تحضير وتشخيص طيفي لمعقدي ايوني النيكل(II)و النحاس (II) مع الليكاند 2-[(4- برومو فنيل) آزو] - 4،5- ثنائي فنيل إميدازول (P-BrPAI)

أ.د.رحيم طاهر ألساعدي م.م.ابتهال كاظم كريم م.م. سحر عقيل حسين
قسم الكيمياء/كلية التربية للبنات/جامعة الكوفة

Abstract

The ligand of azo imidazole 2-[(4-Bromo phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole (P-BrPAI) have been prepared . Have also been prepared two chelate complexes by reacting this ligand with the metal ionsNi(II),Cu(II). The preparation has been conducted after fixing the optimum conditions of concentration and (pH).U.V-visible spectra of these complexes solutions have been studied for a range of (pH) and concentration which obey lampert-Beers Law.The structures of complexes are deduced according to mole ratio method which were obtained from the spectroscopic studies of the complex solutions .The ratios of metal: ligand obtained are (1:2) for both complexes of Ni(II)and Cu(II)) ions.The stability of complexes in solution were also studied at the optimum conditions.(UV-Vis) absorption spectra of ethanolic solution of complexes showed bathchromic shift , as compared with that of free ligand .The infrared spectra of the chelating complexes have been studied ,this may indicate that coordination between the metal ions and our ligand takes place.The conductivity measurements , Elemental analysis ,the percentage of metal ions and the measurements of magnetic susceptibility of the complexes were determined ,Depending on these results , in addition to, We may conclude that the proposed geometrical structures of the complexes of Ni(II), Cu(II) ions are octahedral .

الخلاصة

تم تحضيرالليكاند 2- [(4– برومو فنيل) ازو] -4 ،5 – ثنائي فنيل اميدازول-4)]-2-(P-BrPAI) Bromophenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole كما تم تحضير معقدات هذه الليكاند مع ايوني النيكل (II) والنحاس (II) ، وقد تم التحضير بعد تثبيت الظروف الفضلى من تركيز ودالة حامضية من خلال دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل مزج هذين الايونين مع محاليل الليكاند ولمدى واسع من الدالة الحامضية والتراكيز الخاضعة لقانون لامبرت – بير .وقد تم التعرف على التراكيب المحضرة للمعقدين عن طريق ايجاد النسبة المولية لعلاقة (الفلز : الليكاند) بوساطة دراسة اطياف (UV-Vis.) لمحاليل خلط الايونين الفلزيين مع الليكاند ، وبينت الدراسة انها (1 : 2) لكلا المعقدين. فضلاً عن التعرف على مدى استقرارية هذين المعقدين المحضرين مع مرور الزمن عند الظروف الفضلى . شخص الليكاندوالمعقدين الصلبين المحضرين بالوسائل التحليلية والطيفية المتاحة فقد تم تشخيصهما بوساطة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، كما تم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمعقدين. وقد بينت دراسة التوصيلية المولارية انعدام الصفة الايونية للمعقدين المذكورين كما تم اجراء التحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الايونات الفلزية لهذين المعقدين ، وبالاعتماد على النتائج المستحصلة فضلا عن قياسات الحساسية المغناطيسية لهذين المعقدين استطعنا الاستنتاج بان المعقدات الكيليتية اتخذت الشكل الهندسي الثماني السطوح في كلا المعقدين النيكل(II) والنحاس(II) .

المقدمة: مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة تمتاز بكونها ليكاندات جيدة التناسق مع الأيونات(1-3) الفلزية، نظراً لإحتوائها على ذرات واهبة للأكترونات كالنيتروجين والأوكسجين والكبريت، فضلاً عن وجود

مجموعة الآزو الجسرية (-N=N-) والتي تشكل أهمية كبيرة في إضفاء صفة اللون على هذه المركبات وقد أستغلت هذه الصفة وبشكل واسع في الدراسات الطيفية(4) لتعطي معقدات غالباًَّ ما تكون كيليتية وملونة، ولهذا نجد أن مركبات الازو إنتشرت وبشكل واسع ولاقت تطبيقات وإستخدامات واسعة النطاق في الحقول الصناعية والبايولوجية والطبية(5-8). وفي مجال الكيمياء التحليلية استخدمت هذه المركبات ككواشف في التحليل الكمي والنوعي(10,9) . و تعتبر الحلقات الخماسية والسداسية هي الاكثر انتشاراً بين مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة (12,11) ، ومن الامثلة على المركبات الحلقية الخماسية هو الايميدازول والذي يوجد في الهسيتامين (13).و الايميدازول مركب حلقي غير متجانس مشتق من البايرول باستبدال ذرة الكاربون في الموقع β بذرة نتروجين (14). ان وجود مجموعة الازو ايمين (N=N-C=N) في هذا النوع من مركبات الازو جعلتها قادرة على تكوين معقدات كيليتية مستقرة مع عدد واسع من الايونات الفلزية (15-17) .

المواد والأجهزة المستعملة

تمتازجميع المواد الكيميائية المستخدمة في البحث بنقاوتها العالية ومناشئها العالمية عدا(4،5-ثنائي فنيل اميدازول) فقد تم تحضيره وفق مانشر بالادبيات (18). و تم اجراء القياسات التحليلية والفيزيائية لليكاند المحضرة ومعقداتها باستعمال الاجهزة الأتية: قيست الدالة الحامضية للمحاليل المحضرة باستعمال جهاز (PH– meter), 720 , WTW 82362 .تم قياس اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمسح اطياف الليكاند ومعقداتها الفلزية لبناء منحنيات المعايرة باستعمال جهاز . UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu – UV – 1700)و قيست امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية في عموم

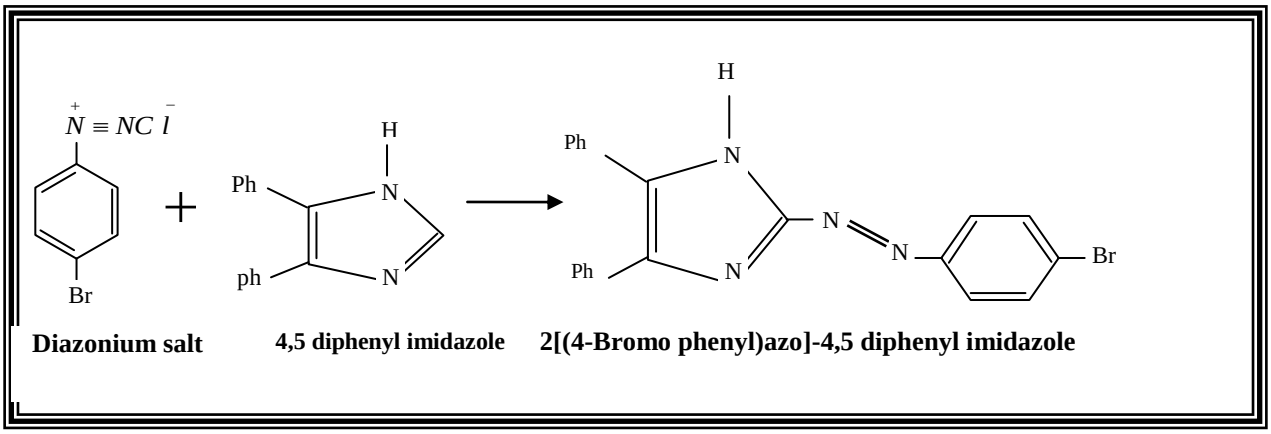
التجارب باستعمال الجهاز

UV-VisibleSpectrophotometer , TR UV 754 . قيست اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها بأستعمال جهاز Testscan Shimadzu FTIR 8000 series في كلية العلوم / جامعة الكوفة قيست درجة الانصهار لليكاند ومعقداتها المحضرة باستعمال جهاز . Stuart Melting point Apparatus كما تم التحليل الدقيق للعناصر (C H N) تم لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة باستعمال جهاز .. Euroverctor,EA 300 A,Italy في جامعة اهل البيت – المملكة الاردنية الهاشمية.

وقيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخلبية المحضرة باستعمال جهاز Digital conductivitymeter Alpha – 800 . في كلية العلوم جامعة الكوفة. تم اجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستعمال طريقة فراداي باستعمال جهاز . Balance Magnetic susceptibility model – M.S.B. Auto . في كلية العلوم /جامعة النهرين .وضبطت الاوزان المطلوبة من الليكاند واملاح الايونات الفلزية والمواد الاخرى المستعملة بالميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الاربعة.HR – 200 , Sartorius , EXT SW .

الجزء العملي

تحضير الليكاندالجديدة 2- [(4- بروموفنيل) ازو] -4 , 5- ثنائي فنيل اميدازول(19) :اذيب (0.01) مول (1.79) غم من بارا بروموانيلين في مزيج مكون من (2) مل من (12) مولاري حامض الهيدروكلوريك مع (10) مل من الماء المقطر و (10) مل من الايثانول المطلق . بُرد المزيج الى درجة (0C°) واضيف له (7) مل من محلول نتريت الصوديوم المائي (10%) قطرة فقطرة مع التحريك المستمر و ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق (5C°) ، ترك المحلول ليستقر لمدة (15) دقيقة بعد اتمام الاضافة . اعقبها اضافة محلول ملح الدايازونيوم قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول (0.01) مول (2.2) غم من مشتق الاميدازول المذاب في مزيج من الايثانول (150) مل مع (50) مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) المبرد الى درجة (5-0C°) لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي . ترك المحلول الى اليوم التالي ، اضيف له الماء المقطر وحمض بقطرات من حامض الهيدروكلوريك حيث تكون راسب برتقالي ، غسل عدة مرات بالماء المقطر بعد ترشيحهُ واعيدت بلورته باستعمال محلول الايثانول – ماء (1 : 1) ، رشحت البلورات البرتقالية وتركت لتجف في الهواء وكما موضح بالمعادلة التالية:



الشكل (1) تحضير الليكاند (P-BrPAI)

تحضير المعقدات الصلبة

حضر المعقد الكيليتي الصلب اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة موليةحيث كانت النسبة المولية(1:2) اذ تم تحضير معقد النيكل باضافة (0.002 مول ، 0.818 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمرالى (0.001 مول ،0.273 غم) من كلوريد النيكل (II) المذاب في المحلول الدارئ عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 9) ، لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون احمر ، رُشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم ترك ليجف ، بعدها تم حساب النسبة المئوية للناتج ودرجة الانصهار.و تم تحضير معقد النحاس باضافة (0.002 مول ، 0.818 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمرالى (0.001 مول ،0.170 غم) من كلوريد النحاس (II) المذاب في المحلول الدارئ عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 9) ، لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون بني محمر ، رُشح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم ترك ليجف ، بعدها تم حساب النسبة المئوية للناتج ودرجة الانصهار.

النتائج والمناقشة

تشخيص الليكاند ومعقداتها الفلزية

ان الليكاند(P-BrPAI) هو عبارة عن بلورات برتقالية اللون في حين اظهرت معقداتها الفلزية الوان تراوحت بين الاحمر والارجواني . وان كلا من الليكاند ومعقداتها غير ذائبة في الماء لكنها ذائبة في معظم المذيبات العضوية ونلاحظ في الجدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداتها الفلزية

الجدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداتها الفلزية

درجة الانصهار C°	اللون	الاسم الكيميائي	الصيغة الجزيئية

$C_{15}H_{12}N_2$	4,5- Diphenylimidazole	ابيض	229 – 230
$C_{21}H_{15}N_4Br$	2-[(4-Bromophenyl) o]-4,5-diphenylimidazole	برتقالي	209
[Ni $C_{21}H_{15}N_4Br)_2C_{l2}$]	Bis(2[(4-Bromophenyl)azo] 4,5-diphenylimidazole)dichloro Nickel (II).	احمر	169
$[Cu(C_{21}H_{15}N_4Br)_2C_{l2}]$	Bis(2[(4-Bromophenyl)azo]4,5-diphenylimidazole) dichloro Copper (II).	بنـــــي محمر	145

تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات

تعد طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز: الليكاند) فهي الطريقة الاكثر شيوعاً في تحديد صيغ معقدات ليكندات الازو (20) لما تتمتع به من بساطة إذ يتم فيها قياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل التي تكون حاوية على كمية ثابتة من الايون الفلزي مع كميات متزايدة من الليكاند عند (λmax) مع عدم ظهور أي امتصاص لكل من الليكاند او الايون الفلزي في تلك المنطقة التي يكون عندها امتصاص المعقد ..ويوضح الجدول (2) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل هذين المعقدين عند التركيز الافضل و (λmax) .اذ اظهرت النسبة المولية (2:1) لكلا المعقدين وهذا مشابه لمعظم معقدات الاريل اميدازول ازو(21-22) .

الجدول (2) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل الليكاند والمعقدين الكيليتين عند التركيز الافضل و(λmax) وقيم ثوابت الاستقرارية .

Ligand	Metal Ion	PH	λmax	Metal:Ligand	β	Log β
P-BrPAI	Ni(II)	9	503	1:2	2.06x 1014	14.31
	Cu(II)	9	506	1:2	9.58 x 1014	14.98

حساب ثابت الاستقرارية

يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت استقرار المعقدات في محاليلها ، ولاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة (23) وفي دراستنا هذه تم استغلال قيم الامتصاص المستحصلة من حسابات النسب المولية للمعقدات الكيليتية ، والتي تمت مناقشتها سلفا ، وقد حُسبت الثوابت المشار اليها وفقاً للمعادلات (24) الاتية : $\beta = \frac{1-\alpha}{4\alpha^3 c^2}$ وقد تم حساب قيم (β) التي تمثل ثابت التكوين (او ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من المعادلة السابقة بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة التالية :- $\alpha = \frac{Am - As}{Am}$

اذ ان : (As) = هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .(Am) = قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول .c = تركيز المعقد الذي يكافئ تركيز الملح للايون الفلزي المستعمل(التركيز الامثل لكل ايون فلزي). وقد ثبتت قيم (β)و(Log β) في الجدول (2)

تبين النتائج المستحصلة من هذه الدراسة ان قيم β للمعقدات الكيليتية لكل من النيكل والنحاس الثنائية التكافؤ تتفق مع النتائج العملية لسلسلة (آرفنج – وليامز) (25) إذ تتدرج ثوابت تكوين معقدات الايونات الفلزية ثنائية الشحنة الموجبة بحسب الترتيب الاتي :- $Ni(II) < Cu(II)$

التوصيلية المولارية

تمت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة لليكاند (p-BrPAI) بتركيز (3-10 X 1) مولاري في مذيب الايثانول وفي درجة حرارة المختبر ، وثبتت النتائج في الجدول (3) ، وقد بينت هذه الدراسة انعدام الصفة الايونية لهذه المعقدات . وتتفق هذه النتائج مع ماورد في الادبيات (26) بشأن التوصيلية المولارية للمعقدات الخالية من الصفة الايونية .وبالاعتماد على هذه النتائج يمكن اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات الصلبة.

الحساسية المغناطيسية

تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكيليتية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة (298K) والقيم المستحصل عليها مثبتة في الجدول(3) وتتفق هذه القيم مع نتائج كثير من معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح (27) ومعقدات النحاس(II) التي اتخذت الشكل ثماني السطوح(28) .

الجدول (3) قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدي النيكل والنحاس مع الليكاند (p- BrPAI)

Complex	Λm (S.mol-1.cm2) In Ethanol	μ_{eff}
[Ni L2 Cl2]	13.4	4.24
[Cu L2 Cl2]	16.2	2.98

التحليل الدقيق للعناصر

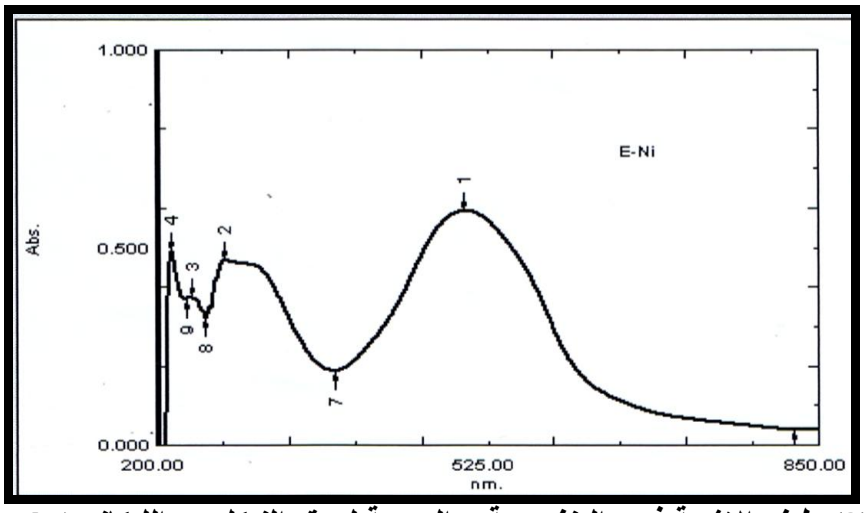
وتستعمل تقنية التحليل الدقيق للعناصرلتشخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة ، وقد ادرجت نتائج التحليل المذكورة في الجدول (4) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل جلي التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الفلز: الليكاند) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكيليتية المحضرة .

الجدول (4) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C H N) لكل من الليكاند (p-BrPAI) ومعقداتها

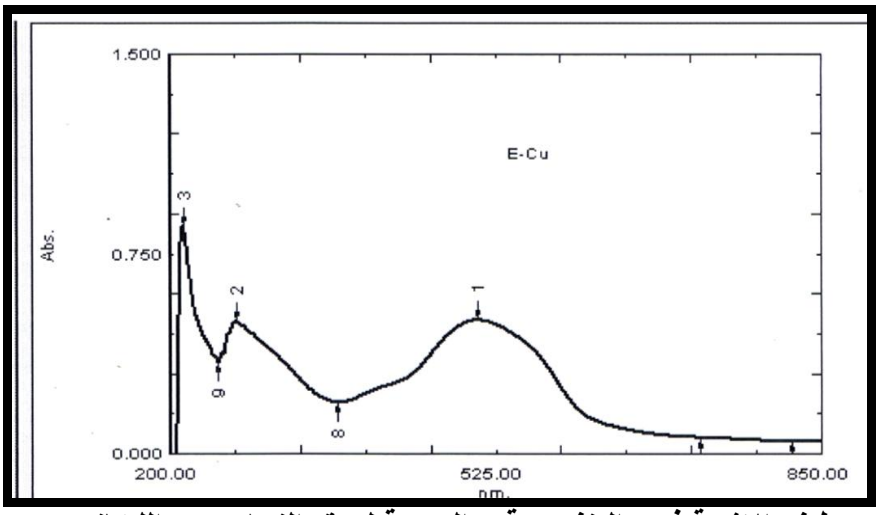
Compound	C %		H %		N %		M %	
	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
C21H15N4Br	62.53	62.11	3.72	3.52	13.89	13.36	……	……
[Ni (C21H15N4Br)2Cl2]	53.86	53.40	3.20	3.06	11.97	11.77	6.26	6.17
[Cu(C21H15N4Br)2Cl2]	53.58	53.23	3.18	2.99	11.90	11.61	6.75	6.48

اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

أظهرت اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المعقدات المحضرة في الايثانول قمم امتصاص في المواقع نفسها تقريباً التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاند ولاسيما تلك المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة. وعلى العموم فان جميع هذه المعقدات اظهرت (λ max) اعلى مما هو عليه في الليكاند الحرة وكما هو موضح بالاشكال (2) و (3) وتتفق نتائجنا هذه مع ما نشر في الادبيات(17,4,3) حول حصول ازاحة حمراء في معقدات هذا النوع من الليكاندات.



الشكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل مع الليكاند (p-BrPAI)



الشكل (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس مع الليكاند (p-BrPAI)

اطياف الاشعة تحت الحمراء

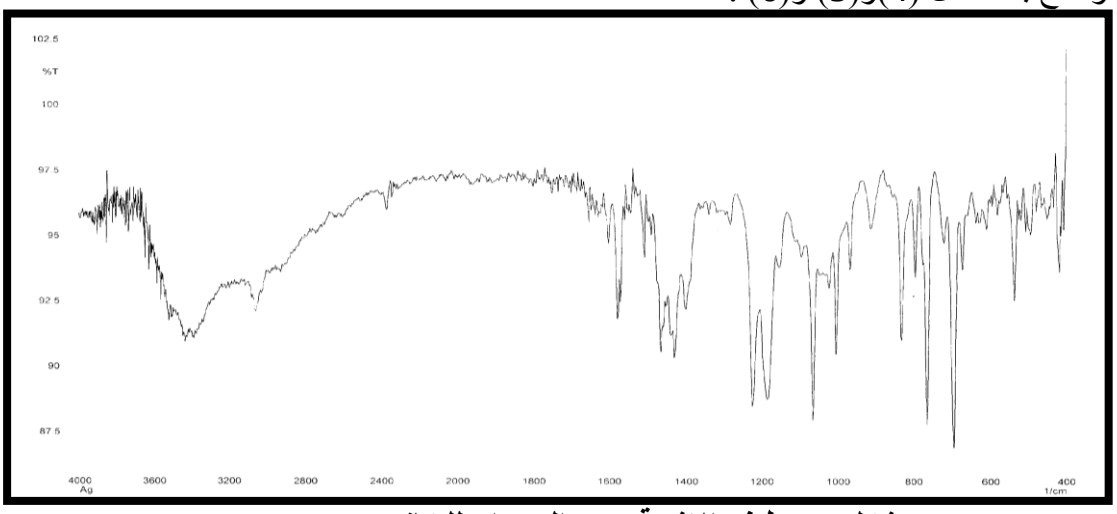
اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط ضعيفة الشدة عند التردد (3400 cm-1) تعود الى الاهتزازات الامتطاطية للاصرة (N – H) لحلقة الاميدازول (30,29) ، ولم تعاني هذه الحزمة اية تغيرات تذكر في اطياف المعقدات مما يدل على عدم ارتباط الايون الفلزي مع ذرة النيتروجين(N1) لحلقة الاميدازول غير المتجانسة. اما حزمة امتطاط الاصرة v(C –H) الاروماتية فقد ظهرت عند التردد (3040 cm-1) في طيف الليكاند الحرة الا انه لم يطرا تغير يذكر على هذه الحزمة في المعقدات من ناحية الشدة والشكل والموقع .لقد اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط قويةالشدة عند التردد (1585 cm-1) تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة C) (N = لحلقة الاميدازول كما اظهر طيف المعقد الكيلتي تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة ويعزى سبب هذا الاختلاف للمشاركة المزدوج الالكتروني غير الآصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول في عملية التناسق مع الايون الفلزي كما اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط متوسطة الشدة عند التردد(1452 cm-1) اعزيت الى ترددات الاهتزازات الخاصة بمجموعة الازو(-N=N-) فقد عانت الحزمة تغيرا ملحوظا في الشكل والشدة والموقع في طيف المعقد الكيليتي مما يشير الى اقحام المزدوج الالكتروني لذرة النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية (24) بعملية التناسق . ظهور حزم امتطاط ضعيفة الشدة في طيف معقد النيكل و طيف معقد النحاس المحضرعند التردد (420cm-1) ,(450cm-1) على التوالي وعند مقارنة هذاالطيف بطيف الليكاند الحرة لم تظهر في طيف الليكاند وتعود هذه الحزمةالى تردد الامتطاط

للاصـــــرة (M – N)v وان وجود الاصـــــــــرة (M – N) هو من الادلة الواضحة التي تشير الى حصول التناسق بين الايون الفلزي و الليكاند. وكما موضح بالجدول (5):-

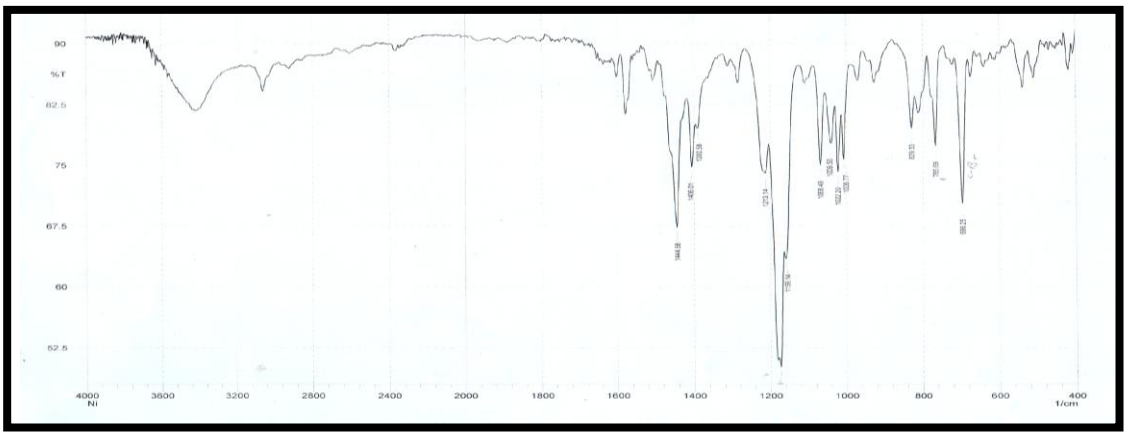
الجدول (٥)

COMPOUND	C=N	N=N	M-N
C21H15N4Br	1585	1452	-
[Ni(C21H15N4Br)2Cl2]	1580	1444	450
[Cu(C21H15N4Br)2Cl2]	1580	1444	450

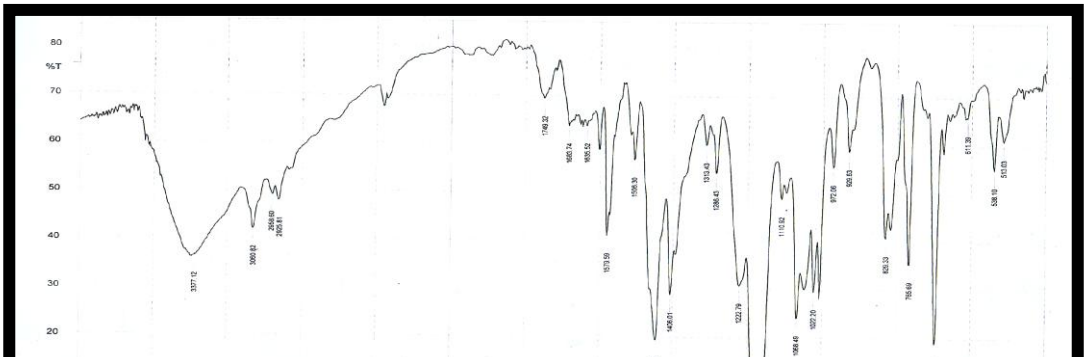
وكما موضح بالاشكال (4)و(5) و(6) .



شكل (4) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (p-BrPAI)

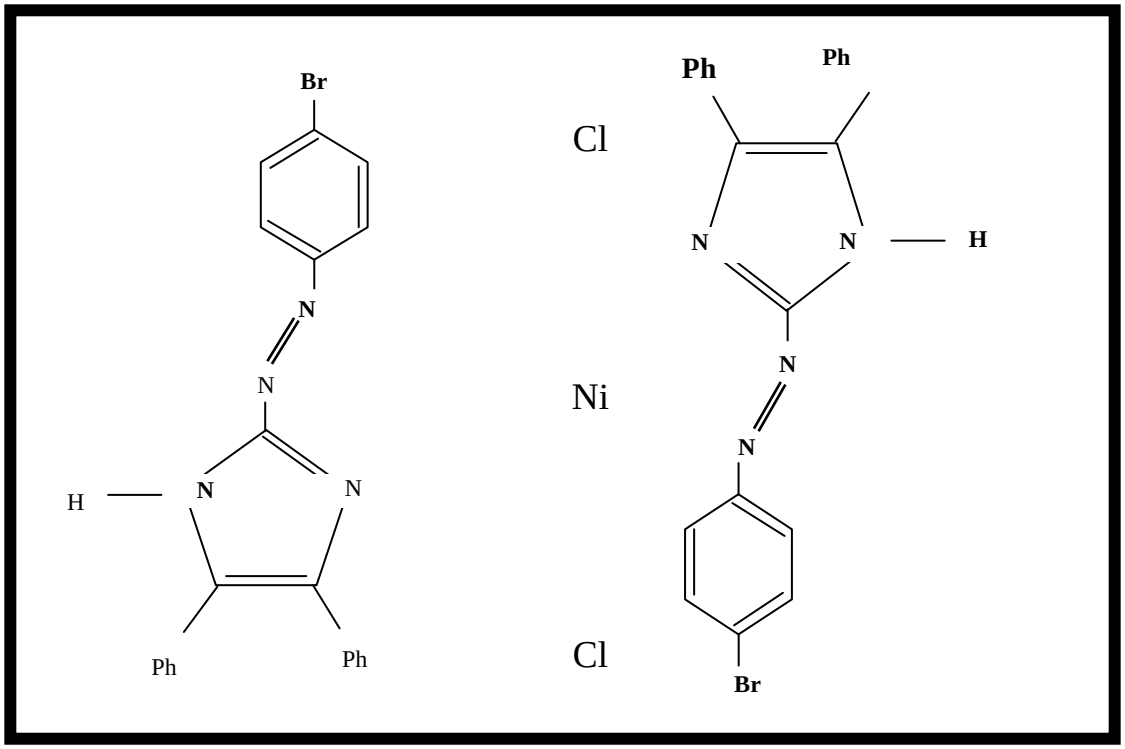


شكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل مع الليكاند (p-BrPAI)

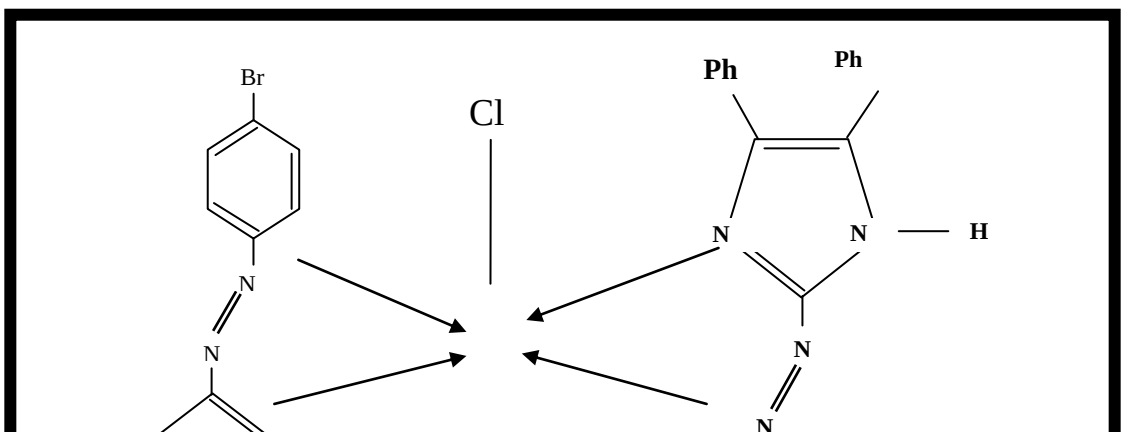


شكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس مع الليكاند (p-BrPAI)

واستناداً الى معطيات القياسات التشخيصية المذكوره آنفا للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات(31) حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكننا الاستنتاج بان الليكاند سلكت كليكاند ثنائية السن ، اذ تناسقت من خلال ذرتان واهبتان اولاهما ذرة نيتروجين حلقة الاميدازول وثانيها ذرة نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة التي شاركت بالارتباط مع الايون الفلزي لتكوين حلقة كيليتية خماسية مستقرة .من كل ما تقدم يمكننا اقتراح الصيغة الفراغية للمعقدات موضوع الدراسة اذ يمكننا القول ان الاشكال الفراغية لهذه المعقدات المحضرةهو ثماني الســــــطوح(Octahedral) ،وكما موضح في الشكلين (7و8).



الشكل (7) الصيغة الفراغية المقترحة لمعقد ايون النيكل (II)



الشكل (8) الصيغة الفراغية المقترحة لمعقد ايون النحاس (II)

References

1-M. S. Masoud, G. B. Mohamed, Y. H. Abdul- Razek, A. E. Ali and F.N.Khairy, J. Kore. Chem. Soc., 46, 2(2002).
2-L.S.G.Teixeira,A.C.S.Costa,S.L.C.Fereeiras,M.L.Freitas, and M.S. Carvalho, J. Barz. Soc.,10 , 6(1999).
3-R.T.Mehdi ; A.M.Ali ; Ibn Al-Haitham J.for pure and appl.sci,118 (3),50,(2005).
4-A.M.Ali;H.J.Mohammed and A.J.Khadim; the Islamic University .J, 85,94,(2008).
5-G. Mcmullan, C. Meehan, A. Conneely N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant and W.F. Smyth; Apple. Microbiol. Biotechnol., 81-8756(2001).
6-H. Arfmann and W.R. Abraham; Bio. Sci., 48 ,52(1993).
7-S. Wang, S. Shen and H. Hu; Dyes and pigments., 195-198,44(2000).
8-F.A. EL-Saied, M.I. Ayad, R.M. Tssia and S.A. Ali; polish. J. Chem. 773,75(2001).
9-P. Nagaraja, M. Kumar and K.S. Rangappa; Anal Sci., 439-442,17(2001).
10-B.Maria and P. Katarzyna; Anal. Chem., 87-9548(2003).
11-A. S. Burlov , A. S. Ansyshkina , G. G. Sadikiv and L. N. Divaeva ; Koord. Khim. ; 26 , 691 (2000) .
12- G. W. Latmer , Talanta , 1 , 15 (1981) .
13-F. A. Carey, " Organic Chemistry", 3rd .ed., McGraw-Hill, Inc. America, p.453 , 454 , 1134,(1996).
14- L. Paquette . " Principles of Moderen Heterocyclic Chemistry " , Translation by F. A. Hussain , (1986) .
15-M. Sham Sipur , T. Pour Shaberi , A. Reza Karami and M. Hosseini ; Anal. Chem. , 501 , 55 (2004) .
16--R.T.Mehdi and A.M.Ali ; Nationl.J.of Chem., 20,540,(2005).
17- A.M.Ali and R.T.Mehdi ;Al-Mustansirya.J.Sci., 16(4),1(2005).
18- K. Hofmann , " Imidazole and its Derivatives " , Inter Science . ; New York (1953) .

19- Salwinska & Silesian . pol . J. Chem . 53(11),2339,(1974).
20- J. W. Ewing , " Instrumental Methods of chemical Analysis " , 5th ed. , MC Graw – Hill Book Company , (1985)
21- D. Das and C. Sinha ;Transition Met. Chem.. , 23 , 517 (1998) .
22-S.Pal,D.Das,P.Chattopadhyay,C.Sinha, Polyhedron .,19,1263,(2000).
23- - M. A. Hadi ; M. Sc. Thesis , University of Kufa , (2007) .
24- T. S. Al-Ghabsha and M. Q. Al- Abachi , " Fundamentals of Analytical Chemistry " , (1986) .
25- J. E. Huheey " Inorganic Chemistry" : , Principle of structure and Reactivity , Harpor and Row , New York , (1983) .
26- D. A. Skooge , " Fundamentals Analytical Chemistry " , 5th ed. , New York (1988) .
27- C. B. Matho ; J. Ind . Chem. Soc. , 4841, 484 (1980) .
28- S. Roo and H. Reddy ; J. Ind. Chem.. , 35 , 681 (1996) .
29- Robert.M. Silverstein and Franeis X . Webster " Spectrometric Identification of Onganic Compounds " New York , Wiely and Sons , Iuc 6 th Ed (1996).
30- O.Yamauchi and H.Tanaka ;Talanta,20.203.(1970).
31- H.Ouama,A.Ohashi and H.Watarai.;Anal.Sci.,20 ,1543,(2004).