

## سنتز، شناسایی و مطالعه رفتارهای بیولوژیکی کمپلکس های فلزات کبالت (II)، نیکل (II)، مس (II) و کادمیوم (II) با لیگاند ۲-(۵،۳-دی-نیتروفنیل)-۴،۳،۱- (اگزادiazول-۲-ایل) پیریدین

ابوالفضل بضاعت پور\*<sup>۱</sup>، عادل عادل<sup>۲</sup>، یعقوب منصوری<sup>۱</sup>، صابر زهری<sup>۱</sup>، ماندانا امیری<sup>۱</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل-ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل-باشگاه پژوهشگران جوان، اردبیل-ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۱/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۲

### چکیده:

در این تحقیق کمپلکس های جدیدی از لیگاند ۲-(۵،۳-دی-نیتروفنیل)-۴،۳،۱-(اگزادiazول-۲-ایل) پیریدین (DNOP) با فلزهای کبالت، نیکل، مس و کادمیوم سنتز شد. ساختار این ترکیبات با کمک روش های طیف بینی FT-IR و طیف الکترونی (UV-Visible)، همچنین روش های آنالیزی از قبیل جذب اتمی (AAS)،  $^1H NMR$ ،  $^{13}C NMR$ ، آنالیز عنصری و برخی خواص فیزیکی دیگر از قبیل هدایت سنجی، تعیین نقطه ذوب و تست حلالیت، شناسایی شدند. در این کمپلکس ها فلز مرکزی از ناحیه نیتروژن پیریدینی و نیتروژن اگزادiazول با لیگاند DNOP پیوند کوئوردینانسی تشکیل می دهد. نتایج نشان داد که نسبت استوکیومتری فلز/لیگاند استفاده شده در مواد اولیه تأثیری در نسبت استوکیومتری فلز/لیگاند در کمپلکس های بدست آمده ندارد. سپس خاصیت ضدسرطانی این کمپلکس ها بر روی سلول های سرطانی رده (McCoy) با استفاده از آزمون MTT بررسی شد.

واژه های کلیدی: کمپلکس کبالت، کمپلکس نیکل، کمپلکس مس، کمپلکس کادمیوم، اگزادiazول، آزمون.

### مقدمه:

سنتز و شناسایی ترکیبات کوئوردینانس و بررسی رفتارهای بیولوژیکی آنها از مهم ترین تحقیقاتی است که محققان شیمی معدنی در سال های اخیر به آن می پردازند. همچنین محققان توجه ویژه ای به سنتز، شناسایی، بررسی خواص

سنتز، شناسایی و مطالعه رفتارهای بیولوژیکی کمپلکس های فلزات کبالت....

کاتالیزوری، بررسی پدیده لومینسانس و مطالعه رفتارهای بیولوژیکی کمپلکس های فلزی با لیگاندهای دی پیریدیل آمین، پیریدین-فنول، بنزامیدازول و اگزادiazول دارند.<sup>۱،۲</sup>

کمپلکس های ۱ و ۳ و ۴ اگزادiazول خواص بیولوژیکی از خود نشان می دهد که ناشی از ویژگی های ساختاری و الکترونی آن است. این ترکیبات در پزشکی و کشاورزی از اهمیت بخصوصی برخوردار است. کوپل شدگی حلقه های آروماتیک و پیوندهای هیدروژنی دو نوع از برهمکنش های بین مولکولی غیر کووالانسی است که نقش حیاتی در تاثیر و ویژگی های بیولوژیکی بازی می کنند.<sup>۳-۵</sup>

### تجربی:

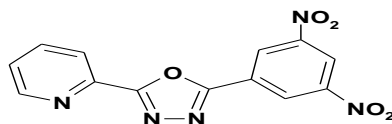
#### مواد و روش ها

تمام مواد اولیه و حلال های مورد استفاده از شرکت Merck آلمان خریداری شد. همچنین سلولهای سرطانی رده McCoy از انستیتو پاستور ایران (NCBI) خریداری شد.

طیف های مادون قرمز لیگاند و کمپلکس ها با استفاده از دستگاه FT-IR ساخت شرکت Bruker آلمان مدل Tensor27 و با استفاده از قرص KBr گرفته شد. طیف های الکترونی تمام این ترکیبات نیز با استفاده از دستگاه UV-Visible ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا مدل Lambda 25 ثبت گردید. طیف <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR با استفاده از دستگاه اسپکترومتر NMR 500 MHz مدل Bruker در حلال DMSO-d<sup>6</sup> و کلروفرم دوتره ثبت گردید. برای گرفتن نقطه ذوب از دستگاه Electro thermal 9200 استفاده گردید. هدایت الکتریکی این کمپلکس ها با استفاده از دستگاه هدایت سنج مدل Jen way 4510-Conductivity Meter اندازه گیری شد. همچنین آنالیز عنصری این کمپلکس ها نیز با استفاده از دستگاه PerkinElmer 240C ثبت گردید.

#### سنتز لیگاند DNOP

لیگاند مورد نظر از تترازول، ۳،۵-دی نیترو بنزوئیل کلراید و پیریدین مطابق مرجع<sup>۱</sup> سنتز گردید (شکل ۱). راندمان محصول ۹۵٪ و بصورت کریستال های زرد رنگ بوده و نقطه ذوب آن ۱۶۸ °C ثبت گردید. طیف FT-IR ترکیب، تطابق خیلی خوبی با داده های مرجع گزارش شده داشت. داده های IR در قرص KBr بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ : (w) ۱۰۲۱، (s) ۱۲۸۵، (m) ۱۳۴۷، (m) ۱۴۵۵۷، (m) ۱۵۳۶، (w) ۱۵۹۷، (s) ۱۶۳۲، (m) ۳۰۹۸.



شکل ۱: ساختار لیگاند DNOP

**(I) سنتز کمپلکس  $[\text{Co}(\text{DNOP})_2\text{Cl}_2]$** 

برای تهیه این کمپلکس (۰/۱۸۸ گرم، ۰/۶۰ میلی مول) از لیگاند (DNOP) در داخل بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی لیتری، در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل در حال رفلاکس ریخته شد. لیگاند در حالی که توسط همزن مغناطیسی بهم زده می شد، حل گردید و رنگ محلول زرد کم رنگ شد. سپس (۰/۰۷۲ گرم، ۰/۳۰ میلی مول) نمک دی کلرید کبالت شش آب (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) در داخل بشر ۵۰ میلی لیتری در ۲۰ میلی لیتر مخلوط ۱:۲ از استونیتریل/اتانول حل شد. محلول سرمه‌ای رنگ نمک فلز قطره قطره در طی ۳۰ دقیقه به محلول لیگاند در حال رفلاکس همراه با همزدن اضافه شد. با پیشرفت واکنش و همراه با افزایش رسوب، محلول به رنگ زرد متمایل شد. برای اطمینان از کامل شدن واکنش عمل رفلاکس و هم زدن ۳ ساعت ادامه یافت و در نهایت رسوب زرد رنگ برای بررسی‌های بعدی با استون و اتانول شستشو داده شده و خشک گردید (شکل ۲). نقطه تجزیه برای این ترکیب °C ۲۸۶ بوده و راندمان عمل ۸۹٪ بدست آمد. داده‌های IR در قرص KBr بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ : ۴۴۶(s), ۹۱۷ (m), ۱۰۸۷ (m), ۱۳۰۵ (s), ۱۳۵۲ (w), ۱۴۱۸ (s), ۱۴۹۲ (s), ۱۵۴۶ (w), ۳۰۸۶ (w).

درصد عناصر محاسبه شده:

C: ۴۱/۳, H: ۲/۰, N: ۱۸/۸, Co: ۷/۸

درصد عناصر یافت شده:

C: ۴۱/۵, H: ۲/۲, N: ۱۸/۹, Co: ۸/۱

**(I) سنتز کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{DNOP})_2\text{Cl}_2]$** 

برای تهیه این کمپلکس از لیگاند (DNOP) و نمک دی کلرید نیکل شش آب (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) مطابق روش سنتز کمپلکس  $[\text{Co}(\text{DNOP})_2\text{Cl}_2]$  استفاده گردید (شکل ۲). نقطه تجزیه برای این ترکیب °C ۳۱۶ بوده و راندمان عمل ۸۳٪ بدست آمد. داده‌های IR در قرص KBr بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ : ۴۲۲(s), ۹۱۸ (m), ۱۰۸۹ (m), ۱۲۹۹ (s), ۱۳۴۶ (w), ۱۴۲۱ (s), ۱۴۸۰ (s), ۱۵۳۹ (w), ۱۵۹۵ (s), ۳۰۸۶ (m).

درصد عناصر محاسبه شده:

C: ۴۱/۳ , H: ۲/۰ , N: ۱۷/۴ , Ni: ۱۸/۵

درصد عناصر یافت شده:

C: ۴۱/۵ , H: ۲/۲ , N: ۱۷/۶ , Ni: ۱۸/۷

### (III) [Cu(DNOP)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] کمپلکس

برای تهیه این کمپلکس از لیگاند (DNOP) و نمک دی نیترات مس دوآبه (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) مطابق روش سنتز کمپلکس [Co(DNOP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] استفاده گردید. نقطه تجزیه برای این ترکیب °C ۳۴۸ بوده و راندمان عمل ۷۴٪ بدست آمد. داده های IR در قرص KBr بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ : ۴۱۸(s), ۹۲۳ (m), ۱۰۷۹ (m), ۱۳۱۶ (s), ۱۳۴۲ (w), ۱۴۴۲ (s), ۱۴۷۶ (s), ۱۵۳۸ (w), ۱۵۹۵ (s), ۱۶۳۳ (s), ۳۰۸۶ (m).

درصد عناصر محاسبه شده:

C: ۳۷/۲ , H: ۲۲/۵ , N: ۱۷/۴ , Cu: ۱۳/۵

درصد عناصر یافت شده:

C: ۳۶/۹ , H: ۲/۳ , N: ۱۷/۶ , Cu: ۱۳/۲

### (IV) [Cd(DNOP)CL<sub>2</sub>] کمپلکس

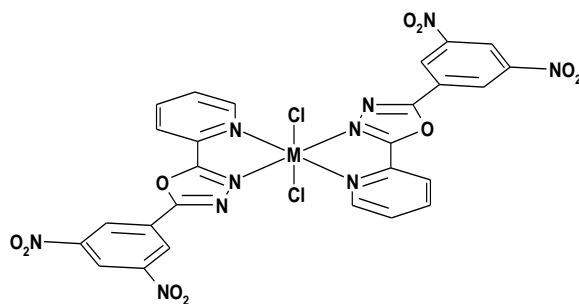
برای تهیه این کمپلکس از لیگاند (DNOP) و نمک دی کلرید کادمیوم آبدار (CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) مطابق روش سنتز کمپلکس [Co(DNOP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] استفاده گردید (شکل ۳). نقطه تجزیه برای این ترکیب °C ۳۲۹ بوده و راندمان عمل ۷۸٪ بدست آمد. داده های IR در قرص KBr بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ : ۴۴۵ (s), ۹۲۳ (m), ۱۰۸۲ (m), ۱۳۰۵ (s), ۱۳۴۷ (w), ۱۴۲۸ (s), ۱۴۸۲ (s), ۱۵۴۱(w), ۱۵۹۱ (s), ۱۶۳۰ (s), ۳۰۵۲ (m).

درصد عناصر محاسبه شده:

C: ۳۱/۴ , H: ۱/۴ , N: ۱۴/۱ , Cd: ۷/۸

درصد عناصر یافت شده:

C: ۳۱/۲ , H: ۱/۷ , N: ۱۴/۲ , Cd: ۸/۱



M= Co, Ni

شکل ۲: ساختار کمپلکس  $[M(DNOP)_2Cl_2]$ 

### آزمون MTT بر روی سلول های رده HeLa

برای انجام این آزمون ابتدا سلول های سرطانی رده HeLa در شیب غلظت های ۱۵/۶۲۵، ۳۱/۲۵، ۶۲/۵، ۱۲۵ و ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر ( $\mu\text{g/ml}$ ) از کمپلکس های سنتز شده، تحت تیمار ۱۶ ساعته قرار گرفتند. بعد از گذشت ۱۶ ساعت، محیط رویی سلول ها دور ریخته شد و سلول ها با بافر فسفات سالین سرد شستشو داده شد. سپس به سلول ها محیط کشت تازه محتوی ۱۰٪ MTT اضافه شد. اطراف پلیت را فویل آلومینیومی پیچیده و به مدت ۳ تا ۴ ساعت در انکوباتور نگهداری شد. با انجام واکنش احیای MTT و تشکیل کریستال های نامحلول فورمازون، رنگ محیط به آبی تغییر یافت. جهت انحلال کریستال های فورمازون و ارزیابی میزان واکنش، به هر یک از چاهک ها مقدار ۱۲۵ میکرو لیتر بافر گلايسين با  $\text{pH}=10/5$  و یک میلی لیتر DMSO افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد تا کریستال های فورمازون کاملاً حل شوند. جذب نوری با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری، و درصد ماندگاری سلول ها محاسبه گردید.

### بحث و نتیجه گیری:

#### طیف الکترونی

در طیف الکترونی این کمپلکس ها دو نوع انتقال دیده می شود. انتقالات ناحیه UV که از نوع CT بوده و مربوط به انتقال بار بوده و در ناحیه ۳۲۱nm ظاهر می شود. نوع دوم انتقالات که در ناحیه مرئی است، برای هر کمپلکس در طول موج خاصی ظاهر می شود و از نوع انتقالات  $d \rightarrow d$  می باشد. این انتقالات در جدول ۱ آمده است.<sup>۶</sup>

جدول ۱: بررسی طیف الکترونی لیگاند و کمپلکس ها

ترکیب	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\lambda_3$ (nm)
DNOP	۲۰۵	۳۲۱	-
(I)	۳۲۳	۳۷۶	۴۰۷
(II)	۳۲۱	۳۵۴	۴۳۲
(III)	۳۲۷	۳۵۹	۷۲۱

برای کمپلکس (I) پیک جذبی ناحیه ۳۷۶nm مربوط به انتقالات الکترونی  $d_{xz} \rightarrow dz^2$  و  $d_{yz}$  و پیک جذبی ناحیه ۴۰۷nm مربوط به انتقالات الکترونی  $d_{xz} \rightarrow dx^2-y^2$  و  $d_{yz}$  می باشد. همچنین برای کمپلکس (II) نیز پیک جذبی ناحیه ۳۵۴nm مربوط به انتقالات الکترونی  $d_{xz} \rightarrow dz^2$  و  $d_{yz}$  و پیک شانه واقع در ناحیه ۴۳۲nm مربوط به انتقالات الکترونی مربوط به اوربیتال  $d_{xz} \rightarrow dx^2-y^2$  و  $d_{yz}$  می باشد. این انتقالات الکترونی که در ناحیه مرئی بوجود می آیند نشان تعیین کننده رنگ کمپلکس بوده و از نوع انتقالات  $d \rightarrow d$  فلز مرکزی می باشند.

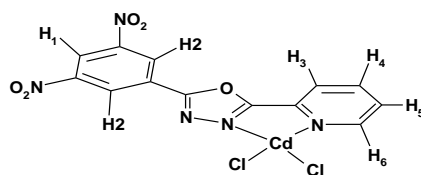
### طیف FT-IR

در طیف FT-IR کمپلکس های مورد نظر تمام پیک های مورد انتظار دیده می شود که مهمترین آنها مربوط به پیوندهای M-L می باشد. سیگنال مربوط به پیوند کوئوردینانسی بین فلز مرکزی و لیگاند، معمولا در ناحیه پایین تر از  $600 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. همچنین با مقایسه هر یک از این طیف ها با طیف FT-IR لیگاند متوجه جابجایی ها و شیفت هایی در طیف کمپلکس نسبت به طیف لیگاند می شویم که مهمترین آنها مربوط به طیف جذبی  $C=N$  می باشد که در ناحیه  $1640$  نشان از کوئوردینه شدن فلز با لیگاند و به هم خوردن تقارن ترکیب اولیه دارد.<sup>۹</sup>

### بررسی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$

در طیف  $^1\text{HNMR}$  کمپلکس (IV) شش پیک دیده می شود که مربوط به شش نوع هیدروژن لیگاند اگزادیازول است. با توجه به شکل ۱ تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $7/68-7/71$  ppm مربوط به  $H_4$ ، تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $8/09-8/13$  ppm مربوط به  $H_5$ ، تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $8/35-8/37$  ppm مربوط به  $H_6$ ، تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $8/83-8/84$  ppm مربوط به  $H_3$ ، تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $9/02$  ppm مربوط به  $H_2$  و تغییر مکان شیمیایی ناحیه  $9/075-9/078$  ppm مربوط به  $H_1$  می باشد. تغییر مکان شیمیایی مشاهده شده در طیف  $^1\text{HNMR}$  کمپلکس در ناحیه که

مربوط به H6 می باشد نسبت به طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند نشان دهنده کوئوردینه شدن این لیگاند با کادمیوم است. طیف  $^{13}\text{C NMR}$  این کمپلکس نیز نشان دهنده تمام پیک‌ها و تغییر مکان‌های شیمیایی مورد انتظار برای هر کربن می باشد.<sup>۷</sup>



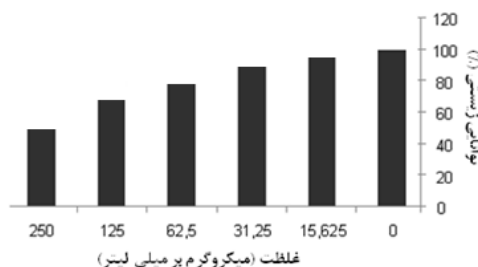
شکل ۳: ساختار کمپلکس  $[\text{Cd}(\text{DNOP})\text{Cl}_2]$

### هدایت سنجی

بررسی میزان هدایت الکتریکی مولی بدست آمده برای کمپلکس‌های مورد نظر در حلال DMF/استونیتریل، نشان می‌دهد که این کمپلکس‌ها، یونی نبوده و غیرالکترولیت می باشند. در حلال DMF/استونیتریل برای محلول با غلظت  $M \cdot 10^{-3}$  از کمپلکس (I) هدایت مولی برابر  $8/46 \text{ s.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ، برای کمپلکس (II) برابر  $21/33 \text{ s.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ، هدایت مولی برای کمپلکس (III) برابر  $12/73 \text{ s.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  و برای کمپلکس (IV) هدایت مولی برابر  $2/49 \text{ s.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$  می باشد. در دمای  $25^\circ\text{C}$  هدایت مولی بدست آمده نشان دهنده غیر الکترولیت بودن برای این کمپلکس‌ها است.<sup>۸</sup>

### مطالعات بیولوژیکی

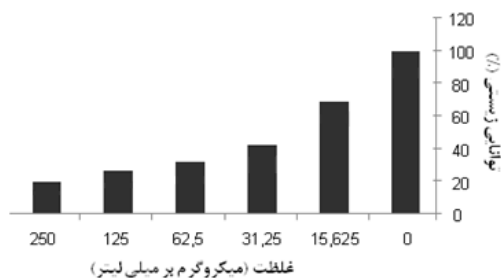
برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج حاصل از آزمایشات بیولوژیکی، هر آزمون دو بار انجام گرفته و میانگین حاصل از دو آزمون را مورد بررسی قرار دادیم. از میان کمپلکس‌های مورد بررسی، کمپلکس (I) و (IV) تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی رشد و متاستاز سلول‌های سرطانی رده McCoy نداشتند. کمپلکس (II) تاثیر خوبی در جلوگیری از رشد و متاستاز سلول‌های سرطانی داشت. این تاثیر در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است با افزایش غلظت تاثیر کمپلکس نیز در جلوگیری از رشد سلول‌های سرطانی افزایش می‌یابد.



نمودار ۱: میزان بقاء سلول‌های سرطانی پس از تیمار با کمپلکس (II)

کمپلکس (II) نیز تاثیر بسیار خوبی در جلوگیری از رشد و متاستاز سلول‌های سرطانی از خود نشان داد. این تاثیر در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است با افزایش غلظت تاثیر کمپلکس نیز در جلوگیری از رشد

سلول های سرطانی افزایش می یابد. به طوری که در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، پس از تیمار ۱۶ ساعته ۷۸٪ سلول ها دچار مرگ سابتوتوکسیک شده و تنها ۲۲٪ از سلول ها توانایی زیستی داشتند.<sup>۱۰</sup>



نمودار ۲: میزان بقاء سلولهای سرطانی پس از تیمار با کمپلکس (III)

جدول ۲: نتایج حاصل از تیمار سلولهای سرطانی با کمپلکس  $[\text{Ni(L)}_2\text{Cl}_2]$

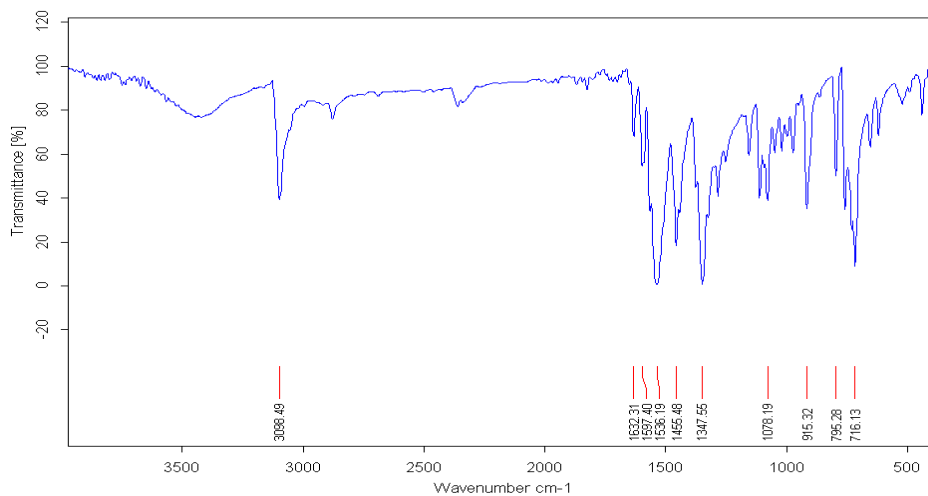
Concentration	OD1	OD2	Vibility1	Vibility2	Av
۰	۱/۵۷	۱/۶	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۵/۶۲۵	۱/۶۱	۱/۵۳	۱۰۲/۳۶	۹۵/۶۳	۹۸/۹۹
۳۱/۲۵	۱/۶	۱/۵	۱۰۱/۹۱	۹۳/۷۵	۹۷/۸۳
۶۲/۵	۱/۵۴	۱/۴۹	۹۸/۰۹	۹۳/۱۳	۹۵/۶۱
۱۲۵	۱/۳	۱/۲۹	۸۲/۸۰	۸۰/۶۳	۸۱/۷۱
۲۵۰	۰/۹۵	۰/۸۸	۶۰/۵۱	۵۵/۳۱	۵۷/۹۱

جدول ۳: نتایج حاصل از تیمار سلولهای سرطانی با کمپلکس  $[\text{Cu(L)}(\text{NO}_3)_2]$

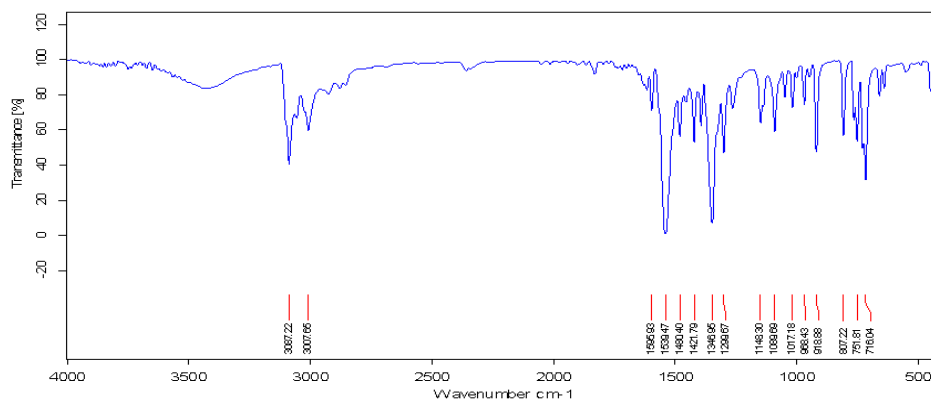
Concentration	OD1	OD2	Vibility1	Vibility2	Av
۰	۱/۵۷	۱/۶	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۱۵/۶۲۵	۱/۱۰	۱/۰۴	۷۰/۱۹	۶۵	۶۷/۶۰
۳۱/۲۵	۰/۵۵	۰/۵۵	۳۵/۲۹	۳۴/۱۹	۳۴/۷۴
۶۲/۵	۰/۴۶	۰/۴۵	۲۹/۲۴	۲۸/۴۴	۲۸/۸۴
۱۲۵	۰/۴۰	۰/۳۸	۲۱/۶۱	۲۳/۶۹	۲۲/۶۵
۲۵۰	۰/۳۰	۰/۲۹	۱۹/۳۶	۱۸/۱۲	۱۸/۷۴



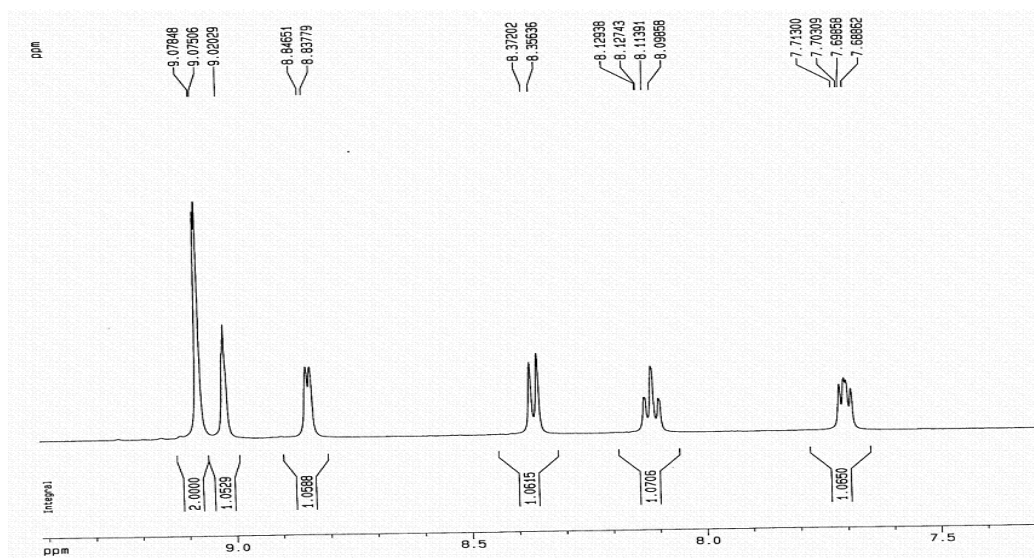
طیف FT-IR لیگاند ۲-(۵،۳-دی-نیتروفنیل)-۴،۳،۱-(اگزادiazول-۲-ایل) پیریدین (DNOP) در قرص KBr



طیف FT-IR کمپلکس [Ni(L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] در قرص KBr



طیف <sup>1</sup>H NMR کمپلکس [Cd(L)Cl<sub>2</sub>] در حلال DMSO-d<sup>6</sup>



## نتیجه گیری کلی:

بررسی طیف های حاصل از این چهار کمپلکس و خواص فیزیکی آنها نشان دهنده کوئوردینه شدن فلز مرکزی با لیگاند DNOP از ناحیه نیتروژن پیریدینی و نیتروژن اگزادiazول بود. نتایج نشان داد که نسبت استوکیومتری فلز/لیگاند استفاده شده در مواد اولیه تاثیری در نسبت استوکیومتری فلز/لیگاند در کمپلکس های بدست آمده ندارد. همچنین ساختار این کمپلکس ها با توجه به داده های طیفی مطابق آنچه در متن مقاله آمده است پیشنهاد گردید. تاثیر این کمپلکس ها نیز با توجه به نتایج حاصل از آزمون MTT ارتباط به ساختار فضایی و همچنین آرایش الکترونی اتم مرکزی کمپلکس دارد.

## مراجع:

- ۱- کوهی زرگر ب. ۱۳۸۶: سنتز و شناسایی ترکیبات نیتروژن دار ۱ و ۳ و ۴ اگزادiazول با استخلاف های مختف، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم.
- ۲- موفق ف. ۱۳۸۷: سنتز و شناسایی ترکیبات نیتروژن دار جدید از فلز کادمیوم و بررسی خواص آنها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، دانشکده علوم.
- ۳- رجایی ص. ۱۳۸۶: سنتز و شناسایی کمپلکس های نیتروژن دار جدید مس و بررسی خواص آنها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، دانشکده علوم
- ۴- احدزاده س. ۱۳۸۶: سنتز و شناسایی کمپلکس های جدید نیتروژن دار عناصر واسطه و بررسی خواص ضد سرطانی آنها، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، دانشکده علوم.

5- M. Du. *J. Chem. Crystallogr.* 2002, **32**, 57.

6- P. G. Mez-Saiz. *Polyhedron.* 2002, **21**, 2257.

7- M. Du. *Inorganica Chimica Acta.* 2006, **359**, 2575.

8- P. G. mez-Saiz. *Polyhedron.* 2002, **21**, 2257.

9- N. K. Singh. *Transition Met Chem.* 2010, **35**, 205.

10- B. Thati. *European Journal of Pharmacology.* 2007, **569**, 16.