

تحضير ودراسة معقدات جديدة لمزيج من الليكاندات لقواعد شيف المشتقة من
الايزاتين والاحماض الامينية وليكاندات ثنائية الامين مع ايون الحديد(II)

عبيرسالم محمد النعيمي

خلف إبراهيم خلو*

قسم الكيمياء , كلية التربية, جامعة الموصل

البريد الالكتروني:-kikhallow@ yahoo.com

ABSTRACT

The work includes the synthesis and characterization of new complexes of mixed ligands of Schiff bases derived from isatin with amino acids (glycine, α -alanine, L-valine, L-leucine, L-histidine and L-tryptophane) (L') and diamine ligands(L'') with Fe(II) ion having the general formula $[Fe(L')(L'')Cl(H_2O)].nH_2O$; Where L''= bipyridyl(bpy) and 1,10-phenanthroline(phen) and n=0-8.

These complexes were characterized by many physicochemical methods such as molar conductance, elemental analysis(CHN) for some of them Fe(II) content using the atomic absorption spectroscopy and magnetic susceptibility measurement as well spectral studies such as IR and UV-Visible.

The analytical data showed that the Schiff base ligands act as bidentate toward the Fe(II) ion via the azomethine nitrogen and carboxylate oxygen groups and through both nitrogen atoms of diamine ligands .The presence of chloride ion and aqua molecule gave the most probable octahedral geometry around the Fe(II) ion. The conductivity values imply the presence of non-electrolyte species as well, the magnetic measurements referred to the high spin character in all complexes.

الملخص

تحضير وتشخيص معقدات جديدة لمزيج من الليكاندات لقواعد شيف(L') المشتقة من الايزاتين والاحماض الامينية وليكاندات ثنائية الامين(L'') مع ايون الحديدوز(II) وكانت الصيغة العامة لهذه المعقدات $[Fe(L')(L'')(Cl)H_2O].nH_2O$ اذ ان L' = قواعد شيف المشتقة من تكاثف الايزاتين مع الاحماض الامينية (كلايسين و α -الانين و ل-فالين و ل-ليوسين و ل-هستادين و ل-تريببتوفين) و L''=ليكاندات ثنائية الامين مثل ثنائي بريديل (bpy) و 1,10-فينانثرولين(phen) و n=0-8. شخصت هذه المعقدات بعدد من الطرائق الفيزيائية منها التوصيلية الكهربائية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.) والتقدير الكمي لايون الحديد باستخدام طيف الامتصاص الذري والقياسات المغناطيسية وكذلك بالعديد من الطرائق الطيفية مثل

*Presented at the second conference on Chemistry, University of
Mosul, college of Education, 17-18 November-2013.*

UV-Vis., IR وباستخدام هذه الطرائق وجد بأن الليكاند (L') يتناسق بشكل ثنائي السن مع الايون الفلزي من خلال ذرة النيتروجين العائدة للايزاتين وذرة الاوكسجين العائدة لمجموعة الكربوكسيل للحامض الاميني ومن خلال ذرتي نتروجين لليكاندات ثنائية الامين (L'') وايون كلوريد وجزيئة ماء ليعطي الشكل الهندسي ثماني السطوح الاكثر احتمالا وقد دلت نتائج قياسات التوصيلية المولارية بأن المعقدات جميعها غير الكتروليتية وأشارت نتائج القياسات المغناطيسية ان المعقدات جميعها عالية البرم.

المقدمة

لقد حظيت قواعد شيف المشتقة من تكاثف الايزاتين والاحماض الامينية باهتمام بالغ من قبل الباحثين نظرا لاحتوائها على نواة الايزاتين التي تمتلك توتومرية الكيتو-اينول وكذلك مجموعة الازوميثين وتمتاز هذا النوع من الليكاندات بتطبيقاتها الواسعة في مجال تحضير المركبات الصيدلانية وامتلاكها الفعالية البايولوجية ضد انواع مختلفة من البكتريا (1). فقد حضر ريدي وجماعته (2) العديد من المعقدات لهذا الصنف من الليكاندات لكل من العناصر الانتقالية وغير الانتقالية. حضر حسان وجماعته (3) سلسلة من المعقدات للعناصر الانتقالية لقواعد شيف المشتقة من الايزاتين والاحماض الامينية ذات الصيغة العامة

$[ML_2]$, $M=Fe(II), Ni(II)$; $L=isatin-glycine, isatin-alanine$ وقد تبين ان هذه المعقدات تتخذ اشكالا هندسية ثمانية السطوح كما حضر سينغ وجماعته (4) معقدات جديدة لثنائي بيوتاييل قصدير (VI) مستخدما قواعد شيف المشتقة من اندولين 2,3- ثنائي اون (ايزاتين) مع بعض الاحماض الامينية وشخصت بتقنية التحليل الدقيق للعناصر والدراسات الطيفية فقد اشارت دراسة الفعالية البايولوجية لهذه المعقدات على انها ذو فعالية اكثر من الليكاند الحر. وحضر سنغ وسنغ ايضا معقدات الزركونيوم (VI) ذات الصيغة العامة $[ZrL_2Cl_2]$ حيث L تمثل قاعدة شيف المشتقة من الاحماض الامينية ومعوصلات الايزاتين (5) وبناء على دراسة المعقدات بالتقنيات الطيفية والتحليل الدقيق للعناصر وجد بانها ذات اشكال هندسية ثمانية السطوح. اجريت العديد من البحوث لتحضير معقدات لهذه الانواع من الليكاندات وظهرت بان اغلبها تمتلك فعالية بايولوجية وبصورة متفاوتة (6,7). على كل حال ونظرا لندرة البحوث المتضمنة على معقدات لمزيج من الليكاندات احداها قواعد شيف المشتقة من الايزاتين والاحماض الامينية وليكاندات حاوية على ذرتي نتروجين فقد قمنا بتحضير سلسلة من معقدات الحديد ثنائي التكافؤ لمزيج من الليكاندات لقواعد شيف الناتجة من تكاثف الايزاتين مع مجموعة من الاحماض الامينية وليكاندات اخرى تحوي على ذرتي نتروجين وتم تشخيصها من خلال دراستها بالتحليل الدقيق للعناصر لبعضها والدراسات الطيفية والعزوم المغناطيسية والتوصيلية المولارية لها ووجدت بانها عالية البرم وغير الكتروليتية وذات اشكال هندسية ثمانية السطوح بوجود ايون كلوريد وجزيئة ماء في كل منها.

الجزء العملي

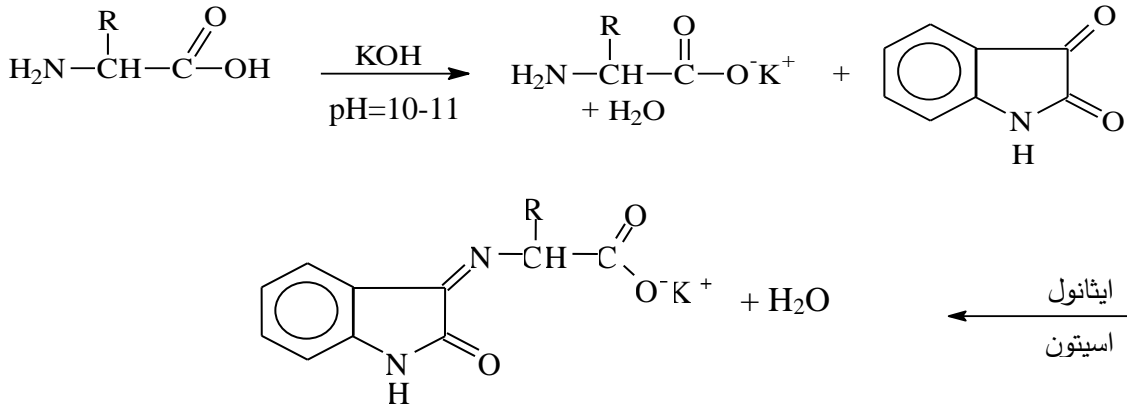
المواد الكيماوية المستخدمة

تم تجهيز جميع المواد الاولية والمذيبات المستخدمة من شركتي (Fluka) و (BDH).

تحضير الليكاند

يذاب (0.37 غم, 0.005 مول) من الحامض الاميني الكلايسين في (10مل) ماء مقطر ويضاف اليه (0.28غم, 0.005 مول) من KOH المذاب في (20 مل) من الماء المقطر

مع التحريك الى ان تصبح pH المحلول ضمن المدى (10-11) ثم تجرى للمحلول عملية تصعيد لمدة ساعتين ويضاف المحلول أعلاه الى محلول مكون من اذابة (0.74غم، 0.005 مول) من الايزاتين في (10مل) من مزيج الايثانول والاسيتون بنسبة (1:1) ويحرك المزيج مع التصعيد لمدة اربع ساعات ثم يترك المحلول الى اليوم الثاني لكي يستقر ثم يرشح الراسب ويغسل بالايثانول ويجفف وتعاد بلورته بالايثانول المطلق للحصول على راسب اصفر برتقالي وبنفس الطريقة يتم تحضير بقية الليكاندات وباستخدام اوزان الحوامض الامينية المثبتة في الجدول (1)



R=-H(gly), -CH₃(L-alan.), CH₂(CH₃)₂ (L-Val.), -CH₂(CH₃)₃(L-Leu.),
-CH₂C=CH-N=CH-NH(L-his.),
-C₆H₄NHCH=C-CH₂- (L-tryp.)

الجدول (1) الثوابت الفيزيائية لليكاندات المحضرة مع اوزان الحوامض الامينية المستخدمة

رقم الليكاند	المعوض R	وزن الليكاند (غم) L'	وزن الحامض الامين (غم)	درجة الانصهار (م)	لون الليكاند
L ₁	-H(gly.)	0.203	0.375	230-232	اصفر برتقالي
L ₂	-CH ₃ (α-alan.)	0.217	0.445	238-240	اصفر برتقالي
L ₃	-CH ₂ (CH ₃) ₂ (Val.)	0.245	0.585	234-236	برتقالي مصفر
L ₄	-CH ₂ (CH ₃) ₃ (Leu.)	0.259	0.655	240-242	برتقالي مصفر
L ₅	-CH ₂ C=CH-N=CH-NH(his.)	0.283	0.775	210-212	بني مصفر
L ₆	-C ₆ H ₄ NHCH=C-CH ₂ - (tryp.)	0.332	1.015	208-210	بني مصفر

تحضير المعقد بنسبة (1:1:1) ليكاند: فلز: ليكاند'

يذاب (0.203غم، 0.001 مول) من قاعدة شيف (L') في (15مل) ايثانول ساخن ويضاف الى (0.198غم، 0.001 مول) من FeCl₂.4H₂O المذاب في (5 مل) ماء

مقطر ويحرك المزيج لمدة ساعة ويترك ليستقر ثم يرشح الراسب , يضاف للمزيج اعلاه محلول الايثانول (15مل) المذاب فيه (0.156غم, 0.001مول) من ثنائي بيريديل او (0.198غم, 0.001مول) من 10,1 - فينانثرولين ويحرك المزيج لمدة ساعة ويترك ليستقر ثم يرشح الراسب بعد ذلك ويغسل بالايثانول ويجفف وبنفس الطريقة اعلاه يتم تحضير بقية المعقدات مع استخدام الاوزان الخاصة لكل ليكاند.

القياسات الفيزيائية والطيفية والاجهزة المستخدمة.

شخصت المعقدات بالتوصيلية الكهربائية المولارية وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) وثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) بتركيز ($10^{-3}M$) مولاري وعند درجة $25C^{\circ}$ وباستخدام جهاز من نوع Conductivity Metre- Model 4070 (Jenway) وقيست الحساسية المغناطيسية لها عند درجة $25C^{\circ}$ بجهاز B.M6 Bruker وسجلت قياسات الاشعة تحت الحمراء لليكاندات والمعقدات باستخدام جهاز

Infrared Spectrophotometer Tensor 27 Bruker Co, Germany ضمن المدى (400-4000) سم⁻¹ وباستخدام اقراص KBr. اما الاطياف الالكترونية سجلت باستخدام جهاز من نوع Shimadzu UV-1800 UV Spectrophotometer عند درجة $25C^{\circ}$ وباستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد وخلايا الكوارتز ذات القطر 1سم في المدى (1100-190) نانوميتر واجري التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز التحليل الدقيق للعناصر Costech Instruments Elements Combustion System Model 4010 في حين تم تعيين كمية الحديد باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذري من نوع Sensaa
GBC Scientific Equipment Dual

النتائج والمناقشة

المعقدات المحضرة جميعها مستقرة في الحالة الصلبة وغير مميئة وملونة وذائبة بشكل جيد في مذيب ثنائي مثيل فورماميد. درجات الانصهار والتحليل الدقيق للعناصر ونسبة العنصر الفلزّي مثبت في الجدول (2). قيم التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب DMF ضمن المدى (20-47 سم⁻¹. اوم⁻¹. مول⁻¹) وفي مذيب DMSO ضمن المدى (3-14 سم⁻¹. اوم⁻¹. مول⁻¹) وهذا يتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة وسلوك المركبات غير الكتروليتية (8,9) وكما مثبت في الجدول (3).

القياسات المغناطيسية

ترواحت قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الحديد (II) في درجة حرارة $25C^{\circ}$ والمثبتة في الجدول (4) بين (5.21-5.71) B.M وهذا يتفق مع قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الحديد (II) سداسية التناسق ذات الشكل الهندسي ثماني السطوح عالي البرم (10,11) .

الاطياف الالكترونية

سجلت الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة ضمن المدى (190-1100) نانوميتر وباستخدام ثنائي مثيل فورماميد كمذيب وفي بحثنا هذا اظهرت نتائج قياس الطيف الالكتروني لمعقدات الحديد (II) سداسية التناسق المحضرة والمثبتة في الجدول (5) وجود حزمة امتصاص في المنطقة (10101-12376 سم⁻¹)

تعود الى الانتقال $5Eg \rightarrow 5T2g$ فضلا عن ذلك ظهور حزمة امتصاص في المنطقة -34722 (28248 سم⁻¹) تعود الى انتقال الشحنة ويؤكد ظهور هذه الحزمة في المدى المبين ان المعقدات الحديد (II) بنية ثماني السطوح عالي البرم (12-14).

طيف الأشعة تحت الحمراء

اظهر التردد الامتصاصي لمجموعة الازوميثين (C=N) لليكاندات المحضرة والمثبتة في الجدول (6) ضمن المدى (1664-1687 سم⁻¹) وقد ازيحت هذه القيم في المعقدات نحو تردد اوطأ (1616-1621 سم⁻¹) عند التناسق (15-18) اما التردد الامتصاصي لمجموعة C=O والمثبتة في الجدول (6) ظهرت في الليكاندات المحضرة ما بين (1704-1733 سم⁻¹) وفي المعقدات لوحظ تغير قليل جدا مما يدل على عدم حدوث تناسق مع الايون الفلزي (19,20) وفي المعقدات لوحظ حزمتين لمجموعة الكربوكسيل الاولى تعود الى الترددات الاهتزازية المتماثلة لمجموعة v_{sym}.COO⁻ في المنطقة (1291-1341 سم⁻¹) والثانية تعود الى الترددات الاهتزازية غير المتماثلة لمجموعة v_{assy}.COO⁻ في المنطقة (1480-1521 سم⁻¹) ويعد الفرق بين قيم ترددات الامتصاص التماثلية واللاتماثلية مشخصا لسلوك مجموعة الكربوكسيل (21,22) ومن قيم Δv المثبتة في الجدول (6) يتبين ان ايون الكربوكسيل يرتبط بشكل احادي السن . وبالإضافة الى ذلك ظهرت حزم التآرجح وحزم التمايل (23,24) لمجموعة M-OH₂ في المنطقة (891-836 سم⁻¹) , (735-756 سم⁻¹) على التوالي والجدول (7) يوضح هذه القيم. ان ظهور حزمين في المديان (422-489 سم⁻¹) و (515-589 سم⁻¹) تعودان للاصرتين M-N و M-O على التوالي مما يعزز حصول تناسق الليكاند مع ايون الحديدوز (24).

الجدول(2):الصيغ المتوقعة والنتائج التحليلية وعدد من الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

رقم المعقد	صيغة المعقد	لون المعقد	درجة الانصهار (م) او التفكك (d)	تحليل العناصر (%) المحسوبة نظريا (عمليا)			
				%C	%N	%H	%M
1	[Fe(bpy)L ₁ (H ₂ O)Cl]	بني محمر	243d	51.22	11.95	3.62	11.91 (12.17)
2	[Fe(bpy)L ₂ (H ₂ O)Cl]	بني محمر	262d	52.29 (52.64)	11.60 (9.10)	3.93 (2.35)	11.57 (11.32)
3	[Fe(bpy)L ₃ (H ₂ O)Cl].3H ₂ O	بني محمر	202-204	48.89 (47.92)	9.91 (8.23)	5.13 (4.94)	9.89 (9.90)
4	[Fe(bpy)L ₄ (H ₂ O)Cl].4H ₂ O	وردي محمر	256-258	48.28	9.38	5.53	9.36 (8.85)
5	[Fe(bpy)L ₅ (H ₂ O)Cl].6H ₂ O	بني محمر	242-244	43.86	12.79	5.02	8.50 (8.13)
6	[Fe(bpy)L ₆ (H ₂ O)Cl]	احمر بني	264d	58.24 (58.78)	11.71 (11.02)	4.01 (3.80)	9.34 (9.62)
7	[Fe(phen)L ₁ (H ₂ O)Cl]	برتقالي محمر	266d	53.59	11.36	3.45	11.33 (11.24)
8	[Fe(phen)L ₂ (H ₂ O)Cl]	برتقالي	244-246	54.48	11.05	3.75	12.05 (12.02)
9	[Fe(phen)L ₃ (H ₂ O)Cl]	برتقالي محمر	230-232	56.12	10.47	4.30	10.44 (10.44)
10	[Fe(phen)L ₄ (H ₂ O)Cl]	برتقالي شاحب	252d	56.87	10.20	4.55	10.17 (10.48)
11	[Fe(phen)L ₅ (H ₂ O)Cl].8H ₂ O	برتقالي مصفر	238d	43.54 (43.22)	11.72 (9.16)	5.16 (3.69)	7.79 (7.70)
12	[Fe(phen)L ₆ (H ₂ O)Cl].H ₂ O	برتقالي محمر	250-252	53.63	10.09	4.61	8.05 (7.75)

الجدول(3): التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة بدرجة (25 م°) سم². اوم⁻¹. مول⁻¹

رقم المعقد	صيغة المعقد	ΔDMF	ΔDMSO
1	[Fe(bpy)L ₁ (H ₂ O)Cl]	35	8
2	[Fe(bpy)L ₂ (H ₂ O)Cl]	44	11
3	[Fe(bpy)L ₃ (H ₂ O)Cl].3H ₂ O	26	5
4	[Fe(bpy)L ₃ (H ₂ O)Cl].4H ₂ O	47	14
5	[Fe(bpy)L ₅ (H ₂ O)Cl]	40	12
6	[Fe(bpy)L ₆ (H ₂ O)Cl]	40	14
7	[Fe(Phen)L ₁ (H ₂ O)Cl]	32	6
8	[Fe(Phen)L ₂ (H ₂ O)Cl]	26	4
9	[Fe(Phen)L ₃ (H ₂ O)Cl]	30	6
10	[Fe(Phen)L ₄ (H ₂ O)Cl]	20	4
11	[Fe(Phen)L ₅ (H ₂ O)Cl].8H ₂ O	22	3
12	[Fe(Phen)L ₅ (H ₂ O)Cl].4H ₂ O	34	7

الجدول(4): الخواص المغناطيسية لمعقدات الحديد (II) سداسية التناسق عند درجة 25 م°

رقم المعقد	X _g × 10 ⁻⁶ (c.g.s.u)	X _M × 10 ⁻⁶ (c.g.s.u)	D × 10 ⁻⁶ (c.g.s.u)	X _A × 10 ⁻⁶ (c.g.s.u)	μ _{eff} (B.M)	البنية
1	26.071280	12214.9165	-192.20	12407.1165	5.43	Oh
2	26.212952	12648.2737	-204.06	12862.2137	5.53	Oh
3	20.163996	11382.9793	-266.78	11649.7593	5.26	Oh
4	21.895137	13060.8876	-291.64	13352.5276	5.64	Oh
5	20.428909	13411.9873	-283.44	13695.4273	5.71	Oh
6	19.989450	11944.0961	-221.40	12165.4961	5.38	Oh
7	22.700470	11181.1004	-231.08	11394.1804	5.21	Oh
8	24.670964	12497.0770	-227.06	12724.1370	5.50	Oh
9	21.186486	11325.2363	-276.78	11602.0163	5.25	Oh
10	23.928033	13125.7228	-262.64	13388.3628	5.64	Oh
11	17.655405	12650.9807	-326.87	12977.8507	5.56	Oh
12	19.328056	13400.9149	-296.38	13697.2949	5.70	Oh

الجدول(5): الاطياف الالكترونية لمعقدات الحديد(II) سداسية التناسق باستخدام مذيب DMF

رقم المعقد	⁵ T _{2g} → ⁵ E _g (cm ⁻¹)	C.T.(cm ⁻¹)
1	10515	29069
2	10845	33557
3	11389	34722
4	10341	33112
5	10869	29850
6	10460	33557
7	10172	28248
8	12004	31446
9	12376	32051
10	12004	31948
11	10101	28328
12	10172	29850

الجدول(6): مجموعة من الحزم المهمة في طيف الاشعة تحت الحمراء (سم⁻¹) للبيكاندات ومعقداتها

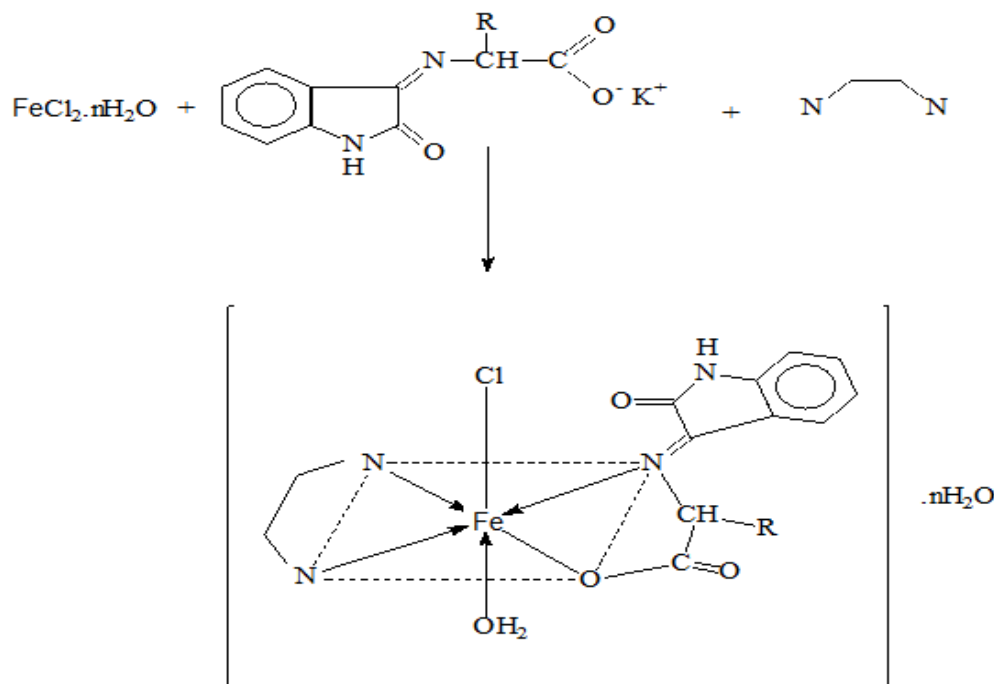
رقم المعقد	νNH (cm^{-1})	$\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})	$\nu\text{C=N}$ (cm^{-1})	$\nu\text{C=N}(\text{ph en. , bpy})$ (cm^{-1})	νCOO^- (cm^{-1})(assy)	νCOO^- cm^{-1} (¹)(sym)	$\Delta\nu$ (COO^-)
L ₁	3243	1715	1670				
1	3248	1715	1616	1470	1507	1335	172
7	3244	1714	1619	1470	1513	1341	172
L ₂	3195	1710	1672				
2	3196	1712	1620	1471	1485	1291	194
8	3197	1709	1619	1472	1485	1312	173
L ₃	3252	1732	1674				
3	3252	1728	1617	1471	1492	1319	173
9	3257	1733	1621	1470	1485	1311	174
L ₄	3251	1708	1687				
4	3261	1706	1620	1469	1480	1317	163
10	3261	1706	1620	1469	1480	1316	164
L ₅	3252	1730	1668				
5	3253	1731	1620	1470	1485	1312	173
11	3251	1725	1620	1470	1485	1311	174
L ₆	3263	1707	1664				
6	3262	1704	1619	1470	1521	1338	183
12	3263	1703	1618	1470	1518	1337	181

الجدول(7): اهتزازات المجاميع M-N, M-O, M-OH₂

رقم المعقد	Coordinated water			M-O(cm^{-1})	M-N(cm^{-1})
	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ (cm^{-1})	$r(\text{H}_2\text{O})$ (cm^{-1})	$\omega(\text{H}_2\text{O})$ (cm^{-1})		
1	3363	836	756	540	490
2	3355	860	751		491
3	3384	885	735	579	422
4	3596	891	742	515	462
5	3320	852	747	553	476
6	3405	855	746	556	420
7	3351	846	754	528	488
8	3383	847	750	542	422
9	3354	851	746	589	434
10	3596	891	742	528	489
11	3330	849	745	553	476
12	3361	845	744	559	742

الاستنتاج

لقد تبين من خلال الدراسات التي أجريت على المعقدات المحضرة في بحثنا هذا والقياسات التي حصلنا عليها بأنها ذات الصيغة العامة $[Fe(L')(L'')(H_2O)Cl].nH_2O$



إذ أنَّ :

R= H(gly.), CH₃(α-alan.), CH₂(CH₃)₂(val.), CH₂(CH₃)₃(Leu.),

, NH-CH=N-CH=C-CH₂ (his.) and C₆H₂NHCH=C-CH₂(trypt.)
 n = 0-8
 =, bpy ,phen

المصادر

- 1) Kriza A. and Parnau C., Acta. Chim. Slov., 48: 445-452(2001).
- 2) Reddy R. K. K. , Suneetha P., Karigar C.S. , Manjunath N.H. and Manjunath.K. N. H. , Chil. Chem. Soc., 53(4), PP. 1653-1657(2008).
- 3) Hassaan A. M. A., Soluman E. M. and Shabsy M. E. ,Synth. React. Inorg.Met. Org. Chem., 19(8): 773-778(1989).
- 4) Singh H. L. and Singh J. , Natural Science.,4(3),pp:170-178(2012)
- 5) Singh H. L. and Singh , International Journal of Inorganic Chemistry, pp:1-10(2013)
- 6) Spinu C. Pleniceanu M. ,and Tigae C.,Turkish Journal of Chemistry 32(4),pp:487-493(2008).
- 7) Rubner G., Bendorf K., Wellner A. , Journal of MedicinalChemistry, 53(19),pp:6889-6898(2010)

- 8) Filippo D. D. and Verani G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36. PP:3725-3729 (1974).
- 9) Jackson H.L., Shoner S. C. D., Rittenberg J. A. Cowen S., Lovell D., Barnhart and Kovacs J.A., *Inorg. Chem.* 40: 1646-1653 (2001).
- 10) <http://www.chem.uwimona.edu/jm/spectral/magmom.html>.
- 11) Spinu C., Kriza A. and Spinu L., *Acta. Chim. Solv.* 48, 257-264(2001).
- 12) Spinu C., Pleniceanu M. and Tigae C., *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(4), 415-421(2008).
- 13) Burns R.G., *Amer. J. Mine.*, 52: 1278-1287(1967).
- 14) Ahmed A. H. , Omran A. A. and El-Sherbing G. M., *Applied J. Sciences Research*, 2(1):44-50(2006)
- 15) Singh D. P., Grover V., Kumar K. and Jain K., *Acta. Chim. Solv.*, 57:755-780(2010).
- 16) Raman N., Raja Y.P. and Kulandalsamy A., *Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113(3): 183-189(2001).
- 17) Boghoei D. M. and Lashanizadegan M., *J. Sci. I.R. Iran.*, 11(4): 301-304(2000).
- 18) Nejo D.Y., Ph. D. Thesis University of Zululand, South Africa(2009).
- 19) Hassaan A. M. A., *J. Islam. Acad. Sci.*, 4(4): 271-274(1991).
- 20) Filomeni G. Cerchiaro G., Ferreira A. M. D. C., Martino A. D., Pedersen J.Z., Rotilio. G. and N.R. Ciriolo, *J. Bio. Chem.*, 282(16):12010-12021(2007).
- 21) Curtis N. F., *J. Chem. Soc., A.*, 1579(1968).
- 22) Vnuer H., Kendi E., Guven K., and Nuridurlu T., *Z., Natureforsch*, 57b, 685(2002).
- 23) Nakamota F. J. K. and Kabayashi M., *Amer. J. Chem. Soc.*, 78:3963(1956)
- 24) Chohan Z. H. , Arif M., Akhtar M. A. and Supuran C. T. , *Bioinorganic Chem. and Applications.*, 1-13(2006).