جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

حساب ثوابت الأستقرار لعدد من المعقدات المشتقة من تفاعل عدد من أصباغ الأزو مع بعض العناصر الانتقالية ، دراســـة نظرية وعملية

أمل اسماعيل محمود ساعد

رسالة ماجستير

الكيمياء

بأشراف

الأستاذ

الدكتور عماد عبدالاله صالح الحيالي

1442 هـ

2020 م

الخلاصـــة

تضمن هذا البحث تحضير خمسة من أصباغ الأزو من إقران مركب حلقي غير متجانس (2–امينوثايازول) او (2–أمينوبنزوثايازول) مع الريزورسينول وميتا أمينو فينول وبيتا نفثول عن طريق تكوين أملاح الدايازونيوم.

لقد تم تشخيص الأصباغ المحضرة باستخدام بعض التقنيات الطيفية مثل طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الاشعة المرئية–فوق البنفسجية وتقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي لنوى ذرة الكاربون C_{13}-NMR وايضا من خلال بعض الخصائص الفيزيائية مثل درجة الانصهار والوزن الجزيئي ومعامل الامتصاص المولاري ε_{max} واللون. واشتمل البحث ايضاً حساب ثوابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة في المحاليل من تفاعل هذه الأصباغ مع الأيونات الفلزية الثنائية للكوبلت والنيكل والنحاس. وقد استخدمت طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) لحساب نسبة اتحاد فلز– ليكند. وقد اظهرت الدراسة أن نسبة تكون المعقدات للصبغات (TAR) 4(thiazol-2 yldiazenyl)benzene-1,3-diol و (TAm) 5-amino-2-(thiazol-2-yldiazenyl)phenol و (TAN) 1-(thiazol-2-yldiazenyl)naphthalen-2-ol مع أيونات الكوبلت والنيكل والنحاس كانت (1:1)، بينما كانت نسبة تكون المعقدات للصبغتين (BTAR) 4-(benzo[d]thiazol-2-yldiazenyl)benzene-1,3-diol و(BTAN) 1-(benzo[d]thiazol-2-yldiazenyl)naphthalen-2-ol مع الكوبلت والنيكل (2:1) باستثناء أيون النحاس حيث كانت النسبة (1:1).

ولأجل الحصول على افضل الظروف التي تعمل على تحقيق اكبر تداخل بين الفلز والليكاند وبالتالي الحصول على اعلى استقراريه فقد اشتمل البحث على دراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة في قيم ثوابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة مثل تأثير التركيز وتأثير الزمن وتأثير الدالة الحامضية (pH) وتأثير درجة الحرارة. وبالاعتماد على نتائج تأثير درجة الحرارة على قيم ثوابت الاستقرارية تم حساب الدوال الثيرموداينميكية (ΔG^o, ΔH, ΔS^o) للأنظمة المدروسة، وقد اظهرت قيمة ΔH السالبة الى ان التفاعل هو باعث للحرارة، وأن قوة التداخل بين

الفلز والصبغة هو من النوع الضعيف ولربما يكون تاصر فيزياوي (اصرة هيدروجينية او قوى فاندرفالز)، كما تشير قيم ΔG^o السالبة الى ان تكون المعقدات يحدث بصورة تلقائية، اما قيم ΔS^o كان لها دور فعال في تحديد عشوائية التفاعل واستقراريه المعقدات. كما اشتمل البحث على تطبيق نموذج لدراسة حركية تفكك المعقدات الناتجة من تحضير الصبغة TAR مع ايونات الكوبلت والنيكل والنحاس الثنائية وبالاستعانة بنتائج تأثير الزمن اظهرت نتائج الدراسة الحركية ان تفكك المعقدات المدروسة يخضع لقانون المرتبة الاولى.

من أجل تقديم الدعم للنتائج التي تم الحصول عليها في الجزء العملي ، تم إجراء بعض الحسابات النظرية لتحقيق هذا الهدف. فقد تم تحديد مواقع الارتباط بين الأيونات المعدنية والليكاند. وتم دراسة العلاقة بين المتغيرات التي تؤثر في قيم ثوابت الاستقرار ومدى تأثيرها. وقد انجزت حسابات بعض المتغيرات الإلكترونية والطاقية وكذلك الأبعاد الهندسية للأصباغ عند التركيب الأمثل لها. كما تم دراسة مقدار الترابط بين قيم ثوابت الاستقرار مع قيم المتغيرات المحسوبة نظريا. تم تحديد تأثير طبيعة هذه المتغيرات في قيم ثوابت الاستقرار.

Abstract

The great importance of Azo compounds lies in their wide applications, especially in preparing many metallic complexes. They acquired their importance and interest by many researchers because of their distinctive color and high stability when used as dyes in the textile industries.

This research included the preparation of five azo dyes from the heterocyclic compounds (2-aminothiazole) or (2-aminobenzothiazole) by conjugation with resorcinol, meta-amino phenol and beta-naphthol through the formation of diazonium salts. The dyes were identified and diagnosed using spectroscopic techniques such as Infrared spectrum (IR), Ultraviolet (UV) visible spectrum, C13-NMR nuclear magnetic resonance spectrum and also through some physical properties such as melting point, molecular weight, molar absorption coefficient ε_{max} and color. This work is also involved calculating of stability constants of the prepared complexes from the interaction of these dyes with the metal ions of Co^{+2}, Ni^{+2} and Cu^{+2}. The continuous variation method (JOP method) was used to calculate the combination ratio of the Metal-Ligand complex. The study showed that, the ratio of complex formation of the dyes (TAR) 4(thiazol-2yldiazenyl)benzene-1,3-diol, (TAm) 5-amino-2-(thiazol-2-yldiazenyl)phenol, (TAN) 1-(thiazol-2-yldiazenyl)naphthalen-2-ol with cobalt, nickel, and copper ions were (1: 1), while the combination ratio of the complex formation of the two dyes (BTAR) 4-(benzo[d]thiazol-2-yldiazenyl)benzene-1,3-diol and (BTAN)1-(benzo[d]thiazol-2-yldiazenyl)naphthalen-2-ol with cobalt and nickel were found to be (2: 1) (L:M) except for the copper ion, the ratio was (1:1).

In order to obtain the best conditions to achieve the greatest overlap between the metal and ligand in order obtain the highest stability, the research included studying the effect of some factors that affecting the values of the stability constants of the prepared complexes such as the concentration effect, the time effect, the influence of the acidity function (pH), and the influence of temperature. Based on the results of the effect of temperature on the stability constants, the thermodynamic functions (ΔG^o, ΔH, ΔS^o) were calculated. The negative value of ΔH indicates that the reaction is exothermic and the interaction between metal and dye is a week type and involving physical bonds (either hydrogen bond or Vander Waals force) and negative values of ΔG^o indicate that the complexes

occur spontaneously. The ΔS^{o} value has an important role in system disorder and complex stability. The research also involved the kinetic study by following the decomposition of the complexes prepared from the dye TAR and Co^{+2}, Ni^{+2} and Cu^{+2} ions with time. The results of the kinetic study showed that the dissolution of the studied complexes is subjected to the law of the first order.

In order to provide support to the results obtained in the practical part, some theoretical calculations were carried out. The locations of the connection between the metal ions and the ligand is predicted. The relationship between variables affecting the values of the stability constants and the extent of their influence are investigated. The calculation of some electronic and energetic variables as well as the geometric dimensions of the dyes were estimated at their optimal structures. The stability constant values are correlated with the theoretically calculated parameters. The influence of these variables on the values of the stability constants were also determined.

University of Mosul

College of Education

for Pure Sciences

Calculation of Stability Constants of Complexes Derived from the Reaction of a Number of Azo Dyes with Some Transition Metal Ions, Experimental and Theoretical Studies

Amal Ismael Mahmood Saaed

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Prof.

Dr. Emad Abdulilah Saleh AL-Hyali

2020 A.D. **1442 A.H.**