



بررسی ساختار مولکولی و الکترونی برخی کمپلکس های نیکل، آهن و منگنز: محاسبه طیف سنجی مرئی-فرابنفش و اوربیتال های مولکولی مرزی به روش نظریه تابعی چگال

محمد چهکندی*، بهناز معدنی خوش بخت

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۸/۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۹/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۹/۲۷

چکیده

کمپلکس های سنتز شده ی $[Ni(dmg)_2]$ (۱)، $[Fe(dmgH)_2py_2]$ (۲)، $[Mn(dmg)_2]$ (۳)، $[NiCl_2(hppH)_2]$ (۴)، $[FeCl_2(hppH)_2]$ (۵) و $[MnCl_2(hppH)_2]$ (۶) برای انجام محاسبه های نظریه تابعی چگال (DFT) در سطح $B3LYP/LANL2DZ/6-311G(d, p)$ انتخاب شد. فایل ساختار بلور سنجی شده (CIF) آن ها به ترتیب با شماره شناسایی CCDC (۱) ۲۲۷۷۳۷، (۴) ۲۷۶۶۹۰، (۵) ۲۳۱۳۲۶ و (۶) ۲۷۶۶۸۹ دارای سلول واحد در سیستم مونوکلینیک و اورتورومبیک با گروه فضایی C_{2h} ، D_{4h} ، C_{2h} و C_2 است. محاسبه های بهینه سازی، انتقال های الکترونی در طیف سنجی مرئی-فرابنفش، انرژی کل، انرژی اوربیتال های مولکولی مرزی و NBO برای کمپلکس های ۱-۶ به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. بالاترین پیک مشاهده شده در طیف سنجی مرئی-فرابنفش این کمپلکس ها به ترتیب مربوط به انتقال های LMCT- MLCT، LMCT، MMCT، MLCT و LLCT می باشد. طی بررسی های انجام شده اتم نیکل به دلیل عدد اتمی بیشتر و اندازه کوچک تری که نسبت به اتم های آهن و منگنز دارد، بار موثر هسته روی آن بیشتر، چگالی الکترونی آن پایین تر و در نتیجه الکترون گاتیویته بیشتری دارد. بنابراین تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون از لیگاند بصورت انتقال بار و افزایش چگالی الکترونی خود دارد. به همین دلیل انتقال های LMCT در سری کمپلکس های با هسته فلزی نیکل در طول موج بالاتر، انرژی کمتر و در نتیجه راحت تر صورت می گیرد.

واژه های کلیدی: انتقال بار، NBO، کمپلکس آهن، نیکل و منگنز، نظریه تابعی چگال (DFT).

۱. مقدمه

کمپلکس های انتقال بار یا کمپلکس های الکترون دهنده- پذیرنده مجموعه ای از دو یا چند مولکول، یا از قسمت های متفاوت یک مولکول بزرگ هستند که در آن بخشی از بار الکتریکی بین نهادهای مولکولی جابه جا می شود. نتیجه جاذبه الکترواستاتیک فراهم کردن یک نیروی

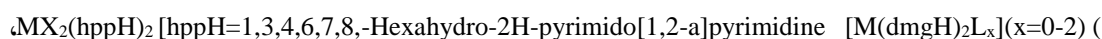
*عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

نشانی: دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تلفن: ۰۱۳۳۴۲۰۱۴۴۰۹۸۵+ پست الکترونیک: E-mail: chahkandimohammad@gmail.com

پایدارکننده برای کمپلکس های مولکولی است. ماهیت جاذبه در یک مجتمع انتقال بار یک پیوند شیمیایی پایدار نیست و در نتیجه بسیار ضعیف تر از نیروهای کووالانسی است. انرژی تحریک این انتقال به طور معمول در منطقه مرئی طیف الکترو مغناطیسی است که باعث رنگ مخصوص و شدید برای این کمپلکس ها می شود. این نوار جذب نوری، اغلب مربوط به گروه های انتقال بار (CT) است. طیف سنجی نوری یک روش قدرتمند برای توصیف گروه های انتقال بار است. کمپلکس های انتقال بار در بسیاری از مولکول های گوناگون، ماده های معدنی و همچنین آلی، جامدها، مایع ها و محلول ها وجود دارند [۵-۱].

در این پژوهش ساختارهای بدست آمده از فایل بلور سنجی شده (CIF) [۸-۶] برخی از کمپلکس ها با فرمول عمومی



dmgH₂=dimethylglyoxime, L=pyridine),

[M(dmg)₂](dmg=dimethylglyoximate)

برای محاسبه های بهینه سازی استفاده شدند. ترکیب های مورد مطالعه شامل [Ni(dmg)₂] (۱)، [Fe(dmgH)₂py₂] (۲)، [Mn(dmg)₂] (۳)،

[NiCl₂(hppH)₂] (۴)، [FeCl₂(hppH)₂] (۵) و [MnCl₂(hppH)₂] (۶) هستند که تمامی آن ها دارای گروه های عاملی آمین و کتوکسیم هستند.

دی متیل گلی اُکسیم (Dimethyl glyoxime) با فرمول شیمیایی CH₃C(NOHC)(NOHC)CH₃ به عنوان لیگاند در کمپلکس های الگوی

ساختاری آنزیم ها و کاتالیزورها به کار رفته است [۹]. ساختار کمپلکس های [M(dmg)₂] به دلیل برهمکنش های بسیار قوی پیوند هیدروژنی

درون مولکولی و فاصله های نزدیک O...O بسیار جالب توجه هستند. این کمپلکس ها از فرمول کلی یون های فلزی M²⁺ و dmg²⁻ تشکیل شده

اند که قدرت بالای پیوندهای هیدروژنی O-H...O آن ها به وسیله اکسیژن های پذیرنده در dmg²⁻ قابل توجه است. در کمپلکس های ۱-۳

لیگاند dmg²⁻ از طریق اتم های نیتروژن به فلز مرکزی متصل شده است. پیوندهای قوی فلز-لیگاند به وسیله پیوند های بسیار کوتاه Fe-N، Ni-N

Mn-N، N (به ترتیب ۱/۸۳، ۱/۹۴ و ۱/۹۶ انگستروم) و فاصله های پیوند O...O درون dmg²⁻ (به ترتیب ۲/۴۰، ۲/۶۳ و ۲/۶۶ انگستروم) نشان

داده شده است [۶-۷]. dmg²⁻ میتواند برای سنتز DNA و RNA به کار رود. هم چنین خاصیت ضد میکروبی کمپلکس [Ni(dmg)₂] نیز به اثبات

رسیده است [۱۰].

پیوندهای قوی فلز-لیگاند کمپلکس های [M(dioxH)₂L_x](x=0-2) به وسیله پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی O-H...O بین لیگاندهای متقارن

آن یون اکسیمات مشخص شده اند [۷]. قدرت زیاد پیوندهای لیگاند-فلز، لیگاندهای دی متیل گلی اکسیمات را به سمت یکدیگر می کشد، حال

آنکه قدرت پیوند لیگاند-فلز یک رابطه معکوس با اندازه یون فلزی نشان می دهد [۶-۷]. یک سری دیگر از کمپلکس ها با فرمول کلی

MX₂(hppH)₂ [hppH = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine

لیگاند گوانیدین خنثی از طریق اتم نیتروژن ایمین به اتم مرکزی با ژئومتری چهاروجهی با برهمکنشهای اضافی بین NH آمینو ثانویه و هالید متصل

به فلز مرکزی متصل شده است. بی سیکلیک گوانیدین یک کاتالیزور موثر برای سنتز نامتقارن R-آمینو نیتریل ها و R آمینو اسیدها است [۱۲-۱۱].

افزون بر این، مشتق های گوانیدین از نظر قدرت بازی بسیار بالای آن ها [۱۳] [۱۳] pka = 13.6) برای (HN=C₉NH₂)₂ و نقش آن ها در سامانه

های زیستی، ترکیب های مهمی هستند [۱۴].

در سری های مورد مطالعه، اتم نیکل به دلیل عدد اتمی بیشتر و اندازه کوچکتری که نسبت به آهن و منگنز دارد، بار موثر هسته آن بیشتر،

چگالی الکترونی آن پایین تر و بنابراین تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون از لیگاند به صورت انتقال بار و افزایش چگالی الکترونی خود دارد.

به همین دلیل انتقال های بار لیگاند به فلز (LMCT) در سری کمپلکس های با هسته فلزی نیکل بهتر انجام می شود. بنابراین این انتقال های بار در طول موج بالاتر، انرژی کمتر و در نتیجه راحت تر صورت می گیرد. محاسبه های نظری می توانند به عنوان کامل کننده داده های تجربی برای فهمیدن بهتر ساختارها و ویژگی های کمپلکس های سنتز شده و در نتیجه طراحی مطلوب آن ها، به کار روند [۱۶-۱۵]. نظریه تابع چگالی (DFT) یک روش محاسبه ای سریع و قابل اطمینان است که می تواند راهکاری برای تعیین پایداری بالای ساختارهای بهینه شده، انرژی پایداری، فرکانس های ارتعاشی و نمودارهای انرژی پتانسیل باشد [۱۷].

ما در این مقاله انتقال های الکترونی در کمپلکس های ۱-۶ را با بررسی طیف سنجی UV-Vis آن ها به کمک محاسبه های DFT مورد مطالعه قرار می دهیم.

۲. روشهای محاسباتی

برای آغاز بهینه سازی ساختار به روش DFT، اتم های غیر هیدروژنی در ساختار بلوری بدست آمده از CIF ترکیب های ۱-۶ [۸-۶] ثابت و موقعیت اتم ها با استفاده از تابع B3LYP [۲۰-۱۸] و سری پایه LANL2DZ برای اتم های مرکزی و 6-311G(d, p) برای اتم های دیگر بهینه شد. ساختار ترکیب های ۲ و ۳ با توجه به مقاله مربوطه [۷] به کمک نرم افزارهای Chem3d و Gaussview رسم گردید. در ادامه محاسبه طیف سنجی UV-Vis به کمک روش وابسته به زمان (TD-DFT) و NBO در سطح تئوری B3LYP انجام شد. ترکیب های ۱-۲، ۳، ۴-۵ و ۶ به ترتیب دارای حالت های اسپین یکتایی، چهارتایی، یکتایی و دوتایی هستند. تمامی محاسبه ها به وسیله نرم افزار Gaussian 09 [۲۱] انجام شد. طیف های UV-Vis به کمک نرم افزار Chemission ترسیم شد.

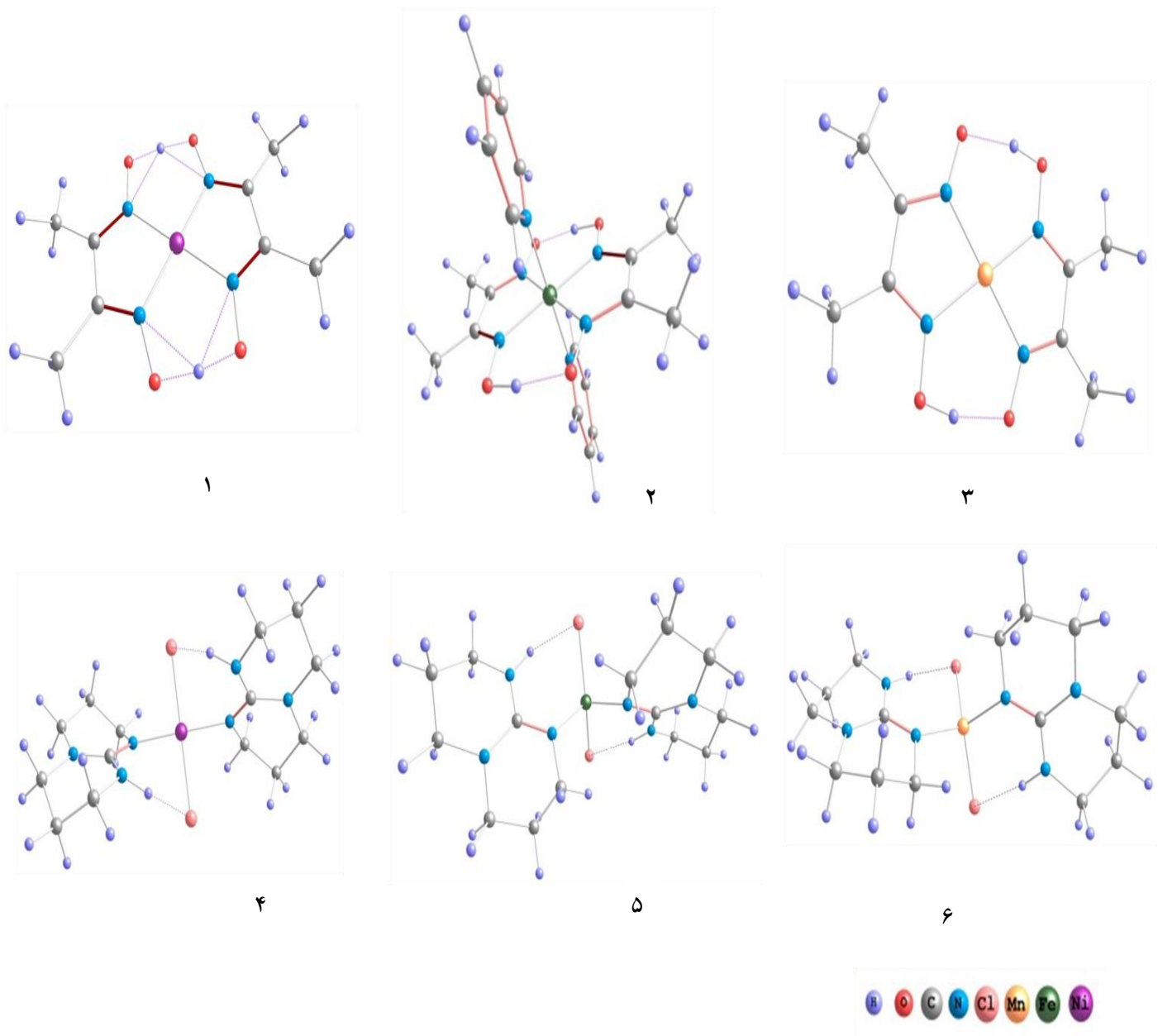
۳. نتایج و تجزیه و تحلیل داده ها

۳-۱. ساختار مولکولی کمپلکس های ۱-۶

برخی از پارامترهای ساختاری بدست آمده از CIF های مربوطه [۸-۶] و ساختارهای بهینه شده کمپلکس های ۱-۶ در جدول ۱ جمع آوری شده است. در ۱-۶ dmg^{2-} و $(\text{hppH})_2$ به مرکز های فلزی مربوطه به وسیله اتم های نیتروژن متصل شده اند. کمپلکس های ۱ و ۴ دارای تقارن C_{2h} و C_2 ، ۳ و ۶ دارای تقارن C_{2h} و C_2 با مرکزهای به ترتیب Ni(II) و Mn(II) هستند. ژئومتری پیرامون هسته های فلزی ۱ و ۳ کوئوردینه شده با لیگاند dmg^{2-} دارای ساختار مسطح مربعی و در ۴ و ۶ کوئوردینه شده با لیگاند های $(\text{hppH})_2$ و Cl^- دارای ساختار چهار وجهی است. Fe(II) در ۲، با عدد کوئوردیناسیون شش و کوئوردینه شده به dmg^{2-} و دو پیریدین در موقعیت محوری با تقارن D_{4h} و ژئومتری هشت وجهی و در ۵، چهار کوئوردینه دارای ساختار چهار وجهی با تقارن C_2 با لیگاند های $(\text{hppH})_2$ و Cl^- هستند (شکل ۱). ساختارهای بهینه شده سازگاری خوبی با ساختار های بلور شناخته شده آن ها نشان می دهند مگر در ترکیب ۴ $[\text{NiCl}_2(\text{hppH})_2]$ که تفاوت زاویه های ساختار بهینه شده با مقدارهای تجربی کمی بیشتر است که آن هم شاید به دلیل تمایل بالای اتم نیکل به جذب الکترون و کشیده شدن اتم کلر به سمت آن باشد که موجب تغییر فاحش به ویژه در زاویه N-H-Cl و زاویه های دو وجهی نظیر Ni-Cl-H-N پیرامون فلز مرکزی شده است.

جدول ۱. پیوند ها (Å) و زاویه های (°) تجربی و بهینه شده در سطح B3LYP/6-311G (d,p)/LANL2DZ برای ترکیب های ۱-۶.

1		2		3				
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.			
Ni-N _{3,16}	1.862	1.8945	Fe-N _{15,2}	-	1.9429	Mn-N _{2,15}	-	1.9632
Ni-N _{2,15}	1.859	1.8937	Fe-N _{1,9}	-	1.9481	Mn-N _{1,14}	-	1.9654
N _{3,16} -O _{5,18}	1.350	1.3199	N _{1,9} -O _{3,11}	-	1.3129	N _{1,14} -O _{3,15}	-	1.3711
N _{2,15} -O _{4,17}	1.341	1.3205	N _{2,10} -O _{4,12}	-	1.3717	N _{2,15} -O _{4,17}	-	1.2930
O _{18,14} -H _{27,5}	1.109	1.2095	O _{4,12} -H _{30,31}	-	1.0143	O _{3,16} -H _{13,26}	-	1.0083
O _{4,17} -H _{27,14}	1.354	1.2058	O _{3,11} -H _{30,31}	-	1.6344	O _{2,15} -H _{14,17}	-	1.6749
N-C	1.291	1.3007	N-C	-	1.3126	N-C	-	1.3082
O-H...O	172.1	170.85	O-H...O	-	167.856	O ₃ -H ₂₆ ...O ₁₇	-	165.199
						O ₁₆ -H ₁₃ ...O ₄		165.166
N _{2,3} -Ni-N _{16,15}	97.60	96.78	N _{2,3} -Fe-N _{16,15}	-	99.26	N _{2,3} -Mn-N _{16,15}	-	99.48
N _{16,3} -O _{18,5} -H _{27,14}	104.44	103.83	N _{16,3} -O _{18,5} -H _{27,14}	-	~103	N _{16,3} -O _{18,5} -H _{27,14}	-	~104
Ni-N-O	123.84	122.35	Fe-N-O	-	~123	Mn-N-O	-	~122
N _{2,3} -Ni-N _{15,16}	179.99	180.00	N _{2,3} -Fe-N _{15,16}	-	179.98	N _{2,3} -Mn-N _{15,16}	-	179.99
4		5		6				
Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.			
Ni-N ₄₅	3.20	3.001	Fe-N ₄₆	3.2066	3.1835	Mn-N ₄	3.2829	3.3258
Ni-N ₄₆			Fe-N ₄₈			Mn-N ₄₄		3.3362
Ni-N _{2,4}	1.983	1.9289	Fe-N _{2,24}	2.0394	1.9778	Mn-N ₂₅	2.107	2.0792
Ni-N _{2,4}			Fe-N _{2,24}			Mn-N ₄₆		2.0756
Ni-Cl	2.2911	2.2963	Fe-Cl _{47,49}	2.3190	2.3373	Mn-Cl ₄₅	2.3681	2.3791
						Mn-Cl ₄₇		2.3753
N-H	0.8033	1.0173	N-H	0.7858	1.0198	N-H	0.8231	1.0208
N-H	0.7592							
H-Cl	2.45	2.2984	H-Cl	2.5243	2.1778	H ₄₈ -Cl ₄₇	2.46	2.1770
						H ₄₄₅ -Cl ₄₉		2.1842
N-H...Cl	168.804	147.579	N-H...Cl	169.073	164.408	N-H...Cl ₄₅	172.669	170.893
N-H...Cl	168.301		N-H...Cl	169.080		N-H...Cl ₄₇		170.500
Ni-Cl-H-N	-20.810	59.35	Fe-Cl-H-N	10.707	15.33	Mn-Cl-H-N	-50.07	12.51
Ni-N-C-N	8.32	-13.26	Fe-N-C-N	4.24	-19.15	Mn-N-C-N	1.42	-8.15
H-N-C-N	10.98	-27.57	H-N-C-N	-27.27	-12.35	H-N-C-N	15.70	-1.39
Cl-Ni-N-C	-30.28	69.47	Cl-Fe-N-C	28.86	45.82	Cl-Mn-N-C	-27.87	15.65
N-Ni-N	103.80	175.70	N-Fe-N	107.52	97.48	N-Mn-N	108.68	108.50
Ni-N-C	115.00	124.36	Fe-N-C	126.43	124.93	Mn-N-C	127.89	129.49
H-N-C	108.98	112.44	H-N-C	113.34	115.95	H-N-C	113.26	116.53
Cl-Ni-Cl	116.08	175.24	Cl-Fe-Cl	111.63	147.66	Cl-Mn-Cl	110.66	128.74



شکل ۱. ساختارهای بهینه شده در سطح B3LYP/6-311G (d,p)/LANL2DZ ترکیب های ۱-۶.

۲-۳. بررسی اوربیتال های مرزی در گیر در انتقال های الکترونی

ساختارهای بهینه شده ۱-۶ به ترتیب دارای ۷۰، ۱۱۱، ۷۰، ۱۰۲، ۱۰۱ و ۱۰۱ اوربیتال مولکولی اشغال شده با چندگانگی الکترونی یکتایی (برای ۳ و ۶) و جفت شده برای دیگر ترکیب ها هستند. اوربیتال های مولکولی مرزی (FMOs) می توانند برای توضیح محاسبه های طیف سنجی UV-Vis و انتقال های الکترونی (ET) مفید باشند (شکل ۲). کاهش انرژی فاصله بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) موجب افزایش طول موج انتقال های الکترونی می شود. انرژی های اوربیتال های مولکولی مرزی،

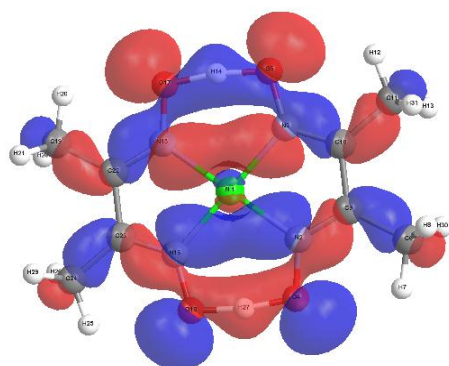
انرژی بین HOMO-LUMO و انرژی کل ترکیب های بهینه شده ۱-۶ به وسیله محاسبه های DFT در سطح B3LYP/6-311G(d,p)/LANL2DZ در جدول ۲ گردآوری شده است. همه اوربیتال های مولکولی درگیر در ET از اوربیتال های اتمی s و یا p و d تشکیل شده اند.

جدول ۲. داده های الکترونی و ویژگی های انرژی مولکولی.

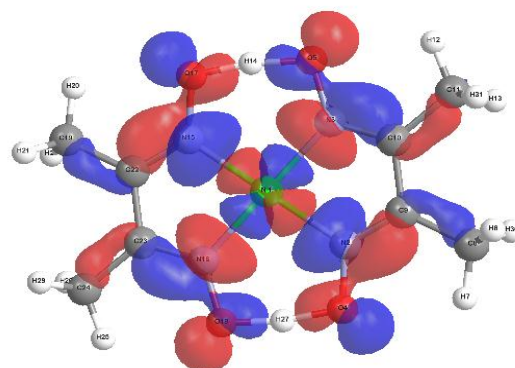
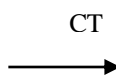
کمپلکس	طول موج (نانومتر)	تفاوت انرژی (الکترون ولت)	قدرت ارتعاش	کمپلکس	طول موج (نانومتر)	تفاوت انرژی (الکترون ولت)	قدرت ارتعاش
1	184.49	6.70	0.186	4	192.87	6.42	0.043
	185.66	6.67	0.408		200.10	6.19	0.078
	205.61	6.03	0.686		205.76	6.02	0.042
	233.04	5.32	0.459		222.60	5.56	0.403
	294.13	4.21	0.110		226.38	5.47	0.061
				239.76	5.17	0.262	
2	279.28	4.43	0.155	5	222.25	5.78	0.042
	362.97	3.41	0.116		223.77	5.54	0.130
	364.16	3.40	0.065		226.62	5.47	0.107
					245.29	5.05	0.046
				246.81	5.02	0.045	
3	203.59	6.08	0.075	6	205.98	6.02	0.021
	207.52	5.97	0.138		208.57	5.94	0.028
	237.90	5.21	0.053		211.86	5.85	0.033
	276.98	4.47	0.165		252.56	4.90	0.032
	313.87	3.95	0.122		254.18	4.87	0.046
	657.16	1.88	0.057		269.65	4.59	0.019
				272.17	4.55	0.024	

۳-۳. طیف سنجی الکترونی

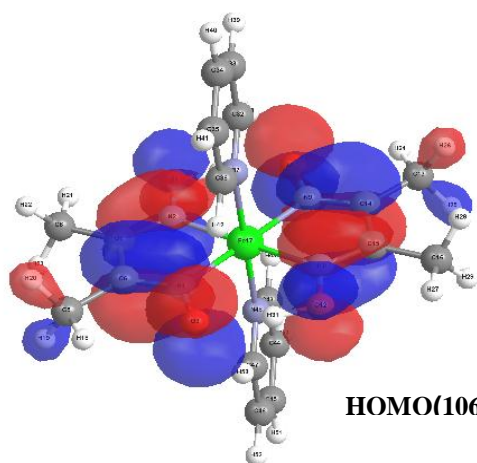
طیف سنجی الکترونی پیش بینی شده کمپلکس های موردنظر ۱-۶ به وسیله روش های TD-DFT در سطح تئوری B3LYP/6-311G(d,p) به ترتیب ۵ پیک اصلی در ۱۸۴/۴۹، ۱۸۵/۶۶، ۲۰۵/۶۱، ۲۳۳/۰۴ و ۲۹۴/۱۳ نانومتر؛ ۳ پیک اصلی در ۲۷۹/۲۸، ۳۶۲/۹۷ و ۳۶۴/۱۶ نانومتر؛ ۶ پیک اصلی در ۲۰۳/۵۹، ۲۰۷/۵۲، ۲۳۷/۹۰، ۲۷۶/۹۸، ۳۱۳/۸۷ و ۶۵۷/۱۶ نانومتر؛ ۶ پیک اصلی در ۱۹۲/۸۷، ۲۰۰/۱۰، ۲۰۵/۷۶، ۲۲۲/۶۰، ۲۲۶/۳۸ و ۲۳۹/۷۶ نانومتر؛ ۵ پیک اصلی در ۲۲۲/۲۵، ۲۲۳/۷۷، ۲۲۶/۶۲، ۲۴۵/۲۹ و ۲۴۶/۸۱ نانومتر و ۷ پیک اصلی در ۲۰۵/۸۹، ۲۰۸/۵۷، ۲۱۱/۸۶، ۲۵۲/۵۶، ۲۵۴/۱۸، ۲۶۹/۶۵ و ۲۷۲/۳۱ نانومتر را نشان می دهند (شکل های ۳ و ۴).



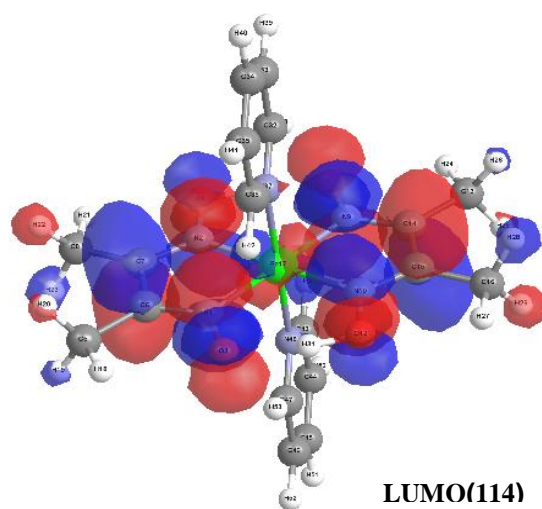
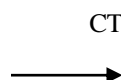
HOMO(61)



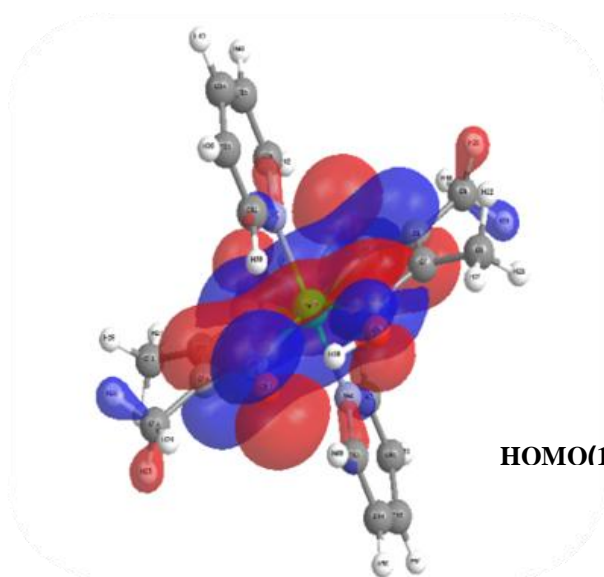
LUMO(72)



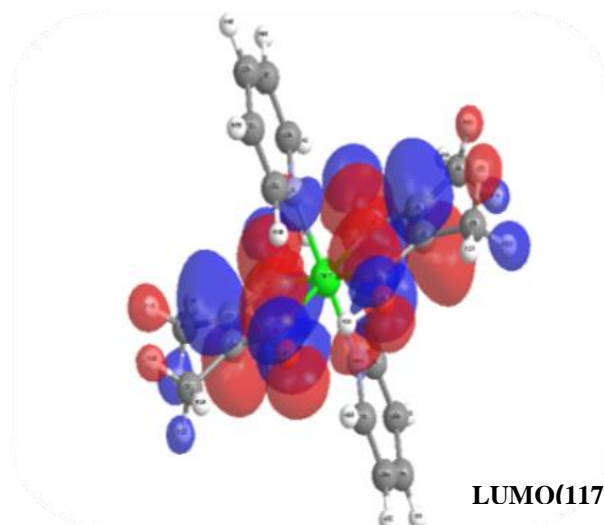
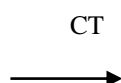
HOMO(106)



LUMO(114)

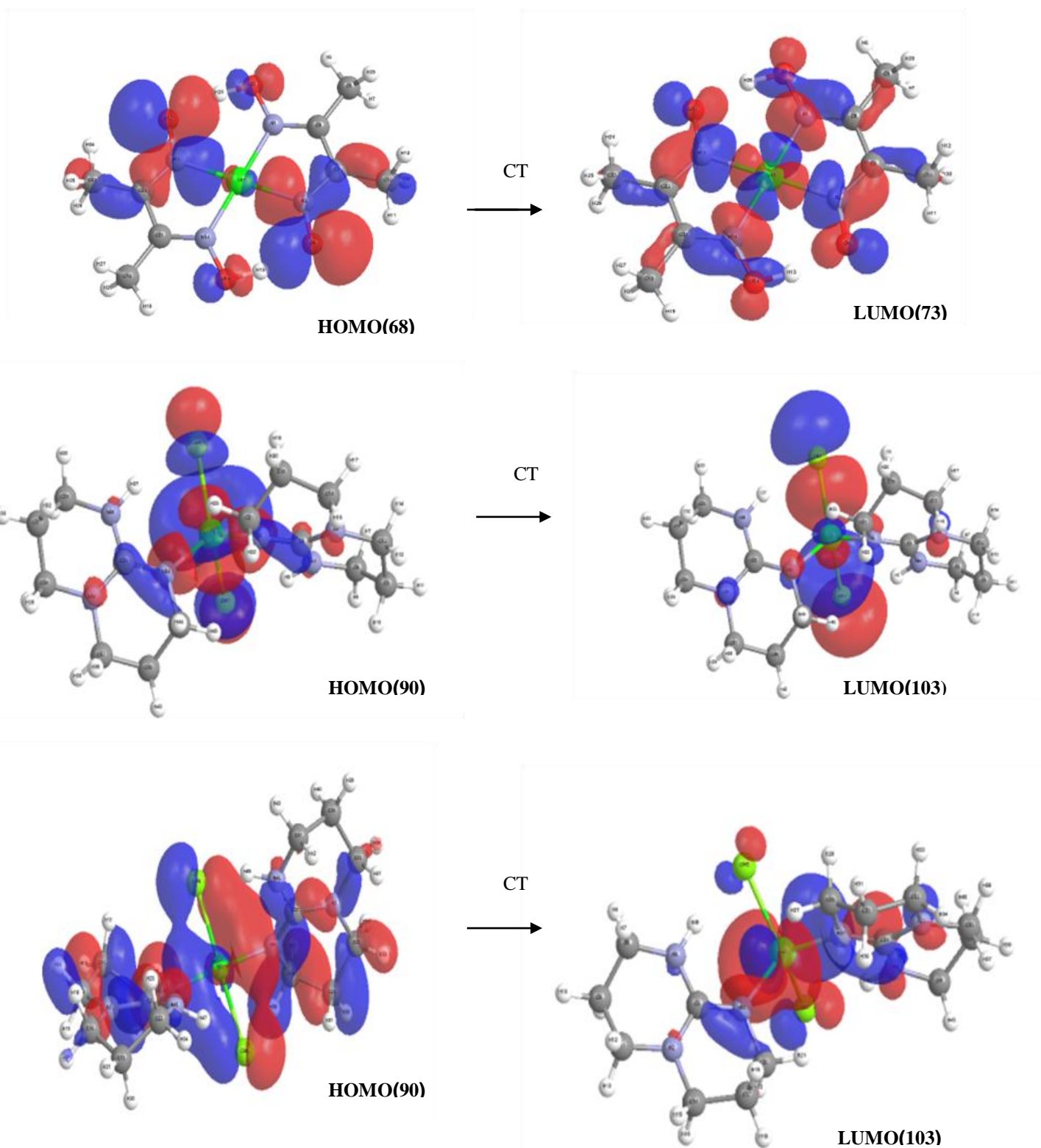


HOMO(110)

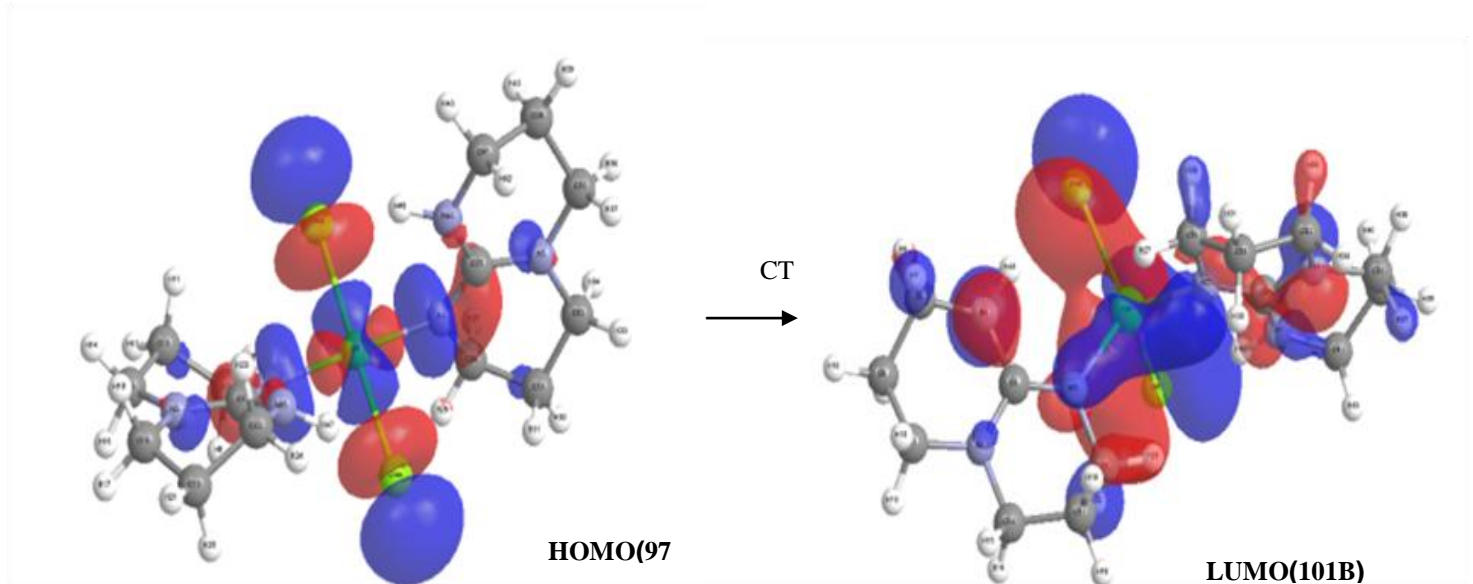


LUMO(117)

شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی برای کمپلکس های ۱-۶.



شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی برای کمپلکس های ۱-۶.



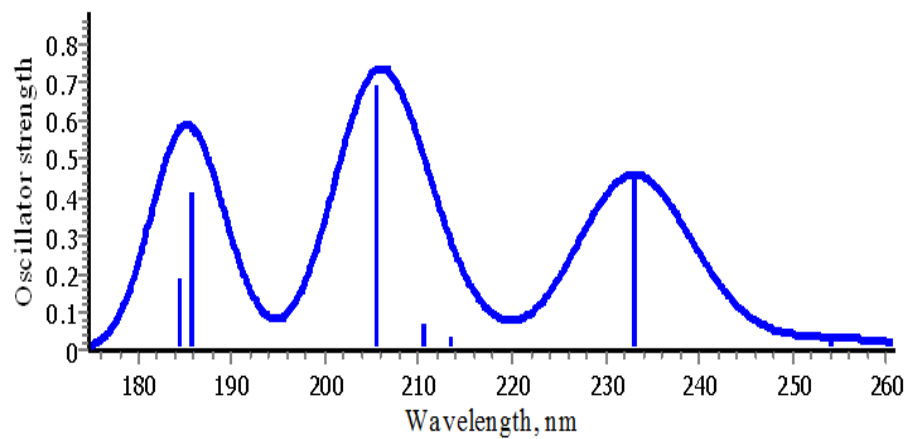
شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی برای کمپلکس های ۱-۶.

قویترین پیک مشاهده شده در ساختار ۱ شامل انتقال های الکترونی از اوربیتال ۶۱ (HOMO-9) به ۷۲ (LUMO+1) و از ۷۰ (HOMO) به ۷۸ (LUMO+7) در ۲۰۵/۶۱ نانومتر است. این اوربیتال های مولکولی روی لیگاند dmg و فلز مرکزی واقع شده اند، بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $p \rightarrow p$ انتقال بار لیگاند-فلز مرکزی (LMCT) شرح داده شوند. ساختار ۲ شامل انتقال های الکترونی از ۱۰۶ (HOMO-5) به ۱۱۴ (LUMO+2) و از ۱۱۰ (HOMO-1) به ۱۱۷ (LUMO+5) در ۲۷۹/۲۸ نانومتر است. این اوربیتال های مولکولی روی لیگاند dmg و فلز مرکزی واقع شده اند، بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $d \rightarrow p$ و $p \rightarrow p$ انتقال بار لیگاند-فلز مرکزی (LMCT) و انتقال بار فلز مرکزی-لیگاند (MLCT) شرح داده شوند. ساختار ۳ شامل انتقال های الکترونی از ۶۸ (HOMO-2) به ۷۳ (LUMO+2) و از ۷۰ (HOMO) به ۷۲ (LUMO+1) در ۲۷۶/۹۸ نانومتر است. این اوربیتال های مولکولی روی فلز مرکزی واقع شده اند، بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $d \rightarrow p$ انتقال بار درون فلزی (MMCT) شرح داده شوند. ساختار ۴ شامل انتقال های الکترونی از اوربیتال ۹۰ (HOMO-12) به ۱۰۳ (LUMO) در ۲۲۲/۶۰ نانومتر است. این اوربیتال های مولکولی روی لیگاند hppH و فلز مرکزی واقع شده اند، بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $d \rightarrow p$ انتقال بار فلز مرکزی-لیگاند (MLCT) شرح داده شوند. ساختار ۵ شامل انتقال های الکترونی از ۸۹ (HOMO-12) و ۹۱ (HOMO-10) به ۱۰۲ (LUMO) و از ۹۰ (HOMO-11) و ۹۲ (HOMO-9) به ۱۰۳ (LUMO+1) در ۲۲۳/۷۷ نانومتر است. این اوربیتال های مولکولی روی لیگاند hppH و فلز مرکزی واقع شده اند، بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $d \rightarrow p$ انتقال بار فلز مرکزی-لیگاند (MLCT) شرح داده شوند. ساختار ۶ شامل انتقال های الکترونی از ۹۶ (HOMO-) (9) به ۱۰۳ (LUMO+1) و از ۹۷ (HOMO-4)B به ۱۰۱ (LUMO)B در ۲۵۴/۱۸ نانومتر است. بنابراین انتقال ها می توانند از نوع $p \rightarrow p$ انتقال بار بین لیگاندی (LLCT) شرح داده شوند. تمام انتقال های الکترونی ذکر شده از نوع $n \rightarrow n$ هستند. اطلاعات کامل شامل ضریب شرکت اوربیتال های اتمی در اوربیتال های مولکولی و ماهیت انتقال طول موج ها در جدول ۳ ذکر شده است.

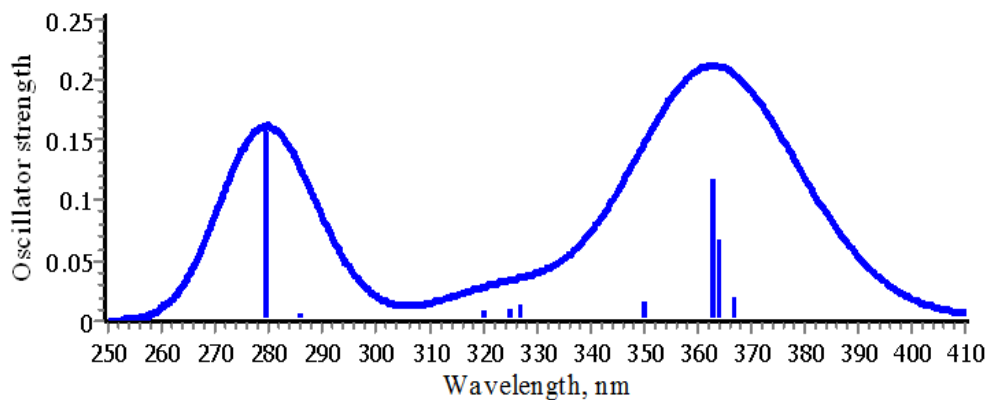
جدول ۳. ضریب های انتقال و ماهیت اوربیتال های مرزی کمپلکس های ۱-۶.

طول موج (نانومتر)	ضرایب اوربیتال های اتمی	ماهیت انتقال	
3	203.59 67(HOMO-3) → 77(LUMO+6) 68(HOMO-2) → 76(LUMO+5) 67(HOMO-3) → 74(LUMO+3)	1.77% <i>s</i> -0% <i>p</i> -98.23% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -0.22% <i>p</i> -99.87% <i>d</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -95.35% <i>p</i> -4.65% <i>d</i> 1.77% <i>s</i> -0% <i>p</i> -98.23% <i>d</i> → 17.58% <i>s</i> -81.19% <i>p</i> -1.23% <i>d</i>	MLCT(<i>d</i> → <i>d</i>) M→DMG MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→DMG MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→DMG
	207.52 68(HOMO-2) → 76(LUMO+5) 68(HOMO-2) → 80(LUMO+9) 67(HOMO-3) → 78(LUMO+7)	0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -95.35% <i>p</i> -4.65% <i>d</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0.58% <i>s</i> -8.65% <i>p</i> -90.77% <i>d</i> 1.77% <i>s</i> -0% <i>p</i> -98.23% <i>d</i> → 49.11% <i>s</i> -12.16% <i>p</i> -38.73% <i>d</i>	MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→DMG MLCT(<i>d</i> → <i>d</i>) M→DMG MLCT(<i>d</i> → <i>s,d</i>) M→DMG
	237.90 62(HOMO-8) → 71(LUMO) 61(HOMO-9) → 72(LUMO+1) 62(HOMO-8) → 68(HOMO-2)	0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 15.31% <i>s</i> -83.49% <i>p</i> -1.20% <i>d</i> 22.78% <i>s</i> -77.22% <i>p</i> -0% <i>d</i> → 4.09% <i>s</i> -91.54% <i>p</i> -4.37% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) DMG→M
	276.98 68(HOMO-2) → 73(LUMO+2) 70(HOMO) → 72(LUMO+1)	0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 4.09% <i>s</i> -91.54% <i>p</i> -4.37% <i>d</i>	MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M
	313.87 68(HOMO-2) → 73(LUMO+2) 70(HOMO) → 72(LUMO+1)	0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 4.09% <i>s</i> -91.54% <i>p</i> -4.37% <i>d</i>	MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M
	657.16 69(HOMO-1) → 71(LUMO) 67(HOMO-3) → 68(HOMO-2)	0.53% <i>s</i> -0% <i>p</i> -99.47% <i>d</i> → 15.31% <i>s</i> -83.49% <i>p</i> -1.20% <i>d</i> 1.77% <i>s</i> -0% <i>p</i> -98.23% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i>	MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M MMCT(<i>d</i> → <i>d</i>) M→M
4	192.87 95(HOMO-7) → 104(LUMO+1) 96(HOMO-6) → 105(LUMO+2) 98(HOMO-6) → 106(LUMO+3) 98(HOMO-6) → 109(LUMO+6)	0.07% <i>s</i> -99.92% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 2.74% <i>s</i> -27.46% <i>p</i> -96.80% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.99% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -58.44% <i>p</i> -41.56% <i>d</i> 8.38% <i>s</i> -91.61% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 55.59% <i>s</i> -38.27% <i>p</i> -6.14% <i>d</i> 8.38% <i>s</i> -91.61% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 4.20% <i>s</i> -1.59% <i>p</i> -94.21% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>p,d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>p,d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>p,d</i>) hppH→M
	200.10 99(HOMO-3) → 107(LUMO+4) 99(HOMO-3) → 108(LUMO+5) 100(HOMO-2) → 106(LUMO+3) 100(HOMO-2) → 109(LUMO+6)	3.95% <i>s</i> -96.03% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -22.96% <i>p</i> -77.04% <i>d</i> 3.95% <i>s</i> -96.03% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 36.49% <i>s</i> -32.74% <i>p</i> -31.05% <i>d</i> 0.05% <i>s</i> -0.06% <i>p</i> -99.89% <i>d</i> → 55.59% <i>s</i> -38.27% <i>p</i> -6.14% <i>d</i> 0.05% <i>s</i> -0.06% <i>p</i> -99.89% <i>d</i> → 4.20% <i>s</i> -1.59% <i>p</i> -94.21% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>s,p,d</i>) hppH→M LMCT(<i>d</i> → <i>s,p</i>) hppH→M LMCT(<i>d</i> → <i>d</i>) hppH→M
	205.76 101(HOMO-1) → 107(LUMO+4) 101(HOMO-1) → 108(LUMO+5) 102(HOMO) → 109(LUMO+6)	0% <i>s</i> -99.99% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -22.96% <i>p</i> -77.04% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.99% <i>p</i> -0.01% <i>d</i> → 36.49% <i>s</i> -32.74% <i>p</i> -31.05% <i>d</i> 72.62% <i>s</i> -27.38% <i>p</i> -0% <i>d</i> → 4.20% <i>s</i> -1.59% <i>p</i> -94.21% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>s,p,d</i>) hppH→M LMCT(<i>p</i> → <i>s,p,d</i>) hppH→M
	90(HOMO-12) → 103(LUMO)	1.82% <i>s</i> -0% <i>p</i> -98.18% <i>d</i> → 8.38% <i>s</i> -91.61% <i>p</i> -0.01% <i>d</i>	LMCT(<i>s</i> → <i>d</i>) M→ hppH
1	184.49 63(HOMO-7) → 73(LUMO+2) 67(HOMO-3) → 74(LUMO+3) 68(HOMO-4) → 75(LUMO+4) 69(HOMO-1) → 79(LUMO+8) 70(HOMO) → 78(LUMO+7)	0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 52.24% <i>s</i> -0% <i>p</i> -45.76% <i>d</i> 58.65% <i>s</i> -41.93% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 27.64% <i>s</i> -33.61% <i>p</i> -38.75% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -0.99% <i>p</i> -99.01% <i>d</i> 16.335% <i>s</i> -83.61% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.04% <i>p</i> -0.96% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>s,d</i>) DMG→M LMCT(<i>s,p</i> → <i>d</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M
	185.66 63(HOMO-7) → 73(LUMO+2) 67(HOMO-3) → 74(LUMO+3) 68(HOMO-4) → 75(LUMO+4) 69(HOMO-1) → 79(LUMO+8) 70(HOMO) → 78(LUMO+7)	0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 52.24% <i>s</i> -0% <i>p</i> -45.76% <i>d</i> 58.65% <i>s</i> -41.93% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 27.64% <i>s</i> -33.61% <i>p</i> -38.75% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -0.99% <i>p</i> -99.01% <i>d</i> 16.335% <i>s</i> -83.61% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.04% <i>p</i> -0.96% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>s,d</i>) DMG→M LMCT(<i>s,p</i> → <i>s,p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M
	205.61 61(HOMO-9) → 72(LUMO+1) 70(HOMO) → 78(LUMO+7)	0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0.17% <i>s</i> -99.76% <i>p</i> -0.07% <i>d</i> 16.335% <i>s</i> -83.61% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.04% <i>p</i> -0.96% <i>d</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M
	233.04 64(HOMO-6) → 71(LUMO) 68(HOMO-2) → 72(LUMO+1) 69(HOMO-1) → 71(LUMO) 69(HOMO-1) → 76(LUMO+5) 70(HOMO) → 73(LUMO+2)	16.30% <i>s</i> -83.64% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.94% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> 58.65% <i>s</i> -41.93% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 0.17% <i>s</i> -99.76% <i>p</i> -0.07% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.94% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 14.19% <i>s</i> -66.46% <i>p</i> -19.36% <i>d</i> 16.335% <i>s</i> -83.61% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i>	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>s,p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M
	294.13 62(HOMO-8) → 71(LUMO) 66(HOMO-4) → 71(LUMO)	58.09% <i>s</i> -41.89% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.94% <i>p</i> -0.06% <i>d</i> 57.56% <i>s</i> -42.42% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -99.94% <i>p</i> -0.06% <i>d</i>	LMCT(<i>s,p</i> → <i>p</i>) DMG→M LMCT(<i>s,p</i> → <i>p</i>) DMG→M
2	279.28 105(HOMO-6) → 112(LUMO) 106(HOMO-5) → 114(LUMO+2) 107(HOMO-4) → 123((LUMO+11) 110(HOMO-1) → 117(LUMO+5)	51.88% <i>s</i> -48.10% <i>p</i> -0.02% <i>d</i> → 98.82% <i>s</i> -0% <i>p</i> -1.18% <i>d</i> 0% <i>s</i> -99.95% <i>p</i> -0.05% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 48.87% <i>s</i> -8.32% <i>p</i> -42.81% <i>d</i> 0.08% <i>s</i> -0% <i>p</i> -99.92% <i>d</i> → 25.24% <i>s</i> -74.74% <i>p</i> -0.01% <i>d</i>	LMCT(<i>s,p</i> → <i>s</i>) DMG→M LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) DMG→M MLCT(<i>d</i> → <i>s,d</i>) M→DMG MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→DMG
	362.97 109(HOMO-2) → 112(LUMO)	0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 98.82% <i>s</i> -0% <i>p</i> -1.18% <i>d</i>	MMCT(<i>d</i> → <i>s</i>) M→M
	364.16 108(HOMO-3) → 112(LUMO) 109(HOMO-2) → 114(LUMO+2)	0.03% <i>s</i> -0% <i>p</i> -99.97% <i>d</i> → 98.82% <i>s</i> -0% <i>p</i> -1.18% <i>d</i> 0% <i>s</i> -0% <i>p</i> -100% <i>d</i> → 0% <i>s</i> -100% <i>p</i>	MMCT(<i>d</i> → <i>s</i>) M→M MMCT(<i>d</i> → <i>p</i>) M→M

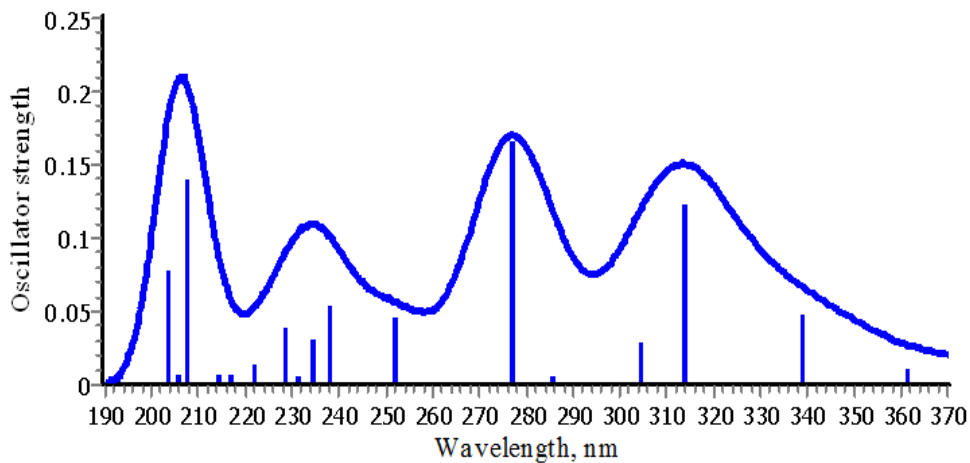
5	222.60	101(HOMO-1) → 107(LUMO+4) 101(HOMO-1)108(LUMO+5) 102(HOMO) → 104(LUMO+1) 102(HOMO) → 106(LUMO+3) 102(HOMO) → 109(LUMO+6)	d 0% _s -99.99% _p -0.01% _d →0% _s -22.96% _p -77.04% _d 0% _s -99.99% _p -0.01% _d →36.49% _s -32.74% _p -31.05% _d 72.62% _s -27.38% _p -0% _d →2.74% _s -27.46% _p -96.80% _d 72.62% _s -27.38% _p -0% _d →55.59% _s -38.27% _p -6.14% _d 72.62% _s -27.38% _p -0% _d →4.20% _s -1.59% _p -94.21% _d	MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> → <i>s</i> , <i>p</i>) LMCT(<i>s</i> → <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	226.38	101(HOMO-1) → 105(LUMO+2) 101(HOMO-1) → 107(LUMO+4) 102(HOMO) → 104(LUMO+1)	0% _s -99.99% _p -0.01% _d →0% _s -58.44% _p -41.56% _d 0% _s -99.99% _p -0.01% _d →0% _s -22.96% _p -77.04% _d 72.62% _s -27.38% _p -0% _d →2.74% _s -27.46% _p -96.80% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>p</i> , <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> → <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	239.76	91(HOMO-11) → 103(LUMO) 92(HOMO-10) → 103(LUMO)	0% _s -0.01% _p -99.99% _d →8.38% _s -91.61% _p -0.01% _d 0.16% _s -0.01% _p -99.84% _d →8.38% _s -91.61% _p -0.01% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> → <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	222.25	89(HOMO-12) → 102(LUMO) 90(HOMO-11) → 103(LUMO+1) 91(HOMO-10) → 102(LUMO) 92(HOMO-9) → 103(LUMO+1)	0.02% _s -0.01% _p -99.98% _d →23.75% _s -76.23% _p 0.01% _d 0% _s -0.08% _p -99.92% _d →0 % _s -99.97% _p -0.02% _d 0.05% _s -0.01% _p -99.94% _d →23.75% _s -76.23% _p -0.01% _d 1.71% _s -90.10% _p -8.19% _d →0% _s -99.97% _p -0.02% _d	MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u>
	223.77	89(HOMO-12) → 102(LUMO) 90(HOMO-11) → 103(LUMO+1) 91(HOMO-10) → 102(LUMO) 92(HOMO-9) → 103(LUMO+1)	0.02% _s -0.01% _p -99.98% _d →23.75% _s -76.23% _p 0.01% _d 0% _s -0.08% _p -99.92% _d →0 % _s -99.97% _p -0.02% _d 0.05% _s -0.01% _p -99.94% _d →23.75% _s -76.23% _p -0.01% _d 1.71% _s -90.10% _p -8.19% _d →0% _s -99.97% _p -0.02% _d	MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u>
6	226.62	100(HOMO-1) → 107(LUMO+5) 100(HOMO-1) → 108(LUMO+6)	1.10% _s -99.88% _p -0.01% _d →34.80% _s -1.31% _p -63.88% _d 1.10% _s -99.88% _p -0.01% _d →0% _s -87.35% _p -12.65% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	245.29	90(HOMO-11) → 103(LUMO+1) 92(HOMO-9) → 103(LUMO+1)	0% _s -0.08% _p -99.92% _d →0% _s -99.97% _p -0.02% _d 1.71% _s -90.10% _p -8.19% _d →0% _s -99.97% _p -0.02% _d %d	MLCT(<i>d</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u>
	246.81	101(HOMO) → 106(LUMO+4)	48.71% _s -51.28% _p -0.01% _d →51.87% _s -13.84% _p -34.29% _d	LMCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>s</i> , <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M
	205.98	97(HOMO-4) → 104(LUMO+2) 97(HOMO-4) → 107(LUMO+5)	55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →0.32% _s -0.97% _p -98.70% _d 55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →9.46% _s -11.82% _p -78.72% _d	LMCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	208.57	98(HOMO-3) → 105(LUMO+3) 99(HOMO-2) → 106(LUMO+4) 99(HOMO-2) → 108(LUMO+6) 99(HOMO-2) → 109(LUMO+7) 99(HOMO-2) → 110(LUMO+8)	4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →0% _s -3.87% _p -96.12% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →63.11% _s -28.75% _p -8.13% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →3.65% _s -76.62% _p -19.72% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →19.55% _s -52.52% _p -27.93% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →2.08% _s -45.95% _p -51.97% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>s</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>p</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>p</i> , <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
6	211.86	98(HOMO-3) → 104(LUMO+2) 98(HOMO-3) → 105(LUMO+3) 97(HOMO-4) → 105(LUMO+3) 98(HOMO-3) → 104(LUMO+2) 98(HOMO-3) → 107(LUMO+5) 99(HOMO-2) → 107(LUMO+5) 99(HOMO-2) → 110(LUMO+8)	4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →0.32% _s -0.97% _p -98.70% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →0% _s -3.87% _p -96.12% _d 55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →0% _s -3.87% _p -96.12% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →0.32% _s -0.97% _p -98.70% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →9.46% _s -11.82% _p -78.72% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →9.46% _s -11.82% _p -78.72% _d 7.98% _s -92% _p -0.02% _d →2.08% _s -45.95% _p -51.97% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>p</i> → <i>p</i> , <i>d</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M
	252.56	99(HOMO-2) → 107(LUMO+5) 101(HOMO) → 109(LUMO+7) 89(HOMO-12) → 101(HOMO) 90(HOMO-11) → 101(HOMO)	7.98% _s -92% _p -0.02% _d →9.46% _s -11.82% _p -78.72% _d 49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d →19.55% _s -52.52% _p -27.93% _d 0% _s -0.16% _p -99.84% _d →49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d 0% _s -0.17% _p -99.83% _d →49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d	LMCT(<i>p</i> → <i>d</i>) LMCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>s</i> , <i>p</i>) MLCT(<i>d</i> → <i>s</i> , <i>p</i>)	<u>hppH</u> →M <u>hppH</u> →M M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u>
	254.18	92(HOMO-9) → 102(LUMO) 92(HOMO-9) → 103(LUMO+1) 93(HOMO-8) → 103(LUMO+1)	1.06% _s -80.66% _p -18.28% _d →15.94% _s -84.05% _p -0.02% _d 1.06% _s -80.66% _p -18.28% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d 0.05% _s -70.73% _p -29.22% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d	MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>) MLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u> M→ <u>hppH</u>
	269.65	96(HOMO-5) → 103(LUMO+1) 97(HOMO-4) → 101(HOMO) 97(HOMO-4) → 102(LUMO) 98(HOMO-3) → 102(LUMO)	0.08% _s -99.91% _p -0.02% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d 55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d 55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →15.94% _s -84.05% _p -0.02% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →15.94% _s -84.05% _p -0.02% _d	LLCT(<i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>s</i> , <i>p</i>) LLCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	<u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u>
	272.31	97(HOMO-4) → 103(LUMO+1) 98(HOMO-3) → 101(HOMO) 98(HOMO-3) → 102(LUMO) 97(HOMO-4) → 103(LUMO+1) 98(HOMO-3) → 101(HOMO) 98(HOMO-3) → 102(LUMO) 98(HOMO-3) → 103(LUMO+1)	55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →15.94% _s -84.05% _p -0.02% _d 55.45% _s -44.54% _p -0.01% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →49.10% _s -50.89% _p -0.01% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →15.94% _s -84.05% _p -0.02% _d 4.78% _s -95.21% _p -0.02% _d →1.66% _s -98.31% _p -0.03% _d	LLCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>s</i> , <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>s</i> , <i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>s</i> , <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>p</i>) LLCT(<i>p</i> → <i>p</i>)	<u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u> <u>hppH</u> → <u>hppH</u>



۱

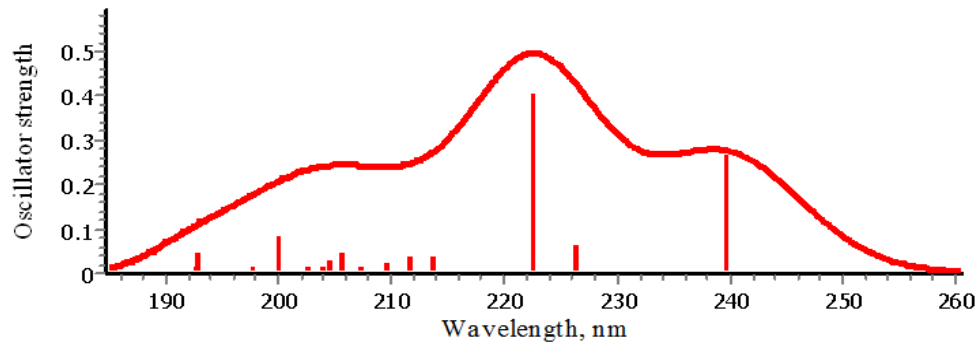


۲

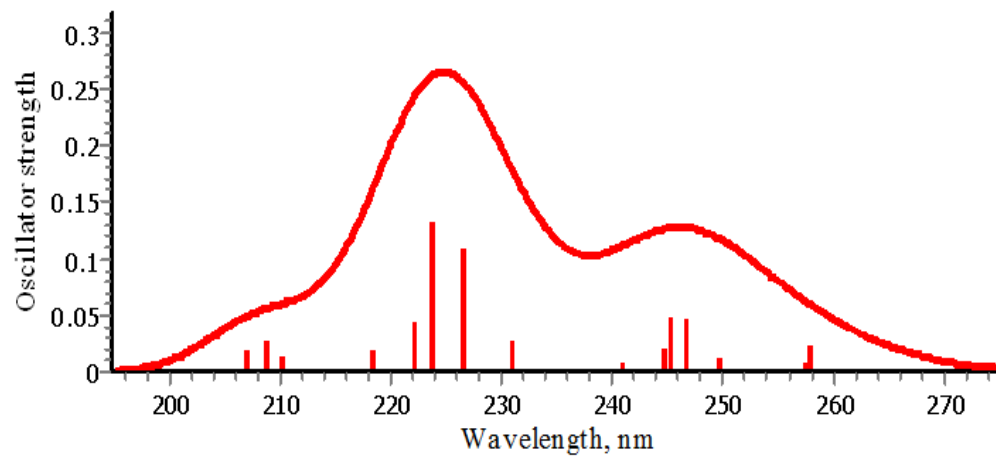


۳

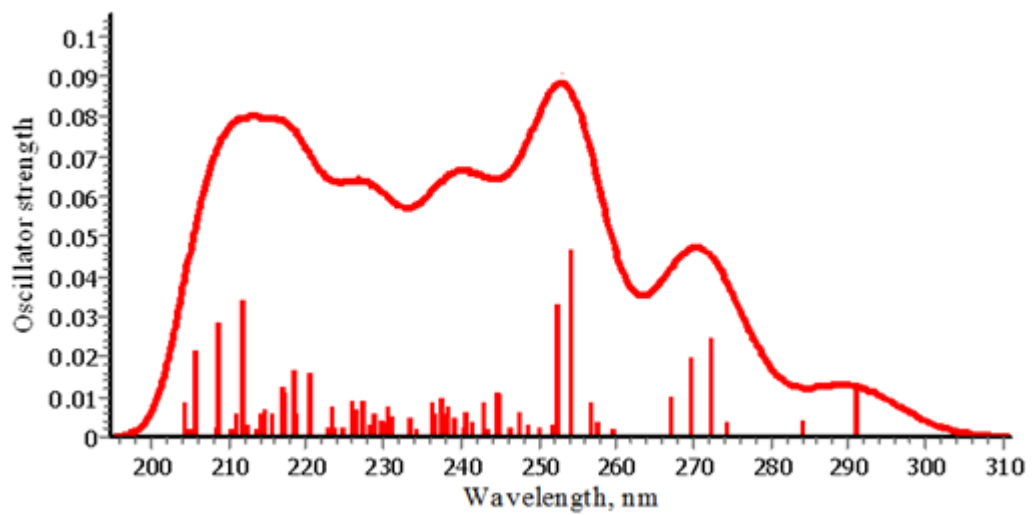
شکل ۳. نمودار طیف سنجی UV-Vis کمپلکس های ۱-۳



۴



۵



۶

شکل ۴. نمودار طیف سنجی UV-Vis کمپلکس های ۴-۶

۴. نتیجه گیری

محاسبه‌های بهینه سازی، طیف سنجی مرئی-فرابنفش و NBO به وسیله نرم افزار گوسین و در سطح تئوری B3LYP و سری پایه LANL2DZ برای اتم های مرکزی و 6-311G(d, p) برای اتم های دیگر انجام شد. ساختار تئوری و تجربی همخوانی خوبی دارد مگر در ترکیب ۴ (کمپلکس $[\text{NiCl}_2(\text{hppH})_2]$) که تفاوت کمی در زاویه ها به خصوص زاویه N-H-Cl و زاویه های دو جهی اطراف فلز مرکزی دیده می شود که می تواند دلیلی برای تمایل بالای اتم نیکل برای نزدیک شدن به اتم کلر و جذب الکترون باشد. با بررسی طیف UV-Vis بالاترین پیک مشاهده شده ترکیب های ۱-۶ به ترتیب انتقال های الکترونی LMCT، LMCT-MLCT، MMCT، MLCT، MLCT و LLCT را نشان می دهند. با توجه به پژوهش های انجام شده در مورد ترکیب های ۱-۳، با لیگاند dmg^{2-} انتقال های LMCT در سری کمپلکس های با هسته فلزی نیکل به دلیل عدد اتمی بیشتر نیکل و اندازه کوچکتری که نسبت به آهن و منگنز دارد، بهتر انجام می شود چون بار موثر هسته روی آن بیشتر، چگالی الکترونی آن پایین تر و بنابراین تمایل بیشتری برای گرفتن الکترون از لیگاند به صورت انتقال بار و افزایش چگالی الکترونی خود دارد. ولی در ترکیب های ۴-۶ به دلیل های ذکر شده، انتقال های LMCT در کمپلکس های آهن و منگنز در طول موج فقط کمی بیشتر از اتم نیکل صورت می گیرد.

۵. مراجع

- [1] A.K. Brisdon, *Inorganic Spectroscopic Methods*. Oxford: Oxford UP, (1998).
- [2] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow, England: Pearson Prentice Hal (2008).
- [3] L.M. Al-Harbi, E.H. El-Mossalamy, A.Y. Obaid, A.H. Al-Jedaani, *Spectrochim Acta A*, 120 (2014) 25.
- [4] T.H. Wang, I.T. Wang, S.H. Lin, L.Y. Huang, S.K. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 757 (2014) 36.
- [5] T.H. Wang, I.T. Wang, W.L. Huang, L.Y. Huang, *Spectrochim Acta A.*, 121 (2014) 650.
- [6] A. Kovács, *J. Organomet. Chem.*, 692 (2007) 5383.
- [7] B. Krámos, A. Kovács, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 867 (2008) 1.
- [8] S.H. Oakley, D.B. Soria, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Polyhedron*, 25 (2006) 1247.
- [9] K. Kordatos, A.D. Vlasopoulos, S. Strikos, A. Ntziouni, S. Gavela, S. Trasobares, V. Kasselouri-Rigopoulou, *Electrochimica Acta.*, 55 (2010) 2466.
- [10] A.A. Osunlaja, N.P. Ndahi, J.A. Ameh, *African Journal of Biotechnology*, 8(1) (2009) 4.
- [11] E.J. Corey, J. Grogan, *Org. Lett.*, 1 (1999) 157.
- [12] D. Enders, P. Shilvock, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 359.
- [13] S.J. Angyal, W.K. Warburton, *J. Chem. Soc.*, 14 (1951) 2492.
- [14] S. Herres-Pawlis, *Nachr. Chem.*, 57 (2009) 20.
- [15] J. Chrappov, P. Schwendt, M. Sivk, M. Repisky, V.G. Malkin, J. Marek, *Dalton Trans.*, 26 (2009) 465.
- [16] P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 421.
- [17] M.H.N. Assadi, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 3913.
- [18] C. Lee, R.G. Parr, W. Yang, *Phys. Re.*, 37 (1988) B785.
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [21] 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, Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O.H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, 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. 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, GAUSSIAN09, revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009).