

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن* و لقاء علوان**

*قسم الكيمياء- كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة تكريت

**قسم الكيمياء- كلية التربية – جامعة سامراء

الخلاصة

تضمن البحث دراسة حركيات التحلل المائي لقواعد شف الاورماتية المحضرة من الفانيلين بوجود الماء -الايثانول بنسبة 50% وبوجود حامض الخليك الثلجي وحامض الهيدروكلوريك بنسبة 30% بوصفه محفز باستخدام الطريقة الطيفية . وجد ان حركية التفاعل للقواعد قيد الدراسة تخضع الى الرتبة الاولى الكاذبة. كما بينت الدراسة تاثير المجاميع الدافعة والساحبة للالكترونات والمعوضة على الحلقة الاروماتية للامينات المحضرة على ثابت سرعة التفاعل .
الكلمات المفتاحية: الوسط الحامضي ، قواعد شف ، الوسط المائي ، التحلل .

Kinetics study of hydrolysis –acid Schiff in acid bases by spectrophotometric method

Layla A. Al-Jabur* and Liqaa H. Alsamarrai **

*Department of Chemistry- College of Education for pure Science- University of Tikrit

**Department of Chemistry- College of Education- University of Samarra

Received 28 May 2016 ; Accepted 3 July 2016

Abstract

The present study included study the kinetics reaction of the hydrolysis of aromatic Schiff bases in presence of 50% aqueous ethanol as well as in acidic medium 30% from the hydrochloric acid and glacial acid as catalyst by spectrophotometric method. It was found that the order of reaction with respect to Schiff bases is pseudo first order. Also the study showed the influence of the electronic withdrawing group and electron donating substitute on the phenyl ring of Schiff bases on the reaction rate constant.

Keyword: acid medium, Schiff base, aqua medium, hydrolysis.

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان

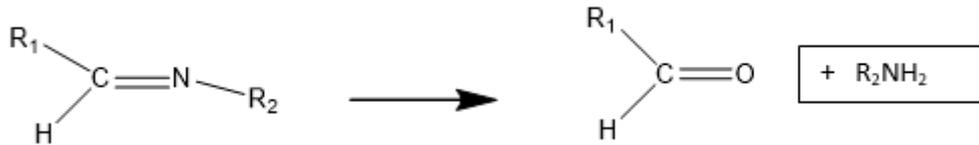
المقدمة

قواعد شف وتسمى ايضا بالمركبات الايزوميثين وذلك نظرا لاحتوائها على موجة الايزوميثين في تحضير قواعد شف الاورماتية . والدراسة الحركية لتكوين وتحلل هذه القواعد هي من التفاعلات المهمة خاصة وان قواعد شف محضرة من الامينات البسيطة والدوائية مع الالديهيدات غير المعوضة والمعوضة ايضا . كما ان لدراسة الحركية لتحلل قواعد شف في الوسط المائي والحامضي اهمية كبيرة وخاصة بالنسبة لتكوين وتحويل الاصرة المزدوجة من (C=O) الى (C=N) في العمليات الكيميائية الحيوية [1-4] .

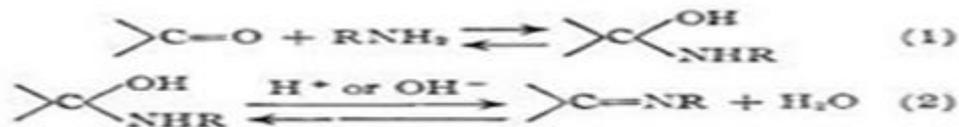
وقد بينت الاديبيات السابقة الى تكوين معقدات بتفاعل قواعد شف مع المعادن والفلزات وتكوين مركبات تناسقية وعضوية ودراسة استقراريتها وصيغتها النهائية البنائية والشكل الهندسي الخاص بها [5-8] . وبوجود الحوامض والقواعد كعوامل مساعدة . تضمنت الدراسة الحالية دراسة التحلل لقواعد شف بالطرق الطيفية وباستخدام اوساط حامضية مختلفة وبنسب مختلفة من العامل المساعد وايجاد قيمة ثابت الاستقرارية للقواعد وحساب نصف عمر التفاعل (t_{1/2}) .

1-1: حركيات التحلل المائي لقواعد شف وميكانيكية التفاعل

التحلل المائي لقواعد شف حسب المعادلة التالية [9] :

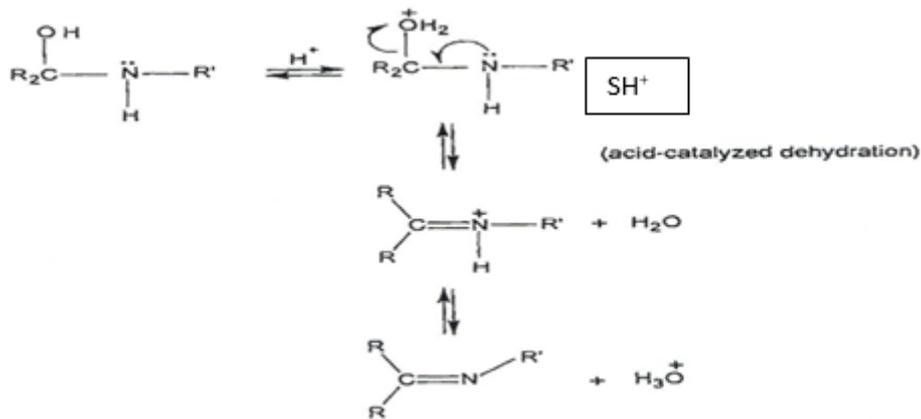


ان سرعة التحلل المائي تعتمد على الدالة الحامضية pH وهذا يدل على ان الايونات الحامضية والقاعدية تشارك في التفاعل والميكانيكية موضحة بالمعادلة (1) بالوسط الحامضي والمعادلة (2) بالوسط القاعدي ، نلاحظ ان ناتج التفاعل (الالديهيد والامين) يتكونان عند نفس السرعة في كلا الوسطين . عليه يمكن متابعة التفاعل بثبوت تركيز احدهما لاجل دراسة حركية التفاعل نشير الى نواتج التفاعل بالرمز (p) و (X) للمركب الوسطي و (S, SH⁺) للامين .

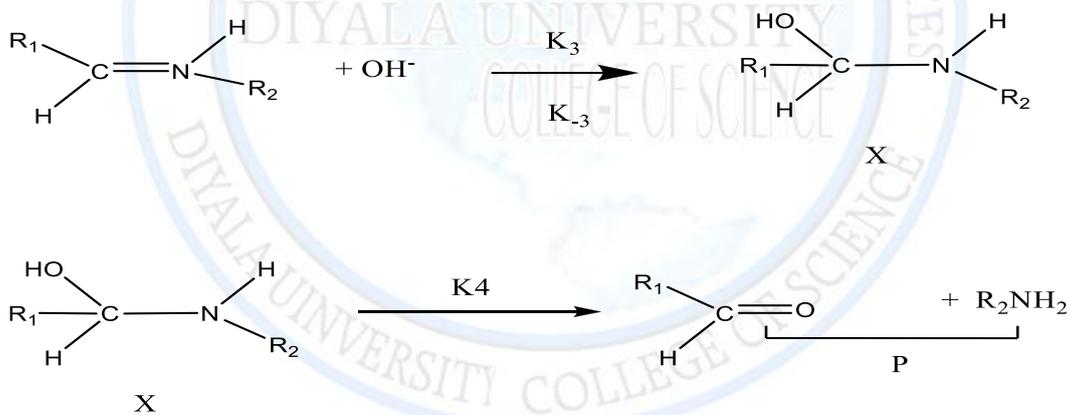


دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان



Scheme 2



ان سرعة تكوين الناتج يمكن التعبير عنها بدلالة المركب الوسيطى والمسمى بكاربونيل الامين .

$$\frac{d[P]}{dt} = K_4[X] \dots \dots \dots (1)$$

بسبب فعالية الكاربونيل امين يفترض X يكون في حالة الاطراد [10]steady state

$$0 \approx \frac{d[X]}{dt} = K_2[SH +] - K_2[H +][X] + K_3[OH -][SH +] - K_{-3}[X] - K_4[X] \dots \dots \dots (2)$$

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان

$$[X] = \frac{[SH^+][K_2+K_3(OH^-)]}{K_{-2}[H^+]+K_{-3}+K_4} \dots\dots\dots(3)$$

وبتعويض المعادلة (3) في (1) ينتج :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{K_4[SH^+][K_2+K_3(OH^-)]}{K_{-2}[H^+]+K_{-3}+K_4} \dots\dots\dots(4)$$

ويمكن التعبير عن معادلة السرعة بدلالة المركب (S) وثابت الاتزان (K_{eq}) هو مقلوب تفكك المركب الحامضي و (K_a) ثابت التفكك للحامض :

$$K_{eq} = \frac{[SH^+]}{[S][H^+]} = \frac{1}{K_{aSH}} \dots\dots\dots(5)$$

تصبح المعادلة بالشكل التالي عند كتابة المعادلة (5) بدلالة ثابت تفكك الحامض

$$K_a [SH^+] = [S][H^+]/[SH^+] \dots\dots\dots(6)$$

و عندما يكون $[SH^+]$ قويا جدا فان المعوض يكون على شكل [S] ويكون التعبير بدلالة [ST] المركب الكلي في الهياثات [12-11] .

$$[ST] = [S] + [SH^+] \dots\dots\dots(7)$$

$$K_a [SH^+] = \frac{\{[ST]-[SH^+]\}[H]}{[SH^+]} \dots\dots\dots(8)$$

وليجاد قيمة $[SH^+]$ نجد ان :

$$SH^+ = \frac{[ST][H^+]}{K_{aSH}+[SH^+]} \dots\dots\dots(9)$$

SO

$$\frac{d[P]}{dt} = K_4[H^+]K_2 + \frac{K_3[OH]}{K_{aSH}+[H^+]\{K_2[H^+]+K_3+K_4\}} ST \dots\dots\dots(10)$$

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان

$$\frac{d[P]}{dt} = K_4\{K_2[H^+] + K_3[OH^-][H^+]/\{K_{aSH} + [H^+]\}\{K_3[H^+] + K_3 + K_4 \cdot ST\} \dots \dots \dots (11)$$

ان الحاصل الايوني للماء هو $(10^{-14} \text{ Mol}^2 \cdot \text{L}^{-6})$ فان

$$\frac{d[P]}{dt} = K_4K_2[H^+] + 10 - 14 \frac{k_3k_4}{K_{aSH} + [H^+]} \{K_2[H^+] + K_3 + K_4 \cdot ST \dots \dots \dots (12)$$

وعندما يكون $[H^+]$ ثابتا (تركيز عالي) فان التفاعل يصبح من المرتبة الاولى الكاذبة

$$\frac{d[P]}{dt} = K_{obs} [ST] \dots \dots \dots (13)$$

SO

$$K_{obs} = K_2K_1[H^+] + 10 - 14 K_3 K_1 / \{K_{aSH} + [H^+]\} \{K_2[H^+] + K_3 + K_4 \} \dots \dots \dots (14)$$

المواد وطرائق العمل

المواد المستخدمة :

خلال البحث استخدمت المواد التالية :

المواد الكيميائية المستخدمة	النقاوة	الشركة
Schiff bases prepare from drug amines (Amphetamin)	%95	from Aldrich and Fluka companies
3-ميثوكسي-4-هيدروكسي بنزليدهايد	%90	Is my self prepare
الايثانول المطلق كمذيب	%100	from Aldrich and Fluka companies
حامض الخليك	%100	from Aldrich and Fluka companies
حامض الخليك الثلجي	%100	from Aldrich and Fluka companies
حامض الهيدروكلوريك	%36	from Aldrich and Fluka companies
ماء مقطر	%100	

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

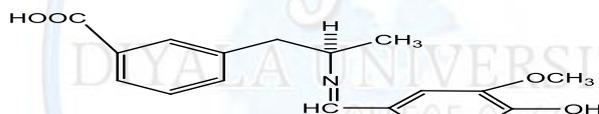
ليلي عبد الرحمن و لقاء علوان

الاجهزة المستخدمة :

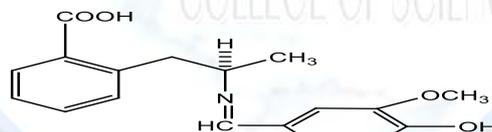
Device type	Origin	Model
Melting points	GERMANY	KRUSS OPTRONIC , Schmelzpunktmessgerät M5000
Sartorius balance	USA	BL2015for weighing material upto 4 digits.
UV-visible	GERMANY	Shimadzu (UV-Visible) Spectrophotometer UV-1650 PC
pH meters	USA	Measurement of the pH
Sartorial BL210S		

تخليق قواعد شف Synthesis of Schiff bases

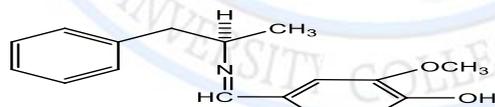
تم تحضير قواعد شف بالاعتماد على طريقة العمل التي ذكرت في الدراسات السابقة بطريقة عمل بمزج 1:1 مول وذلك باستخدام طريقة جوب لايجاد النسبة المولية للمزيج [13] ، اذ تم تحضير وتشخيص المركبات التالية في الاديبيات وعددها خمسة :



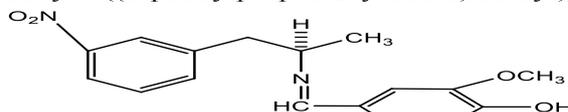
(R)-3-(2-(4-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)propyl)benzoic acid (1)



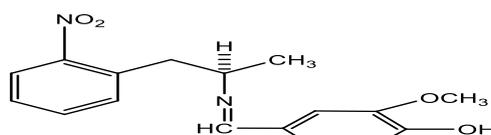
(R)-2-(2-(4-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)propyl)benzoic acid (2)



(R)-2-methoxy-4-((1-phenylpropan-2-ylimino)methyl)phenol (3)



(R)-2-methoxy-4-((1-(3-nitrophenyl)propan-2-ylimino)methyl)phenol (4)



(R)-2-methoxy-4-((1-(2-nitrophenyl)propan-2-ylimino)methyl)phenol (5)

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان

1- متابعة حركية التحلل المائي لقواعد شف

تم متابعة التحلل المائي للقواعد اعلاه (1-5) في الاوساط المختلفة مع الزمن ولغاية 90% من عملية اكمال التحلل المائي لهذه القواعد في درجة حرارة المختبر وكالاتي :

A- Hydrolysis in mixture of (50%) C₂H₅OH-H₂O

التحلل المائي للمزيج (50%) C₂H₅OH-H₂O

1. تحضير المحلول القاعدة (الواهب) : حضر المحلول القياسي بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ في مذيب الايثانول المطلق ومنه حضرت التراكيز المطلوبة بمذيب (50%) C₂H₅OH-H₂O الى العلامة .
2. تمت متابعة تحلل المحاليل طيفيا بمرور الزمن لغرض ايجاد ثابت سرعة التفاعل (التحلل) ومعرفة سلوكه عند طول الموجي لكل قاعدة (λ_{max}) .

B- Hydrolysis in mixture of (30%) HCl

التحلل المائي للمزيج (30%) HCl

1. تحضير المحلول القاعدة (الواهب) حضر المحلول القياسي بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ في مذيب الايثانول المطلق ومنه حضرت التراكيز المطلوبة بمذيب (30%) HCl .
2. تمت متابعة تحلل المحاليل طيفيا بمرور الزمن لغرض ايجاد ثابت سرعة التفاعل (التحلل) ومعرفة سلوكه المحلول عند التحلل .

3. Hydrolysis in the presence of glacial CH₃COOH

التحلل المائي في حامض الخليك الثلجي

1. تحضير المحلول القاعدة (الواهب) حضر المحلول القياسي بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ في مذيب الايثانول المطلق ومنه حضرت التراكيز المطلوبة بمذيب حامض الخليك الثلجي.
2. تمت متابعة تحلل المحاليل طيفيا بمرور الزمن لغرض ايجاد ثابت سرعة التفاعل (التحلل) ومعرفة سلوكه المحلول عند التحلل .

2- Effect of pH on Schiff bases in acid medium (HCl 30%) .

تحضير قواعد شف في الوسط الحامضي عند (pH) بوجود (HCl 30%)

1. حضر المحلول الحامض . HCl(30%)
2. حضر محلول القاعدة (الواهب) بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ في مذيب الايثانول المطلق ومنه حضرت التراكيز المطلوبة .
3. تمت متابعة تحليل قواعد شفقيده الدراسة طيفيا بمرور الزمن عند (pH=3.5-5.5) باضافة محلول HCl (0.1M) لغرض ايجاد ثابت سرعة التفاعل (التحلل) .

النتائج والمناقشة

لوحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (1) ان ثابت سرعة التحلل المائي الحامضي لجميع القواعد الاروماتية يزداد بزيادة تركيز الحامض HCl. وان العلاقة بين الامتصاصية (In A) وثابت السرعة (In K) هي خطية مع ميل مساوي تقريبا للواحد وكما موضح في الشكل (1) . وهذا يدل على اشتراك بروتون واحد في ميكانيكية تفاعل التحلل المائي ويؤكد وجود جزيئة الهايدرازين الحامضية في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل . وان السبب في زيادة قيمة ثابت سرعة التحلل بزيادة تركيز الحامض يرجع الى سهولة كسر الاصرة (C=N) بعملية التحلل المائي . يوضح جدول (1) التأثير الواضح على ثابت سرعة التحلل لجزيئات القواعد والتي يزداد بزيادة مجاميع الالكيل ، وحتى يصل الى الضعف في القاعدة رقم (5) يختلف عن القاعدة رقم (1) والاوساط الثلاثة المدروسة (C₂H₅OH 50%) ، (HCl 30%) وحامض الخليك الثلجي GLA.CH₃COOH . اذ ان هذه المجاميع الالكيلية تؤدي الى زيادة القاعدة وبالتالي زيادة استقرارية صفة ايون الكاربونيوم للحامض المرادف (نتيجة الانتشار الموضعي للشحنة من خلال عملية الروزونانس في هذه المركبات وعلى طول الجزيئة) [13] . يعتبر المزيج المتكون من (ايثانول و الماء) بمثابة حامض (باحث عن النواة) ويتم مهاجمة مجموعة الازوميثين من قبل الوسط المائي والتي تؤثر على استقرارية ايون الانيليوم المتكون في مزيج (ايثانول_ماء) تصبح قليلة مقارنة باستقرارية ايون الانيليوم المتكون في حامض الخليك الثلجي والاقرب الى حامض الهيدروكلوريك المخفف بسبب وجود الماء بكميات اقل في الوسط الحامضي (الخليك الثلجي والهيدروكلوريك) المتكون. الجدول (1) يوضح ان قواعد شف سريعة التحلل في الاوساط الحامضية المخففة اذ يحصل عندها اضافة بروتون الحامض الى ذرة نتروجين لمجموعة الازوميثين مكون ايون الانيليوم للقاعدة والتي تكون بمثابة ملح والذي يمتص في المنطقة التي تكون فيها الانتقالات من نوع $n-\pi^*$ والشدة العالية مقارنة بالمحلول المتعادل (ايثانول-ماء) . ويمكن تفسير ذلك بسبب استقرارية الحامض اتجاه جزيئة pHc للقاعدة وكذلك الاختلاف في استقرارية ايون الكاربونيوم للحامض المقابل (القرين) التي تحدث تباعا لتأثير مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة نتروجين مجموعة الازوميثين وبالتالي على ثابت سرعة التحلل الذي يستقر نتيجة لذلك .

1. حساب مرتبة التفاعل calculated the reaction order

ان معادلة التفاعل التي تعطي افضل خط مستقيم وتعطي افضل قيم متجانسة من خلال قيمة معامل الارتباط لثابت سرعة التفاعل هي الرتبة الصحيحة للتفاعل . وهذا ماتم حسابة من خلال العلاقة بين التركيز مقابل الزمن وايجاد قيمة ثابت سرعة التفاعل باستعمال العلاقة التكاملية لسرعة التفاعل نسبة الى رتب التفاعل .
ومن رسم العلاقة ما بين $\ln(a-x)$ مقابل الزمن t في جميع الحالات التي درست واعطيت ميل مساوي $(-k)$ والذي يمثل ثابت سرعة التفاعل وقيمة تقاطع الخط المستقيم مع المحور الصادي يمثل $\ln a$ كما موضح في الشكل (2) .
وان جميع الحالات التي درست تشير الى ان التفاعلات من الرتبة الاولى الظاهرية وذلك لان تركيز الحامض المستخدم كبيرا نسبيا بالنسبة الى تركيز القاعدة المتفاعلة . وتم استخدام المعادلات ادناه لاثبات ان تفاعل التحلل المائي لقواعد شف الاروماتية هو من المرتبة الاولى الكاذبة [14] .

$$\ln A_0/A_t = k_1.t$$

$$1/A_t - 1/A_0 = K_2.t$$

$$1/A_t^2 - 1/A_0^2 = 2k_3.t$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين $\ln a$ ضد الزمن t يتم الحصول على خط مستقيم وكما في الشكل (3) . لتتبع ونلاحظ التناقص الواضح في قيمة امتصاصية القاعدة عند استخدام الحامضين HCl , CH_3COOH .

2. تأثير التغير الاس الهيدروجيني على تحلل قواعد شف**Effect of pH on hydrolysis bases Schiff**

يمكن ملاحظة استقرارية ايون الانيليوم المتكون في الاوساط المختلفة الاس الهيدروجيني حيث نلاحظ ان سرعة التفكك (تحلل) نقل عند زيادة حامضية المحلول وهذا يمكن اثباته العلاقة الخطية بين الاس الهيدروجيني للمحلول لقواعد شف (1-5) عند $(pH=3.5-5.5)$ و $(-\log K_{obs})$ اي اختفاء ايون الانيليوم لجزيئة القاعدة عند طول موجي $(\lambda_{max} = 360)$ كما يوضحه الجدول (2) للقاعدة الاولى ، حيث استخدمت المعادلة

$$K_{obs} = KH^+ + [H_3O] = KH^+[H^+]$$

$$\log K_{obs} = \log KH^+ + \log[H^+]$$

$$\log K_{obs} = \log K - pH$$

المعادلات اعلاه تمثل معدل انحلال ايون الانيليوم لقواعد شف (1-5) المحفزة بأيون الهيدروجين في المحلول المائي [15] ، اذ تعاني الجزيئة المبرتنة المصحوبة من قبل ايون الهيدروجين في الخطوة المحددة للسرعة وهذا واضح من خلال المعدل البطئ للتحلل . واعتمادا على تغير اللون في الوسط الحامضي والذي يختفي بسرعة عند التحلل [16-18] .

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلي عبد الرحمن و لقاء علوان

كما وجد من خلال هذه الدراسة ان تأثير المعوضات الدافعة على ثابت سرعة التحلل المائي في الوسط الحامضي التي تقلل من قيم الثابت . ومن خلال دراستنا في هذا البحث تبين نتائجا وكما مبين في الجدول (2) الذي يظهر العلاقة العكسية بين قيم عمر النصف للمادة وقيم ثابت سرعة التفاعل ، اذ ان عمر النصف يتناقص بزيادة ثابت سرعة التفاعل .
بالاضافة الى ان دراسة تأثير المعوضات لقواعد شف الاروماتية المذابة في الكحول المطلق بوجود حامض لويس وان وجود المجاميع الدافعة للالكترونات للقواعد رقم (1، 2) تقلل من قيمة ثابت سرعة التحلل مما تتسبب في زيادة الكثافة الالكترونية وتقلل من الاستقطابية المتجه الى ذرة النتروجين في مجموعة الازوميثين مقارنة مما هي عليه عندما تكون المجموعة الدافعة للالكترونات الموجودة بجهة الانيلين ، اما المجاميع الساحبة للالكترونات فانها تؤدي الى زيادة ثابت سرعة التحلل في الوسطين الحامضي والقاعدي للقاعدتين (4 ، 5) وكما مبين في الشكل (5) وهذا ما يوضحه جدول (2) .

جدول (1) يمثل قيم ثابت سرعة التفاعل والاستقرارية لقواعد شف في الاوساط المختلفة

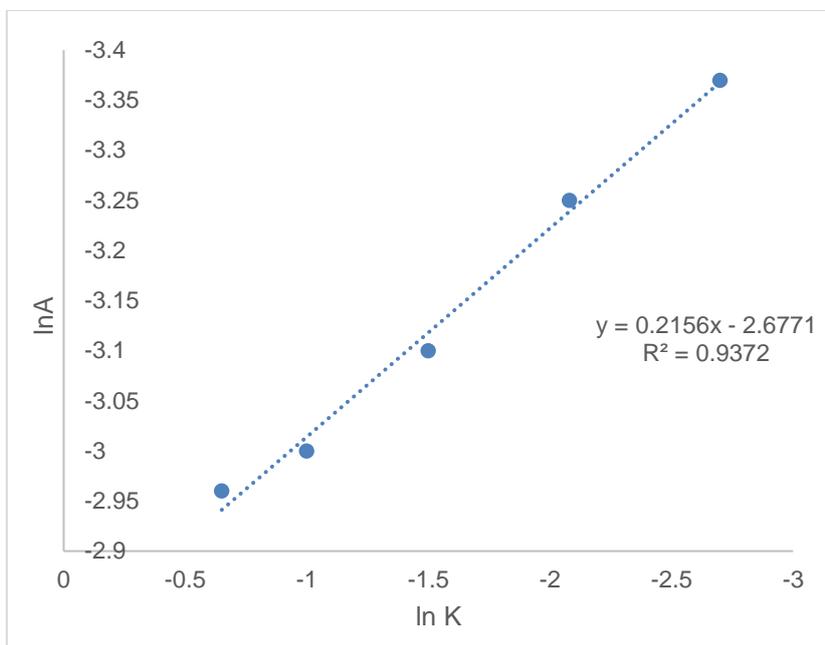
SB.	GLA.CH ₃ COOH			C ₂ H ₅ OH 50%			HCl 30%		
	K min ⁻¹	t _{1/2}	λ _{max}	K min ⁻¹	t _{1/2}	λ _{max}	K min ⁻¹	t _{1/2}	λ _{max}
1	0.0443	15.643	380	0.0224	30.937	400	0.0759	9.130	378
2	0.01	69.300	375	0.042	16.500	312	0.0004	173.250	378
3	0.0353	19.631	370	0.0005	138.60	355	0.0377	18.381	452
4	0.1218	5.689	358	0.0063	110.00	316	0.0474	14.620	362
5	0.0293	23.650	372	0.0019	364.700	284	0.0689	10.058	364

جدول (2) يوضح قيم ثابت السرعة النوعي لقواعد شف عند قيم مختلفة من الاس الهيدروجيني

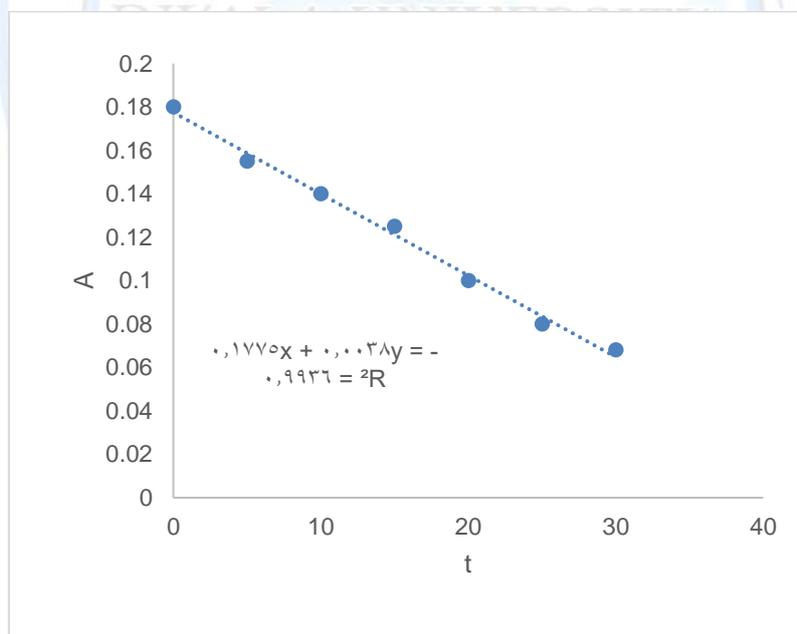
SB.	λ _{max}	Acid medium	
		Kmin ⁻¹	t _{1/2}
1	360	1.1018	0.6289
2	387	1.7836	0.3885
3	375	1.5232	0.4549
4	399	1.2389	0.5595
5	390	1.4630	0.4736

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان



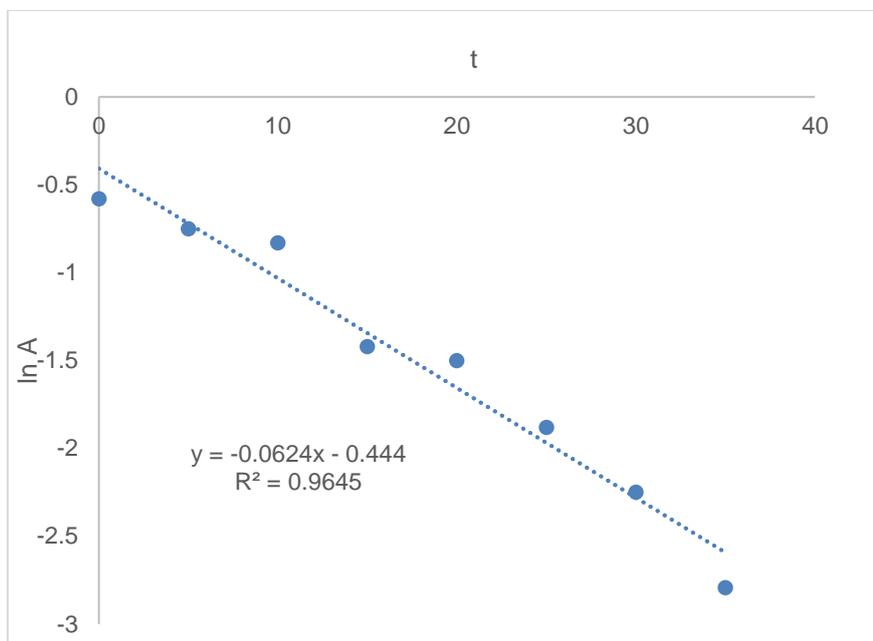
شكل (1) يبين العلاقة بين $\ln K$ و $\ln A$ لقاعدة شف (1)



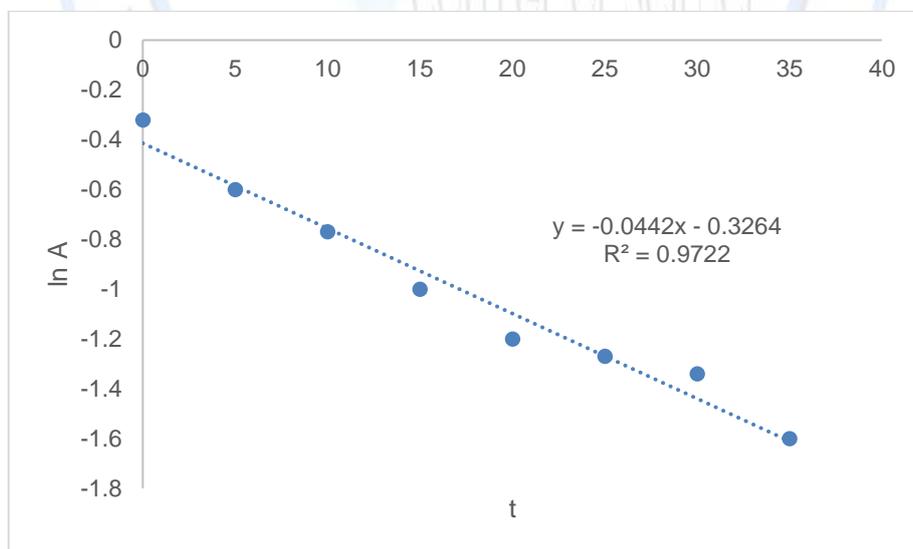
شكل (2) يوضح العلاقة بين الامتصاصية مقابل الزمن عند تحلل القاعدة (2)

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان



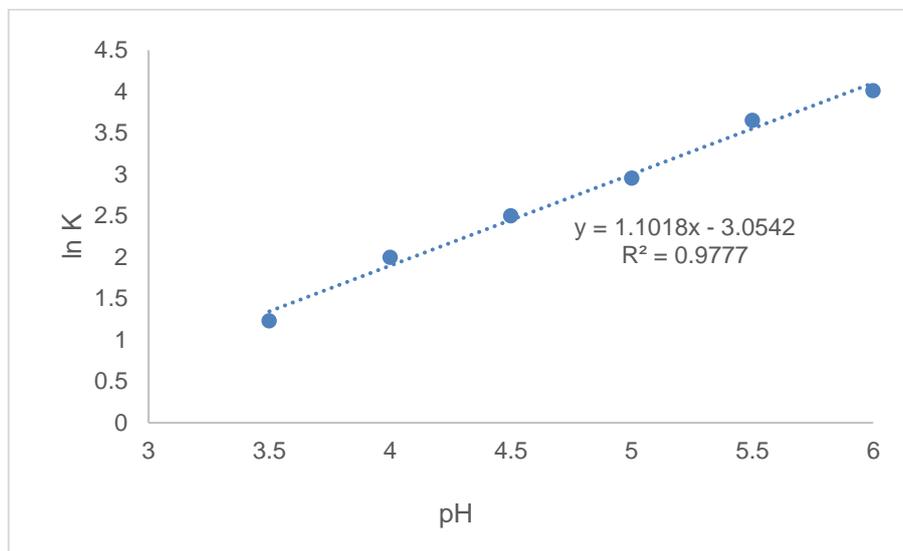
شكل (3) يوضح حركية التحلل المائي للقاعدة (1) في HCl



شكل (4) يوضح حركية التحلل المائي (1) في CH₃COOH

دراسة حركية التحلل المائي-الحامضي لقواعد شف بالطريقة الطيفية

ليلى عبد الرحمن و لقاء علوان



الشكل (5) يوضح تأثير pH على سرعة تحلل للقاعدة (3) في الوسط الحامضي

Reference

1. A.V. Willi Helv. "The mechanism of the hydrolysis of N-aryl glucosylamines" Chem. Acta.,1956 ,39, 1193 ; A.V.Willi and R.E.Robertson , can .J.Chem.,31 (1953) 361 ; E.H.Cordes and W.P.Jencks.J.Am.Chem.Soc., 84(1962) 832 .
2. M.T.A. Behme; E.H. Cordes. "Kinetics of Schiff Base Hydrolysis in the Presence of Micelle-Forming Detergents" J. Am. Chem. Soc.,1965,87, 260. L Reeves. J. Org. Chem.,1965,30, 3129.
3. L. Doamaral; W.A. Sandstorm and E.H. Cordes .J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 2225.
4. A.C. Dash; B. Dash and P.K. Mohapatra." Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of N-Salicylidene -p-chloroaniline, Spectrophotomerically " J. Chem. Soci. Dalton Trans., 1983, 1503, 1505.

5. K .Gangawani; P.K. Sharma and K.K .Banerji. "Kinetics and mechanism of the oxidation of substituted benzaldehydes by hexamethylenetetramine-bromine " J. Indian Chem. Soc.2000,39A, 436.
6. A. S Burungale, S. L Padwal, S.P Bondage, R . D Ingle and R .A Mane." Kinetics of base catalysed O-acylation of hydroxamic acids" J. Indian Chem. Soc.2004, 77, 214.
7. A.S. Kirdant, S.G. Shankarwar and T.K. Chondhekar. Int." Kinetic study of hydrolysis of N-salicylidene-m-methyl aniline " J. Chem. Sci.,2010,, 8(1),279.
8. A. M.Shaker, L. A.E.Nassr , M. S.S.Adam,and I. M.A.Mohmed , " hydrophilicity and acid hydrolysis of water –soluble antibacterial iron(II)Schiff base complexes in binary aqueous solvents" , Russian journal of general chemistry , 2013 , vol 83, no.12 ,pp2460-2464.
9. A. S. Kirdant, V. A. Shelke, S. G. Shankarwar, A. G. Shankarwar and T. K. Chondheka, " Kinetic study of hydrolysis of N-salicylidene-m-methyl aniline spectrophotomerically " , J. Chem. Pharm. Res., 2011, 3(4): 790-796.
10. A.S. Kirdant, K. Magar, and Trimbak K. Chondhekar, Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of N-Salicylidene -p-chloroaniline, Spectrophotomerically, j. Der Chemica Sinica, 2012, 3(1): 52-58.
11. D.C.Hiremath,C.V.Hiremath and S.T.Nandibewoor, " Oxidation of Paracetamol Drug by a New Oxidant Diperiodatoargentate (III) in Aqueous Alkaline Medium" , E-Journal of Chem.,2006,3,13.
12. Al-Kadhimi AA., AL-Hamdany AJ, S Jasim S, "Synthesis and Antibacterial Evaluation of Bis-pyrrolidinyl Ketones" , *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 3 ,1,908 (2012) .
14. ك.ك. شارما و ل. ك. شارما، " الكيمياء الفيزيائية " ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي ، جامعة الموصل / كلية التربية، 1995، ص259 .

15. A.K.A.AL-Taei,L.A.AL-Jaber, Spectral study of some charge transfer complexes derived from Schiff bases of 3-methoxy-4-hydroxybenledehyde with some electron acceptors, J. Sci.Anbar.Iraq, 2008,11,85(5) :1145 .
16. G. Grivani , A.D.Khalaji, V.Tahmasebi, K.Gotoh and H.Ishida , Synthesis, Characterization and Spectrophotometric Studies of Seven Novel Antibacterial Hydrophilic Iron(II) Schiff Base Amino Acid Complexes, polyhedron,2012,vol.31,p.265.
17. A. M.Shaker, L. A.E.Nassr, “Effect of bromide salts on the acid hydrolysis of anti-bacterial hydrophilic Schiff base amino acid iron(II) complexes, Russian Journal of General Chemistry, 2014, 84, 10, 2037.
18. M. Ahmed ,abu-dief, L. A. Mohsen, “ Kinetic Screening for the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Some Hydrophobic Fe(II) Schiff Base Amino Acid Chelates and Reactivity Trends in the Presence of Alkali Halide and Surfactant” , International Journal of Chemical Kinetics, 2015, 47, 8, 501,