Synthesis and preparation of open cyclic tetra dentate ligand type NNSS and their metal complexes with di valence cobalte nickel and cupper

تحضير وتشخيص ليكاند حلقة مفتوحة رباعي السن من نوع NNSS ومعقداته الفلزية للكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية التكافؤ

م. م شذى عبد الامير جواد
جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة

تضمن البحث تحضير وتشخيص ليكاند حلقة مفتوحة من نوع (NNSS) ومعقداته مع بعض الايونات للعناصرالانتقالية الثنائية التكافؤ ذات الصيغة العامة :

$[M (L)] Cl_2$ $[M (L) Cl_2]$

حيث $M= Ni^{2+}, Cu^{2+}$ $M= Co^{2+}$

حضرالليكاند بخطوة واحدة تضمنت مفاعلة مكافئين من حامض 3- مركبتو بروبانوييك مع مكافئ واحد من بروبلين ثنائي امين . وبعد اتمام تحضير هذا الليكاند حضرت المعقدات من خلال مفاعلة الليكاند الناتج مع مكافئ واحد من الايونات الفلزية ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$) .شخص الليكاند والمعقدات المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية – المرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند ومعقد النيكل وطيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لليكاند فقط. والتحليل الكمي الدقيق للعناصر .اضافة الى قياسات التوصيلية المولارية و وقياسات درجات الانصهار والحساسية المغناطيسية. بينت الدراسات ان الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة هي ثمانية السطوح المشوهة (distorted octahydral) للكوبلت و للنحاس ورباعي السطوح للنيكل (tetrahydral) .كما تم ايجاد نسبة الايون الى الليكاند (M:L) بطريقة النسب المولية فكانت (1:1) لكل المعقدات المحضرة .

Abstract:

The open cyclic ligand type NNSS have been prepared through one step. Included the reaction between two equivalent of 3- mercapto propanoic acid and one equnivalent of proplyene di amine . the Co^{+2}, Ni^{+2} , Cu^{+2} from there action of the ligand Complexes were prepared with metal ions (1:1) ratio , the prepared compounds were characterized by FT-IR , UV-Vis , ^{H}NMR for the ligand and and nichel complexe , ^{13}C- NMR for the ligand , C.H.N spectoscopies, as well as the molar conductivity and magnetic successptibility , Mole ratio was corried out of prepared complexes . These measurements shows cobalt and cupper complexes have distorted octahedral shape , while nichel complex has tetrahedral shape .

Key words : 3- mercapto propanoic acid , proplyene di amine, spectra study.

المقدمة :

اكتسبت كيمياء المعقدات التناسقية وخاصة كيمياء العناصر الانتقالية اهمية كبيرة في العقود القليلة المنصرمة لما لها من اسهامات واسعة و متجددة في معرفة كيفية تكوين هذه المعقدات وتحديد كيفية التاصر فيها [1]. وقد بينت الكثير من الدراسات ان لها اهمية في العمليت البايلوجية في كثير من الكائنات الحية , اذ تكون على شكل معقدات بايلوجية فيها مثل الهيموكلوبين في الدم والكلوروفيل في النباتات [2],وكنماذج احيائية في العديد من التفاعلات الايضية [3-5] فهي تلعب دورا كبيرا و متزايدا و مهما في مجالات اخرى كثيرة مثل الصناعة كعوامل مقاومة للتاكل و معاملات للتربة و كعوامل محفزة [6] و غيرها , و في المجالات الطبية كمواد صيدلانية و كعقاقير مضادة للكثير من الامراض و منها السرطان . [7]

ان تكوين مثل هذه المعقدات تعتبر ظاهرة عامة لكثير من ايونات العناصر[8], ولكنها لوحظت بصورة خاصة في ايونات العناصر الانتقالية . اذ يتكون هذا النوع من المعقدات من تفاعل (حامض- قاعدة) لويس اي من تفاعل الفلز او الايون الفلزي (حامض لويس) الذي يحتوي على اوربيتالات خالية ومتماثلة و ذات طاقة معتدلة مع الذرات اللافلزية (قاعدة لويس) الحاوية على مزدوجات الكترونية غير متاصرة [9] .

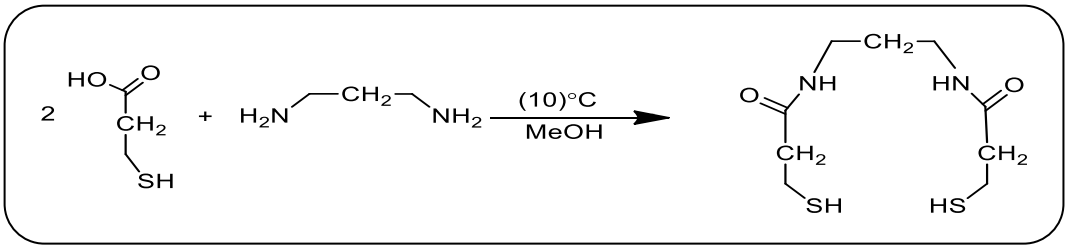
واخيرا تتميز معظم هذه المعقدات بالوان زاهية وخواص مغناطيسية [10] و ثباتية عالية بسبب احتوائها على اوربيتالات d او F غير المشبع في الحالة الذرية او احدى حالات التأكسد[11].

الجزء العملي :

جهزت معظم المواد المستخدمة من شركتي Merck و BDH و بدون اي عمليات تنقية اضافية , قيست درجات الانصهار باستخدام Digt . Electrothermal M.P App , وسجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية باستخدام جهاز [UV-Visible Spectro photometer – 1800 , Shimadzu , (Japan)], سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز [FTIR-8400 S Shimadzu (Japan)] , وسجلت اطياف NMR باستخدام جهاز [Broker – 400 Germany], قيست التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز Digital Conductivity meter – WT – 720 – inolab (Germany) .

تحضير الليكاند (L) :

أذيب (2mL, 2.2×10^{-4} moL) من مادة حامض 3- مركبتو بروبانويك (3- mercapto acetic acid) في (15mL) من الميثانول ثم اضيف اليه مع التحريك المستمر (1.2×10^{-4}moL , 1 mL) من مادة بروبلين ثنائي امين proplyene di (amine) مع التحريك بالمحرك المغناطيسي لمدة ساعة في حمام ثلجي ذو درجة حرارة (10)°C . ثم سخن (15mL) من الميثانول الى درجة حرارة 30°C واضيف الى محلول التفاعل مع التحريك . إذ لوحظ تكون راسب ابيض مصفر بعد غسله مرتان ب (10 mL) من الايثانول البارد و(10 mL) من الأيثر كان ذو وزن (1.980 g) ونسبة منتوج (65.86 %) ودرجة غليان (122-125)°C .



مخطط (1) : تحضير الليكاند

تحضير المعقدات :

تحضير المعقد [Co (L) Cl_2]

حضر هذا المعقد بأستخدام الليكاند (L) وبوجود كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) وكما يلي : اذيب (10^{-3} 0.27g , 1×mol) من الليكاند المحضر في(15ml) من الايثانول ثم اضيف الى المحلول مع التحريك المستمر (10^{-3} moL × 0.29 g , 0.5) من KOH المذاب في الكحول الايثانولي , ترك المزيج للتحريك لمدة عشر دقائق ثم اضيف اليه بالتدريج مع التحريك المستمر (1.0×10^{-3} moL,0.18 g) من كلوريد الكوبلت المائي ($CoCl_2.6H_2O$) المذاب في(10Ml) من الايثانول . ثم ترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة حيث لوحظ تغير اللون وبعد الترشيح والغسل مرتان بالايثانول والايثر اعطى راسبا (اسود) وبوزن (0.21 g) وبنسبة منتوج (52.1 %) ودرجة انصهار C ° (241-246) .

تحضير المعقد [Ni (L)]

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة . ما عدا استخدام (0.19 g) من كلوريد النيكل المائي ($NiCl_2.6H_2O$) حيث تكون راسب ذو لون (اخضر فاتح) وبوزن (0.239 g) وبنسبة منتوج (55.5%) ودرجة انصهار C ° (302) dec.

تحضير المعقد [Cu (L)Cl_2]

حضر هذا المعقد باستخدام نفس الطريقة السابقة.ما عدا استخدام(0.172 g) من كلوريد النحاس الثنائي المائي $CuCl_2$.$2H_2O$)حيث تكون راسب ذو لون(شذري) وبوزن(0.28 g)و بنسبة منتوج(68.3 %) ودرجة انصهار C ° (293- 291).

والجدول (1) يبين معلومات عن الليكاند المحضر ومعقداته

Comp.	M.wt	Formula	Color	Melting point °C	Yield%
[L]	250.38	$C_9H_{18}N_2O_2S_2$	ابيض مصفر	122-125	65.8
[Co (L)Cl_2]	378.20	$C_9H_{16}N_2O_2S_2$(Co) Cl_2	اسود	241-246	52.1
[Cu (L)]Cl_2]	382.82	$C_9H_{16}N_2O_2S_2$(Cu) Cl_2	شذري	291 -293	68.3
[Ni (L)]Cl_2	377.96	$C_9H_{16}N_2O_2S_2$(Ni) Cl_2	اخضرفاتح	302 dec.	55.5

النتائج والمناقشة :

اتصفت المعقدات الكيليتة المحضرة مع الليكاند بألوان مغايرة للون الليكاند كما واتصفت بأستقراريتها تجاه الهواء . كما اتصفت بقابلية ذوبانها في البعض من المذيبات العضوية القطبية وغير القطبية والجدول (2) يبين نتائج اختبار الذوبانية لها :

جدول (2): نتائج اختبار الذوبانية لليكاند ومعقداته

Compound	DMF	DMSO	MeOH	H_2O	Acetone	benzen	n-hexan	Aceto-nitryl	dichloro-methane
[L]	+	+	+	+	-	-	-	-	+
[Co (L)Cl_4]	+	+	÷	+	-	-	-	-	-
[Cu (L) Cl_4]	+	+	÷	÷	-	-	-	-	-
[Ni (L)]Cl_4	+	+	÷	÷	÷	-	-	+	-

+ ذائب , - غير ذائب , ÷ ذائب جزئيا

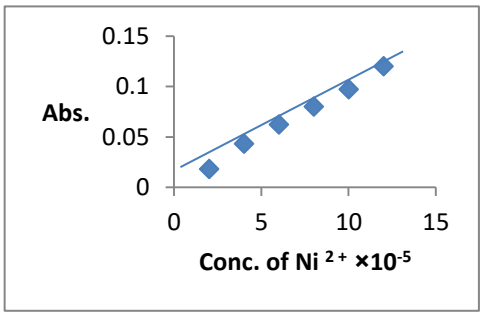
وافقت قيم التحليل الكمي للعناصر العملية لليكاند ومعقداته القيم النظرية

جدول (3): قيم التحليل الكمي للعناصر العملية والنظرية لليكاند ومعقداته

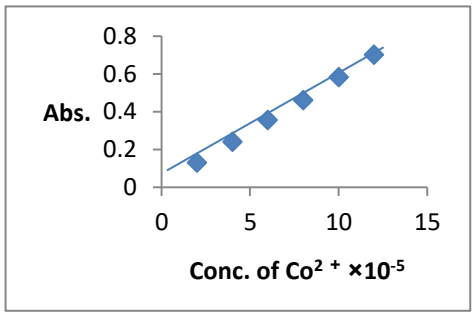
Compound	%C		%H		%N		%S	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
[L]	43.17	42.47	7.25	7.86	11.19	11.65	25.61	25.66
[Co (L)Cl_2]	28.58	28.52	4.26	4.83	7.41	7.51	16.96	16.45
[Ni (L)]Cl_2	28.60	28.66	4.27	4.81	7.41	7.42	16.97	16.95
[Cu (L) Cl_2]	28.24	28.28	4.21	4.79	7.37	7.32	16.75	16.12

(3-3) منحنيات المعايرة القياسية :

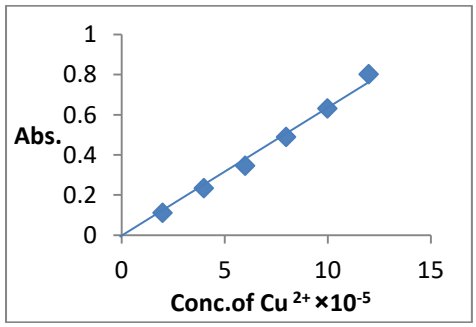
تم اعداد منحني المعايرة للايونات موضوع الدراسة مع الليكاند [L] بتحضير مجموعة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة و قد تبين ان التراكيز المختارة تخضع لقانون لامبرت – بير وذلك لاعطائها امتصاصا طيفيا مقبولا عند التراكيز (10^{-5} - $\times 10^{-4}$) 2×1.2 مولاري .



Ni^{2+}



Co^{2+}



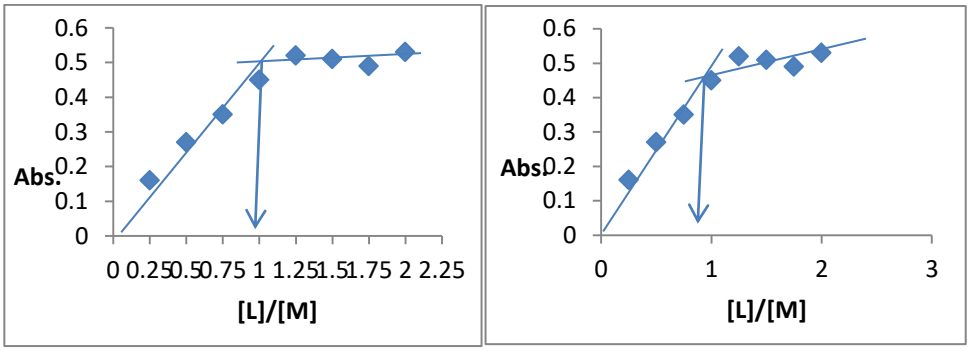
Cu^{2+}

الشكل (1) : منحنيات المعايرة للمعقدات قيد الدراسة

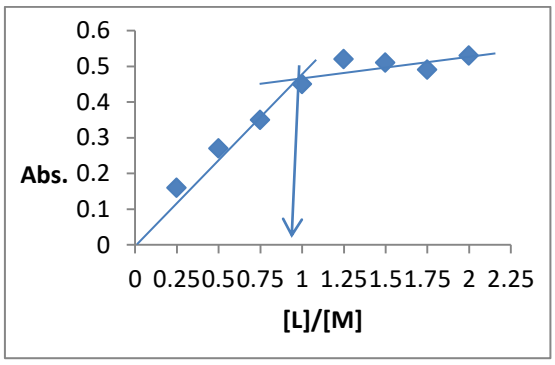
تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات :

ان الطريقة الطيفية تعد من الطرق المهمة لايجاد الصيغ التركيبية المحتملة للمعقدات وخاصة الملونة منها . و تستعمل اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في هذا المجال . وتعد طريقة النسب المولية من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز:الليكاند), وتتضمن هذه الطريقة رسم العلاقة بين الامتصاص على المحور الصادي و نسبة تركيز (الفلز:الليكاند) على المحور السيني , ثم نرسم الخطوط المستقيمة حتى تتقاطع وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الفلز:الليكاند) في المعقد [12]

وقد تبين ان نسبة الليكاند الى الفلز (M:L) هي (1:1) ولكافة المعقدات قيد الدراسة



Ni^{2+} Co^{2+}



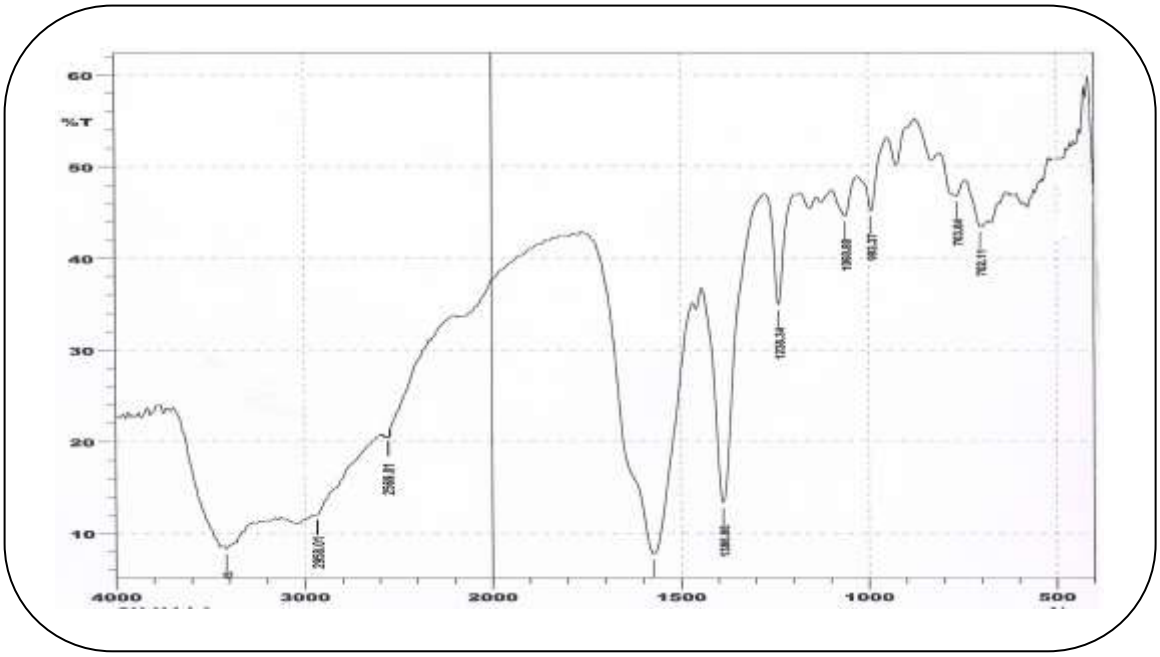
Cu^{2+}

الشكل (2) : النسبة المولية للايونات مع الليكاند

اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [L] و معقداته :

طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند [L]

شخص الليكاند [L] عن طريق تتبع طيف الاشعة تحت الحمراء له والتي يبينها الشكل (3). اذ ظهرت حزمة ضعيفة تعود لمط الاصرة υ(S-H) عند العدد الموجي (2569) سم$^{-1}$. كما وظهرت حزمة مط الكاربونيل بعدد موجي اقل من المعتاد عند (1579) سم$^{-1}$ بسبب تكون الاصرة الامايدية . كما وظهرت حزمة عند (3410) سم$^{-1}$ تعود لمط υ(N-H) . و حزمة واضحة عند العدد الموجي (2958) سم$^{-1}$ عائدة لمط الاصرة υ(CH_2...).[13]



الشكل (3) : طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند

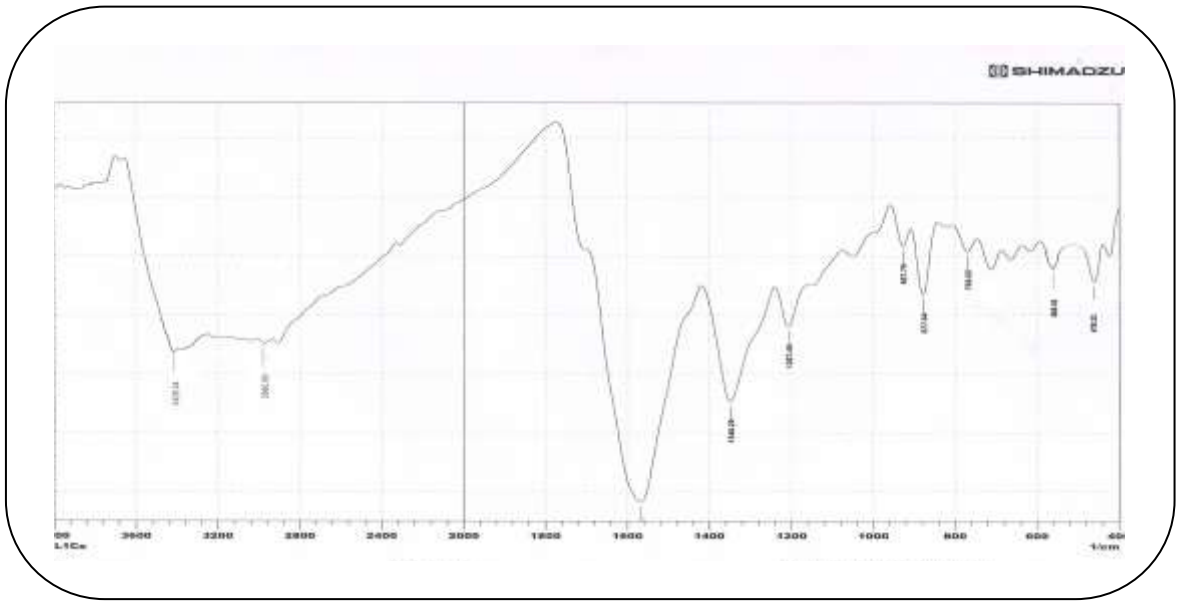
طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند [L]

شخصت المعقدات المحضرة بتتبع طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات ومقارنته مع طيف الليكاند [L] الحر , اذ ازيحت بعض الحزم واختفت بعضها مع ظهور حزم اخرى دلالة على حصول التناسق بينه وبين الفلزات. اظهر الليكاند حزمة ضعيفة عند التردد (3410) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة υ(N-H) . اما اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة فقد اظهرت انزياحا نحو تردد اعلى في حزمة الامتصاص υ(N-H) بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-N) وبمقارنة الاصرة υ(S-H) ذات التردد (2569) سم$^{-1}$ لليكاند [L] مع المعقدات نلاحظ انزياحها دلالة على تناسق ذرة الكبريت مع الايون الفلزي مكونة الاصرة (M-S). حيث ظهرت قمم جديدة عند المدى (530-570) سم$^{-1}$ و (480 -453) سم$^{-1}$ والعائدة للاصرة (M-N) و (M-S) على التوالي[13- 14] . و لوحظ ان هذه الترددات تظهر في منطقة التردد الواطئ من اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ مثل هذه الترددات في طيف الليكاند [15].

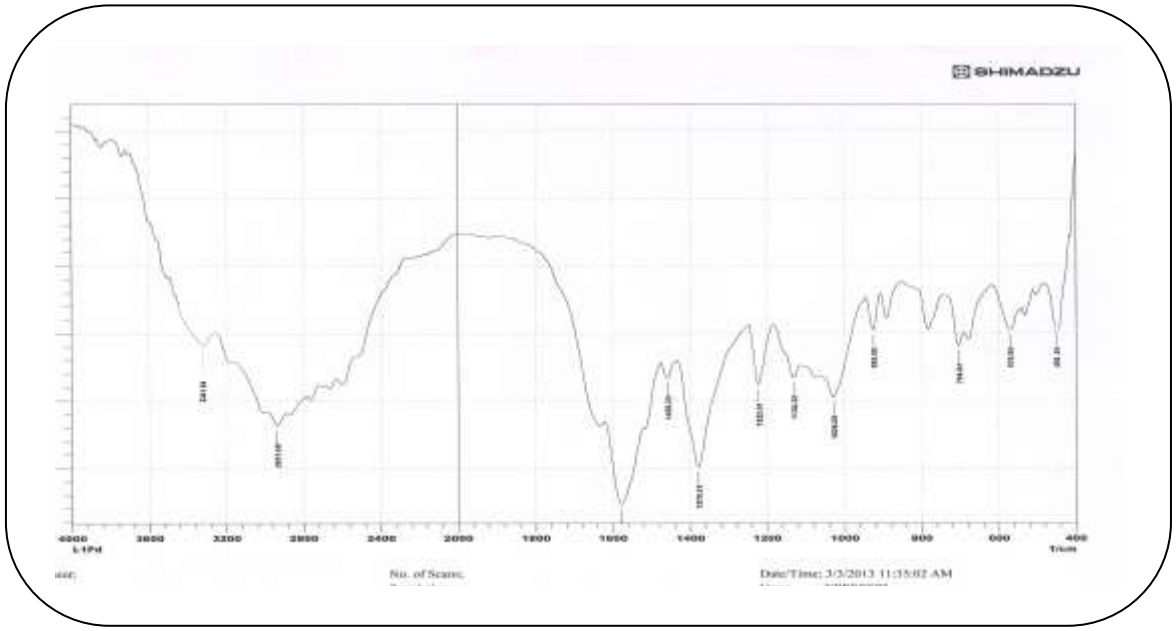
جدول (4) : بعض الترددات الاساسية للاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته

Comp.	υ(N-H)	υ(CH_2) aliphatic	υ(C=O)	(S -H) υ	(M-N) υ	υ(M-S)
[L]	$(3410)_w$	$(2958)_w$	$(1579)_s$	(2569) w	....	....
[Co (L)Cl_2]	$(3429)_m$	$(2960)_w$	$(1587)_s$	(2578) w	$(565)_w$	$(478)_w$
[Ni (L)]Cl_2	$(3341)_w$	$(2937)_w$	$(1575)_s$	(2571) w	$(570)_w$	$(453)_w$
[Cu (L) Cl_2]	$(3420)_m$	$(2928)_s$	$(1572)_s$	(2580) w	$(530)_w$	$(480)_w$

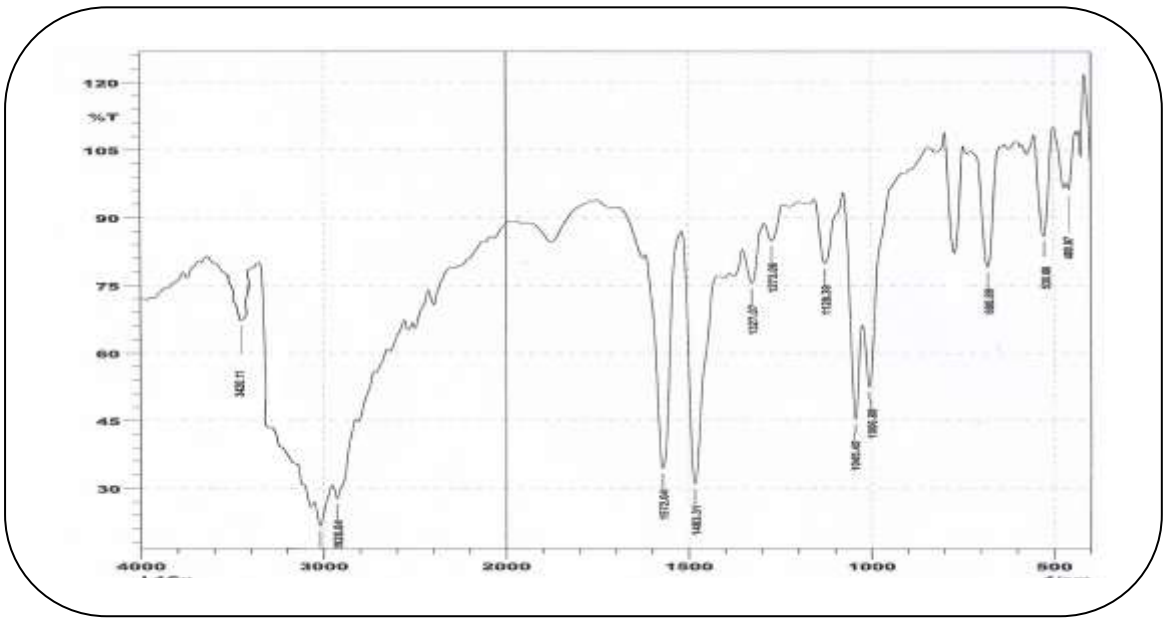
s=strong m=medium , w= weak



الشكل(4): طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Co (L)Cl_2]



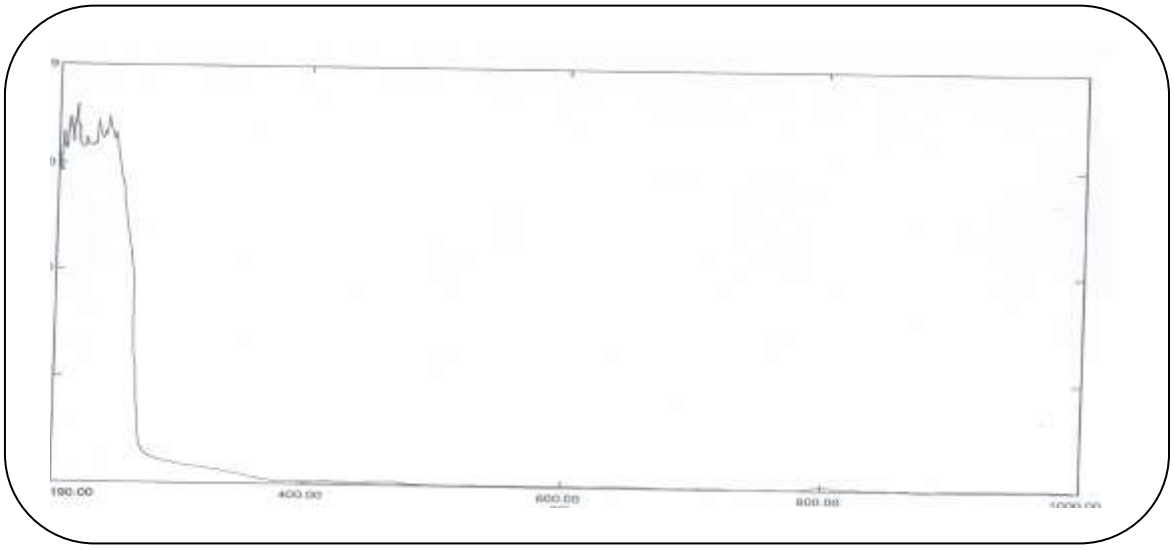
الشكل (5) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Ni (L)]Cl_2



الشكل (6) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu (L) Cl_2]

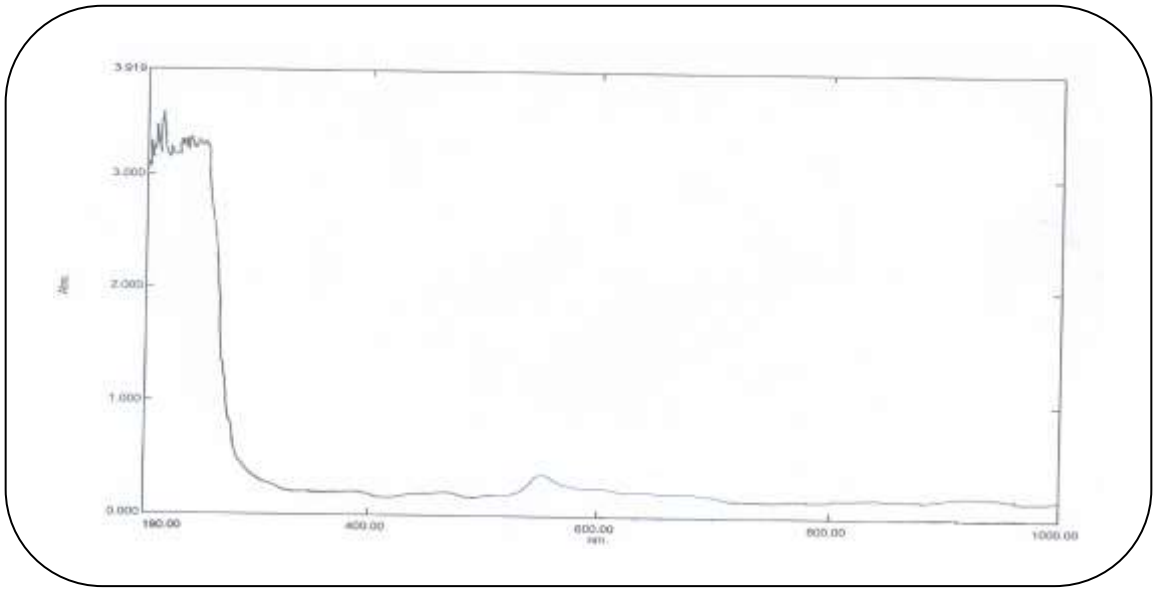
اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند و معقداته

. اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر [L] , شكل (7) قمة عريض عند المدى (286 - 235 = λ) نانومتر , (34965.04) سم $^{-1}$, (42553.20) سم $^{-1}$, (ε_{max} = 2881) مولاري $^{-1}$. سم $^{-1}$, (ε_{max} = 2599) مولاري $^{-1}$. سم $^{-1}$, تعود الى انتقالات π^* ← π و π^* ← n على التوالي[16].

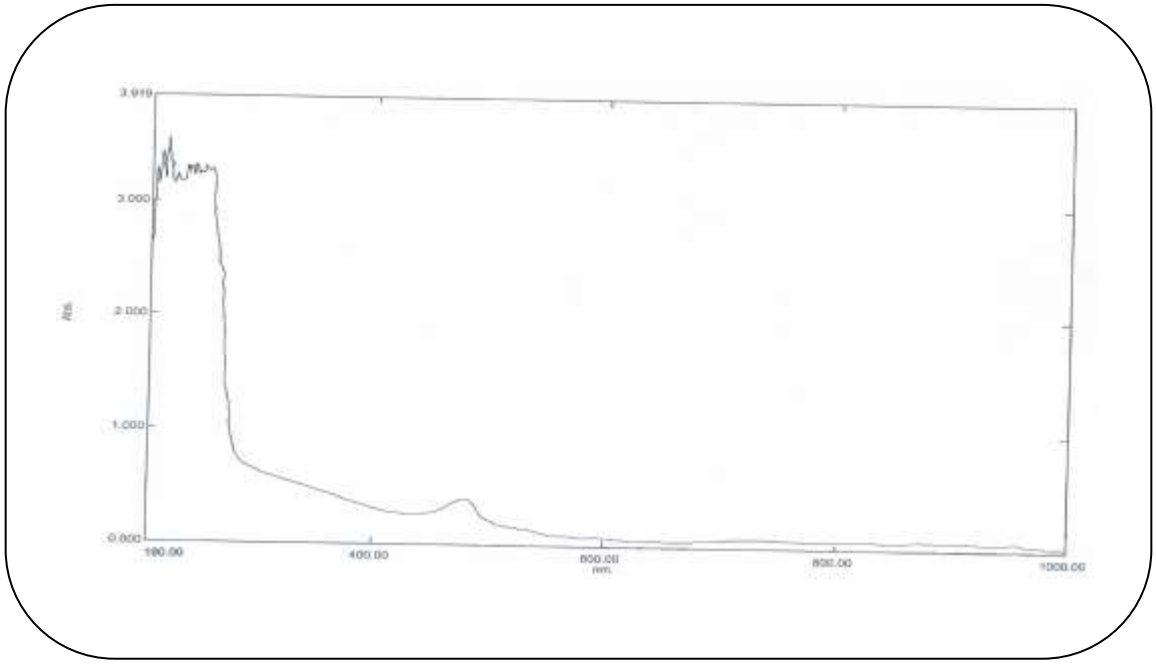


.الشكل (7) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند [L]

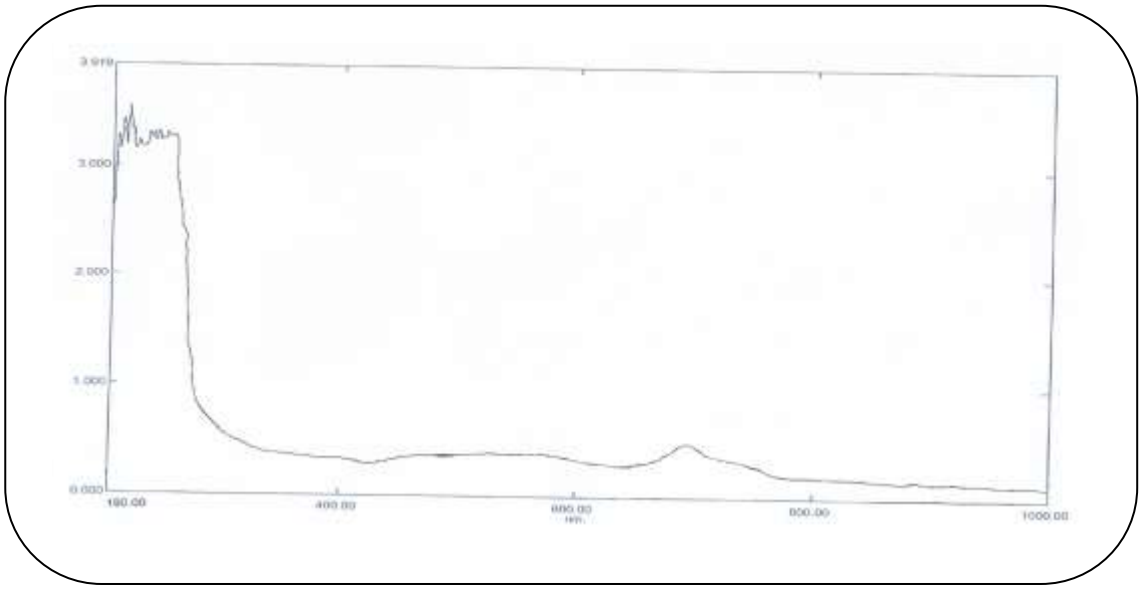
اظهر طيف المعقد[Co (L)] شكل (8) قمة عريضة بين (276 – 243 = λ) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . كما اظهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة مميزة عند (575 = λ) نانومتر, (17391.31) سم$^{-1}$, (ε_{max} = 410) مولاري$^{-1}$. سم $^{-1}$ تعود الى انتقالات (d-d) من نوع $^4T_1g^F$ ← $^4T_2g^F$ والتي تعود لمعقدات الكوبلت [16] ثمانية السطوح حسب مخطط اوركل. اما طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل [Ni(L)] شكل (9) فقد بين قمة عريضة عند المدى (224 –269 =λ) نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة , اما المنطقة المرئية فقد بينت قمة واحدة عند (479 = λ) نانومتر , (20876.83) سم$^{-1}$, (ε_{max} = 411) مولاري$^{-1}$. سم$^{-1}$ تعود الى انتقالات (d – d) من نوع $^4T_1^F$ ← $^4T_2^F$ والتي توافق معقدات رباعي السطوح المنتظم. واظهر طيف المعقد [CuL] شكل (10) قمة عريضة بين (λ=231-298) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة واظهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة عند (λ=689) نانومتر , (14513.79) سم$^{-1}$, (ε_{max}=687) مولاري$^{-1}$. سم$^{-1}$ تعود الى انتقالات (d-d) من نوع ($^2T_2$ g ← ^{2}Eg) حسب مخطط اوركل.[18]



الشكل (8) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد [$Co(L)Cl_2$]



الشكل (9) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد $[Ni(L)]Cl_2$]



الشكل (10):طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد [$Cu\ (L)\ Cl_2$]

الحساسية المغناطيسية

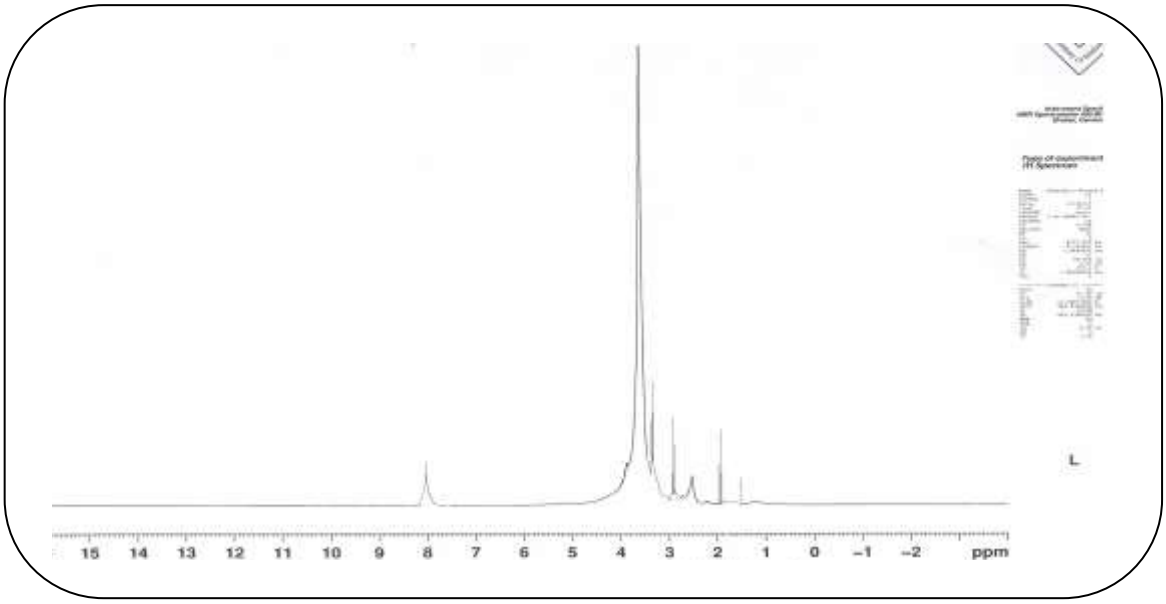
للقياسات المغناطيسية اهمية كبيرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية ومعرفة اشكالها الهندسية اذ ان اغلب هذه الفلزات تمتلك الكترونات منفردة وتظهر صفات بارا مغناطيسية وفضلا عن ذلك فكلما كان عدد الالكترونات المنفردة اكبر كان العزم المغناطيسي للايون اكبر[19]

جدول (5) : يبين قيم الحساسية المغناطيسية والاطياف الالكترونية للمعقدات

Complexes	μ_{eff}(B.M)	λmax	Assignment	Absorption Band(cm^{-1})	Propsed structure
$[Co\ (L)Cl_2]$	3.68	575	$^4T_1g^F \longrightarrow {}^4T_2g^F$	15243.90	distorted oh
$[Ni\ (L)]Cl_2$	2.82	479	$^4T_1{}^F \longrightarrow {}^4T_2{}^F$	23809.52	Td
$[Cu\ (L)Cl_2]$	1.69	689	$^2Eg \longrightarrow {}^2T_2\ g$	11148.27	distorted Oh

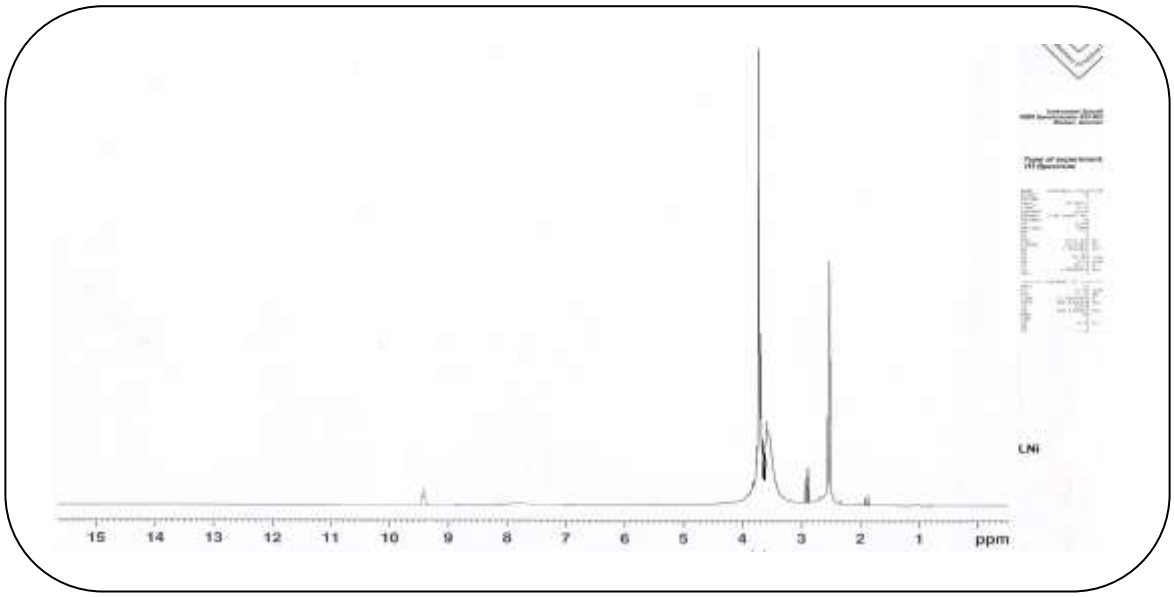
اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند ومعقد النيكل

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}HNMR) لليكاند الحر(L) في مذيب DMSO-d^6 , شكل (11) الازاحة الكيميائية عند (2H , 8.03 ppm =$^{\delta}$) يمكن اعزائها الى بروتونات ذرتي النتروجين الامايدية . وازاحة كيميائية عند (3.42=$^{\delta}$ ppm , 4H) يمكن اعزائها الى مجموعتي المثيلين المرتبطة بذرتي النايتروجين الامايدية.. اما الازاحة الكيميائية عند 2.84=$^{\delta}$ (ppm , 4H) فتعود الى بروتونات مجموعتي المثيلين المرتبطة بذرتي الكبريت . وظهرت ازاحة اخرى (2.48 ppm , 4H=$^{\delta}$) تعود لبروتونات مجموعتي المثيلين المرتبطة بمجموعتي الكاربونيل الامايدية . والاشارة عند (1.86 ppm, 2H=$^{\delta}$) فتعود الى مجموعة المثيلين الوسطية للقاعدة النتروجينية . والازاحة عند (1.5ppm , 2H=$^{\delta}$) تعود للبروتونات المرتبطة مباشرة بذرتي الكبريت [20].



الشكل (11): طيف الرنين النووي المغنا طيسي للبروتون لليكاند [L]

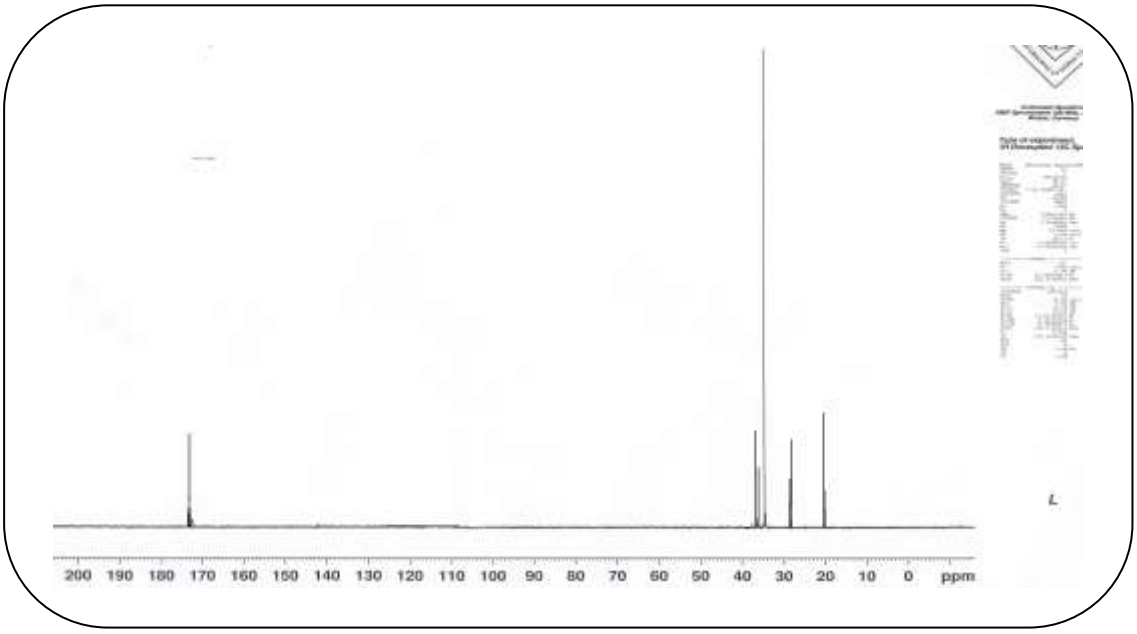
في حين اظهر طيف المعقد NiL شكل (12) الاشارات الكيميائية عند (δ= 1.89 ppm,2H) والتي تعود الى بروتونات مجموعة المثيلين الوسطية التابعة للقاعدة النتروجينية , اما بروتونات مجموعتي المثيلين المرتبطة بذرتي النتروجين الامايدية فقد اظهرت ازاحة كيميائية عند (δ= 3.52 ppm,4H),كما اظهر الطيف ازاحة كيميائية عند (δ=9.41 ppm, 2H) تعود الى بروتونات النتروجين الامايدية والتي اختلف موقعها عن موقع اشارة نفس المجموعة لليكاند الحر دلالة على تناسق ذرتي النتروجين مع الايون الفلزي . وظهرت اشارة (δ=2.65 ppm, 4H) والتي تعود الى بروتونات مجموعتي المثيلين المرتبطة بمجموعتي الكاربونيل والاشارة عند (δ=2.96ppm,4H) والتي تعود الى بروتونات مجموعتي المثيلين المرتبطة بذرتي الكبريت مباشرة .كما ان انزياح وانخفاض شدة الاشارة العائدة للبروتونات المرتبطة بذرات الكبريت دلالة على تناسق ذرات الكبريت مع الايون الفلزي. [20]



الشكل(12): طيف الرنين النووي المغنا طيسي للبروتون للمعقد [Ni L]

طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون – 13- لليكاند [L]

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون ^{13}C-NMR لليكاند[L] الشكل(13) في مذيب DMSO-d^6 الازاحات الكيميائية عند(δ=173.3 ppm)تعود الى كاربون مجموعة الكاربونيل في الليكاند . وظهرت ازاحة كيميائية عند(δ=37.4 ppm) يمكن اعزائها الى ذرتي الكاربون المرتبطة مباشرة مع ذرتي النتروجين الامايدية. اما الازاحة (δ=36.4 ppm) فتعود الى مجموعتي المثيلين المرتبطة بمجموعتي الكاربونيل الامايدية . والاشارة عند (δ=28.7 ppm) التابعة الى ذرة كاربون مجموعة المثيلين الوسطية في القاعدة النتروجينية . اما الاشارة عند (δ=20.2 ppm) فتعود الى كاربون مجموعتي المثيلين المرتبطة بذرتي الكبريت مباشرة [20] .



الشكل(13): طيف الرنين النووي المغنا طيسي للكاربون – 13 – لليكاند

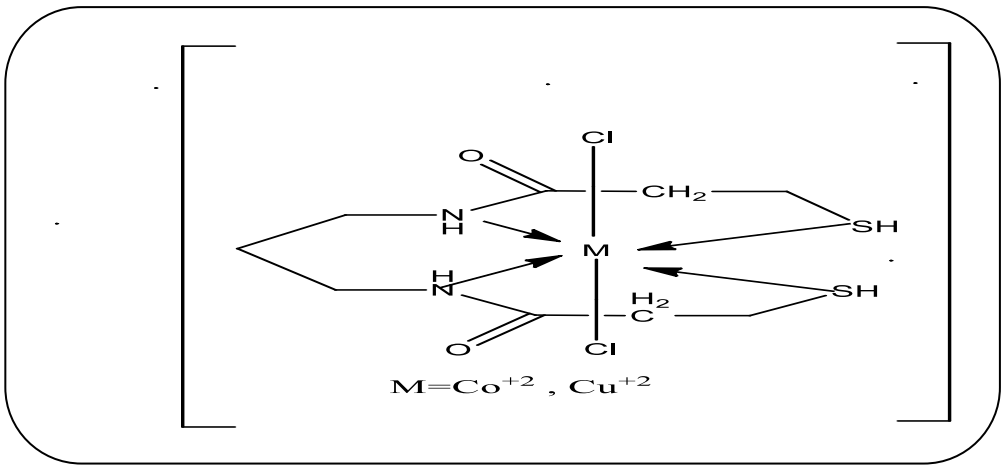
في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليتية الصلبة للايونات المعنية بالدراسة مع الليكاندات المحضرة عند تركيز (1×10^{-3}M) في مذيب ثنائي مثيل اوكسيد الكبريت (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر حيث وجود الكلوريدات خارج الكرة التناسقية تكون المعقدات موصلة للكهربائية اما وجودها داخلها تكون هذه العقدات موصلة كهربائيا [21]. وقد تبين من نتائج التوصيلية الكهربائية ان معقدات الكوبلت والنحاس غير اللكتروليتية بينما معقد النيكل يكون الكتروليتي وكما هو موضح في الجدول (6)

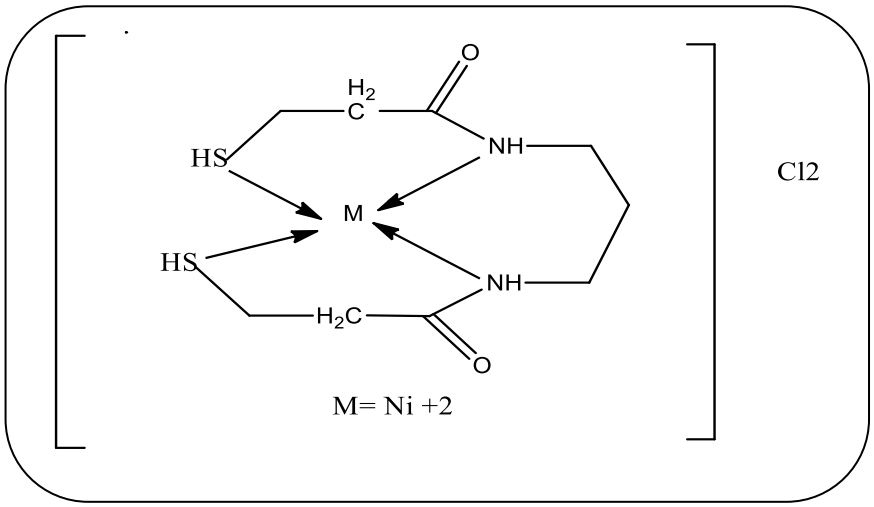
الجدول (6) : قيم التوصيلية المولارية للمعقدات

Complex	$\Lambda m(S.mol^{-1} .cm^{2})$ In(DMSO)
L	13.1
[Co (L)Cl_2]	9.6
[Ni (L)]Cl_2	84.7
[Cu (L)Cl_2]	22.1

الشكل المقترح للمعقدات

بينت القياسات المختلفة الماخوذة ان لمعقدي الكوبلت و النحاس شكل الثماني السطوح المشوه (distorted octahydral) ولمعقد النيكل شكل رباعي السطوح (tetrahydral) كما في الاشكال ادناه :





المصادر

1 - A.H.Dawood, E.T.Kareem & A.M.Madlool,. **Inter. J. of Chem.,** 4, 6, 64-74 (2012).

2- A.R.Adem, M.Antonlovich, L.F.Lindoy, M.M.Partlin & P.A.Tasker, **J. Chem. Soc. Dalton Trans**, 1013 (1993).

3 - J.P.L.Cox, K.J.Jamkowski, A.Harrison & C.Walker , **J. Chem. Soc. Chem. Commun,** 797 (1989).

4- M.Sabat, K.A.Satyashur & M.Sandralingam, **J. Am. Chem. Soc**. , 105, 978 (1989) .

5- H . Sigel, B.E.Fisher & S.Farkas , Inorg. Chem. , 22, 925 (1983).

6- N.R.Champness , C.S.Frampton & D.A.Toucher , **J. Chem. Soc. , Dalton Trans** , 303 (1994).

7- N.Singh , R.N.Patel & K.K.Sukla , Indian J. Chem. , 42, 1883 (2003).

8- V.G.Dave & P.J Vags , **Inter. J. Chem. Applications** , 2, 2, 88- 102 (2010).

9- B.P.Baranwal, T. Gupta & A.K.Singh , **Indian. J. Chem**. , 42 , 1905 (2003).

10 -S.A.Kettle,**" Coordination Compounds "**,Tomasnelson and Sons , London (1975). 11- D.F.Shriver , P.W.Atkins , J.H.Weber & F. A.Armstrong , **" Inorganic Chemistry "** , 6th Ed , New York ,219 (2009).

12- J.M.Bosque – Sendra , E.A.Loppez & A.M.Garcia , **Anal. Sci ,** 19, 1431, (2003).

13- N.Turan, N.Colak & M.Sekerci , **IJNES ,** 2, 3 , 27 (2008).

14- B.M.Trivedi, **" Synthesis , characterization and chelating properties of Novel ligand " ,** Ph.D Thesis , Hew North Guj. University (2010).

15- T.Kavitha, A.Kulandaisamy & P.Thillaiarasu, **Chem Sci Trans ,** 2(S1), S25-S32 (2013).

16- Sh. A. Alyass " **Synthesis new macrocyclic ligands type N2S2 and their metal complexes and studying thermodynamic properties of complexes** ", M.Sc. thesis **,** karbala University (2014) .

17 - A.B.P.Lever,**"Inorganic Electronic Spectroscopy",**2nd Edn.,Elsevier Press,New york, (1968).

18 - R.L. Dutta & A.Syamal **" Elements Magnetochemistry "** , 2nd Edn.,East-West Press,New Delhi, (1992).

19 - N.H.Obad & R.T.Mahdi , **Kufa Journal for chemistry** , NO.2 (2011).

20- A.Pandy, R.Rajavel, S.Chandraker & D.Dash, **E-Journal of Chemistry ,** 9,4,2524-2531(2012).

21-R.L.Carlin& A.J.V.Duyneveldt,**"Magnetic properties of transition metal compounds "** , New York,(1977).