

تهیه، شناسایی، مطالعه مدل مولکولی، بررسی ساختاری و قابلیت ضد باکتریایی

کمپلکس تری کلرو (استونیتریل) بیس (پیریدین) رودیم (III)

قباد منصوری^{۱*}، بهروز نوتاش^۲، سامی سجادیفر^۱^۱ گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران^۲ گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۱۹

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۶

چکیده

کمپلکس تری کلرو (استونیتریل) بیس (پیریدین) رودیم (III)، $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$ ، (py = pyridine) تهیه و بوسیله تجزیه عنصری، طیف سنجی مادون قرمز و فرابنفش/ مرئی شناسایی شد. ساختار بلوری کمپلکس بوسیله پراش پرتو ایکس تعیین گردید و نشان داد که آرایش هندسی اطراف یون رودیم (III) هشت وجهی منحرف شده است. این کمپلکس دارای سیستم بلوری مونوکلینیک ($Z=4$) و گروه فضایی $P2_1/c$ با مقادیر بلوری: $a = 7.626(15) \text{ \AA}$, $b = 27.525(6) \text{ \AA}$, $c = 7.712(15) \text{ \AA}$ و $\beta = 14.07(3)^\circ$ می باشد. مدل مولکولی کمپلکس با استفاده از روش تئوری بررسی شد و تطابق خوبی بین نتایج تئوری و نتایج حاصل از پراش پرتو-X وجود داشت. در طیف الکترونی این ترکیب انتقالات درون لیگاندی و انتقال الکترون از فلز به لیگاند دیده شد. فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس بر روی باکتریهای گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سرئوس) و گرم منفی (سودوموناس آئروژینوزا، اشریشیا کولی) مورد ارزیابی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: کمپلکس رودیم (III)، ساختار بلوری، طیف الکترونی، مدل مولکولی، فعالیت ضد باکتریایی.

۱-مقدمه

لیگاندهای نیترون دهنده همانند آنهایی که ساختار پیریدینی دارند نقش مهمی در توسعه شیمی کئوردینانسیون ایفا می کنند. تعداد زیادی مقاله در زمینه سنتز و خواص مختلف فتوفیزیکی، بیوشیمی و... این ترکیبات موجود می باشد و کاربردهای گسترده ای برای ترکیبات آنها ذکر شده است [۱-۴].

کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای نیتروژن دهنده به علت دارا بودن فعالیت های متنوعی همانند ضدباکتریایی، ضدسرطانی، فتوشیمیایی، کاتالستی، الکتروشیمیایی و دارویی بسیار مهم و با ارزش هستند که در سال های اخیر خیلی مورد توجه قرار گرفته اند و علاقه به تحقیق برای یافتن خواص و کاربردهای جدید آنها افزایش یافته است [۵-۱۰]. از طرفی آگاهی

از ویژگیهای ساختاری و پارامترهای تاثیرگذار در طراحی کمپلکسها با این لیگاندها در پیشبینی خواص آنها کمک خواهد نمود [۱۱]. بنابراین با توجه به اهمیت زیاد کمپلکس های رودیم (III) با لیگاندهای نیتروژن دار، در این تحقیق کمپلکس جدید $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$ تهیه و علاوه بر بررسی ساختاری و محاسباتی از نظر فعالیت بیولوژیکی نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد بکار رفته در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف فرابنفش/مرئی با استفاده از دستگاه طیف سنج مدل JASCO 7850 ثبت گردید. طیف فروسرخ با استفاده از دستگاه طیف سنج FT-IR مدل Shimadzu 470 در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ به روش قرص KBr گرفته شد. تجزیه عنصری نمونه (CHN) بوسیله دستگاه CHN-O-Rapid انجام شد.

۲-۲- تهیه کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$

۲ میلی مول لیگاند پیریدین (py) با ۱ میلی مول $RhCl_3$ در ۲۵ میلی لیتر CH_3CN باهم مخلوط شدن و محلول حاصل به مدت یک ساعت رفلکس گردید. پس از سرد شدن حلال آن توسط دستگاه تبخیر کننده چرخان جدا شد. رسوب حاصل در ۵ میلی لیتر حلال دی کلرومتان حل شد و پس از چند روز بلورهای نارنجی کمپلکس بدست آمد وزن رسوب حاصل ۰/۳۲۵ گرم (بازده ۸۰٪) بود.

۲-۳- بلورشناسی با پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری توسط دیفراکتومتر STOE IPDS II مجهز به منوکروماتور گرافیت با استفاده از تابش $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$) در دمای ۱۲۰ K تعیین شد و به کمک روش مستقیم [۱۲] و با استفاده از Full-matrix least-squares تحلیل گردید [۱۳]. ساختار به کمک برنامه SHELXL-97 و X-STEP32 تعیین شد [۱۴]. تصحیح تعداد تابش ها برای داده ها به کمک برنامه X-RED و X-SHAPE صورت گرفت [۱۵]. تعداد کل تابش ها برابر با ۹۶۶۹ که از آنها تعداد ۳۹۶۲ دارای پراش برابر $I > 2\sigma(I)$ بودند. داده های بلوری این کمپلکس در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- داده های بلوری و پارامترهای ساختاری در کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$

Empirical formula	$C_{12}H_{13}Cl_3N_3Rh$
Formula weight	408.51
Wavelength	0.71073 Å
T (K)	120(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
a (Å)	7.6268(15)
b (Å)	27.525(6)
c (Å)	7.7125(15)
β (°)	14.07(3)

Volume ($\text{\AA}^3$)	1478.3(6)
Z	4
D (g/cm^3)	1.836
Absorption Coefficient(mm^{-1})	1.685
θ range for data collection	2.93 to 29.13°
Absorption Coefficient(mm^{-1})	Numerical
Crystal size (mm)	0.50 × 0.48 × 0.47
Range of <i>h, k, l</i>	-9/10, -37/31, -10/10
Reflections collected/ unique	9669 / 3962 [R(int) = 0.0421]
Goodness- of- fit on F^2	1.051
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0279, 0.0663
R indices (all data)	$R_2 = 0.0331, wR_2 = 0.0685$
Largest diff. peak and hole($\text{e.\AA}^3$)	0.712 and -0.582

۲-۴- مطالعه مدل مولکولی

به منظور درک بهتری از ساختار هندسی کمپلکس، مدل مولکولی با استفاده از نرم افزار گوسین (semi-empirical / PM6 method) مورد بررسی قرار گرفت و با ساختار بلوری کمپلکس مقایسه شد. بعضی از طول پیوندها و زوایای انتخابی محاسبه شده در جدول ۲ آمده است.

۲-۵- مطالعه آنتی باکتریال

فعالیت بیولوژیکی کمپلکس به منظور بررسی قابلیت ضد باکتری آن به روش نفوذ دیسک مورد مطالعه قرار گرفت [۱۶]. فعالیت ضد باکتریایی در غلظت $100 \mu\text{g/ml}$ از کمپلکس در حلال دی متیل فرامید (DMF) با استفاده از باکتریهای گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سرئوس) و گرم منفی (سودوموناس آئروژینوزا، اشریشیا کولی) انجام شد. از آنتی بیوتیک های سیپروفلوکساسین و کلرامفنیکل بعنوان استاندارد و از DMF بعنوان شاهد منفی استفاده شد. پتری دیش در دمای 37°C به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور قرار گرفت سپس ناحیه عدم رشد باکتریها بر روی صفحات مشخص شد و قطر هاله عدم رشد در مقیاس میلی متر (mm) به منظور تعیین اثر بخشی کمپلکس بروی فعالیت باکتری اندازه گیری شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

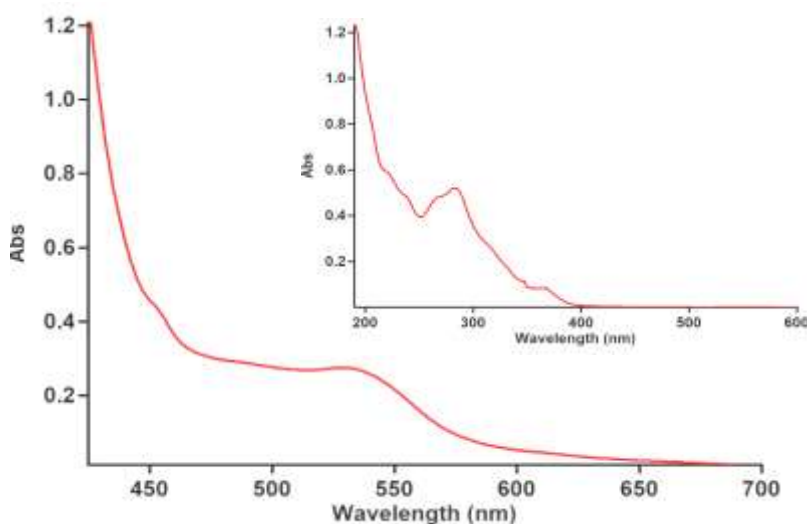
۳-۱- تهیه و بررسی طیف ها

کمپلکس $[\text{Rh}(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ از واکنش RhCl_3 و لیگاند پیریدین (py) در حلال استونیتریل تهیه شد. این کمپلکس در محیط پایدار است. آنالیز عنصری آن با فرمول $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Rh}$ مطابقت دارد. درصدهای تئوری شامل: C: ۳۵/۲۸، H: ۳/۱۸ و N: ۱۰/۲۹ و درصد های تجربی: C: ۳۵/۱۵، H: ۳/۱۶ و N: ۱۰/۲۷ هستند که همخوانی خوبی بین داده های تجربی و محاسبه شده وجود دارد.

در طیف مادون قرمز این ترکیب، پیک متوسط در ناحیه 3088 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-H آروماتیک می باشد. فرکانس کششی C-H لیگاند CH_3CN در ناحیه 2954 cm^{-1} دیده شد [۱۷]. پیک هایی در نواحی $1602-1450 \text{ cm}^{-1}$ مربوط

به فرکانس کششی پیوندهای $C=C$ و $C=N$ حلقه های آروماتیک می باشند [۱۸، ۱۷]. پیک مربوط به ارتعاش کششی $C\equiv N$ در ناحیه 2235 cm^{-1} دیده شد که بعلت پیوند π برگشتی با فلز فرکانس آن نسبت به حالت آزاد لیگاند CH_3CN کاهش می یابد. پیک متوسط در ناحیه 554 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $Rh-N$ بود [۱۷-۲۱]. ارتعاش $Rh-Cl$ در ناحیه $(249-343\text{ cm}^{-1})$ گزارش شده است که خارج از محدوده دستگاه در این مطالعه می باشد [۱۸، ۱۷].

طیف الکترونی کمپلکس در حلال دی کلرومتان در شکل ۱ آمده است. جذب ناحیه فرابنفش مربوط به انتقالات درون لیگاندی ($\pi \rightarrow \pi^*$) یا ($n \rightarrow \pi^*$) می باشد [۲۲، ۲۳]. از آنجایی که لیگاند py گیرنده π بهتری است باعث پایداری بیشتر اوربیتال t_{2g} فلز می شود بنابراین انتقال الکترون از فلز به لیگاند (MLCT) را به سمت طول موج های کوتاهتر جابجا می نماید بنابراین جذب ناحیه 450 nm مربوط به انتقال بار $Rh \rightarrow py$ می باشد. لیگاند CH_3CN چون گیرنده π ضعیفتری می باشد باعث پایداری کمتر t_{2g} می شود بنابراین جذب ناحیه 535 nm مربوط به انتقال بار $Rh \rightarrow CH_3CN$ می باشد [۲۲-۲۵].

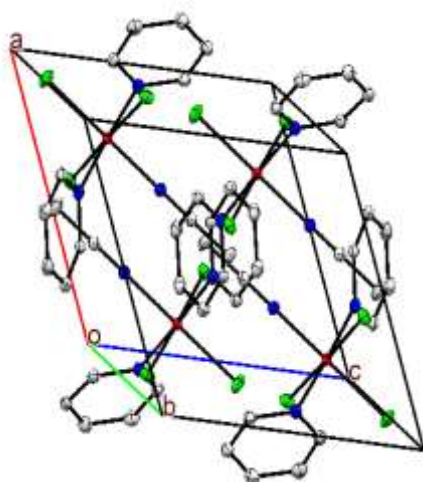


شکل ۱- طیف الکترونی کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$ در حلال دی کلرومتان

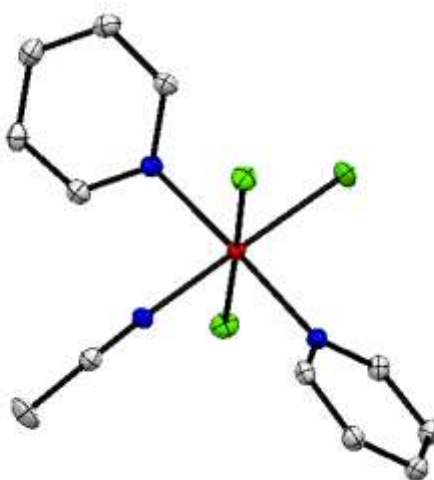
۲-۳- بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$

بلورهای نارنجی کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$ در حلال دی کلرومتان و تحت نفوذ دی اتیل اتر در دمای اتاق بدست آمد. داده های X-Ray بر اساس تعداد کل ۹۶۶۹ انعکاس مورد پردازش قرار گرفت. سیستم بلوری این کمپلکس منوکلینیک و گروه فضایی آن $P2_1/c$ می باشد که در هر سلول واحد آن ۴ مولکول وجود دارد (شکل ۲). ساختار بلوری کمپلکس در شکل ۳ نشان می دهد که رودیم (III) در مرکز کمپلکس به دو لیگاند py در موقعیت محوری و سه لیگاند Cl و یک لیگاند CH_3CN در موقعیت استوایی کوئوردینه شده است. دو لیگاند py تقریباً بر هم عمودند. اندازه زوایا و طول پیوندهای انتخابی در جدول ۲ آمده است. اندازه زوایای $N_1-Rh(1)-N_2$ ($117/63(7)^\circ$) و $Cl(1)-Rh(1)-Cl(3)$ ($178/22(2)^\circ$) مقداری انحراف از حالت خطی برای اتم های ترانس نسبت بهم را نشان می دهند بنابراین آرایش هندسی اطراف یون رودیم (III) هشت وجهی

منحرف شده است. اندازه زاویه $\text{Cl}(1)\text{-Rh}(1)\text{-Cl}(3)$ کمی بزرگتر از اندازه زاویه $\text{Rh}(1)\text{-N}_2\text{-Rh}(1)\text{-N}_1$ می باشد که این ناشی از اندازه اتمها و نحوه قرار گیری لیگاندهای py می باشد. اندازه طول پیوند $\text{Rh}(1)\text{-Cl}$ ($\text{\AA}$ $2.037(2)$ - $2.055(2)$) و $\text{Rh}(1)\text{-N}$ ($\text{\AA}$ $2.037(2)$ - $2.055(2)$) بیشتر است که این بعلا پیوند π برگشتی قویتر لیگاندهای py و CH_3CN نسبت به لیگاندهای Cl می باشد.



شکل ۲- سلول واحد کمپلکس $[\text{Rh}(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$



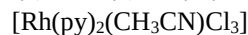
شکل ۳- ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Rh}(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$

طول پیوند $\text{N}(3)\text{-C}(11)$ لیگاند CH_3CN برابر $1.139(3)$ $\text{\AA}$ است که نسبت به طول پیوند های $\text{N}(1)\text{-C}(5)$ ، $\text{N}(1)\text{-C}(1)$ و $\text{N}(2)\text{-C}(10)$ ، $\text{N}(2)\text{-C}(6)$ مربوط به لیگندهای py کوتاهتر می باشد که این بعلا ماهیت سه گانه بودن پیوند C-N می باشد. طول پیوند ها با مقادیر گزارش شده در ترکیبات مشابه همخوانی دارند $[1.16, 1.25-1.30]$. با توجه به طول و زوایای پیوندی پیوندهای هیدروژنی که در جدول ۳ آورده شده است برخی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی از نوع $\text{C-H}\cdots\text{N}$ و $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ وجود دارند که نقش مهمی در پایداری ساختار مولکولی ترکیب ایفا می کنند.

جدول ۲- طول و زوایای پیوندی در کمپلکس $[\text{Rh}(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$

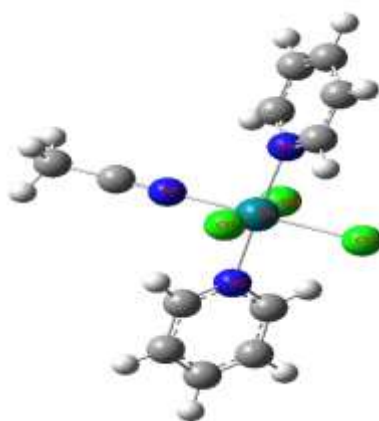
تئوری	تجربی	طول پیوندها (Å)	تئوری	تجربی	طول پیوندها (Å)
1.3572	1.350(3)	N(1)-C(5)	2.0889	2.0491(18)	Rh(1)-N(1)
1.3565	1.352(3)	N(1)-C(1)	2.0889	2.0555(19)	Rh(1)-N(2)
1.1637	1.139(3)	N(3)-C(11)	2.0524	2.0037(19)	Rh(1)-N(3)
1.3564	1.347(3)	N(2)-C(10)	2.4644	2.3355(7)	Rh(1)-Cl(1)
1.3572	1.348(3)	N(2)-C(6)	2.3962	2.3167(7)	Rh(1)-Cl(2)
1.4558	1.450(3)	C(11)-C(12)	2.4646	2.3425(7)	Rh(1)-Cl(3)
زاویای پیوندی (°)					
90.40	88.50(7)	N(3)-Rh(1)-N(2)	177.22	177.63(7)	N(1)-Rh(1)-N(2)
87.55	89.52(6)	N(3)-Rh(1)-Cl(1)	89.45	89.38(6)	N(1)-Rh(1)-Cl(1)
179.97	179.35(7)	N(3)-Rh(1)-Cl(2)	88.61	91.36(6)	N(1)-Rh(1)-Cl(2)
87.51	88.71(6)	N(3)-Rh(1)-Cl(3)	90.67	90.38(6)	N(1)-Rh(1)-Cl(3)
92.46	90.90(6)	Cl(2)-Rh(1)-Cl(1)	90.67	90.78(6)	N(2)-Rh(1)-Cl(1)
92.47	90.87(2)	Cl(2)-Rh(1)-Cl(3)	88.61	91.00(6)	N(2)-Rh(1)-Cl(2)
176.06	178.22(2)	Cl(1)-Rh(1)-Cl(3)	89.43	89.39(6)	N(2)-Rh(1)-Cl(3)
110.38	109.5	C(11)-C(12)-H(12A)	91.37	89.14(7)	N(3)-Rh(1)-N(1)

جدول ۳- اندازه های طول (Å) و زاویه ی پیوندی (°) پیوند های هیدروژنی در کمپلکس



D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(12)-H(12B)...N(1)#1	0.98	2.59	3.525(3)	160.3
C(6)-H(6)...Cl(2)	0.95	2.83	3.277(2)	110.2
C(5)-H(5)...Cl(2)	0.95	2.79	3.260(2)	111.1
C(1)-H(1)...N(3)	0.95	2.60	2.994(3)	105.6

ساختار محاسباتی کمپلکس (شکل ۴) با استفاده از نرم افزار گوسین رسم شد و مقادیر تئوری طول پیوندها و زوایای پیوندی بدست آمد. مقایسه مقادیر محاسباتی و تجربی در جدول ۲ نشان می دهد که طول پیوند های ایتیمایز شده کمی بیشتر از ساختار بلوری می باشند که بیشترین اختلاف طول پیوند ۰/۱۲۸۹ Å برای Rh(1)-Cl(1) و بیشترین اختلاف زوایا برابر ۱۶/۲° مربوط به زاویه Cl(1)-Rh(1)-Cl(3) می باشند. دلیل این موضوع این است که در حالت تئوری مولکول ها بصورت مجزا در فاز گازی و در 0 K در نظر گرفته می شوند ولی در حالت تجربی مولکول ها در حالت جامد می باشند. در حالت بلوری، ساختار فشرده همه مولکول ها و وجود میدان بلور، پارامترهای هندسی مولکول ها را با آنچه که در محاسبات یافت می شود متفاوت می کنند. از سوی دیگر، برهمکنش های بین مولکولی در شبکه بلوری ممکن است منجر به برخی تفاوت ها در مقادیر طول پیوند ها و یا زوایا در حالت تئوری و تجربی شوند.



شکل ۴- ساختار محاسباتی کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$

اثرات بیولوژیکی ترکیب مورد نظر بر علیه چهار باکتری: استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سرئوس، سودوموناس آئروژینوزا و اشیریشیا کولی در آزمایشگاه بررسی شد و با آنتی بیوتیک های استاندارد سیپروفلوکساسین و تتراسایکلین مقایسه گردید. اندازه قطر هاله عدم رشد کمپلکس سنتز شده علیه رشد باکتری ها در جدول ۴ آمده است. مقایسه نتایج نشان می دهد که کمپلکس رودیم (III) می تواند اثر بازدارنده ای بر روی رشد باکتری های تحت مطالعه داشته و نسبت به لیگاند تاثیر بهتری دارد. چنین ویژگی کمپلکس های فلزی را می توان براساس مفهوم اورتون توضیح داد [۳۱-۳۳]. با توجه به مفهوم نفوذ پذیری سلولی اورتون، غشای لیپیدی که سلول را احاطه کرده است فقط اجازه عبور مواد محلول در چربی می دهد بنابراین حلالیت در چربی مهمترین فاکتوری می باشد که فعالیت ضد میکروبی را کنترل می کند. در کمپلکس ها قطبیت یون های فلزی بعلت همپوشانی با اوربیتالهای لیگاند و پخش جزیی بار مثبت فلز بر روی گروه های دهنده کاهش می یابد و افزون بر این، عدم استقرار الکترون های π بر روی تمام حلقه لیگاند باعث افزایش چربی دوستی کمپلکس می شود. این افزایش خصلت چربی دوستی باعث نفوذ کمپلکس در غشای لیپیدی سلول می شود و رشد باکتری را مختل می کند.

جدول ۴- فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$

باکتری	قطر حاله عدم رشد (mm)				
	سیپروفلوکساسین	کلرامفنیکل	کمپلکس	پیریدین	DMF
استافیلوکوکوس اورئوس (+)	۴۰	۲۰	۱۲	۵/۵	-
باسیلوس سرئوس (+)	۳۱	۲۵	۱۶	۴	-
سودوموناس آئروژینوزا (-)	۲۵	۱۷	۱۰	۶	-
اشیریشیا کولی (-)	۳۰	۱۹	۹	۷	-

۴- اطلاعات تکمیلی

کمپلکس با شماره ۱۸۴۸۸۰۹ در مرکز داده های بلوری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این کمپلکس در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترسی می باشد.

۵- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی کمپلکس $[Rh(py)_2(CH_3CN)Cl_3]$ تهیه و با استفاده از روش های طیف سنجی و تجزیه عنصری مورد شناسایی قرار گرفت. ساختار بلوری آن بوسیله پراش پرتو-X تعیین گردید. مطالعات بلورشناسی نشان داد ساختار این کمپلکس هشت وجهی منحرف شده است و ساختار بلوری بوسیله پیوندهای هیدروژنی C-H...N و C-H...Cl پایدار شده است. علاوه بر این، مدل مولکولی کمپلکس با استفاده از روش تئوری بررسی شد و تطابق خوبی بین نتایج تئوری و نتایج حاصل از پراش پرتو-X وجود داشت. این کمپلکس فعالیت خوبی بر علیه باکتریهای گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سرئوس) و گرم منفی (سودوموناس آئروژینوزا، اشریشیا کولی) نشان داد.

۶- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می نمایند.

۷- مراجع

- [1] S. Amer, N.El-Wakiel, H. El-Ghamry, *J. Mol. Struc.* **1049** (2013) 326.
- [2] A. Colette, B. Yuoh, M.O. Agwara, D.M. Yufanyi, M.A. Conde, R. Jagan, K.O. Eyong, *Int. J. Inorg. Chem.* (2015) 9.
- [3] L. Kucková, K. Jomová, A. Svorcová, M. Valko, P. Segia, J. Moncoi, J. Kožíšek, *Molecules*. **20** (2) (2015) 2115.
- [4] J. Durand, B. Milani, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 542.
- [5] S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **215** (2001) 79.
- [6] B. Jabali, H. Abu Ali, *Polyhedron*. **117** (2016) 249.
- [7] S.D. Dhumwad, *J. Chem. Pharm. Res.* **3** (4) (2011) 504.
- [8] H. Abu Ali, A. Abu Shamma, S. Kamel, *J. Mol. Struc.* **1142** (2017) 40.
- [9] X. Totta, A.A. Papadopoulou, A.G. Hatzidimitriou, A. Papadopoulos, G. Psomas, *J. Inorg. Biochem.* **145** (2015) 79.
- [10] W.L. Su, Y.C. Yu, M.C. Tseng, S.P. Wang, W.L. Huang, *Dalton Trans.* (2007) 3440.
- [11] G.J. Colpas, M. Kumar, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4779.
- [12] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A*. **64** (2008) 112.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97, FORTRAN programs for crystal structure solution and refinement, University of Gottingen, (1997).

- [14] X-STEP32, Version 1.07b, X-ray structure evaluation package, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2000.
- [15] X-RED32 Version 1.28b, Program for Data Reduction and Absorption Correction, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2005. X-SHAPE Version 2.05, Program for Crystal Optimization for Numerical, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany, (2004).
- [16] T. Mukherjee, M. Mukherjee, B. Sen, S. Banerjee, G. Hundal, P. Chattopadhyay, *J. Coord. Chem.* **67** (2014) 2643.
- [17] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part II: Application in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley & Interscience, New York, **1997**.
- [18] H. R. Fatondji, S. Kpoviessi, F. Gbaguidi, *Med. Chem. Res.* **22** (2013), 2151.
- [19] D. Amarante, C. Cherian, A. Catapano, R. Adams, M.H. Wang, E.G. Megehee, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 8804.
- [20] P.S. Hall, P.F.M. Verhoeven, *Spec. Chim. Acta, Part A.* **53** (1997) 1005.
- [21] B.M.A. Bennett, R.J.H. Clark, L. Milner, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1647.
- [22] A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [23] G. Mansouri, A.R. Rezvani, H. Hadadzadeh, H.R. Khavasi, H. Saravani, *J. Organomet. Chem.* **692** (2007) 3810.
- [24] U. Mader, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta.* **75** (1992) 1320.
- [25] H. Hadadzadeh, A.R. Rezvani, F. Belanger-Gariepy, *J. Mol. Struc.* **740** (2005) 165.
- [26] K.R. Heier, A.J. Norquist, C.G. Wilson, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 76.
- [27] J. Carey, J.C. Fettingner, R. Poli, K.M. Smith, *Inorg. Chim. Acta.* **299** (2000) 118.
- [28] B. Modéc, *Crystals.* **8** (2018) 52.
- [29] J. Kim, U. Lee, B. Kweon Koo. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **31** (2010) 1743.
- [30] T. Palacios-Hernández, H. Höpfl, J.L. Sánchez-Salas, E. González-Vergara, M.A. Méndez-Rojas, *Inorg. Biochem.* **139** (2014) 85.
- [31] B. Tweedy, *Phytopathology.* **55** (1964) 910.
- [32] D.L. Shungu, V. Tutlane, H.H. Gadebusch, *J. Clin. Microbiol.* **18** (1983) 988.
- [33] M. Azarkish, A. Akbari, T. Sedaghat, *J. Appl. Chem.* **13** (2018) 9.

