

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

..... گروه ..... دانشکده ..... دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه:

ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم جهت اخذ درجه دکتری شیمی (Ph.D.) در  
گرایش شیمی معدنی

عنوان:

مطالعات تئوری بر واکنش های تراکمی بین تعدادی از پلی آمین ها و دی کتونها یا دی آلدئیدها و پروتون خواهی کمپلکس  
های مربوطه که دارای گروههای آمینو آلکیلی می باشند و همچنین بررسی خصلت پیوند در تعدادی از کمپلکس هایی که  
حاوی پیوندهای فلز-ایمین یا فلز-اکسیم می باشند .

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالح زاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی پور

پژوهشگر:

مهدی بیات

۱۵ تیر ۱۳۹۰



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه آورده شده به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم جهت اخذ درجه دکتری شیمی  
(Ph.D.) در گرایش شیمی معدنی

عنوان:

مطالعات تئوری بر واکنش های تراکمی بین تعدادی از پلی آمین ها و دی کتونها یا دی آلدئیدها و پروتون خواهی کمپلکس های مربوطه که دارای گروههای آمینو آلکیلی می باشند و همچنین بررسی خصلت پیوند در تعدادی از کمپلکس هایی که حاوی پیوندهای فلز-ایمین یا فلز-اکسیم می باشند.

توسط:

مهدی بیات

استاد راهنما:

پروفسور صادق صالح زاده

استاد مشاور:

پروفسور حسن کی پور

تصویب و ارزیابی شده توسط هیات داوران با درجه .....  
کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱. دکتر صادق صالح زاده (استاد شیمی معدنی، رئیس جلسه).....
۲. دکتر حسن کی پور (استاد شیمی معدنی).....
۳. دکتر عباس ترسلی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه شهید چمران اهواز).....
۴. دکتر سعید امانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اراک).....
۵. دکتر سید جواد صابونچی (استاد شیمی معدنی).....
۶. دکتر سعید عزیزیان (استاد شیمی فیزیک).....

تیر ۱۳۹۰



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه دکتری (Ph.D.)

در رشته شیمی (گرایش معدنی)

با عنوان:

مطالعات تئوری بر واکنش های تراکمی بین تعدادی از پلی آمین ها و دی کتونها یا دی آلدئیدها و پروتون خواهی کمپلکس های مربوطه که دارای گروههای آمینو آلکیلی می باشند و همچنین بررسی خصلت پیوند در تعدادی از کمپلکس هایی که حاوی پیوندهای فلز-ایمین یا فلز-اکسیم می باشند.

دانشجو: مهدی بیات

به ارزش ۲۵ واحد در روز چهارشنبه ۱۳۹۰/۴/۱۵ ساعت ۱۰ صبح در سالن آمفی تئاتر (۲) دانشکده شیمی، با حضور دانشجویان و اعضای هیات داوران برگزار گردید و با نمره ..... و درجه ..... ارزیابی گردید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱. دکتر صادق صالح زاده (استاد شیمی معدنی، رئیس جلسه)
۲. دکتر حسن کی پور (استاد شیمی معدنی)
۳. دکتر عباس ترسلی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه شهید چمران اهواز)
۴. دکتر سعید امانی (استاد شیمی معدنی، دانشگاه اراک)
۵. دکتر سید جواد صابونچی (استاد شیمی معدنی)
۶. دکتر سعید عزیزیان (استاد شیمی فیزیک)

## قدردانی

پیش از قدردانی، خداوند بزرگ را ارج می‌نهم و خاضعانه در مقابل لطف بی‌کرانش سر تسلیم فرو می‌آورم.

در آغاز از مادرم سپاسگزارم که از کودکی رنج هموار نمودن مسیر تحصیل را برای من متحمل شد و بدون هیچ چشم‌داشتی جوانی خود را به پای من گذراند.

از خواهر و برادر عزیز و مهربانم را که همیشه در یون گذشت باو محبت‌های صمیمانه آنها می‌باشم کمال شکر را دارم

گرامی می‌دارم زحمات بی‌شائبه استاد راهنمای ارجمند و مهربانم، جناب آقای پرفور صلاح زاده را، که علم خود را بی‌دریغ در اختیار من قرار داد، از کاستی‌های

من چشم‌پوشید و در جهت رفح آنها کوشید و به من درس زندگی داد.

از استاد مشاور عزیزم جناب آقای پرفور کی‌پور، که از محضر ایشان استفاده نمودم و مرا مورد لطف خویش قرار دادند، شکر می‌کنم.

از اساتید محترم آقایان، پرفور ترسلی، پرفور امانی، پرفور صابونچی و پرفور عزیزیان، که زحمت دایری این پایان‌نامه را کشیدند، بسیار ممنون و سپاس

گزارم.

در پایان، از زحمات دوستان عزیزم آقایان مخلص، دکتر کلبداغی، شوشتری، قلی‌نی، خلج، دکتر رضایی‌والا، دکتر صامتی، رحمتی، یکی، خداویسی، رحمانی،

لشگری، و خانم‌های یعقوبی، عزیزی، شایسته، اخلاقی، یاقتی، کمال شکر و قدردانی را دارم.



دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله / پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعات تئوری بر واکنش های تراکمی بین تعدادی از پلی آمین ها و دی کتونها یا دی آلدئیدها و پروتون خواهی کمپلکس های مربوطه که دارای گروههای آمینو آلکیلی می باشند و همچنین بررسی خصلت پیوند در تعدادی از کمپلکس هایی که حاوی پیوندهای فلز-ایمین یا فلز-اکسیم می باشند.

نام نویسنده: مهدی بیات

نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور صادق صالح زاده

نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور حسن کی پور

دانشکده : شیمی

گروه آموزشی: شیمی معدنی

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: معدنی

مقطع تحصیلی: دکتری

تاریخ تصویب:

تاریخ دفاع: ۹۰/۴/۱۵

تعداد صفحات:

چکیده:

امروزه تکنیک های شیمی محاسباتی می تواند به توصیف خصلت تشکیل پیوندهای شیمیایی و همچنین ساختار ترکیبات شیمیایی به نحو بسیار خوب و با صحت خوبی بپردازد. در این پروژه ما به گزارش مطالعات مختلف تئوریک بر روی چندین ترکیب و یا فرایندهای شیمیایی مختلف می پردازیم. در ابتدا به مطالعه ساختار و پایداری تعدادی از کمپلکس های مس (II) لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای می پردازیم. سپس واکنش تراکمی "۱+۱" و "۲+۲" بین تعدادی از دی آمین های مختلف با ۶،۲ دی استیل پیریدین را در حضور یونهای منیزیم (II) و سرب (II) مطالعه می کنیم. در ادامه به مطالعه ساختار و پروتون خواهی تعدادی از کمپلکس های بزرگ حلقه نوع CR که دارای بازوی آمینو آلکیلی می باشند می پردازیم. همچنین به مطالعه اهمیت مونو شیف باز به عنوان یک حد واسط در واکنش تمپلیت تشکیل کمپلکس های اخیر می پردازیم. در نهایت به مطالعه خصلت پیوند در سه سری از کمپلکس های فلزی که حاوی پیوندهای فلز-ایمین و فلز-اکسیم هستند می پردازیم. سهم اربیتالهای سیگما ( $\sigma$ ) و پای ( $\pi$ ) را در پیونده فلز-ایمین برای بیشتر کمپلکس های اخیر محاسبه می کنیم.

واژه های کلیدی: شیمی محاسباتی، شیف باز، کمپلکس های بزرگ حلقه، تئوری تابع دانسیته (DFT)، پروتون خواهی، آنالیز انرژی تخریب پیوند

## فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱- مقدمه.....	۲
۱-۱- پلی آمین .....	۵
۱-۱-۱- لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای.....	۶
۱-۱-۲- شیمی فضایی لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای.....	۷
۲-۱- پروتون خواهی.....	۹
۳-۱- ثابت تعادل.....	۱۳
۱-۳-۱- بررسی ثابت های تعادل پروتونه شدن .....	۱۳
۲-۳-۱- میکرو گونه های مستقل.....	۱۴
۴-۱- بررسی ثابت تشکیل کمپلکسها.....	۱۶
۵-۱- عوامل موثر در پایداری کمپلکسها.....	۱۸
۱-۵-۱- ماهیت فلز و تأثیر آن در پایداری کمپلکس ها.....	۱۸
۱-۵-۱-۱- اندازه و بار.....	۱۸
۱-۵-۱-۲- اثرات میدان بلور.....	۱۹
۱-۵-۱-۳- سختی و نرمی فلزات.....	۱۹
۲-۵-۱- ماهیت لیگاند و تأثیر آن در پایداری کمپلکس ها.....	۲۱
۱-۵-۱-۲- فشار فضایی.....	۲۱
۱-۵-۱-۲-۲- اثر کی لیت.....	۲۱
۱-۵-۱-۳- اندازه و شکل حلقه های کی لیت.....	۲۲
۱-۵-۱-۴- اثر ماکروسیکلیک.....	۲۵
۶-۱- تعیین ثابت تعادل.....	۲۶
۱-۶-۱- اندازه گیری پتانسیومتری.....	۲۷
۷-۱- ماهیت پیوند شیمیایی در پرتو آنالیز تفکیک انرژی.....	۲۸



۲۸.....	۱-۷-۱- مقدمه.....
۳۱.....	۱-۷-۲- آنالیز تفکیک انرژی.....
۳۳.....	۱-۸-۱- بررسی ساختار ترکیبات شیمیایی.....
۳۳.....	۱-۸-۱- روش غیر مستقیم.....
۳۳.....	۱-۸-۲- روش مستقیم.....
۳۳.....	۱-۸-۲-۱- روشهای محاسباتی بر اساس مکانیک کلاسیک.....
۳۵.....	۱-۸-۲-۲- روشهای محاسباتی بر اساس مکانیک کوانتومی.....
۳۶.....	۱-۸-۲-۲-۱- تقریب بورن اینهایمر.....
۳۸.....	۱-۸-۲-۲- روش آغازین (Ab initio).....
۳۸.....	۱-۸-۲-۲-۱- تقریب هارتزی-فاک.....
۴۱.....	۱-۸-۲-۲-۲- محدودیت های روش هارتزی-فاک.....
۴۲.....	۱-۸-۲-۲-۳- تئوری تابعی دانسیته (DFT).....
۴۴.....	۱-۸-۲-۲-۴- سری پایه.....
۴۶.....	۱-۸-۲-۲-۵- نمادسازی سری های پایه.....
۵۰.....	۱-۸-۲-۲-۶- پتانسیل موثر درونی.....

## فصل دوم : مطالعات تئوری بر روی پروتونه شدن کمپلکس های سه پایه ای Cu(II)

۵۴.....	۱-۲- مقدمه.....
۵۵.....	۱-۱-۲- مطالعه تئوری انجام گرفته بر روی ثابت های تشکیل در محلول و ارتباط آنها با پروتون خواهی.....

۵۸.....	۲-۲- محاسبات کامپیوتری.....
۵۹.....	۳-۲- بحث و نتیجه گیری.....
۵۹.....	۱-۳-۲- پروتون خواهی و ثابتهای تشکیل.....
۶۷.....	۲-۳-۲- مطالعات ساختاری.....
۷۴.....	۳-۳-۲- حلال- پروتون خواهی و ثابتهای تشکیل.....
۷۶.....	۴-۳-۲- پروتون خواهی در محلول.....
۷۸.....	۴-۲- نتیجه گیری.....

### فصل سوم : مطالعات تئوری بر روی تشکیل کمپلکس های شیف باز بزرگ حلقه

۸۱.....	۱-۳- مقدمه ای بر بررسی تشکیل کمپلکس های "۱+۱" در مقابل "۲+۲" در حضور آنیون.....
۸۲.....	۲-۳- مقدمه ای بر بررسی تشکیل کمپلکس های "۱+۱" در مقابل "۲+۲" در عدم حضور آنیون.....
۸۳.....	۳-۳- مطالعات کامپیوتری و تشریح ساختار اولیه.....
۸۵.....	۴-۳- بحث و نتیجه گیری.....
۸۵.....	۱-۴-۳- بررسی تشکیل کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز کمپلکس های "۱+۱" و "۲+۲" در حضور آنیون.....
۸۷.....	۱-۴-۳-۱- انرژی نسبی کمپلکس های "۱+۱" در مقابل "۲+۲".....
۹۱.....	۲-۴-۳-۱- انرژی اتصال نسبی کمپلکس های "۱+۱" در مقابل "۲+۲".....
۹۶.....	۲-۴-۳- بررسی تشکیل کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز کمپلکس های "۱+۱" و "۲+۲" در عدم حضور آنیون.....
۹۹.....	۱-۴-۳-۲- پایداری نسبی کمپلکس های "۱+۱" در مقابل "۲+۲".....
۱۰۰.....	۲-۴-۳-۲- انرژی اتصال کمپلکس های "۱+۱" و "۲+۲".....
۱۰۳.....	۳-۴-۳- اثر آنیون.....

۱۰۵.....۳-۴-۲-۴-۴ اثر سینتیک.....

۱۰۹.....۳-۵- نتیجه گیری.....

### فصل چهارم: بررسی ترمودینامیکی تشکیل بزرگ حلقه باز شیف و پایداری بزرگ حلقه

۱۱۲.....۴-۱- مقدمه.....

۱۱۲.....۴-۲-۱- مقدمه ای بر تشکیل حد واسطه های کمپلکس مونو شیف باز.....

۱۱۳.....۴-۲-۲- مقدمه ای بر تشکیل کمپلکس های بزرگ حلقه ها با و بدون بازوی جانبی.....

۱۱۷.....۴-۳- روش های کامپیوتری.....

۱۱۹.....۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....

۱۱۹.....۴-۴-۱- بررسی ترمودینامیکی مکانیزم تشکیل بزرگ حلقه باز شیف از مسیر تشکیل حد واسطه مونو شیف باز.....

۱۱۹.....۴-۴-۱- نتایج تجربی.....

۱۲۱.....۴-۴-۲- شبیه سازی لیگاند آزاد در فاز گاز.....

۱۲۵.....۴-۴-۳- تهیه کمپلکس های مونو شیف باز.....

۱۲۵.....۴-۴-۱-۳- کمپلکس های مس.....

۱۲۹.....۴-۴-۱-۳-۲- کمپلکس های روی.....

۱۳۲.....۴-۴-۱- تشکیل کمپلکس دیمر شده.....

۱۳۳.....۴-۴-۲- بررسی پایداری، پروتون خواهی و انرژی پیوند تعدادی از بزرگ حلقه های شیف باز.....

۱۳۳.....۴-۲-۱- مطالعات ساختاری.....

۱۳۷.....۴-۴-۲- پروتون خواهی.....

۱۴۰.....۴-۴-۲-۳- اثرات فلز و بازوی جانبی بر روی پایداری لیگاندها و کمپلکس های بزرگ حلقه نوع CR.....

۱۴۰.....۴-۴-۲-۳-۱- اثر یون فلزی.....

۱۴۱.....۴-۴-۲-۳-۲- اثر بازوی جانبی.....

۱۴۲.....۴-۴-۲-۴- بررسی انرژی پیوند و تعیین مرتبه پیوند.....

۳-۴-۴- نتایج گیری..... ۱۴۶

### فصل پنجم : آنالیز پیوند در کمپلکس های گلی اکسیم و شیف باز

۱-۵- مقدمه ..... ۱۴۹

۲-۵- مطالعات کامپیوتری..... ۱۵۲

۳-۳- بحث و نتیجه گیری..... ۱۵۴

۱-۳-۳- مطالعات بر روی بر همکنش های فلز-لیگاند در کمپلکس های فلز-گلی اکسیم [ M=Ni, Pd, Pt, ]

.....[RC(NOH)C(NO)R]2 ..... ۱۵۴

۱-۱-۳-۳- مطالعات ساختاری..... ۱۵۴

۲-۱-۳-۳- مطالعات EDA آنالیز..... ۱۵۸

۱-۳-۳- مطالعات بر روی بر همکنش های فلز-لیگاند در کمپلکس های ( CO)4M-SB { M=Cr, Mo, W; SB:

{ ; (RHC=N-CH2CH2-N=CHR, R=C6H5, C6F5, ortho-, meta- and para-XC6H4 (X=F, Cl, Br, CH3

..... ۱۶۹

۱-۲-۳-۳- مطالعات ساختاری..... ۱۶۹

۲-۱-۳-۳- مطالعات EDA آنالیز..... ۱۷۰

۴-۳- نتیجه گیری..... ۱۷۸

مراجع..... ۱۸۱

## فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

- جدول ۱-۱. بررسی تعداد میکروگونه ها و ثابت های مربوط به آنها برای گونه های چند بازی با انواع تقارن های ممکن..... ۱۶
- جدول ۱-۲. روند پایداری کمپلکس در ارتباط با نوع اتم دهنده..... ۲۰
- جدول ۱-۳. توابع دانسیته..... ۴۴
- جدول ۱-۴. انواع سری های پایه و کاربردهای آنها..... ۵۰

## فصل دوم: مطالعات تئوری بر روی پروتونه شدن کمپلکس های سه پایه ای Cu(II)

- جدول ۲-۱. مقایسه بین ثابت های تشکیل محاسبه شده برای کمپلکس های مس (II) لیگاندهای سه پایه ای و فرم پروتونه شده آنها با ماکروپروتون خواهی و همچنین ماکروبازیسیته مربوطه در فاز گاز (بر حسب کیلوکالی بر مول)..... ۶۴
- جدول ۲-۲. مقایسه بین انرژی و همچنین انرژی آزاد گیبس (بر حسب کیلوکالی بر مول) ساختار پنج کوئوردینه نسبت به چهار کوئوردینه کمپلکس های فرم خنثی مس (II) لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای..... ۶۸
- جدول ۲-۳. مقایسه بین انرژی نسبی و همچنین انرژی آزاد گیبس (بر حسب کیلوکالی بر مول) برای سه ساختار در نظر گرفته شده برای فرم تک پروتونه کمپلکس های مس..... ۷۱
- جدول ۲-۴. مقایسه ثابت های تشکیل محاسبه شده برای کمپلکس های مس (II) لیگاندهای سه پایه ای با مقادیر  $-\overline{\Delta E}$  و  $-\overline{\Delta G}$  برای فرایند پروتونه شدن کمپلکس های  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  بر اساس معادله ۱۰.۷۶
- جدول ۲-۵. مقایسه بین ثابت تشکیل های محاسبه شده برای کمپلکس های  $[\text{CuHL}]^{3+}$  لیگاندهای سه پایه ای با حلال پروتون خواهی  $\overline{PA}_1$  (بر حسب کیلو کالی بر مول) در محلول برای کمپلکس های  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  و فرم پروتونه شده آنها ..... ۷۷

## فصل سوم: مطالعات تئوری بر روی تشکیل کمپلکس های شیف باز بزرگ حلقه

- جدول ۳-۱. انرژی ترجیحی محاسبه شده  $\text{PE}_{1+1}$  و  $\text{PE}_{2+2}$  بر حسب کیلوکالی بر مول) برای کمپلکس های "۱+۱" منیزیم (II) و "۲+۲" سرب (II)..... ۸۹

جدول ۳-۲. انرژی اتصال تصحیح شده و تصحیح نشده محاسبه شده ( $\Delta E$ ) بر حسب کیلوکالری برمول) برای تمام کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز "۱+۱" و "۲+۲" یون منیزیم (II) و همچنین انرژی اتصال ترجیحی مربوطه  $P\Delta E_{1+1}$ ..... ۹۴

جدول ۳-۳. انرژی اتصال تصحیح شده و تصحیح نشده محاسبه شده ( $\Delta E$ ) بر حسب کیلوکالری برمول) برای تمام کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز "۱+۱" و "۲+۲" یون سرب (II) و همچنین انرژی اتصال ترجیحی مربوطه  $P\Delta E_{1+1}$ ..... ۹۵

جدول ۳-۴. انرژی ترجیحی محاسبه شده ( $PE_{1+1}$  و  $PE_{2+2}$  بر حسب کیلوکالری بر مول) برای تشکیل کمپلکس های "۱+۱" منیزیم (II) و سرب (II)..... ۱۰۰

جدول ۳-۵. انرژی اتصال تصحیح شده صحیح نشده محاسبه شده ( $\Delta E$ ) بر حسب کیلوکالری برمول) برای تمام کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز "۱+۱" و "۲+۲" یون منیزیم (II) و همچنین انرژی اتصال ترجیحی مربوطه  $P\Delta E_{1+1}$ ..... ۱۰۲

جدول ۳-۶. انرژی اتصال تصحیح شده صحیح نشده محاسبه شده ( $\Delta E$ ) بر حسب کیلوکالری برمول) برای تمام کمپلکس های بزرگ حلقه شیف باز "۱+۱" و "۲+۲" یون سرب (II) و همچنین انرژی اتصال ترجیحی مربوطه  $P\Delta E_{1+1}$ ..... ۱۰۲

جدول ۳-۷. انرژی ترجیحی محاسبه شده (بر حسب کیلوکالری بر مول) برای تشکیل کمپلکس های "۱+۱" و "۲+۲" و سرب (II) با استفاده از آمین های مختلف با یا بدون در نظر گرفتن آنیون کوئوردینه شونده با استفاده از روش B3lyp/lanl2dz..... ۱۰۷

### فصل چهارم: بررسی ترمودینامیکی تشکیل بزرگ حلقه باز شیف و پایداری بزرگ حلقه

جدول ۴-۱. تعدادی از کمپلکس های بزرگ حلقه CR- که با و یا بدون بازوی جانبی می باشند..... ۱۱۵

جدول ۴-۲. محاسبه انرژی های (ZPE,  $E_0$ ,  $H_0$  and Eel, Hartree) برای ترکیبات مورد بحث در این کار..... ۱۱۸

جدول ۴-۳. مقایسه پایداری ترکیبات هومولوگ در این کار. .... ۱۲۸

جدول ۴-۴. مقایسه بین داده های تئوری و تجربی طول پیوند ها و زوایای پیوندی در کمپلکس های  $[Cu_3(32)]^{2+}$  و  $[Cu_3(2)]^{2+}$ ..... ۱۲۹

جدول ۴-۵. مقایسه بین تعدادی از مهمترین طولها و زوایای پیوندی کمپلکس های بزرگ حلقه مورد بحث در این کار با داده های تجربی..... ۱۳۴

جدول ۴-۶. انرژی های Zero-Point Energies و انرژی کل، انرژی الکتریکی (بر حسب هارتری) و پروتون خواهی (کیلوکالری بر مول)  $PAi$  برای کمپلکس های  $NiL^{2+}$  و  $CuL^{2+}$ ,  $ZnL^2$ ..... ۱۳۸

جدول ۴-۷. انرژی های Zero-Point Energies و انرژی کل، انرژی الکتریکی (بر حسب هارتری) و پروتون خواهی (کیلوکالری بر مول)  $PAI$ . محاسبه شده برای لیگاندهای بزرگ حلقه L. .... ۱۳۹

جدول ۴-۸. مقایسه انرژی نسبی کمپلکس های بزرگ حلقه مورد بحث در این کار در حالت معمولی و مهاجرت یافته. .... ۱۴۲

جدول ۴-۹. نتایج EDA آنالیز با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $ZnL^{2+}$  با استفاده از تقارن C1 در اینجا لیگاند بزرگ حلقه و یون  $Zn(II)$  به عنوان دو قطعه برهمکنش کننده. .... ۱۴۳

جدول ۴-۱۰. نتایج EDA آنالیز با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای فرم معمولی و مهاجرت یافته کمپلکس های  $[CuL333]^{2+}$  و  $[NiL333]^{2+}$  با استفاده از تقارن C1 در اینجا لیگاند بزرگ حلقه و یون  $Ni(II)$  و  $Cu(II)$  به عنوان دو قطعه برهمکنش کننده. .... ۱۴۳

جدول ۴-۱۱. نتایج NBO آنالیز و مرتبه پیوند و بیرگ برای کمپلکس های  $[CuL]^{2+}$  مورد بحث در این کار. .... ۱۴۴

جدول ۴-۱۲. نتایج NBO آنالیز و مرتبه پیوند و بیرگ برای کمپلکس های  $[ZnL]^{2+}$  مورد بحث در این کار. .... ۱۴۵

جدول ۴-۱۳. نتایج NBO آنالیز و مرتبه پیوند و بیرگ برای کمپلکس های  $[NiL]^{2+}$  مورد بحث در این کار. .... ۱۴۵

### فصل پنجم: آنالیز پیوند در کمپلکی های گلی اکسیم و شیف باز

جدول ۵-۱. نتایج EDA آنالیز (BP86/TZ2P+) کمپلکس های  $[Ni\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$  با تقارن  $D_{2h}$  در حالتی که قطعه نیکل (II) دارای آرایش الکترونی  $(s^0d^8(d(z^2)^2, d(x^2, y^2)^2, d(xz)^2, d(yz)^2 d(xy)^0)$  در حال برهمکنش با قطعه  $\{RC(NO)C(NO)R\}_2^{-2}$  می باشد (شکل ۵-۴ را مشاهده نمایید). .... ۱۵۹

جدول ۵-۲. نتایج EDA آنالیز (BP86/TZ2P+) کمپلکس های  $[Pd\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$  با تقارن  $D_{2h}$  در حالتی که قطعه پالادیم (II) دارای آرایش الکترونی  $(s^0d^8(d(z^2)^2, d(x^2, y^2)^2, d(xz)^2, d(yz)^2 d(xy)^0)$  در حال برهمکنش با قطعه  $\{RC(NO)C(NO)R\}_2^{-2}$  می باشد. .... ۱۶۰

جدول ۵-۳. نتایج EDA آنالیز (BP86/TZ2P+) کمپلکس های  $[Pt\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$  با تقارن  $D_{2h}$  در حالتی که قطعه پلاتین (II) دارای آرایش الکترونی  $(s^0d^8(d(z^2)^2, d(x^2, y^2)^2, d(xz)^2, d(yz)^2 d(xy)^0)$  در حال برهمکنش با قطعه  $\{RC(NO)C(NO)R\}_2^{-2}$  می باشد. .... ۱۶۱

جدول ۵-۴. مهمترین طول پیوند ها  $[Å]$  و زوایای پیوندی  $[°]$  با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $[(CO)_4M-SB]^a$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $SB = RHC=N-CH_2CH_2-N=HCR$ ;  $R=C_6H_5, C_6F_5, para-XC_6H_4$ ). .... ۱۶۹

- جدول ۵-۵. نتایج EDA با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $[CrCO_4-SB]$ . هر دو قطعه بر هم کنش کننده،  $CrCO_4$  و لیگاند SB در حالت یکتایی می باشند. .... ۱۷۱
- جدول ۶-۵. نتایج EDA با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $[MoCO_4-SB]$ . هر دو قطعه بر هم کنش کننده،  $MoCO_4$  و لیگاند SB در حالت یکتایی می باشند. .... ۱۷۲
- جدول ۷-۵. نتایج EDA با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $[WCO_4-SB]$ . هر دو قطعه بر هم کنش کننده،  $WCO_4$  و لیگاند SB در حالت یکتایی می باشند. .... ۱۷۳
- جدول ۸-۵. نتایج NBO آنالیز و مرتبه پیوند و بیرگ برای کمپلکس های  $[(CO)_4M-SB]$  با استفاده از روش BP86/TZVPP//BP86/SVP. .... ۱۷۷



## فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

- شکل ۱-۱. ساختار کلی یک لیگاند سه پایه ای چهاردندانه..... ۶
- شکل ۲-۱. تعدادی از لیگاندهای سه پایه ای (N4) حاوی گروه های پیریدین یا آمین..... ۷
- شکل ۳-۱. مراحل پروتونه شدن یک لیگاند دو بازی در فاز گاز..... ۱۰
- شکل ۴-۱. کنفورماسیون پوشیده حلقه های شش عضوی..... ۲۴
- شکل ۵-۱. ساختار اتیلن دی آمین تتراکربوکسیلیک اسید با زنجیرهای متفاوت..... ۲۵
- شکل ۶-۱. ساختار لیگاند تترا آمین L232 و L233..... ۲۶
- شکل ۷-۱. مقایسه معادلات موج در پتانسیل کوامبی..... ۵۱

## فصل دوم : مطالعات تئوری بر روی پروتونه شدن کمپلکس های سه پایه ای Cu(II)

- شکل ۱-۲: ساختار لیگاندهای تترا آمین سه پایه ای مورد بحث در این کار همراه با اختصارهای به کار رفته برای آنها..... ۵۵
- شکل ۲-۲. ارتباط ثابت تشکیل (logK) با ماکروپروتون خواهی (PA<sub>1</sub>) برای اولین مرحله پروتون دار کردن کمپلکس های Zn در هر دو سطح تئوری HF و B3LYP و مجموعه پایه \*6-31G (برای فلز از مجموعه پایه LanL2Dz استفاده شده است)..... ۵۶
- شکل ۳-۲. ساختارهای بهینه شده ی کمپلکس های  $[NiL333]^{2+}$  (سمت راست) و  $[CdL222]^{2+}$  (سمت چپ)..... ۵۶
- شکل ۴-۲. ارتباط ثابت تشکیل (logK) با اولین مرحله پروتون دار کردن کمپلکس های Ni و Cd..... ۵۷
- شکل ۵-۲: نمایشی از سه فرایند پروتونه شدن کمپلکس های مس (II) مورد مطالعه در این کار..... ۵۸
- شکل ۶-۲: همبستگی بین LogKf های محاسبه شده در برابر ماکروباتزیسیته های محاسبه شده در فاز گاز (آ) و ماکروپروتون خواهی های محاسبه شده در فاز گاز (ب) کمپلکس های  $[Cu(L)]_2$  با لیگاندهای سه پایه ای تترا آمین مورد بحث در این کار..... ۶۴
- شکل ۷-۲: نمایش شماتیکی از روند تفاوت پایداری ( $\Delta K_f$ ) بین کمپلکس های  $[M(L)]^{2+}$  و  $[M(HL)]^{3+}$  مورد مطالعه در این کار (آ) و روند پروتون خواهی کمپلکس های  $[M(L)]^{2+}$  (ب)..... ۶۶

شکل ۲-۸: نمایشی از ساختار بهینه شده کمپلکس های  $[CuL(H_2O)]_2$  (L = tren, pee, ppe, epb, tpt, ppb) از سمت چپ بالا به سمت راست پایین (همرا با طول پیوند  $Cu-OH_2$ .....) ۷۰

شکل ۲-۹: نمایشی از ساختارهای بهینه شده برای پایدارترین گونه های کمپلکس های  $[CuHL(H_2O)]_3^{+}$  (L = tren, ) از سمت چپ بالا به سمت راست پایین (.....) ۷۲

شکل ۲-۱۰: همبستگی بین  $\log K_f$  به دست آمده در مقابل  $-\overline{\Delta G}$  (آ) و  $-\overline{\Delta E}$  (ب) برای مرحله اول پروتونه شدن کمپلکس های  $[CuL(H_2O)]_2^{2+}$  با لیگاندهای tren, pee, ppe, tpt and ppb بر اساس معادله (۲-۶)..... ۷۵

شکل ۲-۱۱: همبستگی بین  $\log K_f(CuHL)^{3+}$  در مقابل محاسبه شده در محلول (با روش DPCM) برای مرحله اول پروتونه شدن کمپلکس های مس (با در نظر گرفتن ساختار  $[CuL(H_2O)]_2^{2+}$ ) با لیگاندهای tren, pee, ppe, tpt and ppb..... ۷۷

### فصل سوم : مطالعات تئوری بر روی تشکیل کمپلکس های شیف باز بزرگ حلقه

شکل ۳-۱: ساختار بهینه شده برای کمپلکس های  $[MgL^{1+1}(NCS)_2]$  (آ)  $[PbL^{1+1}Br_2]$  (ب)  $[Mg_2L^{2+2}Cl_4]$  (ج) و  $[Pb_2L^{2+2}Br_4]$  (د) با استفاده از روش B3LYP/SDD..... ۸۶

شکل ۳-۲: تغییرات انرژی ترجیحی محاسبه شده برای کمپلکس های  $[MgL^{1+1}X_2]$  (آ) و  $[Pb_2L^{2+2}X_4]$  (ب) با در نظر گرفتن آنیونها و سری پایه های متفاوت ..... ۹۰

شکل ۳-۳: ساختار بهینه شده برای کمپلکس های  $[MgL^{1+1}(H_2O)_2]^{2+}$  (آ) ،  $[MgL^{1+1}(CH_3CN)_2]^{2+}$  (ب) ،  $[PbL^{1+1}(CH_3CN)_2]^{2+}$  (ج) ،  $[Mg_2L^{2+2}(H_2O)_4]^{4+}$  (د) ،  $[Mg_2L^{2+2}(CH_3CN)_4]^{4+}$  (ه) ،  $[Pb_2L^{2+2}(CH_3CN)_4]^{4+}$  (و) ، با استفاده از روش B3LYP/SDD..... ۹۷

شکل ۳-۴: مقایسه پایداری نسبی (کیلوکالری بر مول) کمپلکس های "۱+۱" و "۲+۲" سرب در حضور آنیون کوئوردینه شونده (III)، (آ) در حضور حلال کوئوردینه شونده (ب) و در غیاب عامل کوئوردینه شونده (ج) . داده ها با استفاده از روش B3lyp..... ۱۰۵

## فصل چهارم: بررسی ترمودینامیکی تشکیل بزرگ حلقه باز شیف و پایداری بزرگ حلقه

- شکل ۴-۱. اولین کمپلکس بزرگ حلقه نوع CR سنتز شده توسط کوری..... ۱۱۴
- شکل ۴-۲. نمایی از کمپلکس های بزرگ حلقه مورد مطالعه و بررسی پدیده مهاجرت در کمپلکس های بزرگ حلقه در این کار..... ۱۱۶
- شکل ۴-۳. نمایی از کمپلکس های بزرگ حلقه مورد مطالعه و بررسی پدیده مهاجرت در کمپلکس های بزرگ حلقه در این کار..... ۱۲۴
- شکل ۴-۴. ساختار بهینه شده کمپلکس های  $[CuL3(32)]^{2+}$ ،  $[CuL2(33)]^{2+}$ ،  $[CuL33(2)]^{2+}$ ،  $[CuL32(3)]^{2+}$ ، ت، فرم دایمر شده لیگاند آزاد با حالتی که دو حلقه پیریدینی روبروی هم هستند، فرم دایمر شده لیگاند آزاد با حالتی که دو حلقه پیریدینی از هم دور هستند ج..... ۱۲۶
- شکل ۴-۵. ساختار بلورین X-ray (سمت چپ) و فاز گاز (سمت راست) برای کمپلکس های بزرگ حلقه  $[CuL42(2)]^{2+}$ ، آ،  $[CuL33(2)]^{2+}$ ،  $[Cu43(2)]^{2+}$ ،  $[Cu33(3)]^{2+}$ ، ت..... ۱۳۵
- شکل ۴-۶. پدیده مهاجرت در کمپلکس  $[CuL333]^{2+}$ ..... ۱۳۶

## فصل پنجم: آنالیز پیوند در کمپلکی های گلی اکسیم و شیف باز

- شکل ۵-۱. نمایی از کمپلکس های گلی اکسیم مورد مطالعه در این کار  $[M\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$ ، با  $M = Ni, Pd, Pt$ ..... ۱۵۰
- شکل ۵-۲. نمایی از کمپلکس های  $[M(CO)_4-SB]$  مورد مطالعه در این کار..... ۱۵۱
- شکل ۵-۳ (ادامه ب). ساختار بهینه شده، شامل مهمترین طول پیوندها  $[Å]$  و زوایای پیوندی  $[O]$  با استفاده از روش BP86/TZ2P+ برای کمپلکس های  $[M\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$ ، با  $M = Ni, Pd, Pt, R = CH_3, H, F, Cl, Br$ ، داده های تجربی در داخل پرانتز قرار داده شده است..... ۱۵۵
- شکل ۵-۴. نمایی از بالاترین اربیتالهای مرزی اشغال شده کمپلکس  $[Ni\{HC(NO)C(NO)H\}_2]$  با استفاده از روش BP86/TZ2P+. انرژی اربیتالها بر حسب eV گزارش شده است..... ۱۶۳

شکل ۵-۵. جهت گیری کمپلکس های  $[M\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$  در مختصات فضایی، نمایی از اربیتال  $d_{xy} (b_{1g})$  اتم فلزی..... ۱۶۴

شکل ۵-۶. نمای گرافیکی از همبستگی بین برهمکنش کل  $\Delta E_{int}$  و ترم های EDA شامل  $\Delta E_{elstat}$  و  $\Delta E_{orb}$  در کمپلکس های  $[M\{RC(NO)C(NO)R\}_2]$  برای نیکل (II) (آ) پالادیم (II) (ب) پلاتین (II) (ج)..... ۱۶۸

شکل ۵-۷. نمایی از بالاترین اربیتالهای مرزی اشغال شده کمپلکس  $[Mo(CO)_4-SB]$  (SB:  $RHC=N-CH_2CH_2-N=CHR$ ,  $R = C_6H_5$ ). انرژی اربیتالها بر حسب eV گزارش شده است..... ۱۷۵