



## مقایسه قدرت پیوند Al-O کمپلکس های آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات و آلومینیوم استیل استونات، به کمک نظریه تابعی چگالی (DFT) و اوربیتال طبیعی پیوند (NBO)

محمد وکیلی\*، الهام بلوری

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه شیمی، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۲/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱/۱۸

### چکیده

بررسی های DFT برای آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات دو پیکربندی را پیش بینی می کند. محاسبات نظری صورت گرفته در فاز گازی نشان می دهد اختلاف ناچیزی بین انرژی های دو ایزومر، ترانس نسبت به ایزومر سیس وجود دارد. ساختار و پیکربندی های کمپلکس مذکور با استفاده از روش DFT در سطح  $B3LYP/6-311G^*$  محاسبه شده است. ساختار دو کمپلکس بهینه شده و پارامترهای ساختاری محاسبه شده با نتایج محاسباتی کمپلکس آلومینیوم استیل استونات در سطح محاسباتی مشابه مقایسه شد. محاسبات NBO نیز برای هر دو کمپلکس انجام شد. با مقایسه نتایج NBO و پارامترهای ساختاری دو کمپلکس می توان نتیجه گرفت که استخلاف تری فلئورو رزونانس حلقه کی لیتی را افزایش داده و باعث افزایش عدم استقرار الکترونهاي  $\pi$  در حلقه می شود. در نتیجه پیوند آلومینیوم-اکسیژن قوی تر شده که باعث پایداری بیشتر کمپلکس شده است.

**واژه های کلیدی:**  $\beta$ -کتودی اون، نظریه تابعی چگالی، آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات، آلومینیوم استیل استونات.

### ۱. مقدمه

بتا دی کتون ها دارای این خاصیت هستند که پس از تبدیل به فرم انولی یونیزه می شوند و آنیون های پایدار ایجاد می کنند. این یون ها می توانند با تعدادی از یون های فلزی کمپلکس های کی لیتی بسیار پایدار را تشکیل دهند. متداولترین آنها یون استیل استونات است که به اختصار acac نشان داده می شود.

\*مهمه دار مکاتبات: محمد وکیلی

نشانی: مشهد-دانشگاه فردوسی مشهد-دانشکده علوم-بخش شیمی

پست الکترونیک: vakili-m@um.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۵۳۲۱۵۴۱۰

اغلب کمپلکس های دی کتون آنهایی هستند که نسبت های ترکیبی از  $M(diketo)_2$  و  $M(diketo)_3$  را دارند. کمپلکس های ترکیب اولی ساختارهایی دارند که بر اساس ساختار هشت وجهی اتم بین شش اتم اکسیژن قرار می گیرد. این مولکولهای تریس کیلیت با گروه نقطه ای  $D_3$  به صورت ایزومر نوری وجود دارد. در مواردی که کمپلکس لیگاندهای نامتقارن دای کتو داشته باشد یعنی هنگامی که  $R \neq R'$  باشد، ایزومرهای هندسی نیز ایجاد می شود [1].

در این کار به بررسی ساختار و قدرت پیوند کمپلکس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات  $Al(tfacac)_3$  و مقایسه آن با کمپلکس آلومینیوم استیل استونات  $Al(acac)_3$  می پردازیم.

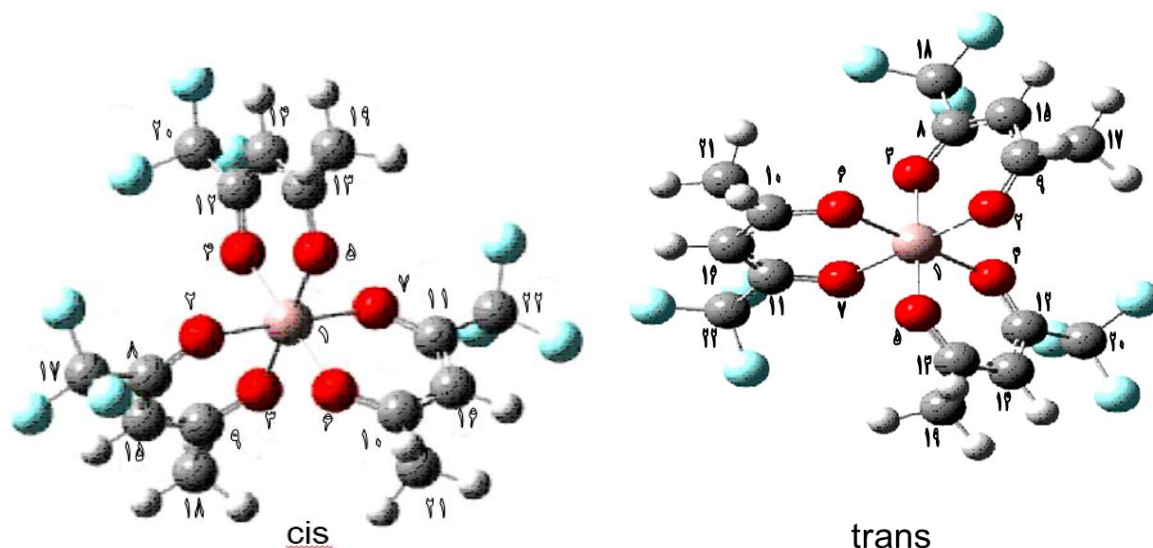
## ۲. روش محاسبات

محاسبات کوانتومی با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۲] انجام شده است. تخمین ها تحت نظریه DFT در سطح B3LYP [۴،۳] با تابع پایه 6-311G\* صورت پذیرفته است. تجزیه و تحلیل بارها، مرتبه پیوند و بیرگ [5]، و برهم کنش انرژی مرتبه دوم  $(E^2)$  [6]، توسط برنامه NBO 05 محاسبه شده اند.

## ۳. نتایج و بحث

### ۳-۱. ساختار مولکولی آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات

بررسی های DFT برای آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات دو ساختار را پیش بینی می کند. دو پیکر بندی شامل سیس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات و ترانس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات برای این ترکیب در نظر گرفته می شود (شکل ۱). محاسبات نظری صورت گرفته در فاز گازی نشان دهنده پایداری بیشتر ایزومر ترانس (۰/۵ کیلو کالری بر مول) نسبت به ایزومر سیس است. ایزومر سیس و ترانس به ترتیب دارای تقارن های  $C_3$  و  $C_1$  هستند.



در جدول ۱ پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای دو ایزومر آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات،  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$ ، و مولکول آلومینیوم استیل استونات  $\text{Al}(\text{acac})_3$  و لیگاند تری فلئورو استیل استن،  $\text{tfacac}$ ، آورده شده است. لازم به ذکر است در فرم  $2\text{-tfacac}$  گروه هیدروکسیل سمت گروه  $\text{CF}_3$  و در  $4\text{-tfacac}$  گروه هیدروکسیل نزدیک به گروه  $\text{CH}_3$  قرار دارد.

جدول ۱. طول پیوند و زوایای پیوند محاسبه شده کمپلکس های آلومینیوم تری فلئورو استیل استونات و آلومینیوم استیل استونات و لیگاند تری فلئورو استیل استن

Bond length	$\text{Al}(\text{TFAA})_3$		$\text{Al}(\text{AA})_3$		TFAA	
	Cis	Tran	Theoretical	X-ray <sup>a</sup>	2TFAA	4TFAA
Al-O2	1.905	1.903	1.906	1.892		
Al-O3	1.901	1.902	1.906	1.892		
Al-O4	1.901	1.900	1.906	1.892		
Al-O5	1.905	1.903	1.906	1.892		
Al-O6	1.905	1.907	1.906	1.892		
Al-O7	1.901	1.903	1.906	1.892		
O=CCF <sub>3</sub>	1.267	1.268				1.233
O=CCH <sub>3</sub>	1.269	1.268	1.273	1.283	1.237	
C-CMe	1.411	1.412	1.401	1.380	1.356	1.374
C-CCF <sub>3</sub>	1.386	1.385			1.459	1.43
C-CF <sub>3</sub>	1.536	1.535			1.518	1.547
C-CH <sub>3</sub>	1.503	1.504	1.508	1.547	1.509	1.492
O2O3	2.692	2.687	2.697	1.726	2.582	2.606
O4O5	2.692	2.690	2.696	1.726		
O6O7	2.690	2.685	2.696	1.726		
C-H <sub>α</sub>	1.079	1.079	1.082		1.08	1.080
<b>Bond angle</b>						
O5AlO4	90.0	89.9	90.0	89.4		
O5AlO3	180.0	179.0	179.5	179		
O7AlO2	180.0	179.1	179.5	179		
O3C8C18	113.1	113.1	115.5	114.4	111.9	113.5
O2C9C17	116.1	116.2	115.5	114.4	120.7	117.4
O6C10C16	123.5	123.4	124.3	122.6	121.1	122.6
O7C11C16	127.2	127.2	124.3	122.6	125.5	125.2
C10C16C11	120.9	120.8	122.3		119.8	120.1
C22C11C16	119.7	119.7	120.2	120.3	122.6	117.3
C14C13C19	120.3	120.3	120.2	122.6	118.2	123.9
AlO3C8	127.8	130.6	129.5	127.2		
AlO2C9	130.4	127.7	129.5	127.2		
$\mu$ (Debye)	7.02	3.83	0.00			

با توجه به جدول ۱ مشخص می شود که متوسط طول پیوند Al-O در ایزومرهای سیس و ترانس نسبت به مولکول  $\text{Al}(\text{acac})_3$  کاهش یافته است. علت آن را می توان به افزایش رزونانس در حلقه کی لیت و افزایش قدرت پیوند فلز-لیگاند در  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  نسبت به  $\text{Al}(\text{acac})_3$  نسبت داد که در توافق با مقادیر مرتبه پیوند و بیرگ است. طول پیوند C=O در سیس و ترانس نسبت به کمپلکس  $\text{Al}(\text{acac})_3$  کاهش می یابد که علت آن را می توان به پایداری بیشتر کمپلکس  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  نسبت به  $\text{Al}(\text{acac})_3$  نسبت داد. در حالیکه این طول نسبت به لیگاند افزایش پیدا کرده است که

می توان آن را به رزونانس بیشتر در حلقه کی لیت نسبت به لیگاند مربوط دانست. به دلیل این رزونانس طول  $C=O$  در مجاورت گروه های  $CF_3$  و  $CH_3$  برای سیس و ترانس تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. در هر دو ایزومر سیس و ترانس طول پیوند  $C-CH_3$  نسبت به  $Al(acac)_3$  کاهش پیدا کرده است.

در کمپلکس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات نیز مشاهده می شود که طول پیوند  $C-CH_3$  کوتاهتر از طول پیوند  $C-CF_3$  است علت این امر آن است که بار منفی اتم کربن گروه متیل با تعویض  $H$  با  $F$  به علت خاصیت الکترون کشندگی اتم فلئور تبدیل به بار مثبت می گردد و در اثر این امر اثرات جاذبه ای بین  $C^{\delta+}-C^{\delta-}H_3$  به اثرات دافعه ایی  $C^{\delta+}-C^{\delta+}F_3$  تبدیل می شود. و به همین دلیل طول پیوند  $C-CH_3$  نسبت به  $C-CF_3$  کوتاهتر شده است.

از مقایسه پیکربندی های سیس و ترانس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات و لیگاند تری فلئورواستیل استن متوجه می شویم که فاصله  $O...O$  در کمپلکس نسبت به لیگاند افزایش یافته است. علت آن از بین رفتن پیوند هیدروژنی در کمپلکس است. پیوند هیدروژنی در لیگاند باعث کمتر شدن فاصله  $O...O$  شده است.

افزایش طول  $C=O$  و کاهش اختلاف طول های  $C-CCH_3$  و  $C-CCF_3$  در کمپلکس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات نسبت به فرم های 2- tfacac و 4-tfacac نشان دهنده کاهش رزونانس لیگاند در مقایسه با کمپلکس است.

### ۲-۳. تجزیه و تحلیل NBO

#### ۱-۲-۳. تجزیه و تحلیل بار الکتریکی

توزیع بار به کمک روش NBO برای ساختار بهینه شده کمپلکس های  $Al(acac)_3$  و  $Al(tfacac)_3$  در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. محاسبات NBO بار ذاتی کمپلکس های آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات و آلومینیوم استیل استونات.

	$Al(AA)_3$		$Al(TFAA)_3$	
			Cis	Trans
اتم				
Al	1.911	-0.744	1.914	-0.723
O2	-0.745	-0.745	-0.718	-0.728
O3	-0.744	-0.744	-0.718	-0.724
Ca	0.550		0.499	0.499
$C\beta-CH_3$			0.572	0.574
$C\beta-CF_3$			0.429	0.425

در این جدول مشاهده می شود که بار مثبت روی فلز مرکزی در  $Al(tfacac)_3$  نسبت به  $Al(acac)_3$  کاهش یافته و ترکیب پایدارتر شده است. همچنین در این جدول می بینیم که بار منفی روی اتم های اکسیژن در  $Al(tfacac)_3$  نسبت به  $Al(acac)_3$  کاهش یافته که این امر باعث می شود پیوند  $Al-O$  محکم تر شده و طول آن کاهش یابد که با نتایج حاصل از پارامترهای ساختاری این ترکیب سازگاری دارد. گروه  $CF_3$  به علت اثر الکترون کشندگی خود باعث افزایش رزونانس در حلقه کی لیت نسبت به  $Al(acac)_3$  شده است و این باعث شده که توزیع بار بهتری در حلقه کی لیت صورت گیرد.

## ۳-۲-۲. مرتبه پیوند

در جدول ۳ مقایسه میانگین تعدادی از مرتبه های پیوند و بیرگ برای ایزومرهای سیس و ترانس  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  و  $\text{Al}(\text{acac})_3$  آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود تغییرات مرتبه پیوند در توافق با طول پیوندهای محاسباتی این ترکیبات است. مطابق این جدول مرتبه پیوند C-O در سیس و ترانس  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  نسبت به  $\text{Al}(\text{acac})_3$  افزایش می یابد که تغییر در مرتبه پیوند نشان دهنده میزان پایداری کمپلکس است. با توجه به کاهش قابل ملاحظه مرتبه پیوند C=O، می توان نتیجه گرفت کمپلکس  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  کمپلکس قوی تری نسبت به  $\text{Al}(\text{acac})_3$  است. مرتبه پیوند O2-C9، O3-C8، C9-C15 و C8-C15 بسیار نزدیک به همدیگر است که بنظر میرسد تشکیل کمپلکس قویتر سبب افزایش رزونانس الکترون های  $\pi$  سیستم مزدوج شده و تمایلی برای یکسان شدن مرتبه پیوند در حلقه کیلیت وجود دارد.

جدول ۳. میانگین تعدادی از مرتبه های پیوند و بیرگ محاسبه شده برای کمپلکس های  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  و  $\text{Al}(\text{acac})_3$  عدم استقرار الکترون.

	$\text{Al}(\text{TFAA})_3$		$\text{Al}(\text{AA})_3$
	Cis	Trans	
Al-O	0.2982	0.2985	0.2989
O...O	0.0371	0.0370	0.0330
C=O	1.3639	1.3606	1.3493

در جدول ۴ انرژی های برهم کنش مرتبه دوم  $E^2$ ، محاسبه شده بین اوربیتال های دهنده و گیرنده الکترون در کمپلکسهای  $\text{Al}(\text{tfacac})_3$  و  $\text{Al}(\text{acac})_3$  نشان داده شده است. بر همکنش قوی بین جفت الکترون غیر پیوندی C14 و اوربیتال های  $\sigma^*$  پیوند های O4-C12 وجود دارد که این برهم کنش در آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات حدود 30 kcal/mol افزایش یافته است که به عنوان یک عامل مهم در پایداری حلقه کیلیت و کمپلکس است. بر طبق این جدول این برهم کنش قوی بین جفت الکترون غیر پیوندی C14 و C15 و اوربیتال های  $\sigma^*$  پیوند های O7-C11 و O6-C10 وجود دارد که نشان دهنده پایدار شدن بیشتر حلقه کیلیت و کمپلکس به علت حضور استخلاف های فلئور است. برهمکنش ضعیفی هم بین  $\sigma\text{Al-O4}$  و اوربیتال های  $\sigma^*\text{C12-C20}$  در ایزومرهای سیس و ترانس آلومینیوم تری فلئورواستیل استونات دیده می شود که نشان دهنده اثر گروه  $\text{CF}_3$  بر حلقه کیلیت می باشد.

جدول ۴. نتایج مربوط به محاسبات حسابات عدم استقرار الکترون بر حسب کیلو کالری بر مول.

Donor	Type	Acceptor	Type	$\text{Al}(\text{AA})_3$	$\text{Al}(\text{TFAA})_3$	
					Cis	Trans
C14	LP(1)	O4-C12	$\sigma^*$	154.0	186.0	190.7
C14	LP(1)	O5-C13	$\sigma^*$	154.0	140	138.3
C15	LP(1)	O2-C9	$\sigma^*$	154.0	186.0	190.4
C15	LP(1)	O2-C9	$\sigma^*$	154.0	140.0	136.7
C16	LP(1)	O3-C8	$\sigma^*$	13.9	140.2	136.4
C16	LP(1)	O7-C11	$\sigma^*$	154.2	186.0	187.6
Al-O4	$\sigma$	C12-C20	$\sigma^*$	6.5	7.5	7.4

## ۴. نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از محاسبات کوانتومی و نرم افزارهای گوسین و NBO سعی شده است کمپلکس های آلومینیوم استیل استونات و آلومینیوم تری فلئورو استیل استونات با یکدیگر مقایسه شوند. ساختار کلیتی، قدرت پیوند فلز-اکسیژن و توزیع بار الکتریکی در این دو کمپلکس مقایسه شده است. در این مطالعه نشان داده شده است که دو ایزومر سیس و ترانس آلومینیوم تری فلئورو استیل استونات تقریباً دارای انرژی برابری هستند (۰/۵ کیلو کالری اختلاف). محاسبات کوانتومی حاکی از آن است که کمپلکس آلومینیوم تری فلئورو استیل استونات پایداری بیشتری نسبت به کمپلکس آلومینیوم استیل استونات دارد.

## ۵. مراجع

- [1] J. Falckler, J.P. Progor, *Inorg. Chem.*, 7 (1966) 36.
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M.Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y.Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C.Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford., CT, (2009)*.
- [3] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [4] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.
- [5] K.W. Wiberg, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1083.
- [6] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 899.
- [7] P.K. Hon, C.E. Pfluger, *J. Coord. Chem.*, 3 (1973) 67.