https://doi.org/ 10.5281/zenodo.23196987

البحث العلمي الهادف: ركيزة التنمية المستدامة

تحضير وتشخيص للعدد من معقدات الكادميوم(II) الحاوية على ليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol والفوسفينات واستخدامها كسلائف لتحضير كبريتيد الكادميوم ودراسة خصائصه النانوية

عماد محمد عوسج الجنابي[1] ، رسل عدي خالد[2]، احمد شاكر مرموص الجنابي[1]، احمد صباح فيحان[1]

[1] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق

[2] مديرية تربية صلاح الدين، صلاح الدين، العراق

الملخص

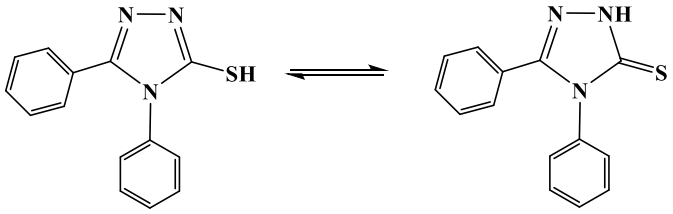
حضرت معقدات الكادميوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (DiphtrSH) والفوسفينات الثالثية {ثلاثي فنيل فوسفين Ph3P و $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ (dppe) و $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ (dppp) } وذلك من مفاعلة المعقد$[Cd(DiphtrS)_2]$ (1) مع الفوسفينات الثالثية لتعطي معقدات رباعية التناسق حول ايون الكاديوم الثنائي وذات الصيغة$[Cd(DiphtrS)_2(PPh_3)_2]$ (2) و $[Cd(DiphtrS)_2(dppe)]$ (3) و$[Cd(DiphtrS)_2(dppp)]$ (4) ، والتي يتناسق فيها الليكاند $DiphtrS^-$ بشكل ثنائي السن في المعقد (1) من خلال ذرتي الكبريت والنتروجين، اما في المعقدات (2–4) فانه يتناسق بشكل احادي السن من خلال ذر كبريت مجموعة الثايوليت. واستخدمت المعقدات المحضرة كسلائف لتحضير كبريتيد الكادميوم، ودرست الخصائص النانوية باستخدام تقنيتي حيود الاشعة السينية للمسحوق والمجهر الضوئي الماسح، واظهرت النتائج ان مركب الـ CdS المتكون كان بهيئة بلورية وتراوحت الابعاد بين 34 – 78 نانومتر، وكانت الاشكال للجسيمات النانوية المحضرة بهيئة اشكال اسطوانية وكروية منتظمة وغير منتظمة وبعض الاشكال غير المنتظمة.

الكلمات المفتاحية: الكادميوم، الثايون، تترازول، الفوسفين، كبريتيد الكادميوم، CdS.

1. المقدمة

لقد حظيت كيمياء معقدات الايونات الفلزية الحاوية على ليكاندات الثايونات بالاهتمام الكبير من قبل الباحثين بسبب صفاتها التركيبية المميزة والاهمية الحيوية والصناعية لهذه المركبات ومعقداتها في المجالات الحياتية المهمة **[1–7]**، حيث تم توظيف هذه الليكاندات في تطبيقات متنوعة منها ككواشف لتحلل الأيونات اللاعضوية في الاوساط الحامضية او القاعدية، بالإضافة الى ذلك , أظهرت فعالية مهمة كمضادات بكتيرية وضد الفطريات ، وكذلك كعوامل منظمة في نمو النباتات وتطورها، بالإضافة الى الفعالية الطبية والدوائية العالية خصوصا لمعقداتها الفلزية **[4–7]**. بالإضافة ان ارتباط مجاميع الثايول (S-H) بحلقات غير متجانسة حاوية على ذرات مانحة أخرى كالنتروجين والاوكسجين والكبريت او مزيج نها يعمل على زيادة قدرة هذه المركبات على التناسق والارتباط مع الايونات الفلزية المختلفة **[7–10]**.

ومن العوامل المهمة التي تثير الاهتمام في هذه الجزيئات هي التوتومرية البروتوتروبية Prototropic tautomerism وعلى وجه الخصوص نوع التوتومر الموجود في المحلول، حال تكوين آصرة فلز – ليكاند امر بالغ الاهمية، ان الصيغتين الاغلب شيوعا لمعظم الثايونات الحلقات غير المتجانسة الحاوية على النتروجين هو الثايول (I)، الثايون (II) وكما هو موضح بالشكل (1) **[11]**.



(I) **(II)**

الشكل 1: التوتومرية في ليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol لصيغتي الثايول(I) والثايون (II).

تعد الفوسفينات الثالثية (PR_3) من الليكاندات المهمة في التفاعلات المحفزة بالأيونات الفلزية الانتقالية. ولهذه الفوسفينات تأثيرات الكترونية وفراغية مؤثرة على استقرار وفعالية الايونات الفلزية والمعقدات الحاوية عليها [12، 13].

تم اجراء دراسات مكثفة على معقدات الايونات الفلزية الحاوية على مزيج من ليكاندات ثايونات الحلقات غير المتجانسة والفوسفينات مع تركيز خاص على تطبيقاتها المختلفة في الجوانب الحيوية والصناعية. وقد شملت هذه الدراسات ايونات فلزية انتقالية شائعة مثل النيكل (II)، والنحاس (II)، الفضة (I)، والزئبق (II)، والكادميوم (II)، والبلاديوم (II)، والبلاتين (II)، والروديوم وغيرها [13–22] وبناءً على ما سبق فان الهدف من هذا البحث هو تحضير وتشخيص عدد من معقدات الكادميوم(II) الحاوية على مزيج من ليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (DiphtrSH) ودراسة إمكانية استخدامها كسلائف للحصول على كبريتيد الكادميوم CdS ودراسة بعض الخصائص النانوية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية للمسحوق و المجهر الضوئي الماسح.

2. الجزء العملي

1.2 الأجهزة والمواد

استخدمت خلات الكادميوم $Cd(oAc)_2.xH_2O$ والمذيبات المناسبة والفوسفينات الثالثية (Ph_3P, dppe, dppp) وليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol والمجهزة من الشركات العالمية بشكل مباشر ومن دون أي تنقية. استخدم جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء لقياس الاطياف والمجهز من شركة Shimadzu وضمن المدى 400 – 4000 سم$^{-1}$ ، أُجري التحليل العنصري على جهاز تحليل CHN من النوع Carlo-Erba 1106 في جامعة طهران – المختبر المركزي، سُجّلت أطياف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون والفسفور–31 باستخدام جهاز من Gemini 2000 باستخدام DMSO-d6 كمذيب، في جامعة طهران – المختبر المركزي.

2.2 تحضير المعقد $[Cd(DiphtrS)_2]$ (1)

اضيف محلول من ليكاند DiphtrSH (0.507 غم ، 2.000 مليمول) في الايثانول (15 مل) والحاوي على قطرات من ثلاثي اثيل امين كقاعدة الى محلول مائي من خلات الكادميوم الثنائي (0.231 غم ، 1.000 مليمول) في (10 مل) ، تكون راسب ابيض مصفر بعد الإضافة مباشرة، حُرك المزيج لمدة ثلاث ساعات بدرجة حرارة (50 °م) ، ثم بعدها رشح الراسب المتكون وغسل بالماء المقطر وجفف في الفرن تحت الضغط المخلخل.

3.2 تحضير المعقد $[Cd(DiphtrS)_2(PPh_3)_2]$ (2)

اضيف محلول من ليكاند ثلاثي فينل فوسفين Ph_3P (0.525 غم ، 2.000 مليمول) في ثنائي كلوروميثان (10 مل) الى عالق ابيض مصفر من المعقد (1) (0.617 غم ، 1.000 مليمول) في الايثانول (10 مل)، تغير لون العالق الى اللون الأبيض بعد الإضافة، حُرك المزيج لمدة ست ساعات بدرجة حرارة (80 °م) ، ليعطي محلول شفاف خلال عملية التحريك، وبعدها ترك المزيج في المختبر ليتبخر المذيب، جمع الراسب الابيض المتكون بعد تبخر المذيب المستعمل وجفف وغسل بالإيثانول وجفف في الفرن تحت الضغط المخلخل. حضر المعقدين $[Cd(DiphtrS)_2(dppe)]$ (3) و $[Cd(DiphtrS)_2(dppp)]$ (4)

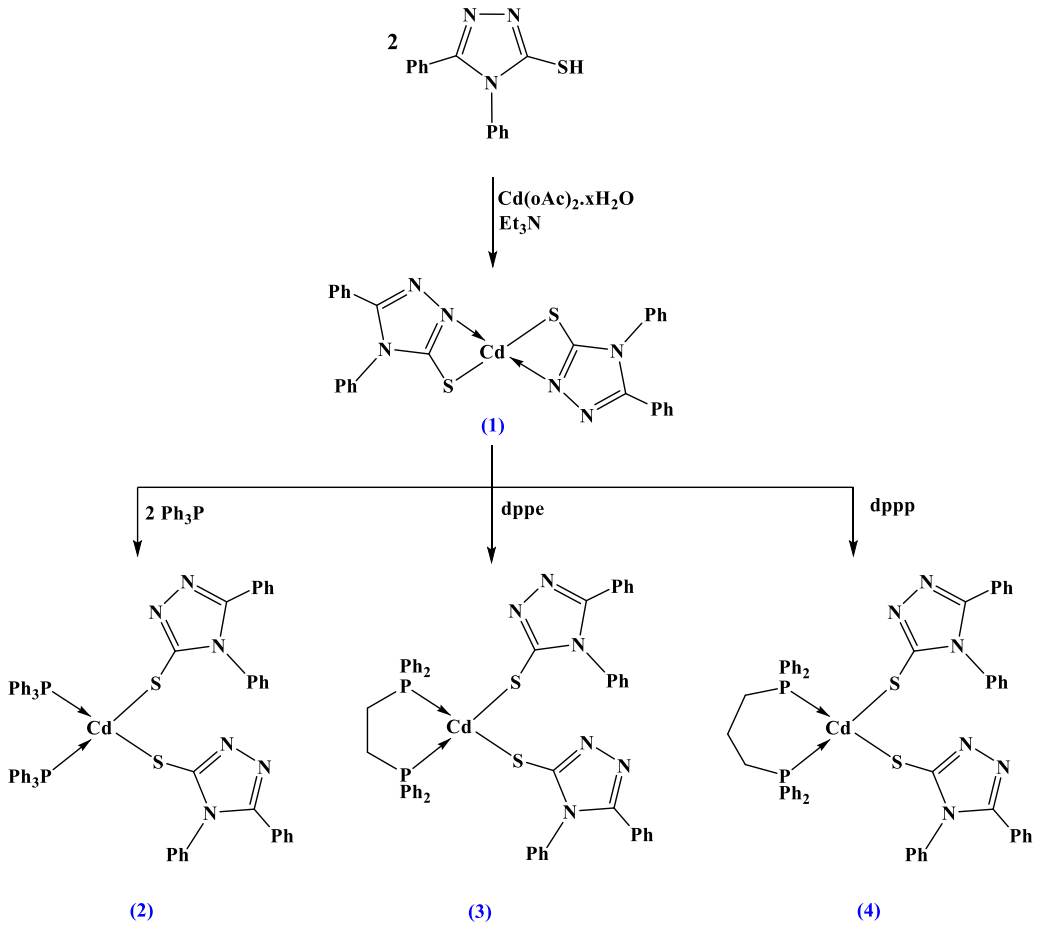
4.2 تحضير كبريتيد الكادميوم CdS

حضر مركب كبريتيد الكادميوم باستخدام الطريقة المذكورة في الادبيات [23]

تم اضافة المعقد **1** (0.5 غرام) في غليكول الإيثيلين ethylene glycol (15 مل) داخل دورق زجاجي، ثم سُخن الخليط إلى درجة حرارة (120 °م)، مع الحفاظ على هذه الحرارة لمدة 5 دقائق. بعد تبريد المزيج، تم تصفية الرواسب الصفراء الناتجة وغسلها بالميثانول للحصول على جسيمات نانوية نقية من كبريتيد الكادميوم (CdS1). وتم اتباع نفس الإجراء لتحضير جسيمات نانوية من كبريتيد الكادميوم (CdS2) من المعقد 2، و (CdS3) من المعقد 3.

3. النتائج والمناقشة

حضر المعقد $[Cd(DiphtrS)_2]$ من مفاعلة مولين من ليكاند الثايون مع مول واحد من خلات الكادميوم المائية في وسط قاعدي واستخدام كمعقد اساس و ذلك بمفاعلته مع مولين من ثلاثي فينيل فوسفين (Ph_3P) أو مول واحد من dppe أو dppp للحصول على معقدات جديدة لأيون الكادميوم الثنائي حاوية على مزيج من ليكاند الثايول والفوسفينات (**المخطط 1**).



المخطط 1: تحضير المعقدات **(1–4)**

شُخصت المعقدات الناتجة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطـيسي ($^{1}H,^{31}P$-NMR) والموصلية الكهربائية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر بالإضافة الى دراسة بعض الخصائص النانوية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية للمسحوق والمجهر الالكتروني الماسح. ادرجت بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة ونسبة المنتوج والموصلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر في الجدول (1). واظهر نتائج التحليل الدقيق للعناصر التوافق العالي بين القيم المحسوبة نظرياً والقيم المحسوبة عملياً، بالإضافة الى ان قيم الموصلية المولارية كانت واطئة وتقع ضمن المدى للمواد غير الموصلة وهذا يشير الى جميع المعقدات المحضرة هي مواد غير الكتروليتية.

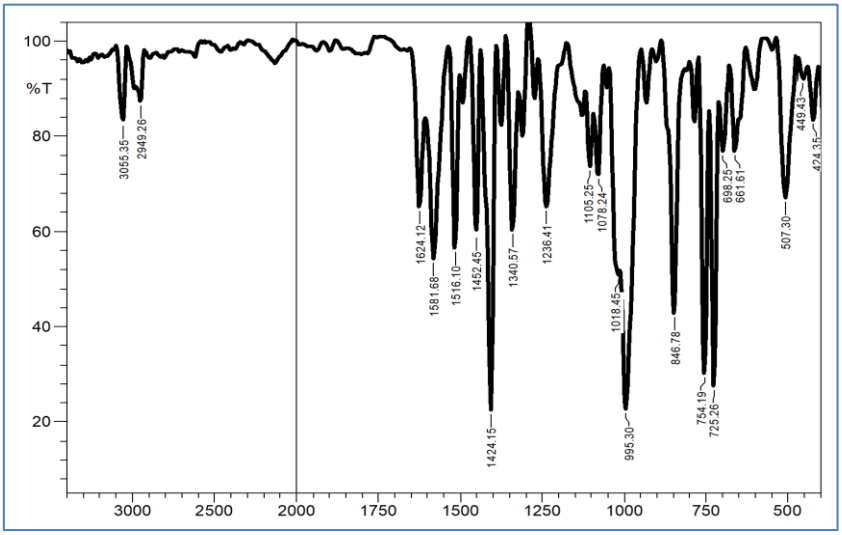
الجدول 1: بعض الخصائص الفيزياوية ونسبة الناتج وموصلية المحلول والـ CHN للمعقدات المحضرة

CHN analysis % Calc. (Found)			Λ*	Yield %	m.p. (c°)	Color	Compounds	Seq.
N	H	C						
13.62 (13.76)	3.27 (3.52)	54.40 (54.52)	12	78	267-269	Off white	**[Cd(DiphtrS)$_2$]**	**1**
7.36 (7.41)	4.41 (4.62)	67.33 (67.29)	9	91	234-234	White	**[Cd(DiphtrS)$_2$(PPh$_3$)$_2$]**	**2**
8.28 (8.40)	4.37 (4.51)	63.87 (63.78)	10	87	189-193	White	**[Cd(DiphtrS)$_2$(dppe)]**	**3**
8.16 (6.23)	4.50 (4.56)	64.14 (64.11)	13	79	219-221	White	**[Cd(DiphtrS)$_2$(dppp)]**	**4**

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd(DiphtrS)$_2$] عدم ظهور حزمة (S-H) التي كانت موجودة في طيف الليكاند الحر (DiphtrSH) عند التردد (2793 سم$^{-1}$)، وهذا يعني حصول عملية إزالة البروتون وتكون ايون سالب وحصول إزاحة في تردد مط مجموعة الـ (C=N) نحو قيمة أدنى مما يعني حصول تناسق بشكل ثنائي السن من خلال ذرة كبريت مجموعة الثايوليت ونتروجين الحلقة غير المتجانسة. فيما أظهرت أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات الحاوية على الفوسفين كليكاندات مشاركة حزمتين قوية ضمن المدى (1424–1434)سم$^{-1}$ و (498–507) سم$^{-1}$ على التوالي، والتي اعزيت الى مط ν(P-Ph) و انحناء ρ(P-C) [19–20] (**الشكل 2**) .وكذلك أظهرت الاطياف تردد مط مجموعة C=N لم يحصل فيها تغير او حصل فيه تغير طفيف اقل قليلاً عما كان عليه في الليكاند الحر، حيث ظهر ضمن المدى (1618 – 1624) سم$^{-1}$ وهذا يدل على عدم اشتراكها في التناسق مع ايون الكادميوم(II) (الذي كان يظهره في المعقد الاساس) وهذا يعزز الصيغة المقترحة لتناسق الليكاند (DiphtrS$^-$) بشكل احادي السن من خلال ذرة كبريت مجموعة الثايوليت [20–26]. وكما اظهر الاطياف حزم اضافية لم تكن موجودة في اطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة وهي ν(Cd-X) حيث (X= N, S, P) والتي ظهرت ضمن المـدى (424– 442) سم$^{-1}$ و (449 – 483) سم$^{-1}$ [24–26] . ذكرت بقية الحزم في **الجدول (3–2)**.

الجدول 2: بعض قيم الترددات المختارة في أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة

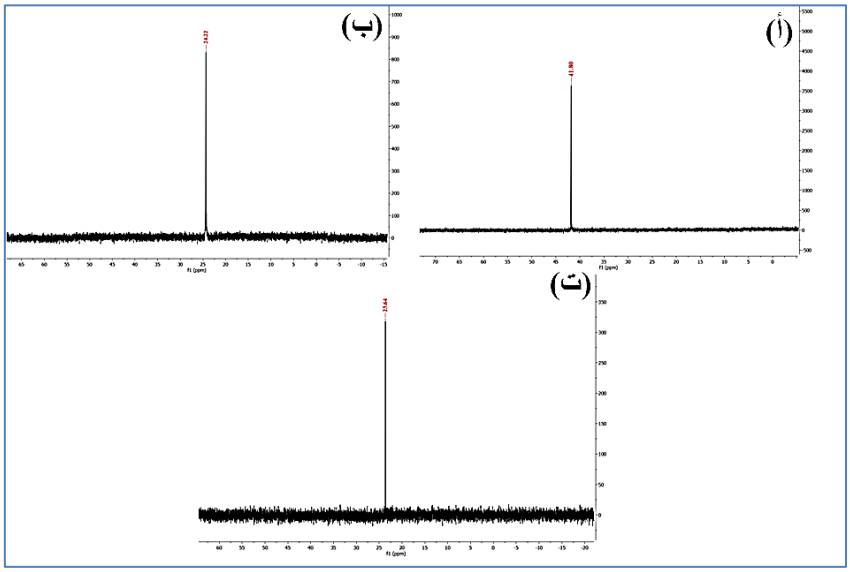
ν(M-X)	ρ(P-C)	ρ(C-H)	ν(N-N)	ν(P-Ph)	ν(C=C)	ν(C=N)	ν(C-H) ar/aliph	Compounds
459w 432w	-	750s	1353m	-	1534m	1585s	3058w 2876w	[Cd(DiphtrS)$_2$]
478w 441w	505s	752s	1334s	1434s	1554s	1618s	3055w 2949w	[Cd(DiphtrS)$_2$(PPh$_3$)$_2$]
483w 442w	498s	732s	1365s	1433s	1543w	1620s	3055w 2949w	[Cd(DiphtrS)$_2$(dppe)]
449w 424w	507m	754s	1340m	1424s	1516m	1624m	3055w 2949w	[Cd(DiphtrS)$_2$(dppp)]



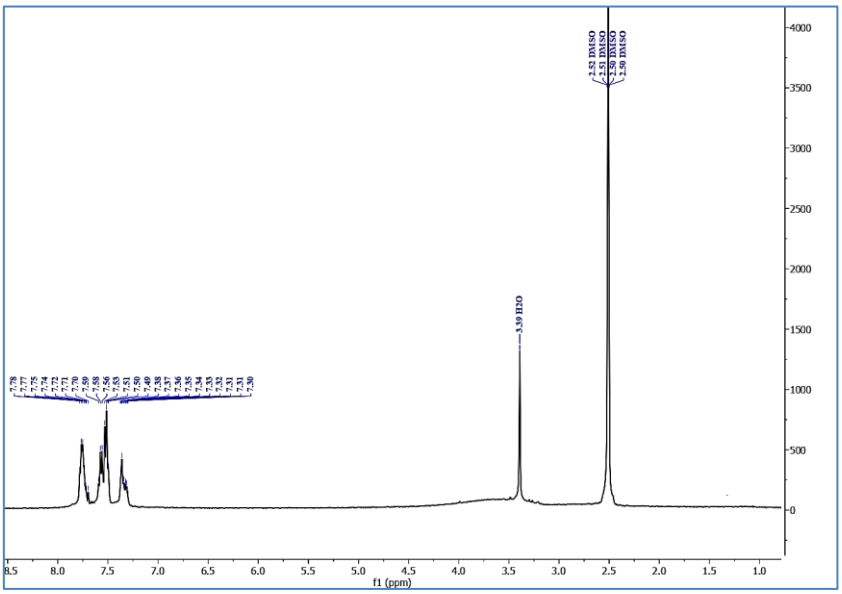
الشكل 2: طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد [Cd(DiphtrS)$_2$(dppp)]

كذلك تم قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي للفسفور-31 ^{31}P-{^{1}H} NMR للمعقدات الحاوية على الفوسفين كليكاندات مشاركة واظهرت الاطياف إشارة أحادية عند الازاحة الكيميائية δP= 41.80 ppm و δP= 24.22 ppm و δP= 23.64 ppm للمعقدات الثلاثة

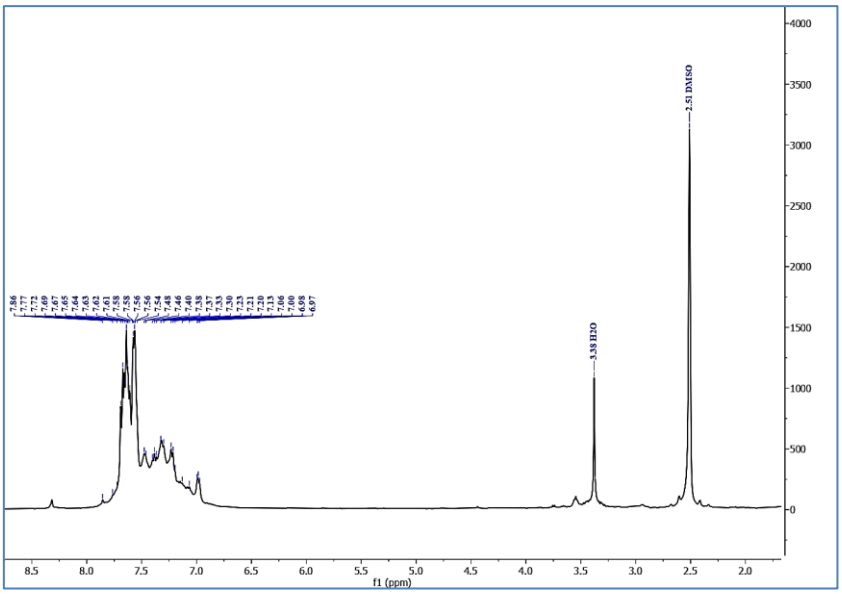
على التوالي وكما مبين في الشكل (3). كما أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمعقد **(1)** بروتونات ليكاندي الـ DiphtrSH في المعقد الأول في المنطقة الأروماتية ضمن المدى δH= 7.30-7.78 ppm ولم يظهر بروتون مجموعة الـ SH وهذا يعزز حصول عملية إزالة البروتون وتحوله الى الايون السالب (الشكل 4)، واظهرت أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمعقدات الحاوية على مزيج من ليكاند الثايون والفوسفين بروتونات ليكاندي DiphtrSH وبروتونات الفوسفينات المضافة كليكاندات مشاركة بشكل واضح، فقد اظهر الطيف الموضح في الشكل (5) بروتونات ثلاثي فنيل فوسفين وال DiphtrSH بشكل إشارة متعددة ضمن المدى δH= 6.97-7.86 ppm ، فيما أدرجت باقي إشارات البروتونات في المعقدات الأخرى في الجدول (3).



الشكل 3: طيف الـ $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR (أ) للمعقد $[Cd(DiphtrS)_2(PPh_3)_2]$ (ب) للمعقد $[Cd(DiphtrS)_2(dppe)]$، (ت) للمعقد $[Cd(DiphtrS)_2(dppp)]$



الشكل 4: طيف الـ ^{1}H-NMR للمعقد $[Cd(DiphtrS)_2]$



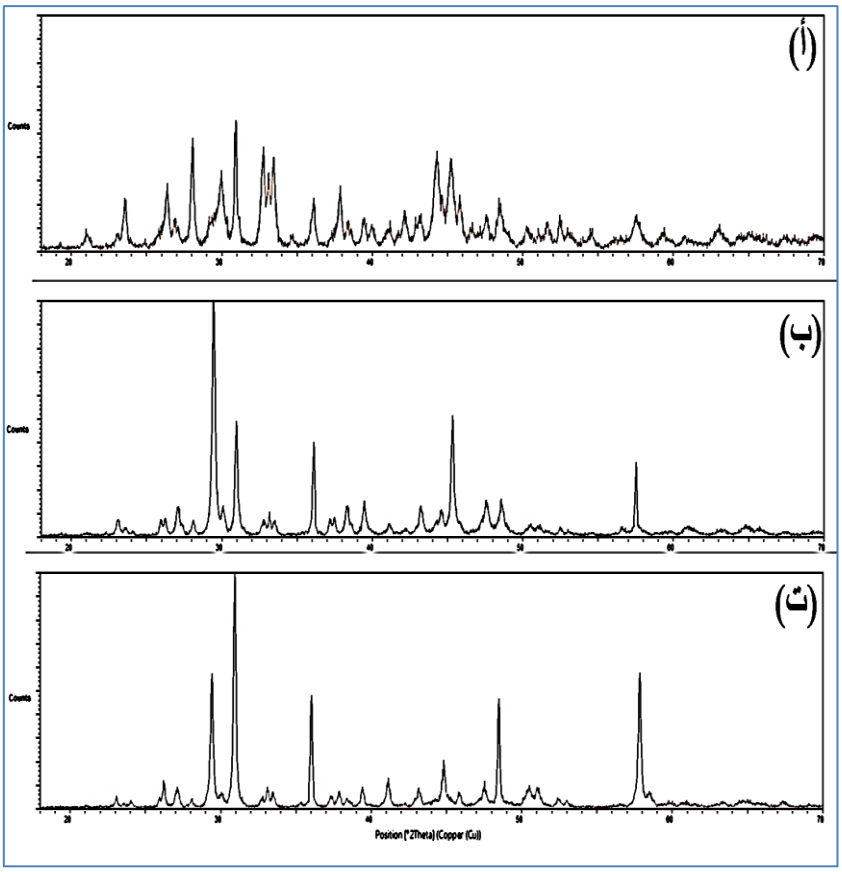
الشكل 5: طيف الـ ^{1}H-NMR للمعقد[$Cd(DiphtrS)_2(PPh_3)_2$]

الجدول 2: قيم الازاحات الكيميائية في أطياف الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات المحضرة

NMR data	Compounds
δH= 7.30-7.78 (m, 10H, H-phenyl-DiphtrSH)	[$Cd(DiphtrS)_2$]
δP= 41.80 ppm δH= 6.97-7.86 (m, 40H, H-phenyl-DiphtrSH+Ph_3P)	[$Cd(DiphtrS)_2(PPh_3)_2$]
δP= 24.22 ppm δH= 2.93(s, 4H, CH_2-dppe), 6.87-8.03 (m, 30H, H-phenyl-DiphtrSH + dppe)	[$Cd(DiphtrS)_2$(dppe)]
δP= 23.64 ppm .10(s, 2H, CH_2-dppp), 3.12 (s, 4H, CH_2-dppp), 6.91-7.98 (m, 30H, H-2δH= phenyl- DiphtrSH + dppp)	[$Cd(DiphtrS)_2$(dppp)]

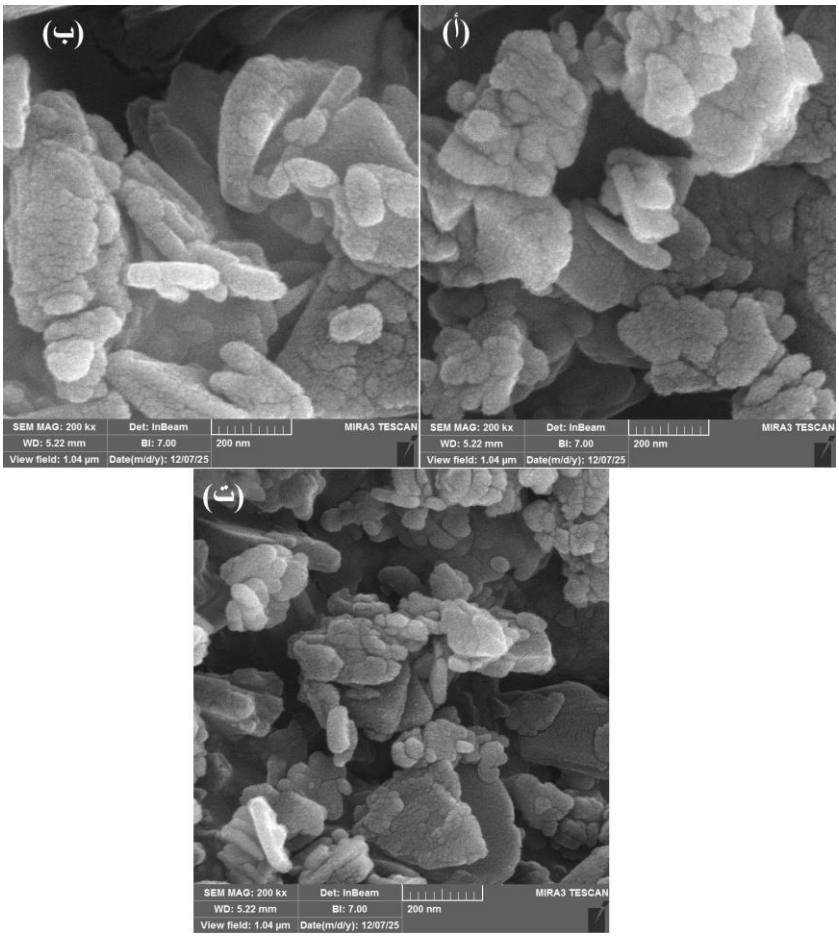
1.3 خصائص جسيمات CdS النانوية

يُظهر الشكل 6 أنماط حيود الأشعة السينية لجسيمات CdS1 وCdS2 وCdS3 وبالنظر إلى الشكل 6 (أ و ب و ج)، نلاحظ بوضوح ذروات الحيود للأطياف الثلاثة وكان انتظام الحزم في الاطياف الثاني والثالث أكثر مما هو عليه في الطيف الاول ولكن تشير الاشكال ان جميع الانظمة الثلاثة كانت بشكل دقائق نانوية منتظمة. يمكن تصنيف جميع ذروات الحيود وفقًا للهيكل السداسي لـ CdS (JCPDS: 00-041-1049) [23، 27]. ولم يتم رصد أي شوائب في نمط حيود CdS. أما متوسط حجم البلورات، فقد تم حسابه باستخدام معادلة ديبي–شيرر، ليبلغ 34 نانومتر لـ CdS1 و78 نانومتر لـ CdS2 و59 نانومتر لـ CdS2.



الشكل 6: حيود الأشعة السينية لجسيمات CdS1 (أ) وCdS2 (ب) وCdS3 (ت)

تم دراسة بنية الدقائق النانوية لكل من CdS1 وCdS2 وCdS3 باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح وكما موضح في الشكل (7) بنية كل من CdS1 وCdS2 وCdS3 على التوالي. تُظهر صورة CdS1 (الشكل 7أ) وجود اشكال غير منتظمة متلاحمة بالإضافة الى بعض الاشكال الاسطوانية غير المنظمة وبمعدل احجام نانوية تراوح بين 43 الى 113 نانومتر.، اما صورة CdS2 (الشكل 7ب) فتُظهر عدد كبير من الدقائق النانوية بشكل أسطواني منتظم وغير منتظم مع اشكال غير منتظمة ملتحمة وبمعدل احجام نانوية تراوح بين 14 الى 145 نانومتر.. اما صورة CdS3 (الشكل 7ت) فقد ظهر بشكل مشابه لما كان عليه في النوعين الاول والثاني، ولكن الاشكال كانت غير منتظمة ايضا مع اشكال اسطوانية وكروية ملتحمة وبمعدل احجام نانوية تراوح بين 23 الى 98 نانومتر.



الشكل 7: صورة الـ SEM للجسميات المحضرة (أ) CdS1 و (ب) CdS2 و(ت) CdS3

الاستنتاجات

تم تحضير معقدات Cd(II) الحاوي على مزيج من ليكاند 4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol والفوسفينات كليكاندات مشاركة وقد شُخصت المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي للفسفور والبروتون والتحليل الدقيق للعناصر والموصلية المولارية. واظهرت النتائج ان ليكاند الثايون يظهر نوعين من التناسقات أحدهما ثنائي السن من خلال ذرتي الكبريت والنتروجين فيما كان التناسق الثاني بشكل احادي السن من خلال ذرة كبريت فقط ليعطي معقدات ذات هيئة رباعي السطوح حول ايون الكادميوم الثنائي، وكما استعملت المعقدات كسلائف للحصول على كبريتيد الكادميوم وقد درس بواسطة تحليل حيود الأشعة السينية للمسحوق والمجهر الضوئي الماسح، وبين النتائج ان كبريتيد الكادميوم كان ضمن الابعاد النانوية وبإشكال مختلف للدقائق المتكونة.

References

[1] Raper, E. S. (1985). Complexes of heterocyclic thione donors. *Coordination chemistry reviews*, *61*, 115-184.

[2] Cassoux, P., Valade, L., Kobayashi, H., Kobayashi, A., Clark, R. A., & Underhill, A. E. (1991). Molecular metals and superconductors derived from metal complexes of 1, 3-dithiol-2-thione-4, 5-dithiolate (dmit). *Coordination chemistry reviews*, *110*(1), 115-160.

[3] Raper, E. S. (1997). Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. *Coordination chemistry reviews*, *165*, 475-567.

[4] Raper, E. S. (1996). Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, *153*, 199-255.

[5] Raper, E. S. (1997). Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. *Coordination chemistry reviews*, *165*, 475-567.

[6] Akrivos, P. D. (2001). Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates. *Coordination Chemistry Reviews*, *213*(1), 181-210.

[7] Belo, D., & Almeida, M. (2010). Transition metal complexes based on thiophene-dithiolene ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, *254*(13-14), 1479-1492.

[8] Raper, E. S. (1994). Copper complexes of heterocyclic thioamides and related ligands. *Coordination chemistry reviews*, *129*(1-2), 91-156.

[9] Zhu, H. B., & Gou, S. H. (2011). In situ construction of metal–organic sulfur-containing heterocycle frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, *255*(1-2), 318-338.

[10] Aleksanyan, D. V., & Kozlov, V. A. (2015). Pincer complexes with thione sulfur donors. In *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications* (pp. 209-238). Cham: Springer International Publishing.

[11] El Sayed, H., Awad, L. F., Soliman, S. M., Abd Al Moaty, M. N., Ghabbour, H. A., & Barakat, A. (2017). Tautomerism aspect of thione-thiol combined with spectral investigation of some 4-amino-5-methyl-1, 2, 4-triazole-3-thione Schiff's bases. *Journal of Molecular Structure*, *1146*, 432-440.

[12] Gilheany, D. G., Mitchell, C. M., & Hartley, F. R. (1990). The chemistry of organophosphorus compounds. *Wiley and Sons, New York*.

[13] Herrmann, W. A., & Cornils, B. (Eds.). (2004). *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*. Wiley-VCH.

[14] Al-Janabi, A. S., Jerjes, H. M., & Salah, M. H. (2018). Synthesis and characterization of new metal complexes of thione and phosphines Ligands. *Tikrit J. Pure Sci*, *22*, 53-57.

[15] Osama'a, A. Y., Al-Janabi, A. S., & Othman, E. A. (2019). Mixed Ligand Complexes of Hg-tetrazole-thiolate with phosphine, Synthesis and spectroscopic studies. *Tikrit Journal of Pure Science*, *24*(5), 10-17.

[16] Al-Janabi, A. S. (2015). Synthesis, characterization and study of mercury (II) complexes with phosphine and heterocyclic thiones. *Tikrit Journal of Pure Science*, *20*, 4.

[17] Al-Janabi, A. S., Alheety, M. A., Osama'a, A. Y., Shaaban, S., Kibar, B., & Cacan, E. (2020). Anti-cancer and anti-fungal evaluation of novel palladium (II) 1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiol complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, *121*, 108193.

[18] Al-Janabi, A. S., Osama'a, A. Y., & Alheety, M. A. (2020). Novel Mercury (II) 1-Phenyl-1H-tetrazol-5-thiol and carbon nanotube complexes: synthesis, characterization and H2 storage capacities. *Chemical Data Collections*, *28*, 100399.

[19] Al-Janabi, A. S., Al-Samra, U. A. A., Othman, E. A., & Yousef, T. A. (2020). Optical properties, structural, and DFT studies of Pd (II) complexes with 1-phenyl-1H-tetrazol-5-thiol, X-ray crystal structure of [Pd (κ1-S-ptt) 2 (κ2-dppe)] complex. Applied Organometallic Chemistry, 34(12), e5996.

[20] Al-Janabi, A. S., Al-Samrai, O. A. A., & Yousef, T. A. (2020). New palladium (II) complexes with 1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol and diphosphine Synthesis, characterization, biological, theoretical calculations and molecular docking studies. *Applied Organometallic Chemistry*, *34*(12), e5967.

[21] Beheshti, A., Clegg, W., Dale, S. H., Hyvadi, R., & Hussaini, F. (2007). Synthesis and characterization of mixed-metal complexes of Ag/Cu and W/Mo and a complex of Ag with heterocyclic thione ligands. *Dalton Transactions*, (27), 2949-2956.

[22] Brückner, C., Rettig, S. J., & Dolphin, D. (2000). 2-Pyrrolylthiones as monoanionic bidentate N, S-chelators: synthesis and molecular structure of 2-pyrrolylthionato complexes of nickel (II), cobalt (III), and mercury (II). *Inorganic Chemistry*, *39*(26), 6100-6106.

[23] Sathiyaraj, E., Padmavathy, K., Kumar, C. U., Krishnan, K. G., & Ramalingan, C. (2017). Synthesis and spectral studies on Cd (II) dithiocarbamate complexes and their use as precursors for CdS nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, *1147*, 103-113.

[24] Al-Janabi, A. S., & Ahmed, S. A. (2011). Cadmium (II) complexes containing the mixed ligands benz-1, 3-imidazoline-2-thione, benz-1, 3-oxazoline-2-thione, benz-1, 3-thiazoline-2-thione, and diphosphine Ph2P (CH2) nPPh2, n= 1-4 or triphenyl phosphine. *Oriental Journal of Chemistry*, *27*(4), 1563.

[25] Al-Janabi, A. S., Irzoqi, A. A., & Ahmed, S. A. (2018). Synthesis and characterization of mixed ligands cadmium (II) complexes with N-hydroxymethylsaccharinate and diphosphines. *Tikrit. J. Pure Sci*, *21*, 54-60.

[26] Al-Jibori, S. A., Al-Bayati, M. M., Gergees, H. M., Wagner, C., & Hogarth, G. (2017). Cadmium (II) thiosaccharinate (tsac) complexes: Crystal structures of [Cd (tsac) 2 (abtH) 2](abtH= 2-aminobenzothiazole),[Cd (tsac) 2 (bimsH) 2](bimsH= 2-mercaptobenzimidazole) and [Cd (μ-tsac)(tsac)(κ2-aapH)] 2 (aapH= 2-acetylaminopyridine). *Inorganica Chimica Acta*, *459*, 73-79.

[27] Pawar, A. S., Garje, S. S., & Revaprasadu, N. (2016). Synthesis and characterization of CdS nanocrystallites and OMWCNT-supported cadmium sulfide composite and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, *183*, 366-374.