



## بررسی ساختار مولکولی و الکترونی ترکیب جدید انتقال پروتون بر پایه ۶۰۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۳-کربوکسامید: سنتز و محاسبه های نظریه تابعی چگال

محمد چهکندی\*، محمود ابراهیمی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۸/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۹/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۹/۲۷

### چکیده

ترکیب های انتقال پروتون از انتقال پروتون بین دو گونه دهنده و گیرنده پروتون بوجود می آیند. سنتز موفقیت آمیز این ترکیب ها بستگی به انتخاب درست و دقیق پروتون دهنده و پروتون پذیرنده دارد. از این رو کربوکسیلیک اسیدها را بعنوان پروتون دهنده و آمین ها و آمیدها را بعنوان پروتون پذیرنده انتخاب می کنند و این به دلیل افزایش نیروی برهمکنش بین دو قطعه کاتیونی و آنیونی می باشد. در این پژوهش بلورهای بی رنگ لیگاند جدید انتقال پروتون از واکنش بین ۶۰۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید (2,6-pydc = pyridine-2,6-dicarboxylic acid) و پیریدین-۳-کربوکسامید (py-3-cm = pyridine-3-carboxamide) 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-pydc(py-3-cm)) 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-pydc (Py-3-cm) به کمک نرم افزار گوسین ۰۹ انجام شد. مقایسه نوارهای زیر قرمز لیگاند انتقال پروتون سنتز شده و گونه های اولیه دهنده و پذیرنده پروتون، تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولی در لیگاند را تأیید می کند. با مقایسه طیف های تجربی و طیف های نظری می توان نتیجه گرفت که لیگاند جدید انتقال پروتون تشکیل شده که همخوانی خوبی بین این طیف ها دیده می شود. طیف محاسبه ای انتقال های الکترونی این لیگاند، نشان دهنده ی انتقال های ILCT بین گونه ی دهنده و پذیرنده پروتون با ویژگی  $n \rightarrow \pi^*$  (p) است. پیوندهای هیدروژنی O-H...N و C-H...O ترکیب انتقال پروتون مورد بحث را به میزان  $36$  و  $67$  kcal mol<sup>-1</sup> پایدار کرده است.

واژه های کلیدی: ترکیب انتقال پروتون، (2,6-pydc (Py-3-cm)) سنتز، پیوند هیدروژنی، نظریه تابعی چگال (DFT)، NBO.

### ۱. مقدمه

ترکیب های انتقال پروتون را می توان بعنوان شیمی ترکیب های ابر مولکول معرفی کرد. امروزه شیمی ابرمولکولی بعنوان یک رشته وسیع و کامل شناخته شده است. بطوری که در سال ۲۰۰۵ از کلمه شیمی ابرمولکولی در عنوان یا خلاصه متون علمی ۲۵۳۲ بار

\*عهده دار مکاتبات: محمد چهکندی

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

پست الکترونیک: E-mail: m.chahkandi@hsu.ac.ir

تلفن: ۰۵۱۴۴۰۱۳۳۴۲

مورد استفاده قرار گرفته است. نخستین بار ترکیب ابر مولکول توسط جین-ماری لن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۸ بصورت نوین مورد استفاده قرار گرفت. شیمی ابر مولکول را می‌توان بعنوان فراتر از مولکول تعریف کرد که به موجب آن یک ابرمولکول ترکیبی است که از کنار هم قرار گرفتن دو یا چند مولکول یا یون با پیوند غیرکوالانسی بوجود می‌آیند. شیمی ابر مولکولی بر برهمکنش‌های غیرکوالانسی مانند برهمکنش‌های غیرکوالانسی هیدروژنی، کئوردیناسیون فلزی، نیروهای آب‌گریز، برهمکنش  $\pi-\pi$  و نیروهای الکتروستاتیک استوار است [۱-۳]. در این برهمکنش‌ها بدون آن که الکترونی مبادله شود اتم‌ها و در واقع مولکول‌ها به سوی یک دیگر جذب می‌شوند. هرچند این پیوندها به تنهایی ضعیف هستند، اما مجموعه‌ی آن‌ها می‌توانند مولکول‌ها را در یک شبکه عظیم بلوری در کنار هم قرار دهند. تجمع خود به خودی مولکول‌ها برای ایجاد مجموعه‌هایی با ساختار پایدار، که در اثر برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی ایجاد شده‌اند، خود مجموعه سازی نامیده می‌شود [۴-۹]. ترکیب‌های انتقال پروتون محصول انتقال پروتون بین دو گونه دهنده و گیرنده پروتون هستند زمانی که پروتون از یک گونه به یک مرکز اساسی منتقل می‌شود. این پدیده انتقال پروتون را با نام‌های مختلف مانند ترکیب‌های انتقال پروتون [۱۰-۱۳]، کمپلکس انتقال بار [۱۴-۱۶] و کمپلکس پیوند هیدروژنی [۱۷-۱۹] نام گذاری می‌کنند. در این پژوهش ترکیب جدید انتقال پروتون 2,6-pydc (Py-3-cm) (ترکیب A) تهیه شد که در آن لیگاند py-3-cm حاوی گروه بازی عاملی کربوکسامید به عنوان پذیرنده پروتون و لیگاند 2,6-Pydc با داشتن گروه اسیدی عاملی کربوکسیلات به عنوان دهنده‌ی پروتون عمل می‌کنند. بنابراین این گروه‌ها با تشکیل پیوندهای هیدروژنی کلاسیک N-H...O و غیر کلاسیک C-H...N، شبکه بلوری 2,6-pydc (Py-3-cm) را شکل می‌دهند. محاسبه‌های نظری به عنوان ابزاری برای درک بهتر ساختار و ویژگی‌های ترکیب‌های سنتز شده و در ادامه طراحی دلخواه آن‌ها، می‌توانند در نتیجه‌های تجربی بدست آمده کمک کنند [۲۱-۲۰]. نظریه تابع چگال (DFT) یک روش محاسبه‌ای سریع، دقیق و قابل اطمینان برای مشخص کردن پایداری ساختارهای بهینه شده، فرکانس‌های ارتعاشی و نمودارهای انرژی پتانسیل، شناخته شده است [۲۲]. در این پژوهش، ابتدا روش تهیه ترکیب جدید انتقال پروتون 2,6-pydc (Py-3-cm) ارائه شده و سپس ساختار آن به صورت تجربی شناسایی و در پایان، به کمک محاسبه‌های DFT ساختار مولکولی و الکترونی آن مطالعه می‌گردد. به همین منظور بعد از بهینه سازی ساختار، انتقال‌های الکترونی در طیف UV-Vis آن، مطالعه و بررسی می‌شود.

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱. مواد و روش‌ها

ابتدا مقدار ۱۲۲ میلی‌گرم از py-3-cm در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل شد (محلول ۰/۱ مولار) همچنین به موازات آن مقدار ۱۶۷ میلی-گرم از 2,6-pydc در آب حل شد (محلول ۰/۱ مولار) و به محلول بالا اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۶۰ دقیقه روی هیتز در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد همزده و حرارت داده شد. محلول شفاف بدست آمده به آرامی سرد و به درون بشری کوچک برای

<sup>1</sup> Jean-Marie Lehn

تشکیل بلور منتقل شد. پس از گذشت ۸-۶ روز بلورهای بی رنگ از لیگاند انتقال پروتون تشکیل شد. ترکیب تهیه شده به وسیله‌ی دستگاه آنالیز عنصری و طیف سنج‌های زیر قرمز (FTIR) و مرئی-فرابنفش (UV-Vis) شناسایی شد. نتیجه‌ی های آنالیز عنصری: مقدارهای تجربی: %C = ۵۳/۶۷، %H = ۳/۹۰ و %N = ۱۴/۵۸؛ مقدارهای نظری: %C = ۵۳/۹۷، %H = ۳/۷۹ و %N = ۱۴/۴۰. طیف سنجی زیر قرمز: کششی گروه کربوکسیلات C=O در  $1720\text{ cm}^{-1}$ ؛ کششی گروه C-OH در  $1260\text{ cm}^{-1}$ ؛ کششی گروه O-H در  $2900\text{ cm}^{-1}$  تا  $3540\text{ cm}^{-1}$ ؛ کششی گروه کربوکسامید C=O در  $1690\text{ cm}^{-1}$  و کششی N-H در  $3168\text{ cm}^{-1}$  و  $3365\text{ cm}^{-1}$ . طیف سنجی مرئی-فرابنفش دو نوار پهن در گستره ی ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر با بیشینه جذب در ۲۰۴، ۲۱۱، ۲۱۵، ۲۱۹ و ۲۶۸ نانومتر را نشان داد. نقطه ذوب ترکیب انتقال پروتون ۱۹۸-۲۰۰ درجه سانتی گراد، اندازه گیری شد.

## ۲-۲. روش‌های محاسباتی

برای انجام روش محاسبه‌ای در مرحله نخست ساختار ترکیب‌های 2,6-pydc(Py-3-cm) و Py-3-cm, 2,6-pydc برای کمک نرم افزارهای Chem3D و Gauss view رسم شد. سپس محاسبه‌های بهینه سازی ساختار و محاسبه‌های طیف سنجی های ارتعاشی و الکترونی و NBO در سطح نظری و سری پایه B3LYP/6-311+g(d,p) انجام شد [۲۳-۲۵]. محاسبه‌های طیف مرئی-فرابنفش (UV-Vis) به وسیله‌ی محاسبه‌های وابسته به زمان DFT (TD-DFT) انجام شد. برای ترکیب، حالت‌های اسپینی برانگیخته یک تایی و سه تایی در نظر گرفته شد، هرچند انتقال به حالت‌های سه تایی غیر مجاز است. انرژی برهمکنش‌های غیرکوالانسی محاسبه و خطای برهم نهی سری پایه (BSSE) به روش اثر متقابل بویز-برناردی<sup>۲</sup> تصحیح گردید. برای در نظر گرفتن اثرهای پراکندگی تابع B3LYP-D به عنوان روش اصلاح شده‌ی- پراکندگی DFT به کار برده شد [۲۶]. نرم افزار Gaussian 09 برای انجام تمامی محاسبه‌ها استفاده شد [۲۷].

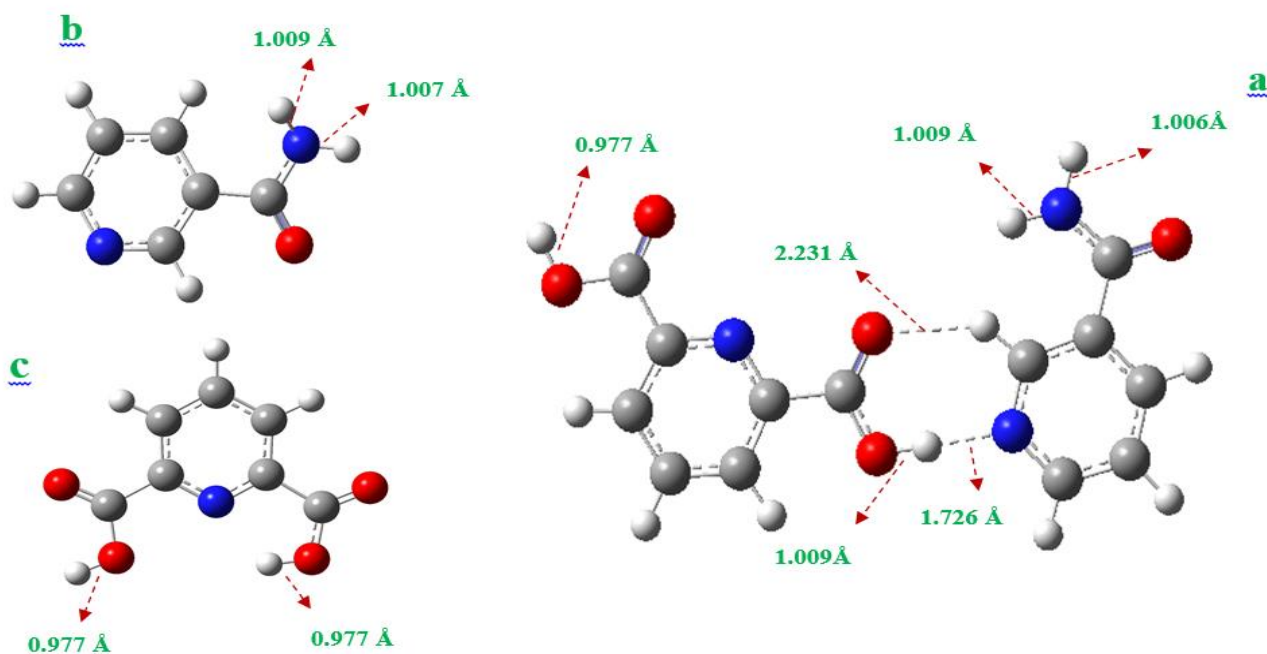
## ۳. نتایج و بحث

### ۳-۱. ساختار مولکولی: پیوندهای هیدروژنی

شکل ۱ ساختار بهینه شده ترکیب A در سطح B3LYP/6-311+g(d,p) را نشان داده است. در اثر انتقال پروتون بین دو گروه دهنده و پذیرنده و در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی O-H...N و C-H...O ساختار ترکیب انتقال پروتون پایدار شده است. طیف تجربی و محاسبه شده‌ی زیر قرمز ترکیب حضور گروه‌های کربوکسیلیک اسید (کششی O-H:  $2900-3540\text{ cm}^{-1}$  (تجربی) و  $2949\text{ cm}^{-1}$  و  $3772\text{ cm}^{-1}$  (محاسبه‌ای)، (C=O:  $1720\text{ cm}^{-1}$  (تجربی) و  $1775\text{ cm}^{-1}$  (محاسبه‌ای)) و گروه کربوکسامید (C=O:  $1690\text{ cm}^{-1}$  (تجربی) و  $1745\text{ cm}^{-1}$  (محاسبه‌ای))، (N-H:  $3170\text{ cm}^{-1}$  کششی مقارن و  $3400\text{ cm}^{-1}$  کششی نامتقارن (تجربی) و  $3596\text{ cm}^{-1}$  کششی مقارن و  $3772\text{ cm}^{-1}$  کششی نامتقارن (محاسبه‌ای)) را نشان می‌دهد. مقایسه طیف زیر قرمز (شکل طیف‌ها آورده نشده‌است) پیش ماده‌های 2,6-pydc(Py-3-cm) و لیگاند انتقال پروتون 2,6-pydc(Py-3-cm) بیانگر ادعای تشکیل پیوندهای

<sup>2</sup> Boys-Bernardi

هیدروژنی بین مولکولی ذکر شده در بالا می باشد. بیک ارتعاشی پیوند O-H گروه کربوکسیلیک اسید در پیش ماده اولیه گروه پروتون دهنده (2,6-pydc) و لیگاند انتقال پروتون A به ترتیب  $3157\text{ cm}^{-1}$  و  $3762\text{ cm}^{-1}$  (تجربی و نظری) و  $2480\text{ cm}^{-1}$  و  $2949\text{ cm}^{-1}$  است. کاهش عدد موجی مربوط به لیگاند انتقال پروتون A نسبت به پیش ماده‌ها، نشانگر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است. تفاوت طول پیوند O-H در پیش ماده 2,6-pydc و ترکیب A مشخص کننده این مدعا است. افزایش طول این پیوند در ترکیب A نسبت به پیش ماده، کاهش فرکانس ارتعاشی مربوط و تشکیل پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد (شکل ۱ را ببینید). انرژی پایداری حاصل از پیوندهای هیدروژنی C-H...O و O-H...N برای ترکیب A محاسبه شد. مقدار منفی بدست آمده برای انرژی تشکیل شبکه لیگاند انتقال پروتون 2,6-pydc(Py-3-cm) که به صورت  $(E_{nfe} = E_{network} - nE_{monomer})$  (nfe) محاسبه می‌شود، بیانگر تشکیل شبکه ای پایدار به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است. برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی شامل پیوند  $O-H\cdots N$  (1726Å) و یک پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک C-H...O (2.230 Å) بوده که ترکیب A را به میزان  $-67/36\text{ kcal mol}^{-1}$  پایدار کرده‌اند. انرژی اتصالی محاسبه شده برای O-H...N،  $-48/09$  و برای C-H...O  $-19/27\text{ kcal mol}^{-1}$  بدست آمد. این داده‌های محاسبه‌ای، با نتیجه‌های تجربی همخوانی خوبی دارند [۲۸].



شکل ۱ (a). ساختار بهینه شده 2, 6-pydc (Py-3-cm)؛ (b) ساختار بهینه شده Py-3-cm و (c) ساختار بهینه شده 2, 6-pydc در سطح B3LYP/6-311+G(d, p). پیوندهای هیدروژنی با نقطه چین نشان داده شده‌اند. اکسیژن (●)، نیتروژن (●)، هیدروژن (○) و کربن (●)

### ۲-۳. بررسی اوربیتال‌های مرزی درگیر در انتقال‌های الکترونی

برای بررسی ویژگی الکترونی لیگاند انتقال پروتون 2,6-pydc(Py-3-cm)، محاسبه NBO برای ساختار حالت پایه‌ی بهینه شده‌ی آن انجام شد. این لیگاند دارای ۷۵ اوربیتال مولکولی اشغال شده با چندگانگی الکترونی یکتایی است. انتقال‌های الکترونی (ET) در طیف UV-Vis می‌تواند به وسیله بررسی اوربیتال‌های مرزی توضیح داده شود. انرژی اوربیتال‌های مرزی، شکاف انرژی HOMO-LUMO و انرژی کل لیگاند انتقال پروتون بهینه شده در جدول ۱ داده شده است. تمام اوربیتال‌های مرزی درگیر انتقال بار در ترکیب A از اوربیتال‌های اتمی s، p، و d تشکیل شده اند. کاهش فاصله انرژی بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، باعث افزایش طول موج انتقال‌های الکترونی می‌شود. بر اساس شکل ۲ می‌توان گفت: اوربیتال‌های (HOMO-9)، (HOMO-7)، (LUMO)، (LUMO+4) و (LUMO+3) که اوربیتال‌های ۶۸ و ۷۶ از نوع اتمی و اوربیتال‌های ۶۶ و ۸۰ از نوع مولکولی بوده و روی گروه دهنده 2,6-pydc قرار دارند. میزان شرکت اوربیتال‌های اتمی برای اوربیتال‌های ۶۸، ۷۶، ۶۶ و ۸۰ به ترتیب به این صورت است: s ~100%؛ p ~100%؛ d 10.36%؛ s 3.04% و 86.60% و 0.84%؛ p 98.05%؛ s 1.11% است. اوربیتال‌های (HOMO-10)، (HOMO-6)، (LUMO+3) و (LUMO+3) از نوع مولکولی بوده و روی گروه پذیرنده Py-3-cm قرار دارند. میزان شرکت اوربیتال‌های اتمی برای این اوربیتال‌ها به ترتیب به این صورت است: s 92.45%؛ p 2.23%؛ d 5.33%؛ s 0.04%؛ p 95.45%؛ d 4.51% و s 32.53%؛ p 15.82%؛ d 51.65%.

### ۳-۳. طیف سنجی الکترونی

شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی طیف‌های الکترونی تجربی و محاسبه‌ای ترکیب انتقال پروتون جدید سنتز شده (A) است. طیف‌های تجربی و محاسبه‌ای پیک‌های پهنی در ناحیه فرابنفش ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند. حضور حلال آب که با گروه‌های آمید و کربوکسیل ترکیب پیوند هیدروژنی می‌دهد و روی انرژی ترازها تاثیر می‌گذارد، باعث جابجایی آبی نوارهای انتقالی در طیف محاسبه‌ای نسبت به طیف تجربی شده است (شکل ۳ را ببینید). در واقع، در نظر نگرفتن اثر حلال روی حالت‌های برانگیخته و به کار بردن تقریب فاز-تصادفی<sup>۳</sup> (RPA) [۲۹] در روش محاسبه‌ای TD-DFT، این جابجایی آبی در نوارهای محاسبه‌ای دیده می‌شود. دو نوار پهن در طیف تجربی با بیشینه جذب ۲۱۹ و ۲۶۸ نانومتر دیده می‌شود. ولی در طیف محاسبه‌ای سه نوار پهن با بیشینه جذب در ۱۴۵/۳۶، ۱۷۳/۴۵ و ۱۹۳/۰۱ نانومتر دیده می‌شود، که هر کدام متشکل از تعدادی نوارهای به طور کامل تیز می‌باشد. به هر حال شش پیک اصلی تیز در ۱۴۴/۲۸، ۱۴۹/۵۵، ۱۷۲/۵۵، ۱۷۹/۵۷، ۱۸۸/۰۴ و ۱۹۵/۵۴ نانومتر در طیف محاسبه‌ای دیده می‌شود. این انتقال‌های الکترونی، انرژی مربوط به هریک و اوربیتال‌های مرزی درگیر در جدول ۱ آمده است.

نخستین انتقال در ۱۴۴/۲۸ نانومتر مربوط به انتقال بار از اوربیتال مولکولی (HOMO-9) به اوربیتال مولکولی ضدپیوندی ۸۰ (LUMO+4) با ویژگی  $\pi^*$  است. انتقال بعدی با طول ۱۴۹/۵۵ نانومتر مربوط به انتقال بار از اوربیتال اتمی (HOMO-3) به ۶۸

<sup>3</sup> Random Phase Approximation

ویژگی  $n(p)$  به اوربیتال ضد پیوندی (LUMO+4) با ویژگی  $\pi^*$  است. سومین انتقال الکترونی دارای طول موج ۱۷۲/۵۵ نانومتر بوده و با توجه به محاسبه‌های انجام شده ناشی از انتقال بار از اوربیتال‌های مولکولی پیوندی (HOMO-10) با ویژگی  $\pi$  به اوربیتال مولکولی (LUMO+3) با ویژگی  $\pi^*$  است. چهارمین انتقال الکترونی محاسبه شده در ۱۷۹/۵۷ نانومتر، نیز مربوط به انتقال بار از اوربیتال‌های مولکولی پیوندی (HOMO-6) با ویژگی  $\pi$  (LUMO+3) با ویژگی  $\pi^*$  است. آخرین انتقال را نیز می‌توان به انتقال الکترونی با طول موج ۱۹۵/۵۴ نانومتر مربوط به انتقال بار از اوربیتال مولکولی (HOMO-9) با ویژگی  $\pi$  (LUMO) به اوربیتال اتمی ۷۶ (LUMO) با ویژگی  $\pi^*$  نسبت داد. اوربیتال‌های درگیر در انتقال‌های اول، دوم و پنجم روی گروه دهنده‌ی پروتون و انتقال‌های سوم و چهارم روی گروه پذیرنده‌ی پروتون قرار دارد، در نتیجه از نوع لیگاندی (ILCT)  $\pi \rightarrow \pi^*$  می‌باشند.

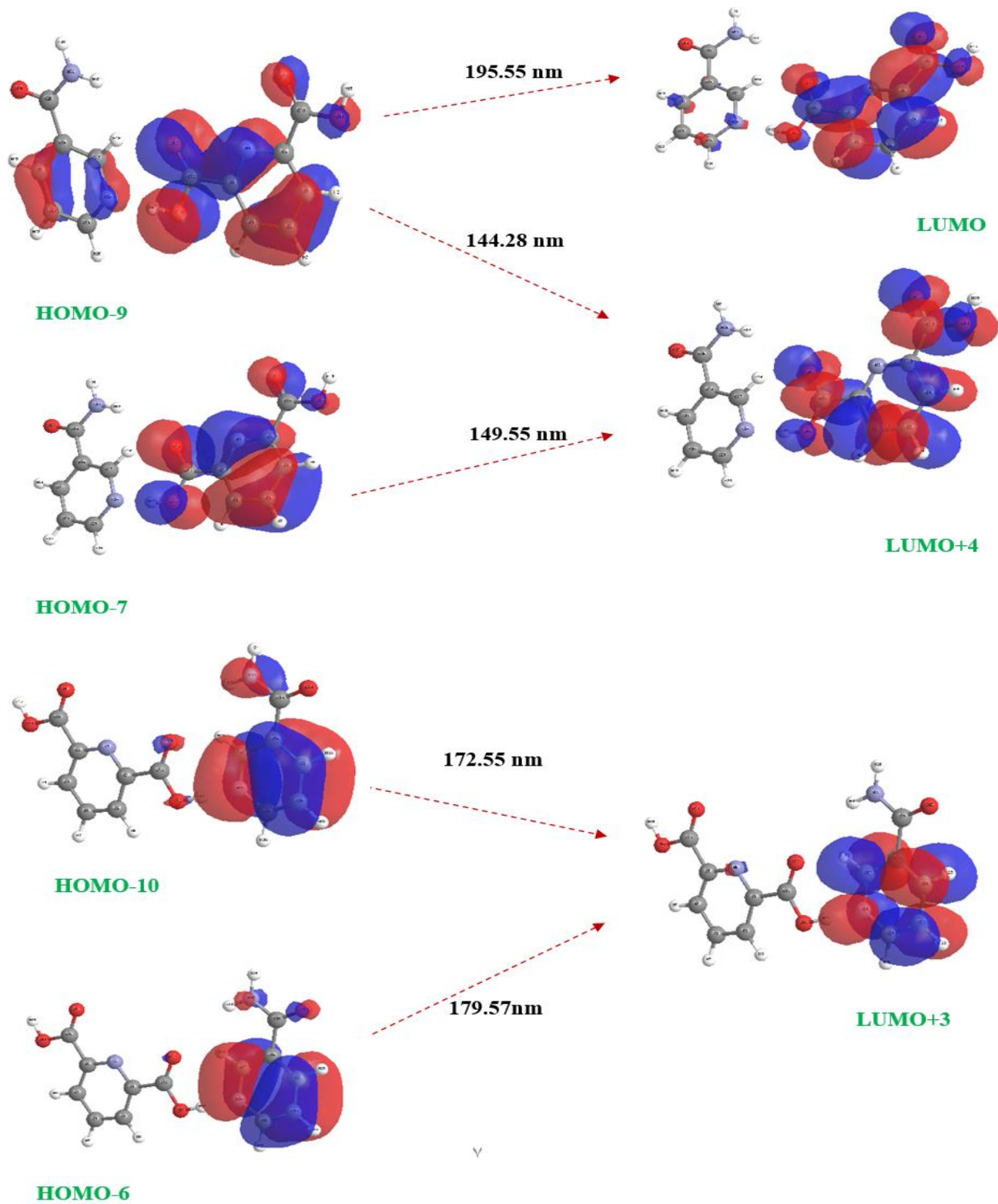
جدول ۱. داده‌های طیف سنجی الکترونی تجربی و محاسبه‌ای در سطح B3LYP/6-311+G(d, p) برای لیگاند 2,6-pydc (Py-3-cm)

Exp. Wave length(nm)	Wave Length(nm)	$\Delta E_{ad}$ (ev)	Oscillator strength	Electronic transition
۱۳۰-۲۶۰	۱۴۴/۲۸	۸/۵۹۳	۰/۱۴۲	66 (HOMO-9) $\rightarrow$ 80 (LUMO+4)
۱۳۰-۲۶۰	۱۴۹/۵۵	۸/۲۹۰	۰/۱۷۶	68 (HOMO-7) $\rightarrow$ 109 (LUMO+4)
۱۳۰-۲۶۰	۱۷۲/۵۵	۷/۱۸۵	۰/۴۰۷	65 (HOMO-10) $\rightarrow$ 79 (LUMO+3)
۱۳۰-۲۶۰	۱۷۹/۵۷	۶/۹۰۵	۰/۲۸۵	69 (HOMO-6) $\rightarrow$ 79 (LUMO+3)
۱۳۰-۲۶۰	۱۹۵/۵۴	۶/۳۴۱	۰/۲۴۲	66 (HOMO-9) $\rightarrow$ 76 (LUMO)

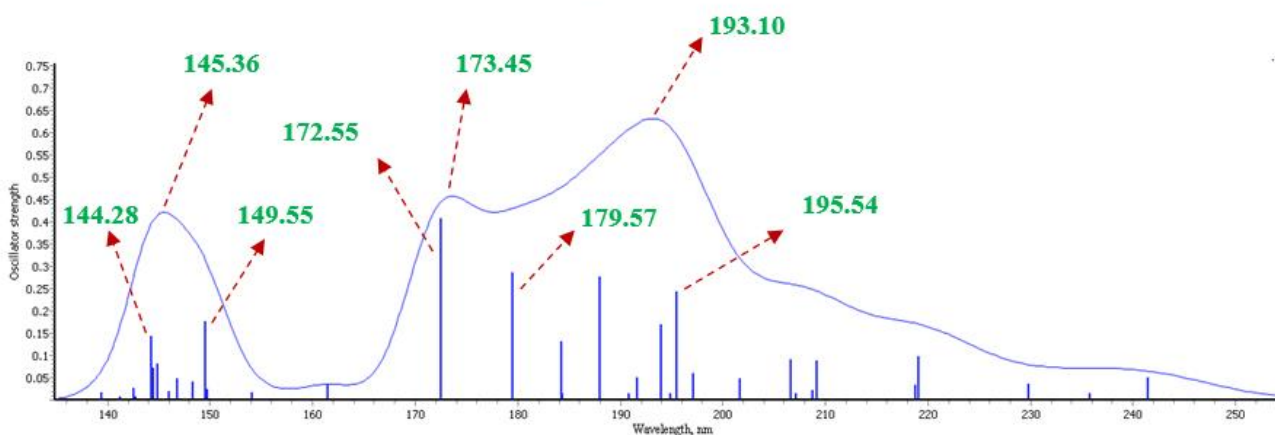
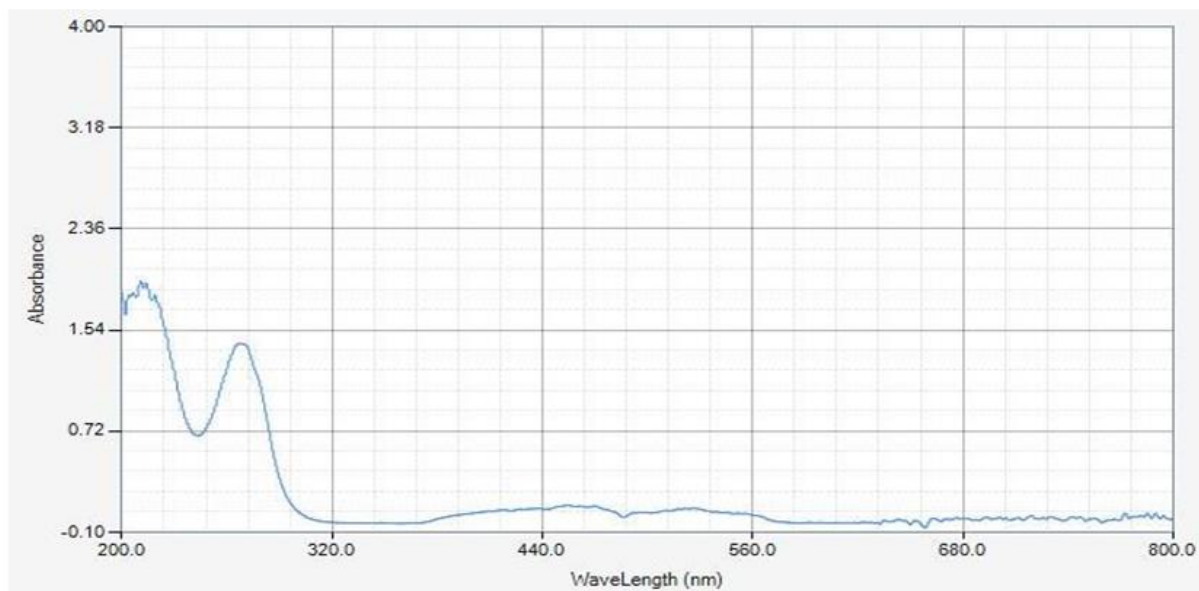
#### ۴. نتیجه گیری

لیگاند جدید انتقال پروتون 2,6-pydc (Py-3-cm) تهیه و ساختار آن به کمک طیف سنجی‌های FTIR و UV-Vis و آنالیز عنصری شناسایی و بررسی شد. مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندهای (C-H...O و O-H...N) درگیر در پیوند هیدروژنی بین گروه دهنده و پذیرنده در لیگاند انتقال پروتون نشانگر تشکیل این نوع از پیوند می‌باشد. بطوری که کاهش چشم گیری در این مقدارها در لیگاند نسبت به هر یک از گونه‌های اولیه دیده می‌شود. در ادامه به کمک محاسبه‌های بهینه سازی و طیف سنجی الکترونی در سطح DFT/B3LYP/6-311+G(d, p)، میزان انرژی پایداری لیگاند مربوط و انتقال‌های بار بررسی شد. پیوندهای هیدروژنی C-H...O و O-H...N باعث پایداری ترکیب به میزان  $-۶۷/۳۶ \text{ kcal mol}^{-1}$  گردید. مقایسه فرکانس ارتعاشی پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای بهینه شده ترکیب A و دو گونه اولیه نیز تشکیل پیوند هیدروژنی را در ترکیب اول نشان می‌دهد. طیف الکترونی محاسبه‌ای شبیه به طیف تجربی بدست آمد. طول موج نوارهای محاسبه‌ای جابجایی آبی را نسبت به طیف تجربی نشان می‌دهند که این دلیل در نظر نگرفتن اثر حلال در محاسبه‌های مربوط است. پنج پیک اصلی محاسبه‌ای برای طیف الکترونی بدست آمد که از نوع انتقال بار درون لیگاندی (ILCT) برای هر دو گونه Py-3-cm و 2,6-pydc به ترتیب با ویژگی  $n(p) \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  هستند.





شکل ۲. دیاگرام اوربیتال های مولکولی مرزی درگیر در انتقال های الکترونی برای ترکیب 2, 6-pydc (Py-3-cm).



شکل ۳. طیف الکترونی (الف) تجربی و (ب) محاسبه ای در سطح B3LYP/6-311+G(d, p) برای ترکیب 2,6-pydc (Py-2-cm)<sub>2</sub>.

## ۵. مراجع

- [1] Ward, M.D., Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies. *Chemical Society Reviews*, 26(5) (1997) 365-375.
- [2] Steed, J.W., Turner, D.R. and Wallace, K., *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. John Wiley & Sons, (2007).
- [3] 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.
- [4] Moghimi, A., Alizadeh, R., Aghabozorg, H., Shockravi, A., Aragoni, M.C., Demartin, F., Isaia, F., Lippolis, V., Harrison, A., Shokrollahi, A. and Shamsipur, M., Ion pairing, H-bonding, and  $\pi$ - $\pi$  interactions in copper (II) complex-organo-networks derived from a proton-transfer compound of the 1, 10-phenanthroline-2, 9-dicarboxylic acid. *Journal of molecular structure*, 750(1) (2005) 166-173.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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) (1999) 71-74.
- [8] 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.
- [9] Chahkandi, M., 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.
- [10] Chahkandi, M., Bhatti, M.H., Yunus, U., Shaheen, S., Nadeem, M. and Tahir, M.N., 2017. Synthesis and comprehensive structural studies of a novel amide based carboxylic acid derivative: Non-covalent interactions. *Journal of Molecular Structure*, 1133 (2017) 499-509.
- [11] Fazil, S., Ravindran, R., Devi, A.S. and Bijili, B.K., Structural studies of 1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-oxo-1, 2-dihydro-1H-pyrazol-4-ammonium 2 [(2-carboxyphenyl) disulfanyl] benzoate. *Journal of Molecular Structure*, 1021 (2012) 147-152.
- [12] Özdemir, N., Structural and spectroscopic characterization of 2-mesityl-1H-benzo [d] imidazol-3-ium chloride: A combined experimental and theoretical analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91 (2012) 51-60.
- [13] Majerz, I. and Olovsson, I., 2010. Influence of proton transfer on the geometry of the donor and acceptor in NHN+ hydrogen bonds. *Journal of Molecular Structure*, 976(1), pp.11-18.
- [14] Refat, M.S., Ismail, L.A. and Adam, A.M.A., Shedding light on the photostability of two intermolecular charge-transfer complexes between highly fluorescent bis-1, 8-naphthalimide dyes and some  $\pi$ -acceptors: A spectroscopic study in solution and solid states. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134 (2015) 288-301.
- [15] Singh, N. and Ahmad, A., Synthesis and spectrophotometric studies of charge transfer complexes of p-nitroaniline with benzoic acid in different polar solvents. *Journal of Molecular Structure*, 1074 (2014) 408-415.
- [16] Takaiwa, T., Koyama, A., Nagaishi, Y., Nakajima, K., Sumimoto, M., Hori, K., Matsuzaki, S. and Fujimoto, H., Structural characterization of 2, 3, 5, 6-tetramethyl-p-phenylenediamine radical cation and its dimer in molecular crystals. *Journal of Molecular Structure*, 1083 (2015) 260-267.
- [17] Dimitrova, Y. and Daskalova, L.I., Solvent effects on vibrational spectra of hydrogen-bonded complexes of propanedinitrile (malononitrile) and dimethyl sulfoxide (DMSO): Ab initio and DFT studies. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 823(1) (2007) 65-73.
- [18] Khan, I.M., Ahmad, A. and Ullah, M.F., Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity and DNA-binding of hydrogen-bonded proton-transfer complex of 2, 6-diaminopyridine with picric acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 103(1) (2011) 42-49.

- [19] Smets, J., McCarthy, W., Maes, G. and Adamowicz, L., Correlations between ab initio and experimental data for isolated 1: 1 hydrogen-bonded complexes of pyridine and imidazole derivatives with water. *Journal of molecular structure*, 476(1) (1999) 27-43.
- [20] Chahkandi, M., Khoshbakht, B.M. and Mirzaei, M., A theoretical study of intramolecular H-bonding and metal-ligand interactions in some complexes with bicyclic guanidine ligands. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1095 (2016) 36-43.
- [21] 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.
- [22] Assadi, M.H.N. and Hanaor, D.A., Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO<sub>2</sub> polymorphs. *Journal of Applied Physics*, 113(23) (2013) 233913.
- [23] 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.
- [24] Pérez-Jordá, J. and Becke, A.D., A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics. *Chemical physics letters*, 233(1-2) (1995) 134-137.
- [25] Becke, A.D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) (1988) 3098.
- [26] 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.
- [27] 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, revision A.02, (2009). Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.
- [28] Seth, S.K., Saha, I., Estarellas, C., Frontera, A., Kar, T. and Mukhopadhyay, S., Supramolecular self-assembly of M-IDA complexes involving lone-pair  $\cdots \pi$  interactions: crystal structures, hirshfeld surface analysis, and DFT calculations [H<sub>2</sub>IDA= iminodiacetic acid, M= Cu (II), Ni (II)]. *Crystal Growth & Design*, 11(7) (2011) 3250-3265.
- [29] Mendizabal, F. and Olea-Azar, C., Theoretical study of the electronic spectrum of binuclear gold (I) complexes. *International journal of quantum chemistry*, 103(1) (2005) 34-44.