



سنتر، شناسایی و بررسی نظری ساختار مولکولی و الکترونی ترکیب جدید انتقال پروتون دارای ۶و۲- پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۲- کربوکسامید: محاسبه های نظریه تابعی چگال

محمد چهکندی*، ابوالفضل کیوانلوشهرستانی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۷/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۸/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۰/۷

چکیده

ترکیب های انتقال پروتون در اثر انتقال یک یا چند پروتون بین دو گروه دهنده و پذیرنده بوجود می آیند، که در ادامه می توانند به عنوان لیگاند با هسته های فلزی، کمپلکس ها را تشکیل دهند. در این پژوهش بلورهای بی رنگ لیگاند جدید انتقال پروتون از واکنش بین ۶و۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۲- کربوکسامید تهیه و ساختار آن به کمک FTIR، UV-Vis و آنالیز عنصری شناسایی شد. در ادامه ساختار پیشنهادی ترکیب انتقال پروتون سنتز شده $2,6\text{-pydc}(\text{py-2-cm})_2$ برای انجام محاسبه های نظریه ی تابعی چگال (DFT) در سطح B3LYP/6-311+G(d, p) انتخاب شد. محاسبه های بهینه سازی، فرکانس، انتقال های الکترونی در طیف سنجی مرئی-فرابنفش، انرژی اوربیتال های مرزی و NBO برای لیگاند $2,6\text{-pydc}(\text{Py-2-cm})_2$ به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. مقایسه پیک های ارتعاشی لیگاند انتقال پروتون تهیه شده و گونه های دهنده و پذیرنده پروتون، تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی در لیگاند را نشان می دهد. نتیجه های طیف سنجی نظری و تجربی همخوانی خوبی نشان می دهند. پیک های محاسبه ای طیف سنجی مرئی-فرابنفش این لیگاند مربوط به انتقال های ILCT در هر دو گونه ی دهنده و پذیرنده با ویژگی $\pi \rightarrow \pi^*(p)/n$ می باشند. پیوندهای هیدروژنی $\text{O-H}\cdots\text{N}$ و $\text{N-H}\cdots\text{O}$ باعث پایداری ترکیب انتقال پروتون ذکر شده به مقدار $161/92 \text{ kcal mol}^{-1}$ می شوند.

واژه های کلیدی: لیگاند انتقال پروتون $2,6\text{-pydc}(\text{Py-2-cm})_2$ نظریه تابعی چگال (DFT)، NBO انتقال بار.

۱. مقدمه

در سال های اخیر توجه شیمیدان ها به اندرکنش های غیرکووالانسی شامل پیوند های هیدروژنی، نیروهای وان دروالسی، برهمکنش های $\pi\text{-}\pi$ ، برهمکنش های میهمان-میزبان و ... جلب شده است. در این برهمکنش ها بدون آن که الکترونی مبادله شود

*عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

نشانی: دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم، گروه شیمی

E-mail: chahkandimohammad@gmail.com پست الکترونیک:

تلفن: ۰۹۳۷۳۹۹۰۳۶۲

اتم ها و در واقع مولکول ها به سوی یک دیگر جذب می شوند. هرچند این پیوند ها به تنهایی ضعیف هستند، اما مجموعه ی آن ها می توانند مولکول ها را در یک شبکه عظیم بلوری در کنار هم قرار دهند. سرهم شدن خود به خودی مولکول ها برای ایجاد مجموعه هایی با ساختار پایدار، که در اثر برهم کنش های غیر کووالانسی ایجاد شده اند، خود مجموعه سازی نامیده می شود [۸-۱]. یک ترکیب انتقال پروتون به وسیله ی انتقال پروتون بین گروه های پذیرنده و دهنده پروتون و تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی تشکیل می شود. در این مقاله ترکیب انتقال پروتون جدید $2,6\text{-pydc (Py-2-cm)}_2$ سنتز شد که در آن لیگاند $2,6\text{-pydc}$ به علت داشتن گروه بازی کربوکسامید به عنوان گیرنده پروتون و لیگاند $2,6\text{-Pydc}$ به علت داشتن گروه اسیدی کربوکسیلات به عنوان دهنده ی پروتون عمل می کنند و بدین ترتیب با شرکت در تشکیل پیوند های هیدروژنی، شبکه بلوری $2,6\text{-pydc (Py-2-cm)}_2$ را بوجود می آورند. در مجموعه ی بوجود آمده، پیوند های هیدروژنی به صورت $\text{N-H}\cdots\text{O}$ و $\text{O-H}\cdots\text{N}$ نقش خود را ایفا می کنند. 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.

محاسبه های نظری می توانند به عنوان کامل کننده ی داده های تجربی برای فهمیدن بهتر ساختارها و ویژگی های ترکیب های سنتز شده و در نتیجه طراحی مطلوب آن ها به کار روند [۹-۱۰]. نظریه تابع چگال (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 [۱۱].

در این مقاله، نخست روش تهیه و شناسایی ترکیب انتقال پروتون جدید $2,6\text{-pydc (Py-2-cm)}_2$ بیان می شود و در ادامه ساختار مولکولی و الکترونی آن به کمک محاسبه های DFT بررسی می گردد. به این منظور بعد از بهینه سازی ساختار، انتقال های الکترونی در طیف UV-Vis آن، مطالعه می شود.

۲. بخش تجربی

۲-۱. تهیه ترکیب ها

ابتدا ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار از ترکیب $2,6\text{-pydc}$ به ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار از ترکیب $2,6\text{-pydc}$ افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه روی هیتر در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به وسیله ی مگنت هم زده شد. محلول شفاف بدست آمده صاف شده و درون بشری کوچک ریخته شد. روی آن به وسیله ی موم پوشانده شده و پس از گذشت یک هفته بلورهای بی رنگ سوزنی شکل از فرآورده بدست آمد. در ادامه ترکیب تهیه شده به وسیله ی دستگاه آنالیز عنصری و طیف سنج های زیر قرمز (FTIR) و مرئی-فرابنفش (UV-Vis) شناسایی شد. آنالیز عنصری: $\text{C} = 55/47\%$ ، $\text{H} = 4/17\%$ ، $\text{N} = 17/02\%$ ، طیف سنجی زیر قرمز: کششی گروه کربوکسیلات C=O در 1710 cm^{-1} ؛ کششی گروه C-OH در 1260 و 1310 ؛ کششی گروه O-H در 2480 و 2870 ؛

کششی گروه کربوکسامید C=O در 1660 cm^{-1} . طیف سنجی مرئی-فرابنفش سه نوار پهن در گستره ی $400-40$ نانومتر با بیشینه جذب در ۶۵، ۹۰، ۱۳۳ و ۲۸۰ نانومتر. نقطه ذوب 180 درجه سانتی گراد.

۲-۲. روش های محاسباتی

در ابتدا ساختار ترکیب های 2,6-pydc، Py-2-cm و 2,6-pydc(Py-2-cm) به کمک نرم افزار Chem3D و Gauss view رسم گردید. محاسبه های بهینه سازی ساختار ترکیب ها و در ادامه محاسبه های طیف سنجی IR، UV-Vis و NBO در سطح نظری B3LYP/6-311+g(d,p) [۱۴-۱۲] انجام شد. 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. تمامی محاسبه ها به کمک نرم افزار Gaussian 09 [۱۵] به انجام رسید. انرژی اندرکنش های غیر کووالانسی محاسبه شده برای خطای برهم نهی سری پایه (BSSE) به روش اثر متقابل بویز-برناردی^۱ تصحیح شد. برای در نظر گرفتن اثرهای پراکندگی تابع B3LYP-D [۱۶] به عنوان روش اصلاح شده ی-پراکندگی DFT به کار رفت.

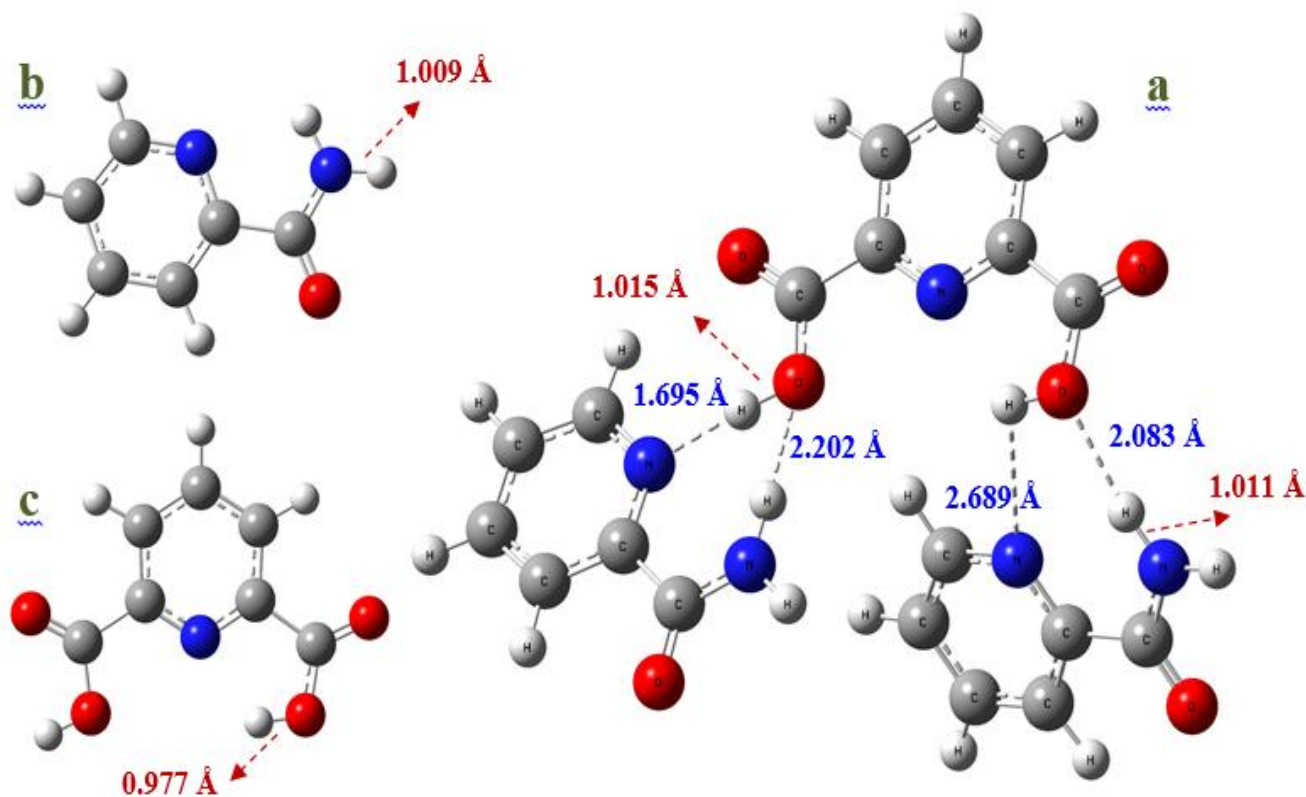
۳. نتایج و بحث

۳-۱. ساختار مولکولی: پیوندهای هیدروژنی

ساختار بهینه شده ترکیب جدید انتقال پروتون سنتز شده در شکل ۱ آمده است. تشکیل پیوندهای هیدروژنی N-H...O و O-H...N در اثر انتقال پروتون بین دو گروه دهنده و پذیرنده، ساختار را پایدار کرده است. طیف تجربی و محاسبه شده ی زیر قرمز ترکیب حضور گروه های کربوکسیلیک (کششی O-H: 2480 cm^{-1} و 2870 cm^{-1} (تجربی) و 2861 cm^{-1} و 3621 cm^{-1} (محاسبه ای))، C=O: 1710 cm^{-1} (تجربی) و 1755 cm^{-1} (محاسبه ای)) و کربوکسامید (C=O: 1660 cm^{-1} (تجربی) و 1743 cm^{-1} (محاسبه ای)) را نشان می دهد. ضمن اینکه مقاسیه طیف زیر قرمز (شکل طیف ها آورده نشده است) پیش ماده های 2, 6-pydc و Py-2-cm و لیگاند انتقال پروتون 2, 6-pydc(Py-2-cm) تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی ذکر شده را تأیید می کند. پیک ارتعاشی پیوند O-H گروه کربوکسیلیک در پیش ماده اولیه گروه پروتون دهنده و لیگاند انتقال پروتون به ترتیب 3157 cm^{-1} و 3803 cm^{-1} (تجربی و نظری) و 2480 cm^{-1} و 2861 cm^{-1} است. همینطور پیک ارتعاشی پیوند N-H گروه کربوکسامید در پیش ماده اولیه گروه پذیرنده پروتون و لیگاند انتقال پروتون به ترتیب 3400 cm^{-1} و 3575 cm^{-1} (تجربی و نظری) و 3250 cm^{-1} و 3558 cm^{-1} است. کاهش فرکانس های مربوط در لیگاند انتقال پروتون نسبت به پیش ماده ها تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی را تأیید می کند. این ادعا با مقاسیه طول پیوندهای N-H و O-H در پیش ماده ها و لیگاند انتقال پروتون تأیید می شود. بطوریکه در شکل ۱ مشخص است، افزایش طول این پیوندها در لیگاند نسبت به پیش ماده ها کاهش فرکانس ارتعاشی مربوط و تشکیل پیوند هیدروژنی را نشان می دهد. برای بررسی

¹ Boys-Bernardi

دقیق پیوندهای هیدروژنی، انرژی پایداری ترکیب به وسیله ی آن ها اندازه گیری شد. انرژی تشکیل شبکه این ترکیب منفی است $(E_{nfe} = E_{network} - nE_{monomer})$ که نشان می دهد تشکیل شبکه به وسیله ی پیوندهای غیرکووالانسی پایدار می شود. در حقیقت اندرکنش های پیوند هیدروژنی شامل دو پیوند $N-H \cdots O$ (2.083, 2.202 Å) و دو پیوند $O-H \cdots N$ (1.695, 2.689 Å) باعث پایداری و تشکیل شبکه این ترکیب می شوند. انرژی پایداری ساختار بهینه شده $2, 6-pydc$ (Py-2-cm)₂ به وسیله ی این اندرکنش ها $161/92 \text{ kcal mol}^{-1}$ بوده که به ترتیب $-38/62$ ، $-41/06$ ، $-29/21$ و $-53/03$ است. شایان ذکر است که داده های محاسبه ای بدست آمده با نتیجه های تجربی همخوانی خوبی دارند [۱۷].



شکل ۱ (a). ساختار بهینه شده $2, 6-pydc$ (Py-2-cm)₂ (b) ساختار بهینه شده Py-2-cm و (c) ساختار بهینه شده $2, 6-pydc$ در سطح B3LYP/6-311+G(d,p). پیوندهای هیدروژنی با نقطه چین نشان داده شده اند. اکسیژن (قرمز)، نیتروژن (آبی)، هیدروژن (سفید)، کربن (خاکستری).

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

برای بررسی ویژگی الکترونی ترکیب انتقال پروتون، محاسبه NBO برای ساختار حالت پایه ی بهینه شده ی آن انجام شد. این ساختار دارای ۱۰۷ اوربیتال مولکولی اشغال شده با چندگانگی الکترونی یکتایی است. اوربیتال های مرزی برای توضیح نوارهای UV-Vis انتقال های الکترونی (ET) مربوط، مفید هستند. انرژی اوربیتال های مرزی، شکاف انرژی HOMO-LUMO و انرژی کل ترکیب انتقال پروتون بهینه شده در جدول ۱ داده شده است. تمام اوربیتال های مرزی در گیر انتقال بار متشکل از اوربیتال های

اتمی s, p و d است. اوربیتال های مولکولی مرزی (FMOs) می توانند برای توضیح محاسبه های طیف سنجی UV-Vis و انتقال های الکترونی مفید باشند. 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. با توجه به شکل ۲ می توان مطالب زیر را نتیجه گیری کرد: اوربیتال های (HOMO-16) 91، (HOMO-15) 92، (LUMO+1) 109 و (LUMO+5) 113 از نوع مولکولی بوده و روی گروه دهنده 2,6-pydc قرار دارند. میزان شرکت اوربیتال های اتمی در این اوربیتال ها به ترتیب به این صورت است:

39.9% p 60.1% s 44.8% p 55.2% s 5.60% d 91.9% p 2.52% s و 11.71% d 77.96% p 10.33% s است. اوربیتال های (HOMO-9) 98، (HOMO-3) 104 و (LUMO+7) 115 روی گروه پذیرنده Py-2-cm قرار دارند بطوری که دو تای نخست اتمی و آخری مولکولی هستند. میزان شرکت اوربیتال های اتمی برای این اوربیتال ها به ترتیب به این صورت است: $p, q \sim 100\%$ و $s \sim 100\%$ 20.53% d 27.13% p 52.34% s .

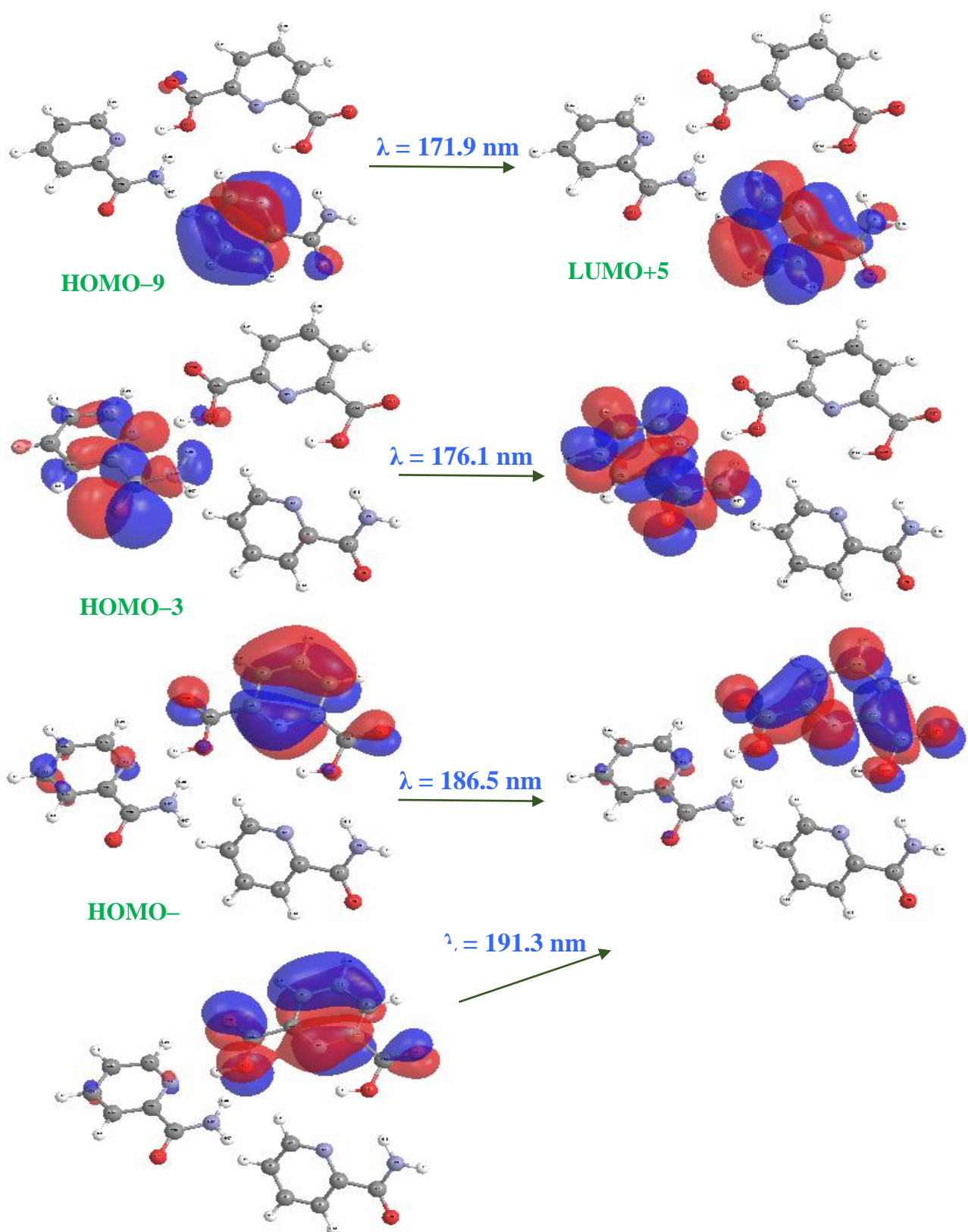
۳-۳. طیف سنجی الکترونی

طیف الکترونی تجربی و محاسبه شده ی ترکیب جدید انتقال پروتون سنتز شده در شکل ۳ آمده است. شکل کلی دو طیف مشابه بوده و سه دسته پیک پهن در ناحیه فرابنفش ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر را نشان می دهند. طیف تجربی به دلیل حضور حلال آب که می تواند با گروه های آمید و کربوکسیل در نمونه پیوند هیدروژنی بدهد، روی انرژی ترازها تاثیر گذاشته و جابجایی آبی را نسبت به طیف محاسبه ای نشان می دهد. به هر حال بیشینه جذب در طیف تجربی ۶۵، ۹۰، ۱۳۳ و ۲۸۰ نانومتر است.

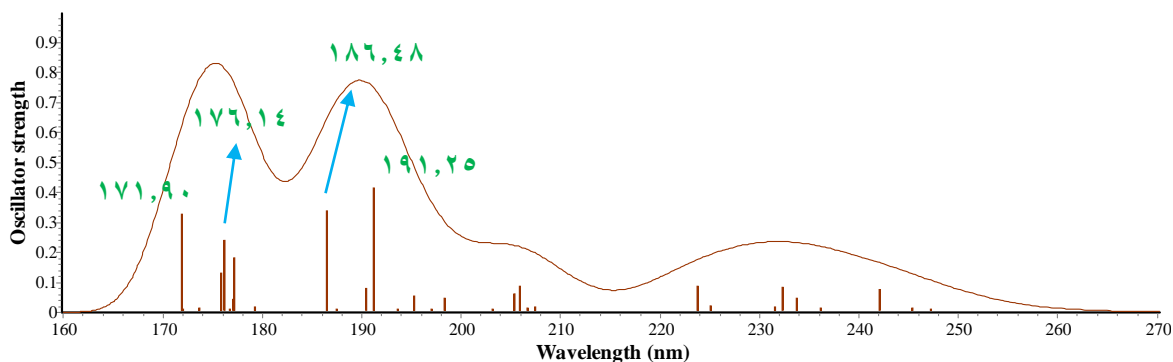
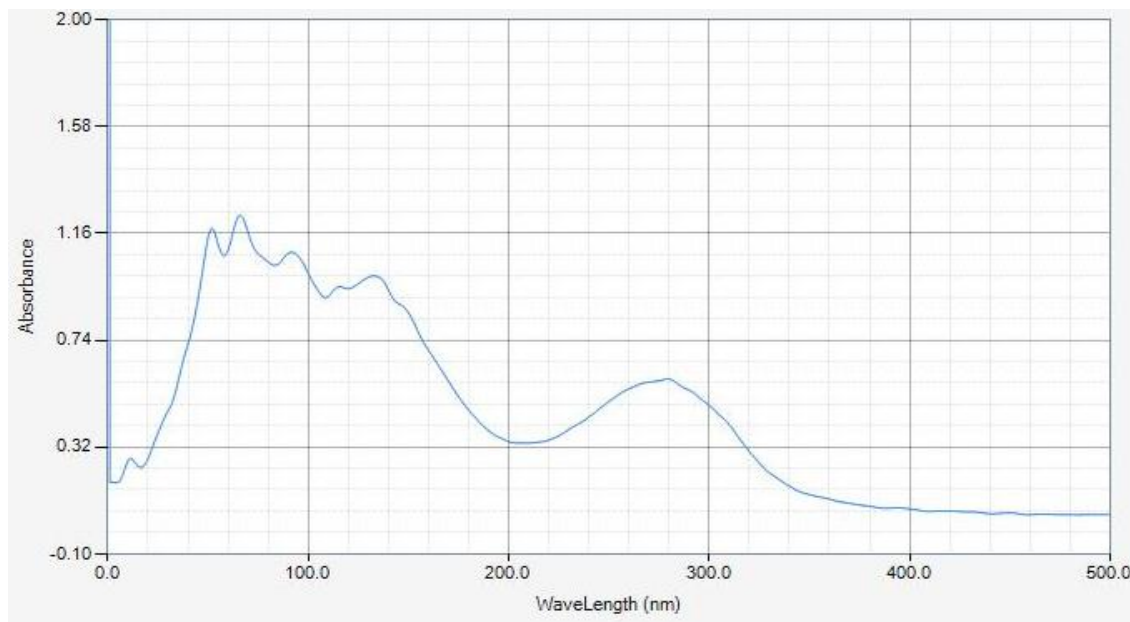
دو پیک اول می تواند مربوط به انتقال های الکترونی در ترازهای حلال و بین ترازهای مولکول های حلال پیوند دهنده با مولکول ترکیب 2,6-pydc (Py-2-cm)₂ باشد. در طیف محاسبه ای بیشینه جذب در ۱۷۴، ۱۹۰ و ۲۳۲ نانومتر دیده می شود. به هر حال چهار پیک اصلی تیز در ۱۷۱/۹۰، ۱۷۶/۱۴، ۱۸۶/۴۸ و ۱۹۱/۲۵ نانومتر در طیف محاسبه ای دیده می شود. پیک های ذکر شده، هم ارز باند تجربی پهن در گستره ی ۱۹۰-۱۲۰ نانومتر هستند (شکل ۳ مشاهده شود). بطور کلی در نظر نگرفتن اثر حلال روی حالت های برانگیخته و استفاده از تقریب فاز-تصادفی^۱ (RPA) [۱۸] در روش محاسبه ای TD-DFT باعث جابجایی آبی در طول موج نوارها در طیف محاسبه ای نسبت به تجربه می شود. این انتقال های الکترونی، انرژی مربوط به هریک و اوربیتال های مرزی در گیر در آن ها در جدول ۱ آمده است.

نخستین انتقال در ۱۷۱/۹۰ نانومتر مربوط به انتقال بار از اوربیتال اتمی (HOMO-9) 98 با ویژگی $n(p)$ به اوربیتال ضد پیوندی 113 (LUMO+5) با ویژگی π^* است. دومین انتقال با طول موج ۱۷۶/۱۴ نانومتر مربوط به انتقال بار از اوربیتال اتمی (HOMO-3) 104 با ویژگی $n(p)$ به اوربیتال ضد پیوندی (LUMO+7) 115 با ویژگی π^* است. با توجه به شکل ۲ تمام اوربیتال های در گیر در این دو

¹ Random Phase Approximation



شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی درگیر در انتقال های الکترونی برای ترکیب 2, 6-pydc (Py-2-cm)₂



شکل ۳. طیف الکترونی (الف) تجربی و (ب) محاسبه ای در سطح B3LYP/6-311+G(d,p) برای ترکیب $2, 6\text{-pydc}$ (Py-2-cm)₂

نوار انتقالی، روی گروه پذیرنده ی پروتون، Py-2-cm قرار داشته و بنابراین این انتقال ها از نوع درون لیگاندی ($ILCT^1$) $n(p) \rightarrow \pi^*$ می باشند. سومین انتقال الکترونی دارای طول موج ۱۸۶/۴۸ نانومتر بوده و با توجه به محاسبه های انجام شده ناشی از انتقال بار بین اوربیتال های مولکولی پیوندی (HOMO-15) 92 با ویژگی π و ضد پیوندی (LUMO+1) 109 با ویژگی π^* است. آخرین انتقال الکترونی محاسبه شده در ۱۹۱/۲۵ نانومتر، نیز مربوط به انتقال بار بین اوربیتال های مولکولی پیوندی (HOMO-16) 91 با ویژگی π و ضد پیوندی (LUMO+1) 109 با ویژگی π^* است. تمام اوربیتال های درگیر در این دو انتقال الکترونی روی گروه دهنده ی پروتون، $2, 6\text{-pydc}$ قرار دارد، در نتیجه از نوع درون لیگاندی ($ILCT$) $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشند.

¹ Intra-ligand Charge Transfer

جدول ۱. داده های طیف سنجی الکترونی تجربی و محاسبه ای در سطح B3LYP/6-311+G(d,p) برای ترکیب 2, 6-pydc (Py-2-cm)₂

Exp. Wave length(nm)	Wave Length(nm)	ΔE_{ad} (eV)	Oscillator strength	Electronic transition
120-190	191.25	6.483	0.417	91 (HOMO-16) \rightarrow 109 (LUMO+1)
120-190	186.48	6.649	0.340	92 (HOMO-15) \rightarrow 109 (LUMO+1)
120-190	176.14	7.039	0.242	104 (HOMO-3) \rightarrow 115 (LUMO+7)
120-190	171.90	7.213	0.330	98 (HOMO-9) \rightarrow 113 (LUMO+5)

۴. نتیجه گیری

ترکیب جدید انتقال پروتون 2, 6-pydc (Py-2-cm)₂ تهیه و ساختار آن به کمک طیف سنجی های FTIR و UV-Vis و آنالیز عنصری شناسایی و بررسی شد. مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندهای (N-H و O-H) در گیر در پیوند هیدروژنی بین گروه دهنده و پذیرنده در لیگاند انتقال پروتون نشانگر تشکیل این نوع از پیوند می باشد. بطوری که کاهش چشم گیری در این مقدارها در لیگاند نسبت به هر یک از گونه های اولیه دیده می شود. در ادامه به کمک محاسبه های بهینه سازی و طیف سنجی الکترونی در سطح DFT/B3LYP/6-311+G(d,p)، میزان انرژی پایداری لیگاند مربوط و انتقال های بار بررسی شد. پیوندهای هیدروژنی N-H...O و O-H...N باعث پایداری ترکیب به میزان $161/92 \text{ kcal mol}^{-1}$ گردید. مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای بهینه شده لیگاند و دو گونه اولیه نیز تشکیل پیوند هیدروژنی را در لیگاند نشان می دهد. طیف الکترونی محاسبه ای شبیه به طیف تجربی بدست آمد. طول موج نوارهای محاسبه ای جابجایی آبی را نسبت به طیف تجربی نشان می دهند که این بدلیل در نظر نگرفتن اثر حلال در محاسبه های مربوط است. چهار پیک اصلی محاسبه ای برای طیف الکترونی بدست آمد که از نوع انتقال بار درون لیگاندی (ILCT) برای هر دو گونه Py-2-cm و 2, 6-pydc به ترتیب با ویژگی $n(p) \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ هستند.

۵. مراجع

- [1] Ganesan, S.V. and Natarajan, S., Synthesis and structures of new pyromellitate coordination polymers with piperazine as a ligand. *Inorganic chemistry*, 43(1) (2004) 198-205.
- [2] Smith, G., Wermuth, U.D., Bott, R., Bott, R.C., White, J.M. and Willis, A.C., Interactions of aromatic carboxylic acids with 8-aminoquinoline: Synthesis and the crystal structures of the proton-transfer compounds of 8-aminoquinoline with nitro-substituted benzoic acids. *Australian Journal of Chemistry*, 54(3) (2001) 165-170.
- [3] Smith, G., Wermuth, U.D., Healy, P.C., Bott, R.C. and White, J.M., Structure-making with 3, 5-dinitrosalicylic acid. I. The proton transfer compounds of 3, 5-dinitrosalicylic acid with a series of aliphatic amines. *Australian journal of chemistry*, 55(5) (2002) 349-356.

- [4] Smith, G., Bott, R.C., Rae, A.D. and Willis, A.C., The modulated crystal structure of the molecular adduct of 2, 4, 6-trinitrobenzoic acid with 2, 6-diaminopyridine. *Australian Journal of Chemistry*, 53(6) (2000) 531-534.
- [5] Smith, G., Pascoe, C.E., Kennard, C.H. and Byriel, K.A., Molecular adducts of 2, 6-diaminopyridine with nitro-substituted aromatic carboxylic acids and the crystal structure of the 1: 1 adduct of 2, 6-diaminopyridine with 2-nitrobenzoic acid. *Australian journal of chemistry*, 52(1) (1998) 71-74.
- [6] Yunus, U., Ahmed, S., Chahkandi, M., Bhatti, M.H. and Tahir, M.N., Synthesis and theoretical studies of non-covalent interactions within a newly synthesized chiral 1, 2, 4-triazolo [3, 4-b][1, 3, 4] thiadiazine. *Journal of Molecular Structure*, 1130 (2017) 688-698.
- [7] Chahkandi, M., 2016. Theoretical investigation of non-covalent interactions and spectroscopic properties of a new mixed-ligand Co (II) complex. *Journal of Molecular Structure*, 1111 (2016) 193-200.
- [8] Chahkandi, M., Bhatti, M.H., Yunus, U., Shaheen, S., Nadeem, M. and Tahir, M.N., Synthesis and comprehensive structural studies of a novel amide based carboxylic acid derivative: Non-covalent interactions. *Journal of Molecular Structure*, 1133 (2017) 499-509.
- [9] Chrappov, J., Schwendt, P., Sivk, M., Repisky, M., Malkin, V.G., Marek, J., *Dalton Trans.* (2009) 465.
- [10] Siegbahn, P.E. and Blomberg, M.R., Transition-metal systems in biochemistry studied by high-accuracy quantum chemical methods. *Chemical Reviews*, 100(2) (2000) 421-438.
- [11] Assadi, M.H.N. and Hanaor, D.A., Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs. *Journal of Applied Physics*, 113(23) (2013) 233913-233924.
- [12] Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) (1988) 785-796.
- [13] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7) (1993) 5648-5652.
- [14] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) (1988) 3098-3106.
- [15] 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, 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., and Fox, D.J., *Gaussian09, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- [16] Jurečka, P., Černý, J., Hobza, P. and 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. *Journal of computational chemistry*, 28(2) (2007) 555-569.

- [17] Seth, S.K., Saha, I., Estarellas, C., Frontera, A., Kar, T. and Mukhopadhyay, S., Supramolecular self-assembly of M-IDA complexes involving lone-pair... π interactions: crystal structures, hirshfeld surface analysis, and DFT calculations [H₂IDA= iminodiacetic acid, M= Cu (II), Ni (II)]. *Crystal Growth & Design*, 11(7) (2011) 3250-3265.
- [18] Fernando, M., Claudio, O. A., Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quant. Chem*, 103 (2005) 34-42.