وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية
كلية العلوم
قسم الكيمياء
الدراسة الصباحية

بحث عن

مركبات الازو واستخداماتها

AZO COMPOUNDS AND THER USES

بحث مقدم استكمالا لمتطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء

بأشراف الاستاذ

م .م حيدر محمد

اعداد

الطالبة
فاطمة تومان غازي

الطالبة
زهراء محمد مزهر

١٤٣٨ ٢٠١٧

الفهرست

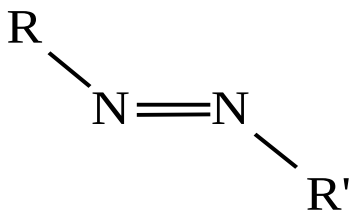
الصفحة	الموضوع
٢	مقدمة عن مركبات الأزو
٤	مركبات الازو
٥	تصنيف مركبات الازو
١٧	استخدامات مركبات الازو
٢٢	المصادر

	الخلاصة

مقدمة عن مركبات الازو

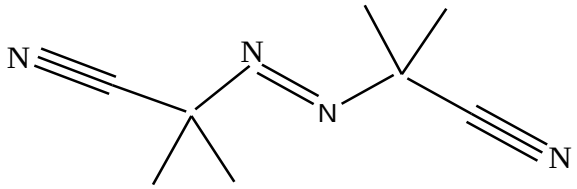
يعود الفضل في اكتشاف مركبات الآزو سنة ١٨٦٠ م الى العالم Greiss [1] وتعرف على انها مركبات عضوية حاوية على ذرتي نيتروجين مرتبطتين بآصرة مزدوجة (-N=N-) وترتبط على كلا طرفيها مجموعتان عضويتان متجانستان فسميت مركبات الآزو المتجانسة او مجموعتين عضويتين احداهما او كلاهما غير متجانستين فسميت مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة ، حيث من الممكن أن تكون المجموعة اريل أو الكيل .

إن التسمية النظامية وفق النظام العالمي (IUPAC) تعرفها كمشتقات للديازين (diazene) أو HN=NH(diimide) حيث تستبدل كلا ذرتي الهيدروجين بمجموعتي فنيل فتسمى عندها diphenyldiazene أو azobenzene[2] واذا كانت المجموعتان العضويتان اليفاتيتين سميت بمركبات الآزو الاليفاتية R-N= N-R وهي الاقل شهرة بسبب تفككها السريع الى الهيدروكربونات والنيتروجين [3] . ومثالها المركب diethyl diazene أو ET-N= N-ET diethyl azo [4]كما موضح ادناه :



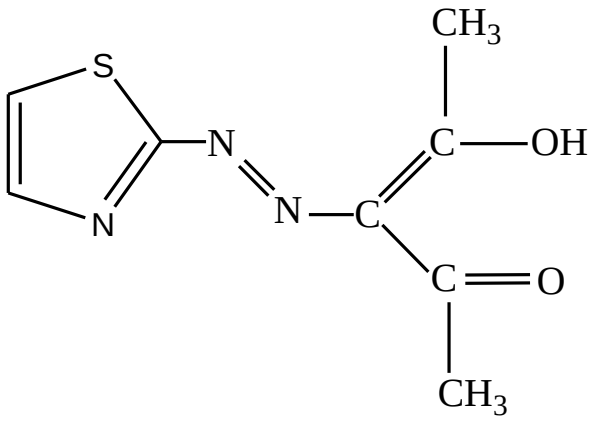
حيث كل من R,R' تمثل مجموعتي اثيل

في درجات الحرارة المرتفعة او عند التشعيع فأن الاصرة (C-N) في مركبات الالكيل ازو تتأصر مع فقدان غاز نيتروجين لتنتج الجذور الحرة وبسبب هذه العملية فان بعض مركبات الازو الاليفاتية تستخدم كبادئات في تفاعلات الجذور الحرة مثل المركب azobisis – butylonitrile (AIBN) المستخدم بشكل واسع في عمليات البلمرة كبادئ [5]



(AIBN)

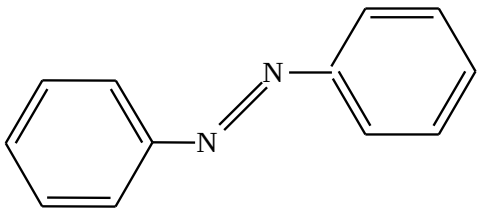
وتزداد استقراريه مركب الآزو الاليفاتي عندما يحتوي في تركيبه على صيغ رنينية عندها تكون استقراريته عالية كما في صيغة [٣- (٢- ثايوزوليل ازو)] بنتان ٢-٤ دايون (2-TAA) والمبينة صيغتها ادناه [6].



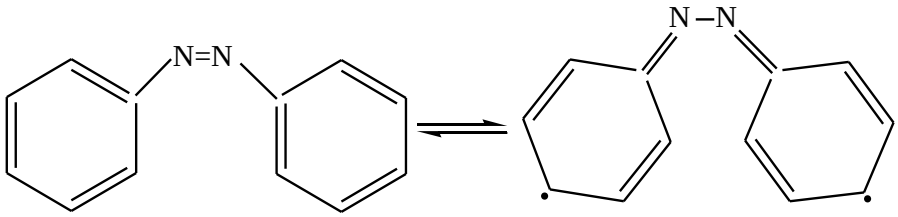
(2-TAA)

اما اذا كانت المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية هي مجاميع اروماتية عندئذ تعرف بمركبات الازو الاروماتية Aryl azo compounds وهي عادة مركبات اكثر انتشاراً من مركبات الازو الاليفاتية [7] بسبب استقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية واستقرار معقداتها المتكونه لذلك اعتبرت مركبات واسعة الانتشار والاستخدام [8].

فضلا عن كونها ذات حساسية وانتقائية عاليتين ولعل ابسط مثال لها هو الازو بنزين [9] وكما موضح ادناه:



وبذلك نلاحظ ان سبب استقراريتها وجود الصيغ الرنينية للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الازو كما هو الحال في مركب الازو بنزين [10] والموضحه صيغته التركيبية ادناه :



مركبات الآزو
Azo compounds

أهتم الكثير من الباحثين في حقل الكيمياء بالكيمياء التناسقية وذلك للتطور السريع في الجوانب العلمية التي تتمثل في تحضير المركبات المعقدة ومعرفة تركيبها حيث تطلق تسمية المركبات التناسقية او المعقدات الفلزية على المركبات التي تحتوي على ايون او ذرة مركزية محاطة بعدد من الايونات او الجزيئات العضوية او غير العضوية والتي تحتوي مزدوجات الكترونية غير مشاركة قابلة للتاصر والتي تسمى الليكاندات[١١]

كان الاهتمام واسع في الاونة الاخيرة بمركبات الازو لما لها من الاستعمالات الواسعة في حقول متعددة والسبب في ذلك لما تتمتع بها من ثبات عال وحساسية وانتقائية عاليتين عندما تتفاعل مع العديد من الايونات الفلزية [12_13] .و لمركبات الازو استخدامات متعددة في الصناعة [14] والزراعة[15] وتاثيرها الحيوي على تثبيط نمو البكتريا والجراثيم مما يجعلها تستخدم كادوية في مجال الطب [16] .

إن مركبات الآزو واحدة من أهم الكواشف التي استخدمت بشكل واسع في عدة مجالات لقابليتها على تكوين معقدات عينية ملونة مع العديد من عناصر الجدول الدوري فضلا عن كونها تمتلك حساسية وانتقائية عالية الأمر الذي اعطى الفرصة لإمكانية استعمالها في مجالات عدة منها التحاليل الطيفية وكواشف تحليلية لتعيين الأيونات الفلزية[17_18].

وترجع اهمية مركبات الازو الاروماتية ايضا الى احتوائها على موقعين او اكثر من مواقع التآصر كما سنلاحظ في التصنيف التالي :

١-٣- تصنيف مركبات الازو Classification of azo compounds

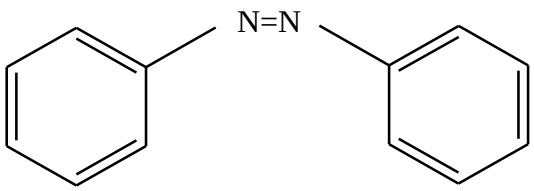
١-٣-١- اعتماداً على موقع التناسق

بما ان مركبات الازو من الممكن وكما ذكرنا سابقا ان تحتوي على اكثر من موقع للتأصر لذلك يمكن ان تصنف الى ثلاثة انواع من الليكاندات اعتمادا على عدد مواقع التناسق في المركب :

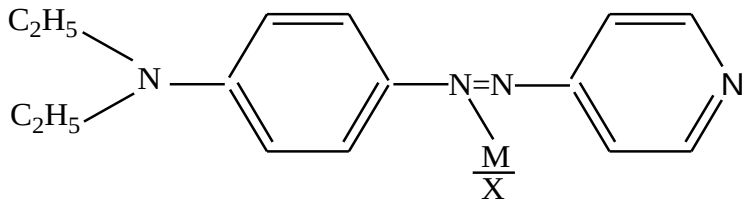
أ- ليكاندات الازو احادية السن Mono azo ligand

هنا تسلك مركبات الازو كليكاندات احادية المخلب عند ارتباطها مع بعض الايونات الفلزية ويكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية مثل

مركب الازوبنزين Azo benzene[19] .



والمركب ٤ –(٤–بريديل ازو) ثنائي اثيل انلين 4 –[(4 – pyridyl azo)]diethyl aniline (PAEA) [20] .

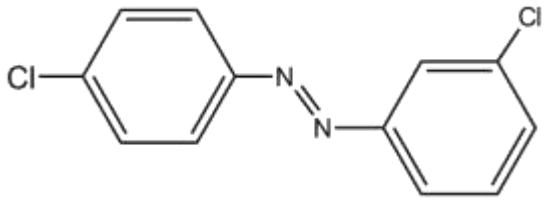


$M=Ag^{+},Cu^{+2}$

X=1,2

(PAEA)

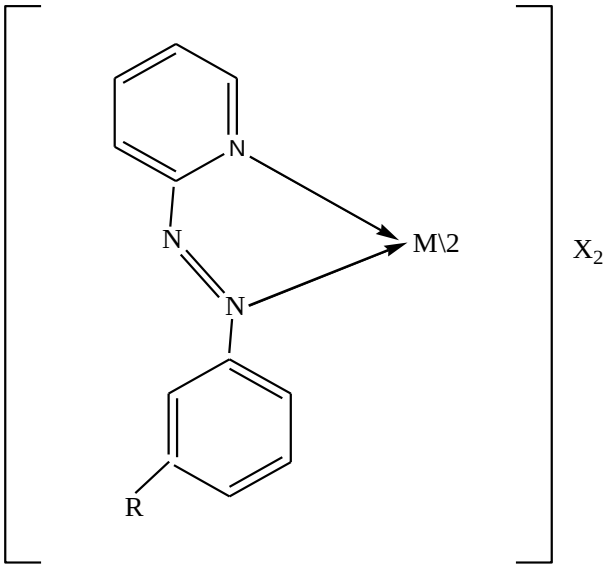
وكذلك المركب٣،٤–ثنائي كلورو آزو بنزين3, 4-Dichloro azo benzene [21]



ب– ليكاندات الازو ثنائية السن *Bidentate azo ligands*

هنا يكون التناسق من موقعين عن طريق احدى ذرتي نيتروجين مجموعة الازو اسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ، اما الموقع الاخر فهو عن طريق المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الازو الجسرية

كما هو الحال في مركبات الازو غير متجانسة الحلقة لمركبات ٢-فنيل ازو بريدين (2-Phenylazopyridine) (PAP) واحد مشتقاته٢-(ميتا-توليل ازو بريدين 2-(*m*-Tolylazopyridine) (2-TAP) [22] :-

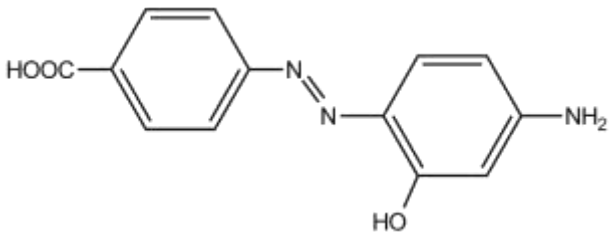


2-(TAP)

M=Ru(II) ,Os(II)R=H;(PAP) or CH3,(TAP) X=Cl,Br

حيث يكون التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين الحلقة غير المتجانسة ولا يكون في ذرة نيتروجين الازو القريبة للحلقة غير المتجانسة بسبب تكون حلقة رباعية غير مستقرة [23]

وكذلك الحال في مركب الازو متجانس الحلقة ٢-[٤-(بارا حامض البنزويك)آزو]-٥-امينوفينول 2-[-(p-benzoic acid azo)]-5- amino phenol والموضحة صيغته في ادناه [24]:-

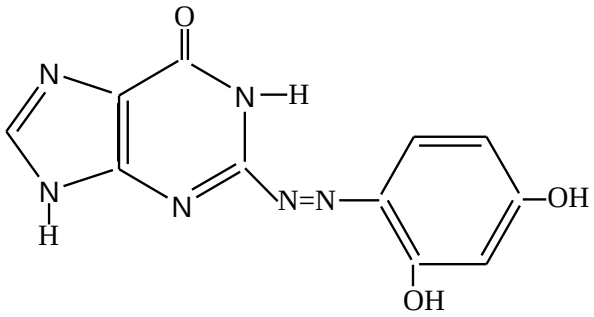


فيكون هنا المركب ثنائي التكافؤ بسبب احتواء احدى المجموعتين العضويتين المتجانستين على مجاميع معوضة تمثلت بمجموعة الهيدروكسيل كونها مجموعة واهبة للاليكترونات .

ج- ليكاندات الازو ثلاثية السن
Terdentata azo ligends

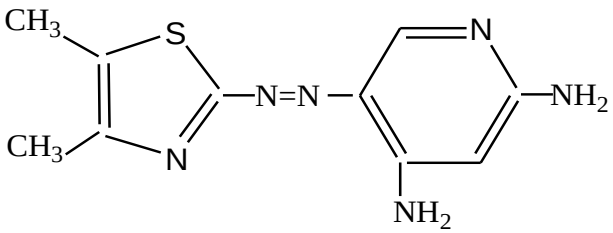
ان التناسق في هذا النوع من الليكاندات يكون عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة ، اما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو اذا احتوى على مجموعة معوضة في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع (-OH, COOH , $-SO_3H$)- كمجاميع حامضية

و اذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضا مثل الامينات ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين مثل المركب ٢-[(٢،٤-ثنائي هيدروكسي فنيل ازو)] -٩،١ ثنائي هيدروبايرين - ٦ ون- 2-[(2,4 – Dihydroxy Phenyle azo)] – 1,9 dihydropyrine 6 one[25] وكما موضح في ادناه:



ومن الممكن ان يشغل الموقعان اورثو وبارا بمجموعتين كما هو الحال في المركب ٣-[(٥،٤ ثنائي مثيل -٢-ثايوزوليل ازو)]-٦،٤-ثنائي امين بريدين-3-[(4,5-Dimethyl-2-thiazolylazo)]-4,6-diaminpyridine

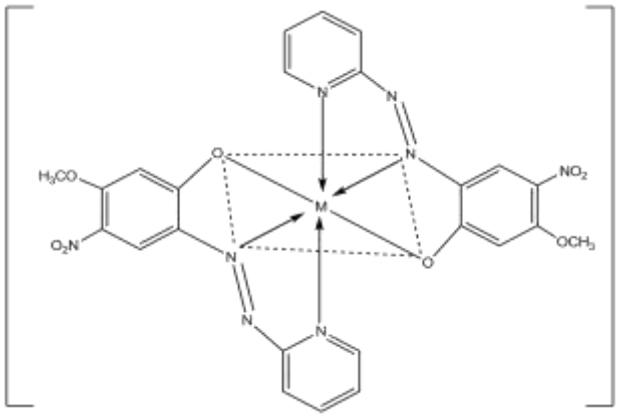
(DMTADAP)[26] الموضح صيغته التركيبية في ادناه:



(DMTADAP)

وكما هو الحال في المركب الثلاثي المخلب الآتي٢-[(٢-بريديل)ازو]-٤-نايترو-٥-ميثوكسي فينول

2-[(2-Pyridyl)azo]-4-nitro-5-methoxy phenol (PANMP) [27]:



M= Zn^{+2},Cd^{+2} and Hg^{+2}

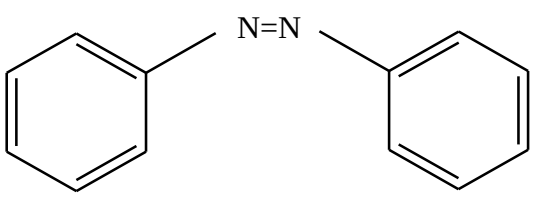
PANMP

2-3-1- اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه

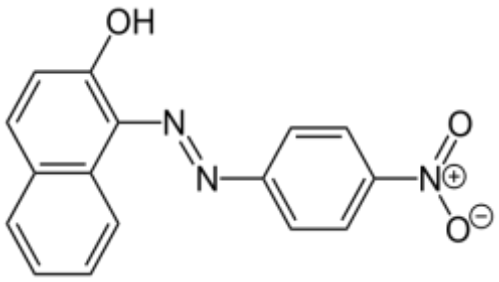
١-مركبات احادية الازو

Mono azo compounds

هذا النوع من المركبات يحتوي ضمن تركيبه على مجموعة ازو جسرية واحدة فقط ويستطيع ان يتاصر مع الايون الفلزي سالكا سلوك ليكاند احادي السن ولعل ابسط مثال على ذلك هو الازو بنزين Azo benzene:



ولكن بأمكان مركبات احادية الازو ان تسلك سلوك الليكاندات احادية السن تارة وليكاندات ثنائية السن تارة اخرى ففي حالة احتواء احدى المجموعتين العضويتين على جانب مجموعة الازو الجسرية على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات او اذا كانت المجاميع العضوية احداهما او كلاهما غير متجانسة فمن الممكن ان تدخل التناسق عن طريق ازواجها الالكترونية غير المشاركة وبذلك تتحول من كونها احادية السن الى مركبات ثنائية السن كما هو الحال في الصيغة التالية لمركب ١-[(بارا نيتروبنزين ازو)]-٢-نفثول (PAN) [28] :

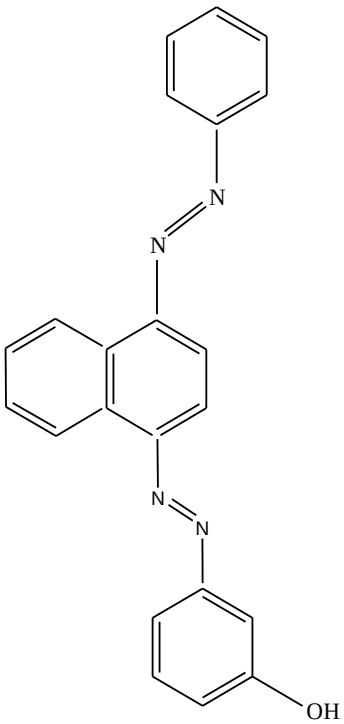


(PAN)

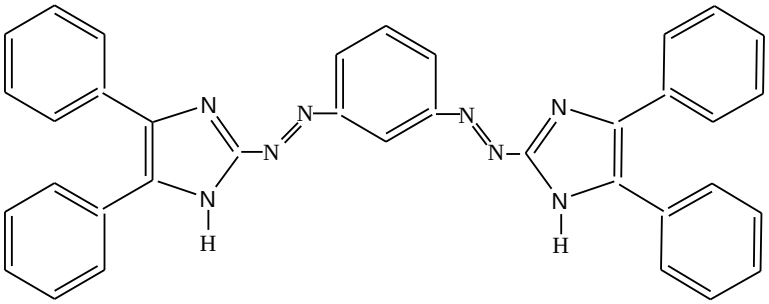
٢ - مركبات ثنائية الازو

Bis azo compounds

هذا النوع من المركبات يحتوي على مجموعتي ازو تربط على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة وبذلك فان الليكاندات ايضا تختلف تماشيا مع نوع الحلقات او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الازو الجسرية وكما هو الحال في المركب ٤-[(٤-فنيل ازو)-١-نفثالين]ازو فينول [29] الموضح ادناه:



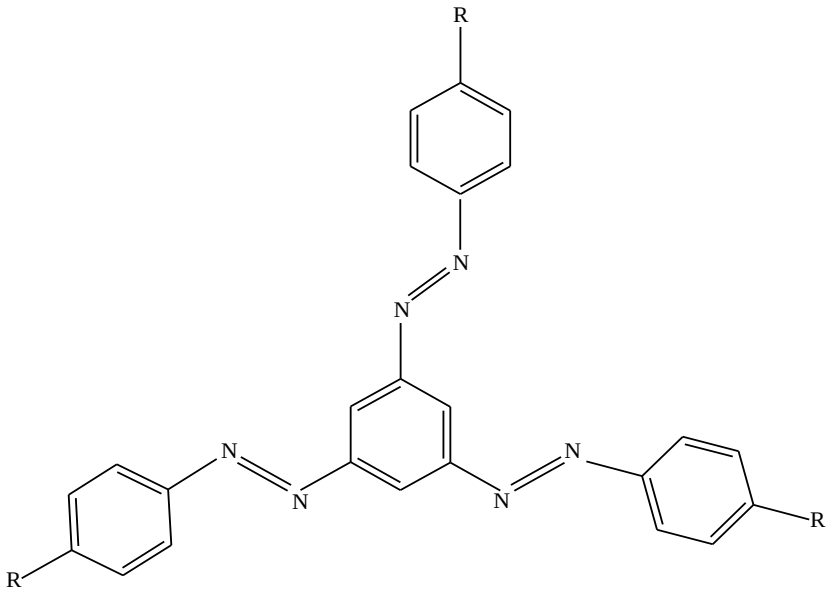
وتم تحضير المركب ٣،١- بس [(٥،٤- ثنائي فنيل اميدازول آزو)] بنزين [30] والموضحة صيغته ادناه :



٣- مركبات ثلاثية الازو *Tris azo compounds*

هناك مركبات ازو تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع ازو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات اروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية او قاعدية كما تتباين كذلك في مواقع تعويض هذه المعوضات على الحلقات الاروماتية لذلك هناك صعوبة في تسمية مثل هذا النوع من المركبات ومثالها المركب [٥،٣،١ -تريس ازو بنزين]

1,3,5-Tris-azobenzenes [31] :-



1,3,5-Tris-azo benzens

R=H,Me,OMe,tBu,Ph,NO2

,CO2Me,COMe,COPh,CN

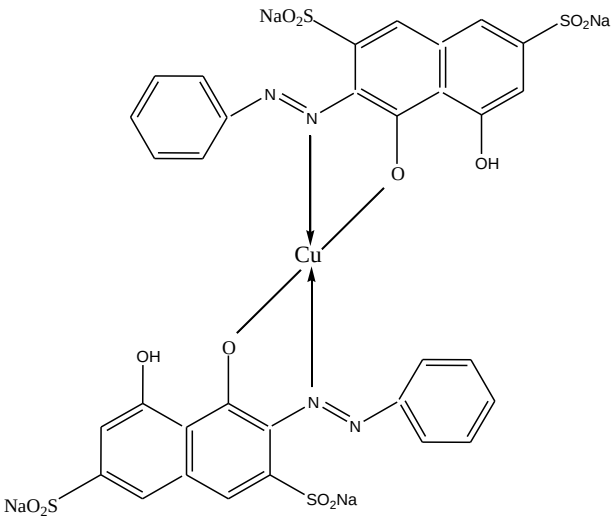
وهناك مركبات ازو رباعية واخرى خماسية او متعددة اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيب هذه المركبات ويذكر هنا ان الوان هذه المركبات تزداد شدتها بزيادة عدد مجاميع الازو الرابطة بين الحلقات [32].

١-٣-٣- تصنيف مركبات الازو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية

أ- مركبات الازو متجانسة الحلقة Homecyclic azo compounds

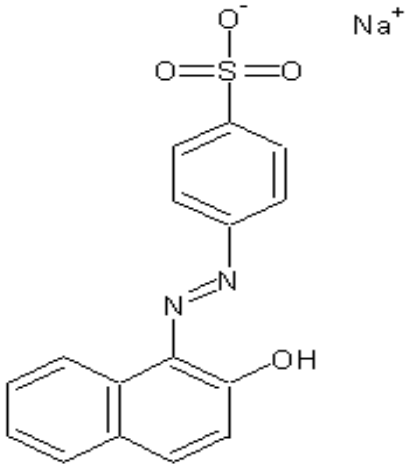
في هذا النوع من المركبات ترتبط مجموعة الازو الجسرية بطرفيها بحلقتين متجانستين أي لا تحتوي على ذرات مغايرة مثل الكبريت او الاوكسجين او النيتروجين وهنا يعتبر هذا النوع من مركبات الازو ضعيفا" لأن مركز التاصر الوحيد هو احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية [33] . اما اذا كانت الحلقات المتجانسة حاوية على معوضات حامضية او قاعدية مثل مجاميع الكاربوكسيل او الهيدروكسيل او الامين وغيرها بحيث تكون الحلقة حاوية على مجموعة بالموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية فان مواقع اخرى للتناسق سوف تضاف مما يضفي قابلية اعلى لتناسق الليكاند مع الايونات الفلزية[34] . وقد بينت دراسة سابقة[35] اهمية المعوضات من حيث نوعها وموقعها على الحلقات المرتبطة بالازو الجسرية لانها تساهم بالتناسق بين الليكاند والايون الفلزي وتؤثر بدورها على نوع الحلقات الكلابية المتكونة والامثلة على هذا النوع من المركبات كثيرة ومنها المركب ٤،٥ -ثنائي هيدروكسي -٣-(فنيل ازو)-٧،٢-ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفثالين (HPASASN) [36]

4,5 - dihydroxy – 3- (phenyl azo) -2,7- disulfonic acid disodium naphthalene salt:



(HPASASN)

وكذلك المركب ١-[(٤-سلفو فنيل ازو)]-٢-نفثول المعروف باسم الصبغة OrangeII [37] ذو الصيغة التركيبية التالية:



OrangeII

ب- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة Hetrocyclic azo compounds

يندرج تحت هذا العنوان مركبات الازو التي تكون فيها احدى المجاميع العضوية على جانبي مجموعة الازو الجسرية او كلاهما حلقات حاوية على ذرة هجينة واحدة على الاقل قادرة على المشاركة في عملية التناسق مع الايون الفلزي من خلال زوجها الالكتروني غير المشترك وتمثل كل من ذرة الاوكسجين والكبريت والنيتروجين الاكثر شيوعا وانتشاراً سواء اكانت الحلقات خماسية ام سداسية وتدعى بذلك بالحلقات غير المتجانسة [38] . وقد نال هذا النوع من مركبات الازو شهرة وانتشارا اكثر من مركبات الازو المتجانسة الحلقة رغم كونه احدث نسبيا مقارنة بالاخير [39] ، ومن البديهي انه اذا كانت هذه المجاميع المعوضة على كلا جانبي مجموعة الازو الجسرية سيؤدي بذلك الى كون هذا المركب ذا قابلية على التناسق اكثر لتعدد مواقع التناسق المتوفرة [40] .

هناك انواع عديدة من مركبات ازو غير متجانسة الحلقة النتروجينية تتصف جميعا بوجود ذرة نيتروجين في احدى الحلقات غير المتجانسة على الاقل تقع في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية ٠

(أستخدامات اصباغ الآزو)

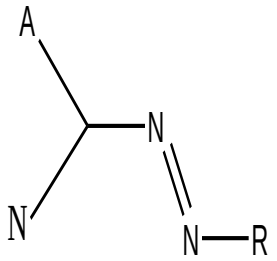
اولا:تستخدم كاصباغ Dyes

الاصباغ عموما سواء كانت كيمياويا اومستخلصة يجب ان تكون لها خاصية اعطاء اللون الى المادة المصبوغة بها بصورة متجانسة ومتساوية في درجة ثباتها تجاه الضوء والغسيل والاحتكاك , وهناك عدد كبير من المركبات العضوية لها الوان خاصة بها ولكن لا يمكن اطلاق اسم الصبغة عليها , فالمركب الكيمياوي يظهر لنا لونا معينا عندما يمتص الضوء في [41] المنطقة المرئية (٤٠٠-٨٠٠) نانومتر ويجب ان تكون للاصباغ مجموعة حاملة للون ومجموعة ساندة للون (Auxochrom)

من الاستخدامات المهمة الاصباغ الازو ومعقداتها كونها اصباغ ذات جودة عالية اذ استخدمت في صباغة الانسجة الصوفية والقطنية والالياف الصناعية والجلود , وكان للجلود النصيب الاكبر (٩٠%) من هذه الاستخدامات ولقد اثبتت هذه الاصباغ فعاليتها وثباتها وشدة لونها فضلا عن سهولة استخدامها

تمتلك اصباغ الازو الاروماتية الوان ذات شدة عالية لعدم تمركز الكترونات (π) اما مركبات الازو الغير متجانسة الحلقة لها دور مهم حيث استعملت كليكاند الثيازول ازو يوصف ككاشف مولد للصبغة (reagent chromogenic)

يستخدم لصباغة الانسجة وخيوط البولي استر والاكريلك والنايلون (٨،٩) ويستعمل في صباغة الالياف السيليلوزية بدون استعمال المثبتات مثل صبغة (Blak deep direct) بسبب استقراريته تجاه الضوء والرطوبة ويستخدم ايضا للطباعة على الانسجة القطنية والحريرية [42-43] وتستخدم مشتقاته في التصوير الفوتوغرافي حيث يزيد من حساسية افلام التصوير وصيغته التالية :

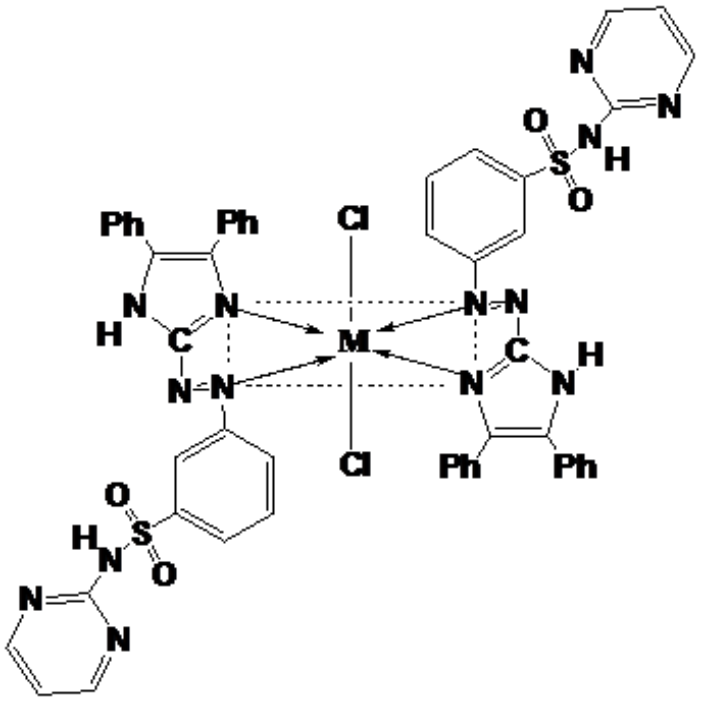


ثانيا : تستخدم للكشف عن العناصر

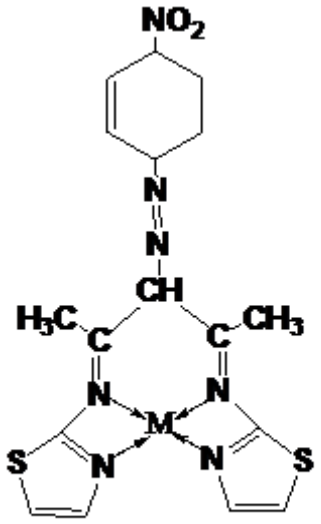
تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستخداماتها المتعددة و ذلك لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية اذ تمتلك الكثير منها حساسية وانتقائية عاليتين مما جعلها محط انظار العلماء والباحثيين [44-45]

استخدمت مركبات الازو على نطاق واسع حيث استغلت صفة اللون السائدة فيها ولمعقداتها مع الايونات الفلزية في محاليلها العضوية والمائية في الكشف عن العديد من الايونات الفلزية فمثلا استخدمت في تقدير الايونات

الكوبلت(II)والنيكل(II)والنحاس(II)والخارصين(II)والكادميوم(II)والزئبق(II) باستخدام الليكاند ٢-[بارا-(٢-بريمدين سلفاميل)فنيل ازو-٤،٥]ثنائي فنيل اميدازول(PSPAI) والموضحة صيغته الفراغية في ادناه:-



في دراسة أخرى [46] تم تحضير الليكاند -٣(-٤نايترو بنزين ازو)-٤،٢-ثنائي(-٢ثيازول امين)-بنتان في تقدير الايونات الفلزية المنغنيز والنيكل والخارصين ثنائية التكافؤ ونورد في ادناه الصيغة التركيبية للمعقدات المذكورة:-



M=Mn(II) ,Ni(II) ,Zn(II)

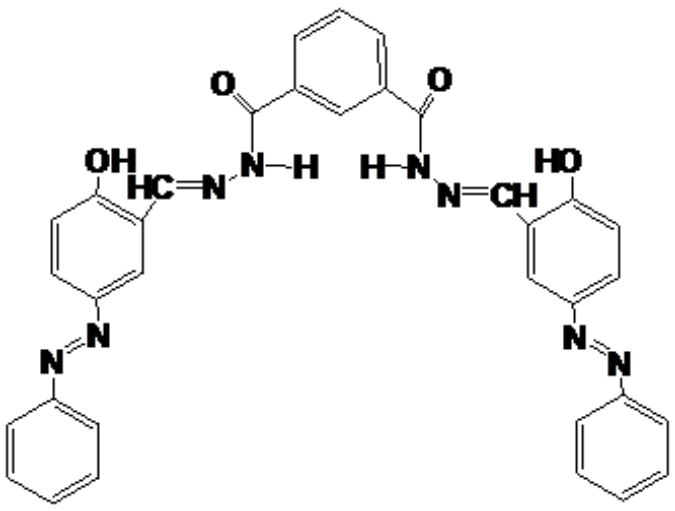
لقد اثبتت معقدات الازو اهميتها في حقل الكرموتغرافيا حيث تعتبر تقنية كرموتغرافيا الايون المخلبي (chelating chromatography) من التقنيات المهمة لتعيين الكميات الضئيلة جدا من الايونات الفلزية عند تحليل معقداتها المخلبية المتكونه .ان الفائدة من دمج عملية تكوين معقد مخلبي مع كرموتغرافيا الايون تجعل امكانية التعيين امرا سهلا باستخدام راتنج مخلبي (chelating resins) ,

ثالثا : تستخدم كمضاد للفطريات والبكتريا

بينت الدراسات الحديثة [47-48]بان الكثير من الاحياء المجهرية (micro organism) تسبب انواعا مختلفة من الامراض كما انها تأثر بشكل فاعل بالمركبات العضوية واللاعضوية في الاونة الاخيرة اتجهت معظم الدراسات الحديثة الى دراسة الفعالية التثبيطية لهذه المركبات على الاحياء المجهرية المرضية وكان لاكتشاف العوامل الكيميائية العلاجية دور كبير للسيطرة على هذه الامراض والقضاء عليها .

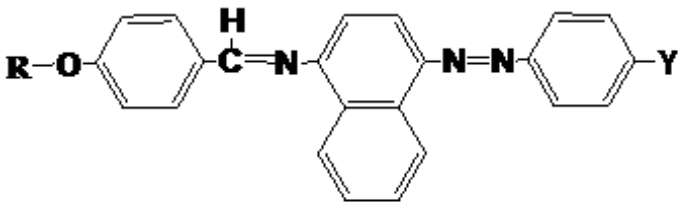
رابعا : تستخدم في تقنية الاستخلاص

في مجال الاستخلاص فقد تم تحضير اليكاند ثنائي –N– (٥–فنيل ازو –٢–هايدروكسي–١ – بنزلدين) –٢،٦برداىل [49] رباعي التناسق حيث استخدم في تقنية استخلاص سائل - سائل لاستخلاص الايونات الفلزية الكوبلت والكادميوم ثنائية التكافؤ من الطور المائي الى الطور العضوي وان الليكاند مستخلص جيد للايونات المذكوره من المحلول المائي ونبين مايلي الصيغة الفراغية المقترحة :



خامسا : تستخدم كبلورات سائلة

في مجال البلورات السائلة فقد تمكن Thaker وجماعته [50]من تحضير سلسلة من ليكاندات الازو- ازو ميثين الجديدة وهي -٤(-4-n-الكوكسي بنزلدين امينو)-نفثالين -٤-معوض --١ ازو-بنزين وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر المستقطب امتلاك جميع الليكاندات صفات بلورية سائلة وفي ادناه الصيغ التركيبية لليكاندات المحضرة:-



where Y=H,CH_3,OCH_3,Cl,Br
R=C_8H_{17} and $C_{15}H_{33}$

المصادر

1. atherine E. Housecreoft & Alan G. sharpe , *" Inorganic Chemistry " , 2nd ed . ; Prentice Hall/ Pearson Education : Essex , Uk* , **2005** .
2. Harwood , William S.,F.G. Herring , J.D. Madura , and Ralph H. Petrucci , *" General Chemistry Principles and Modron Applications " . 9th ed. New Jersey : Prentice Hall*, **2007**.
3. L.F.Lindoy; *" the chemistry of microcyclic ligands complexes ", Cambridge university press* , **1989** .
4. H. Oyama, A.Ohashi and H. Watarai; *Anal. Sci*., **2004**,20,1543.
5. L.Mangsup, S. S. Salnpipate and N. Chaichit; *Anal. Sci.,***2003**,19,1345.
6. D. Dollimore; *Anal. Chem.* , **1990**, 12,17.
7. M.A. Nabar and V. D. Athawate; *themochim. Acta*; **1986**,97,85.
8. R.T. Mehdi and A. M. Ali; *Ibn All- Haitham J. for pure and appl . Sci.* **, 2005** ,18(3),50.
9. A. M. Ali; *Sci . J . Babylon univ.* **, 2004**,9(3),841.
10. H. Lucaus*;"Organic Chemistry",2nd edition American Book Company ,New York*; **1960** ,484- 488.
11. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"),**1997**. Online corrected version: **2009**
12. S. Patel *," The Chemistry of the Hydrazo,Azo and Azoxy Group"*,John Wiley and Sons*,London, New York , Part (1)* , **1975**.
13. Ohme, R.; Preuschhof, H.; Heyne, H.-U. ,**1988**, *"Azoethane"*, *Org. Synth.*; *Coll. Vol.* 6: 78
14. Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq *"Hydrazine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim*, **2002**.
15. T. Ishizuki,H. Wada and G. Nakagawa; *Anal. Chem. Acta*., **1988**,212,253, .
16. Golka K, Kopps S, Myslak ZW., "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability". *Toxicology*,June **2004**, *Letters* 151 (1): 203–10.
17. S. Ikeda, Y. Murakami and K. Akatsua; *Chem. Lett*; **1981**,363.
18. Y. M. Issa, N. Y. M. Issa, N. T. Abdel–Gheni and M. O. Aboudan; *J. Indian chem. Soc. ,Lx*,**1983**, 24.

19. J .E . Huheey ;"*Inorganic chemistry*" principles of stracture and Reactirity.4th Ed.,USA., Harper Collins College Publishers, 547-548**,(1993).**

20. G. R. Miessler and D. A. Tarr **;"***Inorganic Chemistry***".,** 3rd Ed. Pearson**, (2004).**

21. V . Mkpeni,G. Ebong and I.Bobot ;***J.ofchemistry***. **,(2008)**, **5,**434.

22. N. A. Fokri,and S.B.Derkran;***J.of.Educ. univerty of Salahddin***., **(1990),2**,233.

23. H. Nishihara;***Bull of the chemical soc.of japan***.,**(2004),77(3),**407.

24. H. Teranishi,and K.Takagawa;***J.Occup.Health*.,(2002),44**,60.

25. K. Kumar,J. Keshhavayya,Rajesh and K. Peethambar; ***Int J Pharm Sci*.,(2013),** Vol **5**, Suppl **1**, *296-301*.

26. I. R. Parrey and A. A. Hashmi; ***Canadian Chemical Tnsaction*** **,(2015),** Volume **3** | Issue **1** | Page 65-71.

27. F. Khan, S. Khan, A. Athar, W. Ahmed, Z.Haq and Z. Khan; ***American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.,*(2015) 15 (2):** 216-219.

28. C. K. Bhkahk and J. S. Hadi; ***Research Journal of Chemical Sciences*.,(2015),** Vol. **5(1),** 64-70.

29**.** M. Kose , G. Ceyhan , M. Tumer ,I. Demirtas,I. Gonul and V. Mckee ; ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.,(2015),137**, 477–485.

30. B. Priya and S. Lakshmi ; ***Int.J. ChemTech Res*.,(2014),6(1),**pp 87-94.

31. M. Raghunath and C. L. Viswanathan; ***Int J Pharm Pharm Sci.***,**(2014),**Vol **6**, Issue **5**, 17-25.

32. R. A. Ahmadi and S. Amani; ***Molecules.***,(**2012**), **17,** 6434-6448.

33. F. I. Abdullah, M.M. Elajaily, R. A. Ockasha, M. S. Suliman and A. A. Maihub; ***IJAPBC.*,(2014)** Vol. **3(2),** 256-265.

34. A. A. S. AL-Hamdani and S. Shaker; ***Orient. J. Chem***., **(2011)** Vol. **27(3),** 835-845 .

35. Z. J. Mohammed, A. H. Al-Khafagy and A. M. Ali; ***International Journal of Current Research*.,(2013)**, Vol. **5**, Issue, **12**, pp.3705-3710.

36. H. H. Eissa*;* ***Int. J. Curr.Res.Chem.Pharma.Sci.*, (2015),2(1),**84–94.

37. H. Zollinger; "*Diazochemistry Aromatic and Heteroaromatic Compounds*", VCH: Weinheim**., (1994).**

38. S. Patal; "*The Chemistry of Hydrrazo, Azo and Azoxy Group*", John Wiley, and Sons., London, Newyork, P. 1, **(1975),**pp.33-35

39. YM. B. Halli, K. Mallikarjun and S. Suryakant S; ***J. Chem. Pharm. Res*., 2015, 7(3),**1797-1804.

40. T. A.Helal, G. J. Abbas and F. H. Mohammed; Internat ional Journal of Mul tidisc iplinar y Research and Development., (2014), 1(1),41-45.:

41) k.isshiki of E nakayama ; anal chem. 59 (1987) 291.

42) V.Parikh: "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules" John Willy , (1984) .

43) G.Bonder and H.pardu ;"Chemical and Expermental science" John willy (1984).

44) B.shunlichiro and D.carter and Q.fernand;Chem.Comun .,(1967) 1301 .

45) K.Grudpan;Talanta36(1988)293

46) B.T. Thaker, j.B.kanojiya and R.S Tandel ;Mol.Cryst.Liq.Cryst.(2010)

47) R.Kuroda , M.Kurosakki and S.I shimaru; Talanta ,37 (1990)

48) K.Hariprasath , and I.S. Babu;Inter .J .of pharm . Res . and Life sci . ,

49) M.K. Agarwal , M. kawshki , And A. singhal; J .of pure and Applied sci and teach 2012

50) H. H, Eissa:Int j. Curr.Res.pharma .Sci (2015)