# تعيين ثوابت التأين لمركبات قواعد شيف الاليفاتية الحامضية المشتقة من بنزل وبعض الحوامض الأخرى

عادل سعيد عزوز و محمود شاكر سعيد & خليل إبراهيم النعيمي

*قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة الموصل*

تاريخ الاستلام 2006/5/4 تاريخ القبول 2006/7/17

## ABSTRACT

The work is concerned with the determination of acidity for four aliphatic Schiff bases, prepared by reactions of benzil with aliphatic nitrogen bases as ethanol amine, 1,2-ethane diamine, 1,3-propane diamine and benzoyl, in addition to dibenzamide for a comparative study.

The acidities of all compounds under investigation are calculated by using the half integral potentiometric method, as founded to be simple, easy and with an accuracy of ± 0.001 pKa unit. The acidities of all compounds are calculated at a range of temperatures between (293-313) K.

## الخلاصة

يشتمل البحث على تعيين الحامضية لاربعة من مركبات قواعد شيف الاليفاتية المحضرة من تفاعل بنزل وقواعد نتروجينية اليفاتية مثل ايثانول امين، ايثان ثنائي الامين، 1،2-بروبان ثنائي الامين وبنزوايل هايدرازون، هذا بالاضافة الى اميدي DBA و BNBH .

حسبت حامضية كافة المركبات باستعمال طريقة التسحيح المجهادي نصف التكاملي والتي اثبتت انها سهلة وبسيطة وذات دقة تبلغ ± 0.001 وحدة pKa . كما حسبت حامضية المركبات المختلفة عند مدى من درجات الحرارة المحصورة بين (293-313) كلفن.

اظهر المركب BNEA حامضية $pK_3$ نظرا لاحتوائه على مجموعة OH الكحولية، بينما المركبات الاربعة الاخرى الحاوية على مجموعة N-H مثل BNEDA و BN-1,2-PDA و DBA و BNBH فقد اظهرت حامضيتها المسماة $pK_4$ .

كما اشتمل البحث ايضا على تعيين حامضية ايون النتريليوم $pK_3$ أي الحامض القرين للقواعد النتروجينية وبدرجات حرارية مختلفة ايضا، فضلا عن دراسة الاواصر الهيدروجينية وتاثيرها على الحامضية. واخيرا اثبتت النتائج ان حامضية المركبات تعتمد على المجموعة

الحامضية تحت الدراسة وفق التسلسل $pK_4 < pK_5 < pK_3$ وقد عززت بالرسوم البيانيـــة و المخططات والمصادر المناسبة لها.

BNEA shows acidity of $pK_5$ for OH alcoholic containing group, also other compounds having the N-H group as DNEDA, B-N-1,2-PDA, DBA and BNBH show acidities of $pK_4$.

The project deals with the determination of acidity of nitrilium ion $pK_3$ or conjugate acid for the nitrogen bases and at different temperatures, in addition to hydrogen bonding study and its influence on acidity. Finally, the results collected confirm that acidity of the compounds are depend on the type of acidic group in the order of $pK_3 > pK_5 > pK_4$ as supported with a suitable graphs, schemes and references.

## المقدمة

تعد طريقة التسحيح المجهادي باستعمال قطب الزجاج[1] من الطرائق المفضلة في ايجاد الدالة الحامضية pKa للمركبات، لانها اكثر اقتصادا في الوقت الحاضر، فضلا علـــى انهـــا تعطي نتائج مقبولة، بسيطة وسريعة، ويمكن تطبيقها على المركبات الحاوية على اكثر مـــن بروتون واحد قابل للتأين.

في عام 1994 قام Jameel[2] بتعيين pKa والمتغيرات الثرموداينميكية لتفاعل تـــأين عدد من الاميدات بطريقة التسحيح المجهادي في مذيب دايوكسان-ماء بنسبة 1:1 قد توصـــل الى علاقة خطية لمعادلة هامت مع ثابت المعوض سكما. اما Masoud وجماعته[3] فقد قاموا بدراسة pKa لمركبات Aryl azo pyrimidine مع ثوابت تكوين معقداتها مـــع الكوبلـــت، النيكل والنحاس. وقد اكدت النتائج وجود قيمتين لكل مركب، وتضمنت الدراســـة اســـتخراج الثوابت الثرموداينميكية. كما قام عزوز ومجاميعه البحثية بسلسلة من الدراسات الحديثة حول pKa لمركبات البنزالدوكزيمات[4-6]، الايمينات[7] ومشتقات داي بنزاميدات وغيرها[8،9]. واهم ما توصلت اليه هذه الدراسات هو اعتماد pKa على الهيئة التركيبية للحامض العـــضوي، و على درجة الحرارة، نوع المذيب المـــستعمل، الـــشدة الايونيـــة للمحلـــول وقـــوة الاصـــرة الهيدروجينية.

وبالنظر لاهمية[8] قواعد شيف في المجالات العلمية المتعددة، لذلك تركزت هذه الدراسة على تعيين pKa لعدد من قواعد شيف الاليفاتية المشتقة من مركب بنزيل والحاويـــة علـــى مجموعة حامضية OH كحولية او N-H. شملت الدراسة متغيرات عدة تؤثر على الحامضية.

## الجزء العملي

**1. المواد الكيمياوية:**

استخدمت المواد الكيمياوية كافة والمجهزة من شركة Fluka و هي بنـــزل ، ايثـــانول امين ، 1،2 ثنائي امين ايثان ،1،2 ثنائي امين بروبان ، بنزاميد، بنزويل كلوريد و بنزويـــل هايدر زون وتم معايرة هيدروكسيد الصوديوم المحضر في وسط مائي والمستخدم في التسحيح عن طريق معايرته مع 0.1 M بوتاسيوم هيدروجين فثاليت واستخدم الفينولفثالين كدليل.

**2. طريقة تحضير قواعد شيف:**

حضرت قواعد شيف الثلاث BNEA و BNEDA و BN-1,2-PDA مـــن تفاعـــل مركب بنزل مع امينات اولية اليفاتية مثل ايثانول-امين، اثيلين داي امين و 1،3-بروبان داي امين وفق طريقة قياسية[10،11]. اما قاعدة شيف الرابعة BNBH فانها حضرت بنفس الطريقة السابقة أي بتفاعل بنزيل مع البنزوايل هايدرازون[12]. كما حضر الداي بنزاميد DBA مـــن تفاعل البنزاميد مع البنزوايل كلوريد وبطريقة قياسية ايضا[13]. اما الاسماء و الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة فهي تظهر في جدول (1) ، كما يظهر جدول (2) الخصائص الفيزياوية الاخرى و لنفس المركبات.

**3. الاجهزة المستخدمة:**

أ. جهاز قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء من نوع:

Pye-Unicam 1100 Infrared Spectrophotometer

بشكل اقراص بروميد البوتاسيوم.

ب. جهاز قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون من نوع:

Hitachi Perkin-Elmer-NMR R-24B High Resolution, 60 MHz.

باستخدام مذيب $CDCl_3$.

جـــ. جهاز قياس الاطياف الالكترونية من نوع:

Pye-Unicam Sp 8000 Spectrophotometer

د. قياس درجة انصهار المركبات اجريت باستخدام جهاز:

Electrothermal m.p Apparatus

هـــ. قياس الدالة الحامضية pH بجهاز الكتروني رقمي من نوع:

Digital Philip-pH-Model (PW-9421)

مع قطب زجاجي حاو على اقطاب مزدوجة.

و. المنظم حراري من نوع:

Julabo Paratherm PT 40 PS

ولغرض السيطرة على درجة الحرارة خلال عملية القياس واجريت القياسات بين درجة حرارة (293-313) كلفن.

**4. تعيين قيم pKa :**

لاجل حساب قيم pKa استعملت العلاقة[4-7، 14] المسماة Iriving-Rossoti والتي يمكن كتابتها بالشكل الاتي:

$$n_A = Y - \frac{(v'' - v')(N^o + E^o)}{(v_o + \bar{v})T}$$

حيث Y = عدد بروتونات الحامض

v` = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري

v`` = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري والحامض المجهول

$v^o$ = حجم الحامض المجهول

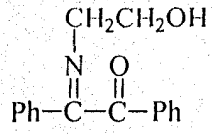
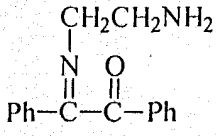
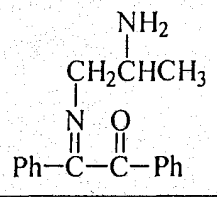
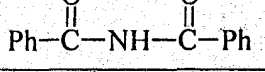
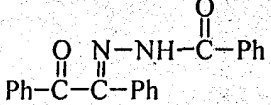
$N^o$ = تركيز حامض $HClO_4$ (M)

$E^o$ = تركيز القاعدة المستعملة في التسحيح (M)

T = تركيز الحامض المجهول (M) ، $n_A$= عدد بروتونات الحامض المتأينة

وللمزيد من المعلومات يمكن مراجعة الادبيات[5-7].

**جدول (1): يوضح رموز وأسماء الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة**

| No. | اسم الحامض | رمزه | الصيغة التركيبية |
|---|---|---|---|
| 1 | Benzilnylidene-N-ethanolamine | BNEA |  |
| 2 | Benzilnylidene-N-ethylenediamine | BNEDA |  |
| 3 | Benzilnylidene-N-1,2-propanediamine | BN-1,2-PDA |  |
| 4 | Dibenzamide | DBA |  |
| 5 | Benzilnylidene-N-benzoyl hydrazone | BNBH |  |

جدول (2): درجات الانصهار وبعض الخصائص الطيفية للمركبات المحضرة

| Symbol | m.p. (°C) | I.R ν ($cm^{-1}$) | | | | | NMR δ (ppm) $CDCl_3$ | | | | | UV (ethanol) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C=O | C=N | C=C | O-H | H.b. | Ar-H multiple | OH | NH | $CH_2$ | $CH_3$ | $\lambda_{max}$ (nm) | $\varepsilon_{max}$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ |
| BNEA | 99-101 | 1680s | 1645s | 1600 s | 2500 - 3480 b | | 6.8-8 | 3.75 | - | - | - | 301 | 2000 |
| BNEDA | 158-161 | 1670 m | 1640 m | 1600 s | 3150 b | 3010 m | 6.5-7.6 | - | 4.5 | 3.6 | - | 223<br>306 | 4800<br>7400 |
| BN-1,2-PDA | 118-119 | 1680 m | 1650 m | 1600 s | - | 3020 m | 7-7.5 | - | 3.9 | 3.3 | 1.55 | 271<br>314 | 2600<br>2400 |
| DBA | 143-145 | 1705s | - | 1605 s | - | 3100 w | 7.2-8.1 | - | - | 4.35 | - | 270<br>310 | 1020<br>1400 |
| BNBH | 122 | 1680s | 1650 m | 1600 s | - | 3030 m | 7.1-8 | - | 3.58 | - | - | 253<br>307 | 4800<br>3400 |

تحدد قيمة $pK_a$ بالطريقة نصف التكاملية [5-7] أي عند قيم $n_A$ 0.5 و 1.5

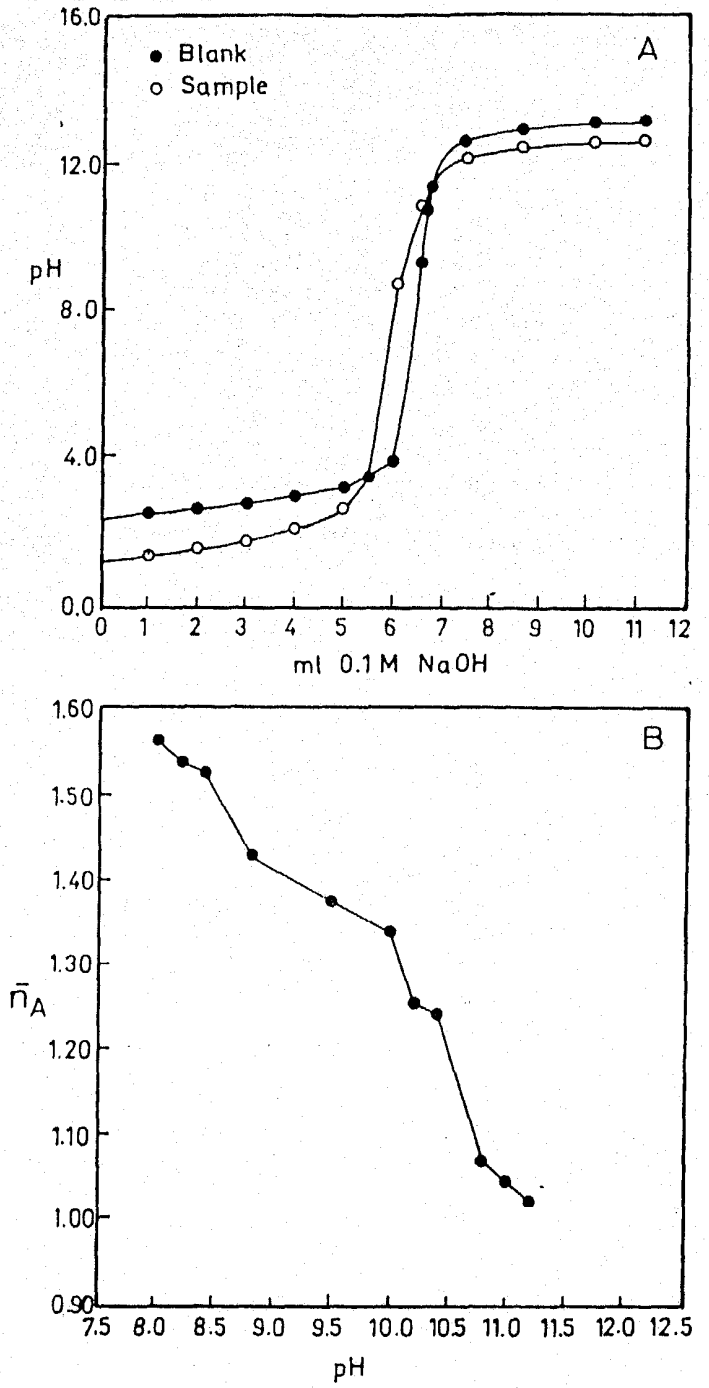
## النتائج والمناقشة

تعيين ثوابت تأين قواعد شيف الاليفاتية المشتقة من مركب بنزل:

**1. مركب بنزلنايليدين-N-ايثانول امين (BNEA) :**

يمتلك هذا المركب ذرة هيدروجين حامضية عائدة لمجموعة (OH) الكحولية. و يمكن ملاحظة منحني التسحيح المجهادي لهذا المركب و كيفية حساب $pK_a$ له كما في شكل (1) وبالرجوع الى جدول (3) نلاحظ اولا عدم حصول برتنة لهذا المركب في درجات الحرارة (293، 298، 303، 313) مطلقة بينما حصلت برتنة كاملة بدرجة (308) مطلقة ونتيجة لذلك نتوقع وجود قيمتين لـ pKa الاولى $pK_3$ لايون النتريليوم والمتولد عند دالة حامضية مقدارها (7.05) اما قيمة $pK_5$ الكحولية وكما يلاحظ في الجدول فانها تزداد زيادات واضحة بزيادة درجة الحرارة.

و قد يعزى هذا التباين الواضح في القيم ربما يعود الى قوة الاصرة الهيدروجينية البينية المتوقعة في هذا المركب والتي غالبا ما تنخفض بزيادة درجة الحرارة[15]. أي ان زيادة درجة الحرارة عملت على تقليل حامضية المركب. وسنقارن قيم $pK_5$ لهذا المركب مع مركب (ايثانول امين)، المادة الاولية المستعملة في تحضير المركب والتي تمتلك pKa مقدارها (9.5) في الماء و بدرجة (298) مطلقة. ان مقارنة هذه القيمة مع القيمة العملية التي تم الحصول عليها عند الدرجة الحرارية نفسها لمركب (BNEA) تحت الدراسة والبالغة (8.5) تؤكد بانها قيمة مشجعة. ان الفرق بين القيمتين ($\Delta pKa$) والبالغة وحدة pKa واحدة ربما يعزى الى قوة الاصرة الهيدروجينية البينية عند تلك الدرجة الحرارية ويؤكد ذلك الحصول على ذروة عريضة للاصرة الهيدروجينية عند b(2500-3480) سم$^{-1}$ وهذا يتفق مع فكرة ان الاصرة الهيدروجينية تعمل على تقوية او اضعاف حامضية المركبات[16].




شكل (1): A. يوضح منحني التسحيح لكل من محلول BNEA والمحلول الصوري

و B. العلاقة بين $n`_A$ و pH عند 298 مطلقة

جدول (3): قيم $pK_3$ و $pK_5$ لمركب (BNEA) بدرجات حرارية مختلفة

| درجة الحرارة (مطلقة) | $pK_3$ | $pK_5$ | الملاحضات |
|---|---|---|---|
| 293 | – | 8.0000 | عدم حصول برتنة |
| 298 | – | 8.5000 | عدم حصول برتنة |
| 303 | – | 9.0500 | عدم حصول برتنة |
| 308 | 7.05 | 9.5250 | برتنة كاملة |
| 313 | – | 10.0750 | عدم حصول برتنة |

**2. مركب بنزلنايليدين-N-اثيلين ثنائي امين (BNEDA) :**

هذا المركب من المركبات الامينية الاليفاتية وان نتائج قيم pKa التي تم الحصول عليها عند درجات حرارية مختلفة مبينة في جدول (4) ويلاحظ من خلالها حصول برتنة كاملة بدرجتي الحرارة (293) و (298) مطلقة وهذا يسهل حساب قيمة $pK_3$ لايون النتريليوم. اما قيمة $pK_4$ والعائدة للمجموعة الامينية (NH) فقد وصلت الى قيمتها القصوى عند درجة (313) مطلقة وبقيمة بلغت (10.500) ويتبين ان هناك زيادة في قيم $pK_4$ مع زيادة درجة الحرارة. وعند مقارنة قيمة $pK_4$ عند (298) مطلقة والبالغة (10.1500) مع امينات اليفاتية مثل (Ethylamine و 1,3-Diaminopropane) واللذين يمتلكان قيم pKa مقدارها (10.6500) و (10.5500) على التوالي، ونلاحظ ان القيم التي تم الحصول عليها من خلال الدراسة مشجعة ومطابقة الى هذه المركبات القياسية. ويلاحظ كذلك ان حامضية هذا المركب اكثر من حامضية الامين الاليفاتي لوحده.

جدول (4): قيم $pK_3$ و $pK_4$ لمركب (BNEDA) بدرجات حرارية مختلفة

| درجة الحرارة (مطلقة) | $pK_3$ | $pK_4$ | الملاحضات |
|---|---|---|---|
| 293 | 6.9610 | 10.0000 | برتنة كاملة |
| 298 | 7.88.33 | 10.1500 | برتنة كاملة |
| 303 | – | 10.2500 | برتنة جزئية |
| 308 | – | 10.3700 | برتنة جزئية |
| 313 | – | 10.5000 | برتنة جزئية |

**3. مركب بنزلنايليدين-N-1،2-ثنائي امينو بروبان (BN-1,2-PDA) :**

هذا المركب كسابقه حضر من مركب اميني اليفاتي. ومن خلال ملاحظة الصيغة لتركيبية للمركب يتبين لنا احتواءه على مجموعة $NH_2$ واحدة ويتضح من الجدول (5) وجود قيمتين لـ pKa احداهما $pK_3$ تشير الى وجود ايون النتريليوم والمتكون بفعل وجود ايون $H^+$ القادم من حامض ($HClO_4$) الموجود في المحلول والاخرى $pK_4$ تعود لتأين بروتون من مجموعة $NH_2$ وعند قيمة $n`_A$ مساوي الى (0.5) ويلاحظ كذلك انخفاض في قيم $pK_3$ مع زيادة درجة الحرارة من (293) الى (303) مطلقة ثم زيادتها عند (308) مطلقة وانخفاضها مرة اخرى عند (313) مطلقة وان هذه القيم منسجمة مع دراسات سابقة[16،17].

اما قيم $pK_4$ العائدة لمجموعة الامين الاليفاتية فقد كانت مقاربة لقيم (NH) في مركبات امينية اليفاتية مثل (Ethylamine و 1,3-Diaminopropane و 1,2-Diaminoethane) وهذه المركبات تمتلك قيم pKa على الترتيب (10.65) ، (10.55) و (9.92) في الماء وعند درجة حرارة (298) مطلقة. وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المستحصلة لهذا المركب وعند درجة الحرارة نفسها والتي بلغت (10.4687) مع الاخذ بنظر الاعتبار طبيعة المذيب والشدة الايونية وان القيم كانت مشجعة ومطابقة للادبيات[17]. ويلاحظ وجود علاقة طردية بين درجة الحرارة وقيم $pK_4$ ، بمعنى اخر ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض حامضية المركب (زيادة القاعدية) وهذا ينسجم مع دراسات اخرى[16،18،19].

**جدول (5): قيم $pK_3$ و $pK_4$ لمركب (BN-1,2-PDA) بدرجات حرارية مختلفة**

| درجة الحرارة (مطلقة) | $pK_3$ | $pK_4$ | الملاحضات |
|---|---|---|---|
| 293 | 7.1000 | 10.1000 | برتنة كاملة |
| 298 | 6.9200 | 10.4687 | برتنة كاملة |
| 303 | 6.5000 | 10.8181 | برتنة كاملة |
| 308 | 7.8500 | 11.3833 | برتنة كاملة |
| 313 | 5.7700 | 11.5700 | برتنة كاملة |

**5. تعيين ثوابت التأين للمركبات الحاوية على مجموعة (NH) :**

**1. مركب داي بنزاميد DBA :**

يمكن الحصول على هذا المركب اما من تفاعل اعادة ترتب بكمان لمركب (α-BMO) وفي الحالة الصلبة وتحت تاثير الحزمة الالكترونية بجهاز مطياف الكتلة[19] او من مفاعلة

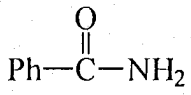
مركب (البنزامايد) مع (البنزوايل كلورايد)، ان الصيغة التركيبية للمركب تبين احتوائه على مجموعة (NH) الحامضية وعمليا تم الحصول على قيم $pK_4$ وبدرجات حرارية مختلفة وهذا موضح في جدول (6).

**جدول (6): قيم $pK_4$ لمركب (DBA) بدرجات حرارية مختلفة**

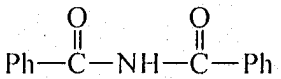
| درجة الحرارة (مطلقة) | $pK_4$ | الملاحضات |
|---|---|---|
| 293 | 10.3600 | لايوجد برتنة |
| 298 | 10.8600 | لايوجد برتنة |
| 303 | 10.9160 | لايوجد برتنة |
| 308 | 10.9433 | لايوجد برتنة |
| 313 | 10.4318 | لايوجد برتنة |

يتبين من جدول (6) عدم حصول برتنة كاملة للمركب على الرغم من وجود ايون الهيدروجين المتأين من حامض بيركلوريك بل برتنة جزئية بدرجتين حراريتين هما (303) و (308) مطلقة، اما عند بقية درجات الحرارة فلم نحصل على أي شكل من اشكال البرتنة الكاملة او الجزئية وهذا يؤدي الى عدم امكانية استخراج قيمة $pK_3$ لايون النتريليوم للمركب أي عند قيمة لـ ($n`_A = 1.5$) .

ان المركب تحت الدراسة هو مشابه جدا لمركب بنزامايد وكما مبين من صيغتهما التركيبية وكما ياتي:



بنزامايد



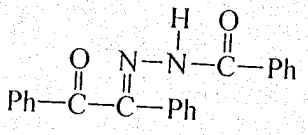
داي بنزامايد

ان قيمة pKa لمركب بنزامايد وفي الماء وعند درجة حرارة (298) مطلقة تساوي الى (13-14) وحدة pKa وكما هو مثبت في الادبيات[17]. وعند ملاحظة جدول النتائج تبين ان قيمة $pK_4$ لمركب (DBA) عند درجة حرارة (298) مطلقة كانت (10.86) وبمقارنة هذه القيمة مع قيمة pKa للبنزامايد يتضح لنا زيادة حامضية مركب (DBA) والسبب في ذلك يعزى الى ان مجموعة (NH) في مركب (DBA) محصورة بين مجموعتي الكاربونيل الساحبة للالكترونات ذلك يسهل[16،21،22] عملية تأين الهيدروجين الحامضية في مجموعة (NH) ، ويلاحظ ايضا وجود علاقة طردية بين درجة الحرارة و $pK_4$ باستثناء قيمة $pK_4$

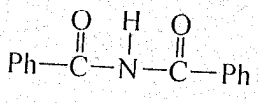
عند (313) مطلقة لذلك نتوقع الحصول على شكل منحني يشابه الجرس (Bell shape) عند رسم قيم $pK_4$ مقابل درجة الحرارة المطلقة وهذا ما اكدته الادبيات[17].

**2. مركب بنزلنايليدين-N-بنزوايل هيدرازون (BNBH) :**

ان هذا المركب يشبه في صيغته التركيبية مركب (DBA) من حيث احتواءه على مجموعة (NH) واقعة بين مجموعة كاربونيل من جهة ومجموعة (C=N) من الجهة الاخرى، وكما مبين في ادناه:

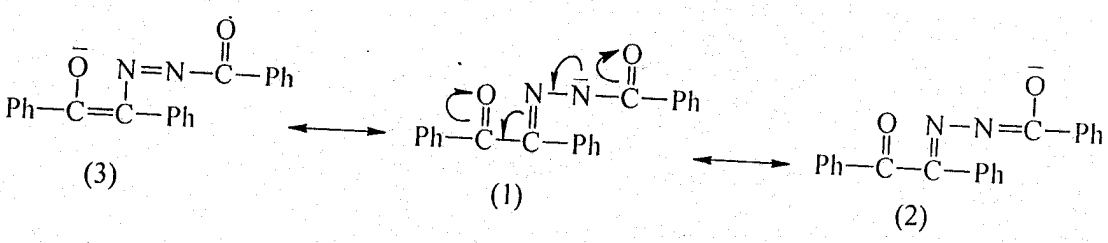


BNBH



DBA

يتضح من الجدول (7) ان قيمة $pK_4$ لهذا المركب اكثر من قيمتها في المركب (DBA) عند درجة حرارة (298) مطلقة وهي (10.9375) وهذا يعني ان قوة السحب لمجموعة (C=N) هي اقل من قوة السحب لمجموعة (C=O) هذه الحالة متوقعة لان السالبية[23] الكهربائية للاوكسجين اكبر من النتروجين. بمعنى اخر ان هذا المركب اكثر قاعدية من مركب (داي بنزامايد). ويعتقد ان حصول عملية التأين تتضمن تكون ايون سالب وموجب على ذرتي النتروجين والهيدروجين في المركب على الترتيب فضلا عن ذلك لو كانت الجزيئة بمستوي واحد لكان الايون السالب مستقرا بفعل التعاقب (Conjugation) الممتد عبر الجزيئة الكلي كما في (1) و (2) و (3):



(3) (1) (2)

لذلك نتوقع له في مثل هذا الاحتمال تاثير كبير في زيادة الحامضية بسبب الاستقرارية[24] العالية للايون السالب ووجود الجزيئة بمستوي واحد. وللتأكد من عدد مستويات الجزيئة تم قياس طيف الاشعة فوق البنفجسية للمركب في الايثانول واظهر ذروتي امتصاص عند اطوال موجية (310 و 270) نانوميتر وبقيمتي معامل امتصاص مولاري هي 1400 و 1020 ($م^2.مول^{-1}$) على الترتيب. هذه النتيجة تؤكد وجود الجزيئة بمستويين

مختلفين[25] لذلك فان الايون السالب المتوقع له استقرارية عالية بفعل التعاقب الكلي الوارد في اعلاه وبفعل وجود الجزيئة بمستويين يتحول التعاقب للايون السالب من كلي الى جزئي اما في (1) و (2) او (1) و (3) وهذا بالتاكيد يؤدي الى قلة استقرارية الايون السالب بسبب تقليل اعداد الريزونانس فيه والذي يؤدي الى تقليل الحامضية او زيادة قاعدية المركب. يبين الجدول (7) ان قيمة $pK_4$ ازدادت بزيادة درجة الحرارة أي نقصان الحامضية وهذا يتفق مع قيم $pK_4$ لمركب (داي بنزامايد) السابق ذكره ماعدا اخر قيمة في هذا المركب حيث تقل عند (313) مطلقة. كما يلاحظ عدم حصول برتنة وهذا ما اكدته قيم $n`_A$ حيث ان قيمتها القصوى لم تصل لحد (1.5).

**جدول (7): قيم $pK_4$ لمركب (BNBH) بدرجات حرارية مختلفة**

| درجة الحرارة (مطلقة) | $pK_4$ | الملاحظات |
|---|---|---|
| 293 | 10.1400 | عدم حصول برتنة |
| 298 | 10.9375 | عدم حصول برتنة |
| 303 | 10.4000 | عدم حصول برتنة |
| 308 | 10.5400 | عدم حصول برتنة |
| 313 | 10.6660 | عدم حصول برتنة |

## المصادر


1. A. Albert and E.P. Serjeant, "The Determination of Ionization Constants", 3rd ed., 1984, Chapman and Hall, London.
2. R.K. Jameel, Mu'tah J. Res. and Stud., 1994, 9, 105-115.
3. M.S. Masoud, E.K. Khalil, A.A. Ibrahim and A.A. Marghany, Z. Phy. Chem., 1999, 211, 13.
4. A.S.P. Azzouz and S.S. Othman, J. Edu. Sci., 1997, 26, 86.
5. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, J. Edu. Sci., 2002, 1, 20.
6. A.S.P. Azzouz and N.A. Al-Azzawi, Iraqi J. Chem., 2003, (Accepted).
7. A.S.P. Azzouz and Kh.I. Al-Niemi, J. Edu. Sci., 2004, 14, 90.
8. F.H.M. Al-Tai, M.Sc. Thesis, Mosul University, 2004.
9. M.A.H. Al-Zubaidi, M.Sc. Thesis, Mosul University, 2004.
10. A.S.P. Azzouz, Z. Phy. Chem., 2002, 216, 1053.
11. A.S.P. Azzouz and I.Z. Sulyman, J. Edu. Sci., 2004, 16, 125.
12. W.Baker,C.N. Haksar and J.F.W. cOmic, J.Chem. Soc., 1950, 170.
13. Q.E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5841.

14. H.M. Iriving and H.S. Rossoti, J. Chem. Soc., 1953, 3397.
15. G.C. Pimental and Mecellellan, "The Hydrogen Bond", 1960, Freeman W.H., San Francisco, pp. 169-195.
16. N.A. Al-Azzawi, "The role of hydrogen bonding and other parameters on ionization constants of benzaldoximes", Ph.D. Thesis, Mosul University.
17. E.D.S. Pati, "The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond", John Wiley and Sons, New York.
18. J.A. Dean, "Hand Book of Organic Chemistry", 1987, McGraw-Hill Company, USA.
19. A.S.P. Azzouz, Spectroscopy Letters, 28, 1, 1995.
20. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 1973, McGraw-Hill, Book Company, Inc., London.
21. P. Sykes, "A Guid Book to mechanism in Organic Chemistry", 5th ed., 1963, Longman, London.
22. J.J, Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", 1973, Marcel Dekker, Inc., New York.
23. Richard T. Arnold and Joseph Spring, J. Am. Chem. Soc., 61, 2475, 1939.
24. A.S. Azzouz, K.A. Abdullah and Kh.I. Niemi, Mu'ta Journal for Research and Studies, Vol. 10, No. 1, 77-91, 1995.