

## سنتز، شناسایی و مطالعات تئوری تعدادی از کمپلکس‌های بزرگ حلقه‌ی باز شیف

### منگنز(II)، روی(II) و کادمیم(II) حاوی ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید

حسن کی پور<sup>۱\*</sup>، محمدحسن زبردیان<sup>۲</sup>، مجید رضایی والا<sup>۳</sup>، صادق صالح زاده<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

<sup>۲</sup> دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۵/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۱۶

#### چکیده

با استفاده از دو لیگاند پلی آمین جدید شش دندانه‌ی ۷،۴- بیس(۲-پیریدیل متیل)-۷،۴- دی آزا آندکان-۱۰،۱- دی آمین ( $L^5$ ) و ۸،۵- بیس(۲-پیریدیل متیل)-۸،۵- دی آزا دودکان-۱۲،۱- دی آمین ( $L^6$ )، شش کاتیون کمپلکس بزرگ حلقه‌ی باز شیف  $[MSb^1]^{2+}$  و  $[MSb^2]^{2+}$  از واکنش تراکمی تمپلیت پلی آمین‌های فوق با ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید در حضور یون‌های فلزی منگنز(II)، روی(II) و کادمیم(II) در متانول تهیه گردیدند. همه‌ی کمپلکس‌های به دست آمده با استفاده از تکنیک‌های IR، طیف سنج جرمی (دراکتر موارد)، تجزیه‌ی عنصری و هدایت مولی و در مورد کمپلکس‌های روی و کادمیم با استفاده از اسپکتروسکوپی  $^{13}C$ ،  $^1H$  NMR مورد شناسایی قرار گرفتند. فعالیت ضد باکتری کمپلکس‌های سنتز شده، در برابر *Escherichia coli* (PTCC 10009)، *Bacillus cereus* (ATCC 7064)، *Taphylococcus Subrogation* (Lio) و *Staphylococcus aureus* (ATCC 6633) مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات تئوری یون کمپلکس‌های فوق با استفاده از انرژی‌های ترجیحی مربوطه در فاز گاز مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا ساختارهای مولکولی کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از روش تابع دانسیته‌ی چگالی بر پایه‌ی روش BP86 و سری پایه‌ی SVP و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ بهینه سازی شدند. نتایج نشان داد که در هر سه مورد، تشکیل کمپلکس‌های  $[1+1]$  با انرژی ترجیحی قابل ملاحظه‌ای محتمل‌تر می‌باشد.

کلمات کلیدی: ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید، لیگاند پلی آمین، کمپلکس بزرگ حلقه باز شیف، مطالعات تئوری، خواص ضد باکتری.

#### ۱-مقدمه

کمپلکس‌های فلزی بزرگ حلقه‌ی باز شیف در خصوص نقشی که در تسهیل درک فرآیند‌های مولکولی رخ داده در بیوشیمی، علم مواد، فرآیندهای کاتالیزگری، فعال سازی، پدیده‌های انتقال و جداسازی و هیدرو متالورژی دارند، مورد توجه قرار گرفته اند [۱]. دسته‌ی بزرگی از لیگاندهای بزرگ حلقه‌ی باز شیف  $[1+1]$  و  $[2+2]$  به این منظور سنتز شده‌اند تا نقش اتم‌های مختلف دهنده، موقعیت نسبی آن‌ها، تعداد و سایز حلقه‌های کی لیت دهنده‌ی حامل، انعطاف پذیری و شکل بخش کوئوردینه شوند روی اتصال انتخابی گونه‌های باردار و خنثی و خواص حاصل از این موارد کاملاً مشخص شود [۲].

در صورت احیا کردن بازهای شیف با استفاده از یک کاهنده ی مناسب به مشتقات پلی آمینی متناظر تبدیل می شوند. این ترکیبات پلی آمینی در برابر هیدرولیز مقاوم تر و نیز انعطاف پذیرترند. همچنین از آن جایی که دارای گروه های NH هستند، می توانند با استفاده از پیش ماده های سنتزی مناسب، مجدداً عامل دار شوند. بسته به شکل پیش ماده های فرمیلی، آمینی و یا یون های فلزی با روش تمپلیت به کار رفته، می توان سایزهای حلقه را طی واکنش حلقوی شدن متفاوت ساخت. اگر یک بخش دی کربونیلی با یک بخش دی آمینی با هم واکنش دهند، یک بزرگ حلقه ی [1+1] حاصل می شود. هنگامی که دو پیش ماده ی دی کربونیلی با دو تا دی آمین واکنش دهند، یک بزرگ حلقه ی [2+2] به دست می آید. اگر سه پیش ماده ی دی کربونیلی با دو تری آمین سه پایه ای واکنش دهد، یک بزرگ حلقه ی [3+2] تشکیل می شود. به همین صورت با استفاده از این روش سنتزی، هومولوگ های بزرگ حلقه ی [3+3]، [4+4] یا گونه های پلیمری [1+1] حاصل می شوند. به طور مشابه، از واکنش یک پیش ماده ی تری کربونیلی با یک تری آمین سه پایه ای، یک بزرگ حلقه ی [1+1] به دست می آید. در صورتی که از واکنش سه پیش ماده ی تری کربونیلی با یک آمین سه پایه، بزرگ حلقه ی [3+2] حاصل می شود. بر اساس پیش ماده های فرمیلی و یا آمینی به کار رفته، کمپلکس ها یا بازهای شیف بزرگ حلقه ی [1+1] متفاوت سنتز شده اند. تشکیل کمپلکس های تک هسته ای از اهمیت بیش تری برخوردار است؛ زیرا می توانند مواد اولیه ی مناسبی برای تشخیص گزینشی و تفکیک انتقالی کاتیون و یا آنیون ها باشند [2]. این ترکیبات به راحتی از طریق لیگاندهای نامتقارن تهیه می شوند؛ زیرا لیگاندهای نامتقارن به واسطه ی دارا بودن دو سمت متفاوت امکان فرایندهای گزینشی را فراهم می کند. به خوبی معلوم شده است که مشتقات دی فرمیلی، از طریق واکنش خود تراکمی با آمین های نوع اول  $H_2N-R-NH_2$  (R=زنجیره ی آلیفاتیک یا آروماتیک) و یا روش تمپلیت در حضور یون های فلزی مناسب، بزرگ حلقه های متقارن [2+2] را حاصل می کند [3]. هر چند از واکنش مشتقات فرمیلی با دی آمین نوع اول دارای زنجیره های مناسب می توان بزرگ حلقه های [1+1] را تشکیل داد. بنابراین، N,N- بیس (2-آمینو بنزیل) -1,10- دی آزا- 15-کراون-5 یا N,N- بیس (2-آمینو بنزیل) -4,13- دی آزا- 18-کراون-6 در اثر تراکم با 2,6- دی فرمیل-4-متیل فنول در حضور نمک های باریم (II) و سرب (II)، بزرگ حلقه های [1+1] متناظر تشکیل می دهند. نمک باریم (II) پرکلرات برای واکنش تمپلیت [1+1] بزرگ حلقه ها بسیار مناسب عمل می کند. با استفاده از باریم (II) تیوسیانات به جای باریم (II) پرکلرات فقط بزرگ حلقه ی بزرگ تر تشکیل می شود [4و5]. هنگامی که در واکنش تمپلیت پیش ماده ی دی آمینی N,N-- بیس (2-آمینو بنزیل)-1,10- دی آزا- 15-کراون-5 و 2,6- دی فرمیل-4-متیل فنول، از باریم تیوسیانات استفاده شود؛ زمان واکنش طولانی-تری (حداقل دو روز رفلاکس و هم زدن) لازم است تا بزرگ حلقه ی (7) به دست آید. در حضور تیوسیانات، یون باریم (II) در حفره ی بزرگ حلقه ی تشکیل شده به دام می افتد و بزرگ حلقه به صورت کمپلکس  $[Ba(7)(SCN)](SCN).2H_2O$  جداسازی می شود. این ترکیب به صورت الکتروولیت 1:1 در استونیتریل رفتار می کند که حضور یک گروه تیوسیانات را در فضای

کوئوردینانسیون باریوم (II) در این محلول تایید می‌کند [۶،۷]. تاکنون از آمین‌های مختلفی برای سنتز [۱+۱]، [۷-۴]، [۲+۲] [۸،۹]، [۳+۲]، [۱۳-۱۰]، [۳+۳]، [۱۴] و [۴+۴]، [۱۵-۱۷] و تراکم حلقوی بازهای شیف، با ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید استفاده شده است.

## ۲- روش تجربی

### ۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی به کار رفته شامل: ۲،۱- دی‌آمینو اتان، ۳،۱- دی‌آمینو پروپان، سدیم بوروهیدرید، پیریدین-۲- کربالدهید، N- (۳- برومو پروپیل) فتالیمید و ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید با حداکثر خلوص از شرکت فلوکا<sup>۱</sup> یا مرک<sup>۲</sup> تهیه شده‌اند. کلیه‌ی حلال‌ها و ترکیبات مورد استفاده به صورت تجاری تهیه گردیده‌اند و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند، به استثنای متانول که با استفاده از منیزیم گرانیول خشک گردیده است.

### ۲-۲- وسایل و تجهیزات

تجزیه‌ی عنصری با استفاده از میکروآنالیز Carlo-Erba Ea انجام شده است. طیف FT-IR در ناحیه‌ی  $4000 - cm^{-1}$  با قرص KBr یا نوجول و با استفاده از طیف سنج BIO-RAD FTS-40A و Perkin Elmer GX ثبت شده است. طیف‌های جرمی با استفاده از یک اسپکترومتر GC/MS Kratos-Ms-50T اندازه‌گیری شده‌اند. طیف‌های NMR لیگاندها به وسیله‌ی دستگاه، ساخت کارخانه‌ی ژئول FT NMR JEOL FX90Q و طیف کمپلکس‌ها با استفاده از دستگاه بروکر ۵۰۰MHz گرفته شده‌اند.

### ۳-۲- روش محاسباتی

کمپلکس‌های [۲+۲] یک فرم ساده دیمر برای کمپلکس‌های [۱+۱] نمی‌باشند، زیرا در کمپلکس‌های [۲+۲]، دو یون فلزی در داخل یک حفره‌ی بزرگ و در نزدیک هم قرار گرفته‌اند، اما در دو کمپلکس [۱+۱] آن‌ها در دو حفره‌ی جدا و کوچک واقع شده‌اند. بنابراین در بیش‌تر موارد، بسته به اندازه و طبیعت یون فلزی، تشکیل تنها یکی از کمپلکس‌های ذکر شده مطلوب خواهد بود [۲۰]. صالح زاده و همکاران در سال ۲۰۱۱ "انرژی ترجیحی" را برای بررسی تشکیل کمپلکس‌های بزرگ حلقه‌ی-بازشیف [۱+۱] و [۲+۲]، طبق معادلات زیر ارائه کردند [۲۱-۲۳]:

$$PE_{1+1} = 2E_{1+1} - E_{2+2} \quad (1) \quad \text{و} \quad PE_{2+2} = E_{2+2} - 2E_{1+1} \quad (2)$$

<sup>1</sup>. Fluka

<sup>2</sup>. Merck

در معادلات فوق  $PE_{1+1}$  و  $PE_{2+2}$  به ترتیب انرژی ترجیحی و کمیت های  $E_{1+1}$  و  $E_{2+2}$  نیز به ترتیب انرژی الکترونی برای کمپلکس های بزرگ حلقه ی  $[1+1]$  و  $[2+2]$  می باشند. در این تعریف انرژی ترجیحی یک نوع کمپلکس بزرگ حلقه همیشه باید یک مقدار منفی باشد، که مقدار منفی بیش تر، بزرگتر بودن انرژی ترجیحی آن گونه را نسبت به سایر گونه های موجود نشان می دهد. بنابراین انرژی ترجیحی نشان دهنده ی انرژی پایداری یک سیستم بزرگ حلقه نسبت به دیگر سیستم های ممکن برای یک یون فلزی خاص و با یک روش تئوری معین می باشد [۲۳، ۲۴]. در این جا برای بررسی تشکیل کمپلکس های  $1+1$  یا  $2+2$  در کمپلکس های سنتز شده ی روی (II)، منگنز (II) و کادمیم (II) با استفاده از انرژی های ترجیحی مربوطه در فاز گاز، ابتدا ساختارهای مولکولی کمپلکس های مربوطه با استفاده از روش تابع دانسیته ی چگالی بر پایه ی روش BP86 و سری پایه ی SVP و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ بهینه سازی شدند. برای کمپلکس های  $[2+2]$  بسته به محل قرارگیری دو فلز، دو کانفورمر مختلف (I) و (II) وجود داشت. در شکل (۱) ساختارهای بهینه شده یون کمپلکس های  $[ZnSb_2]^+$ ،  $[Zn_2L_2]^2+$  (I) و (II)  $[Zn_2Sb_2]^2+$  با استفاده از روش BP86/SVP نشان داده شده اند.

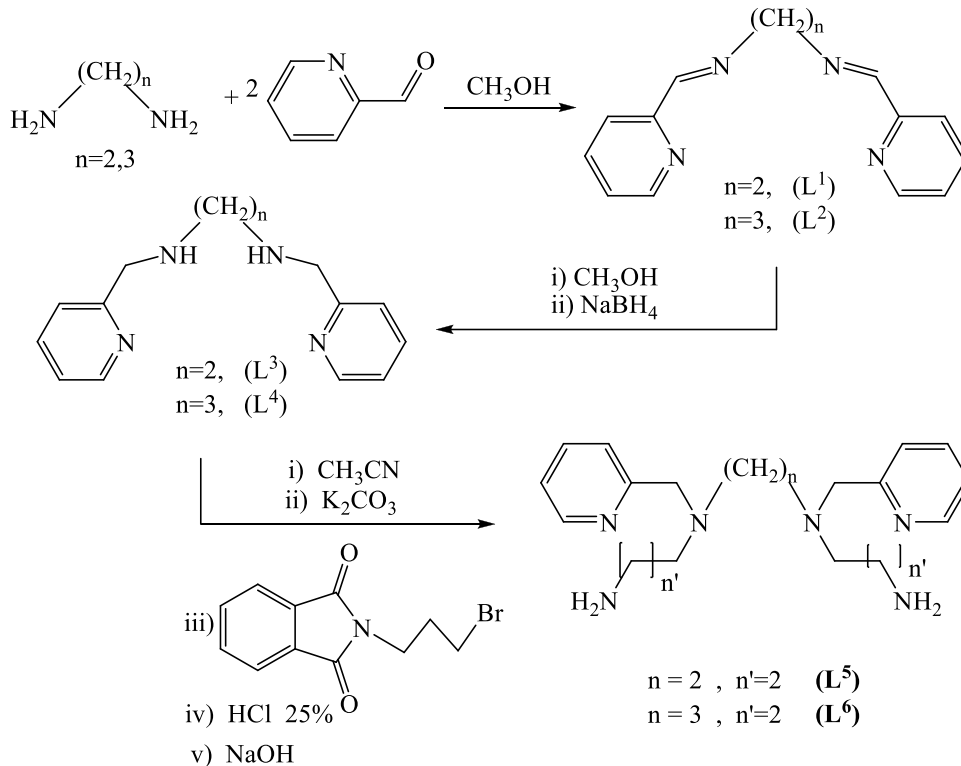
#### ۴-۲- روش تهیه لیگاندهای بزرگ حلقوی باز شیف

لیگاندهای پلی آمین شش دندانه ای متقارن ( $N_6$ )، با استفاده از رفرنس های [۲۵-۲۷] و بر اساس طرح (۱) تهیه و مورد شناسایی قرار گرفتند.

#### ۴-۲-۱- سنتز لیگاندهای ( $L^5$ ) و ( $L^6$ )

۰/۶۰۰ گرم (۱۰ میلی مول) ۱،۲-دی آمینو اتان یا ۰/۷۴۸ گرم (۱۰ میلی مول) ۱،۳-دی آمینو پروپان به طور جداگانه در ۵۰ میلی لیتر متانول خشک حل کرده و کم کم به مدت نیم ساعت به محلولی از ۲/۱۴۲ گرم (۲۰ میلی مول) پیریدین ۲- کربالدهید در حلال متانول خشک اضافه شد. محلول به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم زده شد. محصول تهیه شده، ۴،۱- بیس (۲- پیریدیل متیلن)-۴،۱-دی آزا اتان ( $L^1$ )، به صورت ترکیب روغنی شکل زرد مایل به نارنجی رنگی به دست آمد. سپس مطابق طرح (۱)، ۳/۰۲۶ گرم (۸۰ میلی مول) سدیم بوروهیدرید به محلولی از ۲/۳۸۲ گرم (۱۰ میلی مول) باز شیف ( $L^1$ ) در متانول به آرامی اضافه و به مدت ۲ ساعت رفلکس گردید. سپس ترکیب مورد نظر با کلروفرم استخراج و با سدیم سولفات جامد رطوبت گیری و صاف شد. محصول تهیه شده، ۴،۱- بیس (۲- پیریدیل متیلن)-۴،۱-دی آزا اتان ( $L^3$ )، در دمای محیط حلال زدایی گردید. محلولی از ۲/۴۲۳ گرم (۱۰ میلی مول) آمین ( $L^3$ ) را در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل حل کرده و به آن ۲/۷۶۰ گرم (۲۰ میلی مول) پتاسیم کربنات اضافه نمودیم. سپس محلولی از ۶/۰۲۰ گرم (۲۲ میلی مول) N-۳- برومو پروپیل) فتالیمید در ۴۰ میلی لیتر استونیتریل به آرامی و توسط قیف دکانتور به آن اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. محصول روغنی شکل و قهوه ای تیره ی حاصل در حالت داغ صاف شد و با کمی

استونیتریل داغ شستشو گردید. سپس در دمای محیط و سپس تحت خلأ، حلال زدایی شد. محصول پروتکت شده‌ی حاصل به رنگ قهوه‌ای تیره در ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲۵٪ حل و به مدت ۱۲ ساعت رفلکس شد. سپس حجم آن نصف و در فریزر قرار داده شد و فتالیک اسید ته نشین شده توسط صافی از آن جدا گردید. محلول زیر صافی توسط سود به pH=۱۲ رسانده شد و در نهایت با کلروفرم استخراج و با سدیم سولفات جامد آب‌گیری شد. محصول تهیه شده توسط روش‌های IR،  $^1\text{H}$ ،  $^{13}\text{C}$  NMR و تجزیه‌ی عنصری شناسایی شد.



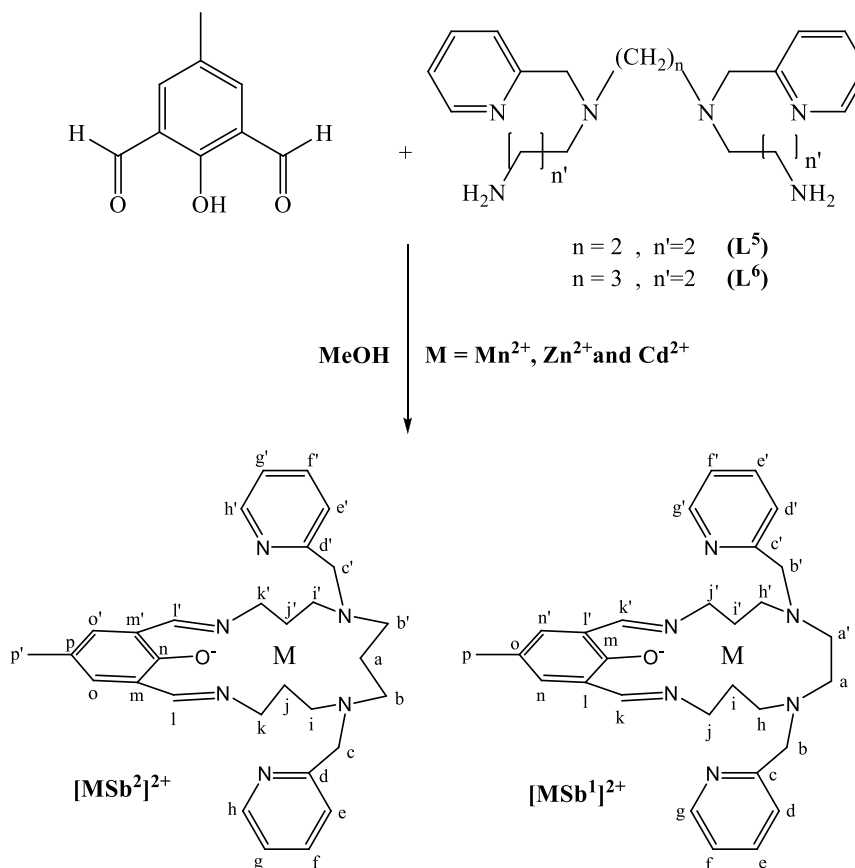
طرح (۱): سنتز لیگاندهای پلی آمین شش دندانه‌ی ( $L^5$ ) و ( $L^6$ )

لیگاند  $L^5$ : IR (نوجول،  $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۳۵۰، ۳۲۸۲،  $[\nu(\text{NH}_2)]$  ۱۵۹۱،  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$  ۱۴۳۶،  $[\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}]$  ۱۴۳۶. [EI-MS, m/z(%)]  $[L^5]^+$  (۱۰۰٪): ۳۵۵.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): ۱/۴۸ (چندتایی، ۴H)، ۲/۴۵ (چندتایی، ۱۲H)، ۳/۵۲ (یک‌تایی، ۴H)، ۳/۸۱ (یک‌تایی، ۴H)، ۶/۹۵ (چندتایی، ۲H)، ۷/۱۹ (دوتایی، ۲H)، ۷/۴۴ (چندتایی، ۲H)، ۸/۳۶ (دوتایی، ۲H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): ۲۸/۵۰، ۳۹/۸۶، ۵۱/۸۲، ۶۰/۴۲، ۷۰/۳۰ (پیوند C-C آلیفاتیک)، ۱۲۱/۹۶، ۱۲۲/۸۷، ۱۳۶/۴۲، ۱۴۹/۰۳، ۱۵۹/۱۷ (حلقه پیریدین).

لیگاند  $L^6$ : IR (نوجول،  $\text{cm}^{-1}$ ): ۳۳۵۱، ۳۲۸۸،  $[\nu(\text{NH}_2)]$  ۱۵۹۰،  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ ،  $[\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}]$  ۱۴۳۴. [EI-MS, m/z(%)]  $[L^6]^+$  (۱۰۰٪): ۳۶۸. طیف‌سنجی  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): ۱/۵۹ (چندتایی، ۶H)، ۲/۴۰ (چندتایی، ۸H)، ۲/۶۹ (سه‌تایی، ۴H)، ۳/۵۷ (یک‌تایی، ۴H)، ۴/۴۹ (یک‌تایی، ۴H مربوط به آمین)، ۷/۰۳ (چندتایی، ۲H)، ۷/۲۴ (دوتایی، ۲H)، ۷/۵۱ (دوتایی، ۲H).

( $^2\text{H}$ )، (چندتابی،  $^2\text{H}$ )،  $8/43$ ، (چندتابی،  $^2\text{H}$ )،  $8/43$ ، (دوتایی،  $^2\text{H}$ )،  $13\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $25/01$ ،  $27/62$ ،  $40/24$ ،  $52/17$ ،  $53/03$ ،  $60/24$  (پیوند C-C آلیفاتیک)،  $121/95$ ،  $122/71$ ،  $136/42$ ،  $149/22$ ،  $159/61$  (حلقه پیریدین).

### ۵-۲- روش عمومی تهیه کمپلکس‌ها



طرح (۲) فرایند سنتز کمپلکس‌های منگنز (II)، کادمیم (II) و روی (II) با ۲،۶-دی فرمیل-۴-متیل فنول همراه با

ساختارهای شماره گذاری شده  $[\text{MSb}^1]^{2+}$  و  $[\text{MSb}^2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \text{ and } \text{Cd}^{2+}$ ).

با استفاده از روش‌های سنتز کمپلکس‌های مشابه [۲۸ و ۲۹] به محلول حاوی  $0/041$  گرم ( $0/25$  میلی مول) ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید و  $0/25$  میلی مول از هر یک از فلزات منگنز (II)، روی و کادمیم پرکلرات به طور جداگانه در  $30$  میلی لیتر متانول خشک،  $0/089$  ( $0/25$  میلی مول) گرم آمین ( $\text{L}^5$ ) و ( $\text{L}^6$ ) به طور جداگانه در  $20$  میلی لیتر متانول خشک قطره قطره افزوده شد و پس از رفلکس به مدت  $18$  ساعت، حجم مخلوط واکنش در زیر هود به  $5-10$  میلی لیتر کاهش یافت. رسوب قهوه‌ای رنگ حاصل صاف و با اندکی دی‌اتیل‌اتر شسته شد و در خلأ خشک گردید. محصول تهیه شده توسط روش‌های IR، هدایت مولی، طیف سنجی جرمی و تجزیه‌ی عنصری و در مورد کمپلکس‌های بزرگ حلقه‌ی روی و کادمیم علاوه بر آن‌ها با استفاده از  $^1\text{H}$ ،  $^{13}\text{C NMR}$  شناسایی شدند.

جدول ۱: شناسایی فیزیکی و تجزیه‌ای لیگاندها و کمپلکس‌ها

ترکیب	فرمول شیمیایی	داده‌های تجربی (محاسباتی)			بازده (%)	جرم مولی
		%C	%H	%N		
[L <sup>5</sup> ]	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> , 0.1H <sub>2</sub> O	۶۷/۰ (۶۶/۹)	۹/۱ (۸/۸)	۲۳/۵ (۲۳/۷)	۷۳	۴/۳۵۵
[L <sup>6</sup> ]	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub>	۶۷/۴ (۶۷/۰)	۹/۳ (۹/۱)	۲۲/۵ (۲۲/۴)	۷۱	۳۶۸/۲۴
[MnSb <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> ClMnN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	۵۴/۶ (۵۴/۷)	۵/۵ (۵/۶)	۱۳/۲ (۱۳/۴)	۵۱	۶۳۷/۱۷
[ZnSb <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Zn	۵۳/۷ (۵۳/۴)	۵/۴ (۵/۴)	۱۳/۰ (۱۳/۱)	۵۸	۶۴۶/۱۶
[CdSb <sup>1</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> CdClN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	۵۰/۰ (۴۹/۴)	۵/۱ (۵/۱)	۱۲/۱ (۱۲/۳)	۶۳	۶۹۶/۱۵
[MnSb <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> ClMnN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	۵۵/۳ (۵۵/۱)	۵/۷ (۵/۶)	۱۲/۹ (۱۳/۱)	۴۹	۶۳۷/۱۷
[ZnSb <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Zn	۵۴/۳ (۵۴/۱)	۵/۷ (۵/۳)	۱۲/۶ (۱۲/۸)	۵۵	۵۵/۲۰
[CdSb <sup>2</sup> ](ClO <sub>4</sub> )	C <sub>30</sub> H <sub>37</sub> CdClN <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	۵۰/۸ (۵۰/۵)	۵/۳ (۵/۱)	۱۱/۹ (۱۱/۶)	۴۶	۶۰۶/۲۳

[MnSb<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>) IR (نوجول، cm<sup>-1</sup>): ۳۴۳۰، ۱۶۵۶ (مربوط به ν<sub>C=N</sub> بازشیف)، ۱۶۰۷، ۱۵۴۷ (مربوط به ν<sub>C=N</sub>)

پیریدین، ۶۲۱، ۱۰۹۰ (مربوط به ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>). [GC-MS] برای C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>ClMnN<sub>6</sub>O<sub>5</sub>، [MnSb<sup>1</sup>]<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>: m/z = ۶۳۷/۱۷  
هدایت سنجی در حلال استونیتریل: ۱۴۸ cm<sup>2</sup>.Ω<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

[ZnSb<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>) IR (نوجول، cm<sup>-1</sup>): ۱۶۴۹، ۳۴۲۰ (مربوط به ν<sub>C=N</sub> بازشیف)، ۱۶۰۶، ۱۴۶۴ (مربوط به ν<sub>C=N</sub>)

پیریدین، ۶۲۳، ۱۰۸۹ (مربوط به ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>). [GC-MS] برای C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Zn، [ZnSb<sup>1</sup>]<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>: m/z = ۶۴۶/۱۶  
هدایت سنجی در حلال استونیتریل: ۱۵۷ cm<sup>2</sup>.Ω<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): ۵۸/۸۰۱، ۵۹/۸۷۸ (C<sub>a,a'</sub>).

۶۵/۳۷۶ (C<sub>b,b'</sub>), ۱۴۷/۷۶۲، ۱۴۸/۱۳۰ (C<sub>c,c'</sub>), ۱۲۴/۸۱۹، ۱۲۴/۷۰۸ (C<sub>d,d'</sub>), ۱۳۹/۰۰۱، ۱۳۹/۹۰۹ (C<sub>e,e'</sub>), ۱۲۴/۳۲۲، ۱۲۴/۴۷۷ (C<sub>f,f'</sub>), ۱۴۷/۵۶۵، ۱۴۷/۶۷۶ (C<sub>g,g'</sub>), ۵۱/۲۸۴، ۵۳/۳۷۹ (C<sub>h,h'</sub>), ۲۴/۶۸۴، ۲۵/۱۴۲ (C<sub>i,i'</sub>), ۵۷/۴۵۳، ۵۶/۴۲۹ (C<sub>j,j'</sub>), ۱۶۵/۱۳۱، ۱۶۶/۳۵۳ (C<sub>k,k'</sub>), ۱۴۱/۵۰۲، ۱۴۴/۱۰۵ (C<sub>l,l'</sub>), ۱۲۶/۵۰۶ (C<sub>m</sub>), ۱۴۰/۹۱۹، ۱۴۱/۵۰۲ (C<sub>n,n'</sub>), ۱۴/۹۵۴ (C<sub>p</sub>), ۱۳۹/۹۰۹ (C<sub>o</sub>).

[CdSb<sup>1</sup>](ClO<sub>4</sub>) IR (نوجول، cm<sup>-1</sup>): ۱۶۴۹، ۳۴۲۰ (مربوط به ν<sub>C=N</sub> بازشیف)، ۱۶۰۶، ۱۴۶۴ (مربوط به ν<sub>C=N</sub>)

پیریدین، ۶۲۳، ۱۰۸۹ (مربوط به ν<sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>). [GC-MS] برای C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cd، [CdSb<sup>1</sup>]<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>: m/z = ۶۹۶/۱۵  
هدایت سنجی در حلال استونیتریل: ۱۴۳ cm<sup>2</sup>.Ω<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): ۲/۸۱۶، ۳/۰۹۹ (سه تایی، ۴H، H<sub>a,a'</sub>).

۴/۴۸۵، ۴/۴۵۶ (یک تایی، ۴H، H<sub>b,b'</sub>), ۸/۰۴۵، ۸/۱۶۳ (دوتایی، ۲H، H<sub>d,d'</sub>), ۸/۳۲۵، ۸/۳۷۳ (چندتایی، ۲H، H<sub>e,e'</sub>), ۷/۵۷۹ (چندتایی، ۲H، H<sub>f,f'</sub>), ۸/۱۸۷، ۸/۲۴۶ (دوتایی، ۲H، H<sub>g,g'</sub>), ۲/۴۹۲، ۲/۵۳۳ (سه تایی، ۴H، H<sub>h,h'</sub>), ۱/۵۲۳، ۱/۷۶۸ (چندتایی، ۴H، H<sub>i,i'</sub>), ۳/۸۰۸، ۳/۹۱۶ (سه تایی، ۴H، H<sub>j,j'</sub>), ۸/۸۸۳ (یک تایی، ۲H، H<sub>k,k'</sub>), ۷/۹۵۰ (یک تایی، ۲H، H<sub>n,n'</sub>), ۲/۶۶۵ (یک تایی، ۳H، H<sub>p</sub>), ۵۹/۸۷۸، ۵۸/۸۰۱ (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): <sup>13</sup>C NMR. (C<sub>a,a'</sub>) ۵۹/۸۷۸، ۵۸/۸۰۱، ۶۵/۳۷۶ (C<sub>b,b'</sub>), ۱۶۸/۸۵۴ (C<sub>c,c'</sub>), ۱۲۵/۰۶۹،

$(C_{d,d'})$  ۱۲۵/۱۳۶،  $(C_{e,e'})$  ۱۳۹/۶۲۵،  $(C_{f,f'})$  ۱۲۴/۶۲۳،  $(C_{g,g'})$  ۱۵۵/۹۵۳،  $(C_{h,h'})$  ۵۷/۶۴۴،  $(C_{i,i'})$  ۲۷/۲۳۴،  $(C_{j,j'})$  ۵۱/۵۷۵،  $(C_{k,k'})$  ۱۷۰/۵۴۸،  $(C_{l,l'})$  ۱۵۰/۱۶۱،  $(C_m)$  ۱۲۵/۴۳۵،  $(C_{n,n'})$  ۴۹/۷۲۰،  $(C_o)$  ۱۴۰/۷۲۰،  $(C_p)$  ۱۹/۶۷۴.

IR :  $[MnSb^2](ClO_4)$  (نوجول،  $cm^{-1}$ ): ۱۶۵۹، ۳۳۹۲ (مربوط به  $\nu_{C=N}$  بازشیف)، ۱۶۰۵، ۱۵۴۵،  $\nu_{C=C}$  و  $\nu_{C=N}$  پیریدین)، ۶۲۳، ۱۰۹۰. ( $\nu_{ClO_4^-}$ ). [GC-MS] برای  $C_{30}H_{37}ClN_6O_5Mn$ ،  $[MnSb^2]^+(ClO_4)$ :  $m/z = 637/117$  هدایت سنجی در حلال استونیتریل:  $1.39 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

IR :  $[ZnSb^2](ClO_4)$  (نوجول،  $cm^{-1}$ ): ۱۶۵۳، ۳۳۷۵ (مربوط به  $\nu_{C=N}$  بازشیف)، ۱۶۰۵، ۱۴۴۶، ۱۵۳۸ (مربوط به  $\nu_{C=N}$  و  $\nu_{C=C}$  پیریدین)، ۶۲۳، ۱۰۸۹. ( $\nu_{ClO_4^-}$ ). [GC-MS] برای  $C_{30}H_{37}ClN_6O_5Zn$ ،  $[ZnSb^2]^+(ClO_4)$ :  $m/z = 646/116$  هدایت سنجی در حلال استونیتریل:  $1.42 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

IR :  $[CdSb^2](ClO_4)$  (نوجول،  $cm^{-1}$ ): ۱۶۵۹، ۳۴۹۳ (بازشیف)، ۱۶۰۵، ۱۴۴۷، ۱۵۸۰ (مربوط به  $\nu_{C=N}$  و  $\nu_{C=C}$  پیریدین)، ۶۲۳، ۱۰۹۲ (مربوط به  $\nu_{ClO_4^-}$ ). هدایت سنجی در حلال استونیتریل:  $1.54 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $(H_a, 2H)$ ، چندتایی، ۱/۴۹۹؛  $(H_b, 2H)$ ، چندتایی، ۲/۳۶۵،  $(H_c, 2H)$ ، سه تایی، ۲/۳۷۹،  $(H_d, 2H)$ ، سه تایی، ۳/۹۴۶،  $(H_e, 2H)$ ، یک تایی، ۳/۹۶۵؛  $(H_f, 2H)$ ، دو تایی، ۷/۳۱۶،  $(H_g, 2H)$ ، چندتایی، ۷/۷۳۷،  $(H_h, 2H)$ ، چندتایی، ۷/۴۱۷،  $(H_i, 2H)$ ، چندتایی، ۷/۴۲۴،  $(H_j, 2H)$ ، چندتایی، ۸/۴۵۳،  $(H_k, 2H)$ ، دو تایی، ۸/۳۶۳،  $(H_l, 2H)$ ، چندتایی، ۸/۳۶۳،  $(H_m, 2H)$ ، چندتایی، ۸/۱۰۵،  $(H_n, 2H)$ ، یک تایی، ۸/۱۱۸،  $(H_o, 2H)$ ، یک تایی، ۷/۹۴۳،  $(H_p, 2H)$ ، یک تایی، ۲/۳۶۶.  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $(C_a)$  ۲۹/۷۸۱،  $(C_b)$  ۵۴/۲۳۴،  $(C_c)$  ۶۳/۴۱۱،  $(C_d)$  ۶۳/۴۲۳،  $(C_e)$  ۵۴/۱۰۷،  $(C_f)$  ۵۴/۲۳۴،  $(C_g)$  ۱۲۱/۱۲۰،  $(C_h)$  ۱۴۸/۶۰۸،  $(C_i)$  ۱۲۴/۱۲۹،  $(C_j)$  ۱۳۹/۸۶۵،  $(C_k)$  ۱۳۹/۶۳۲،  $(C_l)$  ۱۲۴/۱۲۹،  $(C_m)$  ۱۲۴/۰۶۷،  $(C_n)$  ۳۱/۱۵۷،  $(C_o)$  ۵۸/۱۰۶،  $(C_p)$  ۵۸/۵۵۳،  $(C_q)$  ۱۶۴/۰۱۹،  $(C_r)$  ۱۶۳/۲۹۸،  $(C_s)$  ۱۳۶/۳۸۶،  $(C_t)$  ۵۴/۰۰۷،  $(C_u)$  ۵۴/۰۰۷،  $(C_v)$  ۳۰/۷۲۰،  $(C_w)$  ۳۱/۱۵۷،  $(C_x)$  ۳۰/۷۲۰،  $(C_y)$  ۳۰/۷۲۰،  $(C_z)$  ۳۰/۷۲۰،  $(C_{aa})$  ۱۳۶/۳۸۶،  $(C_{ab})$  ۱۳۶/۴۰۰،  $(C_{ac})$  ۱۳۶/۲۰۷،  $(C_{ad})$  ۱۳۱/۷۲۲،  $(C_{ae})$  ۱۳۱/۶۹۲،  $(C_{af})$  ۱۶۵/۲۵۴،  $(C_{ag})$  ۱۳۹/۷۰۵،  $(C_{ah})$  ۱۳۶/۴۰۰،  $(C_{ai})$  ۲۱/۲۴۴،  $(C_{aj})$  ۱۳۶/۲۰۷،  $(C_{ak})$  ۱۳۱/۷۲۲،  $(C_{al})$  ۱۳۱/۶۹۲،  $(C_{am})$  ۱۶۵/۲۵۴،  $(C_{an})$  ۱۳۹/۷۰۵،  $(C_{ao})$  ۱۳۶/۴۰۰،  $(C_{ap})$  ۲۱/۲۴۴.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

در طیف IR ترکیب ۷،۴- بیس (۲- پیریدیل متیل) -۷،۴- دی آزا دکان ۱۰،۱- دی آمین ( $L^5$ )، پیک دوتایی مربوط به گروه  $-NH_2$  در ناحیه ۳۳۵۰ و ۳۲۹۲ ppm ظاهر شده است. پیک موجود در ناحیه  $1591 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه پیریدینی می باشد. گروه عاملی  $-NH_2$  در ناحیه ۳۲۹۲ و  $3350 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. وجود این پیک ها و عدم حضور پیک مربوط به گروه های کربونیلی نشان دهنده ی سنتر این آمین می باشد. در طیف  $^1H$  NMR آمین ( $L^5$ ) (طرح ۲)، بیشترین پوشش الکترونی مربوط به پروتون های  $i'$  و  $i$  می باشد که در موقعیت ۱/۴۴۸ ppm با انتگرال ۴ ظاهر شده است. در بین پروتون های



آلیفاتیک پروتون‌های  $b$  و  $b'$  کم‌ترین پوشش الکترونی را دارند و بالاترین پیک ناحیه آلیفاتیک، یعنی ۳/۸۳۷ ppm با انتگرال ۴، مربوط به حضور این پروتون‌ها می‌باشد. در دستگاه ۹۰MHz پیک مربوط به پروتون‌های  $(h', h)$ ،  $(a', a)$  و گروه‌های  $-NH_2$  همپوشانی کرده و پیک پهن چندتایی شده‌ای را در موقعیت ۲/۴۴۷ ppm نشان می‌دهد. پیک ۳/۵۱۸ ppm نیز با انتگرال ۴ مربوط به پروتون‌های  $j$  و  $j'$  می‌باشد. در ناحیه‌ی آروماتیکی، بالاترین پیک مشاهده شده در میدان پایین، در موقعیت ۸/۳۶۱ ppm مربوط به دو پروتون  $g$  و  $g'$  است. سایر پیک‌های موجود در ناحیه آروماتیکی از ۶/۹۵۸ تا ۷/۴۴۱ ppm متعلق به شش پروتون حلقه‌ی پیریدینی هستند. در طیف  $^{13}C$  NMR این ترکیب، پنج نوع پیک آلیفاتیکی و پنج نوع پیک آروماتیکی وجود دارد. در ناحیه‌ی آلیفاتیکی، پایین‌ترین پیک واقع در میدان بالا، در موقعیت ۲۶/۵۰۳ ppm مربوط به کربن‌های  $i$  و  $i'$  می‌باشد که بیش‌ترین پوشش الکترونی را دارد. کم‌ترین پوشش مربوط به کربن‌های  $b$  و  $b'$  می‌باشد که در بین کربن‌های آلیفاتیکی می‌باشد که در موقعیت ۶۰/۴۲۲ ppm ظاهر شده است. سه پیک باقیمانده‌ی این ناحیه، ۳۹/۸۵۷، ۵۱/۸۱۶ و ۵۲/۳۹۶ به ترتیب مربوط به کربن‌های  $(j', j)$  و  $(b', b)$  و  $(a', a)$  می‌باشند. از بین پیک‌های ناحیه‌ی آروماتیک، بالاترین پیک مربوط به میدان پایین، مربوط به کربن‌های نوع چهارم حلقه پیریدینی  $(c', c)$  می‌باشد که در موقعیت ۱۵۹/۱۷۰ ppm رزونانس دارد. این پیک کم‌ترین پوشش الکترونی را دارد و به علت آسایش طولانی با شدت کم‌تری نسبت به سایر پیک‌ها مشاهده می‌شود. بیش‌ترین پوشش کربن‌های آروماتیک، در موقعیت ۱۲۱/۹۶۱ ppm مربوط به کربن‌های  $(f', f)$  می‌باشد. سایر پیک‌های مربوط به رزونانس در موقعیت‌های ۱۳۲/۸۶۹، ۱۳۶/۴۲۴ و ۱۴۹/۰۳۱ ppm به ترتیب مربوط به کربن‌های  $(d', d)$ ،  $(e', e)$  و  $(g', g)$  می‌باشند. کمپلکس‌های بزرگ حلقه‌ی بازشیف  $[M(L^n)](ClO_4)$  ( $n=1,2$ ,  $M=Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ )، از واکنش تراکم حلقوی [۱:۱] ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید با آمین‌های  $(L^5)$  و  $(L^6)$  در حضور یون‌های فلزی  $Mn(II)$ ،  $Zn(II)$  و  $Cd(II)$  تهیه شده‌اند (طرح ۲). این کمپلکس‌ها از طریق تجزیه‌ی عنصری، IR و طیف سنجی جرمی (GC - MS)، شناسایی شدند. طیف‌های جرمی کمپلکس‌ها، هدایت عنصری، داده‌های محاسباتی ماهیت تک هسته‌ای آن‌ها را نشان می‌دهد. عدم وجود باندهای کششی NH در ناحیه IR در موقعیت  $3450-3150\text{ cm}^{-1}$  و حضور باندهای کششی قوی  $C=N$  بازشیف در  $1660-1620\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی تراکم تمام گروه‌های آمینی نوع اول می‌باشد. نوارهای قوی  $1580-1619\text{ cm}^{-1}$  و  $1443-1446\text{ cm}^{-1}$  مربوط به دو ارتعاش پر انرژی حلقه‌ی پیریدین کوئوردینه شده است. همچنین نوار با شدت زیاد و پهن ناحیه‌ی  $1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به یون پرکلرات می‌باشد. عدم وجود شکاف در این باند نشان دهنده‌ی عدم کوئوردیناسیون آنیون پرکلرات در کمپلکس‌ها می‌باشد. در واقع شکافته نشدن نوار  $1100\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که آنیون‌های پرکلرات کوئوردینه نمی‌شوند [۳۲-۳۰]. داده‌های مربوط به طیف‌های  $^1H$  و  $^{13}C$  NMR کمپلکس‌های  $Zn(II)$  و  $Cd(II)$  در حلال  $DMSO-d_6$  در بخش سنتز هر کمپلکس ارائه شده است. طیف‌های NMR کمپلکس‌ها، مؤید تشکیل کمپلکس‌های بزرگ حلقه‌ی بازشیف می‌باشند. تشابه

در داده های تجزیه ی عنصری، IR و طیف های جرمی کمپلکس ها با ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید، نشان می دهد که ساختار این کمپلکس ها احتمالاً مشابه است. عدم وجود باند کششی OH در ناحیه ی IR کمپلکس ها در موقعیت  $3300\text{ cm}^{-1}$ ، نشان دهنده ی عدم حضور هیدروژن فنلی در کمپلکس های مربوط به آنها می باشد. در همه موارد الگوهای تئوری با تجربی هم خوانی دارد. با استفاده از طیف سنجی  $^{13}\text{C NMR}$  مورد مطالعه قرار گرفت. در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  کمپلکس های روی و کادمیم، رزونانس ایمین مربوط به کربن های k و k'، در موقعیت ۱۶۵ تا ۱۶۸ppm مشاهده می شود. با توجه به واپیچش مولکول در اطراف یون روی، کربن های آروماتیک و آلیفاتیک که در نگاه سطحی هم ارز به نظر می رسند، موقعیت های متفاوتی را نشان می دهند که با جابه جایی اندکی از یکدیگر مشاهده می شوند. کربن حلقه های پیریدینی در جابه جایی شیمیایی ۱۲۴ تا ۱۴۸ppm مشاهده می شوند. همان طور که انتظار می رود؛ بیش ترین پوشش الکترونی مربوط به  $\text{C}_p$  و کم ترین پوشش الکترونی مربوط به کربن های ایمینی k و k' می باشد. در بین کربن های آلیفاتیک؛  $\text{C}_{b,b'}$ ، در اثر آنیزوتروپی حلقه های پیریدینی و نزدیکی به اتم الکترون کشنده ی نیتروژن از نظر الکترونی بی حفاظ شده و در میدان پائین تری در حدود ۶۵ppm ظاهر می شود. در طیف DEPT 135 ترکیب  $(\text{ClO}_4)(\text{CdSb}^1)$  تنها کربن متیلی ( $\text{C}_p$ ) در بالای خط زمینه و سایر کربن های متیلنی در پایین خط زمینه مشاهده می شوند. در طیف  $^1\text{H NMR}$ ، عدم پیک هیدروژن فنلی نشان دهنده ی حذف این هیدروژن در هنگام تشکیل کمپلکس می باشد و پنج سری سیگنال مربوط به گروه های متیلنی را نشان می دهد. همان طور که انتظار می رود؛ بیش ترین پوشش الکترونی مربوط به پروتون های آلیفاتیک i و i' در ۱/۵۲ و ۱/۷۷ ppm و پیک کربن متناظر آنها در ۲۷/۲۳ ppm مشاهده می شوند. در مقابل کم ترین پوشش الکترونی مربوط به کربن های ایمینی k و k' می باشد که پیک پروتون متناظر آنها در ۸/۸۸ppm رزونانس دارد.

### ۳-۱- فعالیت های ضد باکتریایی کمپلکس های $(\text{MSb}^1)(\text{ClO}_4)$ ( $\text{M}=\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ )

فعالیت های ضدباکتری کمپلکس ها نسبت به چهار گونه باکتری مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۲). همان طور که از اطلاعات جدول ۱ به دست می آید؛ همه ی کمپلکس های تهیه شده، مانع رشد گونه های مختلف باکتری های مورد آزمایش شدند و یک هاله به قطر بازدارندگی ۸ تا ۱۸ میلی متر، بسته به حساسیت باکتری تست شده ایجاد کردند. مؤثرترین کمپلکس  $(\text{MnSb}^1)(\text{ClO}_4)$  در مقابل *Bacillus cereus* می باشد. از آن جایی که مقایسه ی اندازه ی نواحی بازدارندگی چندان حساس نمی باشد، لذا در این کار حداقل غلظت بازدارندگی کمپلکس ها براساس روش *NCCLS* نیز تعیین شده است [۳۳]. نتایج آزمایش نشان داد که حداقل غلظت بازدارندگی کمپلکس ها نسبت به ارگانسیم های مورد آزمایش، در برابر *Staphylococcus aureus* بین ۸ تا  $10\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$  و در برابر *Bacillus cereus* بین  $10\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$  تا  $15\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$  متغیر است. در حالی که مقادیر حداقل غلظت بازدارندگی *Choloramphenicol* استاندارد در محدوده ی ۱ تا  $8\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$  قرار دارد.

جدول (۲): نتایج فعالیت ضد باکتری کمپلکس‌های  $[MSb^1](ClO_4)$  ( $M=Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ ) در برابر چهار باکتری مورد نظر

	Bacterial Strain Macroacyclic	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	S. subtilis	Bacillus cereus
	$[MnSb^1](ClO_4)_2$	$2 \pm 8$	$3 \pm 18$	$2 \pm 14$	$6 \pm 18$
	$[ZnSb^1](ClO_4)$	$2 \pm 8$	$2 \pm 8$	$2 \pm 13$	$4 \pm 15$
	$[CdSb^1](ClO_4)$	$14 \pm 3$	$16 \pm 2$	$4 \pm 15$	$3 \pm 12$
	Chloramphenicol	$3 \pm 22$	$3 \pm 25/5$	$4 \pm 25$	$2 \pm 18/5$
MIC	CM <sup>a</sup> ( $\mu g/ml$ )	18-12	10-8	18-14	15-10
	STD <sup>b</sup>				
	( $\mu g/ml$ )	8	2	4	1

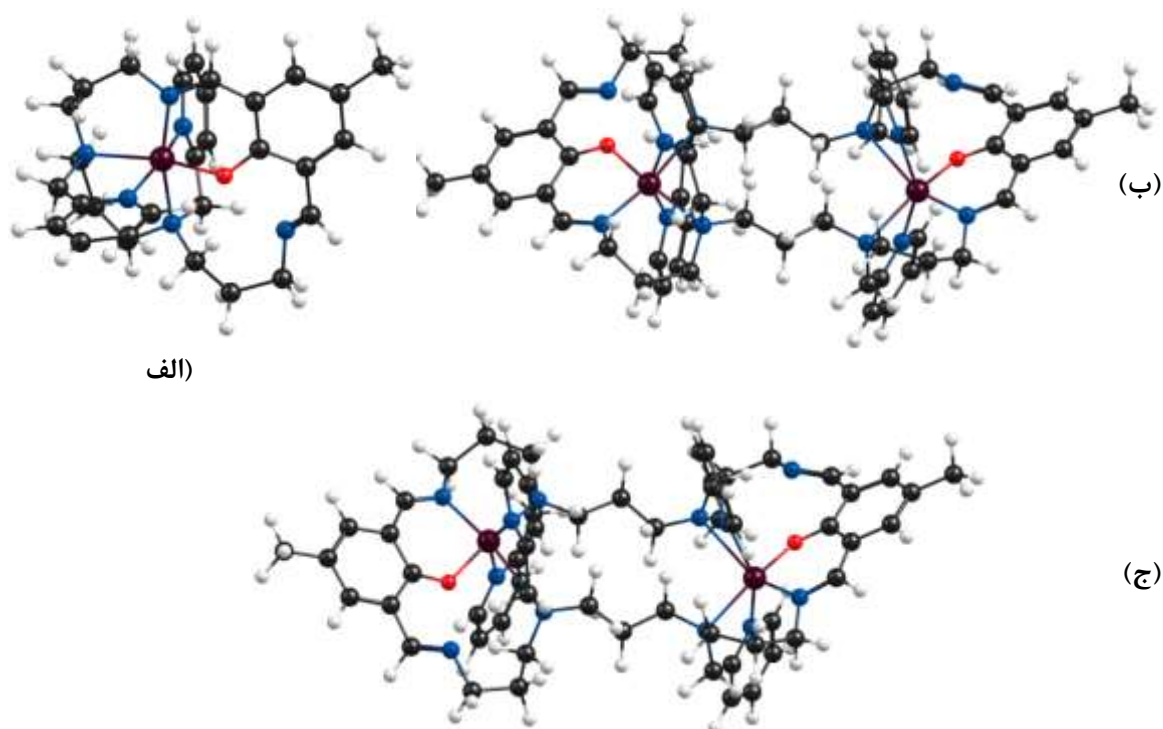
Each datum represented the mean  $\pm$  SE of 3-5 samples,<sup>a</sup> The ranges for the chemicals,<sup>b</sup> Chloramphenicol standard

از نتایج دیگر این بررسی‌ها مشاهده گردید که فعالیت ضدباکتری Chloramphenicol استاندارد نسبت به گونه‌های مختلف باکتری‌ها، قوی‌تر از کمپلکس‌های مورد بررسی است. گرچه تاثیر ضدباکتری کمپلکس‌ها نیز قابل توجه است.

### ۲-۳- بهینه سازی ساختار

نتایج اولیه‌ی محاسبات، نشان می‌دهند که در هر سه کمپلکس  $[2+2]$  برای روی (II)، منگنز (II) و کادمیم (II)، کانفورمرهای (II) به ترتیب به اندازه‌ی ۳، ۴ و ۵ کیلوکالری بر مول از کانفورمرهای (I) پایدارترند. بنابراین برای بررسی تشکیل کمپلکس‌های  $[2+2]$  از کانفورمر (II) استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، ساختار بهینه شده برای کاتیون کمپلکس‌های  $[MnSb^2]^+$ ، فرم (I)  $[Mn_2Sb_2^{2+}]^{2+}$ ، فرم (II)  $[Mn_2Sb_2^{2+}]^{2+}$ ،  $[CdSb^2]^+$ ، فرم (I)  $[Cd_2Sb_2^{2+}]^{2+}$  و فرم (II)  $[Cd_2Sb_2^{2+}]^{2+}$  با استفاده از روش BP86/SVP بررسی گردید و در ادامه، انرژی‌های ترجیحی برای کمپلکس‌های فوق با استفاده از روابط مربوطه محاسبه شد و نتایج نشان داد که در هر سه مورد، تشکیل کمپلکس‌های  $[1+1]$  با انرژی ترجیحی قابل ملاحظه‌ای محتمل‌تر می‌باشد. انرژی‌های ترجیحی محاسبه شده مربوطه به صورت زیر می‌باشند:

$$PE_{1+1}(Zn) = -43.06 \text{ Kcal/mol}, PE_{1+1}(Cd) = -38.96 \text{ Kcal/mol}, PE_{1+1}(Mn) = -40.70 \text{ Kcal/mol}$$



شکل (۱) ساختار بهینه شده برای کاتیون کمپلکس‌های  
 (الف):  $[ZnSb^2]^+$ ، (ب): فرم  $[Zn_2L_2]^{2+}$  (I)، (ج): فرم  $[Zn_2Sb_2]^{2+}$  (II)، با استفاده از روش BP86/SVP

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله، سنتز و شناسایی دو لیگاند باز شیف جدید و شش کمپلکس بزرگ حلقه‌ی حاصل از آن و فلزات  $Mn(II)$  و  $Zn(II)$  و  $Cd(II)$  با ۲-هیدروکسی-۵-متیل ایزو فتالدهید با استفاده از روش تمپلیت گزارش شده است. کمپلکس‌های حاصله با استفاده از تکنیک‌های IR، آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف‌سنجی جرمی و NMR مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته‌اند. فعالیت‌های ضدباکتری کمپلکس‌های  $[MSb^1](ClO_4)$  ( $M=Mn^{2+}, Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) نسبت به چهار گونه باکتری مورد مطالعه قرار گرفت. همه‌ی کمپلکس‌های ذکر شده، مانع رشد گونه‌های مختلف باکتری‌های مورد آزمایش شدند. گرچه تاثیر ضدباکتری کمپلکس‌ها نیز قابل توجه است اما مشاهده گردید که فعالیت ضدباکتری  $[MnSb^1](ClO_4)$  در مقابل *Bacillus cereus* بیشتر از سایر کمپلکس‌ها می‌باشد. جهت تایید ساختار ۱+۱ کمپلکس‌های سنتز شده‌ی روی (II)، منگنز (II) و کادمیم (II) با استفاده از انرژی‌های ترجیحی مربوطه در فاز گاز، ابتدا ساختارهای مولکولی کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از روش تابع دانسیته‌ی چگالی بر پایه‌ی روش BP86 و سری پایه‌ی SVP و با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ بهینه‌سازی شدند. نتایج حاصل به خوبی نشان داد که در هر سه مورد، تشکیل کمپلکس‌های  $[1+1]$  با انرژی ترجیحی قابل ملاحظه‌ای محتمل‌تر می‌باشد.

## ۵-تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا همدان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶-مراجع

- [1] M. Rezaeivala and H. Keypour, *Coord. Chem. Rev.*, **280** (2014) 203.
- [2] V. McKee and A. G. Sikes, *Academic Press, San Diego, USA*, **40** (1993) 323.
- [3] J. Nelson, V. McKee, G. Morgan and K. D. Karlin, “*Progress in inorganic chemistry*”, John Wiley & Sons, New York, USA., **47** (1998) 167.
- [4] C. Palomo, J. M. Aizpurua, I. Ganboa and M. Oiarbide, *Eur. J. Org. Chem.*, **12** (1999) 3223.
- [5] E. V. Rybak-Akimova, A. Y. Nazarenko and S. S. Silchenko, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 2974.
- [6] D. Esteban, C. P. Iglesias, F. Avecilla, A. D. Blas and T. R. Blas, *Polyhedron*, **24** (2005) 289.
- [7] C.P. Iglesias, D. Esteban, V. Ojea, F. Avecilla, A. D. Blas and T. R. Blas, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 4299.
- [8] D. Esteban, D. Banobre, R. Bastida, A. D. Blas, A. Macías, A. Rodríguez, T. R. Blas, D. E. Fenton and H. Adams, J. Mahía, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1937.
- [9] D. Esteban, F. Avecilla, C. P. Iglesias, J. Mahia, A. D. Blas and T. R. Blas, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 4337.
- [10] T. Ngata and J. Mizukami, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 2825.
- [11] J. Wang, J. Xu, X. Chen, Q. Luo, Q., M. C. Shen, X. Huang and Q. Wu, *Inorg. Chim. Acta*, **256** (1997) 121.
- [12] S. Y. Yu, Q. H. Luo, M. C. Shen, X. Y. Huang, W. H. Yang and Z. Zhang, *Inorg. Chim. Acta*, **223** (1994) 181.
- [13] R. R. Cortias, F. Avecilla, C. P. Iglesias, D. Imbert, J. C. G. Bnzli, A. Blas and T. R. Blas, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 5336.
- [14] M. G. B. Drew, O. W. Howarth, G. C. Morgan and J. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 3149.
- [15] S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson and C. Benelli, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 5507.
- [16] S. K. Dutta, U. Flörke, S. Mohanta and K. Nag, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 5029.
- [17] K. K. Nanda, K. Venkatsubramanian, D. Majumdar and K. Nag, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 1581.
- [18] K. K. Nanda, S. Mohanta, U. Florke, S. K. Dutta and K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 3831.
- [19] S. K. Mohanta, K. Nanda, R. Werner, W. Haase, A. K. Mukherjee, S. K. Dutta and K. Nag, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 4656.
- [20] V. Alexander, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 273.
- [21] S. Salehzadeh and M. Bayat, *Comput. Theor. Chem.*, **965** (2011) 131.

- [22] S. Salehzadeh and M. Bayat, *Comput. Theor. Chem.*, **971** (2011) 31.
- [23] P. Guerrier, S. Tamburini and P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.*, **139** (1995) 17.
- [24] L. Canali and D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, **28** (1999) 85.
- [25] H. Keypour, M.H. Zebarjadian, M. Rezaeivala, A. Chehrehghani, H. Amiri-Rudbari and G. Bruno, *J. Iran Chem. Soc.*, **11** (2014) 101.
- [26] M. Rezaeivala, H. Keypour, S. Salehzadeh, R. Latifi, F. Chalabian and F. Katouzian, *J. Iran. Chem. Soc.*, **11** (2014) 431.
- [27] H. Keypour, M. Ahmadi, M. Rezaeivala, A. Chehregani, R. Golbedaghi and A.G. Blackman, *Polyhedron*, **30**, (2011) 1865.
- [28] R. V. Majid, B. Mehdi, K. Hassan, *J. Of Applied Chemistry*, **46** (1397) 355, in Persian.
- [29]. M. Rezaeivala, *Res. J. Chem. Environ*, **19** (10)(2015) 29.
- [30]. H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala, S. Dhers, F. Ozturk Kup, M. Gulu and S. Ng, *J. Mol. Struct.*, **1148** (2017) 568.
- [31] H. Keypour, A. A. Dehghani-Firouzabadi and H. R. Khavasi, *Polyhedron*, **28** (2009) 1546.
- [32] H. Keypour, A. A. Dehghani-Firouzabadi, M. Rezaeivala and H. Goudarziafshar, *J. Iran Chem. Soc.* **7** (2010) 820.
- [33] NCCLS: National Committee for Clinical Laboratory Standards, Wayne, (2008).