

۱۷ / ۱ / ۱۳۰۵  
۱۷ / ۱ / ۲۵



۱۰۷۸۶۲



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

عنوان:

مطالعات تئوریک بر روی پروتون خواهی تعدادی از  
لیگاندهای آلیفاتیک دی و تری آمین و کمپلکس های روی  
آنها در فاز گاز

کتابخانه مرکزی دانشگاه گیلان  
گیلان

استاد راهنما:

دکتر صادق صالحزاده

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳

استاد مشاور:

پروفسور سید جواد صابونچی

پژوهشگر:

فرشته یعقوبی

بهمن ۱۳۸۶

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا همدان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام با بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا (یا استاد یا استادان راهنمای پایان نامه) 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.



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

عنوان:

مطالعات تئوریک بر روی پروتون خواهی تعدادی از  
لیگاندهای آلیفاتیک دی و تری آمین و کمپلکس های روی  
آنها در فاز گاز

استاد راهنما :

دکتر صادق صالحزاده

استاد مشاور:

پروفسور سید جواد صابونچی

پژوهشگر:

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳

فرشته یعقوبی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: دکتر صادق صالحزاده ( رئیس کمیته).....دانشیار شیمی معدنی

۲- استاد مشاور: پروفسور سید جواد صابونچی.....استاد شیمی معدنی

۳- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور.....استاد شیمی معدنی

۴- استاد مدعو: دکتر مهدی هاشمی.....استادیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان.....دانشیار شیمی فیزیک



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

فرشته یعقوبی در رشته شیمی (گرایش معدنی)

با عنوان:

مطالعات تئوریک بر روی پروتون خواهی تعدادی از  
لیگاندهای آلیفاتیک دی و تری آمین و کمپلکس های روی  
آنها در فاز گاز

به ارزش ۸ واحد در روز شنبه ۱۳۸۶/۱۱/۲۰ ساعت ۲ بعدازظهر در سالن آمفی تئاتر ۲

دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و

با نمره ۱۹/۸۰ و درجه عالی... به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: دکتر صادق صالحزاده (رئیس کمیته).....دانشیار شیمی معدنی

۲- استاد مشاور: پروفسور سید جواد صابوچی.....استاد شیمی معدنی

۳- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور.....استاد شیمی معدنی

۴- استاد مدعو: دکتر مهدی هاشمی.....استادیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان.....دانشیار شیمی فیزیک

تقدیم به

پدر بزرگوارم و مادر فداکارم

دوستاره، همیشه فروزان آسمان زندگیم

که در پرتو آفتاب وجودشان رشد یافتم و برگ برگ این دفتر شمره تلاش های دلسوزانه آنهاست.

تقدیم به

دو برادر عزیزم، رضا و رزاق، که همیشه حمایت و محبت شان را بی دریغ، نثارم کردند.

تقدیم به

استاد مهربان و بزرگوارم که درس علم و زندگی را به من آموخت.

و

تقدیم به

بهترین و عزیزترین دو ستم، رویا

## تشکر و قدردانی

از استاد راهنمای بزرگوام جناب آقای دکتر صالح زاده به خاطر تمام محبت‌ها و راهنمایی‌های ارزنده ایشان و زحمات فراوانی که برایم کشیدند و برای من استاد علم و اخلاق و همچنین الگوی تواضع و فروتنی بودند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از استاد مشاور بزرگوام جناب آقای پروفسور صابونچی به خاطر تمام لطف‌ها و محبت‌های خاص ایشان بسیار سپاسگزارم.

از اساتید بزرگوام آقایان پروفسور کی‌پور، دکتر هاشمی و دکتر عزیزیان که زحمت داوری این پایان‌نامه را برعهده داشتند تشکر می‌نمایم.

از تمامی اساتید محترم گروه شیمی که از محضر این بزرگواران علم آموختم بسیار سپاسگزارم.

از همه دوستان خوبم به خصوص خانم انگاشته و دیگر خانم‌ها شجاعی، شایسته، اخلاقی، خانی، دهقان، داودی، جدائیان، سمیعی، مرادی، ارزنگی، لیاقتی، حسینی، راهپیمای، قره‌داغی، ابوالمعالی، صفریان، رضایی، ناصری، فراهانی، مهردوست، کیانی، هندسی، الهیاری، شمشیری، ابوالقازی، ابولفتحی، اسماعیلی، ورمقانی، قاضی‌زاده...

و همچنین آقایان بیات، آزادبخت، مرادی‌پسند، گل‌داغی، شوشتری، محمدیاری، شریفی، دهقان، رضایی، دادرس،..... کمال تشکر را دارم.



نام خانوادگی: یعقوبی		نام: فرشته
عنوان پایان نامه: مطالعات تئوریک بر روی پروتون خواهی تعدادی از لیگاندهای آلیفاتیک دی و تری-آمین و کمپلکس های روی آنها در فاز گاز		
استاد راهنما: دکتر صادق صالحزاده		
استاد مشاور: پروفیسور سید جواد صابونچی		
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: معدنی
دانشگاه: بوعلی سینا همدان	دانشکده: شیمی	تعداد صفحه: ۱۴۰
واژه های کلیدی: میکروپروتون خواهی، ماکروپروتون خواهی، پروتون خواهی کل، لیگاندهای پلی آمین-خطی، کمپلکس های روی، محاسبات مکانیک کوانتوم آغازین		
چکیده: مطالعه تئوری بر روی تمام مراحل پروتونه شدن مولکول های پلی آمین خطی شامل سه دسته زیر گزارش شده است:		
۱- پلی آمین های طبیعی: Put, Cad, Agm, Spd		
۲- دی آمین های خطی با فرمول کلی: $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ ( $n=2-10$ ) و کمپلکس های Zn مربوطه.		
۳- تری آمین های خطی با فرمول کلی:		
$NH_2-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-NH_2$ ( $m, n = 2, 2; 2, 3; 2, 4; 3, 3; 3, 4$ ) و کمپلکس های Zn مربوطه.		
در این مطالعات از سه تعریف پروتون خواهی که اخیراً برای مولکول های چند بازی در فاز گاز معرفی شده، (میکروپروتون خواهی $(PA_{n,i})$ ، ماکروپروتون خواهی $(\overline{PA}_n)$ و پروتون خواهی کل $(\overline{PA}_{ov})$ ) استفاده شده است. تغییرات مقادیر $Log \overline{PA}_n$ این دسته از این پلی آمین ها بسیار مشابه تغییرات $Log K_n$ اندازه گیری شده برای آنها در محلول بوده و اغلب همبستگی خوبی بین آنها وجود دارد. همچنین روند افزایش پروتون خواهی کمپلکس ها در فاز گاز با روند کاهش ثابت پایداری آنها در محلول یکسان است.		



مقدمه

فصل اول: تئوری و مروری بر مطالعات انجام شده

۱-۱- لیگاندهای پلی آمین خطی .....	۲
۱-۱-۱- لیگاندهای پلی آمین طبیعی .....	۲
۲-۱-۱- لیگاندهای دی آمین و تری آمین خطی .....	۶
۲-۱- بررسی ثابت پروتونه شدن لیگاندهای پلی آمین در محلول .....	۹
۳-۱- بررسی کمپلکسهای پلی آمین های خطی در محلول .....	۱۱
۴-۱- پروتون خواهی .....	۱۵
۵-۱- ثابت تعادل .....	۱۹
۱-۵-۱- بررسی ثابت های تعادل پروتونه شدن .....	۱۹
۱-۱-۵-۱- بررسی ثابت های پروتونه شدن یک مولکول دو بازی .....	۱۹
۲-۱-۵-۱- بررسی ثابت های پروتونه شدن یک مولکول سه بازی .....	۲۱
۲-۵-۱- میکرو گونه های مستقل .....	۲۲
۶-۱- بررسی ثابت تشکیل کمپلکسها .....	۲۴
۷-۱- عوامل موثر در پایداری کمپلکس ها .....	۲۵
۱-۷-۱- ماهیت فلز و تأثیر آن در پایداری کمپلکس ها .....	۲۵
۱-۱-۷-۱- اندازه و بار .....	۲۵
۲-۱-۷-۱- اثرات میدان بلور .....	۲۶
۳-۱-۷-۱- سختی و نرمی فلزات .....	۲۶
۲-۷-۱- ماهیت لیگاند و تأثیر آن در پایداری کمپلکس ها .....	۲۷
۱-۲-۷-۱- فشار فضایی .....	۲۷
۲-۲-۷-۱- اثر کی لیت .....	۲۸
۳-۲-۷-۱- اندازه و شکل حلقه های کی لیت .....	۲۹
۴-۲-۷-۱- اثر ماکروسیکلیک .....	۳۲
۸-۱- تعیین ثابت تعادل .....	۳۲
۱-۸-۱- انواع روش های تعیین ثابت تعادل .....	۳۳

۲-۸-۱- اندازه‌گیری پتانسیومتری..... ۳۳

### فصل دوم: روش‌های محاسباتی مکانیک کوانتومی

مقدمه..... ۳۶

۱-۲- بررسی ساختار ترکیبات شیمیایی..... ۳۷

۱-۱-۲- روش غیرمستقیم..... ۳۷

۲-۱-۲- روش مستقیم..... ۳۷

۱-۲-۱-۲- روش‌های محاسباتی بر اساس مکانیک کلاسیک..... ۳۷

۲-۲-۱-۲- روش‌های محاسباتی بر اساس مکانیک کوانتومی..... ۴۱

۱-۲-۲-۱-۲- تقریب بورن اینهایمر..... ۴۲

۲-۲-۲-۱-۲- روش آغازین (Ab initio)..... ۴۴

۱-۲-۲-۲-۱-۲- تقریب هارتزی-فاک..... ۴۴

۲-۲-۲-۲-۱-۲- محدودیت‌های روش هارتزی-فاک..... ۴۷

۳-۲-۲-۱-۲- تئوری تابعی دانسیته (DFT)..... ۴۷

۴-۲-۲-۱-۲- مجموعه پایه..... ۵۰

۱-۴-۲-۲-۱-۲- نمادسازی سری‌های پایه..... ۵۱

۳-۲-۲-۱-۲- روش نیمه تجربی..... ۵۴

۱-۳-۲-۲-۱-۲- انواع روش‌های نیمه تجربی..... ۵۶

۳-۲- دستگاه‌ها و نرم افزارهای به‌کاررفته..... ۵۷

### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

مقدمه..... ۶۰

۱-۳- پروتون‌خواهی دی‌آمین‌های خطی..... ۶۰

۱-۱-۳- بهینه‌سازی ساختار..... ۶۰

۲-۱-۳- بررسی مراحل پروتونه‌شدن دی‌آمین‌های خطی..... ۶۱

۳-۱-۳- محاسبه ماکروپروتون‌خواهی لیگاندهای دی‌آمین خطی..... ۶۵

۴-۱-۳- نتایج حاصل از محاسبه ماکروپروتون‌خواهی‌های مربوط به دی‌آمین‌های خطی..... ۶۹

- ۲-۳- پروتون خواهی تری آمین های خطی ..... ۷۳
- ۱-۲-۳- مراحل پروتونه شدن تری آمین های خطی ..... ۷۳
- ۲-۲-۳- نتایج حاصل از محاسبه ماکروپروتون خواهی های مربوط به تری آمین های خطی ..... ۸۳
- ۳-۳- محاسبات ماکروپروتون خواهی با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ..... ۸۵
- ۱-۳-۳- محاسبات ماکروپروتون خواهی تری آمین های خطی با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ..... ۸۶
- ۴-۳- پروتون خواهی لیگاند های پلی آمین طبیعی ..... ۹۵
- ۱-۴-۳- بررسی پروتون خواهی لیگاند آگماتین ..... ۹۵
- ۲-۴-۳- پیش بینی ثابت پروتونه شدن مرحله ای پلی آمین طبیعی آگماتین ..... ۹۹
- ۳-۴-۳- محاسبات ماکروپروتون خواهی پلی آمین طبیعی آگماتین با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ..... ۱۰۰
- ۵-۳- بررسی ماکروپروتون خواهی در کمپلکس های دی آمین و تری آمین با فلز روی ..... ۱۰۱
- ۱-۵-۳- ماکروپروتون خواهی کمپلکس های دی آمین با فلز روی ..... ۱۰۱
- ۱-۱-۵-۳- بهینه سازی ساختار ..... ۱۰۲
- ۲-۱-۵-۳- بررسی روند ماکروپروتون خواهی کمپلکس های دی آمین خطی ..... ۱۰۴
- ۲-۵-۳- ماکروپروتون خواهی کمپلکس های تری آمین با فلز روی ..... ۱۰۵
- ۱-۲-۵-۳- بررسی روند ماکروپروتون خواهی کمپلکس های تری آمین خطی ..... ۱۰۷
- ۲-۲-۵-۳- ارتباط ثابت پایداری با ماکروپروتون خواهی در کمپلکس های روی تری آمین ..... ۱۰۸
- ۳-۲-۵-۳- محاسبات ماکروپروتون خواهی در کمپلکس های روی تری آمین با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ..... ۱۰۹
- نتیجه گیری ..... ۱۱۰

پیوست

مراجع

چکیده انگلیسی

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- شکل‌های مربوط به لیگاندهای خطی و نام این لیگاندها.....	۶
جدول ۲-۱- لگاریتم ثابت پروتون‌دار شدن اولین و دومین مرحله دی‌آمین‌ها.....	۱۰
جدول ۳-۱- تفاضل لگاریتم پروتون‌دار شدن اولین و دومین و سومین و سومین مرحله در تری‌آمین‌ها.....	۱۱
جدول ۴-۱- بررسی تعداد میکروگونه‌ها و ثابت‌های مربوط به آنها برای گونه‌های چند بازی با انواع تقارن‌های ممکن در اینجا.....	۲۳
جدول ۵-۱- روند پایداری کمپلکس در ارتباط با نوع اتم دهنده.....	۲۷
جدول ۱-۲- توابع دانسیته.....	۴۹
جدول ۲-۲- انواع سری‌های پایه و کاربرد آنها.....	۵۸
جدول ۱-۳- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) دی‌آمین‌های خطی بر حسب هارتری، بدون در نظر گرفتن پیوند-هیدروژنی (متن معمولی)، و انرژی مربوط به حالتی که لیگاند پیوندهیدروژنی درون مولکولی داده (متن پررنگ) ....	۶۴
جدول ۲-۳- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی دی‌آمین‌های خطی بر حسب کیلوکالری برمول، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (متن معمولی) و حالتی که لیگاند پیوندهیدروژنی درون مولکولی داده (متن پررنگ) .....	۶۶
جدول ۳-۳- ضریب همبستگی مربوط به مقایسه بین $\log K_n$ و $\log \overline{PA}_n$ در قدرت‌های یونی مختلف NaCl در محلول برای دی‌آمین‌های خطی.....	۷۰
جدول ۴-۳- مقادیر مربوط به ثابت پروتونه‌شدن مرحله‌ای برای لیگاندهای دی‌آمین خطی در قدرت‌های یونی مختلف در محلول NaCl و در دمای $T = 298K$ [۳, ۵۵].....	۷۰
جدول ۵-۳- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) تری‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری.....	۷۷
جدول ۶-۳- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) تری‌آمین‌های خطی، با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری.....	۷۸
جدول ۷-۳- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی ( $\overline{PA}_n$ ) و پروتون‌خواهی کل در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب کیلو کالری بر مول.....	۷۹

- جدول ۳-۸- مقایسه بین ماکروپروتون خواهی ( $\overline{PA_n}$ ) و پروتون خواهی کل در فاز گاز با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۷۹
- جدول ۳-۹- مقادیر مربوط به ثابت پروتونه شدن مرحله ای برای لیگاندهای تری آمین خطی در قدرت یونی  $I=0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$  در محلول و در دمای  $T=298 \text{ K}$  [۱۱] ..... ۸۴
- جدول ۳-۱۰- مقایسه ماکروپروتون خواهی و پروتون خواهی کلی تری آمین های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۸۶
- جدول ۳-۱۱- مقایسه ماکروپروتون خواهی و پروتون خواهی کلی تری آمین ها با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۸۷
- جدول ۳-۱۲- مقایسه ماکروپروتون خواهی و پروتون خواهی کلی تری آمین ها با در نظر گرفتن کلیه گونه ها در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۹۲
- جدول ۳-۱۳- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) پلی آمین طبیعی آگماتین بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری ..... ۹۷
- جدول ۳-۱۴- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) پلی آمین طبیعی آگماتین با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری ..... ۹۷
- جدول ۳-۱۵- مقایسه ماکروپروتون خواهی ( $\overline{PA_n}$ ) و پروتون خواهی کل پلی آمین طبیعی آگماتین در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی ..... ۹۸
- جدول ۳-۱۶- مقایسه ماکروپروتون خواهی ( $\overline{PA_n}$ ) و پروتون خواهی کل پلی آمین طبیعی آگماتین در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی ..... ۹۸
- جدول ۳-۱۷- مقایسه ماکروپروتون خواهی و پروتون خواهی کلی پلی آمین طبیعی آگماتین بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۱۰۰
- جدول ۳-۱۸- مقایسه ماکروپروتون خواهی و پروتون خواهی کلی پلی آمین طبیعی آگماتین با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۱۰۰
- جدول ۳-۱۹- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) برای کمپلکس های روی دی آمین های خطی بر حسب هارتری ..... ۱۰۲

- جدول ۳-۲۰- مقایسه بین ماکروپروتون خواهی های مرحله اول کمپلکسهای دی آمین خطی با فلز روی با ماکروپروتون خواهی لیگاندهای دی آمین های خطی ( بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف)، و حالتی که لیگاند پیوندهیدروژنی درون مولکولی داده (ب))، بر حسب کیلو کالری بر مول..... ۱۰۳
- جدول ۳-۲۱- انرژی محاسبه شده ( $ZPE+E_{el}$ ) برای کمپلکسهای روی تری آمین های خطی بر حسب هارتری ..... ۱۰۶
- جدول ۳-۲۲- مقایسه بین ماکروپروتون خواهی های مرحله اول کمپلکسهای تری آمین خطی با فلز روی با ماکروپروتون خواهی لیگاندهای تری آمین های خطی ( بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف)، و حالتی که لیگاند پیوندهیدروژنی درون مولکولی داده (ب) )، بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۱۰۷
- جدول ۳-۲۳- مقایسه بین ماکروپروتون خواهی های مرحله اول کمپلکسهای تری آمین خطی با فلز روی با ثابت پایداری این کمپلکس ها در محلول بر حسب کیلو کالری بر مول..... ۱۰۸
- جدول ۳-۲۴- ماکروپروتون خواهی های محاسبه شده مرحله اول کمپلکسهای تری آمین خطی با استفاده از معادله (۳-۱۱)، بر حسب کیلو کالری بر مول ..... ۱۰۹

- شکل ۱-۱- ساختار لیگاندهای پلی آمین طبیعی ..... ۲
- شکل ۱-۲- مراحل بیوسنتز پلی آمین Spermidine از Ornithine ..... ۵
- شکل ۱-۳- ساختار لیگاندهای تری آمین خطی ..... ۸
- شکل ۱-۴- ساختار کریستالی کمپلکسهای: (a)  $Cd(dien)_2$  و (b)  $Cd(2,3-tri)_2$  و (c)  $Cd(3,3-tri)_2$  ..... ۱۴
- شکل ۱-۵- مراحل پروتونه شدن یک لیگاند دو بازی در فاز گاز ..... ۱۶
- شکل ۱-۶- مراحل پروتونه شدن یک لیگاند دو بازی در محلول ..... ۲۰
- شکل ۱-۷- مراحل پروتونه شدن یک لیگاند سه بازی در محلول ..... ۲۱
- شکل ۱-۸- کنفورماسیون پوشیده حلقه‌های شش عضوی ..... ۳۰
- شکل ۱-۹- کنفورماسیون صندلی حلقه‌های شش عضوی ..... ۳۰
- شکل ۱-۱۰- ساختار اتیلن دی آمین تتراکربوکسیلیک اسید با زنجیرهای متفاوت ..... ۳۱
- شکل ۱-۳- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه شدن لیگاندهای دی آمین خطی در فاز گاز، بدون نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکروپروتون خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از دو روش B3LYP (پرننگ) و هارتری-فاک (متن معمولی) و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۶۲
- شکل ۲-۳- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه شدن تعدادی از لیگاندهای دی آمین خطی در فاز گاز، با نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکروپروتون خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از دو روش B3LYP (پرننگ) و هارتری-فاک (متن معمولی) و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۶۳
- شکل ۳-۳-  $LogK_n$  در برابر  $LogPAn$  برای دو مرحله پروتونه شدن دی آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش B3LYP (الف) و هارتری-فاک (ب) و سری پایه  $6-31G^*$  انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ C$  و قدرت یونی NaCl  $M = 0.1$  انتخاب شده‌اند ..... ۶۷

شکل ۳-۴- مقایسه تغییرات  $\overline{\text{LogPA}}_n$  محاسبه شده برای دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  (الف) و مقادیر محاسبه شده در محلول (ب). مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $1\text{M NaCl}$ ،  $\mu=0$  انتخاب شده‌اند..... ۶۸

شکل ۳-۵- همبستگی موجود بین  $\text{Log}\beta_2$  و  $\overline{\text{LogPA}}_{OV}$  در دی‌آمین‌های خطی با استفاده از دو روش B3LYP (الف) و روش هارتری-فاک (ب)، مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌های خطی از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $1\text{M NaCl}$ ،  $\mu=0$  انتخاب شده‌اند. تمام محاسبات با سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است..... ۷۱

شکل ۳-۶- روند تغییرات ثابت پروتونه‌شدن کل  $\text{Log}\beta_2$  در محلول  $1\text{M NaCl}$ ،  $\mu=0$  (الف)، و روند تغییرات پروتون‌خواهی کل ( $\overline{\text{LogPA}}_{OV}$ ) محاسبه شده با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  (ب) نسبت به تغییر طول زنجیر آلیفاتیک (z) در هر یک از دی‌آمین‌های خطی..... ۷۲

شکل ۳-۷- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، 2-tti, 2 (الف) و 3-tti, 3 (ب)، در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکرو پروتون‌خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از روش B3LYP و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است..... ۷۴

شکل ۳-۸- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، 3-tti, 2 (الف) و 4-tti, 2 (ب)، در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکرو پروتون‌خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از روش B3LYP و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است..... ۷۵

شکل ۳-۹- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، 3-tti, 3 (الف) و 4-tti, 2 (ب)، در فاز گاز با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکرو پروتون‌خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از روش B3LYP و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است..... ۷۶



شکل ۱۰-۳- $\text{Log}K_n$  در برابر  $\overline{\text{Log}PA_n}$  برای سه مرحله پروتونه شدن تری آمین های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف)، با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (ب)، محاسبات با B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  انجام شده است. مقادیر تجربی برای تری آمین های خطی از اندازه گیری های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $0.1\text{ M NaCl}$  انتخاب شده اند. ۸۱

شکل ۱۱-۳- مقایسه نحوه تغییرات  $\overline{\text{Log}PA_n}$  محاسبه شده برای تری آمین های خطی با استفاده از روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف) و با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (ب) و مقادیر محاسبه شده  $\text{Log}K_n$  در محلول (ج). مقادیر تجربی برای تری آمین های خطی از اندازه گیری های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $0.1\text{ M KCl}$  انتخاب شده اند. ۸۲

شکل ۱۲-۳-  $\overline{\text{Log}PA_{ov}}$  در مقابل  $\text{Log}\beta_3$  برای تری آمین های خطی، روش B3LYP (الف)، روش هارتری-فاک (ب) و سری پایه  $6-31G^*$ . ۸۴

شکل ۱۳-۳- همبستگی  $\text{Log}K_n$  در برابر ماکروپروتون خواهی ( $\overline{\text{Log}PA_n}$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله (۷-۳) (الف) و معادله (۸-۳) (ب) برای تمام مراحل پروتونه شدن تری آمین های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$ . ۸۸

شکل ۱۴-۳- همبستگی  $\text{Log}K_n$  در برابر ماکروپروتون خواهی ( $\overline{\text{Log}PA_n}$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله (۷-۳) (الف) و معادله (۸-۳) (ب)، برای تمام مراحل پروتونه شدن تری آمین های خطی با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$ . ۸۹

شکل ۱۵-۳- همبستگی  $\text{Log}\beta_3$  در مقابل  $\overline{\text{Log}PA_{ov}}$  برای تری آمین های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از فرمول (۷-۳) (الف) و با فرمول (۸-۳) (ب) و با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از فرمول (۷-۳) (ج) (الف) و با فرمول (۸-۳) (د)، تمام محاسبات با استفاده از روش B3LYP سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است. ۹۱

شکل ۱۶-۳- همبستگی  $\text{Log}K_{11}$  در برابر ماکروپروتون خواهی ( $\text{Log}\overline{PA}_{11}$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۴)، برای تمام مراحل پروتونه شدن تری آمین های خطی، با در نظر گرفتن کلیه گونه ها با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  ..... ۹۳

شکل ۱۷-۳- همبستگی  $\text{Log}K_{11}$  در برابر ماکروپروتون خواهی ( $\text{Log}\overline{PA}_{11}$ ) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۷) (الف) و معادله (۳-۸) (ب)، برای تمام مراحل پروتونه شدن تری آمین های خطی، با در نظر گرفتن کلیه گونه ها با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  ..... ۹۴

شکل ۱۸-۳- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه شدن پلی آمین طبیعی آگماتین در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف) و با در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی (ب)، محاسبات میکروپروتون خواهی با استفاده از روش B3LYP و استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۹۶

شکل ۱۹-۳- نمایی از پروتونه شدن کمپلکس ZNL3، محاسبات با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۱۰۱

شکل ۲۰-۳- نمایی از پروتونه شدن کمپلکس  $\text{Zn}(2, 3\text{-tri})$ ، محاسبات با روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۱۰۵

شکل ۲۱-۳- بررسی همبستگی موجود بین ثابت پایداری و ماکرو پروتون خواهی کمپلکس های روی به دست آمده از معادله ۳-۱۰ (الف)، با استفاده از معادله ۳-۱۱ (ب) تمام محاسبات با روش B3LYP و با استفاده از سری پایه  $6-31G^*$  انجام گرفته است ..... ۱۰۹

## فهرست پیوست ها

عنوان

صفحه

- جدول شماره (۱) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاندهای دی آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن، برحسب هارتری ..... ۱۱۲
- جدول شماره (۲) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاندهای تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۳
- جدول شماره (۳) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاندهای تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۴
- جدول شماره (۴) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاند 3, 4-tri و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۵
- جدول شماره (۵) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاند 3, 4-tri و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۶
- جدول شماره (۶) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاند Agmatine و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۷
- جدول شماره (۷) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاند Agmatine و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۱۸
- جدول شماره (۸) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی و برحسب هارتری ..... ۱۱۹
- جدول شماره (۹) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی و برحسب هارتری ..... ۱۲۰
- جدول شماره (۱۰) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها و برحسب هارتری ..... ۱۲۱
- جدول شماره (۱۰) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن، با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها و برحسب هارتری ..... ۱۲۱

- جدول شماره (۱۱) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها و برحسب هارتری ..... ۱۲۲
- جدول شماره (۱۲) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند آگماتین و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن بدون در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۲۳
- جدول شماره (۱۳) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند آگماتین و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی برحسب هارتری ..... ۱۲۳
- شکل شماره (۱) پیوست-  $\text{Log}K_n$  در برابر  $\text{Log}\overline{PA}_n$  برای دو مرحله پروتونه شدن دی آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش B3LYP و سری پایه  $6-31G^*$  انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $\mu=0,25\text{M NaCl}$  (الف)  $\mu=0,5\text{M}$  (ب)،  $\mu=0,75\text{M}$  (ج)،  $\mu=1\text{M}$  (د) و  $\mu=0\text{M}$  (و) انتخاب شده‌اند. .... ۱۲۵
- شکل شماره (۲) پیوست-  $\text{Log}K_n$  در برابر  $\text{Log}\overline{PA}_n$  برای دو مرحله پروتونه شدن دی آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش HF و سری پایه  $6-31G^*$  انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $\mu=0,1\text{M NaCl}$  (الف)،  $\mu=0,5\text{M}$  (ب)،  $\mu=0,75\text{M}$  (ج)،  $\mu=1\text{M}$  (د)،  $\mu=0\text{M}$  (و) و  $\mu=0,25\text{M}$  (ه) انتخاب شده‌اند. .... ۱۲۷
- شکل شماره (۳) پیوست- مقایسه تغییرات  $\text{Log}\overline{PA}_n$  محاسبه شده برای دی آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از روش HF و سری پایه  $6-31G^*$  (الف) و مقادیر محاسبه شده در محلول (ب). مقادیر تجربی برای دی آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  و قدرت یونی  $\mu=0,25\text{M NaCl}$  انتخاب شده‌اند. .... ۱۲۸
- شکل شماره (۴) پیوست- روند تغییرات  $\text{Log}K_n$  محاسبه شده برای دی آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، در قدرت قدرت یونی  $\mu=0,25\text{M NaCl}$  (الف) و در قدرت یونی  $\mu=0,75\text{M NaCl}$  (ب) مقادیر تجربی برای دی آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای  $25^\circ\text{C}$  انتخاب شده‌اند. .... ۱۲۹