

Preparation, Characterization, Laser Irradiation and Evaluation Biological Activity of Cobalt (II) with Mixed Ligands complexes

Ahlam Mohammed Y. Ahmed^{1*}, Zuhoor Fathi Dawoods²

^{1,2}Department of Chemistry, College Education for Pure Science, University of Mosul, Mosul, Iraq

E-mail: ^{1*}ahlaam.chemistry2005@gmail.com, ²pd2faltaee@gmail.com

(Received September 08, 2020; Accepted October 21, 2020; Available online June 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2020.128321.1110](https://doi.org/10.33899/edusj.2020.128321.1110), © 2021, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

ABSTRACT

New cobalt (II) complexes with mixed ligands including [(2- oxime-4-hydrazone) pentane (L₁H) and 2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone(T₁H) ,or 3,4-dimethoxy acetophenone thiosemicarbazone (T₂H); glycine (GH) or metformin (mf)] have been prepared in both pH (6.5-7) and (9.5-10) using classical and microwave techniques. The resulting complexes have been characterized using physio- chemical and spectral techniques. The study suggested that the complexes have the generalformulate: $[Co(L_1H)(TH)(BH)](CH_3COO)_2$ at pH (6.5-7) and $[Co(L_1)(TH)(G)]$ or $[Co(L_1)(T)(mf)]$ at (9.5- 10), respectively {where TH= T₁H or T₂H; T= deprotonated T₁H or T₂H; L₁H=L₁=deprotonated; BH= GH or mf; G= deprotonated GH}. Hexacoordinated mononuclear complexes having distorted octahedral geometries have been investigated. No laser effects have been observed on solid ligands and complexes indicating that the compounds are stable and not affected by He-Ne laser (wave length are = 600- 700 nm). The biological activity of the ligands and complexes have been evaluated by agar plate diffusion technique against *Echerichia coli*, *Klipsila pnnemoia*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. Some compounds have been found to have antibacterial activity.

Keywords: Mixed ligands, Cobalt (II) complexes, thiosemicarbazone, metformin glycine.

تحضير وتشخيص وتقييم الفعالية البيولوجية ودراسة تأثير الليزر لمعقدات الكوبلت (II) مع مزيج الليكاندات

احلام محمد ياسين أحمد^{1*}، زهور فتحي داوود²

^{2,1*}قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

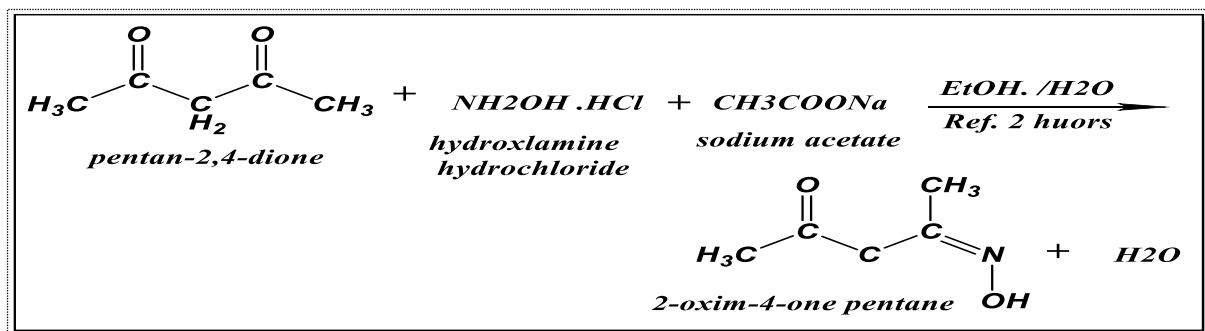
الخلاصة

حضرت معقدات جديدة للكوبلت (II) مع مزيج من الليكاندات المتضمنة (2-او كزيم-4-هيدرازون) بنتان (L₁H) و 2-كلوروبنزالديهايد ثايوسيميكاربازون (T₁H) أو 3، 4-ثنائي اسيتوفينون ثايو سيميكاربازون (T₂H) والكلايسين (GH) أو الميتفورمين (mf) عند دالة حامضية (6.5- 7) و (9.5- 10) باستعمال تقانة تقليدية وتقانة الامواج الدقيقة، شخصت المعقدات

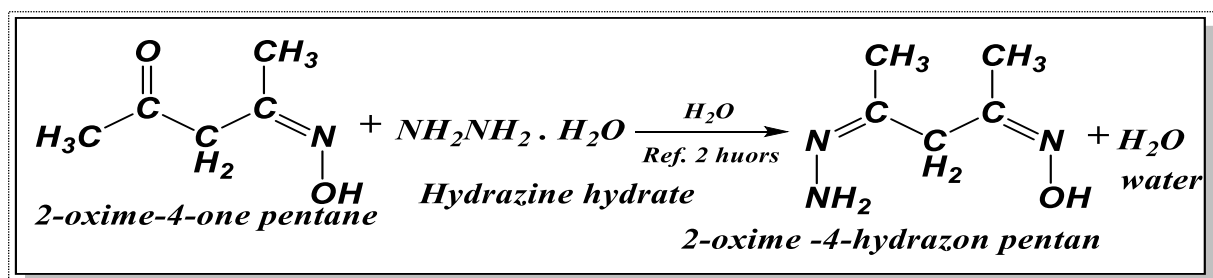
2- تحضير الليكنادات:

1.1- تحضير الليكند 2-اوكزيم-4-هيدرازون بنتان (L₁H) :

حضر المركب الوسطي أولاً 2- اوكزيم-4- اون بنتان من تفاعل 2، 4 دايون بنتان مع الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد بنسبة مولية 1:1 بوجود خلات الصوديوم واتباع طريقة تقليدية (20). وبعد ذلك تم تحضير الليكند وذلك بتفاعل الناتج الوسطي مع الهيدرازين المائي بنسبة مولية 1:1 وتصعيد المزيج حرارياً لمدة ساعتين وركز المحلول إلى نصف حجمه وبرد بحمام ثلجي. رشح الراسب وغسل بنتاناي اثيل ايثر البارد ، أعيدت بلورة الناتج بالايثانول الساخن وجفف الناتج عند 70°م، والمعادلتين أدناه توضح طريقة التحضير .



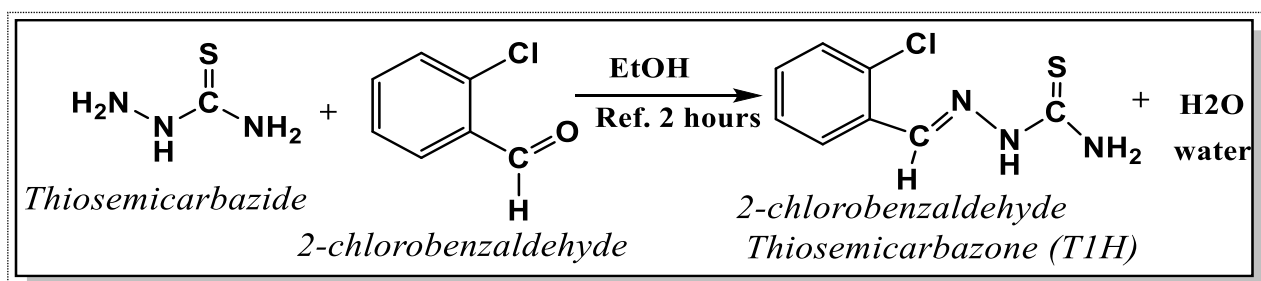
معادلة (1) تحضير المركب الوسطي



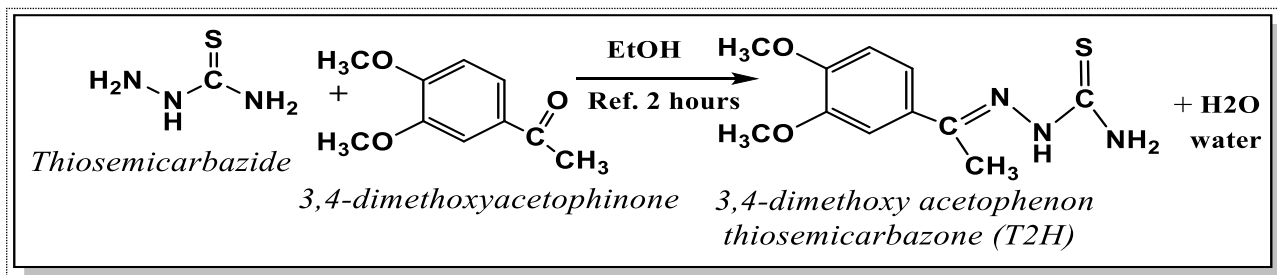
معادلة (2) الليكند L₁H

2.2- تحضير ليكندي الثايوسميكاربازون:

حضر T₁H و T₂H من تفاعل 2-كلوروبنزالديهايد أو 3، 4-ثنائي ميثوكسي اسيتوفينون مع الثايوسميكاربازيد بنسبة مولية 1:1 واتباع طريقة تقليدية (21). كما في المعادلة ادناه .



معادلة (3) تحضير الليكنادات T₁H



والجدول التالي يبين الخصائص الفيزيائية لليكندات المحضرة .

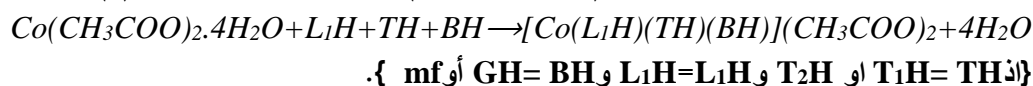
جدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكندات ونسبة الناتج

اليكندات	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي g/mol (النظري) العملي	اللون وطبيعة المادّة	درجة الإنصهار (°م)	النسبة المئوية للناتج
2-Chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone (T ₁ H)	C ₈ H ₈ NSCl	213.6 (214.7)	اصفر فاتح لماع	198	%89
3,4dimethoxyacetophenone thiosemicarbazone (T ₂ H)	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	253.3 (253.3)	حليبي مسحوق باودر	201	%88
2-Oxime -4- (3hydrazone) pentan (L ₁ H)	C ₅ H ₁₁ N ₃ O	129.1 (129.2)	ابيض مسحوق ناعم	348	%84
Metformine (mf)	C ₄ H ₁₁ N ₅	(129.6)	ابيض مسحوق باودر	226	-
Glycine (GH)	C ₂ H ₅ NO ₂	(75.5)	ابيض مسحوق	280	-

3- تحضير معقدات الكوبلت (II)

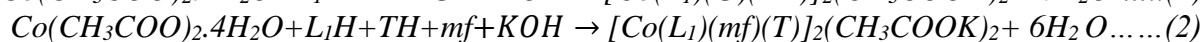
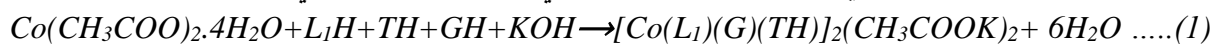
حضرت معقدات الكوبلت (II) بطريقة التصعيد الحراري وفي كل من الوسطين المتعادل والقاعدي كما مبين ادناه :

1.3- تحضير المعقدات في الوسط المتعادل : تمت مفاعلة خلاص الكوبلت المائية مع ثلاث ليكندات عضوية بنسبة مولية 1:1:1:1 الملح الفلزي: T₁H:L₁H أو T₂H: GH أو mf، (كمية الملح الفلزي دائما 0.5 غم، 0.002مول) في وسط كحول مائي (ايتانول، ماء)، صعد المزيج حرارياً لمدة ثلاث ساعات ، ثم ركز المحلول إلى نصف حجمه وبرد ورشح الراسب وغسل بثنائي اثيل ايثر وجفف ووزن (الجدول 1) والمعادلة (1) توضح التفاعل.



3.2- تحضير المعقدات في الوسط القاعدي: حضرت المعقدات بمزج محلول الملح الفلزي المذاب بالماء مع محاليل

اليكندات BH, TH, L₁H المذابة بالماء والايثانول بنفس النسب المستخدمة في اعلاه، ثم اضيف إلى المزيج محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (2M) المذاب بالماء بالتدريج قطرة قطرة لحين اكتمال الترسيب، رشح الراسب وغسل بالماء المقطر ثم بثنائي اثيل وجفف ووزن والجدول يبين الخصائص الفيزيائية ونسب الاوزان لليكندات في تحضير المعقدات كما في المعادلتين :



{اذ L₁H = L₁H مزال منه بروتون، GH= G مزال منه بروتون، T₁H= TH أو T₂H مزال منه بروتون، T₁H=T، T₂H}

الجدول (2) الاوزان والنسب وظروف التفاعل المتوقعة للمعقدات المحضرة

ت	صيغة الملح	وزن T ₁ H	وزن T ₂ H	وزن L ₁ H	وزن L ₂ H	وزن Mf	وزن GH	نسبة الحامض PH	نسبة النتاج	الصيغة المتوقعة للمعقدات
1.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	0.40	-	0.24	-	-	0.14	6.5-7	93%	[Co(T ₁ H)(L ₁ H)(GH)](CH ₃ CO ₂) ₂
2.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	0.40	-	0.24	-	-	0.14	9.5-10	78%	[Co(T ₁ H)(L ₁)(G)]
3.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	-	0.35	0.24	-	-	0.14	6.5-7	85%	[Co(T ₂ H)(L ₁ H)(GH)](CH ₃ CO ₂) ₂
4.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	-	0.35	0.24	-	-	0.14	9.5-10	75%	[Co(T ₂ H)(L ₁)(G)]
5.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	0.40	-	0.24	-	0.25	-	6.5-7	93%	[Co(T ₁ H)(L ₁ H)(mf)](CH ₃ CO ₂) ₂
6.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	0.40	-	0.24	-	0.25	-	9.5-10	86%	[Co(T ₁)(L ₁)(mf)]
7.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	-	0.35	0.24	-	0.25	-	6.5-7	84%	[Co(T ₂ H)(L ₁ H)(mf)](CH ₃ CO ₂) ₂
8.	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ .4H ₂ O	-	0.35	0.24	-	0.25	-	9.5-10	77%	[Co(T ₁)(L ₁)(mf)]

4- التقانات المستخدمة للتشخيص:

1.4- القياسات التحليلية:

قدرت كمية الكوبلت (Co) (II) في المعقدات باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذري (Atomic absorption) نوع Sens AAGS Scintific Equipment (2011) الماني المنشأ واستخدم الجهاز في المعهد التقني - الجامعة التقنية الشمالية - قسم التحليلات المرضية في الموصل - العراق. وقيس التحليل الدقيق للعناصر (CHNS) للمركبات (22) في قسم الكيمياء كلية العلوم - جامعة طهران - ايران بجهاز من نوع (Elementarel III).

2.4- القياسات الفيزيائية:

قيست درجات الانصهار لجميع المركبات بجهاز الانصهار الكهروحراري (9300) وبجهاز Electro Thermal TA 9100 Point Apparatus من نوع (SMP30) المجهز من شركة (STUART) وبجهاز (Richert- Jung Heizbank) من نوع (WME) وقد تم القياس في مختبر الكيمياء العضوية - قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل. وقيست التوصيلية الكهربائية المولارية بجهاز التوصيل الكهربائي من نوع (Starter 3100c) وباستعمال المذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وبتركيز (10⁻³M) عند درجة حرارة (25°C) في مختبرات قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة تكريت - محافظة صلاح الدين - العراق. وكما قيس الوزن الجزيئي النسبي لجميع المركبات قيد الدرس (23) باستعمال طريقة الإنخفاض بدرجة الانجماد (الكرايوسكوب-Cryoscopically) كما موضح في الشكل (1). قيس الحث الكهرومغناطيسي باستعمال جهاز (455 DSP Gaussmeter) في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة الموصل، الموصل - العراق. قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات قيد الدرس باستعمال جهاز من نوع (Magnetic Susceptibility Balance) المستورد من شركة (Sherwood Scientific MK1) منشأها (Cambridge) في قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة تكريت - محافظة صلاح الدين - العراق.

قيست الأطياف الالكترونية للمركبات قيد الدرس باستعمال جهاز Spectrometer (V-530) Jasco UV-Vis باستعمال مذيب (DMF) وبتركيز (10^{-3} M) في المختبرات المركزية- جامعة تكريت- محافظة صلاح الدين- العراق. قيس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) لجميع المركبات قيد الدرس بجهاز (FTIR-8400s) من قبل شركة (SHIMADZU) بمدى ($400-4000\text{ cm}^{-1}$), وذلك بسحق العينة وكبسها على شكل اقراص مع KBr تم القياس في المختبرات المركزية- جامعة تكريت- محافظة صلاح الدين- العراق. شععت جميع المركبات قيد الدرس باستعمال جهاز ليزري (Laser) نوع هيليون- نيون (He-Ne) ذو قدرة (1 ملي واط/سم²) وطول موجي (600-700 نانومتر) امريكي المنشأ موديل (S No. 10, 2010) في قسم الفيزياء- كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة الموصل- الموصل- العراق.

6- تقييم الفعالية المضادة للبكتريا:

اختبرت الفعالية البكتيرية لجميع المركبات قيد الدراسة على البكتريا المرضية *Escherichia.coli* وتم تسجيل النسبة المئوية للتثبيط. (24) و *Klipsila pnnemoia* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa* باستعمال تقانة الانتشار على سطح الاكار، عزلت البكتريا وشخصت باستخدام طريقة قياسية (26,25) قبل استخدامها، تم قياس منطقة التثبيط (27)، اخذت تراكيز مختلفة من المواد قيد الدراسة (500، 250، 125، 62.5 مايكروغرام/مل) لحساب أقل تركيز مثبط (MIC) وفورنت مع مضاد حيوي وهو السبرومايسين.

النتائج والمناقشة

أوضحت نتائج القياسات التحليلية ان نسبة العناصر (الكوبلت والكاربون والهيدروجين والنترجين والكبريت) كانت متفقة مع صيغ المعقدات المقترحة كما موضح في الجدول أدناه:

الجدول (3) النسبة المئوية لعناصر المعقدات المحضرة

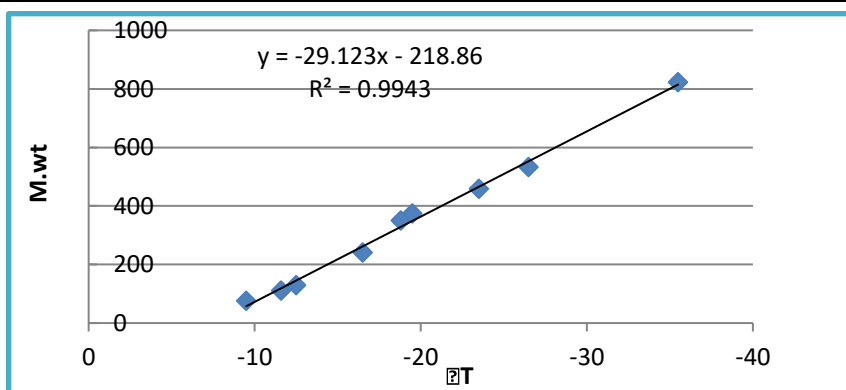
ت	%C(عملياً/نظرياً)	%H(عملياً/نظرياً)	%N(عملياً/نظرياً)	%S(عملياً/نظرياً)
1.	9.92 (9.90)	4.92 (4.91)	16.51 (16.50)	5.40 (5.40)
2.	12.39 (12.35)	4.87 (4.85)	20.61 (20.61)	6.74 (6.73)
3.	9.51 (9.51)	5.53 (5.53)	15.83 (15.83)	5.17 (5.17)
4.	11.75 (11.75)	5.63(5.63)	19.55 (19.55)	6.39 (6.39)
5.	9.09 (9.06)	5.44 (5.40)	23.78 (23.75)	4.95 (4.92)
6.	11.48 (11.48)	5.48 (5.48)	27.20 (27.20)	6.88 (6.86)
7.	8.57 (8.60)	6.16 (6.14)	22.41 (22.40)	4.66 (4.66)
8.	10.61 (10.66)	6.17 (6.15)	27.73 (27.75)	5.77 (5.75)

أثبتت النتائج اعلاه انها متفقة تماماً مع النسب المولية للتفاعل 1:1:1:1 الملح الفلزي: BH:TH:L₁H، ان المعقدات مواد صلبة وملونة ومستقرة تحمل شحنة موجبة (+2) في الوسط المتعادل، ومتعادلة الشحنة في الوسط القاعدي، تذوب في بعض المذيبات العضوية (DMSO, DMF) وشحيجة الذوبان جداً في ثنائي أثل ايثر واثير بترولي، وتنصهر جميع المعقدات ، وكما اوضحت نتائج التوصيلية الكهربائية ان المعقدات الناتجة في الوسط المتعادل تكون الكتروليتية موصلة للكهربائية بنسبة 2:1 والمعقدات الناتجة في الوسط القاعدي متعادلة غير الكتروليتية غير موصلة للكهربائية (28) والمدونة في الجدول (4). وتم حساب الوزن الجزيئي النسبي لجميع المركبات قيد الدراسة من العلاقة الخطية التي تم الحصول عليها من الرسم (شكل 1) والقيم

المدونة في الجدول (4). وبينت نتائج الحث الكهرومغناطيسي أن بعض المعقدات قيد الدراسة تمتلك قوة كهرومغناطيسية والقيم مدونة في (الجدول 4) ولذا فمن المحتمل أن استخدامه في التطبيقات الصناعية، إذ أن الحث الكهرومغناطيسي هو ظاهرة توليد قوة دافعة كهربائية تأثيرية وتيار مؤثر في موصل بتأثير المجال المغناطيسي وتعد الظاهرة مهمة جداً إذ لها تطبيقات عديدة (29,30)، وأظهرت قياسات المغناطيسية لمعقدات الكوبلت (II) قيماً تتحصر ما بين (3.768 - B.M4.162) والمبينة في الجدول (3)، وبذلك يرجح ان ذرة الكوبلت سداسية التناسق احادية النواة ذات شكل ثماني السطوح منحرف عالي البرم(15).

الجدول (4) الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

ت	اللون	درجة الإنصهار (°م)	الحث M_T	التوصيلية المولارية Λ_M 1\ohms	الفرق بدرجات الانجماد (°م)	العزم المغناطيسي الفعال (B.M.) M_{eff}	الوزن الجزيئي (عملي نظري)
1.	ارجواني	200	79	133	-22.5	3.875	593.9 (593.11)
2.	ارجواني	220	35	38	-18.5	3.887	475.8 (475.5)
3.	عنابي داكن	245	54	141	-25.5	4.070	619.5 (619.6)
4.	عنابي	240	78	36	-17.5	4.065	501.4 (501.4)
5.	بني فاتح	202	39	138	-21.5	4.011	648.0 (648.5)
6.	بني غامق	210	41	25	-17.5	3.780	514.9 (514.8)
7.	زيتوني داكن	193	39	110	-27.5	3.965	687.7 (687.9)
8.	زيتوني فاتح	243	41	27	-17.5	3.786	555.5 (555.7)

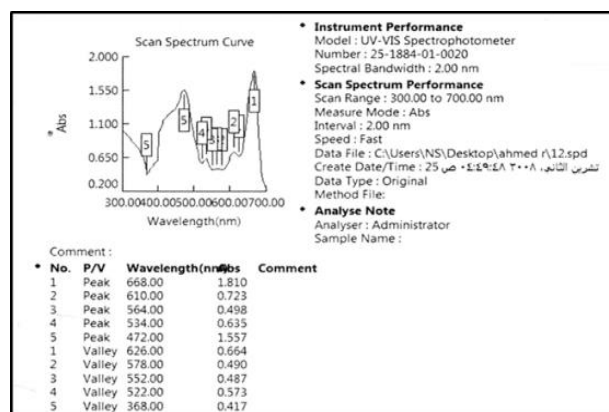
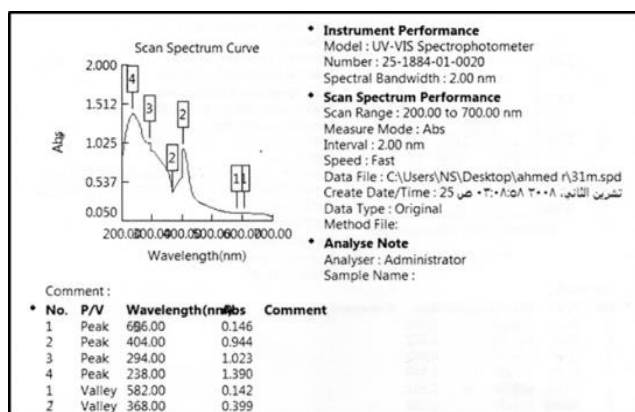


شكل (1) تقدير الوزن الجزيئي النسبي

أعطت معقدات الكوبلت (II) قيماً للاطياف الألكترونية والمبينة في الجدول (4)، إذ أعطت أطياف d-d وأطياف إنتقال الشحنة، أظهرت المعقدات حزمة ν_1 والتي تم حسابه في المعقدات عند تعود إلى الانتقال $(^4T_1 g(F) \rightarrow ^4T_2 g(F))$ وحزمة ν_2 عند تعود إلى الانتقال $(^4T_1 g(F) \rightarrow ^4A_2 g(F))$ وحزمة ν_3 عند تعود إلى الانتقال $(^4T_1 g(F) \rightarrow ^4T_1 g(P))$ ، إن ظهور هذه الحزم يشير إلى ان معقدات الكوبلت (II) تكون ذات شكل ثماني السطوح، لقد حسبت قيم عوامل رাকা للمعقدات، قيمة B الواطنة للمعقدات (مقارنة مع عامل رাকা للايون الحر $B_0 = 970 \text{ سم}^{-1}$) تعزى إلى السحب الالكتروني في الالغفة الخارجية المملوءة جزئياً للكوبلت (II) بتأثير المجال، فكلما قلت قيمة B ازداد السحب فتزداد بذلك الخاصية التساهمية للالصرة بين الفلز والليكند، وتبين قيمة β المحسوبة وجود مدى واسع من الخاصية التساهمية للالصرة فلز - ليكند، كما حسبت قيم Dq وتشير قيمة المقدار $\frac{Dq}{B}$ إلى شكل المعقد، والجدول (4) يوضح جميع حزم الانتقال الالكتروني وقيم عوامل رাকা (31) والاشكال (3,2) أيضاً . وإعتماداً على نتائج الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية فإن المعقدات ذات شكل ثماني السطوح(30) .

الجدول (5) الاطياف الالكترونية وعوامل رانكا

ν_3/ν_2	ν_3/ν_1	ν_2/ν_1	D_q/β	$10D_q$ (cm^{-1})	B (cm^{-1})	$C.T$ (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_1 (cm^{-1})	Com.
1.28	2.768	2.151	0.8	7094	885.6	27173.9	19551	15015	7063	1.
1.24	2.665	2.148	0.82	7000	849.2	27173.9	18726	15015	7296	2.
1.129	2.414	2.139	0.97	7027	729.0	27173.9	17001	15015	7344	3.
1.19	2.572	2.145	0.87	7433	852.5	27173.9	19157	15015	7448	4.
1.19	2.572	2.145	0.87	7433	852.5	27173.9	19157	15015	7448	5.
1.07	2.283	2.133	1.02	7348	715.2	34.013.6	17301	15873	7578	6.
1.12	2.414	2.139	0.96	7414	765.7	42.016.8	17857	15873	7397	7.
1.24	2.665	2.148	0.82	7001	849.2	27173.9	18726	15015	7026	8.



الشكل (3) الاطياف الالكترونية للمعقد (8)

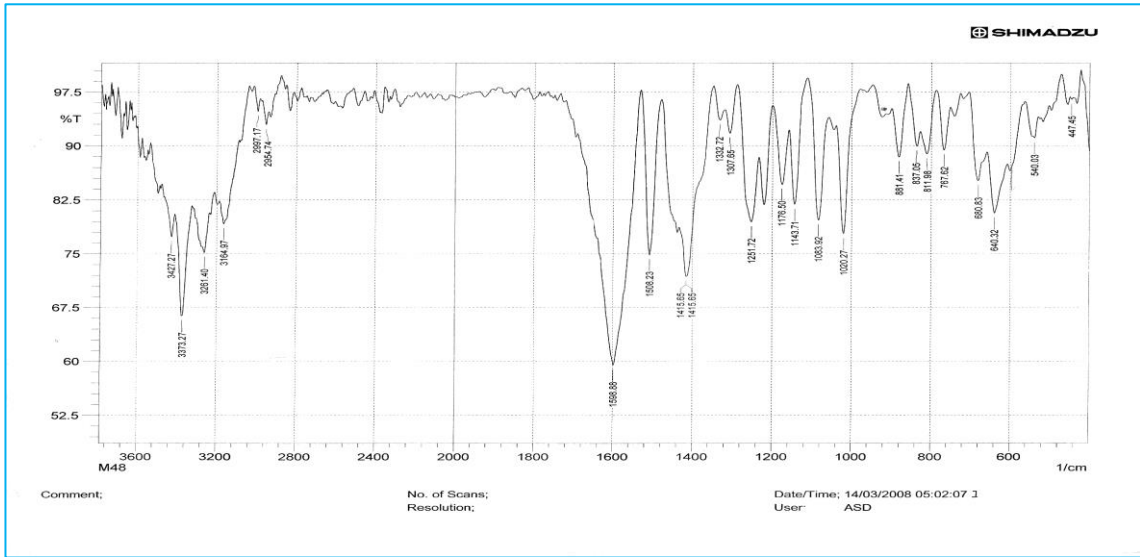
الشكل (2) الاطياف الالكترونية للمعقد (5)

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكنادات والمعقدات قيد الدراسة في المدى (400-000 سم⁻¹) والمدونة في الجدول (5) والاشكال (4,5) توضح اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكنادات والمعقدات المحضرة. حيث أظهر الليكند L₁H حزمة νC=N للاوكزيم و νC=N للهيدرازون عند (1663 سم⁻¹) و (1643 سم⁻¹) على التوالي، ولوحظ في طيف المعقدات انهما ازيحتا نحو تردد أوطأ في جميع المعقدات وتحت جميع الظروف التحضيرية (1592-1600 سم⁻¹) دلالة على تناسق ذرتي النتروجين من مجموعتي الازوميثين مع الأيون الفلزي (32,33)، وتشير هذه الازاحة إلى قلة خاصية الاصرة المزدوجة في مجموعة الازوميثين، وهذا يتفق مع ما منشور بالبحوث (34). ولوحظ νN-O في المنطقة (980 سم⁻¹) وعند التناسق مع الأيون الفلزي أزيحت نحو تردد أوطأ (925-969 سم⁻¹) تحت جميع الظروف التجريبية الذي يشير إلى تناسق ذرة نتروجين الاوكزيم مع الأيون الفلزي (35). وظهر νOH عند (3197 سم⁻¹) وعند التناسق مع الأيون الفلزي ازيحت نحو تردد أوطأ (3109-3176 سم⁻¹) في المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل دلالة على تناسق ذرة نتروجين بمجموعة الاوكزيم مع الأيون الفلزي وتكون الاصرة الهيدروجينية H...OH (35)، في حين لوحظ اختفاؤها في طيف المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي نتيجة حدوث ازالة البروتون من مجموعة OH (36)، كما أظهر الليكند L₁H حزمة عند (3440 سم⁻¹) تعود إلى νNH₂ وعند التناسق لوحظ بقاؤها في الموقع نفسه دلالة على عدم تناسقها مع الأيون الفلزي (36,37). وأظهر νC=N في طيف الليكندين T₁H, T₂H عند (1647 سم⁻¹) و (1670 سم⁻¹) على التوالي، وعند تناسقها مع الأيون الفلزي ازيحت نحو تردد أوطأ (1630-1654 سم⁻¹) في طيف جميع المعقدات وتحت جميع الظروف التجريبية، تشير إلى حدوث التناسق مع الأيون الفلزي وتؤكد قلة خاصية الاصرة المزدوجة في مجموعة الازوميثين، وهذا متفق مع ما نشور من بحوث (34). وأعطى الليكندان في طيف T₁H, T₂H على التوالي حزمة عند (1375 سم⁻¹) و (1380 سم⁻¹) تعودان إلى νC=S ولوحظ في طيف المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل ان الحزمة الأولى ازيحت نحو تردد أوطأ (1310-1368 سم⁻¹) ويعد هذا التغير دلالة على تناسق ذرة كبريت مجموعة النايون مع الأيون الفلزي (38). وقد لوحظ اختفاء هذه الحزمة في طيف المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي وذلك لتغير طبيعة (C=S) إلى (C-S)، إذ أظهرت حزمة عند (856-883 سم⁻¹) تعود إلى νC-S المتناسقة من خلال ذرة الكبريت مع الأيون الفلزي (39,40)، كما أظهر طيف ليكندي T₁H, T₂H حزمة عند (3247 سم⁻¹) و (3267 سم⁻¹) على التوالي تعود إلى νNH، وعند التناسق يصبح الحال اكثر صعوبة وذلك لوجود عوامل عديدة كتأثير التناسق (يؤدي إلى ازاحة الحزمة نحو تردد أوطأ وتأثير الاصرة الهيدروجينية عند التناسق (يؤدي إلى حدوث ازاحة نحو تردد أعلى) فضلاً عن وجود مجاميع اخرى تظهر في الموقع نفسه (41,42). ومهما يكن فالمعقدات المحضرة في الوسط المتعادل تظهر حزمة νNH في الموقع نفسه تقريباً، ومن المؤكد عدم وجود تناسق بين هذه المجموعة والايون الفلزي، ولكن في حالة المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي

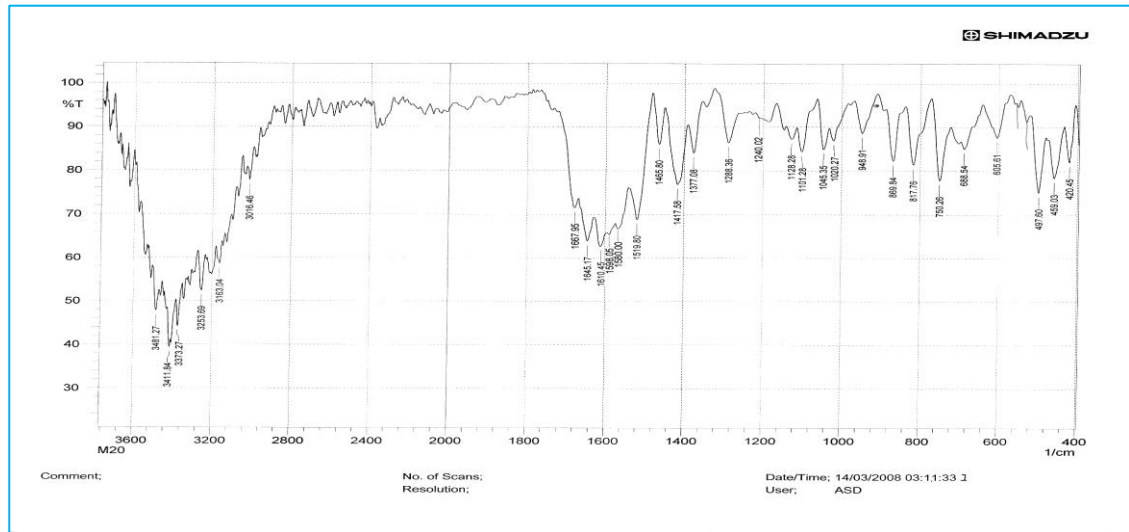
يتعذر ملاحظة اختفاؤها بسبب وجود الاواصر الهيدروجينية، وعلى اية حال فمن المؤكد اختفاء هذه المحزمة بسبب الشكل الثابولي لليكندين اعلاه (43). وظهرت حزمة عند (3454-3400 سم⁻¹) في طيف الليكندين T₁H T₂H، تعود إلى ν_{NH_2} ولوحظ أيضاً بقاؤها في الموقع نفسه دلالة على عدم تناسقها مع الأيون الفلزي (43). أظهر الليكند mf حزمة عند (3369 سم⁻¹) و (1627 سم⁻¹) و تعزى إلى ν_{NH} و $\nu_{C=N}$ ، وعند التناسق ظهرت حزمة عند (3170 - 3370 سم⁻¹) تعود إلى تناسق نتروجين مجموعة اليمينو مجموعة (C=N) مع الأيون الفلزي حيث ظهرت حزمة جديدة عند (412 - 488 سم⁻¹) تعزى إلى (M-N) (45,44). أظهر الليكند GH حزمتين في طيف الاشعة تحت الحمراء عند (1411-1231 سم⁻¹)، تعود إلى $\nu_{COO(as)}$ و $\nu_{COO(s)}$ على التوالي، وعند التناسق لوحظ ازاحتها نحو تردد (1388-1280 سم⁻¹) و (1511-1413 سم⁻¹) على التوالي، أن الفرق بين $\nu_{COO(as)}$, $\nu_{COO(s)}$ { $\nu_{COO(s)} - \nu_{COO(as)} = \Delta\nu$ } الذي يساوي (105-179 سم⁻¹) يعطي معلومات عن اسلوب تناسق مجموعة الكاربوكسيل، ولقد لوحظت القيم (1511-1413 سم⁻¹) دلالة على أن مجموعة الكاربوكسيل قد تناسقت مع الأيون الفلزي بشكل احادي المنح من خلال ذرة اوكسجين واحدة (46). ظهرت حزمة عند (3310 سم⁻¹) تعود إلى ν_{OH} وعند التناسق لوحظ ازاحتها نحو تردد أوطاً في طيف المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل قليلاً مما يدل على تناسق مجموعة COO من خلال ذرة الاوكسجين، في حين لوحظ اختفاؤها نتيجة ازالة البروتون منها في طيف المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي (46). لوحظ ظهور حزمة ν_{HN_2} في طيف GH عند تردد (3440) وعند تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي من خلال ذرة النتروجين أزيحت نحو تردد واطى (3350-3390 سم⁻¹) (47). أظهر طيف المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل تقريباً عند (1580-1504 سم⁻¹) تعزى إلى الارتباط الايوني لمجموعة الخلات ν_{COO} (36)، في حين اختفت في طيف المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي مما يدل على عدم وجودها وهذا مطابق لنتائج التوصيلية الكهربائية. لوحظ ظهور حزم جديدة في طيف المعقدات عند (498-410 سم⁻¹) و (565-520 سم⁻¹) و (651-601 سم⁻¹) تعود إلى ν_{M-S} , ν_{M-O} , ν_{M-N} على التوالي، أن ظهور هذه الحزم يعزز تكوّن المُعقدات (38).

الجدول (6) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكنيدات وامعقدات المحضرة

حزم جديدة			Ac.	Mf		GH				TIH&T2H			LIH&L2H					No
M-S	M-O	M-N	CO _{2as} CO _{2s}	N-H	C=N	NH ₂	Δν	CO _{2as}	CO _{2s}	NH	C=N	C=S C-S	NH ₂	OH N-O	C=N _H	C-N _o	C=N _{sch}	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3440	3197 980	1643	1680	1663	L ₁ H
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3454	3198 999	1638	1683	1675	L ₂ H
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3247	1647	1375	-	-	-	-	-	T ₁ H
-	-	-	-	-	-	3415	180	1411	1231	-	-	-	-	-	-	-	-	GH
-	-	-	-	3369	1627	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Mf
611	547	410-436	1517	-	-	3391	148	1448	1300	3261	1630	1320 883	3395	3164 925	1598	1600	1627	.1
		451-495	1548															
651	518	415-432		-	-	3320	108	1413	1305		1645	869	3407	3153 927	1594	1635	1611	.2
		457-486																
617	532	423-455	1417	-	-	3300	114	1454	1340	3292	1645	1319 881	3420	3160 939	1596	1620	1600	.3
		367-492	1588															
617	543	412-432		-	-	3363	117	1417	1300	-	1645	881	3400	3175 969	1596	1612	1636	.4
		468-412																
611	557	412-435	1504	3321	1568	-	-	-	-	3303	1645	1344 869	3435	3155 948	1592	1623	1612	.5
		451-487	1584															
627	534	431-445		3310	1587	-	-	-	-		1647	867	3355	3143 946	1597	1623	1610	.6
		476-498																
613	565	413-435		3350	1566	-	-	-	-	3255	1644	869	3334	3153 948	1597	1624	1600	.7
		464-498																
638	520	408-423		3340-	1546	3344	159	1467	1308		1645	869	3415	3153 931	1598	1652	1608	.8
		449-495																



الشكل (9) طيف ال IR للمعدن (5)



الشكل (10) طيف ال IR للمعدن (8)

تم دراسة تأثير اشعة الليزر (Ne-He) ذا الطول الموجي (600-700 نانومتر) للبيكنات والمعدنات ولوحظ عدم تأثرها بهذا النوع من الاشعاع من خلال قياس درجة الانصهار وإن حدث تغير طيف لبعضها فيعزى إلى تكسر الاواصر الهيدروجينية (52)، كما مبين في الجدولين (7,8,9) ادناه.

الجدول (7) نتائج تشعب الليكنات بأشعة الليزر

M.P.	Time	Ligan d	M.P.	Time	Ligan d	M.P.	Time	Ligan d	M.P.	Time	Ligan d	M.P.	Time	Ligan d
198	0.0	T ₁ H	201	0.0	T ₂ H	348	0.0	L ₁ H	226	0.0	mf	280	0.0	GH
198	0.5		201	0.5		348	0.5		226	0.5		280	0.5	
198	1.0		201	1.0		348	1.0		226	1.0		280	1.0	
198	1.5		201	1.5		348	1.5		226	1.5		280	1.5	
198	2.0		201	2.0		348	2.0		226	2.0		280	2.0	

الجدول (8) نتائج تشعب المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل بأشعة الليزر

M.P.	Time	comp lex	M.P.	Time	Com plex	M.P.	Time	Com plex	M.P.	Time	Com plex
240	0.0	7	245	0.0	5	220	0.0	3	200	0.0	1
240	0.5		245	0.5		220	0.5		200	0.5	
240	1.0		240*	1.0		220	1.0		200	1.0	
240	1.5		240*	1.5		220	1.5		200	1.5	
240	2.0		240*	2.0		220	2.0		200	2.0	

الجدول (9) نتائج تشعب المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي بأشعة الليزر

M.P.	Time	compl ex	M.P.	Time	Compl ex	M.P.	Time	Compl ex	M.P.	Time	Compl ex
240	0.0	8	275	0.0	6	220	0.0	4	200	0.0	2
240	0.5		275	0.5		220	0.5		190	0.5	
245*	1.0		275	1.0		220	1.0		190	1.0	
245*	1.5		275	1.5		220	1.5		190	1.5	
245*	2.0		275	2.0		220	2.0		190	2.0	

قيمت الفعالية الحيوية لليكنات والمعقدات ضد البكتريا المرضية *Escherichia.coli* و *Klipsila* و *pnnemoa* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa* ولوحظ ان لمعظم المركبات فعالية جيدة ضد البكتريا الثلاثة ما عدا البكتريا *Klipsila.Pneumonia* فلم تستطع المركبات تثبيطها , وقد لوحظ أنَّ المعقدات تمتلك فعالية اكثر من الليكنات، إذ أن المعقدات تحتوي على فلزات تتناسق مع مجاميع SH حيث ترتبط هذه الذرات مع خلايا الانزيم فتعمل بشكل اقوى من الذرات المانحة في الليكنات والتي جاءت متفقه مع ما هومنشور (25)(48,49). والنتائج موضحة في الجدول (10,11,12) والصور (1,2,3).

الجدول (10) فعالية الليكنات كمضادات للبكتريا

<i>K.pnnemonia</i>				<i>E.coli</i>				<i>Staphylecoccus oure</i>				<i>Pseudomonas</i>				Sample
62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	
R	R	R	R	MS	MS	S	S	MS	MS	MS	S	R	R	R	MS	T1H
R	R	R	R	MS	MS	MS	S	S	S	S	S	-	-	R	MS	T2H
R	R	R	R	R	MS	MS	MS	S	S	S	S	R	R	R	MS	L1H
R	R	R	R	R	R	MS	MS	S	S	S	R	R	R	R	S	Mf
R	R	R	R	MS	MS	MS	MS	R	R	MS	S	R	R	R	R	GH

الجدول (11) فعالية المُعقدات كَمُضادَات للبكتريا

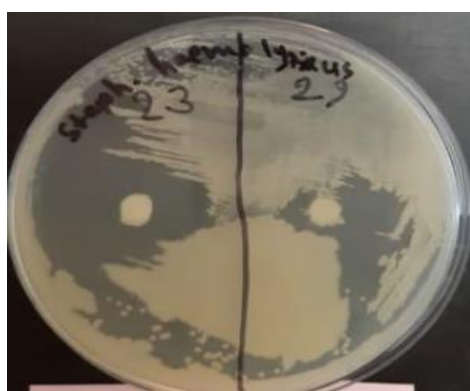
<i>K.pnnemonia</i>				<i>E.coli</i>				<i>Staphylecoccus oure</i>				<i>Pseudomona</i>				Sample
62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	
R	R	R	R	S	S	S	S	S	S	S	S	R	MS	MS	MS	1.
R	R	R	R	MS	MS	MS	S	R	R	MS	S	R	R	R	MS	2.
R	R	R	R	R	R	MS	MS	S	S	S	S	-	-	-	R	3.
R	R	R	R	S	S	S	S	S	S	S	S	R	R	R	MS	4.
R	R	R	R	R	MS	MS	MS	S	S	S	S	R	MS	S	S	5.
R	R	R	R	MS	MS	S	S	S	S	S	S	MS	MS	S	S	6.
R	R	R	R	R	R	MS	MS	S	S	S	S	R	R	R	R	7.
R	R	R	R	MS	S	S	S	MS	MS	MS	MS	-	R	R	R	8.

الجدول (12) أقل تركيز تثبيطي من الليكندات

<i>K.pnnemonia</i>				<i>E.coli</i>				<i>Staphylecoccus oure</i>				<i>Pseudomonas</i>				Sample
62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	
-	-	-	-	9	12	14	14	13	14	14	15	8	9	10	12	T1H
-	-	-	-	12	14	14	16	15	15	15	15	-	-	7	11	T2H
-	-	-	-	10	13	13	13	16	16	16	19	7	7	10	13	L1H
-	-	-	-	9	12	12	15	14	14	16	16	7	10	11	15	L2H
-	-	-	-	10	10	12	14	15	18	18	18	8	10	10	15	MF
-	-	-	-	12	12	14	14	10	10	11	15	8	8	8	8	GH
21	-	-	-	21	-	-	-	21	-	-	-	21	-	-	-	Cipr

الجدول(13) أقل تركيز تثبيطي من المُعقدات

<i>K.pnnemonia</i>				<i>E.coli</i>				<i>Staphylecoccus oure</i>				<i>Pseudomonas</i>				Sa m
62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	62.5	125	250	500	
-	-	-	-	15	15	18	20	14	15	15	16	8	9	10	10	1.
-	-	-	-	12	12	12	15	18	9	12	15	9	10	10	14	2.
-	-	-	-	10	10	11	11	16	16	18	18	-	-	-	8	3.
-	-	-	-	18	19	20	20	15	16	19	20	8	10	10	14	4.
-	-	-	-	12	13	13	14	16	18	20	21	25	28	30	35	5.
-	-	-	-	10	12	13	14	17	18	20	21	10	11	15	17	6.
-	-	-	-	10	13	14	14	15	16	16	16	9	7	7	7	7.
-	-	-	-	13	16	18	19	11	11	12	12	-	8	8	8	8.
-	-	-	-	21	-	-	-	21	-	-	-	21	-	-	Cipr.	9.



الصورة (3) تثبيط المعقد (6) لبكتريا
Staphylococcus aureus



الصورة (2) تثبيط المعقد (4) البكتريا *E.coli*

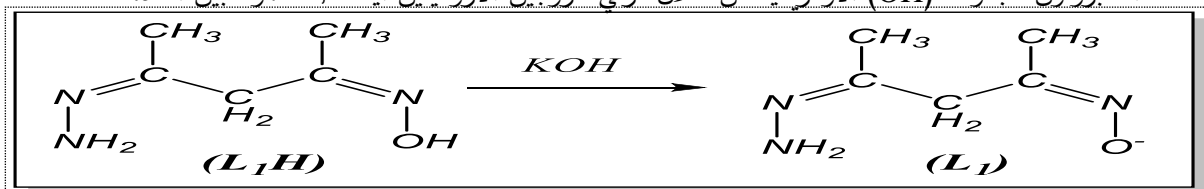


الصورة (1) تثبيط المعقد (5) لبكتريا
Pseudomonas aeruginosa

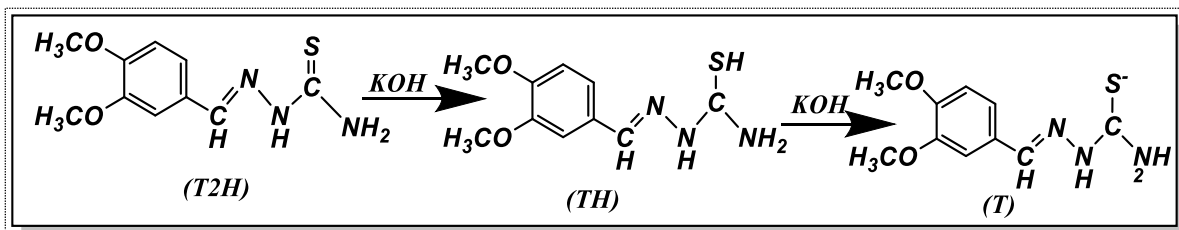
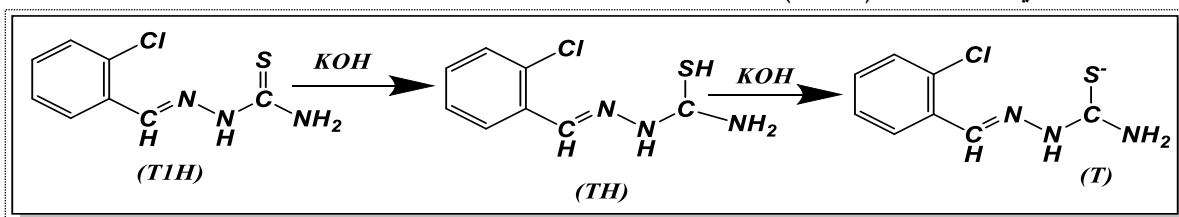
الاستنتاجات

إعتماداً على النتائج التي ظهرت والدراسات التحليلية والفيزيائية والفعالية البيولوجية أستنتج الآتي:

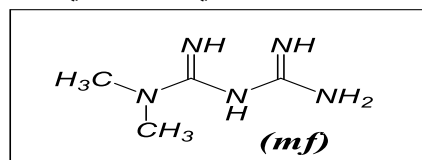
1. في الوسط المتعادل تقريباً يتناسق L_1H مع Co^{2+} من خلال ذرتي نتروجين الأزوميثين للاوكزيم وللهدرازون إذ يعمل الليكند بشكل متعادل ثنائي السن كيليتي، أما في الوسط القاعدي فيتناسق بشكل سالب الشحنة ثنائي السن كيليتي لفقدانه بروتون مجموعة (OH) الاوكزيمية من خلال ذرتي نتروجين الأزوميثين أيضاً كما هو مبين ادناه:



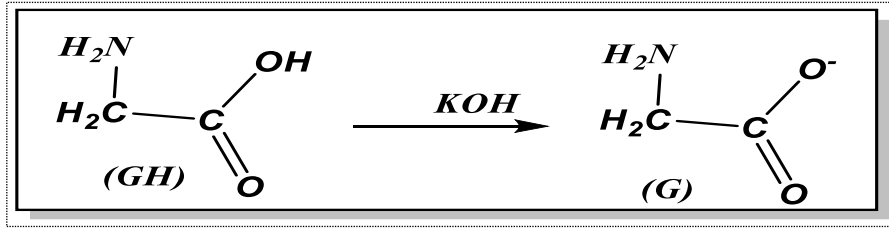
2. في الوسط المتعادل تقريباً يتناسق T_2H , T_1H مع Co^{2+} من خلال ذرة نتروجين الأزوميثين وذرة الكبريت الثايون إذ يعملان بشكل ليكند ثنائي السن متعادلي الشحنة، أما في الوسط القاعدي فيتناسقان من خلال ذرة نتروجين الأزوميثين وذرة كبريت الثايول أي يعملان بشكل ليكند ثنائي السن كيليتي، إذ في حالة وجود الليكند (GH) فانهما يتناسقان بشكل (Co-SH) متعادلي الشحنة، أما في حالة وجود الليكند (mf) فانهما يفقدان بروتون ويصبحان مشحونين بشحنة سالبة ويتناسقان بشكل ($Co-S^-$), وكما مبين ادناه.



3. يتناسق mf مع Co^{2+} في كل من الوسطين المتعادل والقاعدي من خلال ذرتي نتروجين مجموعتي (C=N) إذ يعمل بشكل ليكند متعادل ثنائي السن كيليتي.

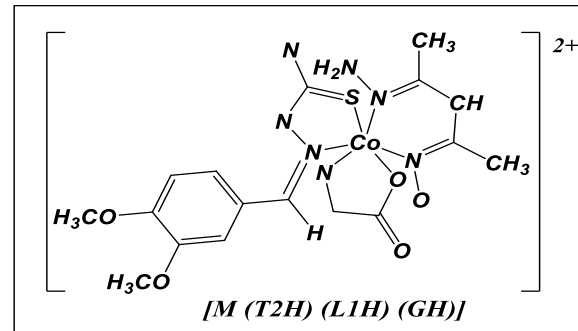
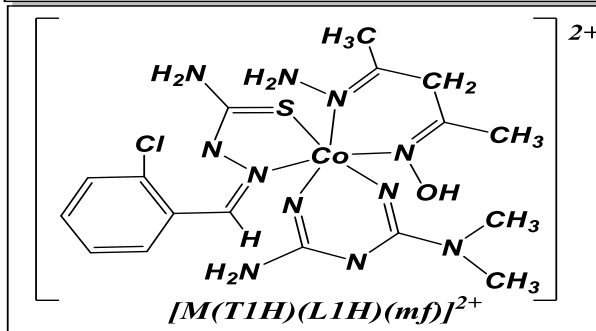
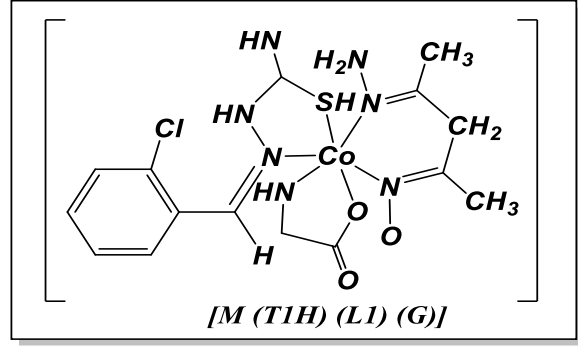
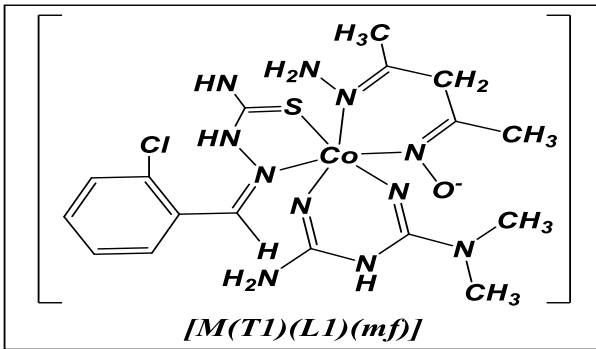


4. في الوسط المتعادل تقريبا يتناسق GH مع Co^{2+} بشكل ليكند متعادل الشحنة ثنائي السن كيليتي من خلال ذرتي النتروجين والاكسجين، اما في الوسط القاعدي فيعمل بشكل ليكند سالب الشحنة ثنائي السن كيليتي (بسبب فقدانه بروتون) من خلال ذرتي النتروجين والاكسجين وكما مبين ادناه.



5. المعقدات الناتجة في الوسط المتعادل تقريباً تكون بالصيغة العامة التالية :
 $[Co(L_1H)(TH)(BH)](CH_3COO)_2$ ، أما المعقدات الناتجة في الوسط القاعدي بالصيغة العامة $[Co(L_1)(T)(mf)]$ و $[Co(L_1)(TH)(G)]$ إذ $T_1H=TH$ أو T_2H أو $GH=BH$ و $mf=L_1H$ و $L_1H=L_1$ مزال منه بروتون و $T_1H=T$ أو T_2H مزال منهما بروتون و $GH=G$ مزال منه بروتون).

6. يكون Co^{2+} في جميع المعقدات سداسي التناسق ويكون شكل المعقدات ثماني السطوح من إن الليكندات والمعدّات



7. من خلال دراسة تأثير الليزر على الليكندات والمعدّات وجد ان المعدّات مستقرة تجاهها .

8. تبين انها قادرة على تثبيط بكتريا *Escherichia.coli* و *Klipsila pnnemoia* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa*، إلا أنّها لم تستطع تثبيط بكتريا *K.Pneumonig*، واطهرت المعدّات نسبة تثبيط افضل من الليكندات وان بعض المعدّات تمتلك كفاءة تثبيط أعلى من المضاد الحيوي.

المصادر

1. A. Stewertka, Aguide to the elements, Oxford Univ. Press Inc., New York, Rev. ed., 93, (1998).
2. G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, Comprehensive coordination chemistry, Pergamon press, Oxford, England, Vol.4, 218-219, Vol 6, 584-684, (1987).
3. P. Chaudhary and Shelly, IJPSR, II (1): 39-47, (2011).
4. A.A. Yagani, G. Ozbolat and A. Tuli, Acta Biologica Turcica, 30(1): 22-26, (2018).
5. E.C. Mazarakoti, A.S. Beobide, V. Angelidou, C.G. Efthymiou, A. Terzis, V. Psycharis, G.A. Voyiatzis and S.P. Perlepes, Molecules, 24, 2219-2223, (2019).
6. S.R. Kelode, J. Chem. & Pharm. Res., 5(6): 60-63, (2013).
7. M. Han, H. Bekci, A. Cumaoglu and S.G. Kucukguzei, Marmara pharm. J., 22(4): 559-569, (2018).
8. B.A. Salah, A. Kandil and M.G. Abd El-Nasser, J. Rad. Res. & Appl. Sci., 12(1): 383-392, (2019).
9. F.R. Pavan, P.I. Das Maia, S.R. Leite, V.M. Deflon, A.A. Batista, D.N. Sato, S.G. Franzblau and C.Q. Leile, Eur. J. Med. Chem., 45(5): 1898-1905, (2010).
10. CH. Balachandran, J. Haribabu, K. Jayalakshmi, N.S.P. Bhuvanesh, R. Karvanbu, N. Emi and S. Awale, J. Inorg. Biochem., 182, 208-221, (2018).
11. M.A. Hussein, M.A. Iqbal, M.I. Umar, R.A. Haque and T.S. Guna, Aradian J. Chem., 12(8): 3183-3192, (2019).
12. S. Savir, Z.J. Wei, J.W.K. Liew, I. Vythilingam, Y.A. Lim, H.M. Saad, K.S. Sim and K.W. Tan, J. Mol. Str., 1211, 128090,(2020).
13. L. Logie, J. Harthill, K. Patel, S. Bacon, D.L. Hamithon, K. Macrae, G. McDoygall, H.H. Wang, L. Xue, H. Jiang, K. Sakamoto, A.R. Prescott and G. Rena, Diabetes, 61(6): 1423-1433, (2012).
14. H. Zaharenko, Pharmacogenetics of efficiency and tolerance of the perpral antidiabetic drug metformin, Ph.D. Thesis, Molecular Biology, Lativa Univ., 18-22, 48-50, (2015).
15. D. Vasak, N. Smrecki, B. Prugsveckei, I. Dilovic, I. Kirasic, D. Zilic, S. Moratovic and D. Matkovic- Calogovic, RSC adv., 9, 21637-21645, (2019).
16. B.I. Al-Abdali, I.M.A. Shakir and K.M. Nafea, Iraq, J. Sci., 65(4B): 3036-3047, (2015).
17. H.B. Shawish, M. Maah, S.N. Abdul Halim and Sh.A. Shaker, Irabian J. Chem., 9(2): 81935- 81942, (2016).
18. P. Vasantha, B.S. Kumar, B. Shekhar and P.V.A. Lakshmi, Mat. Sci. & Eng., C, 90(1): 621- 633, (2018).
19. O.F. Akinyele, E.G. Fakola, L.M. Durosinmi, T.A. Ajayeoba and A.O. Ayeni, Lofe J. Sci., 21(3): 001, (2019).
20. A.I. Vogel, Textbook of practical organic chemistry, Longman Green, London, 3rd Ed., 344, (1964).
21. Mahto B.C. (1981), "Studies on the complexes of 3-hydroxy-2- naphthaldehyde thiosemicarbazone with some divalent and trivalent metal ions", J. Indian Chem. Soc., 8, 935.
22. A.I. Vogel, "Textbook of quantitative inorganic analysis", Longman Inc., New York, 4th Ed., 379-380, (1981).
23. A.M. James and F.E. Prichard, Practical physical chemistry", 3rd Ed., Translated by M.S. Said, N.S.H. Al-Chalabi and L.S.M. Al-Jumard, Mosul Univ., (1995).
24. C.H. Collins, P.M. Lyne and J.M. Grange, Microbiological Methods, Buterwoths, London, 6th Ed., 409, (1989).
25. A. Kshirsagar, M.P. Toraskar, V.M. Kukarn, S. Dhanashire and V. Kadam, Int. J. Chem. Tech. Res., 1(3): 696-701, (2009).
26. Y. Li and J. Zhang, Chin. Med. J. (Engl), 113(10): 948-956, (2000).

27. D.L. Nelson and M.M. Cox, Principle of Biochemistry, W.H. Freeman, New York, 27, 675-677, 844, 854, (2005).
28. W.J. Geary, Cood. Chem. Rev., 7, 81, (1981).
29. M.N.O. Sadika, Elements and electromagnetics, Oxford Univ. Press., New York, 4th, ed., 386, (2007).
30. D.J. Griffiths, Introduction to electrodynamics, Peurson Education Inc., 4th Ed., 312-332, (2013).
31. A.B.P. Lever, J. Chem. Edu., 45, 711-712, (1968).
32. N.M.H. Salem, L. El-Sayed, W. Hazse and M.F. Iskander, J. Coord. Chem., 68(12): 2147-2166, (2015).
33. R. Chaudhary and Shelly, IJPSR, II (1): 39-47, (2011).
34. S. Deveci, J. Inc. Phenom., 77: 1-4, (2013).
35. C. Dometgul, Synthesis and characterization of oxime compounds immobilized to solid support and their metal complexes, Ph. D. Thesis, Chem. Dept., Institute & Natural and Applied Sci., Cukurova Univ., (2008).
36. K. Nakamoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound", John Wily and Sons, New York, 3rd Ed., 166-322, (1976).
37. A.M.A. Al-Izzy, Preparation and characterization of some new zinc (II) complexes with mixed ligands and study of laser effect on them, M. Sc. Thesis, Mosul Univ., Educ. College, Mosul -Iraq, 45-46, (2013).
38. E. Pahontu, V. Fala, A. Gulea, D. Poiri, V. Tapcov and T. Rosu, Molecules, 18, 8812-8836, (2013).
39. P.K. Singh, J.K. Koacher and J.P. Tandon, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1775-1778, (1981).
40. I. Suzuki, Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 1449, (1962).
41. S. Priyarega, P. Kalaivani, R. Prabhakaran, T. Hashimoto, A. Endo and K. Natarajan, J. Mol. struct., 1002(1): 58-62, (2011).
42. M.W.I. Ali, Preparation of cobalt (II) and nickel (II) complexes containing mixes ligands and their radiolytical study, M.Sc. Thesis. Dept., Education Coll., Mosul Univ., Mosul-Iraq, (2002).
43. N. Kanoongo, R. Singh and J.P. Tandon, Met org. Chem., 17(8-9): 837-847, (1987).
44. O.R. Bada, M. Marinesen, D. Chifirln, ano M. Beleotu, Eur. J. Med. Chem., 45 (7): 3027-3034, (2010).
45. G. Patrinoiu, L. Patron, O. Carp and N. Stanica, J. Therm. Anal. Color., 72 (2): 484-495, (2003).
46. .P. O'Brien , , J. Chem. Edu., 59, 1052, (1982).
47. V.K. Saxena, Gupta M. and M.N. Srivastava, Synth. React. Inorg. & Met.- org. Chem., 26(10): 1661-1676, (1996).
48. H.M. Vinusha, S.P. Kollur, R. Ramu, P.S. Shirahathi, N.M.N. Parasad and M. Begum, Lett. Appl. Nano-Bio. Sci., 9(3):1372-1388, (2020).
49. E. Jawetz, J.I. Melnick and E.A. Adelberg, Review of medical microbiology, Middle East Ed., Appleton & Lamage Libieividu Liban, 17th Ed., 71-73, 136, (1983).
50. N. Csele, Fundamentals of light sources and laser, John Wiley and Sons, Ch. 9, (2004).
51. C.S. Willet, An introduction to gas laser", Pergamon Press, 407-411, (1974).
52. S. Farivar, T. Malekshahabim and R. Shiariy, J. Lasers Med. Sci., 5(2): 52-62, (2014).