

مطالعه نظری برهم کنش‌های غیر کووالانسی و ویژگی نوری در کمپلکس منگنز (II) با پیریدین-N-اکسید-۳-کربوکسیلیک اسید

حسین اصغر رهنمای علی آباد⁺، محمد چهکنندی⁺*

دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیده: شناخت، کنترل و ایجاد هدفمند برهم کنش‌های غیر کووالانسی در مهندسی بلور، برای طراحی و تهیه ترکیب‌های نوین با ویژگی و عملکردهای دلخواه ضروری است. نخست، ساختار کوچک‌ترین قطعه‌ی مستقل (تک پار) برای ترکیب کوئوردیناسیونی $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ استخراج شده از فایل بلور سنجی، به وسیله روش *DFT* بهینه شد. بررسی‌های محاسبه‌ای شیمی کوانتومی سطح بالا به روش تابعی چگالی تصحیح شده‌ی پراکندگی (*DFT-D*) نشان می‌دهد که برهم کنش‌های غیر کووالانسی گوناگونی مانند $O-H \cdots O$ ، $O-H \cdots N$ و $C-H \cdots \pi$ تشکیل شبکه بلوری در کمپلکس را کنترل می‌کنند. نتیجه‌های ساختاری نشان می‌دهد که پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را در پایداری شبکه بلوری ترکیب بازی می‌کنند. طیف‌های نوری به دست آمده از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی، نشان می‌دهد که حالت $Mn-3d$ نقش مهمی در انتقال‌های نوری دارد. ویژگی فلزی برای این ترکیب در انرژی‌های بالاتر از ۲۵ الکترون ولت پیش بینی شد.

واژگان کلیدی: $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ ، برهم کنش‌های غیر کووالانسی، طیف‌های نوری، *DFT-D*

KEYWORDS: $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$; Non-covalent interactions; Optical spectra; *DFT-D*.

مقدمه

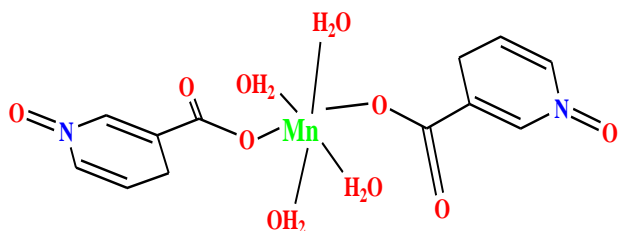
بزرگ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲]. این زمینه‌ی پژوهشی به دلیل توانایی در طراحی ساختار مولکولی و کاربردهای گوناگون آن در صنعت [۳-۵] به سرعت در حال گسترش است [۶-۸]. در طراحی و ساخت ترکیب‌های بلورین دارای گونه‌های آلی و آلی-فلزی با ویژگی‌های دلخواه و سودمند مانند لومینسانس [۹]، لیزرهای غیر خطی [۱۰] و مغناطیس [۱۱] نیازمند به کارگیری روش‌های دقیق هستیم. برای رسیدن به این مهم، برهم کنش‌های بین مولکولی جالب و گوناگونی مانند پیوندهای هیدروژنی، هالوژنی و پشته‌سازی مانند $C-H \cdots \pi$ ، $C-O \cdots \pi$ ، $C-H \cdots \pi$ و کاتیونی $\pi \cdots \pi$

در شیمی نوین، برهم کنش‌های غیر کووالانسی در بررسی خواص ابرمولکول‌ها و ساختار مولکولی آن‌ها مورد توجه هستند. برهم کنش‌های غیر کووالانسی باعث تشکیل مولکول‌های خوشه‌ای و بزرگ می‌شوند در حالی که برهم کنش‌های کووالانسی، مولکول‌های معمولی و کوچک را به وجود می‌آورند. برهم کنش‌های غیر کووالانسی در مولکول‌های خوشه‌ای بر ویژگی‌های اجزاء تشکیل دهنده‌ی آن‌ها نیز موثرند. این برهم کنش‌ها در به دست آوردن معادله‌ی حالت گازهای کامل مفید می‌باشند و نخستین بار توسط جی. دی. وان در والس در قرن نوزدهم کشف شد [۱]. درک دقیق برهم کنش‌های بین مولکولی در تشکیل و کنترل مولکول‌های

+ E-mail: Rahnama@hsu.ac.ir, m.chahkandi@hsu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(1) Stacking



شکل ۱- ساختار کمپلکس ترسیم شده با نرم افزار ChemDraw.

به طور کامل و بدون ثابت کردن هیچ اتمی در ساختار بلوری، با استفاده از تابع B3LYP [۲۶-۲۴] و سری پایه LANL2TZ برای اتم منگنز و $6-311+G(d, p)$ triple برای اتم‌های دیگر، بهینه شد. در انجام محاسبه‌ها، نخست ساختار کوچک‌ترین قطعه‌ی مستقل ساختار ترکیب به عنوان تک پار (1-mon) که دارای فرمول مولکولی یکسان با فایل بلور سنجی شده‌ی (CIF) آن است [۲۷]، بهینه شد. برای هر ساختار بلوری چندین قطعه در نظر گرفته شد تا همه برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی درگیر در رشد شبکه‌های بلوری در نظر گرفته شود. سپس برای محاسبه‌ی انرژی برهم‌کنش‌های بین مولکولی، قطعه‌های بزرگ تر (1-frag) و (2-frag) به ترتیب دارای پنج و سه تک پار، بهینه شدند (شکل‌های ۲ و ۳ دیده شود). روش B3LYP به دلیل درستی ساختارهای بهینه شده و فرکانس‌های ارتعاشی به دست آمده برای دسته‌ی بزرگی از سامانه‌های دارای پیوند هیدروژنی به کار برده می‌شود [۲۸]. انرژی‌های برهم‌کنش‌ها به دلیل خطای انطباق سری پایه (BSSE) با استفاده از روش سنجش Boys-Bernardi تصحیح گردید [۲۹]. برای در نظر گرفتن اثرهای پراکندگی، از تابع B3LYP-D [30] به عنوان عامل تصحیح کننده‌ی پراکندگی در روش DFT استفاده شد. همان‌گونه که بیان شد، پس از بهینه‌سازی هر کدام از 1-mon، 1-frag و 2-frag در سری پایه مناسب، میزان انرژی هر کدام از برهم‌کنش‌های مورد نظر در ساخت این قطعه‌ها محاسبه شد. نرم افزار Gaussian 09 [31] برای همه محاسبه‌ها که با استفاده از مختصات بلورسنجی شده‌ی ترکیب آغاز شده بود، استفاده شد. محاسبه‌های مربوط به چگالی حالت‌ها، ساختار نواری و طیف‌های نوری با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW)، انجام شده است. در انجام این محاسبه‌ها از تقریب شیب تعمیم یافته GGA برای حل معادله‌های کوهن - شم و از نرم افزار Wien2k استفاده شد [۳۲]. در این روش برای جدا کردن حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزه انرژی 6- ریدبرگ انتخاب شد. محاسبه‌های خودسازگار با دقت $1/0.0001$ ریدبرگ همگرا شدند.

به عنوان نیروی محرکه در خود انباشتگی^۱ شبکه‌های بلوری به کار گرفته می‌شوند [۱۴-۱۲]. یکی از روش‌های محاسبه انرژی برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی، روش DFT است که البته ضعف‌هایی در برآورد این انرژی‌ها به ویژه در مولکول‌هایی با دارا بودن پیوندهای هیدروژنی، دارد. این ضعف به دلیل در نظر نگرفتن توابعی برای انرژی پراکندگی لاندن است [۱۵]. افزودن تابع‌های تجربی به مدل دربرگیرنده‌ی برهم‌کنش‌های پراکندگی (مانند DFT-D)، یکی از بهترین و رایج‌ترین روش‌ها برای حل این مشکل است [۱۶]. به‌طور کلی ترکیب روش‌های تصحیح انرژی پراکندگی با توابع GGA مانند B3LYP مفید است [۱۷]. این روش قابل اعتماد بوده و به‌طور موفقیت آمیزی برای بررسی ویژگی‌های دینامیکی مولکول‌ها و ساختارهای تشکیل دهنده آن‌ها به‌وسیله پیوندهای غیرکوالانسی به کار گرفته می‌شود [۷،۹]. همچنین برای انجام محاسبه‌های کوانتومی دقیق بر پایه نظریه DFT، از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی^۲ (FP-LAPW) استفاده می‌شود [۱۸]. در این روش ساختار الکترونی بلورها به‌طور دقیق تعیین می‌شود به‌طوری‌که در درون اتم حالت‌های مغزی رفتار کاملاً نسبیتی و حالت‌های ظرفیت رفتار شبه نسبیتی دارند. به‌طوری‌که همه برهم‌کنش‌های موجود در درون اتم در هامیلتونین در نظر گرفته شده و به نتیجه‌های دقیقی منجر می‌شود. در این پژوهش برای نخستین بار سعی بر این است تا به‌صورت هدفمند برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی و طیف‌های نوری را در ترکیب کوئوردیناسیونی $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ مطالعه شده و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بهینه شده این ترکیب به‌دست آید. این ترکیب با هسته فلز مرکزی منگنز (II) به صورت شش کوئوردینه با اتم‌های دهنده‌ی اکسیژن از لیگاندهای کربوکسیلات و آب دوره شده است (شکل ۱) (برای بررسی‌های ساختاری بیش‌تر به بخش ساختار بلوری مراجعه شود). پژوهش‌های همانندی بر روی کمپلکس‌های مس (II)، کبالت (II)، نیکل (II) و آهن (III) از مشتق‌های پیرازین و پیریدین دی کربوکسیلیک اسید انجام شده است. نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی نقش مهمی در پایداری شبکه بلوری این ترکیب‌های بازی می‌کنند [۱۹-۲۳].

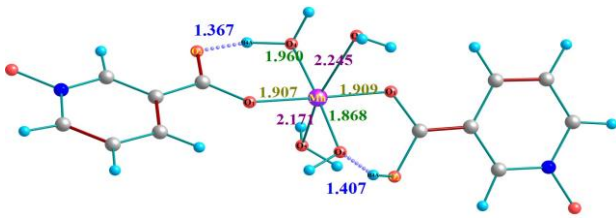
بخش نظری

روش انجام محاسبه‌ها

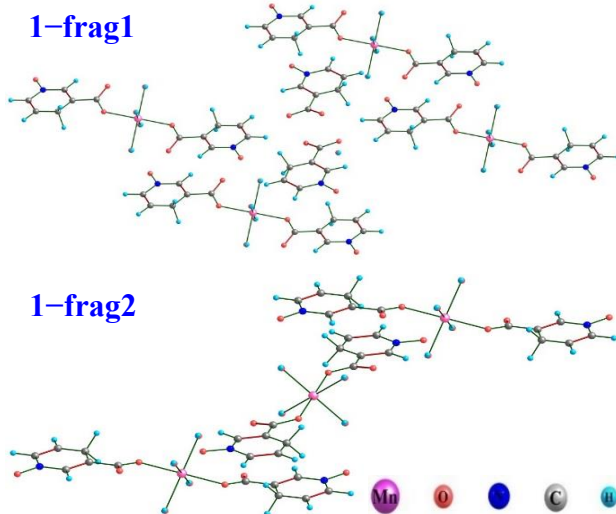
در این پژوهش، برای انجام محاسبه‌ها، از روش DFT و از دو نرم‌افزار Gaussian 09 و Wien2k استفاده شده است. بهینه‌سازی ساختار کمپلکس،

(۱) Self-assembly

(۲) Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave



شکل ۲- ساختار بهینه شده تک پار ترکیب در سطح B3LYP/LANL2DZ/6-311+G (d,p)



شکل ۳- ساختار ۱-frag ۱ و ۱-frag ۲ ترسیم شده با نرم افزار ChemDraw

بیش‌تری متصل شده و نقش پل را بازی کند [۲۷]. نتیجه‌های به‌دست آمده از ساختار بهینه شده‌ی ترکیب مورد نظر، در توافق خوبی با نتیجه‌های بلورسنجی است (جدول ۱). Mn(II) به صورت شش کوئوردینه (هشت وجهی نامنظم) به وسیله‌ی دو لیگاند تک‌دندانه $(\text{Py-NO})_2^-$ و چهار لیگاند آب، کمپلکس شده است (شکل ۲). شبکه بلوری این ترکیب مونوکلینیک بوده و متعلق به گروه فضایی P2₁yab است و پارامترهای شبکه آن $a = 6/8564(6) \text{ \AA}$ ، $b = 13/4033(11) \text{ \AA}$ ، $c = 8/9475(8) \text{ \AA}$ با حجم $Z = 2$ و $V = 778.07(12) \text{ \AA}^3$ می‌باشند. بیش‌ترین تفاوت برخی از داده‌های ساختاری طول پیوند، زاویه پیوندی و دو وجهی بین ترکیب بهینه شده و تجربی بلورسنجی شده به ترتیب در بازه $0.3/1 \text{ \AA}$ ، $0.7/31^\circ$ و $124/5^\circ$ قرار دارند. دلیل اصلی این تفاوت‌ها تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی $\text{H}\cdots\text{O}-\text{O}$ بین هیدروژن لیگاندهای آب کوئوردینه شده و اکسیژن گروه کربوکسیلات لیگاند $(\text{Py-NO})_2^-$ است. در این ساختار دو پیوند هیدروژنی از این نوع وجود دارد و به طور چشمگیری زاویه دو وجهی $\text{H}_4-\text{O}_4-\text{Mn}-\text{O}_1$ از مقدار تجربی $20/27^\circ$ به مقدار محاسبه‌ای $145/23^\circ$ تغییر کرده و باعث تقویت این پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در ساختار بهینه شده می‌شود (جدول ۱ را ببینید).

ویژگی‌های اپتیکی ترکیب‌ها توسط پاسخ سامانه‌ی الکترونی به یک اختلال الکترومغناطیسی وابسته به زمان که ایجاد شده توسط پرتو فرودی مشخص می‌شود [۲۳]. به‌طور کلی برای به‌دست آوردن ویژگی‌های اپتیکی به تابع پاسخ که همان تانسور دی‌الکتریک مختلط یا به‌طور معادل قطبش‌پذیری است، نیاز داریم [۳۴]. برای محاسبه ویژگی‌های اپتیکی از رابطه‌های زیر استفاده شده است [۳۵]:

$$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}^{(inter)}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{c_k} - \varepsilon_{v_k} - \omega) \quad (1)$$

$$\text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

$$\text{ELOSS} = \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)} \right] \quad (3)$$

$$n_{\alpha\beta}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)| - \text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)}{2}} \quad (4)$$

$$\alpha_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)| + \text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)}{2}} \quad (5)$$

$$N_{eff} = \int_0^{\omega'} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \omega d\omega \quad (6)$$

در این رابطه‌ها $\alpha_{\alpha\beta}$ ، $n_{\alpha\beta}$ ، ELOSS، $\text{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}$ ، $\text{Re} \varepsilon_{\alpha\beta}$ و N_{eff} به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، تابع اتلاف انرژی الکترون، ضریب شکست، ضریب جذب و تعداد الکترون‌های مؤثر می‌باشند.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار بلوری

ترکیب‌هایی با لیگاندهای کربوکسیلیک اسید و حلقه‌های پیریدینی، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های گوناگون از جمله در کاتالیست‌ها [۳۶]، فعالیت ضدباکتریایی [۳۷]، ضد سرطان [۳۸]، شیمی محیط آبی [۳۹] و شیمی سطح [۴۰] دارند. افزون بر این دارای ویژگی‌های ضد آیدز، جذب گاز و توانایی لومینسانس است [۴۱]. از جمله ترکیب‌های کوئوردیناسیونی نوین از این نوع، ترکیب بررسی شده در این پژوهش است [۲۷]. اکسایش نیتروژن حلقه پیریدینی باعث فراهم شدن حالت‌های کوئوردیناسیونی نوین می‌شود، زیرا گروه N-اکسید برخلاف اتم نیتروژن در حلقه پیریدین می‌تواند دهنده دو جفت الکترون باشد. بنابراین می‌تواند به اتم‌های فلز مرکزی

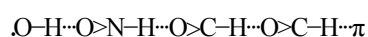
جدول ۱- برخی از داده‌های ساختاری تجربی و محاسبه‌ای پیوندهای هیدروژنی در ترکیب [27].

	Exp.(Å)	Calc.(Å)		Exp.(°)	Calc.(°)		Exp.(°)	Calc.(°)
Mn ₁ -O ₁	۲/۱۶۲(۲)	۱/۹۰۷، ۱/۹۰۹	O ₁ -Mn-O ₅	۸۷/۱۰(۲)	۸۸/۴۵	H _{5A} -O ₅ -Mn-O ₁	۱۷/۲۸	۴۲/۷۶
Mn ₁ -O ₄	۲/۱۸۰(۳)	۱/۸۶۸، ۱/۹۶۰	O ₄ -Mn-O ₅	۹۰/۱۴(۳)	۸۹/۷۷	H _{5B} -O ₅ -Mn-O ₁	۲۲/۶۲	۵۸/۷۸
Mn ₁ -O ₅	۲/۲۰۳(۲)	۲/۲۷۱، ۲/۳۴۵	O ₁ -Mn-O ₅	۹۲/۹۰(۵)	۹۹/۷۳	H _{4A} -O ₄ -Mn-O ₁	۲۰/۷۲	۱۴۵/۲۳
N ₁ -O ₃	۱/۳۳۵(۲)	۱/۳۷۱، ۱/۳۴۲	O ₄ -Mn-O ₅	۸۹/۸۶(۳)	۸۲/۵۵	Mn-O ₁ -C ₁ -O ₂	۱۵/۴۸	-۴/۸۹
C ₁ -O ₁	۱/۲۶۱(۲)	۱/۳۲۲، ۱/۳۵۴	Mn-O ₁ -C ₁	۱۲۵/۰(۴)	۱۲۲/۰۴	O ₅ -Mn-O ₄ -H _{4B}	۱۰۸/۹۴	۱۱۷/۴۷

جدول ۲- انرژی (E_{BSSE}, kJ/mol⁻¹)، فاصله (d, Å) و زاویه (°) برای برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی در 1-frag₁ و 1-frag₂ بهینه شده.

	d(H...A)	< (DHA)	Binding Energy (E _{BSSE})	Ref.
1-frag ₁				
C ₃ -H ₃ ...O ₃	۲/۳۴۴	۱۵۳/۷۳	-۱۷/۰۴	[۴۲]
1-frag ₂				
O ₄ -H _{4B} ...O ₃	۱/۷۵۹	۱۷۸/۰۵	-۴۱/۱۷	[۴۲]
O ₅ -H _{5A} ...O ₂	۱/۷۹۵	۱۶۷/۳۵	-۴۰/۱۴	[۴۲]
O ₅ -H _{5B} ...O ₃	۱/۸۸۷	۱۷۷/۲۳	-۳۷/۶۹	[۴۲]
O ₅ -H _{5B} ...N ₁	۲/۷۱۲	۱۶۰/۷۸	-۲۵/۴۹	[۴۲]
C ₃ -H ₃ ... π(Py-NO)	۳/۲۹۷	۹۱/۴۹	-۷/۵۸	[۴۳]
C ₃ -H ₃ ... π(Py-NO)	۳/۴۳۸	۸۸/۱۷	-۷/۲۷	[۴۳]

1-frag₁ به وسیله‌ی دو دسته دوتایی از پیوند هیدروژنی (Calc: ۲/۳۴۴ Å) و ۲/۴۵۲ Å (Exp: ۲/۴۵۲ Å) C₃-H₃...O₃ به میزان ۶۸/۱۶ کیلوکالری بر مول پایدار شده است (شکل ۴). قطعه دوم (1-frag₂) به وسیله‌ی یک دسته دوتایی از هر کدام از پیوندهای هیدروژنی (O₅-H_{5B}...O₃ (۱/۸۸۷ Å) ، O₅-H_{5A}...O₂ (۱/۷۹۵ Å) و O₅-H_{5B}...N₁ (۲/۷۱۲ Å) و O₄-H_{4B}...O₃ و یک دسته دوتایی از هر کدام از پیوندهای پشته‌سازی شامل C₃-H₃...π (۳/۲۹۷ Å) و C₃-H₃...π (۳/۴۳۸ Å) بین دو حلقه بالا و پایین Py-NO تشکیل و پایدار شده است. انرژی پایداری کل قطعه دوم به‌دست‌آمده به وسیله‌ی این برهم‌کنش‌ها kcal/mol ۳۱۸/۶۸- محاسبه شده است (جزئیات انرژی پایداری هر پیوند غیرکوالانسی را در جدول ۲ ببینید). پیوند هیدروژنی به‌دلیل گستردگی بیش‌تر، پایداری شبکه بلوری را بیش‌تر کنترل می‌کند (جدول ۲ را ببینید). به‌طور کلی تشکیل شبکه به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی O-H...O ، O-H...N و C-H...O کنترل می‌شود که بیش از ۹۰٪ انرژی پایداری کل را تأمین می‌کنند ترتیب پایداری هر یک از برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی به این صورت است:



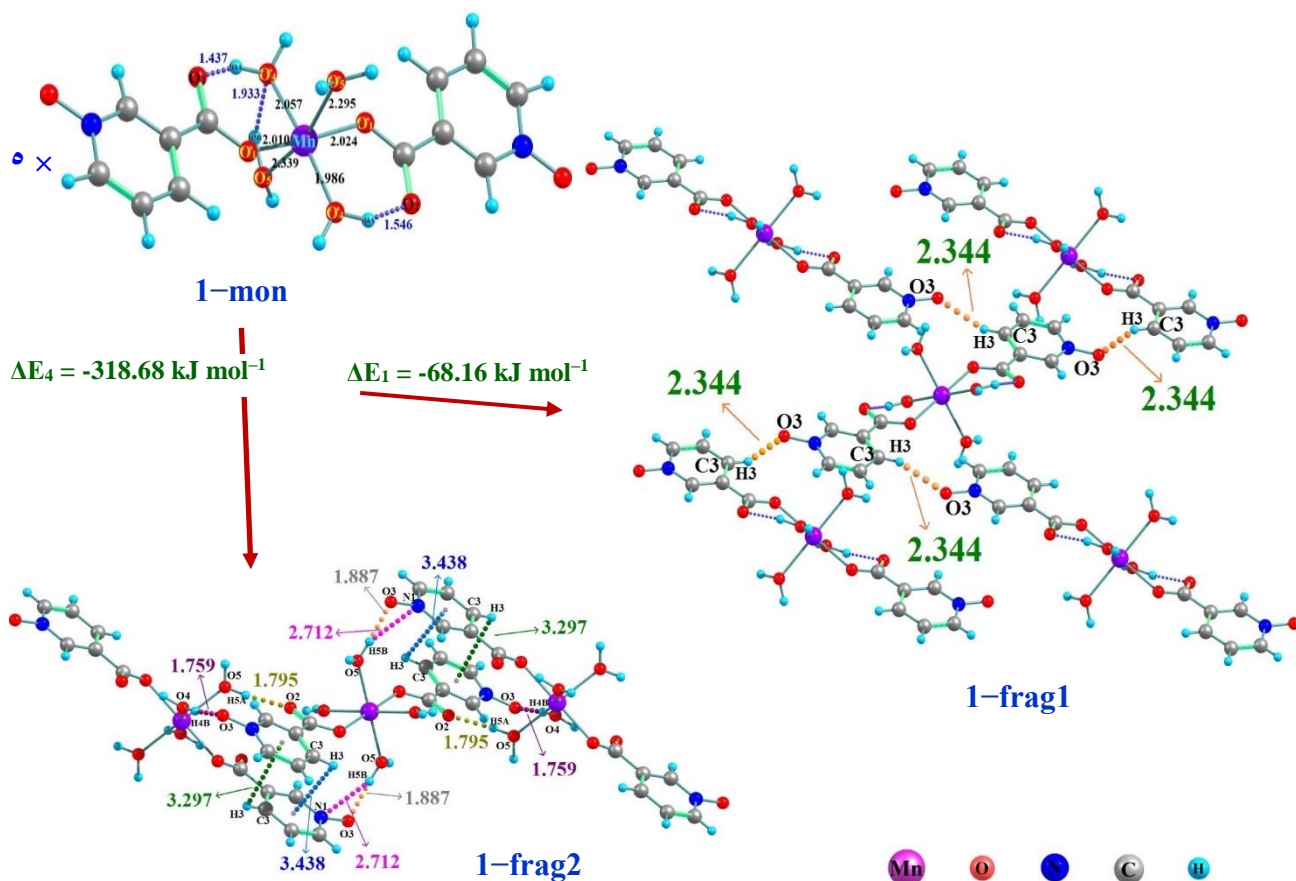
این نتیجه شایان ذکر است که انرژی‌های پایداری محاسبه شده در این کار با مقدارهای تجربی در توافق خوبی است [۸، ۷].

انرژی پیوندی برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی و انرژی تشکیل شبکه بلوری

برای ارزیابی انرژی‌های پیوندی در برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی، ساختارهای تک پار، قطعه‌ها و شبکه‌های ترکیب مورد نظر، با استفاده از روش DFT-D مورد مطالعه قرار گرفتند. بنابراین دو قطعه (1-frag₁ و 1-frag₂) از ساختار بلوری مربوطه استخراج شدند. انرژی به‌دست آمده برای تشکیل شبکه‌های کمپلکس (E_{net}=E_{network} - nE_{monomer})، به جدول ۲ و شکل ۴ مراجعه شود) منفی است که نشان‌گر دلخواه بودن تشکیل شبکه‌ها به وسیله برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی است. انرژی پیوندی کمپلکس A...B به وسیله‌ی معادله (۷) قابل محاسبه است.

$$E_{bin} = E_{A \cdots B(A \cdots B)^{A+B}} - E_{A \cdots B(A)^A} - E_{A \cdots B(B)^B} \quad (7)$$

عبارت‌های درون پرانتز، گونه‌ای را نشان می‌دهد که انرژی آن در جمله مربوط آمده است، به‌طوری‌که بالانویس مربوط به سری پایه به کار رفته و زیرنویس‌ها ساختار بهینه شده را نشان می‌دهند. بنابراین انرژی پیوندی که از معادله‌ی (۷) به‌دست می‌آید، در واقع تفاوت انرژی بین کمپلکس A...B (که به طور کامل برای سری پایه A+B بهینه شده است) و انرژی گونه‌های A و B (که از بهینه‌سازی تک‌پارهای مربوط به سری‌های پایه A و B به‌دست می‌آیند) است. ساختار A و B از کمپلکس به‌دست می‌آیند.



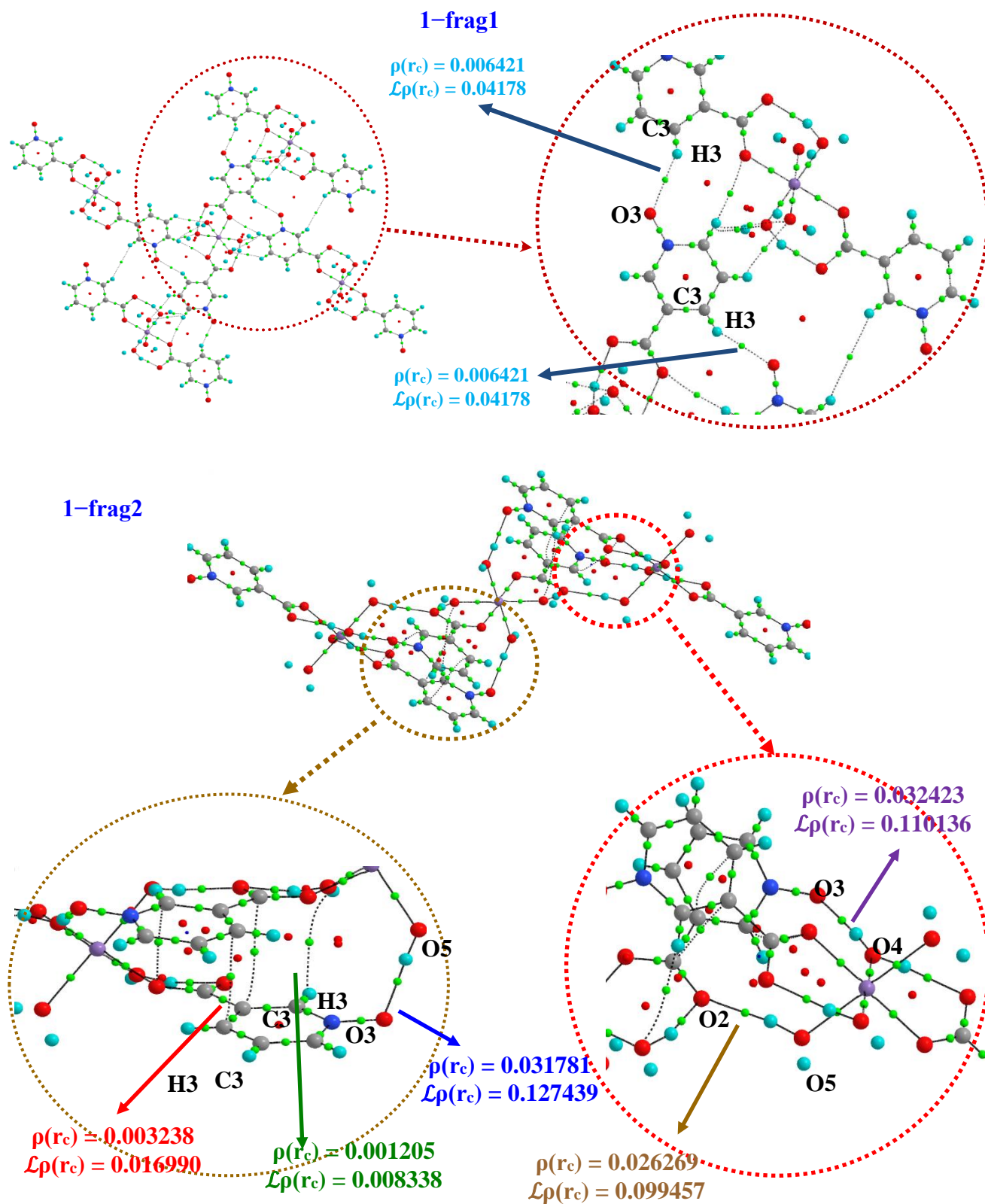
شکل ۴- معادله‌های به کار رفته برای بررسی برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی متفاوت در ترکیب بهینه شده (طول پیوند ها بر حسب Å).

نیز این ادعا را تأیید می‌کند (در شکل ۵ مقایسه شود). برای $O_5-H_{5B} \cdots O_3$ و $O_5-H_{5A} \cdots O_2$ ، $O_4-H_{4B} \cdots O_3$ و $\rho(r_c) = 0.03178$ و $\rho(r_c) = 0.02627$ ، $\rho(r_c) = 0.03242$ a.u. $L \rho(r_c) = 0.12744$ و $L \rho(r_c) = 0.09946$ ، $L \rho(r_c) = 0.11014$ محاسبه شده‌اند. افزون بر این، حضور دو نوع اصلی پیوند پشته سازی $C_3-H_3 \cdots \pi(Py-NO)$ در قطعه دوم شایان توجه است. محاسبه‌های AIM نیز مانند محاسبه‌های انرژی (بیان شده در بخش پیشین)، با مقدارهای $L \rho(r_c) = 0.008338$ و $\rho(r_c) = 0.003238$ ، $\rho(r_c) = 0.001205$ و $L \rho(r_c) = 0.01699$ این پیوندها را ضعیف نشان می‌دهند. شایان ذکر است که مقدارهای مثبت به دست آمده برای لاپلاسیان چگالی‌های الکترونی پیوندها، تأیید کننده غیرکوالانسی بودن آن‌ها است [۴۴]. داده‌های مربوط به محاسبه‌های انرژی، نشان دهنده حضور پیوندهای غیرکوالانسی در ساختار شبکه بلوری ترکیب است و نقش مؤثر پیوندهای هیدروژنی را در تشکیل و پایداری این شبکه نشان می‌دهد.

نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها (AIM)

در این مرحله از نظریه AIM، به طور موفقیت‌آمیزی برای شناسایی و بررسی پیوندهای غیرکوالانسی تشکیل دهنده ساختارهای شبکه ترکیب به کار گرفته شد. حضور نقطه‌های بحرانی (CP) و مسیرهای اتصال دهنده اتم‌ها، نشان دهنده وجود این نوع از پیوندها است [۴۳، ۴۴]. محاسبه‌های AIM، در واقع توزیع نقطه‌های بحرانی پیوند (BCP) در ۱-frag را برای پیوند هیدروژنی $C_3-H_3 \cdots O_3$ نشان می‌دهد. کره‌های کوچک سبز رنگ تأییدکننده تشکیل BCP های مربوط با چگالی الکترونی (ED)، $\rho(r_c) = 0.006421$ a.u. و لاپلاسیان آن $L \rho(r_c) = 0.04178$ a.u. است (شکل ۵). این مقدارها نشان می‌دهند که پیوند هیدروژنی ضعیف است [44, 43]. در قطعه دوم (1-frag2)، مقدارهای محاسبه شده بزرگتر چگالی الکترونی و لاپلاسیان آن، سه نوع پیوند هیدروژنی قوی $O-H \cdots O$ نشان می‌دهند. خط‌های پیوسته رسم شده برای این پیوندها و خط نقطه چین پیوند هیدروژنی در ۱-frag1،

(۱) Atoms in Molecules



شکل ۵- مقدارهای محاسبه‌ای چگالی و لاپلاسیان الکترونی (در واحد اتمی) برای 1-frag ۱ و 1-frag ۲ بهینه شده. نقطه‌های کوچک سبز و قرمز نشانگر BCP و RCP است.

چگالی حالت‌ها و ساختار نواری

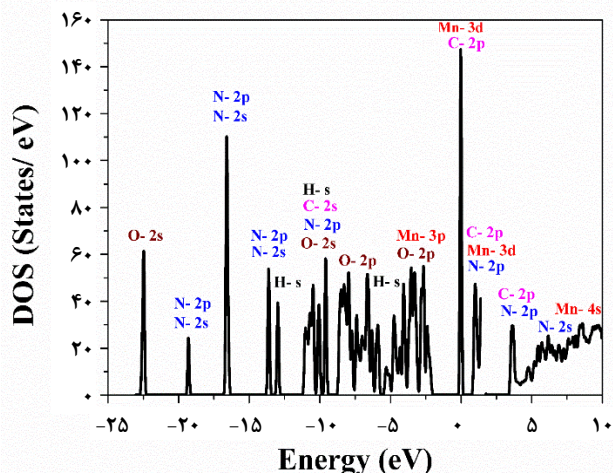
(Density of states and Band structure)

چگالی حالت‌ها، توزیع انرژی اوربیتال‌های اتمی الکترون‌ها است و در طیف‌های نوری جذب نور اندازه‌گیری می‌شود. طیف چگالی حالت‌ها برای ترکیب $[\text{Mn}(\text{2-COOPy-NO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ با استفاده از روش پتانسیل کامل موج تحت تقویت شده خطی FP-LAPW و نرم افزار Wien2k محاسبه شد و در شکل ۶ نشان داده شده است. انرژی فرمی در صفر الکترون ولت قرار داده شده است، که در این جایگاه از طیف انرژی اوربیتال‌های بسیار تیز Mn-3d و C-2p قرار دارند. در بالا و پایین این موقعیت دو گاف انرژی دیده می‌شود که اوربیتال‌های بسیار تیز Mn-3d و C-2p نقش حالت‌های تله را برای انتقال‌های نوری الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت بازی می‌کنند. مقدارهای به دست آمده برای گاف انرژی در بالا و پایین انرژی فرمی به ترتیب عبارتند از ۰/۹۵ eV و ۱/۷۱ eV. این مقدارهای قابل مقایسه با گاف نواری نیم‌رساناهای خوب می‌باشند. بالای انرژی فرمی یا همان نوار هدایت از اوربیتال‌های C-2p، Mn-3d و N-2p تشکیل شده است و پایین انرژی فرمی یا همان نوار ظرفیت از اوربیتال‌های Mn-3p و O-2p تشکیل شده است. این حالت‌ها نقش مهمی را در انتقال الکترون‌ها در طیف‌های نوری بازی می‌کنند. حالت‌های مغزی در انرژی‌های مقید بسیار پایین از جمله O-2s و N-2s، در برانگیختگی‌ها با انرژی بالا و ویژگی‌های گرمایی ترکیب دارای اهمیت می‌باشند.

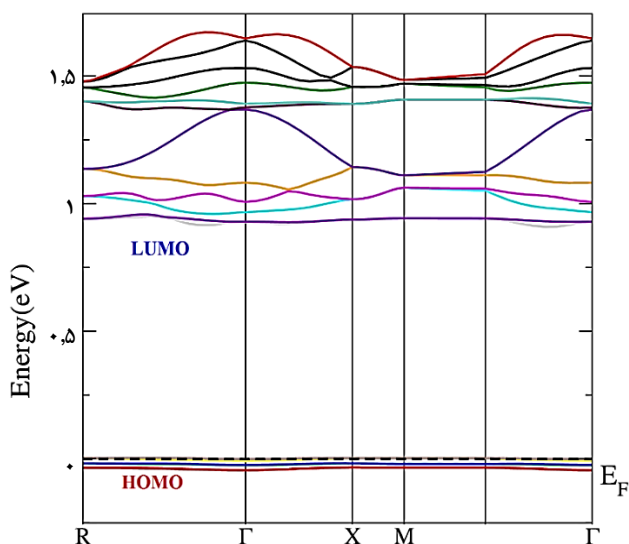
برای مطالعه ویژگی‌های الکترونیکی ترکیب $[\text{Mn}(\text{2-COOPy-NO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ساختار نواری آن با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تحت تقویت شده خطی FP-LAPW و نرم افزار Wien2k محاسبه شد (در شکل ۷ نشان داده شده است). با توجه به شکل انرژی فرمی در صفر الکترون ولت قرار دارد و نوارهای انرژی مربوط به ساختارهای الکترونی اوربیتال‌های هومو و لومو آرایه شده‌اند. بررسی تفاوت‌های انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو نشان می‌دهد که گاف انرژی در بالا فرمی ۰/۹۵ eV است. شکل اوربیتال‌های هومو و لومو به تقریب تخت می‌باشند، که این موضوع نشان دهنده آن است که نوارهای انرژی ظرفیت و هدایت که توسط گاف نواری از هم جدا شده‌اند، تبهگن یا هم انرژی می‌باشند.

طیف‌های جذبی (Absorption spectra)

طیف جذبی برای ترکیب $[\text{Mn}(\text{2-COOPy-NO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تحت تقویت شده خطی FP-LAPW و نرم افزار Wien2k محاسبه شد. شکل ۸ طیف جذبی محاسبه شده را در سه راستای متفاوت نشان می‌دهد. در هر سه راستا

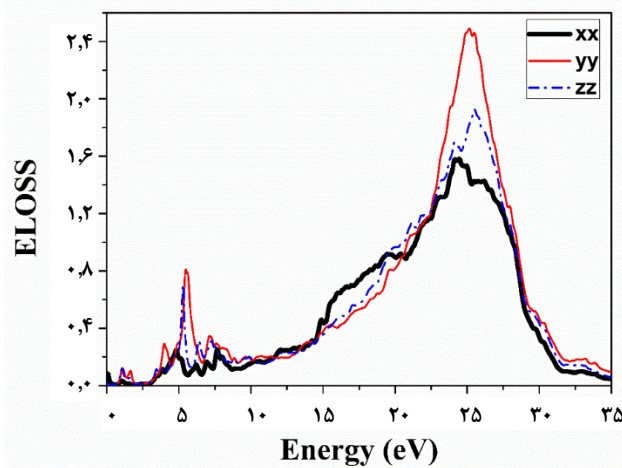


شکل ۶- طیف چگالی حالت‌های به دست آمده برای ترکیب $\text{Mn}(\text{Py-NO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

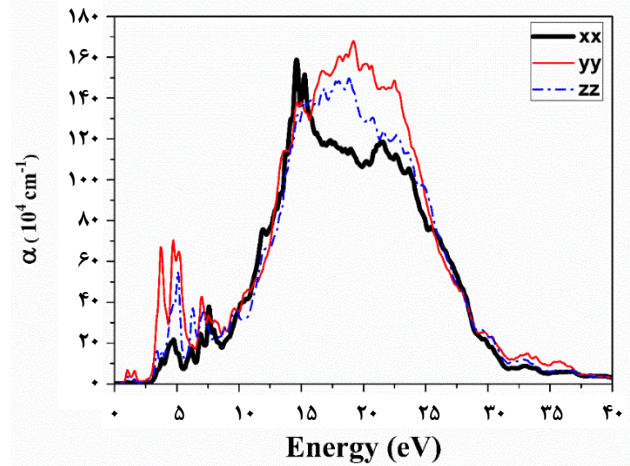


شکل ۷- طیف ساختار نواری به دست آمده برای ترکیب $\text{Mn}(\text{Py-NO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

با افزایش انرژی، ضریب جذب افزایش می‌یابد. تغییر ناچیز و قابل چشم پوشی در انرژی‌های کم‌تر از انرژی گاف دیده می‌شود. ضریب جذب در راستای γ بزرگ‌تر از راستاهای x و z است، که نشان می‌دهد این ترکیب از نظر نوری ناهمسانگرد است. بیشینه‌های مقدار ضریب جذب در بازه‌های انرژی ۲/۵ تا ۷/۵ و ۱۰ تا ۳۰ الکترون ولت در سه راستا دیده می‌شود. در طیف به دست آمده هفت پیک اصلی تیز در ۶۵، ۸۵، ۱۰۴، ۱۷۹، ۱۹۹، ۲۶۳ و ۳۳۵ نانومتر دیده می‌شود که قابل مقایسه با طیف تجربی [۴۵] این نوع از ترکیب‌ها است که در آن نوارهای پهن با بیشینه جذب ۲۱۹ و ۲۶۸ نانومتر وجود دارند.



شکل ۱۰- طیف اتلاف انرژی الکترون به دست آمده برای ترکیب $Mn(Py-NO)_2(H_2O)_4$.



شکل ۸- طیف جذبی به دست آمده برای ترکیب $Mn(Py-NO)_2(H_2O)_4$.

انرژی‌های پلاسمونی (Plasmon energies)

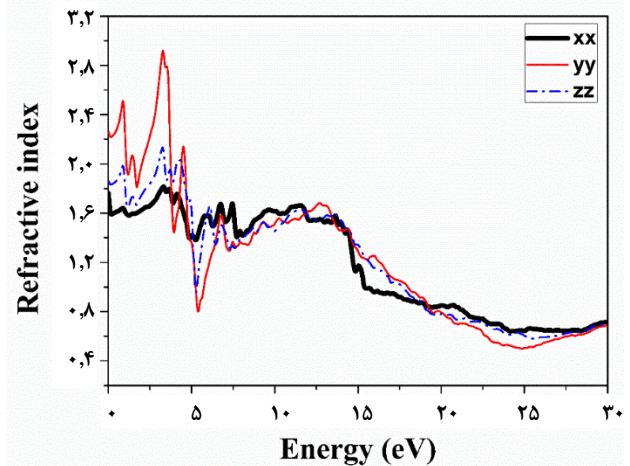
طیف اتلاف انرژی الکترون ELOSS روش کارآمدی در تجزیه و تحلیل حالت‌های تحریک شده در بالای تراز فرمی و تفکیک جزئی ساختارها در مقیاس‌های زیرنانومتر است. در این طیف تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت یا پلاسمون‌ها به د حالت‌های اشغال نشده در نوار ظرفیت بررسی می‌شود.

طیف اتلاف انرژی الکترون محاسبه شده برای ترکیب $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی FP-LAPW و نرم افزار Wien2k در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در این شکل، بیشینه‌هایی در بازه انرژی‌های پایین حدود ۶ الکترون ولت دیده می‌شود که مربوط به پلاسمون‌های سطحی است. بیشینه‌های دیده شده در انرژی‌های بالا، ۲۵ الکترون ولت، مربوط به پلاسمون‌های حجمی است. مواد در انرژی‌های پایین‌تر از انرژی پلاسمونی حجمی، به عنوان نیم‌رسانا و در انرژی‌های بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می‌کنند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب در انرژی‌های بالاتر از ۲۵ الکترون ولت، از خود رفتار فلزی نشان می‌دهد.

قاعده جمع قدرت نوسانگر

(Oscillator strength sum rule)

قاعده جمع قدرت نوسانگر، تعداد الکترون‌های مؤثری است، که در فرایند انتقال بین‌نواری شرکت می‌کنند. قاعده جمع قدرت نوسانگر برای ترکیب $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی FP-LAPW



شکل ۹- طیف ضریب شکست به دست آمده برای ترکیب $Mn(Py-NO)_2(H_2O)_4$.

ضریب شکست (Refractive index)

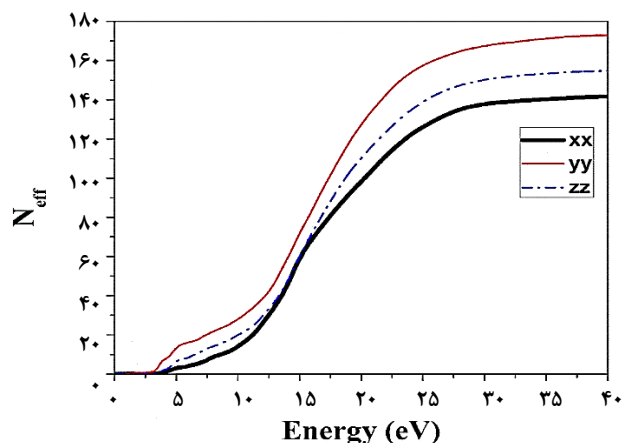
ضریب شکست محاسبه شده برای ترکیب $[Mn(2-COOPy-NO)_2(H_2O)_4]$ با استفاده از روش پتانسیل کامل موج‌های تخت تقویت شده خطی FP-LAPW و نرم افزار Wien2k، در شکل ۹ و در سه راستای متفاوت نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، ضریب شکست در راستای y بزرگ‌تر از دو راستای دیگر است. ضریب شکست استاتیک یا همان ضریب شکست در انرژی صفر در راستاهای x، y و z به ترتیب برابر است با: $1/76$ ، $2/26$ و $1/86$. بنابراین این ترکیب ویژگی چند ضریب شکستی دارد. بیشینه‌های ضریب شکست دیده شده در انرژی‌های کوچک‌تر از ۵ الکترون ولت دیده می‌شود. در انرژی‌های بالاتر، رفتار ضریب شکست در سه راستا یکسان است.

نتیجه گیری

ویژگی‌های ساختاری و نوری کمپلکس Mn(II)، با استفاده از روش DFT و با در نظر گرفتن دو رهیافت محاسباتی B3LYP و FP-LAPW بررسی شد. ساختارهای بهینه شده‌ی این کمپلکس با ساختار بلورسنگی شده‌ی آن در توافق خوبی است. با انتخاب تک پار و قطعه‌های مناسب شبکه بلوری برای این ترکیب، به بررسی انرژی پیوندی برهم‌کنش‌های غیر کوالانسی پایدار کننده‌ی این ساختارها و انرژی تشکیل شبکه‌های بلوری پرداخته شد. نتیجه‌های ساختاری نشان می‌دهند که مرکز فلزی و لیگاندهای انتهایی پیریدینی و آب بر آرایش و رشد ساختار بلوری مؤثرند و برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی گوناگونی با ترتیب انرژی پایداری:



حالت‌ها و ساختار نواری به دست آمده نشان می‌دهند که حالت Mn-3d در ویژگی‌های نوری این ترکیب نقش مهمی داشته و گاف انرژی در بالا تراز فرمی ۰/۹۵ eV است. بیشینه‌های ضریب جذب با مقدارهای تجربی کمپلکس‌های همانند مقایسه شد. ویژگی‌های نوری این کمپلکس نشان می‌دهد که ویژگی چند ضریب شکستی دارد و تعداد الکترون‌های مؤثری که در راستای y در فرایند انتقال‌های نوری شرکت می‌کنند، بزرگ‌تر از راستاهای دیگر است.



شکل ۱۱- طیف قاعده جمع قدرت نوسانگر برای ترکیب $Mn(Py-NO)_2(H_2O)_4$

و نرم افزار Wien2k محاسبه شد. شکل ۱۱ تغییر قاعده جمع قدرت نوسانگر (بر حسب الکترون‌ها) را نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی (بر حسب eV) نشان می‌دهد. با توجه به شکل تا انرژی ۰/۹۵ eV، تعداد الکترون‌های انتقالی صفر می‌باشد، زیرا پایین‌تر از این انرژی، به دلیل وجود گاف انرژی، انتقال بین نواری الکترون‌ها وجود ندارد، و این مقدار صفر می‌باشد. با افزایش انرژی فوتون‌ها، الکترون‌ها قادر به عبور از گاف انرژی خواهند بود و تعداد الکترون‌های مؤثر افزایش می‌یابد. در انرژی‌های بالاتر از ۳۰ الکترون ولت منحنی‌ها به حالت اشباع رسیده و تعداد ۱۳۸، ۱۶۸ و ۱۵۱ الکترون به ترتیب در راستاهای x، y و z به دست می‌آید. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که در راستای y بیش‌ترین تعداد الکترون در فرایند انتقال شرکت دارند که با توجه به آن شاخص بودن این راستا در دیگر طیف‌های اپتیکی نیز مشخص است.

مراجع

- [1] Van der Waals J.D., *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States, Doctoral Dissertation, Universiteit Leiden*, (1873).
- [2] Desiraju G.R. *Crystal Engineering: A Brief Overview. J. Chem. Sci.*, **122**: 667 (2010).
- [3] Ikkala O., ten Brinke G., *Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules, Science* **295**: 2407 (2002).
- [4] Zhang J.P., Lin Y.Y., Zhang W.X., Chen X.M., *Temperature-or Guest-Induced Drastic Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations of a Nanoporous Coordination Polymer, J. Am. Chem. Soc.* **127**: 14162 (2005).

- [5] Toh N.L., Nagarathinam M., Vittal J.J., [Topochemical Photodimerization in the Coordination Polymer \$\[\(CF_3CO_2\)\(\mu-O_2CCH_3\)Zn\]_2\(\mu-bpe\)_2\$ Through Single-Crystal to Single-Crystal Transformation](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 2237 (2005).
- [6] Moulton B., Zaworotko M.J., [From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids](#), *Chem. Rev.*, **101**: 1629 (2001).
- [7] Mirzaei M., Hosseini H.E., Chahkandi M., Alfi N., Shokrollahi A., Shokrollahi N., Janiak A., [Comprehensive Studies of Non-Covalent Interactions Within Four New Cu\(II\) Supramolecules](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **14**: 8468 (2012).
- [8] Mirzaei M., Hosseini H.E., Abadeh M.M., Chahkandi M., Frontera A., Hassanpoor A., [Influence of Accompanying Anions on Supramolecular Assembly and Coordination Geometry in Hg\(II\) Complexes with 8-Aminoquinoline: Experimental and Theoretical Studies](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **15**: 1404 (2013).
- [9] Desiraju G.R., [Crystal engineering. "Structure and Function. Perspectives in Supramolecular Chemistry"](#), JohnWiley & Sons Inc., Chichester (2003).
- [10] Tiekink E.R., Vittal J.J., ["Frontiers in Crystal Engineering"](#), John Wiley & Sons, Inc., Chichester, (2005).
- [11] Braga D., Grepioni F., Orpen A.G., ["Crystal Engineering. from Molecules to Crystals to Materials"](#), Kluwer, Dordrecht (1999).
- [12] Desiraju G.R., Steiner T., ["The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology"](#), OUP, Oxford (1999).
- [13] Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G., [Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding](#), *Acc. Chem. Res.* **38**: 386 (2005).
- [14] Bui T.T.T., Dahaoui S., Lecomte C., Desiraju G.R., Espinosa E., [The Nature of Halogen...Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**: 3838 (2009).
- [15] Müller-Dethlefs K., Hobza P., [Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory](#), *Chem. Rev.* **100**: 143 (2000).
- [16] Thanthiriwatte K.S., Hohenstein E.G., Burns L.A., Sherrill C.D., [Assessment of the Performance of DFT and DFT-D Methods for Describing Distance Dependence of Hydrogen-Bonded Interactions](#), *J. Chem. Theory Comput.* **7**: 88 (2011).
- [17] Riley K.E., Pitoňák M., Jurečka P., Hobza P., [Stabilization and Structure Calculations for Noncovalent Interactions in Extended Molecular Systems Based on Wave Function and Density Functional Theories](#), *Chem. Rev.* **110**: 5023 (2010).
- [18] Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J., [Full-Potential Self-Consistent Linearized-Augmented-Plane-Wave Method for Calculating the Electronic Structure of Molecules and Surfaces: O₂ Molecule](#), *Phys. Rev. B.* **24**: 864 (1981).

- [19] Shahrabi M.M., Hosseini H.E., Bauza A., Zarghami S., Ballester P., Mague J.T., Frontera A., On the Importance of Non-Covalent Interactions in the Structure of Coordination Cu(II) and Co(II) Complexes of Pyrazine- and Pyridine-Dicarboxylic Acid Derivatives: Experimental and Theoretical Views, *Cryst. Eng. Comm.*, **16**: 6149 (2014).
- [20] Bazargan M., Mirzaei M., Hosseini H. E., Mague J. T., Bauza A., Frontera A., Synthesis, X-Ray Characterization and DFT Study of a Novel Fe(III)-Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid N-Oxide Complex with Unusual Coordination Mode, *Inorganica Chim. Acta*, **449**: 44 (2016).
- [21] Mirzaei M., Hosseini H.E., Bazargan M., Syntheses and X-Ray Crystal Structure Studies of Four New Coordination Complexes and Salts Based on Proton-Transferred Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid N-Oxide, *Rev. Chem. Intermed.*, **41**: 9785 (2015).
- [22] Mirzaei M., Hosseini H.E., Bazargan M., Mehrzad F., Shahbazi M., Mague J.T., Bauza A., Frontera A., Two New Copper and Nickel Complexes of Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid N-Oxide and Their Proton Transferred Salt: Solid State and DFT Insights, *Inorganica Chim. Acta*, **438**: 135 (2015).
- [23] رحمتی، محمد حسین؛ فرهادی، سعید؛ زبر دستی، عابدین؛ فتوکربوکسیل زدایی گروهی از α -آریل کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از کاتالیست منگنز (۲۶-دی کلروفنیل) پورفیرین کلرید (Mn(TDCPP)Cl) در حضور هیدروژن پراکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۰: ۸۵ تا ۹۰ (۱۳۹۰).
- [24] Lee C., Parr R.G., Yang W., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B*, **37**: 785 (1988).
- [25] Becke A.D., Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
- [26] Becke A.D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*, **38**: 3098 (1988).
- [27] Hashemi Z.H., Mirzaei M., Hosseini H.E., Sadeghi F., Shamsipur M., Ardalani M., Blake A.J., Solid and Solution States Studies of two Mn(II) Complexes Based on N -Oxidized Pyridine-2,5-Dicarboxylic Acid, *J. Coord. Chem.*, **71**: 4058 (2018).
- [28] Del Bene J.E., Person W.B., Szczepaniak K., Properties of Hydrogen-Bonded Complexes Obtained from the B3LYP Functional with 6-31G(d, p) and 6-31+G(d,p) Basis Sets: Comparison with MP2/6-31+G(d,p) Results and Experimental Data, *J. Phys. Chem.* **99**: 10705 (1995).
- [29] Boys S.B., Bernardi F., The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors, *Mol. Phys.* **19**: 553 (1970).
- [30] Jurecka P., Cerny J., Hobza P., Salahub D.R., Density Functional Theory Augmented with an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared with *AB Initio* Quantum Mechanics Calculations, *J. Comput. Chem.* **28**: 555 (2007).

- [31] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox, D.J., *Gaussian 09, revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.* (2009).
- [32] Schwarz K., *DFT Calculations of Solids with LAPW and WIEN2k*, *J. Solid State Chem.*, **176**: 319 (2003).
- [33] Rahnamaye Aliabad H. A., Mojarradi Z., Yalcin B. G., *DFT Studies for Optoelectronic Properties of Pure L-Alanine and Doped with Li*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27**: 4887 (2016).
- [34] Rahnamaye Aliabad H.A., Tayebbe R., Khalili M B., *Ab Initio Studies of Optoelectronic Properties of Fluorine-Substituted Ferrocene*, *Res Chem. Intermediat.*, **42**: 3743, (2015).
- [35] Rahnamaye Aliabad H A., Yalcin B G., *Effects of IIIB Transition Metals on Optoelectronic and Magnetic Properties of HoMnO₃: A First Principles Study*, *Chin. Phys. B.* **24**: 117102 (2015).
- [36] Fink G S., Cuervo L.G., Therrien B., Evans H.S., Shulpin G.B., *Mono and Oligonuclear Vanadium Complexes as Catalysts for Alkane Oxidation: Synthesis, Molecular Structure, and Catalytic Potential*. *Inorg. Chim. Acta*, **357**: 475 (2004).
- [37] Colak A.T., Colak F., Akduman D., Yesilel O.Z., Buyukgungor O., *Syntheses, Crystal Structures, Spectral and Thermal Analysis and Biological Activities of Copper (II)-pyridine-2, 5-dicarboxylate Complexes with 4-Methylimidazole, Imidazole, and 3, 4- Dimethylpyridine*, *Solid State Sci.*, **11**: 1908 (2009).
- [38] Kamatchi T.S., Chitrapriya N., Lee H., Fronczek C.F., Fronczek F.R., Natarajan K., *Ruthenium(II)/(III) Complexes of 4-Hydroxy-Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid with PPh₃/AsPh₃ as Co-Ligand: Impact of Oxidation State and Co-Ligands on Anticancer Activity in Vitro*, *Dalton Trans.*, **41**: 2066 (2012).
- [39] Kita E., Marai H., Zajac K., *Synthesis and Kinetic Studies in Aqueous Solution on Chromium(III) Complexes with Isocinchomeric Acid-Potential New Biochromium Sources*, *Transition Met. Chem.*, **33**: 211 (2008).
- [40] Sun L.P., Niu S.Y., Jin J., Yang G.D., Ye L., *Synthesis, Structure and Surface Photovoltage of a Series of NiII Coordination Polymers*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**: 5130 (2006).

- [41] Xiong Y., Fan Y.Z., Yang R., Chen S., Pan M., Jiang J.J., Su C.Y., [Amide and N-oxide Functionalization of T-Shaped Ligands for Isoreticular MOFs with Giant Enhancements in CO₂ Separation](#), *Chem. Commun.*, **50**: 14631 (2014).
- [42] Chahkandi M., Bhatti M.H., Yunus U., Shaheen S., Nadeem M., Tahir M.N., [Synthesis and Comprehensive Structural Studies of a Novel Amide Based Carboxylic Acid Derivative: Non-Covalent Interactions](#), *J. Mol. Struct.* **1133**: 499 (2017).
- [43] Chahkandi M., Rahnamaye Aliabad H.A., [Crystalline Network form of Gefitinib Molecule Stabilized by Non-Covalent Interactions: DFT-D Calculations](#), *Chem. Phys.* **525**: 110418 (2019).
- [44] Kumar S.V., Raghavendra V., Subramanian V., [Bader's Theory of Atoms in Molecules \(AIM\) and Its Applications to Chemical Bonding](#), *J. Chem. Sci.* **128**: 1527 (2016).
- [45] چهکندی، محمد؛ ابراهیمی، محمود؛ بررسی ساختار مولکولی و الکترونی ترکیب نوین انتقال پروتون بر پایه ۲-۶ پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۳-کربوکسامید: سنتز و محاسبه‌های نظریه تابعی چگال، *مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی*، **۷(۲۳): ۱ (۱۳۹۶)**.