



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية العلوم - قسم الكيمياء

قواعد شف وتطبيقاته الحيوية

بحث تقدم به الطالب

وليد توفيق برهان

وهو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في
علوم الكيمياء

الإشراف

م.م. حيدر محمد حسون

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا
إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صدق الله العلي العظيم

البقرة : الآية (36)

الإهداء

إلى الذين علماني معنى الحياة ... إلى الذين أشبعاني بحنانهما
وعطفهما وأعانني الله استحساناً بدعائهما حتى خرجت من الظلمات
إلى النور

والدي ووالدتي

إلى...

كل المحبين والأصدقاء .

إلى ...

كل من زار قلبي ليترك بصمة حب ونبضة قلب اهدي إليهم
جميعاً هذا الجهد المتواضع.

الباحث

الشكر والتقدير

((رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ))

الحمد لله الذي ليس لقضائه دافع ولا لعطائه مانع ولا كصنعه صانع وهو الجواد الواسع, لا اله الا هو المتوحد بالجلال بكمال الجمال تعظيما وتكبيرا قيوم السماوات والارض مدبر الخلائق اجمعين الذي انعم علينا بنعمة العلم والدين والصلاة والسلام على سيدنا محمد و آله وصحبه الكرام خاتم الانبياء والمرسلين واله وصحبه الطيبين. وبعد

وانا اخط السطور الاواخر في هذا البحث بحمد الله تعالى ارى ان الواجب يحذوني لاقف فأسوق معاني الثناء بحق من أسدى وأحسن لي صنيعا اذ اقدم شكري وتقديري واعتزازي الى الأستاذ حيدر محمد حسون يجزي متابعتة وتوجيهاته وملاحظاته خلال مشوار البحث والتي كان لها عظيم الاثر في اخراج هذا البحث بهذا الشكل فجزاه الله عني خيرا. اشكر كذلك منتسبو القسم من موظفين وتدرسيين

فهرس المحتويات

الصفحة	الموضوع	ت
1	المقدمة	1
4	قواعد شف	2
6	تصنيف قواعد شف حسب المواقع المانحة	3
12	تحضير قواعد شف	4
14	اهمية قواعد شف وتعدد استعمالاته	5
17	المصادر	6

المقدمة

لم يحدد العلماء البدايه الحقيقيه لكيمياء المعقدات, لذلك دارت بعض التساؤلات في اذهان العديد من علماء الكيمياء حول البدايه لحقيقيه ترى هل بدأت معرفة المركبات التناسقية باكتشاف المادة المعروفة بـزرقة بروسيا (Prussianblue) ذات الصيغة الكيميائية $(\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN})$ في بداية القرن الثامن عشر؟ أم ترى بدأت باكتشاف المعقد سداسي أمين كلوريد الكوبلت الثلاثي $(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$ (1) وعلى أية حال فقد أعتبر العديد من الكيميائيين أن المركب الاخير هو بداية المعرفة الحقيقية لكيمياء المعقدات). (2)

ومن البداية الأولى كانت المعقدات التناسقية نوعاً من التحدي للكيميائيين ، فهي مركبات غير عادية ، وما زالت في كثير من الحالات وليس من السهل تفسيرها بحسب النظريات المعروفة في حينها وقد تأكدت أهمية المركبات التناسقية ، ومن ثم دراستها حينما تبين أن الكلوروفيل مادة الحياة في عالم النبات ما هو إلا معقد لفلز المغنيسيوم ثم ازداد الاقتناع والتأكد من أهمية كيمياء المعقدات عندما أتضح مرة أخرى أن الهيموكلوبين شريان الحياة في عالم الإنسان والحيوان ما هو إلا أحد المركبات التناسقية للحديد (3)،

وهكذا تلعب المركبات التناسقية دوراً رئيسياً وحيوياً في عالمي النبات و الحيوان لهذا كله فقد جذبت الكيمياء التناسقية إلى ساحاتها الكثير من الكيميائيين الأفاضل . فها هو فرنر (A.werner) يحصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1913م عن جهوده في دراسة وتحضير وتفسير المركبات التناسقية, وبعد ستة عقود حصل الكيميائيان ولكنسن (G.wilkenson) وفيشر (E.O Fischer) على جائزة نوبل مشاركة عام 1973م عن أعمالهما في مجال المركبات العضوية الفلزية وهي فرع من الكيمياء التناسقية يهتم بالاصرة بين الفلز و الكربون, أعقبها حصول هنري طوبا (H. taube) عام 1983م على جائزة نوبل عن دراساته حول آلية التفاعلات غير العضوية , و أخيراً حصل جان لين (jean lehn) عام 1987م على جائزة نوبل عن دراساته حول المركبات المعروفة بـ (فوق الجزيئات) (Supramolecules) . وهي تجمعات لمركبات تناسقية من خلال روابط قد تكون هيدروجينية أو غيرها(4).

تنوعت الاستخدمات المركبات التناسقية بشكل كبير فهي تدخل في الكيمياء التحليلية وفي دراسة الحالة الصلبة للمواد والمواد الحفازة والبوليمرات غير العضوية, كما أنها من المعين الذي لا ينضب في كل ما هو جديد في الكيمياء التركيبية والأشعة السينية

وفي المحاليل ، وهانحن نرى حقل الكيمياء اللاعضوية الحيوية قد فتح أبوابه على مصراعيها مهتما بالمركبات التناسقية في الأنظمة الحية ، ولذلك فقد أصبحت كيمياء المركبات التناسقية عالمياً بذاته يشمل الكثير من الموضوعات ومع كل مركب تناسقي جديد هنالك دون شك تحديات جديدة ومعارف جديدة وثروة جديدة للمعرفة العلمية في شتى مجالاتها أخذاً و عطاءً (5) .

ويعرف المعقد بأنه أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات المتعادلة تسمى الليكاندات⁽⁶⁾ لتعطي مركباً مشحوناً أو متعادل الشحنة وقد وضعت عدّة نظريات لتفسير التآصر الحاصل بين الأيون المركزي والليكاند وكان أهمها نظرية الكيميائي السويسري Alfred Werner عام 1890. والليكاندات نوعان عضوية ولاعضوية ، يضم الأخير منها كل من الأيونات السالبة لزمرة الهالوجينات يُضاف لها الأيونات السالبة للأوكسجين والنيتروجين والكبريت والفسفور وبعضٍ من أشباه الهالوجينات مثل أيونات السيانيد والسيانات. وتبقى الليكاندات العضوية هي الأكثر عدداً والأوسع انتشاراً بسبب العمل الدؤوب للباحثين في مجال الكيمياء التناسقية.

تعتبر قواعد شف (Schiff base) من الليكاندات المميزة في كيمياء المعقدات بسبب قابلية ذرة النتروجين في مجموعة

الأزوميثين (C=N) ، (Azomethine -) على منح مزدوجها
الالكتروني للعناصر عامة و الانتقالية على وجه الخصوص(7).

1-1- قواعد شف

وهي تسمية تطلق على قواعد شف على تلك المركبات
العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثين كمجموعة فعالة(11).
وقد أسهم هذا النوع من المركبات في تطوير الكيمياء التناسقية,
وأضحت معقداتها موضع اهتمام الباحثين والدارسين بسبب تنوع
خصائصها الفيزيائية والكيميائية والمدى الواسع من التطبيقات في
مجالات علمية متعددة(8).

سميت هذه القواعد بأسم مكتشفها هيغو شف (Hugo Schiff)
وقد حضرها لأول مرة عام (1864) وذلك من تفاعل تكثيف
(Condensation reaction) مركبات كاربونيلية (أليهايدات أو
كيتونات, إيفاتية أو أروماتية) مع أمينات أولية تحت ظروف
مختلفة, وبوجود عامل مساعد

إن الصيغة العامة لقواعد شف $(R''R'C=NR)$ إذ تمثل كل من (R')
و (R'') مجموعة إيفاتية أو أروماتية أو ذرة هيدروجين وحين تمثل

(R) حلقة بنزين معوضة أو غير معوضة عندها تدعى قواعد شف بالأنيلات (anils) أو البنزانيلات (benzanils)⁽⁹⁾.

وقد تميزت بالعديد من الخصائص ومن أهمها الاستقرار العالي نسبياً ويرتبط هذا الإستقرار بالمواد الأولية اللازمة لتحضير هذه القواعد (مركبات الكاربونيل والأمين) من حيث الصفات الأروماتية, فقد تميزت المركبات المحتوية على معوضات أريلية (Aryl Substituents) بإستقرارها العالي⁽¹⁰⁾ نسبة إلى قواعد شف المشتقة من المركبات الإليفاتية, وهي غالباً ما تكون صلبة وذات إستقرار حراري نسبي, بينما تميزت قواعد شف المشتقة من المركبات الإليفاتية صفاتها السائلة ويعزى الإستقرار لقواعد شف الأروماتية إلى حصول حالة الرنين للمجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزوميثين.

كما أستخدمت هذه القواعد بصفة ليكاندات لوجود مجموعة الأزوميثين وسلوكها كليكاند (مانح - مستقبل) (Donor - acceptor) وذلك من خلال منحها المزدوج الإلكتروني لذرة نيتروجين المجموعة المشار إليها أعلاه بأصرة سـ كما (-σ Donor) والذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الذرة أو الأيون الفلزي مما يحدو بالأيون إلى إرجاع جزء من هذه الشحنة إلى الليكاند, التي يكون بقدرتها إستيعاب هذه الشحنة بواسطة

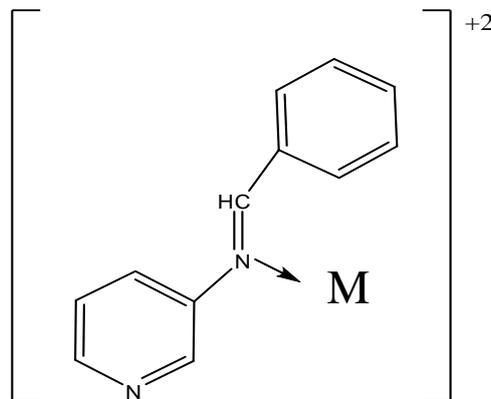
أوربتالات (π^*) الفارغة للأصرة ($C=N-$) عندها تسلك قاعدة شف سلوك (π -Acceptor).

2-1-1 تصنيف معقدات قواعد شف حسب المواقع المانحة

معقدات قواعد شف تصنف تبعاً لنوع الليكاند الداخلة في تركيب المعقد من حيث قابليته على تكوين الأواصر التناسقية مع الأيونات الفلزية المختلفة بالاعتماد على المواقع المانحة للالكترونات، التي غالباً ما تتمثل بذرات النيتروجين والأوكسجين والكبريت المتوافرة في جزيئة الليكاند إلى ما يلي:

1. معقدات قواعد شف أحادية المخلب

في هذا النوع من المعقدات ترتبط الليكاند من خلال ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين الداخلة في تركيب الجزيئة والتي تعمل بشكل ذرة مانحة ومن البديهي فإن معظم المعقدات الفلزية الناتجة عن هذا النوع من الليكاندات ذات استقرار واطئ نسبياً وربما يعود السبب إلى الصفة القاعدية المتواضعة لذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين⁽¹¹⁾. وخير مثال على هذا النوع من التناسق ما قام به (Chen⁽¹²⁾) وجماعته من تحضير الليكاند أدناه مع أيونات كل من البلاديوم والبلاتين الثنائي الشحنة الموجبة وكما توضحه الصيغة الفراغية التالية.

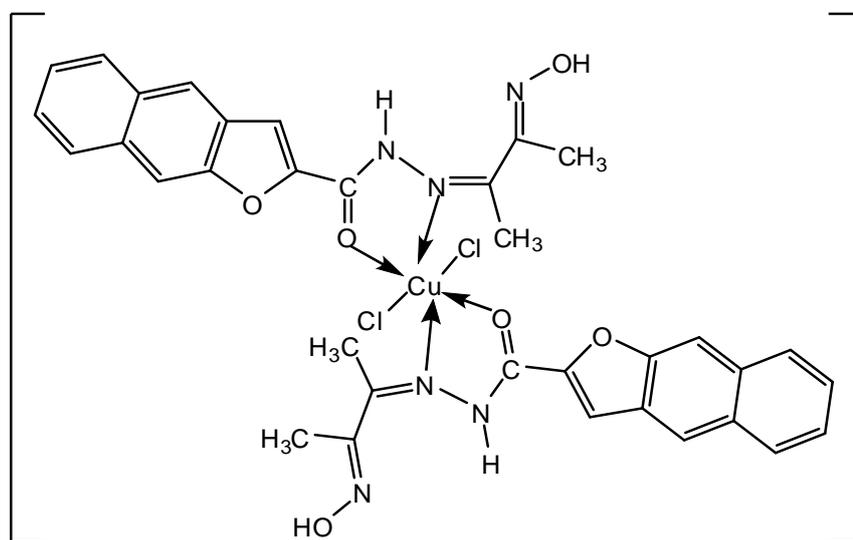


M = Pd(II) or Pt(II).

2- معقدات قواعد شف ثنائية المخلب:

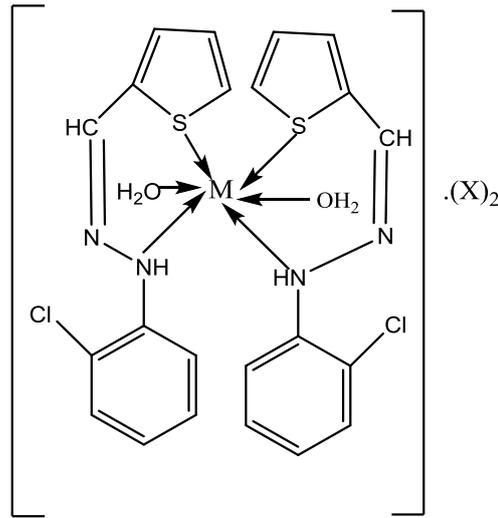
في هذا النوع من المعقدات تصنف الليكاندات بالاعتماد على نوع الذرات المانحة المتوافرة في جزيئة الليكاند فيما إذا كانت (N,N) أو (N,O) أو (N,S)⁽¹³⁾ فقد تم الحصول على ليكاندات قواعد شف حاوية على ذرات (N,N) المانحة من تكثيف جزيئتين من الألددهايد أو الكيتون مع جزيئة ثنائية الأمين أو بالعكس. وربما يعزى الاستقرار الملحوظ لمعقدات قواعد شف ثنائية المخلب إلى أصرة فلز-نيتروجين⁽¹⁴⁾. كذلك فإن سلوك هذا النوع من الليكاندات وكيفية ارتباطه يعتمد على نوع الأيون الفلزي وشحنته فقد حضر كل من (Sumathi) و (Halli)⁽¹⁵⁾ ليكاند قاعدة شف ثنائي المخلب من تفاعل تكثيف ثنائي أستيل أحادي الاوكزيم والنفثا

فيوران -2- كاربو هيدرازيد , كما حضرت سلسلة من المعقدات الفلزية لهذا الليكاند مع أيونات كل من الكوبلت و النيكل و النحاس و الكادميوم و الزئبق ثنائية الشحنة الموجبة , وقد شخصت المركبات المحضرة بتقنيات طيفية مختلفة مثل طيف الكتلة , والاشعة تحت الحمراء , والرنين النووي المغناطيسي فضلا عن دراسة التحاليل الحرارية وقد بينت نتائج التحاليل المذكورة إن الشكل الفراغي لمعقدات الكوبلت و النيكل و النحاس هو ثماني السطوح بينما يتخذ معقدي الكادميوم و الزئبق الشكل رباعي السطوح مما يبين تأثير الايون الفلزي على كيفية التناسق و نبين أدناه كيفية ارتباط الليكاند المذكور مع أيون النحاس(II).



كما حضر (Ibrahiml)⁽¹⁶⁾ وجماعته ليكاند أزو ميثين ثنائي المخلب ومن النوع (N,S) هو -N-(2-كلورو فنييل) -N- ثايوفين -2- أيل مثلين -هيدرازين- وذلك من مفاعلة 2- كلورو فنييل

هيدرازين مع 2- فورمايل ثايوفين. كذلك حضرت سلسلة من معقداته الفلزية مع بعض أيونات السلسلة الانتقالية الاولى لكل من المنغنيز و الكوبلت و النيكل و النحاس والخاصين ثنائية الشحنة الموجبة وبنسبة (فلز- ليكاند) (2:1) وشخصت المركبات المحضرة بالتقنيات الطيفية المختلفة كطيف الاشعة تحت الحمراء (IR) و طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ مضافاً الى القياسات المغناطيسية وتم اقتراح الشكل الفراغي ثماني السطوح وكما مبين في أدناه.

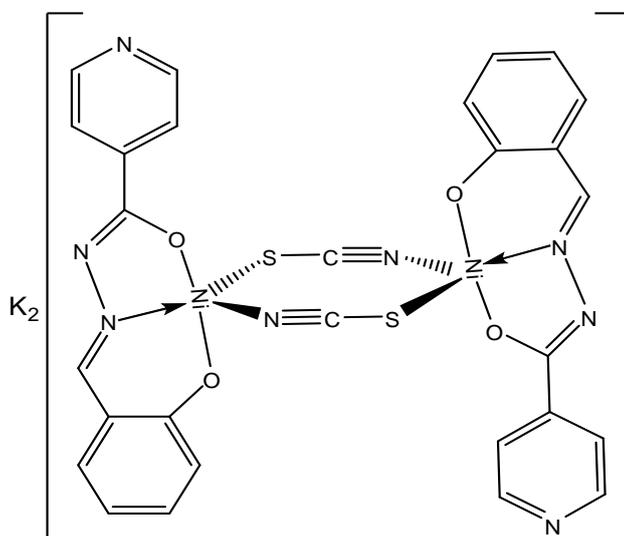


M= Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) or Zn(II)
X= (No₃⁻ or Cl⁻)

3 معقدات قواعد شف ثلاثية المخلب

في هذا النوع من المعقدات تختلف المزايا باختلاف الذرات المانحة المكونة لجزيئة ليكاند قاعدة شف, التي ترتبط بالأيون

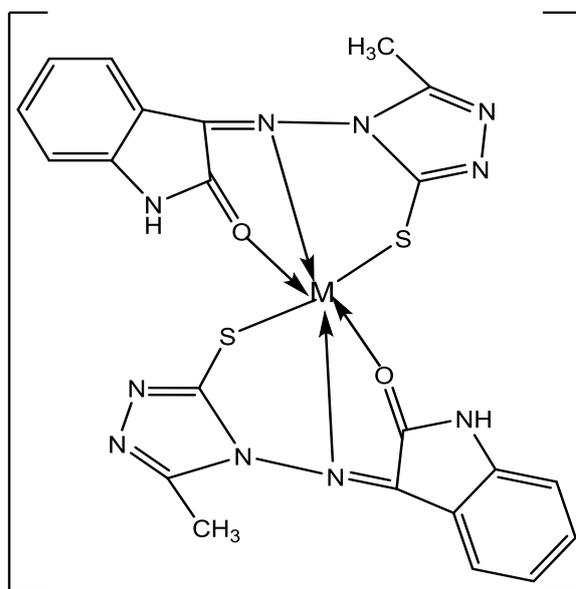
الفلزي لتكوين المعقد فقد تكون من النوع (N,O,O)⁽¹⁷⁾ أو (N,N,N)⁽¹⁸⁾ إذ يشير هذا النوع إلى توافر ثلاث ذرات مانحة يمكنها منح كثافة الكترونية بأواصر تناسقية لتكوين المعقد الفلزي ومن أمثلتها الليكاند المشتق من مفاعلة السلسلديهايد مع أزو نيكوتين و هيدرازيد ومعده مع أيون النيكل (II). والمبينة صيغته الفراغية في أدناه.



وهناك أنواع أخرى من قواعد شف ثلاثية المخلب منها النوع (N,N,O) (N,N,S) (N,S,O) وهي في الغالب قواعد شف ثنائية المخلب مع إضافة مجموعة أخرى جديدة مانحة مثل مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين أو الثايول وتكون هذه الليكاندات معقدات فلزية مستقرة.

لقد حضر (Patil)⁽¹⁹⁾ وجماعته و سلسلة معقدات فلزية لايونات كل من المنغيز و الخارصين ثنائية الشحنة الموجبة والمشتقة من

ليكاند أزو ميثين ثلاثي المخلب ومن النوع (N,S,O) جديد تم
تحضيره من مفاعلة الايزاتين مع أحد أمينات الثايو
ترايازول. ونورد في أدناه الصيغة الفراغية للمعقدات المذكورة.



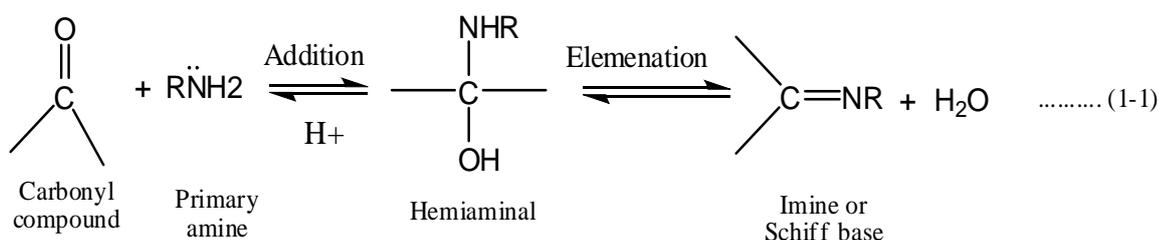
M= Mn(II) or Zn(II)

كذلك تسمى مركبات رباعية أو خماسية أو متعددة المخالب عند
احتواء المركب على أربع أو خمس أو أكثر من مواقع التناسق في
تركيبها.

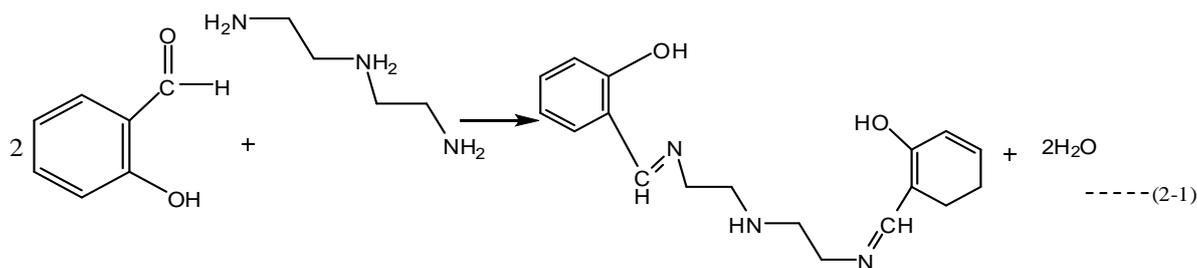
3-1-1 تحضير قواعد شف

حضرت قواعد شف بطرق مختلفة تبعاً لكل من موادها الأولية والمذيبات المستعملة في حالة العمل بالطور السائل وبعض المتغيرات الفيزيائية من درجة حرارة وضغط لازمين لإتمام عملية التحضير، فضلا عن دور العامل المساعد ذي الأثر البالغ للحصول على منتج أوفر ونقاوة عالية. وفي أدناه استعراض مبسط لبعض من هذه الطرائق.

1. التقطير الإرجاعي لكميات مولية متكافئة من الكربونيل مع الأمينات الأولية أو الأحماض الأمينية أو الأمونيا في مذيب مناسب وغالباً ما يستعمل الايثانول المطلق أو البنزين الجاف وغيرها من المذيبات بوجود قطرات من حامض كعامل مساعد⁽²⁰⁾. وتعد هذه الطريقة هي الأكثر شيوعاً في تحضير قواعد شف. وكما مبين في المعادلة العامة (1-1).



طبقت هذه الطريقة لتحضير الكثير من قواعد شف ومن أمثلتها البسيطة تحضير المركب N,N'-ثنائي هيدروكسي بنزليدين ثنائي أثلين ثلاثي الأمين⁽²¹⁾ من تكثيف السلسلديهايد وثنائي أثلين ثلاثي الأمين وكما موضح في أدناه.

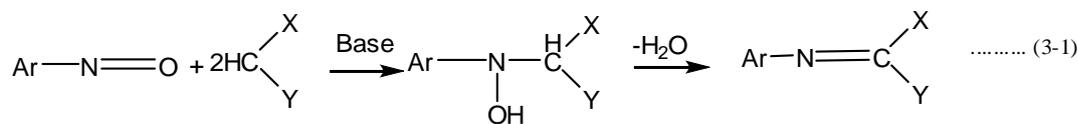


2-Hydroxybenzaldehyde

Diethylene triamine

N,N'-Dihydroxybenzylidene diethylene triamine

2. تكثيف مركبات النتروز الأورماتية مع مركبات تحتوي في تركيبها على مجموعة مثلين فعالة مثلها أسترات حامض المالونيك والبيتا ثنائي الكيتون (β -diketones). ويسمى هذا التفاعل باسم مكتشفه (Ehrlich - Sacks) (22). وتتضمن العملية حذف جزيئة ماء من مشتقات الهيدروكسيل أمين الوسيطة في وسط قاعدي وقد إستعمل (البريدين أو هيدروكسيد الصوديوم أو كربوناته) لهذا الغرض وكما توضحه المعادلة الآتية:



X,Y=Electron withdrawing groups

4-1-1 اهمية قواعد شف وتعدد استعمالاتها

1- تعد قواعد شف ومعداتها مهمة وشاملة لانها :

(أ) سهولة التحضير بسهولة (ii) يمارسون مختلف الاشكال الفراغية والتأثيرات الالكترونية على نواتج المعقدات وكما يمكن تحويل النواتج واستعمالها كعوامل مساعدة وخاصة عند استعمال هذه القواعد في تعقيد الروثنيوم .

Rothenium - Based olefin Metathesis catalysts

2- في الطب والتقانة الحيوية Biotechnology and medicine

حدد موقع تغليف انتقائي من عقد قواعد شف الموجبة Cotionic

Schiff للنيلك (II) مع (DNA) في بحوث الطب والتقانة الحيوية

3- في الصناعات الدوائية والادوية : ومن اهم الادوية ذات الفعالية

الضديدة (للسرطان Antitumour ولفطرية Fungicidal

ولبكتريا Bactericidal)

4- وتعتبر قواعد شف على انها مواد مهمة صيدلانيا فهي تمتلك

فعالية كمضاد لمرض السل (23) (Antituberculosis) وكمضاد

للورم السرطاني (24) (Anticancer) وتوقيف انقسام الخلية

السرطانية - وكما برزت لها مجموعة واسعة من الخصائص

الصيدلانية بوصفها مضاد للالتهابات (Anti-inflammatory)

وللملاريا (Anti-malarial) والفيروسات (Anti-virus) والسكر

(diabetes) والاضطرابات العصبية (neurological-

disorders) ورم الغدد اللمفاوية ومخفضة الحرارة , ومسكنا للآلام

5- واستخدمت في مجال الكيمياء التحليلية فقد استخدمت في صناعة الاقطاب الانتقائية لكثير من الايونات الفلزية ولتقدير الايونات الفلزية نوعيا وكميا تكون معقدات كلايية مستقرة ملونة في الغالب مع العناصر الانتقالية .

6- واستخدمت في مجال الاستخلاص في عمليات استخلاص كل من اليورانيوم (VI) والليثوريوم (VI)

7- استخدمت البعض من هذه المواد في المجال الصناعي كمواد معجلة في تقسية المطاط (Rubber Accelerat) فيما استخدم نوع اخر كمواد مضادة للاكسدة (Antioxidant) كذلك يتبين ان البعض منها اثرا مهما في تثبيط التآكل (Corrosion Inhibitors)

8- استخدمت في الكيمياء البيئية (Environmental chemistry) كالاكترودات انتقائية selective Electrodes لتقدير ملوثات المواد العضوية في الماء .

9- استخدمت كعوامل محفزة Catalyst تم استعمال بعض قواعد شف ومعقداتها كعوامل محفزة مثل معقدات الروثنيوم - قاعدة شف (RU - Schiff base) الذي يعمل كعامل محفز جيد لتفاعل تخليف

المركب tri-substitutedally ومن العوامل المحفزة ايضا قاعدة
شف ثلاثية السن المهمة في التفاعلات العضوية الحياتية وترتبط ما
بين الحوامش الامينية وقواعد شف مما تكون موقع فعالة مهمة .

10- تستخدم في الكيمياء العضوية الفلزية (organometallic

. (Chemistry

11- في التفاعلات الكيميائية الضوئية (Electrochemical)

المصادر

1. J. R. Gispert ; " *Coordination Chemistry* " , Wiely-VCH Verlage GmbH & Co.KGaA , Weinheim., (2008).
2. R. A. Marusak, K. Doan and S. D. Cumming ; *Integrated Approach To Coordination Chemistry: An Inorganic Laboratory Guide.*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada, p3, (2007).
3. O. S. Bullo and C. C. Obunow; *Chemistry and Material Research.*, 6(1), 432, (2014).
4. D.Vito, D. J . Weber, A. E. Merbach; *Conclusive Evidence for an Ia Mechanism” Inorganic Chemistry.*, 43,858, (2005).

5. X. Song, Z. Wang, Y. Wang, Z. Zhang and C. Chen; *Yingyong Huaxue*, **22**, 334-336; *Chem Abstr*, 143, 367252, (2005).
6. N. K. Prajapati, J. A. Patel, J. Vyas, A. D. Patel and G. R. Patel; *Der Chemica Sinica.*, 2(2), 125, (2011).
7. M. Rehkam Per ;*Chem. Geol.*, 113,61 (1994).
8. G. Demitras, CH. R. Russ and J. Salmon; “*Inorganic Chemistry*”., Prentice-Hall, INC, Englewood Cliffs, New Jers.,P. 279, (1972).
9. P.P.Kumar,and B.L.Ranil; *Int. J. Chem. Tech. Res.*,**3**(1), 155, (2011).
10. G. W. Wilkinson, R. D. Gill and J. A. Mc. Cleverty; “*Comprehensive Coordination Chemistry*”., Vol, 2, (1987).
11. H. Nishihara; *Bull of the Chemical Soc. of Japan.*, **77** (3), 407, (2004).
12. H. Teranishi, and K. Takagawa; *J. Occup.Health.*, **44**, 60, (2002).
13. M. Badea, R. Olar, E. Cristurean, D. Marinescu, A. Emandi, and P. Budrugeac et al; *J. of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **77** (3), 815, (2004).
14. S. Senapoti, U. S. Ray, P. K. Santra, C. Sinha, A. M. Z. Slawin, and J. D. Woollins; *Polyhedron.*, **21**, 753, (2002).
15. S. Urus, S. Purtaş, G. Ceyhan, and F. Tümer; *Chemical Engineering J.*, **220**, 420, (2013).
16. J. R. Patel, K. S. Nimavat, and K. B. Vyas; *J. Chem. Pharm. Res.*, 3 (6), 483, (2011).
- 17- C. Spinu and A. Kriza; *Acta chim. Slov.*, **47**, 179, (2000).
- 18- V. Arun; **Ph. D. Thesis.**, Department of Applied Chemistry, Cochin University of Science and Technology, India, (2009).
- 19- H. Schiff; *Annalen.*, **131**, 118, (1864).
- 20- S. Davagi and Y. Degani; "*The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond*" .,Ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York, (1970).

- 21- J. Hine and C.Y. Yeh; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2669, (1967).
- 22- Y. Ali, M. S. A. Habib and K. W. Al – Janabi; *Iraqi J. Chem.*, 21,104, (1996).
- 23- A. A. Nejo; **Ph. D. Thesis.**, University of Zululand, Kwadlangezwa, South Africa, (2009).
- 24- L. Sacarescu, R. Ardeleanu, G. Sacarescu and M. Simionescu; *Poly. Bull.*, 54, 29, (2005).