

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، کنفرانس ها یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه لرستان (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود، در غیر اینصورت موضوع مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

مطالعه تئوری کمپلکس‌های پیوند هالوژنی $R_2Y...XZ$

($R=H, CH_3$; $Y=Si, Ge$; $X, Z=F, Cl, Br, I$)

نگارش:

محسن محمدی پور

استاد راهنما:

دکتر عابدین زبردستی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

شهریور ماه ۱۳۹۲

الهی:

در وادی آگاهی، دست نیرومند تو هدایت گر شد، هم آمدنم را، هم رفتنم را.
تو در لحظه لحظه هایم جای گرفته که نه، من در لحظه لحظه هایم جای دارم.
گامم را صلابت بخشیدی و چه خوب می دانم هر کجا نتیجه ای امید بخش
به بار نشسته، رد پای مهر تو بر جاست و من دنباله رویی بیش نیستم و مگر می شود
بی مدد تو. سپاسم را چگونه در آغوشت رها کنم که ذره بودنم در برابر
دریا بودنت، هویدا نشود. مگر نه اینکه رسالتم جز بر این بوده که ذره ها را
جستجو کنم تا بنمایم ذره ای هستم در برابر تو، از تو مدد می گیرم و تو را
سپاس می گویم.

تقدیم به :

روح پاک پدر بزرگوارم

که عالمانه به من آموخت چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه کنم

مادر عزیزم

دریای بیکران عشق و فداکاری که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش

برایم همه مهر بود

همسر مهربانم

اسطوره زندگیم، پناه خستگی و امید بودنم

پسر عزیزم

که وجودش شادی بخش زندگیم و مایه آرامش من است

و دوستان گرامیم

که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بودند.

تقدیر و تشکر:

سپاس خداوند بزرگ و بی‌همتا را که اندیشه‌های بلند اندیشمندان و هوش سرشار هوشمندان را بر عرش کبریایی و ذات خداوندیش راه نیست. پروردگاری که ابتدا و انتهایش بی‌پایان است. اندیشه آدمی مسیر عرش می‌پیماید و مسیرش را برپهنای فرش روشنی می‌بخشد. انسان از ریشه‌هایش سر بر می‌کشد و در والاترین درجات، قدردان زحمات عزیزانی است که صبورانه بی‌تابی‌هایش را تاب آورده‌اند.

ابتدا مراتب امتنان و قدردانی خود را نثار استاد راهنمای بزرگوار و فرزانه‌ام جناب آقای دکتر عابدین زبردستی می‌نمایم. استاد ارزشمندی که ثنیه‌های گرانبهایشان را با من قسمت کردند و در پیمودن این مسیر با صبر و بردباری جهالت‌م را نادیده انگاشتند. رهنمودهای ارزنده علمی و اخلاقی ایشان نیز از آغاز تا پایان این دوره، همواره چراغ راه من بود.

به رسم ادب، از اساتید گرامی جناب آقای دکتر سعید فرهادی و جناب آقای دکتر علی کاکانزادی‌فرد که زحمت داوری این پروژه را بر عهده گرفتند تقدیر و تشکر می‌کنم. و از آنان که نام دوست را زیننده خود ساختند و مرا در این راه پرابهام یاری نمودند، بخصوص همکلاسی‌های عزیزم سپاسگزارم.

محسن محمدی پور

شهریور ماه ۱۳۹۲

چکیده

فصل اول (مقدمه)

۳	۱-۱- برهم کنش های بین مولکولی
۵	۱-۲- بررسی ماهیت برهم کنش های پیوند هالوژنی و عوامل مؤثر بر ایجاد این نوع برهم کنش ها
۵	۱-۲-۱- بررسی ماهیت پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی
۷	۱-۲-۲-۱- چگونگی تشکیل پیوند هالوژنی از طریق اتم های هالوژن
۸	۱-۲-۲-۱- وجود حفره سیگما
۹	۱-۲-۲-۲-۱- وجود گشتاور چهارقطبی الکتریکی
۱۱	۱-۲-۳-۱- چگونگی تشکیل پیوند هالوژنی از طریق ساییلین ها و ژرمیلین ها
۱۴	۱-۲-۴- نحوه ایجاد برهم کنش در کمپلکس های پیوند هالوژنی
۱۶	۱-۲-۵- عوامل مؤثر بر استحکام و قدرت پیوندهای هالوژنی
۱۸	۱-۲-۶- بررسی برهم کنش های پیوند هالوژنی از دیدگاه نظریه اوربیتال پیوندی طبیعی و انتقال بار
۲۰	۱-۳- استفاده از روش های محاسباتی در تجزیه و تحلیل برهم کنش های پیوند هالوژنی
۲۱	۱-۳-۱- روش های مکانیک کوانتومی
۲۱	۱-۳-۱-۱- روش های مبتنی بر مکانیک مولکولی
۲۲	۱-۳-۱-۲- روش های مبتنی بر ساختار الکترونی
۲۳	۱-۳-۱-۳- روش های نیمه تجربی
۲۳	۱-۳-۱-۲-۲- روش های «از آغازین» یا «ریشه ای»
۲۴	۱-۳-۱-۳- روش های تابعیت چگالی
۲۵	۱-۳-۲- مجموعه پایه
۲۷	۱-۳-۱-۲- انواع مجموعه پایه
۲۸	۱-۳-۱-۲-۱- مجموعه های پایه حداقل
۲۸	۱-۳-۱-۲-۲- مجموعه های پایه ظرفیتی شکافته
۲۸	۱-۳-۱-۲-۳- مجموعه پایه پلاریزه
۲۹	۱-۳-۱-۲-۴- مجموعه پایه نفوذی
۲۹	۱-۳-۳- خطای ناشی از برهم نهی مجموعه های پایه
۳۰	۱-۳-۴- تئوری بادر یا تئوری اتم ها در مولکول ها

فصل دوم (محاسبات)

۳۳	۱-۲- جزئیات محاسبات کوانتومی مورد استفاده در بررسی برهم کنش های پیوند هالوژنی
۳۳	۱-۱-۲- بهینه کردن ساختارها
۳۴	۲-۱-۲- محاسبه فرکانس ها
۳۴	۳-۱-۲- محاسبه انرژی های پایداری کمپلکس های تشکیل شده
۳۵	۴-۱-۲- محاسبه خطای ناشی از برهم نهی مجموعه های پایه
۳۵	۵-۱-۲- محاسبات مربوط به تئوری اتم ها در مولکول ها
۳۶	۶-۱-۲- محاسبات مربوط به تئوری اوربیتال پیوندی طبیعی
۳۷	۷-۱-۲- مقایسه طول پیوندها ، قبل و بعد از تشکیل کمپلکس

فصل سوم (بحث و نتایج)

۳۹	۱-۳- بهینه کردن ساختارها و محاسبه فرکانس برای برهم کنش های پیوند هالوژنی
۵۲	۲-۳- تعیین و مقایسه انرژی های پایداری کمپلکس های تشکیل شده
۵۳	۳-۳- تعیین مقدار خطای ناشی از انطباق مجموعه های پایه
۵۹	۴-۳- استفاده از تئوری اتم ها در مولکول ها در بررسی برهم کنش های پیوند هالوژنی
۶۳	۵-۳- بررسی برهم کنش های پیوند هالوژنی با استفاده از تئوری اوربیتال مولکولی طبیعی
۶۸	۶-۳- محاسبه و تحلیل فرکانس های ارتعاشی کششی در برهم کنش های پیوند هالوژنی
۷۶	۷-۳- مقایسه طول پیوندها ، قبل و بعد از تشکیل کمپلکس
۷۹	۸-۳- نتیجه گیری

فصل اول

- شکل ۱-۱- وجود برهم کنش های دوقطبی - دوقطبی بین اتم ها و مولکول ها ۴
- شکل ۲-۱- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم های نیتروژن (N) و برم (Br) ۵
- شکل ۳-۱- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم های گوگرد (S) و هالوژن (X) ۶
- شکل ۴-۱- برهم کنش بین اتم های دهنده (D) و گیرنده (A) در پیوند هالوژنی ۶
- شکل ۵-۱- پتانسیل الکترواستاتیک مثبت و منفی در طول پیوند اتم هالوژن با اتم مجاور ۹
- شکل ۶-۱- طرح سطوح هم پتانسیل در یک میدان چهارقطبی الکتریکی ۱۰
- شکل ۷-۱- هیبریداسیون و وضعیت اوربیتال های مولکول GeH_2 در حالت یکتایی ۱۳
- شکل ۸-۱- هیبریداسیون و وضعیت اوربیتال های مولکول GeH_2 در حالت سه تایی ۱۳
- شکل ۹-۱- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم Cl و پیوند دوگانه ۱۴
- شکل ۱۰-۱- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم برم و اتم هیدروژن (با بار جزئی منفی) ۱۵
- شکل ۱۱-۱- موقعیت اتم های X و Y مولکول دی هالوژن نسبت به مونومر مجاور (مولکول سایلیلن) ۱۶
- شکل ۱۲-۱- نمودار اوربیتال مولکولی Cl_2 (مولکول دی هالوژن) ۱۹
- شکل ۱۳-۱- قطبی شدن اوربیتال ها با ترکیب اوربیتال های s و p و ترکیب اوربیتال های d و p ۲۷

فصل سوم

- شکل ۱-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با SiH_2) ۴۱
- شکل ۲-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با $SiH(CH_3)$) ۴۲
- شکل ۳-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با $Si(CH_3)_2$) ۴۴
- شکل ۴-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با GeH_2) ۴۶
- شکل ۵-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با $GeH(CH_3)$) ۴۸
- شکل ۶-۳- ساختارهای بهینه شده کمپلکس های پیوند هالوژنی (مولکول های دی هالوژن با $Ge(CH_3)_2$) ۵۰
- شکل ۷-۳- گراف مولکولی کمپلکس $GeH_2...FCI$ که با استفاده از برنامه AIM 2000 ترسیم شده است ۶۳

فصل اول

- جدول ۱-۱- برخی از خواص هالوژن ها ۷
- جدول ۲-۱- برخی از خواص سه عنصر C، Si و Ge ۱۱

فصل سوم

- جدول ۱-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}_2 \dots \text{X-Y}$ ۵۳
- جدول ۲-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ ۵۴
- جدول ۳-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ ۵۴
- جدول ۴-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}_2 \dots \text{X-Y}$ ۵۵
- جدول ۵-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ ۵۵
- جدول ۶-۳- مقادیر انرژی پایداری و BSSE کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ ۵۶
- جدول ۷-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}_2 \dots \text{X-Y}$ ۶۰
- جدول ۸-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ ۶۰
- جدول ۹-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ ۶۱
- جدول ۱۰-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}_2 \dots \text{X-Y}$ ۶۱
- جدول ۱۱-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ ۶۲
- جدول ۱۲-۳- مشخصات نقاط بحرانی پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ ۶۲
- جدول ۱۳-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}_2 \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۴
- جدول ۱۴-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{SiH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۵
- جدول ۱۵-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۵
- جدول ۱۶-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}_2 \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۶
- جدول ۱۷-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{GeH}(\text{CH}_3) \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۶
- جدول ۱۸-۳- بررسی کمپلکس های پیوند هالوژنی $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2 \dots \text{X-Y}$ با استفاده از تئوری NBO ۶۷
- جدول ۱۹-۳- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای مونومرهای دی هالوژن (X-Y) ۶۸
- جدول ۲۰-۳- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای مونومرهای سایلیلین و ژرمیلین ۶۹
- جدول ۲۱-۳- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{SiH}_2 \dots \text{X-Y}$ ۶۹

- ۷۰ جدول ۳-۲۲- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{SiH}(\text{CH}_3)\dots\text{X-Y}$
- ۷۰ جدول ۳-۲۳- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۱ جدول ۳-۲۴- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{GeH}_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۱ جدول ۳-۲۵- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{GeH}(\text{CH}_3)\dots\text{X-Y}$
- ۷۲ جدول ۳-۲۶- فرکانس های ارتعاشی کششی و شدت محاسبه شده برای کمپلکس های $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۲ جدول ۳-۲۷- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و SiH_2
- ۷۳ جدول ۳-۲۸- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و $\text{SiH}(\text{CH}_3)$
- ۷۳ جدول ۳-۲۹- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
- ۷۴ جدول ۳-۳۰- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و GeH_2
- ۷۴ جدول ۳-۳۱- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و $\text{GeH}(\text{CH}_3)$
- ۷۵ جدول ۳-۳۲- تغییرات فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندها در مونومرهای X-Y و $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$
- ۷۶ جدول ۳-۳۳- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{SiH}_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۷ جدول ۳-۳۴- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{SiH}(\text{CH}_3)\dots\text{X-Y}$
- ۷۷ جدول ۳-۳۵- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۸ جدول ۳-۳۶- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{GeH}_2\dots\text{X-Y}$
- ۷۸ جدول ۳-۳۷- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{GeH}(\text{CH}_3)\dots\text{X-Y}$
- ۷۹ جدول ۳-۳۸- تعیین طول پیوندهای هالوژنی و کووالانسی در کمپلکس های $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\dots\text{X-Y}$

نام خانوادگی: محمدی پور	نام: محسن
عنوان پایان نامه: مطالعه تئوری کمپلکس های پیوند هالوژنی ($R_2Y...XZ$) ($R=H, CH_3; Y=Si, Ge; X, Z=F, Cl, Br, I$)	
استاد راهنما: عابدین زبردستی	
درجه تحصیلی: دکترای تخصصی	رشته: شیمی
	گرایش: شیمی معدنی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
	گروه آموزشی: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۲/۶/۳۱	تعداد صفحه: ۸۳
<p>چکیده:</p> <p>با استفاده از نرم افزار گوسین، تشکیل کمپلکس های پیوند هالوژنی بین مولکول های دی هالوژن X-Z ($X, Z=F, Cl, Br, I$) و گونه های شامل سایلین ها و ژرمیلن ها به صورت تئوری در سطح های $MP_2/6-311G++(d,p)$ و MP_2/GEN مورد مطالعه قرار گرفت. برهم کنش مولکول های دی هالوژن با سایلین ها و ژرمیلن ها منجر به تشکیل کمپلکس های پیوند هالوژنی $R_2Y...XZ$ ($R=H, CH_3, Y=Si, Ge$) می گردد که برای کمپلکس های مورد مطالعه، برهم کنش اضافی $lp(X) \rightarrow d(Si, Ge)$ نیز دیده می شود. پایداری این کمپلکس ها به طبیعت و بار اتم های هالوژن و همچنین خواص سایلین ها و ژرمیلن ها و استخلاف های آنها بستگی دارد. ساختارهای به دست آمده توسط تئوری های "اتم ها در مولکول ها" و "اوربیتال مولکولی طبیعی" نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.</p>	

مطالعه تئوری کمپلکس‌های

پیوند هالوژنی $R_2Y \dots XZ$

($R=H, CH_3$; $Y=Si, Ge$; $X, Z=F, Cl, Br, I$)

فصل اول

مقدمه

۱-۱- برهم کنش های بین مولکولی^۱

به مجموع نیروهایی که باعث می شوند ترکیب های مولکولی به حالت مایع یا جامد در آیند نیروهای جاذبه بین مولکولی گفته می شود. این نیروها از پیوند کووالانسی ضعیف تر هستند زیرا این نیروهای جاذبه، محدود به جاذبه کمابیش ضعیفی است که میان قطب های ناهمنام مولکول های مجاور هم پدید می آیند و در این حالت هیچ مبادله یا اشتراک الکترونی صورت نمی گیرد. برهم کنش های بین مولکولی یا درون مولکولی^۲ غیرکووالانسی در بسیاری از زمینه های علم شیمی اهمیت قابل ملاحظه ای دارند. این برهم کنش های ضعیف در شیمی اتمسفر، واکنش های کاتالیزوری، علم مواد و فرایندهای زیستی رایج هستند. چنین پیوندهایی با پیوندهای کووالانسی تفاوت اساسی داشته و اصولاً از طریق یک برهم کنش غیر مؤثر بین ذرات (اتم ها یا مولکول ها) که منجر به تشکیل یک کمپلکس مولکولی می شود به وجود می آیند. در این نوع برهم کنش ها، پیوند کووالانسی نه شکسته شده و نه تشکیل می شود. این قبیل پیوندها را برهم کنش های واندروالسی نیز می نامند زیرا اولین بار در سال ۱۸۷۳ میلادی توسط یک فیزیکدان هلندی به نام یوهانس واندروالس^۳ شناخته شدند. امروزه نیروهای بین مولکولی را به صورت عام نیروهای واندروالس و نیروهای پراکندگی بین مولکول های غیر قطبی را نیروهای لاندن^۴ می نامند. می توان گفت که نیروی لاندن تنها نیروی جاذبه میان مولکول های غیرقطبی است. حتی تخمین زده شده است که حدود ۸۵ درصد از کل نیروهای بین مولکولی در مولکول قطبی HCl ناشی از نیروهای لاندن است.

برهم کنش های غیرکووالانسی از نظر قدرت برهم کنش و تغییراتی که در خواص محصول ایجاد می کنند بسیار متفاوت بوده و دامنه وسیعی دارند و معمولاً به صورت زیر طبقه بندی می شوند:

۱- برهم کنش های الکترواستاتیک^۵

۲- برهم کنش های با مشارکت هیدروژن

۳- برهم کنش های انتقال بار^۶

۴- برهم کنش های با حدواسط یونی

۵- برهم کنش های پراکندگی

۶- برهم کنش های آب گریز.

1-Intermolecular

2-Intramolecular

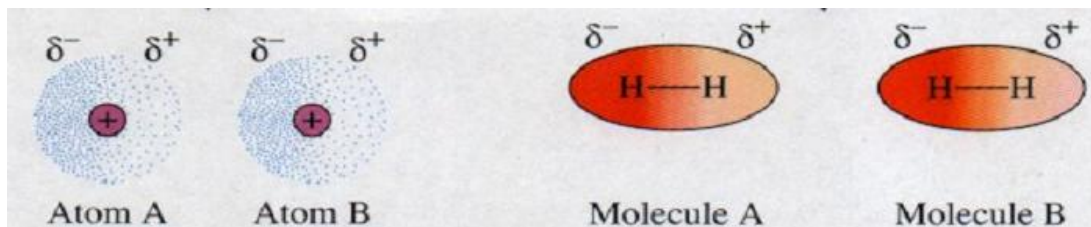
3-Johannes van der Waals

4-London forces

5-Electrostatic interactions

6-Charge transfer

پدیده های الکترواستاتیک از نیروهایی ناشی می شوند که بارهای الکتریکی به یکدیگر وارد می کنند. در واقع نیروهای الکترواستاتیک، نیروهای غالب در برهم کنش بین ذرات در ابعاد متوسط بین اتمی هستند.



شکل ۱-۱- وجود برهم کنش های دوقطبی- دوقطبی بین اتم ها و مولکول ها

مشخصات و رفتارهای پیوندهای هالوژنی^۱ را می توان با استفاده از روش های محاسباتی و تئوری های کوانتومی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. در این راستا بکارگیری روش های شیمی محاسباتی و شیمی کوانتومی می تواند به اظهار نظر در مورد پارامترهایی از قبیل انواع انرژی ها، فرکانس ها، طول و زوایای پیوندها، چگالی الکترونی، ممان دوقطبی، انتقال بار و ساختارهای هندسی ما را یاری نماید. شیمی محاسباتی محدوده وسیعی از روش ها و تقریب های محاسباتی را در بر می گیرد و در تعیین ویژگی های مختلف از جمله ساختار، واکنش پذیری، خواص اتمی و مولکولی به کار می رود. دو بحث عمده و متفاوت در شیمی محاسباتی جهت انجام محاسبات، نظریه مکانیک مولکولی و نظریه ساختار الکترونی می باشند. روش مکانیک مولکولی از قوانین فیزیک کلاسیک برای پیش بینی ساختار و خواص مولکول ها بهره می برد در حالی که روش های ساختار الکترونی بر مبنای روابط بنیادین فیزیک کوانتومی بنا نهاده شده اند. در علم مکانیک کوانتومی، خواص مولکولی به حرکت الکترون ها و برهم کنش های الکترون ها و هسته مربوط می شود [۱].

بنابراین با استفاده از این روش ها، قادر خواهیم بود حالت های بهینه ای را که مونومرها در کنار هم قرار گرفته و منجر به ایجاد ساختارهای با سطح پایین انرژی و در نتیجه تشکیل کمپلکس های پایدارتری می شوند، تعیین کرده و بررسی های خود را در خصوص برهم کنش های پیوند هالوژنی، با در دست داشتن اطلاعات بیشتر و مفیدتری ادامه دهیم.

۲-۱- بررسی ماهیت برهم کنشهای پیوند هالوژنی و عوامل مؤثر بر تشکیل و ایجاد این نوع برهم کنش ها

از برهم کنش های الکترواستاتیک، می توان به پیوند هالوژنی اشاره کرد که نوعی برهم کنش دوقطبی- دوقطبی نسبتاً ضعیف محسوب می شود. پیوند هالوژنی را می توان نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین یک مولکول دی هالوژن نظیر Br_2 یا FCl (بعنوان مونومر اول) و یک اتم یا گروهی از اتم هایی که در واقع چگالی الکترونی روی آنها زیاد است مانند گونه های دارای جفت الکترون غیر پیوندی (نظیر اتم های C, Si و Ge در حالت دو ظرفیتی و یا اتم های N, O و S)، گونه های دارای الکترون های غیر مستقر π (پیوندهای دو گانه و سه گانه) و گونه های آنیونی، (به عنوان مونومر دوم) در نظر گرفت که با توجه به تمایل اتم های هالوژن به کشیدن پتانسیل منفی (از طریق ایجاد یک ناحیه الکتروپوزیتیو به نام حفره سیگما^۱ یا σ -hole) در مونومر اول و همچنین چگالی بالای الکترون در مونومر دوم، وجود یک نیروی جاذبه نسبتاً ضعیف در بین این دو مونومر دور از انتظار نخواهد بود [۲,۳].



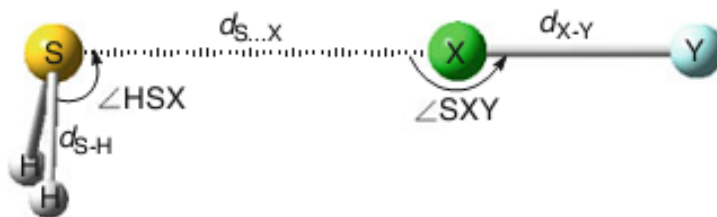
شکل ۲-۱- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم های نیتروژن (N) و برم (Br)

مطالعات انجام شده نشان می دهد که پیوندهای هالوژنی در بسیاری از جهات شبیه به پیوندهای هیدروژنی هستند و اغلب رفتاری شبیه به این نوع پیوندها دارند [۴,۵]. در سال های اخیر، ماهیت پیوندهای هالوژنی با استفاده از مطالعات تئوری و عملی مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که این نوع پیوندها در مفاهیم مولکولی، بلورشناسی و سیستم های بیولوژیکی، یک نقش مهم و کلیدی ایفا می کنند [۶].

۲-۱-۱- بررسی ماهیت پیوند در کمپلکس های پیوند هالوژنی

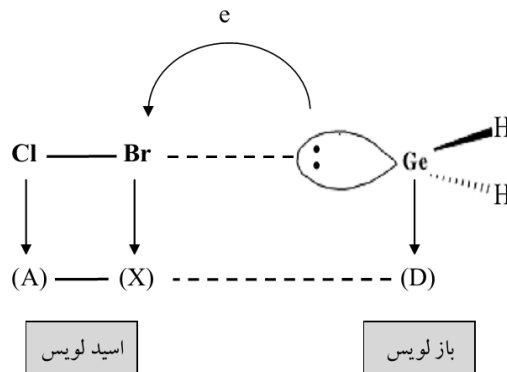
پیوند هالوژنی، یک برهم کنش غیر کووالانسی و الکترواستاتیک است که معمولاً بین یک اتم هالوژن (به عنوان اسید لوئیس) و یک باز لوئیس به وجود می آید. با وجود اینکه اتم هالوژن ممکن است در سایر انواع پیوندها مانند پیوند کووالانسی درگیر باشد، اما پیوند هالوژنی اغلب به حالتی اشاره دارد که اتم هالوژن به عنوان یک گونه الکتروفیل عمل می کند [۶].

1-Sigma-hole



شکل ۱-۳- وجود برهم کنش پیوند هالوژنی بین اتم های گوگرد (S) و هالوژن (X) [۶].

در پیوند هالوژنی ($A-X...D$)، D یا گروه دهنده^۱، یک اتم یا مولکول است که غنی از الکترون بوده و می تواند الکترون های خود را به گونه دارای کمبود الکترون یعنی X بدهد. بنابراین، گونه D ممکن است یک اتم دارای زوج الکترون غیر پیوندی، یک گونه آنیونی و یا یک گونه دارای الکترون های غیرمستقر π (پیوندهای دوگانه و سه گانه) باشد که چگالی الکترونی بالایی دارد. X، اتم هالوژن در گیر در پیوند کووالانسی با A است. A یا گروه گیرنده^۲، یک گونه با کمبود الکترون است که چگالی الکترونی را از اتم X به طرف خود کشیده و باعث ایجاد بار جزئی مثبت در اتم X خواهد شد.



شکل ۱-۴- برهم کنش بین اتم های دهنده الکترون (D) و گیرنده الکترون (A) در پیوند هالوژنی

مونومر $A-X$ ، دهنده پیوند هالوژنی^۳ و گونه D، گیرنده پیوند هالوژنی^۴ محسوب می شود. در ایجاد پیوند هالوژنی، اتم هالوژن معمولاً یک گروه الکترون گیرنده به شمار می رود. به طور کلی، با تضعیف پیوند کووالانسی عادی بین X و A، به طور همزمان چگالی الکترونی روی اتم X کاهش می یابد [۷].

- 1-Donor group
- 2-Acceptor group
- 3-Halogen bond donor
- 4-Halogen bond acceptor

۱-۲-۲- جگونگی تشکیل پیوند هالوژنی از طریق اتم های هالوژن

آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم های هالوژن به صورت $ns^2 np^5$ است. برخی از خواص هالوژن ها در جدول ۱-۱ داده شده است. هالوژن ها در شرایط معمولی به صورت مولکول های دو اتمی اند که اتم ها از طریق یک پیوند کووالانسی ساده به یکدیگر متصل اند. این مولکول ها در حالت جامد و مایع به وسیله نیروهای لاندن به یکدیگر می پیوندند.

در بین مولکول های دو اتمی هالوژن ها، I_2 بزرگ تر از بقیه است و با دارا بودن بیشترین تعداد الکترون ها، قطبش پذیرترین آن ها محسوب می شود. به همین دلیل، I_2 در مقایسه با سایر هالوژن ها دارای قوی ترین نیروهای جاذبه بین مولکولی، بالاترین نقطه ذوب و بالاترین نقطه جوش است. در دما و فشار معمولی، I_2 جامد، Br_2 مایع، Cl_2 و F_2 گاز هستند.

هر یک از هالوژن ها، واکنش پذیرترین نافلز در دوره خود در جدول تناوبی بوده و فلئوئور واکنش پذیرترین نافلزات است. الکترونگاتیوی فلئوئور بالاتر از هر عنصر دیگری است و F_2 یکی از قوی ترین عوامل اکسنده ای است که تا کنون شناخته شده است. همان طور که در جدول ۱-۱ نشان داده شده است، الکترونگاتیوی هالوژن ها به ترتیب از فلئوئور به ید کاهش می یابد.

انرژی پیوند به ترتیب از Cl_2 به Br_2 و I_2 کاهش می یابد، زیرا افزایش اندازه اتم هالوژن، شکسته شدن پیوند بین اتم ها را در مولکول X_2 به ترتیب آسانتر می سازد. اما انرژی تفکیک پیوند در مولکول F_2 به طور غیرعادی پایین است که علت آن به اثر الکترون های ناپیوندی در این مولکول نسبت داده شده است [۸].

جدول ۱-۱- برخی از خواص هالوژن ها [۸].

I_2	Br_2	Cl_2	F_2	خواص
سیاه متمایل به بنفش	خرمایی	سبز متمایل به زرد	زرد روشن	رنگ
+۱۱۴	-۷	-۱۰۲	-۲۲۳	نقطه ذوب (°C)
+۱۸۵	+۵۹	-۳۴	-۱۸۸	نقطه جوش (°C)
۱۳۳	۱۱۴	۹۹	۷۲	شعاع اتمی (pm)
۲۱۶	۱۹۵	۱۸۱	۱۳۶	شعاع یونی، X (pm)
۲/۷	۳/۰	۳/۲	۴/۰	الکترونگاتیوی
۱۵۱	۱۹۳	۲۴۳	۱۵۵	انرژی پیوند (kJ/mol)

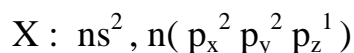
پیوندهای هالوژنی، معمولاً به واسطه چهار اتم هالوژن یعنی فلئور، کلر، برم و ید قابل تشکیل هستند که در این بین، اتم فلئور به دلیل قطبش پذیری کمتر و الکترونگاتیوی بالاتر، کمتر از سایر هالوژن ها در این نوع برهم کنش ها مشارکت دارد. در واقع اتم های هالوژن قادر هستند که به عنوان دهنده پیوند هالوژنی در ایجاد این نوع برهم کنش ها شرکت کنند.

با توجه به اینکه هدف ما از این بحث، بررسی برهم کنش های پیوند هالوژنی بین مولکول های دی هالوژن (به عنوان مونومر اول) و گونه های شامل اتم های Si و Ge در حالت دو ظرفیتی (به عنوان مونومر دوم) می باشد، بنابراین صرفاً به تحلیل و بررسی چگونگی ایجاد برهم کنش های پیوند هالوژنی با حضور مولکول های دی هالوژن نظیر F_2 ، Cl_2 ، FCl ، $BrCl$ و ... پرداخته می شود.

۱-۲-۲-۱- وجود حفره سیگما

همان طور که قبلاً اشاره شد، در تشکیل برهم کنش های پیوند هالوژنی، یکی از اتم های هالوژن در مولکول دی هالوژن، دارای بار جزئی مثبت یا خنثی بوده و می تواند به عنوان الکتروفیل (اسید لوئیس) عمل کند. این پدیده به وسیله وجود یک ناحیه با پتانسیل الکترواستاتیک مثبت به نام حفره سیگما (σ -hole) روی بیرونی ترین قسمت در سطح یکی از اتم های هالوژن در طول پیوند دی هالوژن (X-Y) توجیه می شود.

در پیوند کووالانسی بین دو اتم هالوژن، هر یک از اتم ها دارای آرایش الکترونی مشابه به صورت زیر بوده و با هیبریداسیون sp^3 در پیوند شرکت می کند.



در این حالت، چنانچه محور Z در امتداد پیوند X-Y در نظر گرفته شود، سه جفت الکترون غیر مشترک اتم های هالوژن، یک نوار با پتانسیل الکترواستاتیک منفی در اطراف قسمت مرکزی پیوند به وجود آورده و بیرونی ترین قسمت پیوند به صورت یک ناحیه مثبت باقی می ماند.

بر اساس نظریه پلایترر^۱، هنگامی که یک اوربیتال نیمه پر p در تشکیل یک پیوند کووالانسی شرکت می کند، معمولاً الکترون های آن تمایل دارند تا حدودی در ناحیه بین هسته ای پیوند مستقر شوند که این موضوع باعث کاهش چگالی الکترونی در لوب خارجی اوربیتال p خواهد شد. به دلیل وجود این ناحیه مثبت که حفره سیگما نامیده می شود، اتم هالوژن می تواند با یک ناحیه یا قسمت دارای بار منفی برهم کنش جاذبه ای داشته باشد که این ویژگی، منشأ ایجاد اکثر پیوندهای هالوژنی است.

1-Politzer