



مقایسه ساختارها، فرکانس‌های ارتعاشی و ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) مس (II) و نیکل (II)

مینا جامی‌الاحمدی*، علی‌رضا برنجی

گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ۱۴۳۶-۹۱۷۷۵، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۹/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۱/۱۹

چکیده

بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) مس (II)، $\text{Cu}(\text{APO})_2$ ، و بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) نیکل (II)، $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، تهیه شده و ساختارهای مولکولی و طیف‌های ارتعاشی این دو ترکیب به وسیله محاسبات نظریه تابعی چگال (DFT) در سطح $\text{B3LYP}/6-311\text{G}^*$ بررسی شد و نتایج با داده‌های تجربی مقایسه گردید. نوارهای ارتعاشی مشاهده شده IR و رامان با شیوه‌های ارتعاشی محاسبه شده، مقایسه و تفسیر شد. فرکانس‌های نظری تصحیح شده و پارامترهای ساختاری، در توافق خوب با داده‌های تجربی بودند. ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، با استفاده از مقادیر انرژی آزاد استاندارد محاسبه شده، به ترتیب برابر $5/57 \times 10^{12}$ و $9/02 \times 10^{14}$ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) مس (II)، بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) نیکل (II)، طیف بینی مادون قرمز میانه و دور، طیف بینی تبدیل فوریه رامان، نظریه تابعی چگال، ثابت تشکیل.

۱. مقدمه

هستند. این ترکیبات، به طور وسیعی برای تهیه سیستم‌های هتروسیکل شامل محصولات طبیعی و مشتقات آنها به کار می‌روند [۳-۴]. در سال‌های اخیر استفاده از کمپلکس‌های آمین و ایمین فلزات واسطه انتهایی به عنوان کاتالیزورهای فعال و انتخابی برای پلیمریزاسیون α -اولفین‌ها مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است [۵-۱۱]. فلزات واسطه انتهایی به علت تمایل کمترشان به اکسایش نسبت به فلزات ابتدای دوره‌ها، محیط قطبی و گروه عوامل

فلزات واسطه انتهایی می‌توانند به وسیله لیگاندهای چنددندانه پایدار شده و کمپلکس‌های تک هسته ای و دو هسته ای را تولید کنند. این لیگاندها به ویژه در توسعه کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای دارای اتم‌های N و O بسیار مهم هستند [۱-۲]. بنابراین به کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای خانواده کی لیت N و O توجه خاصی مبذول می‌شود. بتا آمینوکتون‌ها به علت سهولت تهیه و اثرات فضایی و یا الکترونیک دسته مهمی از اعضای این خانواده

*عهده دار مکاتبات: مینا جامی‌الاحمدی

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ۱۴۳۶-۹۱۷۷۵، ایران

تلفن: ۰۹۱۵۳۲۸۵۴۹۶، پست الکترونیکی: Jamialahmadimina@yahoo.com

۲-۲. ابزار و روش‌ها

طیف‌های IR با دستگاه اسپکتروفتومتر Bomem B-154 ناحیه $4000-500\text{cm}^{-1}$ با 20cm^{-1} اسکن و تفکیک 2cm^{-1} ثبت شد. طیف ترکیبات جامد در قرص‌های پتاسیم برمید، KBr، و طیف‌های محلول در CCl_4 ، کربن تتراکلرید، CH_3CN ، استو نیتریل و CHCl_3 ، کلروفرم، گرفته شده است.

طیف‌های IR دور در ناحیه $100-600\text{cm}^{-1}$ توسط دستگاه طیف سنج فوریه مدل Thermo Nicolet Nexus 870 مجهز به آشکارگر DTGS/Polyethylen و مقسم نور به دست آمدند.

طیف‌های رامان توسط دستگاه طیف سنج فوریه مدل Bomem MB-154 و تکنیک بازپخشی 180° درجه و مقسم نور ZnSe و آشکارگر InGaAs که با روش الکترونیکی سرد می‌شود، به دست آمدند. دستگاه، با منبع لیزر Nd-YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) تجهیز شده است. حذف نورهای پراکنده شده رایلی، توسط دو مجموعه از فیلترهای دوتایی هولوگرافی انجام می‌گیرد.

۳. روش تحلیل

همه محاسبات در این مطالعه با استفاده از سیستم نرم افزاری GAUSSIAN 03 [۱۸] و NBO 5.0 [۱۹] انجام شد. برای بهینه کردن ساختار و محاسبات فرکانس‌های ارتعاشی، سطح $\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{G}^*$ مورد استفاده قرار گرفت. فعالیت‌های رامان با دیفرانسیل گیری عددی انحرافات دوقطبی نسبت به میدان الکترونیکی و با استفاده از روش‌های استاندارد GAUSSIAN 03 (freq=Raman) محاسبه شد.

۴. نتایج و بحث

۴-۱. ساختار مولکولی

تعدادی از طول‌ها و زوایای پیوند $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ در جدول ۱ ارائه شده‌اند. شکل ۱ دو آرایش سیس و ترانس را برای $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ نشان می‌دهد و شکل ۲ ساختار کریستالوگرافی $\text{Cu}(\text{APO})_2$ را ارائه می‌کند. طبق محاسبات DFT، در فاز گازی و در سطح $\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{G}^*$ ، ساختار ترانس برای هر دو کمپلکس، پایدارتر از ساختار سیس است

قطبی را بهتر تحمل کرده و بنابراین هدف‌های مناسبی برای توسعه کاتالیست‌های مرتبط با پلیمریزاسیون با منومر قطبی به شمار می‌روند [۹-۱۲].

باو (Bao) و همکارانش [۱۳] تعدادی از کمپلکس‌های مس (II) با لیگاند‌های بتا آمینوکتون را جهت پلیمریزاسیون اولفین‌ها مورد استفاده قرار داده‌اند. هی و وو (He and Wu) [۱۴] یک سری ترکیبات بیس (بتا کتوآمینو) نیکل (II) را سنتز و شناسایی کرده و تاثیر آنها را بر روی فعالیت پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از سیستم کاتالیستی ترکیبات بیس (بتا کتوآمینو) نیکل (II) / متیل آلومینوکسان (MAO) بررسی کردند [۱۵].

گور (Gurr) [۱۶] ساختار بیس (۴-آمینوپنت-۳-ان-۲-اوناتو) مس (II) و نیکل (II)، $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ را به وسیله روش تفرق X-ray بررسی کرده است. طبق نتایج گور، $\text{Cu}(\text{APO})_2$ دارای ابعاد سلول واحد $16/9 \times 15/2 \times 13/8$ آنگستروم بوده و ابعاد سلول واحد $\text{Ni}(\text{APO})_2$ $16/7 \times 15/1 \times 13/5$ آنگستروم است و هر دو دارای ساختار اورتورومبیک هستند.

هدف از انجام این تحقیق، مقایسه ساختار و ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به وسیله مطالعات نظریه تابعی چگال (DFT) است. سپس فرکانس‌های ارتعاشی محاسبه شده با فرکانس‌های تجربی مقایسه می‌شوند.

۲. بخش تجربی

۲-۱. سنتز

$\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ طبق روش لیزی (Lacey) [۱۷]، تهیه شدند. $\text{Cu}(\text{APO})_2$ به صورت بلورهای آبی مایل به سیاه از مخلوط متانول و اتانول و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به صورت بلورهای قرمز رنگ از کلروفرم متبلور شدند. درصد عناصر در $\text{CuC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ برابر با C: $46/23$ ، H: $6/21$ ، N: $10/78$ و در $\text{NiC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ برابر با C: $47/11$ ، H: $6/33$ ، N: $10/99$ و $23/02$ درصد‌های به دست آمده از آنالیز عنصری در $\text{CuC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ برابر با C: $46/86$ ، H: $6/26$ ، N: $10/52$ و در $\text{NiC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ برابر با C: $47/52$ ، H: $6/42$ ، N: $10/66$ و $23/19$ بود.

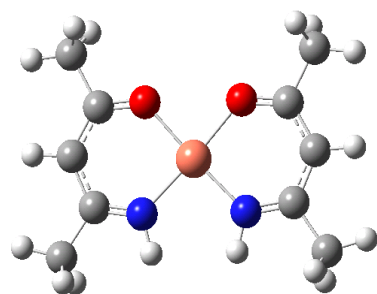
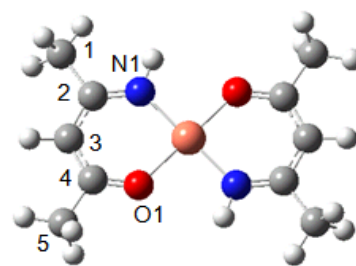
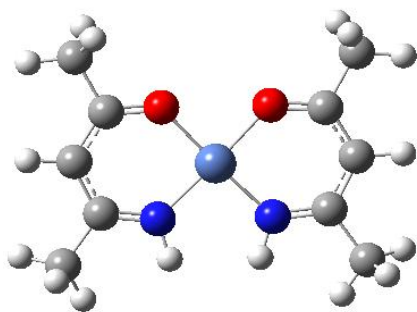
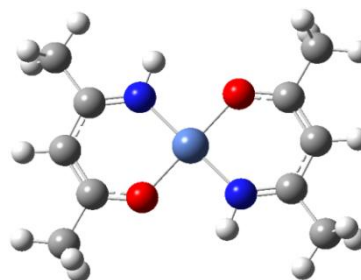
این ایزومریزاسیون، احتمالاً با پیچش و تولید یک واسطه شبه چهاروجهی از نوعی که به وسیله هلم و اکتر (Holm and O'Connor) [۲۱] مطرح شده است، به وقوع می پیوندد. محاسبات در فاز محلول نشان می دهد که اختلاف انرژی ایزومرهای سیس و ترانس در مقایسه با فاز گازی به میزان قابل ملاحظه- ای (حدود $14/4 \text{ kJmol}^{-1}$) کاهش می یابد. متأسفانه، روشی برای پیش بینی اختلاف انرژی در حالت جامد وجود ندارد. به هر حال، این جایجایی بزرگ انرژی ممکن است مرتبط با انرژی کمتر ایزومر سیس در حالت جامد باشد.

که این نتایج در مورد کمپلکس مس در توافق با نتایج گور [۱۶] بوده ولی در مورد کمپلکس نیکل با نتایج X-ray گور [۱۶] مطابقت ندارد. طبق نتایج کریستالوگرافی، مولکول های $\text{Cu}(\text{APO})_2$ به طور اتفاقی در سلول های واحد قرار گرفته اند. اما در همه وضعیت ها، کمپلکس، فقط آرایش ترانس را دارد. نتایج کریستالوگرافی گور [۱۶] برای $\text{Ni}(\text{APO})_2$ وجود ایزومر سیس را نشان می دهد. بریدبوری (Bradbury) و دیگران [۲۰] نشان داده اند که در محلول، عمدتاً، ایزومر ترانس $\text{Ni}(\text{APO})_2$ وجود دارد، ولی در دمای اتاق سیس و ترانس با هم سریعاً در حال تعادل هستند.

جدول ۱- تعدادی از پارامترهای ساختاری بیس (۴- آمینو- ۳- پتن- ۲- اونا تو) مس (II) و نیکل (II)، (طول های پیوند بر حسب Å و زوایای پیوند بر حسب °).

پارامتر	$\text{Cu}(\text{APO})_2$		$\text{Ni}(\text{APO})_2$		APO	
	تئوری	تجربی	تئوری	تجربی		
	B3LYP/6-311G*	X-ray	B3LYP/6-311G*	X-ray		
طول پیوند	ترانس		سیس			
M - O	۱/۹۵۵	۱/۹۵۸(۱۴)	۱/۸۶۵	۱/۸۵۳	^a ۱/۸۴۵	
M - N	۱/۹۲۰	۱/۸۹(۲)	۱/۸۵۹	۱/۸۵۷	۱/۸۴۳	
O - C	۱/۲۸۰	۱/۳۹۳(۱۴)	۱/۲۷۴	۱/۲۸۷	۱/۳۳۷	^b ۱/۲۳۸
N - C	۱/۳۰۹	۱/۱۹(۲)	۱/۳۱۸	۱/۳۰۶	۱/۲۹۹	۱/۳۴۸
C3 - C4	۱/۴۱۸	۱/۵۰۷(۵)	۱/۴۰۶	۱/۴۲۰	۱/۴۰۵	۱/۴۴۵
C2 - C3	۱/۳۹۲	۱/۳۸۹(۵)	۱/۳۹۵	۱/۳۸۵	۱/۳۴۲	۱/۳۷۵
N - H	۱/۰۱۳	۰/۸۸۰	۱/۰۱۴	۱/۰۱۴	۰/۷۹۶	۱/۰۰۵
C - H	۱/۰۸۳	۰/۹۸۰	۱/۰۸۱	۱/۰۸۳	۰/۹۶۱	۱/۰۸۳
زاویه پیوند						
O - M - O	۱۷۹/۷۸	۷۷/۰(۵)	۸۴/۶۶	۱۷۹/۵۸	۸۵/۳۰	
O - M - N	۸۸/۵۱	۹۲/۰(۸)	۱۷۶/۸	۹۳/۳۷	۱۷۸/۰	
N - M - N	۱۷۹/۷۷	۱۷۴/۰(۱۰)	۹۰/۹۹	۱۷۹/۸۳	۸۶/۱۱	
O - C = C	۱۲۵/۷۶	۱۲۲/۵(۸)	۱۲۴/۹۹	۱۲۵/۵۶	۱۲۳/۸۷	۱۲۳/۵
N - C = C	۱۲۲/۸۸	۱۲۵/۲(۱۱)	۱۲۲/۸۳	۱۲۱/۸۳	۱۲۳/۷۶	۱۲۲/۴
C - C = C	۱۲۴/۳۲	۱۲۵/۵(۳)	۱۲۲/۳۳	۱۲۳/۰۱	۱۲۴/۳۷	۱۲۳/۱
M - N - H	۱۱۶/۰۲	۱۱۶/۷	۱۱۸/۵۲	۱۱۴/۸۶	۱۲۱/۴۵	
C - N - H	۱۱۵/۲۷	۱۱۶/۷	۱۱۲/۶۲	۱۱۶/۱۲	۱۱۱/۳۹	
C - C - H	۱۱۱/۸۴	۱۰۹/۵	۱۱۲/۶۷	۱۱۲/۵۷	۱۱۱/۸۳	
H - C - H	۱۰۸/۱۸	۱۰۹/۵	۱۰۹/۰۴	۱۰۸/۲۷	۱۰۹/۵	
H - N - M - N	۸۸/۷۸		۰/۷۲۰	۹۰/۰۱۲	۲/۷۴	
H - C - C - N	۱۲/۸۹		۱۵۸/۰۲۲	۲/۷۵۲	۱۲۹/۴۳	
H - C - C - O	۱۷۹/۸۱		۱۷۹/۰۲۰	۱۷۹/۷۲	۱۵۶/۳۷	
$^{\circ}\Delta E_{\text{gas}}$	۲۴/۱۳۰		۲۷/۴۵			
$\Delta E_{\text{solution}}$			۱۳/۰۷			

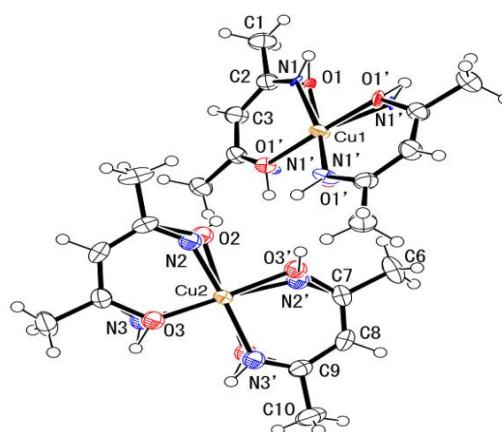
a: داده ها از مآخذ [۱۶]; b: محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311G*; c: $\Delta E = E_{\text{cis}} - E_{\text{trans}}$ بر حسب kJ.mol^{-1}

سیس Cu(APO)₂ترانس Cu(APO)₂سیس Ni(APO)₂ترانس Ni(APO)₂شکل ۱- ساختارهای سیس و ترانس Cu(APO)₂ و Ni(APO)₂ (محاسبه شده در سطح *B3LYP/6-311G).

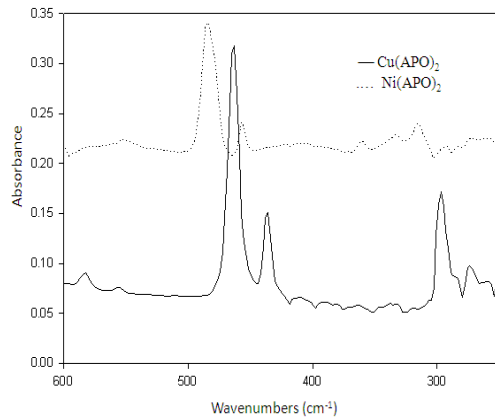
طول پیوند بین H و یک اتم الکتروننگاتیو مثل O یا N را به دقت تعیین کند. دلیل این امر این است که ابر الکترونی پیوند X-H (اتم الکتروننگاتیو X) به سمت اتم الکتروننگاتیو X کشیده می‌شود و چون شکست به وسیله الکترون‌ها حاصل می‌شود، تعیین موقعیت دقیق هسته‌ها غیرممکن می‌شود. این مسئله باعث می‌گردد که طول‌های پیوند اندازه‌گیری شده توسط شکست اشعه ایکس کوتاه‌تر از مقدار واقعی آنها باشد.

۲-۴. تحلیل‌های ارتعاشی

طیف‌های رامان و IR در Ni(APO)₂ و Cu(APO)₂ در نواحی ۳۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ و ۲۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. تعدادی از فرکانس‌های تجربی و تئوری IR و رامان این دو ترکیب در حالت جامد و انتساب آنها برای ایزومر ترانس در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در این جدول، F_s: فرکانس‌های نظری محاسبه شده در سطح *UB3LYP/6-311G، تصحیح شده با ۰/۹۶۰۹ و ۰/۹۸۴۹ برای مس و ۰/۹۶۰۰ و ۰/۹۷۸۱

شکل ۲- ساختار کریستالوگرافی Cu(APO)₂.

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، طول‌های پیوند C-O و C3-C4 بلندتر و طول‌های پیوند C-N و C2-C3 کوتاه‌تر از طول‌های مشابه در APO هستند. این نتایج نشان می‌دهد که عدم استقرار پیوندهای π در حلقه کی‌لیت در Cu(APO)₂ و Ni(APO)₂ نسبت به APO افزایش یافته است. طول‌های N-H و C-H_α بلندتر از طول‌های مشابه در X-ray هستند. شکست اشعه ایکس نمی‌تواند



شکل ۴- طیف های IR دور Cu(APO)_2 و Ni(APO)_2 در ناحیه $200 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

ظاهر شدند. در طیف مادون قرمز Cu(APO)_2 در حالت جامد، یک نوار قوی در 3294 cm^{-1} مشاهده می شود. نوار متناظر با این نوار در طیف Ni(APO)_2 در 3287 cm^{-1} وجود دارد. طبق محاسبات تئوری این نوار به کشش N-H نسبت داده می شود. نوار کششی N-H در محلول به سمت فرکانس های بالاتر جابجا می شود که نشان دهنده ضعیف شدن پیوندهای هیدروژنی در محلول نسبت به حالت جامد است. نوار مربوط به کشش $\text{CH}\alpha$ در طیف های مادون قرمز Cu(APO)_2 و Ni(APO)_2 به ترتیب در 3041 cm^{-1} و 3079 cm^{-1} مشاهده می شود. نوار متناظر با این نوارها در استیل استون (AA) در 3090 cm^{-1} گزارش شده است [۲۴]. ارتعاشات کششی پاد متقارن و متقارن کشش C-H گروه CH_3 در این دو ترکیب به صورت نوارهای ضعیفی در اعداد موج $2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شوند.

۴-۲-۲. ناحیه $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

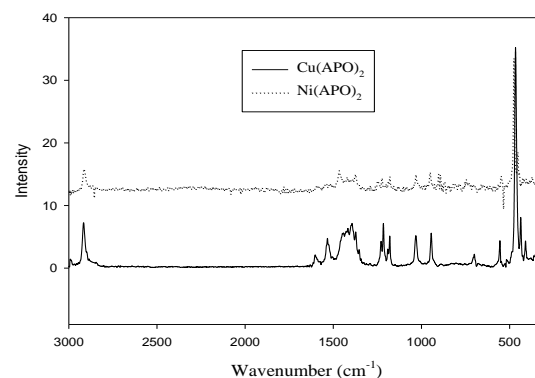
در این ناحیه توافق بسیار خوبی بین نتایج تجربی و تئوری مشاهده می شود. نوار بسیار قوی در طیف مادون قرمز Cu(APO)_2 در 1590 cm^{-1} به کشش خارج صفحه C=O و C=N نسبت داده می شود. نوار متناظر با این نوار در Ni(APO)_2 در 1591 cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای مربوط به خمش $\text{CH}\alpha$ و خمش NH که با کشش نامتقارن $\text{C}=\text{C}$ جفت شده اند، در طیف های مادون قرمز

برای نیکل برای نواحی به ترتیب $2900 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ و زیر 1700 cm^{-1} . شدت IR (بر حسب kM/mol) و A_R : فعالیت رامان ($\text{\AA}^4/\text{amu}$)، شدت های نسبی در پراکنش داده شده اند. V: خیلی، S: قوی، m: متوسط، w: ضعیف، ν : کششی، δ : خمش داخل صفحه، γ : خمش خارج صفحه، Δ : تغییر شکل داخل صفحه حلقه، Γ : تغییر شکل خارج صفحه حلقه، π : پیچش، ρ : حرکت گهواره ای داخل صفحه، π : حرکت گهواره ای خارج صفحه، i.p.: هم فاز، o.p.: غیر هم فاز، M: فلز هستند.

فرکانس های محاسبه شده برای بیشتر شیوه های ارتعاشی از مقادیر تجربی بیشترند. دو عامل باعث این اختلاف بین تجربه و تئوری در طیف های Cu(APO)_2 و Ni(APO)_2 می شوند. عامل اول محیط است. محاسبات DFT در فاز گازی انجام می شوند، در حالی که داده های تجربی از فازهای متراکم به دست می آیند. دلیل دوم این است که مقادیر تجربی، فرکانس های ناهماهنگ هستند، در حالی که مقادیر محاسبه شده فرکانس های هماهنگ می باشند.

۴-۲-۱. ناحیه $1700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$

در این ناحیه انتظار می رود مدهای کششی N-H و C-H مشاهده شوند. از آنجا که محاسبات ما در فاز گازی بدون در نظر گرفتن پیوندهای هیدروژنی انجام شد، نوارهای کششی N-H تئوری در فرکانس های بسیار بالاتر از مقادیر مشاهده شده تجربی



شکل ۳- طیف های رامان Cu(APO)_2 و Ni(APO)_2 در ناحیه $300 - 3000 \text{ cm}^{-1}$.

جدول 2- برخی از نوارهای انتسابی $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APO})_2$.

NO	Assignment	Theoretical						Experimental			
		$\text{Cu}(\text{APO})_2$			$\text{Ni}(\text{APO})_2$			$\text{Cu}(\text{APO})_2$		$\text{Ni}(\text{APO})_2$	
		F_s	I_{IR}	A_R	F_s	I_{IR}	A_R	IR	Raman	IR	Raman
1	vN-H	3412	21	25	3405	33	1	3294(s)		3287(s)	3288(w)
2	vN-H	3412	4	125	3405		126	3289(s)			
3	vCH α	3066	12	140	3068	34	5	3041(w)	3043(w)	3079(w)	
5	vaCH $_3$	2998	30	78	2999	44	21	2986(w)	2986(s)	2994(w)	
15	vsCH $_3$	2917	2	279	2917		625	2917(w)	2914(m)		2917(s)
16	vsCH $_3$	2917	47	14	2916	35		2917	2914(m)	2920(m)	
18	vC=O, vC=N (o. p.)	1611	610		1612	381		(vs)1590		1591(s)	
20	$\delta\text{CH}\alpha$, δNH , vaC=C-C	1541	506		1528	530		(vs)1535		1552(s)	
21	vaC=C=N, vaC=C-O, δCH_3	1510	320		1504	173		1521(s)		1523(s)	
23	δCH_3	1479	40	10	1470		36	1460(s)		1485(s)	1470(s)
24	δCH_3	1470	56	10	1469	150	1	1460(s)		1476(s)	
29	δsCH_3 , vaC=C=N, vaC=C=O	1455	363	1	1448	260		1435(m)		1434(s)	
36	δNH , $\delta\text{CH}\alpha$, $\delta\text{C}=\text{C}=\text{C}$, δCH_3	1375	140		1368	142		1378(m)		1352(m)	
38	$\delta\text{CH}\alpha$, δNH , vO=C, vC-CH $_3$	1221		32	1219		23		1214(m)		1227(m)
39	$\delta\text{CH}\alpha$, δNH , vaC-CH $_3$	1181	51		1179	61		1180(m)		1185(m)	
59	$\gamma\text{C-CH}_3$	638	51					645(m)			
61	vaO-M-O, vaN-M-N	517	26		625		5	621(m)		623(vw)	
65	vaO-M-O, $\delta\text{C-CH}_3$	466	49		489	37		464(vs)		485(vs)	
66	vsO-M-O, vsN-M-N	451		34	468		22		466(vs)		479(vs)
70	$\delta\text{N-M-N}$, $\delta\text{O-M-O}$	296	35		361	6		(m)297		(m)361	
73	$\gamma\text{N-M-N}$, $\gamma\text{O-M-O}$	256	18		327	6		259(m)		315(w)	

حلقه، نوارهای مربوط به ارتعاشات فلز- لیگاند مشاهده می‌شوند که از نظر تخمین قدرت پیوند فلز-لیگاند و پایداری کمپلکس اهمیت زیادی دارند.

نوارهای IR مربوط به $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به ترتیب، در 621 cm^{-1} و 623 cm^{-1} ، طبق نتایج محاسبات، به حرکت‌های کششی O-M-O و N-M-N نسبت داده می‌شوند. نوار متناظر این نوارها در $\text{Cu}(\text{acac})_2$ در 614 cm^{-1} گزارش شده است [26].

نوار بسیار قوی در 464 cm^{-1} در طیف IR دور و 466 cm^{-1} در طیف رامان $\text{Cu}(\text{APO})_2$ به ترتیب به حرکت‌های کششی نامتقارن و متقارن O-Cu-O نسبت داده می‌شود که با کشش N-Cu-N جفت می‌شود. نوارهای IR و رامان مربوط به حرکت‌های فوق در $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به ترتیب در 485 cm^{-1} و 479 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

نوار رامان مربوط به ارتعاشات ذکر شده، شامل هیچ گونه حرکتی از فلز نبوده و بنابراین، این فرکانس می‌تواند در تخمین قدرت پیوند فلز-اکسیژن/نیتروژن در کمپلکس‌های کتو آمین مفید باشد. با

$\text{Cu}(\text{APO})_2$ و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به صورت نوارهایی قوی، به ترتیب در اعداد موج 1535 cm^{-1} و 1552 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. نوارهای قوی مشاهده شده در 1479 cm^{-1} در طیف مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ و 1485 cm^{-1} و 1470 cm^{-1} در طیف مادون قرمز $\text{Ni}(\text{APO})_2$ به خمش CH_3 نسبت داده می‌شوند. نوار مادون قرمز $\text{Cu}(\text{APO})_2$ در 1180 cm^{-1} و $\text{Ni}(\text{APO})_2$ در 1185 cm^{-1} ، به خمش داخل صفحه $\text{CH}\alpha$ نسبت داده می‌شود که تا حدودی با خمش داخل صفحه N-H و حرکت‌های کششی C-CH $_3$ جفت شده است. نوار متناظر این نوار در $[\text{Mg}(\text{acac})_2]$ [23]، منیزیم استیل استونات، $[\text{AA}]$ [22]، بریلیوم استیل استونات، $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ [24]، به ترتیب در 1173 cm^{-1} ، 1198 cm^{-1} و 1191 cm^{-1} مشاهده شده اند.

4-2-3. ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه، علاوه بر کشش C-CH $_3$ ، نوارهای خمشی خارج صفحه N-H و C-H و تغییر شکل‌های داخل صفحه و خارج صفحه

۵. مراجع

- [1] F.C. Eric, R.Y. Todd, I.H. Jason, W.W. Andrew and R.H. Grubbs, *Chem. Commun.*, 9 (2003) 2272.
- [2] C. B. Shim, Y. H. Kim, B. Y. Lee, Y. Dong and H. Yun, *Organometallics*, 22(2003) 4272.
- [3] A.A. Elassar and A.A. El-Khair, *Tetrahedron.*, 59 (2003) 8463.
- [4] C. Kascheres and J. Braz. *Chem. Soc.*, 14 (2003) 945.
- [5] T.V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimata, E. Aitola, B. Lofgren and M. Leskela, *Macromolecular Rapid Commun.*, 20(9)(1999) 487.
- [6] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S. Mastroianni, D.C. H. Oakes, C. Redshaw, G.A. Solan, A.J.P. White and D.J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 20(2) (2001) 431.
- [7] S. Mecking, *Macromolecular Rapid Commun.*, 20(3) (1999) 139.
- [8] G.J.P. Britovsek, S. Mastroianni, G.A. Solan, S.P.D. Baugh, C. Redshaw, V.C. Gibson, A.J.P. White, D.J. Williams and M.R.J. Elsegood, *Chem. Eur. J.*, 6(12) (2000) 2221.
- [9] S.D. Ittel, L.K. Johnson and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1169.
- [10] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 534.
- [11] V.C. Gibson and S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 283.
- [12] L.S. Boffa and B.M. Novak. *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1479.
- [13] F. Bao, R. Ma and Y. Jiao, *Appl. Organometal. Chem.*, 20 (2006) 368.
- [14] X. He, Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.*, 20(2006) 264.
- [15] X. He, Y. Yao, X. Luo, J. Zhang, Y. Liu and L. Zhang, *Q. Wu. Organometallics*, 22 (2003) 4952.
- [16] G.E. Gurr, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 614.
- [17] M.J. Lacey, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 841.
- [18] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, 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, P.Y. Ayala, K. orokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W.

توجه به این بحث، می توان نتیجه گرفت که پیوند فلز-اکسیژن/ نیتروژن در $Ni(APO)_2$ قوی تر از این پیوند در $Cu(APO)_2$ است. نوار متناظر این نوار، در $[23]Be(acac)_2$ ، $[24]Mg(acac)_2$ و $[25]Cu(acac)_2$ ، به ترتیب در 480 cm^{-1} ، 414 cm^{-1} و 455 cm^{-1} مشاهده شده اند.

نوار نسبتاً قوی مشاهده شده در طیف مادون قرمز $Cu(APO)_2$ در 297 cm^{-1} به ارتعاش خمشی داخل صفحه O-Cu-O و N-Cu-N نسبت داده می شود. نوار متناظر این نوار در طیف مادون قرمز $Ni(APO)_2$ در 361 cm^{-1} مشاهده می شود.

۴-۳. محاسبات ثابت تشکیل

ثابت های تشکیل $Cu(APO)_2$ و $Ni(APO)_2$ ، با استفاده از انرژی های آزاد استاندارد محاسبه شده در برنامه گوسین، به ترتیب برابر با $5/57 \times 10^{12}$ و $9/02 \times 10^{14}$ به دست آمد. این نتیجه، در توافق با فرکانس های ارتعاشی مربوط به نوارهای کششی O-M-O/N-M-N است.

۴-۴. نتیجه گیری

طیف های رامان و IR دور $Cu(APO)_2$ و $Ni(APO)_2$ در فاز جامد ثبت شد. پارامترهای ساختاری و فرکانس های ارتعاشی $Cu(APO)_2$ و $Ni(APO)_2$ در سطح DFT محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. طبق نتایج تجربی و نظری، ساختار پایدار $Cu(APO)_2$ در فاز گازی و فاز جامد ایزومر ترانس است، ولی به علت برهم کنش های قوی تر ایزومر سیس در $Ni(APO)_2$ در حالت جامد، این ترکیب، در فاز جامد به صورت ایزومر سیس و در فاز گازی به صورت ایزومر ترانس وجود دارد.

فرکانس های کششی نامتقارن و متقارن O-M-O و N-M-N در $Cu(APO)_2$ به ترتیب در 464 cm^{-1} و 466 cm^{-1} و در $Ni(APO)_2$ ، به ترتیب در 485 cm^{-1} و 479 cm^{-1} مشاهده شده اند. مقادیر این فرکانس ها در توافق با ثابت های تشکیل این دو کمپلکس (ثابت های تشکیل $Cu(APO)_2$ و $Ni(APO)_2$ ، به ترتیب برابر با $5/57 \times 10^{12}$ و $9/02 \times 10^{14}$ به دست آمده است.

- [21] R.H. Holm, M.J. O'Connor, *Prog.Inorg.Chem.*,14 (1971) 241.
- [22] S.F. Tayyari and F. Milani-Nejad, *Spectrochim. Acta.*, 56A (2000) 2679.
- [23] S.F. Tayyari, T. Bakhshi, M. Ebrahimi and R.E. Sammelson, *Spectrochim. Acta.A*, 73 (2009) 42.
- [24] S.F. Tayyari, T. Bakhshi, S.J. Mahdizadeh, S. Mehrani and R.E. Sammelson, *J. Mol. Struct.*,938 (2009) 76.
- [25] H. Junge and H. Musso, *Spectrochim. Acta. A*, 24 (1968) 1219.
- Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [19] NBO 5.0, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold and E.D. Glendening, *Theoretical Chemistry Institute*, University of Wisconsin, Madison, 20 M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, 166 (1990) 01.
- [20] J.R. Bradbury, J.L. Hampton, D.P. Martone and A.W. Maverick, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2392.