

تخليق ودراسة طيفية لبعض قواعد شف الجديدة وبعض معقداتها المحضرة بالطريقة الاعتيادية وطريقة الأشعة المايكرووية

حيدر عباس مهدي

ساهر عبد الرضا علي

أحمد عباس خضير

جامعة ذي قار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

الخلاصة

تتضمن الدراسة تحضير ليكاند مشتق من تفاعل (أورثو- فانلين) مع (1-3- ثنائي أمين -2- بروبانول) ، كما تم تحضير معقداتها مع بعض املاح العناصر الانتقالية (النحاس والنيكل والكوبلت) الثنائية ، وتم التحضير بطريقتين هما الطريقة الاعتيادية (طريقة التفاعل التكتيفي) و(طريقة الاشعة المايكرووية) والمقارنة بينهما من حيث الحصيللة وسرعة التحضير وكمية المذيب المستخدمة . وقد تم تشخيص الليكاندات المحضرة ومعقداتها باستخدام تقنية التحليل الدقيق للعناصر وطيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية وطيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة . وبينت نتائج التشخيص أن هذه المعقدات ثمانية السطوح ترتبط فيها العناصر مع الليكاند من خلال ذرتي النايتروجين في $C=N$ والاكسجين في OH ، وأن نسبة الارتباط بين الفلز والليكاند هي (1:1) .

الكلمات المفتاحية: معقدات قواعد شف ، طريقة الأشعة المايكرووية .

Synthesis and spectral study of some new Schiff bases and Some Metal Complexes by conventional and microwave method

*Ahmed A. Khudir

*Saher A. Ali

*Haider A. Mahdi

*Thi-Qar University - College of Science

Abstract

The present work include preparation of ligand (schiff base) derived from condensation reaction O-vanillin and with 1,3-diamino-2-propanol , was prepared by two different methods , the conventional heating and microwave methods , to give the following ligand:

L: N,N-bis (2-hydroxy -3- methoxy benzalidene 1,3-diamino-2- propanol).

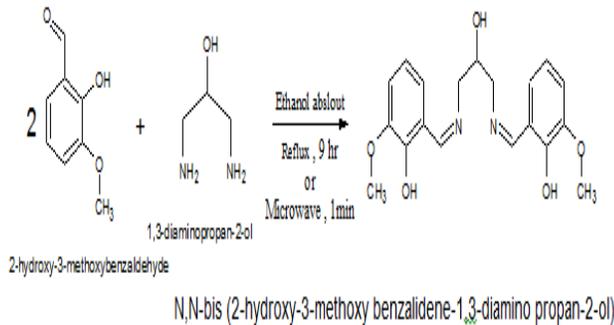
As result the microwave assisted was remarkably successful with higher yield within less reaction time compared to conventional heating method. The ligand and its complexes have been characterized by elemental analysis , FTIR , UV-Vis , ¹HNMR and Mass Spectra. The data show that the complexes have composition of ML type. The coordination behavior of the metal ions towards to the investigated Schiff bases takes place through $C=N$ and OH groups and the spectral analysis indicate octahedral geometry for all complexes.

الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهيدات والكيوتونات الاليفاتية أو الاروماتية⁽²⁾، وهناك عوامل عدة يمكن أن تؤثر في تفاعل تحضير قاعدة شف منها الدالة الحامضية والتأثيرات الالكترونية والفراغية لمركب الكاربونيل والامين⁽³⁾. وقد حضرت قواعد شف بطرق مختلفة منها (طريقة التفاعل التكتيفي) وهي الطريقة

المقدمة

حضرت قواعد شف لأول مرة من قبل العالم الألماني هوغو شف (Hugo Schiff) عام (1864)⁽¹⁾ وذلك من تكاثف الأمينات الأولية

المايكروويف مدة دقيقة واحدة عند 300W بعد ذلك ترك المحلول ليبرد وحصلنا على راسب اعيدت بلورته باستخدام الايثانول⁽¹²⁾.



المشائعة في تحضير قواعد شف والطريقة الأخرى هي باستخدام (أشعة المايكروويف) التي أصبحت طريقة للبحوث بشكل مكثف منذ تطبيقها المبكر من قبل Gedye و Majetich في عام 1986^(5,4). وبشكل سريع أصبحت تقنية لا بد منها في التخليق السريع للمركبات اللاعضوية⁽⁶⁾ والعضوية⁽⁷⁾ ولاسيما في تحضير مختلف المركبات الحلقية⁽⁸⁾ التي لها فعالية بايولوجية عالية⁽⁹⁾ لما لهذه الطريقة من خصائص مهمة حيث تكون أزمنة التفاعل أقصر بشكل فائق مقارنة بالحرارة التقليدية وارتفاع حصيلته التفاعل والنقاوة العالية مقارنة بالطرق الاعتيادية⁽¹⁰⁾.

طريقة العمل:

تحضير المركبات:

1- تحضير الليكاند:

N,N-bis (2-hydroxy-3-methoxy benzalidene-1,3-diamino propan-2-ol)

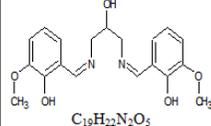
a. باستخدام الـ (Reflux):

في دورق دائري ثلاثي العنق سعة (50ml) مجهز بمكثف وسدادة وضع فيها (3.044gm ، 0.02mol) من O-Vanillin وأضيف إليه (25ml) ايثانول ثم حمض بقطرات من حامض الخليك الثلجي ثم أضيف إليه بالتدريج (0.9gm ، 0.01mol) من 1,3-diamino-2-propanol المذاب في (20ml) ايثانول وعمل للمزيج تقطير إرجاعي (Reflux) لمدة (9hr) وتمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC). بعدها برد المحلول ورشح الراسب خلال ورقة الترشيح وترك ليحجف ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول⁽¹¹⁾.

b. باستخدام الـ (Microwave):

في وعاء سعة (250 ml) وضع (1.52gm ، 0.02mol) من O-Vanillin أضيف إليه (10ml) ايثانول ثم أضيف إليه بالتدريج (0.45gm ، 0.01mol) من الامين الثنائي 1,3-diamino-2-propanol المذاب في (5ml) ايثانول ، شعع المزيج في فرن

الجدول (1) يوضح بعض الصفات الفيزيائية والتراكيب الكيميائية لليكاند المحضر

الصيغة الجزيئية والتراكيبية	Reflux			Microwave		
	وقت التفاعل (hr)	درجة الانصهار (°C)	الحصيلة (%)	وقت التفاعل (min)	درجة الانصهار (°C)	الحصيلة (%)
 C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	9hr	127-128	85	1min	128-129	96

2- تحضير معقدات العناصر الانتقالية:

a. باستخدام الـ (Reflux):

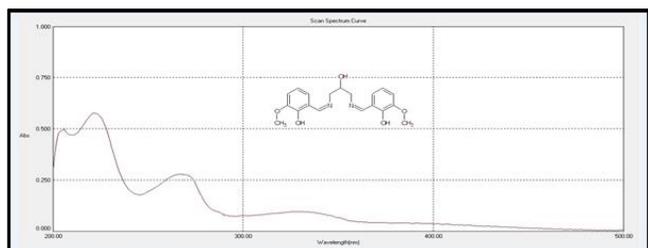
مزوج (0.001mol) من الليكاند مع (0.001mol) من املاح كل من {Cu(CH₃COO)₂.H₂O ، Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ، Co(NO₃)₂.6H₂O} في (25ml) من الميثانول الساخن ، قطر المزيج إرجاعياً لمدة (3-5hr). وقد تمت متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) ثم رشح الراسب المتكون خلال ورقة ترشيح وترك ليحجف ثم أعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق⁽¹³⁾.

بالطريقة الاعتيادية (reflux) قد أظهر حزم إمتصاص عند (nm) (334 و (222 , 267 nm) تعود الاولى للإنتقال ($n-\pi^*$) والحزم الاخرى للإنتقال ($\pi-\pi^*$)⁽¹⁴⁾ ، وأظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعدن المحضرة بالطريقة الاعتيادية (reflux) حزم إمتصاص تتراوح بين (351- 412 nm) وهذه الحزم تعزى الى نقل الشحنة من نوع (M-L) بين الفلز والليكاند مما يؤكد تكوّن المعقدات⁽¹⁵⁾. هذا وكانت القيم التي أظهرها طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمركبات المحضرة بواسطة المايكرويف مطابقة بشكل كبير للقيم التي ظهرت في طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمركبات المحضر بالطريقة الاعتيادية. وكما موضح بالجدول (4) .

جدول (4) الأطوال الموجية وانواع الانتقالات لليكاند المحضر ومعقداته في الطيف الالكتروني

الرمز	Reflux		Microwave	
	λ (nm)	نوع الانتقال	λ (nm)	نوع الانتقال
L	222 , 267 , 334	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$	222 , 264 , 334	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$
Cu-L	232 , 281 , 371	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L	234 , 282 , 371	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L
Ni-L	229 , 271 , 351	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L	225 , 269 , 351	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L
Co-L	229 , 251 , 386	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L	229 , 251 , 386	$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$, M-L

وفي مايلي أشكال طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاندات المحضرة ومعقداتها:



شكل (1) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L) -

[Reflux]

b. باستخدام الـ (Microwave):

مزج (0.001mol) من الليكاند مع (0.001mol) من املاح كل من {Ni(CH₃COO)₂.4H₂O ، Cu(CH₃COO)₂.H₂O ، Co(NO₃)₂.6H₂O} في (10ml) من الميثانول ، شُعب المزيج في فرن المايكرويف مدة دقيقة واحدة عند 300W . بعد ذلك ترك المحلول ليبرد وحصلنا على راسب اعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق (12). كما في الجدول رقم (2) .

الجدول (2) يوضح بعض الصفات الفيزيائية للمعدن المحضرة

المعدن	Reflux			Microwave		
	الحالة الفيزيائية	درجة الانصهار (C°)	الحصيلة (%)	الحالة الفيزيائية	درجة الانصهار (C°)	الحصيلة (%)
Cu-L	مسحوق اخضر غامق	275	78	مسحوق اخضر غامق	275	92
Ni-L	كحل ورقي اخضر فاتح	218	73	كحل ورقي اخضر فاتح	217	80
Co-L	مسحوق بني فاتح	350	83	مسحوق بني فاتح	350	94

النتائج والمناقشة:

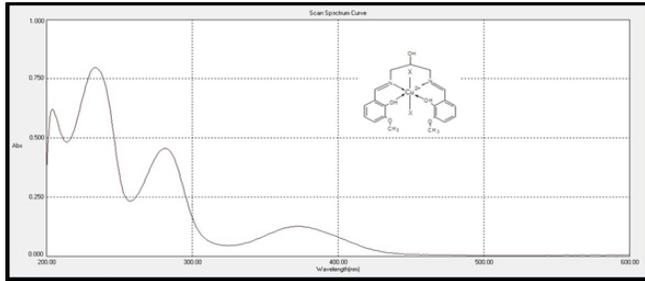
(1) التحليل الدقيق للعناصر Elemental microanalysis

الجدول (3) يمثل النسب العملية والنظرية التي تم الحصول عليها لليكاند المحضر

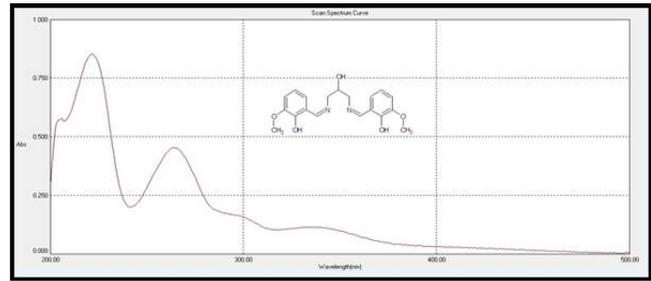
الوزن الجزيئي (غم/مول) الصيغة الجزيئية	Reflux			Microwave		
	C% (العملي)	H% (العملي)	N% (العملي)	C% (العملي)	H% (العملي)	N% (العملي)
(Mw=358.39) C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₅	63.67 (63.91)	6.19 (6.18)	7.82 (7.89)	63.67 (63.71)	6.19 (6.17)	7.82 (7.85)

(2) الأطياف الالكترونية لليكاند المحضر ومعقداته:

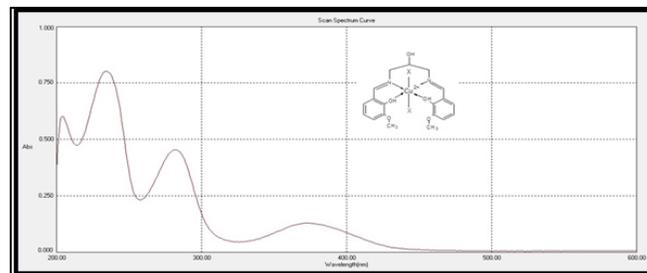
شُخص اليكاند المحضر ومعقداته بواسطة الاشعة فوق البنفسجية وبوجود الإيثانول كمذيب ومرجع وكما موضح بالأشكال (1) - (4) ، وإتضح إن طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند المحضر



شكل (3) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد (Cu-L) -
[Reflux]



شكل (2) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند (L) -
[Microwave]



شكل (4) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد (Cu-L) -
[Microwave]

الحزم التي كانت بارزة في اطياف الليكاند الذي حُضر منها، فقد حصلت اراحة الى مدى اقل بالنسبة للتذبذب الامتطاطي لمجموعة $(C=N)^{(16)}$ من (1637cm^{-1}) الى (1616cm^{-1}) ، وكذلك لوحظ في طيف هذه المعقدات المحضرة إن حزم الامتصاص العائدة الى التذبذب الامتطاطي للأصرة $(C-O)^{(20)}$ أنها تزاح الى ترددات أقل مما يؤكد اشتراك مجموعة الهيدروكسيل في التناسق. وتتميز طيف المعقدات بظهور حزم جديدة لم تكن موجودة في طيف الليكاند تعود إلى اهتزاز المط $(M-N)$ ، $(M-O)$ مما يؤكد حصول عملية التعقيد. وإن سبب ظهور حزم الامتصاص لهذا النوع من الاواصر في منطقة التردد الواطئ يعود إلى الكتلة الثقيلة نسبياً للذرة الفلزية حيث ظهرت هذه الحزم في المواقع $(530-599\text{cm}^{-1})$ و $(420-493\text{cm}^{-1})$ $^{(21)}$ تعود الى اهتزاز المط $(M-N)$ ، $(M-O)$ على التوالي. هذا وقد كانت قيم حزم الأمتصاص التي ظهرت في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات (الليكاند ومعقداته) المحضرة بالميكروويف مطابقة بشكل كبير لقيم حزم الامتصاص المذكورة اعلاه التي حصلنا عليها للمركبات المحضرة بالطريقة الاعتيادية.

(3) أطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R):

الجدول رقم (5) والأشكال (5) - (8) تمثل مواقع امتصاص الليكاند المحضر ومعقداته إذ يمتلك هذا الليكاند حزم امتصاص مميزة في طيف الاشعة تحت الحمراء ضمن المدى الطيفي (1637cm^{-1}) وتعزى للتذبذب الامتطاطي للأصرة $(C=N)^{(16)}$ كما ويمتلك حزماً عند المدى $(3500-3334\text{cm}^{-1})$ تعود الى التذبذب الامتطاطي للأصرة $(OH)^{(11)}$ ، ومن جهة اخرى فإن هذا الليكاند تملك حزماً قوية ضمن المدى $(1525\text{cm}^{-1})^{(17)}$ تعود الى التذبذب الامتطاطي للأصرة $(C=C)$ التابعة للحلقات الاروماتية. وكذلك يحتوي على حزمة عند $(3045-3008\text{cm}^{-1})^{(18)}$ تعود الى التذبذب الامتطاطي لمجموعة $(C-H)$ الاروماتية، كما تحتوي على حزمة عند $(2949-2835\text{cm}^{-1})^{(19)}$ تعود الى التذبذب الامتطاطي لمجموعة $(C-H)$ الاليفاتية. ويتميز طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند بوجود حزم قوية عند $(1253\text{cm}^{-1})^{(20)}$ تعود الى التذبذب الامتطاطي للأصرة $(C-O)$. أما المعقدات فقد تميزت أطيافها بحصول اراحة في المدى الطيفي لكل

الجدول (5) يمثل أهم الحزم الظاهرة في أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند والمعدقات المحضرة بوحدة (cm^{-1})

التردد	Reflux						Microwave									
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (Ar)	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (Alpha)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (Ar)	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (Alpha)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
L ₁	3334- 3500(br)	1637 (s)	1525 (m)	3008 (w) 3045(w)	2835 (m) 2949 (m)	1253 (s)	-----	-----	3327- 3475 (br)	1637 (s)	1521 (m)	3008 (w) 3045 (w)	2835 (m) 2949 (m)	1255 (s)	-----	-----
Cu-L1	3287- 3483 (br)	1622 (s)	1550 (s)	3055 (m)	2926 (m)	1244 (s)	563 (m)	482 (s)	3265- 3483 (br)	1624 (s)	1550 (s)	3055 (m)	2927 (m)	1244 (s)	561 (m)	462 (m)
Ni-L1	3321- 3489 (br)	1624 (s)	1550 (s)	3047 (m)	2927 (m)	1240 (s)	530 (w)	459 (w)	3321- 3489 (br)	1624 (s)	1550 (m)	3047 (m)	2927 (m)	1240 (s)	530 (w)	459 (w)
Co-L1	3425 (br)	1616 (s)	1546 (m)	3050 (w)	2931 (m)	1246 (s)	536 (w)	493 (w)	3424 (br)	1616 (s)	1543 (m)	3050 (w)	2931 (m)	1246 (s)	536 (w)	493 (w)

(4) أطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون:

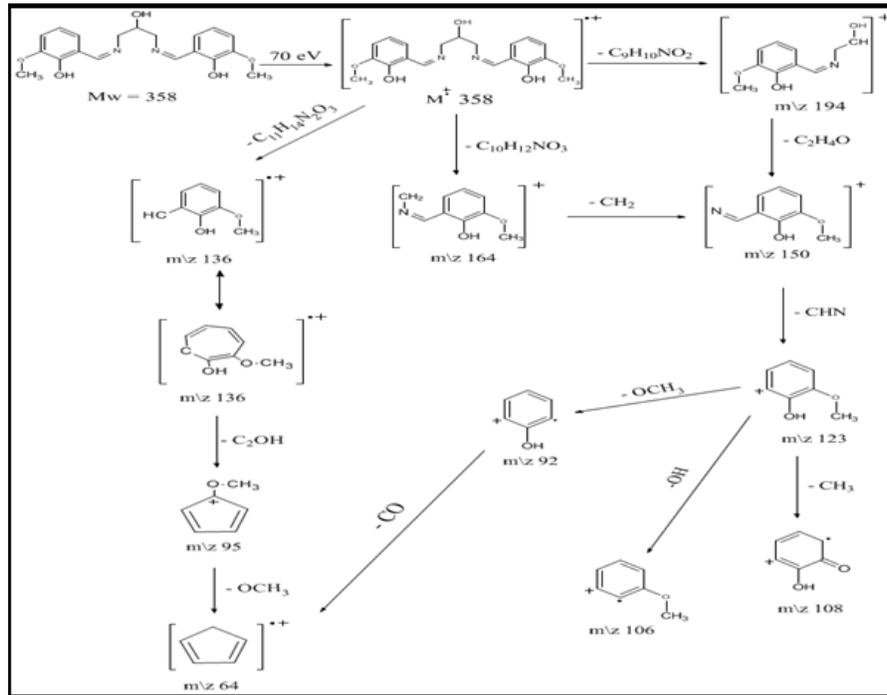
إن أطيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (24,23,22) المحضر بالطريقتين (الاعتيادية والمايكروويف) موضحة في الاشكال (9)–(10) حيث تميز طيف الرنين النووي المغناطيسي بظهور حزم عند (4.20 – 3.54) جزء بالمليون تعزى الى بروتونات (CH, CH₂, OCH₃), وتميز الطيف بظهور حزمة عند (5.30) جزء بالمليون تعود الى بروتون (OH) الكحولية. وأظهرت الاطيف إشارة متعددة في الموقع (7.09–6.81) جزء بالمليون وهي تعزى لبروتونات الحلقات الاروماتية واختلاف الازاحة يعود إلى وجود مجاميع معوضة على الحلقات الاروماتية حيث يحتوي الليكاند على مجاميع (OH, OCH₃) ذات التأثير الميزوميري الدافع مما يجعل البروتونات المجاورة ذات كثافة إلكترونية عالية وإزاحة كيميائية أقل. كما تميز الطيف بظهور إشارة احادية في الموقع (8.56) جزء بالمليون عائدة إلى بروتون مجموعة الازوميثين (HC=N-) وأظهرت الأطيف حزمة عند (13.81) جزء بالمليون تعزى الى بروتون مجموعة (OH) الفينولية.

(5) طيف الكتلة:

الأشكال من (11) الى (14) توضح اطيف الكتلة لليكاند ومعدقاته المحضرة بالطريقتين (الاعتيادية والمايكروويف) ويلاحظ من خلالها التطابق الكبير بين أطيف المركبات المحضرة بكلتا الطريقتين.

1- طيف الكتلة لليكاند:

تميز طيف الكتلة لليكاند بظهور الايون الجزيئي (M+) عند (m/z 358) كما أظهر الطيف ايونات جزيئية عند (m/z 77) تعود الى حلقة البنزين كما تميز الطيف بظهور حزم أخرى m/z (194, 164,150,136,123,106) تعود الى ([C10H12NO3]+., [C9H10NO2]+. , [C8H8NO2]+. , [C8H8O2]+., [C7H7O2]+., [C7H6O]+.



مسار أنشطارات طيف الكتلة لليكاند (L)

الايونات m/z (479 , 417) عائدة الى خروج جذر النترات على التوالي $[Co(L)(NO_3)]^+$, $[Co(L)]^+$.

٢- طيف الكتلة للمعقد (Cu - L) :

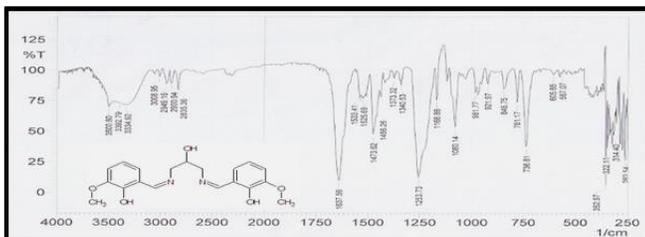
أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي $[Cu(L)(CH_3COO)_2]^+$ عند (M^+) m/z (540) كما لوحظ في الطيف الايونات m/z (481,422) عائدة الى خروج جذر الخللات على التوالي $[Cu(L)(CH_3COO)]^+$, $[Cu(L)]^+$.

3- طيف الكتلة للمعقد (Ni - L) :

أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي $[Ni(L)(CH_3COO)_2]^+$ عند (M^+) m/z (535) كما لوحظ في الطيف الايونات m/z (476,417) عائدة الى خروج جذر الخللات على التوالي $[Ni(L)(CH_3COO)]^+$, $[Ni(L)]^+$.

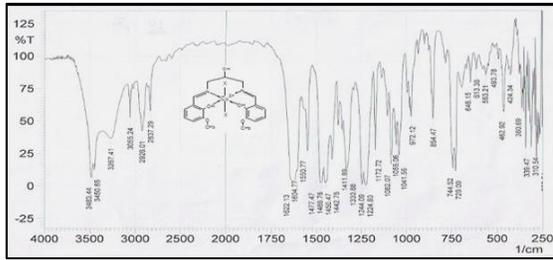
4- طيف الكتلة للمعقد (Co - L) :

أظهر طيف الكتلة للمعقد الأيون الجزيئي $[Co(L)(NO_3)_2]^+$ عند (M^+) m/z (541) كما لوحظ في الطيف

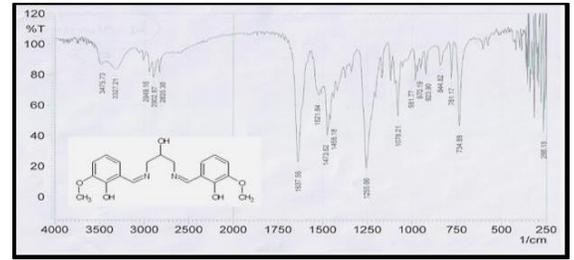


الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند - [Reflux] في قرص

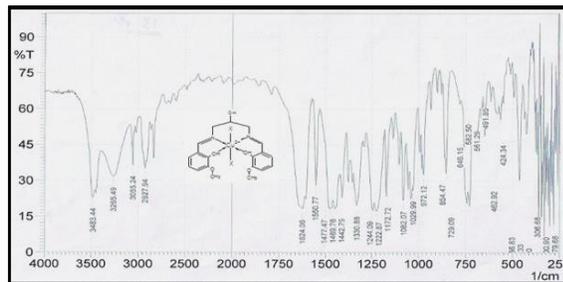
بروميد البوتاسيوم



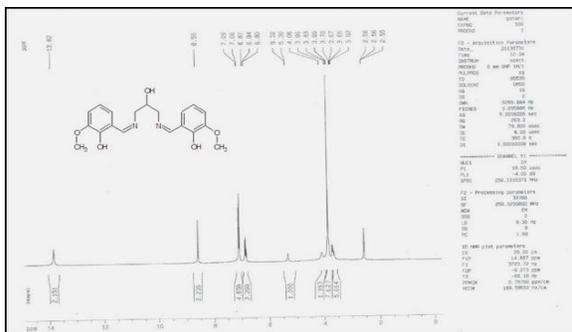
الشكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعدن (Cu-L) - [Reflux] في قرص يوديد السيزيوم



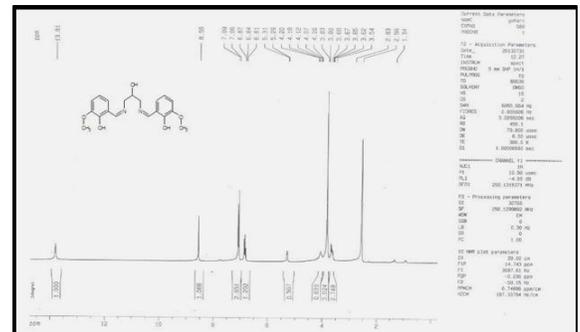
الشكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء للليكاند [Microwave] في قرص بروميد البوتاسيوم



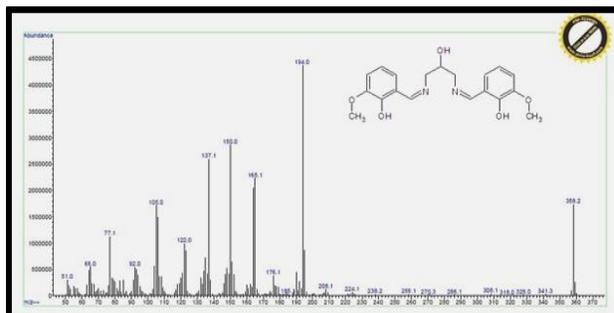
الشكل (8) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعدن (Cu-L) - [Microwave] في قرص يوديد السيزيوم



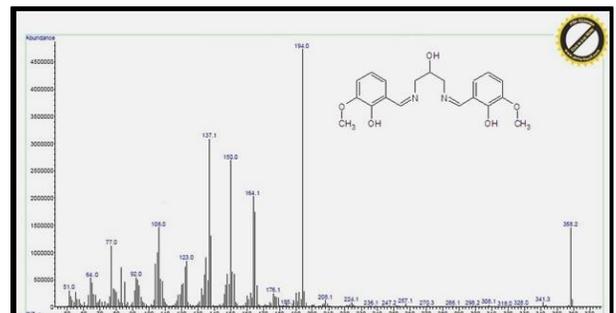
الشكل (10) طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H-NMR) للليكاند - [Microwave]



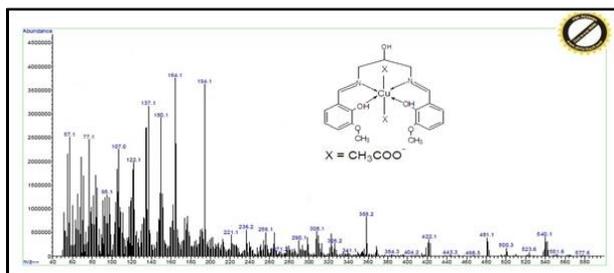
الشكل (9) طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H-NMR) للليكاند - [Reflux]



الشكل (12) : يوضح طيف الكتلة للليكاند L - [Microwave]

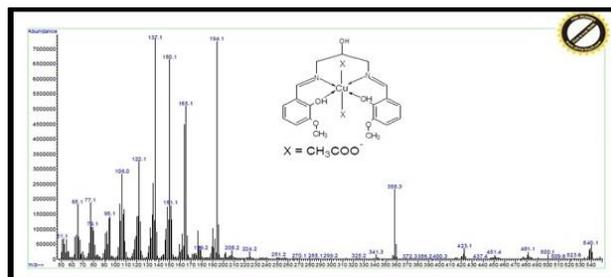


الشكل (11) : يوضح طيف الكتلة للليكاند L - [Reflux]



الشكل (14) : يوضح طيف الكتلة للمعقد Cu-L -

[Microwave]



الشكل (13) : يوضح طيف الكتلة للمعقد Cu-L - [Reflux]

16. M. J. Mahmoud, A.T. Numan and O. B. Al-Obaidi.. " J. Al-Nahrain Uni. Sci. ", Vol.16 (1), March, pp,28-36 (2013).
17. D. Sakthilatha and R. Rajavel., "Chem Sci Trans.", 2(3), 711-726(2013).
18. M. S. Muter; "J. of university of anbar for pure science": Vol(4),NO(3),(2010) .
19. Sie-Tiong Ha, Lay-Khoon Ong, Yip-Foo Win, Teck-Ming Koh and Guan-Yeow Yeap ; "Molbank" pp.2-3(2008).
20. S. R. Kelode and P. R. Mandlik. "JOCPR" , 4(9):4181-4184 (2012).
21. Ebenezer. R , Sheela. C. D , Tharmaraj. P and Kodimunthiri. D. "IJETPS", Vol(1), 5 – 11, (2013) .
22. M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, G. G. Mohamed, E. M. Zayed, A. Badr; "OJIC" Vol(2);pp 13-21;(2012).
23. E. A.Musad, K.M. L.Rai, K. Byrappa; "Int J Biomed Sci"; 6(1); PP:45-48;(2010).
24. A. RANA, N. PAREKH, H. DABHI, D. BHOI and N. KUMARI. " E-Journal of Chemistry"; 8(4), PP:1820-1831(2011).

References

المصادر:

1. Cozzi, P. G.; "Chem. Soc. Rev.", 2004, 33, 410.
2. M . Katyal and Y . Dutt, "Analytical applications of hydrazones" , Vol(22), (1975).
3. Raman,N. and Dhaveethu Raja, A series of copper complexes of mixed ligands with Schiff bases."Indian J. of chem.",Vol (46),pp1611-1614 (2007) .
4. Gedye R, Smith F, Westaway K, Ali H, Baldisera L, Laberge L, Roussel J. "Tetrahedron Lett." 27(3): 279 – 282(1986).
5. Giguere RJ, Bray TL, Duncan SM, Majetich G. "Tetrahedron Lett." 27(41): 4945-4948(1986).
6. Vanetsev AS, Makshina EV, Oleynikov NN, Tret'yakou YD Romanovskii BV. Doklady Akademii Nauk 405(2): 204-207(2005).
7. Sha YW, Wang Y, Ge J, Wang X. "Chin. J. Org. Chem." 21: 102(2001).
8. Abdellatif M, Salabeldin M, Alphy K. "J. Heterocycl. Chem." 45: 307-310(2008).
9. Tinh DV, Stadlbauer W. "J. Heterocycl. Chem". 45: 821-830(2008).
10. M. Gupta, S. Paul and R. Gupta, Acta Chim. Slov. 56, 749, (2009).
11. S. W. Qurban. "DJ PS", Vol(7), No(2), pp.24-102 (2011).
12. A. P. Mishra , A. Tiwari and R. K. Jain,. "Adv. Mat. Lett.", 3(3), 213-219(2012).
13. Afaq jabar kadhum MSc, Thesis,univ. of Kufa (2006) .
14. A. A. Irzoqi."J.Tikrit for pure science",Vol(16),PP.129-135,(2011).
15. S. Saydam and C. Alkan ;"Inorganic Chem.;" Vol(75), PP.29-33, (2001).