دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی (معدنی)

اثر گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بر روی پایداری حالت یکتایی و سه‌تایی ترکیبات حلقوی هفت عضوی کاربنی، سیلیلنی، ژرمیلنی، استانیلنی و پلمبیلنی $C_6H_7MX(M=C, Si, Ge, Sn, Pb)$ با استفاده از روش محاسباتی DFT

توسط:

عین‌الله ابوالفتحی

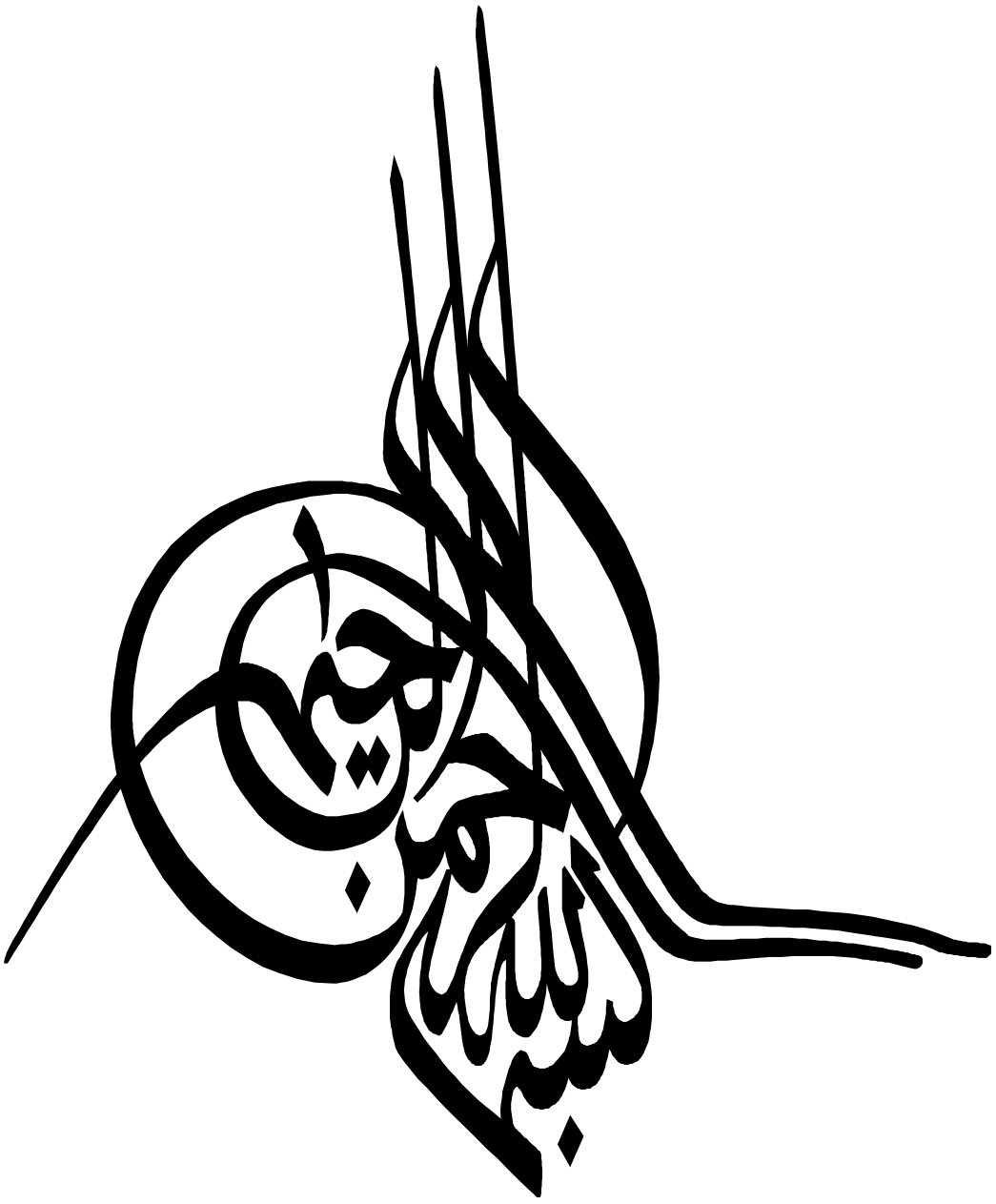
استادان راهنما:

دکتر محسن نیکورزم و دکتر اسماعیل وصالی

استاد مشاور:

دکتر حمید گودرزی افشار

شهریور ۱۳۹۱


بسم الله الرحمن الرحيم

به نام خدا

اثر گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بر روی پایداری حالت یکتایی و سه تایی ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی کاربنی، سیلیلنی، ژرمیلنی، استانیلنی و پلمبیلنی $C_6H_7MX(M=C, Si, Ge, Sn, Pb)$ با استفاده از روش محاسباتی DFT

توسط:

عین‌الله ابوالفتحی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

درتاریخ ۱۳۹۱/۷/۱۱ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه.....به تصویب نهایی رسید.

دکتر محسن نیکورزم ، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران) .....

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (مشاور) .....

دکتر علی نقی پور، استادیار گروه شیمی (داور) .....

دکتر رضا صحرایی، استادیار گروه شیمی (داور) .....

شهریور ۱۳۹۱

تقدیر و سپاسگزاری

سپاس خداوندی را که سخنوران از ستودن او عاجزند و حسابگران از شمارش نعمت‌های او ناتوان و تلاشگران از ادای حق او درمانده‌اند.

از استاد راهنمای فرزانه و بزرگوارم جناب آقای دکتر نیکورزم و آقای دکتر وصالی به خاطر لطف و محبت فراوان، راهنمایی‌های ارزنده و حمایت مداومشان در طول این پروژه نهایت امتنان و تشکر را دارم.

از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر گودرزی که مرا در انجام این پروژه یاری نمودند کمال تشکر را دارم.

از اساتید ارجمند و بزرگوار آقایان دکتر نقی‌پور و دکتر صحرائی که قبول زحمت فرموده و به عنوان استاد داور در کمیته بررسی پایان نامه شرکت نمودند صمیمانه تشکر می نمایم.

همچنین آنچه ادب بر من حکم می‌کند این است که در اینجا از زحمات تمامی کسانی که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری رسانده‌اند قدردانی نمایم .

چکیده

اثر گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده بر روی پایداری حالت یکتایی و سه‌تایی ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی کاربنی، سیلیلنی، ژرمیلنی، استانیلنی و پلمبیلنی (C_6H_7MX(M=C, Si, Ge, Sn, Pb) با استفاده از روش محاسباتی DFT

توسط:
عین الله ابوالفتحی

در این پایان‌نامه با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۹۸ نسخه A7 محاسبات کامل از اساس و DFT به‌وسیله روش B3LYP و مجموعه پایه 6-311++G**، بر روی حالت‌های یکتایی و سه‌تایی تعداد زیادی از گونه‌های حدواسط دو ظرفیتی شامل عناصر گروه ۱۴ جدول تناوبی که همگی همولوگ‌های کاربن با فرمول کلی XC_6H_7M و $R_2C_6H_6M$ که M=C, Si, Ge, Sn, Pb، X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2 و (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) می‌باشد، انجام شده است. اثر استخلاف‌های مختلف در موقعیت آلفا(α) و بتای(β) سیستم حلقوی هفت‌عضویی XC_6H_7M بر ساختارهای هندسی و شکاف انرژی یکتایی-سه‌تایی آن‌ها نشان داد که استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده ترتیب پایداری متفاوتی را ارائه می‌کنند. برای موقعیت آلفای ترکیبات هفت‌عضویی حلقوی XC_6H_7M درحالتی‌که M=C, Si, Ge, Sn, Pb گروه‌های دهنده اختلاف انرژی را کاهش و گروه‌های اکترون‌کشنده اختلاف انرژی را افزایش می‌دهند.

برای موقعیت بتای ترکیبات هفت‌عضویی حلقوی XC_6H_7M درحالتی‌که M = C, Si, Ge, Sn, Pb گروه‌های دهنده اختلاف انرژی را کاهش و گروه‌های الکترون‌کشنده اختلاف انرژی را افزایش می‌دهند.

اثر فضایی گروه‌های آلکیل (R= -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) بر روی موقعیت آلفا(α)ی ترکیبات $R_2C_6H_6M$ مطالعه گردید. برای کاربن‌ها حالت پایه سه‌تایی بدست آمد. در ترکیبات $R_2C_6H_6M$ حالت پایه یکتایی برای M =Si, Ge, Sn, Pb بدست آمد.

در تمام ترکیبات XC_6H_7M و $R_2C_6H_6M$ که (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) اختلاف انرژی آزاد گیبس $\Delta G_{t\text{-}s}$ از M=C به‌سمت M=Ge افزایش می‌یابد و از M=Ge به سمت M=Pb کاهش می‌یابد. همچنین نسبت بین همه پارامترها از قبیل اختلاف بین همه انرژی‌ها، پارامترهای هندسی، بار NBO روی اتم‌ها، انرژی‌های HOMO، LUMO، ممان دوقطبی، سختی شیمیایی و الکتروفیلیسیته نیز بدست آمده‌اند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست جدول ها ر

فهرست شکل ها غ

فهرست نشانه های اختصاری ف

فصل اول (مقدمه)

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲- معرفی ساختار و ویژگی کاربن‌ها ۲

۱-۳- ساختار و چندگانگی اسپین در سیلیلن‌ها، ژرمیلن‌ها، استانیلن‌ها و پلمبیلن‌ها ۵

۱-۴- کاربردها و واکنش پذیری کاربن ها ۸

۱-۵- مروری برتحقیقات انجام شده ۱۳

فصل دوم (شیمی محاسباتی، روش‌های محاسباتی، روش‌های کار و تجربیات)

۲-۱- پیشینه ی شیمی محاسباتی ۲۴

۲-۲- زمینه های شیمی محاسباتی ۲۵

۲-۲-۱- مکانیک مولکولی ۲۵

۲-۲-۲- روش های ساختارالکترونی ۲۵

۲-۳- روش تابعیت چگالی الکترونی (DFT) ۲۶

فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

۳- بحث و نتیجه گیری ۲۸

۳-۱- بررسی محاسباتی حالت یکتایی و سه‌تایی کاربن‌ها، سیلیلن‌ها، ژرمیلن‌ها، استانیلن‌ها و پلمبیلن‌های حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7M که در موقعیت آلفای حلقه گروه‌های ($X = -NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) قرار دارند. ۲۹

۳-۲- خلاصه ی نتایج (۱) ۶۷

۳-۳- بررسی محاسباتی حالت یکتایی و سه‌تایی کاربن‌ها، سیلیلن‌ها، ژرمیلن‌ها، استانیلن‌ها و پلمبیلن‌های حلقوی هفت عضوی XC_6H_7M که در موقعیت بتای حلقه گروه‌های ($X = -NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) قرار دارند. ۶۹

۳-۴- خلاصه ی نتایج (۲) ۱۰۶

۳-۵- بررسی پایداری سیستم حلقوی هفت عضویی $R_2C_6H_6M$ که در موقعیت دوم و هفتم گروه های ($R = -CH_3$, -i-pro, -tert-Bu) قرار دارند. ۱۰۸

۳-۶- خلاصه نتایج (۳) ۱۴۱

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره **صفحه**

جدول ۱-۱- واکنش‌پذیری نسبی کاربن‌ها نسبت به آلکن‌ها ۱۰

جدول ۳- ۱- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی هفت عضوی XC_6H_7C که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری برمول می‌باشد. ۳۰

جدول ۳-۲- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۳۱

جدول ۳-۳- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری‌برمول می‌باشد. ۳۲

جدول ۳-٤- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار استانیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۳۳

جدول ۳-۵- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار پلمبیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه 6-311++G** ۳۴

جدول ۳-٦- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار کاربنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C که (X = $-NH_2$, -OH, $-CH_3$, -H, -Br, -Cl, -F, $-CF_3$, $-NO_2$) با مجموعه پایه6-311++G** ۳۵

جدول ۳-۷- اختلاف انرژی درونی $\Delta E_{t\text{-}s}$، اختلاف آنتالپی $\Delta H_{t\text{-}s}$، اختلاف انرژی آزاد گیبس $\Delta G_{t\text{-}s}$ و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t\text{-}s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار سیلیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۳۶

جدول ۳-۸- اختلاف انرژی درونی $\Delta E_{t\text{-}s}$، اختلاف آنتالپی $\Delta H_{t\text{-}s}$، اختلاف انرژی آزاد گیبس $\Delta G_{t\text{-}s}$ و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t\text{-}s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار ژرمیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (- X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۳۷

جدول ۳-۹- اختلاف انرژی درونی $\Delta E_{t\text{-}s}$، اختلاف آنتالپی $\Delta H_{t\text{-}s}$، اختلاف انرژی آزاد گیبس $\Delta G_{t\text{-}s}$ و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t\text{-}s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار استانیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (- X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۳۸

جدول ۳-۱۰- اختلاف انرژی درونی $\Delta E_{t\text{-}s}$، اختلاف آنتالپی $\Delta H_{t\text{-}s}$، اختلاف انرژی آزاد گیبس $\Delta G_{t\text{-}s}$ و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t\text{-}s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار پلمبیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (- X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۳۹

جدول ۳-۱۱- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۴۲

جدول ۳-۱۲- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۴۳

جدول ۳-۱۳- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۴۴

جدول ۳-۱٤- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۴۵

جدول ۳-۱۵- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۴۶

جدول ۳-۱٦- زاویه پیوند (/A°) حالت یکتایی و سه تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7M (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۵۱

جدول ۳-۱۷- زاویه دووجهی$D_{7,1,2,3}$ حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت عضوی XC_6H_7M(M=C, Si, Ge, Sn, Pb) که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۵۲

جدول ۳-۱۸- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۵۴

جدول ۳-۱۹- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۵۵

جدول ۳-۲۰- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Ge که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۵۶

جدول ۳-۲۱- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Sn که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۵۷

جدول ۳-۲۲- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Pb که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۵۸

جدول ۳-۲۳- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) بر حسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C با مجموعه پایه 6-311++G** ۶۱

جدول ۳-۲٤- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) بر حسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضویXC_6H_7Si با مجموعه پایه 6-311++G** ۶۲

جدول ۳-۲۵- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) بر حسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضویXC_6H_7Ge با مجموعه پایه 6- 311++G** ۶۳

جدول ۳-۲٦- HOMO ، LUMO و سختی شیمیایی (η) و پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn با مجموعه پایه 6-311++G** ۶۴

جدول ۳-۲۷- HOMO ، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) بر حسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضویXC_6H_7Pb با مجموعه پایه 6-311++G** ۶۵

جدول ۳-۲۸- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۷۰

جدول ۳-۲۹- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۷۱

جدول ۳-۳۰- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۷۲

جدول ۳-۳۱- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار استانیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۷۳

جدول ۳-۳۲- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس (G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار پلمبیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۷۴

جدول ۳-۳۳- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار کاربنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۷۵

جدول ۳-۳٤- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار سیلیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۷۶

جدول ۳-۳۵- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار ژرمیلینی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۷۷

جدول ۳-۳۶- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار استانیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۷۸

جدول ۳-۳۷- اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s}، اختلاف آنتالپی ΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی کل $\Delta E_{T(t-s)}$ بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای ساختار پلمبیلنی در یک سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۷۹

جدول ۳-۳۸- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۸۲

جدول ۳-۳۹- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۸۳

جدول ۳-۴۰- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۸۴

جدول ۳-۴۱- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۸۵

جدول ۳-۴۲- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۸۶

جدول ۳-۴۳- زاویه پیوند (/A°) حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7M (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۹۰

جدول ۳-۴۴- زاویه دووجهی$D_{7,1,2,3}$ حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت عضوی XC_6H_7M (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) با مجموعه پایه 6-311++G** ۹۱

جدول ۳-۴۵- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7C که (X = -NH_2, -OH, -CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۹۳

جدول ۳-٤٦- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Si که ($X = -NH_2, -OH, -CH_3,$ $-H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۹۴

جدول ۳-٤۷- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Ge که ($X = -NH_2, -OH, -$ $CH_3, -H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G**POP=NBO ۹۵

جدول ۳-٤۸- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Sn که ($X = -NH_2, -OH, -CH_3,$ $-H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G**POP=NBO ۹۶

جدول ۳-٤۹- پارامتر بهینه شده ساختار XC_6H_7Pb که ($X = -NH_2, -OH, -CH_3,$ $-H, -Br, -Cl, -F, -CF_3, -NO_2$) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۹۷

جدول ۳-۵۰- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7C با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۰۰

جدول ۳-۵۱- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Si با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۰۱

جدول ۳-۵۲- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Ge با مجموعه پایه 6- 311++G** ۱۰۲

جدول ۳-۵۳- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Sn با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۰۳

جدول ۳-۵٤- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η) و پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی XC_6H_7Pb با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۰۴

جدول ۳-۵۵- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس(G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار کاربنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6C$ که ($R = -CH_3, -$ i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه‌ی 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۱۰۹

جدول ۳-۵۶- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس(G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار سیلیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6Si$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه‌ی 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۱۱۰

جدول ۳-۵۷- انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، انرژی آزاد گیبس(G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار ژرمیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6Ge$ که (R = - CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه‌ی 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۱۱۱

جدول ۳-۵۸- انرژی درونی (E) و آنتالپی (H) و انرژی آزاد گیبس(G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار استانیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6Sn$ که (R = - CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه‌ی 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۱۱۲

جدول ۳-۵۹- انرژی درونی (E) و آنتالپی (H) و انرژی آزاد گیبس(G) و انرژی‌های کل (E_T) برای ساختار پلمبیلنی در سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6Pb$ که (R = - CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه‌ی 6-311++G** که واحد انرژی بر حسب کیلوکالری بر مول می‌باشد. ۱۱۳

جدول ۳-۶۰- اختلاف انرژی کل ($\Delta E_{T(t-s)}$)، اختلاف آنتالپیΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s} بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6C$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه ی 6-311++G** ۱۱۴

جدول ۳-۶۱- اختلاف انرژی کل ($\Delta E_{T(t-s)}$)، اختلاف آنتالپیΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s} بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Si$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه ی 6-311++G** ۱۱۵

جدول ۳-۶۲- اختلاف انرژی کل ($\Delta E_{T(t-s)}$)، اختلاف آنتالپیΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s} بین حالت یکتایی و سه تایی برای یک سیستم حلقوی هفت عضویی $R_2C_6H_6Ge$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه ی 6-311++G** ۱۱۶

جدول ۳-۶۳- اختلاف انرژی کل ($\Delta E_{T(t-s)}$)، اختلاف آنتالپیΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s} بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Sn$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه ی 6-311++G** ۱۱۷

جدول ۳-٦٤- اختلاف انرژی کل ($\Delta E_{T(t-s)}$)، اختلاف آنتالپیΔH_{t-s}، اختلاف انرژی آزاد گیبس ΔG_{t-s} و اختلاف انرژی درونی ΔE_{t-s} بین حالت یکتایی و سه‌تایی برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Pb$ که (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه ی 6-311++G** ۱۱۸

جدول ۳-٦٥- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6C$ که R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۰

جدول ۳-٦٦- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Si$ که R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۱

جدول ۳-٦٧- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Ge$ که R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۲

جدول ۳-٦٨- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Sn$ که R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۳

جدول ۳-٦٩- طول پیوند (R/Å) برای سیستم حلقوی هفت‌عضویی $R_2C_6H_6Pb$ که R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۴

جدول ۳-۷۰- زاویه پیوند (/A°) برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6M$ که (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) و (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۷

جدول ۳-۷۱- زاویه دووجهی $D_{7,1,2,3}$ برای سیستم حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6M$ که (M=C, Si, Ge, Sn, Pb) و (R = -CH_3, -i-pr, -tert-Bu) با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۲۸

جدول ۳-۷۲- پارامتر بهینه شده ساختار $R_2C_6H_6C$ که (R = Me, i-pr, tert-Bu) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۱۳۰

جدول ۳-۷۳- پارامتر بهینه شده ساختار$R_2C_6H_6Si$ که (R = Me, i-pr, tert-Bu) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۱۳۱

جدول ۳-۷٤- پارامتر بهینه شده ساختار $R_2C_6H_6Ge$ که (R = Me, i-pr, tert-Bu) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۱۳۲

جدول ۳-۷٥- پارامتر بهینه شده ساختار $R_2C_6H_6Sn$ که (R = Me, i-pr, tert-Bu) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۱۳۳

جدول ۳-۷٦- پارامتر بهینه شده ساختار$R_2C_6H_6Pb$ که (R = Me, i-pr, tert-Bu) شامل بار روی اتم‌های کربن و ممان دو قطبی با مجموعه پایه 6-311++G** POP=NBO ۱۳۴

جدول ۳-۷۷- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی$R_2C_6H_6C$ با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۳۶

جدول ۳-۷۸- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی$R_2C_6H_6Si$ با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۳۷

جدول ۳-۷۹- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی$R_2C_6H_6Ge$ با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۳۸

جدول ۳-۸۰- HOMO، LUMO و سختی شیمیایی (η) و پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی$R_2C_6H_6Sn$ با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۳۹

جدول ۳-۸۱- HOMO، LUMO، سختی شیمیایی (η)، پتانسیل شیمیایی(μ) و الکتروفیلیسیته(ω) برحسب الکترون‌ولت برای ترکیبات حلقوی هفت‌عضوی $R_2C_6H_6Pb$ با مجموعه پایه 6-311++G** ۱۴۰

فهرست شکل‌ها

عنوان و شماره **صفحه**

شکل ۱-۱- شکل خطی و غیرخطی مرکز کاربنی ۳

شکل ۱-۲-کنفیگوراسیونهای $\sigma^2, \sigma\pi, \pi^2$ و $\sigma\pi$ ۳

شکل ۱-۳- انرژی نسبی اوربیتال‌های σ و p_π کاربن‌های خطی و خمیده ۴

شکل ۱-۴- حالت پایه الکترونی در سیلیلن‌ها و ژرمیلن‌ها ۶

شکل ۱-۵- تغییرات انرژی اوربیتال‌های پیوندی کاربن‌ها و سیلیلن‌ها در اثر خمیده شدن ۷

شکل ۳-۱- ساختار XC_6H_7M و موقعیت آلفای آن ۲۸

شکل ۳-۲- ساختار XC_6H_7M و موقعیت بتای آن ۲۸

شکل ۳-۳- ساختار $R_2C_6H_6M$ ۲۹

شکل ۳-۴- سه کنفیگوراسیون موجود برای کا ربن‌ها, سیلیلن‌ها، ژرمیلن‌ها، استانیلن‌ها و پلمبیلن‌ها ۵۳

شکل ۳-۵- سه کنفیگوراسیون موجود برای کا ربن‌ها, سیلیلن‌ها، ژرمیلن‌ها، استانیلن‌ها و پلمبیلن‌ها ۹۲

فهرست نشانه های اختصاری

Å …….…. angstrom

DFT ……...…..……..…..…….. Density Functional Theory

D …..……..… dihedral angle

E …… thermal energy

H …….…… enthalpy energy

G …….…….…….. free energy

HF …..……..…….……. Hartree-Fock

i-pr …….……. iso-propyl

t-Bu ……..……. tert-butyl

HOMO …..…….……...…… highest occupied molecular orbital

LUMO …..…….……....……. lowest unoccupied molecular orbital

NBO ……..…… Nonbonding Molecular Orbitals

s …..…….……..…… singlet state

t …..……...…….……..…….…… triplet state

η ……. chemical hardness

μ …..…… chemical potential

ω …..…….……..… electrophilicity

ΔE_{t-s} ……..…… thermal energy differences between singlet and triplet states

ΔH_{t-s} ……..…… enthalpy energy differences between singlet and triplet states

ΔG_{t-s} ……..…….. free energy differences between singlet and triplet states

فصل اول
مقدمه

۱-۱- مقدمه

کاربن‌ها [1] را می‌توان به عنوان ترکیباتی که دارای یک اتم دوظرفیتی می‌باشند تعریف نمود. شش الکترون ظرفیتی در لایه‌های الکترونی اتم کربن این ترکیبات وجود دارد. این ترکیبات سابقه طولانی در علم شیمی داشته و مطالعه آن‌ها از حدود ۱۵۰ سال پیش آغازشده است [۱]. کاربن‌ها در سال ۱۹۴۶ توسط فیشر به شیمی آلی‌فلزی معرفی شدند و سپس به عنوان لیگاند در تهیه‌ی کمپلکس های خاص کاربرد پیدا کردند [۲-۶]. دردو دهه اخیر در رسوب سازی با بخار شیمیایی، تولید نیم رسانا و صنایع هوا و فضا و سایر بخش‌ها توجه ویژه‌ایی به کاربن‌ها و مشتقات آن‌ها شده است [۷-۸].کربن چهار اوربیتال اتمی دارد و قادر است تا هشت الکترون ظرفیت را دارا باشد.چون کاربن‌ها فقط از دو اوربیتال مولکولی پیوندی استفاده می‌نمایند، دو الکترون غیرپیوندی، دو اوربیتال اتمی باقیمانده را برای اشغال در اختیار خواهند داشت. بنابراین دو احتمال برای دو الکترون غیرپیوندی وجود دارد. دو الکترون می‌توانند اوربیتال واحدی را اشغال نمایند که در این صورت باید اسپین مخالف داشته باشند این وضعیت بیانگر کاربن یکتایی است. از طرف دیگر دو الکترون می‌توانند دو اوربیتال مختلف را اشغال کنند که در این حال آزادند اسپین‌های مشابه هم داشته باشند. این وضعیت بیانگر کاربن سه‌تایی است. براساس قاعده‌ی هوند کاربن سه‌تایی باید انرژی کمتری داشته باشد زیرا در آن دافعه الکترون–الکترون حداقل است. در طول سال‌ها مطالعه تئوری و تجربی کاربن‌ها و هندسه اطراف اتم کاربن و همچنین وجود پیکربندی یکتایی یا سه‌تایی آن‌ها بیشتر از دیگر موارد مورد توجه بوده است. کاربن‌ها ابتدا به عنوان حدواسط در سیستم‌های کاتالیزوری آلی در نظر گرفته شدند و سپس به یک مبحث مستقل در شیمی کئوردیناسیون تبدیل شدند [۹].

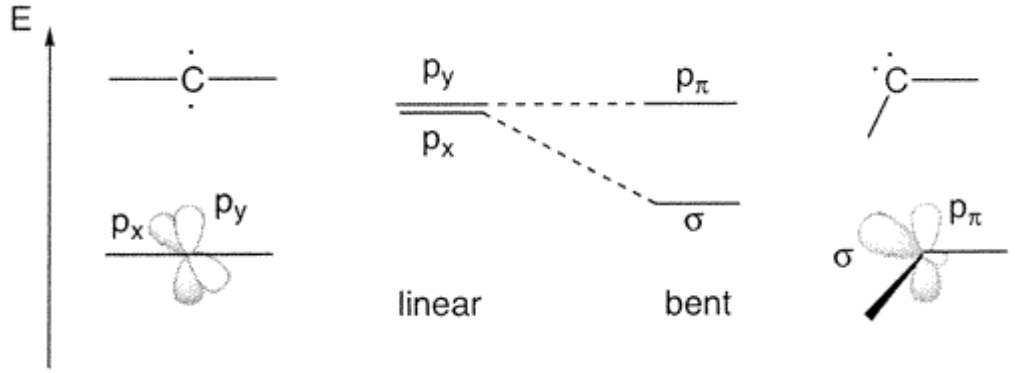
۱-۲- معرفی ساختار و ویژگی کاربن‌ها

فرمول کلی کاربن $RR'C:$ است که می‌تواند دو پیوند دیگر ایجاد کند. اغلب کاربن‌ها پایدار نیستند و تعداد معدودی از کاربن‌های پایدار شناخته شده‌اند. کاربن‌ها ممکن است ساختار خطی یا خمیده داشته باشند.

همانطورکه در شکل زیر دیده می‌شود، شکل خطی مولکول نشان می‌دهد که هیبریداسیون کاربن sp می‌باشد. در این حالت دو اوربیتال p_x و p_y هم‌انرژی هستند. شکل خمیده مولکول نشان می‌دهد که هیبریداسیون کاربن sp^2 می‌باشد. در این حالت یک اوربیتال مثلا p_y بدون تغییر می‌ماند

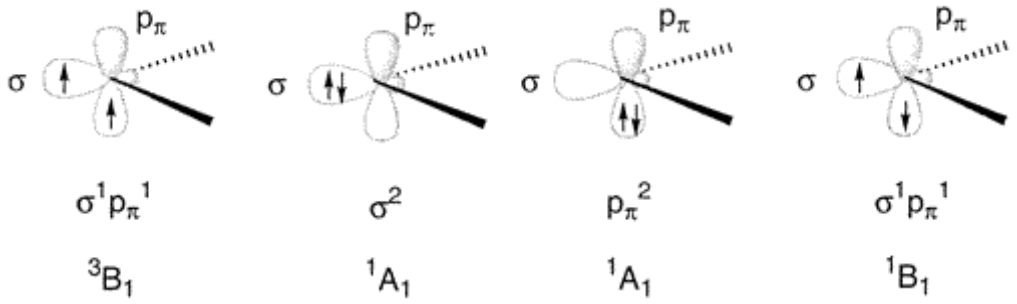
1. carbene

که p_π نامیده می‌شود. درحالی‌که اوربیتال دیگر یعنی p_x با خصلت s ترکیب و پایدارتر شده که σ نامیده می‌شود. شکل خطی کاربن‌ها کمتر دیده می‌شود، درحالی‌که اکثر کاربن‌ها خمیده هستند که p_π و σ نامیده می‌شوند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- شکل خطی و غیرخطی مرکز کاربنی

واکنش‌پذیری کاربن‌ها از طریق ساختارهای الکترونیکی آن‌ها فهمیده می‌شود. همچنانکه در(شکل۱-۲) دیده می‌شود، حالت یکتایی کنفیگوراسیونهای π^2 و σ^2 و $\sigma^1\pi^1$ و حالت سه‌تایی فقط کنفیگوراسیون $\sigma\pi$ را دارا می‌باشد. حالت سه‌تایی، معمولاً آرایش $\sigma^1\pi^1$ دارد و آرایش σ^2 معمولاً کم‌انرژی‌ترین آرایش برای حالت یکتایی است (شکل ۱- ۲).



شکل۱-۲-کنفیگوراسیون‌های $\sigma\pi$وσ^2,$\sigma\pi$, π^2