



جامعة الموصل
كلية العلوم

**تحضير وتشخيص معقدات جديدة لأصبغ الأزوم مع عدد من
أيونات العناصر الإنتقالية**

رسالة تقدم بها الطالب
خالد وليد عبدالقادر الأنصاري

إلى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل وهي جزء من متطلبات درجة الماجستير في
اختصاص
الكيمياء اللاعضوية

باشراف

الأستاذ المساعد الدكتورة تماضر حمدون محمود

٢٠١٧ م

١٤٣٨ هـ

ملخص البحث

تضمنت هذه الرسالة تحضير وتشخيص عدد من معقدات الازو الجديدة للكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والمنغنيز (II) والخاصين (II) فضلا عن الفناديوم (IV). وقد حضرت الليكندات الازوية وهي [2-(4,2-ثنائي هيدروكسي فينيل)ثنائي ازنيل]انتراسين -10,9- ثنائي أون [DHZA] و [2-(2-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل فينيل)ثنائي ازنيل]انتراسين-10,9- ثنائي أون [DMZA] و [2-(5,3-ثنائي كلورو-2-هيدروكسي فينيل)ثنائي ازنيل]انتراسين-10,9- ثنائي أون [DCZA] و [2-(3,2-ثنائي هيدروكسي نفتالين-1-يل)ثنائي ازنيل]انتراسين-10,9- ثنائي أون [DNZA] و [2-(10,9-ثنائي اوكسو-10,9-ثنائي هيدرو انتراسين-2-يل)ثنائي ازنيل]-4,1-ثنائي هيدروكسي انتراسين -10,9-ثنائي أون [DAZA] ، وذلك بمفاعلة 2-أمينو انتاروكوينون مع عوامل اقتزان مختلفة وهي الفينولات المعوضة و 3,2-ثنائي هيدروكسي نفتالين و 4,1-ثنائي هيدروكسي انتاروكوينون . وقد شخصت المعقدات المحضرة بتقنيات مختلفة كالتقدير الكمي لمحتوى الكلور وتقدير نسبة فلز : ليكند والتوصيل المولاري وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الألكترونية فضلا عن القياسات المغناطيسية. وقد تم فصل 30 معقداً بوصفها معقدات متعادلة في الوسط الحامضي الضعيف . والتي عززت من خلال نتائج التوصيل المولاري التي أكدت الطبيعة غير الألكتروليتية لهذه المعقدات. بينت القياسات التحليلية أن المعقدات تكونت بنسبة (1:1) فلز : ليكند . كما أكد التحليل الكمي لمحتوى الكلور صحة الصيغة المقترحة لهذه المعقدات وهي [MLCl₂] . كما كشفت نتائج الأشعة تحت الحمراء أن الليكندات الازوية عملت كليكندات متعادلة ثنائية السن تناسقت مع الفلز من خلال ذرة الأوكسجين الفينولية وبتروجين مجموعة الازو (-N=N-) . وفي معقدات

الفناديوم تبين بأن مجموعة الكبريتات عملت كليكند ثنائي السن . كما بينت قياسات الحساسية المغناطيسية عند درجة 25°C أن المعقدات جميعها بارامغناطيسية ماعدا معقدات الزنك. ووضحت الأطياف الألكترونية في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية أن لجميع المعقدات إزاحة حمراء مقارنة بليكنداتها وحدد هذا الفرق بقيم ($\Delta\lambda_{max}$) والتي بلغت أقصاها في معقدات الليكند (DNZA) والمعقد $[Co(DNZA)Cl_2]$ ، قيم ثابت الاستقرار (K) ودرجة التفكك (α) لجميع معقدات الكوبلت حيث تراوحت قيمها بين ($2.7 \times 10^4 - 12.5 \times 10^4$) ونستنتج من هذا بأن جميع المعقدات مستقرة.

ومن خلال هذه المعطيات يمكن أن نستنتج بأن جميع المعقدات تكون رباعية التناسق ومعظمها رباعية السطوح عدا معقدات الفناديوم فهي خماسية التناسق ذات شكل هرم مربع القاعدة الأكثر احتمالاً.

except those of zinc which are diamagnetic . The electronic spectra in uv/vis region show bathochromic shift for all complexes compared with their ligands as indicated by ($\Delta\lambda_{\text{max}}$) values which reaches its maximum with (DNZA) ligand and $[\text{Co}(\text{DNZA})\text{Cl}_2]$ complex, The stability constants (K) and the degree of dissociation (α) for all cobalt complexes are determined. These complexes are stable since K values occur at (2.7×10^4 - 12.5×10^4).

From these data we conclude that all complexes expected to be four coordinate except vanadium complexes which are expected to be five coordinate.

- 115- A.Saha , P.Majumdar , S-M.Peng and S.Gowam :, Eue . J . Inorg. Chem , 2631-2639, (2000).
- 116- A.Masfumi , B.Thomas and J.Karl ; Dyes and Pigment , **63** , 225-230, (2004).
- 117- K.Najati , Z.Rezvami and M.Seyedahmadian ; "Dyes and Pigment" **83**, 304-311 , (2009).
- 118- M.A.Mohammad , Ph.D Thesis , University of Mosul , (1996).
- 119- A.S.Azouz , M.Sc., Thesis , University of Mosul , (1975).
- 120- I.J.Al-Nuri , M ,Sc., Thesis , University of Mosul , (1974).
- 121- Yoe and Jones , Ind . Eng . Chem . Anal.Ed **16** , 111 , (1944).
- 122- A.F.Harvey and D.L.Manning , J.Am.Chem.Soc., **72** , 4488 , (1952).

Abstract

This study includes preparation and investigation of several new cobalt (II) , nikel (II) , copper (II) , manganese (II), znic (II) and vanadium (IV) diazo complexes. The diazo ligands 2-((2,4-dihydroxyphenyl)diazenyl) anthracene-9,10-dione (DHZA) , 2-((2-hydroxy-4,5-dimethylphenyl) diazenyl)anthracene-9,10-dione (DMZA) , 2-((3,5-dichloro-2-hydroxy phenyl) diazenyl)anthracene-9,10-dione (DCZA) , 2-((2,3-dihydroxy naphthalene-1 -yl)diazenyl)anthracene-9,10-dione (DNZA) and 2-((9,10-dioxo-9,10-dihydroanthracen-2yl) diazenyl)-1,4-dihydroxy anthracene-9,10- dione (DAZA) , were prepared by coupling reaction between 2-amino anthraquinone dizonium salt and coupling agents those include substituted phenol 2,3-dihydroxy naphthalene and 1,4-dihydroxy anthraquinone . The prepared complexes have been characterized by various techniques , such as a quantitative determination of chloride content , molar ratio method , molar conductivity infrared spectra , magnetic susceptibility measurements and electroni spectra.

30 complexes have been isolated as neutral complexes from slightly acidic solution , as supported by molar conductivity measurements , which indicate the non-ionic character of these complexes.

The analytical data indicate (1:1) M:L ratio for the complexes. Chloride determination confirmed the suggested formula of the prepared complexes $[MLCl_2]$.The infared spectra revealed that diazo ligands act as neutral bidentate ligands , they coordinated with the metal through phenolic oxygen and the nitrogen atom of N=N group. In VO(IV) complexes SO_4^{2-} act as bidentate ligand . The magnetic susceptibility measurements at 25°C show the paramagnetic nature of all complexes