

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4',4-أوكسي ثنائي أنيلين

د. محمد حريثاني* ، د. ملكي ساعور

الملخص

تم اصطناع بعض أسس شيف بدءاً من المركب 4',4-أوكسي ثنائي أنيلين ومشتقات الفلور المختلفة للبنزألدهيد لبيان تأثير هذه الزمرة على الخصائص الفيزيائية والطيفية لتلك المركبات. تمت تنقية المركبات المحضرة بإعادة التبلور باستخدام مزيج من التولوين وإيتر بتروك 100-120°C، كما درست بنية تلك المركبات وبعض خصائصها الفيزيائية والطيفية باستخدام مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) والكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصلة مع كاشف طيف الكتلة (HPLC-Mass). بينت النتائج التجريبية اختلاف درجة انصهار المركبات التي تم اصطناعها باختلاف موقع زمرة الفلور بالنسبة للزمرة الإيمينية، وأن تغير موقع هذه الزمرة في حلقة البنزألدهيد يؤدي إلى تغير طفيف في لون المركب النهائي، باستثناء المركب المشتق من 2-فلورو بنزألدهيد، كما بينت أيضاً أن مردود هذا التفاعل أكبر مقارنة مع المركب غير المستبدل، حيث أن هذه الزمرة تؤدي إلى زيادة فعالية الزمرة الألدهيدية وبالتالي إلى ازدياد مردود التفاعل من 86.9% إلى 95.5% باستثناء المركب المشتق من أورثو فلورو بمردود 68.35%.

الكلمات المفتاحية: 4',4-أوكسي ثنائي أنيلين، مشتقات الفلور للبنزألدهيد، أسس شيف.

*د. محمد حريثاني أستاذ-قسم الكيمياء كلية العلوم-جامعة حلب

د. ملكي ساعور أستاذ مساعد- قسم الكيمياء كلية العلوم-جامعة حلب

The Effect of Fluoro group on different Properties of some Schiff Bases Derived from 4,4'-Oxydianiline

Dr. Mohamed Hretani*, Dr. Malki Saour

Abstract

Synthesis of some Schiff bases were done from 4,4'-oxydianiline and fluoro derivatives of benzaldehyde to demonstrate the effect of fluoro group on the physical and spectral properties of these compounds.

Schiff bases were purified by recrystallization from a mixture of toluene and petroleum ether 100-120°C, their physical and spectral properties were studied using different spectroscopic techniques such as (UV-VIS), FT-IR, as well as HPLC-Mass chromatography.

The results showed differences in the melting point of the synthesized compounds in relation to substituent position to imino group, and the change of fluoro group position in benzaldehyde ring leads to a slight change in the color of final compound, except for 2-fluoro benzaldehyde derivative, it also displayed that the yield of this reaction higher than non-substituted benzaldehyde since fluoro group increases the reactivity of aldehyde function from 86.9% to 95.5%; except for 2-fluoro benzaldehyde derivative.

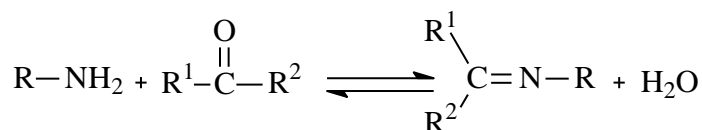
Key words: 4,4'-oxydianiline, fluoro derivatives of benzaldehyde, Schiff bases, Substituents effects.

* Dr. Mohamed Hretani, Professor-Dept. of chemistry, Faculty. of Science, University. of Aleppo
Dr. Malki Saour, Assistant Professor-Dept. of chemistry, Faculty. of Science, University. of Aleppo

1- المقدمة:

أسس شيف:

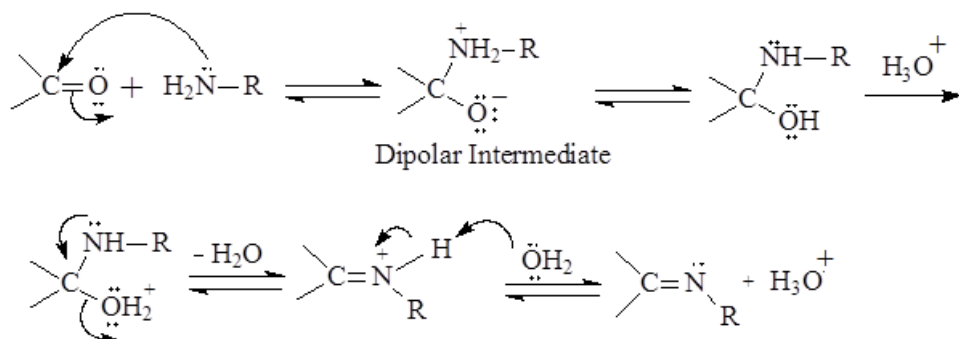
تعد أسس شيف الشبيه النتروجيني للألدهيد أو الكيتون بحيث تم استبدال الزمرة الكربونيلية $C=O$ بالزمرة $C=N-R$ ، وهي تتشكل عادة من تكاثف الألدهيد أو الكيتون مع الأمين الأولي حسب التفاعل العام التالي:



حيث R^1 ، R^2 هي زمرة ألكيل أو أريل.

تنزاح عملية تشكيل أسس شيف نحو اليمين بفصل الناتج أو إزاحة الماء أو الإيثانين معاً. يمكن للعديد من أسس شيف أن تتحلل إلى ألدهيدات أو كيتونات بالحمية الحامضية أو الأساسية.

تعد آلية تشكل أسس شيف هي إضافة نيكولوفيلية للأمين على المجموعة الكربونيلية والخطوة الأولى من الآلية هي تفاعل الأمين مع الألدهيد أو الكيتون ليعطي ناتج إضافة غير ثابت يسمى كربينول أمين، ويفقد الأخير بالخطوة الثانية الماء إما بالوساطة الحامضية أو الأساسية، وبما أن الكربينول أمين هو كحول فإنه يخضع لعملية نزع الماء بالوساطة الحامضية [1].



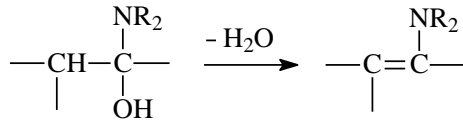
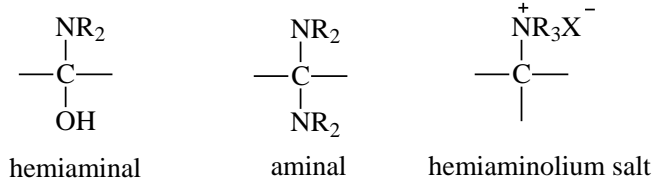
تُعد خطوة نزع الماء من الكربينول أمين هي المحددة لسرعة تفاعل تشكل أسس شيف،

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

وعليه يتم هذا التفاعل بالوساطة الحامضية، ولكن لا يمكن استخدام تراكيز عالية من الحمض لأن الأمين سيتبرتن وينزاح التوازن نحو اليسار ولن يتشكل كربينول أمين لذلك يتم اصطناع أسس شيف بوساطة حمضية لطيفة.

تعتبر أسس شيف الحاوية على مستبدلات عطرية أكثر ثباتاً وأسرع تشكلاً من تلك التي تحتوي على مستبدلات ألكيلية، كما أن أسس شيف التي تحتوي على الأدهيدات أليفاتية أقل ثباتاً وتتبلمر بسرعة [2,1]. تتفاعل الكيتونات عامة بشكل أبطأ من الأدهيدات وتتطلب درجات حرارة عالية وزمناً أطول، علاوة على ذلك يجب إزاحة التوازن بحذف الماء بالتقطير الإيزوتروبي أو إضافة عامل نازع للماء مثل $TiCl_4$ أو المناخل الجزيئية [3,2].

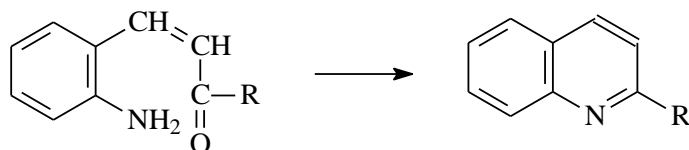
تتشكل الهيمي أمينالات عند إضافة الأمينات الثانوية للأدهيدات والكيتونات والتي لا تفقد الماء بنفس الطريقة كما في الأمينات الأولية وعليه يمكن عزلها من ناتج التفاعل مع كونها غير ثابتة، فإذا لم يحتو الأدهيد أو الكيتون على هيدروجين- α فالهيمي أمينال يتحول إلى أمينال أكثر ثباتاً منه، أما إذا احتوى الأدهيد أو الكيتون على هيدروجين- α فإن الهيمي أمينال يفقد الماء بينما الأمينال يخسر RNH_2 ليعطي الإينامينات [5,4].



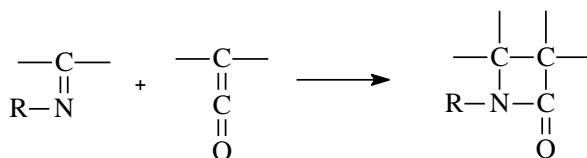
هذه طريقة شائعة في تحضير الإينامينات وعادة يحصل التفاعل عندما يحتوي الأدهيد أو الكيتون على هيدروجين- α مع الأمين الثانوي حيث ينزع الماء إيزوتروبياً أو بوجود عامل نازع للماء. تتفاعل الأمينات الثالثية مع الأدهيدات أو الكيتونات لتعطي أملاح هيمي أمينوليوم.

يستخدم تفاعل تشكل الإينامينات للحصول على مركبات حلقية كما في اصطناع فريدلاندر

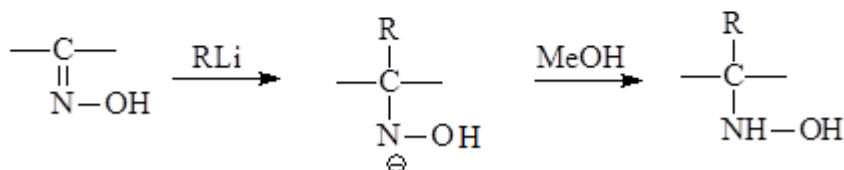
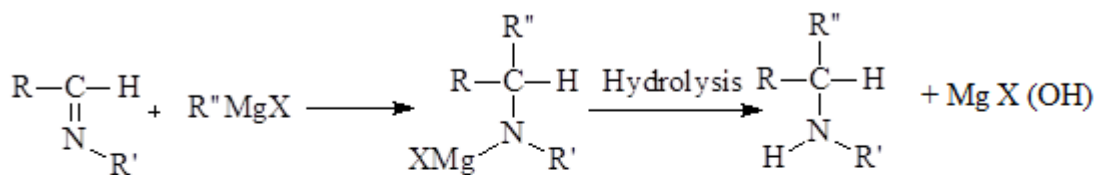
للكونولين [6].



يتم تفاعل تشكل β -لاكتام من تفاعل الكيتينات ($R_2C=C=O$) مع الإيمينات أو مع توتومير الإيمين، على حين تعطي الثيوكيتينات ($R_2C=C=S$) β -ثيولاكتام بطريقة مشابهة للإضافة الحلقية للكيتينات مع الأوليفينات [7].



يمكن تحويل الألديمينات إلى أمينات ثانوية بتفاعلها مع كواشف غرينيارد، بينما يتم إرجاع الكيتيمينات عوضاً عن تفاعل الإضافة، ولكن مركبات الليثيوم العضوية تعطي نواتج إضافة مع الألديمينات والكيتيمينات [8]، والكثير من أسس شيف مثل فينيل هيدرازون تقوم بتفاعلات إضافة عادية عند معالجتها مع كواشف غرينيارد بينما الأوكسيمات تقوم بمنح هيدروجين فعال لكواشف غرينيارد لتتحول إلى هيدروكسيل أمينات عند تفاعلها مع 2 مول من كاشف ألكيل ليثيوم [9]:



تبدي بعض أسس شيف فعالية حيوية واسعة الطيف مضادة للفطريات، أو الملاريا، أو الالتهاب، أو الألم [10,11]. تتميز أسس شيف أيضا بأهمية صناعية في مجالات

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

متعددة [12]، حيث تستعمل كمثبتات ضوئية لبعض البوليميرات مثل بولي فنيل كلوريد [14-13] أو بولي ميثيل أكريلات [15] أو بولي ستيرن [16] مما يمنع تفككها تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية، كما تتمتع بعض أسس شيف أو معقداتها أيضا بفعالية وساطية في بعض التفاعلات الكيميائية [17-19]، كذلك تستطيع أيضا تشكيل معقدات مع أغلب شوارد المعادن الانتقالية نتيجة ارتباط الزوج الإلكتروني لذرة الأزوت مع تلك الشوارد [20-23].

2- أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير زمرة الفلور وموقعها على الخصائص الفيزيائية والطفية لبعض أسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين ومشتقات الفلور المختلفة للينزألدهيد.

3- القسم العملي:

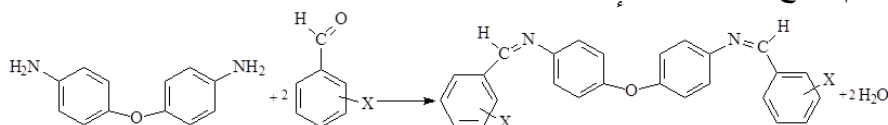
3-1- الأجهزة المستخدمة:

استخدم في هذا البحث جهاز قياس الـ (pH) من شركة Hanna، جهاز قياس درجة الانصهار 9100 Electrothermal من شركة Engineering Electrothermal الإنكليزية، جهاز الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية UV-1700 pharmaSpec من شركة Shimadzu اليابانية، جهاز طيف الأشعة ما تحت الحمراء من شركة BRUKER الألمانية طراز BRUKER ALPHA T، جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصل بكاشف طيف الكتلة من شركة Shimadzu طراز LCMS-2010 EV والمزود بعمود C18 Teknokroma 3µm، خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان (2-502p) من شركة PMC الأمريكية، صفائح ألومنيوم مطلية بطبقة من السيليكا جل المفلور (60-F254) من شركة Merck. جميع المواد الكيميائية والمحلات المستخدمة من إنتاج شركة Merck وهي من النوع عالي النقاوة.

3-2- طريقة العمل:

يحل 5.0mmol (1.001g) من 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين باستخدام 40ml من الإيتانول المطلق مع التسخين عند نقطة الغليان المرتد، ومن ثم يضاف إلى هذا

المحلول 10mmol من الألدheid المستبدل مع التحريك. يسخن مزيج التفاعل تحت التقطير المرتد لمدة ساعة. بعد انتهاء التفاعل يبرد المزيج المتفاعل إلى درجة حرارة الغرفة، ثم يرشح الراسب الناتج ويغسل بالإيثانول المطلق البارد ومن ثم تعاد بلورته باستخدام مزيج من التولوين وإيتر بترول 100-120°C:



X=H, ortho F, meta F, para F

المركبات (4-1)

يبين الجدول (1) أسماء المركبات المصنعة:

الجدول (1) أسماء المركبات المصنعة

اسم المركب	المستبدل X	المركب
N,N'-bis[(E)-benzylidene]-4,4'-oxydianiline	H	1
N,N'-bis[(E)-2-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline	<i>o</i> -F	2
N,N'-bis[(E)-3-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline	<i>m</i> -F	3
N,N'-bis[(E)-4-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline	<i>p</i> -F	4

4- النتائج والمناقشة:

يؤدي التفاعل بين المركب 4,4'-oxydianiline ومشتقات الفلور المختلفة

للبنزألدheid إلى الحصول على المركب:

N,N'-bis[(E)-x-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline حيث أن

(x) يدل على مكان ارتباط زمرة الفلور في الحلقة العطرية.

يبين الجدول (2) الصيغة الجزيئية، الوزن الجزيئي، اللون، المرود، درجة

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

الانصهار للمركبات (4-1) :

الجدول (2) الصيغة الجزيئية، الوزن الجزيئي، اللون، المردود، درجة الانصهار للمركبات (4-1)

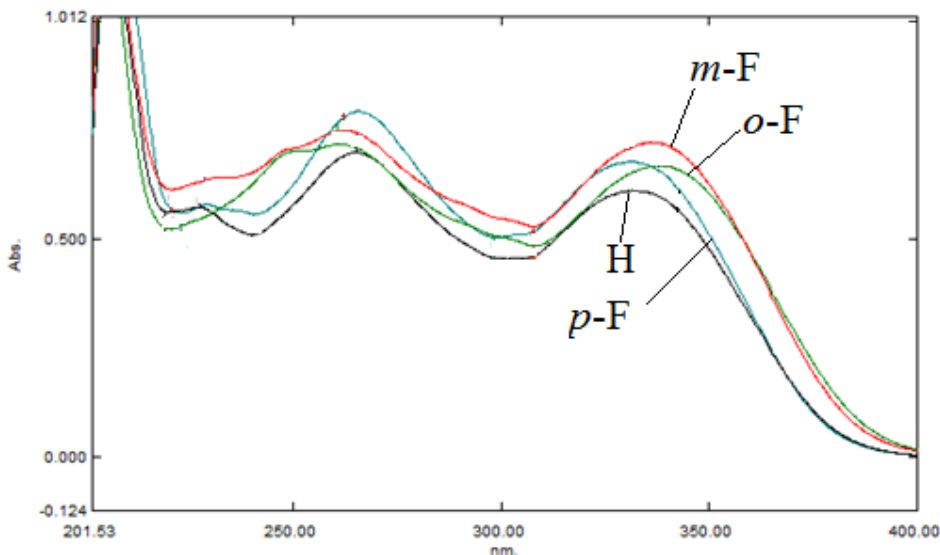
درجة الانصهار C°	المردود (%)	اللون	الوزن الجزيئي (g/mol)	الصيغة الجزيئية	المستبدل X	المركب
118-115	86.9	أصفر باهت	376.47	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O	H	1
60-61	68.35	أصفر باهت	412.43	C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂ O	<i>o</i> -F	2
159-161	98.85	أبيض	412.43	C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂ O	<i>m</i> -F	3
212-214	95.50	أبيض	412.43	C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂ O	<i>p</i> -F	4

نستنتج مما تقدم أن درجة انصهار هذه المركبات تختلف باختلاف موقع المستبدل بالنسبة للزمرة الإيمينية، وأن تغير موقع زمرة الفلور في حلقة البنزالدهيد يؤدي إلى تغير طفيف في لون المركب النهائي، باستثناء المركب المشتق من أورثو فلورو بنزالدهيد كما بينت تلك النتائج أيضا أن مردود هذا التفاعل أكبر مقارنة مع المركب غير المستبدل حيث أن هذه الزمرة تؤدي إلى زيادة فعالية الزمرة الألدهيدية وبالتالي إلى ازدياد مردود التفاعل بالمقارنة مع المركب غير المستبدل باستثناء المركب المشتق من أورثو فلورو بنزالدهيد حيث يتناقص المردود بسبب العائق الفراغي.

1-4- دراسة طيف UV-Vis:

يبين الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية للمركبات (4-1)

باستخدام الإيتانول المطلق كمحل وبتركيز (10 ppm):

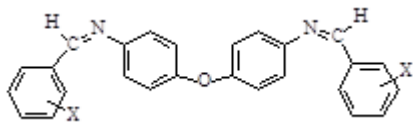


الشكل (1) طيف الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية للمركبات (4-1) في الإيثانول بتركيز (10ppm) تبدي أسس شيف (4-2) المصنعة من مشتقات الفلور المختلفة للبنزالدهيد قمتي امتصاص، تقع القمة الأولى في المجال (330-338) نانومتر بينما تقع القمة الثانية في المجال (260-265) نانومتر. شدة القمة الثانية أقوى من شدة امتصاص القمة الأولى. لا تختلف قيم (λ_{max}) الملاحظة بأكثر من (8) نانومتر بالنسبة للقمة الأولى و (5) نانومتر بالنسبة للقمة الثانية. يؤدي تغير موقع زمرة الفلور إلى تغير في طول موجة قمم الامتصاص الأعظمي (الجدول 3)، حيث تؤدي هذه الزمرة إلى انزياح القمة الأولى نحو الأطوال الموجية الأعلى بالنسبة للمشتقين أورثو وميتا بالمقارنة مع المركب غير المستبدل ونحو الأطوال الموجية الأدنى بالنسبة للمشتق بارا (علماً أن هذه الانزياحات هي انزياحات طفيفة نوعاً ما)، إلا أن هذا الانزياح يتغير بالنقصان للمشتقين أورثو وميتا بالنسبة للقمة الثانية بينما لا نلاحظ أي انزياح بالنسبة للمشتق بارا.

الجدول (3) طول موجة الامتصاص الأعظمي للمركبات (4-1) في مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية

المركب	المستبدل	قمم الامتصاص الأعظمي (λ_{max})
	X	

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

		
332, 265	H	1
338, 260	<i>o</i> -F	2
335, 262	<i>m</i> -F	3
330, 265	<i>p</i> -F	4

2-4- دراسة طيف IR:

تم تسجيل طيوف الأشعة ما تحت الحمراء IR للمركبات (1-4) في الحالة الصلبة على شكل أقراص باستخدام بروميد البوتاسيوم KBr. يبين الجدول (4) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء لأهم الزمر في تلك المركبات، كما يبين الشكل (2) طيف الأشعة ما تحت الحمراء IR للمركبات (1-4) في المجال $400-4000\text{cm}^{-1}$ كما:

الجدول (4) حزم امتصاص طيف الأشعة ما تحت الحمراء لأهم الزمر المميزة في المركبات (1-4)

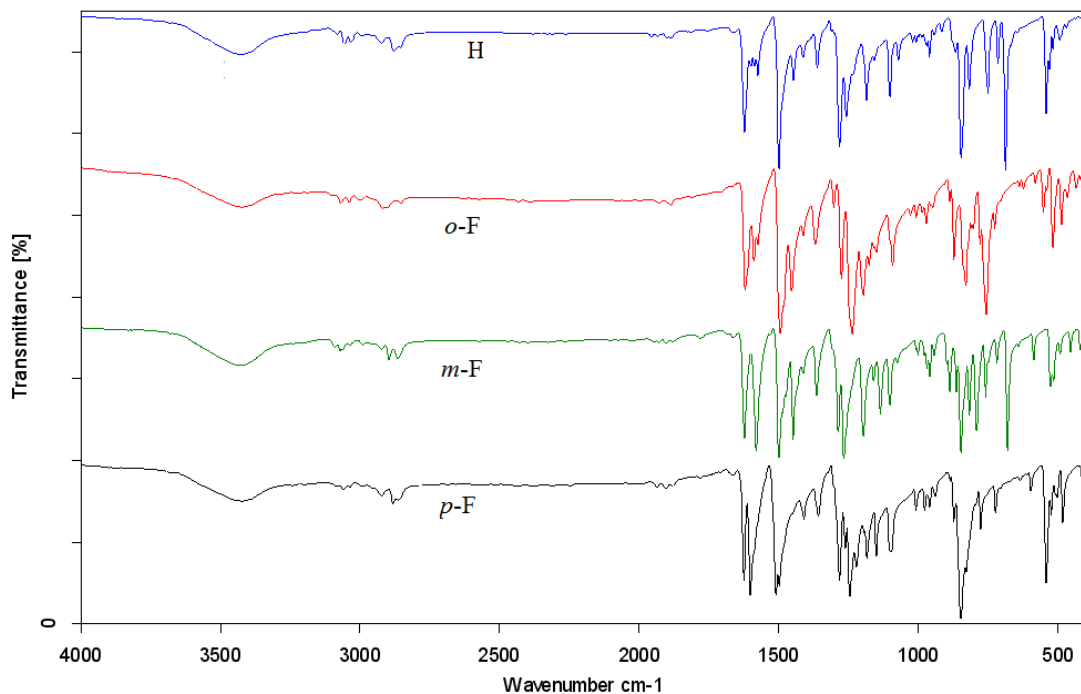
المركب	المستبدل X	C-X Stretch (cm^{-1})	-CH=N (cm^{-1})	-C-N Stretch (cm^{-1})
1	H	-	1589.38	1280.50
2	<i>o</i> -F	1092.73	1620.48	1275.56
3	<i>m</i> -F	1075.57	1581.34	1287.35
4	<i>p</i> -F	1095.70	1665.64	1283.03

تقع امتصاصية الزمرة (-CH=N) في المجال ($1665-1581\text{cm}^{-1}$)، حيث يؤدي وجود زمرة الفلور إلى انزياح قمة امتصاص هذه الزمرة نحو الأعداد الموجية الأعلى في المركبين 2 و 4 بينما تتزاح هذه القمة نحو الأعداد الموجية الأدنى في المركب 3 بالمقارنة مع المركب غير المستبدل. يتغير العدد الموجي لعصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-F في المركبات (2-4) بحسب الترتيب التالي:

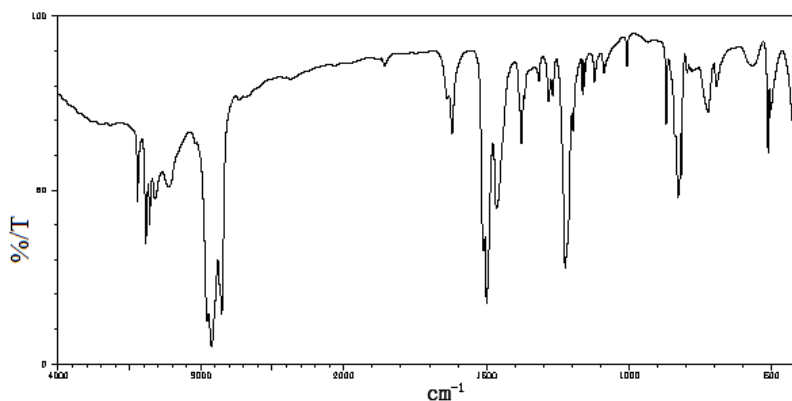
$$p\text{-F} > o\text{-F} > m\text{-F}$$

يلاحظ في جميع الأطياف اختفاء عصابتي الامتصاص المميزتين لزمرة الأمين

الأولي في المركبات الأولية ($3444, 3322\text{cm}^{-1}$) وظهور عصابة الامتصاص المميزة للزمرة الإيمينية ($-\text{CH}=\text{N}$) مما يعطي دليلا واضحا على صحة صيغة المركبات الناتجة أي أسس شيف (الشكل 3).



الشكل (2) أطياف الأشعة ما تحت الحمراء للمركبات (1-4)



الشكل (3) طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

3-4- دراسة طيف الكتلة (HPLC-Mass):

تأثير زمرة الفلور على الخواص المختلفة لأسس شيف المشتقة من المركب 4,4'-أوكسي ثنائي أنيلين

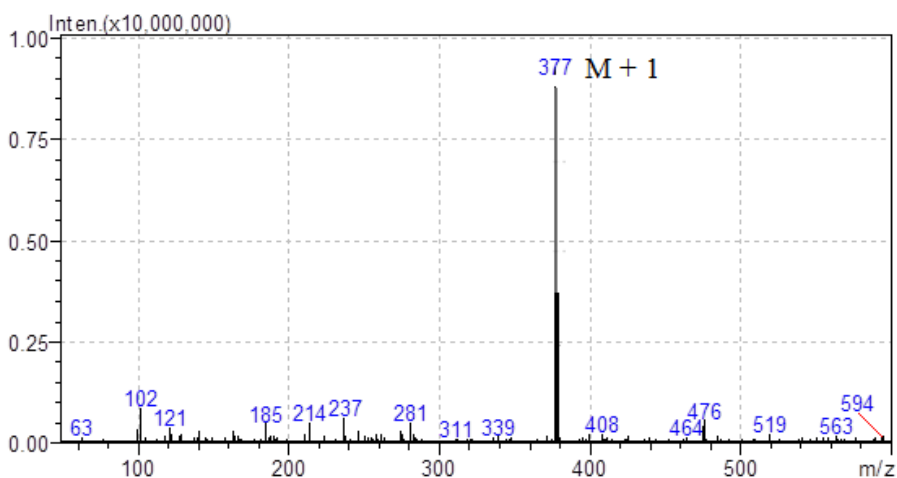
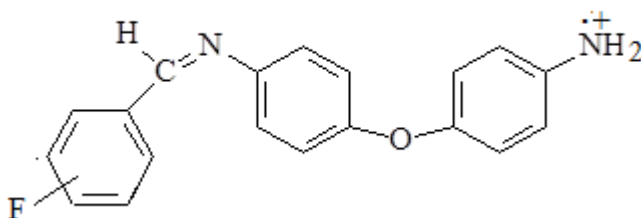
تم تحليل المركبات (4-1) باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء المتصلة مع كاشف طيف الكتلة (HPLC-Mass) للتأكد من نقاوة المركبات الناتجة ولتحديد الوزن الجزيئي لتلك المركبات بحسب الشروط التالية:

LC-MS 2010-EV (ESI) Shimadzu

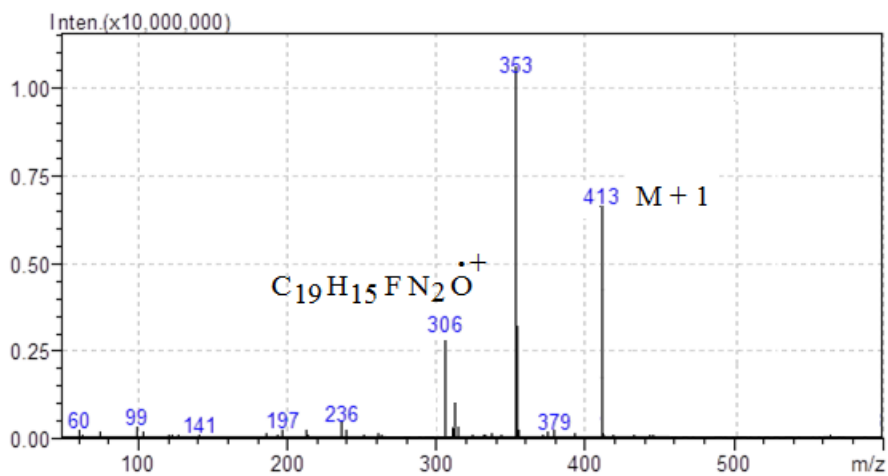
Eluent: MeOH : H₂O, (35 : 65 v/v)

Flow rate: 0.15ml/min, Oven: 30°C, Colum: C18 Teknokroma 3µm 10X0.21

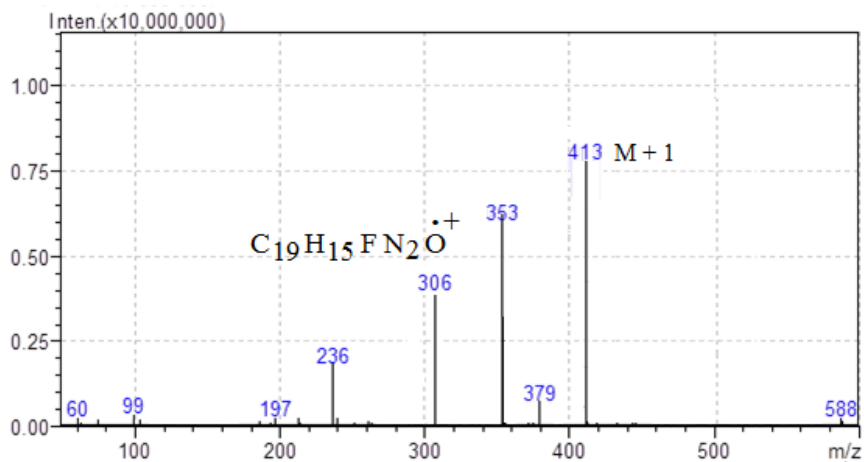
يبيد طيف الكتلة لجميع المركبات المصنعة قمة عند M+1 مما يؤكد البنية المقترحة لهذه المركبات، كما يبيد قمة أخرى عند m/z=306 ناتجة عن الشظية.



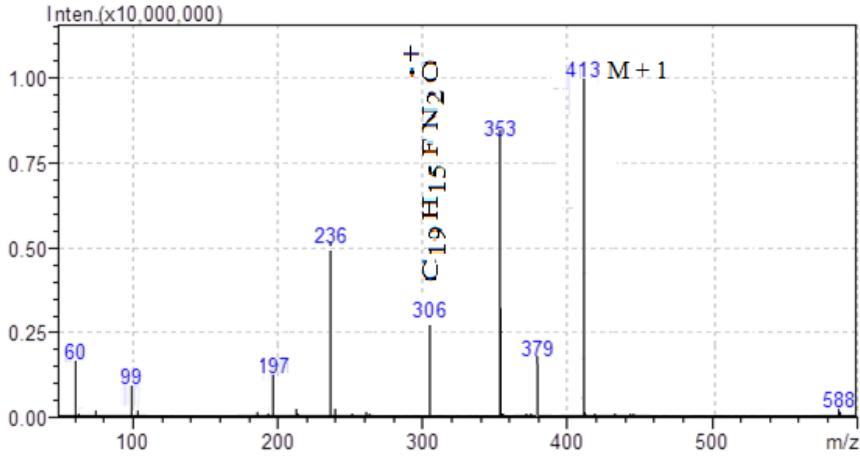
الشكل (4) طيف الكتلة للمركب (1) N,N'-bis[(E)-benzylidene]-4,4'-oxydianiline



الشكل (5) طيف الكتلة للمركب (2) N,N' -bis[(E)-2-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline



الشكل (6) طيف الكتلة للمركب (3) N,N' -bis[(E)-3-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline

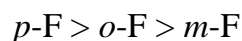


الشكل (7) طيف الكتلة للمركب (4) N,N'-bis[(E)-4-fluorobenzylidene]-4,4'-oxydianiline

5- الاستنتاجات:

- تختلف درجة انصهار هذه المركبات باختلاف موقع المستبدل بالنسبة للزمرة الإيمينية، حيث يؤدي تغير موقع زمرة الفلور في حلقة البنزالدهيد إلى تغير طفيف في لون المركب النهائي، باستثناء المركب المشتق من أورثو فلورو بنزالدهيد.
- مردود هذا التفاعل أكبر بالمقارنة مع المركب غير المستبدل حيث تؤدي زمرة الفلور إلى زيادة فعالية الزمرة الألدهيدية وبالتالي إلى ازدياد مردود التفاعل بالمقارنة مع المركب غير المستبدل باستثناء المركب المشتق من أورثو فلورو بنزالدهيد حيث يتناقص المردود بسبب العائق الفراغي.
- تبدي أسس شيف (2-4) المصنعة من مشتقات الفلور المختلفة للبنزالدهيد قمتي امتصاص، تقع القمة الأولى في المجال (330-338) نانومتر بينما تقع القمة الثانية في المجال (260-265) نانومتر. يؤدي تغير موقع زمرة الفلور إلى تغير في طول موجة قم الامتصاص الأعظمي حيث تؤدي هذه الزمرة إلى انزياح القمة الأولى نحو الأطوال الموجية الأعلى بالنسبة للمشتقين أورثو وميتا بالمقارنة مع المركب غير المستبدل ونحو الأطوال الموجية الأدنى بالنسبة للمشتق بارا، إلا أن هذا الانزياح يتغير بالنقصان للمشتقين أورثو وميتا بالنسبة للقمة الثانية بينما لا نلاحظ أي انزياح بالنسبة للمشتق بارا.
- تقع امتصاصية الزمرة (-CH=N) في المجال ($1665-1581\text{cm}^{-1}$)، حيث

يؤدي وجود زمرة الفلور إلى انزياح قمة امتصاص هذه الزمرة نحو الأعداد الموجية الأعلى في المركبين 2 و 4 بينما تتزاح هذه القمة نحو الأعداد الموجية الأدنى في المركب 3 بالمقارنة مع المركب غير المستبدل. يتغير العدد الموجي لعصابة الامتصاص العائدة للرابطة C-F في المركبات (2-4) بحسب الترتيب التالي:



- يبدي طيف الكتلة لجميع المركبات المصنعة قمة عند $M+1$ مما يؤكد البنية المقترحة لهذه المركبات.

المراجع:

1. DAYAGI., DEGANI., PATAL.;1968-"The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond". Ref. **40**, pp. 64-83.
2. WEINGARTEN., CHUPP., WHITE.;1967- **Ketimine Syntheses Use of Titanium Tetrachloride in a New Procedure for Their Preparation**, *J. Org. Chem.* **32**, 3246.
3. CLEITON M., DA Silva., DANIEL L., DA SILVA., LUZIA V., MODOLO., ROSEMEIRE B., ALVES., MARIA A., DA RESENDE., CLEIDE V B., MARTINS., ANGELEO DE FATIMA.; 2011-**Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities**, *department de Quimica, ICEx, UFMG, Av. Press, Journal of Advanced Reserch.***2**, 1-8.
4. JOHN MC MURRY, 2008-"Organic Chemistry". *Seventh Edition, Thomson Books/Cole*, pp 710-713, 1147-1148.
5. DUHAMEL, IN PATAL.;1982- "The Chemistry of Functional Groups, Supplement F." Johan Wiley, New York.pt. **2**, pp. 849-907.
6. CHENG C C., YAN S J.;1982-"Review Articles on The Friedlander Quinoline Synthesis, *Org. React.* **28**, 37-201.
7. HAROLD W., MOORE., LOUISE HERNANDEZ G., RICHARD CHAMBERS.; 1978- "Cyanoketenes. Mechanism of Cycloaddition of Chlorocynokeyene to Imidates", *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2245 .
8. HUET.; 1964- Li to Form R(Li)N-C(R')H 2 Via Addition of Nucleophilic [R']-to The Electrophilic Carbon of The ketamine, *Bull. Soc.Chim. Fr.*pp. 952, 960, 967, 973.
9. HERMAN G R., RAYMOND C., MC L., CAROL J P.; 1967-Reactions of Oximes with Organolithium Compounds; Synthesis of Hydroxylamines, *Journal of Tetrahydron Lett*, **17**, 233.
10. DHAR D., TAPLOO C .; 1982- "Schiff bases and their applications". *J Sci Ind Res* ,**41**,pp.501-506.
11. PRZYBYLSKI P., HUCZYNSKI A., PYTA K., BRZEZINSKI B., BARTL F.; 2009-"Biological Properties of Schiff Bases and Azo Derivatives of Phenols". *Curr Org Chem*, **13**,124-148.
12. Li Y., YANG Z S., ZHANG H., CAO B J., WANG F D.; 2003- Artemisinin Derivatives Bearing Mannich Base Group: Synthesis and Antimalarial Activity. *Bioorg Med Chem*, **11**,4363-4368
13. YOUSF E., SALIH N., SALIMON J .; 2011-Improvement of the Photostabilization of PVC Films in the Presence of 2 N-Salicylidene-5-(Substituted)-1,3,4-Thiadiazole". *J Appl Polym Sci* , **120**,2207-2214
14. YOUSIF E., AHMED A., MAHMOUD M .;2012- New Organic

- Photostabilizers for Rigid PVC against Photodegradation.** *Lambert Academic, Saarbrücken.*
15. YOUSF E., SALIH N., SALIMON J., AHMED A.; 2012-**Improvement of The Photostabilization of PMMA Films in the Presence 2 N-Salicylidene-5-(Substituted)-1,3,4-Thiadiazole**". *J King Saud University Sci*, **24**, 131–137
 16. YUSIF E., SALIMON J., SALIH N.; 2012-**New Stabilizers for Polystyrene Based on 2-N-Salicylidene-5-(Substituted)-1,3,4-Thiadiazole Compounds.** *J Saudi Chem Soc*, **16**, 299–306.
 17. COLMAN J., HEGEDU L S.;1980- **Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry,** *University Science Book, Herndon, VA.*
 18. NURCAN KURTOGLU.; 2009-**Synthesis, Characterization, Chelation with Transition Metal Ions, and Antibacterial and Antifungal Studies of The 4-[(E)-Phenyldiazenyl]-2-[(E)-(Phenylimino)Methyl]phenol Dye.** *J. Serb. Chem. Soc*, **74**, (8–9) 917–926.
 19. MOTEZA M., MOHAMMAD H H., LEILA Z F., SAYED A., REZA M.; 2008-**Catalytic Oxidative Decarboxylation of Some Arylacetic Acids Promoted by New Mn(III) and Fe(III) Schiff base Complexes,** *J. Arkivoc*, 238-246.
 20. MEHMET G U., MEHMET S O., ISMET B .;2012-**Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of a New Pyrimidine Schiff Base and its Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), and Pd(II) Complexes,** *J Turk Chem*,**36**, 189–200.
 21. RAJMANE S V., UBALE V P., DAMA L B., ASABE M R., More PG.; 2013- **Synthesis, Spectral and Biological Studies of Thiazole Schiff Base Derived From 4-(2'-Fluorophenyl)-2-Aminothiazole,** *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, **2** (7), 33-36.
 22. NALAWADE A M., NALAWADE R.A., PATANGE S M., TASE D.R.; 2013-**Thiazole Containing Schiffs Bases and Their Transition Metal Complexes**" *International Journal of Engineering Science Invention*, **2** (7), 1–4.
 23. XISHI T., XIANHONG Y., QIANG C ., MINYU T.; 2003-**Synthesis of Some Transition Metal Complexes of a Novel Schiff Base Ligand Derived from 2,2'-bis(p-Methoxyphenylamine) and Salicylcaldehyde,** *Journal of Molecules*, **8**, (4).

