تحضير وتشخيص عدد من معقدات الفلزات مع ليكاندات قواعد شيف المشتقة من Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) مع احماض امينية جديدة وتقييم فعاليتها البكتيرية

أ.م.د.ثناء يعقوب يوسف م.د.كواكب عبد العزيز محمد

قسم الكيمياء

كلية العلوم / جامعة الموصل

تاريخ تسليم البحث: ٢٠١٤/٢/١٠ ..... تاريخ قبول النشر: ٢٠١٤/٥/٨

ملخص البحث:

يتضمن البحث تحضير عدد من المعقدات الجديدة لبعض العناصر الانتقالية مثل Co(II) ، Ni(II)، Cu(II) وبعض العناصر غير الانتقالية Zn(II) ، Cd(II) مع عدد من قواعد شيف الناتجة من التفاعل التكثيفي بين الحامض الاميني ايسوليوسين وفنيل الانين والانين مع ٣-اسيتايل اندول. وقد درست هذه المعقدات وشخصت من خلال التحليل الدقيق للعناصر (M) والتوصيلية المولارية الكهربائية والحساسية المغناطيسية وطيف الأشعة تحت الحمراء والطيف الالكتروني ، وصنفت هذه المعقدات الى:

١-معقدات ذوات الصيغ $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

٢- معقدات ذوات الصيغ $[ML(CH_3COO)]\ H_2O$.

M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II)

L = ٣-اسيتايل اندول ايسوليوسين ايمين، ٣-اسيتايل اندول فنيل الانين ايمين و٣- اسيتايل اندول الانين ايمين.

أشارت القياسات الفيزيائية الى امتلاك المعقدات المحضرة ترتيباً رباعي التناسق (رباعي السطوح) وسداسي التناسق (ثماني السطوح) كما أن المعقدات المحضرة غير الكتروليتية.

Preparation and characterization of Some Complexes of Metal Ions With Schiff Bases Ligands Derived from Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II) and Cd(II) with New Amino Acid and Evaluation of Their Bacteria Activities

Asst. Prof. Dr. Thana Y. Yousif Lect. Dr. Kawakib A. Mohammed
Department of Chemistry
College of Science / Mosul University

Abstract:

A new complexes of some transition metal ions (Co(II),Ni(II),Cu(II)) and non transition metal ions (Zn(II),Cd(II)) with a number of Schiff bases obtained from the condensation of some amino acids isoleucine, phenylalanine and alanine with (3-acetyl Indol) have been prepared. All the prepared complexes have been characterized by elemental analysis(M), molar conductance, magnetic susceptibility infrared and electronic spectral. The complexes were classified as:

1-Complexes with the formulas $[ML(CH_3COO)(H_2O)_2]$.

2- Complexes with the formulas $[ML(CH_3COO)]H_2O$.

M= Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)Cd(II).

L= 3-acetyl Indol isoleucine imine, 3-acetyl Indol phenylalanine imine and 3-acetyl Indol alanine imine.

The physical measurements showed that the prepared complexes have a tetra coordinated (tetrahedral) and hexa-coordinated (octahedral) structure and that all the prepared complexes were non electrolyte.

Introduction المقدمة

تحتل قواعد شيف موقعا مهما كليكاندات لكيمياء العناصر الانتقالية خلال الاعوام الماضية [١-٣]، وهذا يعود الى تحضيرها السهل وتطبيقاتها المتعددة [٤]، حيث لوحظ فعاليتها البايولوجية بوصفها مضادات للفطريات والبكتريا [٥] وتمتلك قواعد شيف ومعقداتها خواصاً تجعلها تعمل بوصفها مضادات للالتهابات والحساسية ومسكنة للالم ومضادة للاكسدة [٦-٧].

تلعب الأحماض الامينية ومركباتها مع ايونات العناصر المختلفة دورا مهما في مجالات العلوم الحياتية والصيدلانية والصناعية [٨-١١]. المعقدات المعدنية للاحماض الامينية لتكوين قواعد شيف لها تأثير ضد السرطان [١٢] وضد الاحياء المجهرية [١٣] وتستعمل مركبات قواعد شيف كمنظمات لنمو النباتات ولاسيما الحنطة والشعير [١٤-١٥] حيث تستخدم كمبيد للحشرات والفطريات التي تتعرض لها النباتات [١٦]. ان عملية التكثيف بين مجموعة الامين في الأحماض الامينية

ومجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات صعبة الحصول بسبب تأثير ايون زويتـــر، وان محاولة الحصول على معقدات قواعد شيف لفلزات ثنائية التكافؤ وبطريقة التحضير الموضعي، لـــم تنجح عند استخدام كلوريدات الفلزات، لان الدالة الحامضية (pH) كانـــت منخفضـــة (١,٨ –٤,٠) ولكن عند استخدام خلات الفلزات ارتفعت الدالة الحامضية الى مابين (٥– ٦,٦) [١٧].

استطاع الباحث (Sharma) وجماعته [١٨] من تحضير عدداً من معقدات النيكل (II) مـــع قواعد شيف المشتقة من تكثيف ٢–هيدروكسي ١– نفثالديهايد مـــع الأحمـــاض الامينيـــة (الانـــين وايسوليوسين) وبعد تشخيص المعقدات وجد ان الليكاند ثلاثي السن ثنائي الشحنة الســـالبة (ONO) ويمتلك بنية ثماني السطوح .

كما حضر (Wechhuysen) وجماعته [١٩] عدد من معقدات النحـــاس (II) والاحمـــاض الامينية (كلايسين، هستيدين، الانين، سيرين، تايروسين وسستين) وقد وجد بان التناسق بين ايـــون النحاس والاحماض الامينية من خلال ذرة نايتروجين الامين واوكسجين الكاربوكسيل.

في هذا البحث تم تحضير قواعد شيف جديدة من تفاعل تكثيفي بـــين ٣– اســـتايل انـــدول والاحمـــاض الامينيـــة (ايسوليوســـين ، فنيـــل الانـــين ، الانـــين) ودراســـة معقـــداتها مـــع Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) .

الجزء العملي The experimental part

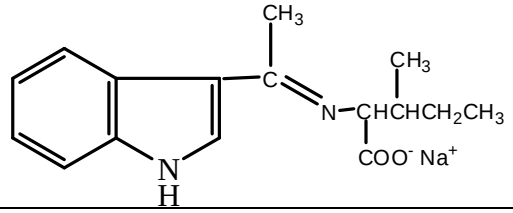
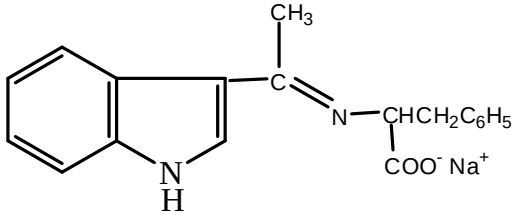
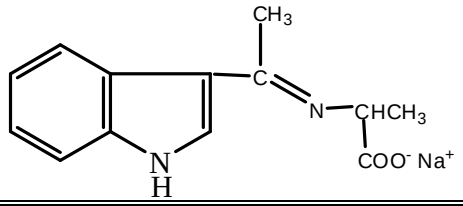
١ـ تحضير أملاح قواعد شيف Preparation of Schiff bases salts

١ـ١ـ صوديوم ٣ـاسيتايل اندول ايسوليوسين ايمين

Sodium 3-acetyl indol isoleucine imine

تمزج نسب متساوية من الحامض الاميني ايسوليوسين (0.01 مـــول ، 1.31 غـــم) مـــع ٣–اسيتايل اندول (0.01 مول ، 1.59 غم) في (٢٠ سم^3) من ٥٠% ايثـــانول بوجـــود خـــلات الصوديوم (0.01 مول ، 0.82 غم) ويصعد المزيج عند درجة حرارة (٥٠^{o}م) ولمدة (٢٠) دقيقة ثم يبرد وتقاس الدالة الحامضية (الجدول ٢) ثم يبخر المحلول الى ربع حجمـــه الأصـــلي ويضـــاف الايثانول بكمية (١٠ سم^3) لحين ملاحظة تكون راسب ويترك الى اليـــوم التـــالي لإتمـــام عمليـــة الترسيب، يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بكميات قليلة من الايثانول (٥ سم^3) فـــي كـــل مـــرة ويجفف تحت الضغط المخلخل، وبالطريقة نفسها أعلاه ، يتم تحضير الليكاند الثاني صـــوديوم ٣– اسيتايل اندول فنيل الانين ايمين(0.01 مول، ١,٦٥ غم) واليكاند الثالث صوديوم ٣–اسيتايل اندول الانين ايمين (0.01 مول، ٠,٨٩ غم) المدرجة في الجدول رقم (١).

الجدول (١): أسماء وتراكيب ومختصرات لاملاح قواعد شيف.

المركبات	الصيغة التركيبية	رمز الليكاند
Sodium 3-acetyl indol isoleucine imine		NaL_1
Sodium 3-acetyl indol phenylalanine imine		NaL_2
Sodium 3-acetyl indol alanine imine		NaL_3

٢ـ تحضير المعقدات Preparation of complexes

٢ـ١ تحضير المعقد رقم (١)

Acetat 3-acetyl indol isoleucine iminodiaqua cobalt (II) $[Co(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$

تمزج نسب متساوية من الاحماض الامينية بتركيز (0.01 مـــول) (ايسوليوســـين (1.31 غم) ، فنيل الانين(1.65 غم)، الانين (٠,٨٩ غم)) مع ٣-اسيتايل اندول (0.01 مول ، ١,٥٩ غم) في (٢٠ سم^3) من ٥٠% ايثانول وبوجود خلات الكوبلت المائية بتركيز (0.01 مول) (2.49 غم) $Co(CH_3COO)_2.4(H_2O)$ ، يصعد المزيج عند درجة حرارة (٥٠^{o}م) ولمدة ساعتين ، ثم يبـــرد المزيج لدرجة حرارة المختبر وتقاس الدالة الحامضية ويبخر المحلول إلى ربـــع حجمـــه الأصـــلي ويضاف الايثانول بكمية (٢٠ سم^3) ويترك حتى اليوم التالي للحصول على الناتج بشـــكل راســـب وردي غامق، يرشح ويغسل الراسب بالايثانول ثم بالايثر الكحولي ويجفف تحت الضغط المخلخـــل ،وباستخدام الطريقة الواردة أعلاه يتم تحضير بقية المعقدات الجدول (٢).

أجريت مقارنة المركبات الناتجة من هذه الطريقة مع المركبات الناتجة باســـتخدام طريقـــة ثانية وذلك بمفاعلة كلوريدات الفلزات المائية مع أملاح الليكاندات المحضرة ولبعض المعقدات وكما يلي:

يذاب (0.01 مول ، ٢,٩٤ غم) من قاعدة شيف (NaL_1) بأقل كمية ممكنة من الايثانول الساخن ويضاف اليها (0.02 مول، 1.64 غم) من خلات الصوديوم، ثم يضاف بشكل قطرات متتابعة مع الرج (0.01 مول ، 2.38 غم) من محلول كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) مذاباً ايضا بأقل كمية ممكنة من الايثانول، يصعد المزيج عند درجة حرارة (٥٠ ^{o}م) لمدة (١٥) دقيقة ، ثم يترك ليبرد ، اذ يتكون راسب وردي، يفصل الراسب بالترشيح ويغسل عدة مرات بالايثانول ويجفف تحت الضغط المخلخل . لقد استخدمت الطريقة الثانية هذه لتحضير معقدين بمعدل معقد من كل مجموعة، وكانت النتيجة دائما الحصول على المعقد المحضر نفسه بالطريقة الأولى.

الجدول (2): الصيغة الوضعية والنسب المئوية للنواتج مع بعض الخواص الفيزياوية لأملاح الليكندات والمعقدات المحضرة.

رقم المركب	الصيغة الوضعية للمركب	اللون	درجة الانصهار م	pH	سبة المئوية للناتج	النسبة المئوية للفلز٪ (العملي) النظري	التوصيلية الكهربائية المولارية سم^2.اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$
NaL_1	$C_{16}H_{19}O_2N_2Na$	ابيض	264-266	7.6	85.1	---	---
NaL_2	$C_{19}H_{17}O_2N_2Na$	ابيض	270-272	7.3	79.8	---	---
NaL_3	$C_{13}H_{13}O_2N_2Na$	ابيض	254-256	7.4	81.6	---	---
1	$[Co(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	وردي	188-190	4.81	87.7	13.86(12.88)	5.86
2	$[Ni(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق	196-198	4.87	72.4	14.43(13.98)	9.34
3	$[Cu(L_1)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	ازرق	186-188	4.62	81.3	14.79(15.15)	6.17
4	$[Zn(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض مصفر	180-182	5.11	71.5	15.15(14.33)	4.48
5	$[Cd(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض	176-178	5.31	73.9	------	6.18
6	$[Co(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	وردي	290-292	4.68	74.2	12.84(11.48)	25.4
7	$[Ni(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق غامق	288*	4.73	69.8	13.32(14.18)	15.47
8	$[Cu(L_2)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	ازرق غامق	316*	4.51	77.5	13.70(13.85)	6.26
9	$[Zn(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض	306-308	5.22	80.8	14.05(14.52)	8.77
10	$[Cd(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض	248-250	4.73	73.1	------	11.03
11	$[Co(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	وردي	236-238	4.28	75.3	15.38(15.66)	6.54
12	$[Ni(L_3)(CH_3COO)].H_2O$	ازرق	298*	4.61	76.4	16.09(16.93)	12.83
13	$[Cu(L_3)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	ازرق	234*	4.73	82.4	16.39(16.18)	11.73
14	$[Zn(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض	292*	5.23	70.3	16.79(17.15)	5.01
15	$[Cd(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	ابيض	194-196	4.52	75.8	-------	4.55

* = درجة تفكك المركب

٢-٢ تحليل المعقدات Analysis of complexes

استخدمت في عملية تحليل المعقدات الطريقة التسحيحية [٢٠] لتقدير كل من النيكل (II) والنحاس (II) والخارصين (II) باستخدام محلول قياسي من EDTA والدليل المناسب له وكذلك استخدمت الطريقة الطيفية لتقدير الكوبلت (II)[٢١] بأستخدام جهاز UV-visible Spectrophotometer Shimadzu UV-1650PC.

القياسات الفيزياوية Physical measurements

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة باستخدام جهاز قياس التوصيلية PCM3(Jenway)conductivity ، تم القياس عند تركيز (10^{-3} مولاري) بعد السماح للمحلول ان يكون في حالة اتزان حراري وبدرجة حرارة (٢٥ °م) وباستخدام داي مثيل فورماميد DMF كمذيب، فضلا عن ذلك قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة (٢٥ °م) باستخدام طريقة فراداي(Faraday Method) ، وباستخدام جهاز من نوع (Brucker BM6).

قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة وباستخدام مذيب داي مثيل فورماميد DMF ضمن المدى ($9100-50000cm^{-1}$) باستخدام جهاز Shimadzu U.V.-Vis Recording U.V.-1650 Spectrophotometer .

كما تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة، فضلا عن أطياف الليكاندات، اذ عملت على شكل اقراص بمادة KBr وباستخدام جهاز Perkin Elmer 580 Infrared spectrophotometer ضمن المنطقة المحصورة ما بين (٤٠٠-٤٠٠٠) سم$^{-1}$ بدلالة العدد الموجي وقياس درجة الانصهار والتفكك تم بجهاز Elecrtothermal 9300 Engineering LTD Apparatus وتم تقدير الكوبلت طيفياً باستخدام جهاز UV-visible Spectrophotometer Shimadzu UV-1650PC.

اختبار الفعالية البايولوجية Biological activity test

اختبار الفعالية التثبيطية للمواد الكيمائية المحضرة ضد بكتريا *E. coli* السالبة لصبغة الكرام وبكتريا *Straphylococcus aureus* الموجبة لصبغة الكرام.

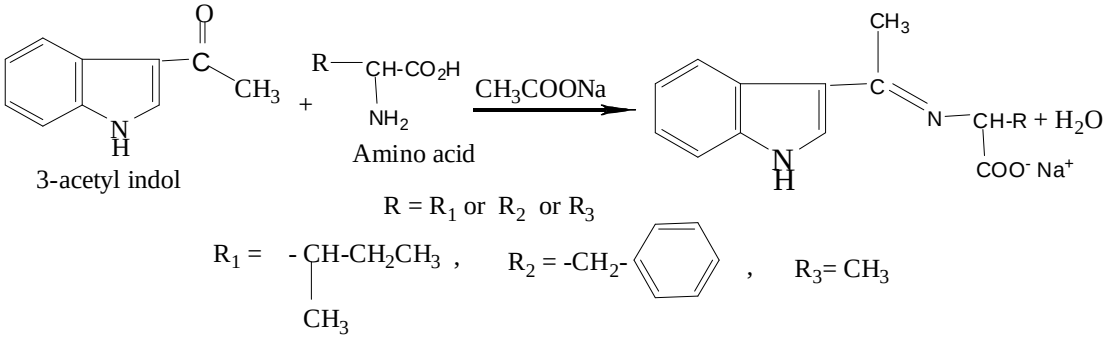
اختيرت الفعالية التثبيطية للمواد والمضادات الحيوية Amoxicillin و Erythromycin للمقارنة على نمو البكتريا باستخدام اختبار الحساسية (طريقة الانتشار بالأقراص) وبالاعتماد على طريقة Bauer وجماعته [٢٢] حيث حضر المعلق البكتيري في وسط المرق المغذي الاعتيادي (Nutrient agar) وبتركيز 10^{8} خلية /سم^{3} وذلك بالمقارنة مع انبوبة السيطرة القياسي رقم ١ ن

بنقل ٠,١ سم^{٣} من المعلق البكتيري ولقح باستخدام ماسحة قطنية معقمة على وسط أكار مولير هنتون ثم حضنت الاطباق بدرجة حرارة ٣٧ °م لمدة ٣٠ دقيقة لكي يحصل التسرب .

بعد ذلك وضعت اقراص من ورق الترشيح (Whatman No.1) بقطر ٦ ملم مشبعة بالتراكيز المختلفة من المواد الكيميائية المحضرة في البحث ، ثم ثبتت الاقراص بواسطة ملقط معقم على سطح الاطباق الملقحة بالجراثيم وحضنت بدرجة حرارة ٣٧ °م لمدة ٢٤ ساعة وبعد انتهاء فترة التحضين ثم قياس اقطار التثبيط حول الاقراص وسجلت النتائج، ولبيان حساسية المركبات المدروسة استخدمت طريقة (Prescott) وجماعته [٢٣] والتي تعتمد على قطر التثبيط .

النتائج والمناقشة Results and Discussion

حضرت ليكاندات قواعد شيف من تفاعل ٣- اسيتايل اندول مع الأحماض الامينية (ايسوليوسين وفنيل الانين والانين) وبوجود خلات الصوديوم كما في المعادلة الآتية:



اما معقدات قواعد شيف فقد تم تحضيرها من تفاعل ٣- اسيتايل اندول مع الأحماض الامينية السابقة الذكر وبوجود خلات Co(II) ، Ni(II)، Cu(II) Zn(II) ، Cd(II) وبطريقة التحضير الموضعي ، اذ ظهرت لدينا ان المعقدات ثابتة في درجة حرارة الغرفة، ملونة، تذوب في الماء ولها القابلية على الذوبان في مذيب داي مثيل فورماميد DMF ومذيب داي مثيل سلفوكساييد DMSO ولكنها لا تذوب في الايثر.

تم تحليل المعقدات بطريقة تسحيحية لتقدير كل من Ni(II)، Cu(II) Zn(II) ، اما Co(II) فقد تم تقديره بطريقة طيفية وقد تطابقت لدينا النسبة المئوية للفلز عملياً مع التركيب البنائي نظرياً. اما الخواص الفيزيائية للمعقدات والاطياف الالكترونية واطياف الاشعة تحت الحمراء ونتائج الفعالية البايولوجية موضحة في الجداول (٢، ٣، ٤، ٥) على التوالي.

قياس طيف الأشعة تحت الحمراء Measuring the infrared spectrum

نلاحظ في بحثنا هذا ظهور التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثان لليكاندات في المنطقة (١٦٢٥-١٦٣١ سم$^{-١}$) وعند ارتباطها مع الفلز تزاح إلى ترددات اوطأ (١٥٩٣-١٦٢٢ سم$^{-١}$) مما يشير إلى تناسق مجموعة الازوميثان مع الايونات الفلزية[٢٤-٢٧]. كما لوحظ التردد الامتطاطي لمجموعة (NH) في طيف الليكاندات عند (٢٩٦٢-٢٩٦٤ سم$^{-١}$) وعند تكوين المعقدات ظهرت حزمة (NH) في الموقع نفسه تقريباً، مما يدل على عدم حدوث تناسق بين ذرة نايتروجين لمجموعة (NH) مع الفلزات وهذا متفق مع ما أشير إليه في البحث[٢٨، ٢٩]، جدول رقم (٤،٥) .

أما حزمة الامتطاط التماثلية (COO^-) في الليكاندات المحضرة ظهرت عند (١٣٥٠-١٣٦١ سم$^{-١}$) وحزمة الامتطاط اللاتماثلية عند (١٥٧٩-١٥٩١ سم$^{-١}$) وعند الارتباط مع ايونات الفلزات أزيحت حزمة الامتطاط التماثلي إلى تردد أعلى (١٣٨٣-١٤١٧ سم$^{-١}$) بينما أزيحت حزمة الامتطاط اللاتماثلي في هذه المعقدات إلى منطقة أوطأ[٣٠، ٣١] (١٥٥٨-١٥٨٧ سم$^{-١}$) ، ويعد الفرق في قيم ترددات الامتطاط التماثلي واللاتماثلي لـ $\upsilon(COO^-)$ مشخصا لسلوك مجموعة الكاربونيل فقيمة $\Delta\upsilon$ لايون الكاربوكسيل المرتبط بشكل احادي السن مساوي لـ (١٥٠-١٨٠ سم$^{-١}$) وبشكل ثنائي السن مساوية لاقل من ١٢٠ سم $^{-١}$ ومن قيمة$\Delta\upsilon$ المبينة في الجدول (٥) (١٥٣-١٧٦ سم$^{-١}$) يتضح ان ايون الكاربوكسيل يرتبط بشكل احادي السن دائما بعد فقدان البروتون. يظهر التردد الامتطاطي لمجموعة الخلات المتماثلة وغير المتماثلة لايون الخلات الحر في المنطقتين (١٤١٠-١٥٢٥ سم$^{-١}$) على التوالي وعند التناسق مع الذرة الفلزية تزاح حزمة المجموعة الاولى عند (١٣٦٣- ١٤٩١ سم$^{-١}$) بينما تزاح الثانية الى تردد أعلى عند (١٥٢٢-١٥٧٧ سم $^{-١}$)، وفيما يتعلق بمعقداتنا لوحظ ان الخلات ترتبط بشكل ثنائي السن، ان مواقع الحزم المذكورة أعلاه متفقة مع ماذكره Nakamoto [32].

اوضح الباحثان (Nakagawa and Shimanouchi)[33] ان مواقع التأرجح Rocking والتمايل Wagging للمعقدات المائية تظهر بحدود (٦٥٠-٨٨٠ سم $^{-١}$) و (٤٥٠-٦٥٠ سم $^{-١}$) على التوالي. كذلك اوضح بعض الباحثين [٣٤، ٣٥] ان وجود ماء التبلور يشخص بظهور حزمة عريضة وضعيفة تشمل المدى (٣٢٠٠-٣٦٠٠ سم$^{-١}$) وعند وجود ماء تناسق اضافة لماء تبلور، فان ماء التناسق يعطي حزمة قوية عند المنطقة (٣١٥٥-3296 سم$^{-١}$) المطبوعة على الحزمة العريضة انفة الذكر، والجدول (٥) يظهر تفاصيل ونوع جزيئات الماء الموجودة في المعقدات، حيث يلاحظ وجود حزمة عريضة وضعيفة في غالبية المعقدات بينما يتميز القسم الاخر بوجود حزمة حادة وقوية في المنطقة (٣١٥٥-3296 سم$^{-١}$) وتمثل $\upsilon(H_2O)$ اضافة الى حزمة أخرى ضعيفة عند (٨٥٦-٨٩٩ سم$^{-١}$) وتمثل $R(H_2O)$.

لوحظ ظهور حزمة جديدة للأواصر (M – N) و (M – O) في المنطقة الواقعة بين (٤١١-٤٣٦ سم$^{-١}$)، (٤٥٧-٥١٨ سم$^{-١}$) على التوالي من طيف المعقدات المحضرة، ولوحظ هذا التردد في منطقة التردد الواطئ من طيف الاشعة تحت الحمراء[٣٦،٣٧] حيث يؤكد ارتباط ايونات الفلزات مع قواعد شيف عن طريق ذرة نيتروجين الحامض الاميني والاوكسجين، كما يلاحظ ذلك في الجداول (٤، ٥).

القياسات المغناطيسية والاطياف الالكترونية

Magnetic measurements and electronic spectra

تم قياس الاطياف الالكترنية لليكاندات والمعقدات المحضرة ضمن المدى (١٩٠nm-١١٠٠) وباستخدام مذيب الـ DMF وبتركيز M $^{-٣}$١٠ ، وقد اظهرت الليكاندات حزماً رئيسة ناتجة عن الانتقال الالكترونية π-π^* (٤٠٨٩٠-٤٦٧٢٨ سم$^{-١}$) وحزمة اخرى تعزى الى الانتقال n-π^* في المدى (٣١٦٤٥- ٣٤٢٤٦ سم$^{-١}$) أزيحت هذه الحزم في اطياف المعقدات المحضرة نحو ترددات أوطأ او أعلى، مما يدل على حدوث تناسق بين الليكاند والايون الفلزي . واظهرت اطياف جميع المعقدات حزما اخرى تقع ضمن المديات (٣١٨٤٣-٣٤٤٨٢ سم$^{-١}$) وتعود هذه الحزم الى اطياف انتقال الشحنة Charge transfer .

معقدات الكوبلت (II) :

أظهرت معقدات الكوبلت (II) احادية النوى رقم (11،١،٦) قيماً للعزوم المغناطيسية (5.01-4.94 B.M) وهذه القيم تتفق بشكل عام مع معقدات الكوبلت ثمانية السطوح[38- 40] عالية البرم والزيادة الملاحظة في قيم العزوم المغناطيسية يعتقد بأنها تعود لوجود المساهمة الاوربيتالية لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم [٤١، ٤٢]، انظر الجدول (3). الطيف الالكتروني لهذه المعقدات يبين ثلاثة حزم عند (١٩١٢٩-٢١٧٥٠ سم$^{-١}$) وحزمة أخرى عند (٩٤١٦-٩٧٢٧ سم$^{-١}$) والأولى ممكن أن تعود الى (υ_3) $^4T_1g(P) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ والثانية تعود الى (υ_1) $^4T_2g(F) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ في شكل ثماني السطوح حول الكوبلت(II)[43-45] .اما تردد (υ_2) فيظهر في المدى (١١٥٢٠- ١٣١٥٧ سم$^{-١}$) تعود الى الانتقال (υ_2) $^4A_2g(F) \longrightarrow {}^4T_1g(F)$ وتكون حزمة (υ_2) ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع (υ_1 و υ_3) وذلك لكونها تتضمن انتقال الكترونين من الحالة المستقرة $t_2g^5\ eg^2$ الى الحالة المثارة $t_2g^3\ eg^4$[٤٦].

معقدات النيكل (II)

تكون القيمة العملية لمعقدات النيكل(II) [٤٧، ٤٨] رباعي السطوح (4.0-3.0 B.M) ، اذ ان هذه القيمة تميل الى الارتفاع الى (4.0-3.5 B.M) عندما يكون الشكل رباعي السطوح منتظماً

وتميل هذه القيمة الى الانخفاض عندما يكون الشكل رباعي السطوح مشوه(3.5-3.0 B.M) . حيث أعطت معقدات النيكل(II) أحادية النوى رقم (٢، ٧، ١٢) قيماً للعزوم المغناطيسية تراوحت بين (3.88 BM - 3.99) وهذه القيم تتفق بشكل عام مع معقدات النيكل رباعي السطوح[٤٩، ٥٠]. الطيف الالكتروني لهذه المعقدات يبين حزمتي في المنطقة (٩١٧٤-٩٨٠٣ سم$^{-١}$) و (١٠٨٩٣-١١٦٢٧ سم$^{-١}$) وهذه تعود الى υ_2 $^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(F)$ و υ_3 $^3T_1(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ في ترتيب رباعي السطوح حول النيكل (II) [46، ٤٩، ٥١]، أما حزمة υ_1 فأنها لا تظهر لأنها خارج مدى الجهاز(الجدول رقم ٣).

معقدات النحاس (II)

ان معقدات النحاس (II) تظهر عزوما مغناطيسيا تتراوح بين (١,٧-٢,٢BM)[٥٢] فتكون بارامغناطيسيا لوجود الكترون واحد كما هو متوقع لايون النحاس(II)[٥٣].

اشارت البحوث الى امتلاك معقدات النحاس (II) ثمانية السطوح عزوما مغناطيسية بحدود (١,٩٠-٢,٠٧ BM) [٥٤] اذ اعطت معقدات النحاس(II) المحضرة رقم (٨،٣، ١٣) قيماً للعزوم المغناطيسية تراوحت بين (1.82 BM- 2.04) والتي تمتلك ترتيباً ثماني السطوح المشوه [٤١، ٥٥].

اظهرت نتائج الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) حزمة عريضة في المدى (١٣٠٨٩-١٦٠٧٧ سم $^{-١}$) ناتجة عن تجمع انتقالين او ثلاثة انتقالات من انتقالات $^2B_1g \longrightarrow {}^2A_1g$ و $^2B_1g \longrightarrow {}^2B_2g$ $^2B_1g \longrightarrow {}^2Eg$ في حزمة واحدة تمثل بالانتقال $^2Eg \longrightarrow {}^2T_2g$ وهذا يشير الى امتلاك ايونات النحاس (II) شكل ثماني السطوح المشوه [٥٥-٥٨] (الجدول رقم ٣).

معقدات الخارصين(II) والكادميوم (II)

لا تعطي معقدات الخارصين (II) والكادميوم (II) حزم امتصاص في المنطقة المرئية من الطيف وذلك لعدم حصول انتقالات الكترونية في اوربيتالات d المشبعة بالالكترونات، وقد تم قياس الاطياف الالكترونية لمعقدات الخارصين(II) والكادميوم (II) وقد اعطت حزم امتصاص بحدود (٣١٨٤٣- ٣٤٤٨٢ سم$^{-١}$) وهذه الامتصاصات على الارجح تمثل اطياف نقل الشحنة[٥٩] وفي حالات قليلة قد تعزى الى حزم الليكاند، اذ ان انتقالات الليكاند قد تزاح الى اطوال موجية أوطأ او أعلى من اطياف المعقدات مشيرةً الى تكوين المعقدات[60-63]، ومن هذا يمكن استنتاج ان معقدات الخارصين (II) والكادميوم(II) المحضرة تتخذ شكل ثماني السطوح جدول رقم (٣).

التوصيلية الكهربائية المولارية Molarities Electrical conductivity:

قيست التوصيلية الكهربائية المولارية عند تركيز (10^{-3} مولاري) في محلول داي ميثايل فورمايد بعد السماح للمحلول أن يكون في حالة اتزان حراري عند درجة حرارة (٢٥°م) وظهر أن المعقدات المحضرة جميعها غير موصلة (مركبات متعادلة) اذ تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية لها ما بين(٤,٤٨– ٢٥,٤ سم^{٢}.اوم$^{-١}$.مول$^{-١}$) جدول رقم (٢).

الجدول (3): الأطياف الالكترونية(سم-١) والقياسات المغناطيسية للمعقدات.

رقم المعقد	الصيغة	الاطياف الالكترونية	μ_{eff} (B.M)	الهيئة
NaL_1	$C_{16}H_{19}O_2N_2Na$	34246, 46728	---	--
NaL_2	$C_{19}H_{17}O_2N_2Na$	34013, 45169	---	--
NaL_3	$C_{13}H_{13}O_2N_2Na$	31645, 40890	---	--
١	$[Co(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	9433, 11520, 21750, 32051	4.94	Oh
٢	$[Ni(L_1)(CH_3COO)].H_2O$	9803, 10917, 32894	3.99	Td
٣	$[Cu(L_1)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	16077, 31847	1.93	Oh
٤	$[Zn(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	32051	---	Oh
٥	$[Cd(L_1)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	31843	---	Oh
٦	$[Co(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	9727, 11627, 19129, 34482	5.01	Oh
٧	$[Ni(L_2)(CH_3COO)].H_2O$	9746, 10893, 34246	3.95	Td
٨	$[Cu(L_2)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	13089, 33112	1.82	Oh
٩	$[Zn(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	33783	---	Oh
١٠	$[Cd(L_2)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	33557	---	Oh
11	$[Co(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	9416, 13157, 21008, 33112	4.99	Oh
12	$[Ni(L_3)(CH_3COO)].H_2O$	9174, 11627, 34482	3.88	Td
13	$[Cu(L_3)(CH_3COO).(H_2O)_2]$	14577, 33557	2.04	Oh
14	$[Zn(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	33112	---	Oh
15	$[Cd(L_3)(CH_3COO)(H_2O)_2]$	34482	---	Oh

Oh = octahedral , Td= tetrahedral

الجدول (4): أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات (cm^{-1}).

رقم الليكاند	υ(C=N)	υ(COO)sym	υ(COO) asy	υ(NH)
L_1	$1631_{(m)}$	$1350_{(S)}$	$1579_{(S)}$W	2964
L_2	$1629_{(m)}$	$1356_{(S)}$	$1591_{(S)}$	2964
L_3	$1625_{(w)}$	$1361_{(S)}$	$1588_{(S)}$	2962

m = متوسطة القوة(medium)، s= قوية (strong)، w=ضعيفة(weak).

الجدول (5): أطياف الأشعة تحت الحمراء(سم-1) للمعقدات .

رقم المعقد	υ (C=N)	υ (COO^-) sym	υ (COO) asy	Δυ	υ(M-N)	υ(M-O)	υH_2O	Rocking(H_2O) r(H_2O)	Wagging(H_2O) w(H_2O)
1	$1615_{(w)}$	$1398_{(m)}$	$1568_{(w)}$	170	$436_{(m)}$	$513_{(S)}$	$3155_{(S)}$	$883_{(m)}$	$577_{(m)}$
2	$1612_{(S)}$	$1385_{(m)}$	$1563_{(w)}$	178	$424_{(S)}$	$513_{(S)}$	3157-3357(	---	$559_{(m)}$
3	$1618_{(w)}$	$1383_{(m)}$	$1560_{(w)}$	177	$422_{(m)}$	$513_{(m)}$	$3155_{(m)}$	$877_{(m)}$	$559_{(m)}$
4	$1812_{(S)}$	$1387_{(m)}$	$1563_{(m)}$	176	$418_{(m)}$	$518_{(m)}$	$3167_{(S)}$	$877_{(m)}$	$567_{(m)}$
5	$1614_{(S)}$	$1392_{(w)}$	$1569_{(m)}$	177	$424_{(S)}$	$513_{(m)}$	$3157_{(m)}$	$899_{(m)}$	$559_{(m)}$
6	$1619_{(w)}$	$1412_{(w)}$	$1587_{(m)}$	175	$418_{(w)}$	$472_{(m)}$	$3284_{(m)}$	$965_{(w)}$	$552_{(m)}$
7	$1593_{(w)}$	$1404_{(w)}$	$1561_{(m)}$	157	$420_{(w)}$	$480_{(m)}$	3028-3356(	---	$548_{(m)}$
8	$1622_{(m)}$	$1396_{(S)}$	$1570_{(m)}$	174	$420_{(m)}$	$469_{(m)}$	$3249_{(m)}$	$882_{(w)}$	$557_{(m)}$
9	$1616_{(m)}$	$1408_{(w)}$	$1573_{(w)}$	165	$418_{(m)}$	$483_{(m)}$	$3255_{(m)}$	$874_{(m)}$	$569_{(m)}$
10	$1619_{(w)}$	$1402_{(w)}$	$1570_{(m)}$	168	$418_{(w)}$	$471_{(m)}$	$3261_{(m)}$	$891_{(w)}$	$548_{(m)}$
11	$1618_{(w)}$	$1404_{(m)}$	$1580_{(w)}$	176	$430_{(m)}$	$484_{(S)}$	$3259_{(m)}$	$856_{(m)}$	$538_{(m)}$
12	$1595_{(m)}$	$1385_{(S)}$	$1558_{(m)}$	173	$412_{(S)}$	$457_{(S)}$	3161-3365(	---	$544_{(m)}$
13	$1622_{(S)}$	$1398_{(S)}$	$1574_{(m)}$	176	$411_{(m)}$	$486_{(S)}$	$3240_{(m)}$	$856_{(S)}$	$575_{(m)}$
14	$1614_{(m)}$	$1410_{(S)}$	$1569_{(w)}$	159	$415_{(m)}$	$484_{(S)}$	$3276_{(m)}$	$856_{(S)}$	$561_{(m)}$
15	$1621_{(w)}$	$1417_{(S)}$	$1576_{(m)}$	159	$412_{(m)}$	$472_{(m)}$	$3284_{(m)}$	$860_{(S)}$	$559_{(m)}$

s = قوية (strong)　　r = حزمة التأرجح (rocking)

m = متوسطة القوة(medium)　　w = حزمة التمايل (wagging)

w = ضعيفة (weak)　　vw = ضعيفة جدا (very weak)

نتائج الفعالية البايولوجية Biological activity results

تشير النتائج الموضحة في الجدول (٦) الى ان هناك اختلافات في نوعية التأثيرات للمركبات المدروسة على البكتيريا المدروسة لصبغة كرام الموجبة وصبغة كرام السالبة، فعلى سبيل المثال لوضح ان للمعقدات (٤ و ٥ و١٣ و١٥) تأثيراً على بكتريا *E. coli* السالبة لصبغة كرام ، اما المعقدات (٥ و١٥) على التوالي فأظهرت تأثيرا على بكتريا *Straphylococcus aureus* الموجبة لصبغة كرام، ان ذلك قد يعود الى التأثير التثبيطي لمكونات المعقدات المحضرة وماتحويه من نوع الايون اللاعضوي المتناسق في المعقد تجاه النمو البكتيري، وكذلك قد تعود عملية التثبيط الى قابلية هذه المعقدات المحضرة من الاختراق للجدار الخلوي للبكتريا وبالتالي تحطيمها[64].

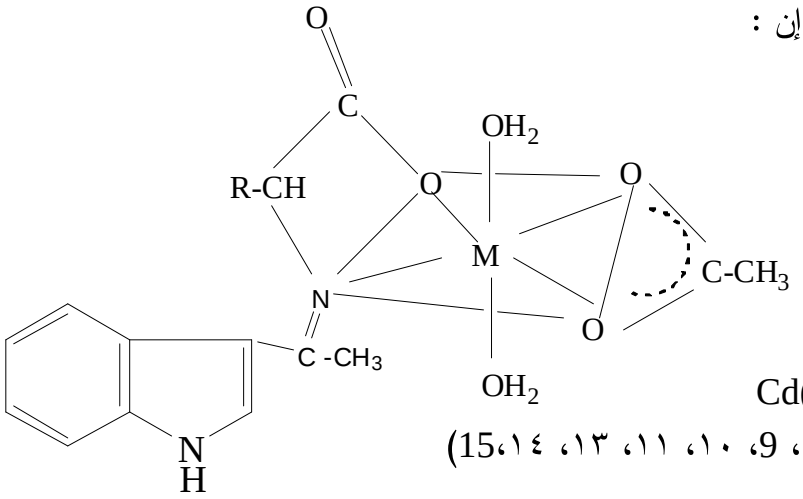
الجدول (٦): يوضح الفعالية التثبيطية للمركبات الكيميائية قيد الدراسة (قطر التثبيط بل مليمتر (ملم)).

رقم المعقد	بكتريا *E. coli*	بكتريا *Straph. aureus*
١	٦	٦
٢	٦	٦
٣	٦	٦
٤	١٥	٦
٥	١٥	١٨
٦	٦	٧
٧	٦	٧
٨	٦	٦
٩	٧	٦
١٠	٧	٩
١١	٦	٦
١٢	٧	٧
١٣	١٢	٩
١٤	٦	٩
١٥	٩	١٥
Amoxicillin	٦	١٠
Erythromycin	٦	٩

التراكيب المتوقعة للمعقدات المحضرة

استناداً إلى نتائج القياسات الفيزيائية الواردة آنفا ، يمكن اقتراح تراكيب المعقدات المحضرة كالأتي:

١- التراكيب المتوقعة لمعقدات من نوع $[ML(CH_3COO)\ (H_2O)_2]$. اذ يرجح ترتيباً سداسي التناسق وبترتيب ثماني السطوح إذ إن :



$CH_3CH_2(CH_3)CH-$ $=R_1$

$C_6H_5CH_2-$ $=R_2$

CH_3- $=R_3$

M= Cd(II),Zn(II),Cu(II),Co(II)

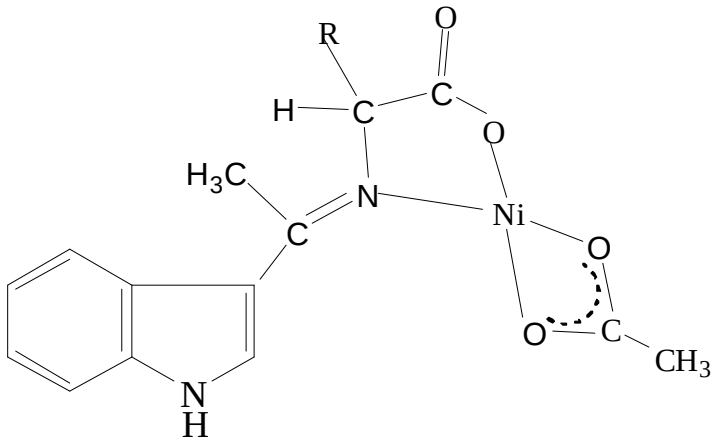
رقم المعقد الفلزي (١،٣،٤،5، 6،٨، 9، ١٠، ١١، ١٣، ١٤،15)

٢- معقدات من نوع $[NiL(CH_3COO)]H_2O$ اذ يرجح ترتيب رباعي السطوح.

$CH_3CH_2(CH_3)CH-$ $=R_1$

$C_6H_5CH_2-$ $=R_2$

CH_3- $=R_3$



رقم المعقد الفلزي (٢،٧، ١٢)

من هذه الدراسة نستطيع الاستنتاج ان كل من الليكاندات يمثل ليكاند ثنائي السن من خلال نيتروجين الازوميثان واوكسجين مجموعة الكاربوكسيل وبالنتيجة نحصل على اشكال وتراكيب المعقدات المقترحة السابقة. حيث ان الكوبلت(II) والنحاس(II) والخارصين (II) والكادميوم (II) تعطي معقدات ثمانية السطوح والنيكل (II) يعطي معقدات رباعي السطوح.

المصادر

1-P.G. Devi, S. Pal, R. Banerjee, D. Dasgupta, J. Inorg. Biochem. 101, 127–137 (2007).

2- A.N. Wein, R. Cordeiro, N. Owens, H. Olivier, K.I. Hardcastle, J.F. Eichler, J. Fluorine Chem. 130 ,197–203(2009).

3- K.S. Abou Melha, J. Enzym. Inhib. Med. Chem. 23, 493–503(2008).

4- Yamada, S. Coord. Chem. Rev., 192, 537-557(1999).

5- N. Raman, J. D. Raja and A. Sakthivel. J. Chem. Sci., 119,4,303-310(2007).

6- L. Hadjipavlu, J. Dimitra, Geronikaki and A. Athina. Drug Des. Discovery,.15, 199-206(1998).

7- X, Luo, J, Zhao, Y,Ling and Z. Lin, Chem. Res. Chin. Univ., 18,287-289.(2002).

8- M. Nath, S. Pokharia, R. Yadav, Coord. Chem. Rev. 215, 99–149(2001).

9-H.L. Singh, M. Sharma, A.K. Varshney, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 30, 445–456(2000).

10- A.I. El-Said, A.S.A. Zidan, M.S. El-Meligy, A.A.M. Aly, O.F. Mohammed, Synth.React. Inorg. Met. Org. Chem. 30,1373–1392(2000).

11- M. Sharma, B. Khungar, S. Varshney, H.L. Singh, U.D. Tripaathi, A.K. Varshney, Phosphorus Sulfur Silicon Related Elem. 147, 239–246 (2001).

12- P. Clifford, S. Singh, J. Stjernsward, G. Klein, Cancer Res. 27, 2578–2615 (1967).

13- Z.H. Chohan, M. Praveen, A. Ghaffar, Metal-Based Drugs 4, 267–272 (1997).

14- Lu. Bing, Xi , Li Shu-Xian, Ye-Wen-Fa and Wang Yan-gang, Hum. Huagong, 30, 42-43(2000).

15- Y. Wang, B. Lu, X. Yu, W. Ye and S. Wang. Chem. J. Internet, 3(2001).

16- L. Zhu, N. Chen, H. Li, F. Song and X. Zhu. Huazhong Shifen Daxue Xuebao Zirankexueban, 37, (2003) 499-509.

17- N. A. Nawar, A.M. Shallaby, N.M. Hosney and M.M. Mostafa.. Transition Metal Chem. , 26,180 (2001).

18- P. Sharma, K. Ppraveen, Dubey and N. Surendra. Proc. India Acad. Sci. Chem. Sci. , 106,1, 23-27(1994).

19- B. M. Weckhuysen, A. Averberchmoes, L. Fu and R.A. Schooneydt, J. Phys. Chem., 100, 9456(1996)..

20- A.I. Vogel, . "Vogel's Textbook of Quantitative Analysis" 5th ed., Longman Scientific, England, pp.326-331, 349(1989).

21- Z. Marczenko and M. Balcerzak.. " Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis" , Elsevier, p. 168(2000).

22- A., Bauer, Kirbay, W.A. M., J. S. Sherris and M. Turk.. Am. J. Clin. Pathol. 45, 493-496(1966).

23- L.M., Prescott, J.P. Harley and D.A., Klein.. " Microbiology " 3 rd ed., Wm.C. Brown, Publicher, London, pp. 436-450(1996).
24- A. K., Narula, B. Singh, and R.N. Kappor. J. Indian Chem. Soc. 59 ,1296(1982).
25- M. Bakir, O. Green, W.H. Mulder, J. Mol. Struct, 873, 17-28(2008).
26- S. Prasad, and R. K. Agrawal. Res. Lett. Inorg. Chem. , 4(2008).
27- A. Syamal, M.R. Maurya,. Indian J. Chem., 24, 837-841(1985).
28- K. Dey, S. Ray, P.K. Bhattacharyya, A. Gangopadh, K. K. Bhasin and R.D. Verma, J. Indian Chem. Soc.62, 809(1985).
29- H. Keypour, S. Salehzadeh and R.V. Parish. Molecules, 7, 140(2002).
30-R.C.Das,M.K.Mishra and S.K.Mohanty , J.Indian Chem.Soc., 57, 667(1980).
31- M. A. Affan, I.P.P. Foo B.A. Fasihuddin, M. A. Hapipab and M. Shamsuddin. Indain J. Chem. , 48A, 1388-1393(2009).
32-K.Nakamoto."Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds" 5th Ed.,Wiley-Inter Science Publication, New York,part B ,42(1997).
33- I. Nakagawa and T. Shimanouchi, Spectro. Chim. Acta. 20,42٩(1964).
34- T.A. Kabanos and J.M.Tsangaris,. J.Coord.Chem.,13.89(1984).
35- K. Dey and, K. Chakraborty. Indian J. Chem. , 39, 1140(2000).
36- K. M. Ibrahim, M. M. Bekheit, G.M. Abu El Reah and M.M. Mostafa. Polyhedron, 5, 163 S(1986).
37- O. Pioresane and C. Furlani. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1249-1256(1968).
38-K.Thompson,N.Bridson and A. Lqurence,. Inorg.Chem.,33 ,54(1994).
39- N. R. Kumar, M. Nethiji and K. C. Patil,. Polyhedron, 10,365-371(1991).
40- T. H. Mahmood,. J. Edu. Sci., 39, 29-36(1999).
41- O.S.M. Nasman, Synth, React. Inorg. Met. Org. Chem., 31(8), 1433, (2001).
42- S. Chandr and K. Gupta, Trans. Met. Chem. 27, 196, (2002).
43- J. Kohout, M. Hvastijova, J. Kozisek, J. G. Diaz, M. Valko, L. Jager and I. Svoboda,. Inorg. Chim. Acta , 287, 186-192(1999).
44- N. Mondal, D. K. Dey, S. Mitra and K.M. Abdul Malik,. Polyhedron, 19, 2707-2711(2000).
45- S. Chandra, M. Tyagi and M. S. Refat. J. Seb. Chem. Soc., 74, 907(2009).
46- D. Nicholls,. "The chemistry of iron , cobalt and nickel". 1st ed., Pergamon Press Oxford, pp. 1155(1973).
47-I.A.Mustafa and B. Kh. AL-Asa'ady.. National.J.Chem.,13 ,65-72(2004).
48- R. K. Verma, B. K. Mishra, K. C. Satplaty and A. Mahapatra, Asian J. Chem., 9, 365, (1997).
49- R. M. Patil,. Acta. Polon. Pham, 64, 345(2007).
50- A. Freag, S.O. Yildirim, M. Akkurt, M. U. Ozgur and F. W. Heinemann,. Chin Chem. Letters, 17, 243(2006).

51- D. K. Dwired, R. K. Shakla and B.K. Sbukla,. Asian J. Chem., 2, 286(1990).
52- V. S. Shrivastava, C.P.Bhasin and G.C. Saxena, J. Indian Chem. Soc., 63, 865(1986).
53- A.C.Massey and B.F. Johnson."The Chemistry of Copper , Sliver and Gold" Pergamon Press, oxford, (1975).
54- G. G. Mohamed, M.M.Omer, A.M. Hindy, Turk. J. Chem., 30,361, (2006).
55- N. Raman, A. Selvan and P. Manisankar, Spectrochimica Acta PartA, 161, (2010).
56- M. S. Ray, R. Bhattacharya, S. Chaudhuri, L. Righi, G. Bocelli, G. Mukhopadhyay and A. Ghosh. Polyhedron, 22, 617, (2003).
57- M.A. Zayed, F.A.Nour El-Dien, G.G.Mohamed and N.E.A. El Gamal. Spectrochim. Acta Part A, 60, 2843, (2004).
58- B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectra", Elsevier, NewYork, (1984).
59- H. Temel, U. Cakir, H. I. Vgras and M. Sekerci, J. Coord. Chem., 56, 943, (2003).
60- S. M. Rahuma, S.O.Rohaiaz, M. A.Hapipah and B. W. Jefery,. Siminar Penyelidikan Jangka Pendek, 1(2003).
61- L. M.M. Al-Mahrouqi,. M.Sc, Thesis, Faculty of Science, Unversity of Malaya Kualalumpur (2009).
62- S. A. Shaker, Y. Farina, S. Mohmmod and M. Eskender,. ARPN J. Engin. App. Sci. 4, 9(2009).
63- K. Andelkovic, G. Jakovl, M. Zlatovia, J. Howing and R. Tellgren,. J. Serb. Chem. Soc. , 69, 651(2004).
64- K.K. Chaturvedi, M. Goyal,. J. Indain Chem. Soc. 61, 175-176(1984).

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.