جمهوريه العراق
وزاره التعليم والبحث العلمي
كليه التربية ـ قسم الكيمياء ـ جامعه القادسية

تحضير وتشخيص ليكاند ازو جديد

{بحث تقدمت به الطالبة : فرح خالد عبد الهادي **الى مجلس كليه التربية ـ قسم الكيمياء ـ جامعه القادسية وهو جزء من متطلبات نيل شهاده البكالوريوس في علوم الكيمياء}**

بأشراف الـدكـتور

أ.د خالد جواد العادلي

2018

الاهداء

الى سندي في شدتي وملاذي في وحدتي ونوري في ظلمتي

{الله جل جلاله}

الى قدوتي الاولى ونبراسي الذي ينير دربي .. الى من اعطاني ولم يزل يعطيني بلا حدود .،الى من رفعت راسي عالياً افتخاراً به ،، ولكن لااملك الا ان ادعو الله عز وجل ان يبقيك ذخراً لنا،. اطال الله عمرك فيما يحب ويرضا ..

{{الى والـــــدي الحبيب}}

الى من علمتني ابجديه الحروف .. ويا من علمتني الصمود مهما تبدلت الظروف .. اخط لك كلمات مدادها حبر دمي ..وكلمات ملؤها شكراً وعرفان .. وكلمات تتردد على كل لسان ـ نعم انها امي

{{الى امـــي العزيزه}}

الى شـــــمـــــوع اضـــاءت لـــي دربـي،، الى من اشاركهم كل حياتي ::

{{اخـــــواتي واخـــي}}

الـــــى كل من علمنـــــــي حـــــرفاً {{ اســـــــاتذتـــــي }

الى كـــــــــل من قدم لي كلمه او اعاننـــي بكتابه ورقه اواضـــــاف لمعلوماتـــــي شيئاً ...

"" مثـــــــابرتك ســـر نجاحك ،واصرارك ســـر تفـــوقك، وصـــــبرك ســـر تميـــز""

وثمره نجاحي وتخرجي راح تكون اقل شي اقدمه الاهلي والاستاذي ولنفسي والي

تعبتهم وياي مدة البحث.....

فرح

الشكر والتقدير

"" وقل ربي اوزعني ان اشكر نعمتك التي انعمت علي وعلى والدي وان اعمل صالحا ترضاه وادخلني برحمتك في عبادك الصالحين "" صدق الله العظيم

اسجد لله حمدا وشكرا الذي هداني ويسر لي امري ومنحني العزم والصبر وحبب لي البحث العلمي واعانني على انجاز هذا العمل المتواضع وما توفيقي الا بالله ....

لا يسعني بعد الانتهاء من اعداد البحث ان اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى اساتذتي الافاضل ....

واتفضل بالشكر خاص الى اساتذتي ومشرف البحث :: الدكتور خالد جواد العادلي

واتقدم بالشكر الى الدكتور هيثم كاظم لما احاطني من توجيهات ومساعدتي طيلة , مدة البحث ...

الخلاصة

نظرا للأهمية الكبيرة والاستخدامات الواسعة الانتشار لمركبات الازو المتجانسة الحلقة منها الطبية والصناعية

فقد تضمن البحث هذا البحث تحضير نوع من الكواشف الازو العضوية الحاوي على مجموعة ازو واحدة وهو الكاشف

Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol

شخص الليكاند المحضر بواسطة قياس الاشعة تحت الحمراء والاشعة الفوق البنفسجية –المرئية التي اضهرت نتائج قمتين وكانت اعظم قيمة للامتصاص عند الطول الموجي (222.50) حيث كانت قيم الامتصاصية (1.585)

فهرست المواضيع

التسلسل	الفصل الاول المقدمة	رقم الصفحة
1-1	مقدمة عامة	1
2-1	مركبات الازو	2
3-1	تصنيف ليكاندات الازو	5
4-1	اهم المجالات التطبيقية ليكاندات الازو	8
5-1	تصنيف وتسمية مركبات الازو	11
6-1	*اعتمادا على ارتباط المجموعة الفعالة الجسرية تصنف ليكاندات الازو*	12
7-1	تصنيف ليكاندات الازو اعتمادا على نوع الحلقة المرتبطة على طرفي المجموعة الجسرية	13
8-1	استخدامات اصباغ الازو	15
	الهدف من البحث	17
	الفصل الثاني الجزء العملي	
1-2	المواد المستخدمة	19
2-2	الاجهزة المستخدمة	20
3-2	تحضير الليكاند *(Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol*	21
	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	
1-3	دراسة اطياف المحاليل	23

2-3	دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية -- المرئية	23
3-3	دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء	25
	الفصل الرابع **الاستنتاجات** والتوصيات	
1-4	**الاستنتاجات**	28
2-4	التوصيات	29
	المصادر	

فهرست **الرموز**

الرمز	**الاسم**
AIBN	azobisiobutyionitrile
2-AAT	3{2- ثايوزوليل أزو }**بنتان** -2-4دايول
PAEA	4-{4بريديل ازو }ثنائي اثيل انلين

جدول المخططات

التسلسل	عنوان المخطط	رقم الصفحة
2-1	تحضير ***(Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol*** الليكاند	21

فهرست الاشكال والرسوم

التسلسل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
1-3	طيف الاشعة الفوق البنفسجية UV-VIS	24
2-3	طيف الاشعة تحت الحمراء IR	26

الفصل الاول

المقدمة

المقدمة

Introduction

1-1 مقدمة عامة

المركبات التناسقية هي المركبات التي تحتوي على ايون او ذره مركزيه تكون محاطه بعدد من الايونات او الجزيئات التي يطلق عليها الليكاندات في احدى حالات التأكسد الشائعة(1) لقد تم تطبيق الكيمياء التناسقية على المعقدات العناصر الانتقالية وكان لها اسهام مجدد في تراكيب هذه المعقدات وفي تحديد التركيب والتاصر . وعلى الرغم من حصول تقدم كثير في هذا المجال الا انه لا يوجد ما يعادل عمل الفريد فرنز حيث انه عام 1893استنبط وارنر نظريته التناسقية الشهيرة التي اصبحت اساسا للنظريات الحديثة حيث افترض ان كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ . تكافؤ اولي متأين يعرف بحاله التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يعرف بالعدد التناسقي وكذلك تتشبع بالأيونات السالبة او الجزيئات المتعادلة وبهذا فان كل فلز يحاول ان يشبع كلا التكافؤين وتتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابته في الفراغ حول الايون الفلز المركزي(2) . اما النظرية (لويس) تعرف التاصر في المعقدات على انه تفاعل بين الحامض والقاعدة تتضمن تكوين اواصر تساهميه . تناسقيه بين حامض لويس (المادة المستقبلة لزوج الالكترونات) . وقاعده لويس (المادة واهبه لزوج الالكترونات) ويحتوي الايون الموجب على عدد ناقص من الالكترونات وعمل حامض له القدرة على التفاعل مع القواعد الملائمة لتكوين مركبات معقده ويعزى تكوين المعقدات الى ميل الايون الفلزي لا إشباع الاوربيتالات الفارغة للحصول الترتيب الالكتروني او الصيغة الكترونيه مشابهه للترتيب الالكتروني للغازات النبيلة .(3)

2-1 مركبات الازو

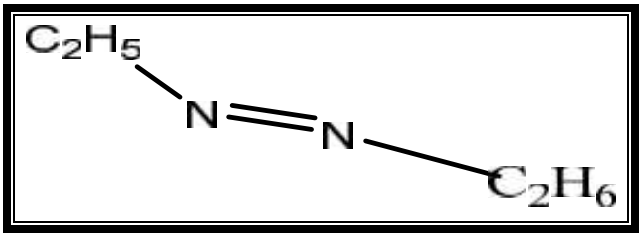
يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعه الازو N=N وترتبط بها على كلا طرفيها مجموعتان عضويتان متشابهتان أروماتيه او اليفاتيه ولذلك تسمى مركبات الازو متجانسه . او مجموعتان عضويتان غير متشابهتان هما مركبات الازو غير متجانسه حيث من الممكن ان تكون مجموعه الالكيل او اريل(4) . ففي سنه 1858وجد بيتر كريس ان الامينات الاروماتية الأولية تتفاعل بسرعه مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطيه املاحا سهله الذوبان في الماء اطلق عليها اسم املاح الديازونيوم وكما موضح في المعادلة التالية (6-5)

$$Ar\,NH2 + NaNO2 + 2HX \xrightarrow{Cold\,|\,0\text{-}5\,c} \{ Ar_N_2 \}^{+} X^{-} + NaX + 2\,H_2O$$

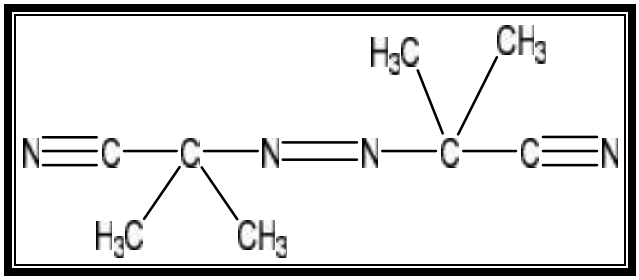
ان ملح الديازونيوم الناتج يكون متوسط الثبات في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه سريعا ما يتفكك بارتفا ع درجات الحرارة (7) ويجري هذا التفاعل بواسطه نتريت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك في درجات الحرارة المنخفضة . وتسمى العملية (الديدزة) . على هذا التفاعل (8).

لقد وجد هنترش ان املاح الديازونيوم تكون املاحا معقده مع كثير من الفلزات الثقيلة كالبلاتين والذهب والعديد من العناصر الانتقالية وتعد املاح الديازونيوم ذات اهميه خاصه في مجال

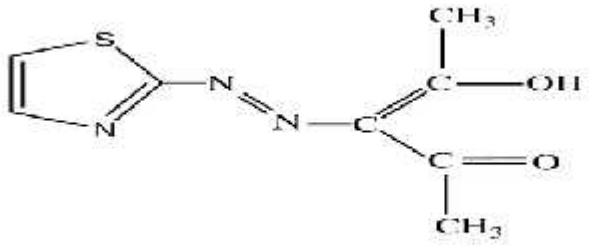
عمليات التكوين الكيميائي في الكيمياء العضوية فمن طريقها يمكن التحضير الكثير من المركبات العضوية(9) ان التسميه النظامية وفق النظام العالمي IUPACتعرفها كمشتقات للديازين diazen او diimine اذا نستبدل كلا ذرتي الهيدروجين بمجموعتين فنيل فتسمى حينها (azobenzene)(diphenyldiazene) (10) المجوعتان العضويتان اليفاتيتين سميت بمركبات الازو الاليفاتيه R–N=N–R وهي الاقل شهره بسبب تفككها السريع الى الهيدروكربونات والنتروجين(11) ومثالها المركب ـdiethyi diazene ـdiethyi azo (12) كما في الشكل التالي



في درجات الحرارة المرتفعة او عند التشعيع تتفاعل الأصرة المزدوجة C–N في المركبات الالكيل ازو مع فقدان جزيئة النتروجين لتنتج الجذور الحرة وبسبب هذه العملية تستعمل بعض المركبات الازو الاليفاتيه كبادئات في تفاعلات الجذور الحرة مثل مركب azobisisobutylonitrile– (AIBN) المستخدم بشكل واسع في عمليه البلمرة كبادئ –(13)

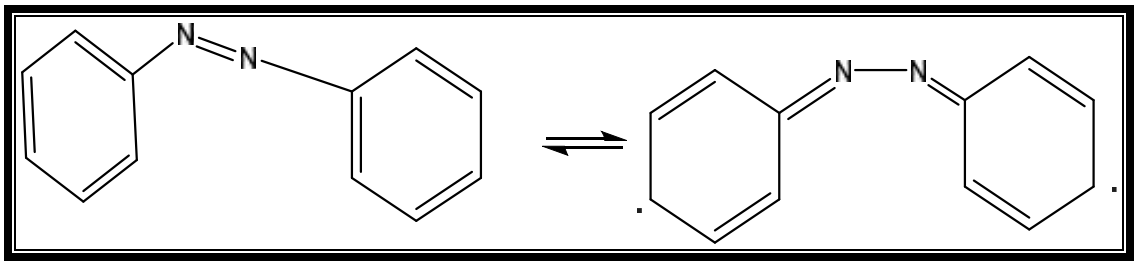


وتزداد استقراريه مركبات الازو الاليفاتيه عندما يحتوي تركيبها على صيغ كما في المركب { 3-(2-ثايوزوليل ازو)}بنتان -4,2 دايول (14)



(2-TAA)

اما اذا كانت مجاميع المرتبطة على طرفي مجموعه الازو الجسرية مجاميع اروماتيه فتعرف بمركبات الازو الاروماتية وهي عادة مركبات اكثر انتشارا من المركبات الازو الاليفاتيه(15)بسبب استقراريتها العالية وسرعه تفاعلها مع الايونات الفلزية واستقرار معقداتها المتكونة لذلك اعتبرت مركبات واسعه الانتشار والاستخدام (16-17)وبذلك تلاحظ ان سبب استقراريتها وجود الصيغ الرنينيه للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الازو كما هو الحال في مركب الازو بنزين الموضحة صيغته التركيبية في الشكل التالي (18)



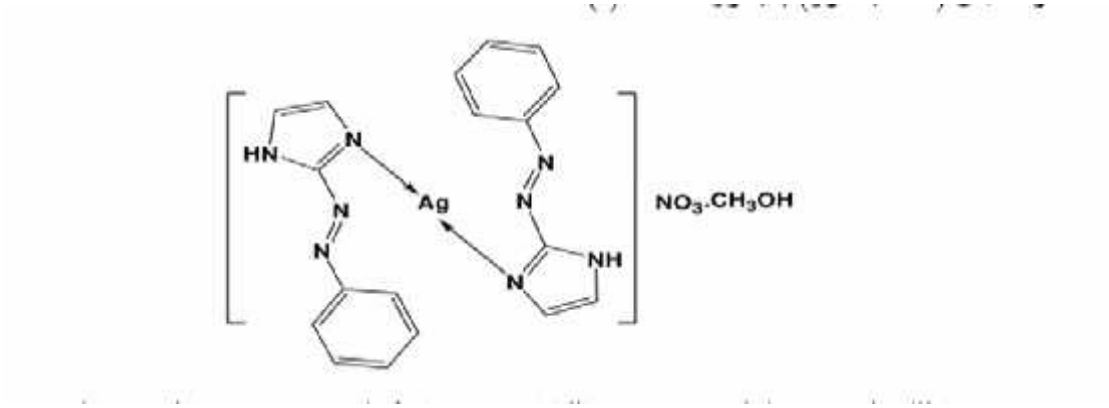
وترجع اهميه مركبات الازو الاروماتية أيضا الى احتواء على موقعين او اكثر من مواقع التاصر –

3-1 تصنيف ليكاندات الازو

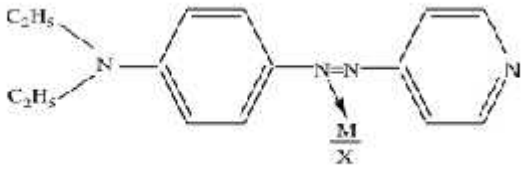
- *اعتمادا على مو قع التناسق :: بما ان مركبات الازو تحتوي على اكثر من موقع للتاصر لذلك يمكن ان تصنف الى انواع من الليكاندات اعتمادا على عدد مواقع التناسق في المركب :::*

1-ليكاند ازو احادي السن

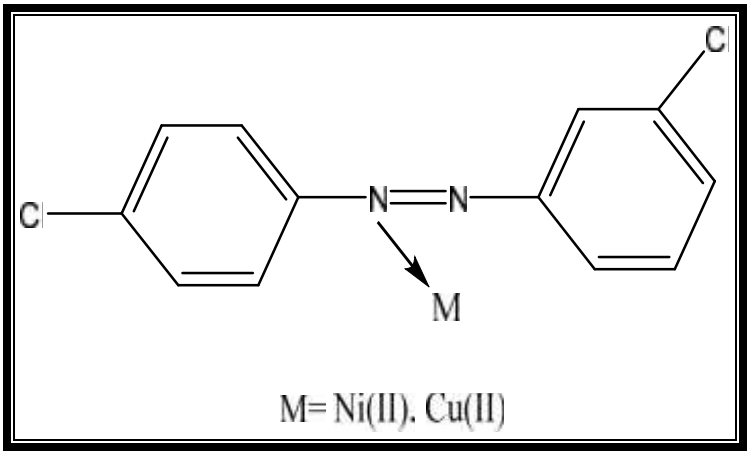
تسلك مركبات الازو كاليكاندات احاديه السن عند ارتباطها مع بعض الايونات الفلزية ويكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النتروجين لمجموعه الازو الجسرية مثل نترات بس (2ـ فنيل ازو) اميدازول الفظه(19)



وكذلك المركبتان التاليتان توضحان الليكاند الحادية السن 4-(4-بريديل ازو) ثنائي اثيل انلين (PAEA)(20)و 4,3-ثنائي كلورو ازو بنزين(21)

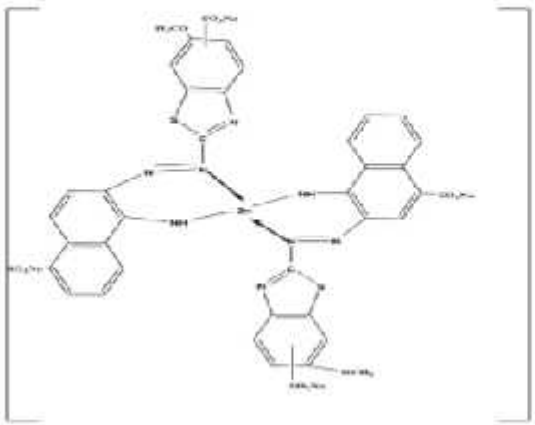


$M=Ag^{+},Cu^{+2}$ $X=1,2$



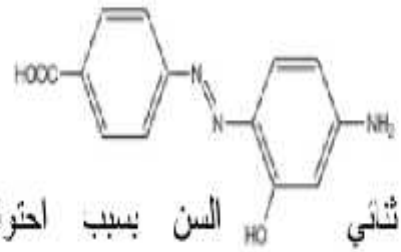
2- ليكاندات ثنائية السن:

يكون التناسق لهذا النوع من الليكاندات من موقعين الموقع الاول عن طريق احدى ذرتي نتروجين مجموعه الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة اما الموقع الاخر فهو طريق المجاميع المعوضه على جانبي مجموعه الازو الجسرية كما هو الحال في المركب 2-{2-هيدروكسي -6- كبريتات النفتالين – ايل } ديازين -6- ميثوكسي {d}ثيازوليل ازو 7 كبريتات ملح الصوديوم (22) ...



حيث يكون التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازو القريبة عن الحلقة غير المتجانسة وذرة نيتروجين الحلقة غير المتجانسة ولايكون في ذرة نيتروجين الازو البعيدة للحلقة غير المتجانسة بسبب تكون حلقة رباعية غير مستقرة ، وكذلك الحال في مركب الازو متجانس

الحلقة 2-(4-(بارا حامض البنزويك)ازو)-5-امينوفينول (23)، والموضحة صيغتة التركيبية في الشكل الاتي (24)



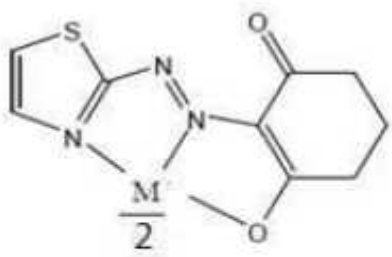
أن المركب أعلاه ثنائي السن بسبب احتواء احدى المجموعتين العضويتين المتجانستين على مجاميع معوضة تمثلت بمجموعة الهيدروكسيل كونها مجموعة واهبة

3ـ ليكاندات الازو ثلاثية السن ::

ان التناسق في هذا النوع من الليكاندات يكون عن طريق احدى ذرتي النتروجين لمجموعه الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونتروجين تلك الحلقة اما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعه الازو اذا احتوى على مجموعه معوضه في الموقع وأرثو تكون حاويه على بروتون قابل للاستبدال مثل

SO3 H \\ COOH \\ OH

كمجاميع حامضيه واذا كانت قاعديه أيضا مثل الامينات ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقه خماسية مستقرة مثل المركب .... 2ـ{ثيازول ـ2ـ يل ازو } سايكلو هكسان 3.1 دايون(25) كما في الصيغة التالية :



M=Ni(II) and Zn(II)

1-4اهم المجالات التطبيقية لمركبات الازو::

على الرغم من التقدم العلمي والتكنلوجي للأجهزة المستخدمة لتحليل وتعين الكميات الضئيلة من الأيونات الفلزية فقد وجد ان المركبات الازو تعد هي الافضل في التعين السريع للكميات الضئيلة جدآمن هذه الايونات نظرا لقابليتها العالية على تكوين معقدات مستقرة(26-27) ملونه.. اذا استغلت صفة اللون السائدة لهذا النوع من المركبات ومعقداتها المخلبيه في المحاليل المائية او العضوية في التحاليل الطيفية(28-29) ولهذا السبب استخدمت كواشف طيفية فقد استخدام الـ{ TAC::TAN:PAN:TAR}ككواشف ذات حساسيه وانتقائية عاليتين لتعين النيكل والرصاص والحديد والثاليوم الثنائي والثلاثي في نماذج مختلفة (30)كما استخدم كاشف {5_Br-PADPA}(31) .باعتباره الأفضل للتعين الطيفي المباشر للنحاس في بلازما الدم وفي وسط {ماء ساسيتون}بدون الحاجة الى الاستخلاص بالمذيبات العضوية واعطى قمه امتصاص عند {556}نانومتر اذا عانت هذه القمه ازاحة حمراء تقدر ب{91}نانومتر عن قمه الليكاند الحر ... كما وجد ان التناسق قد تم عند PH{907}وبنسبة فلز :الليكاند {1:1}وتعكس قيمة الامتصاصية المولاريه العالية $\{6.87*10^4=€\}$

لتر .مول. سم لمحاليل هذه المعقدات حساسيه الليكاند تجاه ايون النحاس (II) كما تعكس قيمه ثابت الاستقرار يه ($6*10^6$) مدى استقراريه المعقد المتكون .وفي دراسة اخرى(32) تم التعين الطيفي والتلقائي

لكل من الايورييوم والبراسيديميوم وبدون فصل مسبق باستخدام كاشف PANمن حامض البوريك بتركيز (0.02)مولاري عند PH(902) كما وجد MENDEZوجماعته(33) ان كاشف PANهو الافضل لتعين النوديميوم في الزجاج اذا اعطى افضل حساسيه مقارنه بكواشف عضويه اخرى اما الكاشف

2ـ (2ـ بريديل ازو)5ـ ثنائي امينو فينول فقد استخدما لتعين الكميات الضئيلة جدآمن البلاديوم من مصادر مختلفة مثل السبائك والعوامل المساعدة الهيدروجينية والنماذج البايولوجيه(34) اما الخارصين لكونه يدخل في تركيب الكثير من المستحضرات الصيدلانية فقد تم تعين نسبته بالاستعانة ببعض مركبات السالسيليك ازو(35)كما تكمن اهميه(36) الكاشف 4ـ(2 ـ ثايازوليل ازو) ـ6 ـ ريزو سينول (TARFR)في كونه افضل في التعين الكميات الضئيلة والسامه من الرصاص (II)في المياه . ولقد لوحظ ان الكاشف اعلا يعطي حساسيه عالية جدا مقارنة مع بقيه الكواشف العضوية الاخرى مثل البورمرين ومشتقاتها والاثيل البنفسجي ...

لقد اثبتت مركبات الازو جدارتها أيضا في حقل الكرومو غرافيا حيث تعتبر تقنيه كروماتوغرافيا الايون المخلبي من التقنيات المهمة لتعين الكميات الضئيلة جدا من الايونات الفلزية عند تحليل معقداتها المخلبيه المتكونة وان الفائدة من دمج عمليه تكوين معقد مخلبي مع كروماتوغرافيا الايون تجعل امكانية التعين امرآ سهلا باستخدام راتنج مخلبي وفي اكثر من دراسة(38-37) لوحظ ازدياد انتقائية الايونات الفلزية عند استخدام (TAR)

مع البولي ستارين كراتنج مخلبي وفقا للتسلسل الاتي ....

Au(III)>Pt(Iv)>Ag(I)>Pd(II)>Hg

(II)>Fe(III)>Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Ni(II)=CO(II)

من التطبيقات الاخرى هي استخدامها كمبادلات ايونيه لونيه فقد اوضح ISShiki and nakayama(39)

انه من الممكن استخدام (TAR...TAC) مع راتنج (AMBERLITe XAD ..4resin)

لتعين الكوبلت في الخلويات .. اذا ان الكوبلت (II) يتفاعل مع TAC الممتز على السطح الراتنج في المحيط القاعدي مكونآ معقد يتأكسد الى الكوبلت (III)مباشره بواسطه اوكسجين الماء ... وكذلك اثبتت هذه الكواشف جدارتها في حقل الكرومو غرافيا الورقية(34) وفي تقنيه الرذاذ الكروماتوغرافي(40) وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة(41) وتقنيه كروماتوغرافيا السائل العالي(42-43) للكشف عن الايونات الفلزية التي لا تتجاوز تركيزها (40-50) نانو غرام والتي تتلون بالوان مختلفة عند التعرض لهذه الكواشف ....

ومن الاستخدامات المهمة لمركبات الازو(44-45) أيضا استخدامه في تقنيه الحقن الجريانى FLowlinjection Analysis (FIA) وقد طبقت هذه التقنية في مجال التحليل الزراعية والكيمياء السريريه وكذلك المجالات **الصناعية المختلفة لما تتميز به من بساطه في العمل وسرعه في التعين التلقائي للكميات الضئيلة من الايونات** الفلزية وقد استعين بهذه التقنية وبالكاشف 2-(5- برومو - 2 - بريديل ازو) 5 (n- - بروبيل n - سلفوبروبيل امينو)انيلين لتعين البلاديوم في مخلفات وقود السيارات وفي حشوه الاسنان اذا يتفاعل الكاشف سريعا مع البلاديوم عند PH(302)وبنسبه فلز ::ليكاند (1:1) مكونآ معقد لون ازرق وله طول الموجي الأعظم (612)نانومتر وامتصاصية مولاريه (908*10^4) لتر، مول .سم1- وباستخدام التقنية نفسها تم فصل وتعين البلاديوم عن بقية الايونات الفلزية ثنائية التكافؤ Ni Fe -Co- من دون حدوث تداخل الى حد (10 - 20)ملغم. لتر

وفي دراسة مماثلة استخدم (TAN) (46-47) لتعين ايونات الخارصين والنيكل والحديد الثنائية التكافؤ في الماء وفي PH مختلفة اما في مجال السبائك(48-49) فكان لمركبات الازو دور كبير في تعين نسب الايونات الفلزية فيها فقد قدر النيكل (II) في السبائك(باستخدام الليكاند 4(5سلفو-2- ثايازول)ريزوسينول عند PH(605)حيث اعطى معقدا طوله الموجي الاعظم (500) نانومتر كما قدر الكروم في(50-51)سبيكة من الستيل باستخدام كاشف (TAR)لأنه يعطي انتقائية عالية جدا مع الكروم وباستخدام (EDTA) كعامل حجب وكان PH لمحلول (507)اعطت هذه الدراسة نتائج مقبولة اذا كانت الامتصاصية المولاريه(27300) لتر. مول

.سم ...وقد وجد انه من الممكن تعين الكروم ضمن المدى (3-0.05)مايكرو غرام ومن الاستخدامات الصناعية المهمة لمركبات الازو ومعقداتها كونها اصباغ ذات جوده عالية اذا استخدمت في صناعة الانسجة الصوفية والقطنية والالياف الصناعية والجلود .. وقد كان للجلود النصيب الاكبر (90%) من هذه الاستخدامات ولقد اثبتت هذه الاصباغ فعاليتها وثباتها وشدة لونها فظلا عن سهولة استخداماتها(52-53) كما تم استعمال مركبات الازو ومعقداتها وبشكل واسع في مجال الاطعمة(54-55) والادوية ومواد التجميل مما دعا الباحثين في دراسة التأثير البيولوجي لهذه المركبات وقابليتها على تثبيط نمو الاورام الخبيثة(56) وكذلك ميكانيكية الاختزال البولاروغرافي والذي يوازي عمليات الايض الغذائي لهذه المركبات في داخل الكائنات الحية (57-58)

5-1 تصنيف وتسمية ليكاندات الازو:

تعد مركبات الازو من الكواشف العضوية حيث تحتوي على مجموعة الازو الجسرية N= N_ بسب التوسع الكبير في تحضير الاصباغ التي تنتمي الى انواع مختلفة من المركبات لذلك ارتبط تصنيفها وتسميتها العلمية بصعوبات كبيره نتيجة تنوع تركيبها الكيميائي وطرق الحصول عليها ومجالات استخدامها ولأن الشركات المنتجة كانت تطلق على الاصباغ نفسها اسماء مختلفة تجارية وليس لها صلة بالتركيب الكيميائي للصيغة لذلك فقد دفعت الحاجة الى وجود نضام تصنيف عالمي متفق علية وقد تحقق ذلك فعلا واصبحت الاصباغ تصنف بطريقتين::

الاولى:: يعتمد على التركيب الكيميائي وهو يستخدم من قبل المصنعين للأصباغ

الثانية::يعتمد على طبيعة استخدام الصبغة وهذا النظام يستخدم من قبل المستهلك

وبذلك اصبح لكل صبغة نضام تصنيف اصباغ الازو حسب عدد مجاميع الازو الى اصباغ احادية الازو واصباغ ثنائية الازو واصباغ ثلاثية الازو واصباغ متعددة الازو او قد تصنف اصباغ الازو الى اصباغ حامضية تبعا لاحتوائها على مجاميع اكسوكرومية ذات طبيعة حامضية مثل OHاوCOOHاو ذات طبيعة قاعدية اذا احتوت على مجاميع NRHاو NH2اوNR2

وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد التصنيف في هذه الحالة الى عدد وقوة هذه المجاميع. ويمكن ان تصنف الاصباغ حسب تركيبها الكيميائي الئ اصباغ الازو

وأصباغ المعقدات الفلزية واصباغ الانتراكوينون .. الخ او طبقا لاستخداماتها مثل اصباغ فعالة واصباغ نسيجية وتكون بعض الاصباغ ذائبة في الماء عند احتوائها على مجموعة واحدة من حامض السلفونيك او اكثر .. كما يمكن أيضا ان تصنف هذه الاصباغ حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشرة واصباغ مثبتة واصباغ مظهره (59-60)...

6-1 في مجال الكيمياء اللا عضوية يوجد عدة اساليب لتصنيف مركبات الازو ذات أهمية البالغة وتصنف كالاتي ::

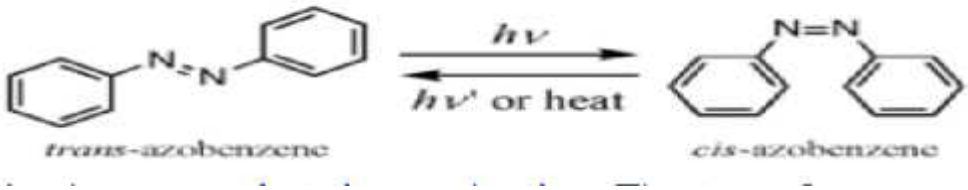
اعتمادا على ارتباط المجموعة الفعالة الجسرية بمجاميع عدة :::

1ـ مركبات الازو الاليفاتية ::

هي المركبات ترتبط فيها المجموعة الجسرية بمجاميع عديدة ومختلفة اليفاتية (R-N=N-H) فقد ترتبط مجموعة اليفاتية واحدة أو أثنين من الطرفين للمجموعة الجسرية وتسمى هذه المركبات اصباغ الازو الاليفاتية ... ويعد هذا النوع من المركبات من اشهر انواع الاصباغ المعروفة والتي لا توجد في المنتجات الطبيعية (61)وتعد هذه الاصباغ ومعقداتها الفلزية قليلة الانتشار والاستعمال وذلك لعدم ثباتها وتفككها السريع الى الهيدروكربون والنتروجين (62)ويعتبر المركب اثلين كلايكول ازو المتعدد مثالا لهذا النوع(63)

2ـ مركبات الازو الاروماتية::

يمثل هذا الصنف ضمن المركبات التي تكون فيها مجاميع مرتبطة على طرفي مجموعة الازو الاروماتية (Ar-N=N-Ar)فتسمى عندئذ اصباغ الازو الاروماتية ومن احسن امثلتها وابسطها مركب الازو بنزين (64)الذي يمتلك صيغتين السيز والترانس وفيها تقع حلقتا البنزين للشبيه سيز خارج المستوى لذرتي النتروجين ويعود السبب الى التأثيرات الفراغية التي تمنع وقوع الحلقتين في المستوى نفسة والذي يؤدي بالنتيجة الى منع حدوث الرنين بالشكل المتوقع(65)



اما تسمية مركبات اصباغ الازو الاروماتية فهناك تسميه خاصة لكل مركب استنادا الى انضمة التسمية في المركبات العضوية المختلفة حيث هناك عدة طرق منها إعطاء موقع وتسمية للمجموعة (Ar_N=N) وذلك بذكر موقع مجموعة الارتباط بجذر الاريل (Ar) ثم فتح قوس واعطاء رقم الموقع ارتباط الجذر الاريل بمجموعة الازو وذكر أسم مجموعة جذر الأريل بعد ذلك ذكر كلمة (azo) والتي تمثل المجموعة ـN=N ـ بعدها يتم غلق الأقواس وأخيرا ذكر الاسم التجاري أو العلمي الشائع لمجموعة الأريل ... ونتيجة لكثرة الاصباغ الأزو الأروماتية وتنوعها وماتملكه من إطالة في التسمية فلسهولة التداول بها تم ذكر صبغة مختصرة لاسم مركب الأزو الأروماتي تمثل أحرفا مشتقة من أسم هذا المركب فظهرت مختصرات كثيرة لأسماء هذه المركبات العديدة (66)ويعتبر هذا النوع من الأصباغ واسع الانتشار وذلك لأستقراريتها العالية واستخداماتها المتعددة في شتى المجالات .....

7-1 تصنيف مركبات الازو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية :::

1ـ مركبات الازو غير متجانسة الحلقة ::

حظى هذا النوع من مركبات الازو على أهمية كبيرة من ناحية الاستعمال بسب احتواء احدى الحلقات او كليهما على طرفي مجموعة الازو الجسرية على ذرة مغايرة وقد تحتوي الحلقة على ذرة النتروجين واحدة كما في الحلقة السداسية لكل من الكونيلين والبريدين وعندئذ تسمى تلك المركبات الكونيلين ازو والبريدين ازو ... وكما في المركبين

2ـ{(فنيل امينو)فنيل أزو} بيريدين و 1ـ{4ـ(8ـهايدروكسي كونيلين ـ5ـ يل) دايزنل)فنيل }ـ2ـ(4ـمثيل ـ بايبيرزين ـ1ـيل) ايثاثون .. (APEHQ)

اما النوع الاخر من مركبات الازو ذو الحلقة الخماسية غير المتجانسة والحاوية على ذرتي نتروجين وهي حلقة الاميدازول الخماسية ومشتقاتها ومن أمثلتها مركب الازو

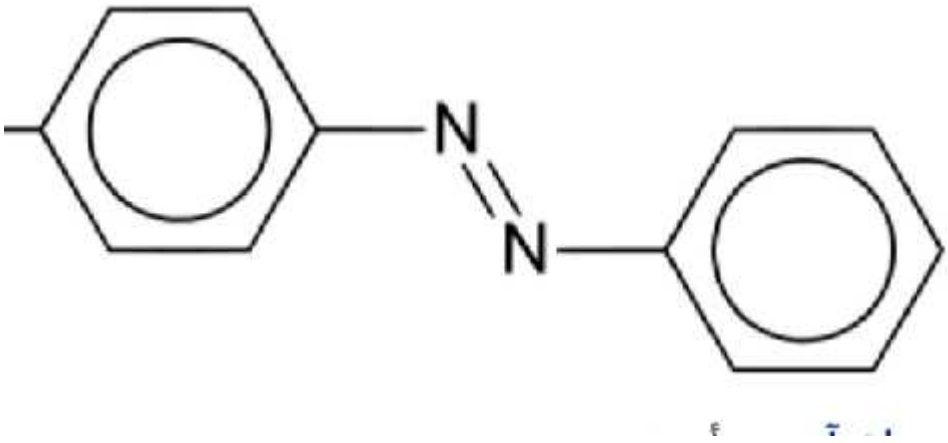
2ـ{1(2هايدروكسي ـ5ـ مثيل فنيل) ازو ـ4ـ5ـثنائي فنيل اميدازول .

او قد تحتوي الحلقة الخماسية على ذرتين مغايرتين (النتروجين والكبريت)وهي جزيئة الثيازول ومشتقاتها ويسمى المركب الحاوي على حلقة بمركب الثيازوليل ومن أمثلة المركب

4ـ{1,3ـبنزو ثيازول ـ2ـثنائي زنيل }NـNثنائي مثيل انيلين

2ـ مركبات الازو المتجانسة الحلقة ::

وهي المركبات التي ترتبط حلقتها الاروماتية المتجانسة على طرفي مجموعة الازو الجسرية ومن أمثلتها مركب الازو بنزين المبين صيغته في ادناه ::



وقد تحتوي احدى الحلقات المتجانسة او كلاهما على معوضات تختلف في السلوك الكيميائي من ناحية الصفة الحامضية والقاعدية أو المتعادلة أوقد تكون أحدى الحلقات أوكليهما مدغمة بحلقة بنزين ومن الامثلة البسيطة لهكذا نوع من المركبات هو المركب

1ـ{3ثلاثي فلورومثيل فنيل ازو }ـ2ـنفثول الذي حضر من تفاعل ثلاثي فنيل ديازونيوم كلورايد مع 2ـنفثول في وسط قاعدي ....

ان المركب المذكور اعلاه يحتوي على مجموعة جسريه واحدة في تركيبها حيث هناك العديد من المركبات تحتوي على اكثر من مجموعة ازو جسريه واحدة استطاع MiLadinora وجماعته من تحضير المركب 3ـ(4ازو بنزين كبريتات الصوديوم)ـ4ـ(8ـهايدروكسي ـ3ـ6 ثنائي كبريتات الصوديوم ـ7ـازو نفثالين امين } تلوين ....(67)

8-1 استخدامات اصباغ الازو ::

أولا :تستخدم كأصباغ Dyes

الاصباغ عموما سواء كانت كيمياوية او مستخلصة يجب ان يكون 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 (68) المنطقة المرئية (400-800) نانو متر ويجب ان تكون للأصباغ مجموعة حاملة للون ومجموعة سائدة للون من الاستخدامات المهمة الاصباغ الازو ومعقداتها كونها اصباغ جودة عالية استخدمت في صباغة الانسجة الصوفية والقطنية والالياف الصناعية والجلود ، وكان للجلود النصيب الاكبر (90%) من الاستخدامات ولقد اثبتت الاصباغ فعاليتها وثباتها وشدة لونها فضلا عن سهولة استخدامها

تمتلك اصباغ الازو الاروماتية حيث تكوش شدة عالية لعدم تمركز الالكترونات (π) اما مركبات الازو غير متجانسة الحلقة لها دور مهم حيث استعملت كليكاند الثيازول ازو يوصف ككاشف لمواد للصبغة ...

تستخدم لصباغة الانسجة وخيوط البولي استر والاكريلك والنايلون (8.9)ويستعمل في صباغة الالياف السيليوزية بدون استعمال المثبتات مثل صبغة (Blak deep direct) بسبب استقراريته

تجاه الضوء والرطوبة ويستخدم ايظآ للطباعة على الانسجة القطنية والحريرية (69-70) وتستخدم مشتقاتة في التصوير الفوتوغرافي

ثانيا: تستخدم للكشف عن العناصر

تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستخداماتها المتعددة وذلك لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية اذ تمتلك الكثير منها حساسية وانتقائية عاليتين مما جعلها محط انظار العلماء والباحثين (71-72)...

استخدمت مركبات الازو على نطاق واسع حيث استعملت 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) والخارصين (II)والكادميوم (II) والزئبق (II) باستخدام الليكاند

1- بارا(بريمدين سلفاميل) فنيل ازو 4،5 {ثنائي فنيل اميدازول (PSPAI)

ثالثا: تستخدم كمضادات للفطريات والبكتريا

بينت الدراسات الحديثة (73-74)بأن الكثير من الاحياء المجهرية تسبب أنواعا مختلفة من الامراض

كما انها بشكل فاعل بالمركبات العضوية واللاعضوية في الآونة الاخيرة اتجهت معظم الدراسات الحديثة الى الفاعلية التثبيطية لهذه المركبات على الاحياء المجهرية وكان اكتشاف العوامل الكيميائية العلاجية دور كبير للسيطرة على هذه الامراض ....

رابعا ::تستخدم في تقنية الاستخلاص

في مجال الاستخلاص فقد تم تحضير الليكاند ثنائي -N- (5_فنيل ازو _2- هايدروكسي-1- بنزلدين)-6,2 بردايل (75) رباعي التناسق حيث استخدم في تقنية استخلاص سائل –سائل لا استخلاص الايونات الفلزية الكوبلت والكالسيوم ثنائية التكافؤ من الطور المائي الى الطور العضوي

خامسا :تستخدم كبلورات سائلة

في مجال البلورات السائلة فقد تمكن Thaker وجماعته (76)من تحضير سلسلة من ليكاندات الازو – ازو ميثين الجديدة وهي
4-(4-n_الكوكسي بنزلدين امينو)- نفثالين _4_معوض 1_بنزين وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر المستقطب امتلاك جميع الليكاندات صفات بلورية سائلة .

هدف البحث

ان الهدف الاساسي لهذا البحث تتلخص في المحور التالي :

1- تحضير ليكاند ازو جديد يحتوي على مجموعة ازو واليكاند الازو الذي تم تحضيره هو (Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol

1- تشخيص تراكيب ليكاند الازو الجديد المحضر بالوسائل التشخيصية والتحليلية المتاحة بغية التعرف الى مواقع التناسق المتاحة في الليكاند ..

2- سهولة تحضير الليكاند المحضر مع تثبيت الظروف المثلى من تراكيز ونسب مولية ودوال حامضية وقاعدية ضعيفة ..

3- اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الازو المحضر قيمتين امتصاص عظمى (λ_{max}) عند الاطوال الموجية عالية ...

الفصل الثاني

الجزء العملي

1-2 المـــواد المستخدمة: Chemicals

يوضح الجدول (2-1)أهـم المـــواد الكيميائية المستخدمة في البحث:

NO	Substance	FORMULA
1	Sodium nitrite	$NaNO_3$
2	Hydrochloric acid	HCl
3	Sodium Hydroxide	NaOH
4	2-amino phenol	C_6H_7NO
5	ethanol	C_6H_5OH
6	enline	C_6H_7N

2-2الاجهزة المستخدمة instruments

تم استعمال الاجهزة الاتية للقياسات التحليلية والفيزيائية لتشخيص الليكاند المحضر ::

1 . الميزان الكهربائي:

تم ضبط الاوزان المطلوبة من الليكاند والمواد الاخرى المستعملة بواسطة الميزان الحساس ذي اربع مراتب عشرية ،، وموديل GMBHلشركة Sartorius الالمانية في قسم الكيمياء \ كلية التربية \ جامعة القادسية

2. المسخن الكهربائي:

استخدام المسخن الكهربائي والمحرك المغناطيسي لتحضير الليكاند من نوع Lab Tech كوري المنشأ في قسم الكيمياء \كلية التربية \جامعة القادسية

3.الفرن الكهربائي

: تم استخدام الفرن الكهربائي لتجفيف الليكاند المراد باستعمال فرن من نوع Lab Tech كوري المنشأ في قسم الكيمياء \كلية التربية\ جامعة القادسية

4.جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية uv–vis

استخدمنا هذا الجهاز لتحديد الطول الموجي الاعظم وتم اجراء القياس في جامعة القادسية \كلية التربية\ قسم الكيمياء ،، ومنشأ الجهاز (shimadzu – uv – visb 1650 pc)

5. جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء :

سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر في حالة الصلبة ومزجة مع بروميد البوتاسيوم باستعمال الجهاز shimadzu FT–IR spectrophotometer في قسم الكيمياء \كلية التربية\ جامعة القادسية

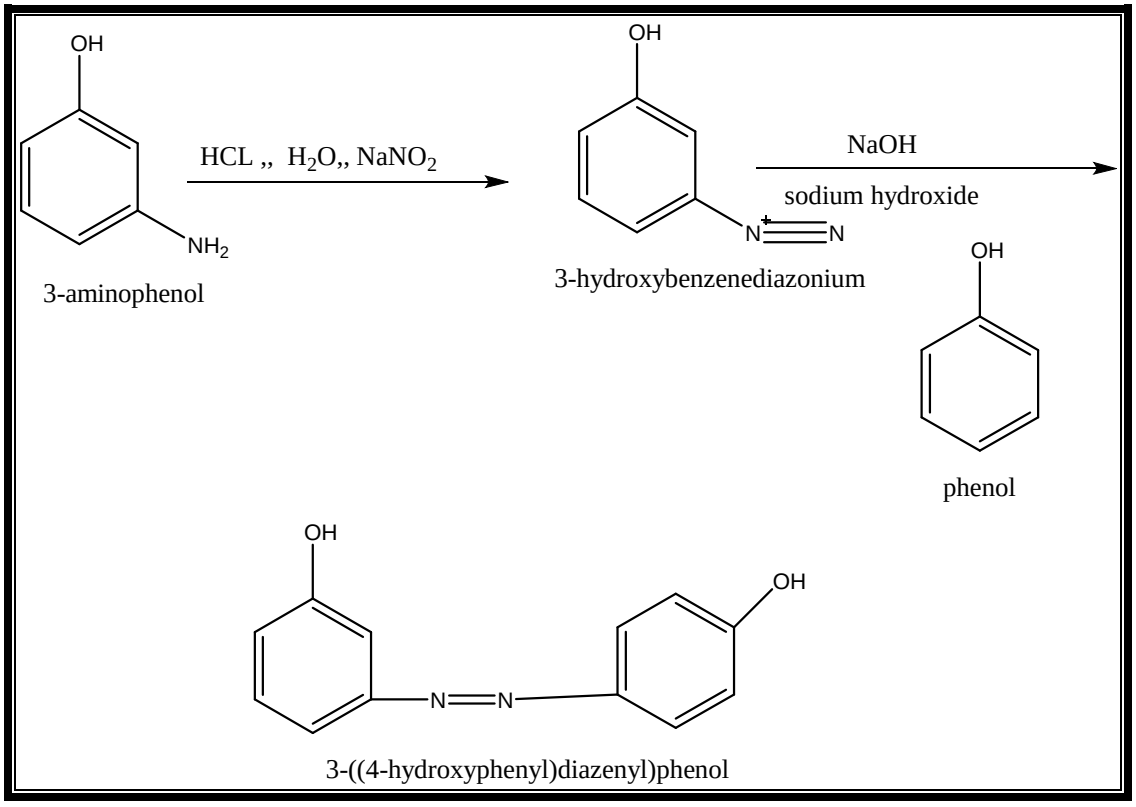
2ـ 3 :: تحضير الليكاند

Z)–3–((4–hydroxyphenyl)diazenyl)phenol)

حضر الليكاند بالاعتماد على الطريقة المقترحة من قبل الباحث مع اجراء بعض التحويرات حيث أذيب

2–امينو فينول في مزيج مكون من 5مل من 12مولاري حامض الهايدروكلوريك و 15مل من الماء المقطر

و 10مل من الايثانول .. برد المزيج الى درجة (5–0)مئوية واضيف له محلول 1.4غم (0.02) مول من نتريت الصوديوم المذابة في 30مل ماء مقطر قطرة قطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5مئوية.. ترك المحلول ليستقر لمدة 15دقيقة لإتمام عملية الديدزة .أضيف محلول محلول ملح الديازونيوم هذا قطرة فقطرة مع التحريك المستمر الى محلول 0.68غم (0.01) مول من الفينول المذاب في مزيج من الإيثانول 150مل و 30مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% المبرد الى درجة 5مئوية .. لوحظ تلون المحلول باللون البرتقالي الغامق وبعد اتمام عملية الاضافة ترك المحلول في حالة حركة مستمرة لمدة ساعة واحدة وبعدها ترك المحلول الى اليوم التالي اضيف له ماء مقطر فلوحظ ظهور راسب برتقالي رشح الراسب برتقالي رشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر واعيدت بلوراته باستخدام محلول الايثانول – ماء (1:1)..



3-aminophenol

3-hydroxybenzenediazonium

phenol

3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol

مخطط (1-2) تحضير الليكاند Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)pheno l

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

3-1 دراسة اطياف المحاليل الليكاند::

اجريت سلسلة من الدراسات الطيفية لليكاند المحضر وذلك لغرض تشخيصه ومعرفة اطوال الموجية العظمى وقيم الامتصاصية حيث تم قياس الاشعة الفوق البنفسجية – المرئية وتمت ايظآ دراسة الاشعة تحت الحمراء لليكاند الناتج

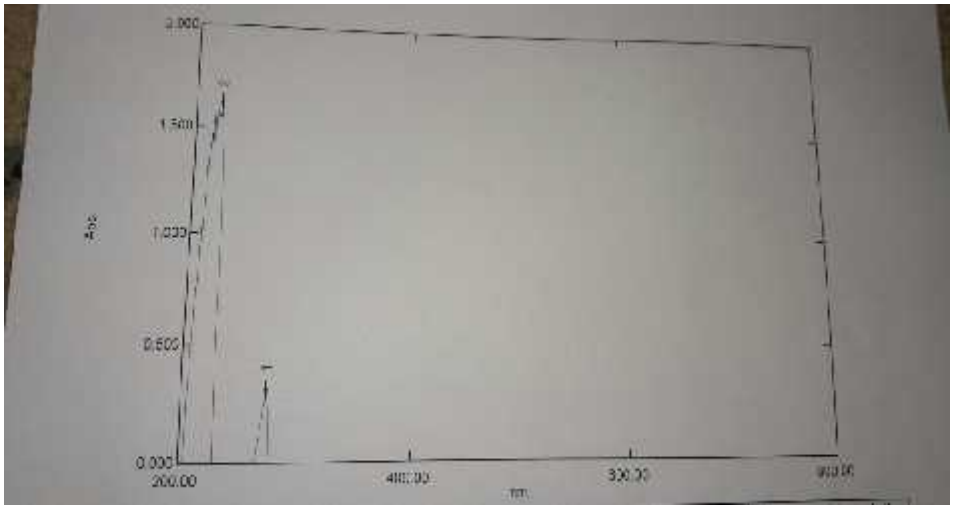
3-2 دراسة الطيفية للأشعة الفوق البنفسجية – المرئية

تعد الطريقة الطيفية _ اللونية باستخدام اشعة (UV- VIS) واحده من اكثر الطرق الشائعة الاستعمال في تقدير كميات متناهية الصغر لمختلف المواد بسب دقتها العالية فضلا عن بساطتها وسرعتها . وفي الآونة الأخيرة اصبحت كيمياء معقدات ليكاندات الازو مادة للعديد من الدراسات الطيفية المتنوعة ..حيث اضهرت اطياف (UV-VIS) لليكاند المحضر في الايثانول قمتين الاولى ما بين (273-222) نانومتر .والثانية ما بين (284-232) نانومتر واللتان تمثلان اثارة موضعية ($\pi \text{----} \pi^*$) ..

حيث أظهرت أعظم قيمة للامتصاصية عند الطول الموجي(222.50) التي قيمته (1.585)

NO	P\V	Wavelength	Abs.	Description
1	↑	273.00	0.269	
2	↑	222.50	1.585	
3	↓	284.50	0.602-	
4	↓	232.00	-0.602	

جدول (3-1) نتائج الاشعة الفوق البنفسجية – المرئية



شكل (3-1): طيف الاشعة الفوق البنفسجية – المرئية UV-VIS

3-3 الدراسة الاشعة تحت الحمراء

لقد اعتمدنا في تشخيصنا لمواقع الحزم في اطياف المعقدات على ما توفر في الادبيات حول مواقع حزم مجموعة الازو الجسرية (N=N)ويلاحظ ان الحزم في اطياف المعقدات الفلزية قد عانت من تغيرات في الشدة والمواقع اذا ما قورنت مع حزم الليكاند الحر (L_1) فضلا عن ذلك حدوث ازاحات صغيرة او كبيرة لمعظم هذه الحزم وان التغيرات الحاصلة دليل على حدوث التنسق وتكوين المعقدات التناسقية .. ومن اجل دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر ومعقداته الفلزية قيد الدراسة ارتأينا تقسيم الاطياف الى منطقتين طيفيتين هما المنطقة المحصورة بين 1700-4000سم$^{-1}$ والمنطقة المحصورة بين 400-1700سم$^{-1}$..

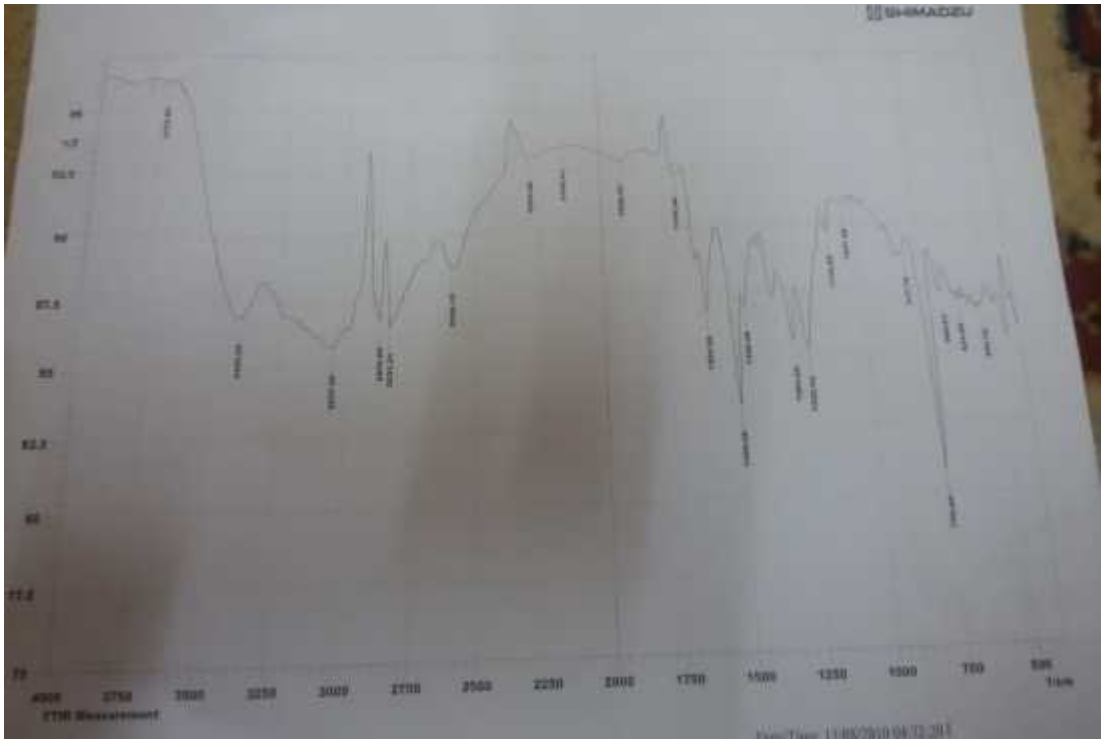
1- منطقه المحصورة بين 1700-4000سم$^{-1}$

اظهر طيف مركب الازو (L_1) حزمة عريضة ومتوسطة عند التردد 3733.93 تعزى الى مجموعة هيدروكسيل الحلقة الفينولية وان هذه الحزمة يحدث فيها تغير الشدة والموقع لجميع اطياف المعقدات الفلزية دلالة على حدوث التاصر عن طريق مجموعة OHالفينولية بعد ان تفقد بروتونها

2-منطقة الطيف المحصورة بين 400-1700سم$^{-1}$

اظهر طيف مركب الازو (L_1) حزمة قوية عند التردد 1604.66 تعود الى التردد الامتصاصي للأصرة (C=N)لحلقة الثيازول وهذه الحزمة حصل لها تغير في الموقع والشكل وحدوث ازاحة سالبة دلالة على حدوث التاصر عن طريق ذرة النتروجين التابعة لمجموعة الازو ميثين لحلقة الثيازول بينما اظهر طيف الليكاند الحر حزمتين متوسطة عند التردد 1496.66-1458.08سم$^{-1}$تعود الى مجموعة الازو الجسرية (N=N)تزاح الى تردد اقل من 1604.68-1458.08سم$^{-1}$ في المعقدات الفلزية قيد الدراسة عند مقارنتها مع طيف الليكاند الحر .وهذه اشارة الى مشاركة مجموعة الازو في عملية التنسق مع الايونات الفلزية كذلك اظهر طيف الليكاند الحر حزمة عند 1110.92 تعود الى التردد للأصرة (C-S) لحلقة الثيازول التي لا يحدث لها تغير في الشدة والموقع دلالة على عدم اشتراكها في التنسق بجميع المعقدات الفلزية تظهر حزمة جديده في المنطقة البعيدة من طيف IR عند التردد532.32 -416سم$^{-1}$وهي غير موجودة في طيف الليكاند الحر تعود هذه الحزمة الى الترددات الامتصاصية للأواصر فلز-نتروجين وفلز- اوكسجين على التوالي وهي تفسر ارتباط ذرات الاوكسجين والنتروجين مع الايون الفلزي ولذلك فأن طيف IR يشير الى كون الليكاند (L_1)يسلك كاليكاند ثلاثي السن خلال عملية التنسق عن طريق ذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية وذرة النتروجين مجموعة الازو الجسرية الاقرب لحلقة الفينول ونتروجين حلقة الثيازول غير المتجانسة ان التغيرات الكثيرة دليل يضاف الى ما سبق من ادلة حول حصول عملية التنسق بين الليكاند والايونات الفلزية قيد الدراسة لتكوين المعقدات الفلزية..

g



شكل (3-2) طيف الاشعة تحت الحمراء IR

الفصل الرابع

الاستنتاجات والتوصيات

ð Ygi Yoi Ui gu ll

الاستنتاجات:

من خلال دراستنا لليكاند الازو المحضر استنتجنا النقاط التالية ::

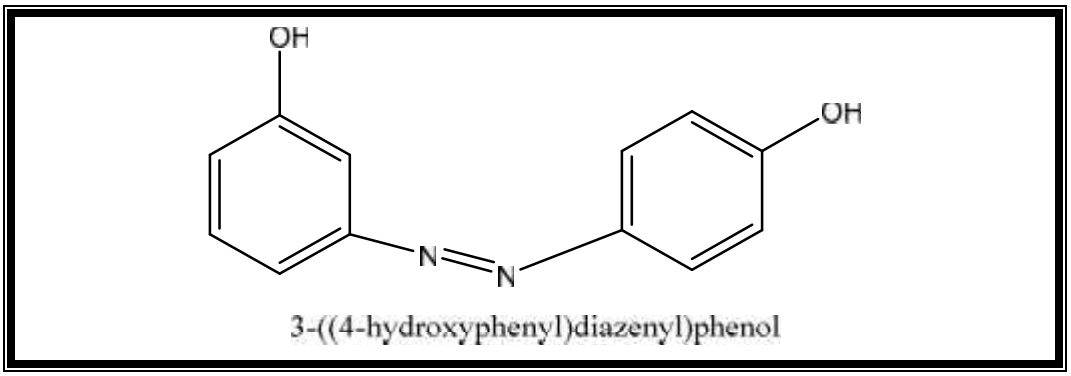
1- سهولة تحضير الليكاند المحضر بطريقة التقليدية

Z)-3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol

2- اضهرت اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الازو المحضر ازاحة حمراء حيث ظهرت قيم الامتصاص العظمى قمتين عند الطول الموجي (222050) و (273.00)

3- تم استخدام ليكاند الازو كأصباغ لصباغة الانسجة القطنية لما تتميز به من الوان زاهية وقد لوحظ ان الوان هذا الليكاند تتميز بالوان ثابتة وذات مقاومة عالية للغسل والمنظفات وضوء الشمس والاحتكاك..

4- تبين الصيغ التركيبية لليكاند الازو كما في الشكل التالي



3-((4-hydroxyphenyl)diazenyl)phenol

التوصيات: Recommendation

1-استعمال الليكاند المحضر في الكيمياء التحليلية للتقدير الطيفي او لاستخلاص ايونات العناصر قيد الدراسة

2-لغرض زيادة الصفة الكيليتية لهذه الليكاندات وزيادة التناسق بينهما وبين الايونات الفلزية وضع مجاميع مانحة حاوية على ذرات النتروجين او الاوكسجين او الكبريت

3-أجراء دراسة موسعة ومعمقة لليكاند المحضر على الاورام السرطانية لما لها من تأثير حيوي في تثبيط الخلايا السرطانية وفق ما ورد في الادبيات بهذا الخصوص

5- دراسة تاثير عوامل مساعدة اخرى على الليكاند الازو المحضر

1-Catherine E.Housecreoft& Alan G. sharp , "lnorganic Chemistry ,2nd ed . ; prentice Hall\ pearson Education : Essex , UK , 2005.

2-V. Mkepeni ,G. Ebong and I . boot ;J.of Chemistry ;2008

3-L.F.Lindoy; '' The Chemistry of Microcyclic Ligands complexes'' ,Cambridge University press , 1989

4-H.Lucaus;''Organic Chemistry'',2nd edition American Book Company,New York;1960,484-488.

5-H.Beyer,''Organic Chemistry'', Edition Leipzig.1963,P.457.

6-G.M.Loudon;Organic Chemistry,1984, 1214- 1217.

7-A.Bahl and B.S.Bahl;Advanced Organic Chemistry, 2010.P1269.

8-F.A.Carey; Organic Chemistry,. 2006 , P979.

9-K.J.AL-Adely;Nat.J.Chem.2007 ,28, 585,.

10-IUPAC, ''Compendium of Chemical Terminology'', 2nd ed.(the ''Gold Book''),1997.Online corrected version: 2009.

11-S.Patel , ''The Chemistry of the Hydrazo,Azo and Azoxy Group'', John Wiley and Sons,London,New York ,Part(1) , 1975.

12-R.0hme,;H.Preuschhof, H.U Heyne ;. ''Azoethane'', ; Org.Synth. Coll.1988.6,78.

13-J.P.Schirmann, P.Bourdauducq''Hydrazine'' in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry'', Wiley-VCH,Weinheim,2002.

14-T.Ishizuki,H. Wada and G. Nakagawa; Anal. Chem.Acta.,1988,212,253

15-K.Golka,S.Kopps, Z.W.Myslak.; ''Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability''. ToxicologyLetters,2004

16-S.Ikeda, Y .Murakami and K.Akatsua;Chem .Lett; 1981,363

17-y.M.Iass,N.T.Abdel-Gheniand M.O.Aboudan, j. Indian chem. Soc.,LX, 1983

18-J.H. BOwic,G.E.Lewis and R.G.COOKS ; Chem.soc;(B),1967

19-P.K.Ghosh, saha and A. Mahapatra ; chemistry central jornal,2007

20-N.AL-Kheshali, M.SC.thesis, University of Baghdad, 2001

21-R.Sharm , M.Singla and K.C.Kalia , lndian Journal of chemistry;1996

22-P.P. Hankare, A.H. Jagtap, S. S. Chavan, P.S. Battase and S.R. Naravane, J. Indian. Chem. Soc. 2001

23-O.Issa , J. A- Qadisia for pure sci., 2010

24-P.P. Hankare, A.H.Jagtap, S. S. Chavan, P.S. Battase and S. R. Naravane, J. Indian. Soc. 2001

25-M.Basheer, D.kamala kshy , K. K. kutty; J. Serbian chem. Soc. , 4014

26- A.Siriraks and H.Kingston ; Anal . chem ., 62 (1990)1185.

27-H.Lu , S.Mou , y. yan Tong and J. Riviello ; J.Chromatogr. A, 800 (1998) 247.

28-F. Umland , A.Janssen , D. Thieg and G. Wiinsch ; ''complexes in analytical chemistry '' , J 0hn Wiley and sons Lnc., (1975)

29-V.Grdin and S.Luterotti;Croatica Chim.Acta.,73(2000) 23.

30-S.Khaled and M.Hassanien; Anal.Sci. , 19 (2003) 1219.

31-K.Ohshita , H.Wada and G.Nakagawa ; Anal.Chim. Acta. , 176 (1985)41.

32-J.Mendez and J.Povon ; Talanta , 35 (1988) 293.

33-J.Mendez , B .Cordero ,J.pavon and J.Miralles ;Analyst , 113 (1988)249.

34-N.shrivastava and K.S Pite ; J.Indian Chem. Soc . , LX (1986) 708.

35-K.Grudpan ; Talanta , 36 (1986) 1005.

36-A.Amin ; Anal. Lett. , 27 (1994) 95.

37-Z.Yurui , J.Wanquan and J.Guandb L.Wei ; Indian J.Chem. ,35A (1996)1009.

38-C.Lee , J.S.Kim. , M.Suh and J.Guand L.Wei;Indian J.Chem.Acta , 339 (1997) 303.

39-K.Isshiki and E.Nakayama ; Anal. Chem. , 59 (1987)291.

40-F.Pollard , G.Nickless , H,Jenkins , A,Macdonald and T.West ; Editors,''Proccedings of the International Symposium Analytical Chemistry'' Birming Univ. ,Elesevier Publisher Co. ,(1963).

41-J.Miura ; Analyst, (London) , 114 (1989) 1323.

42-Y.Yang and Q.Lin ;J.Chin. Chem Soc. ,51 (2004) 19.

43-J,Stahlberg ; J.Chromatogr.A, 855 (1999)3.

44-J.Posta , H.Berndt , S.Luo and G.Schaldach ; Anal. Chem. , 65 (1993)2590.

45-Z.Li , G.Yang , B .wang , C.Jiang and J.Yin ;Chromatogr.A ,971 (2002)243.

46-L.Teixeira , A.Costa , S.Gavrigues and M.Guardia ; J.Braz. Chem.Soc. ,13 (2002)54.

47-P.Ortega , A.Dias , M.Reguera and L.Capitvallevey ; Anal. Chem. Acta. ,355 (1997) 115.

48-M.Korn , A.Fevreire , L.T.eixeire and A.Costa ; J.Braz. Chem. Soc. ,10 (1999) 46.

49-R.M.urity , R.Dash and D.Rao; J.Indian Chem.Soc. ,LXI (1984)181.

50-L.Carvalho , A.Costa and L.Teixeira ; J.Braz.Chem. Soc. , 15 (2004) 153.

51-T.Nagahiro , M.Salake , J.Lin and B.Puri ; Analyst 109 (1984) 163.

52-0.Prabhaharan and H.Nair ; Indian J.Chem. , 35A (1996) 771.

53-A.Penchev and N.Gadjev ; Dyes and Pigmrnts , 19 (1992 113.

54-V.Shinde ; Indian J.Chem. ,27A (1988) 921.

55-L.Lilai and Y.Yang ; J.Chin. Chem. Soc. , 52 (2005) 1201.

56-P.Meffin , R.Williams, T.Blaschke and M.Rowland ; J.Pharm Sci. , 66 (1977)135.

57-B.Gallo and R.Alonso ; Analyst , 112 (1989) 975.

58-L.Delacruz , J.Pingarron and L.Polodiez ; ElectroChimica. Acta , 31 (1986) 119

59-M.S.Masoud,E.Abd El-Moniem Khalil,S.Abou El-Thana Abo El-Enein and H.M.Kamel,E.J.of Chem.,2(3),(2011)

60-T.Abd-Alameer Helal , I.J. of Innovative VOI.2,No.3,(2014)

61-A. F . bickel and W . A. waters , Rec. trav . chim. 69,312, (1950)

62-Q. F . Hu, G. Y . Yang, Z.J. Huang and J.Y . Yin, Talanta, 58 , (2002)

63-Hao Sun, Daniel J. Dobbins, Yuqiong Dai, Christopher P . Kabb, Shijian Wu, Jawaher A. Alfurhood, Carlos Rinaldi, and Brent S. Sumerlin,ACS Macro Lett.,5,(2016)

64- Swatil, G., R. Karnawat , I. K. Sharma and P. S. verma , Int. J. Of Applied Biology and pharmaceutical Technology., 2(2), (2011)

65-A. Cembran, F . Bernardi, M. Gaeavelli, L. Gagliardi and G. Orlandi, J. AM. Chem. SOC., Vol. 126, NO. 10, (2004)

66-A.K.Hassan Al-Rekabey, M.SC. Thesis., University of Kufa, (2006).

67سعد عزيز عطيه: تحضير والتشخيص الطيفي **والحراري لبعض المعقدات** الفلزية **المشتقة من** ليكاندات **صبغة الأزو** الأحادية الجديدة غير **متجانسة الحلقة** 2-(2-(1_هايدروكسي -4- مثيل فنيل)**ازو**)اميدازول **ودراسة** فعاليتها البايلوجية ، **رسالة** ماجستير ،**جامعة** القادسية ، كلية **العلوم** ،**قسم** الكيماء ، 2007

68-K.isshiki of E nakayama ; anal chem. 59 (1987)

69-V.parikh: ''Absorption Spectroscopy of Organic molecules'' John Willy (1984)

70-G. Bonder and H.pardu ;''chemical and Expermental science''John Willy (1984)

71-B. shunlichiro and D. carter and Q.fernand; chem. Comun .,(1967)1301

72-K.Grudpan; Talanta36(1988)293

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

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

75-M.K.Agarwal , M. Kawshki , And A. singhal; J . of pure and Applied sci and teach 2012

76-H. H, Eissa: Int j. curr. Res. Pharma.sci (2015)