

تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدنیوم(VI) با لیگاند شیف باز ۴-متوکسی سالیسیل

آلدهید ۲-آمینو بنزوئیل هیدرازون و بررسی فعالیت ضد باکتریایی آن

محبوبه موسوی^۱، نیاز منادی^{۱*}، مجتبی محسنی^۲^۱ گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران^۲ گروه میکروبیولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۱/۲۱

چکیده

در این مطالعه، واکنش ۴-متوکسی سالیسیل آلدهید ۲-آمینو بنزوئیل هیدرازون (H_2L) با $MoO_2(acac)_2$ یک کمپلکس پنج کئوردینه مولیبدنیوم(VI) [MoO_2L] تشکیل شد. کمپلکس و لیگاند تهیه شده با استفاده از روش‌های مختلف طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)، فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و تجزیه وزن سنجی عنصری (CHN) شناسایی شدند. ساختار مولکولی کمپلکس $Mo(VI)$ با بلورشناسی اشعه ایکس تعیین شد که نشان دهنده رفتار دی آنیونی لیگاند H_2L است. داده‌های بلورشناسی ساختار انحراف یافته هرم مربعی در اطراف یون فلزی مولیبدن را نشان می‌دهد. به منظور ارزیابی فعالیت زیستی لیگاند شیف باز H_2L و بررسی نقش زیستی یون فلزی مولیبدنیوم(VI) در شرایط آزمایشگاهی بر علیه چهار گونه باکتریایی استاندارد گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد. نتایج نشان داد بیشترین فعالیت ضد باکتریایی علیه اشریشیا کلی مربوط به کمپلکس MoO_2L بود. نتایج پژوهش حاضر نشان داد کمپلکس فعالیت ضد باکتریایی قوی‌تری نسبت به لیگاند داشت.

کلمات کلیدی: شیف باز، فعالیت ضد باکتریایی، کمپلکس مولیبدنیوم(VI)، آسیل هیدرازون.

۱- مقدمه

شیف بازها که از لحاظ ساختاری به عنوان آزومتین یا ایمین شناخته می‌شوند ($-RC=N-$)، یک گروه قابل توجه از ترکیبات شیمیایی دارویی را به علت فعالیت ضد میکروبی، ضد قارچ، فعالیت ضد ویروس و ضدباکتریایی تشکیل می‌دهند [۱ و ۲]. متصل شدن فلزات واسطه به این ترکیبها منجر به افزایش فعالیت‌های زیستی آنها و کاهش سمیت یون فلز و لیگاند شیف باز می‌شود [۳ و ۴]. فعالیت ضدباکتریایی کمپلکس‌های شیف باز مربوط به اثر یون‌های فلزی در غشای سلول‌های طبیعی است [۵]. کیلیت شدن، قطبیت یون فلزی را کاهش می‌دهد و باعث می‌شود که آنها برای نفوذ به سلول و بافت مناسب باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس‌های فلزی یک فعالیت زیستی امیدوار کننده در برابر گونه باکتریایی نسبت به لیگاند شیف باز اولیه از خود نشان می‌دهند [۶ و ۸].

هیدرازون‌ها یک طبقه از آزمون‌ها هستند که با داشتن گروه $C=N-N$ لیگاندهای جالب در شیمی کئوردیناسیون محسوب می‌شوند. آن‌ها توسط دیگر اعضای این خانواده با حضور دو اتم نیتروژن متصل به یکدیگر متمایز شده‌اند و توسط واکنش تراکم بین هیدرازید که مشتق هیدرازین است، با ترکیب کربونیل بدست می‌آیند [۹ و ۱۰]. لیگاندهای هیدرازون می‌توانند به صورت دو دندانه، سه دندانه یا چهاردندانه فعالیت کنند که وابسته به طبیعت گروه استخلافی حلقه هتروسیکلی متصل به واحد هیدرازون است [۱۱ و ۱۲]. لیگاندهای هیدرازون یک محیط مشابه با سیستم‌های زیستی با ایجاد کئوردیناسیون اتم‌های اکسیژن و نیتروژن ایجاد می‌کنند [۱۳]. هیدرازون‌ها کاربردهای مختلفی به عنوان لیگاند با فلزات گروه واسطه دارند [۱۴]. علاقه به شیمی کئوردیناسیون آسیل هیدرازون‌ها مرتبط با استفاده گسترده از این ترکیبات به عنوان دارو [۱۵]، ترکیبات فوتو-ترموکرومیک [۱۶] و پیش ماده برای سنتز ترکیبات آلی [۱۷] است. این ترکیبات در زمینه‌های دارویی، نوری، زیستی، کاتالیزی و شیمی تجزیه کاربرد وسیعی دارند [۱۸]. شیمی کئوردیناسیون مولیبدن به دلیل حضور مولیبدن در متالوآنزیم‌ها، اهمیت بیوشیمیایی و همچنین کاتالیزی آن، یک محدوده جذاب از تحقیقات اخیر بوده است. کمپلکس‌های شیف باز مولیبدن به طور گسترده به عنوان مدلی برای واکنش‌های مولیبدوآنزیمی مثل سولفیت، آلدهید اکسیداز، گزانتین اکسیداز و کاهش نترات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۹ و ۲۰]. شیمی کئوردیناسیون مولیبدن(VI) به علت اهمیت بیوشیمیایی آن و همچنین درگیر بودن ترکیبات $Mo(VI)$ به عنوان کاتالیزگر در بسیاری از فرآیندهای صنعتی مانند ایزومری شدن آریل الکل‌ها و اپوکسایش الفین‌ها دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. برخلاف بسیاری از فلزات واسطه، مولیبدنیوم(VI) نسبتاً برای محیط زیست بی‌ضرر است. این فلز سنگین‌ترین فلزی است که برای زندگی ضرورت دارد و اهمیت زیستی آن در زمینه‌ی کشاورزی شناخته شده است [۲۱ و ۲۲]. در شیمی مولیبدن، شیف بازهای تهیه شده بوسیله تراکم آسیل‌هیدرازیدهای آروماتیک استخلاف شده در ترکیبات O -هیدروکسی کربونیل مانند سالیسیل آلدهید و O -هیدروکسی استوفنون جالب توجه است. این لیگاندها می‌توانند کمپلکس‌های از نوع MoO_2L یا $MoOL$ ، با یک یا دو محل آزاد کئوردیناسیون تشکیل دهند، که می‌توانند برای پیوند استفاده شوند [۲۳ و ۲۴]. کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم با لیگاند شیف باز سه دندانه سالیسیل‌آلدئید بنزوئیل هیدرازون مشتق شده از سالیسیل‌آلدئید و بنزوئیل هیدرازون تهیه و شناسایی شده‌اند که نسبت به خود لیگاند خواص ضد باکتریایی بالاتری دارند [۲۵]. در کار حاضر یک هیدرازون سه دندانه $ONO(2-)$ آمینو بنزوئیل هیدرازون) به عنوان لیگاند انتخاب شد. لیگاند مورد نظر از واکنش تراکمی بین $2-$ آمینو بنزوئیل هیدرازون و $4-$ متوکسی سالیسیل آلدهید تشکیل می‌شود و سپس کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم(VI) لیگاند، تهیه می‌شود و فعالیت ضدباکتریایی لیگاند تهیه شده و کمپلکس فلزی آن نیز در شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و وسایل مورد نیاز

تمام مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این کار از شرکت‌های مرک آلمان، فلوکا سوئیس خریداری شدند. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن در دستگاه Bruker 400 DRX ساخت کشور آلمان ثبت گردیدند. طیف‌های FT-IR توسط دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز Bruker-22vector در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص پتاسیم برمید برای نمونه‌های جامد و سدیم کلرید برای نمونه‌های مایع ثبت شدند. درصد عناصر کربن، هیدروژن، و نیتروژن موجود در کمپلکس‌های تهیه شده به وسیله آنالیز عنصری با دستگاه LECO CHN-60 Elemental Analyzer تعیین گردید. دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب استفاده شده در این کار از نوع Melting point smpstuart scientific است. دستگاه هدایت سنج مورد استفاده ساخت شرکت jenway مدل ۴۰۰ است. آنالیز تجزیه گرمایی (TGA) با سرعت گرمایی $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و تحت اتمسفر نیتروژن با دستگاه تجزیه گرمایی از نوع Bahr-Thermoanalyse GmbH در محدوده دمایی محیط تا $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری طیف‌های جذبی UV-Vis با دستگاه Braic-2100 Double UV-Vis انجام شد. داده‌های اشعه X برای کمپلکس MoO_2L در یک پراش سنج STOE IPDS-II با تابش تکفام Mo-K α جمع‌آوری شد. اطلاعات به دست آمده در دمای K (۲) ۲۹۸ کلوین با نوسان ۱ درجه‌ای جمع‌آوری شد و با نرم افزار Stoe X-AREA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت [۲۶]. تصحیح جذب عددی با نرم افزارهای X-Red [۲۷] و X-SHAPE [۲۸] انجام شد. داده‌ها با اثرات لورنز و قطبیت تصحیح شدند. ساختار با روش‌های مستقیم با استفاده از SIR2004 به دست آورده شد [۲۹]. اتم‌های غیرهیدروژنی به طور ناهمسانگردی بوسیله ماتریکس حداقل مربعات برنامه -SHELXL نسبت به F^2 پالایش شدند [۳۰]. تمام اتم‌های هیدروژن متصل به اتم‌های کربن در موقعیت‌های مناسب قرار گرفتند. اتم H گروه NH_2 در نقشه اختلاف فوریه مشخص شد و به صورت همسانگردی پالایش شد. داده‌های بلورشناسی کمپلکس سنتز شده Mo(VI) ، در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱. داده بلوری و پارامترهای پالایش کمپلکس $[\text{MoO}_2\text{L}]$

Empirical formula	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_5$
Formula weight	411.22
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system Monoclinic	Monoclinic
space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 8.1231(16) Å alpha = 90 deg. b = 9.5235(19) Å beta = 90.36(3) deg. c = 20.044(4) Å gamma = 90 deg
Volume	1550.5(5) Å ³
Z	4
Calculated density	1.762 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.878 mm ⁻¹
F(000)	824

Theta range for data collection	2.70 to 25.00 deg.
	-9<=h<=9
Limiting indices	-10<=k<=11
	-23<=l<=23
Reflections collected / unique	9589 / 2730 [R(int) = 0.0228]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2730 / 0 / 225
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0183, wR2 = 0.0488
R indices (all data)	R1 = 0.0224, wR2 = 0.0497
Largest diff. peak and hole	0.278 and -0.431 e.A ⁻³

۲-۲- سنتز و شناسایی لیگاند H₂L و کمپلکس MoO₂L

۲-۲-۱- سنتز لیگاند باز شیف نامتقارن H₂L

برای سنتز لیگاند ۴-متوکسی سالیسیل آلدهید ۲-آمینو بنزوئیل هیدرازون، به ۱ میلی مول محلول ۲-آمینو بنزهیدرازید در ۱۰ میلی لیتر اتانول، محلول ۱ میلی مول از ۲-هیدروکسی متوکسی بنزالدهید در ۱۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در پایان واکنش محلول زرد رنگ بدست می‌آید. بعد از چند روز با قرار دادن محلول واکنش در دمای اتاق به تدریج با حذف حلال، لیگاند H₂L با فرمول مولکولی C₁₅H₁₅N₃O₃ به صورت بلورهای زرد رنگ با بازده ۹۰٪ به دست آمد و با استفاده از حلال تبلور مجدد شد. نقطه ذوب این ترکیب ۱۰۵ °C است.

Selected IR data (ν/cm⁻¹ using KBr disk): 3399, 3299 (NH₂), 1634 (C=O), 1613(CN), 1249 (C-O).

¹H NMR (400MHZ, DMSO), δ (ppm): 11.81 (1H, NH), 11.77 (1H, OH), 7.57-6.46 (, Ar), 3.78 (3H, OMe)

¹³C NMR (400 MHZ, DMSO), δ (PPM): 165.26, 162.34, 159.88, 150.68, 148.62, 132.89, 131.70, 128.64, 116.93, 115.06, 113.12, 112.28, 106.85, 101.65, 55.77. Anal.Calc. for C₁₅H₁₅N₃O₃ (Mw=285.30 gr/mol): C, 63.15; H, 5.28; N, 14.73; found: C, 63.17; H, 5.14; N, 14.74.

۲-۲-۲- سنتز MoO₂(acac)₂

۳ گرم نمک (NH₄)Mo₇O₂₄.4H₂O (آمونیم هپتا مولیبدات) در ۱۰ میلی لیتر آب حل شده و ۴ میلی لیتر استیل استون به محلول اضافه شد. سپس pH محلول با استفاده از محلول ۱۰٪ (V/V) اسید نیتریک به ۳/۵ رسانده شد. در این حالت رسوبی زرد رنگ شروع به ته نشین شدن می‌کند. بعد از ۱/۵ ساعت رسوب MoO₂(acac)₂ صاف و به ترتیب با آب، اتانول و اتر شسته شد. سپس در دسیکاتور تحت خلاء خشک شد [۳۱].

۲-۲-۳- سنتز کمپلکس [MoO₂L]

برای سنتز کمپلکس [MoO₂L]، ۱ میلی مول لیگاند H₂L در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد و به محلول شامل ۱ میلی مول بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدنیوم (VI) [MoO₂(acac)₂] که در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شده بود اضافه شد. مخلوط واکنش حدود ۲ ساعت رفلکس شد. بعد از چند روز رسوب نارنجی رنگ تشکیل شده صاف شد و پس از شستشو با اتانول سرد

تحت خلأ خشک شد. کمپلکس $[MoO_2L]$ ، با فرمول مولکولی $C_{15}O_5H_{13}N_3Mo$ به صورت پودر نارنجی رنگ با بازده ۸۸٪ بدست آمد.

Selected IR data (ν/cm^{-1} using KBr disk): 3443, 3354 (NH₂), 1593 (CN), 1224(C-O), 930, 903 (O=Mo=O).
¹HNMR (400 MHz, DMSO), δ (PPM): 8.88 (1H, CH=N), 7.6-6.5 (7H, Ar), 3.82 (3H, OMe). ¹³C NMR (400 MHz, DMSO), δ (PPM): 168.81, 165.50, 161.61, 155.14, 149.68, 135.51, 132.81, 130.27, 116.37, 13115.33, 114.13, 110.03, 109.81, 103.52, 56.26.
 Anal. Calc. for $C_{15}H_{13}N_3O_3Mo$ (Mw=411.22 gr/mol): C, 43.68; H, 3.39; N, 10.19; found: C, 43.75; H, 3.24; N, 10.24.

۲-۳-۲- روش کار در فعالیت ضدباکتریایی

۲-۳-۲-۱- باکتری‌های مورد استفاده

برای ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی لیگاند و کمپلکس تهیه شده از باکتری‌های گرم مثبت، استافیلوکوکوس اورئوس ATCC 35923 و باسیلوس سوبتیلیس PTCC 1023 و باکتری‌های گرم منفی، اشریشیا کلی PTCC 1330 و سودوموناس آئروژینوزا PTCC 1047 استفاده شده است. در این مطالعه جهت بررسی فعالیت ضدباکتری H_2L و کمپلکس MoO_2L از روش کربی-بائر^۱ استفاده شده است. برای این کار در ابتدا نیاز به تهیه محیط کشت LB است.

۲-۳-۲-۲- محیط کشت LB

برای کشت باکتری‌ها، محیط کشت مایع LB حاوی ۱۰ گرم باکتوتریپتون، ۵ گرم عصاره مخمر و ۵ گرم سدیم کلرید در یک آب دیونیزه تهیه شد. پس از حل شدن مواد در آب، محیط کشت با حجم ۱۰ میلی لیتر در لوله‌های درپوش دار مک کارتی توزیع شد و به کمک اتوکلاو در دمای $121^\circ C$ به مدت ۱۵ دقیقه استریل شد [۳۲].

۲-۳-۲-۳- آماده سازی کشت باکتریایی در LB

قبل از بررسی فعالیت ضد باکتریایی نمونه‌ها، کشت تازه از باکتری‌های استاندارد تهیه شد. پس از تلقیح هر باکتری به طور مجزا در محیط کشت تازه LB، لوله‌های مکارتی به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور با دمای $37-35^\circ C$ قرار داده شد تا باکتری‌های زنده و تازه آماده شود. برای انجام بررسی فعالیت ضد باکتریایی، از کشت تازه باکتری‌ها استفاده شد [۳۲].

۲-۳-۲-۴- روش کربی-بائر

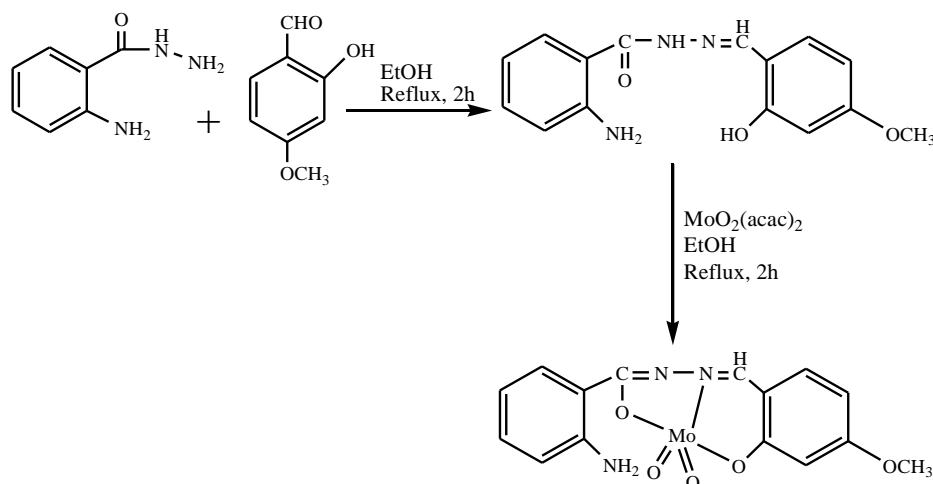
برای بررسی فعالیت ضد باکتریایی لیگاند و کمپلکس از روش استاندارد کربی-بائر استفاده شد. به کمک سوآب استریل، کشت متراکم و یکنواختی از باکتری‌های استاندارد در سطح محیط کشت نوترین آگار تهیه شد. سپس دیسک کاغذی آغشته به حجم $30 \mu l$ محلول کمپلکس با غلظت 20 mg ml^{-1} در حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO)، به طور مجزا بر سطح آگار قرار

¹ Kirby-Bauer

گرفت. این عمل برای هر چهار باکتری با سه بار تکرار انجام شد. پلیت‌ها به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای 37°C قرار داده شد. فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس با اندازه گیری قطر هاله عدم رشد سنجیده شد. اگر ماده مورد نظر دارای فعالیت ضد باکتریایی باشد در اطراف هر دیسک هاله عدم رشد باکتری ایجاد می‌شود

۳- نتایج و بحث

لیگاند شیف باز سه دندانده H_2L با استفاده از واکنش تراکم ۲-هیدروکسی-۴-متوکسی بنزالدهید و ۲-آمینو بنز هیدرازید در حلال اتانول تهیه شد و در ادامه کمپلکس $\text{MoO}_2\text{L(VI)}$ از واکنش لیگاند H_2L با بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدنیوم در حلال اتانول با نسبت مولی ۱:۱ در شرایط رفلکس تهیه شد. شکل ۱ معادله کلی تشکیل کمپلکس را نشان می‌دهد. لیگاند و کمپلکس سنتز شده با استفاده از طیف سنجی‌های تبدیل فوریه-مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته، وزن سنجی گرمایی، تجزیه عنصری و هدایت مولی شناسایی شدند و با بلورشناسی اشعه ایکس ساختار قطعی آن تعیین شد.



شکل ۱- معادله کلی تشکیل کمپلکس MoO_2L

۳-۱- مطالعه آنالیز عنصری لیگاند H_2L و کمپلکس MoO_2L

نتایج حاصل از تجزیه عنصری لیگاند و کمپلکس تهیه شده و مقایسه مقادیر به دست آمده با مقادیر محاسبه شده، تأییدی بر صحت ساختار پیشنهادی است. داده‌های تجزیه عنصری کمپلکس تهیه شده در جدول ۲ نشان دهنده تشکیل کمپلکس مونومری با نسبت لیگاند به فلز ۱:۱ است.

جدول ۲. داده‌های تجزیه عنصری لیگاند H_2L و کمپلکس MoO_2L (اعداد داخل پرانتز تئوری)

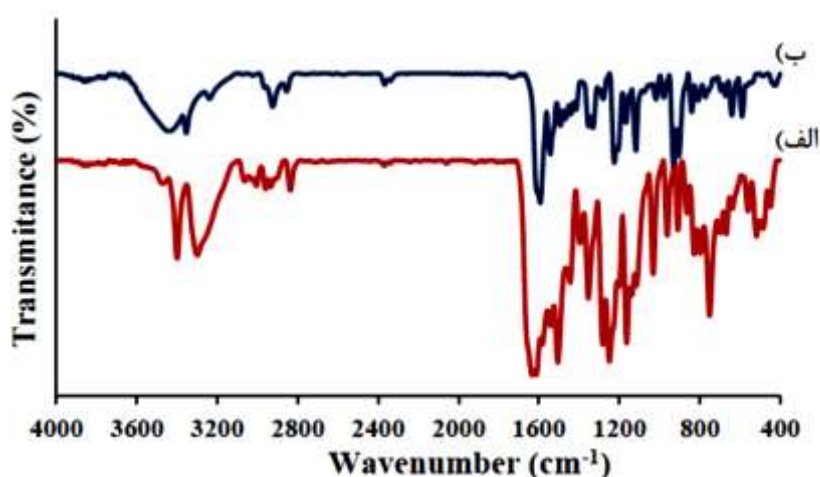
ترکیبات	% C	% H	% N
H_2L	۶۳٫۱۷ (۶۳٫۱۵)	۵٫۱۴ (۵٫۲۸)	۱۴٫۷۴ (۱۴٫۷۳)
MoO_2L	۴۳٫۷۵ (۴۳٫۶۸)	۳٫۲۴ (۳٫۳۹)	۱۰٫۲۴ (۱۰٫۱۹)

۳-۲- مطالعه طیف FT-IR لیگاند H₂L و کمپلکس MoO₂L

طیف زیر قرمز کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم (VI) و لیگاند H₂L در ناحیه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس تشکیل شده دارای پیام‌هایی در نواحی مشخصی است و طیف سنجی FT-IR برای تأیید تشکیل کمپلکس تهیه شده می‌تواند مفید باشد (شکل ۲) پیام‌های مشاهده شده را می‌توان دو دسته در نظر گرفت، یک دسته پیام مربوط به لیگاند و دسته دیگر پیام‌هایی است که در اثر تشکیل پیوند بین یون‌های فلزی و لیگاند بوجود می‌آید. طیف کششی ایمین (C=N) لیگاند در کمپلکس به صورت پیامی باریک با شدت متوسط در ناحیه 1593 cm^{-1} دیده می‌شود و نشان دهنده کنوردینه شدن فلز Mo به لیگاند است (شکل ۲). این پیام در لیگاند آزاد در نواحی بالاتری 1613 cm^{-1} مشاهده می‌شود (شکل ۲) زوج الکترون تنها واقع بر روی اتم نیتروژن گروه ایمین با شرکت در پیوند فلز لیگاند سبب جابه‌جایی چگالی الکترون به فلز شده و سپس با قطبش پذیری لیگاند چگالی الکترون روی پیوند C=N کاهش یافته و پیام جذبی این پیوند به سمت فرکانس‌های پایین‌تر نسبت به لیگاند آزاد منتقل شده است. در لیگاند H₂L و کمپلکس Mo(VI) دو نوار در نواحی $32999-3399\text{ cm}^{-1}$ و $3354-3443\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب دیده می‌شود که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن NH₂ است. نوار مربوط به C=O در طیف FT-IR کمپلکس MoO₂L غایب است و همچنین یک نوار جدید در 1330 cm^{-1} مربوط به گروه CO انول دیده می‌شود که می‌تواند دلالت بر اتصال شکل انولی لیگاند به مرکز فلزی مولیبدن باشد. همچنین طیف زیر قرمز این کمپلکس دو نوار شاخص در ناحیه $930-903\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن O=Mo=O گونه *cis*- MoO₂⁺² نسبت داده می‌شوند [۲۴ و ۳۳]. تعدادی از نوارهای شاخص طیف FT-IR کمپلکس و لیگاند تهیه شده در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳. شماری از نوارهای شاخص طیف FT-IR لیگاند H₂L و کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم (VI) برحسب cm^{-1}

نمونه	M:L	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{O}=\text{M}=\text{O})$
H ₂ L	-	۱۶۱۳	۱۶۳۴	۱۲۴۹	۳۲۹۹-۳۳۹۹	-
MoO ₂ L	۱:۱	۱۵۹۳	-	۱۲۲۴	۳۳۵۴-۳۴۴۳	۹۰۳-۹۳۰



شکل ۲- طیف FT-IR (الف) لیگاند H₂L (ب) کمپلکس MoO₂L

۳-۳- بررسی طیف NMR لیگاند H₂L و کمپلکس MoO₂L(VI)

در طیف ¹H NMR لیگاند H₂L، هیدروژن‌های آروماتیک در ناحیه رزونانسی ۶٫۴۶-۷٫۵۸ ppm ظاهر شده‌اند، همچنین رزونانس دیگری که مربوط به پروتون گروه ایمین (CH=N) در ناحیه ۸٫۴۸ ppm ظاهر شده است. پروتون مربوط به NH₂ در ناحیه ۶٫۴۶ ppm دیده می‌شوند. پروتون‌های مربوط به NH و OH در ساختار لیگاند در ناحیه ۱۱٫۸۱ و ۱۱٫۷۷ ppm به ترتیب مشاهده می‌شوند. در طیف ¹H NMR لیگاند H₂L یک پیک یکتایی در ۳٫۸۷ ppm دیده می‌شود که مربوط به هیدروژن‌های گروه متوکسی است. در طیف ¹H NMR کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم(VI) رزونانسی در ناحیه ۸٫۸۸ ppm مشاهده می‌شود که به هیدروژن گروه ایمین (CH=N) مربوط است و همه پروتون‌های مربوطه به گروه آروماتیک در ناحیه ۶٫۵-۷٫۶ ppm ظاهر شده‌اند. پیک یکتایی مربوط به هیدروژن‌های گروه متوکسی نیز در ۳٫۸۲ ppm دیده می‌شود. در طیف ¹H NMR کمپلکس دی اکسو مولیبدنیوم(VI) غیبت نوارهای ۱۱٫۸۱ و ۱۱٫۷۷ ppm مربوط به پروتون‌های NH و OH نشان دهنده کئوردینه شدن اتم اکسیژن فنوکسی و اکسیژن انولات لیگاند به فلز مرکزی است که نشان دهنده اتصال شکل انولی لیگاند به فلز مرکزی است [۲۴]. تعداد کربن‌های موجود در لیگاند H₂L و کمپلکس مولیبدنیوم(VI) با اطلاعات حاصل از طیف ¹³C NMR مطابقت دارد و کربن گروه متوکسی در طیف لیگاند در ناحیه ۵۵٫۷۷ ppm و در طیف کمپلکس در ناحیه ۵۶٫۲۸ ppm دیده می‌شود.

۴-۳- هدایت سنجی مولی کمپلکس MoO₂L(VI)

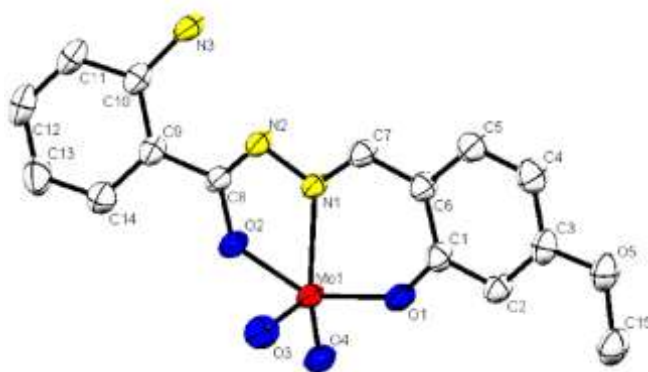
هدایت مولی کمپلکس [MoO₂L] در حلال DMF مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است با توجه به نتایج بدست آمده هیچ تفکیک یونی توسط کمپلکس در حلال مورد نظر صورت نگرفته است. هدایت مولی کمپلکس، در گستره مربوط به ترکیبات غیر الکترولیت قرار دارد.

جدول ۴. هدایت مولی ($\Lambda_m/\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) کمپلکس تهیه شده MoO_2L در حلال DMF با غلظت 10^{-3} مولار

کمپلکس	هدایت مولی
MoO_2L	۲،۹۴
الکترولیت ۱:۱	۶۵-۹۰

۳-۵- نتایج بلور شناسی کمپلکس $\text{MoO}_2\text{L(VI)}$

ساختار بلورین حالت جامد کمپلکس $\text{MoO}_2\text{L(VI)}$ از تبلور مجدد کمپلکس در حلال‌های اتانول / استونیتریل به صورت بلورهای قرمز رنگ به دست آمد و با استفاده از پراش پرتو ایکس تک بلور مورد مطالعه قرار گرفت. نمای ORTEP در شکل ۳ نشان داده شده است. کمپلکس مولیبدنیوم (VI) در شبکه بلوری مونوکلینیک در گروه فضایی $P2(1)/n$ متبلور گردید. برخی از طول پیوندها و زوایای کمپلکس مذکور در جدول ۵ آورده شده است.



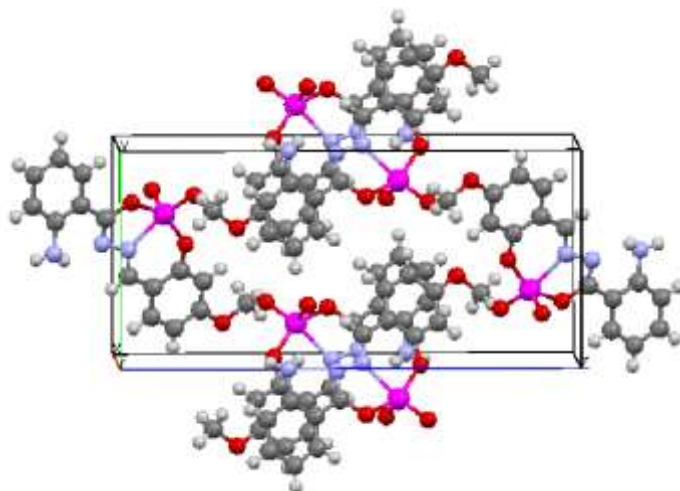
شکل ۳- نمای ORTEP کمپلکس MoO_2L

جدول ۵. برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی منتخب در کمپلکس MoO_2L

طول پیوند (Å)			
Mo(1)-O(1)	۱٫۹۱۸۰ (۱۳)	Mo(1)-N(1)	۱٫۲۲۴۲ (۱۴)
Mo(1)-O(2)	۱٫۹۸۹۴ (۱۳)	N(2)-N(1)	۱٫۴۰۵۹ (۱۹)
Mo(1)-O(3)	۱٫۶۹۴۳ (۱۶)	O(1)-C(1)	۱٫۳۴۲ (۲)
Mo(1)-O(4)	۱٫۷۰۲۴ (۱۴)	O(2)-C(8)	۱٫۳۳۰ (۲)
زاویه پیوند (°)			
O(1)-Mo(1)-O(2)	۱۵۰٫۳۲ (۵)	O(4)-Mo(1)-O(1)	۱۰۱٫۲۸ (۶)
O(1)-Mo(1)-N(1)	۸۱٫۱۰ (۵)	O(4)-Mo(1)-O(2)	۹۶٫۷۱ (۶)
O(2)-Mo(1)-N(1)	۷۱٫۹۴ (۵)	O(4)-Mo(1)-N(1)	۱۰۱٫۲۶ (۷)
O(3)-Mo(1)-O(1)	۹۹٫۷۰ (۷)	C(1)-Mo(1)-N(1)	۱۳۹٫۲۳ (۱۱)
O(3)-Mo(1)-O(2)	۹۷٫۵۲ (۷)	N(2)-N(1)-Mo(1)	۱۱۵٫۲۵ (۱۰)
O(3)-Mo(1)-O(4)	۱۰۶٫۵۶ (۸)	C(7)-N(1)-Mo(1)	۱۲۹٫۳۷ (۱۱)
O(3)-Mo(1)-N(1)	۱۰۱٫۱۹ (۷)	C(8)-O(2)-Mo(1)	۱۲۰٫۱۷ (۱۱)

ساختار کمپلکس Mo(VI) نشان دهنده یک کمپلکس تک هسته‌ای است. مولکول لیگاند به صورت یک لیگاند سه دندانه دی آنیونی رفتار می‌کند و از طریق اکسیژن فنولات (O(1)، اکسیژن انولات (O(2) و نیتروژن آزومتین (N(1) به مرکز فلزی متصل می‌شود. فضای هندسی کئوردیناسیون اطراف اتم مولیبدنیوم (VI) در کمپلکس MoO_2L به شکل هرم مربع القاعده با فضای کئوردیناسیون NO_4 است این ساختار با اندازه‌گیری مولفه‌ای به نام τ تأیید می‌شود که τ به صورت $\alpha/60 + \beta$ تعریف می‌شود، α

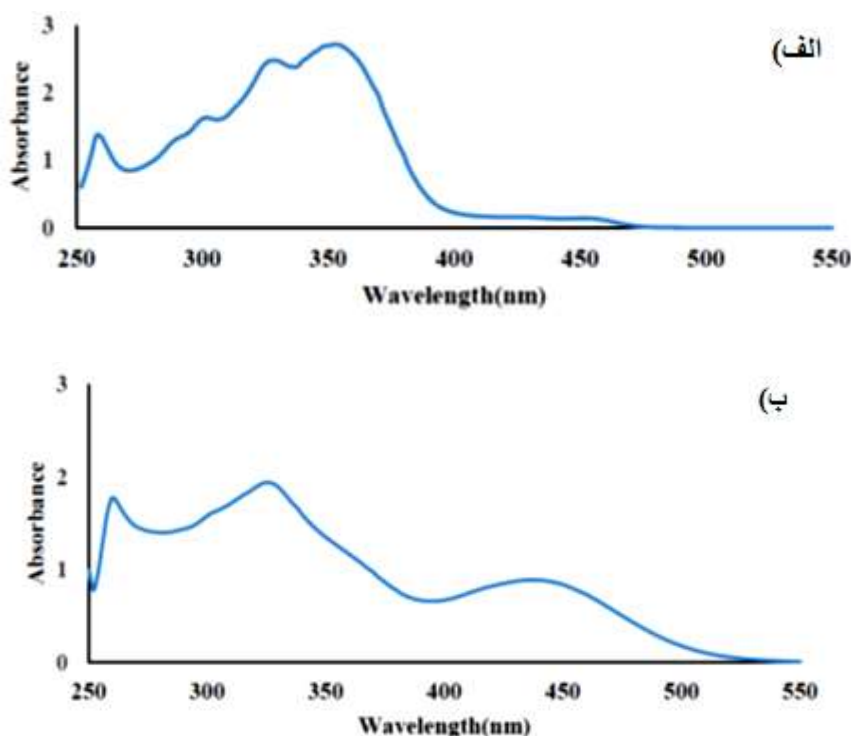
و β زوایای اتم‌های دهنده ترانس در صفحه مربعی هستند. اگر مقدار $\tau = 1$ باشد، در این صورت ساختار دو هرمی مثلثی مورد انتظار است و اگر مقدار $\tau = 0$ باشد، ساختار هرم مربع القاعده برای کمپلکس تعیین می‌گردد. زوایای α و β برای کمپلکس به ترتیب برابر 151.26° و 150.32° اندازه گیری شده‌اند و مقدار τ برابر 0.15 به دست آمده است که به وضوح پیشنهاد کننده یک ساختار هرم مربعی برای کمپلکس مولیبدنیوم(VI) است. در این کمپلکس یکی از دو گروه اکسو O(4) نسبت به نیتروژن آزومتین در همان صفحه به صورت ترانس قرار می‌گیرد و گروه اکسو دیگر O(3) به صورت محوری نسبت به نیتروژن آزومتین قرار می‌گیرد. اتم N(2) در کئوردیناسیون به مرکز فلزی شرکت نمی‌کند. فضای کئوردیناسیون اطراف مولیبدن(VI) شامل سه اتم لیگاند (اتم اکسیژن انولات، اتم اکسیژن فنولات و اتم نیتروژن آزومتین)، دو اتم اکسیژن گروه اکسو است [۳۴]. صفحه استوایی این کمپلکس از سه اتم لیگاند N(1)، O(2) و O(1) و یک اتم اکسیژن گروه اکسو O(4) تشکیل شده است و موقعیت محوری در این ساختار شامل گروه اکسو دیگر O(3) است. در این ترکیب [MoO₂L] ساختار کئوردیناسیون Mo(VI) مشابه با کارهای تحقیقاتی دیگر است [۳۵]. این یک مثال نادر از یک کمپلکس Mo(VI) پنج کئوردینه است [۳۶]. هیچ شاهد ساختاری برای دست یافتن به یک ساختار شش کئوردینه از طریق پل زدن Mo-Mo...O مشاهده نشده است. هندسه مولکولی [MoO₂L] یک ساختار هرم مربعی را نشان می‌دهد در حالی که کمی از حالت ایده آل منحرف شده است که این به وسیله پارامترهای پیوندی در جدول ۶ قابل مشاهده است. زاویه پیوندی O=Mo=O، 106.53° است و طول پیوندهای Mo=O برابر 1.6943 \AA و 1.7024 \AA هستند و موقعیت ترانس روبه روی O(3) اشغال نشده باقی می‌ماند. طول پیوندهای (۴، ۲ و ۱) Mo-O و Mo-N طبیعی است، همان طوری که در کمپلکس‌های مولیبدنیوم شامل این لیگاندها مشاهده می‌شود. زوایای O(2)-Mo(1)-N(1) و O(1)-Mo(1)-N(1) در کمپلکس به ترتیب 71.94° (۵) و 81.10° (۵) هستند که حلقه‌های پنج و شش کئوردینه در اطراف مرکز Mo(VI) ایجاد می‌کنند. ساختار بلورین انباشته کمپلکس [MoO₂L] در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- ساختار بلورین انباشته کمپلکس MoO₂L در امتداد محور a

۳-۶- بررسی طیف الکترونی لیگاند H_2L و کمپلکس MoO_2L

داده‌های طیف الکترونی لیگاند و کمپلکس در حلال DMSO در شکل ۵ آورده شده است. در طیف فرابنفش-مرئی کمپلکس MoO_2L نواری با شدت متوسط در ناحیه ۴۴۰ nm دیده می‌شود که می‌تواند به انتقال بار لیگاند به فلز $O(P) \rightarrow M(d)$ نسبت داده شود [۲۴ و ۳۳]. نوارهای موجود در کمپلکس و لیگاند در نواحی ۲۵۴-۳۶۰ nm مربوط به انتقالات درون لیگاندی است.



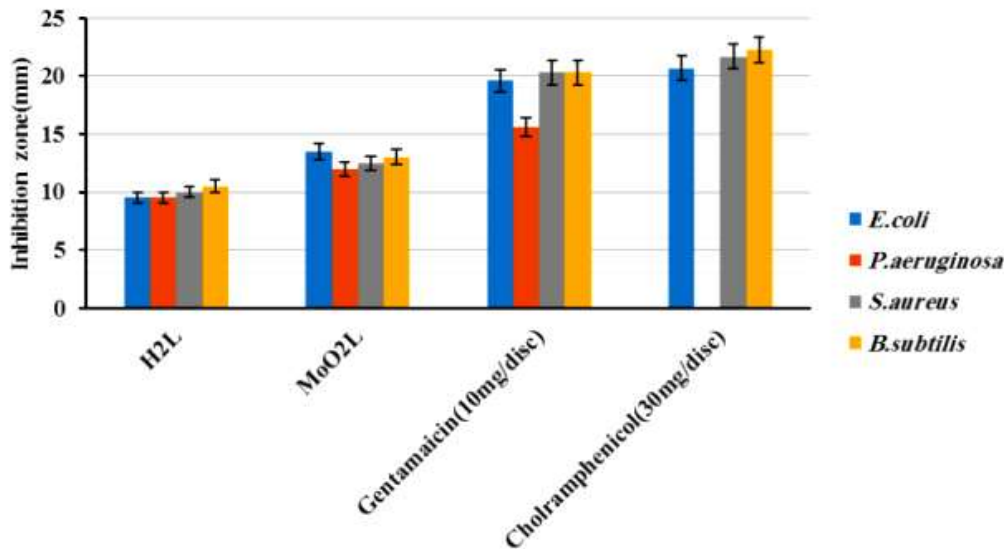
شکل ۵- الف) طیف الکترونی لیگاند H_2L در ناحیه فرابنفش مرئی (ب) طیف الکترونی کمپلکس MoO_2L در ناحیه فرابنفش

۳-۷- نتایج فعالیت ضد باکتریایی لیگاند H_2L و کمپلکس MoO_2L

فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس تهیه شده به کمک روش استاندارد

کربی- بائر علیه دو باکتری گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سوبتیلیس) و دو باکتری گرم منفی (اشریشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا) مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر بازدارندگی رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی برای H_2L و کمپلکس مولیبدنیوم (VI) در شکل ۶ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس سنتز شده تاثیر ضد باکتریایی بهتری نسبت به لیگاند والد از خود نشان می‌دهد. همچنین نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد با توجه به قطر هاله عدم رشد، فعالیت ضد باکتریایی لیگاند علیه باسیلوس سوبتیلیس و استافیلوکوکوس اورئوس بیشتر از سایر باکتری‌ها بود. در حالیکه بیشترین فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس مولیبدنیوم علیه باسیلوس سوبتیلیس و اشریشیا کلی با قطر هاله عدم رشد به ترتیب

۱۳ و ۱۳/۵ میلی‌متر بود. این نتایج نشان داد که فعالیت ضد باکتریایی کمپلکس سنتزی علیه اشیریشیا کلی حدود ۴۲ درصد بیشتر از لیگاند بود. همچنین کمپلکس مولیبدنیوم کمترین فعالیت ضد باکتریایی علیه سودوموناس آروژینوزا با قطر هاله ۱۲ میلی‌متر را نشان داد. دیسک‌های آغشته به حلال DMSO هیچ فعالیت ضد باکتریایی نشان ندادند.



شکل ۶- فعالیت ضد باکتریایی بر اساس قطر هاله توقف رشد (بر حسب میلی‌متر) مربوط به لیگاند H₂L و کمپلکس MoO₂L و مقایسه آن‌ها با دو آنتی‌بیوتیک استاندارد

در این کار از حلال DMSO به عنوان حلال شاهد استفاده شده است. نتایج نشان داد که این حلال هیچ فعالیت ضدباکتریایی نداشت. در حالت کلی کمپلکس مولیبدنیوم(VI) فعالیت بیشتری در مقایسه با لیگاند بر علیه باکتری‌ها نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد کمپلکس با تاثیر روی غشا سلولی میکروارگانیسم‌ها، فرآیند تنفس سلول را بر هم می‌زند و از رشد بیشتر میکروارگانیسم‌ها جلوگیری می‌کند. افزایش فعالیت کمپلکس‌ها در مقایسه با لیگاند آزاد مفهوم اورتون^۱ را توضیح می‌دهد. مطابق مفهوم اورتون، غشا لیپیدی که در اطراف سلول است، فاکتور مهمی است که فعالیت ضد باکتریایی را کنترل می‌کند [۳۷]. کیلیت شدن به طور قابل توجهی قطبیت یون فلزی را کاهش می‌دهد و سبب اشتراک جزئی بار مثبت آن با لیگاند دهنده می‌شود و امکان غیر مستقر بودن الکترون را روی کل حلقه کیلیت به وجود می‌آورد. این کیلیت شدن می‌تواند خاصیت چربی دوستی اتم فلز مرکزی را افزایش دهد که سبب نفوذ کمپلکس از طریق لایه لیپیدی غشا سلول می‌شود. این کار ممکن است منجر به تخریب سد نفوذی سلول شود که سبب تداخل فرایندهای عادی سلول می‌شود [۳۸]. اگر شکل هندسی و توزیع بار دور مولکول با شکل هندسی و توزیع بار دور منافذ دیواره باکتری ناسازگار باشد نفوذ از طریق دیواره به وسیله عامل سمی نمی‌تواند اتفاق بیافتد و این موضوع مانع انجام واکنش سمی در منافذ غشا سلولی می‌شود. تفاوت در اثر

¹ Overton

ترکیبات متفاوت بر علیه میکروارگانیزم‌های متفاوت می‌تواند به میزان نفوذپذیری غشا سلول و یا تفاوت در اندازه قطر منافذ غشا سلول بستگی داشته باشد [۳۹]. نحوه عملکرد ضد باکتریایی ترکیبات ممکن است شامل مسیرهای گوناگون بر میکروارگانیزم باشد:

(۱) اثر بر دیواره سلولی: اثر بر دیواره سلولی می‌تواند روی دیواره سلول اثر بگذارد و باعث مرگ سلول شود. ترکیباتی مثل کمپلکس‌ها و لیگاندها آسیبی که به دیواره باکتری می‌زنند منجر به مرگ سلول می‌شوند. در واقع می‌تواند به بافت لیپیدی پروتئینی دیواره سلولی آسیب بزند [۴۰].

(۲) آنزیم‌ها: غیر فعال کردن آنزیم‌های متفاوت سلولی که نقش حیاتی مهمی را در مسیر متابولیسم میکروارگانیزم‌ها دارد [۴۱].

(۳) پیوند هیدروژنی با مرکز فعال: تشکیل پیوند هیدروژنی از طریق گروه آزومتین با مرکز فعال ترکیبات سلول، مزاحمتی در روند طبیعی عادی سلولی به وجود می‌آورد [۴۲].

۴- نتیجه گیری

کمپلکس شیف باز دی اکسو مولیبدن (VI) $[MoO_2L]$ ، از واکنش بین لیگاند H_2L و بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدنیوم (VI) مشتق شده از ۴-متوکسی سالیسیل آلدهید و ۲-آمینو بنزوئیل هیدرازون تهیه شد. کمپلکس و لیگاند تهیه شده با استفاده از روش‌های طیف سنجی و آنالیز عنصری شناسایی شدند. برای کمپلکس تهیه شده تک بلور بدست آمد و ساختار بلورین آن توسط پراش اشعه ایکس مشخص شد. کمپلکس مولیبدنیوم (VI) دارای سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $P2(1)/n$ است که دارای ساختار هرم مربع القاعده است. پیکربندی کمپلکس شامل لیگاندهای نیتروژن آزومتین، اکسیژن فنولات و اکسیژن انولات لیگاند H_2L و یکی از گروه‌های $O(4)$ اکسو است که نسبت به نیتروژن آزومتین در همان صفحه به صورت ترانس قرار می‌گیرد و گروه اکسو دیگر $O(3)$ به صورت محوری نسبت به نیتروژن آزومتین قرار می‌گیرد. فعالیت ضد باکتریایی لیگاند روی باکتری باسیلوس سوبتیلیس و استافیلوکوکوس اورئوس بیشتر از سایر باکتری‌ها و کمپلکس مولیبدنیوم تهیه شده روی باسیلوس سوبتیلیس و شریشا کلی از سایر باکتری‌ها بیشتر است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد کمپلکس تهیه شده حدود ۴۲ درصد فعالیت ضد باکتریایی بیشتری علیه شریشا کلی نسبت به لیگاند بازشیف H_2L نشان داد. فعالیت ضد باکتریایی بیشتر کمپلکس سنتزی می‌تواند با نظریه کیلیت شدن توضیح داده شود.

۵- اطلاعات تکمیلی

ترکیب با شماره ۱۵۱۵۸۴۰ در مرکز داده‌های بلورنگاری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این ترکیب در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترس می‌باشد.

۶-تشریح و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه مازندران صمیمانه تشکر می نمایند.

۷-مراجع

- [1] G. G. Mohamed, M. Zayed , S. Abdallah, *J. Mol. Struct.* **979** (2010) 62.
- [2] Z. Kazemi, H. A. Rudbari, M. Sahihi, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork , A.A. Kajani, *Polyhedron* **170** (2019) 70.
- [3] W. Al Zoubi, *Int. J. Org. Chem.* **3** (2013) 73.
- [4] C. Chah, T. Ravooof , A. Veerakumarasivam, *Pertanika J. Sci. Technol.* **26** (2018) 653.
- [5] J. Pisk, L. Bilić, M. Đaković, D. Cvijanović, V. Damjanović, J. Lovrić, M. Rubčić, V. Vrdoljak , M. Cindrić, *Polyhedron* **145** (2018) 70.
- [6] S.Y. Ebrahimipour, M. Khosravan, J. White , S. Fekri, *Appl. Organomet. Chem.* **32** (2018) e4233.
- [7] E. M. Zayed , M. Zayed, *Spectrochim. Acta. A* **143** (2015) 81.
- [8] H. kargar, A. Adabi Ardakani, N. Feizi, *J. Appl. Chem* **14** (1398) 9, in Persian. (This style is for Persian Journal Papers)
- [9] L.V. Tamayo, A.F. Santos, I.P. Ferreira, V.G. Santos, M.T. Lopes , H. Beraldo, *BioMetals* **30** (2017) 379.
- [10] A. M. Buysse, M. C. Yap, R. Hunter, J. Babcock , X. Huang, *Pest. Manag. Sci.* **73** (2017) 782.
- [11] R. Fekri, M. Salehi, A. Asadi , M. Kubicki, *Inorganica. Chemi. Acta.* **484** (2019) 245.
- [12] A. Wood, W. Aris , D.J. Brook, *Inorg. Chemi.* **43** (2004) 8355.
- [13] S. Ta, M. Ghosh, K. Ghosh, P. Brandão, V. Félix, S.K. Hira, P.P. Manna , D. Das, *ACS Appl. Bio Mater.* **2** (2019) 2802.
- [14] J. Sharma, P. Dogra, N. Sharma , Ajay, in *AIP Conference Proceedings*. 2019. AIP Publishing.
- [15] S. Gatti, A. Agostini, U.C. Palmiero, C. Colombo, M. Peviani, A. Biffi , D. Moscatelli, *Nanotechnology* **29** (2018) 305602.
- [16] N. El Guesmi, S.A. Ahmed, F. Maurel, I.I. Althagafi , K.S. Khairou, *J. Photochem. Photobiol.* **356** (2018) 272.
- [17] K. Mohammadiannejad, R. Ranjbar-Karimi , F. Haghighat, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1** (2019) 1.
- [18] M. M. Shakdofa, M. H. Shtaiwi, N. Morsy , T. Abdel-rassel, *Main Group. Chem.* **13** (2014) 187.
- [19] P. Kaufmann, B. R. Duffus, B. Mitrova, C. Iobbi-Nivol, C. Teutloff, M. Nimtz, L. Jänsch, U. Wollenberger , S. Leimkühler, *Biochemistry* **57** (2018) 1130.
- [20] M. Shukor, M. Halmi, M. Rahman, N. Shamaan , M. Syed, *Bio Med. Res. Int.* 2014 (2014) 1.
- [21] J. Zhang, P. Jiang, Y. Shen, W. Zhang , X. Li, *Microporous Mesoporous Mat.* **206** (2015) 161.

- [22] N. Monadi, E. Ghasmei Gorji, M. Mohseni, *J. Appl. Chem* **11** (1395) 119.
- [23] K. Andjelković, M. Šumar, I. Ivanović-Burmazović, *J. Therm. Anal. Calorim.* **66** (2001) 759.
- [24] S. Pasayat, S.P. Dash, S. Roy, R. Dinda, S. Dhaka, M.R. Maurya, W. Kaminsky, Y.P. Patil, M. Nethaji, *Polyhedron* **67** (2014) 1.
- [25] R. Kia, H. Kargar, *J. Coord. Chem.* **68** (2015) 1441.
- [26] X-Area, version 1.30, program for the acquisition and analysis of data, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2005.
- [27] X-RED, version 1.28b, program for data reduction and absorption correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2005.
- [28] X-SHAPE, Version 2.05, program for crystal optimization for numerical absorption correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
- [29] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystal.* **38** (2005) 381.
- [30] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. A. Found. Cryst.* **64** (2008) 112.
- [31] G. J. Chen, J.W. McDonald, W. Newton, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2612.
- [32] M. Ghaemy, B. Aghakhani, M. Taghavi, S.M.A. Nasab, M. Mohseni, *React. Funct. Polym.* **73** (2013) 555.
- [33] M. Sutradhar, T. R. Barman, S. Ghosh, M.G. Drew, *J. Mol. Struct.* **1020** (2012) 148.
- [34] P. Vicini, F. Zani, P. Cozzini, I. Doytchinova, *Eur. J. Med. Chem.* **37** (2002) 553.
- [35] A. Rana, R. Dinda, S. Ghosh, A.J. Blake, *Polyhedron* **22** (2003) 3075.
- [36] T.A. Hanna, A.K. Ghosh, C. Ibarra, M.A. Mendez-Rojas, A.L. Rheingold, W.H. Watson, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 1511.
- [37] A. Mohammadi, A.H. Doctorsafaei, S.B. Burujeny, H.A. Rudbari, N. Kordestani, S. A. A. Najafabadi, *Chem. Eng. J.* **381** (2020) 122776.
- [38] P. K. Panchal, P. B. Pansuriya, M. Patel, *J. Enzyme. Inhib. Med. Chem* **21** (2006) 453.
- [39] C. M. Da Silva, D. L. da Silva, L.V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C.V. Martins, Â. de Fátima, *J. Adv. Res* **2** (2011) 1.
- [40] H. Ünver, M. Yıldız, B. Dülger, Ö. Özgen, E. Kendi, T.N. Durlu, *J. Mol. Struct.* **737** (2005) 159.
- [41] S. Arulmurugan, H.P. Kavitha, B. Venkatraman, *Rasayan. J. Chem.* **3** (2010) 385.
- [42] K. Dhahagani, S.M. Kumar, G. Chakkaravarthi, K. Anitha, J. Rajesh, A. Ramu, G. Rajagopal, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **117** (2014) 87.

