



## ساختار مولکولی و الکترونی و طیف الکترونی ترکیب ۴-(۴-برموفنیل) دی آزنیل)-۲-اتوکسی آنیلین و کمپلکس آن با فلز روی (II)

جعفر عطار قراملکی

استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۱۱-۱۵۷۱۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۸/۳۰

### چکیده

ساختارهای مولکولی و الکترونیکی لیگاند ۴-(۴-برموفنیل) دی آزنیل)-۲-اتوکسی آنیلین ( $L^1$ ) با استفاده از تئوری تابع چگال (DFT) مورد مطالعه قرار گرفت و داده‌های محاسبه شده با مقادیر تجربی حاصل از پراش پرتو ایکس مقایسه شد. مطالعات نظری نشان داد که توافق بسیار خوبی بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده برای طول و زوایای پیوندی وجود دارد. همچنین، ساختار چهاروجهی انحراف یافته برای کمپلکس روی (II) پیشنهاد شد که فاصله‌های پیوندی بین لیگاند و فلز مرکزی در این ترکیب در محدوده فواصل پیوندی  $Zn-O$  و  $Zn-N$  برای کمپلکس‌های چهار کوئوردینه  $Zn(II)$  می‌باشند. برای لیگاند آزاد، HOMO محاسبه شده اوربیتال‌های  $\pi$  کل سیستم می‌باشد و LUMO اوربیتال  $\pi^*$  لیگاند است. شکاف انرژی LUMO-HOMO برای این ترکیب، معادل  $3.25 \text{ eV}$  محاسبه می‌شود. در حالی که در کمپلکس بهینه شده  $[Zn(L^1)_2]$  HOMO به صورت  $\pi$  (برموفنیل دی آزنیل) فقط بر روی یک لیگاند مستقر شده است و LUMO به صورت  $\sigma^*(\text{Ligand}-4s \text{ Zn})$  محاسبه می‌شود. علاوه بر این، محاسبات تابع چگال وابسته به زمان (TDDFT) برای پیش‌بینی طیف جذبی UV-Vis ترکیب لیگاند  $L^1$  و نیز کمپلکس مربوطه  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  در حالت گازی انجام شد و بر همین اساس، انتقالات الکترونیکی و اوربیتال‌های مولکولی درگیر به طور کامل ارائه گردید. در نهایت، طیف‌های الکترونیکی  $L^1$  و  $[Zn(L^1)_2]$  با روش TDDFT پیش‌بینی شده و نتایج نشان داد که انتقالات الکترونیکی لیگاند عمدتاً از نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $nb(N=N) \rightarrow \sigma^*(C-H)_{\text{ethyl}} + \sigma^*(N-H)$  می‌باشند. نوار جذبی قوی که در ناحیه 415 و 426 نانومتر طیف جذبی الکترونیکی کمپلکس مشاهده می‌شود مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  بوده و در آن الکترون از سیستم  $\pi$  یک لیگاند به  $\pi^*$  لیگاند دوم منتقل می‌شود لذا فام پیش‌بینی شده برای کمپلکس  $[Zn(L^1)_2]^{2+}$  به صورت زرد-نارنجی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: لیگاند دی آزنیل، کمپلکس  $Zn(II)$ ، ساختار مولکولی و الکترونی، طیف الکترونی، محاسبات DFT/TDDFT.

## Molecular and Electronic Structure and Electronic Spectra of 4-[(4-Bromophenyl) Diazenyl]-2-Ethoxyaniline Ligand and its $Zn(II)$ Complex

J. Attar Gharamaleki

Faculty of Chemistry, Kharazmi University, P.O. Box: 14911-15719, Tehran, Iran

Received: 08-01-2018

Accepted: 13-03-2018

Available online: 21-11-2018

### Abstract

The molecular and electronic structure of 4-[(4-bromophenyl)diazenyl]-2-ethoxyaniline, ( $L^1$ ), as ligand was calculated by Density Functional Theory (DFT). The bond distances as well as bond and torsion angles in the optimized molecular structure was compared with the already reported X-ray structure determined values. Also, tetrahedral geometry for the  $Zn(II)$  complex was proposed with  $Zn-O$  and  $Zn-N$  bond distances are in accord with those reported for similar  $N_2O_2$  coordinating complexes. For the optimized free ligand, HOMO is calculated to be  $\pi$  orbital and LUMO is  $\pi^*$  orbital and the energy gap of LUMO-HOMO is  $\sim 3.25 \text{ eV}$ . Whereas, for the optimized  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  complex, HOMO is predicted to be  $\pi$ (bromophenyldiazophenyl) fragment delocalized on one ligand and LUMO is  $\sigma^*(\text{Ligand}-4s \text{ Zn})$ . Moreover, time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations were applied to precisely predicting and assigning of the UV-Vis absorption spectra of  $L^1$  and  $[Zn(L^1)_2]$  in gas phase. The results showed that the electronic spectra of free ligand is mainly due to  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $nb(N=N) \rightarrow \sigma^*(C-H)_{\text{ethyl}} + \sigma^*(N-H)$  electronic transitions. Strong absorption bands predicted at 426 and 415 nm for  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  due to  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transitions from one ligand to the other one. Accordingly, the color of the  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  complex was predicted to be yellowish-orange. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 217-227©. Institute for Color Science and Technology.

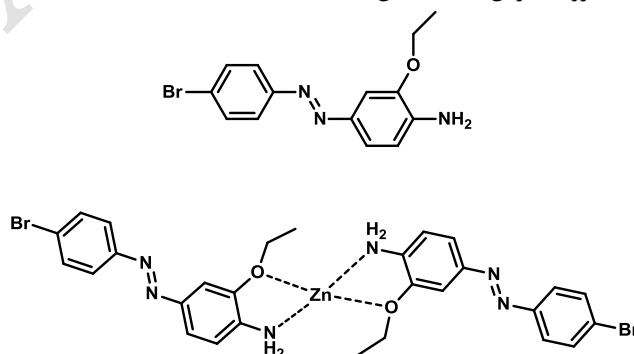
**Keywords:** Diazo ligand,  $Zn(II)$  complex, Molecular and electronic structure, Electronic transitions, DFT/TDDFT.

## ۱- مقدمه

آروماتیک توسط اسید نیتروس در محلول اسیدی (واکنشی که توسط گریس<sup>۱</sup> در سال ۱۸۵۸ کشف شد) و سپس کوبله کردن نمک دی آزونیوم حاصله با یک ترکیب فنل، آریل آمین و یا یک ترکیب کتو-انول تهیه می‌شود [۱۷-۱۵]. البته اگر شرایط واکنش به خوبی کنترل نشود، واکنش‌های رقابتی می‌توانند در تعیین نوع محصول تشکیل شده تاثیرگذار باشند. به عنوان مثال، هنگام تلاش برای ساخت ترکیب تری آزین نامتقارن با استفاده از مواد اولیه پارا-برموآنیلین و ارتو-فنتیدین، دی آزو جدیدی با فرمول تجربی  $C_{14}H_{14}BrN_3O$  حاصل شد که ساختار بلوری آن مورد مطالعه قرار گرفت [۱۸]. در این واکنش، نمک دی آزونیم تشکیل شده به جای حمله به گروه آمینی، به کربن فعال حمله می‌کند و در نتیجه جفت شدن کربن اتفاق می‌افتد که ساختاری مولکولی آن به همراه کمپلکس پیشنهادی روی (II) در شمای ۱ نشان داده شده است. علاوه بر آن، لیگاند دیگری با ساختار مولکولی مشابه گزارش شده است که در آن، اتم کلر جایگزین اتم برم شده و همچنین گروه متوکسی در موقعیت ارتو نسبت به گروه دی آزو قرار گرفته است [۱۹]. لیگاند ۴-(۴-کلروفنیل)دی آزینیل-۳-متوکسی آنیلین از واکنش پاراکلروآنیلین و متانئیزیدین در حلال متانل به دست آمد.

اگر چه ترکیبات آزو، تنوع بسیار گسترده‌ای داشته و اهمیت صنعتی قابل ملاحظه‌ای دارند، ولی به مطالعه تئوری بر روی ساختار این دسته از مواد، کمتر پرداخته شده است. نشان داده شده است که کمپلکس‌های فلزی پایدار از این ترکیبات فقط زمانی به دست می‌آید که گروه‌های متصل به دی آزونیم آروماتیک بوده و دارای استخلاف مناسب در موقعیت ارتو می‌باشند تا بتوانند به اتم فلزی متصل گردند. در این ترکیبات کیلیت، تصور می‌شود که اتم استخلافی در موقعیت ارتو و اتم نیتروژن از گروه دی آزو، به فلز کوئوردینه می‌شوند [۲۰، ۲۱]. ولی تاکنون مواردی محدودی گزارش شده است که در آن به دلیل حضور استخلاف‌های مناسب دیگر بر روی حلقه آروماتیک، گروه آزو در تشکیل کمپلکس مشارکت نمی‌کند [۲۲].

ترکیبات هیبریدی فلزی-آلی که در آن اتم‌های فلز بین لیگاندهای آلی پل به وجود می‌آورند، به دلیل تنوع ساختاری و خواص مغناطیسی، الکترونیکی و نوری ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند [۲، ۱]. از آن میان، ترکیبات آزو و کمپلکس‌های مربوطه، به دلیل مشارکت داشتن در بیش از نیمی از ساختارهای مواد رنگزا، مهم‌ترین طبقه از این دسته ترکیبات را تشکیل می‌دهند. ترکیبات دی آزو ترکیباتی هستند که دارای دو نیتروژن متصل به هم می‌باشند [۵-۳] که در آنها، دو اتم نیتروژن با پیوند دوگانه ( $N=N$ ) به هم متصل شده‌اند. فرمول کلی دی آزوها به صورت  $RN=NR'$  می‌باشد. این ترکیبات جایگاه مهمی در شیمی آلی نوین، پیدا کرده‌اند. مواد رنگزا بر پایه ترکیبات دی آزو در صنعت رنگرزی الیاف، کاغذ چاپگر و دیگر فرآیندهای صنعتی مربوط به داروسازی، غذا و غیره کاربرد گسترده‌ای دارند [۱۰-۶]. ترکیبات آروماتیک آزو به شدت رنگی و پایدارند. ماده رنگزای تولید شده به گروه عاملی ( $N=N$ ) و نیز گروه‌های متصل به آن بستگی دارد و عمدتاً ناشی از انتقال الکترونی از نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  گروه آزو می‌باشد که انتقالی مجاز شناخته می‌شوند. خواص مواد رنگزای بر پایه دی آزو از لحاظ حلالیت، پایداری و شدت به ساختار حالت جامد آنها بستگی دارد [۱۲، ۱۱]. تقریباً تمامی ترکیبات آزو به وسیله دی آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک نوع اول و سپس جفت شدن آنها با هسته دوست‌های غنی از الکترون، تهیه می‌شوند [۱۴، ۱۳]. واکنش محلول سرد آمین آروماتیک نوع اول در دمای حدود صفر تا پنج درجه سانتی‌گراد در محلول آبی اسید سولفوریک و یا اسید کلریدریک ( $H_2SO_4, HCl$ ) با نیتريت سدیم ( $NaNO_2$ ) موجب تبدیل آمین به نمک دی آزونیم می‌شود. این ترکیبات بسیار فعال بوده و به عنوان حدواسط در تهیه انواع متعددی از ساختارهای آروماتیک عمل می‌کنند. یون‌های آرن دی آزونیم، الکترون دوست‌های ضعیفی هستند که با ترکیبات آروماتیک بسیار واکنش‌پذیر مانند فنل‌ها واکنش می‌دهند و ترکیبات آزو را ایجاد می‌کنند که این فرآیند به جفت شدن دی آزو موسوم است. شاخص این مواد رنگزا وجود گروه آزو ( $-N=N-$ ) در مولکول بوده و در بیشتر اوقات توسط دی آزوته کردن یک آمین



شمای ۱: ساختار مولکولی لیگاند دی آزو به همراه کمپلکس پیشنهادی روی (II).

1- Griess

محاسبه می‌شود. ساختار مولکولی ترکیبات ذکر شده با استفاده از نسخه رایگان نرم‌افزار Mercury 3.3 آماده شد [۳۴].

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- ساختار مولکولی لیگاند ۴-(۴-برموفنیل) دی آزنیل-

#### ۲-توکسی آنیلین: L<sup>۱</sup>

ساختار مولکولی لیگاند بهینه شده L<sup>۱</sup> به همراه ساختار تعیین شده به وسیله پراش پرتو ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. برخی فاصله‌های پیوندی، زاویه‌های پیوند و زاویه‌های پیچشی مولکول‌های بهینه شده نیز در جدول ۱ آورده شده است. داده‌های بلوری گزارش شده برای لیگاند L<sup>۱</sup> نیز از فایل CIF مربوطه استخراج شده است [۱۸] در جدول ۱ برای مقایسه نشان داده شده است.

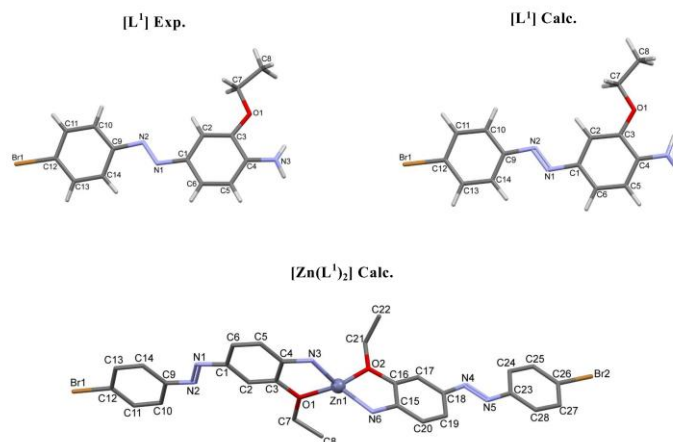
در تلاش برای ساخت ترکیب تری آزرین نامتقارن با استفاده از ترکیبات مواد اولیه پارا-برموآنیلین و ارتو-فنتیدین، ترکیب دی آزو جدید با فرمول تجربی C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O حاصل شد. در لیگاند بهینه شده، مقدار زاویه پیچشی C<sub>9</sub>-N<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> برابر ۱۸۰٫۰۰ درجه است که در توافق خوبی با اندازه زاویه مربوطه در حالت بلوری است. علاوه بر آن، در ساختار بهینه شده، آرایش فضایی ترانس حفظ می‌شود و طول پیوند N<sub>1</sub>=N<sub>2</sub> برابر ۱٫۲۶۰ Å است که نشان دهنده وجود پیوند دوگانه بین اتم‌های نیتروژن است که در توافق خوبی با فاصله گزارش شده مربوط به همین پیوند برای L<sup>۱</sup> است. همچنین طول پیوند محاسبه شده برای طول پیوندی C-Br برابر ۱٫۹۸ Å می‌باشد که از طول پیوند مشاهده شده اندکی بلندتر است.

در این صورت این سوال پیش می‌آید که آیا فلز مرکزی در تشکیل ماده رنگزا ترکیب نقشی دارد و یا فام حاصل، ناشی از کدام انتقالات الکترونی می‌باشد و چه اربیتال‌های مولکولی در این جهش الکترونی نقش دارند. با توجه به مباحث ذکر شده و اهمیت چنین ساختارهایی، در این پژوهش ساختار لیگاند دی آزو ابتدا به وسیله برنامه محاسباتی گوسین، بهینه شده و عوامل پیوندی ساختار حاصل با مقادیر تجربی مقایسه می‌شوند. سپس ساختار مولکولی، الکترونیکی و طیف UV-Vis کمپلکس روی (II) با لیگاند مذکور پیش‌بینی می‌شود.

### ۲- محاسبات تئوری

برای محاسبات DFT بر روی ترکیبات از نرم‌افزار معتبر و شناخته شده گوسین<sup>۱</sup> استفاده شده است [۲۳]. با استفاده از نرم‌افزار Gauss View 5.0.8 اربیتال‌های مولکولی ترسیم شدند [۲۴]. محاسبات اسپین بدون پلاریزه در سطح B3LYP تئوری [۲۵، ۲۶] برای لیگاندهای آزاد و کمپلکس‌های مربوطه Zn(II) در حالت آزاد گاز شکل انجام شد. هندسه ترکیبات در حالت گازی بدون هیچ‌گونه محدودیت تقارنی بهینه شد. مجموعه پایه 6-311G(d,p) برای همه عناصر در ساختار مولکولی لیگاند آزاد استفاده شد. در مورد کمپلکس روی، تمام عناصر به غیر از برم و روی (II)، پایه 6-31G(d,p) اختصاص داده شد و از پایه LanL2DZ [۲۷-۲۹] برای اتم Zn(II) و برم مورد استفاده قرار گرفت. طیف جذب الکترونی این ترکیبات با روش TD-DFT [۳۰-۳۳] در همان سطح تئوری و با همان مجموعه‌های پایه با استفاده از ترکیبات بهینه‌سازی شده محاسبه شد. تعداد ۴۰ انتقال اسپین مجاز برای هر دو ترکیب

I- Gaussian



شکل ۱: ساختار مولکولی لیگاند بهینه شده L<sup>۱</sup> به همراه ساختار تعیین شده به وسیله پراش پرتو ایکس (بالا) و همچنین ساختار مولکولی بهینه شده برای کمپلکس [Zn(L<sup>۱</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+2</sup> (پایین).

جدول ۱: طول پیوندها، زاویه‌های پیوندی و پیچشی مهم (محاسبه شده و تجربی) برای لیگاند دی آزو (Å و °C).

طول پیوندی	مقدار تجربی برای لیگاند L <sup>1</sup> [۳۶]	مقدار محاسبه شده برای لیگاند L <sup>1</sup>	مقدار محاسبه شده برای کمپلکس Zn(II)
Br1—C12	۱,۸۹۳ (۵)	۱,۹۱۸	۱,۹۴۳ ۱,۹۴۳
O1—C3	۱,۳۶۱ (۶)	۱,۳۶۹	۱,۴۱۵ ۱,۴۱۳
O1—C7	۱,۴۳۹ (۶)	۱,۴۳۱	۱,۴۷۴ ۱,۴۸۱
N1—N2	۱,۲۴۶ (۵)	۱,۲۶۰	۱,۲۶۸ ۱,۲۶۹
N1—C1	۱,۴۱۲ (۶)	۱,۴۰۰	۱,۴۱۱ ۱,۴۱۲
N2—C9	۱,۴۴۲ (۷)	۱,۴۱۴	۱,۳۹۸ ۱,۳۹۴
N3—C4	۱,۳۶۳ (۷)	۱,۳۷۶	۱,۴۷۴ ۱,۴۷۵
Zn1—O1	-	-	۲,۰۴۷
Zn1—O2	-	-	۲,۰۴۹
Zn1—N3	-	-	۲,۰۹۷
Zn1—N6	-	-	۲,۰۸۹
زاویه پیوندی			
O1—Zn1—O2	-	-	۱۱۶,۹۳
O1—Zn1—N6	-	-	۱۲۹,۹۱
O1—Zn1—N3	-	-	۸۲,۸۶
O2—Zn1—N6	-	-	۸۳,۴۳
O2—Zn1—N3	-	-	۱۲۲,۴۲
N3—Zn1—N6	-	-	۱۲۶,۲۴
C3—O1—C7	۱۱۸,۴ (۴)	۱۱۸,۵۵	۱۱۸,۵۸ ۱۲۰,۰۱
O1—C7—C8	۱۰۶,۳ (۴)	۱۰۷,۶۹	۱۰۸,۴۱ ۱۱۲,۲۵
C11—C12—Br1	۱۱۹,۷ (۴)	۱۱۹,۴۴	۱۱۹,۲۱ ۱۱۸,۸۸
C13—C12—Br1	۱۱۹,۷ (۴)	۱۱۹,۲۸	۱۱۸,۹۷ ۱۱۹,۲۵
N2—N1—C1	۱۱۶,۳ (۴)	۱۱۵,۸۸	۱۱۳,۷۰ ۱۱۳,۰۵

جدول ۱: ادامه.

طول پیوندی	مقدار تجربی برای لیگاند L <sup>۱</sup> [۳۶]	مقدار محاسبه شده برای لیگاند L <sup>۱</sup>	مقدار محاسبه شده برای کمپلکس Zn(II)
N1—N2—C9	۱۱۱,۸ (۴)	۱۱۴,۷۹	۱۱۵,۹۶ ۱۱۶,۲۵
C5—C4—C3	۱۱۷,۷ (۴)	۱۱۸,۴۹	۱۱۹,۵۴ ۱۱۹,۶۱
C6—C1—C2	۱۱۹,۴ (۴)	۱۱۹,۵۱	۱۲۰,۰۱ ۱۱۹,۸۹
C6—C1—N1	۱۱۴,۱ (۴)	۱۱۶,۳۵	۱۱۶,۱۲ ۱۲۵,۳۱
C2—C1—N1	۱۲۶,۵ (۴)	۱۲۴,۱۴	۱۲۳,۸۷ ۱۱۴,۸۰
N3—C4—C5	۱۲۲,۳ (۴)	۱۲۲,۷۶	۱۲۱,۳۹ ۱۲۱,۰۱
N3—C4—C3	۱۲۰,۰ (۴)	۱۱۸,۷۱	۱۱۹,۰۶ ۱۱۹,۳۷
C10—C9—N2	۱۱۷,۶ (۵)	۱۱۵,۹۵	۱۱۵,۴۵ ۱۱۵,۲۰
C14—C9—N2	۱۲۳,۰ (۵)	۱۲۴,۸۲	۱۲۴,۶۳ ۱۲۴,۸۵
C10—C9—C14	۱۱۹,۴ (۵)	۱۱۹,۲۳	۱۱۹,۹۲ ۱۱۹,۹۴
C11—C12—C13	۱۲۰,۶ (۵)	۱۲۱,۲۸	۱۲۱,۸۲ ۱۲۱,۸۷
C7—O1—Zn1	-	-	۱۲۸,۲۱
C21—O2—Zn1	-	-	۱۲۷,۳۳
C3—O1—Zn1	-	-	۱۱۳,۰۴
C16—O2—Zn1	-	-	۱۱۲,۶۴
C4—N3—Zn1	-	-	۱۰۷,۷۶
C15—N6—Zn1	-	-	۱۰۷,۵۹
زاویه پیچشی			
C8—C7—O1—Zn1	-	-	۱۰,۲۵
C22—C21—O2—Zn1	-	-	۱۰۱,۲۴
C3—C4—N3—Zn1	-	-	۸,۱۱
C16—C15—N6—Zn1	-	-	۵,۷۷
C7—O1—Zn1—N6	-	-	۴۳,۳۲
C21—O2—Zn1—N3	-	-	۴۲,۸۴

جدول ۱: ادامه.

طول پیوندی	مقدار تجربی برای لیگاند $L^1$ [۳۶]	مقدار محاسبه شده برای لیگاند $L^1$	مقدار محاسبه شده برای کمپلکس Zn(II)
C10—C11—C12—Br1	۱۷۶,۶ (۴)	۱۷۹,۹۶	۱۷۹,۹۶ ۱۷۹,۹۵
C14—C13—C12—Br1	۱۷۸,۶ (۵)	۱۷۹,۹۴	۱۷۹,۹۵ ۱۷۹,۹۴
N1—N2—C9—C10	۱۶۱,۲ (۵)	۱۷۹,۵۹	۱۷۹,۹۸ ۰,۰۶
N1—N2—C9—C14	۲۱,۲ (۷)	۰,۴۴	۰,۱۹ ۱۷۹,۸۶
N2—N1—C1—C2	۳,۸ (۷)	۰,۱۲	۰,۵۱ ۰,۱۹
N2—N1—C1—C6	۱۷۹,۶ (۴)	۱۷۹,۹۰	۱۷۹,۶۰ ۱۷۹,۸۲
C1—N1—N2—C9	۱۷۷,۳ (۴)	۱۸۰,۰۰	۱۷۹,۹۰ ۱۷۹,۹۳
N3—C4—C3—C2	۱۷۸,۹ (۵)	۱۷۷,۵۶	۱۷۹,۷۷ ۱۷۹,۶۵
N3—C4—C3—O1	۲,۲ (۶)	۲,۸۸	۰,۵۷ ۰,۸۵
N3—C4—C5—C6	۱۷۹,۳ (۵)	۱۷۷,۴۶	۱۷۹,۷۵ ۱۷۹,۷۳
C3—O1—C7—C8	۱۷۷,۱ (۵)	۱۷۹,۳۶	۱۷۵,۱۱ ۷۶,۹۴

جدول ۲: مشخصه‌های پیوندهای هیدروژنی (محاسبه شده و تجربی) برای لیگاند دی آزو ( $\text{Å}$  و  $^\circ\text{C}$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N3—H3B $\cdots$ O1	۰,۸۸	۲,۲۸	۲,۶۲۸ (۵)	۱۰۳
N3—H2N3 $\cdots$ O1	۱,۰۰۸	۲,۲۳۷	۲,۶۴۱	۱۰۲

علاوه بر آن، مقادیر محاسبه شده برای پیوندهای اکسیژن فنلی و اتری به ترتیب برابر  $1,369 \text{ \AA}$  و  $1,431 \text{ \AA}$  می‌باشند که با مقادیر اندازه‌گیری شده در حالت جامد هم‌خوانی بسیار خوبی دارند. همچنین در لیگاند  $L^1$  بهینه شده، زاویه بین دو صفحه فرضی که از حلقه‌های آروماتیک عبور می‌کند،  $0,43$  درجه می‌باشد که نشان می‌دهد این مولکول در حالت بهینه شده گازی تقریباً مسطح است ولی در حالت جامد به دلیل برهم‌کنش‌های بین مولکولی در ساختار بلوری از حالت مسطح انحراف یافته است.

علاوه بر این، زاویه‌های پیچشی C10—N3—C4—C3—C2 و C8—C7—O1—C3 به ترتیب  $177,56$ ،  $179,96$  و  $179,36$  درجه است که نشان می‌دهد تمامی گروه‌های استخلافی (آمین، برم و اتوکسی) در صفحه مولکول قرار دارند. همانند آنچه که در حالت جامد مشاهده شده است، پیوند هیدروژنی درون مولکولی از نوع N3—H2N3·O1 با فاصله N3·O1 برابر با  $2,641 \text{ \AA}$  نیز در فاز گاز مشاهده می‌شود. مشخصه‌های پیوند هیدروژنی محاسبه شده برای این ترکیب با مقادیر مشاهده شده در جدول ۲ مقایسه شده است.

علاوه بر آن، مقادیر محاسبه شده برای پیوندهای اکسیژن فنلی و اتری به ترتیب برابر  $1,369 \text{ \AA}$  و  $1,431 \text{ \AA}$  می‌باشند که با مقادیر اندازه‌گیری شده در حالت جامد هم‌خوانی بسیار خوبی دارند. همچنین در لیگاند  $L^1$  بهینه شده، زاویه بین دو صفحه فرضی که از حلقه‌های آروماتیک عبور می‌کند،  $0,43$  درجه می‌باشد که نشان می‌دهد این مولکول در حالت بهینه شده گازی تقریباً مسطح است ولی در حالت جامد به دلیل برهم‌کنش‌های بین مولکولی در ساختار بلوری از حالت مسطح انحراف یافته است.

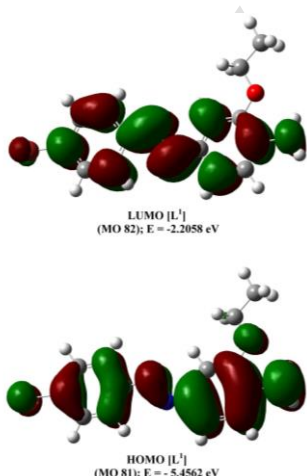
علاوه بر این، زاویه‌های پیچشی C10—N3—C4—C3—C2 و C8—C7—O1—C3 به ترتیب  $177,56$ ،  $179,96$  و  $179,36$  درجه است که نشان می‌دهد تمامی گروه‌های استخلافی (آمین، برم و اتوکسی) در صفحه مولکول قرار دارند. همانند آنچه که در حالت جامد مشاهده شده است، پیوند هیدروژنی درون مولکولی از نوع N3—H2N3·O1 با فاصله N3·O1 برابر با  $2,641 \text{ \AA}$  نیز در فاز گاز مشاهده می‌شود. مشخصه‌های پیوند هیدروژنی محاسبه شده برای این ترکیب با مقادیر مشاهده شده در جدول ۲ مقایسه شده است.

### ۳-۳- ساختار الکترونی ترکیب لیگاند ۴-(۴-برموفیل) دی

#### آزنیل)-۲-توکسی آنیلین L<sup>1</sup>

شکل ۲ نشان دهنده اربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO محاسبه شده برای لیگاند آزاد، برای لیگاند آزاد، HOMO محاسبه شده اربیتال‌های  $\pi$  کل سیستم می‌باشد و تمامی اتم‌ها در تشکیل آن دخالت دارند و LUMO اربیتال  $\pi^*$  لیگاند است که در آن تنها اتم اکسیژن گروه فنلی شرکت نکرده است و می‌توان آن را با  $\pi^*$  بخش (برموفیل دی آزن آنیلین) نمایش داد.

انرژی LUMO و HOMO محاسبه شده برای L<sup>1</sup> به ترتیب برابر  $5.4562 \text{ eV}$  و  $2.2058 \text{ eV}$  است و در نتیجه شکاف انرژی HOMO-LUMO برای این ترکیب، معادل  $3.25 \text{ eV}$  محاسبه می‌شود. اتم سنگین برم در این ترکیب نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. هالوژن‌ها به لحاظ القائی، گروه‌های کشنده الکترون محسوب می‌شوند ولی از نظر رزونانسی گروه‌های دهنده الکترون  $\pi$  می‌باشند و هرچه الکترون‌گاتیوی هالوژن کمتر می‌شود این سهم رزونانسی افزایش می‌یابد. از طرفی پیوند بین برم و اتم کربن آروماتیک ضعیف بوده و در نتیجه، اربیتال مولکولی پیوندی اندکی پایدار شده و اربیتال مولکولی ضدپیوندی آن اندکی ناپایدار می‌شود. به همین علت مشاهده می‌کنیم که اربیتال مولکولی L+3 یعنی  $\sigma^*(\text{C}-\text{Br})$  پایین‌تر از سطوح برخی اربیتال‌های  $\pi^*$  لیگاند قرار می‌گیرد. خصلت  $\pi^*$  مربوط به گروه دی آزن در اربیتال‌های مولکولی L+5 و بالاتر از آن مشاهده می‌شود.



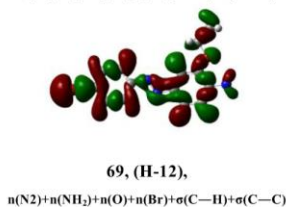
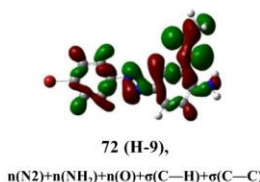
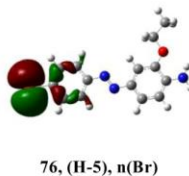
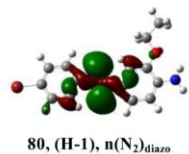
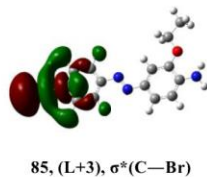
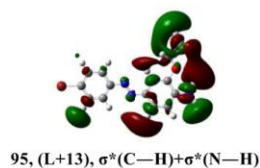
شکل ۲: اربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO محاسبه شده برای لیگاند آزاد گازی شکل.

### ۲-۳- ساختار مولکولی کمپلکس پیشنهادی روی با لیگاند دی

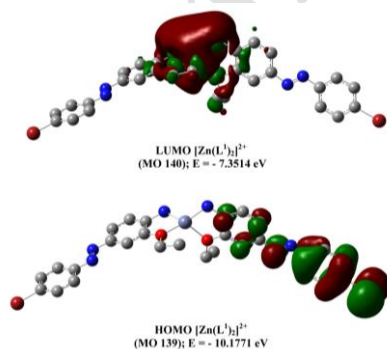
#### آزو

تاکنون ساختار هیچ کمپلکس فلزی با لیگاند دی آزو مورد نظر گزارش نشده است به همین دلیل، سعی شد تا ساختار پیشنهادی از کمپلکس فلز روی (II) ارائه شود و بر همین اساس، ساختار الکترونیکی و طیف الکترونی آن نیز پیش‌بینی گردد. ساختار مولکولی بهینه شده کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{+2}$  به همراه لیگاند دی آزو در شکل ۱ نشان داده شده است. برخی از فاصله‌های پیوند، زاویه‌های پیوندی و زاویه‌های پیچشی در ساختار مولکولی محاسبه شده در ترکیب نیز در جدول ۱ ذکر شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مجموعه بهینه شده  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{+2}$ ، اتم مرکزی به شکل یک چهاروجهی انحراف یافته توسط دو لیگاند دی آزو احاطه شده است. هر لیگاند دی آزو به عنوان لیگاند دو دندانه عمل می‌کند و با استفاده از اتم نیتروژن گروه آمین و اتم اکسیژن از گروه اتوکسی به مرکز  $\text{Zn}^{\text{II}}$  متصل می‌شود (شکل ۱). فاصله‌های پیوندی بین لیگاند و فلز مرکزی در این ترکیب، یعنی  $\text{Zn1}-\text{O1}$ ،  $\text{Zn1}-\text{O2}$ ،  $\text{Zn1}-\text{N3}$  و  $\text{Zn1}-\text{N6}$  به ترتیب برابر  $2.047 \text{ \AA}$ ،  $2.049 \text{ \AA}$ ،  $2.097 \text{ \AA}$  و  $2.089 \text{ \AA}$  محاسبه می‌شود که در محدوده فواصل پیوندی  $\text{Zn}-\text{O}$  و  $\text{Zn}-\text{N}$  برای کمپلکس‌های چهار کوئوردینه  $\text{Zn}(\text{II})$  می‌باشند [۳۵]. سایر پیوندها تغییرات اندکی در ساختار مولکولی کمپلکس بهینه شده این مجموعه نسبت به لیگاند حالت آزاد، نشان می‌دهند. به عنوان مثال طول پیوندی دی آزو در این ترکیب کمپلکس به ترتیب برابر  $1.269 \text{ \AA}$  و  $1.268 \text{ \AA}$  می‌باشد که تفاوت چندانی با طول پیوند اندازه‌گیری شده برای لیگاند آزاد  $1.260 \text{ \AA}$  ندارد.

با این حال، طول پیوند  $\text{N3}-\text{C4}$  و  $\text{N6}-\text{C15}$  در کمپلکس روی (II)، نسبت به لیگاند آزاد مورد نظر افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد (حدود  $0.1 \text{ \AA}$ ) که ناشی از اتصال یافتن اتم‌های نیتروژن آمین به فلز می‌باشند. همچنین افزایش طول پیوند  $\text{O}-\text{C}$  در نتیجه کمپلکس شدن لیگاند به فلز مرکزی نیز محسوس نمی‌باشد که نشان دهنده ضعیف‌تر بودن این برهم‌کنش در مقایسه با  $\text{Zn}-\text{N}$  می‌باشد. طول پیوند مربوط به هالوژن  $\text{Br}-\text{C}$  نیز در نتیجه تشکیل کمپلکس تغییر چندانی نمی‌کند. در این ساختار پیشنهادی، دو لیگاند دی آزو ساختار چهاروجهی را اطراف فلز مرکزی به وجود می‌آورند و زاویه بین میانگین صفحه‌های عبوری از این دو لیگاند برابر  $83.88^\circ$  درجه است. همچنین زاویه‌های  $\text{O1}-\text{Zn1}-\text{O2}$ ،  $\text{N3}-\text{Zn1}-\text{O1}$ ،  $\text{N3}-\text{Zn1}-\text{O2}$  و  $\text{O2}-\text{Zn1}-\text{N6}$  به ترتیب برابر  $116.93^\circ$ ،  $82.86^\circ$ ،  $83.43^\circ$  و  $122.42^\circ$  درجه است که با زاویای یک چهاروجهی انحراف یافته تطابق خوبی دارد. علاوه بر این، زاویای  $\text{C1}-\text{N1}-\text{N2}$  و  $\text{C18}-\text{N4}-\text{N5}$  محاسبه شده در کمپلکس برابر  $113.70^\circ$  و  $113.05^\circ$  درجه است که بسیار نزدیک به زاویه محاسبه شده برای لیگاند آزاد در فرم گازی شکل ( $115.88^\circ$ ) است.



شکل ۳: تعدادی از اربیتال‌های مولکولی لیگاند  $L^1$  که در انتقالات الکترونی نقش دارند.



شکل ۴: اربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO محاسبه شده برای کمپلکس بهینه‌شده  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ .

از طرفی زوج الکترون ناپیوندی اتم برم که در صفحه حلقه فنیل واقع شده اربیتال مولکولی H-5 را تشکیل می‌دهد و سطح انرژی این اربیتال مولکولی برابر  $-7,2765$  الکترون ولت می‌باشد. زوج الکترون‌های ناپیوندی گروه دی آزو نیز سهم عمده‌ای در تشکیل اربیتال مولکولی H-1 ایفا می‌کنند. همان‌طور که انتظار می‌رود، بالاترین سطوح انرژی اربیتال‌های مولکولی عمدتاً مربوط به مولکولی H-4 عمدتاً سیستم  $\pi$  مربوط به حلقه برموفنیل می‌باشد که در آن صفحه گرهی بر روی پیوند C-Br و اتم کربن مقابل واقع شده است. اربیتال ضدپیوندی مرتبط با این سیستم، اربیتال مولکولی L+1 می‌باشد که به صورت  $\pi^*$  حلقه آروماتیک ظاهر می‌شود. نهایتاً، اربیتال مولکولی H-9 از اهمیت بالایی برخوردار است که تمامی زوج الکترون‌های آزاد ناپیوندی مجموعه لیگاند (به غیر از برم) را تشکیل می‌دهد. تعدادی از اربیتال‌های مولکولی لیگاند موردنظر که در انتقالات الکترونی لیگاند نقش دارند، در شکل ۳ آورده شده اند.

### ۳-۴- ساختار الکترونی ترکیب $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]$

بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) محاسبه شده برای مجموعه بهینه شده  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$  در شکل ۴ نشان داده شده است. در کمپلکس بهینه شده  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$ ، HOMO به صورت  $\pi$  (برموفنیل دی آزو فنیل) فقط بر روی یک لیگاند مستقر شده است و در آن نیز گروه اتوکسی و آمین مشارکتی ندارد در حالی که در اربیتال مولکولی HOMO مربوط به لیگاند آزاد، تمامی اتم‌های مجموعه شرکت دارند. همچنین LUMO برای کمپلکس موردنظر به صورت  $\sigma^*(\text{Ligand}-4s \text{ Zn})$  محاسبه می‌شود. از آنجا که اتم مرکزی دارای آرایش الکترونی  $3d^{10}$  می‌باشد، اتم مرکزی روی (II) از اربیتال‌های  $4s$  و  $4p$  لایه خارجی خود در تشکیل پیوند استفاده می‌کند و هیبریداسیون آن  $sp^3$  می‌باشد. در سطح انرژی بعدی، اربیتال مولکولی L+1 به صورت  $\pi^*$  (برموفنیل دی آزو فنیل) واقع شده است. اربیتال‌های  $4p$  اتم روی (II) در سطوح انرژی بالاتر (L+3 و L+5) ناپیوندی بر روی اتم مرکزی باقی مانده و می‌توانند پذیرای جفت الکترون از طرف اتم‌های دهنده الکترون باشند. همچنین، زوج الکترون‌های ناپیوندی گروه‌های دی آزو نیز به ترتیب در تشکیل اربیتال‌های مولکولی H-2 و H-3 نقش ایفا می‌کنند. و در نهایت، زوج الکترون اتم برم نیز که در صفحه فنیل واقع شده است، سهم عمده‌ای در تشکیل اربیتال مولکولی H-6 و H-7 دارد. انرژی‌های HOMO و همچنین LUMO محاسبه شده برای کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$  به طور قابل توجهی نسبت به لیگاند آزاد کاهش می‌یابد.

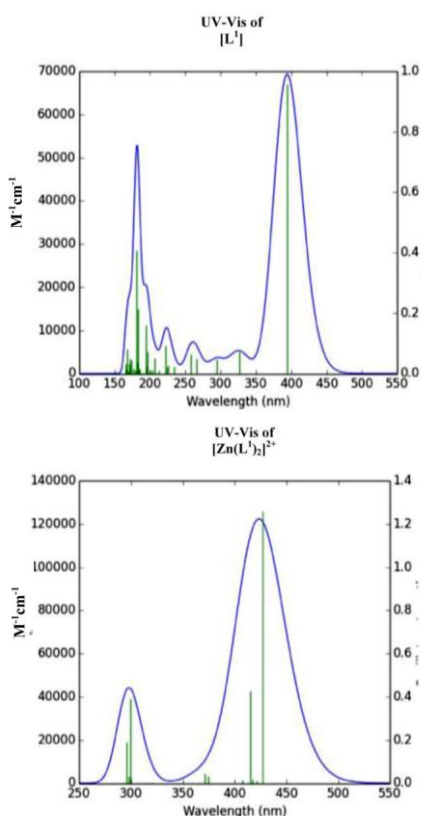


با این وجود، شکاف انرژی HOMO-LUMO محاسبه شده برای کمپلکس بهینه شده  $2.83 \text{ eV}$  است که این اختلاف از لیگاند آزاد نیز کمتر است. علت این اختلاف را می‌توان به ماهیت اربیتال ضدپیوندی LUMO در لیگاند تنها و کمپلکس نسبت داد. در لیگاند آزاد، یک اربیتال ضدپیوندی  $\pi^*$  می‌باشد در حالی که در کمپلکس موردنظر، اربیتال ضدپیوندی از نوع  $\sigma^*(\text{Ligand}-4s \text{ Zn})$  است که سطح انرژی بسیار پایین تری دارد. همچنین برای  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$  اربیتال‌های مولکولی که در آن اربیتال‌های اتمی فلز نقش عمده ای دارند، در شکل ۵ نشان داده شده اند.

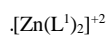
**۳-۵- طیف الکترونی ترکیب لیگاند ۴- (۴- برموفنیل) دی آزینیل**

طیف انتقال الکترونی محاسبه شده برای لیگاند  $\text{L}^1$  در شکل ۶ نشان داده شده است. نوار جذبی قوی که در ناحیه  $394$  نانومتر مشاهده می‌شود مربوط به انتقال  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  می‌باشد که نوعی انتقال

$\pi \rightarrow \pi^*$  بوده و در آن الکترون از سیستم  $\pi$  کل مجموعه به  $\pi^*$  منتقل می‌شود که جذبی مجاز شناخته شده و در نتیجه شدت قوی دارد. همچنین تعدادی نوار جذبی با شدت ضعیف در طیف این ترکیب در ناحیه بین  $230$  تا  $350$  نانومتر مشاهده می‌شود که به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  مرتبط هستند. نوار جذبی مربوط به انتقال الکترون از  $\sigma^*(\text{C}-\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}=\text{N})$  در طول موج  $222$  نانومتر ظاهر می‌شود. همانطور که اشاره شد بعلا برهم‌کنش ضعیف اتم برم با کربن، اربیتال ضدپیوندی مربوط به این برهم‌کنش در سطح انرژی پایینی قرار می‌گیرد و احتمال انتقال الکترون به این اربیتال مولکولی وجود دارد. نوار جذبی با شدت قوی در طیف این ترکیب در ناحیه  $194$  نانومتر مشاهده می‌شود که به انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  مرتبط است که در آن الکترون از اربیتال ناپیوندی اتم‌های نیتروژن گروه دی آزو و اتم اکسیژن عامل اتوکسی به اربیتال ضدپیوندی  $\pi^*$  سیستم منتقل می‌شود. نوارهای جذبی نسبتاً قوی که در طیف لیگاند در ناحیه فرابنفش طیف یعنی در  $183$  و  $181$  نانومتر ظاهر شده‌اند به ترتیب به انتقالات الکترونی از زوج الکترون آزاد گروه دی آزو به اربیتال مولکولی ضدپیوندی  $\text{N}-\text{H}$  آمین و  $\text{C}-\text{H}$  گروه اتیل  $\sigma^*(\text{N}-\text{H}) + \sigma^*(\text{ethyl}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}=\text{N})$  و دومین انتقال به سیستم  $\pi$  حلقه برموفنیل به اربیتال ضدپیوندی این مجموعه  $\pi(\text{Ring } 1) \rightarrow \pi^*(\text{Ring } 1)$  مربوط می‌شوند.



شکل ۶: طیف جذبی الکترونی محاسبه شده برای لیگاند  $\text{L}^1$  و کمپلکس



شکل ۵: برخی از اربیتال‌های مولکولی مهم کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$



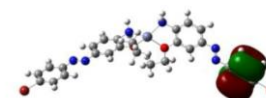
143, (L+3), nb[P, Zn]



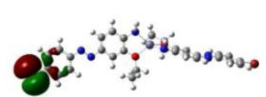
141, (L+1),  $\pi^*$ [bromophenyldiazophenyl]



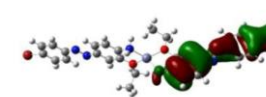
137, (H-2), nb(N<sub>2</sub>)diazo



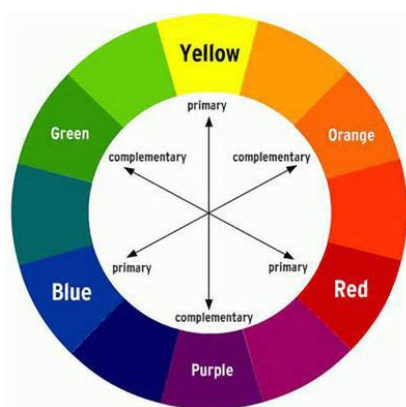
134, (H-5),  $\pi^*$ [bromophenyl]



133 (H-6), n(Br)



شکل ۵: برخی از اربیتال‌های مولکولی مهم کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{L}^1)_2]^{2+}$



شکل ۷: ارتباط بین نوار جذبی و رنگ مکمل آن.

#### ۴- نتیجه گیری

روش DFT برای مطالعه ساختارهای مولکولی و الکترونی لیگاند برموفیل دی آزو اتوکسی آنیلین ( $L^1$ ) و کمپلکس مرتبط  $Zn^{II}$  مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده در توافق خوب با ساختار مولکولی تعیین شده برای لیگاند مذکور توسط پرتو X است. همچنین، ساختار چهاروجهی انحراف یافته برای کمپلکس روی (II) پیشنهاد شد. شکاف انرژی HOMO-LUMO برای لیگاند و کمپلکس مربوطه به ترتیب برابر  $3.25 eV$  و  $2.54 eV$  محاسبه گردید. برای لیگاند آزاد، HOMO محاسبه شده اوربیتال های  $\pi$  کل سیستم می باشد و LUMO اربیتال  $\pi^*$  لیگاند است در حالی که در کمپلکس بهینه شده  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$ ، HOMO به صورت  $\pi$  (برموفیل دی آزو فنیل) فقط بر روی یک لیگاند مستقر شده است و LUMO به صورت  $\sigma^*(Ligand-4s Zn)$  محاسبه می شود. علاوه بر این، طیف انتقال الکترونیکی برای ترکیبات فوق با استفاده از روش TDDFT محاسبه شد. نتایج نشان می دهد که انتقال الکترونی لیگاند عمدتاً از نوع انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \sigma^*(C-H)_{ethyl+}$  و  $\sigma^*(N-H)$  می باشد. با توجه به نوار جذبی قوی که در ناحیه  $426$  و  $415$  نانومتر مشاهده می شود، فام پیش بینی شده برای کمپلکس  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  به صورت زرد- نارنجی می باشد.

#### ۳-۶ طیف الکترونی ترکیب $[Zn(L^1)_2]^{+2}$

طیف جذبی الکترونی محاسبه شده برای کمپلکس  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  به منظور مقایسه در کنار طیف لیگاند  $L^1$  در شکل ۶ آورده شده است. نوار جذبی قوی که در ناحیه  $426$  و  $415$  نانومتر مشاهده می شود مربوط به انتقال  $H-1 \rightarrow L+1$  و  $HOMO \rightarrow L+2$  می باشد که نوعی انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  بوده و در آن الکترون از سیستم  $\pi$  یک لیگاند به  $\pi^*$  لیگاند دوم منتقل می شود و جذبی مجاز بوده و در نتیجه شدت قوی دارند. فام پیش بینی شده برای کمپلکس  $[Zn(L^1)_2]^{+2}$  به صورت زرد-نارنجی می باشد (نمودار شکل ۷). این نمودار ارتباط میان طول موج جذب شده و رنگ مکمل آن را نشان می دهد. همان طور که اشاره گردید کمپلکس روی (II) جذب قوی در ناحیه  $426 nm$  یعنی ناحیه سبز-آبی از خود نشان می دهد بنابراین، رنگ مکمل آن به صورت زرد-نارنجی خواهد بود. از آنجا که کمپلکس تشکیل شده به تقارن موضعی چهاروجهی تعلق دارد و فاقد مرکز وارونگی است، بر شدت انتقالات افزوده شده است به نحوی که می توان گفت شدت انتقالات در کمپلکس مذکور تقریباً دوبرابر لیگاند به حالت آزاد گازی است. همچنین، چون زوج الکترون های ناپیوندی گروه اتوکسی و آمین با حلقه آروماتیک در حال رزونانس هستند، درگیر حلقه بوده و توانایی اندکی در برهم کنش و اتصال به فلز دارند در نتیجه پیوند تشکیل شده میان لیگاندها و فلز مرکزی قوی نبوده و به همین علت اربیتال های فلز مرکزی نیز نقش عمده ای در انتقالات الکترونی ندارند و صرفاً سطح انرژی اربیتال های مولکولی را تحت تاثیر قرار می دهند. به نحوی که مشاهده می شود نوار جذبی لیگاند آزاد که در طول موج  $394$  نانومتر ظاهر شده بود به طول موج بلندتر یعنی  $426$  نانومتر منتقل می شود. نوار جذبی قوی دیگری که در ناحیه  $299$  و  $295$  نانومتر مشاهده می شود نیز به انتقال الکترون میان سیستم  $\pi$  مربوط به دولیگاند مربوط می شود. البته نوار جذبی ضعیفی در ناحیه  $408$  نانومتر مربوط به انتقال الکترون از گروه دی آزو به اربیتال ضدپیوندی سیگما میان اتم های دهنده و اربیتال  $4s$  فلز مرکزی  $\sigma^*(Ligand-4s Zn)$  مشاهده می شود که به وسیله انتقالات الکترونی قوی بین لیگاندی، پوشیده می شود.

#### ۵- مراجع

1. B. Liu, Q. Xu, catena-Poly[[diaquazinc(II)]-l-trans-4,4'-diazenediylidbenzoato- $k^4O, O':O''$ ]. *Acta Cryst. E65* (2009), m509.
2. J. W. Bai, J. Wang, Y. Hou, B. Z. Zhao, Q. Fu, 4,4'-Diazenediylidphthlato- $k^2O^2:O^2$ -bis[pentaaquamanganese(II)] tetrahydrate. *Acta Cryst. E64* (2008), m3-m4.
3. S. Gisvold, Text book of organic medicinal and pharmaceutical chemistry, 11th Ed., Lippincott, USA, (2004), 269.
4. N. Anand, Sulfonamides and sulfones, Burger's, Medicinal Chemistry, Vol.2, 5th Ed. Wiley, NY, (1996), Chap. 33.
5. K. M. Rathod, N. S. Thakre, Synthesis and antimicrobial activity of azo compounds containing m-cresol moiety. *Chem. Sci. Trans.* 2(2013), 25-28.
6. D. M. Marmion, Handbook of colorant, Wiley New York. (1999), 23-26.
7. R. J. Chudgar, J. Oakes, Dyes AZO. Kirk-Othmer Encycl.

- Chem. Tech.* 116 (2003), 1199-1208.
8. C. M. Carliell, S. J. Barclay, C. A. Buckley, Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA.* 21(1995), 61-69.
  9. A. Stolz, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotech.* 56 (2001), 69-80.
  10. A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 59 (2007), 73-84.
  11. S. Chetioui, I. Boudraa, S. Bouacida, A. Bouchoul S. E. Bouaoud, 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-diazene-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate. *Acta Cryst. E69* (2013), o1322-o1323
  12. S. H. Lee, J. Y. Kim, J. Ko, J. Y. Lee, J. S. Kim, J. Org. Chem. Regioselective complexation of metal ion in chromogenic calix[4]biscrowns. 69 (2004), 2902-2905.
  13. H. Bougueria, M. A. Benaouida, S. Bouacida, A. k. Bouchoul, (E)-1-[2-(2-Cyanophenyl)diazene-2-ium-1-yl] naphthalen -2-olate. *Acta Cryst. E69* (2013), o1175-o1176
  14. M. Wang, K. Funabiki, and M. Matsui, *Dyes Pigm.* 57 (2003), 77-86.
  15. L. A. Al-Rubaie, R. J. Mhessn, Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives. *E-J. Chem.* 9(2012), 465-70.
  ۱۶. ع. مرادی، سنتز تعدادی از مواد رنگزای آزوی جدید مشتق شده از ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین ۲-(H1)-آن: تعیین ساختار، حلال پوشی و خواص طیف سنجی. نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۲۱۳-۲۰۳.
  ۱۷. م. حسین نژاد، ع. خسروی، ک. قرنجیگ، س. مرادیان، سنتز، کاربرد و بررسی خواص دو ماده رنگزای اسیدی جدید بر پایه نفتالیمید. نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۹)، ۴، ۲۴۳-۲۳۳.
  18. M. R. Melardi, J. Attar Gharamaleki, S. Rezabeyk , M. K. Rofouei, 4-[(4-Bromophenyl)diazenyl] -2-ethoxyaniline. *Acta Cryst., E67* (2011), o3396.
  19. M. K. Rofouei, Z. Ghalami, J. Attar Gharamaleki, G. Bruno H. Amiri Rudbari, *Acta Cryst.* 4-[(4-Bromo-phen-yl)diazene-yl]-2-eth-oxy-aniline *E67* (2011), o1852.
  20. B. G. Chand, U. S. Ray, J. Cheng, T.-H. Lu, C. Sinha, Studies on the zinc(II)-azoimine system. Single-crystal X-ray structure of Zn(MeaaiMe)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and Zn(HaaiMe)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> (MeaaiMe=1-methyl-2-(p-tolylazo)imidazole, HaaiMe=1-methyl-2-(phenylazo) imidazole). *Polyhedron*, 22(2003), 1213-1219.
  21. D. Das, B. G. Chand, K. K. Sarker, J. Dinda, C. Sinha, Zn(II)-azide complexes of diimine and azoimine functions: Synthesis, spectra and X-ray structures. *Polyhedron.* 25 (2006), 2333-2340.
  22. Z.-F. Chen, Z.-L. Zhang, Y.-H. Tan, Y.-Z. Tang, H.-K. Fun, , Z.-Y. Zhou, B. F. Abrahams, H. Liang, Coordination polymers constructed by linking metal ions with azodibenzoate anions. *Cryst. Eng. Comm.* 10 (2008), 217-231.
  23. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
  24. H. P. H. A. Frisch, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, B. Nielsen, A. J. Holder, J. Hiscocks, GaussView Version 5.0.8, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
  25. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98 (1993), 5648-5652.
  26. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 37 (1988), 785-789.
  27. T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, Modern Theoretical Chemistry, Plenum, New York, (1976), 1-28.
  28. P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270-283.
  29. W. R. Wadt, P. J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284-298.
  30. P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299-310
  31. R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454-464
  32. R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 8218-8224
  33. M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *J. Chem. Phys.* 108 (1998), 4439-4449.
  34. *Mercury 3.3*, Copyright Cambridge Crystallographic Data Centre.
  35. K. A. Kounavi, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, V. Nastopoulos, Zinc(II) and nickel(II) benzoate complexes from the Use of 1-methyl-4,5-diphenylimidazole, *Bioinorg. Chem. App.* (2010), 1-7