

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای/خانم حمید رضا محزونی رساله «واحدی خود را با عنوان: « سنتز و بررسی ساختاری و مطالعات نظری برخی از کمپلکسهای فلزات کمیاب حاوی لیگاندهای فسفر آمید» در تاریخ ۲۸/۶/۹۰ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

| اعضای هیات داوران | نام و نام خانوادگی | رتبه علمی | امضاء |
|---------------------------|--------------------------------|-----------|-------|
| ۱- استاد راهنما | آقای دکتر خدایار قلیوند | استاد | |
| ۲- استاد ناظر داخلی | آقای دکتر علیرضا محبوب | استاد | |
| ۳- استاد ناظر داخلی | آقای دکتر علی مرسلی | استاد | |
| ۴- استاد ناظر خارجی | آقای دکتر داور بقاعی | استاد | |
| ۵- استاد ناظر خارجی | آقای دکتر محمد مصطفی پور امینی | استاد | |
| ۶- نماینده تحصیلات تکمیلی | آقای دکتر علی مرسلی | دانشیار | |

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه / رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب..... در رشته..... دانشجوی رشته..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ:.....

۹۰ - ۵ - ۲۳

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی معدنی است که در سال

۱۳۹۰ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر

سرکار خانم/جناب آقای دکتر خیرآبادی و، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر _____

و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

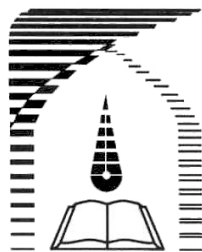
ماده ۶: اینجانب حمیدرضا محزونی دانشجوی رشته شیمی معدنی مقطع دکتری

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: حمیدرضا محزونی

تاریخ و امضا:

۹۰، ۵، ۲۳



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی معدنی

عنوان رساله:

سنتز، بررسی ساختاری و مطالعات نظری برخی از کمپلکسهای فلزات کمیاب حاوی

لیگاندهای فسفرآمید

نگارش: حمید رضا محزونی ریزی

استاد راهنما: دکتر خدایار قلی‌وند

شهریور ۱۳۹۰

تقدیم بہ

پدر و مادر عزیزم

دلسوزترین و مہربان ترین آموزگار ان زندگی ام

سپاس از :

استاد دلسوز و گرانقدرم جناب آقای دکتر خدایار قلی‌وند که همواره با نصایح ارزنده و تشویق فراوان مرا در انجام این پژوهش مساعدت نمودند.

آقایان دکتر علیرضا محبوب و دکتر علی مرسلی که افتخار شاگردی در محضر ایشان را در چند درس داشتم و همچنین زحمت داوری این رساله را متحمل گشتند.

آقایان دکتر مصطفی پورامینی و دکتر داور بقاعی که با مساعدت فراوان این رساله را داوری فرمودند.

خانواده عزیزم، به ویژه پدر و مادر مهربانم، به خاطر تمام محبت‌ها و حمایت‌هایشان که با تشویق‌های فراوان مسیر علم‌آموزی را برایم هموار ساختند.

دوستان عزیزم، دکتر مهدی اسرافیلی، دکتر مهدی قنبریان و دکتر جواد بهشتیان که در انجام این پژوهش به من یاری رساندند، و همچنین تمام دوستانم در آزمایشگاه شیمی معدنی ۳۴۰۵ در دانشگاه تربیت مدرس.

آقایان مهندس بیژن زاده، مهندس آهوپای و خانم مهندس رحمانی مسوولان محترم آزمایشگاه NMR500، انبار مواد شیمیایی دانشگاه تربیت مدرس و آزمایشگاه طیف‌سنجی مادون قرمز.

چکیده

در این پژوهش ابتدا به کمک محاسبات شیمی کوانتومی در فاز گازی، لیگاندهای مدل شده فسفرآمیدی با لیگاندهای مشابه خود از خانواده فسفین اکسیدها، فسفاتها و فسفریل تری‌هالیدها در رقابت برای برهمکنش با کاتیونهای لانتانیدی مقایسه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که انرژی جذب کاتیون برای لیگاندهای فسفرآمیدی، که دارای روش سنتز کم هزینه‌تری هستند، به مقدار محاسبه شده برای لیگاندهای هم‌الکترون خود از خانواده فسفین اکسیدها بسیار نزدیک است و این ترکیبات به عنوان لیگاندهای جدید و کارا برای کمپلکس کردن لانتانیدها معرفی می‌شوند. ۵ لیگاند یک‌دندانه با فرمولهای $(\text{DPM}) (\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ و $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NHP}(\text{O})(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ ، Br ، Cl ، F (X) و $(\text{XPA}) (\text{H}$) برای تهیه ۹ کمپلکس لانتانیدی با فرمولهای $\text{Ln}(\text{XPA})_2\text{Cl}_3(\text{solv})_2$ (Ln : La ، Ce و Nd و solv : H_2O و CH_3OH)، $\text{La}(\text{XPA})_2(\text{NO}_3)_3(\text{solv})$ و $\text{mer-La}(\text{DPM})_3\text{Cl}_3$ به کار رفته‌اند. کمپلکسهای حاصل به روشهای آنالیز عنصری و طیف‌سنجی IR و NMR شناسایی شده و ساختار بلوری آنها به روش پراش پرتو X تعیین شده است. همچنین، اثر حلال، استخلافهای متصل به بدنه لیگاند، اندازه کاتیون، استوکیومتری و نوع یون مخالف بر ویژگیهای ساختاری این کمپلکسها بررسی شد. برخی ویژگیهای ساختاری و الکترونی این کمپلکسها به کمک محاسبات مکانیک کوانتومی در فاز گازی مطالعه شده و نتایج آن برای توضیح و تفسیر مشاهدات تجربی به کار رفته است. نتایج نشان می‌دهد که در هنگام کوئوردینه شدن لیگاند به فلز، میدان الکتریکی کاتیون باعث قطبش لیگاند شده، بطوریکه کاهش مقدار $\nu(\text{P}=\text{O})$ و افزایش مقادیر $\delta(\text{NH})$ ، $\delta(^{31}\text{P})$ و $\nu(\text{P}-\text{N})$ بیانگر تغییرات الکترونی و هندسی در ساختار لیگاند کوئوردینه شده است. کمپلکس $\text{mer-La}(\text{DPM})_3\text{Cl}_3$ در حالت جامد اثر نفوذ ترانس معکوس و در حالت گازی اثر نفوذ ترانس عادی نشان می‌دهد. علاوه بر این، ۱۱ ترکیب جدید (L1-L11) از واکنش بین هیدرازیدها (بنزهیدرازید و ۲-فوران کربوکسیلیک اسید هیدرازید) و ترکیبات فسفریل‌دار سنتز و شناسایی شده‌اند. ۳ لیگاند جدید دودندانه L1-L3 دارای گروه عاملی کربونیل و فسفریل هستند. امکان تشکیل کمپلکس برای لیگاند L1 در حضور

کاتیونهای لانتانیدی و آکتینیدی بررسی شد. بررسی واکنش بین هیدرازیدها و ترکیبات حدواسط فسفریل دار نشان می‌دهد که در صورت وجود حداقل دو گروه ترک کننده مناسب (کلر) متصل به P=O، ساختار فسفریل به فسفوران (L11-L4) تبدیل می‌شود. همچنین، ساختار بلوری ۶ ترکیب فسفرآمید شناخته شده با فرمول عمومی $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{NHP(O)(NC}_5\text{H}_{10})_2$ (X: H, Br, Cl, F) و $(\text{CH}_3)_2\text{NHP(O)(NC}_4\text{H}_8\text{O)}_2$ (L17-L12) و $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHP(O)(NC}_4\text{H}_8\text{O)}_2$ (L17) که دارای کنفورمرهای مجزا هستند، در فاز گازی و جامد مقایسه شده و جنبه‌های ساختاری و الکترونی مربوط به پیوندهای هیدروژنی در آنها در ارتباط با طیفهای مادون قرمز ترکیبات مطالعه شده است.

کلمات کلیدی: فسفرآمید، کمپلکس لانتانیدی، نفوذ ترانس، محاسبات DFT، قطبش پذیری، کریستالوگرافی، فسفوران، هیدرازید

فهرست مطالب

فصل اول: مروری بر تاریخچه و اهمیت شیمی کئوردیناسیون لانتانیدها

| | |
|----|--|
| ۱ | (۱-۱) مقدمه |
| ۲ | (۲-۱) استخراج لانتانیدها/آکتینیدها با لیگاندهای دهنده S/O |
| ۷ | (۳-۱) عوامل مؤثر بر برهمکنش فلز-لیگاند |
| ۷ | (۱-۳-۱) ماهیت لیگاند |
| ۷ | (۲-۳-۱) تغییر قطبش پذیری لیگاند |
| ۸ | (۳-۳-۱) اندازه کاتیون |
| ۹ | (۴-۳-۱) چگالی بار بر روی اتم کئوردینه شونده در لیگاند |
| ۹ | (۵-۳-۱) وجود یا عدم وجود یون مخالف |
| ۱۰ | (۶-۳-۱) قطبیت حلال و حلال پوشی لیگاند |
| ۱۱ | (۷-۳-۱) استوکیومتری، عدد کئوردیناسیون و دافعه لیگاند-لیگاند |
| ۱۱ | (۸-۳-۱) شیوه اتصال لیگاند به صورت تک‌دندانه یا دودندانه |
| ۱۲ | (۹-۳-۱) اثرات الکترونی مربوط به استخلاف |
| ۱۳ | (۴-۱) کمپلکسهای لانتانیدی و آکتینیدی گزارش شده در متون علمی از لیگاندهای فسفریل‌دار. |
| ۱۵ | (۵-۱) لزوم مطالعات ساختاری فسفرآمیدها و کمپلکسهای آنها |
| ۱۷ | (۶-۱) اهداف |

فصل دوم: سنتز و شناسایی ترکیبات

| | |
|----|---|
| ۱۹ | (۱-۲) مواد شیمیایی و حلالهای مورد استفاده |
| ۲۰ | (۲-۲) دستگاههای تخصصی به کار رفته و تکنیکهای اندازه‌گیری |
| ۲۱ | (۳-۲) سنتز و شناسایی لیگاندها و کمپلکسهای آنها |
| ۲۱ | (۱-۳-۲) سنتز لیگاندهای XPA؛ $(p-X-C_6H_4NH)P(O)(NC_4H_8O)_2$ |
| ۲۱ | (۲-۳-۲) سنتز و شناسایی لیگاند DPM؛ $(C_6H_5)_2P(O)(NC_4H_8O)$ |
| ۲۲ | (۳-۳-۲) سنتز کمپلکسهای LnXPA با فرمول عمومی $Ln(XPA)_2Cl_3(solv)_2$ |
| ۲۲ | (۴-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس LaHPA؛ $La(HPA)_2Cl_3(H_2O)_2$ |
| ۲۳ | (۵-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس LaCIPA؛ $La(CIPA)_2Cl_3(H_2O)_2 \cdot CH_3CN$ |
| ۲۳ | (۶-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس LaBrPA؛ $La(BrPA)_2Cl_3(CH_3OH)_2$ |
| ۲۴ | (۷-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس CeHPA؛ $Ce(HPA)_2Cl_3(H_2O)_2$ |
| ۲۴ | (۸-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس CeFPA؛ $Ce(FPA)_2Cl_3(H_2O)_2$ |
| ۲۴ | (۹-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس CeCIPA؛ $Ce(CIPA)_2Cl_3(CH_3OH)_2$ |
| ۲۵ | (۱۰-۳-۲) ویژگیهای فیزیکی و طیفی کمپلکس NdHPA؛ $Nd(HPA)_2Cl_3(H_2O)_2$ |
| ۲۵ | (۱۱-۳-۲) سنتز و شناسایی طیفی کمپلکس LAN؛ $La(HPA)_2(NO_3)_3(solv)$ |

- ۲۶ $mer-La(DPM)_3Cl_3$ ؛ LaDPM کمپلکس سنتز و شناسایی (۱۲-۳-۲)
- ۲۷ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L1؛ N-(۲-بنزوئیل هیدرازیدو) دی فنیل فسفین (۱۳-۳-۲)
- ۲۸ امید سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L2؛ N-(۲-فوران کربوکسیلیک هیدرازیدو) دی فنیل فسفین امید (۱۴-۳-۲)
- ۲۹ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L3؛ N-(۲-بنزوئیل هیدرازیدو) فسفرآمیدیک دی کلرید (۱۵-۳-۲)
- ۳۰ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L4؛ کلرو بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۱۶-۳-۲)
- ۳۱ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L5؛ N-مورفولینیل بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۱۷-۳-۲)
- ۳۲ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L6؛ N-دی اتیل آمینو بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۱۸-۳-۲)
- ۳۳ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L7؛ N-پی پریدیدل بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۱۹-۳-۲)
- ۳۴ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L8؛ N-ترشیوبوتیل بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۲۰-۳-۲)
- ۳۵ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L9؛ N-فنیل بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۲۱-۳-۲)
- ۳۶ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L10؛ N-(۲-بنزوئیل هیدرازیدو) بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۲۲-۳-۲)
- ۳۷ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L11؛ فنیل بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۲۳-۳-۲)
- ۳۸ سنتز و شناسایی طیفی ترکیب L12؛ N-(۲-بنزوئیل هیدرازیدو) بیس-(۱-فنیل ایمین-۱-اکسو-۲-آزا) بی سیکلو فسفوران (۲۴-۳-۲)

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

بخش اول: (۱-۳) رقابت فسفرآمیدها با فسفین اکسیدها در برهمکنش با کاتیونهای لانتانیدی با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی

- ۳۷ (۱-۱-۳) مقایسه قدرت جذب کاتیونی لیگاندهای فسفرآمید با بقیه ترکیبات فسفریل دار (۱-۱-۳)
- ۳۹ روش انجام محاسبات برای کمپلکسهای مدل $R_3PO \cdots Ln^{(III)}$ (۲-۱-۳)
- ۴۰ بررسی پارامترهای ساختاری در کمپلکسهای مدل $R_3PO \cdots Ln^{(III)}$ (۳-۱-۳)
- ۴۴ بررسی ساختار الکترونی لیگاندها و کمپلکسهای مدل $R_3PO \cdots Ln^{(III)}$ (۴-۱-۳)
- ۴۴ بررسی نتایج آنالیز AIM (۱-۴-۱-۳)
- ۴۸ بررسی نتایج آنالیز NBO (۲-۴-۱-۳)
- ۵۲ انرژی برهمکنش فلز-لیگاند در کمپلکسهای مدل $R_3PO \cdots Ln^{(III)}$ (۵-۱-۳)

| | | |
|-----|--|---------|
| ۵۷ | R ₃ PO ₄ ·Ln ^(III) در برهمکنش EDA | ۳-۱-۶ |
| ۶۱ | جمع بندی نتایج بخش اول | ۳-۱-۷ |
| | بخش دوم: ۳-۲) بررسی ساختار کریستالی و پارامترهای الکترونی در کمپلکسهای لانتانیدی | |
| ۶۳ | معرفی ترکیبات سنتز شده | ۳-۲-۱ |
| ۶۶ | بررسی ساختارهای کریستالی | ۳-۲-۲ |
| ۶۶ | ساختار هندسی لیگاندهای XPA | ۳-۲-۲-۱ |
| ۶۸ | ساختار کریستالی کمپلکسهای LnXPA، LaN، LaDPM | ۳-۲-۲-۲ |
| | ۳-۲-۳) اثر حلال کوئوردینه شده بر الگوی پیوندهای هیدروژنی در سیستم بلوری | |
| ۷۰ | کمپلکسهای LnXPA | |
| | ۳-۲-۴) مقایسه پارامترهای هندسی برای پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات XPA، LnXPA، | |
| ۷۵ | LaDPM و LaN | |
| ۷۷ | ۳-۲-۵) مقایسه پارامترهای هندسی در ساختار بلوری کمپلکسهای LnXPA و LaN | |
| ۷۹ | ۳-۲-۶) نفوذ ترانس معکوس در ساختار کریستالی کمپلکس LaDPM | |
| ۸۱ | ۳-۲-۷) ساختار هندسی و الکترونی ترکیبات XPA و LnXPA در فاز گازی | |
| | ۳-۲-۸) بررسی ساختار هندسی و الکترونی ترکیبات XPA، DPM، LnXPA و LaDPM | |
| ۸۱ | در فاز گازی | |
| ۸۱ | ۳-۲-۸-۱) روش انجام محاسبات | |
| ۸۲ | ۳-۲-۸-۲) انتخاب بهترین سطح نظری در محاسبات بهینه‌سازی ساختارها | |
| ۸۶ | ۳-۲-۹) بررسی ویژگی ساختاری کمپلکسهای مدل XPA-Ln ^(III) | |
| ۹۰ | ۳-۲-۱۰) تغییر در ویژگیهای الکترونی و پیوندی در حین کوئوردیناسیون لیگاند | |
| ۹۰ | ۳-۲-۱۰-۱) آنالیز چگالی الکترون | |
| ۹۳ | ۳-۲-۱۰-۲) بررسی انتقال بار و اثرات القایی کاتیون به روش آنالیز NBO | |
| ۹۵ | ۳-۲-۱۱) علت کوتاه شدن پیوند P-N در کمپلکسهای LnXPA و XPA-La ^(III) | |
| ۹۷ | ۳-۲-۱۲) مقایسه قدرت جذب کاتیون برای لیگاندهای XPA | |
| ۱۰۰ | ۳-۲-۱۳) اثر نفوذ ترانس در کمپلکس LaDPM | |
| ۱۰۲ | ۳-۲-۱۴) مطالعات طیفی IR و NMR برای لیگاندهای XPA، DPM و کمپلکسهای آنها | |
| ۱۰۶ | ۳-۲-۱۵) جمع بندی نتایج بخش ۳-۲ | |
| | بخش سوم: ۳-۳) بررسی واکنش هیدرازیدها با ترکیبات فسفریل دار و تهیه لیگاندهای دودندانه | |
| ۱۰۷ | ۳-۳-۱) مقدمه | |
| | ۳-۳-۲) تأثیر شرایط مختلف بر نوع محصول بدست آمده از واکنش بین هیدرازیدها و | |
| ۱۰۷ | ترکیبات فسفریل دار | |
| ۱۱۱ | ۳-۳-۳) ساختار کریستالی ترکیبات L1، L2 و L5 | |
| ۱۱۴ | ۳-۳-۴) بررسی پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات کریستالی L1، L2 و L5 | |

| | |
|-----|---|
| ۱۱۶ | L11-L1 ترکیبات طیفی ویژگیهای |
| ۱۱۸ | L1 امکان کمپلکس شدن لیگاند |
| ۱۲۱ | (۳-۳) جمع بندی نتایج بخش |
| | بخش چهارم: (۴-۳) بررسی تنوع کنفورماسیونی و ویژگیهای پیوندهای هیدروژنی در سفرآمیدها |
| ۱۲۲ | L17-L12 ترکیبات بلوری ساختار |
| ۱۳۰ | L17-L12 در فاز گازی و الکترونی ترکیبات ساختار هندسی |
| ۱۳۰ | (۱-۲-۴-۳) کلاسترها در فاز گازی به عنوان مدل برای ارزیابی پیوندهای هیدروژنی |
| ۱۳۱ | (۲-۲-۴-۳) ساختارهای بهینه شده ترکیبات L17-L12 در فاز گازی (به صورت مونومر) .. |
| ۱۳۵ | (۳-۴-۳) مقایسه ساختار کلاسترهای مدل شده در فاز گازی و فاز جامد |
| ۱۳۷ | (۴-۴-۳) بررسی امکان تشکیل کنفورمر در حالت محلول به روش NMR دمای پائین |
| ۱۳۸ | (۵-۴-۳) مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندها در ساختارهای حالت گازی و جامد |
| ۱۳۹ | (۶-۴-۳) جمع بندی نتایج بخش (۴-۳) |
| ۱۴۰ | نتیجه گیری کلی و پیشنهادات |
| ۱۴۲ | مراجع |
| ۱۴۸ | پیوستها |

فهرست جدولها

| | |
|----|---|
| ۱۹ | جدول ۱-۲. لیست مواد شیمیایی استفاده شده |
| | جدول ۱-۳. پارامترهای ساختاری و دیپل ممان در لیگاندهای مدل محاسبه شده با روش |
| ۴۱ | B3LYP |
| | جدول ۲-۳. پارامترهای ساختاری مربوط به کمپلکسهای مدل محاسبه شده با روشهای |
| ۴۳ | MP2/ECP/6-31+G* و B3LYP/ECP/6-31+G* |
| | جدول ۳-۳. بار الکتریکی اتمها و مقادیر چگالی بار و لاپلاسیان آن در نقاط بحرانی پیوند P=O |
| ۴۵ | محاسبه شده با روش B3LYP/ECP/6-31+G* |
| | جدول ۴-۳. مقادیر ρ و $\nabla^2\rho$ برای پیوند P=O و برهمکنش $\text{Ln}^{(III)}\dots\text{O}_p$ در سطح |
| ۴۶ | B3LYP/ECP/6-31+G* |
| | جدول ۵-۳. بار الکتریکی، آرایش الکترونی و هیبریداسیون اتم اکسیژن فسفریل در لیگاندهای |
| ۵۰ | مدل $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ |
| | جدول ۶-۳. بار الکتریکی، آرایش الکترونی و هیبریداسیون اتم اکسیژن فسفریل در کمپلکسهای |
| ۵۱ | مدل $\text{R}_3\text{PO}\cdots\text{Ln}^{(III)}$ |
| | جدول ۷-۳. انرژیهای برهمکنش $\text{R}_3\text{PO}-\text{Ln}^{(III)}$ محاسبه شده در سطح نظری |
| ۵۴ | B3LYP/ECP/6-311++G** بر حسب کیلوکالری بر مول |
| | جدول ۸-۳. انرژیهای برهمکنش $\text{R}_3\text{PO}-\text{Ln}^{(III)}$ در سطوح MP2/ECP/6-311++G** و |
| ۵۶ | CCSD(T)/ECP/6-311++G** بر حسب کیلوکالری بر مول |
| | جدول ۹-۳. نتایج آنالیز EDA برای تفکیک انرژی برهمکنش $\text{R}_3\text{PO}-\text{Ln}^{(III)}$ بر حسب |
| ۵۹ | کیلوکالری بر مول |
| ۶۶ | جدول ۱۰-۳. پارامترهای ساختاری در لیگاندهای XPA |
| ۷۱ | جدول ۱۱-۳. دادههای بلورنگاری کمپلکسهای LaXPA |
| ۷۱ | جدول ۱۲-۳. دادههای بلورنگاری کمپلکسهای CeXPA |
| ۷۲ | جدول ۱۳-۳. دادههای بلورنگاری کمپلکسهای LaN, NdXPA و LaDPM |
| | جدول ۱۴-۳. پارامترهای هندسی برای پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات بلوری XPA, LnXPA, |
| ۷۶ | LaDPM و LaN |
| | جدول ۱۵-۳. طول (Å) و زوایای (°) پیوندی در ساختار کریستالی کمپلکسهای LnXPA و |
| ۷۸ | LaN |
| ۸۰ | جدول ۱۶-۳. طول (Å) و زوایای (°) پیوندی در ساختار کریستالی کمپلکس LaDPM |
| | جدول ۱۷-۳. طول (Å) پیوندهای حاصل از بهینه‌سازی ساختاری در سطح نظری |
| | DFT/ECP/6-31G* با سه روش B3LYP, PBE و B3PW91 برای ترکیبات XPA و LnXPA |
| ۸۳ | در فاز گازی |

- جدول ۳-۱۸. طول (Å) و زوایای ($^{\circ}$) پیوندی برای ساختارهای بهینه شده ترکیبات XPA و LnXPA در سطح نظری B3PW91/ECP/6-311G* ۸۵
- جدول ۳-۱۹. مقایسه طول پیوندها در لیگاندهای XPA، کمپلکسهای واقعی LnXPA و کمپلکسهای مدل XPA-La^(III) بهینه شده در سطح B3PW91/ECP/6-311G* ۸۹
- جدول ۳-۲۰. مقادیر چگالی بار ($\rho, e/a_0^3$)، لاپلاسیان چگالی بار ($\nabla^2\rho, e/a_0^5$) و چگالی انرژی الکترونی ($H(r), e^2/a_0^4$) در تقاطع بحرانی پیوندها برای ترکیبات XPA، LnXPA و XPA-La^(III) در سطح B3PW91/ECP/6-311+G** ۹۲
- جدول ۳-۲۱. بارهای اتمی، هیبریداسیون، آرایش الکترونی (NEC) اتمها، انرژی پایداری عدم استقرار الکترون ($E^{(2)}$ بر حسب کیلوکالری بر مول) بین اوربیتالهای غیرپیوندی اکسیژن و اوربیتال ضدپیوندی P-N در ترکیبات XPA و کمپلکسهای آنها و انرژی برهمکنش فلز-لیگاند در کمپلکسهای LnXPA و XPA-La^(III) (بر حسب کیلوکالری بر مول) ۹۴
- جدول ۳-۲۲. پارامترهای ساختاری (در سطح نظری B3PW91/ECP/6-311G*)، بار و انرژی برهمکنش فلز-لیگاند (در سطح نظری B3PW91/ECP/6-311+G**) برای ساختارهای بهینه شده ترکیبات DPM و LaDPM ۱۰۰
- جدول ۳-۲۳. اطلاعات طیفی لیگاندهای XPA و DPM و کمپلکسهای LnXPA، LaN و LaDPM ۱۰۳
- جدول ۳-۲۴. طول (Å) و زوایای ($^{\circ}$) پیوندهای انتخابی در ساختار کریستالی ترکیبات L1، L2 و L5 ۱۱۳
- جدول ۳-۲۵. پارامترهای ساختاری مربوط به پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات L1، L2 و L5 ۱۱۶
- جدول ۳-۲۶. مقادیر جابجاییهای شیمیایی (ppm)، ثابتهای کوپلاژ (Hz) مربوط به طیفهای NMR و فرکانسهای کششی (ν بر حسب cm^{-1}) برای ترکیبات L1-L11 ۱۱۷
- جدول ۳-۲۷. مقایسه اطلاعات طیفهای مادون قرمز لیگاند L1 با کمپلکسهای آن ۱۱۹
- جدول ۳-۲۸. طول پیوندهای P=O و P-N برای کنفورمرهای مختلف در ترکیبات L12 و L14-L17 ۱۲۹
- جدول ۳-۲۹. اطلاعات مربوط به پیوندهای هیدروژنی در شبکه بلور ترکیبات L12 و L14-L17 ۱۳۰
- جدول ۳-۳۰. طول پیوندها (Å)، فرکانسهای ارتعاشی (cm^{-1}) و نتایج حاصل از آنالیزهای NBO و AIM برای ترکیبات L12-L17 به صورت تک مولکول در فاز گازی ۱۳۳
- جدول ۳-۳۱. پارامترهای ساختاری و الکترونی محاسبه شده برای پیوندهای هیدروژنی در کلاسترهای مدل ۱۳۶
- جدول ۳-۳۲. اطلاعات طیفی IR و NMR برای ترکیبات L12-L17 ۱۳۷

فهرست شکلها

- شکل ۱-۱. ساختار مولکولی ترکیبات تجاری سیانکس-۲۷۲ و سیانکس-۳۰۱ ۳
- شکل ۱-۲. لیگاندهای مشتق شده از فسفونیک و دی تیوفسفونیک اسید با استخلافهای چربی-
دوست ۴
- شکل ۱-۳. ساختار مولکولی برخی از لیگاندهای تک دندانه و دودندانه جهت استخراج لانتانیدها .. ۴
- شکل ۱-۴. ساختار برخی از لیگاندهای رایج مورد استفاده برای استخراج کاتیونهای سه ظرفیتی
لانتانیدی ۵
- شکل ۱-۵. ساختار برخی از لیگاندهای استخراج کننده بر پایه Calixarene ۶
- شکل ۱-۶. نمایش القای ممان دوقطبی در ساختار لیگاند توسط میدان الکتریکی کاتیون در
حین تشکیل کمپلکس ۸
- شکل ۱-۷. نمایش نحوه اتصال لیگاندهای دودندانه حاوی گروههای عاملی کربونیل و فسفریل ... ۱۲
- شکل ۱-۸. نمایش برهمکنش لیگاندهای دودندانه با کاتیونهای لانتانیدی و تشکیل حلقه‌های
هتروسیکل شش و هفت عضوی ۱۲
- شکل ۱-۹. ساختار برخی از کمپلکسهای لانتانیدی با لیگاندهای فسفین اکسید و مشتقات آنها ... ۱۳
- شکل ۱-۱۰. ساختار کریستالی برخی کمپلکسهای آکتینیدی با لیگاندهای فسفرآمید ۱۴
- شکل ۱-۱۱. ساختار دو نمونه از کمپلکسهای لانتانیدی با لیگاندهای فسفرآمید ۱۴
- شکل ۱-۳. نمایش ساختار کلی لیگاندهای مدل شده در گروه ۱ و ۲ و کمپلکس های حاصل ۳۸
- شکل ۲-۳. ساختار کلی لیگاندهای XPA و DPM و کمپلکسهای سنتز شده LnXPA، LaN و
LaDPM ۶۵
- شکل ۳-۳. تصویر *ORTEP* لیگاندهای HPA (a)، FPA (b)، CIPA (c) و BrPA (d). برای
وضوح بیشتر تصویر، اتمهای هیدروژن حذف شده‌اند. ۶۶
- شکل ۳-۴. نمایش پیوند هیدروژنی ضعیف درون مولکولی $C_{ortho}-H...O_p$ و زاویه دووجهی φ
در لیگاندهای XPA ۶۷
- شکل ۳-۵. تشکیل زنجیر پلیمری یک بعدی توسط پیوندهای هیدروژنی $N-H...O_p$ در لیگاند
FPA. اتمهای هیدروژن فقط برای پیوندهای هیدروژنی نشان داده شده است. ۶۷
- شکل ۳-۶. تصویر *ORTEP* کمپلکسهای LaHPA (a)، LaCIPA.CH₃CN (b) و LaBrPA (c).
برای وضوح بیشتر هیدروژنها حذف شده‌اند. ۶۸
- شکل ۳-۷. تصویر *ORTEP* کمپلکسهای CeHPA (a)، CeFPA (b)، CeCIPA (c) و NdHPA
(d). برای وضوح بیشتر هیدروژنها حذف شده‌اند. ۶۹
- شکل ۳-۸. ساختار حالت جامد دو مولکول LaNa و LaNb. برای سادگی در هر دو مولکول،
قسمتهای مربوط به آمین فقط با اتمهای نیتروژن نشان داده شده است. ۶۹
- شکل ۳-۹. ساختار کریستالی کمپلکس LaDPM ۷۰

- شکل ۳-۱۰. تشکیل پیوند هیدروژنی $O_W-H...O_M$ در دو جهت برای هر مولکول آب و در راستای عمود بر محور $O_P-L_N-O_P$ (a). تصویری از ساختارهای پروانه‌ای شکل با جهت‌گیری سر-به-سر در امتداد محور a سلول واحد (b). ۷۴
- شکل ۳-۱۱. تشکیل پیوند هیدروژنی $O_W-H...O_M$ در یک جهت هر مولکول متانول و در راستای عمود بر محور $O_P-L_N-O_P$ (a). تصویری از ساختارهای پروانه‌ای شکل با جهت‌گیری سر-به-دم در امتداد محور a سلول واحد (b). ۷۴
- شکل ۳-۱۲. ساختار بهینه شده کمپلکس مدل $HPA-La^{(III)}$ (a) با ثابت گرفتن زوایای پیوندی اطراف گروه فسفریل و (b) واپیچش ساختاری و تشکیل کمپلکس اورگانومتال. در هر دو مورد اتمهای هیدروژن نشان داده نشده است. ۸۷
- شکل ۳-۱۳. نمایش قطبیده شدن یک لیگاند در اثر میدان الکتریکی کاتیون فلزی ۹۰
- شکل ۳-۱۴. فرمول ساختاری و روش سنتز ترکیبات L3-L1 ۱۰۸
- شکل ۳-۱۵. مسیر پیشنهادی برای تبدیل ساختار فسفریل به فسفوران با انجام نوآرایی درون مولکولی ۱۰۹
- شکل ۳-۱۶. فرمول ساختاری ترکیبات L5 تا L10 از خانواده فسفورانها ۱۱۰
- شکل ۳-۱۷. ساختار و روش سنتز ترکیب L11 ۱۱۱
- شکل ۳-۱۸. تصویر ORTEP ترکیب L1 ۱۱۱
- شکل ۳-۱۹. تصویر ORTEP ترکیب L2 ۱۱۲
- شکل ۳-۲۰. تصویر ORTEP ترکیب L5 ۱۱۲
- شکل ۳-۲۱. نمایش تشکیل پیوندهای هیدروژنی در ترکیبات L1 (a)، L2 (b) و L5 (c) ۱۱۵
- شکل ۳-۲۲. نمایش برهمکنش لیگاند دوندانه L1 با کاتیونهای لانتانیدی و آکتینیدی ۱۲۰
- شکل ۳-۲۳. ساختار حالت جامد ترکیبات L1 ۱۲۳
- شکل ۳-۲۴. زنجیر پلیمری زیگزاگ حاوی مولکولهای متصل به هم از طریق پیوندهای هیدروژنی $N-H...O_P$ در ترکیب L1. برای وضوح بیشتر تصویر، اتمهای هیدروژن فقط برای پیوندهای $N-H$ نشان داده شده است. ۱۲۳
- شکل ۳-۲۵. ساختار حالت جامد برای چهار کنفورمر L14a (a)، L14b (b)، L14c (c) و L14d (d) در ترکیب L14 ۱۲۴
- شکل ۳-۲۶. نمایش توالی کنفورمرها در دو نوع زنجیر پلیمری سازنده شبکه بلوری ترکیب L15 ۱۲۵
- شکل ۳-۲۷. تشکیل رشته‌های دوتایی در شبکه کریستالی ترکیب $L15 \cdot H_2O$. اتمهای اکسیژن مربوط به مولکولهای آب با O1S نامگذاری شده‌اند. ۱۲۶
- شکل ۳-۲۸. ساختار حالت جامد برای دو کنفورمر L14a (a) و L14b (b) در ترکیب L14 ۱۲۶
- شکل ۳-۲۹. ساختار حالت جامد برای چهار کنفورمر L16a (a)، L16b (b)، L16c (c) و L16d (d) در ترکیب L16 ۱۲۷
- شکل ۳-۳۰. ساختار حالت جامد برای دو کنفورمر L17a (a) و L17b (b) در ترکیب L17 ۱۲۸

- شکل ۳-۳۱. کلاستر سه‌تایی مدل شده برای مولکولها جهت بهینه‌سازی مکان اتمهای هیدروژن . ۱۳۱
- ۳-۳۲. نمایش برهمکنش درون مولکولی ضعیف C-H...Op در ترکیب L12. برای سادگی تصویر، فقط اتمهای نیتروژن مربوط به حلقه‌های پی‌پریدین نشان داده شده است. ۱۳۲
- شکل ۳-۳۳. نمایش نقطه بحرانی برهمکنش CH...Op (b1) و نقطه بحرانی حلقوی (r2) برای حلقه شش‌عضوی پایدار شده توسط این برهمکنش و نقطه بحرانی پیوند N-H ۱۳۳

فصل اول:

مروری بر تاریخچه و اهمیت شیمی کوئوردیناسیون لانتانیدها

۱-۱) مقدمه

تاریخچه لانتانیدها از سال ۱۷۸۷ میلادی شروع شده است، یعنی وقتی که زمین شناس سوئدی به نام کارل اکسل آرنیوس^۱ در حال جستجوی سنگهای معدنی بود و در منطقه‌ای به نام ایتربای^۲ در اطراف شهر استکهلم یک نمونه سنگ تیره رنگ جدید و بسیار چگال پیدا کرد و آنرا ایتربیت^۳ نامید که مخلوطی از ترکیبات معدنی چند عنصر بود [۱]. در سال ۱۷۹۴ یوهان گادولین^۴ موفق به شناسایی مخلوطی از اکسیدهای فلزی در نمونه‌های معدنی دیگر شد، ولی با وجود تلاشهای بسیار، او نتوانست تمام عناصری که در گروه این فلزات قرار دارند را شناسایی کند. سرانجام با بدست آمدن طیف پرتو X عناصر در ارتباط با مفهوم عدد اتمی، هنری موزلی^۵ در سال ۱۹۰۷ دریافت که لانتانیدها شامل ۱۵ عنصر از ^{57}La تا ^{71}Lu می‌باشند [۲].

در سالهای اخیر کمپلکسهای لانتانیدی به دلیل داشتن خواص ویژه و کاربردهای فراوان در علوم پایه و پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به عنوان حسگر شیمیایی لومینسانس^۶ در تشخیص پزشکی، عامل کنتراست در تصویر برداری رزونانسی مغناطیسی (MRI) و کاتالیزگر در سنتز

¹ Carl Axel Arrhenius

² Ytterby

³ Ytterbite

⁴ Johann Gadoline

⁵ Henry Moseley

⁶ Luminescent Chemosensor