

تحضير وتشخيص معقدات الحديد(III) و النحاس(II) مع العضيده الجديده

٤-امينو انتي بايراييل-ن- داي ثايوكارباميت ملح الامونيوم

رحيم ظاهر مهدي**

ثناء عبد الامير هلال*

*قسم الكيمياء / كلية التربية للبنات / جامعة الكوفة **كلية الصيدلة / جامعة الكوفة

Abstract

A new ligand of ammonium 4-amino antipyrinyl -N-dithiocarbamate (APDTC) was prepared by reacting of 4-amino antipyrin (4-AAP) with carbon disulfide (CS₂) in the presence of ammonium hydroxide. With this ligand, two metal complexes of Cu(II) and Fe (III) were also synthesized under the established optimum conditions. A number of experimental techniques (such as IR, UV-Vis spectrophotometry, conductometry etc) were used to determine a crucial characterization and determination of the structures of these compounds. The data shows that the both complexes combin in molar ratio(metal ion to ligand) of 1:2 and the stability of the complexes ([Fe(APDTC)Cl]and [Cu(APDTC)Cl]

of its $10^9 \times 0.76$ and $10^9 \times 0.15$ respectively by mole ratio method at λ_{max} complexes. The conductivity and magnetic susceptibility data reveals that the both complexes were non-ionic in DMSO and paramagnetic in their nature the chemical structures of the Fe (III) and Cu (II) complexes were also suggested.

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير الليكانده الجديده (Ammonium 4-aminoantipyrinyl-N-) (٤-امينو انتي بايرين) وهي احدى مركبات الثنائي ثايوكارباميت من خلال تفاعل (٤-امينو انتي بايرين) مع ثنائي كبريتيد الكربون CS₂. كما تم تحضير معقدات لهذه الليكاند مع ايونات النحاس(II) والحديد(III) حيث تم التحضير بعد تثبيت الظروف الفضلى من خلال ايجاد التركيز الامثل و دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل مزج هذه الايونات مع محاليل الليكاند ولمدى واسع من التراكيز الخاضعة لقانون لامبرت - بير حيث تم التعرف على التراكيب المحتملة للمعقدات عن طريق ايجاد النسبه الموليه لعلاقة (الفلز: الليكاند) وقد بينت الدراسة انها (١:٢) لكل من المعقدات قيد الدراسة، كما شخصت المعقدات الصلبه المحضره بالوسائل التحليلية والطيفية المتاحة حيث تم استعمال تقنية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية وأطياف الاشعة تحت الحمراء IR كما تم قياس التوصيلية المولارية والحساسيه المغناطيسية للمعقدات المحضره فضلاً عن قياس مدى استقرارية المعقدات المحضره وبازمان مختلفه بدءاً من لحظة مزج الليكاند مع الايون الفلزي ولغاية ١٨٠ دقيقة وقد تبين من خلال الدراسة ان ثوابت استقرار كل من معقد النحاس (II) والحديد(III) كانت 0.757×10^9 , 0.149×10^{10} على التوالي ومن خلال النتائج التي

تم التوصل اليها يمكننا اقتراح الشكل المربع المستوي بالنسبة لمعقد النحاس (II) وشكل هرم مربع القاعدة بالنسبة لمعقد الحديد (III).

المقدمة

تميزت المركبات المحتوية على الكبريت وخصوصاً ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت ومعقداتها مع العناصر الانتقالية بقيمتها التجارية فضلاً عن فعاليتها الحيوية الواسعة مما جذب الباحثين نحو دراسة كيميائيتها والتعرف على خواصها، ان العديد من معقدات العناصر الانتقالية المحضرة مع ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت الاليفاتية والاروماتية لها تطبيقات واسعة في مجالات عدة ففي الطب استعملت في تخليق الادوية المضادة للفطريات والمايكروبات كذلك استعملت في المجال الزراعي كمبيدات للآفات الزراعية و الاعشاب الضارة والادغال والحشرات^(١). تعد ايونات الثنائي ثايوكارباميت ($R_1R_2NCS_2$) من القواعد اللينة (Soft base) وهي احدى ليكاندات الكلتيية المهمة في الكيمياء التناسقية وغالباً ما تسلك ليكاندات هذه المركبات سلوك ليكاندات ثنائية السن قد تكون بشكل متمائل او غير متمائل (أي مشاركة تأصيرية غير متساوية لذرتي الكبريت للمجموعة نفسها) وبالرغم من سلوك ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت بشكل ثنائية السن في الغالبية العظمى من المعقدات المحضرة غير ان سلوكها بشكل احادي السن مشخص ايضاً وغالباً ما يكون سبب هذا السلوك هو الاعاقة الفراغية حول ذرة الفلز المركزي^(٢٣). تعد ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت مهمة جداً من وجهة نظر الكيمياء وذلك لتعدد استعمالها ولكونها تعمل على تثبيت مدى واسع من حالات الأوكسدة لمختلف العناصر الفلزية وتزيد من استقرارية المعقدات الناتجة^(٤) وحديثاً تم تحضير العديد من مركبات الثنائي ثايوكارباميت مع العناصر الانتقالية مثل، $Fe^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Mn^{+2}, Cr^{+3}$ و Co^{+2} مع الليكاند بنتامثلين داي ثايوكارباميت (PMDTC) واستعملت في تقدير نسبة هذه الفلزات بالماء باستعمال تقنية كروماتوغرافيا السائل العالي الاداء^(٥) HPLC.

الجزء العملي

1- الاجهزة المستعملة في البحث

لقد تم استخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) لمسح اطياف الليكاند ومعقداتها الفلزية لبناء منحنيات المعايرة باستعمال جهاز

UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu – UV-Vis 1700)

وتم قياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية التي تقابل اعلى امتصاصية في عموم التجارب باستعمال الجهاز

UV-Visible Spectrophotometer , TR UV 754

في جامعة الكوفة – كلية التربية

كما تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة باستعمال جهاز

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

في جامعة النهرين- كلية العلوم

كذلك تم قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداتها المحضرة باستعمال جهاز .

Stuart Melting point Apparatus .

في جامعة الكوفة – كلية العلوم

تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخلبية المحضرة باستعمال جهاز

Digital conductivitymeter Alpha – 800

في جامعة الكوفة – كلية العلوم

كذلك اجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باتباع طريقة فردي وباستعمال جهاز.

Balance Magnetic Susceptibility Model – M.S.B. Auto

في جامعة النهرين- كلية العلوم

المواد الكيميائية

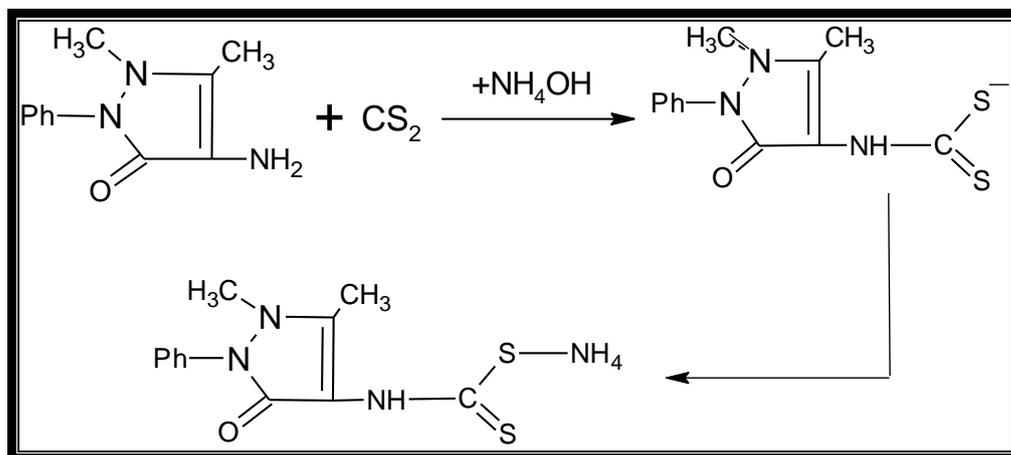
يوضح الجدول ادناه أهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعه لها.

جدول ١: المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعه لها.

| Seq. | Substance | Formula | Company | Purity % |
|------|--|--|-------------------------------|----------|
| ٢- | Ammonium hydroxide | NH ₄ OH | B. D. H | 99.99 % |
| ٣- | Copper Nitrate.tri hydrate | Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O | B. D. H | 99.00% |
| 5- | Carbon disulfide | CS ₂ | Fluka | 99.00% |
| 6- | Dimethyl Sulfoxide (DMSO) | C ₂ H ₆ SO | B. D. H | 98.00% |
| 7- | Ethanol | C ₂ H ₅ OH | B. D. H | (25)* |
| 8- | Ether | C ₄ H ₁₀ O | Fluka | 99.00% |
| 9- | Ferric Chloride.hexahydrate | FeCl ₃ .6H ₂ O | B. D. H | 96.00% |
| 10- | 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino antipyrine | C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O | Riedel-Dehaeng Seelz-Hannover | 99.90% |

تحضير الليكاند(العضيدة)

تم تحضير الليكاند من خلال مفاعلة (٤-امينو انتي بايرين) مع ثنائي كبريتيد الكربون CS₂ بوجود هيدروكسيد الامونيوم بدرجة (٥٥°م) وبعد ذلك يُصعد المزيج لمدة ساعة ويترك لمدة (٢-٤) ايام بعدها رُشح الراسب وغسل عدة مرات بالايثر وترك ليُجف ثم أُعيدت بلورته وحسبت النسبة المئوية له والمعادله ادناه توضح طريقة تحضير الليكاند:



شكل ١: مخطط سير التفاعل لتحضير العضيدة(الليكاند)

تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الكليتيه الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها من تركيز ونسب مولييه حيث كانت النسبه المولييه (٢:١) اذ تم تحضير معقد الحديد (III) من اضافة (٠.004 مول، 1.184 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصوره تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.002 مول، 0.540 غرام) من كلوريد الحديدك المذاب في الايثانول المطلق جرى تصعيد المزيج لمدة ساعه وترك ليبرد فلو حظ بعدها تكون راسب ذو لون بني محمر رشح الراسب ثم ترك ليُجف واعيدت بلورته بعدها تم حساب درجة الانصهار له. كما تم تحضير معقد النحاس(II) من اضافة (0.004 مول، 1.184 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصوره تدريجيه مع التحريك المستمر الى (0.002 مول، 0.483 غرام) من نترات النحاس المذاب في الايثانول المطلق ومن ثم جرى تصعيد المزيج لمدة ساعه وترك ليبرد فلو حظ بعدها تكون راسب ذو لون اخضر رشح الراسب ثم ترك ليُجف واعيدت بلورته بعدها تم حساب درجة الانصهار له.

النتائج والمناقشة

تشخيص الليكاند ومعقداتها الفلزية

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية لمحلول الليكاند قمة امتصاص واضحه تمثل اعظم امتصاص عند الطول الموجي ٢٤٠ نانومتر في حين اظهرت المعقدات امتصاصاً ملحوظاً عند الاطوال الموجيه ٣٦٣، ٤٤٩ لكل من معقد الحديد والنحاس على التوالي وان حدوث هذه الازاحه الكبيره في قمم الامتصاص بالاضافه الى التغير الواضح في الوان المعقدات التي تراوحت ما بين البنّي

المحمر بالنسبة لمعدد الحديد والاخضر بالنسبة لمعدد النحاس في حين اظهر الليكاند اللون الاصفر يدل على حدوث عملية التناسق، والجدول ٢ يوضح الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعدداتها الفلزية.

الجدول ٢: الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعدداته الفلزية

| الصيغة الجزيئية | اللون | درجة الانصهار C | النسبة المئوية للناتج |
|---------------------------------|----------|-----------------|-----------------------|
| $C_{12}H_{16}N_4S_2O$ | اصفر | ٢٠٨-٢١٠ | ٨٣% |
| $[Fe(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2Cl]$ | بني محمر | ٢١٤ | ٨٤% |
| $[Cu(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2]$ | اخضر | ٩٨-١٠٠ | ٦٣% |

تعيين تكافؤية المعقدات

تعد طريقة النسب المولية^(١) (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز: الليكاند) فهي الاكثر شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات الذائبة لما تتمتع به من سهولة وبساطة حيث تتلخص بقياس الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من احدى المكونتين وهي مكونة الليكاند (تركيز الليكاند) مع ثبوت المكونة الاخرى وهو (تركيز الايون الفلزي) عند الطول الموجي (λ_{max}) المعين سلفاً اذ اظهرت النسبة المولية (نسبة الليكاند: الفلز) (١:٢) لكل من المعقدات المحضرة في هذه الدراسة. ويوضح الجدول ٣ العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل المعقدات عند (λ_{max}) و التركيز الافضل لكل منها.

حساب ثابت الاستقرار للمعقدات

يمكن استعمال الطرق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار لاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونه^(٧) حيث يمكن الاستفاده من دراسة النسب المولية التي ورد ذكرها آنفاً في حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة وذلك باستغلال قيم الامتصاص المستحصل عليها من محاليل مزج الليكاند مع الايون الفلزي المراد حساب ثابت استقراره .

وعليه فقد تم حساب ثابت الاستقرار للمعقدات الفلزية والمعنية بالدراسة في محاليلها وفقاً للمعادلات الاتية^(٨) :

$$\beta = 1 - \alpha / 4\alpha^3 c^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

تم حساب قيم (β) التي تمثل ثابت التكوين (او ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من المعادلة (4) بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (١) :

$$\alpha = A_m - A_s / A_m \quad \dots\dots\dots(٢)$$

اذ ان : (A_s) = هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعدد .

(A_m) = قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول .

$c =$ تركيز المعقد الذي يكافئ تركيز الملح للأيون الفلزي المستعمل (التركيز الأمثل لكل أيون فلزي).

وتبين الجداول أدناه قيم كل من α و (β) و $(\text{Log } \beta)$ و As و Am للمعقدات الكليتيية المحضرة بالإضافة الى العلاقة بين الامتصاصية والنسب المولية لمحاليل الليكاند والمعقدات الكليتيية المحضرة عند (λ_{max}) و التركيز الأفضل لكل منها.

جدول ٣: قيم الامتصاصية عند النسب المولية المختارة مع قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات الكليتيية المحضرة.

| Mctal ion complex | As | Am | α | β | Log β |
|-----------------------------|-------|-------|----------|------------------------|-------------|
| [Fe(APDTC) ₂ Cl] | 0.711 | 0.788 | 0.0977 | 0.757×10^9 | 8.879 |
| [Cu(APDTC) ₂] | 0.23 | 0.25 | 0.08 | 0.149×10^{10} | 9.173 |

جدول ٤: العلاقة بين الامتصاصية والنسب المولية لمحاليل الليكاند والمعقدات الكليتيية المحضرة عند التركيز الأفضل و (λ_{max}) لكل منها.

| Compound | $(\lambda_{\text{max}})\text{nm}$ | Metal:Ligand | Abs | Conc. |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------|-------|--------------------|
| (APDTC) | ٢٤٩ | --- | 1.43 | 1×10^{-3} |
| [Fe(APDTC) ₂ Cl] | ٣٦٣ | ١:٢ | 1.620 | 5×10^{-2} |
| [Cu(APDTC) ₂] | ٤٤٩ | ١:٢ | 0.344 | 5×10^{-2} |

التوصيلية المولارية و القياسات المغناطيسية

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الصلبة للأيونات موضع الدراسة مع الليكاند (APDTC) بتركيز (1×10^{-3}) مولاري في مذيب (DMSO) وفي درجة حراره (25°C) وقد ادرجت النتائج في الجدول ٥ حيث تبين من الدراسة انعدام الصفة الايونية لهذه المعقدات وقد اعطت النتائج دعماً للصيغ الجزيئية المقترحة وتتفق القيم المستحصلة لمحاليل هذه المعقدات مع ما ورد في الادبيات^(٩) بشأن التوصيل المولاري لمعقدات خاليه من أي صفة ايونية وهذا يشير الى ارتباط الليكاند بشكل ايون سالب احادي بعد فقدان مجموعة (NH_4^+) المتصله بالكبريت .

كما تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكليتيية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة 298K كما جرى تصحيح الاديامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والجذور اللاعضوية والايونات الفلزية باستعمال ثوابت باسكال وقد أثبتت النتائج المستحصلة عليها في الجدول ٥ إذ

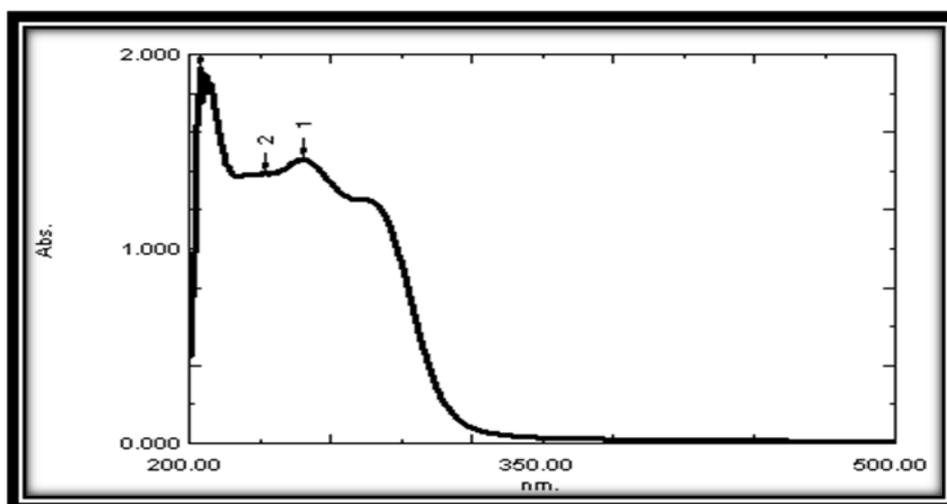
تبين ان هذه النتائج تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة لكل من معقدات الحديد (III) والنحاس (II) حيث اتخذ معقد الحديد شكل هرم مربع القاعدة اما معقد النحاس فاتخذ شكلاً مربعاً مستويًا.

جدول ٥: قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية

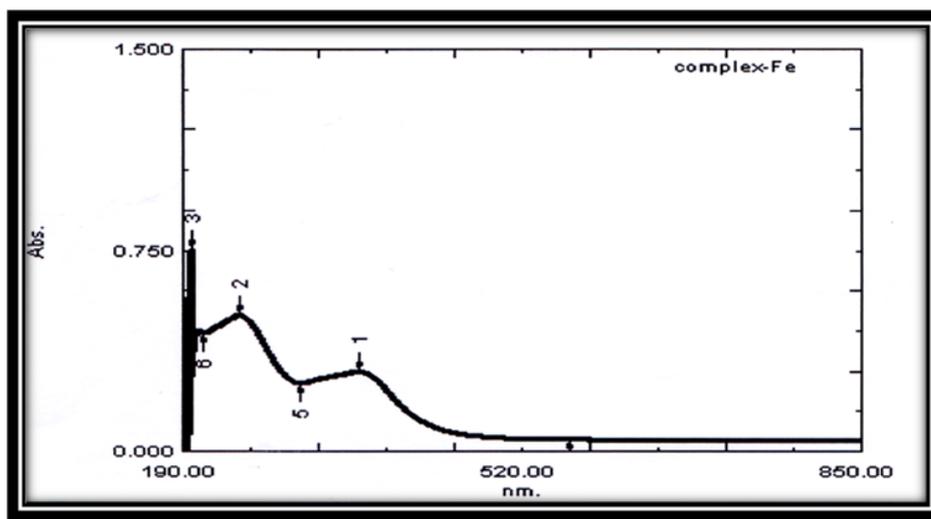
| No | Complex | μ_{eff} BM | Λ_m (S.mol ⁻¹ .cm ²) |
|----|-----------------------------|-------------------|---|
| | | | In (DMSO) |
| 1 | [Fe(APDTC) ₂ Cl] | 1.85 | 11.24 |
| 2 | [Cu(APDTC) ₂] | 1.76 | 8.68 |

أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

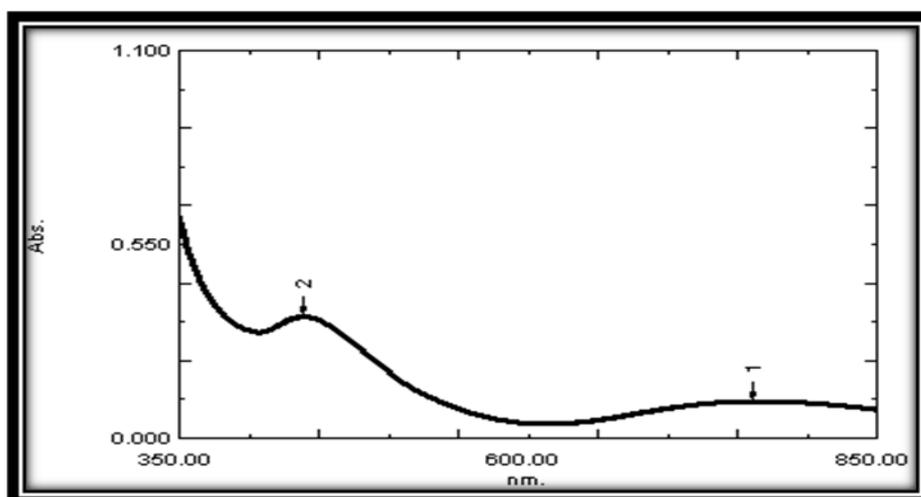
في دراستنا الحالية أظهرت نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول الليكاند المذاب في الايثانول ان أعلى قمة امتصاص كانت عند الطول الموجي ٢٤٩nm وعند مقارنتها بأطياف محاليل المعقدات الفلزية موضوع الدراسة لوحظ حدوث تغيير في اللون من الأصفر الفاتح (لون الليكاند) الى البني المحمر بالنسبة لمحلول معقد الحديد (III) واللون الاخضر بالنسبة لمعقد النحاس (II) وقد صاحب هذا التغير اللوني ازاحة حمراء وان هذا الاختلاف الكبير بين ألوان محاليل المعقدات عن ألوان كل من الليكاند و الأيونات الفلزية وظهور حزم امتصاص جديدة يدل على حصول عملية تناسق بين الايون الفلزي و الليكاند^(٩). والاشكال الاتية توضح اطياف الأشعة فوق البنفسجية لمحاليل الليكاند والايونات الفلزية المذابة في الايثانول:



شكل ٢: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول لليكاند (APDTC)



شكل ٣: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد (III) مع الليكاند (APDTC)



شكل ٤: طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (APDTC)

أطياف الاشعة تحت الحمراء

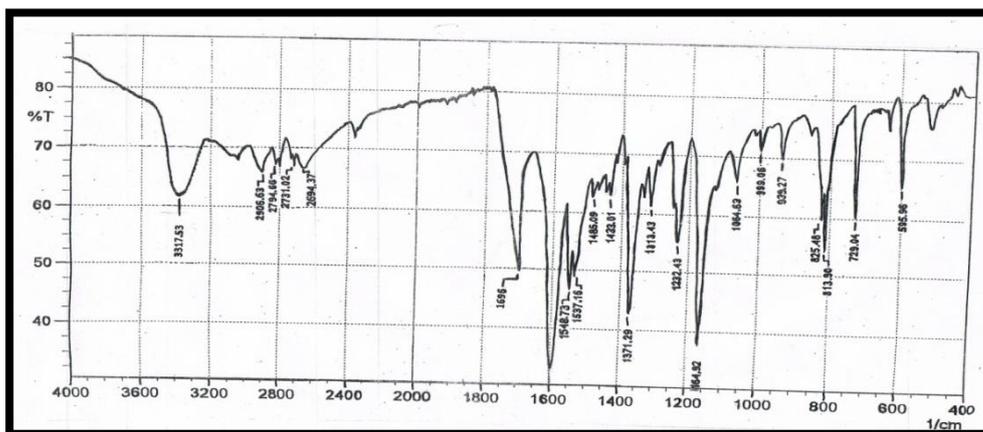
نظراً لأهمية أطياف الأشعة تحت الحمراء في تشخيص ودراسة ليكاندات الثنائي الثايوكارباميت ومعقداتها مع العناصر الانتقالية، فقد كانت وما تزال موضوعاً للعديد من البحوث إذ انصب الاهتمام في اغلب الاحيان على تعيين مواقع حزم الامتصاص الناتجة عن اهتزازات مط المجاميع (C-S و C=S و M-S و C=N) اذ ان (M = ذرة احد الفلزات) في مركبات الثنائي ثايوكارباميت. وقد أظهرت أطياف المعقدات تشابهاً فيما بينها الى حد ما ولكنها اختلفت عن طيف الليكاند عموماً، كما أظهرت أطياف المعقدات اختلافاً في شدة الحزم مقارنة بحزم الليكاند، فضلاً عن حصول ازاحات متباينة لمعظمها، فقد أظهر طيف الليكاند حزمة مفردة في الموقع cm^{-1} 1064 تعود الى اهتزازات المجموعة C=S في حين ظهرت اهتزازات هذه المجموعة في أطياف المعقدات عند الموقع cm^{-1} 1072 كذلك أظهر طيف الليكاند وجود حزمة عند الموقع cm^{-1} 999 عائدته الى اهتزازات مجموعة C-S فيما أظهرت أطياف المعقدات حزماً عائده الى اهتزازات هذه المجموعة في المدى ($962-978 cm^{-1}$) وتدلل هذه التغيرات على حدوث عملية التناسق عن طريق ذرتي الكبريت مع الايون الفلزي لتكوين المعقدات ($1:1$) وقد لوحظ ظهور حزمة جديدة عند التردد cm^{-1} 410 وهذه الحزمة تعود الى تناسق فلز الحديد (III) مع الليكاند

المحضرة وكذلك ظهرت حزمة عند التردد 412cm^{-1} تعود الى تناسق فلز النحاس (II) مع الليكاند المحضرة^(٥).

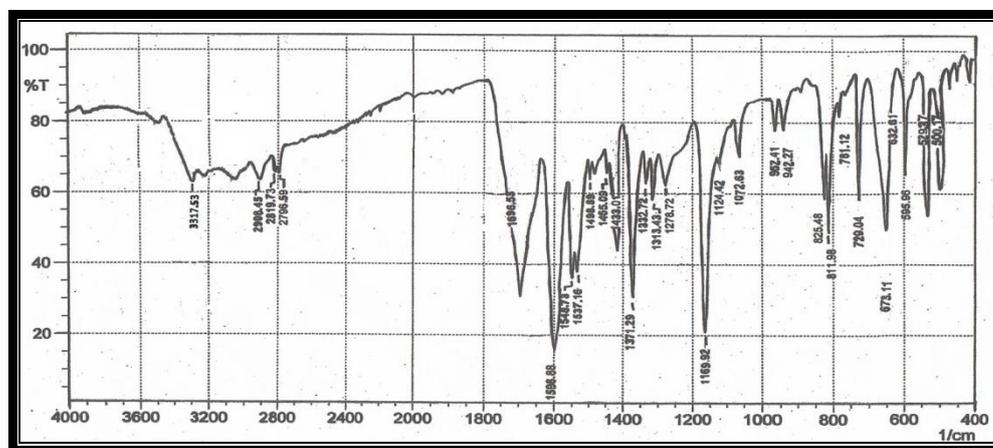
و لوحظ ظهور حزم في أطيف المعقدات مشابه تقريباً لطيف الليكاند والعائده الى اهتزازات كل من مجاميع $\text{N-H}, \text{C=O}, \text{C}\equiv\text{N}$ وان هذا التشابه الواضح في موقع وشدة وشكل الحزم يدل على عدم حدوث عملية التناسق بين الايون وهذه المجاميع^(١٤,١٥). وقد ادرجت اهم الحزم الرئيسية لطيف الليكاند و المعقدات الكليتيية المحضرة في جدول ٦ اما الاشكال من شكل رقم ٥ ولغاية الشكل رقم ٧ توضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند و المعقدات الكليتيية المحضرة.

جدول ٦: قيم ترددات الاشعة تحت الحمراء بوحدة (cm^{-1}) لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة.

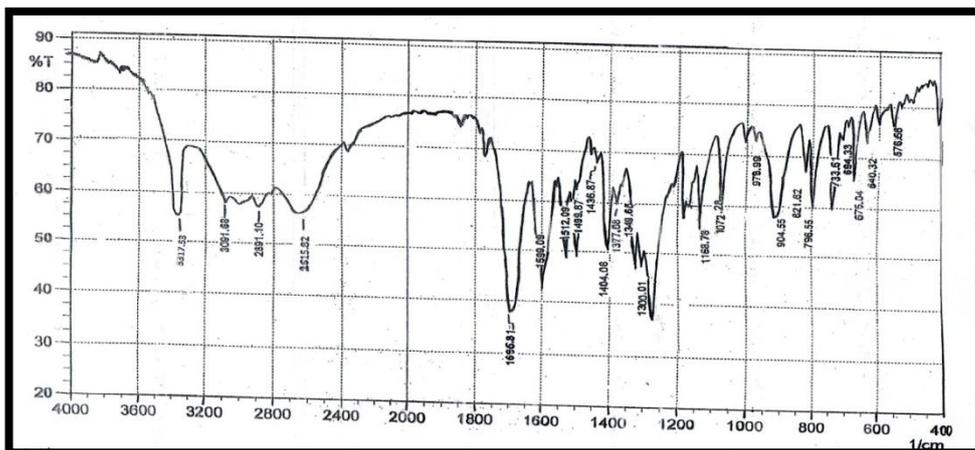
| المركبات | C=S | C-S | N-H | C=O | C-N | M-S |
|------------------------------|------|-----|------|------|------|-----|
| (APDTC) | 1064 | 999 | 3317 | 1696 | 1433 | --- |
| [Fe(APDTC) ₂ Cl] | 1072 | 978 | 3317 | ١٦٩٦ | 1436 | 410 |
| [Cu(APDTC) ₂] | 1072 | 962 | ٣317 | 1696 | 1433 | ٤١٢ |



شكل ٥: طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (APDTC)

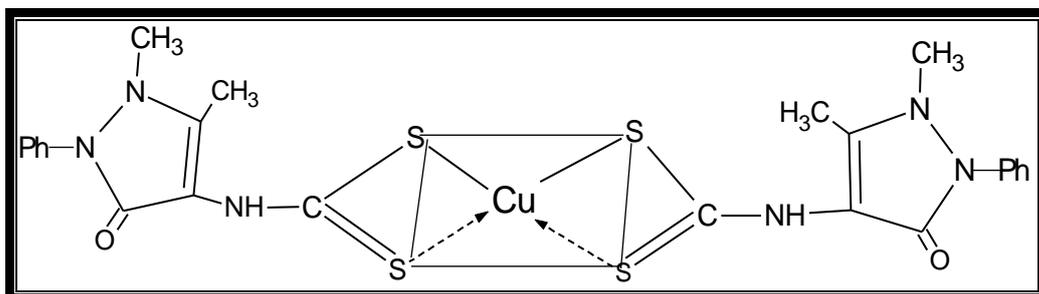


شكل ٦: طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)

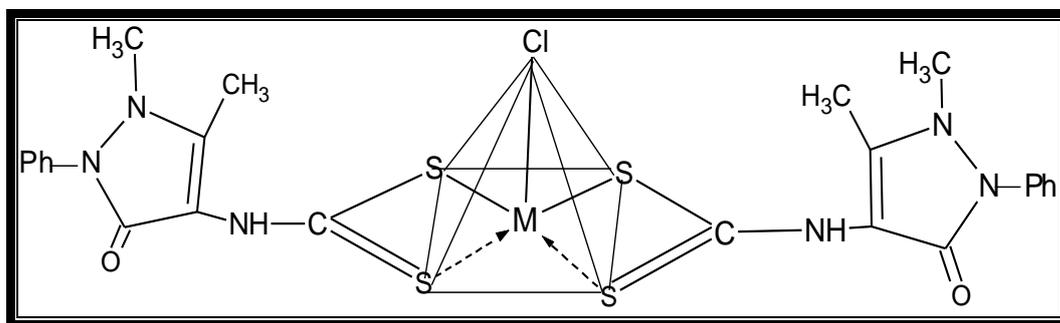


شكل ٧: طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد (III)

مما تقدم من معطيات القياسات التشخيصية المذكوره آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات^(٦و٣) حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكن الاستنتاج بأن الليكاند ثنائية السن اذ تناسقت عن طريق ذرتي الكبريت بذلك يمكننا وضع الصيغة التركيبية المقترحة والشكل الفراغي للمعقدات موضع الدراسة، حيث يتخذ معقد الحديد شكل هرم مربع القاعدة بينما يتخذ معقد النحاس شكلاً مربعاً مستويًا.



شكل ٨: الشكل الفراغي المقترح لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (APDTC)



شكل ٩: الشكل الفراغي المقترح لمعقد الحديد (III) مع الليكاند (APDTC) حيث $M=Fe^{+3}$

References

- 1) Didarul A.Mohammad N.and Rahman K.M.L.[2006]:Synthesis and Characterization of Dioxo-molybdenum (VI)Complexes of Dithiocarbamates J.Science.33.3:357-362.
- 2) Islami-Moghaddam M.Mansouri-Torshizi H.Divsalar A. and Saboury A.A.[2009]:Synthesis Characterization,Cytotoxic and DNA Binding Studies of Diimine Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of ShorHydrocarbon chain Ethyl dithiocarbamat Ligand .J.Chemical Society. 3:552-569.
- 3) Indah R., Ibrahim B. & Bohari M. Y.[2006]: New mixed ligands Complexes of Samarium(III) with Dithiocarbamates and 1,10-phenanthroline . Vol 10 (1):93-98.
- 4) Khwaja S. Shahab A.A ;Lutfullah and Yonas Ch.[2006] :Template synthesis of symmetrical transition metal Dithiocarbamates .J.Brazilian Chemical Society .17.no.1.
- 5) Muhammad A.A.Feroza H.W. Muhammad H.S.Allah B.Gh.Syed A.T.Jared I. AND Shahnila A.A.[2009]:Simultaneous Determination of Metal Ions as Complexes of Pentamethylene Dithiocarbamate in Indus River Water ,Pakistan .Arabian J.Chemistry .2(1):43-48.
- 6) AL-Hydary A.[1992]: Analytical Chemistry; Baghdad University .
- 7)Sutton D.[1968]:Electronic Spectra of Transition Metal Complexes .Mc Graw Hill Publishing Co.London.11 :pp146.
- 8) Al-Ghabsha T.S. and Al-Abaich M.G.i[1986]:Fundamentals of Analytical Chemistry; P.346.
- 9) Campos A. Anacona J.R. and Campos M.M.[1999]: Synthesis and IR Study of a Zn(II) Complex Containing aTetradentate Macrocyclic Schiff Base Ligand Antifungal Properties ,Main Group Met.Chem.,22:283-288.
- 10) Najm L .G.[2005] : Preparation and Characterization of some first Transition Metal Complexes in addition to zinc with dithiocarbamat Ligand, University of Mosul ,College of sciences,Chemistry Dep. M.Sc. Thesis.
- 11) Mohammed A . F[2005]:Prepration and Study of Some Transition and non-, Transition Metal Complexes with Thiuram Disulfid ,Dithiophosphate and dithiocarbamat Ligands, University of Mosul ,College of sciences,Chemistry Dep. M.Sc. Thesis
- 12) Hameid Kh. N [2005]: Prepration and Study of Some Transition Metal Complexes Of Oxidation State (III) and (IV) With Suiphur and Nitrogen Donor Ligands , University of Mosul ,College of sciences,Chemistry Dep. M.Sc. Thesis
- 13) Ahmad SH. A.[2005]: Prepration and Study of Some Hydrazine Dithiocarboxylate Complexes of Tin(IV) and Bismuth (III) by Oxidative-Addition Method , University of Mosul ,College of sciences,Chemistry Dep. M.Sc. Thesis

-
- 14)** Nakamoto K.[1997] :Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th Ed., Wiley Interscience Publication, New York, Part B.
- 15)** Nichollas D.[1979]:Complexes and First-Row Transition Elements], Macmillan Chemistry Text.