

## سنتز کمپلکس نیکل (II) با لیگاند شیف باز نوع $N_2S$ حاصل از ۲- (بنزیل تیو)-N-(پیریدین-۲-ایل متیلن) آنیلین: الکتروشیمی و محاسبات DFT

### رویا رنجینه خجسته<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

### نام نویسنده مسئول:

رویا رنجینه خجسته

### چکیده

واکنش لیگاند سه دندانده ای شیف باز نوع  $N_2S(L)$  با  $NiCl_2$  در استونیتریل، کمپلکس  $[Ni(L)Cl]$  را از طریق شکافتگی پیوند C-S حاصل کرد. این ماده بوسیله تکنیک های اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته ( $^1H$  NMR)، مادون قرمز (IR)، مرئی-فرابنفش (UV-Vis) شناسایی و همچنین آنالیز عنصری (C, H, N, S) و ولتامتری چرخه ای (CV) آن بررسی شده است. کمپلکس جفت اکسایش نیمه برگشت پذیر در ۰/۸۶ ولت نشان میدهد که مشابه اکسایش رادیکالی تیوفنولاتو به رادیکال اکسایشی تیل است. ساختار الکترونی، طیف محلول و ویژگی های کاهشی آن توسط محاسبات DFT و TDDFT تفسیر شده است.

واژگان کلیدی: کمپلکس نیکل (II)، الکتروشیمی، DFT.

## مقدمه

ویژگی های بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی شیف بازهای که اتم های دهنده ی N و S دارند، فقط با تغییرات اندکی در قسمت اصلی ساختارشان به طور قابل توجهی متفاوت میشوند [۱-۲]. کمپلکس های فلزی دارای شیف بازهای دهنده ی  $N_2S$  آرایش غیرعادی و گوناگونی ساختاری به خود میگیرند و نسبت به محیط مولکولی حساس هستند [۳-۴]. محیط اطراف مرکز فلزی مثلا هندسه ی کوئوردیناسیون، تعداد لیگاندهای کوئوردینه شده و گروه های دهنده ی آنها و... عوامل اصلی برای متالوپروتئین ها هستند تا اعمال فیزیولوژیکی خاصی را انجام دهند، به علاوه کمپلکس های دارای پیوند M-S ممکن است لیگاندپوشی بیومولکول های خاصی در پروتئین ها را تقلید کنند. از این گذشته فعالیت های ضدباکتری و ضدقارچی کمپلکس ها با توجه به رفتار کی لیت کننده ی لیگاندها با بیشتر یون های فلزی کوئوردینه شده از طریق اتمهای N و S پدیدار میشوند [۵].

کمپلکس های نیکل کاربرد بسیاری در سنتز دارند و یکی از قدرتمندترین و راحت ترین فرآیندهای تشکیل پیوند C-C و C-N در شیمی دارویی و شیمی سنتز و مواد شده اند [۶-۸]. اخیرا شکافتگی پیوند C-S به علت اهمیت آن در صنعت سوخت و همینطور در سنتز شیمیایی، توجه زیادی را جلب کرده است [۹]. نقش بالقوه ای که یون های پلاتین (II)، پالادیوم (II)، نیکل (II)، مس (II) و کبالت (II) در بخش های فعال تعداد زیادی از متالوپروتئینها بازی میکنند باعث شده تا تلاش هایی برای طراحی لیگاندهای جدیدی با مراکز دهنده ی نیتروژن و گوگرد انجام شود. کمپلکس های نیکل به عنوان مدلی برای میسر نمودن فهم بهتری از سیستم های بیولوژیکی و برای کمک به توسعه ی کاتالیست های جدید همگن در واکنش های کاتالیستی انتخابی بکار رفته اند [۱۰-۱۳].

در این مقاله از طریق شکافتگی پیوند C-S، کمپلکس نیکل (II) با لیگاند دهنده ی  $N_2S$  [Ni(L)Cl] سنتز شده است [۱۴-۱۵]. کمپلکس حاصل توسط تکنیک های مختلف اسپکتروسکوپی شناسایی و همچنین آنالیز عنصری (C, H, N, S) و ولتامتری چرخه ای (CV) آن بررسی شده است. ساختار الکترونی، ویژگی های اکسایشی-کاهش و برانگیختگی های الکترونی آن بوسیله محاسبات تئوری تفسیر شده است.

## تجربی

## ۱- مواد و روش ها

پیریدین-۲-کرباکسالدهید،  $\text{NiCl}_2$ ، تمام مواد آلی و نمک های معدنی از شرکت مرک تهیه و بدون خالص سازی استفاده شدند. لیگاند L مطابق روش منتشر شده توسط پاتانایاک [۱۵]، سنتز شد. سیلیکاژل تجاری (۶۰-۱۲۰ مش) برای کروماتوگرافی ستونی استفاده شد. اطلاعات میکروتجزیه ای (C, H, N, S) بوسیله دستگاه آنالیز عنصری مدل Perkin-Elmer 2400 CHNS/O جمع آوری شد. طیف مادون قرمز با اسپکتروفتومتر RX-1 PerkinElmer با نمونه های آماده شده به صورت قرص های KBr تهیه شد. مطالعات طیفی مرئی-فرابنفش بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر PerkinElmer Lambda 750 انجام شد. طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ای ( $^1\text{H}$  NMR) با استفاده از اسپکترومتر FTNMR 300 MHz Bruker (AC) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ذخیره شد. اندازه گیری ولتامتری چرخه ای با استفاده از CHI Electrochemical workstation انجام شد. یک الکتروود کار سیمی پلاتین، یک الکتروود کمکی سیمی پلاتین و یک الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید بصورت استاندارد سه الکتروودی استفاده شدند.  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$  به عنوان الکتروولیت کمکی در استونیتریل استفاده شد. سرعت اسکن استفاده شده  $50 \text{ mVs}^{-1}$  بود.

۲- سنتز  $[\text{Ni(L)Cl}]$ 

$0.147$  گرم ( $0.5$  میلی مول)  $\text{NiCl}_2$  در  $20$  میلی لیتر استونیتریل حل و سپس  $0.152$  گرم ( $0.5$  میلی مول) محلول L در  $10$  میلی لیتر استونیتریل به آن اضافه شد. مخلوط واکنش برای  $10$  ساعت تحت اتمسفر  $\text{N}_2$  رفلکس شد تا یک محلول سبز رنگ حاصل شد. حلال تحت فشار کاهش یافته حذف شد. محصول حاصل را خشک کرده و با استفاده از ستون سیلیکاژل (۶۰-۱۲۰ مش) بوسیله مخلوط حلال های اتیل استات - اتریپترولیوم  $10\%$  (حجمی/حجمی) خالص شد. با حذف حلال تحت فشار کاهش یافته، کمپلکس خالص به صورت یک جامد سبز رنگ به دست آمد که در خلا خشک گردید.

IR data (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1589  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 770  $\nu(\text{C}-\text{S})$ .  $^1\text{H}$  NMR data ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 6.90 (1H, m), 7.10 (2H, m), 7.41 (1H, d,  $J=6.4$  Hz), 7.61 (1H, t,  $J=7.2$  Hz), 7.96 (1H, t,  $J=7.4$  Hz), 8.24 (1H, d,  $J=6.2$  Hz), 8.52 (1H, d,  $J=4.8$  Hz), 8.69 (1H, s). UV-Vis (in acetonitrile),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 637 (483), 390 (3186), 324(10943), 268(10279). Electrochemistry (in acetonitrile):  $E_{1/2}=0.86$  V ( $\Delta E=110$  mV) and  $E_{\text{pc}}=-0.85$  V. Anal. Calc. for  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{NiS}$ : C, 40.58; H, 2.55; N, 7.89; S, 9.03%. Found: C, 40.21; H, 2.47; N, 7.78; S, 8.88%.

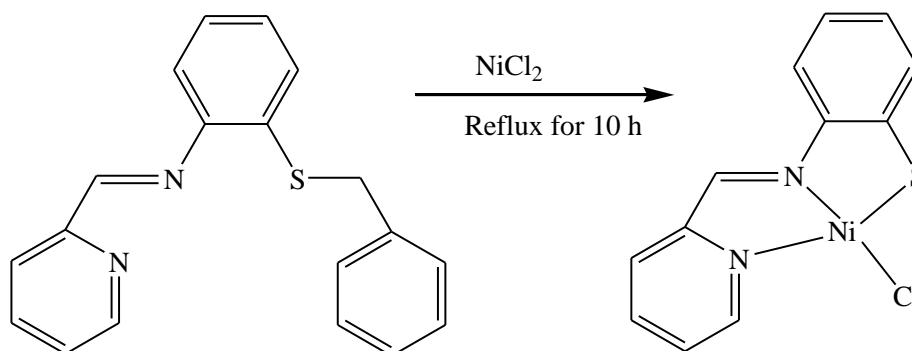
## ۳- روش محاسباتی

تمام محاسبات با استفاده از برنامه ی Gaussian03 (G03) انجام شد. بهینه سازی هندسی کامل با استفاده از روش DFT در سطح B3LYP تئوری انجام شد [۱۶-۱۷]. تمام عنصرها به جز نیکل به مجموعه پایه 6-31G(d) اختصاص یافتند. مجموعه پایه LanL2DZ با هسته ی تاثیر گذار برای اتم نیکل به کار گرفته شد [۱۸-۲۰]. محاسبات فرکانس ارتعاشی انجام شد تا اطمینان حاصل شود که هندسه ی بهینه حداقل داخلی روی سطح انرژی پتانسیل بوده و فقط مقادیر مثبت Eigen به دست آمد. برانگیختگی الکترونی عمودی بر اساس هندسه ی بهینه ی B3LYP توسط مدل تئوری تابع چگال وابسته به زمان (TDDFT) [۲۱-۲۳] در دی کلرومتان با استفاده از مدل پیوسته قطبش پذیر نیمه هادی (CPCM) محاسبه شد [۲۴-۲۶]. GaussSum [۲۷] برای محاسبه ی مشارکت جزء به جزء گروه های مختلف در هر اوربیتال مولکولی استفاده شد.

## نتایج و بحث

## ۱- سنتز

کمپلکس نیکل (II)،  $[Ni(L)Cl]$  توسط واکنش ۲- (بنزیل تیو)-N- (پیریدین-۲-یل متیلن) آنیلین (L) و  $NiCl_2$  در نسبت مولی ۱ به ۱ تحت شرایط رفلکس در استونیتریل سنتز شد (شکل ۱). رنگ مخلوط واکنش از قرمز به سبز تغییر کرد. مشاهده شد که نیکل (II) میانجی شکافتگی پیوند C-S در L است و L با استفاده از پیریدیل-N، ایمین-N، و تیوفنولاتو-S به مرکز نیکل (II) متصل میشود.



شکل ۱- سنتز کمپلکس  $[Ni(L)Cl]$  از طریق شکافتگی پیوند C-S لیگاند L

کمپلکس به طور کامل توسط تکنیک های اسپکتروسکوپی شناسایی شد. در طیف مادون قرمز ترکیب مرجع، نوارهای مربوط به  $\nu(C=N)$  و  $\nu(C-S)$  ایمین در لیگاند L [۱۵] به ترتیب در  $1621\text{ cm}^{-1}$  و  $776\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده است که در کمپلکس سنتز شده بعلاوه کوئوردیناسیون به فلز نیکل به  $1589\text{ cm}^{-1}$  و  $770\text{ cm}^{-1}$  انتقال یافته است [۲۸-۲۹]. در طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون کمپلکس پیک سینگلت تیز 4.16 ppm مربوط به پروتون های بنزیلیک ( $CH_2$ ) دیده نمیشود که شکافتگی پیوند C-S را مشخص

میکنند. پیک سینگلت مربوط به پروتون ایمین (HC=N) در 8.69 ppm ظاهر شد. همانطور که انتظار میرفت تمامی سیزده پروتون آروماتیک لیگاند در محدوده ی 6.90-8.52 ppm دیده می شوند.

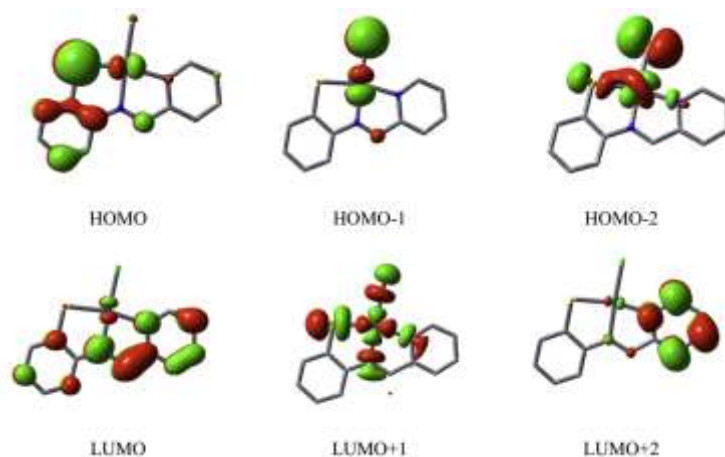
## ۲- محاسبات DFT و ساختارهای الکترونی

هندسه ی کمپلکس [Ni(L)Cl] در حالت پایه ی سینگلت توسط روش DFT با استفاده از تابع همبستگی- تبادل B3LYP بهینه سازی شد. پارامترهای هندسی بهینه در جدول ۱ داده شده است. پارامترهای پیوندی محاسبه شده به طور قابل قبولی با اطلاعات سازگاری دارند.

جدول ۱- زوایا و طول های پیوند انتخاب شده از کمپلکس [Ni(L)Cl] بصورت تک بلور و محاسبه شده

	تک بلور	محاسبه شده
<b>Bond (Å)</b>		
N1-Ni 1	2.073(9)	2.12320
N2-Ni 1	1.990(8)	2.02576
S1-Ni 1	2.251(3)	2.29793
Cl1-Ni 1	2.284(3)	2.31448
<b>Angles (°)</b>		
N2-Ni 1-N1	81.5(3)	80.27225
S1-Ni 1-N1	168.9(2)	167.26539
Cl1-Ni 1-N1	96.7(2)	96.85326
S1-Ni 1-N2	87.5(2)	87.5(2)
Cl1-Ni 1-N2	177.7(3)	177.12550
Cl1-Ni 1-S1	94.30(11)	95.88135

اوربیتال های مولکولی انتخابی در شکل ۲ نشان داده شده اند. انرژی و اجزاء اوربیتال های مولکولی انتخابی در جدول ۲ ارائه شده اند.



شکل ۲- تعدادی از اربیتالهای مولکولی انتخاب شده از کمپلکس  $[Ni(L)Cl]$ . مقدار ایزودانسیتته  $0.4 \text{ e Bohr}^{-3}$  است.

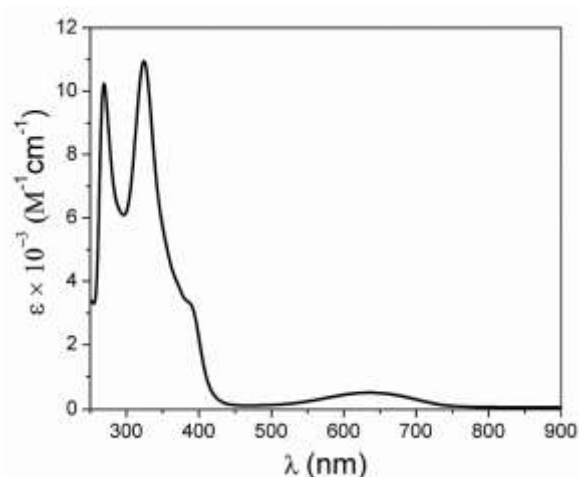
بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) ۸۷٪ سهم L را همراه با سهم کاهش یافته (۱۱٪) از  $d\pi(Ni)$  دارد. HOMO-1 و HOMO-2 حدود ۲۱-۳۱٪ خصلت  $d\pi(Ni)$  و ۵۷-۶۰٪ خصلت  $p\pi(Cl)$  دارند. HOMO-3, HOMO-5, HOMO-7 حدود ۵۲-۷۱٪ در اربیتالهای  $d\pi(Ni)$  مشارکت دارند در حالی که HOMO-4 بر روی L متمرکز است. اربیتال مجازی پایینتر (LUMO)، ۹۴٪ خصلت  $\pi^*(L)$  دارد در حالی که LUMO+1 ۴۶٪ خصلت  $d\pi(Ni)$  و ۴۰٪ خصلت  $\pi^*(L)$  را دارد. فاصله انرژی بین HOMO و LUMO کمپلکس برابر ۲.۰۶ eV است.

جدول ۲- انرژی و درصد ترکیب تعدادی از اربیتالهای مولکولی انتخاب شده کمپلکس [Ni(L)Cl]

درصد ترکیب (%)			انرژی (eV)	اربیتال مولکولی
Cl	L	Ni		
0	01	99	0.00	5+LUMO
0	98	02	0.28-	4+LUMO
0	99	01	0.67-	3+LUMO
0	98	02	1.72-	2+LUMO
14	40	46	1.92-	1+LUMO
01	94	05	3.21-	LUMO
02	87 (S, 53)	11	5.27-	HOMO
60	09	31	6.26-	HOMO-1
57	15	28	6.30-	HOMO-2
20	09	71	6.60-	HOMO-3
04	94	02	6.94-	HOMO-4
0	48	52	7.38-	HOMO-5
14	62 (S, 43)	24	7.55-	HOMO-6
27	18	55	7.99-	HOMO-7
62	25	13	8.12-	HOMO-8
01	75	24	8.29-	HOMO-9
01	90	09	8.58-	HOMO-10

## ۳- محاسبات TDDFT و طیف الکترونی

طیف محلول کمپلکس در استونیتریل تهیه شد. کمپلکس، پیک پهن کم انرژی ( $\epsilon$ , 483  $M^{-1}cm^{-1}$ ) در 637 nm را همراه با نوار نسبتاً پراثری ( $\epsilon$ , 3186  $M^{-1}cm^{-1}$ ) در 390 nm نشان میدهد. نوارهای بسیار پر انرژی در ( $\epsilon$ , 10943  $M^{-1}cm^{-1}$ ) در 324 nm و ( $\epsilon$ , 268 nm) ( $\epsilon$ , 10279  $M^{-1}cm^{-1}$ ) دیده میشوند (شکل ۳).



شکل ۳- طیف مرئی-فرابنفش کمپلکس [Ni(L)Cl] در حلال استونیتریل

برای درک بهتر انتقالات الکترونی، محاسبات TDDFT روی هندسه ی بهینه ی کمپلکس انجام شد. نوار کم انرژی 637 nm مربوط به انتقال HOMO→LUMO ( $\lambda_{\text{excitation}}=679 \text{ nm}$ ,  $f=0.0298$ ) است که خصلت انتقال بار درون لیگاندی (ILCT) را همراه با سهم کاهش یافته انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT) داراست. نوازی که در 390 nm است خصلت MLCT و XLCT (انتقال بار هالوژن به لیگاند) را مخلوط کرده است ( $\lambda_{\text{excitation}}=399 \text{ nm}$ ,  $f=0.0414$ ). انتقال های شدیداً پر انرژی در 324 nm و 364 nm خاصیت ILCT دارند (جدول ۳).

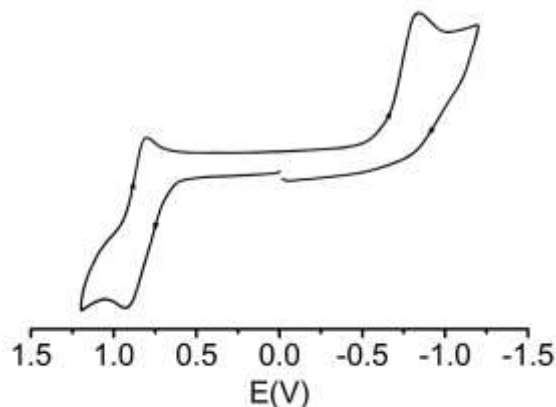
جدول ۳- انتقالات الکترونی محاسبه شده کمپلکس [Ni(L)Cl] بوسیله روش TDDFT/CPCM در حلال استونیتریل

$E_{\text{excitation}}$ (eV)	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	Osc. Strength (f)	Key transitions	Character	$\lambda_{\text{expt.}}$ (nm)
1.8249	679.4	0.0298	(98%)HOMO→LUMO	$p\pi(S)/d\pi(Ni) \rightarrow \pi^*(L)$ ILCT/MLCT	637
3.1095	398.7	0.0414	(74%)HOMO-1→LUMO	$p\pi(Cl)/d\pi(Ni) \rightarrow \pi^*(L)$ MLCT/XLCT	390
3.4285	361.6	0.2904	(71%)HOMO-3→LUMO	$p\pi(Cl)/d\pi(Ni) \rightarrow \pi^*(L)$ MLCT/XLCT	
3.7115	334.1	0.2623	(56%)HOMO→LUMO+2 (33%)HOMO-5→LUMO	$\pi(L)/d\pi(Ni) \rightarrow \pi^*(L)$ ILCT/MLCT	324
4.7038	263.6	0.2524	(72%)HOMO→LUMO+4	$\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$ ILCT	268
4.8828	253.9	0.1742	(67%)HOMO-6→LUMO	$(L) \pi^*(L) \rightarrow \pi$ ILCT	



## ۴- الکتروشیمی

مطالعات ولتامتری چرخه ای در استونیتریل با استفاده از  $[nBu_4N][ClO_4]$  به عنوان الکترولیت کمکی و الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید انجام شده است. هنگامیکه در محدوده پتانسیلی ۱/۵ تا -۱/۵ ولت اسکن شد، کمپلکس پیک کاهش کاتدی غیرقابل برگشت پذیری را در ۰/۸۵- ولت همراه با جفت اکسایش نیمه برگشت پذیری در ۰/۸۶ ولت ( $\Delta E=110\text{ mV}$ ) نشان میدهد (شکل ۴).



شکل ۴- ولتامتری چرخه ای کمپلکس  $[Ni(L)Cl]$  در استونیتریل

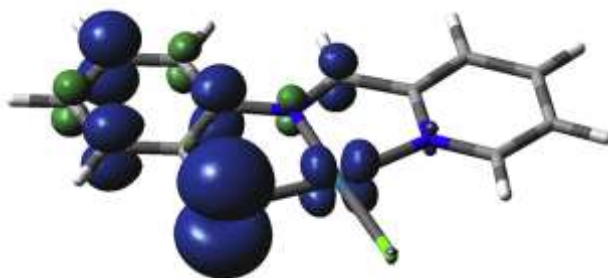
پیک کاهش کاتدی غیرقابل برگشت پذیر مربوط به کاهش لیگاند است مادامی که LUMO کمپلکس ۹۴٪ خاصیت  $\pi^*(L)$  را دارد. فرآیند اکسایش میتواند به عنوان جفت اکسایش Ni (II)/Ni (III) شناسایی شود [۳۰]. HOMO ۸۷٪ خلصت L و ۵۳٪ خاصیت اوربیتال های  $p\pi(S)$  را دارد، بنابراین اکسایش میتواند در تیوفنولاتو S نیز رخ دهد تا رادیکال تیل تشکیل شود [۳۲-۳۳]. برای درک فرآیند اکسایش در کمپلکس، بارهای اتمی مولیکن را با روش DFT/B3LYP برای  $[Ni(L)Cl]$  و  $[Ni(L)Cl]^+$  محاسبه کردیم (جدول ۴).

جدول ۴- بارهای اتمی مولیکن محاسبه شده با روش DFT/B3LYP برای کمپلکسهای  $[Ni(L)Cl]$  و  $[Ni(L)Cl]^+$

Atoms	$[Ni(L)Cl]$	$[Ni(L)Cl]^+$
Ni 1	0.1717	0.2375
Cl1	0.3098-	0.2047-
S1	0.0499	0.3161
N1	0.4744-	0.5280-
N2	0.5058-	0.5727-

بارهای اتمی مولیکن گونه های  $[Ni(L)Cl]$  و  $[Ni(L)Cl]^+$  به وضوح نشان میدهند که افزایش بار مثبت قابل توجهی روی اتم S در مقایسه با Ni وجود دارد. امکان تشکیل رادیکال تیل روی اتم S با دانسیته ی اسپین ۶۲٪ در مقایسه با ۷٪ روی اتم Ni در  $[Ni(L)Cl]^+$

بیشتر قابل قبول است (شکل ۵). بنابراین از این اکسایش به عنوان اکسایش تیوفنولاتو به رادیکال تیل نام برده میشود و فرآیند Ni (II)/ Ni (III) احتمال کمتری دارد.



شکل ۵- دانسیته اسپین کمپلکس [Ni(L)Cl]. مقدار ایزودانسیته  $0.04 \text{ e Bohr}^{-3}$  است.

### نتیجه گیری

ما با موفقیت کمپلکس نیکل (II) [Ni(L)Cl] را توسط واکنش L با  $\text{NiCl}_2$  در استونیتریل از طریق شکافتگی پیوند C-S سنتز کرده ایم. کمپلکس کاملا به وسیله تکنیک های اسپکتروسکوپی بسیاری مشخص شده است. کمپلکس اکسایش رادیکالی تیوفنولاتو به تیل لیگاند را با احتمال بیشتری نسبت به فرآیند Ni (II)/ Ni (III) نشان میدهد. ساختار الکترونی، طیف محلول و ویژگی های اکسایشی-کاهشی توسط محاسبات DFT و TDDFT تفسیر شده است.

## منابع و مراجع

- [1] Li, M.X., Zhang, L.Z., Chen, C.L., Niu, J.Y., Ji, B.S. (2012). *J. Inorg. Biochem.* 106, 117-125.
- [2] Richardson, D.R., Bernhardt, P.V. (1999). *J. Biol. Inorg. Chem.* 4, 266-273.
- [3] Zimmerman, J.R., Smucker, B.W., Sain, R.P., Van Stipdonk, M.J., Eichhorn, D.M. (2011). *Inorg. Chim. Acta* 373, 54-61.
- [4] Tarafder, M.T.H., Khoo, T.-J., Crouse, K.A., Ali, A.M., Yamin, B.M., Fun, H.-K. (2002). *Polyhedron* 21, 2691-2698.
- [5] Kalita, M., Gogoi, P., Barman, P., Sarma, B., Buragohain, A.K., Kalita, R.D. (2014). *Polyhedron* 74, 93-98.
- [6] Kawamura, T., Matsuo, N., Yamauchi, D., Tanabe, Y., Nemoto, H. (2013). *Tetrahedron* 69, 5331-5341.
- [7] Shen, A., Ni, C., Cao, Y.C., Zhou, H., Song, G.H., X.F. Ye, G.H. (2014). *Tetrahedron Lett.* 55, 3278-3282.
- [8] Beccalli, E.M., Broggin, G., Fasana, A., Rigamonti, M. (2011). *J. Organomet. Chem.* 696, 277-295.
- [9] Wang, L., Hea, W., Yu, Z. (2013). *Chem. Soc. Rev.* 42, 599-621.
- [10] Karmakar, S., Choudhury, S.B., Ray, D., Chakravorty, A. (1993). *Polyhedron* 12, 2325-2329.
- [11] Singh, A.K., Mukherjee, R. (2005). *Dalton Trans.* 2886-2891.
- [12] Holm, R.H., Kennepohl, P., Solomon, E.I. (1996). *Chem. Rev.* 96, 2239-2314.
- [13] Solomon, E.I. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 4570-4590.
- [14] Cross, E.D., Shehzad, U.A., Lloy, S.M., Brown, A.R.C., Mercer, T.D., Foster, D.R., McLellan, B.L., Murray, A.R., English, M.A., Matthias, B. (2011). *Synthesis* 2, 303-305.
- [15] Pattanayak, P., Patra, D., Brandao, P., Mal, D., Felix, V. (2015). *Inorg. Chem. Commun.* 53 68-71.
- [16] Becke, A.D. (1993). *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652.
- [17] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988), *Phys. Rev. B* 37, 785-789.
- [18] Hay, P.J., Wadt, W.R. (1985). *J. Chem. Phys.* 82, 270-283.
- [19] Wadt, W.R., Hay, P.J. (1985). *J. Chem. Phys.* 82, 284-298.
- [20] Hay, P.J., Wadt, W.R. (1985). *J. Chem. Phys.* 82, 299-310
- [21] Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R. (1996). *Chem. Phys. Lett.* 256, 454-464.
- [22] Stratmann, R.E., Scuseria, G.E., Frisch, M.J. (1998). *J. Chem. Phys.* 109, 8218-8224.
- [23] Casida, M.E., Jamorski, C., Casida, K.C., Salahub, D.R. (1998). *J. Chem. Phys.* 108, 4439-4449.
- [24] Barone, V., Cossi, M. (1998). *J. Phys. Chem. A* 102, 1995-2001.
- [25] Cossi, M., Barone, V. (2001). *J. Chem. Phys.* 115, 4708-e4717.
- [26] Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V. (2003). *J. Comput. Chem.* 24, 669-681.
- [27] O'Boyle, N.M., Tenderholt, A.L., Langner, K.M. (2008). *J. Comput. Chem.* 29, 839-845
- [28] Pattanayak, P., Pratihar, J.L., Patra, D., Lin, C.-Her, Paul, S., Chakraborty, K. (2013). *Polyhedron* 51, 275-282.
- [29] Pratihar, J.L., Maiti, N., Pattanayak, P., Chattopadhyay, S. (2005). *Polyhedron* 24, 1953-1960.
- [30] Kundu, S., Pramanik, A.K., Sau Mondal, A., Mondal, T.K. (2016). *J. Mol. Struct.* 1116, 1-8.
- [31] Pramanik, K., Das, U., Adhikari, B., Chopra, D., Stoeckli-Evans, H. (2008). *Inorg. Chem.* 47, 429-438.
- [32] Das, U., Ghorui, T., Adhikari, B., Roy, S., Pramanik, S., Pramanik, K. (2015). *Dalton Trans.* 44, 8625-8639.