





پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

**اثر گروه های (-, -F, -Cl, -Br, -H, -OH, -NH<sub>2</sub>) بر روی  
پایداری حالت یکتایی و سه تایی کاربن ها، سیلین  
ها و ژرمیلن ها در ترکیبات حلقوی پنج عضوی با  
استفاده از روش DFT**

توسط:

**فرزاد اسماعیلی**

استادان راهنما:

**دکتر محسن نیکورزم و دکتر اسماعیل وصالی**

بهمن ۱۳۸۹

به نام خدا

اثر گروه های (-NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -) بر روی پایداری حالت یکتایی و سه تایی کاربن ها، سیلین ها و ژرمیلین ها در ترکیبات حلقوی پنج عضوی با استفاده از روش DFT

توسط:

فرزاد اسماعیلی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۱/۲۳ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه **خیلی خوب** به تصویب نهایی رسیده است.  
دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران)  
دکتر حمید گوردزی افشار، استادیار گروه شیمی (مشاور)  
دکتر رضا صحرانی، استادیار گروه شیمی (داور)  
دکتر ستار ارشدی، استادیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور بهشهر (داور)

بهمن ۱۳۸۹

## تقدیم به:

پدر و مادرم، که همیشه حامی و مشوق من بودند و در طول عمرم، از هیچ کمکی دریغ نکردند. سلامتی و سرزندگی آنان را از خداوند یکتا خواهانم.

همسر عزیز و مهربانم، یگانه ای که فداکاری، صمیمیت و خلوص در وجودش لبریز است و تشویق و حمایت او بود که این رساله به ثمر رسید. امیدوارم که بتوانم روزی زحماتش را جبران کنم.

پسران دوست داشتنی و عزیزم، مبین و متین و دختر نازنینم، منا که با سن اندکشان، در طول این پروژه درایت و صبر دور از انتظار و توصیف ناپذیری از خود نشان دادند. سلامتی و سرزندگی آنان را از خداوند یکتا خواهانم.

## تقدیر و سپاسگذاری

از استاد راهنمای فرزانه و بزرگوارم جناب آقای دکتر نیکورزم به خاطر لطف و محبت فراوان، راهنمایی های ارزنده و حمایت مداوم ایشان در طول این پروژه نهایت امتنان و تشکر را دارم.

از استاد راهنمای عزیز و ارجمندم جناب آقای دکتر وصالی به خاطر هدایت مستمر بنده در این مسیر و ارئه بی دریغ دانش و تجربه خود در مدت انجام این رساله سپاس فراوان دارم.

از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر گودرزی که مرا در انجام این پروژه یاری نمودند کمال تشکر را دارم.

از آقایان دکتر صحرائی و دکتر ارشدی که قبول زحمت فرموده و به عنوان استاد داور در کمیته بررسی پایان نامه شرکت نمودند صمیمانه تشکر می نمایم.

از ریاست محترم دانشکده علوم پایه جناب آقای دکتر تبارکی و آقای دکتر سلیمان بیگی مدیر وقت گروه شیمی نهایت تشکر را دارم.

## چکیده

اثر گروه های (-NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -) بر روی پایداری حالت یکتایی و سه تایی کاربن ها، سیلین ها و ژرمیلن ها در ترکیبات حلقوی پنج عضوی با استفاده از روش DFT

## توسط

## فرزاد اسماعیلی

محاسبات کامل از اساس و DFT در سطوح مختلف، بر روی تعداد زیادی از گونه ای حدواسط دو ظرفیتی شامل عناصر گروه ۱۴ جدول تناوبی که همگی همو لوگک های کاربن با فرمول کلی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>M و R<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>M که M = C, Si, Ge، X = -NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -) و (R = -CH<sub>3</sub>, -i-pr, -tert-Bu) و NO<sub>2</sub> انجام شده است. گونه های کاربنی همگی حالت الکترونی پایه سه تایی دارند، ولی همرده های سیلینی و ژرمیلنی همگی حالت الکترونی پایه یکتایی دارند. اثر استخلاف های مختلف در موقعیت آلفا و بتا بر میزان انرژی نسبی، ساختارهای هندسی و شکاف انرژی یکتایی-سه تایی آنها نشان داد که استخلاف های الکترون دهنده و الکترون گیرنده ترتیب پایداری متفاوتی را ارائه می کنند. گروه های آلکیل بر روی حالت الکترونی این گونه ها اثر زیادی دارند. به طوری که برای کاربن ها نتایج، نشان دهنده اثر پایدارکنندگی قوی، با اثرات فضایی کم (R = -CH<sub>3</sub>) در موقعیت دوم و پنجم مرکز کاربنی سه تایی و اثر پایدارکنندگی نسبی استخلاف های (-i-pr, -tert-Bu) در موقعیت دوم و پنجم مرکز کاربنی سه تایی می باشد. برای سیلین ها و ژرمیلن ها نتایج نشان دهنده اثر پایدارکنندگی قوی، با اثرات فضایی کم (R = -CH<sub>3</sub>) در موقعیت دوم و پنجم مرکز سیلینی و ژرمیلنی یکتایی و اثر پایدارکنندگی نسبی استخلاف های (-i-pr, -tert-Bu) در موقعیت دوم و پنجم مرکز سیلینی و ژرمیلنی یکتایی می باشد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ز	فهرست جدول ها
ع	فهرست شکل ها
	<b>فصل اول (مقدمه)</b>
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۲-۱- ساختار و پیوند در متیلن
۵	۳-۱- حالت پایه یکتایی در مقابل حالت پایه سه تایی
۶	۴-۱- رابطه بین ساختار و شکافتگی انرژی یکتایی - سه تایی
۷	۵-۱- اثرات الکترونی
۱۰	۶-۱- اثرات فضایی
۱۱	۷-۱- اثرات فوق مزدوج شدگی
۱۲	۸-۱- کاربرد کاربن ها
۱۷	۹-۱- ساختار و چندگانگی اسپین در سیلین ها و ژرمیلن ها
۲۰	۱۰-۱- فزازهایی از شیمی محاسباتی
۲۲	۱۱-۱- مکانیک مولکولی
۲۲	۱۲-۱- روش های ساختار الکترونی
۲۳	۱۳-۱- روش های مکانیک کوانتمی اب اینشو یا روش های از اساس
۲۴	۱۴-۱- تقریب بورن- اوپنهايمر
۲۶	۱۵-۱- روش میدان خودسازگار هارتری- فاک
۲۸	۱۶-۱- محاسبات هارتری- فاک محدود شده و محدود نشده
۲۹	۱۷-۱- تابع دانسیته مرکب (DFT)
۳۰	۱۸-۱- مجموعه توابع پایه

- ۳۱-۱- دقت مجموعه های پایه
- ۳۲-۲- تحلیل اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO)
- فصل دوم (محاسبات شیمی کوانتومی)**
- ۳۳-۲- شیمی تئوری و شیمی محاسباتی
- ۳۳-۲- انتخاب یک روش محاسبه و مجموعه پایه مناسب
- فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)**
- ۳۵-۳- بحث و نتیجه گیری
- ۳۶-۱-۳- بررسی حالت یکتایی و سه تایی کاربن ها، سیلین ها و ژرمیلن های حلقوی  $XC_4H_3M$  که در موقعیت آلفا گروه های (-, -Br, -H, -CH<sub>3</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>) X = قرار دارند.  $-NO_2$ , -CF<sub>3</sub>, -F, Cl
- ۶۸-۲-۳- خلاصه ی نتایج (۱)
- ۷۲-۳-۳- بررسی حالت یکتایی و سه تایی کاربن ها، سیلین ها و ژرمیلن های حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3M$  که در موقعیت بتا گروه های (-, -H, -CH<sub>3</sub>, -OH, -NH<sub>2</sub>) X = قرار دارند.  $-NO_2$ , -CF<sub>3</sub>, -F, -Cl, Br
- ۱۰۴-۴-۳- خلاصه ی نتایج (۲)
- ۱۰۸-۵-۳- بررسی پایداری سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2C$ ، (M = C, Si, Ge) که در موقعیت دوم و پنجم گروه های (-tert-Bu, -i-pro, -CH<sub>3</sub>) R = قرار دارند.
- ۱۳۶-۶-۳- خلاصه نتایج (۳)



## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۱۳	<b>جدول ۱-۱</b> - واکنش پذیری نسبی کاربن ها نسبت به آلکن ها
۳۷	<b>جدول ۱-۳</b> - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل (E <sub>T</sub> ) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C که (X = -NH <sub>2</sub> , -OH, -CH <sub>3</sub> , -H, -Br, -Cl, -F, -CF <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> ) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب هارتری می باشد.
۳۸	<b>جدول ۲-۳</b> - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل (E <sub>T</sub> ) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> C که (X = -NH <sub>2</sub> , -OH, -CH <sub>3</sub> , -H, -Br, -Cl, -F, -CF <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> ) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می باشد.
۳۹	<b>جدول ۳-۳</b> - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل (E <sub>T</sub> ) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Si که (X = -NH <sub>2</sub> , -OH, -CH <sub>3</sub> , -H, -Br, -Cl, -F, -CF <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> ) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب هارتری می باشد.
۴۰	<b>جدول ۴-۳</b> - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل (E <sub>T</sub> ) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Si که (X = -NH <sub>2</sub> , -OH, -CH <sub>3</sub> , -H, -Br, -Cl, -F, -CF <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> ) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می باشد.
۴۱	<b>جدول ۵-۳</b> - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل (E <sub>T</sub> ) برای ساختار ژرملنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> Ge که (X = -NH <sub>2</sub> , -OH, -CH <sub>3</sub> , -H, -Br, -Cl, -F, -CF <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> ) با مجموعه پایه 6-

$6-311++G^{**}$  که واحد انرژی برحسب هارتری می باشد.

- ۴۲ **جدول ۳-۶** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی های کل ( $E_T$ ) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Ge$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۴۳ **جدول ۳-۷** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار کاربنی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3C$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۴۴ **جدول ۳-۸** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار سیلیننی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Si$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۴۵ **جدول ۳-۹** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار ژرمیلینی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Ge$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۴۸ **جدول ۳-۱۰** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3C$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۴۹ **جدول ۳-۱۱** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Si$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۵۰ **جدول ۳-۱۲** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Ge$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۵۳ **جدول ۳-۱۳** - زاویه پیوند ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3C$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۵۴ **جدول ۳-۱۴** - زاویه پیوند ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3Si$  که ( $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۵۵ **جدول ۳-۱۵** - زاویه پیوند ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی

- حلقوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۵۷ **جدول ۳-۱۶** - بار روی اتم های کربن و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$   $\text{POP}=\text{NBO}$   $(-\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$
- ۵۸ **جدول ۳-۱۷** - بار روی اتم های کربن، سیلیسیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Si}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$   $(\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$   $\text{POP}=\text{NBO}$
- ۵۹ **جدول ۳-۱۸** - بار روی اتم های کربن، ژرمانیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی حلقوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$  که  $(-\text{NH}_2, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$   $(\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$   $\text{POP}=\text{NBO}$
- ۶۱ **جدول ۳-۱۹** -  $\text{HOMO}$ ،  $\text{LUMO}$  و اختلاف آنها  $\Delta(\text{LUMO-HOMO})$  بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$   $\text{X}$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۶۲ **جدول ۳-۲۰** -  $\text{HOMO}$ ،  $\text{LUMO}$  و اختلاف آنها  $\Delta(\text{LUMO-HOMO})$  بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Si}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$   $\text{X}$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۶۳ **جدول ۳-۲۱** -  $\text{HOMO}$ ،  $\text{LUMO}$  و اختلاف آنها  $\Delta(\text{LUMO-HOMO})$  بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2)$   $\text{X}$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۶۵ **جدول ۳-۲۲** - زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۶۶ **جدول ۳-۲۳** - زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Si}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$
- ۶۷ **جدول ۳-۲۴** - زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$  که  $(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -)$   $\text{NO}_2$  با مجموعه پایه  $6-311++\text{G}^{**}$

- ۷۳ **جدول ۳-۲۵** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار کاربونی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>C که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب هارتری می باشد.
- ۷۴ **جدول ۳-۲۶** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار کاربونی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>C که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۷۵ **جدول ۳-۲۷** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار سیلیلی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Si که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب هارتری می باشد.
- ۷۶ **جدول ۳-۲۸** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار سیلیلی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Si که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۷۷ **جدول ۳-۲۹** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار ژرمنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Ge که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب هارتری می باشد.
- ۷۸ **جدول ۳-۳۰** - انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E<sub>T</sub>) برای ساختار ژرمنی در سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Ge که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311 که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۷۹ **جدول ۳-۳۱** - اختلاف انرژی درونی ΔE<sub>t-s</sub>، اختلاف آنتالپی ΔH<sub>t-s</sub>، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG<sub>t-s</sub> و اختلاف انرژی کل ΔE<sub>T(t-s)</sub> بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار کاربونی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>C که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311
- ۸۰ **جدول ۳-۳۲** - اختلاف انرژی درونی ΔE<sub>t-s</sub>، اختلاف آنتالپی ΔH<sub>t-s</sub>، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG<sub>t-s</sub> و اختلاف انرژی کل ΔE<sub>T(t-s)</sub> بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار سیلیلی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی XC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Si که X = -) NH<sub>2</sub>, -OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub> با مجموعه پایه 6- G\*\*++311
- ۸۱ **جدول ۳-۳۳** - اختلاف انرژی درونی ΔE<sub>t-s</sub>، اختلاف آنتالپی ΔH<sub>t-s</sub>، اختلاف انرژی

- آزاد گیس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار ژرمیلینی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Ge$  که  $X = -NH_2, -$  (OH, -CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۸۴ **جدول ۳-۳۴** طول پیوند (R/Å) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3C$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۸۵ **جدول ۳-۳۵** طول پیوند (R/Å) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Si$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۸۶ **جدول ۳-۳۶** طول پیوند (R/Å) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $XC_4H_3Ge$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۸۹ **جدول ۳-۳۷** زاویه پیوندی ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3C$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۹۰ **جدول ۳-۳۸** زاویه پیوندی ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3Si$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۹۱ **جدول ۳-۳۹** زاویه پیوندی ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3Ge$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -$  (NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۹۳ **جدول ۳-۴۰** بار روی اتم های کربن و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3C$  که  $X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -$  (Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* POP=NBO
- ۹۴ **جدول ۳-۴۱** بار روی اتم های کربن، سیلیسیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3Si$  که  $X = -NH_2, -OH, -$  (CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* POP=NBO
- ۹۵ **جدول ۳-۴۲** بار روی اتم های کربن، ژرمانیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات پنج عضوی حلقوی  $XC_4H_3Ge$  که  $X = -NH_2, -OH, -$  (CH<sub>3</sub>, -H, -Br, -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* POP=NBO
- ۹۷ **جدول ۳-۴۳** HOMO، LUMO و اختلاف آنها  $\Delta_{(LUMO-HOMO)}$  بر حسب

- الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که  
( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2$ ) با مجموعه پایه  
6-311++G\*\*
- ۹۸ **جدول ۳-۴۴**، HOMO، LUMO و اختلاف آنها ( $\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$ ) بر حسب  
الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Si}$  که  
( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2$ ) با مجموعه پایه  
6-311++G\*\*
- ۹۹ **جدول ۳-۴۵**، HOMO، LUMO و اختلاف آنها ( $\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$ ) بر حسب  
الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$   
که ( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -\text{NO}_2$ ) با مجموعه  
پایه 6-311++G\*\*
- ۱۰۱ **جدول ۳-۴۶** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج  
عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که ( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -$ )  
 $\text{NO}_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۰۲ **جدول ۳-۴۷** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج  
عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{C}$  که ( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -$ )  
 $\text{NO}_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۰۳ **جدول ۳-۴۸** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج  
عضوی  $\text{XC}_4\text{H}_3\text{Ge}$  که ( $X = -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{CH}_3, -\text{H}, -\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{CF}_3, -$ )  
 $\text{NO}_2$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۰۸ **جدول ۳-۴۹** انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های  
کل ( $E_T$ ) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $\text{R}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{C}$  که ( $R = -$ )  
( $\text{CH}_3, -i\text{-pr}, -\text{tert-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* که واحد انرژی بر حسب  
هارتری می باشد.
- ۱۰۹ **جدول ۳-۵۰** انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های  
کل ( $E_T$ ) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $\text{R}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{C}$  که ( $R = -$ )  
( $\text{CH}_3, -i\text{-pr}, -\text{tert-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* که واحد انرژی بر حسب  
کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۱۱۰ **جدول ۳-۵۱** انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های  
کل ( $E_T$ ) برای ساختار سیلینی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $\text{R}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{Si}$  که ( $R = -$ )  
( $\text{CH}_3, -i\text{-pr}, -\text{tert-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\* که واحد انرژی بر حسب  
هارتری می باشد.
- ۱۱۱ **جدول ۳-۵۲** انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های

- کل ( $E_T$ ) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -$ )  $(CH_3, -i-pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$  که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۱۱۲ **جدول ۳-۵۳** - انرژی درونی ( $E$ )، آنتالپی ( $H$ )، انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) و انرژی‌های کل ( $E_T$ ) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -$ )  $(CH_3, -i-pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$  که واحد انرژی برحسب هارتری می باشد.
- ۱۱۳ **جدول ۳-۵۴** - انرژی درونی ( $E$ )، آنتالپی ( $H$ )، انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) و انرژی‌های کل ( $E_T$ ) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -$ )  $(CH_3, -i-pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$  که واحد انرژی برحسب کیلوکالری بر مول می باشد.
- ۱۱۴ **جدول ۳-۵۵** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار کاربنی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2C$  که ( $R = -CH_3, -i-$ )  $(pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$
- ۱۱۵ **جدول ۳-۵۶** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار سیلیلنی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i-$ )  $(pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$
- ۱۱۶ **جدول ۳-۵۷** - اختلاف انرژی درونی  $\Delta E_{t-s}$ ، اختلاف آنتالپی  $\Delta H_{t-s}$ ، اختلاف انرژی آزاد گیبس  $\Delta G_{t-s}$  و اختلاف انرژی کل  $\Delta E_{T(t-s)}$  بین حالت یکتایی و سه تایی برای ساختار ژرمیلنی در یک سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -CH_3, -i-$ )  $(pr, -tert-Bu)$  با مجموعه پایه  $6-311++G^{**}$
- ۱۱۸ **جدول ۳-۵۸** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_3C$  که ( $R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu$ ) با مجموعه پایه 6- $311++G^{**}$
- ۱۱۹ **جدول ۳-۵۹** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu$ ) با مجموعه پایه 6- $311++G^{**}$
- ۱۲۰ **جدول ۳-۶۰** - طول پیوند ( $R/\text{\AA}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_3Ge$  که ( $R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu$ ) با مجموعه پایه 6- $311++G^{**}$
- ۱۲۲ **جدول ۳-۶۱** - زاویه پیوند ( $A^\circ$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2C$  که ( $R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu$ ) با مجموعه پایه 6-

- 311++G\*\*  
**جدول ۳-۶۲-** زاویه پیوند ( $A/\text{°}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-  
 311++G\*\*
- ۱۲۴ **جدول ۳-۶۳-** زاویه پیوند ( $A/\text{°}$ ) حالت یکتایی و سه تایی را برای سیستم حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-  
 311++G\*\*
- ۱۲۶ **جدول ۳-۶۴-** بار روی اتم های کربن و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی حلقوی  $R_2C_4H_2C$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه POP=NBO 6-311++G\*\*
- ۱۲۷ **جدول ۳-۶۵-** بار روی اتم های کربن، سیلیسیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه POP=NBO 6-311++G\*\*
- ۱۲۸ **جدول ۳-۶۶-** بار روی اتم های کربن، ژرمانیم و ممان دو قطبی حالت یکتایی و سه تایی را برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه POP=NBO 6-311++G\*\*
- ۱۳۰ **جدول ۳-۶۷-** LUMO، HOMO و اختلاف آنها ( $\Delta_{LUMO-HOMO}$ ) بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2C$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۳۱ **جدول ۳-۶۸-** LUMO، HOMO و اختلاف آنها ( $\Delta_{LUMO-HOMO}$ ) بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۳۲ **جدول ۳-۶۹-** LUMO، HOMO و اختلاف آنها ( $\Delta_{LUMO-HOMO}$ ) بر حسب الکترون ولت برای حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-311++G\*\*
- ۱۳۳ **جدول ۳-۷۰-** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2C$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-  
 311++G\*\*
- ۱۳۴ **جدول ۳-۷۱-** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Si$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-  
 311++G\*\*
- ۱۳۵ **جدول ۳-۷۲-** زاویه دوجهی حالت یکتایی و سه تایی برای ترکیبات حلقوی پنج عضوی  $R_2C_4H_2Ge$  که ( $R = -CH_3, -i\text{-pr}, -tert\text{-Bu}$ ) با مجموعه پایه 6-  
 311++G\*\*



## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان و شماره
۲	شکل ۱-۱- اوربیتال های اتمی و اوربیتال های مولکولی که در تشکیل متیلن خطی دخالت دارند
۳	شکل ۱-۲- اوربیتال های اتمی و اوربیتال های مولکولی که در تشکیل متیلن خمیده دخالت دارند
۴	شکل ۱-۳- ترازهای انرژی اوربیتال های مولکولی برای متیلن خطی و متیلن خمیده
۶	شکل ۱-۴- انرژی نسبی اوربیتال های $\sigma$ و $p\pi$ کاربن های خطی و خمیده
۷	شکل ۱-۵- حالت های الکترونی کاربن
۸	شکل ۱-۶- برهمکنش مرکز کاربنی با استخلاف های $X$ ، $Z$ و $C$
۱۰	شکل ۱-۷- ساختار و تصویر اوربیتال های کاربن های دارای عوامل الکترونی مختلف
۱۱	شکل ۱-۸- تغییرات انرژی متیلن یکتایی - سه تایی نسبت به زاویه پیوندی $\angle H-C-H$ در روش B3LYP
۱۷	شکل ۱-۹- حالت پایه الکترونی در سیلین ها و ژرمیلن ها
۱۹	شکل ۱-۱۰- تغییرات انرژی اوربیتال های پیوندی کاربن ها و سیلین ها در اثر خمیده شدن
۳۵	شکل ۳-۱- ساختار $XC_4H_3M$ که $(X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -)$ و $(M = C, Si, Ge, -F, -CF_3, -NO_2)$
۳۵	شکل ۳-۲- ساختار $XC_4H_3M$ که $(X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -)$

(M = C, Si, Ge و F, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>)

شکل ۳-۳- ساختار R<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>M که (M = C, Si, و R = -CH<sub>3</sub>, -i-pr, -tert-Bu) ۳۶

(Ge

شکل ۳-۴- سه کنفیگوراسیون موجود برای کاربن ها، سیلین ها و ژرمیلن ها ۵۶

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

کاربن ها را می توان به عنوان ترکیباتی که دارای یک اتم کربن دو ظرفیتی می باشند، تعریف نمود. چنین کربنی فقط شش الکترون ظرفیت دارد که چهار تای آن در دو پیوند کووالانسی شرکت دارند و دو تای دیگر به صورت الکترون های غیر پیوندی می باشند. چون کاربن ها فقط شش الکترون حول اتم مرکزی کربن خود دارند، شدیداً دارای کمبود الکترون هستند و معمولاً به عنوان الکتروفیل در واکنش ها شرکت می نمایند. کاربن ها به راحتی با پیوندهای  $\pi$  و حتی پیوندهای C-H واکنش می دهند [۱-۳]. در بین حدواسط های فعال<sup>۱</sup>، کاربن ها و مشتقات آنها بخش عمده ای می باشند که در شیمی مورد توجه اند [۴ و ۵]. نمایش ساده کاربن ها بصورت  $CR_2$ ، بخش زیادی از آنچه را که شیمی دانان در ۵۰ سال گذشته به آن توجه داشته اند نشان نمی دهد. این که یک مولکول سه اتمی مثل  $CH_2$  بتواند توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کند کمی عجیب است. با این وجود، ویژگی های ساختاری این مولکول موجب شده است که تاکنون دهها مقاله علمی در ارتباط با ساختار و واکنش پذیری آن منتشر شود [۹-۵]. کربن چهار اوربیتال اتمی دارد و قادر است تا هشت الکترون ظرفیت دارا باشد. چون کاربن ها فقط از دو اوربیتال مولکولی پیوندی استفاده می نمایند، دو الکترون غیر پیوندی، دو اوربیتال اتمی باقی مانده را برای اشغال در اختیار خواهند داشت. بنابراین وجود دو احتمال برای آن اشکار می شود. دو الکترون می توانند اوربیتال واحدی را اشغال نماید، که در این صورت باید اسپین مخالف داشته باشند، این وضعیت بیانگر کاربن یکتایی است. از طرف دیگر دو الکترون می توانند دو اوربیتال مختلف را اشغال نمایند که در این حالت اسپین های مشابهی خواهند داشت و کاربن سه تایی تشکیل می شود. بر اساس قاعده هوند، کاربن سه تایی باید انرژی کمتری داشته باشد، زیرا در آن دافعه الکترون-الکترون حداقل است.

## ۱-۲- ساختار و پیوند در متیلن

اگر به دو الکترون غیر پیوندی متیلن توجه شود، آنها ممکن است جفت شده (حالت یکتایی، S) یا جفت نشده (حالت سه تایی، t) باشند. اوربیتال های این الکترون ها برای حالت یکتایی و سه تایی متفاوت است. شکل هندسی<sup>۲</sup> این اتم ها نیز در چگونگی حالت اسپینی متیلن دخالت دارند. برای مولکول متیلن دو وضعیت هندسی خطی و خمیده می توان در نظر گرفت. شکل ۱-

<sup>۱</sup> Reactive Intermediates

<sup>۲</sup> Geometry