



بررسی نظری انتقال‌های بار و اندرکنش‌های غیر کووالانسی در کمپلکس انتقال پروتون کبالت (II) با لیگاندهای مخلوط

محمد چهکندی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۴/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۵/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۷/۴

چکیده

کمپلکس سنتز شده‌ی $[Co(pydc)(2-apym)(H_2O)_2].H_2O$ (1) (pydc= pyridine-2,6-dicarboxylic acid, 2-apym=2-aminopyrimidine) برای انجام محاسبه‌های نظریه تابعی چگال (DFT) در سطح B3LYP/LANL2DZ/6-311+G(d,p) انتخاب شد. ساختار بلورسنجی شده (CIF) آن با شماره شناسایی CCDC 783461 نشان می‌دهد که سلول واحد آن در سیستم مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/c$ و اندازه‌های $a = 14.6836(19) \text{ \AA}$ ، $b = 10.0815(18) \text{ \AA}$ ، $c = 9.6750(14) \text{ \AA}$ و $\beta = 101.821(13)^\circ$ متبلور شده است. تک پار کمپلکس به وسیله‌ی اندرکنش‌های بین مولکولی غیر کووالانسی از جمله هیدروژنی و پشته‌سازی بصورت یک بسیار تک بعدی در شبکه بلوری رشد می‌کند. برای بدست آوردن انرژی این اندرکنش‌های بین مولکولی و پایدارترین ساختارها، بعد از بهینه‌سازی کوچکترین واحد مستقل (تک پار)، ساختار شبکه بزرگ تر دربرگیرنده تمام انواع اندرکنش‌های غیر کووالانسی شبکه که دارای هفت تک پار مربوط هستند، بهینه شد. نتیجه‌ی محاسبه‌ها نشان می‌دهد که پیوند‌های هیدروژنی $N-H \cdots O$ بیشترین انرژی پایداری را در تشکیل شبکه بلوری آزاد می‌کنند. تائید داده‌های انتقال‌های الکترونی تجربی به کمک محاسبه‌های نظری نشان می‌دهد که آن‌ها از نوع انتقال بار $\pi^* \rightarrow (\sigma, p)$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ لیگاند-لیگاند بین pydc و 2-apym و انتقال‌های درون لیگاندی $\pi \rightarrow n$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ در لیگاند pydc هستند.

واژه‌های کلیدی: $[Co(pydc)(2-apym)(H_2O)_2].H_2O$ انرژی پیوندی، انتقال بار، اندرکنش غیر کووالانسی، نظریه تابع چگال.

۱. مقدمه

مهندسی بلور که به بررسی و طراحی اندرکنش‌های به ویژه غیر کووالانسی کنترل کننده شبکه‌های بلوری در کمپلکس‌ها می‌پردازد، طی سال‌های اخیر رشد قابل ملاحظه‌ای داشته است [۵-۱]. گروه‌های عاملی از جمله آمینو، هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیلات با تشکیل اندرکنش

*عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

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

تلفن: ۰۵۱۴۴۰۱۳۳۴۲ | پست الکترونیک: E-Mail: m.chahkandi@hsu.ac.ir

های واندروالس بین اجزاء اولیه باعث تشکیل قطعه های بزرگتر و شبکه های بلوری می شوند [۸-۶]. در کمپلکس انتقال پروتون ۱، لیگاند تک دندان 2-apym به عنوان گیرنده پروتون عمل کرده و با شرکت در تشکیل پیوند هیدروژنی، شبکه بلوری را پایدار می کند. هرچند این لیگاند و مشتق های آن می توانند با حالت های کئوردیناسونی متنوع از طریق دو اتم نیتروژن یکسان sp^2 حلقه و یا گروه آمینو به هسته فلزی کئوردینه شوند [۹]. روش های محاسبه ای آغازین نیازهای محاسباتی برای تعیین پایدارترین ساختار ابر مولکول ها، انرژی های پایداری و پیوندی، فرکانس های ارتعاشی پیوندهای بین مولکولی و نمودارهای انرژی آزاد و پتانسیل را فراهم می کنند. روش های محاسبه ای نظریه تابعی چگال (DFT) نتیجه های رضایت بخشی در مورد ترکیب های آلی و فلزدار بزرگ و خوشه ها می دهد، ضمن این که زمان انجام محاسبه ای کمتری در مقایسه با روش های هارتری-فاک دارند [۱۰-۱۳]. اندرکنش های کووالانسی و غیر کووالانسی به ترتیب ترکیب های کلاسیک و غیر کلاسیک یا خوشه ها را بوجود می آورند. اندرکنش های غیر کووالانسی طراحی معماری ساختار ابر مولکول ها را در شبکه های بلوری فلز-آلی برعهده دارند [۱۴]. پیوندهای هیدروژنی نقش کلیدی در ویژگی های ساختاری و دینامیکی سامانه های شیمیایی و زیستی دارند [۱۵]. در این پژوهش، به کمک محاسبه های DFT در سطح B3LYP/LANL2DZ/6-311+G(d, p)، انرژی آزاد ترکیب ۱ و انرژی پیوندی شبکه بلوری آن برای یافتن پایدارترین اندرکنش غیر کووالانسی مورد بررسی قرار گرفت. انتقال های بار و آنالیز اوربیتال های مرزی (FMO) در سطح پایه به کمک محاسبه های شیمی کوانتومی مطالعه شد. بررسی ساختار شبکه های بلوری ساخته شده از اندرکنش های غیر کووالانسی می تواند در طراحی لیگاندهای مناسب برای تشکیل شبکه های دلخواه مفید باشد.

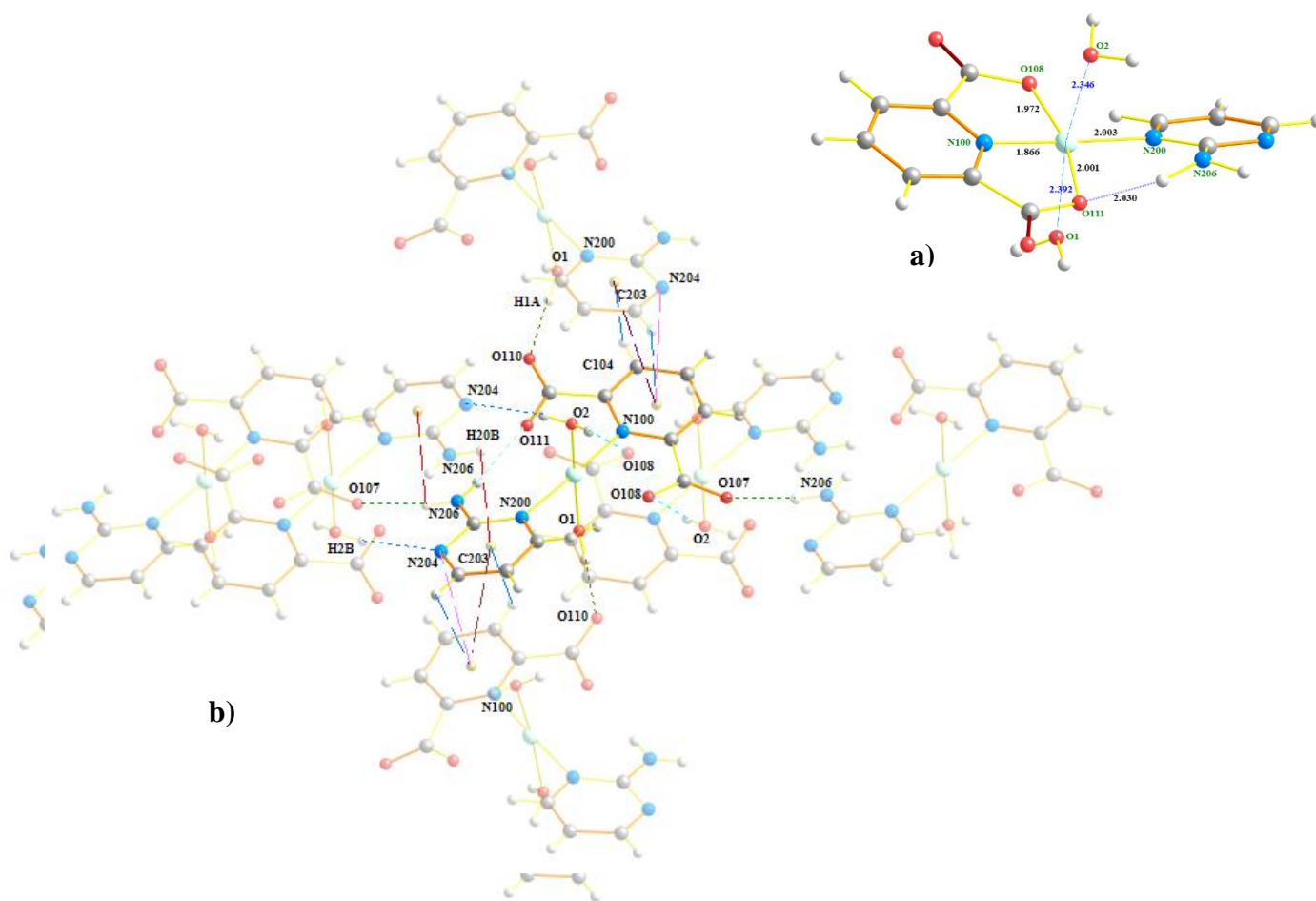
۲. روش های محاسبه ای

برای آغاز بهینه سازی ساختار، اتم های غیر هیدروژنی در ساختار بلوری ثابت شد و موقعیت اتم های هیدروژنی بهینه شد. فرکانس های ارتعاشی محاسبه شده نشان می دهند که ساختار پایدار است (بدون فرکانس مجازی). در آغاز ساختار کوچکترین قطعه مستقل از ترکیب ۱ به عنوان تک پار (1-m) بهینه شد (برای تهیه فایل ورودی، گروه آب حوزه کئوردیناسیون خارجی از ساختار ترکیب خارج گردید) (شکل ۱-الف). سپس برای بهینه سازی ساختار و محاسبه انرژی های اندرکنش های غیر کووالانسی بین مولکولی، کوچکترین ساختار از شبکه بلوری که شامل تمام اندرکنش های غیر کووالانسی و دارای هفت مونومر است انتخاب شد (شکل ۱-ب). داده های ساختاری اندرکنش های غیر پیوندی و انرژی های پیوندی مربوط به این شبکه در جدول ۱ آورده شده است. طیف مرئی-فرابنفش (UV-Vis) به کمک محاسبه های وابسته به زمان DFT (TD-DFT) محاسبه شد. حالت های برانگیخته یک تایی و سه تایی در نظر گرفته شد، اما انتقال ها به حالت های سه تایی غیر مجاز است. بررسی اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) نیز محاسبه گردید. تمام محاسبه ها در محیط لینوکس به وسیله نرم افزار Gaussian 09 [۱۶] به روش DFT با استفاده از تابع B3LYP [۱۷-۱۹] و سری پایه LANL2TZ برای اتم کبالت و triple- ζ 6-311+G(d, p) برای اتم های دیگر انجام شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. توصیف محاسبه ای ساختار بلوری

داده های ساختار بهینه شده ی ترکیب ۱ (شکل ۱-الف) هم خوانی خوبی با داده های بلورسنجی دارد (جدول های ۲ و ۳ را ببینید). Co(II) به صورت شش کنوردینه به وسیله ی لیگاند سه دندانه $(pydc)^{2-}$ ، لیگاند تک دندانه 2-apym و دو اکسیژن از مولکول های آب کمپلکس شده است (شکل ۱-الف). اندرکنش های پشته سازی یکی از اندرکنش های غیر کووالانسی مهم است که با انواع $\pi\cdots\pi$ ، $N-H\cdots\pi$ ، $C-H\cdots\pi$ در تشکیل و پایداری شبکه بلوری مربوط نقش دارند (جدول ۱ را ببینید). برخی از داده های ساختاری طول پیوند، زاویه پیوندی و دو وجهی ترکیب بهینه شده با داده های تجربی بلورسنجی شده به ترتیب در محدوده 0.3\AA ، 8° و $3-8^\circ$ تفاوت دارند. 2-apym به لیگاند pydc نزدیک تر شده و با تغییر زاویه دو وجهی $O_{111}-Co_1-N_{200}-C_{205}$ از مقدار تجربی 20.27° به مقدار محاسبه ای 28.91° باعث تقویت پیوند هیدروژنی $N_{206}-H_{20A}\cdots O_{111}$ در ساختار بهینه شده در مقایسه با مقدار تجربی می شود (جدول ۳ را ببینید). این تغییر باعث کاهش طول پیوندهای Co_1-N_{200} و Co_1-N_{100} و بلندتر شدن پیوندهای Co_1-O_1 و Co_1-O_2 می شود (جدول ۲).



شکل ۱. ساختار بهینه شده ی در سطح (a) $B3LYP/LANL2DZ/6-311+G(d,p)$ تک پار (b) شبکه دارای هفت تکپار.

۲-۳. مطالعه اندرکنش های شبکه بلوری

انرژی تشکیل شبکه (nfe) منفی است که نشان می دهد تشکیل شبکه به وسیله ی پیوندهای غیر کووالانسی پایدار می شود. دو نوع اندرکنش واندروالس پیوند هیدروژنی و پشته سازی شامل $\pi\cdots\pi$ ، $N-H\cdots\pi$ ، $C-H\cdots\pi$ باعث پایداری و تشکیل شبکه ترکیب

۱ می شود. پیوند هیدروژنی بدلیل گستردگی بیشتر، پایداری شبکه بلوری را بیشتر کنترل می کند (جدول ۱ را ببینید). شبکه بهینه شده در اینجا شامل هفت تک پار است که با تمام انواع اندرکنش های پایدار کننده غیر کووالانسی با یک دیگر مرتبط هستند. این اندرکنش ها از نوع پیوند هیدروژنی شامل یک پیوند $N_{206}-H_{20A} \cdots O_{111}$ (2.030Å) و یک دسته دوتایی پیوند $O_1-H_{1A} \cdots O_{110}$ (1.850Å)، $O_2-H_{2B} \cdots N_{204}$ (2.092Å)، $O_2-H_{2A} \cdots O_{108}$ (1.925Å) و $N_{206}-H_{20B} \cdots O_{107}$ (1.937Å) و پیوند پشته سازی شامل یک دسته دوتایی $N_{206}-H_{20B} \cdots \pi$ (3.330Å) بین دو حلقه بالا و پایین 2-apym، یک دسته دوتایی $lp(N_{204}) \cdots \pi$ (3.341Å) بین حلقه های 2-apym و pydc، یک پیوند $C_{104}-H_{10} \cdots \pi$ (3.540Å)، $C_{203}-H_{20} \cdots \pi$ (3.820Å) و $\pi \cdots \pi$ (3.802Å) بین حلقه های بالا و پایین 2-apym و pydc و برعکس است. این اندرکنش $\pi \cdots \pi$ بین مرکزهای حلقه های 2-apym و pydc بوده و اندرکنش ضعیف بین اتم نیتروژن حلقه بالایی با ابر الکترونی غیر مستقر π و برعکس را نشان می دهد. انرژی پایداری کل شبکه بلوری حاصل به وسیلهی این اندرکنش ها $-795,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ بوده که به ترتیب $-54,23$ ، $-60,08$ ، $-52,16$ ، $-57,29$ ، $-56,82$ ، $-31,24$ ، $-29,86$ ، $-28,89$ ، $-27,29$ و $-26,92 \text{ kcal mol}^{-1}$ هستند (جدول ۱ را ببینید). به طور کلی تشکیل شبکه به وسیلهی پیوند های هیدروژنی $O-H \cdots O$ ، $O-H \cdots N$ و $N-H \cdots O$ کنترل می شود که بیش از ۶۰٪ انرژی پایداری کل را تامین می کنند. ترتیب پایداری هر یک از اندرکنش های غیر کووالانسی به این صورت است: $O_1-H_{1A} \cdots O_{110} > O_2-H_{2A} \cdots O_{108} > N_{206}-H_{20B} \cdots O_{107} > N_{206}-H_{20A} \cdots O_{111} > O_2-H_{2B} \cdots N_{204} > N_{206}-H_{20B} \cdots \pi > lp(N_{204}) \cdots \pi > C_{104}-H_{10} \cdots \pi > C_{203}-H_{20} \cdots \pi > \pi_{2-apym} \cdots \pi_{pydc}$ پایداری محاسبه شده در این کار با مقدارهای تجربی و محاسبه ای مشابه هم خوانی خوبی دارد [۲۰].

جدول ۱. طول پیوند (Å)، زاویه های ($^{\circ}$) اندرکنش های غیر کووالانسی محاسبه شده و انرژی پیوندی (kcal mol^{-1}) شبکه ترکیب ۱.

	d(H...A)	< (DHA)	Binding Energy
$O_1-H_{1A} \cdots O_{110}$	1.850	170.24	-60.08
$O_2-H_{2A} \cdots O_{108}$	1.925	177.45	-57.29
$N_{206}-H_{20B} \cdots O_{107}$	1.937	169.80	-56.82
$N_{206}-H_{20A} \cdots O_{111}$	2.030	153.69	-54.23
$O_2-H_{2B} \cdots N_{204}$	2.092	163.56	-52.16
$N_{206}-H_{20B} \cdots \pi$	3.330	76.41	-31.24
$lp(N_{204}) \cdots \pi$	3.341	86.70	-29.86
$C_{104}-H_{10} \cdots \pi$	3.540	86.12	-28.89
$C_{203}-H_{20} \cdots \pi$	3.820	92.47	-27.29
$\pi \cdots \pi$	3.802	180.0	-26.92

۳-۳. بررسی اوربیتال های مرزی

برای بررسی ویژگی الکترونی ترکیب ۱، محاسبه NBO برای ساختار حالت پایه ترکیب بهینه شده انجام شد. این ساختار دارای ۸۶ اوربیتال مولکولی اشغال شده با چندگانگی الکترونی دوتایی است. اوربیتال های مرزی برای توضیح نوارهای UV-Vis انتقال های الکترونی مربوط، مفید هستند. انرژی اوربیتال های مرزی، شکاف انرژی HOMO-LUMO و انرژی کل ترکیب ۱ در جدول ۴ داده شده است. تمام اوربیتال های مرزی درگیر انتقال الکترون، متشکل از اوربیتال های اتمی s و یا p است.

جدول ۲. برخی از طول پیوند ها (Å) و زاویه های (°) تجربی و محاسبه ای ترکیب ۱ [۹].

Complex 1, [Co(pydc)(2-apym)(H ₂ O) ₂].H ₂ O					
	Experimental	Calculated		Experimental	Calculated
Co1-O108	2.2241(14)	1.972	Co1-N100	2.0224(17)	1.866
Co1-O111	2.1659(15)	2.001	Co1-N200	2.0895(17)	2.003
Co1-O2	2.0967(16)	2.346	N200-Co1-O2	88.45(6)	85.73
Co1-O1	2.0759(15)	2.392	N200-Co1-O1	86.71(6)	90.68
N100-Co1-N200	176.78(7)	174.62	O111-Co1-O1	97.34(6)	93.14
N100-Co1-O2	92.97(6)	93.21	O111-Co1-O2	89.80(6)	88.70
N100-Co1-O1	92.20(6)	95.32	N200-Co1-O108-C106	165.2(1)	168.1
O1-Co1-O2	172.02(6)	170.03	N200-Co1-O111-C109	177.7(1)	180.6
			O111-Co1-N200-C205	20.27	-28.91

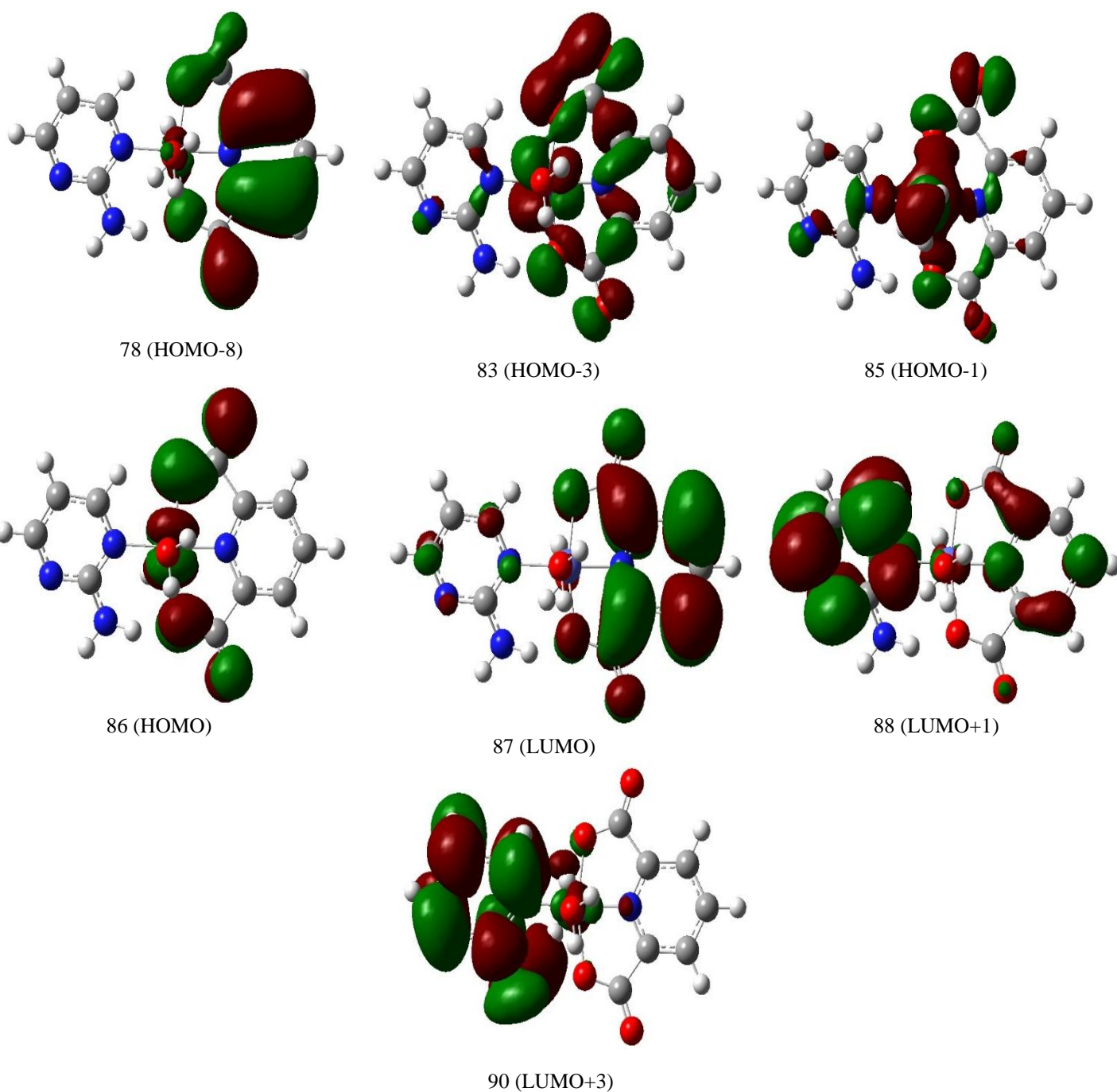
جدول ۳. برخی از داده های ساختاری تجربی و محاسبه ای پیوند های هیدروژنی در ترکیب [۹].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H1B...O1W	0.847(15)	1.838(15)	2.675(2)	169(2)
O1-H1A...O110#1	0.836(15)(e), 0.954(c)	1.881(16)(e), 2.132(c)	2.736(2)(e), 2.975(c)	171(2)(e), 165(c)
O2-H2A...O108#2	0.839(15)(e), 0.937(c)	1.988(15)(e), 2.134(c)	2.825(2)(e), 3.072(c)	176(2)(e), 168(c)
O2-H2B...N204#3	0.821(15)(e), 0.932(c)	2.122(16)(e), 2.323(c)	2.913(2)(e), 3.142(c)	162(2)(e), 155(c)
O1W-H1WA...O107#4	0.854(16)	2.177(18)	2.959(2)	152(2)
O1W-H1WB...O110#5	0.858(15)	1.868(16)	2.739(2)	173(3)
N206-H20B...O107#6	0.88(e), 0.931(c)	1.98(e), 2.237(c)	2.851(2)(e), 3.126(c)	171.8(e), 163(c)
N206-H20A...O111	0.88(e), 0.982(c)	2.06(e), 2.030(c)	2.870(2)(e), 2.771(c)	152.2(e), 154(c)

#1 +X,1/2-Y,-1/2+Z #2 -I-X,-Y,I-Z #3 I-X,1-Y,1-Z #4 -X,-Y,1-Z #5 -X,-1/2+Y,3/2-Z #6 +X,1+Y,+Z
e: experimental, c: calculated

اوربیتال های (HOMO-8) 78، (HOMO-3) 83، (HOMO-1) 85، (HOMO) 86 و (LUMO) 87 به طور عمده دارای زوج الکترون آزاد اوربیتال های اتمی pydc (به ترتیب متشکل از 39.9% p 60.1%، 40.2% p 59.8%، 56.2% p 43.8%، 77.0% p 23.0% و 100% p) و اوربیتال های (LUMO+1) 88 و (LUMO+3) 90 دارای زوج الکترون آزاد اوربیتال های اتمی 2-apym (به ترتیب متشکل از 26.9% p و 73.1% و 70.5% p 29.5% s) هستند. با توجه به این داده ها، شکل ۲ و جدول ۴ انتقال های بار به انتقال های بین لیگاندی (pydc → 2-apym) و درون لیگاندی (pydc → pydc) به صورت $\sigma \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow n$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ تقسیم می شوند. طبق شکل ۲ اوربیتال های HOMO به

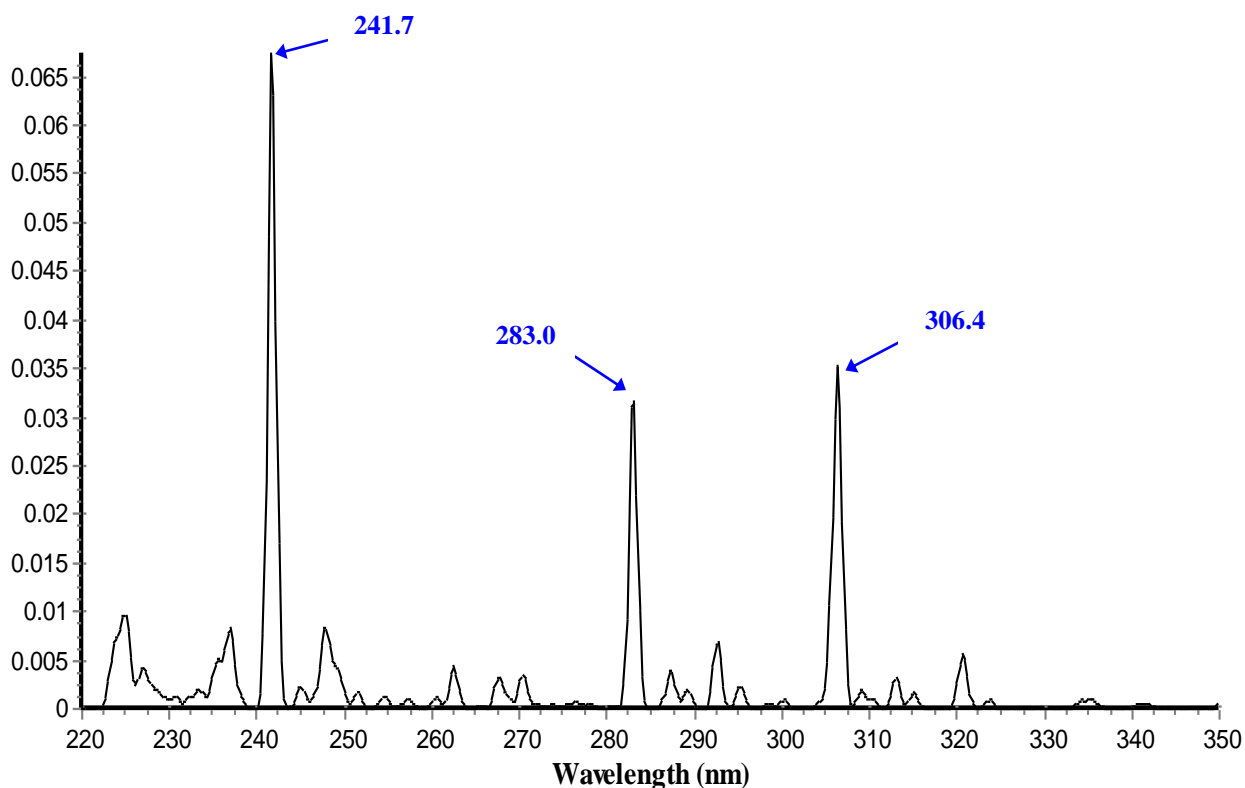
طور عمده بر لیگاند pydc قرار دارند. اوربیتال های 78 (HOMO-8)، 83 (HOMO-3) از نوع π هستند. اوربیتال (HOMO-1) 85 که به طور عمده روی لیگاند pydc و کمی روی اتم های O_1, O_2, O_{108} قرار دارد از نوع پیوندی σ است. اوربیتال غیر پیوندی (HOMO) 86 به طور کامل روی اتم های اکسیژن لیگاند pydc و Co قرار دارد. اوربیتال های LUMO که روی pydc و 2-apym قرار دارند از نوع ضد پیوندی اند. اوربیتال (LUMO) 87 به طور عمده روی pydc قرار دارد، در حالی که 88 (LUMO+1) و 90 (LUMO+3) روی 2-apym قرار دارند.



شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی درگیر در انتقال های بار برای ترکیب ۱.

۳-۴. طیف الکترونی

طیف الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس ۱ سه نوار اصلی در ۲۴۱٫۷، ۲۸۳٫۰ و ۳۰۶٫۴ nm نشان می دهد (شکل ۳ و جدول ۴). نخستین انتقال که شدیدترین نیز است، هم ارز پیک ۲۲۰ nm در طیف UV-Vis تجربی بوده و مربوط به انتقال بار از اوربیتال (HOMO-8) 78 به اوربیتال های (HOMO) 86 و (LUMO) 87 است. چون این اوربیتال ها که روی لیگاند pydc قرار دارند، به ترتیب دارای ویژگی π ، p و π^* هستند انتقال ذکر شده از نوع درون لیگاند pydc، $\pi \rightarrow n$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ است. دومین انتقال محاسبه ای در ۲۸۳٫۰ nm هم ارز انتقال ۲۷۰ nm در طیف تجربی بوده و مربوط به انتقال بین (HOMO-3) 83 و (LUMO+3) 90 است. چون اوربیتال نخست دارای ویژگی π بوده و بر لیگاند pydc قرار دارد و اوربیتال دوم با ویژگی π^* بر لیگاند 2-apym قرار دارد، این انتقال از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ بین لیگاندی است. سومین نوار انتقال الکترونی محاسبه ای در ۳۰۶٫۴ nm هم ارز با نوار ۲۷۸ nm تجربی بوده که مربوط به انتقال بار بین (HOMO-1) 85 و (LUMO+1) 88 است. اوربیتال نخست با ویژگی (σ, p) روی لیگاند pydc و اوربیتال دوم با ویژگی π^* روی لیگاند 2-apym قرار دارد، بنابراین این انتقال از نوع بین لیگاندی $(\sigma, p) \rightarrow \pi^*$ است. به طور کلی طیف های الکترونی تجربی و محاسبه ای ترکیب ۱ یک دیگر را با کمی جابجایی قرمز برای طیف محاسبه ای، تأیید می کنند. در نظر نگرفتن اثر حلال روی حالت های برانگیخته و استفاده از تقریب فاز-تصادفی (RPA) [۲] در روش محاسبه ای TD-DFT باعث جابجایی قرمز در طول موج نوارها می شود.



شکل ۳. طیف الکترونی محاسبه ای ترکیب ۱.

جدول ۴. داده های طیف سنجی الکترونی محاسبه ای برای ترکیب ۱.

Exp. wave length (nm)	Cal. wave length (nm)	ΔE_{ad} (ev)	Oscillator strength	Electronic transition
278	306.4	4.04	0.031	85 (HOMO-1) \rightarrow 88 (LUMO+1)
270	283.0	4.38	0.033	83 (HOMO-3) \rightarrow 90 (LUMO+3)
220	241.7	5.13	0.069	78 (HOMO-8) \rightarrow 86 (HOMO) 78 (HOMO-8) \rightarrow 87 (LUMO)

۴. نتیجه گیری

ساختار بهینه شده و داده های طیف سنجی الکترونی ترکیب ۱ در سطح DFT-B3LYP/6-311+G(d,p) هم خوانی خوبی با ساختار تجربی دارند. بررسی NBO پیشنهاد می کند که انتقال های الکترونی به طور عمده شامل $\sigma \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow n$ از انتقال های بار بین لیگاندی $2\text{-apym} \rightarrow \text{pydc}$ و درون لیگاندی pydc است. طیف الکترونی محاسبه ای به روش TD-DFT دارای سه نوار اصلی با هماهنگی خوب با تجربه، ضمن کمی جابجایی قرمز است. ساختار شبکه بهینه شده دارای هفت تک پار پایدار شده به وسیله پیوندهای هیدروژنی و پشته سازی است که شامل $\text{N-H} \cdots \pi$ ، $\text{C-H} \cdots \pi$ ، $\text{lp(N)} \cdots \pi$ و $\pi \cdots \pi$ می باشد. ترتیب پایداری اندرکنش ها به صورت $\text{N-H} \cdots \pi > \text{lp(N)} \cdots \pi > \text{C-H} \cdots \pi$ است که پیوندهای هیدروژنی، نشان می دهد که پیوندهای هیدروژنی به ویژه $\text{N-H} \cdots \text{O}$ تشکیل شبکه بلوری را کنترل می کنند.

۵. مراجع

- [1] B. Zhao, L. Yi, Y. Dai, X. Y. Chen, P. Cheng, DZ. Liao, SP. Yan, ZH. Jiang, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 911.
- [2] Y. Niu, H. Zheng, H. Hou, X. Xin, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 169.
- [3] AB. Gaspar, MC. Muñoz, JA Real, *Inorg. Chem. Commun.*, 7 (2004) 815.
- [4] XM. Lin, L. Chen, HC. Fang, ZY. Zhou, XX. Zhou, JQ. Chen, AW. Xu, YP. Cai, *Inorg. Chim. Acta.*, 362 (2009) 2619.
- [5] J. He, GP. Tan, JX. Zhang, YN. Zhang, YG. Yin, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 1094.
- [6] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Chahkandi, N. Alfi, A. Shokrollahi, N. Shokrollahi and A. Janiak, *Cryst. Eng Comm.*, 14 (2012) 8468.
- [7] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mohammadi Abadeh, M. Chahkandi, A. Frontera and A. Hassanpoor, *Cryst. Eng. Comm.*, 15 (2013) 1404.
- [8] H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mirzaei, M. Biabani, V. Lippolis, M. Chahkandi, Bazzicalupi, *Cryst. Eng. Comm.*, 15 (2013) 6752.
- [9] H. Eshtiagh-Hosseini, Z. Yousefi and H. Puschmann, *J. of Struc. Chem.*, 55 (2014) 1607.
- [10] P. Cimino, L. Gomez-Paloma, D. Duca, R. Riccio, G. Bifulco, *Magn. Reson. Chem.*, 42 (2004) 26.

- [11] R.A. Friesner, R.B. Murphy, M.D. Beachy, M.N. Ringnalda, W.T. Pollard, B.D. Dunietz, Y. Cao, *J. Phys. Chem.*, 13 (1999) 1913.
- [12] L. Rulisek, Z. Havlas, *Int. J. Quantum. Chem.*, 91 (2003) 504.
- [13] T. Ziegler, *Chem. Mater. Sci.*, 25 (1997) 69.
- [14] B. Chattopadhyay, A.K. Mukherjee, N. Narendra, H.P. Hemantha, V.V. Sureshababu, M. Helliwell, M. Mukherjee, *Crys. Growth Des.*, 10 (2010) 4476.
- [15] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*; Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, et. al. *GAUSSIAN09, revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2009).
- [17] C. Lee, R.G. Parr, W. Yang, *Phys. Rev.*, 37 (1988) 785.
- [18] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [19] A.D. Becke, *Phys. Rev. A.*, 38 (1988) 3098.
- [20] K.S. Seth, I. Saha, C. Estarellas, A. Frontera, T. Kar, S. Mukhopadhyay, *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011) 3250.
- [21] M. Fernando, O.A. Claudio, *Int. J. Quant. Chem.*, 103 (2005) 34.