

1-1 مقدمة عامة:

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي تحتوي في تركيبها على ذرة مغايرة واحدة او اكثر وغالبية هذه الانواع الشائعة تحتوي على ذرات الكربون بنسبة عالية. يعتبر النتروجين والاكسجين والكبريت والكبريت من اكثر الذرات غير المتجانسة انتشارا كذلك فان المركبات الحلقية غير المتجانسة قد تكون مشبعة او اروماتية من حيث طبيعتها اعتمادا على تركيبها الكيميائي⁽¹⁾، هذه المركبات واسعة الانتشار في الطبيعة وهي ضرورية للحياة في صور متعددة منها كنواتج طبيعية مثل الاحماض النووية والانثوسيانين والفلافونات والقلويدات الموجودة في النباتات بالاضافة الى ذلك فان بعض الفيتامينات تحتوى على مركبات حلقية غير متجانسة والبروتينات تحتوى على الاميدازول وحلقات الاندول⁽²⁾ الاميدازول. هناك العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي يمكن الحصول عليها فقط من خلال التحضيرات المختبرية لها صفات مفيدة كمركبات كيميائية علاجية وكعقاقير واصباغ وكمبلمرات مشاركة⁽³⁾.

2-1 الهدف من البحث *The Aim of Research*

نظرا لاهمية المركبات الحلقية غير المتجانسة ومنها البيرازول والايذوكسازول في مختلف المجالات وخصوصا في مجال الصناعة كاصباغ وفي مجال الصيدلة كعقاقير حيث ان لبعض من هذه المركبات فعالية بايولوجية كمواد مسكنة للالام ومضادات للالتهابات والحمى. فقد استقر الامر على تحضير مشتقات من نوع ازو- بايرازول وازو – بايرازولين -5-اون وازو – ايزوكسازولين -5-اون من مركبات ازو جديدة بالاضافة لمشتقات جديدة (قواعد شف لبعض المركبات المحضرة).

1-2 تصنيف المركبات الحلقية غير المتجانسة:

Classification of heterocyclic compounds

تصنيف المركبات الحلقية غير المتجانسة اعتمادا على عدد الذرات الداخلة في تركيب المركب الي الاقسام التالية :

1-1-2 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية
وهذه تكون على نوعين اعتمادا على عدد الذرات المغايرة في الحلقة (4,5).

1-1-1-2 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية احادية الذرة المغايرة:

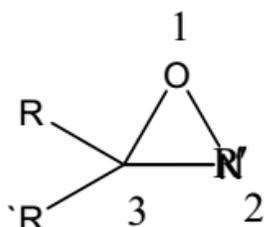
Three membered ring with one hetero atom

ان من اهم صفة بازرة في المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية هي الذرة هي فعاليتها تجاه الكواشف وهو تأثير ينشا عن الجهد الزاوي (angle strain) في هذه الجزيئات ومن بين المركبات الحلقية غير المتجانسة المشبعة هي الايبوكسيدات epoxides والازيريدينات aziridines والايبيكبريتيدات episulfides.

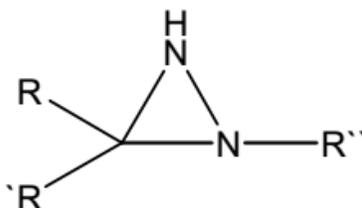
2-1-1-2 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية ذات الذرتين المتغايرتين

Three membered ring with two hetero atoms

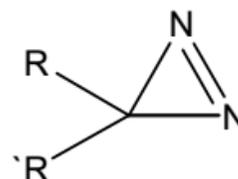
عرفت الحلقات الثلاثية احادية الذرة المغايرة في القرن التاسع عشر اما الحلقات الثلاثية ذات الذرتين المغايرتين لم تكن حضرت قبل عام (1950) ومنذ هذا التاريخ نمت بسرعة كيمياء الاوكسازيرانات oxaziranes وثنائي الازيريدينات diaziridines وثنائي الازيريينات diazirines وهذه المركبات بلا شك فعالة جدا وتمتلك بعض الخواص الشادة.



oxaziranes



diazirdines

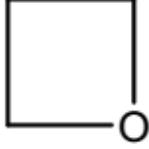


diazirines

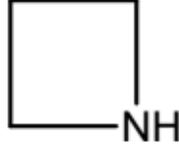
2-1-2 المركبات الحلقية غير المتجانسة الرباعية

Four membered ring with one hetero atom

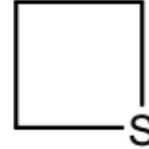
تمتلك الحلقات الرباعية (6) ذات الذرة المغايرة الواحدة خواصا تختلف الي درجة كبيرة عن خواص الحلقات الاخرى. فالأوكسيتان oxetane والازيتيدين azitidine والثايتان Thietane مثلا اكثر استقرارا بصورة عامة من الحلقات الثلاثية من نفس النوع.



oxetane



azitidine

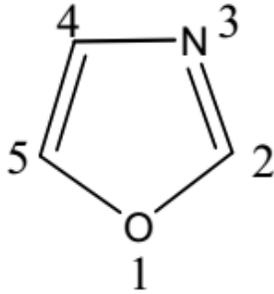


thietane

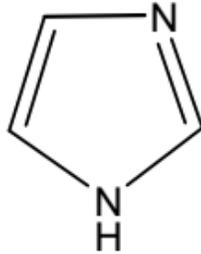
3-1-2 المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية

Five membered ring with two hetero atoms

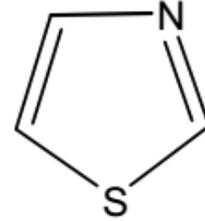
تضم الحلقات الخماسية غير المشبعة احادية الذرة المغايرة (6,4) مثل الفيوران والبيرول والثايوفين حيث تظهر هذه الحلقات خاصية اروماتية ملموسة وبما ان السالبة الكهربائية للذرات المغايرة حسب التسلسل او الترتيب اوكسجين <نتروجين> كبريت لهذا فان الفيوران يكون اقل اروماتية من الحلقات غير المتجانسة الأخرى.



oxazole



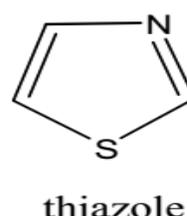
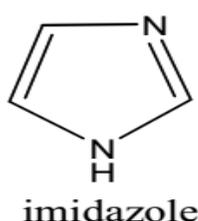
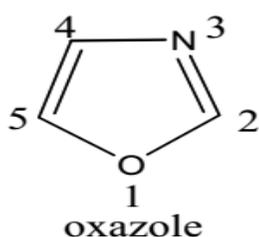
imidazole



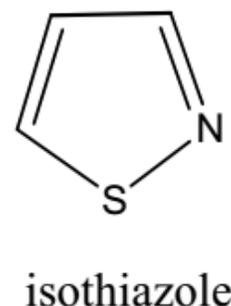
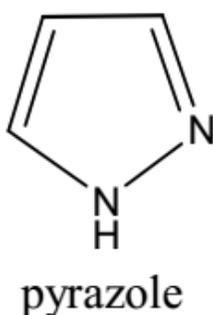
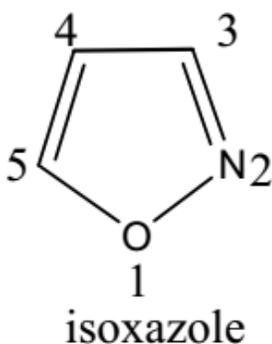
thiazole

وعليه فان الخاصية الاروماتية لهذه الحلقات غير المتجانسة تعتمد على الالكترولين اللذين تهبهما الذرة المغايرة الى نظام $(\pi)^{(7)}$ وعليه فان البيروول يستطيع تكوين ملح فقط على حساب الخاصية الاروماتية فهو قاعدة ضعيفتجداً حيث ان $(pka = 0.4)$.

اما اذا احتوت الحلقات الخماسية غير المتجانسة على ذرتين مغايرتين عندها تسمى بالآزولات azoles وهي مجموعة من الحلقات غير المتجانسة وتشتق من الفيوران والبيروول والثايوفين باستبدال احدى مجاميع $-CH=$ بذرة نيتروجين فاذا وقع الاستبدال في الموقع (3) من الحلقة تكون الازكزازول oxazole والايמידازول imidazole والثايوزول thiozole.



اما اذا حصل الاستبدال في الموقع (2) من الحلقة غير المتجانسة تكون الايذوكسازول isoxazole والبيرازول pyrazole والايذوثيازول isothiazole.



تظهر هذه المجموعة من الحلقات غير المتجانسة (4) كثيراً من خواص وتفاعلات المركبات الاروماتية وتكون اكثر استقراراً من الفيوران والبيروول والثايوفين فهي ثابتة تجاه الحوامض في درجات الحرارة المعتدلة كما انها اقل فعالية منها ، حيث ان isothiazole ثابت تجاه

الاكسدة بالبرمنغنات بعكس thiazole وان oxazole ثابتة بصورة عامة تجاه القلويات بينما تنفتح حلقة isoxazole بواسطة القواعد والكواشف الباحثة عن النواة.

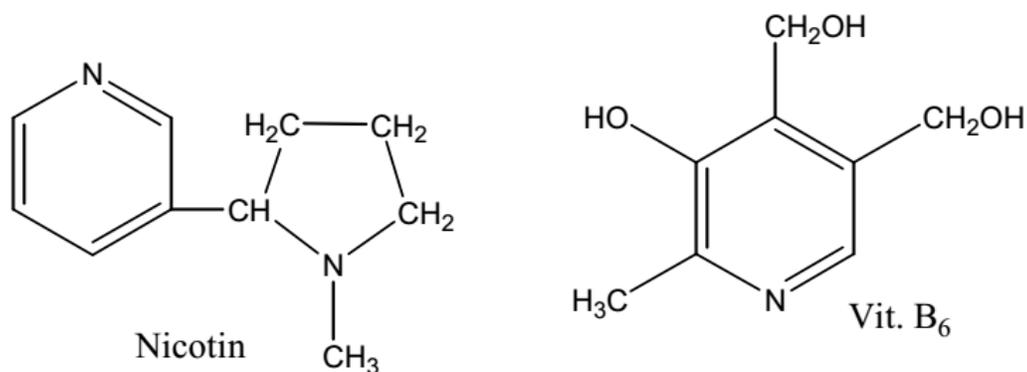
2-1-4 المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية

Six-membered ring with one hetero atom.

من اشهر المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية هو البريديين فهو يشبه البنزين في ثباته وتركيبه ويقاوم الاكسدة وغالبا ما يستعمل كمذيب للعوامل المؤكسدة مثل ثلاثي الكروم لأكسدة الجزيئات العضوية⁽⁸⁾.

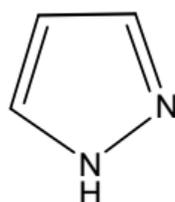
يتم الحصول على البريديين من الزيوت المتوسطة في قطران الفحم الحجري كما توجد نواة

البريديين في العديد من المواد الفعالة فيزيولوجيا كالنيكوتين وفيتامين $O(B_6)$



2-2 البيرازول *Pyrazole*

وهو مركب حلقي غير متجانس يحتوي على اكثر من ذرة غير متجانسة (ذرتين نيتروجين).



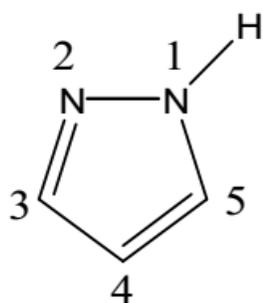
Pyrazole

وتأتي اهمية المركبات الحلقية غير المتجانسة^(9,4) من كثرة تنوعها سواء كانت طبيعية او محضرة وتدخل في صناعه الادوية والاصباغ وغيرها وللعديد منها دور فيزيولوجي في النبات والحيوانات.

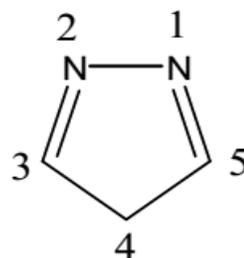
تدخل مركبات البيرازول في تحضير مركبات الأزو وتمتاز الاخيرة بفعاليتها البيولوجية فضلا من ان مشتقات الأزوبيرازول تستخدم في تكوين معقدات فلزية تمتلك هذه المركبات صفة ثبوتية اللون وبسبب هذه الخاصية تستعمل في صباغة الورق وصباغة الالياف وكذلك استملت حديثا في انتاج الوان ذات شفافية عالية وفي تكوين الصور وفي الكثير من التطبيقات الاخرى⁽³⁾.

تتضمن المتناظرات: 1H-pyrazole و 2 H-pyrazole و 3H-pyrazole و 4H-pyrazole حيث تسبق كلمة بايرازول ب H1، H2، H3، 4H في اشارة الى موقع ذرة الهيدروجين الاولى بحسب نظام تسمية البيرازول⁽¹⁰⁾. اما الرقم الذي يوضع امام كلمة dihydro فتشير الى ذرة

الكربون المشبعة في المتناظرات dihydro-2Hpyrazole،dihydro-3Hpyrazole يجب ان تحوي المركبات أصرة مزدوجة واحدة ومن الممكن تسميتها pyrazolines او-pyrazole. اما في 4H-pyrazole فمن الممكن تسميتها Cyclicazine او isopyrazole هذه المركبات يجب ان تحوي أصرتين مزدوجتين وذرة كربون واحدة ذات شكل رباعي السطوح.



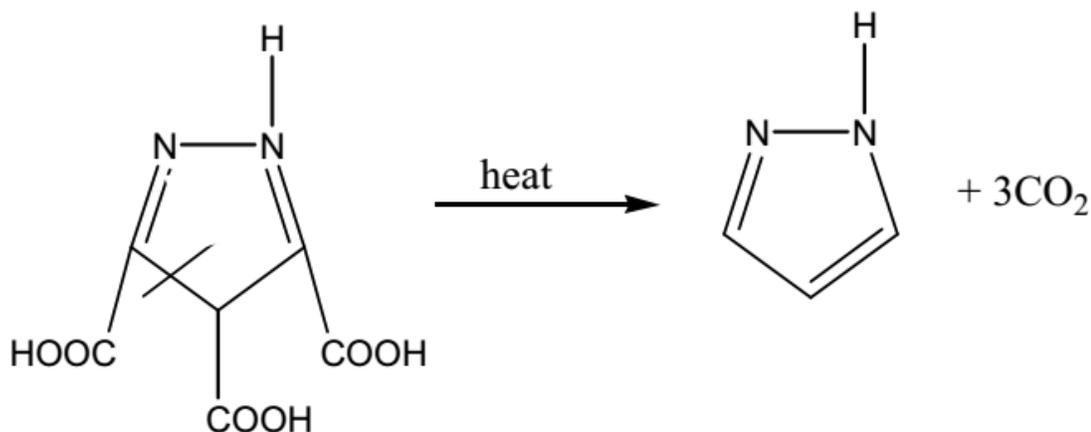
1H-pyrazole



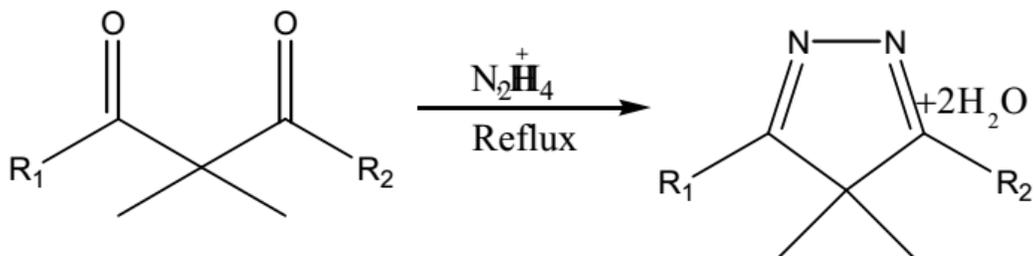
4H-pyrazole
Cyclic azine

لقد وصف البايرازول (1H-pyrazole) لأول مرة من قبل العالم Knorr عام (1883). وحضره لأول مرة Buchner عام (1889) وتم ذلك بحذف مجاميع كربوكسيلية (decarboxylation) من 3,4,5-Tricarboxylic acid pyrazole كما في المعادلات

الآتية (12):



ومن الطرق الشائعة الاستعمال والعامه في تحضير البيرازول هي التفاعل بين β -dicarbonyl والهيدرازين ومشتقاته، مثل تفاعل الهيدرازين مع سلسلة -diketones الذي توضحه المادلات الاتية (13):

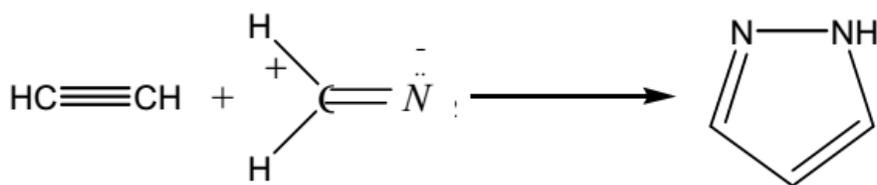


$\text{R}^1 = \text{ph} , \text{R}^2 = \text{ph} , 97\% \text{ yield}$

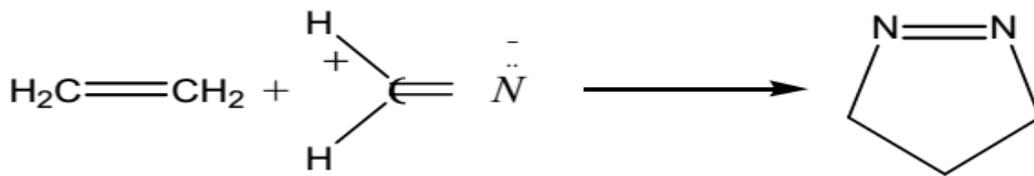
$\text{R}^1 = \text{ph} , \text{R}^2 = \text{Me} , 93\% \text{ yield}$

$\text{R}^1 = \text{Me} , \text{R}^2 = \text{Me} , 97\% \text{ yield}$

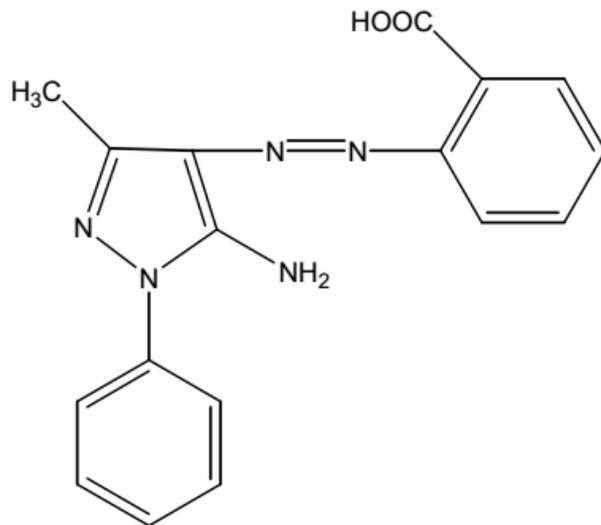
كما يمكن تحضيرها من تفاعل مركبات مثل ثنائي الآزو الأليفاتية مع مشتقات الاستلين ومن اشهر مركبات ثنائي الآزو هي ثنائي آزو ميثان Diazomethane وايثيل ثنائي آزو استيت Ethydi azoacetate والتفاعل الاتي يوضح تفاعل ثنائي الآزو ميثان مع الاستلين لتكوين $1\text{H-pyrazole}^{(10)}$.



وهناك طريقة اخرة مشابهة هي تفاعل مركبات ثنائي الآزو مع الاوليفينات لانتاج البيرازولينات $\text{Pyrazolines}^{(14)}$.



الأمثلة الأخرى على تحضير البايرازول ومشتقاته هو المركب الآتي:



pyrazole-4-yl azo) benzoic acid 2-(5-amino-3-methyl-1-phenyl-

حيث تم تشخيص المركب هذا باستعمال طيف رامان و H-NMR وطيف Uv-vis حيث

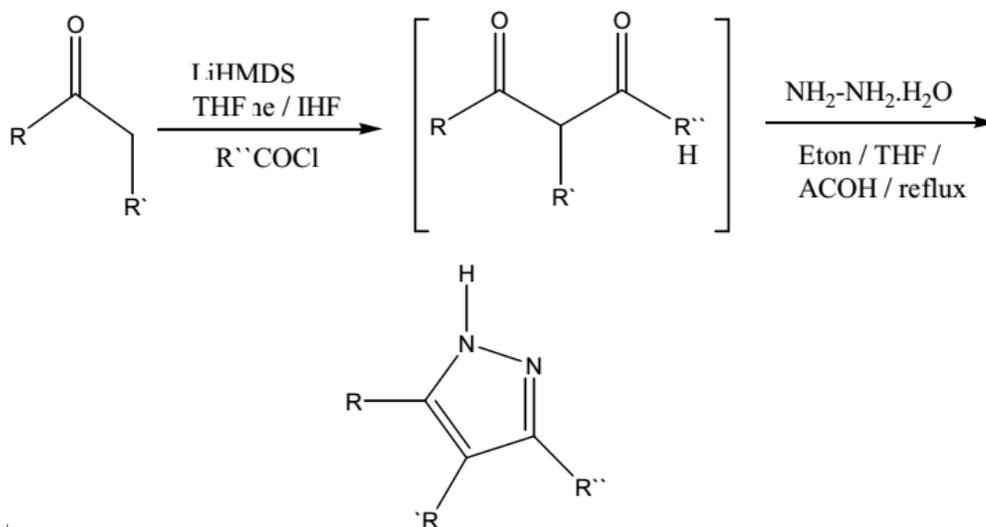
كون معقدات مع العديد من العناصر الانتقالية منها (Ni(II)، Hg(II)، Zn(II)، Cu(II) ، Co(II)⁽⁹⁾.

وفي دراسة حديثة تمكن Gavnovski⁽²¹⁾ من تحضير كواشف أزو بايرازول عديدة

من خلالها تمكن من تكوين معقدات مع العديد من العناصر Sn(II)، Ni(II) ، Fe(II)

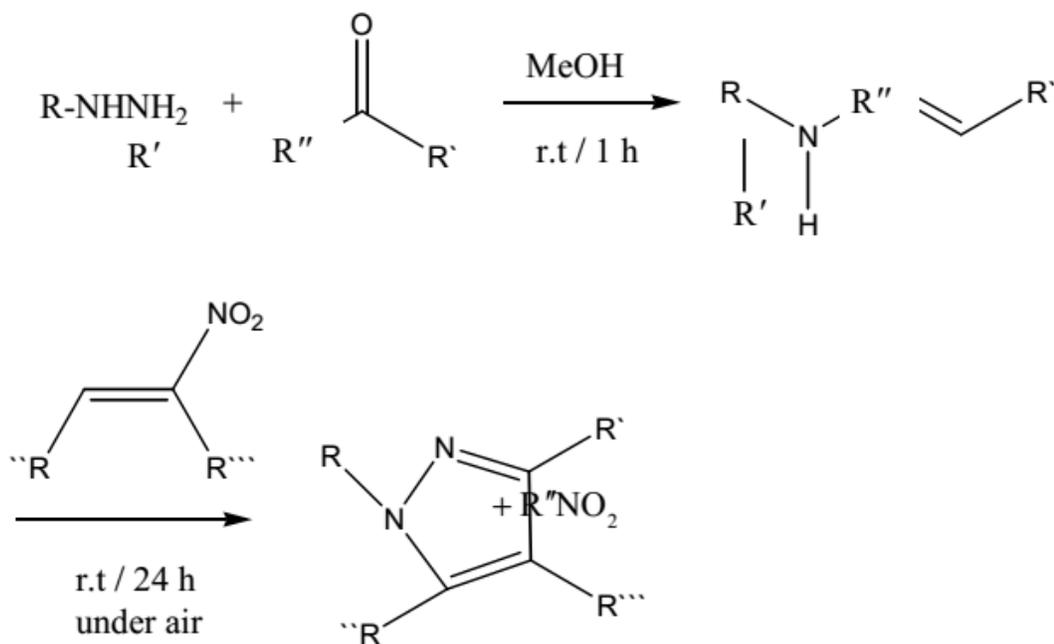
وفي دراسة حديثة استطاع Heler⁽²²⁾ تحضير البايرازول من خلال تفاعل مركبات 3-,1

diketones التي تم تحضيرها من اضافة الكيتون الى كلوريد الحامض مع الهيدرازين او مشتقاته وتعتبر طريقة عامة وسريعة لتحضير مشتقات البايرازول.

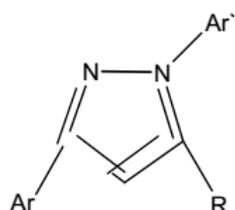
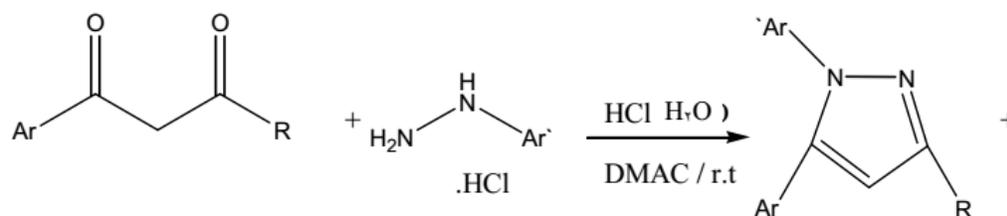


وتمكن Deng⁽²³⁾ من تحضير مشتقات للبايرازول من تفاعل الهيدرازين مع nitro olefins

وبمنتوج جيد.

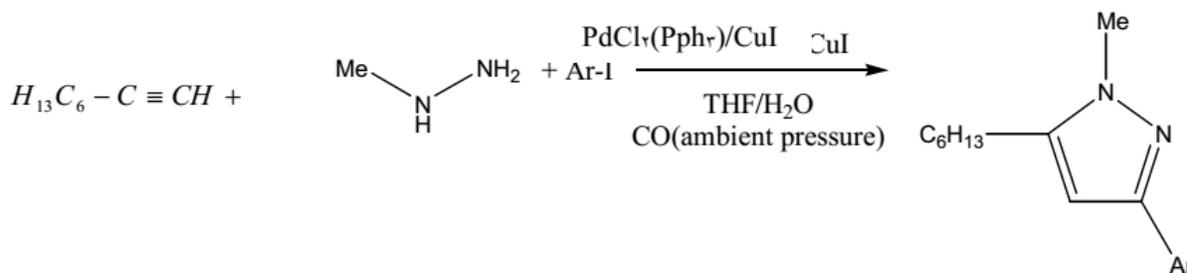


وقد قام Gosselin⁽²⁴⁾ وجماعته من تحضير 1-Aryl-3,4,5-substituted pyrazoles من خلال تفاعل arylhydrazine 1,3-diketones في درجة حرارة الغرفة وبوجود acetamide N,N-dimethyl وبمنتوج جيد.

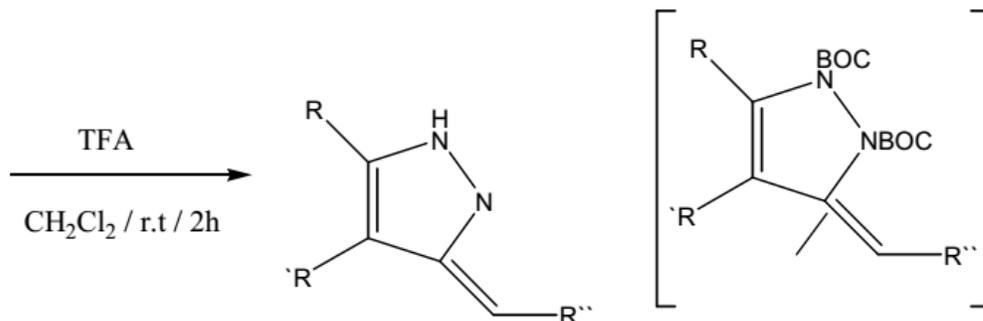


واستطاع Ahmed⁽²⁵⁾ تحضير مشتقات البيرازول من تفاعل الالكاينات Alkynes

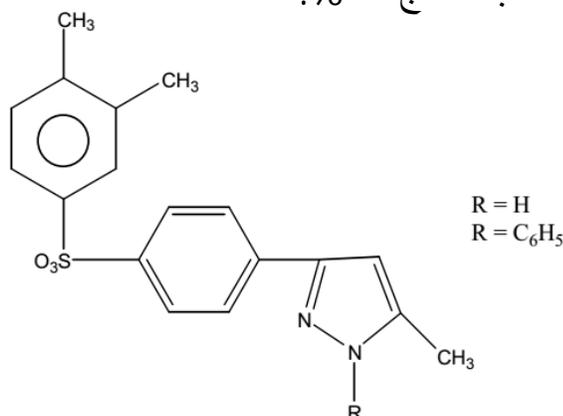
مع الهيدرازين او مشتقاته حسب المعادلة :



وفي دراسة حديثة ايضاً تمكن Martin⁽²⁶⁾ تحضير البيرازول من خلال طريقة عامة وحضر عدد كبير من مشتقات البيرازول حسب المعادلة :



وتمكن Moawad⁽²⁷⁾ تحضير بعض مشتقات البايرازول من تفاعل sulphonate -diketones مع الايثيل استيت لتكوين 3-acetyl3-(3,4--dimethylphenyl)pheny 1,3 والذي يتفاعل بدوره مع الهيدرازين هيدريد المائي او الفينيل هيدرازين بوجود حامض الخليك الثلجي حيث كانت نسبة الناتج ٨٠%.



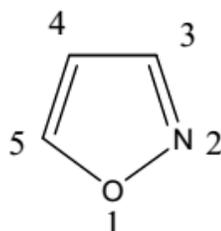
واستطاع Albert وجماعته⁽²⁸⁾ تحضير بعض مشتقات البايرازول الجديدة من تفاعل 1- thiochromanones propionic acid و chromanones3-arylidene 3-arylidene مع الهيدرازين في حامض الخلية او محلول Propionic acid. وقام Bratenkol وجماعته⁽²⁹⁾ تحضير 1-aryl-3-benzoyl-4-carboxy pyrazoles بواسطة الغلق الحلقي للمركب -phenyl propane-1,2-dione monoaryl hydrazine اثم معاملته مع برمنغنات البوتاسيوم بوجود البيريدين.

وتمكن Said⁽³⁰⁾ تحضير 4-amino pyrazoles بواسطة 2-aryl hydrozono nitriles
 3-oxo Chloro aceto nitrile و Ethyl chloro acetate بوجود phenacyl
 .chloride

واستطاع Hadieteu⁽³¹⁾ تحضير بعض مشتقات البيرازول عن طريق تفاعل المركبات
 الاستلينية مع diphenyl nitril amine .

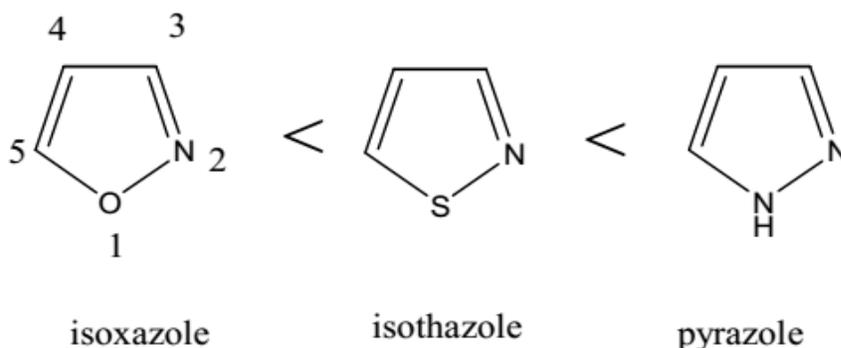
3-2 الأيزوكسازول Isoxazole

الأيزوكسازول هو مركب حلقي خماسي غير متجانس يحوي ثلاث ذرات كربون وذرة
 اوكسجين وذرة نتروجين متجاورتين وأصرتين مزدوجتين وبشكل عام تكون ذرة الاوكسجين
 في الموقع واحد وذرة النتروجين في الموقع اثنين في كل تركيب⁽³²⁾.

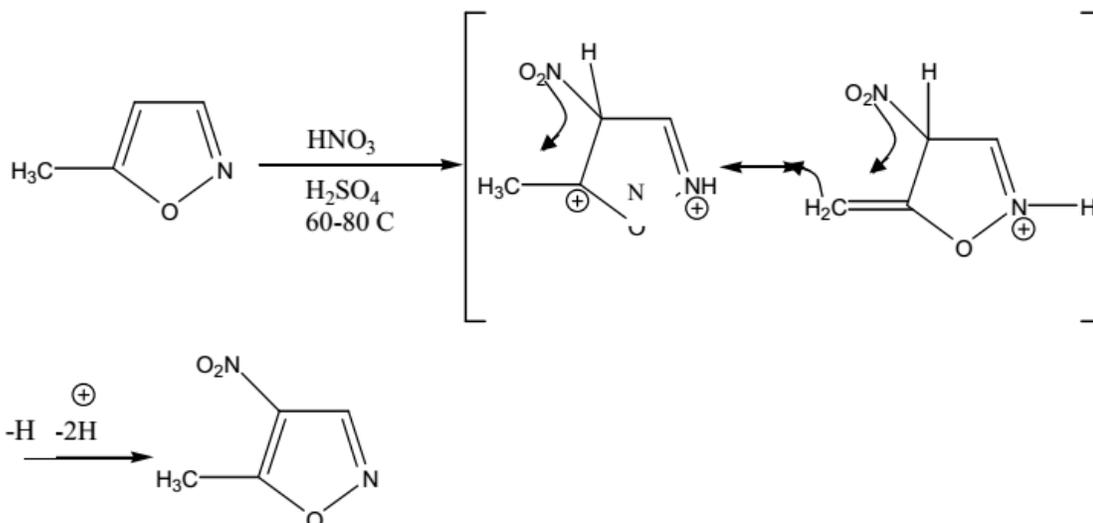


Isoxazole

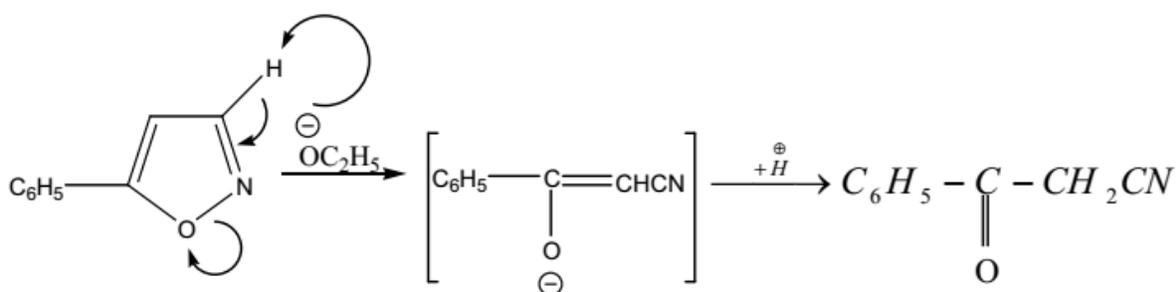
يعتبر الايزوكسازول من azoles-١,٢ التي تضم البيرازول والايكسازول وايزوثيازول
 حيث يكون ترتيب فعالية هذه المركبات تجاه الكاشف الباحث عن الالكترونات بحسب الآتي :



ومن خلال ذلك يصبح الكاشف الباحث عن الالكترونات (33) المرتبط بالموقع (4) بسبب الثبات الاعلى للحالة الانتقالية كما في المثال التالي:-

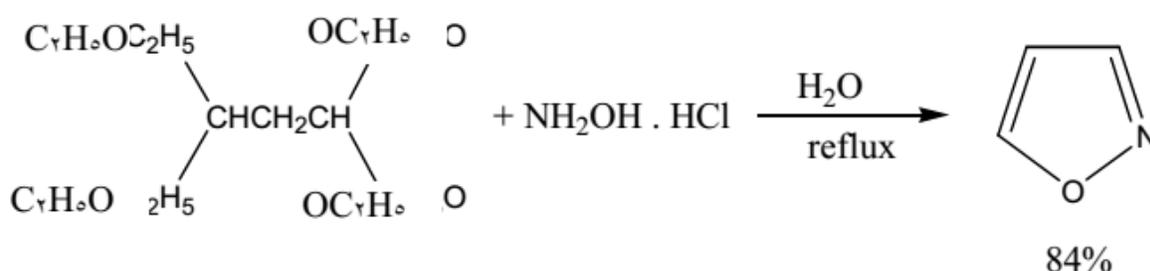


ان زوج الالكترون الموجود على ذرة النتروجين في الايزوكسازول هو الذي يسمح ان تسلك كقواعد وتمتلك درجة ما من صفة البحث عن النواة وبفعل الخاصية الاروماتية التي يضيفها نظام الست الكترونات على الايزوكسازول لا يمكن وصف كل هذه الجزيئات بصورة صحيحة بتركيب اعتبارها هجينات روزنانس مما ينعكس ذلك في سلوكها الكيمياوي لان ذرات الكربون في الايزوكسازول لاتكون متكافئة بدلالة كثافة الالكترون (π).
 ان نواة الايزوكسازول حساسة بصورة خاصة الى الكواشف الباحثة عن النواة وهو مظهر يميز النظام الحلقي هذا عن بقية انظمة الأزول الأخرى⁽⁴⁾.

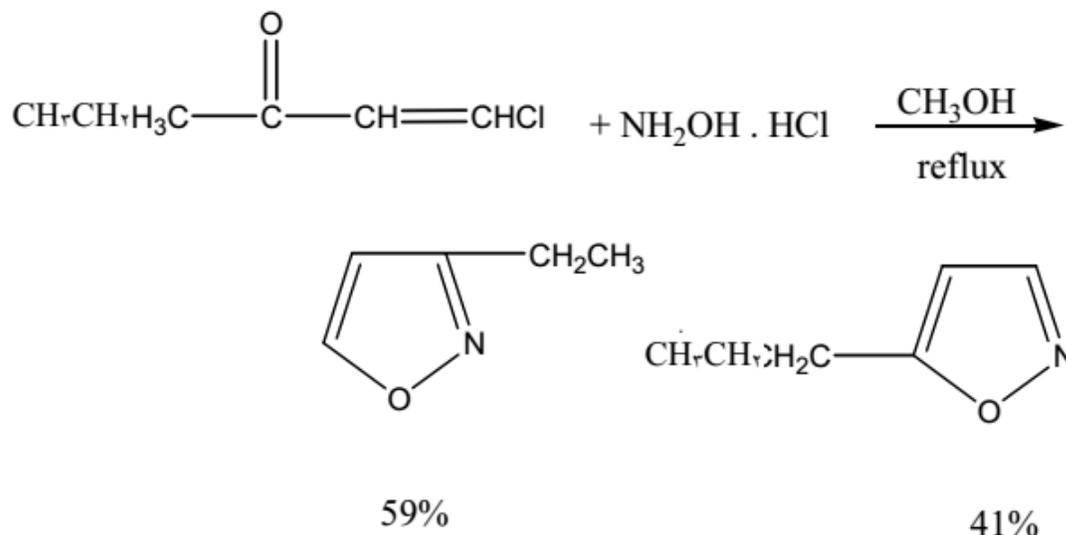


ومع ان أصرة N-O لحلقة الأيزوكسازول قوية فان نواتج انفتاح الحلقة تختلف مع موقع وطبيعة المجاميع المعوضة ، وبصورة عامة عندما يكون الموقع (3) غير معوض يحدث الانفتاح باستخلاص الكاشف الباحث عن النواة للبروتون يليه او يصاحبه ازاحة الاكترونات كما في المعادلة اعلاه.

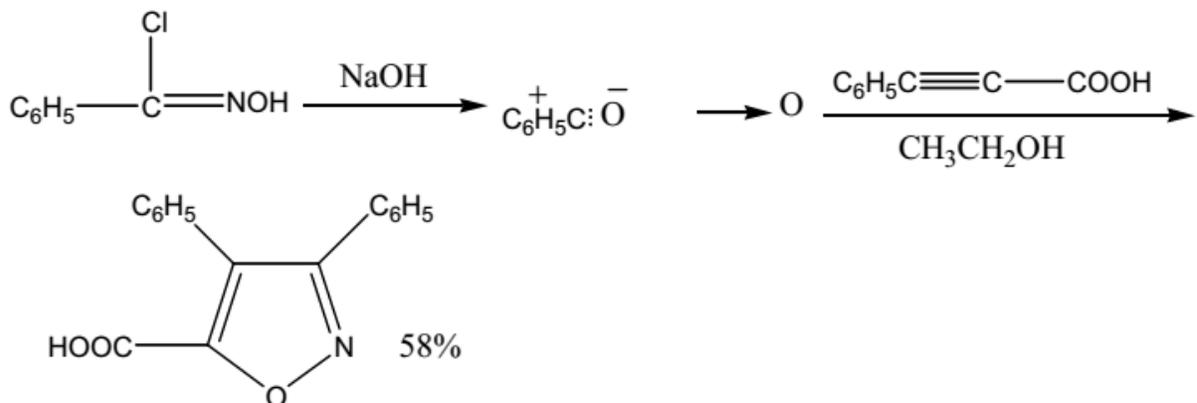
ومن الطرق الشائعة في تحضير الايزوكسازول⁽³⁸⁾ هو اضافة هيدروكسيل امين هيدروكلوريد الى مركب 1,3- dicarbonyl كما في المثال:



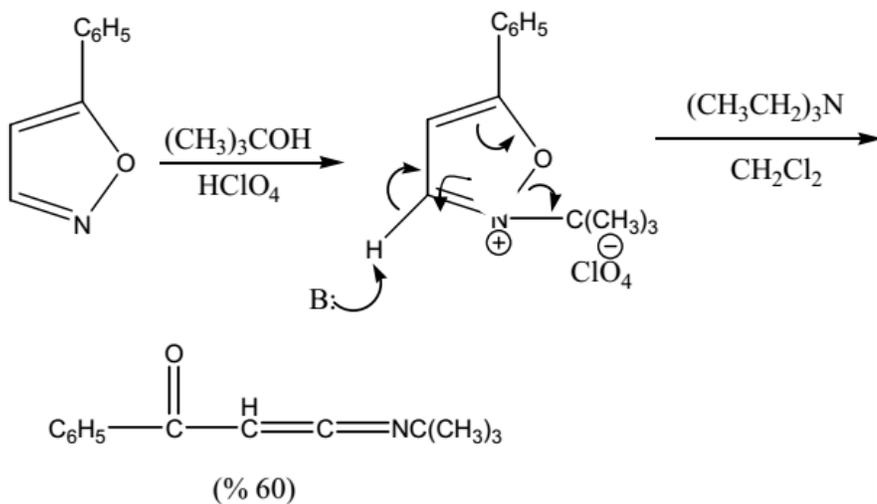
كما يمكن الحصول على الايزوكسازول ايضاً من تكاثف الهيدروكسيل امين هيدروكلوريد مع مركبات الكربونيل الفا بيتا-الاستيلينية α, β -acetylenic carbonyl او مع مركبات الكربونيل الفا بيتا الاوليفينية المعوضة في اي من الموقعين α ، β مجموعة سهلة الازاحة تعاني هذه الطريقة من حصول مزيجات من التوتومرين⁽³⁹⁾ الممكنين في بعض الحالات كما في المعادلة:



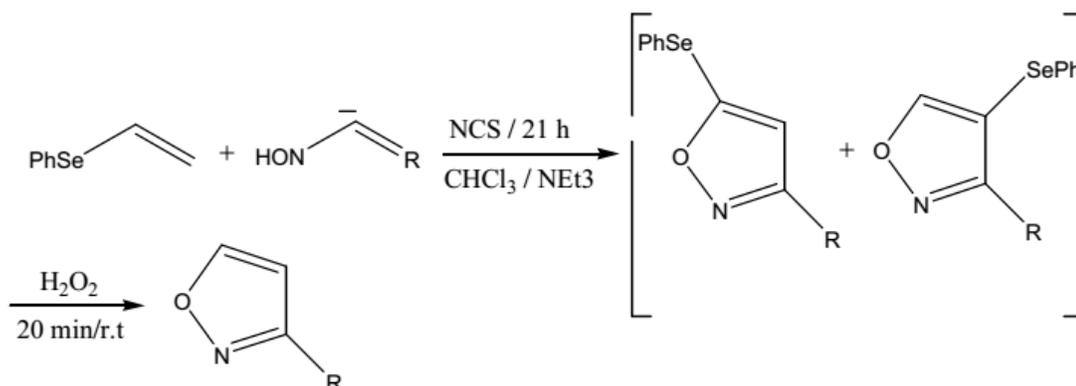
وهناك طريقة اخرى رئيسية لتحضير الايزو كسازول تتضمن اضافة 1,3- ثنائية القطب لأكسيد النتريل (الذي يحضر في المحلول بسحب هاليد الهيدروجين من كلوريد حامض الهيدروكساميك) حيث تستطيع هذه المركبات اظهار فعالية باحثة عن الالكترونات وفعالية باحثة عن النواة في الموقعين ١- و ٣- كما في المعادلة الآتية⁽⁴⁾:-



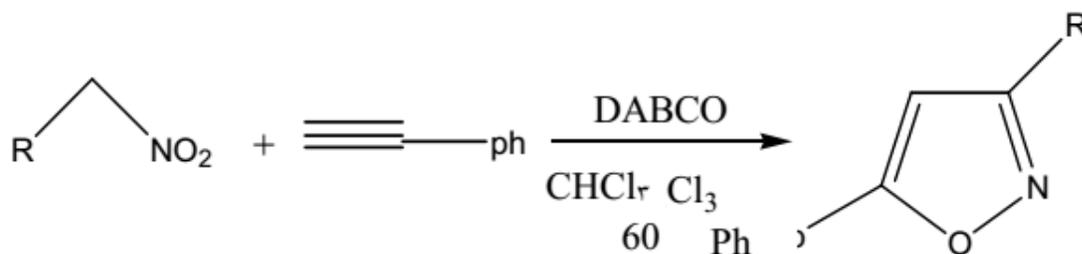
ان املاح الايزوكسازوليوم⁽⁴⁰⁾ (وهي املاح تنشأ من الهجوم الباحث عن النواة من قبل نتروجين الأزول) المعوضة في الموقع ٣- تتفاعل بسرعة كبيرة جداً مع مختلف القواعد لتعطي الكيتوكيتيمينات Ketoketimines المعوضة على النتروجين ، حيث ان هذه المركبات قليلة لانها فعالة جداً ولا يمكن عزلها عادة كما في المثال:



قام Sheng⁽³⁷⁾ واخرون بتحضير مشتقات الايزوكسازول من خلال تفاعل Phenyl vinylic سelenide مع nitrile oxides بعملية اكسدة وحذف وقد مر الناتج بخطوتين انتقاليين وكانت نسبة الناتج جيدة:

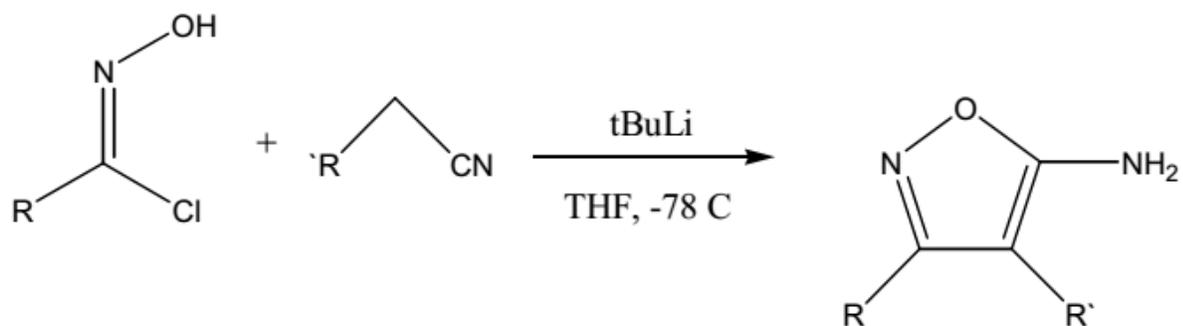


واستطاع Cecchi⁽³⁸⁾ تحضير مشتقات عديدة للايزوكسازول وقد اعطت هذه الطريقة ناتج عالي من مشتقات الايزوكسازولين مقارنة مع الطرق الاخرى.



R: PhSO_r, Ph

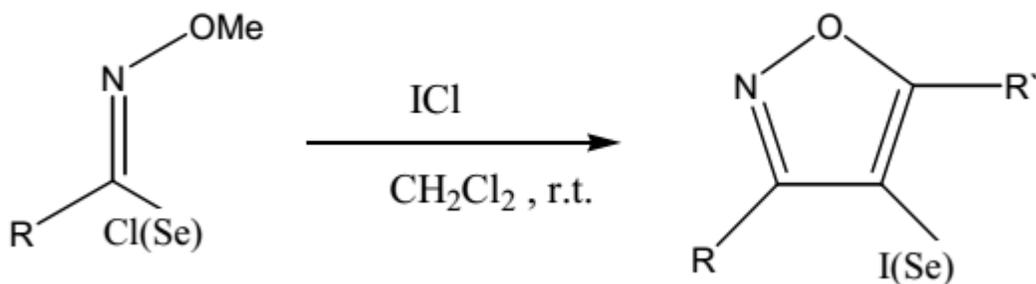
وتمكن Bourbeau⁽³⁹⁾ تحضير 3,4 di-alkyl -5 - amino isoxazole عن طريق الاضافة النيكلوفيلية لل Lithiated alkyl nitrile إلى (α)- chloro oximes وبناتج جيد حسب الأتي:-



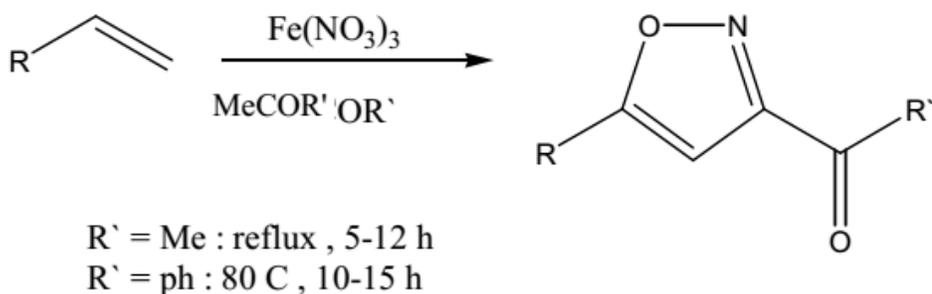
R = Ar , alkyl

R' = alkyl , Benzyl , Ar

وقد حضر Waldo⁽⁴⁰⁾ بعض مشتقات الايزوكسازول ومنها المركب 4-3,5- disubstitued oximes 2-halo (seleno) isoxazoles halo وبكمية جيدة جداً من خلال تفاعل 2-halo (seleno)-2- alkyn-1-O-methyl مع Br₂ , I₂ , ICl أو phSeBr وحسب المعادلة:



وفي دراسة قام بها Itoh⁽⁴¹⁾ وآخرون من تحضير 3- Acylisoxazoles- بتفاعل الألكينات أو الألكينات مع الكيتونات (الاسيتون أو الالاسيتوفينون) وبدرجة الغرفة وحسب ما يلي:

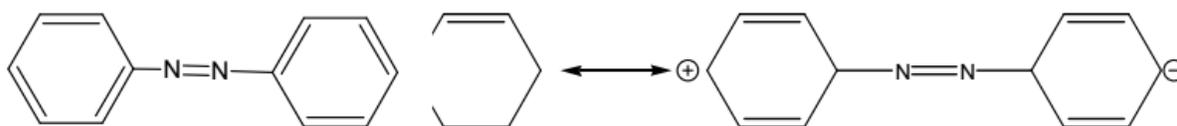


4-2 مركبات الأزو:- Azo compounds

يعود تاريخ اكتشاف اصباغ الأزو الي زمن بعيد وقد اهتم بهذا النوع من الاصباغ العديد من العلماء حيث قام العالم ماثيوس (Matheus) بتحضير المركب 5- بنزين أزو-8- كوينولين (BAQ) وبذلك بدأ السباق في هذا المضمار من الدراسة ولعل السبب في عدم ذكر أي وصف او توضيح لبيان هذا المركب المشار اليه هو الذي جعل العالم فوكس FOX⁽⁴²⁾ يستخدم تفاعلات الازدواج بين ملح الدايزونيوم لامينات معوضة مع محلول قاعدي للمركب 8- هيدروكسي كوينولين (Oxine) لتحضير نفس الصبغة ومشتقاتها ، وقد اعتمدت طريقة العالم فوكس فيما بعد لتحضير كثير من صبغات الأزو.

ترتبط اصباغ الأزو بمجاميع عديدة مختلفة سواء كانت اليفاتية ام اروماتية وفيما تعد اصباغ الأزو الاليفاتية قليلة الانتشار بسبب تفككها السريع الى النتروجين والهيدروكربون⁽⁴³⁾، فأن اصباغ الأزو الاروماتية لاقت انتشاراً واسعاً بسبب استقراريتها العالية.

ويعود سبب استقرارية مركبات الأزو الاروماتية لاحتوائها على مجموعة الأزو (-N=N-) ذات الأصرة المزدوجة القوية كما تتأثر استقرارية هذا النوع من المركبات بنوع المجاميع (-N=N-) المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو وعدد تلك المجاميع فعندما تحتوي المجاميع على اواصر مزدوجة متعاقبة مع الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو ومجاميع اروماتية أخرى يصبح المركب ذات استقرارية عالية بسبب حدوث ظاهرة الروزنانس بين الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو والأواصر المزدوجة الاخرى .
للمجاميع كما موضح في مركب الأزو بنزين⁽⁴⁴⁾



تمثل اصباغ الآزو اعلى نسبة الأصباغ الصناعية والتجارية (٥٠ %) والمجموعة الحاملة للون فيها هي. مجموعة الآزو بالتعاون مع واحدة او اكثر من الانظمة الاروماتية⁽⁴⁵⁾. ونتيجة لأمتلاكها اهمية بالغة فقد تعددت وتطورت الطرق في الحصول عليها لما حازته من اهمية كبيرة في التخليق العضوي⁽⁴⁶⁾.

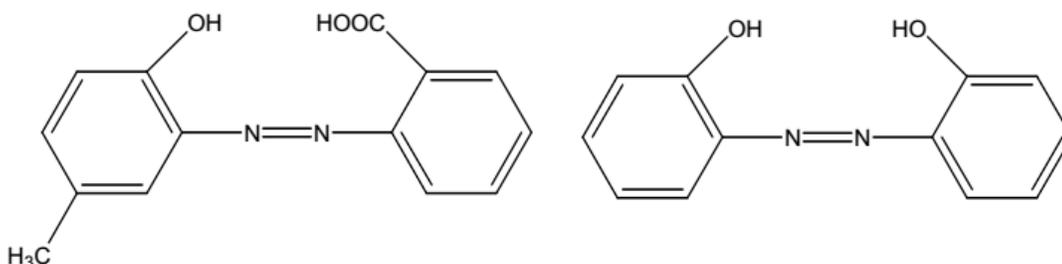
1-4-2 تصنيف مركبات الآزو الأروماتية Classification of azo compounds

تصنف مركبات الآزو الجسرية الاروماتية إلى:

١- مركبات الآزو متجانسة الحلقة Homo cyclic azo compounds

يضم هذا النوع من مركبات الآزو التي لا تحتوي حلقاتها الاروماتية على ذرات مغايرة وقد لا تحتوي على معوضات كما في مركب الآزو بنزين السالف الذكر ويكون هذا النوع محدود الفعالية بسبب عدم توفر مواقع الأرتباط فيما تعد ذرة نتروجين مجموعة الآزو الجسرية هو الموقع الوحيد المتاح للأرتباط مع الايونات الفلزية سواء أكانت انتقالية أو ممثلة⁽⁴⁷⁾. وقد تكون الحلقات معوضة بمجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع الحامضية أو القاعدية مثل (OH, -CO₂H, -SH, -NH₂, -NHR) وغيرها وربما تضم كلا النوعين في الحلقة نفسها⁽⁴⁸⁾.

وفي أدناه بعض صيغ مركبات آزو متجانسة الحلقة:



٢-hydroxy-٢-carboxy-٥-methylazobenzene en

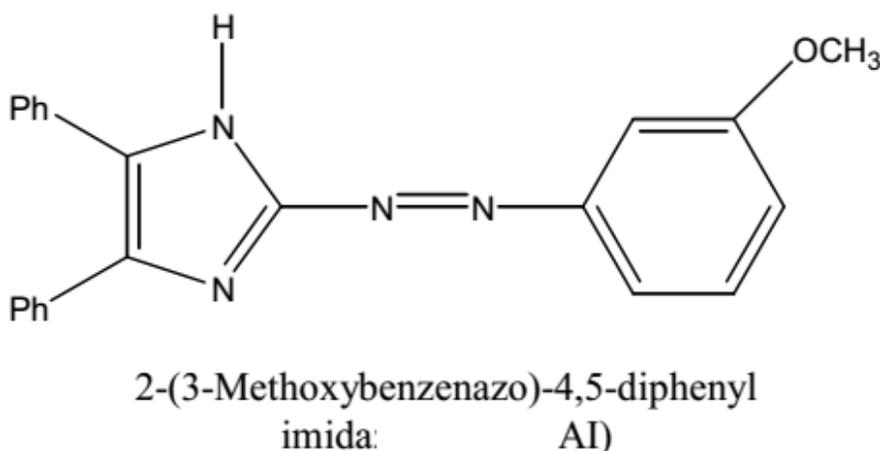
١-(٢-hydroxy-١-benzenazo)-٢-phenol

أن مركبات الآزو متجانسة الحلقة أقل أنتشاراً وأهمية من مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة.

2- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة. Heterocyclic azo compounds

تعد هذه المركبات من الكواشف الحديثة العهد نسبيًا وقد استخدمت بشكل واسع في مجال التحاليل الكيميائية حيث تحتوي هذه المركبات على حلقات اروماتية غير متجانسة تقع على احد جانبي مجموعة الأزو الجسرية او كليهما.

وقد تكون الحلقات الأروماتية S أو O أو N وقد تحتوي هذه الحلقات على ذرة او ذرات واهبة مثل هذه معوضة بمجاميع مختلفة حامضية أو قاعدية وربما أحتوت الحلقة الأروماتية على مجموعة واحدة أو أكثر من المجاميع المذكورة وقد يضم النوعين معًا وعلى الحلقة نفسها (٦٠) ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات⁽⁴²⁾.



ويمتاز هذا النوع من الكواشف بالاستقرارية العالية ضمن مدى واسع من الأس الهيدروجيني وكذلك أمتلاكها قابليات الذوبان متباينة في المذيبات المختلفة وهي غير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في بعض المذيبات العضوية⁽⁴⁹⁾.

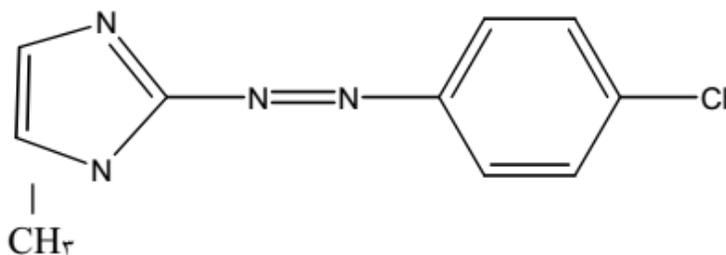
1-6-2 تصنيف مركبات الأزو بحسب عدد مجاميع الأزو

Classification of azo compounds according to the number of azo groups

يمكن تصنيف مركبات الأزو الى الأصناف الآتية اعتمادًا على عدد مجاميع الأزو⁽⁵⁰⁾

1- مركبات الأزو الأحادية: **Mono azo compounds**

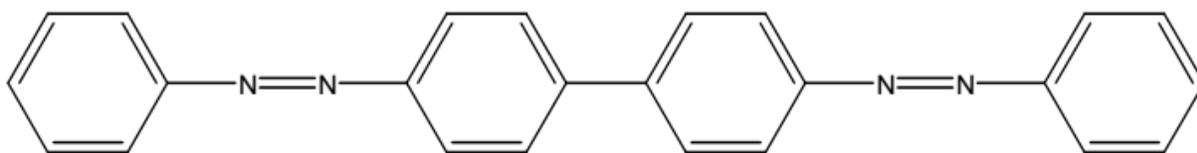
تسمى هذه بمركبات الأزو الأحادية (Mono azo) وهي تحتوي على مجموعتي أريل يرتبط بعضها كما في المركب الآتي: (-N=N-): ببعض بواسطة المجموعة



1-Methyl-2-(4-chlorobenzeneazo) imidazole

1- مركبات الأزو الثنائية *Bis azo compounds*

تحتوي هذه المركبات على مجموعتي أزو ترتبطان مع بعضهما عن طريق مجاميع الأزو (-N=N) حيث تقسم مركبات الأزو المعوضة على الحلقات الاروماتية التي ترتبط بطرفي مجموعة الأزو الى مركبات أحادية التعويض أو ثنائية التعويض اعتماداً على وجود مجموعة تعويضية واحدة أو أكثر⁽⁵⁰⁾ في الموقع اورثو نسبة الى هذه المجموعة ولمجموعة من الحلقات الأخرى مثل النفتالين والبنزين التي ترتبط مع مجموعة الأزو. وفي ادناه صيغة عامة لهذه المركبات:



5-2 خواص مركبات الأزو *Properties of azo compounds*

من بين المركبات التي شاع استخدامها ككواشف هي مركبات الأزو ومشتقاتها اذ تمتاز هذه المركبات بالاستقرارية العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية فضلاً عن حساسيتها وانتقائيتها العاليتين⁽⁵¹⁾. ويعزى السبب في استقرارية هذا النوع من المركبات الى الأصرة المزدوجة بين ذرتي نتروجين مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) مما تتأثر درجة الاستقرارية

هذه بانواع المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزو الأليفاتية أو الأروماتية. كما ان مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة والكثير من مشتقاتها تكون غير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزين ورابع كلوريد الكربون وغيرها من المذيبات العضوية⁽⁵²⁾ ، وتمتاز ايضًا بثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع اغلب عناصر الجدول الدوري ولاسيما الايونات الفلزية الانتقالية والممثلة على حد سواء^(53،54) ، وتتمتع هذه المركبات بمزايا عديدة منها صفة اللون حيث تمتاز مركبات الأزو بامتلاكها الوادًا براقًا ذات شدة عالية^(55،56) وتندرج الوانها من الاصفر الى الازرق اعتمادًا على نظام (π) المتعاقب في الجزيئة. كما ان لها اوزان جزيئية عالية ودرجات انصهار عالية مما دفع الى استعمالها في مجالات واسعة من الكيمياء.

2-6 تطبيقات مركبات الأزو Application of azo compounds

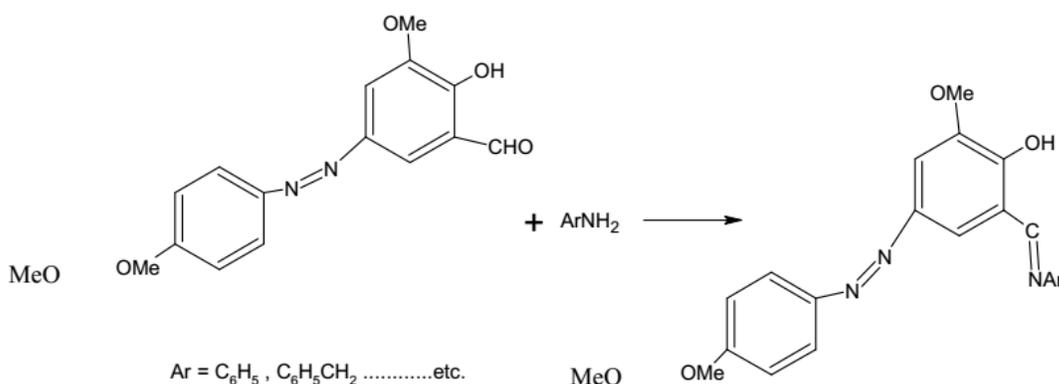
استعملت مركبات الأزو في مجالات مختلفة في الطب والعلوم والتكنولوجيا معطية نتائج لها اهمية كبيرة في الحياة ، وقد اهتم الباحثون منذ القدم في ايجاد طرق للحصول على مركبات الأزو ، حيث لاقت هذه المركبات تطبيقات متنوعة واستعمالات شتى لتعطي نتائج ذات اهمية كبيرة في مختلف مجالات الحياة^(57، 58).

واستعملت العشرات من مركبات الأزو الاحادية في صناعة الالصبغ ومستحضرات التجميل ، كما أن مركبات الأزو بضمنها تلك الحاوية على مجموعة أريل أزو استخدمت في مجال الصيدلة⁽⁵⁹⁾.

كما أستغل هذا النوع من المركبات في مجالات صناعية متعددة ففي دراسة حديثة⁽⁶⁰⁾ تم تحضير عدد كبير من الالصبغ البوليمرية وذلك من تكاثف الالصبغ الأزو مع الفورمالين. أما في مجال الكيمياء التحليلية حيث استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المتكونة مع الأيونات الفلزية في محاليلها المائية والعضوية في التحاليل الطيفية وتدعى بالكواشف الطيفية⁽⁶¹⁾ Spectrophotometric reagents.

أما في مجال الصناعة فقد لعبت مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة دوراً مهماً ، فقد استخدمت ليكاندات الثيازوليل آزو على نطاق واسع بوصفها كواشف مولدة للصبغة (Chromogenic reagent) فضلاً عن استخداماتها في صباغة الانسجة وخيوط البولي استر والاكريليك والنايلون (62 ، 63) . وفي مجال الكيياء الفيزيائية استعملت مركبات الأزو في دراسة الامتزاز (64) وفي التصوير الفوتوغرافي (65) .

وفي دراسات حديثة امكن استعمال مركبات الأزو في تحضير مركبات لقواعد شف Schiff's bases اذ قام Jarnahpour (66) وجماعته بتحضير الكاشف benzaldehyde 2-Hydroxy-3- methoxy- 5-(4- methoxy phenyl azo) ومفاعله مع امينات اروماتية مختلفة امكن تحضير عدد من مركبات قواعد شف الحاوية على مجموعة الأزو كما في المعادلة الآتية:

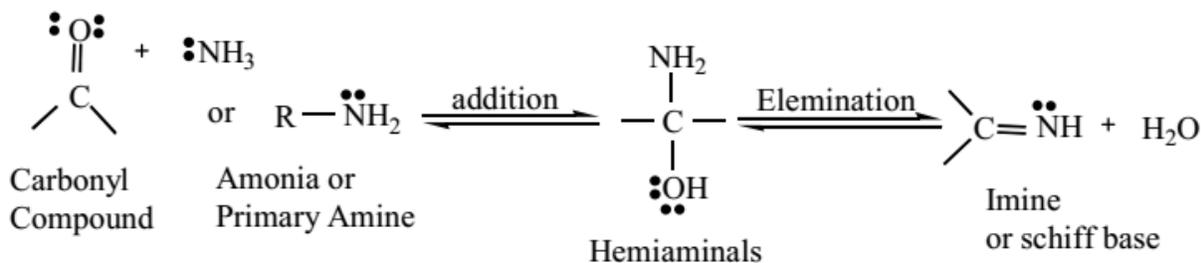


7-2 قواعد شف Schiff's bases

أطلقت هذه التسمية ((قواعد شف)) على المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعة الأيمين (Imine) (67) أو ما يعرف بمجموعة الأزوميثين والتي تتكون من ارتباط ذرة الكربون بأصرة مزدوجة مع ذرة النتروجين ، وقد حضرت لأول مرة من قبل العالم الالماني (Schiff) وذلك من تكاثف الامينات الاليفاتية أو الاروماتية وبعض الاحماض الامينية مع الالديهيدات والكتونات الاليفاتية أو الاروماتية الأولية (68) وقد اصبح مصطلح (قواعد شف) يدل على المركبات العضوية التي تضم هذه المجموعة (69) .

يطلق على المركبات التي تشتق من تكاثف تكاثف الالديهيدات مع الامينات بالألديمينات (Aldimines) اما المركبات التي تشتق من تكاثف الكيتونات مع الامينات الاولية بالكيتيمينات (Ketimines) (70).

تتصف قواعد شف بحالتها الصلبة مع استقرار حراري نوعاً ما ، وهي ملونة في اغلب الاحيان ويعتمد ذوبانها في الماء والمذيبات العضوية على طبيعة المجاميع المكونة لها فمثلا يزداد ذوبانها في الماء عندما تشتق من السكريات لزيادة عدد مجاميع الهيدروكسيل (71) ، أما المركبات المحضرة من تكاثف امينات اليقاتية فهي في الغالب سوائل. وان القواعد المحضرة من الامونيا تكون غير مستقرة وتتفاعل مع بعضها مكونة بوليمرات مختلف (72). حيث تكون قواعد شف أكثر استقراراً عندما يتم تحضيرها من تفاعل الالديهيد الاروماتي مع الامين الاروماتي وذلك بسبب حدوث ظاهرة الرنين (73).



Application of Schiff's Bases

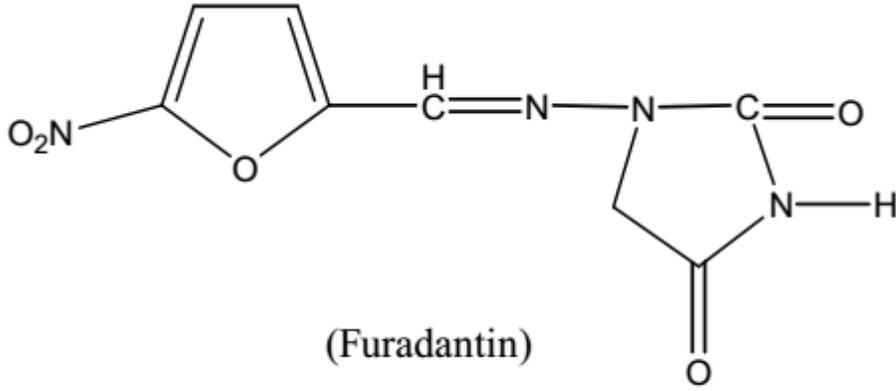
8-2 تطبيقات قواعد شف

تعتبر قواعد شف من المركبات المهمة والتي تستخدم كمواد اساسية في تحضير بعض المستحضرات الدوائية.

كما وتعتبر قواعد شف مواد أولية في تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة ومعقداتها الفلزية كما أستعملت في صناعة الحبر الملون وحبر الطباعة (74).

أما في مجال الكيمياء التحليلية فقد استعملت في التحليل النوعي والكمي لكونها تكون معقدات كيليتية ملونة مع العناصر الانتقالية في اغلب الاحيان (75).

وقد استخدمت قواعد شف ايضاً في تفاعلات ديلز-الدر (Diels -Alder Reaction) كما استعملت في تفاعلات التخليق العضوي⁽⁷⁶⁾ كعوامل انتقائية مساعدة في فتح حلقة الأزردين. وقد تم استعمالها في مجال الزراعة كمبيدات للحشرات⁽⁷⁷⁾ بسبب وجود مجاميع فعالة مثل الآزو والكلور. كما ثبت ان لبعض قواعد شف الحاوية على الحلقة غير المتجانسة لها صفات دوائية كمقويات للقلب ومواد مدررة⁽⁷⁸⁾ مثل المركب التالي:



3- الجزء العملي

استعمل الماء المقطر لمرتين (Doubly distilled water) لغسل جميع الادوات الزجاجية المستعملة. وتم تجفيفها قبل الاستعمال .

3-1 المواد الكيميائية المستعملة Using materials

تم استعمال المواد التالية وبدرجة عالية من النقاوة قد جهزتها الشركة المبينة ازاء كل منها:-

No.	Substances	Formula	Company	Purity %
١	P-phenylene diamine	$C_6H_8N_2$	B.D.H.	٩٧
٢	Sodium nitrite	$NaNO_2$	Merck	٩٩
٣	TLC		Merck	
٤	Iodine	I_2	G.C.C.	٩٩.٥
٥	Ethanol absolute	C_2H_5OH	G.C.C.	٩٩.٥
٦	m-Bromoaniline	C_6H_7NBr	Fluka	٩٦
٧	m-Chloroaniline	C_6H_7NCl	Fluka	٩٨
٨	Methanol	CH_3OH	B.D.H.	٩٩.٨
٩	Sodium hydroxide	$NaOH$	B.D.H.	٩٨
١٠	Hydrochloric acid	HCl	B.D.H.	٩٩
١١	Glacial acetic acid	$C_2H_4O_2$	B.D.H.	٩٩.٩

۱۲	Ethyl acetoacetate	$C_7H_{11}O_4$	Merck	۹۹
۱۳	Phenyl hydrazine	$C_7H_9N_2$	Merck	۹۸
۱۴	Hydrazine hydrate	N_2H_4O	Merck	۹۸
۱۵	Acetyl acetone	$C_5H_8O_3$	Fluka	۹۹
۱۶	Hydroxylamine hydrochloride	$NH_2OH.HCl$	Fluka	۹۸
۱۷	m-aminophenol	C_6H_7NO	Fluka	۹۹
۱۸	۲,۴-dinitrophenyl hydrazine	$C_7H_7N_2O_4$	Merck	۹۹
۱۹	Ammonium acetate	$C_2H_7COONH_4$	G.C.C.	۹۸
		۴		
۲۰	Benzene	C_6H_6	G.C.C.	۹۹

3-2 الأجهزة المستعملة Apparatus

1- الميزان الكهربائي Electric Balance

Balance BL 2105 Startarius, Germany.

2- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء: Infrared Spectro Measurements

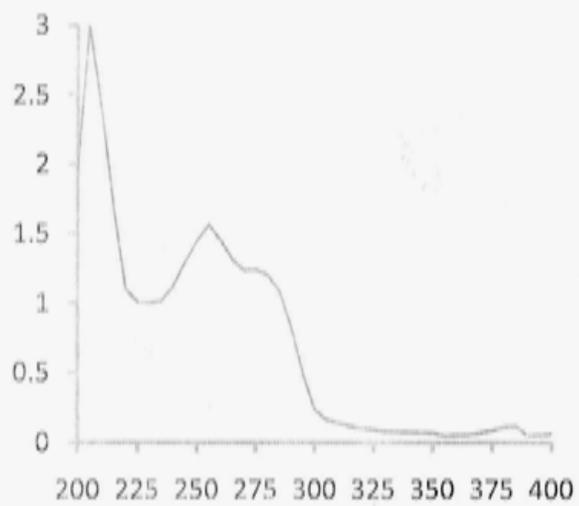
Testscan Shimadzu (FT.IR ٨٠٠٠Series, Japan)

3- الأشعة فوق البنفسجية .

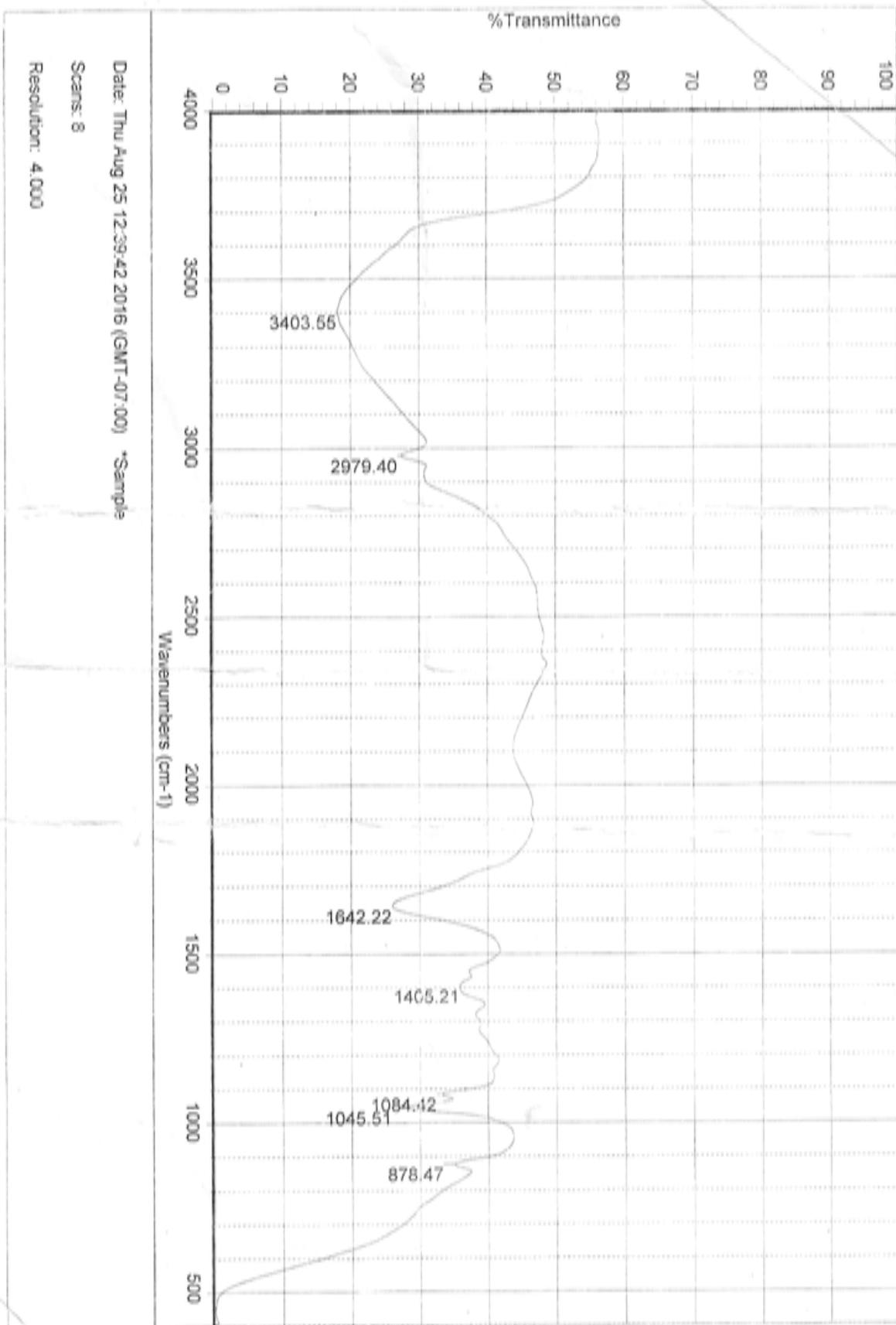
3-3 تحضير المركبات الأولية:

1-3-3 تحضير المركب N_1

[Diethyl 2,2`-[1,4- phenylene bis(diazene-2,1- diyl)bis(3- oxobutanoate)]
حضرت المركب باذابة (1.1 gm, 0,01 mole) من بارا- فنيولين ثنائي الامين في مزيج مكون من (10 ml) من (11.9 مولاري) من حامض الهيدروكلوريك المركز و(20 ml) ماء مقطر. برد المزيج الى درجة حرارة $0^{\circ}C$ واضيف له محلول (1.5gm ,)
0.026mole من نترتيت الصوديوم المذاب في (20 ml) من الماء المقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق $0^{\circ}C$ (ترك المحلول ليستقر لمدة (15min) لاتمام عملية الازوتة. بعدها اضيف محلول الديازونيوم هذا قطرة قطرة مع التحريك المستمر الى محلول مكون من مزيج (2 ml) من الاثيل اسيتو استيت المذاب في (50 ml) ايثانول و (10 ml) هيدروكسيد الصوديوم (10%) لوحظ تلون المحلول باللون البني الغامق، ترك الى اليوم التالي ثم رشح المحلول وغسل الراسب عدة مرات الماء المقطر ثم ترك ليجف. وسيتم عرض الخصائص الفيزيائية لهذا المركب والمركبات المحضرة الاخرى في جدول (3-5).



nm	Abs
205	3.000
255	1.563



1-4 مناقشة النتائج:-

طبقة الأشعة فوق البنفسجية UV

في طبق الأشعة فوق البنفسجية مركب 1 امتص أفقي في طول موجي 255nm و

(Ethoh) λ والتي تشير إلى انتقال 2 من $\pi \rightarrow \pi^*$ مع وجود امتصاص $\lambda_{max} = 273^{nm}$

نتيجة انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ و هو دليل على وجود مركب حلقي غير متجانس.

طبقة الأشعة تحت الحمراء (IR):-

باستخدام جهاز (IR-1310) أظهر المركب المحضر الامتصاصات التالية:

3403 Cm^{-1} , (NH) Stretching vibration

2979 (C- H) St – Vib – (SP3) , 1642 cm^{-1}

(C = C) aromatic ring, 1084 cm^{-1} C – O

Stretching vibration.

وفي دراسات الطيف أعلاه ومعامل العرقلة (RF) يتضح أن المركب المحضر هو مركب حلقي

أروماتي ومن درجة الغليان ومعامل العرقلة اتضح أنه بيرازون.

4 - 2 الاستنتاجات Conclusion

1. عدم تأثير المركبات المحضرة بالظروف المحيطة من ضوء ورطوبة ، الامر الذي يوحي الى استقراريتها المحسوسة ، فضلاً عن ذلك درجات الانصهار العالية نسبياً والتي تضيف دليلاً على مدى استقراريتها.
2. سهولة تحضير قواعد شف جديدة من المركبات المحضرة عن طريق تفاعلها مع امينات اروماتية مناسبة ومتعددة وكذلك سهولة تنقيته وعزل هذه المركبات.
3. سهولة تحضير مركبات الأزو بعد تثبيت الظروف المثلى من دالة حامضية ونسب مولية وتركيز.
4. تأثير المجاميع المعوضة (الدافعة والساحبة) للالكترونات في تحديد زمن وسرعة التفاعل فالمجاميع الساحبة للالكترونات مثل مجاميع الفنيل والنايترو تزيد من سرعة التفاعل فتقلل من الزمن اللازم لاتمام التفاعل والمجاميع الدافعة للالكترونات مثل مجاميع المثل تقلل من سرعة التفاعل فهي بذلك تزيد من الزمن اللازم لاتمام التفاعل.

4 - 3 التوصيات: Recommendation

1. يمكن ان تحضر عدد كبير من مشتقات الأيزو- بايرازول وأيزو- اوكسازول الجديدة باستعمال امينات متعددة تحوي على مجاميع معوضة مختلفة.
2. يمكن الحصول على مشتقات قواعد شف جديدة من المركبات المحضرة باستخدام امينات مختلفة وقدرة قواعد شف هذه على الارتباط مع الأيونات الفلزية وتكوين معقدات مختلفة وذلك لاحتوائها على اكثر من موقع للارتباط وبالتالي يمكن الاستفادة منها من قبل الباحثين في مجال الكيمياء اللاعضوية والتحليلية.
3. دراستها في مجال البلورات السائلة.
4. دراسة معقداتها في التوصيل الكهربائي.

المصادر:

1. Acheson . R.M, "Introduction to the chemistry of Hetrocyclic compounds". 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, (1976)
2. Lafta.S.J; Ph.D. Thesis, Al-Mustansiriya Univ., (1999)
3. Al-Aaraji. Z.A; Ph.D. Thesis, Babylon University (2007)
4. - حسين .فهد علي . د، عوض ، هادي كاظم ود. العزاوي. صبحي صالح. " مبادئ كيمياء الحلقات غير المتجانسة الحديثة ". (جامعة بغداد).
5. Schmitz. E; "Advance in Heterocyclic chemistry", Vol. 2, Academic Press, New York, P. 83, (1963)
6. Etiene. Y., Soulas. R. and Lumbroso. H.; "The chemistry of Heterocyclic compounds", Vol. 19, Part 11, Interscience, New York, (1964)
7. Hinman. R.L. and Lang.J. J; Org. Chem., 29, 1449, (1964).
8. د - عتو .امير طوبيا " الكيمياء العضوية " ، بغداد ، (١٩٨٧)
9. Mohee. A.Y; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2008).
10. Al-Mousawi. F.A; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2008)
- 11.Knorr. L, Ber. DT; Sch. Chem., Ges., 16, 2597 (1883).
- 12.Buchner. E; Chem., Ber., 22, 2165 (1889).
- 13.Baumstark. A.L, Chondhary.A, Vasque. P.C, Dotrong. M; J. Heterocyclic Chem., 27, 291(1990).
- 14.Azarifar. D, Ghasemnejad. H;Molecules, 8, 642- 648, (2008)
- 15.Murthy. M.S.R, Rao.E.V. and Ranganatham. P; Indian Drugs, 22, 247 (1985).

16. Fowden. Noe, Ridd and White.Proc; Chem., Soc., 131 (1959)
17. Ödemir. A, Taran-Zitouni. G. and Kaplancikli. Z.A; J. Tukey Chemi., 32(2005)
- 18.Taran-Zitouni. G, Özdemir. A. and Güven. K; Arch. Pharm., 338(2005).
- 19.Shaharyar. M, Siddiqui. A.A, Ali.M.A. Sriram. D; Med. Chemi. Lett., 16 (2006)
20. Manna. F; and "et. al.", J. Med. Chem., 27, 633-639, (1992)
21. Garnovskii. A.D, Uraev. A.I. and Minkin. V.I; Arkivoc, 29-41(2004)
- 22.Heller. S.T,Natarajan. S.R; Org. Lett., 8, 2675-2675 (2006)
23. Deng. X, Mani. N.S; Org. Lett., 8, 3505-3508, (2006)
- 24.Gosselin. F, O'shea. P.D, Webster. R.A. and Reamer.R.A; Synlett, 3267-327 (2006)
- 25.Ahmed. M.S.M, Kobayashi. K. and Mori. A; Org. Lett., 7, 4487-4489(2005).
- 26.Martin. R,Rivero. M.R, Buchwald. S.L; A new Chem. Int. Ed., 45, 7079-7082(2006)
27. Moawad.E.B; Chemistry department, Al-Mansoura Univ., Journal of Islamic Academy of Sciences, 2:4, 237-240 (1989)
- 28.Albert Lévai, Akatalin. E, Kövérb and József Joköc. M.K; ARKIVOC (viii), 26-39(2007)

29. Bratenkol. V.A,Chornous and Vovk. M.V; Chemistry of Heterocyclic compounds, Vol. 37 (4) (2001).
- 30.Said. A.S, Ghozlan, Khadija. O. Badahdah and Ismail. A. Abdel-Hamid; Beilstein Journal of Organic Chemistry, 3:15 (2007).
- 31.Hadiétou Diadié Camara and Khalid Attar; Indian Journal of Chemistry, B. 43B,pp. 660-666(2004).
- 32.Dama. A, and Slack. R; J. Chem. Soc., 3061(1959)
33. Quilico. A, and Musante. C.Gazz; Chem., Italy, 71, 327 (1941)
34. Desai. J.T, Desai. C.K, and Desai. K.R; J. Iran. Chem. Soc., Vol. 5, No.1, pp.67-73 (2008)
35. Kochetkov. N.K, and "et. al" IZV Akad Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1952, 87;Chem., Abstr., 47, 2167 (1953)
- 36.Woodward. R.B, and Woodman. D.J; J. Org. Chem., 131, 2039 (1966).
- 37.Sheng.S.R, and Song. C.S; Synthesis, 2763-2763 (2003)
- 38.Cecchi. L, DeSarlo. F, and Machetti.F;Eur. J. Org. Chem., 4852-4860(2006)
39. Bourbeau. M.P, and Rider.J.T; Org. Lett., 8, 3679-3680(2006).
- 40.Waldo. J.P, and Larock. R.C;Org. Lett., 7, 5203-5205 (2005).
- 41.Itoh. K, Sakamaki. H, Nakazato. N,Horiuchi. A; Synthesis, 3541-3548 (2005)
- 42.Salih. L.A; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2005).

43. Patel. S; "The chemistry of Hydroazo, Azo and Azoxy groups", John Wiley and Sons, London, New York, Part (1), (1975) (1).
44. Ghafil. R.A; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2008).
45. -الخفاجي. جواد كاظم. "الكيمياء الصناعية". الطبعة الثانية، جامعة بغداد، ابن الهيثم.
46. Wanx in Wue, Jian ping L¹, Yulu Wang; Chinese Chemical Letters, 15(10), 137(2004)
47. Sharma. R, Singla. M, and Kalia. C; Indian J. Chem., 35, 611(1996)
48. Haideri. Y.K.A, and Mohammed. M.H; J. of Al-Qadisiya, Pure Sci., 6, 3 (2001).
49. Al-Adely. K.G, and Hussein. F.H; Nat. J. Chem., 1, 87(2001).
50. Drew. H.D.K, and Dunton. F.C. H; Chem. Eo., 1064(1940)
51. Goldstein. G, Manning. D.L, and Menis. O; Anal. Chem., 31, 192(1959).
52. Shibata. S, Furukawa. M, and Nakashima. R; Anal. Chem. Acta., 81, 131(1976).
53. Feng. Ke. An., Wen. Yan-Sheng and Shen-Yang; Chin. J. Chem., 18(4) 537(2000)
54. Akhond. M, and Bagher. M; Anal. Sci., 18, (2002).
55. China Creat Vista Chemicals, Chemical Manufacturer and Supplier-Dyes and pigments-Azo Dye production formation, Rev., 1, (2004)
56. Fessenden. R.J, and Fessenden. J.S; "Organic Chemistry", 4th ed. Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, 2(1990)

57. Naman. S.A, Jassim. A.H, and Alias. M.F; J. Photo. Chem. Photobiology, 150,41(2002).
58. Bobrowska-Grzesik. E, and Andrzej. Grossman M. Fresenius; J. Anal. Chem., 345,498(1996)
59. Kurahashi. M; Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 2927(1976).
60. Al-Bayati.S.J; M.Sc. Thesis, University of Baghdad (2001)
61. Sheng. W, Hua. Q., Kui. S, and Fang. Y; Talanta, 28, 189 (1981).
62. Penchev. A, and Gadjiv. N; Dyes and Pigments, 19,133(1992).
63. Mohrab. F.M, and Sherriff. S.M; American Dye Stuff Reporter, 81, (1992).
64. Beklmisher. M.K, Stoyan. T.A, Dolmanova. I.F; Anal. Chem., 376, 17(2001)
65. Mills. W.H; J. Chem. Soc., 121, 1922(2004).
66. Jarrahpour. A.A, Motamedifar.M, Pakshir. K, Hadi. N, and Zarei. M; Molecules, 9, 815-824(2004).
67. Schiff. H; Ann., 131, 118 (1864).
68. Wilkinson. G.W, Gill. R.D, and Cleverty.J.A; MC "Comprehensive coordination chemistry" Vol. 2(1987).
69. Layer. R.W; Chem. Reve., 63, 489(1983).
70. Hadi. M.A; M.Sc. Thesis, Al-Kufa Univ., (2007).
71. Zhao. J; "Synthesis and Catalytic Application of Monomeric organo Molybdenum Complexes" , Ph.D. Thesis, Munchem. Univ., (2003)

72. Ali. Y, Habib. M.S.A, and Al-Janabi. K.W; Iraqi J. Chem., 21, 104 (1996).
73. El-Dib. A.D.M; M.Sc. Thesis, Babylon Univ., Iraq. (1996)
74. Pati. B; 873 (1960) 673, Chem. Abstr., 56, 16056 (1962).
75. Watanabe. K, and Aoki. I; Chem. Abstr., 104, 1610990-1610990K (1986)
76. Fernandez. M, and Jacobsen. E.N; Org. Lett., 1, 10, 1611 (1999)
77. Halve. S.S; Orient. A. J. Chem., 17, 119 (2001).
78. Kumak. A, Gurtu. S, and Shanker. K; J. Ind. Chem. Soc., Vol. LX, 608 (1984)