بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين اياك نعبد و اياك نستعين اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين انعمت عليهم غير المغضوب عليهم و لا الضالين

۱۳۱۴۹۹

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکــده شیمی

پایان‌نامه 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

۱۳۸۸/۱۱/ ۱۵

پژوهشگر:

فرشته یعقوبی

بهمن ۱۳۸۶

۱۳۱۴۹۹

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا همدان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا 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 بوعلی سینا

دانشکـــده شیمی

پایان‌نامه 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:

پروفسورسید جواد صابونچی

پژوهشگر:

فرشته یعقوبی

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

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 کی‌پور...استاد شیمی معدنی

۴- استاد مدعو: دکترمهدی هاشمی..استادیار شیمی تجزیه

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

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان‌نامه 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 دانشکـده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و

با نمره...۱۹/۸...و درجه...عالی...به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

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 کی‌پور....................استاد شیمی معدنی

۴- استاد مدعو: دکترمهدی هاشمی....................استادیار شیمی تجزیه

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

تقدیم به

پدر بزرگوارم و مادر فداکارم

دو ستاره همیشه فروزان آسمان زندگیم

که در پرتو آفتاب وجودشان رشد یافتم و برگ برگ این دفتر ثمره 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 دوستم، رویا

تشکر و قدردانی

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکترصالح‌زاده 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 بزرگوارم جناب آقای پروفسور صابونچی به خاطر تمام لطف‌ها و محبت‌های خاص ایشان بسیار سپاسگزارم.

از اساتید بزرگوار آقایان پروفسورکی‌پور، دکترهاشمی و دکترعزیزیان 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، ارژنگی، لیاقتی، حسینی، راهپیما، قره‌داغی، ابوالمعالی، صفریان، رضایی، ناصری، فراهانی، مهردوست، کیانی، هندسی، الهیاری، شمشیری، ابوالقاضی، ابولفتحی، اسماعیلی، ورمقانی، قاضی‌زاده...

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

نام خانوادگی: یعقوبی

نام: فرشته

عنوان پایان‌نامه: 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

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** معدنی

دانشگاه: بوعلی سینا همدان **دانشکده:** شیمی **تعداد صفحه:** ۱۴۰

واژه‌های کلیدی: میکروپروتون‌خواهی، ماکروپروتون‌خواهی، پروتون‌خواهی کل، لیگاندهای پلی‌آمین-خطی،کمپلکس‌های روی، محاسبات مکانیک کوانتوم آغازین

چکیده: مطالعه تئوری بر روی تمام مراحل پروتونه‌شدن مولکول‌های پلی‌آمین خطی شامل سه دسته زیر گزارش شده است:

۱- پلی‌آمین‌های طبیعی: Put, Cad, Agm, Spd

۲- دی‌آمین‌های خطی با فرمول کلی : $H_2N\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH_2$ (n=2–10) و کمپلکسهای Zn مربوطه.

۳- تری‌آمین‌های خطی با فرمول کلی:

$NH_2\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH\text{-}(CH_2)_m\text{-}NH_2$ (m, n =2, 2; 2, 3; 2, 4; 3, 3; 3, 4) و کمپلکس‌های Zn مربوطه.

در این مطالعات از سه تعریف پروتون‌خواهی که اخیراً برای مولکول‌های چند بازی در فاز گاز معرفی شده، (میکروپروتون‌خواهی($PA_{n,i}$)، ماکروپروتون‌خواهی($\overline{PA}_n$) و پروتون‌خواهی کل($\overline{PA}_{ov}$)) استفاده شده است. تغییرات مقادیر $Log\overline{PA}_n$ این دسته از این پلی‌آمین‌ها بسیار مشابه تغییرات $LogK_n$ اندازه‌گیری شده برای آنها در محلول بوده و اغلب همبستگی خوبی بین آنها وجود دارد. همچنین روند افزایش پروتون‌خواهی کمپلکس‌ها در فاز گاز با روند کاهش ثابت پایداری آنها در محلول یکسان است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

مقدمه

فصل اول: تئوری و مروری بر مطالعات انجام شده

۱-۱- لیگاندهای پلی‌آمین خطی ۲

۱-۱-۱- لیگاندهای پلی‌آمین طبیعی ۲

۱-۱-۲- لیگاندهای دی‌آمین و تری‌آمین خطی ۶

۱-۲- بررسی ثابت پروتونه‌شدن لیگاندهای پلی‌آمین در محلول ۹

۱-۳- بررسی کمپلکسهای پلی‌آمین‌های خطی در محلول ۱۱

۱-۴- پروتون خواهی ۱۵

۱-۵- ثابت تعادل ۱۹

۱-۵-۱- بررسی ثابت‌های تعادل پروتونه شدن ۱۹

۱-۵-۱-۱- بررسی ثابت‌های پروتونه شدن یک مولکول دو بازی ۱۹

۱-۵-۱-۲- بررسی ثابت‌های پروتونه شدن یک مولکول سه بازی ۲۱

۱-۵-۲- میکرو گونه‌های مستقل ۲۲

۱-۶- بررسی ثابت تشکیل کمپلکسها ۲۴

۱-۷- عوامل موثر در پایداری کمپلکس ها ۲۵

۱-۷-۱- ماهیت فلز و تأثیر آن در پایداری کمپلکس ها ۲۵

۱-۷-۱-۱- اندازه و بار ۲۵

۱-۷-۱-۲- اثرات میدان بلور ۲۶

۱-۷-۱-۳- سختی و نرمی فلزات ۲۶

۱-۷-۲- ماهیت لیگاند و تاثیر آن در پایداری کمپلکس ها ۲۷

۱-۷-۲-۱- فشار فضایی ۲۷

۱-۷-۲-۲- اثر کی‌لیت ۲۸

۱-۷-۲-۳- اندازه و شکل حلقه‌های کی‌لیت ۲۹

۱-۷-۲-۴- اثر ماکروسیکلیک ۳۲

۱-۸- تعیین ثابت تعادل ۳۲

۱-۸-۱- انواع روش‌های تعیین ثابت تعادل ۳۳

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

فصل دوم: روش‌های محاسباتی مکانیک کوانتومی

مقدمه..........۳۶
۲-۱- بررسی ساختار ترکیبات شیمیایی..........۳۷
۲-۱-۱- روش غیرمستقیم..........۳۷
۲-۱-۲- روش‌مستقیم..........۳۷
۲-۱-۲-۱- روش‌های محاسباتی بر اساس مکانیک کلاسیک..........۳۷
۲-۱-۲-۲- روش‌های محاسباتی بر اساس مکانیک کوانتومی..........۴۱
۲-۱-۲-۲-۱- تقریب بورن اپنهایمر..........۴۲
۲-۱-۲-۲-۲- روش آغازین (Ab initio)..........۴۴
۲-۱-۲-۲-۲-۱- تقریب هارتری-فاک..........۴۴
۲-۱-۲-۲-۲-۲- محدودیت‌های روش هارتری-فاک..........۴۷
۲-۱-۲-۲-۲-۳- تئوری تابعی دانسیته(DFT)..........۴۷
۲-۱-۲-۲-۲-۴- مجموعه پایه..........۵۰
۲-۱-۲-۲-۲-۴-۱- نمادسازی سری‌های پایه..........۵۱
۲-۱-۲-۲-۳- روش نیمه تجربی..........۵۴
۲-۱-۲-۲-۳-۱- انواع روش‌های نیمه تجربی..........۵۶
۲-۳- دستگاه‌ها و نرم افزارهای به‌کاررفته..........۵۷

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

مقدمه..........۶۰
۳-۱- پروتون‌خواهی دی‌آمین‌های‌خطی..........۶۰
۳-۱-۱- بهینه‌سازی ساختار..........۶۰
۳-۱-۲- بررسی مراحل پروتونه‌شدن دی‌آمین‌های خطی..........۶۱
۳-۱-۳- محاسبه ماکروپروتون‌خواهی لیگاندهای دی‌آمین خطی..........۶۵
۳-۱-۴- نتایج حاصل از محاسبه ماکروپروتون خواهی‌های مربوط به دی‌آمین‌های خطی..........۶۹

عنوان صفحه

۳-۲- پروتون‌خواهی تری‌آمین‌های خطی ۷۳
۳-۲-۱- مراحل پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های‌خطی ۷۳
۳-۲-۲- نتایج حاصل از محاسبه ماکروپروتون خواهی‌های مربوط به تری‌آمین‌های خطی ۸۳
۳-۳- محاسبات ماکروپروتون‌خواهی با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ۸۵
۳-۳-۱- محاسبات ماکروپروتون‌خواهی تری‌آمین‌های خطی با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ۸۶
۳-۴- پروتون‌خواهی لیگاندهای پلی‌آمین طبیعی ۹۵
۳-۴-۱- بررسی پروتون‌خواهی لیگاند آگماتین ۹۵
۳-۴-۲- پیش‌بینی ثابت پروتونه‌شدن مرحله‌ای پلی‌آمین طبیعی آگماتین ۹۹
۳-۴-۳- محاسبات ماکروپروتون‌خواهی پلی‌آمین طبیعی آگماتین با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ۱۰۰
۳-۵- بررسی ماکروپروتون‌خواهی در کمپلکس‌های دی‌آمین و تری‌آمین با فلز روی ۱۰۱
۳-۵-۱- ماکروپروتون‌خواهی کمپلکس‌های دی‌آمین با فلز روی ۱۰۱
۳-۵-۱-۱- بهینه‌سازی ساختار ۱۰۲
۳-۵-۱-۲- بررسی روند ماکروپروتون‌خواهی کمپلکس‌های دی‌آمین خطی ۱۰۴
۳-۵-۲- ماکروپروتون‌خواهی کمپلکس‌های تری‌آمین با فلز روی ۱۰۵
۳-۵-۲-۱- بررسی روند ماکروپروتون‌خواهی کمپلکس‌های تری‌آمین خطی ۱۰۷
۳-۵-۲-۲- ارتباط ثابت پایداری با ماکروپروتون‌خواهی در کمپلکس‌های روی تری‌آمین ۱۰۸
۳-۵-۲-۳- محاسبات ماکروپروتون‌خواهی در کمپلکس‌های روی تری‌آمین با در نظر گرفتن معادله بولتزمن ۱۰۹
نتیجه‌گیری ۱۱۰

پیوست

مراجع

چکیده انگلیسی

فهرست جداول

عنوان ..... صفحه

جدول ۱-۱- شکل‌های مربوط به لیگاندهای‌خطی و نام این لیگاندها ۶

جدول ۱-۲- لگاریتم ثابت پروتون‌دار شدن اولین و دومین مرحله دی‌آمین‌ها ۱۰

جدول ۱-۳- تفاضل لگاریتم پروتون‌دار شدن اولین و دومین ودومین وسومین مرحله در تری‌آمین‌ها ۱۱

جدول ۱-۴- بررسی تعداد میکروگونه‌ها و ثابت‌های مربوط به آنها برای گونه‌های چند بازی با انواع تقارن‌های ممکن در اینجا ۲۳

جدول ۱-۵- روند پایداری کمپلکس در ارتباط با نوع اتم دهنده ۲۷

جدول ۲-۱- توابع دانسیته ۴۹

جدول ۲-۲- انواع سری‌های پایه و کاربرد آنها ۵۸

جدول ۳-۱- 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 ۳-۲- 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 $\mathrm{Log}K_n$ و $\mathrm{Log}\overline{PA}n$ در قدرت‌های یونی مختلف NaCl در محلول برای دی‌آمین‌های خطی ۷۰

جدول ۳-۴- مقادیر مربوط به ثابت پروتونه‌شدن مرحله‌ای برای لیگاندهای دی‌آمین خطی در قدرت‌های یونی مختلف در محلول NaCl و در دمای T= ۲۹۸K [۳, ۵۵] ۷۰

جدول ۳-۵- انرژی محاسبه شده ($ZPE+E_{el}$) تری‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ۷۷

جدول ۳-۶- انرژی محاسبه شده ($ZPE+E_{el}$) تری‌آمین‌های خطی، با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی برحسب هارتری ۷۸

جدول ۳-۷- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی ($\overline{PA}n$) و پروتون‌خواهی‌کل در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب کیلو کالری بر مول ۷۹

عنوان صفحه

جدول ۳-۸- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی ($\overline{PA}_n$) و پروتون‌خواهی‌کل در فاز گاز با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب کیلو کالری بر مول ۷۹

جدول ۳-۹- مقادیر مربوط به ثابت پروتونه‌شدن مرحله‌ای برای لیگاندهای تری‌آمین خطی در قدرت یونی $I=۰٫۱mol\ l^{-1}$ NaCl در محلول و در دمای $T=۲۹۸K$ [۱۱] ۸۴

جدول ۳-۱۰- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی‌کلی تری‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ۸۶

جدول ۳-۱۱- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی‌کلی تری‌آمین‌ها با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ۸۷

جدول ۳-۱۲- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی‌کلی تری‌آمین‌ها با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ۹۲

جدول ۳-۱۳- انرژی محاسبه شده $(ZPE+E_{el})$ پلی‌آمین طبیعی آگماتین بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری ۹۷

جدول ۳-۱۴- انرژی محاسبه شدهٔ $(ZPE+E_{el})$ پلی‌آمین طبیعی آگماتین با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی بر حسب هارتری ۹۷

جدول ۳-۱۵- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی ($\overline{PA}_n$) و پروتون‌خواهی‌کل پلی‌آمین طبیعی آگماتین در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی ۹۸

جدول ۳-۱۶- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی ($\overline{PA}_n$) و پروتون‌خواهی‌کل پلی‌آمین طبیعی آگماتین در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی ۹۸

جدول ۳-۱۷- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی کلی پلی‌آمین طبیعی آگماتین بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی در فاز گاز بر حسب کیلو کالری بر مول ۱۰۰

جدول ۳-۱۸- مقایسه ماکروپروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی کلی پلی‌آمین 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 کمپلکس‌های روی دی‌آمین‌های خطی بر حسب هارتری..... ۱۰۲

عنوان صفحه

جدول ۳-۲۰- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی‌های مرحله اول کمپلکسهای دی‌آمین خطی با فلز روی با ماکروپروتون‌خواهی لیگاندهای دی‌آمین‌های‌خطی (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 تری‌آمین‌های خطی بر حسب هارتری........ ۱۰۶

جدول ۳-۲۲- مقایسه بین ماکروپروتون‌خواهی‌های مرحله اول کمپلکسهای تری‌آمین خطی با فلز روی با ماکروپروتون‌خواهی لیگاندهای تری‌آمین‌های‌خطی (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 ماکروپروتون‌خواهی‌های مرحله اول کمپلکسهای تری‌آمین خطی با فلز روی با ثابت پایداری این کمپلکس‌ها در محلول بر حسب کیلو کالری بر مول........ ۱۰۸

جدول ۳-۲۴- ماکروپروتون‌خواهی‌های محاسبه شده مرحله اول کمپلکسهای تری‌آمین خطی با استفاده از معادله (۳-۱۱)، بر حسب کیلو کالری بر مول........ ۱۰۹

فهرست شکلها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- ساختار لیگاندهای پلی‌آمین طبیعی ۲

شکل ۱-۲- مراحل بیوسنتز پلی‌آمین Spermidine از Ornithine ۵

شکل ۱-۳- ساختار لیگاندهای تری‌آمین خطی ۸

شکل ۱-۴- ساختار کریستالی کمپلکسهای: (a) :$Cd(dien)_2$ و (b):$Cd(2,3\text{-}tri)_2$ و (c) :$Cd(3,3\text{-}tri)_2$ 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 درمحلول 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 ۳-۱- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن لیگاندهای دی‌آمین خطی در فاز گاز، بدون نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکروپروتون‌خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از دو روش B3LYP (پررنگ) و هارتری- فاک (متن معمولی) و استفاده از سری پایه ۶-۳۱G^* انجام گرفته است........................ ۶۲

شکل ۳-۲- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تعدادی از لیگاندهای دی‌آمین خطی در فاز گاز، با نظر گرفتن پیوندهیدروژنی. محاسبات میکروپروتون‌خواهی بر حسب کیلو کالری بر مول با استفاده از دو روش B3LYP (پررنگ) و هارتری- فاک (متن معمولی) و استفاده از سری پایه ۶-۳۱G^* انجام گرفته است ۶۳

شکل ۳-۳- $\mathrm{Log}K_n$ در برابر $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ برای دو مرحله پروتونه‌شدن دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش B3LYP (الف) و هارتری-فاک (ب) و سری پایه ۶-۳۱G^* انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵$^\circ$C و قدرت یونی NaCl μ=۰,۱ M انتخاب شده‌اند........................ ۶۷

شکل ۳-۴- مقایسه تغییرات $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ محاسبه شده برای دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از روش B3LYP و سری پایه $6\text{-}31G^*$ (الف) و مقادیر محاسبه شده در محلول(ب). مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۱M NaCl انتخاب شده‌اند ۶۸

شکل ۳-۵- همبستگی موجود بین $\mathrm{Log}\beta_2$ و $\mathrm{Log}\overline{PA}_{ov}$ در دی‌آمین‌های‌خطی با استفاده از دو روش B3LYP (الف) و روش هارتری-فاک (ب)، مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌های‌خطی از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۱M NaCl انتخاب شده‌اند. تمام محاسبات با سری پایه $6\text{-}31G^*$ انجام گرفته است ۷۱

شکل ۳-۶- روند تغییرات ثابت پروتونه‌شدن کل $\mathrm{Log}\beta_2$ در محلول μ=۰,۱M NaCl (الف)، و روند تغییرات پروتون‌خواهی کل ($\mathrm{Log}\overline{PA}_{ov}$) محاسبه شده با روش B3LYP و سری‌پایه $6\text{-}31G^*$ (ب) نسبت به تغییر طول زنجیر آلیفاتیک (r) در هر یک از دی‌آمین‌های خطی ۷۲

شکل ۳-۷- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، 2, 2-tri (الف) و 3, 3-tri (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 $6\text{-}31G^*$ انجام گرفته است ۷۴

شکل ۳-۸- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، 2, 3-tri (الف) و 2, 4-tri (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 $6\text{-}31G^*$ انجام گرفته است ۷۵

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

عنوان صفحه

شکل ۳-۱۰- $\mathrm{Log}K_n$ در برابر $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ برای سه مرحله پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی(الف)، با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی(ب)، محاسبات با B3LYP و سری‌پایه ۶-۳۱G^* انجام شده است. مقادیر تجربی برای تری‌آمین‌های خطی از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۱ M NaCl انتخاب شده‌اند ۸۱

شکل ۳-۱۱- مقایسه نحوه تغییرات $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ محاسبه شده برای تری‌آمین‌های خطی با استفاده از روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G^* بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (الف) و با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی (ب) و مقادیر محاسبه شده $\mathrm{Log}K_n$ در محلول (ج). مقادیر تجربی برای تری‌آمین‌های خطی از اندازه‌گیری های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۱ M KCl انتخاب شده‌اند. ۸۲

شکل ۳-۱۲- $\mathrm{Log}\overline{PA}_{ov}$ در مقابل $\mathrm{Log}\,\beta_3$ برای تری‌آمین‌های خطی، روش B3LYP (الف)، روش هارتری-فاک (ب) و سری پایه ۶-۳۱G^* ۸۴

شکل ۳-۱۳- همبستگی $\mathrm{Log}K_n$ در برابر ماکروپروتون‌خواهی ($\mathrm{Log}\overline{PA}_n$) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۷)(الف) و معادله(۳-۸)(ب) برای تمام مراحل پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، با روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G^* ۸۸

شکل ۳-۱۴- همبستگی $\mathrm{Log}K_n$ در برابر ماکروپروتون‌خواهی ($\mathrm{Log}\overline{PA}_n$) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۷)(الف) و معادله (۳-۸)(ب)، برای تمام مراحل پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با روشB3LYP و سری پایه ۶-۳۱G^* ۸۹

شکل ۳-۱۵- همبستگی $\mathrm{Log}\beta_3$ در مقابل $\mathrm{Log}\overline{PA}_{ov}$ برای تری‌آمین‌های خطی، بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از فرمول (۳-۷)(الف) و با فرمول (۳-۸)(ب) و با در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از فرمول (۳-۷)(ج) (الف)،و با فرمول (۳-۸)(د)، تمام محاسبات با استفاده از روش B3LYP سری پایه ۶-۳۱G^* انجام گرفته است ۹۱

شکل ۳-۱۶- همبستگی $\mathrm{Log}K_n$ در برابر ماکروپروتون‌خواهی ($\mathrm{Log}\overline{PA}_n$) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۴)، برای تمام مراحل پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها با روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G* ۹۳

شکل ۳-۱۷- همبستگی $\mathrm{Log}K_n$ در برابر ماکروپروتون‌خواهی ($\mathrm{Log}\overline{PA}_n$) محاسبه شده با استفاده از معادله (۳-۷)(الف) و معادله (۳-۸)(ب)، برای تمام مراحل پروتونه‌شدن تری‌آمین‌های خطی، با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها با روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G* ۹۴

شکل ۳-۱۸- طرح شماتیکی از تمام مسیرهای ممکن برای پروتونه‌شدن پلی‌آمین‌طبیعی آگماتین در فاز گاز بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی(الف) و با در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی (ب)، محاسبات میکروپروتون‌خواهی با استفاده از روش B3LYP و استفاده از سری پایه ۶-۳۱G* انجام گرفته است ۹۶

شکل ۳-۱۹- نمایی از پروتونه شدن کمپلکس ZNL3، محاسبات با روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G* انجام گرفته است ۱۰۱

شکل ۳-۲۰- نمایی از پروتونه شدن کمپلکس Zn(2, 3-tri)، محاسبات با روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G* انجام گرفته است ۱۰۵

شکل ۳-۲۱- بررسی همبستگی موجود بین ثابت پایداری و ماکرو پروتون خواهی کمپلکس‌های روی به‌دست آمده از معادله ۳-۱۰(الف)، با استفاده از معادله ۳-۱۱(ب) تمام محاسبات با روش B3LYP و بااستفاده از سری پایه ۶-۳۱G* انجام گرفته است ۱۰۹

فهرست پیوست ها

عنوان صفحه

جدول شماره (۱) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاندهای دی‌آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه‌شده ممکن برای آن، برحسب هارتری ۱۱۲

جدول شماره (۲) پیوست- انرژی نقطه صفر و انرژی کل لیگاندهای تری‌آمین 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 تری‌آمین 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 تری‌آمین 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 تری‌آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه‌شده 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 تری‌آمین 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 تری‌آمین خطی و تمام گونه‌های پروتونه شده ممکن برای آن، با در نظر گرفتن کلیه گونه‌ها و برحسب هارتری ۱۲۱

عنوان صفحه

جدول شماره (۱۱) پیوست- محاسبه انرژی گیبس و فراوانی توزیع ماکسول- بولتزمن برای لیگاند تری‌آمین 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 پروتونه‌شده 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 پروتونه‌شده ممکن برای آن با در نظر گرفتن پیوند هیدروژنی برحسب هارتری ۱۲۳

شکل شماره(۱) پیوست- $\mathrm{Log}K_n$ در برابر $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ برای دو مرحله پروتونه‌شدن دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش B3LYP و سری پایه ۶-۳۱G^* انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۲۵NaCl M (الف) μ=۰,۵ M (ب)، μ=۰,۷۵ M (ج)، μ=۱M (د) و μ=۰ M (و) انتخاب شده‌اند ۱۲۵

شکل شماره(۲) پیوست- $\mathrm{Log}K_n$ در برابر $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ برای دو مرحله پروتونه‌شدن دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، محاسبات با دو روش HF و سری پایه ۶-۳۱G^* انجام شده است. مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۱ M NaCl (الف)، μ=۰,۵ M (ب)، μ=۰,۷۵ M (ج)، μ=۱ M (د)، μ=۰ M (و) و μ=۰,۲۵ M (ه) انتخاب شده‌اند. ۱۲۷

شکل شماره(۳) پیوست- مقایسه تغییرات $\mathrm{Log}\overline{PA}_n$ محاسبه شده برای دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی با استفاده از روشHF و سری پایه ۶-۳۱G^* (الف) و مقادیر محاسبه شده در محلول(ب) .مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C و قدرت یونی μ=۰,۲۵ M NaCl انتخاب شده‌اند ۱۲۸

شکل شماره(۴) پیوست- روند تغییرات $\mathrm{Log}K_n$ محاسبه شده برای دی‌آمین‌های خطی بدون در نظر گرفتن پیوندهیدروژنی، در قدرت قدرت یونی μ=۰,۲۵ M NaCl (الف) و در قدرت یونی μ=۰,۷۵ M NaCl (ب) مقادیر تجربی برای دی‌آمین‌ها از اندازه‌گیری‌های انجام شده در محلول در دمای ۲۵°C انتخاب شده‌اند ۱۲۹