



## مطالعه ساختار کمپلکس بیس تری فلئورو استیل استونات مس (II) با استفاده از نظریه تابعی چگالی

سید فرامرز طیار<sup>۱\*</sup>، آمنه صداقتیان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، مشهد، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۲/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۳/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۳/۱۵

### چکیده

در این پژوهش ساختار و قدرت پیوند فلز مس با لیگاند تری فلئورو استیل استون در کمپلکس بیس تری فلئورو استیل استونات مس (II)  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  به طور نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی در سطح محاسباتی  $\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{G}^{**}$  بررسی می شود. همچنین برای مطالعه اثر جایگزینی استخلاف متیل با گروه  $\text{CF}_3$  بر روی ساختار و قدرت پیوند در این کمپلکس، ساختار کمپلکس مورد مطالعه با کمپلکس بیس استیل استونات مس (II)  $\text{Cu}(\text{AA})_2$  در سطح محاسباتی یکسان مقایسه می شود. در این مطالعه همچنین به مقایسه پایداری کمپلکس  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  در حالت های ایزومری های محتمل پرداخته می شود. برای بررسی قدرت فلز-لیگاند از نظریه های اتم در مولکول (AIM) و اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) استفاده شده است.

واژه های کلیدی: کمپلکس بیس تری فلئورو استیل استونات مس،  $\text{NBO}$ ،  $\text{AIM}$ ، قدرت پیوند  $\text{Cu-O}$ .

### ۱. مقدمه

در استخراج فلزات نیز به کار برد [۸-۶]. برخی از دانشمندان علم طیف سنجی با مطالعاتی که روی خواص طیفی این کمپلکس ها انجام داده اند توانسته اند ساختار هندسی و الکترونی بسیاری از این کمپلکس ها را تعیین کنند.

از جمله کاربردهای این کمپلکس ها به کارگیری آنها در جداسازی شیمیایی کاتیونهای مختلف است که از اختلاف فراریت و حلالیت

بررسی ساختار و خواص کمپلکس های فلزی  $\beta$ -دی کتون به دلیل کاربردهای متنوع آنها توجه بسیاری از دانشمندان علوم مختلف را به خود جلب کرده است. فراریت بالا و دمای تجزیه پایین بعضی از این ترکیبات موجب شده که این ترکیبات در تشکیل فیلم های نازک مورد استفاده قرار گیرند [۱-۲]. همچنین این ترکیبات را می توان به عنوان پیش ماده ای برای کاتالیزورهای ناهمگن [۳-۵] و

\* عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیار

نشانی: دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، مشهد، ایران.

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۹ پست الکترونیکی: Tayyari@ferdowsi.um.ac.ir

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. ساختار هندسی

به طور نظری می توان کمپلکس مورد نظر را در دو شکل بسته و باز در نظر گرفت که به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده اند. بررسی های DFT برای شکل بسته کمپلکس بیس تری فلورورو استیل استونات مس (II) دو ساختار شامل ایزومر های سیس و ترانس پیش بینی می کند، این دو ساختار در شکل ۱ نمایش داده شده اند. محاسبات نظری صورت گرفته در ساختارهای بسته کمپلکس مورد نظر در فاز گازی نشان دهنده پایداری بیشتر ایزومر ترانس (۴/۰ کیلو کالری بر مول) نسبت به ایزومر سیس است و همچنین مقایسه پایداری کمپلکس بیس تری فلورورو استیل استونات مس (II) در ساختارهای بسته و باز نشان دهنده پایداری بیشتر شکل بسته کمپلکس (بیش از ۳۷ کیلو کالری بر مول) نسبت به ساختار باز آن است. ایزومر سیس دارای تقارن  $C_{2v}$  و ایزومر ترانس دارای تقارن  $C_{2h}$  هستند. بنابر این از نقطه نظر تئوری بررسی طیف های ارتعاشی IR و رامان بایستی توانایی تشخیص ساختار مولکول را داشته باشند. در جدول ۱ پارامترهای ساختاری محاسبه شده در سطح 6-311G\*\* برای پیکر بندی های سیس و ترانس کمپلکس های باز و بسته بیس استیل استونات مس (II) و استیل استونات مس (II) فهرست شده اند.

#### ۳-۱-۱. مقایسه ساختار بسته کمپلکس های بیس تری فلورورو استیل

##### استونات مس (II) و بیس استیل استونات مس (II)

طبق جدول ۱ مقایسه طول پیوندها مشخص می کند که طول پیوند Cu-O در پیکر بندی های بسته سیس و ترانس در کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$  نسبت به  $Cu(AA)_2$  تغییر چندانی نشان نمی دهد. همانا کاهش طول پیوندهای C=O پیکر بندی های سیس و ترانس در کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$  در مقایسه با  $Cu(AA)_2$  را می توان مشاهده کرد. این کاهش طول پیوند نشان دهنده آن است که در کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$  به علت کاهش بار الکتریکی روی اتمهای اکسیژن الکترونهاضد پیوندی  $\pi^*$  کاهش می یابد. کاهش بار الکتریکی به علت استخلاف گره متیل با تری فلورومتیل هم برای اتمهای اکسیژن و هم برای اتم مس اتفاق می افتد. نتیجه این امر باعث می شود که،

آنها ناشی می شود [۹].  $\beta$ -دی کتون ها، به خصوص استیل استون و تری فلورورو استیل استون، می توانند در جداسازی فلزات از حلال های مختلف مورد استفاده قرار گیرند و همچنین در جداسازی فلزات خاکی های نادر مثل زیرکونیوم، هافنیوم، که با روش های دیگر جداسازی آنها مشکل است، کاربرد فراوان دارند [۱۰-۱۲]. این مواد قادرند در حالتهای توتومری متفاوت وجود داشته باشند که مطالعات نظری و عملی آنها موضوع تحقیقات بسیار جالبی بوده است. این مطالعات به علت تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، اثر رزونانس بر قدرت پیوند هیدروژنی، اثرات محیطی بر قدرت پیوند و مطالعه اثرات گروه های استخلافی مختلف چه از نظر دهندگی الکترونی و چه از نظر فضایی بسیار اهمیت دارند [۱۳].

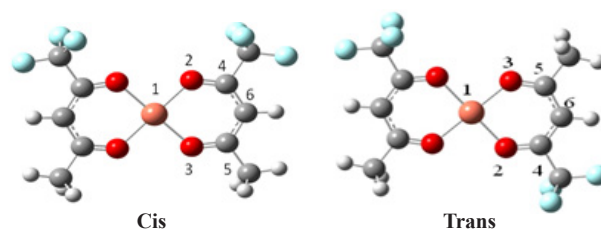
مطالعات IR، رامان، پراش الکترون و پرتو ایکس بر روی استیل استون و مشتقات آن [۲۷-۱۴] نشان می دهند که جانیشینی گروه متیل استیل استون (AA) اثر زیادی بر موقعیت تعادل انول-کتو و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد به عنوان مثال جانیشینی گروه متیل AA با گروههای فیل و  $CF_3$  قدرت پیوند هیدروژنی را به ترتیب افزایش و کاهش می دهند [۳۱-۲۸]. هدف از این پژوهش بررسی ساختار هندسی و مطالعه قدرت پیوند فلز-اکسیژن و همچنین اثر استخلاف گروه تری فلورومتیل بر خواص این کمپلکسها است. برای این بررسی از روشهای AIM و NBO نیز استفاده شده است.

### ۲. روش محاسباتی

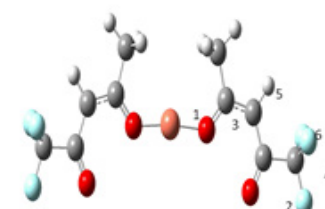
تمامی محاسبات کوانتومی برای بهینه سازی ساختار ایزومرهای مختلف با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 [۳۲] با به کارگیری نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح محاسباتی B3LYP [۳۳-۳۴] با استفاده از تابع پایه 6-311G\*\* انجام شده اند. برای محاسبه فرکانسهای ارتعاشی و شدت IR از همین سطح محاسباتی و تابع پایه استفاده شده است ولی شدت پخش رامان در سطح محاسباتی X3LYP [۳۵] به دست آمده است. برای محاسبه قدرت پیوند فلز-لیگاند از روش اتم در مولکول (AIM) [۳۶] با استفاده از نرم افزار AIM 2000 [۳۷] استفاده شده است. بار الکتریکی و مرتبه پیوند با استفاده از نرم افزار NBO 5.0 [۳۸] محاسبه شده اند.

طول پیوند C-Me در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  کوتاهتر از طول پیوند  $\text{C}-\text{CF}_3$  است علت این را می توان به اثرات دافعه نسبت داد. در  $\text{C}-\text{CF}_3$  بار مثبت روی اتم کربن گروه  $\text{CF}_3$  افزایش می یابد و بنابراین چون اتم کربن متصل به اتم O نیز دارای بار مثبت است، دافعه بار الکتریکی مثبت این دو اتم کربن مجاور منجر به افزایش فاصله آنها می شود. همچنین فاصله O...O در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  نسبت به لیگاند افزایش یافته است، که علت آن از بین رفتن پیوند هیدروژنی در کمپلکس و حجیم تر بودن اتم Cu نسبت به اتم H است. نتایج محاسبات گویای آن است که در سیستم بسته پایداری بسیار بیشتر از سیستم باز است. این امر را نیز می توان به جاذبه الکترواستاتیکی چهار اتم O با یک اتم Cu نسبت داد که در سیستم باز فقط دو اتم O به هر اتم Cu متصل است این امر موجب جاذبه بیشتر آنها با یکدیگر در سیستم بسته نسبت به سیستم باز می شود و بنابراین پایداری سیستم بسته بیشتر از سیستم باز است.

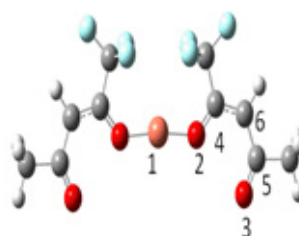
۳-۱-۲. مقایسه طول پیوند و پایداری ساختار باز و بسته کمپلکس بیس تری فلونورو استیل استیل استونات مس (II) با پیکربندی سیس و ترانس در کمپلکس تری فلونورو استیل استونات مس (II) طول پیوندهای  $\text{Cu}-\text{O}2$  و  $\text{Cu}-\text{O}3$  ساختار باز نسبت به طول پیوندهای مشابه در ساختار بسته آن کمتر است و این کمتر بودن طول پیوند به علت تحت تاثیر قرار گرفتن فلز Cu توسط دو پیوند و تقسیم شدن بار Cu بین دو پیوند است که باعث کوتاه و محکمتر شدن این پیوند در ساختار باز نسبت به ساختار بسته می شود. کوتاهتر بودن طول پیوند  $\text{C}4-\text{O}2$  در پیکربندی ترانس کمپلکس ساختار بسته نسبت به حالت ساختار باز و طولتر بودن طول پیوند  $\text{C}5-\text{O}3$  در پیکربندی ترانس ساختار بسته کمپلکس نسبت به ساختار باز به علت بالا بودن قدرت جاذبه بیشتر فلز Cu در چهار پیوند  $\text{Cu}-\text{O}$  در شکل بسته است که باعث بیشتر شدن طول پیوند در ساختار باز (با فقط دو پیوند  $\text{Cu}-\text{O}$ ) می شود. طول پیوند  $\text{C}4-\text{C}6$  در  $\text{C}-\text{C}$  واقع در سمت  $\text{CF}_3$  کوتاهتر از طول پیوند  $\text{C}5-\text{C}6$   $\text{C}-\text{C}$  واقع در سمت  $\text{CH}_3$  است. دلیل این امر را می توان به بر همکنش های الکترواستاتیکی بین دو اتم نسبت داد. اتم  $\text{C}6$  دارای بار الکتریکی منفی است و بنابراین هر عاملی که بار الکتریکی اتم کربن دیگر را مثبت تر کند باعث



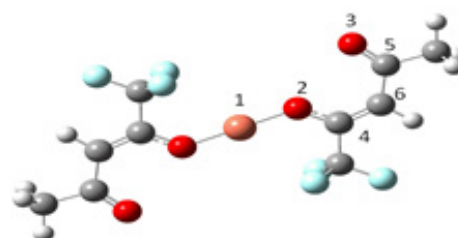
شکل ۱. ساختارهای بسته سیس و ترانس کمپلکس بیس تری فلونورو استیل استونات مس (II).



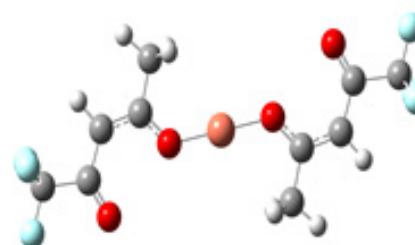
۲-سیس



۴-سیس



۴-ترانس



۲-ترانس

شکل ۲. ساختارهای باز سیس و ترانس کمپلکس بیس تری فلونورو استیل استونات مس (II).

چنانکه بعدا مشاهده خواهد شد، قدرت پیوند فلز-مس تغییر چندانی نداشته باشد.

جدول ۱. مقایسه پارامترهای ساختاری  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  در حالت های مختلف با لیگاند و  $\text{Cu}(\text{AA})_2$ .

2-TFAA	4-TFAA	4-cis	4-trans	2-cis	2-trans	Trans	Cis	$\text{Cu}(\text{AA})_2$	طول پیوند Å
		۱/۷۸۲	۱/۷۸۵	۱/۷۹۰	۱/۷۹۲	۱/۹۲۵	۱/۹۲۵	۱۹۲۶	Cu-O2
						۱/۹۲۶	۱/۹۲۸	۱/۹۲۶	Cu-O3
۱/۳۱۸	۱/۲۳۸	۱/۲۸۴	۱/۲۸۷	۱/۲۸۵	۱/۲۸۵	۱/۲۶۴	۱/۲۶۴	۱/۲۷۰	C4-O2
۱/۲۳۹	۱/۳۱۹	۱/۲۱۶	۱/۲۱۴	۱/۲۱۱	۱/۲۱۵	۱/۲۶۵	۱/۲۶۶	۱/۲۷۰	C5-O3
۱/۴۲۶	۱/۴۲۶	۱/۳۷۰	۱/۳۶۵	۱/۳۸۸	۱/۳۹۱	۱/۳۸۸	۱/۳۸۸	۱/۴۰۴	C4-C6
۱/۳۷۷	۱/۳۷۷	۱/۴۹۰	۱/۴۷۳	۱/۴۵۳	۱/۴۹۹	۱/۴۱۲	۱/۴۱۲	۱/۴۰۴	C5-C6
۱/۴۹۲	۱/۴۹۲	۱/۵۲۱	۱/۵۱۹	۱/۵۰۹	۱/۵۰۸	۱/۵۰۷	۱/۵۰۷	۱/۵۱۱	C-CH3
۱/۵۴۵	۱/۵۴۵	۱/۵۳۳	۱/۵۲۴	۱/۵۵۸	۱/۵۵۹	۱/۵۳۹	۱/۵۳۹		C-CF3
۱/۵۵۹	۲/۵۵۹	۲/۸۴۴	۲/۸۳۹	۲/۸۴۹	۲/۸۸۲	۲/۷۶۴	۲/۷۶۴	۲/۷۷۱	O...O
									زوایای پیوند °
		۱۷۳/۳	۱۸۰/۰	۱۷۳/۴	۱۸۰/۰	۹۱/۷	۹۱/۷	۹۲/۰	O2-Cu-O3
		۱۳۹/۷	۱۳۸/۲	۱۳۱/۶	۱۲۸/۶	۱۲۵/۵	۱۲۵/۶	۱/۲۷۱	Cu-O2-C4
		۱۲۵/۷	۱۲۶/۱	۱۲۱/۹	۱۲۱/۸	۱۲۸/۳	۱۲۸/۲	۱/۲۷۱	Cu-O3-C5
۱۲۵/۱	۱۲۴/۹	۱۲۳/۴	۱۲۳/۳	۱۲۸/۱	۱۲۷/۸	۱۲۸/۳	۱۲۸/۲	۱۲۵/۳	O2-C4-C6
۱۲۱/۰	۱۲۲/۱	۱۲۱/۵	۱۲۱/۹	۱۱۷/۶	۱۱۷/۶	۱۲۴/۵	۱۲۴/۶	۱۲۵/۳	O3-C5-C6
۱۱۹/۲	۱۱۹/۳	۱۱۲/۲	۱۱۴/۷	۱۱۸/۷	۱۱۶/۱	۱۲۱/۶	۱۲۱/۶	۱۲۳/۶	C5-C6-C4

جدول ۲. پارامترهای توپولوژیکی و انرژی پیوند فلز-اکسیژن در ایزومرهای  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$ .

$q_o$	$q_{cu}$	BC=O	BO-Cu	Et	$E_{Cu-O}$	$\nabla^2\rho(r)$	$\rho(r)$	R	
-۰,۷۲۱۷	۱,۴۰۴۴	۱,۴۲۲۷	۰,۱۷۸۰	۱۷۷,۰۰	۴۳,۶۸	۰,۴۹۵۹	۰,۰۸۸۰۷	CH <sub>3</sub>	بسته C2v
-۰,۷۱۹۷		۱,۳۷۷۰	۰,۱۷۹۰		۴۴,۸۲	۰,۵۰۷۰	۰,۰۸۹۶۶	CF <sub>3</sub>	
-۰,۷۱۶۸	۱,۴۰۴۵	۱,۴۲۸۷	۰,۱۷۸۰	۱۷۷,۴۸	۴۳,۷۸	۰,۴۹۷۱	۰,۰۸۸۲۵	CH <sub>3</sub>	بسته D2h
-۰,۷۲۴۹		۱,۳۷۰۲	۰,۱۷۹۱		۴۴,۹۶	۰,۵۰۵۴	۰,۰۸۹۸۰	CF <sub>3</sub>	
-۰,۷۶۵۰	۱,۱۸۱۹	۱,۲۰۷۸	۰,۲۶۵۹	۱۴۵,۰۲	۷۲,۵۱	۰,۷۴۴۲	۰,۱۲۴۱۵	CF <sub>3</sub>	باز 2-C2h
-۰,۴۹۴۷		۱,۷۲۰۷	۰,۳۰۵۵		۱۵۵,۶۰	۷۷,۳۰	۰,۸۰۶۴	۰,۱۲۵۸۰	CF <sub>3</sub>
-۰,۵۲۲۳	۱,۰۶۵۵	۱,۲۴۹۷	۰,۳۰۵۵	۱۵۵,۶۰	۷۷,۳۰	۰,۸۰۶۴	۰,۱۲۵۸۰	CF <sub>3</sub>	
-۰,۷۲۹۵		۱,۷۶۳۵	۰,۳۱۲۴		۱۵۴,۱۰	۷۷,۰۵	۰,۷۹۵۹	۰,۱۲۶۶۱	CH <sub>3</sub>
-۰,۴۹۱۰	۰,۹۷۰۶	۱,۲۸۶۹	۰,۳۱۲۴	۱۵۴,۱۰	۷۷,۰۵	۰,۷۹۵۹	۰,۱۲۶۶۱	CH <sub>3</sub>	
-۰,۷۳۰۳		۱,۷۵۲۳	۰,۳۰۹۴		۱۵۴,۸۸	۷۶,۹۴	۰,۷۹۸۲	۰,۱۲۶۱۳	CH <sub>3</sub>
-۰,۴۸۵۶	۰,۹۸۳۳	۱,۲۸۸۱	۰,۳۰۹۴	۱۵۴,۸۸	۷۶,۹۴	۰,۷۹۸۲	۰,۱۲۶۱۳	CH <sub>3</sub>	
-۰,۷۳۱۱		۱,۷۵۷۴	۰,۳۱۲۴		۱۵۴,۸۸	۷۶,۹۴	۰,۷۹۸۲	۰,۱۲۶۱۳	CH <sub>3</sub>
-۰,۷۴۴۸	۱,۳۹۳۳	۱,۴۲۷۹	۰,۱۸۱۷	۱۷۷,۹۶	۴۴,۴۹	۰,۵۰۲۴	۰,۰۸۹۴	CH <sub>3</sub>	Cu(AA)2

Ra گروه استخلافی،  $\rho(r)$  بر حسب  $e/a_0^3$ ،  $\nabla^2\rho(r)$  بر حسب  $e/a_0^5$ ، B، مرتبه پیوند و برگ، q بار الکتریکی طبیعی، Ecu-O، انرژی پیوندی (کیلوکالری بر مول) به دست آمده از روش AIM، Et، مجموع انرژی  $\epsilon$  پیوند (کیلوکالری بر مول).

همانند ساختار بسته طول پیوند C-Me در کمپلکس  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  کوتاهتر از طول پیوند  $\text{C}-\text{CF}_3$  است علت این امر را می توان به اثرات دافعه نسبت داد طول پیوند  $\text{C}-\text{CF}_3$  از طول پیوند  $\text{C}-\text{CH}_3$  بلندتر است. طول پیوند O...O کمپلکس ساختار بسته بیس تری فلوئورو استیل استونات مس  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  به علت نیروی جاذبه با دو پیوند Cu-O و نزدیک شدن دو اتم اکسیژن کمتر از ساختار باز آن است. طول پیوندهای C-O در سیستم بسته تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند و عملاً میانگین دو پیوند ساده و دو گانه در لیگاند هستند. این امر نشان دهنده کامل بودن رزنانس در کمپلکس بسته

جاذبه الکترواستاتیکی بیشتر شده و طول پیوند را کاهش می دهد. در ساختارهای بسته سیس و ترانس طول این پیوندها برابر است در حالیکه در ساختار باز 4-cis طول پیوند C4-C6 به شدت کاهش می یابد و حتی اندکی کوتاهتر از لیگاند نیز می شود. این امر نشان دهنده کاهش شدید رزنانس در شکل باز این کمپلکس است. در شکل باز این کمپلکس طول پیوند C5-C6 نیز با افزایش چشمگیری روبرو است که این امر نیز نشان دهنده افزایش بیشتر بار الکتریکی روی اتم C5 به علت قطع یکی از پیوندهای فلز-اکسیژن است. در کمپلکس ساختار باز  $\text{Cu}(\text{TFAA})_2$  با پیکربندیهای سیس و ترانس

کلیدی توپولوژیکی از برهمکنش های بین هسته ای است. برای بررسی مقایسه قدرت پیوند میان ساختارهای باز و بسته کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$  با پیکر بندی های سیس و ترانس و  $Cu(AA)_2$  از نرم افزار AIM استفاده می شود، جدول ۲ نتایج این محاسبات را نشان می دهد. با توجه به این جدول مشاهده می شود که انرژی پیوند های فلز-اکسیژن در شکل بسته کمپلکس های  $C2v$  و  $C2h$  مولکول  $Cu(TFAA)_2$  دقیقاً با انرژی این پیوند در مولکول  $Cu(AA)_2$  یکسان است و تقریباً برابر ۴۴ کیلوژول بر مول و مجموعاً برابر ۱۷۷-۱۷۸ کیلو ژول بر مول به ازاء هر ۴ پیوند است. این مقدار انرژی با نتایج  $\rho$  و  $\nabla^2(\rho)$  به خوبی در توافق است و چنانکه از جدول ۲ استنباط می شود این مقادیر برای شکل بسته کمپلکس های  $Cu(TFAA)_2$  و  $Cu(AA)_2$  قابل مقایسه اند. از طرف دیگر مقایسه انرژی پیوندهای  $Cu-O$  در شکل های باز و بسته نشان می دهد که تفاوت عمده ای بین این پیوند در این دو سیستم وجود دارد. انرژی این پیوند در سیستم های باز در گستره ۷۲-۷۷ کیلوژول بر مول قرار دارد. این مقادیر با مقادیر مربوط به  $\rho$  و  $\nabla^2(\rho)$  کاملاً همخوانی دارد مقدار  $\rho$  در سیستم باز ۰/۱۲-۰/۱۳ است که تفاوت زیادی با مقدار آن در شکل بسته کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$ ، ۰/۰۸۸-۰/۰۹ دارد. همین امر در مورد  $\nabla^2(\rho)$  هم صادق است. مقدار این کمیت در شکل باز کمپلکس ۰/۷۴-۰/۸ است که در شکل بسته کمپلکس مقدار آن به مقدار قابل توجهی کوچکتر و در حدود ۰/۵ است. مثبت بودن اعداد لاپلاسی نشان دهنده وجود پیوند واندروالسی، پیوند یونی، و پیوند هیدروژنی است و منفی بودن آن وجود پیوند کووالانسی را نشان می دهد. در اینجا مثبت بودن کمیت های لاپلاسی وجود پیوند یونی را نشان می دهد.

### ۳-۳. نتایج NBO

مرتب پیوندی برای پیوندهای  $Cu-O$  و  $C=O$  و همچنین بارهای طبیعی برای اتمهای مس و اکسیژن در جدول ۲ داده شده اند. با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که مرتبه پیوند  $Cu-O$  در شکل بسته کمپلکس  $Cu(TFAA)_2$  به طور قابل اغماضی با مقدار مشابه در کمپلکس  $Cu(AA)_2$  تفاوت دارد. این امر در مورد مرتبه پیوند  $C=O$  نیز صادق است. اما در شکل باز کمپلکس مورد بحث تفاوت

است. همانا این دو پیوند در حالت باز بسیار با یکدیگر متفاوت بوده و طول پیوند  $C-O$  سمت آزاد از مقدار مشابه در لیگاند هم کمتر است. بنابر این رزنانس در کمپلکس سیستم باز از خود لیگاند هم کمتر است.

### ۲-۳. محاسبات AIM

در نظریه توپولوژیکی اتم در مولکول (AIM)، با تشکیل پیوند شیمیایی بین دو اتم مجاور، یک نقطه بحرانی پیوندی بین آنها ظاهر می شود ماهیت پیوندهای شیمیایی و واکنش پذیری مولکولی با چگالی الکترونیکی،  $\rho(r)$ ، و لاپلاسی متناظر با آن،  $\nabla^2\rho(r)$  توصیف می گردد. لاپلاسی چگالی الکترونیکی کل به پارامترهای توپولوژیک انرژی مربوط می شود که توسط یک عبارت محلی از قضیه ویریا در نقاط بحرانی بیان می گردد [۳۹]:

$$1/4 \nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (1)$$

که در آن  $G(r)$  و  $V(r)$ ، به ترتیب، چگالی انرژی جنبشی و پتانسیل الکترونی در نقاط بحرانی هستند. مقادیر مثبت  $\nabla^2\rho(r)$  در نقاط بحرانی پیوندی (BCP) نشان دهنده بزرگتر بودن  $G(r)$  از  $V(r)$  است و نشان می دهد که بار الکترونیکی در امتداد مسیر پیوند تقلیل یافته است، که مشخصه برهمکنش های قشر بسته از قبیل پیوند هیدروژنی یا پیوند های یونی است، اما مقادیر منفی نشان دهنده مقادیر زیاد انرژی پتانسیل در BCP بوده که مشخصه برهمکنش های اشتراکی، مانند پیوند کووالانسی است. در مورد اخیر، بار الکترونیکی در منطقه بین هسته ای متمرکز شده و توسط دو هسته به اشتراک گذاشته می شود [۴۰].

همانطور که توسط بدر و همکاران نشان داده شده، دو دسته کلی خواص توپولوژیک وجود دارند: آنهایی که در نقاط خاص در چگالی الکترون (خواص های محلی) تعریف می شوند [۴۰] و آنهایی که ممکن است با انتگرال گیری چگالی الکترونی ناحیه های از شار صفر، مربوط به خواص اتمی، به دست آورد. در این مطالعه، ابتدا داده های مربوط به خواص توپولوژیکی در نقاط بحرانی بررسی خواهند شد، به دنبال آن خواص انتگرالگیری شده روی حوضه های اتمی مورد توجه قرار می گیرند.

چگالی الکترون در یک نقطه بحرانی پیوندی،  $\rho_c$ ، یک توصیفگر

- [12] J. Sabolovic and Z. Mark, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8479.
- [13] S.F. Tayyari, *PhD. Thesis*, London University, (1978).
- [14] M.A. Rios and J. Rodrigues, *J. Mol. Struct. (Theochim)*, 204 (1990) 137.
- [15] F. Hibbert, J. Emsley, *Hydrogen Bonding and Chemical Reactivity, Advances in Physical Chemistry*, vol. 26, Academic Press, London, (1990).
- [16] S.F. Tayyari and F. Milani-Nejad, *Spectrochim. Acta A*, 54 (1998) 255.
- [17] S.F. Tayyari, Th. Zeegers-Huyskens and J.L. Wood, *Spectrochim. Acta A*, 35 (1979) 1289.
- [18] S.F. Tayyari and F. Milani-Nejad, *Spectrochim. Acta A*, 56 (2000) 2681.
- [19] S.F. Tayyari, Th. Zeegers-Huyskens and J.L. Wood, *Spectrochim. Acta A*, 35 (1979) 1265.
- [20] T. Chiavassa, P. Roubin, L. Pizalla, P. Verlaque, A. Allouche and F. Marinelli, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 659.
- [21] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4917.
- [22] M. Bassetti, G. Cerichelli and B. Floris, *Tetrahedron*, 44 (1988) 2997.
- [23] M. Bassetti, G. Cerichelli and B. Floris, *Gazz. Chim. Ital.*, 116 (1986) 579.
- [24] J. Tollec, *The Chemistry of the Enols*, John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [25] R.L. Lintvedt, H.F. Holtzclaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2713.
- [26] A.L. Andreassen, D. Zebelman, S.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1148.
- [27] K. Iijima, Y. Tanaka, S. Onuma, *J. Mol. Struct.*, 268 (1992) 315.
- [28] S.F. Tayyari, F. Milani-Nejad, H. Rahemi, *Spectrochim. Acta.*, 58(8) (2002) 1669.
- [29] S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour, *J. Mol. Struct.*, 794 (2006) 204.
- [30] S.F. Tayyari, A.R. Nekoei, M. Zahedi-Tabrizi, Y.A. Wang, *Spectrochim. Acta A*, 66 (2007) 394.
- [31] S.F. Tayyari, M. Vakili, A.R. Nekoei, H. Rahemi, Y.A. Wang, *Spectrochim. Acta Part A*, 66 (2007) 626.
- [32] Gaussian 09, Revision A.02, 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. Taroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari,

چشمگیری بین مرتبه پیوند Cu-O این شکل با شکل بسته وجود دارد که با دیگر نتایج بحث شده در بخشهای قبلی در توافق خوبی است. با توجه به جدول ۲ نکته جالب دیگری نیز به چشم می خورد و آن کاهش بار مثبت روی اتم مس و بار منفی روی اتم اکسیژن در سیستم باز کمپلکس مورد بحث است که نشان دهنده افزایش خصلت کووالانسی پیوند Cu-O در این سیستم نسبت به شکل بسته کمپلکس است.

#### ۴. نتیجه گیری

با توجه به محاسبات انجام شده، مقایسه طول پیوند و زوایا و نتایج توپولوژیکی حاصل از نظریه AIM در کمپلکس های باز و بسته بیس تری فلئورو استیل استونات مس (II) در مقایسه با پیکر بندی های سیس و ترانس و بیس استیل استونات مس (II) و مقایسه قدرت پیوند در کمپلکس های فوق، می توان به این نتیجه رسید که ساختار بسته کمپلکس بیس تری فلئورو استیل استونات مس (II) نسبت به ساختار باز آن پایداری بسیار بیشتری دارد بنابراین احتمال وجود ساختار باز در نمونه غیر محتمل است. از طرف دیگر قدرت پیوند فلز-اکسیژن در دو کمپلکس استیل استونات و تری فلورو استیل استونات یکسان است که این امر هم با نتایج نظریه بدر و هم ساختار هندسی همخوانی دارد و قدرت پیوند فلز-اکسیژن در هر دو کمپلکس برابر ۴۴ کیلو کالری بر مول برآورد می شود.

#### ۵. منابع

- [1] A. Krause, *Appl. Surface Sci.*, 253 (2007) 4103.
- [2] T. Maruyama and S. Arai, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 322.
- [3] N.N. Nichio, M.L. Casella, E.N. Ponzi and O.A. Ferretti, *Thermochimica Acta*, 400 (2003) 101.
- [4] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, 14 (1999) 161.
- [5] P.K. Dhondi, P. Carberry and J.D. Chisholm, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 8743.
- [6] H.C. Arora and G.N. Rao, *Indian J. Chem.*, 11 (1973) 488.
- [7] A. Roy and K. Nag, *Indian. J. Chem.*, 9 (1971) 248.
- [8] G.N. Rao and H.C. Arora, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2057 (1977).
- [9] P.W. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 15 (1960) 487.
- [10] J.H. Burch, *Org. Magn. Reson.*, 18 (1982) 204.
- [11] J. Selbin, *Goord. Chem. Rev.*, 141 (1968) 3.

USA, 101 (2004) 2673.

[36] R. F.W. Bader, Y.H. Tang, Y. Tal, F.W. Biegler-König, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 946.

[37] F. Biegler-König and J. Schönbohm AIM2000 Version2.0

[38] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2001) (<http://www.chem.wisc.edu/nbo5>).

[39] R.F.W. Bader 1990 Atoms in molecules. A quantum theory (Oxford: Oxford University Press)

[40] R.F.W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K.E. Laidig, P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 4959.

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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[33] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.

[34] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, 37 (1988) 785.

[35] X. Xu and W. A. Goddard III, *Proc. Natl. Acad. Sci.*

