

أستعمال البوليمر السائد الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
عماد محمد عوسج

البوليمر السائد الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغة )  
( Benzoic Acid Azo Acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً أستخدم

عماد محمد عوسج

جامعة تكريت – كلية العلوم – قسم الكيمياء

### الملخص

تم استخدام البوليمر السائد الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغة الأزو المشتقة من ( بارا امينو اسيتوفينون ) عن طريق تحضير ملح الديازونيوم Diazonium salt للامين الثانوي المذكور ثم حصول عملية الازدواج مع ( حامض السلسك ) ليعطي بالنتيجة صبغة ( حامض السلسك ازو اسيتوفينون ) . يعمل البوليمر السائد كعامل مساعد حامضي إذ يطلق بروتون H<sup>+</sup> في المحلول ومن نتريد الصوديوم NaNO<sub>2</sub> يتكون حامض النتروز HONO و الذي بدوره يحول مجموعة الامين الثانوي الى ملح ديازونيوم N<sub>2</sub><sup>+</sup> كالكتروفيل قوي لحصول عملية الازدواج و تكوين الصبغة الحاملة لمجموعة الأزو المقابل .

كلمات داله : البوليمر السائد , صبغة الأزو , ملح الديازونيوم , تفاعل الازدواج

## Uses of Acidic Polymer Support Crosslink " Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> " in Preparation of " Benzoic Acid Azo acetophenone " dye as Acidic Catalyst

Ammad .M.Osaj

University of Tikrit , Collage of science ,Chem . Dep

Received 29 January 2015 ; Accepted 25 March 2015

### Abstract:

Uses of acidic polymer support crosslink " Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> " in preparation of derivative azo dye from " p- amino acetophenone " by prepare Diazonium salt for second amine then happen of coupling processer with salicylic acid to give salicylic acid azo acetophenone . polymer support is worked as acidic catalyst to give H<sup>+</sup> and from sod.nitrate give nitrose acid and this last acid was converted sec.amine group to diazonium salt N<sub>2</sub><sup>+</sup> as strong electrophil to coupling reaction happiness and formation of azo group was carried of correct dye .

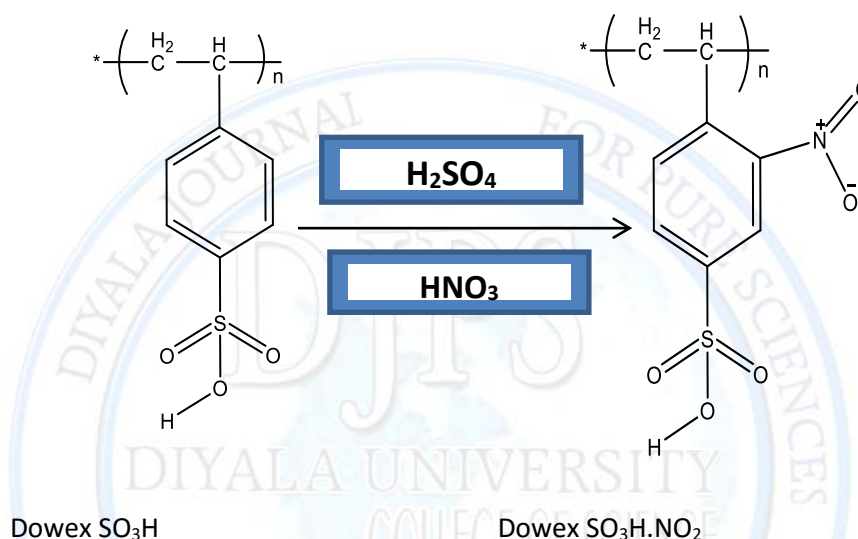
**key word** : polymer support , Azo Dyes , Diazonium salt , coupling reaction

أستعمال البوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغة  
 ( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
 عماد محمد عوسج

### المقدمة

#### 1-1 البوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H . NO<sub>2</sub>

يعتبر البوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> صيغة محورة للبوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H وقد تم تحويله في الأخير بدخوله في عملية نيترة للحصول على بوليمر متشابك ذو قوة حامضية عالية وقد ثبت ان القوة الحامضية للبوليمر Dowex SO<sub>3</sub>H اقل حامضية من البوليمر المحور Dowex.SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub><sup>(1)</sup>

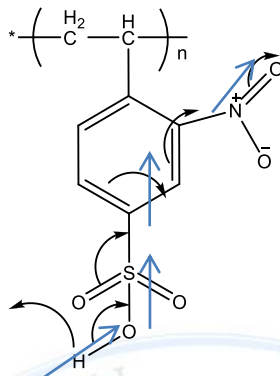


يعد الـ Dowex SO<sub>3</sub>H من البوليمرات الساندة الحامضية المتشابكة وهو بولي ستايرين Polystyrene تم تحويله من الشكل الخطي الى الشكل المتشابك وذلك بدخول مجموعة ثنائي فينيل بنزين ( DVB - divinyl benzene ) على البوليمر ليعطي الصيغة المتشابكة وتختلف درجة التشابك للبوليمر حسب وحدات ( DVB ) التي تدخل التفاعل<sup>(2)</sup> حيث تعتبر درجة ( DVB ) هي قياس لدرجة التشابك للبوليمر اذ وجد انه كلما زادت درجة ( DVB ) كلما كانت فعالية البوليمر على انجاز التفاعل بنسبة منتج اعلى نسبيا مما لو كانت درجة ( DVB ) اقل وهذا يعود الى قدرة البوليمر الذي يمتلك درجة تشابك اعلى بان يكون قادر على الاحاطة و التخلل بالمواد المتفاعله اكثر وهذا سوف يعطي نسبة انجاز للتفاعل وتقليل طاقة التنشيط وزيادة معدل سرعة التفاعل مما يعطي بالنتيجة نسبة منتج اعلى للتفاعل<sup>(3)</sup>

#### 1-2 الصفة الحامضية للـ Dowex SO<sub>3</sub>H . NO<sub>2</sub>

يعتبر الـ Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> بوليمر متشابك ساند يمتلك حامضية اعلى من الـ Dowex SO<sub>3</sub>H وذلك كونه مرتبط بمجموعة النايترو NO<sub>2</sub> وهي مجموعة ساحبة قوية للالكترونات وهذا سوف يجعل اطلاق البروتون اكثر من مجموعة السلفونيك الموجودة اصلا في الحلقة بسبب ان تأثير السحب سوف يضعف من الارتباط بين البروتون و الاوكسجين في مجموعة السلفونيك مما لو قورن بالـ Dowex SO<sub>3</sub>H وبالتالي كلما كانت نسبة اطلاق البروتون في المحلول اعلى سوف يؤدي الى زيادة انجاز التفاعل بصفته عاملاً مساعداً حامضياً<sup>(4)</sup>

أستعمال البوليمر السائد الحامضي المتشابك  $\text{Dowex SO}_3\text{H}\cdot\text{NO}_2$  في تحضير صبغة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
عماد محمد عوسج



تأثير قوة السحب لمجموعة النايترو المرتبطة بالبوليمر مما تزيد من انحلال البروتون وزيادة حامضية المحلول مقارنة لو كان البوليمر خالي من مجموعة النايترو

### AZO compound

### 3-1 مركبات الازو .

بدأ تحضير الاصباغ الصناعية عام 1856 م عندما قام الانكليزي W.H.Perkin في محاولة لتحضير Quinine حيث حصل على مادة زرقاء اللون ذات خصائص صباغية جيدة ثم اصبحت تعرف لاحقاً بـ Mauveine or Alnilne purple ثم تم تطوير هذا العمل من خلال البحوث اللاحقة اذ ادى ذلك الى ظهور صبغات جديدة وكان لأكتشاف Kekule التركيب الجزيئي للبنزين عام 1856 م الاثر الكبير في تطور الاصباغ الى بداية القرن العشرين فقد حلت الاصباغ الصناعية المحضرة محل الاصباغ الطبيعية (5).

تعتبر اصباغ الازو اكبر مجموعة ضمن المواد الملونة العضوية Dyes المحضرة صناعياً اذ تحتوي على مجموعة الازو  $\text{N}=\text{N}-$  اذ ترتبط ذرات النتروجين بذرات كاربون ذات تهجين  $\text{Sp}^2$  وترتبط ذرة كاربون واحدة على الاقل بحلقة ( البنزين عادة او مشتقات النفثالين ) او متعددة الحلقات مثل ( Pyrazolone او Thiazole ) (6,7) وتقسم مركبات الازو الاروماتية الى :-

#### 1- مركبات الازو متجانسة الحلقة .

#### 2- مركبات الازو غير متجانسة الحلقة .

وهي مركبات تكون فيها المجموعات مرتبطة على طرفي مجموعة الازو وتكون عبارة عن حلقات ارماتية متجانسة تحتوي على ذرات الكاربون فقط قد تكون معوضه او غير معوضه , عندما يكون التناسق عن طريق مجموعة الازو فقط فحينذاك تعد هذه المركبات كواشف ضعيفة (8) , اما عندما تكون هذه المجموعة جزءاً من حلقة كيليتية فانها تكن معقدات مستقرة , بحيث تشغل مجموعة الازو احد مراكز التناسق لتكوين تلك الحلقة . وبينت الدراسات الاهمية الكبيرة لاختيار نوع المعوضات وخصوصاً في الموقع اورتو للحلقة او الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعة الازو وذلك لاشتراكها في عملية التناسق الحاصلة بين الكاشف و الايون الفلزي الموجب وتأثيرها في نوع الحلقات الكيليتية المتكونه (9) . وقد حظيت تلك الكواشف المتضمنه ذرات واهية مثل النتروجين او الاوكسجين بتطبيقات كثيرة وذلك لمساهمة هذه الذرات بشكل فاعل في عملية التناسق و تكوين معقدات كيليتية مستقرة , وان وجود نوعين من المعوضات على حلقات كواشف الازو و التي يطلق عليها كواشف الازو ثنائية التعويض تجعله تشارك في تكوين نوعين من الحلقات الكيليتية الخماسية و السداسية المستقرة عند ارتباطها مع الايونات الفلزية (10) .

أستعمال البوليمر الساند الحامضي المتشابه Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغة  
Benzoic acid azo acetophenone ( بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً )  
عماد محمد عوسج

## materials and method

## 2 – المواد و طرائق العمل :-

يقسم الجزء العملي الى محورين :-

الاول : تحويل راتنج Dowex SO<sub>3</sub>H الى Dowex SO<sub>3</sub>H . NO<sub>2</sub> بعملية النيترة على الراتنج الاول .

و الثاني : دخول الراتنج المحور Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً لتحضير ملح الديازونيوم من الامين الثانوي p-amino acetophenone و الذي بدوره يتفاعل تفاعل الازدواج مع حامض السلسك . لتكوين الصبغة .

### 1-2- نيترة راتنج الـ Dowex SO<sub>3</sub>H (11)

مزج (47 مل) من حامض النتريك المركز مع (51 مل) من حامض الكبريتيك المركز بحذر في دورق دائري مغمور في حمام ثلجي، ثم اضيف اليه تدريجياً (20 غم) من الـراتنج Dowex SO<sub>3</sub>H (المجفف في فرن بدرجة حرارة (70°م) ولمدة 24 ساعة). ثم سخن بعدها مزيج التفاعل لمدة (7 ساعات) مع التحريك المستمر داخل حمام مائي بدرجة حرارة (70°م)، ثم اضيفت المحتويات الى دورق يحتوي على (250 مل) من الماء المقطر تدريجياً مع التحريك المستمر لمدة (30 دقيقة). رشح الناتج وغسل جيداً بالماء المقطر عدة مرات حتى زوال الحامضية والكشف عنها باستعمال ورقة عباد الشمس الزرقاء، ثم غُسل بالميثانول وبعد التجفيف كان وزن الناتج (23غم).

تم التأكد من نيترة الراتنج وذلك باجراء قياس FT-IR على المركب الناتج حسب الشكل ( 1 )

### 2-2 تحضير صبغة Salicylic acid azo acetophenone باستعمال Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> كعامل مساعد(12) .

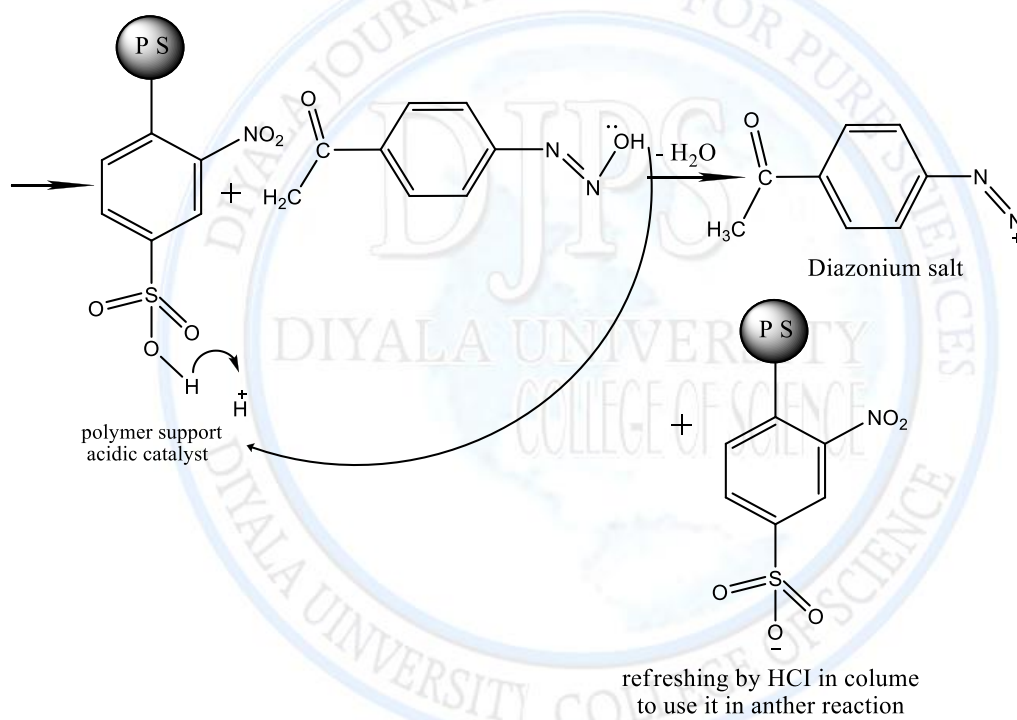
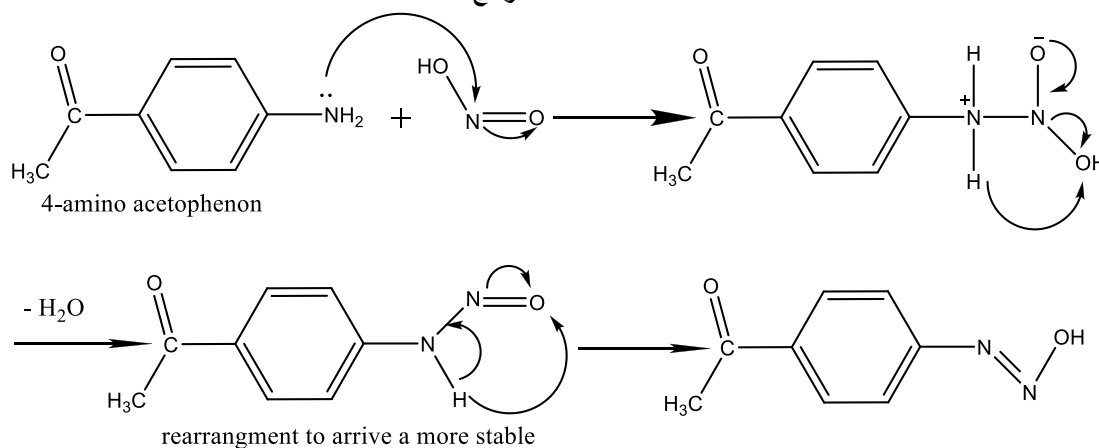
أذيب في بيكر ( 5 غرام ) من (بارا – امينو اسيتوفينون ) في ( 12 مل ) من الماء المقطر و أضيف اليه (4 غرام ) من الراتنج (Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub>) المحضر مسبقاً. و نقل البيكر الى حمام ثلجي , ثم أذيبت في بيكر آخر كمية محسوبة (3 غرام) من نترت الصوديوم في (6 مل) من الماء المقطر , و بعد التأكد من أن درجة حرارة البيكر الاول أصبحت (5 °C) أضيفت محتويات البيكر الثاني اليه مع التحريك ثم رشح المحلول اعلاه في دورق مخروطي بداخل حمام ثلجي (يعد الراشح في الدورق المخروطي ملح الديازونيوم المتكون أما الراتنج فيبقى على ورقة الترشيح ) بعدها أضيف الى محتويات الدورق المخروطي وهو في الحمام الثلجي (10 مل ) من مزيج ( 5 غرام من حامض السلسك + 10 مل محلول (10% هايدروكسيد الصوديوم) ) بشكل تدريجي .مع التحريك ثم ترك في الحمام الثلجي مدة من (15-20 دقيقة) مع الحفاظ على درجة الحرارة (5 °C) , بعدها أذيبت في بيكر كمية محسوبة (5 غرام) من خلات الصوديوم في (8 مل) من الماء المقطر و أضيفت الى محتويات الدورق الحاوي على المحلول البارد من ( أمين – ملح الديازونيوم ) مع التحريك ثم ترك المزيج في الحمام الثلجي مدة ( 75 دقيقة ) لحين ظهور راسب برتقالي بعدها رشح باستعمال قمع بخنر ثم غسل الراسب بكمية قليلة من حامض الخليك ثم جفف المنتج للحصول على الصبغة بشكل جاف ثم وزن فكان (7.5 غرام ) وبدرجة انصهار ضمن المدى (221-224°C) بعدها أعيدت بلورة الناتج بالايثانول المطلق ثم رشح للحصول على بلورات برتقالية نقية براءة بعدها جفف و وزن فكان (7.1 غرام ) و بدرجة انصهار (224 °C - 222) وأن درجة الانصهار القياسية للصبغة في الالبيات (223°C) و التي تختلف عن درجات الانصهار للمواد المتفاعله و التي كانت ( 106°C ) للمركب ( بارا امينو اسيتوفينون ) و ( 160°C ) للمركب ( حامض السلسك ) .

تم التأكد من المنتج باجراء قياس <sup>1</sup>H NMR و FT-IR حسب الشكل (2) و (3)

### 3- الميكانيكية المقترحة لتحضير الصبغة بوجود البوليمر Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> .



أستعمال البوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغـة  
 ( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
 عماد محمد عوسج

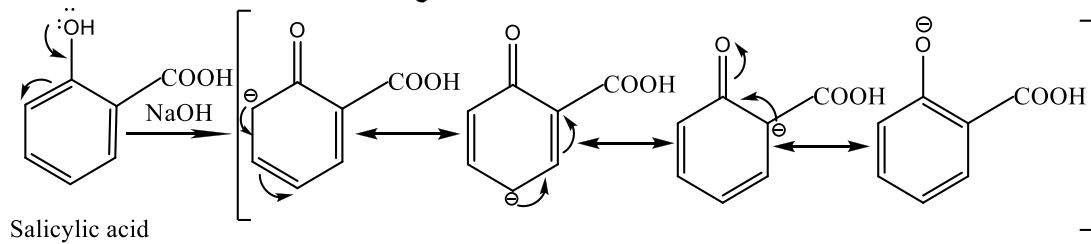


2-3 خطوة الازدواج :

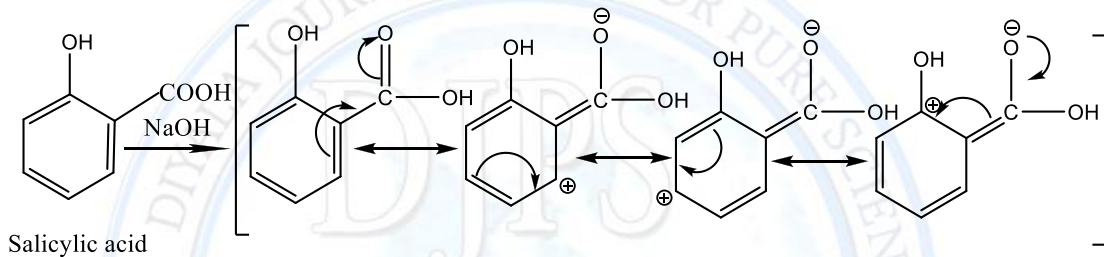
A- مجموعة الهيدروكسيل مجموعة دافعة توجه نحو الموقع - أورثو - و - بارا - للهجوم الالكتروفيلي . حسب المركبات الوسطية التالية .

أستعمال البوليمر السائد الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغـة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً

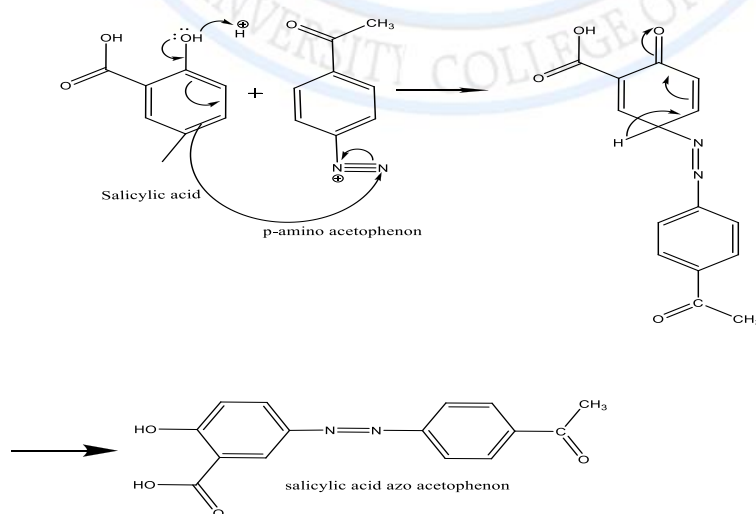
عماد محمد عوسج



- مجموعة الكربوكسيل مجموعة ساحبة توجه نحو الموقع - ميتا - للهجوم الالكتروفيلي و B توجه نحو الموقع اورثو - وبارا للهجوم النيكليوفيلي . حسب المركبات الوسيطة التالية .



من الفقرة A , B نلاحظ ان الموقع - ميتا - بالنسبة لمجموعة الكربوكسيل وهو الذي يعتبر الموقع - بارا - بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل و المجموعتان يوجهان سويه للهجوم الالكتروفيلي في هذا الموقع . وبما ان ملح الديازونيوم هو كاشف باحث عن الالكترونات لذا يكون الارتباط في الموقع - بارا - بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل لحامض السلسلك هو المناسب جداً للحصول على مركب نهائي مستقر وكما في التفاعل



أستعمال البوليمر السائد الحامضي المتشابك  $\text{Dowex SO}_3\text{H}\cdot\text{NO}_2$  في تحضير صبغـة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
عماد محمد عوسج

#### 4-النتائج و المناقشة : -

تم تحضير المركب Salicylic acid AZO acetophenone . و تم التأكد من نقاوة المركب باستخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC باستخدام الايثانول كمذيب وقياس درجة الانصهار التي كانت  $223^\circ\text{C}$  و التي تختلف عن درجات الانصهار للمواد المتفاعله و التي كانت  $106^\circ\text{C}$  للمركب p-amino acetophenone و  $160^\circ\text{C}$  للمركب Salicylic acid .

يبين الشكل ( 1 ) طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر السائد المتشابك الحامضي  $\text{Dowex SO}_3\text{H}\cdot\text{NO}_2$  أذ جرت عملية النيترية باستعمال مزيج حامض النتريك المركز مع حامض الكبريتيك المركز , مع التسخين الى درجة حرارة ( $70^\circ\text{C}$ ) . و بذلك حُصل على الـ  $\text{Dowex}$  الحاوي على مجموعة النايترو ( $\text{NO}_2$ ) , فقد شُخص الناتج بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء , وقد أظهر الطيف حزمة امتصاص عند ( $1527\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط ( $\text{N}=\text{O}$ ) غير المتناظر , وحزمة امتصاص عند ( $1349\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط ( $\text{N}=\text{O}$ ) المتناظر , فضلاً عن امتصاصات مجموعة حامض السلفونيك ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) في الموقعين عند ( $1182\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة ( $\text{S}=\text{O}$ ) المتناظر وحزمة امتصاص عند ( $1527\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة ( $\text{S}=\text{O}$ ) الغير المتناظر .

كذلك يبين الشكل ( 3 ) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب ( Salicylic acid azo acetophenon ) أذ حُضر المركب من تفاعل الازدواج لملاح الديازونيوم ( من بارا أمينو أسيتو فينون والمحضر بفعل الراتنج  $\text{Dowex SO}_3\text{H}$  بوجود نترتير الصوديوم ) مع حامض السلسيلك , و المركب الناتج هو أحد مركبات الازو فقد أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء له حسب الشكل ( 3 ) حزمة عريضة من ( $3500 - 2500\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة ( $\text{O}-\text{H}$ ) للحامض الكربوكسيلي ويتضمن ذلك المدى حزمة عند ( $3425\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مجموعة ( $\text{O}-\text{H}$ ) الفينولية , و أظهر الطيف حزمة عند ( $3092\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة ( $\text{C}-\text{H}$ ) الارماتية , كذلك أظهر الطيف حزمة حادة عند ( $1604\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة الكربونيل ( $\text{C}=\text{O}$ ) للحامض الكربوكسيلي وحزمة عند ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مجموعة الكربونيل ( $\text{C}=\text{O}$ ) للاستر , كذلك أظهر الطيف حزمة عند ( $1548\text{ cm}^{-1}$ ) تعودان الى تذبذب مط مجموعة ( $\text{C}=\text{C}$ ) للحلقة , كذلك أظهر الطيف حزمة عند ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة ( $\text{C}-\text{N}$ ) لكربون الحلقة , كذلك أظهر الطيف حزمة عند ( $1396\text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة الازو ( $\text{N}=\text{N}$ ) و أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{HNMR}$  للمركب ( Salicylic acid azo acetophenon ) كما في الشكل ( 2 ) عدة إشارات عند الازاحة الكيميائية من ( $8.12 - 6.85\text{ ppm}$ ) تعود الى بروتونات الحلقات الارماتية , كذلك أظهر الطيف إشارة أحادية عند الازاحة الكيميائية ( $10.11\text{ ppm}$ ) تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل الفينولية , وكذلك أظهر الطيف إشارة عند الازاحة الكيميائية ( $11.45\text{ ppm}$ ) تعود الى بروتون مجموعة الكربوكسيل كونه مرتبطاً بذرة أوكسجين المرتبطة بمجموعة الكربونيل الساجبة كذلك أظهر الطيف إشارة عند ( $2.5\text{ ppm}$ ) مندمجة مع إشارة المذيب  $\text{DMSO}$  تعود الى بروتونات مجموعة المثل .

أستعمال البوليمر السائد الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغـة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
عماد محمد عوسج

جدول ( 1 ) يوضح مواقع أهم حزم الامتصاص في أطيف الاشعة تحت الحمراء للمركب و الراتنج المحضرين

No.	نوع التذبذب	المجموعة الفعالة	Salicylic A AZO Acetophenon
.1	تذبذب مط ( O - H ) الكاربوكسيلية	OH	3500 – 2500
.2	تذبذب مط ( O - H ) الفينولية	OH	3425
.3	تذبذب مط ( N - H ) الامينية غير متناظر	Ph - NH <sub>2</sub>	
.4	تذبذب مط ( N - H ) الامينية متناظر	Ph - NH <sub>2</sub>	
.5	تذبذب مط ( N - H ) الايميدية	C=O-NH	
.6	تذبذب مط ( C - H ) الارماتية	Ph - H	3092
.7	تذبذب مط ( C - H ) الالفاتية	CH <sub>3</sub>	2920
.8	تذبذب المط للحلقة	C = C	1548
.9	تذبذب مط مجموعة ( C = O )	C = O	1604
.10	تذبذب مط ( N=O ) غير متناظر تذبذب مط ( N=O ) متناظر	NO <sub>2</sub>	
.11	تذبذب المط لمجموعة ( C - N ) للحلقة	C - N	1370
.12	تذبذب مط مجموعة ( N = N ) الازو	-N=N-	1396
.13	تذبذب مط ( S=O ) غير المتناظر تذبذب مط ( S=O ) المتناظر	SO <sub>3</sub> H	
.14	تذبذب مط مجموعة ( C = O ) للاستر	C = O	1726
.15	تذبذب مط مجموعة ( C=O ) الايميدية	C = O	
.16	انحناء N-H الامينية	NH	
.17	انحناء N-H ايميدية	C=O-NH	
.18	انحناء N-H الامينية خارج المستوى	NH	
.19	مط C-O-H الحلقة	PH - OH	1488
.20	مط C - O الفينولية	Ph-C - O	1229
.21	مط C - O - H الالفاتية	RC - O - H	
.22	مط C - O الالفاتي	RC - O	
.23	انحناء N - H الايميدية خارج المستوى	C=O-NH	
.24	تذبذب انحناء مجموعة ( = C - H ) للحلقة	Ph - H	819



أستعمال البوليمر الساند الحامضي المتشابك Dowex SO<sub>3</sub>H.NO<sub>2</sub> في تحضير صبغـة  
( Benzoic acid azo acetophenone ) بوصفه عاملاً مساعداً حامضياً  
عماد محمد عوسج

### المصادر References

1. سعود أزهـر جميل " تشبيـد بعض الجالكونات و مركبات النايـترو الارماتية في الوسط الحامضي باستخدام راتنج الـDowex المحور كعامل مساعد " رسالة ماجستير . كلية العلوم . جامعة تكريت ( 2011 )
2. F. Helfferich, "Ion Exchange," *McGraw-Hill Book Company, New York, NY*, 1962.
3. F.J. Dechow, "Separation and Purification Techniques in Biotechnology," *Noyes Publications, Park Ridge, NJ*, (1989).
4. A.Bazgir,; Mostafa M. and Yousef F. Dowex-50W- promoted Synthesis of Oxazoline, Imidazoline and Thioazoline Derivatives. *The Open Catalysis Journal*, 2, 163-165. (2009).
5. Van Der Zee F. P., Ph.D. Thesis, Wageningen University, Netherlands, (2002).
6. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, (2002).
- 7 - ذنون محمد عزيز بيربادي " كيمياء اللواصق و الاصباغ و الاظلية البوليمرية , جامعة بغداد , ( 1990 )
8. Klaus Hunger, Peter Mischke, Wolfgang Rieper, Roderich Raue, Klaus Kunde, Aloys Engel "Azo Dyes" *in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, , Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a03\_245.. (2005)
- 9 .. Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq "*Hydrazine*" *in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, doi:10.1002/14356007.a13\_177 , (2002)
10. March, J. "*Advanced Organic Chemistry*" 5th Ed. J. Wiley and Sons,; New York. ISBN 0-471-60180-2.( 1992 ) .
- 11 . Sara Arabi and George Nakhla. Characterization of Foulants in conventional and simultaneous nitrification and denitrification membrane bioreactors. Separation and *Purification Technology*, 69(2), pp:153-160. (2008).
- 12 . Arune Sethi . "*systematic lab expermintis in org. chemistry*" ISBN:81-224-1491-5 , Rs.250.00 , C-05-12-544 pag (716 ) – (2006) .