl}$  و  $\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$  برای هسته‌ی Br در هر سه ساختار ناپوشیده شدن مشاهده می‌شود.

بررسی براساس نظریه اتم در مولکول (AIM)

تنها مدل شناخته شده که به روش حل معادله شرودینگر بستگی نداشته و به صورت مستقل می‌تواند ساختار مولکولی را به



شکل ۵ ساختارهای به‌دست آمده از نظریه‌ی AIM برای کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خطی با روش محاسباتی MP2/6-311++G (2d,2p) (الف)  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$ ، (ب)  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$  و (ج)  $\text{HKrF}\dots\text{N}_2$  (گویی‌های قرمز (●) نشانگر نقاط بحرانی پیوند هستند).

ترکیبات  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$  و  $\text{HKrF}\dots\text{N}_2$  است. یکی از ویژگی‌های روش‌های محاسباتی مانند AIM و NMR، تعیین علت دقیق پایداری ترکیبات و مواد نوین است. نکته مورد توجه در مورد کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$ ، عدم تأیید هر گونه برهم‌کنش بین مولکولی است، یا به عبارت صحیح‌تر برهم‌کنش‌ها آنقدر ضعیف هستند که نظریه AIM آن‌ها را در نظر نمی‌گیرد.

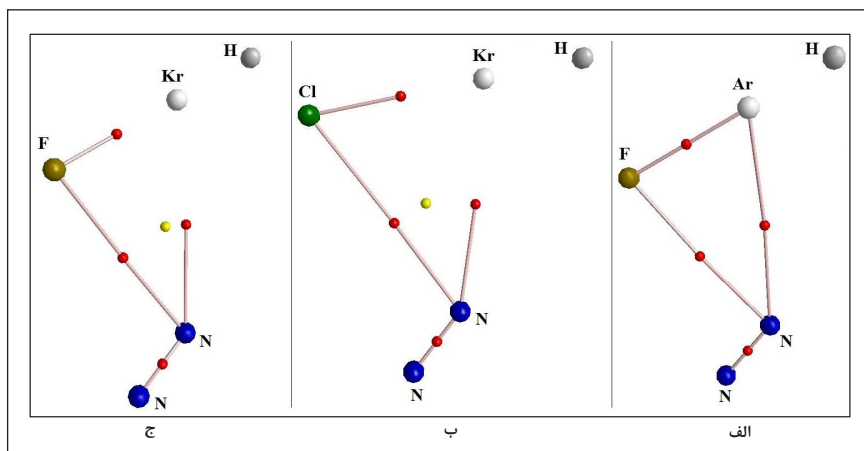
### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از ابزار شیمی محاسباتی مبتنی بر مکانیک کوانتومی و محاسبات بهینه‌سازی هندسی، محاسبات رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و تجزیه بر اساس نظریه اتم در مولکول (AIM)، ترکیبات جدیدی از گازهای نجیب با فرمول عمومی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  و  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. گاز نجیب، پس از تشکیل کمپلکس با  $\text{N}_2$  و یا  $\text{HX}$  از نظر انرژی کل پایدارتر می‌شود و پذیرنده‌ی الکترون بوده و می‌تواند به عنوان یک عامل اکسند شیمیایی معرفی شود. مطالعات NMR در مورد تمام ترکیبات خانواده‌ی  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  و همچنین ساختارهای ۱ و ۲ خانواده‌ی  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$ ، پوشیده شدن هسته‌های هیدروژن را نمادی از تشکیل برهم‌کنش می‌داند. از سوی دیگر، بر اساس نظریه‌ی AIM، برهم‌کنش‌های موجود

نشان‌دهنده برهم‌کنش میان هسته‌ی هالوژن و نیتروژن است. به طور کلی ترکیب  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$  در دو حالت خطی و خمیده بیشترین دانسیته‌ی الکترونی را نشان می‌دهد. نتیجه‌ی اخیر با نتیجه‌های به‌دست آمده در بخش NMR در توافق کامل است و البته نشان می‌دهد که دلیل پایداری به‌نسبت پایین  $\text{HArF}\dots\text{N}_2$  با توجه به محاسبات انرژی کل، وجود هسته‌های سبک نسبت به

جدول ۴ چگالی‌های بار مربوط به برهم‌کنش‌های ضعیف، به‌دست آمده با نظریه‌ی AIM

ترکیب	ساختار	چگالی بار (a.u.) Y ... N	چگالی بار (a.u.) H ... N
$\text{HArF}\dots\text{N}_2$	خطی	n/a	۰.۰۱۵۱۲
	خمیده	۰.۰۰۶۱۳	n/a
$\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$	خطی	n/a	۰.۰۰۹۶۴
	خمیده	۰.۰۰۴۴۰	n/a
$\text{HKrF}\dots\text{N}_2$	خطی	n/a	۰.۰۰۸۲۵
	خمیده	۰.۰۰۶۱۲	n/a
$\text{HXeBr}\dots\text{HBr}$	ساختار ۱	n/a	n/a
	ساختار ۲	n/a	n/a
	ساختار ۳	n/a	n/a
$\text{HXeBr}\dots\text{HCl}$	ساختار ۱	n/a	n/a
	ساختار ۲	n/a	n/a
	ساختار ۳	n/a	n/a



شکل ۶ ساختارهای به‌دست آمده از نظریه‌ی AIM برای کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  در حالت خمیده با روش محاسباتی MP2/6-311++G (2d,2p) ( $\text{HArF}\dots\text{N}_2$  (الف)،  $\text{HKrCl}\dots\text{N}_2$  (ب) و  $\text{HKrF}\dots\text{N}_2$  (ج)) گوی‌های قرمز (●) نشانگر نقاط بحرانی پیوند هستند).

AIM و NMR در مورد کمپلکس‌های  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  به طور کامل در تطابق هستند.

در  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  آنقدر ضعیف هستند که قابل بررسی نیست. نتیجه‌های به دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که نظریه

## مراجع

- [1] Desiraju, G.R.; and Steiner, T.; "The Weak Hydrogen Bond", Oxford University Press, Oxford, UK; 100, 1999.
- [2] Riley, K.E.; Hobza, P.; Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. Vol. 1, 3-17, 2011.
- [3] Scheiner, S.; "Hydrogen Bonding: A Theoretical Prospective", Oxford University Press, Oxford, UK; 127, 1997.
- [4] Esrafil, M.D.; Behzadi, H.; Beheshtian, J.; Hadipour, N.L, J. Mol. Graph. Model. 27, 326-331, 2008.
- [5] Politzer, P.; Murray, J.S.; Concha, M.C.; J. Mol. Model. 13, 643-650, 2007.
- [6] Esrafil, M.D.; J. Mol. Model. 19, 1417-1427, 2013.
- [7] Crabtree, R.H.; Siegbahn, P.E.M.; Eisenstein, O.; Rheingold, A.L.; Acc. Chem. Res. 29, 348-354, 1996.
- [8] Alkorta, I.; Zborowski, K.; Elguero, J.; Solimannejad, M.; J. Phys. Chem. A. 110, 10279-10286, 2006.
- [9] Alkorta, I.; Elguero, J.; Solimannejad, M.; Grabowski, S.J.; J. Phys. Chem. A. 115, 201-210, 2011.
- [10] Bui, T.T.; Dahaoui, S.; Lecomte, C.; Desiraju, G.R.; Espinosa, E.; Angew. Chem. Int. Ed. 48, 3838-3841, 2009.
- [11] Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Pilati, T.; Resnati, G.; Sansotera, M.; Terraneo, G.; Chem. Soc. Rev. 39, 3772-3783, 2010.
- [12] Pauling, L.; J. Am. Chem. Soc. 55, 1895-1900, 1933.
- [13] Bartlett, N.; Proc. Chem. Soc. London. 77, 218-218, 1962.
- [14] Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M.; J. Chem. Phys. 102, 6423-6431, 1995.
- [15] Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M.; J. Chem. Phys. 103, 205-210, 1995.
- [16] Christe, K.O.; Angew. Chem. Int. Ed. 40, 1419-1421, 2001.
- [17] Pettersson, M.; Lundell, J.; Räsänen, M.; Eur. J. Inorg. Chem., 109, 729-737, 1999.
- [18] Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Räsänen, M.; Low Temp. Phys. 26, 680-690, 2000.
- [19] Gerber, R.B.; Ann. Rev. Phys. Chem. 55, 55-78, 2004.
- [20] Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Räsänen, M.; J. Am. Chem. Soc., 121, 11904, 1999.
- [21] Lundell, J.; Chaban, G. M.; Gerber, R. B.; Chem. Phys. Lett. 331, 308-316, 2000.
- [22] Runeberg, N.; Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Räsänen, M.; J. Chem. Phys. 114, 836-841, 2001.
- [23] Berski, S.; Silvi, B.; Lundell, J.; Noury, S.; Latajka, Z.; "in New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics", Kluwer Academic Publishers, 259-279, 2001.
- [24] Chaban, G.M.; Lundell, J.; Gerber, R. B.; Chem. Phys. Lett. 364, 628-633, 2002.
- [25] Lundell, J.; Cohen, A.; Gerber, R.B.; J. Phys. Chem. A. 106, 11950-11955, 2002.
- [26] Lignell, A.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.;



- Tanskanen, H.; Räsänen, M.; J. Chem. Phys. 125, 184514-3, 2006.
- [27] Takayanagi, T.; Asakura, T.; Takahashi, K.; Taketsugu, Y.; Tagetsugu, T.; and Noro, T.; Chem. Phys. Lett. 446, 14-19, 2007.
- [28] Takayanagi, T.; and Wada, A.; Chem. Phys. Lett. 352, 91-98, 2002.
- [29] Bihary, Z.; Chaban, G.M.; Gerber, R.B.; J. Chem. Phys. 117, 5105-5108, 2002.
- [30] Takayanagi, T.; Chem. Phys. Lett. 371, 675-680, 2003.
- [31] Lignell, A.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M.; Low Temp. Phys. 29, 844-847, 2003.
- [32] McDowell, S.A.C.; J. Chem. Phys. 121, 5728, 2004.
- [33] McDowell, S.A.C.; and Buckingham, A. D.; Spectroc. Acta. A. 61, 1603-1609, 2005.
- [34] McDowell, S.A.C.; Chem. Phys. Lett. 368, 649-653, 2003.
- [35] McDowell, S.A.C.; J. Chem. Phys. 118, 7283-7287, 2003.
- [36] McDowell, S.A.C.; J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 625, 243-250, 2003.
- [37] McDowell, S.A.C.; J. Chem. Phys. 119, 3711-3716, 2003.
- [38] McDowell, S.A.C.; Chem. Phys. Lett. 377, 143-148, 2003.
- [39] McDowell, S.A.C.; Mol. Phys. 101, 2261-2265, 2003.
- [40] McDowell, S.A.C.; Mol. Phys. 102, 71-77, 2004.
- [41] McDowell, S.A.C.; J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 674, 227-232, 2004.
- [42] McDowell, S.A.C.; Chem. Phys. 301, 53-60, 2004.
- [43] McDowell, S.A.C.; Mol. Phys. 102, 1441-1446, 2004.
- [44] McDowell, S.A.C.; J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 715, 73-77, 2005.
- [45] McDowell, S.A.C.; Buckingham, A.D.; Theor. Chem. Account 119, 29-34, 2008.
- [46] Esrafil, M.D.; Juyban, P.; Solimannejad, M.; Comput. & Theo. Chem. 1027, 84-90, 2014.
- [47] Frisch, M.J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N.J.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; and Fox, D. J.; Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [48] McDowell, S. A. C.; J. Chem. Phys. 122, 204309, 2005.

## Investigation of some new noble gas complexes as oxidizing agents by NMR and AIM analysis

M.H. Ghorbani<sup>1,\*</sup> and A. Ghoorchian<sup>2</sup>

1. Assistant Prof., of Physical Chemistry Department of Chemistry, Faculty of Sciences, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Ph.D. Student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: January 2015, Revised: February 2015, Accepted: March 2015

**Abstract:** Noble gases are considered "inert" although theoretical and experimental chemists have reported their limited reactivity with other elements, recently. In this paper, we consider the structures of  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  and  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  by geometrical optimization, nuclear magnetic resonance (NMR), and atoms in molecules (AIM) tools. MP2 calculations with aug-cc-pVDZ, 6-311++g (2d, 2p) and DGDZVP basis sets were used to analyze the different systems. For the all compounds, total energy and relative stability are calculated. After the complexation, noble gas compounds are stable because of the presence of the heavy nuclei. The nucleus shielding is due to interaction  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  (all forms) and  $\text{HNgY}\dots\text{HX}$  (structure 1, 2). The AIM results show remarkably good agreement with the NMR study results obtained on the  $\text{HNgY}\dots\text{N}_2$  compounds.

**Keywords:** Noble gas, NMR, AIM, Møller-plesset, Computational chemistry