

تحضير ودراسة طيفية لبعض المعقدات الجديدة للمركب الفا - (2 - فوريل) - N -

بنزائل نايترون مع النحاس (II) والكوبلت (II) والخاصين (II) ودراسة فعاليتها البيولوجية

زينب عبد الأمير صالح

قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة البصرة

البصرة - العراق

الاستلام 2005/9/13، القبول 2006/3/26

المستخلص:

يتضمن البحث تحضير ثلاثة معقدات جديدة للمركب [الفا - (2 - فوريل) - N - بنزائل نايترون] مع أيونات النحاس (II) والكوبلت (II) والخاصين (II). وقد تم تشخيص المعقدات باستخدام مطيافية المنطقة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والمرئية ودرجة الانصهار وقياسات التوصيلية. وقد تمت كذلك دراسة تأثيرات هذه المعقدات على أنواع من الأحياء الدقيقة وقد وجد بأن لها فعالية محسوسة ضد بعض الجراثيم.

المقدمة

تمتلك المعقدات المعدنية لأصناف المركبات العضوية المتعددة أهمية كبيرة في الأنظمة الحيوية [1]. فقد وجد ان النايترونات يمكن ان تستخدم كليكندات مع العديد من أيونات الفلزات لتكوين المعقدات [2]. كما تميزت بعض النايترونات المعوضة بقدرتها على تكوين معقدات انتقال الشحنة مع الكلورانيل Chloranil و 2، 3 ثنائي كلورو - 5،6 - ثنائي سيانو بنزوكيتون وتتراسيانو اثيلين وتم دراسة اطيافها الإلكترونية [3]. وفي دراسة أخرى تم إدخال النايترونات من النوع $(R_2C = NOR)$ في أصرة (Ge-N) للجرمانيوم الحلقي [4]. كذلك استخدمت أيونات فلزية مثل النايوبيوم (v) والتنتالوم (v) لتحضير معقدات مع ألفا-سالالديهايد - ن- فنيل نايترون [5]. وقد حضرت معقدات لليورانيوم في حالتها تأكسده الرباعية والسداسية مع النايترونات الاروماتية [6]. كما عرفت معقدات للنايترونات مع فلزات غير انتقالية مثل القصدير الرباعي وتم إثبات ذلك بواسطة اطياف المنطقة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي لنواة البروتون والكربون -13 [7]. كما حضرت معقدات الثوريوم في حالة تأكسده الرباعية مع النايترونات الاروماتية [8]. كذلك قام العديد من العلماء بتحضير ودراسة النايترونات المعوضة بمجموعة حلقة غير متجانسة Heterocyclic كالبريدين والكوبنولين على إحدى ذرتي النايتروجين وقد تبين بأن لهذه المركبات المقدرة على تكوين معقدات مع المعادن او الفلزات الانتقالية [9]. ان الهدف من الدراسة الحالية هو تحضير ثلاث معقدات جديدة من النحاس (II) والكوبلت (II) والخاصين (II) مع المركب الفا (2 - فوريل) - N - بنزائل نايترون كليكند ودراسة خواص هذه المعقدات الفيزيائية فيما يتعلق بأطياف المنطقة تحت الحمراء وأطياف المنطقة فوق البنفسجية والمرئية، وكذلك دراسة التوصيلية الكهربائية. كما تتضمن الدراسة الفعالية البيولوجية المضادة لبعض الجراثيم المرضية لهذه المعقدات.

المواد الكيميائية

أن المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة كانت من النوع التجاري المجهزة من شركة (Aldrich) و (Riede) و (Merk).

الأجهزة المستخدمة

قيست درجات انصهار المعقدات المحضرة باستخدام جهاز درجة الانصهار الرقمي digital نوع Gallen Kamh. وسجلت أطياف المنطقة تحت الحمراء بجهاز نوع SP3-3005 صنع PYE-UBIVAM في المنطقة المحصورة بين (200-4000) سم⁻¹ وباستخدام تقنية قرص بروميد البوتاسيوم في درجة حرارة الغرفة. كما سجلت أطياف المنطقة فوق البنفسجية والمرئية بواسطة جهاز HITACHI-U-1500/UV/Vis/NIR للمنطقة المحصورة بين (800-200) نانومتر وباستخدام خلية من الكوارتز طول مسارها الضوئي 1 سم في درجة حرارة المختبر. لقد استخدم ثنائي ميثيل فوراميد (DMF) والبريدين لتسجيل الأطياف في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد النحاس (II) والكوبلت (II) وقد استخدم 1، 2، ثنائي كلوروميثان وثنائي ميثيل فوراميد لمعقد الخاصين (II). وحسبت التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات عند تركيز $(10^{-3} m)$ في محاليل الايثانول وثنائي ميثيل فوراميد والدايوكسان بواسطة جهاز conductivity meter نوع Elmetron-CC-411 وثابت خلية $(0.111 cm^{-1})$ في درجة حرارة الغرفة.

طرائق التحضير :

تحضير الفا - (2 - فورايل) - N - بنزاييل نايترون (2fu.NBn) [10] أذيب في ورق تفاعل مجهز بمكثف 1.23 غم (0.01 مول) من ن - بنزاييل هيدروكسيل أمين في مذيب التلوين الجاف، ثم أضيف إليه 1.11 غم (0.115 مول) من الفورفورال مع الرج المستمر. سخن المزيج باستخدام التقطير الارجاعي (reflux) لمدة 30 دقيقة مع التحريك المستمر وتركت في مكان مظلم لمدة 24 ساعة لوحظ تكون راسب أصفر جفف الناتج وتمت إعادة بلورته بالايثانول.

تحضير المعقدات**1. تحضير معقد النحاس [Cu(CH₃COO)₂.(2fu.NBn). H₂O]**

يذاب 0.199 غم (0.001 مول) من خلاات النحاس احادية ماء التكافؤ [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] في الايثانول الساخن (15 مل) منه وتضاف الى محلول 0.203 غم (0.001 مول) من [α-(2-Puryl)-N-Benzyl Nitron] (الليكاند) المذاب في الايثانول أيضاً مع التحريك الآلي إذ لوحظ تكون لون أخضر غامق يسحن المزيج حتى الغليان ويرشح الراسب المتكون بعد فترة زمنية ويغسل بالماء المقطر، يجفف الناتج ويتم إعادة بلورته بالايثانول.

2. تحضير معقد الكوبلت [Co(NO₃)₂. (2fu. NBn). 6H₂O]

يذاب 0.291 غم (0.001 مول) من نترات الكوبلت سداسية ماء التكافؤ [Co(NO₃)₂.6H₂O] في الايثانول الساخن (15 مل) منه وتضاف الى محلول 0.203 غم (0.001 مول) من [α-(2-Puryl)-N-Benzyl Nitron] (الليكاند) المذاب في الايثانول أيضاً مع التحريك الآلي فتكون محلول أحمر وردي، ويسخن المزيج حتى الغليان ويرشح الراسب المتكون بعد فترة زمنية ويغسل بالماء المقطر. يجفف الناتج ويتم إعادة بلورته بالايثانول.

3. تحضير معقد الخارصين [ZnBr₂. (2fu.NBn)]

يذاب 0.225 غم (0.001 مول) من بروميد الخارصين الثنائي [ZnBr₂] في الايثانول الساخن (15 مل) منه ويضاف الى محلول 0.203 غم (0.001 مول) من [α-(2-furyl)-N-Benzyl Nitron] المذاب في الايثانول أيضاً مع التحريك المستمر، يسخن المزيج على حمام مائي لمدة ساعة مع التحريك ثم أضيف اليه 30 مل من الماء المقطر وترك المحلول لمدة 24 ساعة تكونت بلورات صفراء من المعقد ترشح وتغسل بالماء المقطر وتترك لتجف ثم يتم إعادة بلورتها بالايثانول.

جدول (1): الصفات الفيزيائية لمعقدات المركب الفا - (2 - فورايل) - N - بنزاييل نايترون (2fu.NBn)

لون البلورات	درجة الانصهار	المركب
أخضر غامق	163-165	Cu(CH ₃ COO) ₂ . (2fu. NBn)
أحمر وردي	120-118	Co(NO ₃) ₂ . (2fu. NBn)
أصفر غامق	230-232	Zn(NO ₃) ₂ . (2fu. NBn)

الفعالية البايولوجية

حدد التركيز المثبط الأدنى (MIC) للمعقدات المحضرة بطريقة Tube Dilution [11] باستخدام نوعين من العزلات الجرثومية احدهما سالبة لصيغة كرام (Gr^{-ve}) شملت *Salmonella typhi*, *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) والاخرى موجبة لصيغة كرام (Gr^{+ve}) وهي *Bacillus subtilis* إذ حضرت تراكيز مختلفة (0.1 - 100) مايكروغرام/مل من هذه المعقدات في (5 مل) من الوسط الزراعي (NB) Nutrient Broth الذي يحتوي على (10⁵ - 10⁶) خلية/مل/ ثم حضنت في درجة 37 م° لمدة 24 ساعة وسجلت النتائج بوساطة الفحص البصري للعكورة (Visual Inspection for Turbidity) والتركيز الذي لم يظهر عكورة يمثل التركيز المثبط الأدنى.

النتائج والمناقشة

تناول البحث دراسة فيزيائية متضمنة الجوانب الطيفية والكهربائية لمعقدات النحاس والكوبلت والخارصين.

1. أطيايف المنطقة تحت الحمراء

درست أطياف تحت الحمراء للمعقدات المحضرة في المدى (200 - 4000) سم⁻¹ بهيئة أقراص بروميد البوتاسيوم، وقد تم التأكد من مواقع ارتباط الفلز في المعقدات المحضرة مع الليكاند من خلال مقارنة طيف تحت الحمراء لليكاند الحر مع أطياف المعقدات، ويلاحظ من نتائج التشخيص المبينة في الجدول (2) ان حزم الامتصاص التي تظهر في المدى (1650-1450) سم⁻¹ والتي تعود للاصرتين (C = N ، C = C) قد انزاحت الى ترددات أعلى في المعقدات مما يدل على زيادة خاصية الاصرة المزدوجة بين النتروجين والكاربون أما حزم الامتصاص التي تظهر في المدى (1060-1120) سم⁻¹ والتي تعود للاصرة (N-O) قد انزاحت عن موقعها في المعقدات مما هي عليه في حالة الليكاند الحر. كما يلاحظ ان حزم الامتصاص التي تظهر في المدى (1280-1230) سم⁻¹ التي تعود الى الاصرة (C-O) قد انزاحت عن موقعها الملاحظ في الليكاند نتيجة التآصر مع الايون الفلزي.

كما يلاحظ ظهور حزم امتصاص جديدة في أطياف المعقدات لم تكون موجودة في طيف الليكاند في المدى (320-550) سم⁻¹ تعزى الى تذبذب أصرة ليكاند - فلز. كما موضح في الأشكال (1-4).
كذلك يلاحظ في طيف معقد الكوبلت اختفاء حزمة الامتصاص التي تظهر في الموقع (1380) سم⁻¹ حيث تمتص مجموعة النترات [13,12] لذلك يتضح ان هذه المجموعة قد ارتبطت بالفلز مباشرة.

جدول (2): بيانات أطياف المنطقة تحت الحمراء (cm⁻¹) للمركب الفا - (2 - فوريل) - N - بنزاييل نايترون

(2fu.NBn) ومعقداته الفلزية للنحاس (II) والكوبلت (II) والخاصين (II)

Metal -ligand vibration	C-Ostr.	N-Ostr.	C=Cstr.	C=Nstr.	المركب
-	1220(m)	1065(s)	1480-1440(m)	1580(m)	2fu.NBn
540-340	1280(m)	1120(s)	1500-1460(m)	1650(w)	Cu(CH ₃ COO) ₂ . (2fu. NBn)
520-320	1240(m)	1070(s)	1485-1460(m)	1600(w)	Co(NO ₃) ₂ . (2fu. NBn)
550-400	1230(m)	1060(s)	1490-1450(m)	1610(w)	ZnBr ₂ . (2fu. NBn)

m: medium str.: stretching

w: weak

S: strong

2. أطياف المنطقة فوق البنفسجية والمرئية

درست هذه الأطياف لمعقدات المركب [الفا - (2 - فوريل) ن - بنزابل نايترون] مع أيونات النحاس والكوبلت والخارصين بحالة الأكسدة (+2)، يبين الجدول (3) البيانات الطيفية التي تم الحصول عليها. فقد درس طيف معقد النحاس (II) باستخدام مذيبي ثنائي مثيل فورماميد (DMF) والبريدين وقد لوحظ وجود حزمتي امتصاص، الحزمة I تظهر في المدى (320-300) نانومتر تكون مشابهة لنظيرتها في طيف الليكاند الحر، الشكل (5) وهي تعزى الى الانتقال الالكتروني

في الحلقة الكلبيئية المتميزة بمعامل امتصاص مولاري عالي $\epsilon > 1000$ إلا انها عانت إزاحة حمراء نتيجة التناسق مع الفلز عند تحولها الى معقد النحاس الثنائي أما الحزمة II التي تظهر في المدى (240-220) نانومتر فهي تعود الى انتقال الشحنة بين الايون الفلزي والليكاند كما في الشكل (6) كما ظهرت حزمة امتصاص عريضة وضعيفة الشدة

* →

في المنطقة المرئية من الطيف في الموقع (680) نانومتر في مذيب ثنائي مثيل فورماميد وتظهر الحزمة في الموقع (670) نانومتر في البريديين عائدة للانتقال الإلكتروني d-d بين الايون الفلزي والليكاند المتميزة بمعامل امتصاص مولاري واطئ $\epsilon < 100$ حيث تتأثر بطبيعة المذيب المستخدم وقوة المجال الليكاندي. كما درس طيف معقد الكوبلت (II) في ثنائي مثيل فورماميد والبريديين، وقد تميز كذلك بظهور حزمتي امتصاص، الحزمة I تظهر في المدى (310-330) نانومتر تعزى للانتقال الإلكتروني π_L في الحلقة الكليتيية. أما الحزمة II تظهر في المدى (230-250) نانومتر وهي تعود الى انتقال الشحنة بين الأيون الفلزي والليكاند، وبسبب اشتراك ايون الكوبلت الثنائي تغيرا لهذه الحزم. كما في الشكل (7) وظهرت حزمة امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف في الموقع (460) نانومتر في مذيب ثنائي مثيل فورماميد وتزاح الحزمة الى الموقع (500) نانومتر في البريديين تعزى للانتقال الإلكتروني d-d وهي تتأثر بنوع المذيب المستخدم. أما طيف معقد الخارصين (II) فقد درس في مذيبات 1،2 ثنائي كلوروميثان وثنائي مثيل فورماميد وقد تميز بظهور حزمتي امتصاص، الحزمة I تظهر في المدى (310-320) نانومتر تعود للانتقال الإلكتروني π_L في الحلقة الكليتيية أما الحزمة II التي تظهر في الموقع 260 نانومتر في ثنائي مثيل فورماميد تعود الى انتقال الشحنة بين الايون الفلزي والليكاند، كما ظهرت حزمة امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف في الموقع (450) نانومتر في مذيب ثنائي كلوروميثان وتظهر في الموقع (430) نانومتر في ثنائي مثيل فورماميد كما في الشكل (8).

جدول(3):بيانات اطياف المطقة فوق البنفسجية والمرئية للمركب الفا- (2- فورايل) -N-بنزايل نايترون

(2fu.NBn)ومعقداته الفلزية للنحاس (II)والكوبلت (II)والخارصين (II)

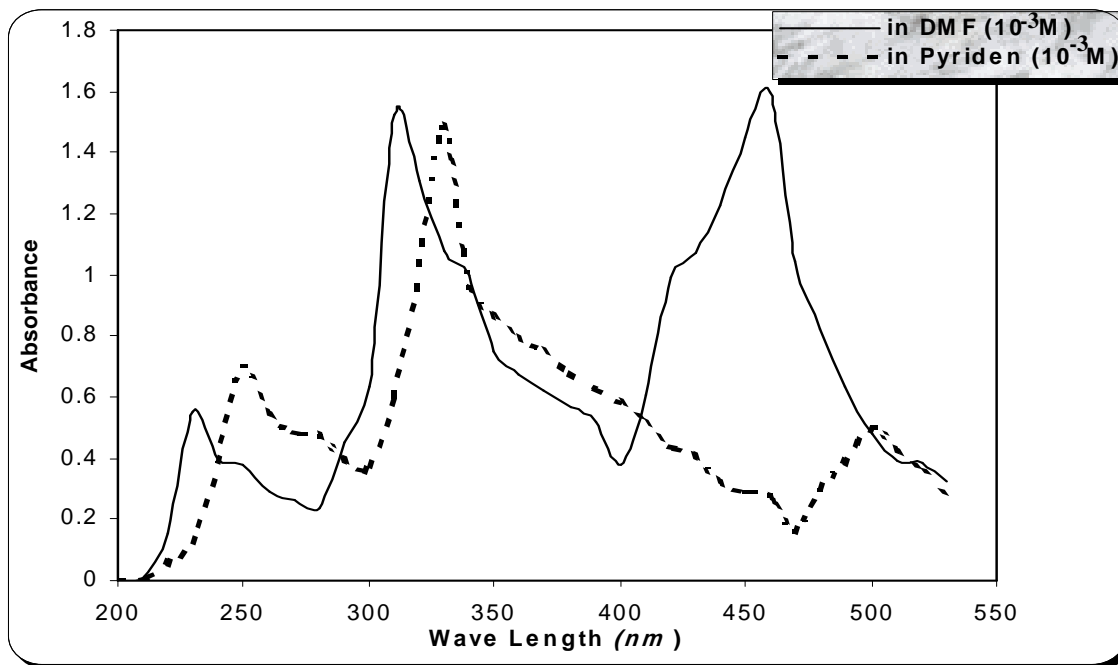
λ Max nm ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)				
المذيب	Band III	Band II	Band I	المركب
Chloroform	-	293 (14530)	214 (11420)	2fu.NBn
Dimethyl formamide	680 (320)	300 (1434)	220 (541)	Cu(CH ₃ COO) ₂ . (2fu.NBn)
Pyridine	670 (330)	320 (1445)	240 (898)	
Dimethyl formamide	460 (1598)	310 (1521)	230 (552)	Co(NO ₃) ₂ . (2fu.NBn)
Pyridine	500 (498)	330 (1485)	250 (698)	
Dimethyl formamide	430 (798)	320 (1435)	260 (598)	ZuBr ₂ .(2fu.NBn)
di chloro methane	450 (672)	310 (1585)	-	

التوصيلية الكهربائية

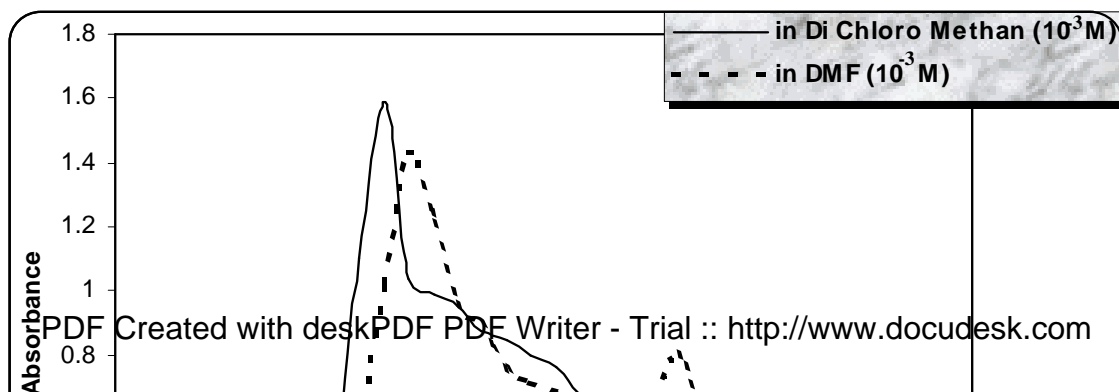
أجريت قياسات التوصيلية الكهربائية في هذه الدراسة وذلك لإمكانية استنتاج الصيغة الايونية للمعقدات في المحلول، ويوضح جدول (4) أن قيم التوصيلية الكهربائية في مذيب الايثانول لكل من معقدات النترات والبروميد والخلات مع النحاس (II) هي (67.5، 18.7، 137.6) سم². اوم⁻¹.مول⁻¹ على التوالي ويتضح من هذه النتائج ان ارتباط النترات والبروميد مع النحاس اضعف مما هو عليه من ارتباط الخلات مما يؤدي إلى تأينها بسهولة لذلك تعطي قيم عالية في المحلول. بينما كانت قيم التوصيلية لكل من معقدات الخلات والبروميد مع الخارصين (II) في مذيب الايثانول هي (51.1، 24.3) سم². اوم⁻¹.مول⁻¹ على التوالي، وهذا يدل على ان ارتباط الخلات مع الخارصين (II) اضعف مما هو عليه من ارتباط البروميد. كما كانت قيم التوصيلية لمعقدات النحاس (II) والكوبلت (II) مع النترات في مذيب الايثانول هي (137.6، 86.4) سم². اوم⁻¹.مول⁻¹ على التوالي. والتي تدل على ان أوربيتالات d للنحاس (II) تكون بعيدة عن مركز النواة وبذلك يكون الارتباط اضعف مما هو عليه من ارتباط الكوبلت (II) والتي تسبب ارتفاع قيم التوصيلية لمعقدات النحاس مقارنة بمعقدات الكوبلت. أما قيم قياس توصيلية معقد الكوبلت مع النترات في مذيبات ثنائي مثيل فورماميد (DMF) والايثانول والدايوكسان فقد كانت (121.6، 86.4، 0.29) سم². اوم⁻¹.مول⁻¹ على التوالي. ويعود سبب ذلك الى ازاحة مجاميع النترات حيث تزاح مجموعة واحدة على الأقل من قبل DMF في الكرة التناسقية للمعقد إذ يعد DMF ليكاند جيد التناسق بالمقارنة مع الايثانول إذ لوحظ هذا النوع من الازاحة سابقاً [15,14] في حين لا تظهر مثل هذه الازاحة مع الداويوكسان.

جدول (4): التوصيلية الكهربائية المولارية (سم². اوم⁻¹.مول⁻¹) لمعقدات النحاس (II) والكوبلت (II) والخارصين (II) مع المركب الفا - (2 - فورايل) - N - بنزايل نايترون (2fu.NBn)

شكل (7): طيف المنطقة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (2\text{fu.NBn})]$



شكل (8): طيف المنطقة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $[\text{ZnBr}_2 \cdot (2\text{fu.NBn})]$



دراسة الفعالية البايولوجية:

يوضح الجدول (5) نتائج قياس التراكيز المثبطة الدنيا (MIC) للمعقدات المحضرة في هذه الدراسة والتي تراوحت قيمها لمعقد النحاس (II) بين (10-50) مايكروغرام/مل في حين كانت لمعقد الكوبلت (II) بين (15-75) مايكروغرام/مل أما معقد الخارصين (II) فقد تراوحت بين (15-100) مايكروغرام/مل، إذ يلاحظ تأثير واضح لهذه المعقدات في تثبيط نمو الجراثيم المدروسة مما يجعل هناك إمكانية في استخدامها كبدايل دوائية بعد إجراء الدراسات السريرية عليها وتحديد جرعاتها الدوائية.

جدول (5): الفعالية المضادة للإحياء الدقيقة (MIC) بالمايكروغرام/مل للمعقدات

المركب	1	2	3
2fu.NBn	50	25	100
Cu(CH ₃ COO) ₂ . (2fu.NBn)	25	10	50
Co(NO ₃) ₂ .(2fu. NBn)	15	25	75
ZnBr ₂ (2fu. NBn)	20	15	100

1. *Bacillus subtilis*
2. *Salmonella typhi*
3. *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853)

الاستنتاج

1. تحضير ثلاثة معقدات ودراستها بالطرق الطيفية (UV, IR) والكهربائية.
2. أظهر اختبار الفعالية المضادة للجراثيم ان المعقدات المحضرة في هذه الدراسة لها قابلية في تثبيط بعض الجراثيم الموجبة والسالبة لصبغة كرام وذلك من خلال تحديد تركيز المثبط الأدنى.

References:

1. G. Y. Sarkis and R. A. Al Na'aemy, Iraqi J. Chem.; 7, 28, (2002).
2. S. Siva Subrmanian, M. M. Paramasivam and Ar. Natesan, Transition Met. Chem.; 7, 346, (1982).
3. A. M. Nour – el- Din, Z. phys. Chem.. Leipzig.; 267, 588, (1986).
4. P. R. Anni Costal, R. B. Monique and G. Laorampe, J. Royal Netherlands chem.. Soc., 102, 56, (1983).
5. K. I. Khallow, N. H. Ibrahim and J. M. A. Al Rawi. Asian, J. Chem.; 3, (1991).
6. A.A. Rhman Taqa, M. Sc. Thesis, college of science, University of Mosul (1990).

7. T. A. K. Al-Allaf, J. M. A. Al Rawi and A. O. Omer, Iraqi J. Chem., Accepted (1989).
8. I. A. Sattar, M. Sc. Thesis, college of science, university of Mosul (1991).
9. P. Merino and S. Anoro, T. Molecules., 6, 208 (2001).
10. A. Dhainaut, S. Goldstein and A. Tizot., J. of Medicinal chem., 11, 2165, (2000).
11. L. J. Piddock, J. Apl. Bacteriol, 68. 307 (1990).
12. G. Y. Sarkis and A. F. Romaya, mustansiriyah J. Science Iraq, 9, 3, (1998).
13. J. Sordi and R. Craziani, Inorganic chemical Acta., 61, 241, (1996).
14. R. G. Vijay and J.P. Tandon, J. Inorg., Nucl., chem., 37. 2326, (1975).
15. F. A. Dickman and M. H. Crist., D. R. Inorg. Chem., 37, 1446, (1998).

**Synthesis and Spectroscopy Study for Some New Complexes to
 α -(2-furyl)-N-Benzyl Nitron with Cu(II), Co(II) and Zn (II)
and Study Anti Bacterial Activity**

Zainab Abdul Ameer Mohammed Salih

*Chem. Dept. College of Education
Basrah University
Basrah – Iraq*

Abstract:

The synthesis of three new complexes of α -(2-furyl)-N-Benzyl nitron with Cu(II), Co(II) and Zn (II) was presented and characterized by spectral methods (Infrared, Ultra violet and visible), melting points and conductivity measurement. The effects of these complexes against several microorganisms have been carried out.

Key Words: Nitron complexes, Spectrophotometric, anti bacterial activity

References:

16. G. Y. Sarkis and R. A. Al Na'aemy, Iraqi J. Chem.; 7, 28, (2002).
17. S. Siva Subrmanian, M. M. Paramasivam and Ar. Natesan, Transition Met. Chem.; 7, 346, (1982).
18. A. M. Nour – el- Din, Z. phys. Chem.. Leipzig.; 267, 588, (1986).
19. P. R. Anni Costal, R. B. Monique and G. Laorampe, J. Royal Netherlands chem.. Soc., 102, 56, (1983).
20. K. I. Khallow, N. H. Ibrahim and J. M. A. Al Rawi. Asian, J. Chem.; 3, (1991).
21. A.A. Rhman Taqa, M. Sc. Thesis, college of science, University of Mosul (1990).
22. T. A. K. Al-Allaf, J. M. A. Al Rawi and A. O.Omer, Iraqi J. Chem., Accepted (1989).
23. I. A. Sattar, M. Sc. Thesis, college of science, university of Mosul (1991).
24. P. Merino and S. Anoro, T. Molecules., 6, 208 (2001).
25. A. Dhainaut, S. Goldstein and A. Tizot., J. of Medicinal chem., 11, 2165, (2000).
26. L. J. Piddock, J. Apl. Bacterviol, 68. 307 (1990).
27. G. Y. Sarkis and A. F. Romaya, mustansiriya J. Science Iraq, 9, 3, (1998).
28. J. Sordi and R. Craziani, Inorganic chemical Acta., 61, 241, (1996).
29. R. G. Vijay and J.P. Tandon, J. Inorg., Nucl., chem..., 37. 2326, (1975).
30. F. A. Dickman and M. H. Crist., D. R. Inorg. Chem., 37, 1446, (1998).