

اثر اِن اکسایدیشن بر روی کمپلکس فلزی متشکل از لیگاند ایزوسینکومرونیک اسید

مارال آقامحمدی ، مسعود میرزائی \* و مریم بازرگان گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران پست الکترونیک: mirzaeesh@um.ac.ir

#### چکیدہ

یکی از اهداف شیمی مدرن و مهندسی کریستال، طراحی و ساخت ترکیبات جدید با ویژگیهای مطلوب است. در بین ایزومرهای پیریدین-۲،۸-دیکربوکسیلیک اسید (۳-۶=۶)، H2pydc (اسید ایزوسینکومرونیک و یا پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید) به علت ویژگی جالب برای ایجاد ساختارهای گسترش یافتهی چند بُعدی، گزینهی مناسبی برای تولید تکتونهای فلزی هستند. قابل توجه است که ترکیبات حاوی لیگاندهای گروه اِن-اکساید به عنوان عامل ضد HIV، جاذب گاز، عامل لومینسانس و غیره مورد استفاده قرار میگیرد که این ویژگیها مارا تشویق کرد تا از لیگاند پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید اِن-اکساید برای تهیهی ترکیبات جدید استفاده قرار میگیرد که این ویژگیها ترکیب کوئوردینانسی جدید بر پایهی پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید اِن-اکساید و ناز مس ارائه میشود که توسط تجزیهی عنصری، طیف سنجی زیر قرمز و نقطه ذوب شناسایی شده است. فرمول پیشنهادی برای این ترکیب به صورت <sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(۱) است. **کلیدواژهها:** مهندسی بلور، ایزوسینکومرونیک اسید، پیریدین-۲٬۵-دیکربوکسیلیک اسید اِن-اکساید و فلز مس ارائه میشود که توسط تجزیهی عنصری،

# The N-oxidation effect on the metal complexe based of isocinchomeronic acid ligand

Maral, Aghamohamadi; Masoud, Mirzaei\*; Maryam, Bazargan<sup>3</sup> Department of Chemistry Faculty of Science<sup>1</sup>, Ferdowsi University of Mashhad, 917751436, Mashhad, Iran E-mail: mirzaeesh@um.ac.ir

### Abstract

The design and construction of new compounds with favorable properties is the main purpose of the modern chemistry and crystal engineering. Among the positional isomers of pyridine-2,n- dicarboxylic acids (n = 3-6), H2pydc (isocinchomeronic acid or pyridine-2,5-dicarboxylic acid) is an appropriate candidate for constructing metallotectons due to its interesting features to construct the higher-dimensional extended structures. Interestingly, N-oxidation family ligands have been utilized as an anti-HIV agent, gas adsorbent, luminescent agent, etc., which encouraged us to prepare new complexes with the pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide ligand.

Herein, we would like to report successful preparation of new coordination complexes based on pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide and cupper metal that were characterized by physico-chemical approaches such as elemental analysis elemental analysis, IR spectroscopy and melting point. Based on our obtained data it may be formulated as  $Cu(Hpydco)_2(H2O)_2$  (1).

Keywords: crystal engineering, isocinchomeronic acid, pyridine-2,5-dicarboxylic acid N-oxide, cupper.



#### ۱– مقدمه

هدف اصلی شیمی مدرن طراحی و ساخت ترکیبهایی جدید با ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی مطلوب است. بیتردید انتخاب منطقی و هدفمند یک لیگاند آلی مناسب با توانایی کوئوردینه شدن بالا که بتواند یک ساختار ویژه را به فلز تحمیل کند و هم چنین ابعاد ساختار نهایی را کنترل کند یکی از بحث برانگیزترین موضوعات در زمینه ی مهندسی کریستال در سالهای اخیر بشمار میآید [۱]. بطوریکه از اهمیت طراحی لیگاند میتوان به زمینههایی مانند کاربردهای زیست پزشکی[۲، ۳]، کشف و جمع-آوری یونهای فلزی سمی در محیط زیست و جداسازی یونهای فلزی [۳] اشاره کرد. در سال های اخیر توجه زیادی به مشتقات پیریدین دی کربوکسیلیک اسید برای طراحی و سنتز ترکیبهای جدید با ویژگیهای مطلوب شده است.

مطالعات نشان میدهد که از بین ایزومرهای n,۲-پیریدیندی کربوکسیلیک اسید (h = 3 - 6) لیگاند پیریدین-۵٫۲-دی کربوکسیلیک اسید (H<sub>2</sub>pydc) به دلیل موقعیتهای ویژهی گروههای کربوکسیلاتش کاندید مناسبی برای ساخت تکتونهای فلزی با ویژگیهای جالب ساختاری میباشد و کمپلکس های بی شماری از این لیگاند با فلزهای واسطه و لانتانوئیدها بدست آمده و شناسایی شده است. در واقع قرار گرفتن گروه کربوکسیلات موقیت ۲ در مجاورت گروه N دهندهی پیریدینی، میتواند با فلز کیلیتهای پنج عضوی پایدار تشکیل دهد. افزون بر این، گروه کربوکسیلات موقعیت ۵ به دلیل نیروی الکتروستاتیکی و قدرت الکترون دهندگیاش دارای توانایی پل شوندگی با فلزهای مجاور می باشد که میتواند موجب تشکیل ساختارهای پلیمری گردد. همچنین این گروه کربوکسیلات می تواند پذیرنده ییوند هیدروژنی باشد و منجر به تشکیل ساختارهای سوپرامولکولی چند بعدی گردد که برای دو ایزومر پیریدین-۳٫۲-دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۶٫۲-دی کربوکسیلیک اسید چنین قابلیتی مشاهده نمی شود [۴-۲۳].

با اُکسیداسیون حلقه پیریدین، اکسیژن موجود در قطعه اِن-اکساید در لیگاند H₂pydco دهنده ی بهتری نسبت به نیتروژن بار پیریدینی در پیریدین-۵٫۲-دی کربوکسیلیک اسید به شمار میرود. همچنین این اُکسیداسیون سبب میشود نیتروژن بار الکتریکی جزئی مثبت و اکسیژن بار جزئی منفی داشته باشد، بنابراین سیستم قطبی شده و شانس بیشتری برای جذب گازهایی با چهار قطبی الکتریکی مانند کربن دی اکسید را دارد [۱۴]. با اُکسیداسیون حلقه پیریدین یک مُد کوئوردیناسیونی جدید نیز بوجود میآید بطوری که اتم نیتروژن حلقه در پیریدین-۵٫۲-دی کربوکسیلیک اسید دهنده ی یک جفت الکترون است، اما گروه اِن-اکساید قابلیت دهندگی سه جفت الکترون را دارد، بنابراین حالت قطعه ی اِن-اکساید توانایی بهتری دارد تا به مراکز فلزی بیشتری کوئوردینه شود [۹-۱۱]. مجاورت گروه کربوکسیلات موقیت ۲ و اکسیژن قطعه ی اِن-اکساید بوانایی بهتری دارد تا به مراکز فلزی بیشتری عضوی با فلز میشود، که نسبت به حلقه های پنج عضوی با تغییر صورت بندی مسطح به پیچ خورده همراه است. همچنین مطالعات پایگاه دادههای ساختاری کمبریج CSD نشان میدهد که لیگاند H₂pydco مُدهای کوئوردیناسیونی منود دارد مثل کیلیت که باعث تشکیل ترکیبات مونومری شده یا همزمان بصورت کیلیت شونده و پلساز اُند که باعث تشکیل ترکیبات دیمری یا پلیمری میشود (شکل ۱)[۸۸-۲۷].



بیست و ششمین همایش ملی بلورشناسی و کانی شناسی ایران

26<sup>th</sup> Symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran (SCMI) و ۴ بهمن ماه ۱۳۹۷ دانشگاه بینالمللی امام خمینی<sup>(ره)</sup>



شکل ۱: مُدهای کوئوردیناسیونی متفاوت لیگاند H<sub>2</sub>pydco.

از کاربرد های متنوع و جالب این خانواده از لیگاندهای اِن-اکسایدی میتوان به جذب گاز، لومینسانس، خواص کاتالیزوری، فعالیت های ضد باکتریایی ، ویژگی های ضد سرطانی ، شیمی سطح و مغناطیس اشاره کرد. بر اساس مطالعات CSD (۲۰۱۸) در شکل دو مشاهده میشود که تعداد کمپلکس های حاوی پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید اِن-اکساید (H₂pydco) به مراتب کمتر از H₂pydco است. در این مقاله، یک کمپلکس کئوردیناسیونی جدید از لیگاند H₂pydco و فلز مس گزارش شده است.



شکل۲ : نمایش فراوانی ترکیب های سنتز شده با خانواده ی پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید اِن-اکساید در مقایسه با پیریدین-۵٫۲-دیکربوکسیلیک اسید.



# ۲- مواد و روشها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مقاله، بهطور تجاری خریداری و به دلیل خلوص بالا، بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. دستگاه تعیین نقطهی ذوب، مدل 9300 Electrothermal است. طیف زیرقرمز در گسترهی <sup>1</sup>-۴۰۰۰ – ۶۰۰ با قرصهای KBr بهوسیلهی دستگاه Buck 500 ثبت شده است. تجزیهی عنصری C، H و N با میکروآنالیزور Thermo Finnigan مدل EA 1

سنتز ترکیب ۱

ابتدا محلولی از ۱/۱ میلی مول پیریدین-۵٫۲-دی کربوکسیلیک اسید اِن⊣کساید ۱/۱میلی مول پیرازین در ۶ میلی لیتر آب مقطر به مدت دو ساعت هم زده شد. سپس ۱/۱ میلی مول از CuCl₂.6H₂O در ۲ میلی لیتر آب مقطر به محلول فوق افزوده شد و محلول نهایی سه ساعت دیگر هم زده شد. پس از پایان واکنش، محلول در دمای اتاق قرار داده شد و با تبخیر آهسته ی حلال کریستالهای میلهای شکل سبز رنگ شفاف بعد از ۲۰ روز با بهره ۲۰٪ (برمبنای H₂pydco) به دست آمدند. نقطهی ذوب : C° کریستالهای میلهای شکل سبز رنگ شفاف بعد از ۲۰ روز با بهره ۲۰٪ (برمبنای ۲۶/۲۶) به دست آمدند. نقطهی ذوب : C° ۱۹۳. تجزیهی عنصری برای ۲/۱۶ ایتروژن، ۲۰۹۵ (./) مقدار محاسبه شده : کربن، ۳۶/۲۶؛ هیدروژن، ۲/۲۶؛ نیتروژن،۶۰/۶ مقدار تجربی: کربن، ۳۶/۳۷؛ هیدروژن، ۲/۲۹؛ نیتروژن، ۵۹/۵. طیف زیر قرمز ( KBr 'mac)، ۲۵۷، ۸۶۶، ۹۵۴، ۱۱۵۸، ۱۳۵۸، ۱۳۹۶،

۳- بحث

سنتز و شناسایی

نوع حلال و تغییر شرایط واکنش بهعنوان پارامترهای مهم در فرآیند سنتز ترکیب ۱ میتواند نقش داشته باشد، بهطوری که با تغییر هرکدام از آنها این امکان وجود دارد که فرآوردهی مورد نظر یا تشکیل نگردد و یا اینکه روی بازده و کیفیت محصول نهایی تاثیرگذار باشد. همان طور که در بالا اشاره شد، حلال مورد استفاده برای سنتز ترکیب ۱ آب بوده است، اما به منظور بررسی اثر حلال بر تشکیل ترکیب نهایی، واکنش هایی با استفاده از مخلوط حلال های اتانول و آب (نسبت حجمی ۱:۱) و همچنین متانول و آب (نسبت حجمی ۱:۱) انجام شد که نتایج نشان داد استفاده از مخلوط این حلال ها باعث پایین آمدن کیفیت کریستال ها میشود ولی با مخلوط حلال های THF و آب هیچ محصولی مشاهده نشد. همچنین تغییر شرایط واکنش ترکیب ۱ از دمای محیط به رفلاکس باعث افزایش بهره به ۹۵٪ و تسریع در فرایند کریستال گیری به سه روز (بجای ۲۰ روز در شرایط روتین) شد. بعلاوه با انجام واکنش ترکیب ۱ در شرایط هیدروترمال (دمای ۱۳۰ درجهی سانتیگراد به مدت ۸ ساعت) نیز بهره به شدت پایین آمد رمد کریب تام ماین ترکیب ۱ مدر مه به موتر روز کاهش یافت. همچنین با دوبرابر کردن مقدار مواد اولیه در همان حجم حلال باعث شد که بهرهی ترکیب ۱ به ۹۵٪ و تسریع در فرایند کریستال گیری به سه روز (بجای ۲۰ روز در شرایط روتین) شد. بعلاوه با مدر ایجام واکنش ترکیب ۱ در شرایط هیدروترمال (دمای ۱۳۰ درجهی سانتیگراد به مدت ۸ ساعت) نیز بهره به شدت پایین آمد باعث شد که بهرهی ترکیب ۱ به ۹۵٪ افزایش یابد و درضمن مدت کریستال گیری به چهار روز کاهش یافت.

طيفسنجى زير قرمز





شکل ۳: مقایسهی طیف زیرقرمز لیگاند H<sub>2</sub>pydco، پیرازین و ترکیب ۱

بررسی ترکیب ۱



بررسیهای CSD برای لیگاند H<sub>2</sub>pydco نشان میدهد که با اتصال این لیگاند به فلز هم ترکیبات مونومری تشکیل میشود (با تشکیل حلقهی کیلیت شش عضوی بین گروه کربوکسیلات موقیت ۲و اکسیژن اِن-اکساید) و هم ترکیبات دیمری یا پلیمری تشکیل میشود (بصورت کیلیت شونده و همچنین پلساز از گروه کربوکسیلات موقعیت ۵) (شکل ۱)[۱۸-۲۱]. بر اساس نتایج جدول یک، از بین ۱۵ ترکیب گزارش شده برای لیگاند H<sub>2</sub>pydco در ترکیبهای ۴، ۵، ۶، ۲۰ ۳۰-۱۶ لیگاند کمکی وارد نشده است، شاید این پدیده را به ازدحام فضایی گروههای کربوکسیلات در موقیعت ۲ و ۵ این لیگاند نسبت داد. نتایج آنالیز عنصری ترکیب ۱ نشان میدهد که در این ترکیب هم لیگاند کمکی پیرازین وارد نشده است (شکل ۵) و در آن لیگاند <sup>-</sup> کمپرا دودندانه عمل کرده و ترکیب مونومری را ایجاد میکند، بعلاوه ساختار ترکیب ۱، تقریبا همساختار با کمپلکس آنیونی ترکیب ۴ در جدول ۱ است (شکل ۴). درضمن، تاکنون فقط سه ترکیب کمپلکسی متشکل از مس و لیگاند کمپلای ۱۰–۱۲ در جدول ۱)، آنها لیگاند کمکی فنانترولین و ۲،'۲–بای پیریدین وارد فضای کوئوردیناسیونی فلز مس شده است (ترکیبهای ۱۰ در جدول ۱)، لذا این میتواند تاییدی بر جدید بودن ترکیب ۱ گزارش شده در این مقاله باشد.



شکل ۴ : ساختار مولکولی ترکیب ۴ [۱۸].



شکل ۵: ساختار پیشنهادی برای ترکیب ۱.

بیست و ششمین همایش ملی بلورشناسی و کانی شناسی ایران

دانيكاه بكرابي لليطايم يتمنى

26<sup>th</sup> Symposium of Crystallography and Mineralogy of Iran (SCMI) ۳ و ۴ بهمن ماه ۱۳۹۷ دانشگاه بینالمللی امام خمینی<sup>(ره)</sup>

منبع	لیگاند کمکی	شکل کریستال ها	داده های تجزیه عنصری			فرمول شیمیایی	
			كربن	هيدروژن	نيتروژن		
			محاسبه شده: ٪ تجربی: ٪				
این مقاله	pz	میلهای سبز رنگ	79.79 79.79	7.91	9.04	$Cu(pydco)_2.2H_2O$	١
[1]	1		19.19	1.59	۵.٦۵		
[ \ \ ]	phen	منشوری(رنگ بلور	0.11	۲.۷۷	9.50	$[Mn_2(pydco)_2(phen)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	٢
[1]	CCUEL	کزارش نشده است.)	۵۱ <i>.</i> ۶۶	۲.۱۰	9.50		
[\\]	لیکاند کمکی	منشوری(رنگ بلور	T ۵. ۷ ۵	۲.۰۰	9.90	$[Mn(3-pydco)_2 (H_2O)_4]$	٣
<b>F</b> = <b>a 1</b>	ىدارد	کزارش نشده است.)	79.79	7.97	۷.۲۵		
[19]	Ina	نارنجی رنگ(شکل	T0.TV	۳.۹۷	4.74	$[Co(H_2O)_6][Co(pydco)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	۴
		گزارش نشده است.)	۲۵.۸۷	۳.۸۰	4.77		_
[ ۱۹]	Ina	صورتی رنگ(شکل	79.94	۵۵.۳	4.49	$[Co(pydco)(H_2O)_4]_2$	۵
		گزارش نشده است	76.78	۳.۴۱	4.98		
[19]	nnz	المعانية المعالم	7898	۳ ለ۶	449	[Ni(nydco)(H <sub>2</sub> O),]	6
['']	PPZ	سورتی سبر رت	TV 19	۳.۴۸ ۲.۳	44.		,
[10]		<u> </u>			···	$\begin{bmatrix} 7_{11}(\mathbf{r}_{11},1_{12},\mathbf{r}_{13}) \\ \end{bmatrix}$	
ניין	ppz	صفحهای بیرنگ	17.17	1.45	۲.۲۰ مربع	$[2n(pydco)(H_2O)_4]_2$	۷
[10]	1	. 1	17.11	1.17	1.11	$\left[\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right$	
[14]	ыру	چهار کوش نارنجی	F+.F4	F.7•	A.11	$[Co(pyaco)(b1py)(H_2O)_2]$ ·4H <sub>2</sub> O	^
[10]	1	رنگ	F•.77	۴.۰۰	۸.۱٦		-
[14]	phen	چهار کوش نارنجی	55.19	۲.۲۹	۷.۹۵	$[Co(pydco)(phen)(H_2O)_2] \cdot 5(H_2O) \cdot 0.2(EtOH)$	٩
[]	1.	رنگ	FF.99	1.19	A.11		
[۱۹]	ыру	سوزنی سبز رنگ	17.11	5.51	۸.۸۸	[Cu(Hpydco)(bipy)Cl]·2H <sub>2</sub> O	١٠
<b>F</b> = <b>a 1</b>	1.		77.97	۲.۲۰	۹.۰۵		_
[۱۹]	ыру	سوزنی ابی رنگ	49.77	۳.۱۱	9.51	${[Cu(Hpydco)(bipy)Cl]\cdot 2H_2O}_n$	11
			47.77	۳.۰۰	٩.٨٩		_
[۱۹]	phen	سوزنی سبز رنگ	36.11	7.40	۸۸.۸	$\{[AgCu(H_2O)_2(phen)(pydco)]\cdot NO_3\}_n$	17
			36.10	۲.۱۸	٨.٩٣		_
[٢٠]	phen	چهارگوش سفید رنگ	22.21	۲.۰۳	۳.۵۳	La(pydco)(CH <sub>3</sub> COO)(H <sub>2</sub> O)	۱۳
			۲۷.۳۹	7.04	۳.۵۷		
[۲۰]	phen	بیرنگ	18.31	۱.۹۷	۳.۴۲	Eu(pydco)(CH <sub>3</sub> COO)(H <sub>2</sub> O)	14
			79.44	7.04	۳.۳۲		
[٢٠]	phen	شكل كريستال گزارش	79.07	1.94	۳.۳۷	Gd(pydco)(CH <sub>3</sub> COO)(H <sub>2</sub> O)	۱۵
		نشده است	20.75	1.98	۳.۲۵		
[7]	phen	شكل كريستال گزارش	20.92	1.9٣	۳.۳۶	$Tb(pydco)(CH_3COO)(H_2O)$	18
	1	نشده است	18.14	7.14	7.77		

جدول ۱ : تمام ترکیبهای گزارش شده برپایهی لیاند pydco و فلز مس براساس سرچ CSD.

Pz = پیرازین، ۱۹ ۹ – ۱۰'۱۰ –فنانترولین، Ina = ایزونیکوتین آمید، ppz = پای پیرازین، bipy = ۲،'۲ – بای پیریدین.



## ۴- نتیجهگیری

در این مقاله، سنتز کمپلکس کئوردیناسیونی جدید بر پایهی لیگاند اکسیژن دهندهی پیریدین-۲،۵-دی کربوکسیلیک اسید ان-اکساید و فلز مس گزارش شد. شناسایی و مطالعهی ترکیب سنتز شده با کمک روشهای نقطه ذوب، تجزیهی عنصری، طیفسنجی زیر قرمز و همچنین استفاده از اطلاعات پایگاه دادههای ساختاری کمبریج CSD انجام شد

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، مراتب قدردانی خود را از حمایتهای مالی دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه صمیمانه ابراز میکنند (کد طرح ۳/۴۲۲۰۲).

## 8- مراجع

- [1] Pigge, F. C., CrystEngComm  $VT(T \cdot V) VFA-VTT$ .
- [v] Jones M.R., Duncan D., Storr T., Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry-1 (v. 17)  $Adoi: 1 \cdot . 1 \cdot \cdot 7/9YA111A99Y191.ch1.$
- [ $\mathfrak{r}$ ] Gorden A. E. V., Xu J., Raymond K. N., Chem. Rev  $\mathfrak{l} \cdot \mathfrak{r}$  ( $\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r}$ )  $\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r} \mathfrak{r} \mathfrak{r} \wedge \mathfrak{r}$ . [ $\mathfrak{r}$ ] Xue L., Luo F., Che Y. X., Zheng J. M., J Mol. Struct  $\Lambda \mathfrak{r} \mathfrak{r}$  ( $\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{r}$ )  $\mathfrak{l} \mathfrak{r} \mathfrak{r} \mathfrak{l} \mathfrak{r} \mathfrak{r}$ .
- [] Shankar K., Das B., Baruah J. B., RSC Adv T (TOIT) TATTA-TATTO.
- [8] Wei Y., Hou H., Li L., Fan Y., Zhu Y., Cryst Growth Des & (۲۰۰۵) ۱۴۱۳-۱۴۰۵.
- ۲) Huang S. L., Zhang L., Lin Y. J., Jin G. X., CrystEngComm ۱۵ (۲۰۱۳) ۸۵-۷۸.
- [ $\Lambda$ ] Wen L. L., Lu Z. D., Ren X. M., Duan C. Y., Meng Q. J., Gao S., Cryst Growth Des  $9(7 \cdot \cdot 9)77\Lambda 777$ . [9] Wen L. L., Dang D. B., Duan C. Y., Li Y. Z., Tian Z. F., Meng Q. J., Inorg. Chem
- FF (T... a) VIV--V191.
- [1.] Sun H. L., Wang X. L., Jia L., Cao W., Wang K. Z., Du M., CrystEngComm
- 14 (111) 211-211.
- [11] Xiong Y., Fan Y. Z., Yang R., Chen S., Pan M., Jiang J. J., Su C. Y., Chem. Commun & (1019) 14984-14981.
- [17] Balzarini J., Stevens M., Clercq E. D., Schols D., Pannecouque C., J. Antimicrob. Chemother aa  $(7 \cdot \cdot \Delta) 17A - 17\Delta.$
- [17] Lis S., Hnatejko Z., Barczynski P., Elbanowski M., J Alloys Compd "ff(T...) vf-v.
- [14] Xiong Y., Fan Y. Z., Yang R., Chen S., Pan M., Jiang J. J., Su C. Y., Chem. Commun & (1016) 14984-14981.
- [1] V. Milacic D. Chen L., Giovagnini A. Diez., D Fregon., Q. P Dou.; Toxicol. Appl. Pharmacol YT  $(\Upsilon \cdot \cdot \Lambda) \ \Pi \Pi - \Upsilon F.$
- [19] Colak A. T., Colak F., Yeşilel O. Z., Akduman D., Yılmaz F., Tumer M., Inorg. Chim. Acta "9" (7.1.)7149.
- [1V] Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, 5th edn. Wiley, New York (1997).
- [1A] Hosseini Hashemi Z., Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Sadeghi F., Ardalani M., Shamsipur M., J. Coord. Chem  $Y (Y \cdot 1A) (Y \cdot 1A)$
- [19] Hosseini Hashemi Z., Mirzaei M., Jafari A., Notash B., Hosseinpour P., Blake A. J., CrystEngComm  $(7 \cdot 19)$  just accepted.
- [Υ·] Sun H.-L., Wang X.-L., Jia L., Cao, W., Wang, K.-Z., Du, M., CrystEngComm ١۴ (Υ·١٢) Δ1Υ.