

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه علوم
دانشکده علوم پایه

پایاننامه جهت دریافت درجهٔ کارشناسی ارشد رشتهٔ شیمی (شیمی معدنی)

تهیهٔ ترکیب $[VO(acac)_2]$ ، بررسی و مقایسه طیف‌های زیر قرمز تجربی و محاسبه‌ای آن و برخی از مشتق‌های آن به کمک محاسبه‌های شیمی

استادان راهنماء:

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

دکتر سیروس سالمی

پژوهشگر:

وحیده افسری

۹۳ دی



فرم ۱۱۴ - ت

شماره :

تاریخ :

بسمه تعالیٰ

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد/دکتری

با تلاوت آیاتی چند از کلام ... مجید جلسه دفاع از پایان نامه خانم وحیده افسری دانشجوی رشته شیمی معدنی به شماره دانشجویی ۹۰۱۳۹۴۱۰۲۲ با عنوان : قاعده ترکیب [VO (acac)]^۱، بررسی مقایسه طیف های زیر قرمز تجربی و محاسبه ای آن و برخی از مشتق های آن به کمک محاسبه های شبیه کوانتومی در ساعت ۱۴ مورخه ۹۳/۱۰/۲۸ در محل دانشکده علوم پایه اتاق ۲۱۹ تشکیل گردید.

پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و اسانید راهنمای هیات داوران و حاضران سوالاتی را مطرح و خانم وحیده افسری به دفاع از موضوع پرداخت و به سوالات آنها پاسخ گفت.

سپس پایان نامه توسط هیات داوران مورد ارزیابی قرار گرفت و نمره ۱۸ برابر درجه بسیار خوب برای آن تعیین گردید.

به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ خانم وحیده افسری به عنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی معدنی شناخته می شود.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
۱	دکتر فرخزاد محمدی زنوز	استاد راهنمای اول	
۲	دکتر سیرووس سالمی	استاد راهنمای دوم	
۳	دکتر محمد چهکنلی	استاد داور	
۴	دکتر احمد فرزانه	ناینده تحصیلات تکمیلی	

نام و نام خانوادگی و امضا مدیر گروه

رونوشت

- ۱- معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه جهت اطلاع
- ۲- معاونت پژوهشی دانشگاه جهت اطلاع
- ۳- آموزش دانشکده جهت درج در پرونده دانشجو
- ۴- دانشجو

سوگندنامه‌ی دانش آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

کزین برتراندیشه برگزار
به نام خداوند جان و خود

اینک که به خواست آفریدگار پاک، کوشش خویش و بهره‌گیری از دانش استادان و سرمایه‌های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه‌ای از دانش و خرد گردآورده‌ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می‌کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می‌گیرم که از همه‌ی دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره‌گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می‌بنم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و همنوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می‌خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آینین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مباینت دارد دست نیازم.

هم‌چنان در سایه‌ی اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می‌بنم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجودان بیدار خویش و ملت سرافراز، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی
وحیده افسری

تاییدیه‌ی صحت و اصالت نتایج

این‌جانب وحیده افسری به شماره دانشجویی ۹۰۱۳۹۴۱۰۲۲ رشته‌ی شیمی (شیمی معدنی) مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایم که کلیه‌ی نتایج این پایان‌نامه حاصل کار این‌جانب و بدون هرگونه دخل و تصرف و موارد نسخه‌برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفوان، قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی ضوابط و مقررات آموزشی پژوهشی و انضباطی...) با این‌جانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض در خصوص احقاق حقوق مکتب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن مسئولیت هرگونه پاسخ‌گویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی‌صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده‌ی این‌جانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی
وحیده افسری
تاریخ و امضا

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که

توسط استاد راهنمای به شرح زیر تعیین می‌شود بلامانع است:

- ✓ بهره‌برداری از این پایان‌نامه برای همگان بلامانع است.
- ✓ بهره‌برداری از این پایان‌نامه با اخذ مجوز از استاد راهنمای بلامانع است.
- ✓ بهره‌برداری از این پایان‌نامه تا تاریخ ممنوع است.

استاد راهنمای: دکتر فرخزاد محمدی زنوز

تاریخ:

امضاء:

یارب دل ما را تو به رحمت جان ده
درد همه را به صابری درمان ده
این بنده چه داند که چه می باید جست
داننده تویی هرآنچه دانی آن ده

تقدیم به:

خدایی که آفرید جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را و به کسانی که عشقشان را
در وجودم دمید.

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم:
ای پدر که همچون کوهی استوار حامی من در طول تمام زندگیم بودی ، اکنون حاصل دستان خسته
ات رمز موفقیتم شد.

و تو ای مادر مهربانم،
ای شوق زیبایی نفس کشیدن ، ای روح مهربان هستی ام ، ای دریای بی کران فداکاری و ای سنگ
صبوری که الفبای زندگی به من آموختی.

تقدیم به همسر گرامیم:
به پاس قدر دانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و
آسایش برای من فراهم آورده است.

تقدیم به خواهر دلسوز و برادر عزیزم:
که همواره در تمام طول تحصیل متحمل زحماتم بودند و وجودشان همیشه مایه دلگرمی من می
باشد.

تقدیم به دلبندانم :
دو قلوهای عزیز و امید بخش های زندگیم که آسایششان همیشه مایه آرامش من است.

تقدیر و تشکر:

از اساتید با کمالات و شایسته ای چون جناب آقای دکتر فرخزاد محمدی زنوز و آقای دکتر سیروس سالمی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند.

و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر محمد چهکندي که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، بخشی از خدمات ایشان را سپاس گوید.

همچنین در اینجا جای دارد تا از خدمات بی دریغ و بی چشم داشت جناب آقای دکتر محمد وکیلی عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.
در انتها بابت کمک های بی شائبه همکلاسی های گرامی خانم زهراء کبری و همسرشان آقای محمود اکبری سپاسگذارم.

فهرست مطالب

۱	چکیده.....
۲	فصل اول مقدمه.....
۴	۱- وانادیم
۶	۱- مقدمه وانادیم
۶	۲- بررسی ویژگی های وانادیم
۷	۳- کاربرد وانادیم
۱۰	۲- بتا دی کتون ها
۱۰	۱- ویژگی های بتا دی کتون ها.....
۱۲	۳- ویژگی اسیدی و بازی
۱۲	۴- ویژگی های ساختاری $VO_{(acac)2}$
۱۳	۵- فرایند تولید Acac
۱۴	فصل دوم: شیمی محاسبه ای و تجربی
۱۵	۱-۲ مقدمه ای بر شیمی محاسبه ای و تاریخچه ای آن
۱۵	۱-۱-۲ شیمی محاسبه ای شیمی قرن کنونی
۱۶	۲-۱-۲ فلسفه شیمی محاسبه ای
۱۷	۳-۱-۲ روش های محاسبه ای
۱۸	۱-۳-۱-۲ روش های محاسبه ای بر اساس مکانیک مولکولی (MM)
۱۸	۲-۳-۱-۲ روش های محاسبه ای براساس مکانیک کوانتو می
۱۹	۴-۱-۲ تقریب بورن - اپنهایمر
۱۹	۱-۴-۱-۲ روش های نیمه تجربی
۲۰	۲-۴-۱-۲ روش آغازین (Ab initio)
۲۰	۱-۲-۴-۱-۲ معرفی محاسبه های هارتی فوک و نظریه تابعی چگالی
۲۴	۲-۲-۴-۱-۲ روش B3LYP
۲۴	۵-۱-۲ مجموعه پایه
۲۵	۲-۲ دستگاه وری
۲۵	۱-۲-۲ دستگاه زیر قرمز

۲۶	فصل سوم بحث و نتیجه‌گیری
۲۷	۱-۳ هدف کار
۲۷	۲- روش محاسبه‌ای
۲۷	۳-۳ ساختارهای باز و بسته ترکیب $[VO(acac)_2]$
۳۲	۴-۳ بررسی و مقایسه ویژگی از لحاظ طیف زیرقرمز موجود در مقاله‌ها [۳۸]
۳۲	۵-۳ ویژگی‌های دستگاه زیرقرمز
۳۳	۶-۳ بررسی ناحیه‌های ارتعاشی طیف تجربی
۳۴	۷-۳ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی در حالت نظری
۴۱	۸-۳ تجزیه و تحلیل فرکانس‌های ارتعاشی
۴۱	۹-۳ بررسی تغییر طول پیوندها و زاویه‌های ترکیب اصلی با دیگر مشتق‌ها
۴۵	۱۰-۳ مقایسه طول‌ها و زاویه‌های پیوندی ترکیب A با محاسبه پرتو ایکس تجربی و تئوری
۴۹	۱۱-۳ بحث و نتیجه‌گیری کلی
۵۰	مراجع

فهرست نمادها

s	متقارن
a	نامتقارن
ϑ	کشش پیوند
ϑ_s	کشش متقارن پیوند
ϑ_a	کشش نامتقارن پیوند
δ	خمش در صفحه
γ	خمش خارج صفحه
Δ	تغییر شکل درون حلقه
Γ	تغییر شکل خارج حلقه
τ	پیچش
HF	انرژی مطلق بر حسب هارتی فاک
$S.S$	کششی قوی
$S.B$	خمشی قوی

نشانه‌های اختصاری ترکیب‌های متفاوت

A: [VO (acac) ₂]	Bis (Vanadylacetylacetato)
B: [VO (tfacac) ₂]	Bis (trifluoroacetylacetato) oxovanadium (IV)
C: Cis- [VO (tfacac) ₂]	Cis-Bis (trifluoroacetylacetato) oxovanadium (IV)
D: Trans- [VO (tfacac) ₂]	Trans-Bis (trifluoroacetylacetato) oxovanadium (IV)
E: [VO (Dodecafacac) ₂]	Bis (Dodeca fluoroacetylacetato) oxovanadium (IV)
F: [VO (Phacac) ₂]	Bis (phenylacetylacetato) oxovanadium (IV)
G: [VO (T-Butacac) ₂]	Bis (Tershio-Butylacetylacetato) oxovanadium (IV)
H: Cis-[VO (T-Butacac) ₂]	Cis- Bis (Tershio-Butylacetylacetato) oxovanadium (IV)
I: Trans-[VO (T-Butacac) ₂]	Trans- Bis (Tershio-Butylacetylacetato) oxovanadium (IV)

فهرست جداول

جدول ۱-۱: انواع ایزوتوب‌های وانادیم ۵
جدول ۱-۲: ویژگی‌های اتمی، فیزیکی و شیمیایی وانادیم ۸
جدول ۱-۳: جدول ویژگی‌های $[VO(acac)_2]$ ۹
جدول ۳-۱: انواع مشق‌های محاسبه شده ترکیب پایدار $[VO(acac)_2]$ ۲۹
جدول ۳-۲: فرکانس ارتعاش $[VO(acac)_2]$ محاسبه شده به کمکتابع پایه G^{**} ۳۵
جدول ۳-۳: فرکانس ارتعاشی E محاسبه شده به کمکتابع پایه G^{**} ۳۸
جدول ۳-۴: بررسی‌های هندسی پیکربندی‌های A, B, F, G محاسبه شده در سطح B3LYP با سری پایه 6-311++G** ۴۲
جدول ۳-۵: انرژی‌های الکترونی برای استخلاف‌های (T-Bu, Ph, CF ₃ , CH ₃) محاسبه شده در سطح B3LYP با سری پایه 6-311++G** ۴۳
جدول ۳-۶: ارتعاش‌های کششی قوی و خمسی قوی ۴۵
جدول ۳-۷: مقایسه تجربی و محاسبه‌ای طول‌ها و زاویه‌های پیوندی ترکیب $[VO(acac)_2]$ ۴۶
جدول ۳-۸: مقایسه میزان تفاوت انرژی HOMO و LUMO ترکیب‌های متفاوت ۴۷

فهرست اشکال و نمودارها

۶ شکل ۱-۱: مدل اتمی بور برای وانادیم
۷ شکل ۲-۱: ساختارهای چند بعدی از وانادیم اکسید
۱۲ شکل ۱-۳: شکل هرم مربعی وانادیل استونات
۲۰ شکل ۱-۴: رابطه تعادلی کتو - انول
۲۸ شکل ۱-۳: ساختارهای باز و بسته ترکیب $[VO(acac)_2]$
۲۹ شکل ۲-۳: سامانه نام‌گذاری ترکیب $[VO(acac)_2]$
۳۰ شکل ۳-۳: پایدارترین پیکربندی ترکیب $[VO(acac)_2]$
۳۰ شکل ۳-۴: پایدارترین پیکربندی ترکیب $[VO(tfacac)_2]$
۳۱ شکل ۳-۵: پایدارترین پیکربندی ترکیب $[VO(Dodeca\ facac)_2]$
۳۱ شکل ۳-۶: پایدارترین پیکربندی ترکیب $[VO(Phacac)_2]$
۳۲ شکل ۳-۷: پایدارترین پیکربندی ترکیب $[VO(T-Butacac)_2]$
۳۳ شکل ۳-۸: طیف زیرقمز تجربی ترکیب $[VO(acac)_2]$
۳۴ شکل ۳-۹: طیف ارتعاشی قرمز محاسبه‌ای ساختار ترکیب $[VO(acac)_2]$
۴۱ شکل ۳-۱۰: شماره‌گذاری حالت پایدار ساختار $[VO(acac)_2]$



دانشگاه شهروردی

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

شماره دانشجویی: ۹۰۱۳۹۴۱۰۲۲	نام: وحیده	نام خانوادگی دانشجو: افسری
استادان راهنما: دکتر فرزاد محمدی زنوز و دکتر سیروس سالمی		
رشته: شیمی (شیمی معدنی)		دانشکده: علوم پایه
تعداد صفحات: ۶۵	تاریخ دفاع: ۱۳۹۳/۱۰/۲۸	مقطع: کارشناسی ارشد
عنوان پایان‌نامه:		
<p>تهیه ترکیب $[VO(acac)_2]$ بررسی و مقایسه طیف‌های زیر قرمز تجربی و محاسبه‌ای آن و برخی از مشتق‌های آن به کمک محاسبه‌های شیمی کوانتمومی</p> <p>کلیدواژه‌ها: β-دی‌کربونیل - طیف ارتعاشی $VO(acac)_2 - DFT - IR B3LYP$.</p>		
<p>ابتدا ترکیب وانادیل استیل استونات $[VO(acac)_2]$ تهیه شد. سپس محاسبه‌های بهینه‌سازی ساختار و فرکانس‌های ارتعاشی آن به کمک روش نظریه تابعی چگالی در سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$ انجام شد. مشتق‌های دیگر این ترکیب که با جایگزینی لیگاندهایی همانند $B;CF_3$, $F;Ph$, $G;T-But$ به دست آمدند که به وسیله‌ی روش مذکور و در همان سطح و تابع پایه مورد محاسبه قرار گرفتند. نتیجه‌ی محاسبه‌های $[VO(acac)_2]$ با مشتق‌های دیگر این ترکیب مقایسه و از لحاظ میزان انرژی HOMO-LUMO و پارامتر η (سختی مطلق) بررسی گردید.</p>		
امضای استاد راهنما		

فصل اوّل

مقدمة

واناديم



۱-۱ وانادیم

وانادیم یک عنصر شیمیایی (با عدد اتمی ۲۳) فلزی به رنگ نقره‌ای خاکستری است که دارای ساختاری بلوری مکعبی میان پر می‌باشد و در دوره چهارم جدول تناوبی قرار دارد. وانادیم دارای دو ایزوتوپ طبیعی می‌باشد که در اسیدهای اکسنده مانند نیتریک اسید و سولفوریک اسید و هم‌چنین در هیدروژن فلورید حل می‌شود^(۱). آرایش الکترونی وانادیم در حالت پایه $3d^3 4s^2$ است؛ بنابراین بیشترین حالت اکسایش آن $+5$ و مربوط به آرایش d^0 است. ترکیب‌هایی با این عدد اکسایش به طور طبیعی دیامغناطیس و اغلب بی‌رنگ هستند.

وانادیم دارای هشت حالت اکسایش (-3 تا $+5$ بجز -2) است. ترکیب‌های وانادیم با اعداد اکسایش $+4, +3, +2, +1$ به طور معمول رنگی و پارامغناطیس می‌باشند که ممان مغناطیسی آن‌ها به ترتیب مربوط به یک، دو و سه الکترون منفرد در وانادیم است. وانادیم فلزی، در طبیعت وجود ندارد اما ترکیب‌های آن در ۶۵ کانی متفاوت یافت می‌شود. مهم‌ترین کانی‌های این فلز پاترونیت، وانادنیت و کارنوتیت هستند. تولیدکنندگان اصلی وانادیم کشورهای آفریقای جنوبی، روسیه و چین می‌باشند^(۲). با توجه به این که وانادیم $(+5)$ اسید لوویس قوی بوده و توانایی فعال‌سازی معرف‌های اکسیدکننده را دارا می‌باشد لذا ترکیب‌های آن در بسیاری از واکنش‌های اکسایش و کاهش نقش کاتالیزوری دارند. به طور مثال برای تولید صنعتی سولفوریک اسید و به ویژه در اکسایش SO_2 به SO_3 از آن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود^(۳).

لانبیگر^۱ و گری^۲ در سال ۱۹۹۷ نخستین اپوکسایش انتخابی اولفین‌ها به وسیلهٔ اکسیژن مولکولی، در حضور کاتالیزورهای سالم وانادیلی را گزارش کرده‌اند^(۴). از وانادیم پراکسید به عنوان کاتالیزور برای اکسایش سویستراهای آلی و معدنی متفاوت استفاده شده است^(۵). وانادیم در آب دریا، آب شیرین و خاک به دو صورت وانادات و وانادیل وجود دارد^(۶). بنابراین وانادیم برای سازمان‌های زنده به ویژه در محیط‌های دریایی به طور کامل در دسترس می‌باشد. از نقش‌های وانادیم در شیمی آنزیمی و دارویی می‌توان به فعالیتش در متالوآنزیم‌هایی نظیر وانادیم‌هالوپراکسیدازها، نیتروژنازها (۸-۷) و داروهای ضد سل و ضد باکتری و ضدانگل^(۹) و هم‌چنین می‌توان به ویژگی‌های ضدیابتی آن اشاره کرد^(۱۰).

وانادیم بروم و پراکسیدازهای جدا شده از جلبک‌های قرمز و قهوه‌ای نمونه‌هایی از آنزیم‌هایی بر پایه وانادیم برای اکسایش یون‌های برمید بوسیلهٔ پراکسید هیدروژن می‌باشند که نقش اساسی در سنترزیستی ترکیب‌های طبیعی برمدار ایفا می‌کنند^(۱۱). در سازمان‌های زنده وانادیم در حالت‌های اکسایش $+3$ ، $+4$ و $+5$ یافت می‌شود.

انواع ایزوتوپ‌های وانادیم در جدول ۱-۱ نشان داده شده است^(۱۲).

جدول ۱-۱: انواع ایزوتوپ‌های وانادیم

ایزوتوپ	نیمه عمر
^{48}V	۱۵/۹۸ روز
^{49}V	۳۳۷ / ۰ روز
^{50}V	۱۷ E سال
^{51}V	پایدار
^{52}V	۳/۷۶ دقیقه

۱ - Lanbiger

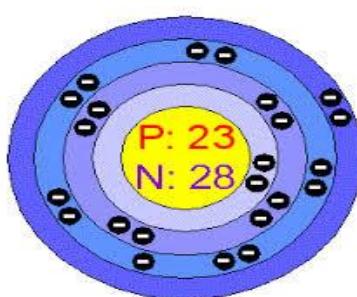
۲ - Gray

۱-۱-۱ مقدمه و انادیم

نخستین بار در سال ۱۸۰۱ یک معدن شناس مکزیکی به نام دل ریو^۱ و انادیم را در معدن‌های سرب قهقهه‌ای مکزیک کشف و آن را اریترونیوم نامید. (سرب قهقهه‌ای یک کانی است که امروزه به نام وانادینیت می‌شناسند). دل ریو این ترکیب را به دانشگاه‌های اروپا فرستاد تا کشف وی را تأیید کنند. متخصصین تجزیه نتیجه گرفتند که این عنصر همان کروم ناخالص است. در سال ۱۸۳۱ شیمیدان سوئدی به نام سفستروم^۲ هنگام کار در معادن آهن و در نمونه مخصوصی از فولاد وانادیم را کشف و به دلیل زیبایی رنگ‌های ترکیب‌های وانادیم، این عنصر را به خاطر الهه زیبایی اسکاندیناوی، وانادیس^۳ نام گذاری کرد(۱۳). در سال ۱۸۳۲ ولر^۴ نشان داد که فلز سفستروم در واقع همان عنصری است که پیش تر توسط دل ریو کشف شده بود (۱۴).

۱-۱-۲ بررسی ویژگی‌های وانادیم

وانادیم، به صورت جامدی شکل‌پذیر به رنگ نقره‌ای سفید، در آب نامحلول؛ و در برابر خوردگی مقاوم است، اما در اسیدهای نیتریک، هیدروفلوریک و سولفوریک غلیظ محلول است. با بازها واکنش می‌دهد و تشکیل وانادات‌های محلول در آب را می‌دهد. دارای جرم حجمی g/m^3 ۶/۱۱، نقطه ذوب ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و نقطه جوش ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است. ویژگی‌های فلزی، نافلزی دارد. در شکل (۱-۱) مدل اتمی بور برای عنصر وانادیم آورده شده است.



۱ - Del Rio

۲ - Sefstrom

۳ - Vanadis

۴ - Voler