

تحضير ودراسة طيفية لمعقد النيكل (II) مع قاعدة شيفر جديدة مشتقة من

4-امينو أنتي بايرين

صالح هادي كاظم ابتهاج قحطان عبد الله ذكري جواد هاشم

كلية العلوم-جامعة بابل

hadi197019@yahoo.com

الخلاصة

تضمن البحث تحضير ليكاند جديد من قواعد شف مشتقة من التفاعل التكثيفي بين 4-أمينو أنتي بايرين و أورثو امينو فينول كخطوة أولى، ومن ثم مفاعلة الناتج مع الساليسيلدهايد كخطوة ثانية ليعطي الليكاند: 2-(4-(2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylideneamino)phenol(HDPY). حضر معقد النيكل(II) مع الليكاند الجديد . شخص الليكاند و المعقد المحضرين باستعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية ، الاشعة تحت الحمراء و طيف الرنين النووي المغناطيسي وباستعمال تقنيات التحليل الدقيق للعناصر و الامتصاص الذري وكذلك قياسات الحساسية المغناطيسية، التوصيلية المولارية. ومن هذه الدراسة تبين ان مواقع التناسق لليكاند مع ايون النيكل (II) تكون من خلال ذرتي نيتروجين مجموعتي الازوميثين، ومن هذه الملاحظات اقترح الشكل الهندسي المربع المستوي للمعقد المحضر .

الكلمات المفتاحية : قواعد شيف ل4-امينوانتيايرين واورثوامينو فينول ،معقد النيكل (II) مع قواعد شيف

Abstract:

This research included the preparation of new Schiff base ligand derived from 4-aminoantipyrine and o- amino phenol as a first step, and then reacted the result compound with salicylaldehyde to give (2-(4-(2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylideneamino)phenol(HDPY)) in the second step . Ni(II) complex was prepared with the new ligand .The ligand and its complex was identified by using Uv-Visible,FT-IR and H-NMR spectroscopies and micro elemental analysis by C.H.N.S analyzer and atomic absorption spectrophotometer also by the magnetic susceptibility and molar conductivity measurements . These studies showed that the coordination site of Ni(II) with the ligand through the nitrogen atoms of the two azomethene groups. From these observations we can suggested the square planner geometrical structure for Ni(II) complex.

Key Words :4-aminoantipyrine Schiff base ,o-amino phenol Schiff base, Ni(II)complex-Schiff base

المقدمة :

تسمى المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثين ($C=N$) (*Azomethine*) بقواعد شف وانها تمتلك فعالية بيولوجية (Cotton and Wilkinson, 1980). وتعد قواعد شف واحدة من اهم الليكاندات التي تكون العديد من المعقدات التناسقية من ارتباطها مع العناصر بصورة عامة والعناصر الانتقالية بشكل خاص (Saeed *et al.*, 1989) وتعد الايمينات اولى المركبات التي حضرت من قبل العالم الالمانى هوكو شف (Hugo Schiff)(1864) من التفاعل التكثيفي (condensation reaction) بين الالديهيدات او الكيتونات مع الامينات الاولية الأليفاتية أو الأروماتية (Wilkinson and Gillordandj,1987) ان لمعقدات وقواعد شف المشتقة من الانتي بايرين اهمية كبيرة فهي تدخل في مجالات عديدة منها الصناعية والتحليلية والزراعية والطبية ومن المعروف ان الانتي بايرين ومشتقاته يستعمل كمضاد للبكتريا وكمركب وسطي في تحضير كثير من المركبات الفعالة بيولوجيا (Liu *et al* , 2013) ولمركبات الانتي بايرين اهمية كبيرة ،اذ تستعمل كأمينات أولية يمكن ان تضاف الى مجموعة الكربونيل العائدة للالديهيدات او الكيتونات لتعطي نواتج تعويض متبلورة وتحتوي على مجموعة الازوميثين ($C=N$) (Guerrero *et al*, 1922) بدلا من مجموعة ($C=O$) بعد لفظ جزيئة ماء من نواتج الاضافة الاولية حيث ان بعض مشتقات الامونيا الاخرى تدخل مثل هذا النوع من التفاعلات لتعطي

نواتج اخرى، كذلك يستعمل الانتى بايرين في تقدير الفينول الكلي حيث يرتبط الامينواتى بايرين من جهة الامين بالمركبات الفينولية (Yanaguch and Hayash , 1977)

الجزء العملي

1-المواد الكيماوية المستخدمة:

يبين الجدول (1) المواد الكيماوية المستعملة في هذه الدراسة والمجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها وحسب درجة نقاوتها.

جدول(1) : المواد الكيماوية المستخدمة ودرجة نقاوتها والشركة المجهزة

No	Substance	Formula	Purity%	Company
1-	4- Aminoantipyrine	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O	98.0	Merck
2-	Ortho amino phenol	C ₆ H ₇ NO	99.0	Himedia
3-	Salicylaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	99.0	Himedia
4-	Absolute ethanol	C ₂ H ₅ OH	99.99	B.D.H
5-	Glacial acetic acid	CH ₃ COOH	99.8	B.D.H
6-	Nickel(II) chloride hexa hydrate	NiCl ₂ .6H ₂ O	99.9	B.D.H
7-	Dimethylformamide(DMF)	C ₃ H ₇ NO	98.0	B.D.H
8-	Dimethyl Sulphoxide(DMSO)	C ₂ H ₆ SO	98.0	B.D.H

2-الأجهزة المستخدمة

- 1- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الشعاع وأحادي الشعاع نوع *UV-6100 PC Double beam Spectrophotometer, EMCLAB, Germany.* حيث إستعمل لتعين أطىاف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لكلا الليكانيين ومعدتاهما الفلزية.
- 2- مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer 8400S, Shimadzu, Japan.*
- 3- جهاز التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) نوع *Elemental analysis C, H, N,S were performed using a EURO EA 3000 , Italy.*
- 4 - مطياف الامتصاص الذري نوع *Atomic Absorption Spectrophotometer AA-6300, Shimadzu, Japan .*
- 5- جهاز قياس الحساسية المغناطيسية (الجامعة المستنصرية) نوع *Auto Magnetic susceptibility Balance, Sherwood, England.*
- 6- جهاز قياس الدالة الحامضية نوع *pH-meter, WTW, 720, inolab, Germany.*
- 7- جهاز قياس درجة الانصهار نوع *Melting point, SMP30, Sturt, England.*
- 8- جهاز قياس التوصيلية نوع *Conductivity meter, Digttal, inolab, Germany*

9- جهاز قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي

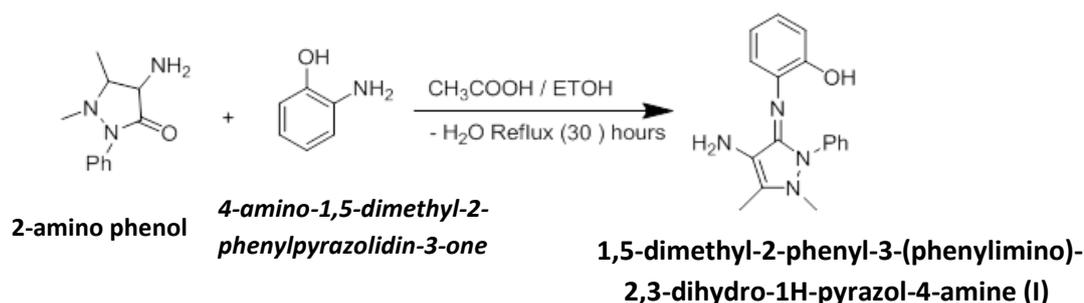
¹H-NMR model ultra shield at 300 MHz using TMS as an internal reference standard, Bruker's NMR, England.

تحضير الليكاند : تم تحضير الليكاند (L) قيد الدراسة بخطوتين (Raman and *et al*, 2008):
2-(4-(2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylideneamino)phenol(L)

الخطوة (I) : تحضير المشتق (I)

2-(4-amino-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylideneamino)phenol(I)

حُضِر المشتق (I) بإذابة (2.03)غم (0.01)مول من (4- amino antipyrine) في (20) مل من الكحول الايثيلي المطلق ومزج مع (1.09)غم (0.01) مول من (o-amino phenol) المذابة في (20) مل من المذيب نفسه ثم أضيفت خمس قطرات من حامض الخليك الثلجي، سخن المزيج بعملية التصعيد لمدة (30) ساعة وتمت متابعة سير التفاعل بواسطة تقنية TLC، برد المزيج و اضيف الى ماء مثلج بارد حتى تكون الراسب ثم رشح وجفف واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق، إذ تم الحصول على (2.24)غم من المشتق (I) وبنسبة ناتج (71.8%) ودرجة انصهار (64-66) م°، والمخطط (1) يوضح سير التفاعل:

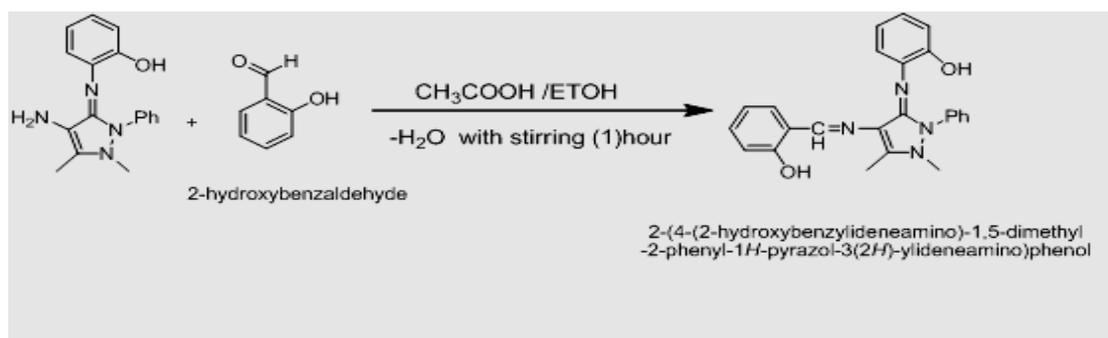


مخطط(1): خطوات تحضير المشتق (I)

الخطوة الثانية: تحضير الليكاند (L):

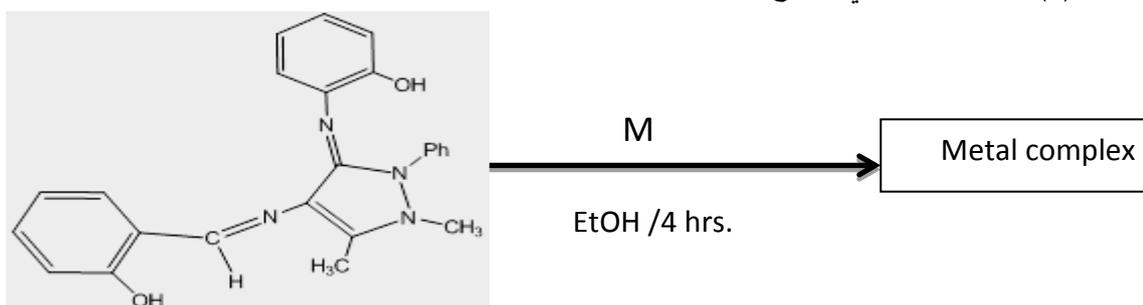
2-(4-(2-hydroxybenzylideneamino)-1,5-dimethyl-2-(phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-ylideneamino)phenol(L).

وفي الخطوة الثانية تم إذابة (2.24) غم (0.0076) مول من المشتق (I) في (15) مل من الكحول الايثيلي المطلق ومزج مع (0.93)غم (0.0076) مول من السالسالدهايد المذاب في (15) مل من المذيب نفسه ثم أضيفت ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي، حرك المزيج بدون تسخين لمدة ساعة لحين تكون الراسب ثم رشح وجفف واعيدت بلورته بالكحول الايثيلي المطلق، إذ تم الحصول على (2.52)غم من الليكاند. والمخطط (2) يوضح سير التفاعل.



تحضير معقد النيكل (II) (Raman and *et al*, 2008):

حُضر معقد النيكل (II) بنسبة مولية (فلز:ليكاند) (1:1) من إضافة (0.273) غم (0.001) مول من كلوريد النيكل (II) سداسي الماء ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) المذاب في (10) مل من الكحول الأيثيلي المطلق إلى (0.398) غم (0.001) مول من الليكاند المذاب في (10) مل من الكحول الأيثيلي المطلق مع تثبيت الظروف الفضلى لتكوين المعقد، سخن المزيج بعملية التصعيد لمدة (4) ساعة ثم ترك جانبا ليبرد لوحظ ظهور راسب رشح وجفف وأعيدت بلورته بالكحول الأيثيلي المطلق وكانت نسبة المنتج (63%). لم تظهر استجابة للايونات الفلزية (Cu(II), Co(II), Fe(II), Fe(III), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Cr(III)) مع محلول الليكاند ما عدا ايون Ni(II). والمخطط التالي يوضح سير التفاعل.



النتائج والمناقشة

شخص الليكاند والمعقد المحضر بواسطة التقنيات الطيفية المتاحة كالتحليل الدقيق للعناصر، الامتصاص الذري للهبلي، أطيااف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والأشعة تحت الحمراء، كما واستعين بحسابات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية لاقتراح الأشكال الفراغية لهذه المعقدات حيث قدرت عناصر الكاربون، الهيدروجين والنتروجين في الليكاند ومعقد النيكل المحضر باستعمال جهاز تحليل العناصر (*elemental analyser C.H.N.S*)، وكانت النسب المئوية المستحصلة عمليا متقاربة مع ما هو متوقع نظريا مما يدل على صحة الصيغ الكيميائية المقترحة، كما و قدرت نسبة النيكل (II) في المعقد المحضر باستعمال تقنية الامتصاص الذري للهبلي وكانت النتائج متقنة مع ما هو متوقع نظريا. قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحلول معقد النيكل بمذيب (DMSO) و (DMF) عند التركيز ($10^{-3} \times 1$) مولاري وفي درجة حرارة المختب ر وذلك لغرض معرفة وجود الأيونات السالبة الموجودة داخل الكرة التناسقية (غير الإلكترونية) أو خارج الكرة التناسقية (الكتروليتية)، وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية ومقارنتها بالجدول القياسية أنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات، إذ وجد أن معقد النيكل يسلك سلوك المركبات

المتعادلة غير الالكترووليتية اي ضعيفة التوصيل الكهربائي في المحلول, و تم التأكد من عدم وجود أيون الكلور خارج الكرة التناسقية بواسطة محلول نترات الفضة, اذ لم يتم الحصول على راسب ابيض من كلوريد الفضة. والجدول رقم (2) يبين الخصائص الفيزيائية ونتائج قياسات التوصيلية المولارية وقياسات التحليل الدقيق للعناصر لكل من الليكاند ومعقد النيكل.

الجدول(2) : الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقد النيكل مع الليكاند المحضر

No.	Molecular formula	Colour	m.p (C°)	Yield (%)	Found (Calc) % (M)	Am		Elemental analyses		
						Ohm ⁻¹ mol ⁻¹ cm ²		DMF	DM SO	C%
1	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂	بني	190-192	79	-----	-----	-----	71.332 (72.34)	5.141 (5.56)	14.243 (14.06)
2	[Ni(C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂) Cl ₂]	اخضر غامق	199-200	63	6.12 (6.33)	11.0	7.0	63.332 (62.21)	5.474 (4.79)	13.08 (12.10)

أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-I.R)

منطقة الطيف المحصورة بين (1700-4000 سم⁻¹)

يبين الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند، اذ أظهر حزمة امتصاص عريضة قوية الشدة عند التردد (3419 سم⁻¹) تعزى إلى اهتزاز ألمط للأصرة ν(OH) لمجموعة الهيدروكسيل في جزيئة الليكاند (Raja *etal*, 2013; Rajarel *etal*, 2011)، في حين لم تعاني هذه المجموعة أي تغيرات ملحوظة في طيف المعقد وهذا يدل على عدم اشتراكها بعملية التناسق مع الايون الفلز في تكوين المعقد (Suresh, S, 2010) , وأظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند التردد (3003 سم⁻¹) تعزى إلى اهتزاز المط للأصرة ν(C-H) الاروماتية (Zare and Ataeinia, 2012)، في حين لوحظ ظهور حزم امتصاص ضعيفتي الشدة عند الترددين (2927, 2868 سم⁻¹) تعودان الى اهتزاز مط الأصرة ν(C-H) الأليفاتية (Gomaa *etal*, 2012) وقد عانت هذه الترددات تغيرا في الشدة والشكل عند التناسق مع الأيون الفلز للنيلك نتيجة تأثرها بترددات مط الاصرة ν(O-H) العائدة لجزيئات الماء (Islam and *etal*, 2012. Sunitha and Ararindakshan, 2012) والتي تظهر عند التردد (3385 سم⁻¹) مما يؤكد حدوث عملية التناسق وتكوين المعقد، ويوضح الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الليكاند مع النيكل (II).

منطقة الطيف المحصورة بين (400-1700 سم⁻¹)

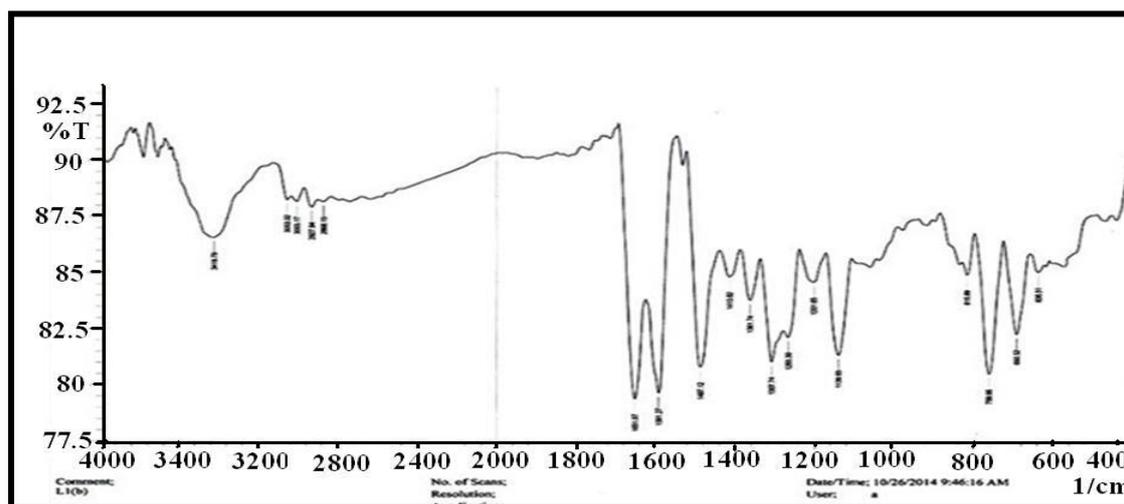
تتميز هذه المنطقة من الطيف بأهميتها لأنها تظهر معظم حزم الامتصاص الخاصة بالليكاند التي تعاني من تغيرات جراء عملية التناسق مع الأيون الفلز وهذه التغيرات متمثلة بالموقع والشدة والشكل و تؤدي عملية التناسق إلى ظهور بعض الحزم واختفاء بعضها الآخر عموما ومن مقارنة حزم امتصاص الليكاند الحر مع حزم امتصاص معقد النيكل لوحظ الآتي :

1- أظهر طيف الليكاند حزمتي امتصاص قويتي الشدة عند (1651 سم⁻¹) و(1591 سم⁻¹) تعودان الى اهتزاز المط للأصرة (C=N) وقد عانى التردد الأول انزياحا اقل فأصبح (1634 سم⁻¹) في طيف المعقد مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الازوميثين التي تربط السالسيلدهايد مع الانتي بايرين، اما بالنسبة الى التردد الثاني فقد عانى انزياحا قليلا أيضا فأصبح (1587 سم⁻¹) في طيف المعقد مما يؤكد حدوث التناسق عن طريق ذرة نتروجين مجموعة الازوميثين التي تربط الاورثو امينو فينول مع 4- امينواتي بايرين.

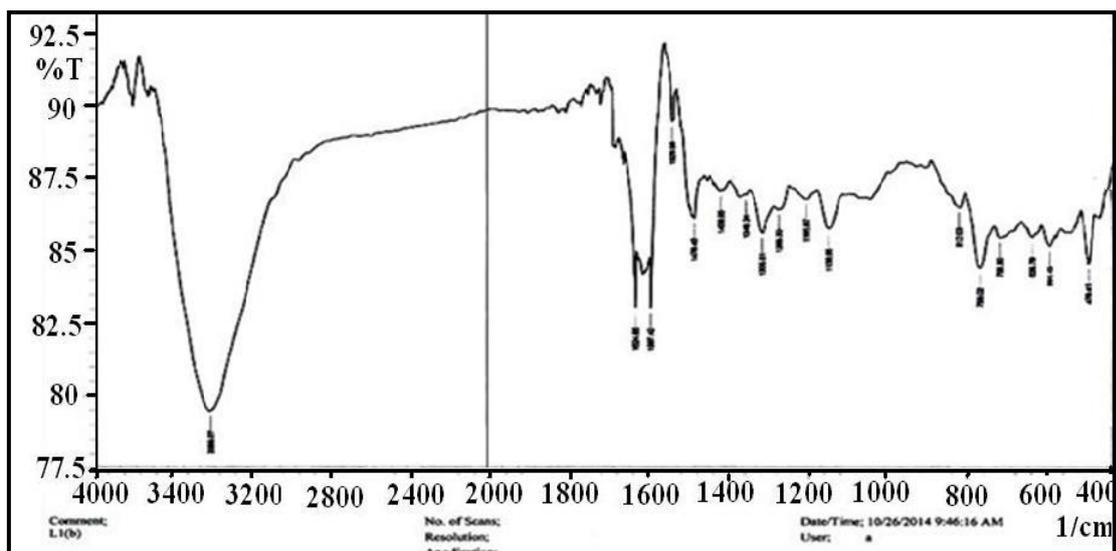
2- **حزم امتصاص فلز- ليكاند:** تم دراسة أطياف الليكاند ومعقد النيكل في منطقة الترددات المحصورة بين (400-600 سم⁻¹) لتشخيص حزم الامتصاص الخاصة بأواصر فلز- أوكسجين وفلز- نتروجين للمعقدات المحضرة (Sharma and *etal*, 2013)، حيث أظهر طيف المعقد اختلافا واضحا لحزم الامتصاص في هذه المنطقة اذا ما قورن بطيف الليكاند الحر، حيث أظهر الطيف المشار إليه حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد (475 سم⁻¹) تعزى إلى اهتزازات مط للأصرة (M-N)، إن ظهور حزم الامتصاص لهذا النوع من الأواصر في منطقة التردد الواطئ يعود إلى الكتلة الثقيلة نسبيا لذرة الفلز. ويوضح الجدول (3) التغيرات الحاصلة على مواقع الحزم لكل من الليكاند ومعقد النيكل.

جدول(3): مواقع حزم امتصاص أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقد النيكل

Compound	$\nu_{C=N}$	$\nu_{H-C=N}$	ν_{M-N}
L	1591 _(s)	1651 _(s)	-
Ni L	1587 _(s)	1634 _(s)	479 _(m)



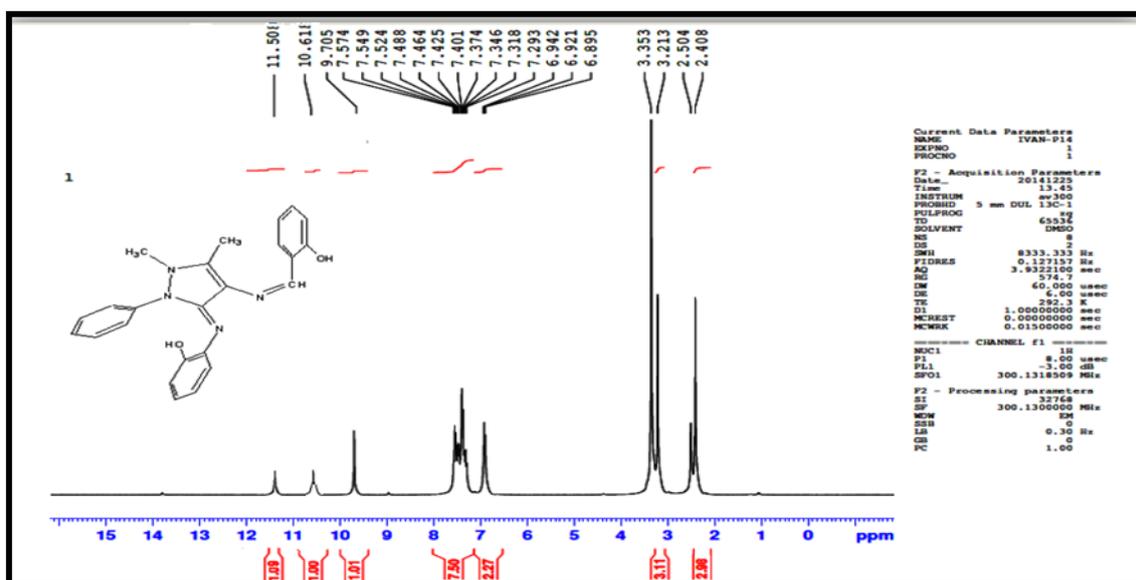
شكل(1): طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند



الشكل(2): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعدد النيكل (II) مع الليكاند

طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند

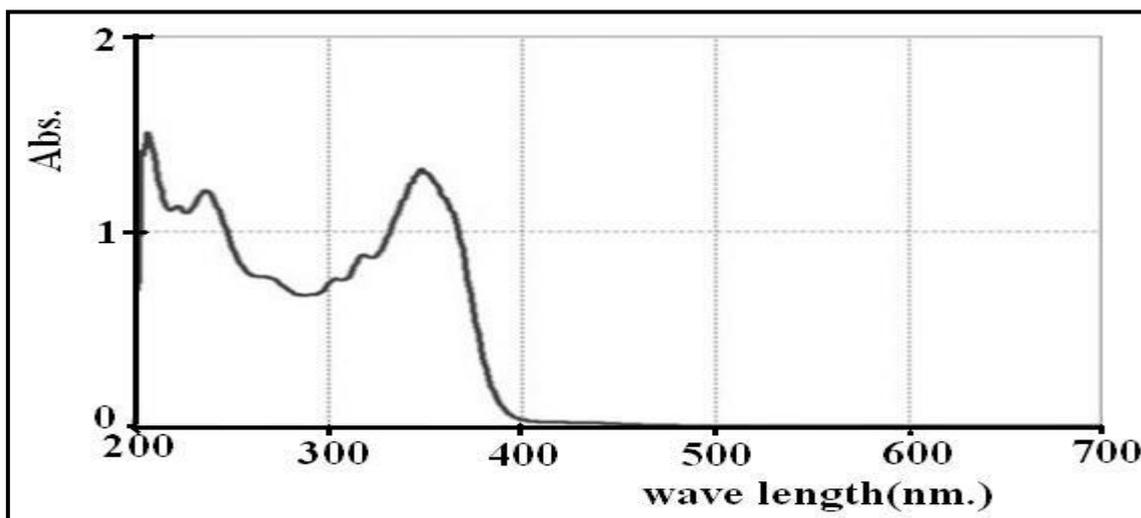
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند باستعمال المذيب DMSO-d₆ حزمتين احاديتين تعودان لبروتون مجموعتي الهيدروكسيل (OH) عند (11.50 ppm و 10.61 ppm) وبتكامل مساو لواحد بروتون، اما الحزمة الاحادية التي تكافئ بروتون واحد عند(9.70 ppm) فهي تعود الى بروتون مجموعة البنزاليدين ايمين (-CH=N-)، وتعود الحزمة المتعددة عند(7.57 - 6.89 ppm) الى تسعة بروتونات الموجودة في الحلقات الاروماتية، في حين اظهرت مجموعتا المثل حزمتين منفردتين وبتكامل مساو الى ثلاثة بروتونات عند (3.21ppm و 3.35ppm)، واظهر الطيف ايضا حزمتين منفردتين عند (2.40 - 2.50 ppm) تشير الى وجود ماء في المذيب المستعمل للقياس(DMSO) كما في الشكل (3).



الشكل(3) : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند

دراسة الأطياف الالكترونية لمعقد النيكل (II) مع الليكاند

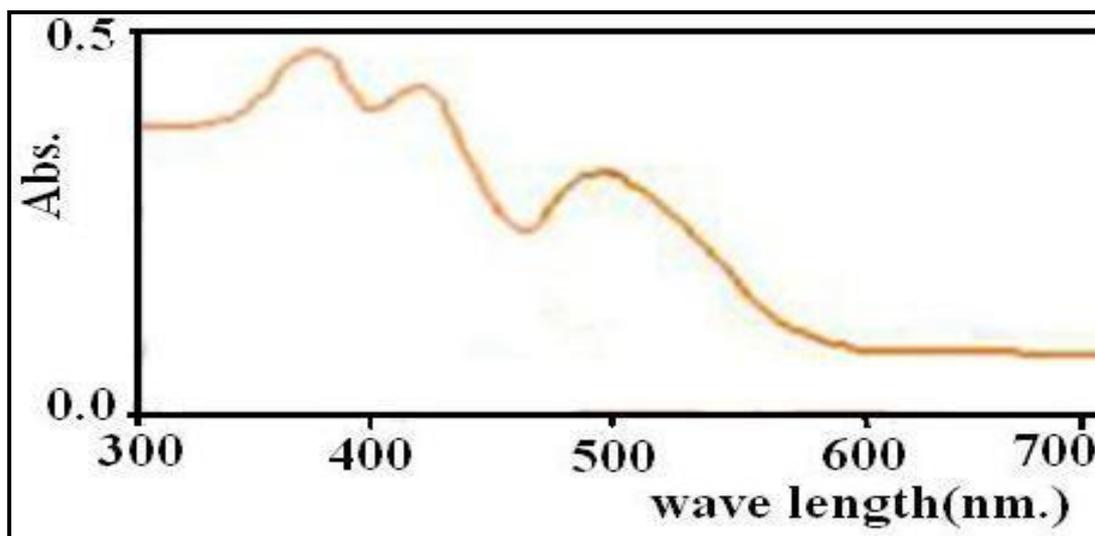
أجريت دراسة طيفية لليكاند المحضر في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية من الطيف بمذيب الايثانول وبتركيز ($10^{-4} \times 0.5$) مولاري، فأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند ثلاث حزم امتصاص عند الأطوال الموجية (350)، (236) و (206) نانومتر تعزى الحزمة الأولى للانتقال ($n-\pi^*$) (Dhahir and *etal*, 2012) والحزمة الثانية والثالثة للانتقال ($\pi-\pi^*$)، كما هو مبين بالشكل رقم (4)، كما تم قياس الطيف الالكتروني للمعقد المحضر باستعمال مذيب الايثانول المطلق وبتركيز ($10^{-4} \times 0.5$) مولاري وقد أعطى المعقد أطراف (d-d) فضلا عن أطراف نقل الشحنة (C.T)، ومما لوحظ في الأدبيات أن تفسير الأطياف الالكترونية يكون مرتبطا بصورة مباشرة بالحساسية المغناطيسية إذ وجد أن أحدهما يعتمد على الاخر في تفسير واقتراح الأشكال النهائية للمعقدات المحضر (Chowdhury and *etal*, 2008)، حيث أظهر المعقد حزمة امتصاص عند التردد (20040 cm^{-1}) تعود الى (ν_1) وحزمة امتصاص اخرى عند التردد (24213 cm^{-1}) تعود للانتقال (ν_2) أما (ν_3) فقد ظهرت عند التردد (28571 cm^{-1})، كما هو مبين في الشكل (5)، وبمقارنة هذه الحزم مع ما ورد في الأدبيات وقياسات الحساسية المغناطيسية والتي تبلغ قيمتها (0.636)B.M نجد أن معقد النيكل ثنائي التكافؤ يكون ذا شكل مربع مستوي (Sama'a, 2004)، والجدول (4) يوضح الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة لمعقد النيكل مع الليكاند



شكل(4): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند

جدول (4): الانتقالات الالكترونية وقيم الطاقة لمعقد النيكل (II) مع الليكاند

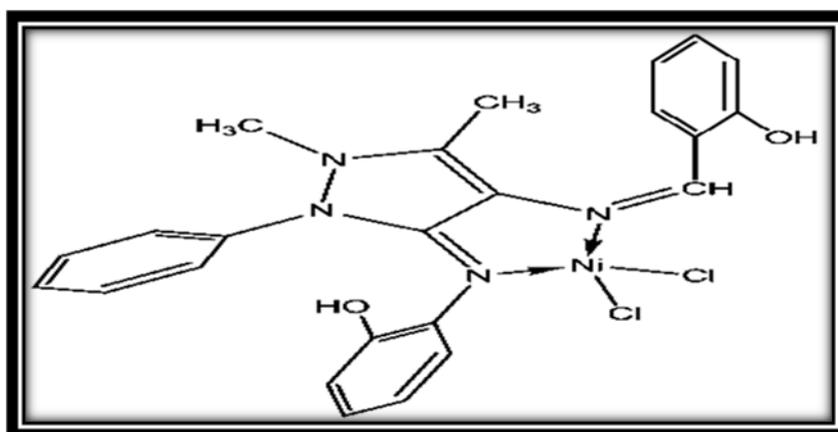
Complex	Bands (nm)	Bands $\nu \text{ cm}^{-1}$	Assignment	Geometry Suggested
NiL	499	20040	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$	Square planer
	413	24213	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	
	350	28571	C.T	



شكل(5): طيف معقد النيكل(II) مع الليكاند

الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد النيكل (II):

استنادا إلى معطيات القياسات التشخيصية التي ذكرت سابقا بواسطة التقنيات المتيسرة لتشخيص الليكاند والمعقد المحضر وبالاعتماد على ما ورد في الأدبيات بشأن مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع ايون النيكل، اقترح الشكل الهندسي لمعقد النيكل، ويبين الشكل (6) الصيغة المقترحة لمعقد النيكل.



الشكل(6): الشكل المقترح لمعقد النيكل(II) مع الليكاند

الاستنتاجات

من النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة يمكن أن نستنتج ما يلي :

- 1- إن الليكاند متعادل غير مشحون يسلك سلوك ثنائي السن، يأخذ شكل بنية المربع المستوي.
- 3- يكون هذا الليكاند حلقة خماسية كيليتية مستقرة ويمتلك درجة انصهار عالية دلالة على إستقراره .

4- يعد الليكاند انتقائيا للنيكل(II) اذ لم يستجب لجميع الايونات ما عدا النيكل فيمكن ان يستعمل في التقدير الطيفي له.

التوصيات

1- دراسة السلوك الحراري لليكاندات ومعقداتها وعلى حد سواء لبيان مدى الاستفادة منها في مجالات البلورات السائلة.

2- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المركبات المحضرة وذلك لاحتوائها على مجموعة الأزوميثين الفعالة.

3- استعمال هذا الليكاند في التقدير الطيفي لايون النيكل (II) لما له من انتقائية عالية والقدرة على تكوين معقد كيليتي مع هذا الايون .

Reference

- Sama'a ,B.A., "preparation and investigation of some complexes of the ethylene bis (dithiocarbamate) with cobalt(II), Nickel (II) copper (II) and Zinc (II)", (2004), master research, almosul university.
- Chowdhury, D.A., Uddin, M.N. and Sarker, M.A., *Chiang Mai J.Sci.*, (2008), **35(3)**,483-494.
- Cotton, F. and Wilkinson, G, "Advanced inorganic chemistry".,(1980), 4th Edition, Interscience publishers, New York, 567-571.
- Dhahir, S.A., Aziz, N.M. and Bakir, S.R., *Int.J.of Basic and Applid Sci.*,(2012), **12(6)**,58-67.
- Gomaa, U.M., Sbbahm, I.A. andFarag, R.S.,*New York Sci.J.*,(2012), **5(4)**,72-76
- Guerriero, P., Alesandro, P. and Heller, P., *Acta Chemica Scandinavica.*, (1992), **46**,1025-1046.
- Islam,M., Mamit, M.,AandAlam, M.A., *J.Sci.Res.*, (2012), **4(3)**,635-647.
- Liu, Y. Y, Wang, H. and Li, F., *J.Molecules.*, (2013),**18**, 877-893.
- Raja, G.N., Kondaiah, S. and Kumar, K.R., *J. of Applicable Chem.*, (2013), **2(3)**,415-425.
- Rajarel, R., Vedanayaki, S. and Jayaseelan, P., *Res.J.of PharmTech, Biolog.and Chem.Sci.*, (2011), **2(3)**,994-1001.
- Raman, N., Thalamuthu, S., DhavethuRaja,J., Neelakandan, M., Neelakandan,A.and Sharmila, B., (2008),*J.Chil. Chem.Soc.*, **1**,68
- Saeed, A. A. H, Titinch, S. J., Abbo, H.S. and Salmann, S.R., *J. Edu. and Sci.*, (1989),**8**, 30.
- Sharma,A. and Mehta, T.K., *Der Chem.Sci.*,(2013), **4(1)**,141-146.
- Sunitha,S and Ararindakshan,K.K., *Int.J.Pharm Biomed Sci.*,(2012),**3(3)**,109-116.
- Suresh, S., *Int.J.of the Phys.Sci.*,(2010), **5(14)**,203-211.
- Wilkinson, G. and Gillordandj, R. ,*"Comprehensive coordination chemistry"*, (1987),1st Edition ,pregamon press Oxford ,England,197-199.
- Yanaguch, Y. and Hayash ,C.,*Clin.Chem.*,(1977), **23 (11)**, 2151-2154.
- Zare, A.J. and Ataenia, P., *Life Sci.J.*,(2012), **9(4)**,2396-2405.