



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

كلية التربية - جامعة القادسية

قسم الكيمياء

تحضير صبغات أزو الجديدة واستخدامها ككواشف كيميائية للأيونات السالبة

رسالة قدمها الطالب

سجاد قاسم مكي الحسني

الى مجلس كلية التربية - جامعة القادسية

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء / الكيمياء
العضوية

بكالوريوس علوم كيمياء (2013-2014)

كلية التربية / جامعة القادسية

إشراف

أ.م. د عاصم علاء عبد الحسين

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

○ إِنَّمَا أَمْرُهُ إِذَا أَرَادَ شَيْئًا أَنْ يَقُولَ لَهُ كُنْ فَيَكُونُ ○

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

سورة يس

الآية ٨٢

إقرار المشرف على الرسالة

أقر أن الرسالة الموسومة بـ :

((تحضير صبغات أزو الجديدة واستخدامها ككواشف كيميائية للأيونات السالبة)) قد أشرفت عليها في كلية التربية بجامعة القادسية وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في تخصص الكيمياء العضوية .

التوقيع : 

الاسم : أ.م. د. عاصم علاء عبد الحسين

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

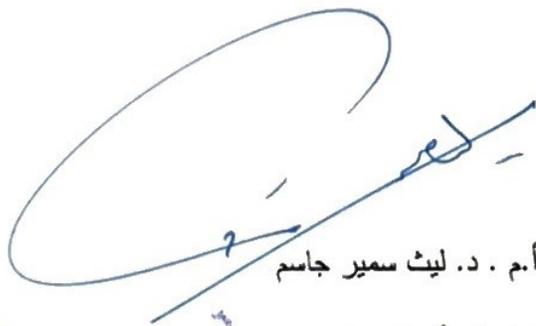
العنوان : جامعة بابل - كلية الصيدلة

التاريخ : 2017 / 9 / 19

إقرار رئيس القسم / مقرر لجنة الدراسات العليا

بناء على التوصيات المقدمة من قبل المشرف أشرح هذه الرسالة للمناقشة

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع : 

الاسم : أ.م. د. ليث سمير جاسم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية - كلية التربية

التاريخ : 2017 / 9 / 19



إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة بـ :

((تحضير صبغات أزو الجديدة واستخدامها ككواشف كيميائية للأيونات السالبة)) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية واصبحت بذلك مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بالسلامة اللغوية .

التوقيع : 

الاسم : عمار نعمة نعيمش

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية - جامعة القادسية

التاريخ : 2 / 10 / 2017

إقرار المقوم العلمي

أشهد أن رسالة الماجستير الموسومة بـ :

((تحضير صبغات أزو الجديدة واستخدامها ككواشف كيميائية للأيونات السالبة)) قد قومت علميا وهي

من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء.

التوقيع : 

الاسم : أ.د حسن ثامر غانم

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة

التاريخ : 2017 / 12 / 17

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة ب ((تحضير صبغات أزوالجديدة واستخدامها ككواشف كيميائية للأيونات السالبة)) وناقشنا الطالب (سجاد قاسم مكي) في محتوياتها بتاريخ 2018 / 2 / 18 وهي جديرة بالقبول شهادة ماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء العضوية ودرجة (أستاذ) .



عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : أ.م. د. مقداد ارحيم كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية العلوم - جامعة القادسية

التاريخ : 2018 / 3 / 14



رئيس اللجنة

التوقيع :

الاسم : أ.د. عزت. حسين زمام

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية العلوم - جامعة الكوفة

التاريخ : 2018 / 3 / 17

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع : Asim

الاسم : أ.م. د. عاصم علاء عبد الحسين

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية الصيدلة - جامعة بابل

التاريخ : 2018 / 3 / 14



عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : أ.م. د. شيما عدنان بهجت

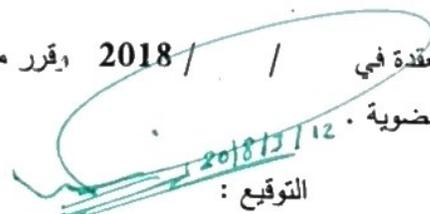
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : كلية التربية - جامعة القادسية

التاريخ : 2018 / 3 / 14

مصادقة عمادة كلية التربية / جامعة القادسية المنعقدة في 2018 / /

الماجستير في علوم الكيمياء تخصص الكيمياء العضوية . 2018 / 3 / 12



التوقيع :

الاسم : أ.د. خالد جواد العادلي

المرتبة العلمية : أستاذ

المنصب : عميد كلية التربية - جامعة القادسية

التاريخ :

الخلاصة

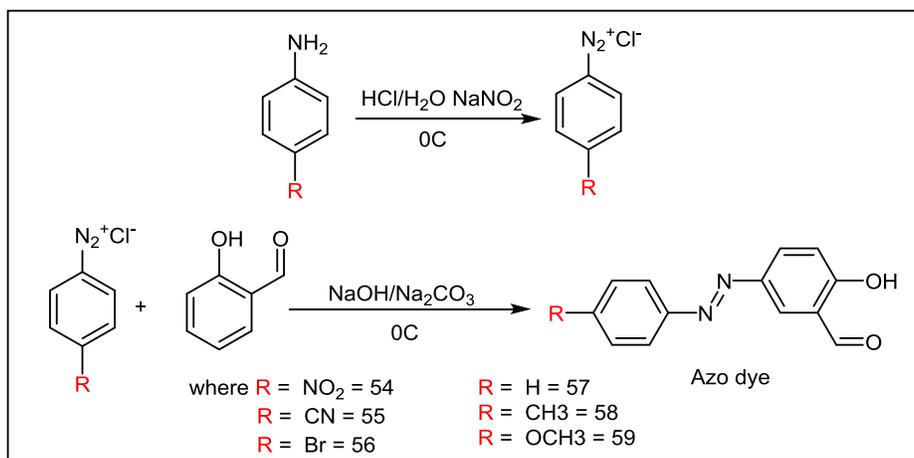
تضمنت هذه الدراسة تحضير (18) مركب من الازو- هيدرازون وتشخيصها بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C NMR ، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ^1H NMR ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR وجهاز تحليل العناصر CHN. وهذه المشتقات تم تصميمها لتعمل كمتحسسات جزيئية بصرية انتقائية لأيون الاسيتيت .

لدراسة تأثير المعوضات في موقع معين في التركيب الرئيسي للمشتقات على انتقائية التحسس لأيون الاسيتيت تم تصميم المشتقات بحيث تحتوي على $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$ -Br -CN في تركيبها .

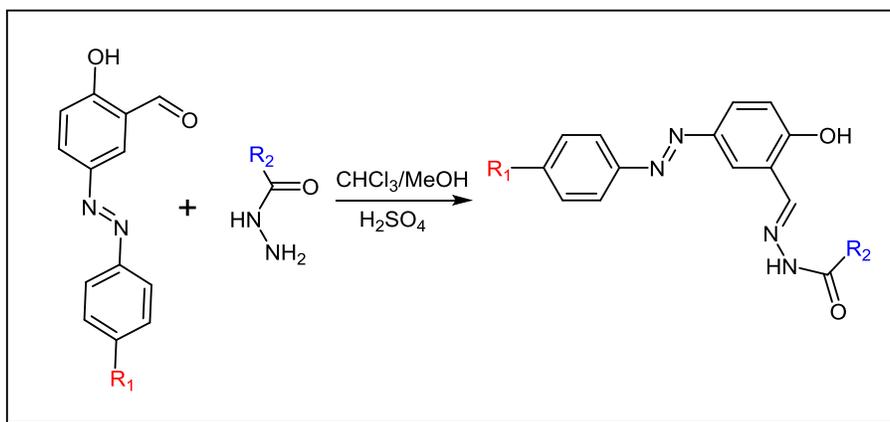
الخطوة الاولى تضمنت تحضير (6) مشتقات من الالدهايدات-الازو (54-59) (4-سيانو-انلين)، (4-برومو-انلين)، (الانلين)، (4-مثيل-انلين)، (4-ميثوكسي-انلين)، (4-نايترو-انلين)، على التوالي، التي تحتوي مجاميع مختلفة في الموقع بارا بالنسبة لمشتقات الانلين التي استخدمت للحصول على مشتقات الدهايدات-الازو بواسطة تفاعل الازوته متبعا مع تفاعل مع الساليسالدهايد كما موضح في المخطط الاول.

الخطوة الثانية تم استخدام الدهايدات-الازو (54-59) لتحضير المشتقات بواسطة التفاعل مع انواع من هيدرازينات الحوامض الكربوكسيلية (ايزو نيكوتينك-هيدرازيت)، (4-هيدروكسي-بنزوهيدرازيت)، (بنزوهيدرازيت)،، بهذه الخطوة تم تحضير (18) مركب ازو-هيدرازون جديد (63-80) كما موضح في المخطط الثاني، و تم تشخيصها بواسطة مطيافية ^{13}C NMR ^1H NMR FT-IR،

بعدها تم تحضير المركبات (63-80) ، في هذه الخطوة تم دراسة حساسية وانتقائية الكشف لأيون الاسيتيت ، اذ تم استخدام محاليل من ايونات مختلفة من HCO_3^- , F^- , H_2PO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , HSO_4^- و الاسيتيت اظهرت النتائج ان المشتق الذي يحتوي على مجموعة ساحبة يتفاعل مع ايون الاسيتيت ليعطي تغير لوني واضح مما يجعله متحسس جزيئي انتقائي لأيون الاسيتيت ، تم حساب ثابت التفكك لأيون الاسيتيت مع المتحسسات بواسطة تسحيحات المطيافية المرئية-فوق البنفسجية ، وتضمنت الدراسة معرفة تأثير المجاميع المعوضة المختلفة على فعالية المتحسسات المحضرة.



المخطط الاول لتحضير الدهايدات-الازو (59-54)



No.	63	64	65	66	67	68	69	70	71
R1	H	CH ₃	OCH ₃	Br	NO ₂	CN	H	CH ₃	OCH ₃
R2									
No.	72	73	74	75	76	77	78	79	80
R1	Br	NO ₂	CN	H	CH ₃	OCH ₃	Br	NO ₂	CN
R2									

المخطط الثاني لتحضير الازو-هيدرازون (80-63)

Abstract

In the present work, 18 new azo-hydrazone derivatives have been designed, synthesized and characterized by FT-IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy. The new compounds were designed to act as selective molecular sensors for naked-eye detection of acetate anion.

To study the effect of the substituent at certain position in the main structure on the selectivity of the sensors, the compounds were designed to have $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$ or $-\text{NO}_2$ at that position.

The first step involved the synthesis of 6 azo-aldehydes (**54-59**) that involved the desired groups at the para position of the corresponding aniline derivative that were used to get the azo-aldehyde via diazotization reaction followed by reaction with salicylaldehyde, Scheme A.

Then in the second step, the prepared azo-aldehydes (**54-59**) were used to synthesize the target molecules by the reaction with different carboxylic acid hydrazide which were also have been chosen to have 3 different substituents at certain position. By achieving this step, we managed to synthesize 18 new azo-hydrazone derivatives (**63-80**), Scheme B. All the synthesized compounds were characterized by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and CHN analysis.

Having successfully synthesized the target compounds (**63-80**), the next task was to study the sensitivity and selectivity toward AcO^- , accordingly, solutions of different anions F^- , H_2PO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , HSO_4^- and AcO^- were used. The results revealed that the compound with electron withdrawing groups interact selectively with acetate producing a significant feasible color change which make them considered as selective molecular sensors for naked-eye detection of acetate. The dissociation constant for AcO^- with the new sensors was also determined by running spectrophotometric titrations, a comparative study were performed to understand and explain the effect of the different substituents on the activity of the synthesized sensors.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Al-Qadisiyah
College of Education
Department of Chemistry



Synthesis of New Azo Dyes and Their Use as Chemosensors of Anions

A Thesis Submitted to the College of Education – University of Al-Qadisiyah as a
Partial Fulfillment of the Requirements for the M.Sc. Degree in Organic Chemistry

By

Sajjad Qasim Makki

BSc in Chemistry 2014

College of Education – University of Al-Qadisiyah

Supervisor

Asst. Prof. Dr. **Asim A. Balakit**

2018 AD

1439 AH