

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه یثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به خانواده عزیزم و اساتید بزرگوارم تقدیم می کنم.



بالاترین شکر و تقدیر خود را از استاد کراتقدر، جناب آقای دکتر طیاری به عنوان استاد اهنما که در تمام مراحل تکمیل پایان نامه همراه و

پشتیبان من بوده اند بیان داشته و موفقیت و سلامت ایشان و خانواده محترمشان را از خداوند منان خواستارم.

از دکتریزدان بخش به عنوان استاد مشاور و سرکار خانم دکتر کوهرشادی که از کلاس درس ایشان بهره فراوان برده ام نیز شکر می کنم.

از شاک باور اهنایی های بی دریغ جناب آقای برنجی، سرکار خانم جامی الاحمدی و لاله کمال شکر و سپاس را دارم.

از دوستان بزرگوار در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک که در همه حال یاری کرد و پشتیبانم بوده اند شکر می کنم.

در پایان از دوستان عزیزم، کیانا، صفری، بیابانی و نگاری در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی شکر می کنم.



پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی ساختار و طیف ارتعاشی کمپلکس استیل استونات کبالت (III)

و مشتق فرمیله آن به روش نظریه تابع چگال

استاد راهنما :

دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور :

دکتر محمد یزدان بخش

تحقیق و نگارش :

مریم خوافی ماشی

تابستان ۱۳۹۰

طیف مادون قرمز، (IR)، کمپلکس استیل استونات کبالت (III) و مشتق فرمیله آن، فرمیل استیل استونات کبالت (III)، با استفاده از روش DFT در سطح B3LYP با استفاده از سری های پایه 6-31G** و 6-311G** محاسبه شده است. ساختار هردو کمپلکس بهینه شده و پارامترهای ساختاری و فرکانس های ارتعاشی تئوری محاسبه شدند. این نتایج با نتایج طیف گیری تجربی در حالت جامد و محلول مقایسه شد. نتایج سازگاری نسبتا خوبی بین آنها را نشان می دهد. محاسبات NBO نیز برای هردو کمپلکس انجام شد. با مقایسه نتایج NBO و فرکانس های مشترک و پارامترهای ساختاری دو کمپلکس می توان نتیجه گرفت که افزایش استخلاف فرمیل به استیل استون دانسیته الکترونی حلقه کیلیت را افزایش داده و باعث افزایش عدم استقرار الکترون های π در حلقه می شود. در نتیجه پیوند کبالت - اکسیژن قوی تر شده و کمپلکس پایدارتری تشکیل شده است.

Abstract:

The IR spectra of Cobalt(III) acetylacetonato and its formyl derivative, formylacetylacetonato Cobalt(III), have been studied by the aid of DFT calculation at the B3LYP level 6-31G** and 6-311G** basis sets. The structure of both complexes have been optimized and their geometrical parameters and vibrational frequencies have been calculated. The results have been compared with the practical spectroscopy on the solid state and in solution. The results demonstrated a good agreement between them two have been observed. By comparing the resulting NBO, common frequencies and geometrical parameters of these two complexes, we concluded that by replacement of formyl derivative of acetylacetonato, the electron density on the ring increases and causing the increase in the π -electron delocalization of the ring, and also increases the strength of the Co – O bond, which results in more stable complex.

فصل اول: طیف ارتعاشی، ساختار و کاربرد کمپلکس‌های $M(AA)_3$ و بررسی اثر استخلاف در موقعیت آلفا

مقدمه:..... ۲

۱ - ۱ - طیف بینی ارتعاشی ۲

۱ - ۱ - ۱ - طیف بینی زیر قرمز (IR) ۳

۱ - ۱ - ۲ - طیف بینی IR با تبدیل فوریه (FT - IR) ۴

۱ - ۲ - لیگاند های کیلیت ساز..... ۴

۱ - ۲ - ۱ - ساختار آنیون استیل استون..... ۵

۱ - ۲ - ۲ - بتادی کتون ها..... ۷

۱ - ۳ - α - فرمیل استیل استون..... ۸

۱ - ۳ - ۱ - کنفورمرهای α - فرمیل استیل استون..... ۹

۱ - ۳ - ۲ - بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در α - فرمیل استیل استون..... ۱۰

۱ - ۳ - ۳ - تعادل توتومری در α فرمیل استیل استون..... ۱۲

۱ - ۴ - ۱ - خواص کلی کمپلکس های بتادی کتون ۱۵

۱ - ۴ - ۱ - کاربردهای کمپلکس های بتادی کتون ۱۵

۱ - ۵ - ۱ - خواص و کاربرد کمپلکس های استیل استونات فلزات واسطه $M(AA)_3$ ۱۷

۱ - ۵ - ۱ - طیف سنجی ارتعاشی کمپلکس های استیل استونات فلزات واسطه $M(AA)_3$ ۱۷

۱ - ۵ - ۲	بررسی استخلاف در موقعیت α کمپلکس های استیل استونات فلزات واسطه $M(AA)_3$	۲۵
۱ - ۵ - ۲ - ۱	بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی ارتعاشی	۲۵
۱ - ۵ - ۲ - ۲	بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی ماوراء بنفش - مرئی	۲۷
۱ - ۶ - ۱	بررسی خواص و کاربردهای کمپلکس استیل استونات کبالت (III)	۲۹
۱ - ۶ - ۱	نتایج حاصل از بررسی های X -Ray	۲۹
۱ - ۶ - ۲	بررسی ساختاری کمپلکس استیل استونات کبالت (III)	۳۱
۱ - ۶ - ۳	کاربردهای کمپلکس استیل استونات کبالت (III)	۳۲
۱ - ۷ - ۱	بررسی اثر استخلاف فرمیل در طیف IR کمپلکس های آهن و کروم با استیل استون.....	۳۴
۱ - ۷ - ۱	بررسی طیف IR کمپلکس $Cr(AA)_3$ مشتق فرمیله آن.....	۳۴
۱ - ۷ - ۲	بررسی طیف IR کمپلکس $Fe(AA)_3$ و مشتق فرمیله آن.....	۳۵

فصل دوم: شیمی محاسباتی

مقدمه.....	۳۷
۲ - ۱ - طبقه بندی روش های کوانتومی.....	۳۷
۲ - ۲ - روشهای آغازین ساختار الکترونی <i>ab initio</i>	۳۸
۲ - ۲ - ۱ روش تغییر.....	۳۹
۲ - ۲ - ۲ روش هارتری فاک	۴۰
۲ - ۲ - ۳ روش اختلال	۴۲

۴۳.....	۲-۳- توابع پایه
۴۴.....	۲-۳-۱- توابع نوع اسلیتر
۴۵.....	۲-۳-۲- توابع نوع گوسین
۴۶.....	۲-۴- مجموعه های پایه
۴۶.....	۲-۴-۱- مجموعه پایه کمینه
۴۷.....	۲-۴-۲- مجموعه پایه توسعه یافته (سریهای اساسی جفت - زتا)
۴۸.....	۲-۴-۳- مجموعه پایه شکافته ظرفیتی
۴۹.....	۲-۴-۴- مجموعه پایه نفوذی
۵۰.....	۲-۴-۵- مجموعه پایه قطبشی
۵۱.....	۲-۵- نظریه تابع چگال DFT
۵۲.....	۲-۵-۱- چگالی الکترونی
۵۳.....	۲-۵-۲- بستگی الکترون
۵۵.....	۲-۵-۳- تقریب توماس - فرمی - دیراک
۵۷.....	۲-۵-۴- معایب و مزایای روش DFT

فصل سوم: روشهای تجربی و دستگاه های مورد استفاده

۵۹.....	۳-۱- طرزتهیه کمپلکس α فرمیل استیل استونات کبالت (III)
۶۰.....	۳-۲- طرزتهیه کمپلکس استیل استونات کبالت (III)

۶۱.....	۳-۳ - دستگاه های مورد استفاده
۶۱.....	۳-۳-۱ - Mid FT- IR
۶۱.....	۳-۳-۲ - Far FT - IR
۶۱.....	۳-۳-۳ - محاسبات تئوری
فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری	
۶۳.....	۴-۱ - بررسی ساختار مولکولی استیل استونات کبالت (III)
۶۳.....	۴-۲ - نمایشهای کاهش ناپذیر ارتعاشی برای تقارن D_3
۶۶.....	۴-۳ - تجزیه و تحلیل طیف ارتعاشی ترکیب استیل استونات کبالت (III)
۶۷.....	۴-۳-۱ - تعیین نوع ارتعاشات ترکیب استیل استونات کبالت (III)
۶۷.....	۴-۳-۱-۱ - بررسی ناحیه cm^{-1} ۳۲۰۰ تا ۱۷۰۰
۶۷.....	۴-۳-۱-۲ - بررسی ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰ تا ۱۰۰۰
۶۸.....	۴-۳-۱-۳ - بررسی ناحیه زیر cm^{-1} ۱۰۰۰
۸۱.....	۴-۴ - بررسی ساختار مولکولی فرمیل استیل استونات کبالت (III)
۸۳.....	۴-۵ - تجزیه و تحلیل طیف ارتعاشی ترکیب فرمیل استیل استونات کبالت (III)
۸۳.....	۴-۵-۱ - تعیین نوع ارتعاشات ترکیب فرمیل استیل استونات کبالت (III)
۸۳.....	۴-۵-۱-۱ - بررسی ناحیه cm^{-1} ۳۲۰۰ تا ۱۷۰۰
۸۴.....	۴-۵-۱-۲ - بررسی ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰ تا ۱۰۰۰
۸۵.....	۴-۵-۱-۳ - بررسی ناحیه زیر cm^{-1} ۱۰۰۰

۱۰۰.....	۴-۶- بررسی اثر استخلاف در موقعیت α کمپلکس استیل استونات کبالت (III)
۱۰۰.....	۴-۶-۱- اثر القایی.....
۱۰۰.....	۴-۶-۲- اثر رزونانسی.....
۱۰۱.....	۴-۶-۳- اثر فضایی.....
۱۰۲.....	۴-۷- تجزیه و تحلیل نتایج NBO5.....
۱۰۲.....	۴-۷-۱- تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی.....
۱۰۴.....	۴-۷-۲- مرتبه پیوند و بزرگ.....
۱۰۶.....	۴-۸- بررسی اثر استخلاف فرمیل در موقعیت α کمپلکس $Co(AA)_3$
۱۰۹.....	۴-۸-۱- تفسیر نتایج.....
۱۱۱.....	نتیجه گیری و جمع بندی.....
۱۱۲.....	پیشنهادات.....
	پیوست
۱۱۴.....	اختصارات.....
۱۱۵.....	منابع.....

فصل اول

بررسی طیف ارتعاشی و ساختار و کاربرد چکسلکس های

$M(AA)_3$ و اثر اختلاف در موقعیت α

مقدمه:

بررسی ساختار و خواص کمپلکس های بتا دی کتون های فلزی به دلیل کاربردهای متنوع آنها توجه بسیاری از دانشمندان علوم مختلف را به خود جلب کرده است [۵-۱]. فرارایت بعضی از این ترکیبات موجب شده است که از این مواد به طور وسیعی در تشکیل فیلم های نازک استفاده شود که باعث تنوع خواص الکتریکی، مغناطیسی و خواص سطحی مواد می شوند [۹-۶]. از این ترکیبات به عنوان پیش ماده برای تهیه کاتالیست های پشتیبان می توان استفاده کرد [۱۵-۱۰]. برخی از دانشمندان علم طیف سنجی، مطالعات مختلفی بر روی خواص طیفی این کمپلکس ها انجام داده اند. بررسی آنها منجر به تعیین ساختار هندسی و ساختار الکترونی بسیاری از این مولکول ها شده است. همچنین خواص دیگری مانند اثر حلال و یا جانشینی ایزوتوپی نیز در طیفهای مختلف بسیاری از این کمپلکس ها مورد بررسی قرار گرفته است.

۱ - ۱ - طیف بینی ارتعاشی

طیف بینی ارتعاشی یک ابزار بسیار مفید و کاربردی است که به طور وسیع برای آنالیز مواد آلی و غیر آلی، خواه بیولوژیکی و زمین شناختی یا مواد اصلی تشکیل دهنده آنها، مورد استفاده قرار می گیرد. دو تکنیک بسیار مهم که بر همکنش تابش های الکترومغناطیس مواد را با هم اندازه می گیرند، طیف بینی IR و رامان هستند که به مقادیر بسیار کمی از ماده نیاز دارند و می توانند برای بررسی نمونه ها در هر فازی مورد استفاده قرار گیرند. طیف بینی ارتعاشی به سه گروه اصلی دسته بندی می شود:

۱ - زیر قرمز (IR)

۲ - رامان

۳ - پراکندگی ناکشسانی نوترونی

۱ - ۱ - ۱ - طیف بینی زیر قرمز (IR)

طیف IR، از انتقالات بین حالت های انرژی ارتعاشی کوانتومی نتیجه می شود. دامنه ارتعاشات مولکولی می تواند بین حرکت یک زوج ساده در یک مولکول دواتمی تا حرکات پیچیده در مولکول هایی با تعداد اتم بیشتر دسته بندی شود. تعداد راه هایی که یک مولکول می تواند ارتعاش کند برابر با $3N - 6$ در یک مولکول غیر خطی و $3N - 5$ در یک مولکول خطی می باشد که در آن N تعداد اتم ها است. این تعداد، به شیوه های مدهای ارتعاشی معروفند. هر شیوه ارتعاشی طبیعی i ، تقریباً شامل جابه جایی هماهنگ اتم ها از موقعیت تعادلی شان r_i است. انرژی پتانسیل یک نوسانگر هماهنگ V_r ، به عنوان تابعی از فاصله بین دو اتم r ، تعریف می شود. در هر شیوه ارتعاشی، اتم ها با یک حرکت ساده و موزون ارتعاش می کنند (تبعیت از قانون هوک). حالتهای انرژی ارتعاشی را می توان با معادله زیر توصیف کرد:

$$V_{iv} = hv_i (v_i + 1/2)$$

در اینجا، h ثابت پلانک، v_i فرکانس اصلی شیوه های ارتعاشی خاص و v_i عدد کوانتومی شیوه ارتعاشی i ام، است.

طیف IR هر مولکول منحصر به فرد بوده و برای شناسایی مولکول مورد نظر مورد استفاده قرار می گیرد. اما تمام ارتعاشات ممکن است باعث به وجود آوردن نوارهای جذبی در طیف های IR نشوند. برهمکنش ماده و تابش الکترومغناطیسی طبق قاعده انتخاب صورت می گیرد. مولکول های دواتمی جوهرسته و یا با تقارنی که سبب تغییر در ممان دوقطبی مولکول نشود، معمولاً در IR غیر فعال هستند و برای شناسایی این قبیل ارتعاشات باید از تکنیک رامان بهره برد [۹ - ۱].

۱ - ۱ - ۲ - طیف بینی IR با تبدیل فوریه (FT - IR)

طیف سنج FT - IR، از نظر حساسیت (قابلیت برای آشکارسازی علامت های مفید)، سرعت و دقت در اندازه گیری طول موج در مقایسه با طیف سنج IR پخشی، خیلی بهتر عمل می کند. طیف سنج FT - IR تابش را پخش نمی کند (بنابراین دارای منشور نیست) بلکه در آن از تداخل سنج مایکلسون برای تشکیل یک تداخل نگار استفاده می شود، که یک میکرو کامپیوتر با انجام اعمال ریاضی آن را به طیف جذبی IR تبدیل می کند. از مزایای طیف سنج IR این است که قسمت بیشتری از تابش از منبع می گذرد. دلیل این امر این است که در طیف سنج FT - IR به جای شکاف ورودی باریکی که در طیف سنج های معمولی وجود دارد و به شدت عبور نور را محدود می سازد، روزنه ای دایره ای با مساحت بزرگ تر جایگزین شده است. و مزیت دیگر آن اندازه گیری مقادیر بسیار کم نمونه است.

۱ - ۲ - لیگاند های کی لیت ساز

هرگاه یک ترکیب چند دندانه در بیش از یک نقطه با یون مرکزی ارتباط برقرار کند و ساختمانی حلقوی را به وجود آورد، آن را لیگاند کی لیت ساز می نامند. کمپلکس تشکیل دهنده را مورگان^۱ و درو^۲ کمپلکس کیلیت نامیدند. [۱۶] لیگاندهای کیلیت شدنی نسبت به همانندهای یک دندانه خود، ترکیبات پایدارتری تشکیل می دهند. این پدیده به "اثر کیلیت" معروف است. این اثر اولین بار توسط شوارزنباخ^۳ تعریف شد. [۱۷] چنین لیگاندهایی مقدار ممانعت فضایی را کاهش می دهند که این امر، موجب افزایش پایداری کمپلکس می شود. اثر

¹ Morgan

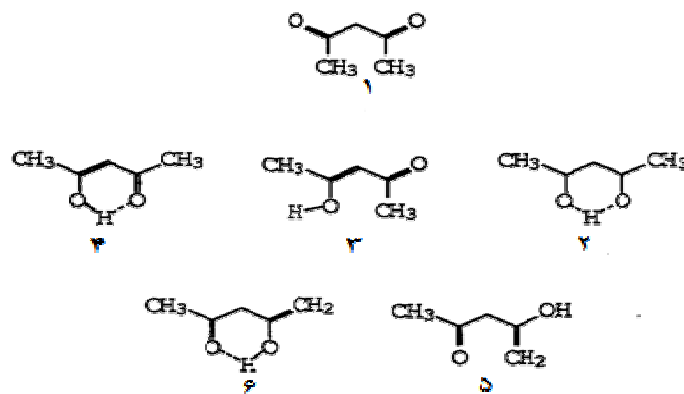
² Drew

³ Schwarzenbachh

کیلیت وابسته به تغییرات آنتروپی کمپلکس بوده و تغییرات آنتالپی تأثیری بر پایداری کمپلکس ندارد. تعداد و اندازه های حلقه های کیلیت بر پایداری کمپلکس ها موثر بوده به طوری که افزایش تعداد حلقه ها باعث افزایش تغییرات مطلوب آنتروپی ($+\Delta S$) و آنتالپی ($-\Delta H$) شده و در نتیجه پایداری کمپلکس را افزایش می دهد. کاتیونهای Cr^{+3} ، Co^{+3} ، Fe^{+3} و ... به علت داشتن اوربیتالهای گسترده تر به ویژه اوربیتال های d پیوند قوی تری با لیگاندها برقرار می کنند. این اوربیتال های d می توانند برای تشکیل پیوند π با اتم های لیگاند مورد استفاده قرار گیرند و حضور پیوند π از این نوع سبب بروز بسیاری از خواص فلزی خواهد شد که در پایداری کمپلکس این فلزات موثر است. [۱۸ و ۱۹]

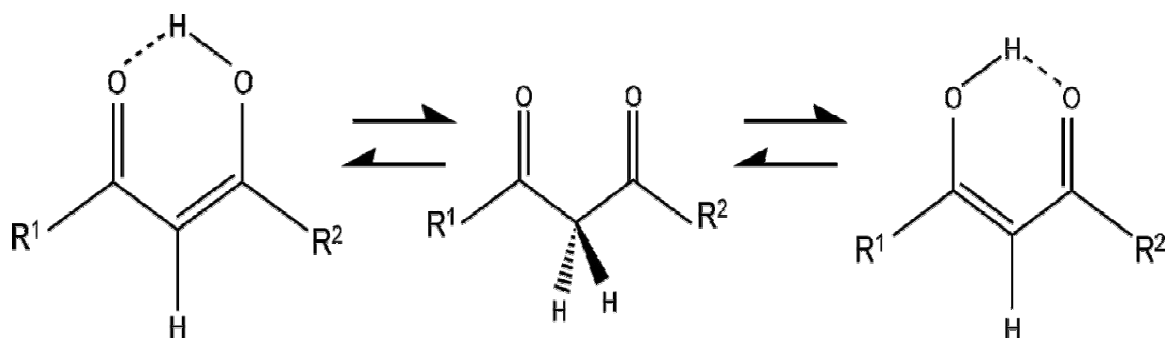
۱ - ۲ - ۱ - ساختار آنیون استیل استون

استیل استون، شکل (۱ - ۱) متعلق به خانواده بتا دی کتون ها (۲ و ۴ - دی کتون ها) است که به طور وسیعی به صورت تئوری و تجربی ساختمان آن بررسی شده است و یک گروه عاملی مهم و با خواص جالب توجه به شمار می آید [۲۰]. در شکل (۱-۱) شکل های توتومری استیل استون آورده شده است.



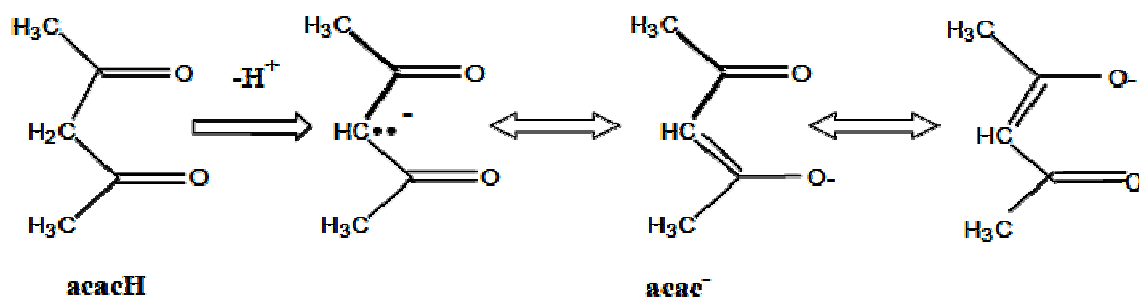
شکل (۱ - ۱)

ترکیب در شکل (۱-۲)، در دمای اتاق به دو شکل کتو و انول با غلظت برابر است [۲۱ - ۲۳]



شکل (۱-۲)

در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد درصد شکل انول کمتر می شود [۲۲].



شکل (۱-۳)

شدتهای نسبی جذب های کربونیل انول و کتو به درصدهای موجود در تعادل آنها بستگی دارد. شکل (۳ - ۱)، گونه انولی بتا دی کتون های یونیده شده و آنیون های پایدار تولیدشده را نشان می دهد. آنیون حاصل به عنوان یک لیگاند دو دندانه با کاتیون فلزات مختلف، کمپلکس های کیلیت قوی تشکیل می دهد.

در این نوع کمپلکس ها، ۱ یا ۲ یا ۳ لیگاند بتا دی کتون به یون فلزی متصل شده است [۲۴]. ساختار آنیون استیل استون در محیط آبی با ساختار آن در حلال های دی متیل سولفوکسید متفاوت است. در بررسی طیف UV کمپلکس های استیل استون وجود یک پیک برای آنیون استیل استون، دلیل بر اینست که یکی از ایزومرها وجود دارد. توجیهی که آنها ارائه کردند این است که پیوند هیدروژنی بین آنیون استیل استون و آب باعث پایداری شکل سیس می شود. طیف این ترکیبات در اتانول مطلق نیز مشابه بوده و فقط λ_{max} به طول موجهای کمتر جابه جا می شود.

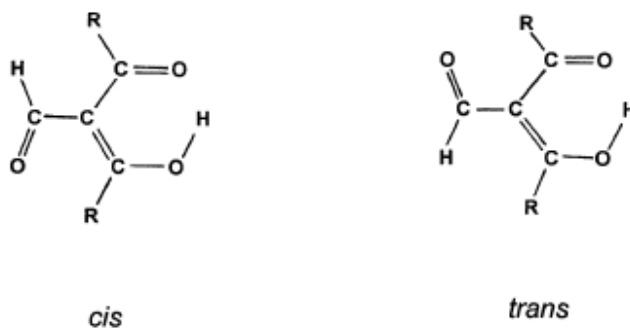
۱ - ۲ - ۲ - بتادی کتون ها

بتا دی کتون ها لیگاندهای قابل توجهی برای مطالعه کمپلکس ها هستند. در این نوع لیگاندها هم پیوند هیدروژنی و هم انتقال پروتونی (تاتومری) مشاهده می شود، به همین علت سالیان درازی است که مورد علاقه پژوهشگران است. در یک بتادی کتون تعادل دو گونه، همراه با انتقال کند پروتون و غلظت زیاد گونه انول همراه است. بتادی کتون ها این خاصیت را دارند که در نتیجه انولی شدن و بدنبال آن یونیزاسیون، آنیون های پایدار تشکیل دهند. متداولترین انواع کمپلکس بتادی کتون ها، آنهایی هستند که استوکیومتری، $M(AA)_3$ دارند. در این صورت مولکول ها، تقارن D_3 دارند و دارای ایزومرهای نوری هستند. ترکیبات زیادی از کمپلکس یون های فلزی با بتادی کتون ها شناخته شده اند. بدلیل خواص جالب [۲۷ - ۲۵]، آنها نه تنها برای کارهای آزمایشگاهی، بلکه برای توسعه تئوری های شیمیایی بسیار مفید می باشند. خواص و رفتار این ترکیبات بر اساس تئوری ورنر به طور آشکار قابل بررسی هستند.

۱ - ۳ - α - فرمیل استیل استون

α - فرمیل استیل استون یک β تری کربونیل است که توتومری کتو - انول آن در دمای بسیار پایین بررسی شده است β - تری کربونیل ها به خاطر اهمیتشان در سنتز ترکیبات آلی از اهمیت ویژه ای برخوردارند. ساختمان آنها ترکیبی از تعادل کتو- انول است. که حتی در شاخه های بیوشیمی و شیمی فیزیک نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال تری کربونیل متان به عنوان واحد ساختاری آنتی بیوتیک های مختلف از جمله تتراسیکلین، نقش مهمی را در فعالیت آنتی بیوتیکی همراه با یونهای فلزی ایفا می کند [۲۸].

فرم های سیس و ترانس این لیگاند در شکل (۴ - ۱) زیر آورده شده است :

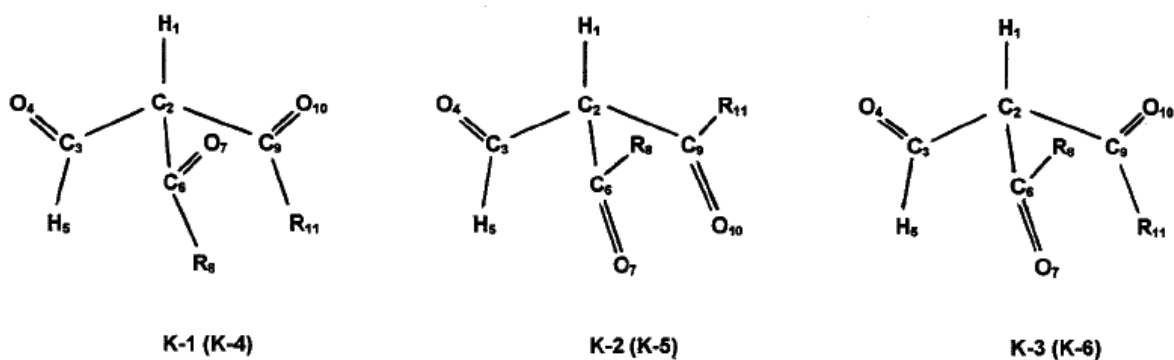


شکل (۴-۱) فرم های سیس و ترانس

استخلاف α بر روی تعادل کتو - انول تاثیر زیادی دارد. با افزایش حجم استخلاف، میزان فرم سیس انول کاهش می یابد. استخلافات الکترون کشنده تعادل را به سمت فرم سیس - انول جا به جا می کنند .

۱ - ۳ - ۱ - کنفورمرهای α - فرمیل استیل استون

فرم های کتون ترکیب α - فرمیل استیل استون در شکل (۵ - ۱) زیر نشان داده شده اند :



شکل (۵ - ۱) فرم های کتون α - فرمیل استیل استون

در فرم های K-4 و K-5 و K-6 در مقایسه با فرم های K-1 و K-2 و K-3 گروه فرمیل 180° درجه چرخیده است. فرم های کتون دارای صفحه تقارنی می باشند که زاویه پیوندی C-C-C را نصف می کند. فرم های انول ممکن α - فرمیل استیل استون در شکل (۶ - ۱) نشان داده شده است.

فواصل O.....O (۲/۴۳۹ و ۲/۴۲۳) در این ترکیب تقریباً $1 A^0$ از فاصله O.....O در استیل استون کوتاه تر می باشد