



سنتز، ساختار و بررسی طیف‌های ارتعاشی کمپلکس بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II)

مینا جامی الاحمدی*، سمیه شعبانی انداد

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۵/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۷/۲

چکیده

بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II)، $Ni(APBO)_2$ ، سنتز شد و داده‌های کریستالوگرافی بهبود یافته اشعه X آن ارائه گردید. ساختار مولکولی این ترکیب با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگال (DFT) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با داده‌های تجربی مقایسه شد. فرکانس‌های ارتعاشی هم‌هنگ $Ni(APBO)_2$ در روش B3LYP با استفاده از مجموعه پایه $6-311G^*$ بدست آمد و همه شیوه‌های ارتعاشی IR و Raman در این سطح محاسبه شد. فرکانس‌های ارتعاشی محاسبه شده با نتایج تجربی مقایسه شد. توافق خوبی بین فرکانس‌های نظری مقیاس پذیر و پارامترهای ساختاری با داده‌های تجربی وجود دارد. بر اساس داده‌های تجربی و محاسباتی، پیوند فلز-لیگاند در این کمپلکس، قوی‌تر از ترکیبات $Cu(APBO)_2$ ، $Ni(APO)_2$ و $Cu(APO)_2$ است.

واژه‌های کلیدی: بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II)، کریستالوگرافی اشعه X، نظریه تابعی چگال، طیف‌های IR متوسط و دور.

۱. مقدمه

کمپلکس‌های β -کتوآمین غیر اشیاعی از فلزات دیرگذار می‌توانند به عنوان کاتالیزور برای تولید کوپلیمرهای اولفین مورد استفاده قرار گیرند [۱-۴]. توجه زیاد به این کمپلکس‌ها در اواسط قرن بیستم [۵-۱۱] منجر به تهیه برخی از آنها و بررسی خواص

*معهده دار مکاتبات: مینا جامی الاحمدی

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

پست الکترونیک: E-mail: Jamialahmadimina@yahoo.com

تلفن: ۰۹۱۵۳۲۸۵۴۹۶

آنها شد. به تازگی، مطالعات بسیاری بر روی کمپلکس‌های β -کتوآمین Cu (II) و Ni (II) به دلیل خواص و کاربردهای خاص این کمپلکس‌ها انجام شده است [۱۶-۱۲]. به ویژه، کمپلکس‌های Ni (II) که حاوی لیگاندهای دو عنصر N و O هستند، برای پلیمریزاسیون کاتیونی یا رادیکالی [۱۷-۱۹] و همچنین تولید نفت و گاز طبیعی [۲۰] و مایعات بیولوژیکی [۲۱، ۲۲] استفاده می‌شود. در مقالات قبلی ساختار و ویژگی‌های بیس (۴-آمینو-۳-پنتن-۲-اوناتو) مس (II) [۱۵]، ۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اون [۲۳] و بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) مس (II) [۳۱] را بررسی کردیم. در این کار، خصوصیات طیفی، ساختار اشعه ایکس و انتساب کامل طیف‌های ارتعاشی بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) مس (II)، $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. گل‌چوبیان و رضایی [۱۶]، مقاله‌ای در باره این ترکیب و کمپلکس مس آن نوشته و در آن ساختار اشعه ایکس و طیف‌های IR، NMR و UV آن را گزارش کرده‌اند. داده‌های اشعه ایکس ما تفاوت‌های اندکی با داده‌های گل‌چوبیان [۱۶] دارد. به عنوان مثال، در مقاله فوق رنگ کمپلکس $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ آبی تیره گزارش شده است، در حالی که کمپلکسی که ما سنتز کردیم، به رنگ قرمز بود. طبق توضیحاتی که این محققان در مقاله خود آورده‌اند، ترکیب مورد نظر ساختاری نزدیک به مسطح مربعی دارد و ترکیب فلز نیکل با چنین کثوردیناسیونی، معمولاً رنگ زرد تا قرمز دارد [۲۴]. بنابراین، ارائه یک ساختار تصحیح شده اشعه ایکس از این ترکیب ضروری به نظر می‌رسد. به علاوه، در این مقاله فرکانس‌های ارتعاشی محاسبه شده و انتساب کامل فرکانس‌های طیف ارتعاشی تجربی انجام و با مقادیر نظری مقایسه شده است.

۲. بخش تجربی

۲-۱. سنتز

لیگاند APBO طبق روش وینستن^۱ و واینمن^۲ سنتز شد [۲۵]. ۴ میلی‌مول (۰/۶۴۴ میلی‌گرم) APBO در اتانول حل شد و به تدریج همراه با هم زدن به محلول الکلی شامل ۲ میلی‌مول (۰/۴۹۸ میلی‌گرم) نیکل (II) استات اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت و نیم در دمای اتاق به هم زده شد و سپس رسوب قرمز رنگ تولید شده صاف شده و پس از شستشو، در محلول دی‌کلرومتان و سپس کلروفرم متبلور شد و نهایتاً بلورهای سوزنی شکل قرمز رنگی به دست آمد. درصد عناصر در $\text{NiC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ برابر با C: ۶۳/۳۱، H: ۵/۲۸، N: ۷/۳۹ و درصد‌های به دست آمده از آنالیز عنصری برابر با C: ۶۲/۱۶، H: ۵/۴۵ و N: ۷/۰۵ می‌باشد. نتایج طیف NMR هیدروژن (با شدت ۱۰۰ مگاهرتز و حلال کلروفرم دوتره و با پیک مرجع ppm ۷/۲۴) به صورت $\delta = 7/46$ (سینگلت، مرتبط با ۴ اتم هیدروژن گروه‌های فنیل)، $\delta = 7/32$ (سینگلت، مرتبط با ۶ اتم هیدروژن باقیمانده گروه‌های فنیل)، $\delta = 5/52$ (سینگلت، مرتبط با ۲ اتم هیدروژن متصل به N)، $\delta = 5/35$ (سینگلت، مرتبط با ۲ اتم هیدروژن متصل به کربن‌های آلفا، C-H) و $\delta = 2/03$ (سینگلت، مرتبط با ۶ اتم هیدروژن گروه‌های متیل) مشاهده و تفسیر شدند.

¹ Weinstein

² Wyman

۲-۲. ابزار و روش ها

طیف های IR با دستگاه اسپکتروفتومتر Bomem B-154 ناحیه $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ با 20 cm^{-1} اسکن و تفکیک 2 cm^{-1} ثبت شد. طیف ترکیبات جامد در قرص های پتاسیم برمید و طیفهای محلول در CCl_4 ، CH_3CN و CHCl_3 گرفته شده است. طیفهای IR 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 الکتريکی سرد می شود، 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 می گیرد.

۲-۳. اندازه گیری تک بلور X-ray

داده های X-ray برای $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ در دمای $1 \pm 81^\circ\text{C}$ و با حداکثر مقدار $2\theta = 55^\circ$ به دست آمد. نمونه در مدت 60 ثانیه، طی سه نوسان در معرض اشعه قرار گرفت. فاصله کریستال تا آشکارساز $127/4 \text{ mm}$ بود.

ساختار به وسیله روش های مستقیم حل شد و با تکنیک های فوریه بسط داده شد. اتم های غیر هیدروژن به روش انیزوتروپی و اتم های هیدروژن توسط مدل riding اصلاح شدند. آخرین چرخه اصلاح ماتریس حداقل مربعات روی F^2 ، مبتنی بر 2011 انعکاس مشاهده شده و 117 پارامتر متغیر انجام و با معادلات زیر همگرا شد:

$$R_1 = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|} = 0.0299$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2} = 0.0827$$

انحراف استاندارد هر مشاهده $1/09$ بود. بیشینه و کمینه پیک ها روی اختلاف نهایی نقشه فوریه، به ترتیب، $0/39$ و $-0/39$ بود.

۲-۴. روش تحلیل

در این مطالعه محاسبات کوانتوم مکانیکی برای ترکیب $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ با استفاده از برنامه GAUSSIAN 03 [۲۶] انجام شد. بهینه سازی هندسی کامل، توسط تابعی چگال هیبریدی B3LYP [۲۷ و ۲۸] و تابع پایه 6-311G اجرا شد. فرکانس های ارتعاشی نیز در سطح نظری B3LYP/6-311G* تعیین شدند. فعالیت های رامان، با دیفرانسیل گیری عددی انحرافات دوقطبی نسبت به میدان الکتريکی و با استفاده از فرمان Freq = Raman در GAUSSIAN 03 محاسبه شدند.

انتساب فرکانس های تجربی بر اساس نوارهای مشاهده شده و شدت های آنها در طیف های مادون قرمز و رامان و تناظر یک به یک آنها با فرکانس های نظری محاسبه شده انجام شد. در این انتساب، از بخش پویانمایی نرم افزار گرافیکی GaussView 3.0 [۲۹] که مکمل برنامه GAUSSIAN است، کمک گرفته شد. این نرم افزار، یک نمایش بصری از شکل شیوه های ارتعاشی فراهم می کند.

۳. نتایج و بحث

داده‌های کریستالوگرافی و جزئیات تحلیل X-ray در جدول ۱ ارائه شده‌اند. تعدادی از طول‌ها و زوایای پیوند محاسبه شده این ترکیب به همراه پارامترهای اشعه ایکس و پارامترهای هندسی ترکیبات Ni(APO)₂ و APBO در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. همچنین ساختارهای محاسبه شده و X-ray آن، به ترتیب، در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند.

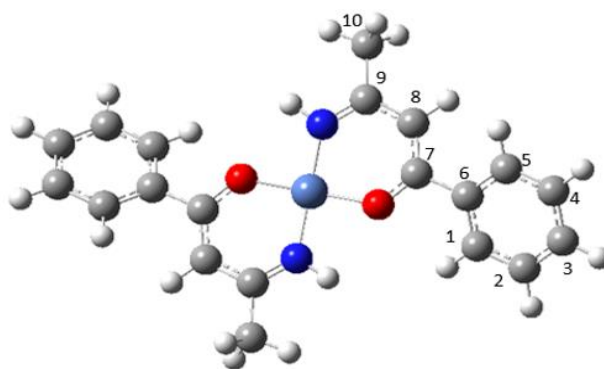
جدول ۱. داده‌های کریستالوگرافی برای بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-آناتو) نیکل (II)

| | |
|---|--|
| NiC ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ | فرمول تجربی |
| ۳۷۰/۰ | وزن فرمولی |
| قرمز، | رنگ بلور و رفتار آن |
| ۱۹۲ | دما (K) |
| منوکلینیک | ساختار بلوری |
| اولیه | نوع شبکه |
| ۰/۲۵ × ۰/۲۰ × ۰/۱۵ | ابعاد سلول واحد (mm) |
| ۶/۳۸۵۶(۶) | a(Å) |
| ۱۳/۳۱۷۳(۱۵) | b(Å) |
| ۱۰/۲۲۷۶(۱۰) | c(Å) |
| ۹۲/۱۳۸(۳) | β(°) |
| ۸۶۹/۱۳(۱۵) | حجم (Å ³) |
| ۱/۴۴۸ و ۲ | Z و چگالی محاسبه شده (g cm ⁻³) |
| ۳۹۶/۰۰ | F(000) |
| ۱۳۰/۰ - ۱۹۰/۰ ° | محدوده (زاویه) نوسان (ω) (χ=45.0 , φ= 0.0) |
| ۱۵۰/۰ | سرعت نمایش (sec./°) |
| ۰/۰ - ۱۶۰/۰ ° | محدوده (زاویه) نوسان (ω) (χ=45.0 , φ= 180.0) |
| ۱۲۷/۴۰ | موقعیت آشکارساز (mm) |
| ۰/۱۰۰ | اندازه پیکسل (mm) |
| ۵۵/۰ | 2θ _{max} (°) |
| پلاریزاسیون لورنتز | تصحیحات |
| جذب | |
| F ² | اصلاح |
| Σ w (Fo ² - Fc ²) ² | عملکرد کمینه |
| ۰/۰۲۹۹ | باقی مانده: R1 (I>2.00σ(I)) |
| ۰/۰۳۴۴ | باقی مانده: R (همه انعکاس‌ها) |
| ۰/۰۸۲۷ | باقی مانده: wR2 (همه انعکاس‌ها) |
| ۱/۰۹۲ | کیفیت شاخص انطباق |

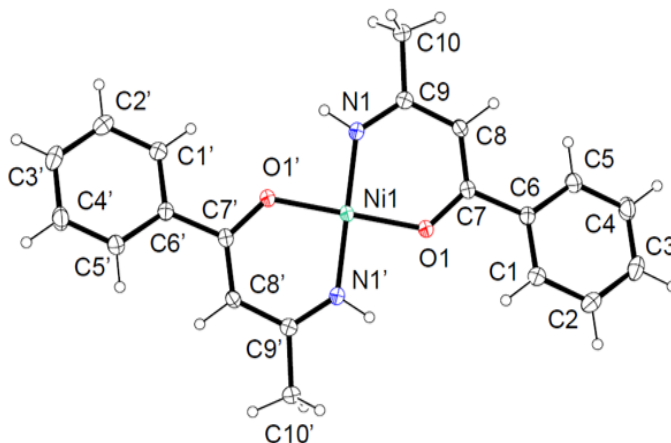
جدول ۲- تعدادی از پارامترهای تجربی (X-Ray) و محاسبه شده بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اواناتو) نیکل (II)
(طول‌های پیوند بر حسب Å و زوایای پیوند بر حسب °)

| APBO ⁴ | Ni(APO) ₂ ³ | Cu(APBO) ₂ ² | Ni(APBO) ₂ | X-Ray ¹ | X-Ray | پارامتر |
|-------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------|--------|-----------------------------|
| 6-311G** | 6-311G* | | 6-311G* | | | |
| | ۱/۹۵۵ | ۱/۹۵۶ | ۱/۸۵۲ | ۱/۸۴۹ | ۱/۸۵۰ | M - O |
| | ۱/۹۲۰ | ۱/۹۱۸ | ۱/۸۵۶ | ۱/۸۴۶ | ۱/۸۴۲ | M - N |
| ۱/۲۴۵ | ۱/۲۸۰ | ۱/۲۸۲ | ۱/۲۹۰ | ۱/۳۰۲ | ۱/۳۰۳ | O - C |
| ۱/۳۴۶ | ۱/۳۰۹ | ۱/۳۱۱ | ۱/۳۰۷ | ۱/۳۰۶ | ۱/۳۰۷ | N - C |
| ۱/۴۴۲ | ۱/۳۹۲ | ۱/۳۹۶ | ۱/۳۸۸ | | ۱/۳۷۴ | C7- C8(ph) |
| ۱/۳۷۸ | ۱/۴۱۸ | ۱/۴۱۶ | ۱/۴۱۸ | | ۱/۴۱۷ | C8- C9(CH ₃) |
| ۱/۵۰۵ | | ۱/۵۱۴ | ۱/۵۱۲ | ۱/۵۰۴ | ۱/۵۰۲ | C9- C10(C-CH ₃) |
| ۱/۵۰۷ | ۱/۵۱۰ | ۱/۴۹۸ | ۱/۴۹۴ | ۱/۴۹۶ | ۱/۴۹۸ | C6 - C7(C-ph) |
| | | ۱/۳۹۱ | ۱/۳۹۱ | | ۱/۳۹۲ | C1 - C2 |
| | | | ۱/۳۹۴ | | ۱/۳۸۴ | C2 - C3 |
| | | | ۱/۳۹۴ | | ۱/۳۷۸ | C3 - C4 |
| | | | ۱/۳۹۲ | | ۱/۳۸۳ | C4 - C5 |
| | | | ۱/۴۰۱ | | ۱/۳۹۶ | C5 - C6 |
| | | ۱/۴۰۱ | ۱/۴۰۱ | | ۱/۳۹۴ | C1 - C6 |
| ۱/۰۰۵ ، ۱/۰۱۸ | ۱/۰۱۳ | ۱/۰۱۴ | ۱/۰۱۴ | | ۰/۸۸۰ | N - H |
| | ۱/۰۸۳ | ۱/۰۸۱ | ۱/۰۸۱ | | ۰/۹۴۹ | C8 - H |
| | ۱/۰۹۲ | ۱/۰۹۲ | ۱/۰۹۳ | | ۰/۹۸۰ | C10 - H |
| | | ۱/۰۸۳ | ۱/۰۸۳ | | ۰/۹۴۹ | C1 - H |
| | ۱۷۹/۷۸ | ۱۷۸/۱۸ | ۱۷۹/۰۴ | | ۱۸۰/۰۰ | O1- M- O1' |
| | ۸۸/۵۱ | ۹۱/۴۳ | ۹۳/۲۷ | ۹۳/۷۹ | ۹۳/۵۷ | O1-M-N1 |
| | | ۸۸/۷۴ | ۸۶/۷۲ | ۸۶/۲۱ | ۸۶/۴۳ | O1-M-N1' |
| | ۱۷۹/۷۷ | ۱۷۷/۷۸ | ۱۷۸/۴۰ | | ۱۸۰/۰۰ | N1- M- N1' |
| | ۱۲۶/۸۲ | ۱۲۷/۲۸ | ۱۲۷/۶۵ | ۱۲۶/۸۰ | ۱۲۷/۰۳ | M- O1- C7 |
| | ۱۲۸/۷۱ | ۱۲۸/۷۶ | ۱۲۸/۹۸ | ۱۲۹/۰۷ | ۱۲۹/۰۵ | M- N1- C9 |
| ۱۲۲/۵ | ۱۲۵/۷۶ | ۱۲۵/۰۷ | ۱۲۵/۰۱ | ۱۲۴/۹۶ | ۱۲۵/۰۷ | O1- C7- C8 |
| ۱۱۸/۱ | ۱۱۴/۶۷ | ۱۱۵/۱۹ | ۱۱۴/۶۲ | ۱۱۴/۰۶ | ۱۱۴/۴۷ | O1- C7- C6 |
| ۱۲۲/۵ | ۱۲۲/۸۸ | ۱۲۳/۰۸ | ۱۲۱/۹۷ | ۱۲۱/۴۴ | ۱۲۱/۹۵ | N1- C9- C8 |
| ۱۱۶/۱ | ۱۱۹/۷۰ | ۱۱۹/۲۲ | ۱۲۰/۰۲ | ۱۱۹/۸۱ | ۱۱۹/۷۱ | N1- C9- C10 |
| ۱۲۲/۷ | ۱۲۴/۳۲ | ۱۲۴/۳۹ | ۱۲۳/۱۱ | | ۱۲۳/۳۲ | C7- C8- C9 |
| ۱۲۱/۳ | | ۱۱۷/۶۸ | ۱۱۸/۰۱ | | ۱۱۸/۳۴ | C10- C9- C8 |
| ۱۱۹/۴ | ۱۱۷/۳۸ | ۱۱۹/۷۱ | ۱۲۰/۳۶ | | ۱۲۰/۴۴ | C6- C7- C8 |
| | | | ۱۲۲/۲۴ | | ۱۲۱/۹۱ | C5- C6- C7 |
| | ۱۱۶/۰۲ | | ۱۱۵/۰۲ | | ۱۱۵/۴۷ | Ni- N- H |
| ۱۲۱/۱ ، ۱۱۶/۷ | ۱۱۵/۲۷ | ۱۱۵/۰۵ | ۱۱۶/۰۲ | | ۱۱۵/۴۸ | C- N- H |
| | ۱۱۸/۱۶ | ۱۱۸/۴۳ | ۱۱۹/۰۳ | | ۱۱۸/۳۶ | C7- C8- H |

| | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|----------------|
| ۱۱۷/۳ | ۱۱۱/۸۴ | ۱۱۷/۱۶ | ۱۱۷/۸۲ | ۱۱۸/۳۳ | C9- C8- H |
| | ۱۲۰/۲۴ | | ۱۲۰/۲۴ | ۱۲۰/۱۹ | C2- C3- H |
| | ۱۰۸/۱۸ | | ۱۰۸/۲۹ | ۱۰۹/۵۱ | H - C - H |
| | | | ۲۷/۶۷ | | O -C- C= C(ph) |
| | ۰/۴۹۷ | ۱/۵۵۷ | ۰/۶۰۶ | | N -Ni- O - C |



شکل ۱. ساختار بهینه شده $Ni(APBO)_2$ با استفاده از تابع پایه $6-311G^*$



شکل ۲. ساختار تجربی $Ni(APBO)_2$ (X-Ray)

۳-۱. ساختار مولکولی

در داده‌های X-Ray این کمپلکس، به جز اختلاف آشکار در رنگ بلور، اختلاف چندانی بین این داده‌ها و مقادیر گزارش شده [۱۶] وجود ندارد. اما پارامترهای محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-311G(d)$ تطابق بیش‌تری با داده‌های تجربی نسبت به پارامترهای گزارش شده توسط گل‌چوییان و رضایی [۱۶] دارد. طول پیوند C-H و N-H محاسبه شده در این کار، بیشتر از مقادیر X-Ray است که قبلاً توضیح داده شده است [۱۴ و ۳۱].

با توجه به جدول ۲، طول پیوند محاسبه شده C-O بلندتر و طول پیوند C-N کوتاه‌تر از مقادیر متناظر در APBO [۲۳]، $Ni(APO)_2$ [۱۵] و $Cu(APBO)_2$ [۳۱] است. این نتیجه نشان می‌دهد رزونانس در $Ni(APBO)_2$ در مقایسه با سه ترکیب ذکر شده افزایش یافته است. همچنین طول پیوند Ni-O و Ni-N در این کمپلکس، کوتاه‌تر و بنابراین قوی‌تر از Cu-O و Cu-N در $Cu(APBO)_2$ می‌باشد [۳۱].

طبق جدول ۲، زاویه دووجهی C-O-Ni در $Ni(APBO)_2$ (107.6° درجه) کوچک‌تر از زاویه متناظر در $Cu(APBO)_2$ (105.57°) و بزرگ‌تر از چنین زاویه‌ای در $Ni(APO)_2$ (104.97°) است. این نتیجه، نشان می‌دهد که $Ni(APBO)_2$ در قسمت حلقه‌های کی‌لیت، نسبت به $Ni(APO)_2$ انحراف بیش‌تری از حالت مسطح نشان می‌دهد؛ در حالی که نسبت به $Cu(APBO)_2$ به حالت مسطح نزدیک‌تر است. وجود گروه‌های فنیل در $Ni(APBO)_2$ که نسبت به گروه‌های متیل در $Ni(APO)_2$ نیاز به فضای بیش‌تری دارند، عامل انحراف بیش‌تر از حالت مسطح است. از طرفی، نیکل با آرایش d^8 نسبت به مس که در میدان مربعی آرایش d^9 را ایجاد می‌کند، اثر یان-تلر بیش‌تری ایجاد کرده و با لیگاند یکسان، کمپلکس نیکل، $Ni(APBO)_2$ ، نسبت به کمپلکس مس، $Cu(APBO)_2$ ، به حالت مسطح نزدیک‌تر است.

۳-۲. تحلیل‌های ارتعاشی

طیف‌های IR متوسط و دور بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II) به ترتیب، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. نوارهای فرکانسی مادون قرمز برای $Ni(APBO)_2$ در فاز جامد همراه با فرکانس‌های محاسبه شده و انتساب آنها در جدول ۳ آمده است. انتساب‌های گروه فنیل در نوشته‌های ویلسون [۳۰] داده شده است. اعداد موجی اصلی که در سطح UB3LYP و با استفاده از مجموعه پایه $6-311G^*$ به دست آمده بود، به طور جداگانه برای هر دو ناحیه $1700-50\text{ cm}^{-1}$ و $3100-1700\text{ cm}^{-1}$ با نمونه‌های تجربی مقایسه شد. برای اکثر شیوه‌های ارتعاشی نرمال، فرکانس‌های محاسبه شده کمی بالاتر از مقادیر مشاهده شده بودند. علاوه بر خطای روش‌های نظری، تفاوت بین فرکانس‌های محاسبه شده و تجربی ممکن است ناشی از عوامل مختلف بسیاری باشد که معمولاً در محاسبات در نظر گرفته نمی‌شوند، مانند ناهماهنگی، رزونانس فرمی، اثرات حلال و غیره. اما مقیاس بندی ساده اعداد موجی نظری با توجه به معادله نظری $\nu = \alpha \nu_{\text{مشاهده شده}}$ منجر به توافق رضایت بخش بین اعداد موجی نظری و مشاهده شده می‌شود. مقدار α برای فرکانس‌های بالا و پایین از مرجع [۳۲] استخراج شده‌اند.

جدول ۳. انتساب نوارهای اصلی بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II)

| انتساب | تجربی IR (جامد) | نظری ^۱ | | | |
|---|--------------------|-------------------|--------|-------------------|------|
| | | شدت رامان | شدت IR | f _{scal} | ردیف |
| vN-H | ۳۳۲۷(s) | ۶ | ۵۲ | ۳۴۰۷ | ۱ |
| vN-H | | ۱۵۴ | ۲ | ۳۴۰۷ | ۲ |
| vCH _α | | ۱۴۷ | ۴ | ۳۰۸۳ | ۳ |
| vCH _α | ۳۰۸۳(w) | ۳۳ | ۱۹ | ۳۰۸۳ | ۴ |
| ۲ | ۳۰۴۰(w) | ۹۶ | ۹ | ۳۰۷۷ | ۵ |
| ۲ | | ۱۰۴ | ۸ | ۳۰۷۷ | ۶ |
| ۲۰ و ۲b | | ۲۷۴ | ۸ | ۳۰۶۴ | ۷ |
| ۲۰ و ۲b | ۲۹۶۰(w) | ۷۲ | ۳۵ | ۳۰۶۴ | ۸ |
| ۲۰a | | ۳۳۶ | ۴ | ۳۰۵۵ | ۹ |
| ۲۰a | ۲۹۲۶(w) | ۴ | ۸۲ | ۳۰۵۵ | ۱۰ |
| ۷b | | ۱۵۷ | ۱۶ | ۳۰۴۲ | ۱۱ |
| ۷b | | ۱۶۹ | ۱۵ | ۳۰۴۲ | ۱۲ |
| ۱۳ | | ۶۸ | ۰ | ۳۰۳۳ | ۱۳ |
| ۱۳ | | ۲۹ | ۲ | ۳۰۳۳ | ۱۴ |
| vaCH ₃ | | ۴ | ۵۲ | ۲۹۹۰ | ۱۵ |
| vaCH ₃ | | ۱۴۸ | ۰ | ۲۹۹۰ | ۱۶ |
| vaCH ₃ | | ۱۴ | ۲۴ | ۲۹۷۱ | ۱۷ |
| vaCH ₃ | | ۱۷۷ | ۲ | ۲۹۷۱ | ۱۸ |
| vsCH ₃ | | ۴۱۷ | ۱ | ۲۹۱۷ | ۱۹ |
| vsCH ₃ | ۲۸۵۴(w) | ۶ | ۳۳ | ۲۹۱۷ | ۲۰ |
| vaC- C=O, vaC= C=N(i. p.), λa | | ۱۳۱ | ۰ | ۱۶۱۹ | ۲۱ |
| λa | | ۳ | ۷۳ | ۱۶۱۶ | ۲۲ |
| vC- C=O, vC= C-N(i. p.), λb | | ۸۱۱ | ۰ | ۱۶۱۳ | ۲۳ |
| vC- C=O, vC= C-N(o. p.), λb | ۱۶۰۱(vs) | ۲ | ۲۵۹ | ۱۶۱۱ | ۲۴ |
| vC= C-N, δCH _α , λb | ۱۵۴۵(m, sh) | ۰ | ۴۱ | ۱۵۹۱ | ۲۵ |
| vC= C-N, δCH _α , λb | | ۴۹ | ۰ | ۱۵۹۱ | ۲۶ |
| δCH _α , δNH, vaC-C=C | | ۷۸۸ | ۱ | ۱۵۳۰ | ۲۷ |
| δCH _α , δNH, vaC-C=C | ۱۵۰۹(vs) | ۱ | ۸۸۹ | ۱۵۲۶ | ۲۸ |
| ۱۹b | ۱۴۸۹(s) | ۰ | ۳۴ | ۱۵۰۰ | ۲۹ |
| ۱۹b | | ۶۷ | ۰ | ۱۴۹۹ | ۳۰ |
| δCH ₃ , vaC=C-N, vaC-C=O, ۱۹b | ۱۴۸۳(s) | ۱ | ۲۸۶ | ۱۴۸۰ | ۳۱ |
| δCH ₃ | | ۴۷ | ۳ | ۱۴۷۶ | ۳۲ |
| δCH ₃ | ۱۴۶۲(s) | ۷ | ۲۳۳ | ۱۴۷۲ | ۳۳ |
| ρCH ₃ , vsC=C-N, vsC-C=O | | ۷۸ | ۱ | ۱۴۶۸ | ۳۴ |
| δCH ₃ , ۱۹b | | ۲۰ | ۶۸ | ۱۴۶۴ | ۳۵ |
| δCH ₃ , ۱۹b | | ۵۰ | ۲۰ | ۱۴۶۳ | ۳۶ |
| vsC=C- N, vsC-C=O, ۱۹b | ۱۴۲۲(s) | ۱ | ۸۶ | ۱۴۴۰ | ۳۷ |
| δsCH ₃ | | ۲۵۸ | ۰ | ۱۳۹۷ | ۳۹ |
| δsCH ₃ | | ۱ | ۲۴ | ۱۳۹۴ | ۴۰ |
| δCH _α , δNH, δsCH ₃ | | ۸۱ | ۰ | ۱۳۹۰ | ۴۱ |
| δCH _α , δNH, δsCH ₃ | ۱۳۵۲(m, sh) | ۰ | ۱۶۳ | ۱۳۷۲ | ۴۲ |
| ۳ | | ۲ | ۱ | ۱۳۲۹ | ۴۳ |
| ۳ | | ۱۴ | ۰ | ۱۳۲۹ | ۴۴ |

| | | | | | |
|---|------------|-----|-----|------|----|
| ۱۴ | | ۰ | ۵ | ۱۳۰۲ | ۴۵ |
| ۱۴ | | ۳ | ۰ | ۱۳۰۱ | ۴۶ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{C1-}\Phi(\text{o.p.})$ | | ۱ | ۱۱ | ۱۲۵۹ | ۴۷ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{C1-}\Phi(\text{i.p.})$ | | ۵۲۳ | ۰ | ۱۲۴۹ | ۴۸ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{a}$ | | ۲۲ | ۰ | ۱۱۸۵ | ۴۹ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{a}$ | ۱۱۸۴(m) | ۱ | ۱۱۰ | ۱۱۸۴ | ۵۰ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{a}$ | ۱۱۷۱(m) | ۱ | ۹ | ۱۱۸۰ | ۵۱ |
| $\delta\text{CH}_\alpha, \delta\text{NH}, \nu\text{a}$ | | ۳۲ | ۰ | ۱۱۷۴ | ۵۲ |
| ۱۵ | | ۱۱ | ۰ | ۱۱۶۲ | ۵۳ |
| ۱۵ | ۱۱۶۲(w) | ۴ | ۳ | ۱۱۶۲ | ۵۴ |
| $\nu\text{CCO}, \delta\text{NH}, \nu\text{a}, \rho\text{CH}_3$ | ۱۱۰۶(m) | ۱ | ۱۱ | ۱۱۱۳ | ۵۵ |
| $\nu\text{CCO}, \delta\text{NH}, \nu\text{a}, \rho\text{CH}_3$ | | ۱۲ | ۰ | ۱۱۱۰ | ۵۶ |
| ۱۸b | ۱۰۷۲(m) | ۰ | ۱۳ | ۱۰۸۲ | ۵۷ |
| ۱۸b | | ۰ | ۲ | ۱۰۸۲ | ۵۸ |
| πCH_3 | | ۱ | ۱۴ | ۱۰۳۷ | ۵۹ |
| πCH_3 | | ۱ | ۱ | ۱۰۳۶ | ۶۰ |
| ۱۸a | | ۱۱ | ۰ | ۱۰۳۱ | ۶۱ |
| ۱۸a | ۱۰۲۹(m) | ۲ | ۲۸ | ۱۰۳۱ | ۶۲ |
| ρCH_3 | | ۱۰۲ | ۰ | ۱۰۱۵ | ۶۳ |
| ρCH_3 | ۱۰۱۵(w) | ۳ | ۱۴ | ۱۰۱۵ | ۶۴ |
| ۱۲ | | ۱۹۶ | ۰ | ۹۹۸ | ۶۵ |
| ۱۲ | | ۴ | ۲ | ۹۹۸ | ۶۶ |
| ۵ | | ۹ | ۰ | ۹۷۳ | ۶۷ |
| ۵ | ۹۶۶(m) | ۱ | ۶ | ۹۷۳ | ۶۸ |
| $\rho\text{CH}_3, \delta\text{C}=\text{C}=\text{C}$ | | ۸ | ۰ | ۹۶۹ | ۶۹ |
| $\rho\text{CH}_3, \delta\text{C}=\text{C}=\text{C}$ | | ۰ | ۷ | ۹۶۸ | ۷۰ |
| ۱۷a | | ۰ | ۳ | ۹۵۰ | ۷۱ |
| ۱۷a | | ۷ | ۰ | ۹۵۰ | ۷۲ |
| ۱۷b | | ۱ | ۲ | ۹۱۴ | ۷۳ |
| ۱۷b | | ۱ | ۱ | ۹۱۴ | ۷۴ |
| $\Delta\text{ring}, \nu\text{C-CH}_3$ | ۸۶۱(s) | ۱ | ۱۷ | ۸۵۷ | ۷۵ |
| $\Delta\text{ring}, \nu\text{C-CH}_3$ | | ۴ | ۰ | ۸۵۲ | ۷۶ |
| ۱۰a | | ۱۲ | ۰ | ۸۳۷ | ۷۷ |
| ۱۰a | ۷۹۶(s) | ۱ | ۳ | ۸۳۷ | ۷۸ |
| $\gamma\text{NH}, \gamma\text{C}\Phi, \nu\text{a}$ | | ۳ | ۹ | ۷۸۴ | ۷۹ |
| $\gamma\text{NH}, \gamma\text{C}\Phi, \nu\text{a}$ | | ۵ | ۳۰ | ۷۸۴ | ۸۰ |
| $\gamma\text{CH}_\alpha, \gamma\text{NH}$ | ۷۶۸(vs) | ۲ | ۹۸ | ۷۷۱ | ۸۱ |
| $\gamma\text{CH}_\alpha, \gamma\text{NH}$ | | ۱ | ۴ | ۷۶۷ | ۸۲ |
| $\gamma\text{CH}_\alpha, \gamma\text{NH}, \nu\text{a}$ | | ۲ | ۲۴ | ۷۴۱ | ۸۳ |
| $\gamma\text{CH}_\alpha, \gamma\text{NH}, \nu\text{a}$ | | ۱ | ۴ | ۷۴۰ | ۸۴ |
| $\nu\text{aN-Ni-N}, \nu\text{a}$ | ۷۲۳(m) | ۰ | ۱۷ | ۷۳۴ | ۸۵ |
| $\nu\text{aN-Ni-N}, \gamma\text{NH}, 6b, \nu\text{a}$ | | ۱۵ | ۳ | ۷۰۸ | ۸۶ |
| ۱۱ | ۷۰۵(m, sh) | ۱ | ۲۷ | ۷۰۴ | ۸۷ |
| ۱۱ | ۶۹۹(vs) | ۷ | ۱۳۹ | ۶۹۶ | ۸۸ |
| $\gamma\text{NH}, \nu\text{a}$ | ۶۹۰(m, sh) | ۲ | ۲۷ | ۶۹۵ | ۸۹ |
| $\gamma\text{NH}, \nu\text{a}$ | | ۳ | ۶ | ۶۹۰ | ۹۰ |

| | | | | | |
|---|---------|----|----|-----|-----|
| γNH , 6b | ۶۷۰(m) | ۱ | ۸ | ۶۸۲ | ۹۱ |
| vsN-Ni-N | | ۱۵ | ۵ | ۶۵۷ | ۹۲ |
| ρb | | ۴ | ۰ | ۶۲۳ | ۹۳ |
| ρb | | ۸ | ۰ | ۶۲۳ | ۹۴ |
| vaO-Ni-O | ۵۸۷(s) | ۰ | ۱۲ | ۵۸۹ | ۹۵ |
| vsO-Ni-O | | ۲ | ۰ | ۵۷۳ | ۹۶ |
| γCCH_3 | | ۸ | ۱ | ۵۷۱ | ۹۷ |
| γCCH_3 | | ۳ | ۳ | ۵۵۸ | ۹۸ |
| vaO-Ni-O, ۱۶b | ۴۸۵(vs) | ۰ | ۸ | ۴۸۹ | ۹۹ |
| vaO-Ni-O, ۱۶b | | ۴ | ۲ | ۴۶۶ | ۱۰۰ |
| Δ | ۴۲۲(s) | ۰ | ۶ | ۴۴۷ | ۱۰۱ |
| Δ | | ۱۰ | ۰ | ۴۲۵ | ۱۰۲ |
| vaN-Ni-N, ۱۶b | ۴۰۶(s) | ۰ | ۱۹ | ۴۱۳ | ۱۰۳ |
| ۱۶a | | ۵ | ۰ | ۴۰۹ | ۱۰۴ |
| ۱۶a | | ۰ | ۰ | ۴۰۹ | ۱۰۵ |
| $\delta\text{O-Ni-N}$ | ۳۵۹(m) | ۰ | ۵ | ۳۶۰ | ۱۰۶ |
| vsN-Ni-N, vsO-Ni-O | | ۶ | ۰ | ۳۵۵ | ۱۰۷ |
| $\delta\text{aN-Ni-O}$ | ۳۱۶(s) | ۱ | ۴ | ۳۳۲ | ۱۰۸ |
| $\delta\text{sN-Ni-O}$ | ۳۰۸(s) | ۱ | ۱ | ۳۱۸ | ۱۰۹ |
| $\delta\text{N-Ni-N}$, $\delta\text{O-Ni-O}$ | ۲۸۵(m) | ۰ | ۵ | ۳۰۴ | ۱۱۰ |
| $\gamma\text{N-Ni-N}$, $\gamma\text{O-Ni-O}$ | | ۰ | ۱ | ۲۶۰ | ۱۱۱ |
| $\nu\text{C}\Phi$, $\delta\text{C-CH}_3$ | | ۱ | ۱ | ۲۳۵ | ۱۱۲ |
| $\gamma\text{N-Ni-N}$, $\gamma\text{C=C=C}$ | | ۱ | ۰ | ۲۲۳ | ۱۱۳ |
| $\gamma\text{C=C=C}$, $\gamma\text{C-}\Phi$ | | ۵ | ۰ | ۲۲۰ | ۱۱۴ |
| $\nu\text{N-Ni-N}$, $\delta\text{C}\Phi$ | | ۱ | ۰ | ۱۹۲ | ۱۱۵ |
| $\delta\text{C}\Phi$, $\nu\text{O-Ni-O}$ | | ۹ | ۰ | ۱۷۴ | ۱۱۶ |
| $\gamma\text{C-CH}_3$ | | ۱ | ۰ | ۱۵۳ | ۱۱۷ |
| $\gamma\text{C-CH}_3$ | | ۳ | ۵ | ۱۴۲ | ۱۱۸ |
| $\delta\text{L-Ni-L}$ | | ۳ | ۰ | ۱۳۰ | ۱۱۹ |
| $\gamma\text{C-CH-CN-}\Phi$ | | ۲ | ۳ | ۱۰۵ | ۱۲۰ |
| $\gamma\text{C-CH-CO-}\Phi$ | | ۶ | ۰ | ۸۳ | ۱۲۱ |
| $\delta\text{CC}\Phi$ | | ۱ | ۰ | ۷۲ | ۱۲۲ |
| $\gamma\text{CC}\Phi$ | | ۵ | ۱ | ۵۹ | ۱۲۳ |
| τCH_3 , $\delta\text{L-Ni-L}$ | | ۲ | ۰ | ۴۷ | ۱۲۴ |
| τCH_3 | | ۱ | ۰ | ۴۶ | ۱۲۵ |
| τCH_3 | | ۱ | ۲ | ۴۳ | ۱۲۶ |
| τCH_3 , $\tau\Phi$ | | ۱ | ۰ | ۴۱ | ۱۲۷ |
| $\tau\text{L-O-Ni}$ | | ۱۰ | ۰ | ۳۰ | ۱۲۸ |
| $\tau\text{L-O-Ni}$ | | ۰ | ۰ | ۱۹ | ۱۲۹ |

^۱ همه فرکانس‌های نظری، در سطح B3LYP/6-311G^* محاسبه شده‌اند. f_{scal} : فرکانس میزان شده بر اساس ضرایب موجود در [۳۲]؛ شدت پیک‌های مشاهده شده در پراوتر ذکر شده‌اند. w: ضعیف؛ m: متوسط؛ s: قوی؛ vs: بسیار قوی؛ L: لیگاند؛ Φ : گروه فنیل؛ ν_s : کششی متقارن؛ ν_a : کششی نامتقارن؛ δ : خمشی داخل صفحه؛ γ : خمشی خارج صفحه؛ Δ : تغییر شکل حلقه در صفحه؛ Γ : تغییر شکل حلقه در خارج صفحه؛ τ : پیچشی؛ ρ : جنبانه‌ای داخل صفحه؛ π : جنبانه‌ای خارج صفحه؛ i. p. در صفحه؛ o. p. خارج صفحه

۳-۲-۱. ناحیه $1700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$

در این ناحیه انتظار می‌رود نوار کششی C-H مربوط به گروه‌های CH_3 و فنیل و فرکانس‌های کششی پیوندهای N-H مشاهده شوند. در طیف مادون قرمز بیس (۳-آمینو-۱-فنیل-۲-بوتن-۱-اوناتو) نیکل (II) در فاز جامد، یک نوار قوی در 3327 cm^{-1} مشاهده شد. با توجه به محاسبات نظری، این نوار به طور عمده به کشش N-H نسبت داده می‌شود. نوارهای متناظر آن در $[\text{Ni}(\text{APO})_2]$ [۱۵] و $[\text{Cu}(\text{APBO})_2]$ [۳۱] به ترتیب در 3287 و 3333 cm^{-1} گزارش شده‌اند. طیف مادون قرمز $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON})_2$ چند نوار در 3083 تا 2854 cm^{-1} را نشان می‌دهد. بر اساس محاسبات نظری، نوار اول (3083 cm^{-1}) به فرکانس کششی CH_α و نوارهای دیگر به ۲، ۲۰b و ۲۰a و کشش CH گروه‌های CH_3 نسبت داده شد.

۳-۲-۲. ناحیه $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$

این ناحیه مهمترین ناحیه طیفی است. علاوه بر حرکت‌های تغییر شکل و جنبانه‌ای داخل صفحه N-H و CH_3 و مدهای خمش داخل صفحه C- CH_3 انتظار می‌رود که چهار نوار مرتبط با حلقه کی لیت در این ناحیه مشاهده شوند. این چهار نوار عبارتند از: $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{C}$ ، $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$. در این ناحیه توافق بسیار خوبی بین نتایج تجربی و نظری مشاهده می‌شود. طیف مادون قرمز $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ در فاز جامد، دو نوار بسیار قوی در 1601 و 1509 cm^{-1} را نشان می‌دهد. طبق محاسبات نظری، نوار اول به کشش خارج صفحه $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{C}=\text{N}$ نسبت داده می‌شود که با ارتعاش ۸b حلقه بنزنی جفت شده‌است. نوار متناظر این نوار در $[\text{Cu}(\text{APBO})_2]$ [۳۱] و $[\text{Ni}(\text{APO})_2]$ [۱۵]، به ترتیب، در 1593 و 1591 cm^{-1} مشاهده شده‌است. نوار دوم، مرتبط با ترکیبی از خمش داخل صفحه N-H، CH_α و کشش نامتقارن C-C=C بوده که در $[\text{Cu}(\text{APBO})_2]$ [۳۱] و $[\text{Ni}(\text{APO})_2]$ [۱۵]، به ترتیب، در 1520 و 1485 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. دو نوار قوی مشاهده شده در 1483 و 1462 cm^{-1} ، طبق نتایج محاسبات، مربوط به خمش داخل صفحه CH_3 است اولی، با کشش نامتقارن C-C=O و C-C=N و همچنین، ارتعاش ۱۹b حلقه بنزنی جفت شده‌است. ارتعاش خالص ۱۹b به صورت نواری قوی در 1489 cm^{-1} ظاهر شده‌است. نوار متوسطی که در 1352 cm^{-1} به صورت شانه مشاهده می‌شود، عمدتاً مربوط به خمش داخل صفحه N-H و CH_α است که با ارتعاشات خمشی متقارن CH_3 جفت شده‌اند. همچنین، خمش داخل صفحه N-H و CH_α که با ارتعاش ۹a گروه فنیل جفت شده‌است، در طیف IR به صورت دو نوار متوسط در 1184 و 1171 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش‌های ۱۸a و ۱۸b مربوط به حلقه بنزنی نیز دو نوار متوسط، به ترتیب در 1029 و 1072 cm^{-1} ایجاد کرده‌اند.

۳-۲-۳. ناحیه زیر 1000 cm^{-1}

در این ناحیه انتظار می‌رود کشش C- CH_3 ، شیوه‌های خمشی خارج صفحه N-H و C-H و تغییر شکل‌های داخل صفحه و خارج صفحه حلقه مشاهده شوند. طیف IR فاز جامد، نواری قوی در 768 cm^{-1} نشان می‌دهد که طبق محاسبات نظری، این نوار به خمش خارج صفحه CH_α نسبت داده می‌شود که با خمش خارج صفحه N-H جفت شده‌است. شیوه‌های ارتعاشی متناظر این نوار در $[\text{Cu}(\text{APBO})_2]$ [۳۱] به صورت دو نوار در 773 و 758 cm^{-1} و در $[\text{Ni}(\text{APO})_2]$ [۱۵] نیز به صورت دو نوار در 814 و 767 cm^{-1}

مشاهده شده اند. کشش نامتقارن N-Ni-N و O-Ni-O، به ترتیب، به صورت نوار متوسطی در 723 cm^{-1} و 587 cm^{-1} و نوری قوی در 587 cm^{-1} مشاهده می شود. ارتعاش کششی نامتقارن O-Ni-O با $16b$ جفت شده و یک نوار بسیار قوی در فرکانس پایین تر 485 cm^{-1} را ایجاد کرده است. نوار متناظر این نوار در $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ در 555 cm^{-1} گزارش شده است [۳۱]. نوار متوسط در طیف IR دور در cm^{-1} 285 به ارتعاش خمشی داخل صفحه O-Ni-O و N-Ni-N نسبت داده می شود.

۴. نتیجه گیری

طیف های IR و IR دور $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ در فاز جامد ثبت و ساختار بلوری این کمپلکس با تفرق تک بلور اشعه X تعیین شد. پارامترهای ساختاری و فرکانس های ارتعاشی $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ در سطح DFT محاسبه شد. مقایسه داده های تجربی و نظری، توافقی رضایتبخش را نشان داد. طبق نتایج به دست آمده، از داده های نظری، $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ نسبت به $\text{Ni}(\text{APO})_2$ انحراف بیش تری از حالت مسطح نشان می دهد؛ در حالی که نسبت به $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ به حالت مسطح نزدیک تر است. وجود لیگاند حجیم تر در $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ نسبت به $\text{Ni}(\text{APO})_2$ ، عامل انحراف بیش تر از حالت مسطح بوده و نزدیک تر بودن $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ به حالت مسطح نسبت به $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ، به آرایش الکترونی نیکل و مس در میدان مربعی ارتباط دارد. همچنین، کوتاه تر بودن طول پیوند فلز-اکسیژن و فلز-نیترژن در این کمپلکس، نسبت به $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ نشان از قوی تر بودن این پیوندها دارد و مقایسه طول پیوندهای C-O و C-N در این سه کمپلکس، نشان دهنده رزونانس قوی تر در $\text{Ni}(\text{APBO})_2$ نسبت به دو ترکیب دیگر است. فرکانس های کششی نامتقارن O-Ni-O و N-Ni-N به ترتیب در 587 cm^{-1} و 723 cm^{-1} مشاهده شده اند که مرتبط با مقادیر نظری 589 cm^{-1} و 723 cm^{-1} هستند. فرکانس های کششی متقارن نظری O-Ni-O و N-Ni-N نیز به ترتیب، در 573 cm^{-1} و 657 cm^{-1} محاسبه شده اند. بیش تر بودن فرکانس های فلز-لیگاند نسبت به مقادیر متناظر در $\text{Ni}(\text{APO})_2$ و $\text{Cu}(\text{APBO})_2$ ، نتایج مربوط به طول های پیوند را تایید می کند.

۵. مراجع

- [1] Brookhart, M., Wagner, M.I., Balavoine, G.G. and Haddou, H.A., 1994. Polymers with main-chain chirality. Synthesis of highly isotactic, optically active poly (4-tert-butylstyrene-alt-CO) using pd (ii) catalysts based on C2-symmetric bisoxazoline ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 116(8), pp.3641-3642.
- [2] Wang, C., Friedrich, S., Younkin, T.R., Li, R.T., Grubbs, R.H., Bansleben, D.A. and Day, M.W., 1998. Neutral nickel (II)-based catalysts for ethylene polymerization. *Organometallics*, 17(15), pp.3149-3151.
- [3] FC Rix, MB Brookhart, PS White, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4746.
- [4] CN Elia, A Sen, AC Albeniz, P Espinet In *Proceedings of the ACS National Meeting*, Washington, DC, 20–24 August, 2000.
- [5] Holm, R.H., 1960. Studies on Ni (II) complexes. I. Spectra of tricyclic schiff base complexes of Ni (II) and Cu (II). *Journal of the American Chemical Society*, 82(21), pp.5632-5636.
- [6] Archer, R.D., 1963. The Preparation and Properties of Bis (4-amino-3-pentene-2-ono)-nickel (II). *Inorganic Chemistry*, 2(2), pp.292-294.

- [7] R.H. Holm, A. Chakravorty, and G. W. Everet, Jr., "Proceedings 8th International Conference on Coordination Chemistry", Springer-Verlag, Wien, (1964) 386.
- [8] Collman, J.P., Blair, R.P., Marshall, R.L. and Slade, L., 1963. The chemistry of metal chelate rings. IV. Electrophilic substitution of optically active tris-acetylacetonates. *Inorganic Chemistry*, 2(3), pp.576-580.
- [9] R. D. Archer, "Physical and Preparative Studies of Transition Metal Chelates", Wright-Patterson AFB (1963).
- [10] Martin, D.F., Janusonis, G.A. and Martin, B.B., 1961. Stabilities of bivalent metal complexes of some β -ketoimines. *Journal of the American Chemical Society*, 83(1), pp.73-75.
- [11] Gurr, G.E., 1964. The Structures of Bis-(4-amino-3-penten-2-ono) copper (II),-nickel (II), and-palladium (II) and Bis-(3-amino-1-phenyl-2-buten-1-ono) copper (II) and-nickel (II). *Inorganic Chemistry*, 3(4), pp.614-615.
- [12] Bao, F., Lü, X., Qiao, Y., Gui, G., Gao, H. and Wu, Q., 2005. Nickel and cobalt complexes bearing β -ketoamine ligands: syntheses, structures and catalytic behavior for norbornene polymerization. *Applied organometallic chemistry*, 19(8), pp.957-963.
- [13] Bao, F., Lü, X. and Chen, Y., 2007. Copolymerization of norbornene and styrene catalyzed by a series of bis (β -ketoamine) nickel (II) complexes in the presence of methylaluminoxane. *Polymer Bulletin*, 58(3), pp.495-502.
- [14] Jamialahmadi, M., Tayyari, S.F., Habibi, M.H., Yazdanbakhsh, M., Kadkhodaei, S. and Sammelson, R.E., 2011. Molecular structure and vibrational assignments of bis (4-aminopent-3-en-2-onato) copper (II): A detailed density functional theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 985(2-3), pp.139-147.
- [15] Jamialahmadi, M., Tayyari, S.F., Habibi, M.H., Yazdanbakhsh, M. and Sammelson, R.E., 2011. Structure and vibrational assignment of bis (4-amino-3-penten-2-onato) nickel (II). A density functional theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 997(1-3), pp.117-125.
- [16] Golchoubian, H., Ghorbanpour, H. and Rezaee, E., 2016. Dinuclear copper (II) complexes with bridging oximato group: Synthesis, crystal structure and solvatochromism property. *Inorganica Chimica Acta*, 442, pp.30-36.
- [17] Buchmeiser, M.R., 2000. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced materials. *Chemical reviews*, 100(4), pp.1565-1604.
- [18] Janiak, C. and Lassahn, P.G., 2001. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 166(2), pp.193-209.
- [19] Sacchi, M.C., Sonzogni, M., Losio, S., Forlini, F., Locatelli, P., Tritto, I. and Licchelli, M., 2001. Vinylic Polymerization of Norbornene by Late Transition Metal-Based Catalysis. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(10), pp.2052-2058.
- [20] Mango, F.D. and Hightower, J., 1997. The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24), pp.5347-5350.
- [21] H.A. Azab, A. Hassan, A.M. El-Nady, R.S.A. Azkal, *Monat. Furr. Chem. Uonthly Chemical*. 124, 267 (1993).
- [22] Reddy, P.R. and Rao, K.S., 2006. Ternary Nickel (II) Complexes as Hydrolytic DNA-Cleavage Agents. *Chemistry & biodiversity*, 3(2), pp.231-244.

- [23] Tayyari, S.F., Ghafari, M., Jamialahmadi, M., Chahkandi, B., Patrick, B.O. and Wang, Y.A., 2013. Vibrational assignment and crystal structure of 3-amino-1-phenyl-2-buten-1-one. *Journal of Molecular Structure*, 1045, pp.20-28..
- [24] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, sixth edition, Interscience publishers, (2000).
- [25] WEINSTEIN, J. and WYMAN, G.M., 1958. A Study of β -Amino- α , β -unsaturated Ketones I. *The Journal of Organic Chemistry*, 23(11), pp.1618-1622.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. heeseman, 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. hara, 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.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009
- [27] Becke, A.D., 1993. Phys. Re V. A 1988, 38, 3098.(b) Becke. *J. Chem. Phys.*, 98(1372), p.5648.
- [28] Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H. and Preuss, H., 1989. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3), pp.200-206.
- [29] GaussView 3.0, Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburgh, PA 15106, USA.
- [30] Howard, J.B. and Wilson Jr, E.B., 1934. The Normal Frequencies of Vibration of Symmetrical Pyramidal Molecules AB₃ with Application to the Raman Spectra of Trihalides. *The Journal of Chemical Physics*, 2(10), pp.630-634.
- [31] Tayyari, S.F., Jamialahmadi, M., Ghafari, M. and Moosavi-Tekieh, Z., 2016. Vibrational assignments and structure of bis (3-amino-1-phenyl-2-buten-1-onato) copper (II) complex. *Journal of Molecular Structure*, 1111, pp.25-32.
- [32] Tayyari, S.F., Bakhshi, T., Mahdizadeh, S.J., Mehrani, S. and Sammelson, R.E., 2009. Structure and vibrational assignment of magnesium acetylacetonate: A density functional theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 938(1-3), pp.76-81.

Synthesis, structure and vibrational assignment of bis(3-amino-1-phenyl-2-buten-1-onato) nickel(II)

Mina Jamialahmadi^{*1}, Somayeh Shabani Andad

Department of chemistry, Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran

Submitted: 30 April 2019, Revised: 10 August 2019, Accepted: 24 September 2019

Abstract

Bis(3-amino-1-phenyl-2-buten-1-onato) nickel(II), Ni(APBO)₂, has been synthesized and its improved X-ray crystallographic data was given. Molecular structure of this compound has been investigated by means of density functional theory (DFT) calculations and the results were compared with experimental data. The harmonic vibrational frequencies of Ni(APBO)₂ were obtained at the B3LYP method using the 6-311G* basis set. The calculated vibrational frequencies are compared with the experimental results. All of the IR and Raman bands were calculated based on vibrational modes. The scaled theoretical frequencies and the structural parameters are in good agreement with the experimental data. According to experimental and computational data, the metal-ligand bond in this complex is stronger than Cu(APBO)₂, Ni(APO)₂ and Cu(APO)₂.

Keywords: Bis(3-amino-1-phenyl-2-buten-1-onato)nickel(II), x-ray crystallography, density functional theory, mid and far IR spectra.

*Corresponding author : Mina Jamialahmadi

Address: Department of chemistry, Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad, Iran.

Tel: 05138838297

E-mail: jamialahmadimina@yahoo.com