

## \*دراسة الظروف المثلى للتفكك الضوئي للمعقد المخلي فليل هايدراز ايدو- ثلاثي

## (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V)

تاريخ القبول: 2014\3\23

تاريخ الاستلام: 2013\9\15

نادية باقر حسين

حسن عباس حبيب

[nadia3445@yahoo.com](mailto:nadia3445@yahoo.com)[Chemistry.SCI.2013@GMAIL.COM](mailto:Chemistry.SCI.2013@GMAIL.COM)

قسم الكيمياء

كلية التربية

جامعة القادسية

**الخلاصة:-**

تم في هذا البحث تحضير المعقد فليل هايدراز ايدو-ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) و تشخيصه طيفياً باستخدام مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء. وكذلك تم دراسة حركية التفكك الكيميائي الضوئي لهذا المعقد المخلي من خلال تشيع محلول المعقد بضوء أحادي الطول الموجي  $\lambda = 365$  نانومتر وبدرجة حرارة 25 $^{\circ}$ م ولمدة 60 دقيقة وبمذيب الايثانول، وقد وجد أن مرتبة التفاعل الكيميائي الضوئي هي المرتبة الأولى. كذلك تم حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي  $k_d$  بواسطة متابعة التغيرات الطيفية خلال عملية التشيع. ولأجل الوصول للظروف المثلى لتفكك هذا المعقد، تم دراسة تأثير عدة عوامل على تفاعل التفكك الكيميائي الضوئي للمعقد تضمنت: دراسة تأثير تركيز المعقد حيث وجد أن أعلى سرعة تفكك قد سجلت عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5}$  مولاري. وكذلك دراسة تأثير التغير في شدة الضوء على سرعة التفكك فوجد أنه كلما ازدادت شدة الضوء الساقط ازدادت سرعة تفكك المعقد. كذلك تم دراسة تفكك المعقد في المدى الحراري 20-35 $^{\circ}$ م فوجد أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة التفكك، كما وجد أن طاقة التنشيط المعقد تساوي 20.209 كيلوجول \ مول. كذلك تم دراسة تأثير الدالة الحامضية ضمن المدى 3-11 فوجد أن سرعة تفكك المعقد كانت تزداد بزيادة قاعدية المحلول. كذلك تم دراسة تأثير عدة مذيبات كحولية على سرعة التفكك وهذه المذيبات هي ميثانول، ايثانول، أيزوبروبانول و 1- بيوتانول، فوجد أن أعلى سرعة تفكك للمعقد تحققت في الميثانول بينما أقل سرعة تفكك كانت في ايزوبروبانول. تم أيضاً دراسة تأثير امرار كل من الغازات النتروجين، الأوكسجين والهواء الجوي على سرعة التفكك ومقارنة النتائج مع النتائج المسجلة في حالة عدم امرار أي غاز فكانت أعلى سرعة تفكك قد سجلت بوجود غاز الأوكسجين كما إن أقل سرعة تفكك كانت بوجود غاز النتروجين.

إن ميكانيكية التفكك الكيميائي الضوئي للمعقد فسرت طيفياً، إذ إن الملاحظات التي تم التوصل إليها توضح أن هناك أكسدة - اختزال داخلي يحدث في هذا المعقد والنتج من عملية شطر أصرة فلز- ليكاند، مما يؤدي إلى أكسدة الليكاند واختزال أيونات الفلز لتكوين المعقدات المقابلة.

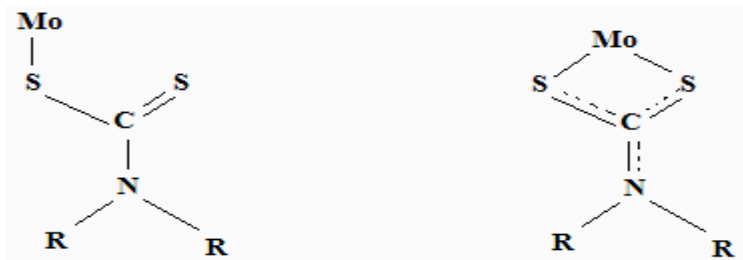
**الكلمات المفتاحية: الظروف المثلى، لتفكك الضوئي، فليل هايدراز ايدو، ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاربامات.**

**1- المقدمة**

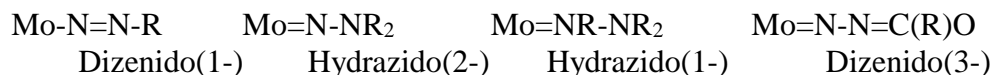
يمتلك الموليبدنوم عدد كبير من الحالات التأكسدية في مركباته تتراوح من II- إلى VI وكذلك فهو يمتلك عدداً كبيراً من الأعداد التناسقية تتراوح بين 4-8 مما أدى إلى امتلاكه كيمياء فراغية متنوعة<sup>(1)</sup>. كما يوجد عنصر الموليبدنوم في قشرة الأرض بكمية تقدر بـ 10<sup>-4</sup>% حيث يوجد عادة بهيئة أملاح الموليبدات، الكمية الموجودة للموليبدنوم في التربة والنبات أصبحت تشكل عاملاً مهماً في البحوث والدراسات في السنوات الأخيرة<sup>(2)</sup>، وبذلك أصبح للموليبدنوم العديد من التطبيقات في مجالات واسعة ومتنوعة منها الأصباغ<sup>(3)</sup>، مثبتات التآكل<sup>(4)</sup>، كابتات الدخان<sup>(5)</sup>، مضافات لزيت التشحيم<sup>(6)</sup>، وكذلك في صناعة الاسمدة<sup>(7)</sup>.

استخدمت معقدات ثنائي ثايوكاربامات مع عدد من فلزات العناصر الانتقالية<sup>(8,9,10,11,12)</sup>. هذا الليكاند يمكن أن يظهر استقرار عالي ضمن تشكيلة من الحالات التأكسدية والتناسقية. كذلك فإن دراسة الهندسة الفراغية لهذا الليكاند يمكن أن تُشير إلى تغييرات هامة في السلوك الكيميائي له عند ارتباطه بأيون الفلز وتكوين المعقدات<sup>(13)</sup>. يسلك أيون ثنائي ثايوكاربامات السالب كليكاند احادي السن او ثنائي السن حيث يرتبط بأيون الفلز بواسطة إحدى ذرتي الكبريت التي يمتلكها بكلاهما<sup>(14)</sup>.

**\*البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الثاني.**



توجد لمعدّات هذا الليكاند مع الموليبدنيوم تطبيقات واسعة النطاق، حيث ان المدى الواسع من الحالات التأكسدية التي يمنحها الموليبدنيوم بسهولة ساعدت كثيرا<sup>(15)</sup> في التوجه نحو دراسة هذه المعدّات. ومن هذه التطبيقات استعمالات مهمة كمضادات اكسدة مضافة الى زيوت التشحيم<sup>(16)</sup> كما استخدمت في الأونة الاخيرة كمضافات لمنع احتكاك الآلات والمكائن<sup>(16)</sup>. كما استخدمت هذه المعدّات في تفاعلات إنهاء الفعالية كما هو الحال في تفاعلات الموليبدونازيم molybdoenzymes لا سيما كونها مركبات غنية بالكبريت<sup>(17)</sup>، واستخدم ايضا المعدّ ثنائي اوكسو ثنائي ثايوكارباماتو موليبدنيوم $MoO_2(S_2CNC_4H_8)_2$  كنموذج لدراسة الموقع النشط في عمليات انتقال الاوكسجين الانزيمي oxo-transfer molybdenum enzymes<sup>(18)</sup>. هناك العديد من الدراسات التي أجريت<sup>(19,20)</sup> بشأن فعالية ثنائي النتروجين المتناسق مع ايونات العناصر الانتقالية. حيث تكون معدّات مستقرة عند ارتباطها مع ثنائي ثايوكاربامات الموليبدنيوم، حيث يمكن لهذه الليكاندات ان تكون احادية او ثنائية السن كما مبين في الصيغ ادناه<sup>(21)</sup>.



أظهرت الدراسات<sup>(22,23)</sup> ان ليكاندات diazenido, hydrazido خطية تقريبا، كما ان وجود مجاميع معوضة على النيتروجين ليس له أثر يذكر على كل من طول الأصرة بين الفلز والنيتروجين أو خطية الليكاندات، كما ان قاعدية الهيدرازين تلعب دورا حاسما في فرض مسار التفاعل.

## هدف البحث:

يهدف موضوع هذا البحث إلى:

- 1- تحضير المعدّ المخلبي فنيل هايدرازايديو-ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) وتشخيصه طيفيا باستخدام مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.
- 2- دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من مصباح زئبقي واطىء الضغط وبطول موجي 365 نانومتر على تفكك المعدّ في سلسلة من المتغيرات تشمل: التركيز، شدة الضوء، درجة الحرارة، الدالة الحامضية، نوع المذيب و نوع الغاز.

## 2 - الجزء العملي

### المواد المستعملة

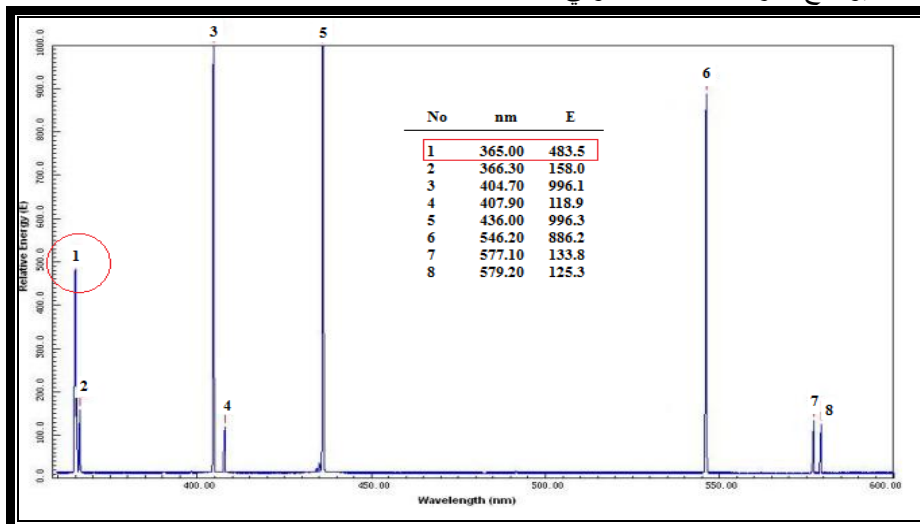
جميع المواد الكيميائية تم استخدامها بدون تنقية اضافية حيث تم استخدام كحول المثلث المطلق، كحول الاثيل المطلق، كحول ايزوبروبانول المطلق، كحول-1 بيوتانول المطلق (Scharlau النقاوة 99.9%)، حامض الهيروكلوريك (B.D.H النقاوة 37%)، موليبدات الامونيوم (B.D.H النقاوة 99%)، هيدروكسيد الصوديوم (Fluka النقاوة 97%)، ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم (Sigma aldrich النقاوة 99%)، فنيل هايدرازين (Riedel النقاوة 99.9%).

### الأجهزة المستعملة

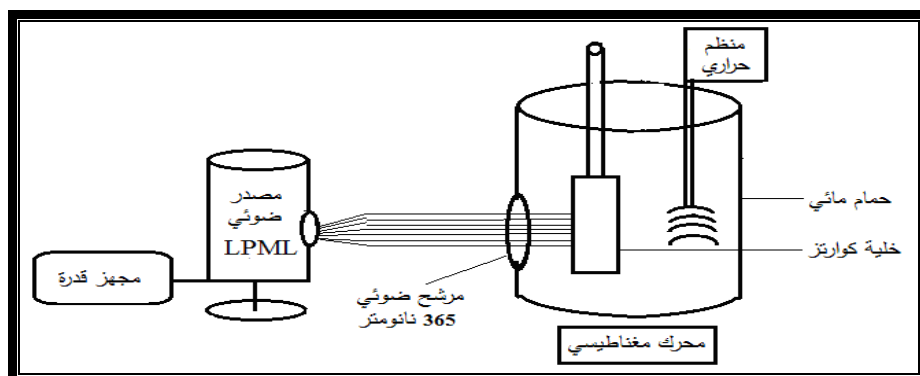
مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة Shimadzu, Japan, UV-1650، مطياف الاشعة تحت الحمراء Shimadzu, Japan, FTIR 8000 Series، مصباح زئبقي واطيء الضغط، Lambda، USA، LLE-1، جهاز قياس الدالة الحامضية Hanna, Romania, 211-Instrument.

### المفاعل الضوئي

يتكون المفاعل الضوئي المستعمل في هذه الدراسة من مصباح زئبقي واطى الضغط (Low Pressure Mercury Lamp) مزود بمجهر قدرة حيث إن الخطوط الطيفية لهذا المصباح يقع ضمن 365 – 579 نانومتر وكما مبين في الشكل 1. تمر حزمة الضوء الصادرة من المصباح خلال مرشح ضوئي يسمح بمرور الإشعاع 365 نانومتر مثبت على فتحة دائرية مستحدثة على حمام مائي مصنوع من الزجاج المصبوغ باللون الأسود ويتم التحكم بدرجة حرارة الماء الموجود في الحمام المائي بوساطة مثبت حراري. يتم تشغيل المصباح لمدة 10 دقائق قبل البدء بتشجيع النماذج وذلك لغرض التأكد من ثبوت شدة الإشعاع المنبعث منه. والشكل 2 يوضح أجزاء المفاعل الضوئي.



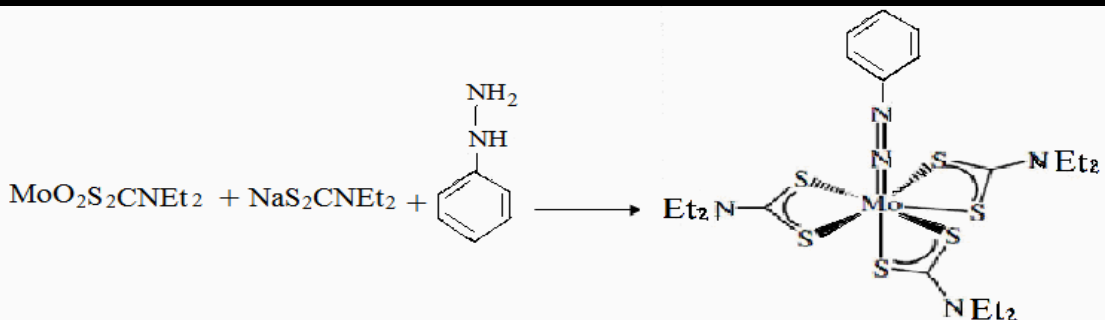
شكل 1 الخطوط الطيفية لمصباح الزئبق واطى الضغط



شكل 2 أجزاء المفاعل الضوئي

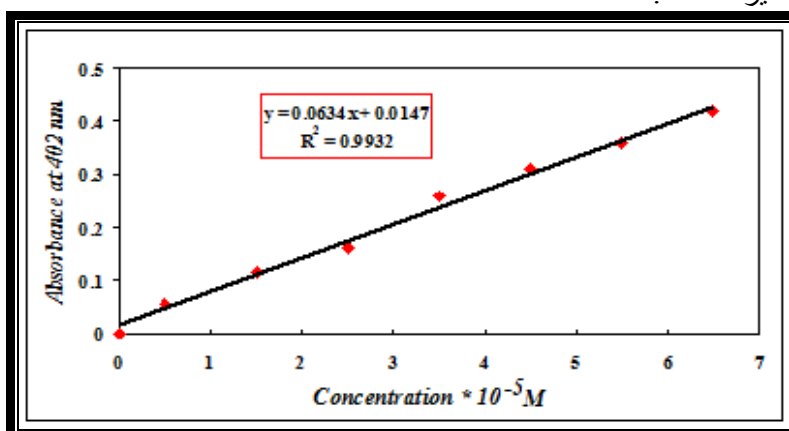
### تحضير المعقد

تم تحضير المعقد فنييل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم(V)  $[Mo(N_2Ph)(S_2CNET_2)_3]$  حسب الطريقة المقترحة من قبل مور ولارسون<sup>(24)</sup>. والمعادلة الآتية تبين تفاعل تحضير المعقد:



### منحني المعايرة

تم تعيين منحني المعايرة للمعقد قيد الدراسة من خلال تحضير محاليل تراوحت تراكيزها بين  $0.5 \cdot 10^{-5}$  -  $4.5 \cdot 10^{-5}$  مولاري وقيس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم له 402 نانومتر، والشكل 3 يوضح منحني المعايرة للمعقد.



شكل 3 منحني المعايرة للمعقد  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ph})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$  عند درجة حرارة 298 K و  $\text{pH} = 7$

### تعيين شدة الضوء

تم قياس شدة الضوء الساقط باستخدام الاكثينوميتر الكيميائي فرّي اوكزالات البوتاسيوم  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  وحسب الطريقة المقترحة من قبل هنتشارد وباركر<sup>(25)</sup>. فكانت شدة الضوء الساقط المحسوبة تساوي  $1.63 \cdot 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

### تأثير التركيز

أجريت التجارب على محلول المعقد باستخدام تراكيز مختلفة منه وبمدى يتراوح ما بين  $2.5 \cdot 10^{-5}$  -  $6.5 \cdot 10^{-5}$  مولاري وذلك لأجل دراسة تأثير التغير في التركيز على سرعة تفكك المعقد.

### تأثير شدة الضوء

أجريت التجارب على محلول المعقد بتركيز  $2.5 \cdot 10^{-5}$  مولاري مع القيام بتغيير المسافة بين الخلية الحاوية على المحلول ومصدر الإشعاع وذلك لأجل التغيير في شدة الإشعاع الساقط ودراسة تأثير التغير في شدة الإشعاع على سرعة تفكك المعقد.

### تأثير درجة الحرارة

أجريت التجارب على محلول المعقد بتركيز  $2.5 \cdot 10^{-5}$  مولاري على مدى حراري يتراوح ما بين 293-303 كلفن ولمدة 60 دقيقة من التشعيع لكل درجة حرارية. لغرض تعيين افضل درجة حرارية لتفكك المعقد.

### تأثير الدالة الحامضية

أجريت التجارب على محلول المعقد بتركيز  $2.5 \times 10^{-5}$  مولاري تحت تأثير قيم مختلفة من pH تتراوح ما بين 3-11 وبيان تأثيرها على سرعة تفكك المعقد ولمدة 60 دقيقة من التشعيع، حيث تم استخدام كل من محلولي هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري وحمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري للحصول على قيم pH المطلوبة.

### تأثير المذيب

تم تحضير اربع محاليل للمعقد بتركيز  $2.5 \times 10^{-5}$  مولاري باستخدام اربع مذيبات قطبية مختلفة وهي الميثانول، الايثانول، 1- بيوتانول و الأيزوبروبانول وبيان تأثيرها على سرعة تفكك المعقد ولمدة 60 دقيقة من التشعيع.

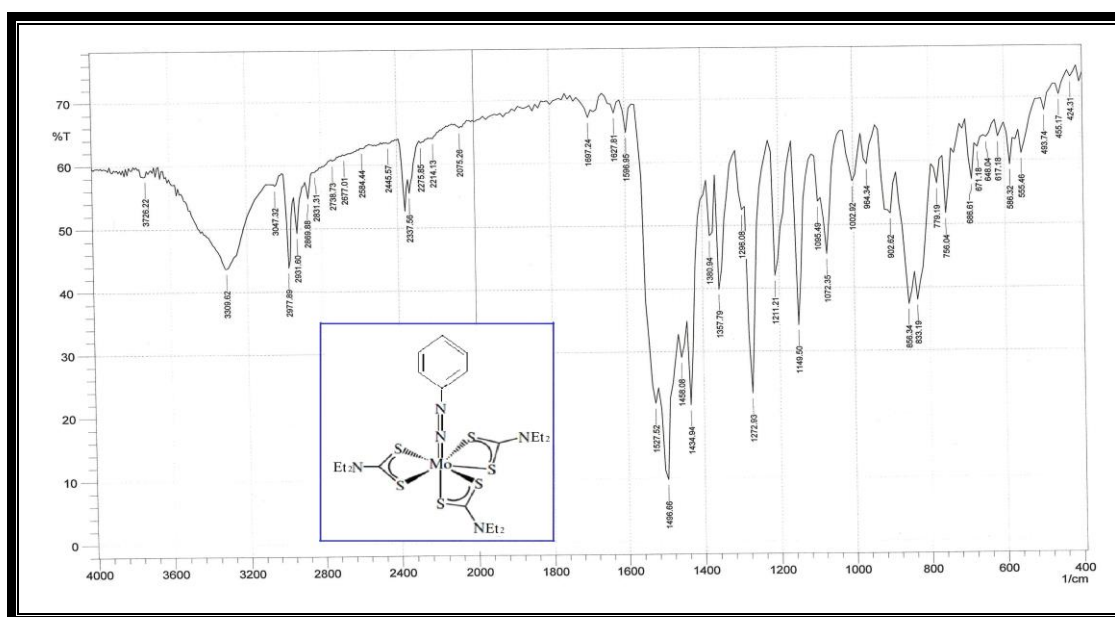
### تأثير الغاز

أجريت التجارب على محلول المعقد بتركيز  $2.5 \times 10^{-5}$  مولاري مع امرار عدد من الغازات الى وسط التفاعل وهي النتروجين، الهواء و الأوكسجين، وبيان تأثيرها على سرعة تفكك المعقد ولمدة 60 دقيقة من التشعيع، كما تم مقارنة النتائج المسجلة بوجود هذه الغازات مع النتائج المسجلة في الظروف الطبيعية.

### 3- النتائج والمناقشة

- طيف الأشعة تحت الحمراء فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) - موليبدينيوم (V)  $[Mo(N_2ph)(S_2CNEt_2)_3] (V)$  .

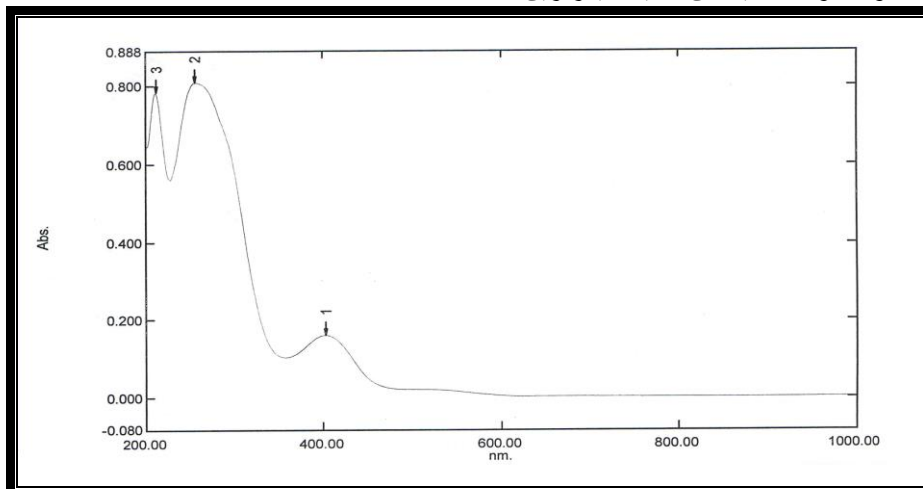
يبين الشكل 4 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر حيث اظهر طيف المعقد حزمتي امتصاص قوييتين عند 1357,1319 سم<sup>-1</sup> تعودان إلى أصرة C-N، وكذلك ظهور حزمتي امتصاص متوسطتين عند 1072, 902 سم<sup>-1</sup> تعودان إلى اهتزاز مط الأصرة C-S. الحزمتين القويتين التين ظهرتنا عند الترددتين 1458,1434 سم<sup>-1</sup> عائدتين إلى الأصرة المزدوجة N=N، كما اظهر طيف المعقد المحضر حزماً أخرى عند 1072,964 سم<sup>-1</sup> تعود إلى اهتزاز الأصرة المتحدة  $N...C...S$  (29)، إن ظهور الترددات الضعيفة الشدة في منطقة طبع الاصابع خصوصاً الحزم القصيرة عند 586 و 555 سم<sup>-1</sup> يشير إلى ترددات الاواصر التناسقية بين Mo-N و Mo-S على التوالي (30,28).



شكل 4 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) (V) موليبدينيوم (V)

- الطيف الالكتروني للمعقد

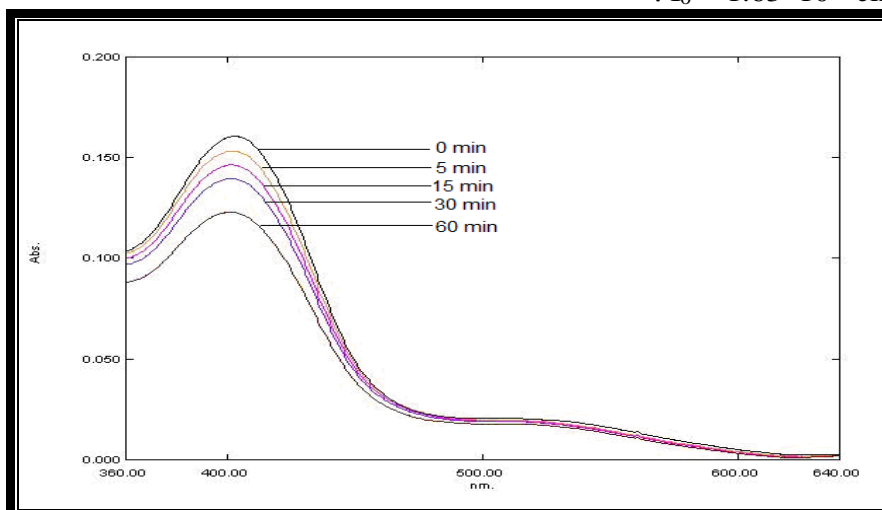
تمت دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد المحضر باستخدام مذيب الايثانول وبتركيز  $2.5 \times 10^{-5}$  مولاري. أظهرت الاطيف الالكترونية الشكل 5 ثلاث حزم رئيسة الأولى حزمة امتصاص عند الطول الموجي 402 نانومتر قد تعود الى الانتقالات الالكترونية من نوع  $n \leftarrow \pi^*$  لمجموعة (M-N) وتعاني هذه الحزمة من ازاحة نحو الاطوال الموجية الطويلة عند ارتباطها بالايون المركزي وهذه الازاحة ربما تعود الى هبة الازواج الالكترونية التابعة لذرة النتروجين الى الايون الفلزي<sup>(29)</sup>، اما الحزمتين عند الطولين الموجيين 211, 256 نانومتر فهما تعودان الى الانتقالات الالكترونية من نوع  $\pi \leftarrow \pi^*$  لكل من ليكاند ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاربامات ومجموعة الفنيل من الفنيل هيدرازين<sup>(32,31)</sup>.



شكل 5 طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد (فنيل هايدرازيدو- ثلاثي ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) بتركيز  $(2.5 \times 10^{-5} \text{ M})$  و  $(\text{pH} = 7)$ .

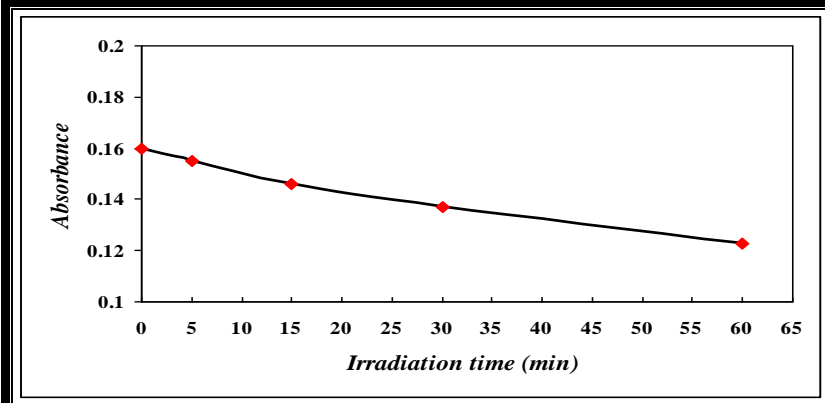
- تأثير زمن التشعيع وتركيز المعقد:

بينت هذه الدراسة تأثير زمن التشعيع على تركيز المعقد خلال فترات زمنية بمدى ينحصر ما بين 0-60 دقيقة وقيست الامتصاصية عند ذلك الوقت. لوحظ إن طيف امتصاص المعقد عند جميع الاطوال الموجية له يقل بزيادة زمن التشعيع. والنتائج موضحة بالشكل 6 الذي يبين طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد كدالة لزمن التشعيع عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ملاري ودرجة حرارة 298K و  $\text{pH} = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ .



شكل 6 طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد (فنيل هايدرازيدو- ثلاثي ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) بتركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  كدالة لزمن التشعيع عند درجة حرارة 298 K و  $\text{pH} = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ .

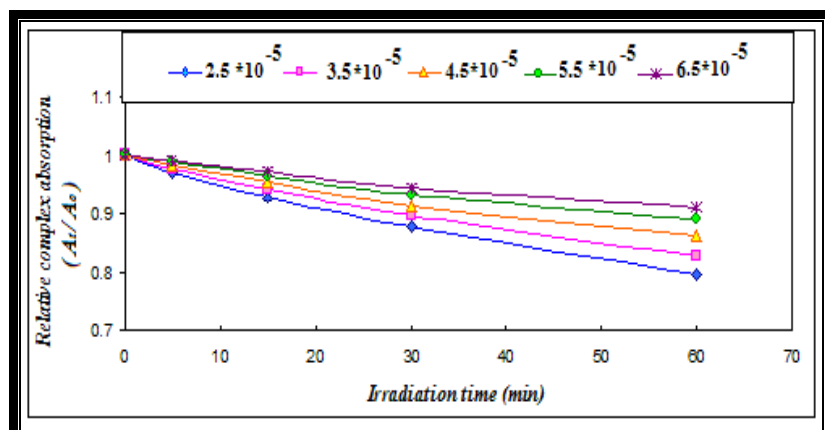
أما الشكل 7 يوضح تأثير التغير في زمن التشعيع على امتصاصية المعقد اعلاه عند الطول الموجي 402 نانومتر حيث يبين انخفاض الامتصاص عند الاستمرار بالتشعيع .



شكل 7 تأثير زمن التشعيع في سرعة تفكك المعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) بتركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  عند درجة حرارة 298 K و pH =7

$$I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$$

تمت دراسة تأثير تراكيز مختلفة من المعقد ( فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) على سرعة تفكك المعقد وبمدى ينحصر ما بين  $2.5 \times 10^{-5} - 6.5 \times 10^{-5}$  مولاري و وجد ان سرعة التفاعل تقل بزيادة التركيز، كما مبين في الشكل 8. ويعزى السبب في ذلك الى انه عند التراكيز العالية تسلك جزيئات المعقد سلوك فلتر داخلي حيث تقوم بعكس او استقطاب جزء كبير من الضوء الساقط عليها.

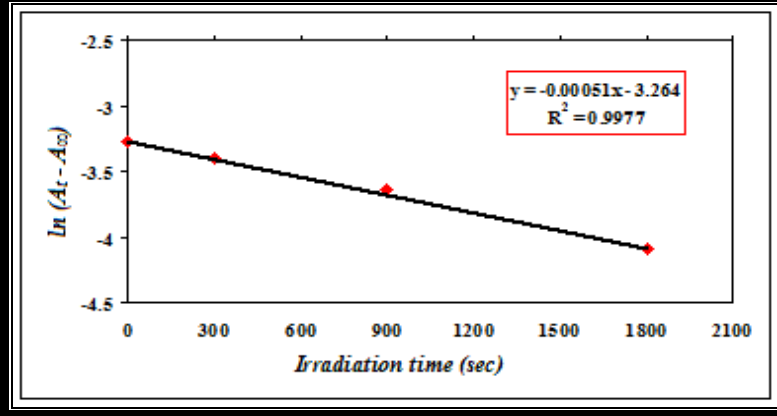


شكل 8 تأثير التركيز على سرعة تفكك المعقد (فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند درجة حرارة 298K و pH=7 وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

كما تم تعيين ثابت السرعة لتفكك المعقد ( $k_d$ ) بواسطة معادلة سرعة التفاعل من المرتبة الأولى.

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - k_d t$$

ومن رسم العلاقة ما بين زمن التشعيع ( $t$ ) و  $\ln (A_t - A_{\infty})$  نحصل على خط مستقيم ميله القيمة ( $-k_d$ ) وكما موضح بالشكل 9



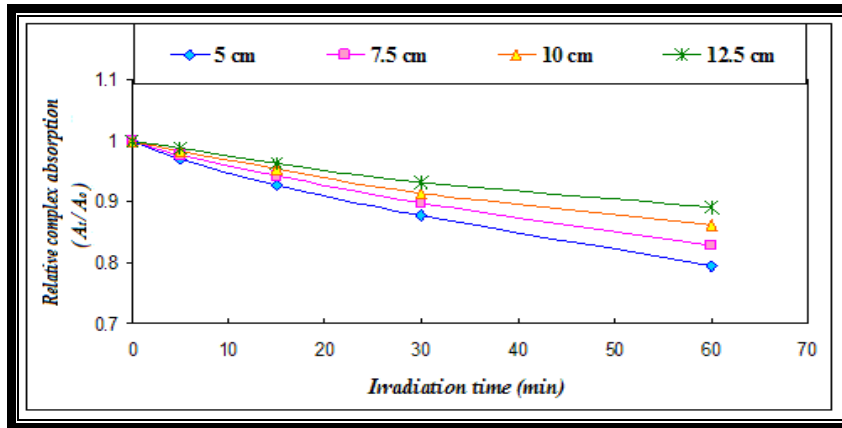
شكل 9 العلاقة بين زمن التشعيع و  $\ln(A_t - A_\infty)$  للمعقد (فنييل هايدرازايديو- ثلاثي) (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

- تأثير شدة الضوء

تضمنت الدراسة متابعة تأثير التغير في شدة الضوء الساقط على تفكك المعقد (فنييل هايدرازايديو- ثلاثي) (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) وذلك بتغيير المسافة بين مصدر الاشعاع والنموذج المشع، حيث كانت المسافات تنحصر ما بين 5-12.5 سم. حيث يمكن دراسة تأثير شدة الضوء حسب قانون التربيع العكسي الذي يحدد العلاقة بين الإشعاع من نقطة المصدر والمسافة. وهو ينص على أن الشدة في وحدة المساحة تختلف في تناسب عكسي مع مربع المسافة<sup>(33)</sup>.

$$E = I / d^2$$

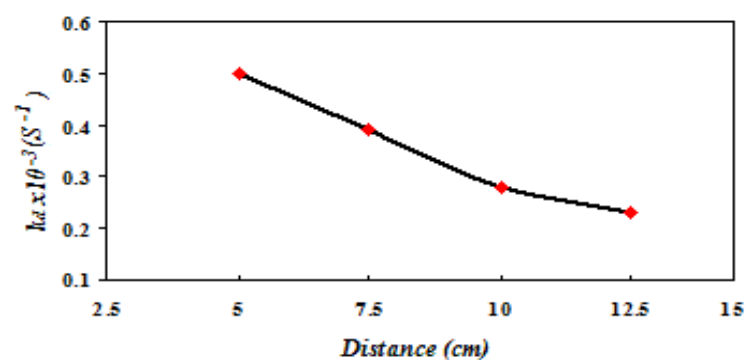
حيث E طاقة الاشعاع، I شدة الإشعاع، d المسافة بين النموذج ومصدر الإشعاع. وبصورة عامة وجد انه كلما قلت المسافة بين المصباح والنموذج، زادت سرعة تفكك المعقد أعلاه والنتائج موضحة بالشكل 10



شكل 10 تأثير مسافة التشعيع على سرعة تفكك المعقد (فنييل هايدرازايديو- ثلاثي) (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$

ويوضح الشكل 11 تأثير تغير مسافة التشعيع على ثابت سرعة التفكك للمعقد أعلاه.

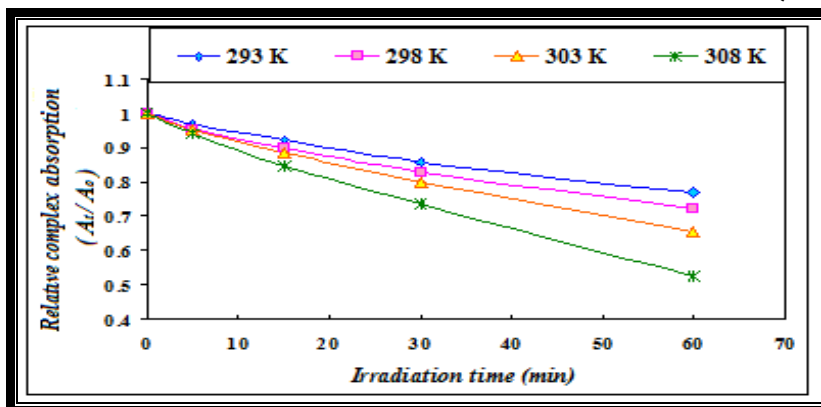




شكل 11 تأثير شدة الضوء على ثابت سرعة تفكك المعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  و درجة حرارة 298K و  $pH = 7$

- تأثير درجة الحرارة:

أجريت التجارب على المعقد (فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) ضمن مدى حراري ينحصر ما بين 293-303 كلفن. حيث وجد انه بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفكك المعقد. والنتائج موضحة بالشكل 12



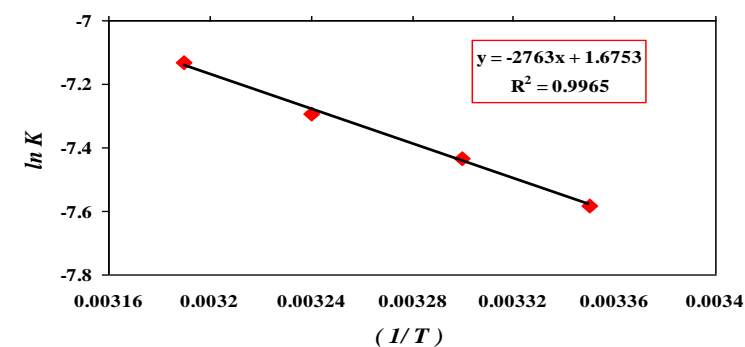
شكل 12 تأثير درجة الحرارة على سرعة تفكك المعقد (فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة في معدل توليد الجذور الحرة مما يؤثر تأثيراً مباشراً على معدل سرعة التفاعل.

استعملت معادلة أرينوس لوصف العلاقة بين درجة الحرارة وثابت سرعة التفكك ومن خلال رسم هذه العلاقة لتفاعل التفكك الضوئي للمعقد تم حساب طاقة التنشيط والنتائج موضحة بالشكل 13

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

k : يمثل ثابت سرعة التفاعل ( $\text{sec}^{-1}$ ). A : يمثل عامل التردد . Frequency Factor.  
 R : ثابت الغازات العام ( $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ). T : درجة الحرارة بوحدة كلفن.

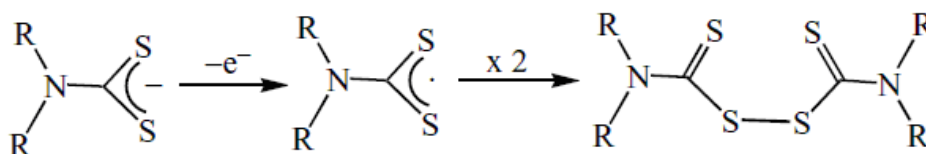


شكل 13 معادلة ارينوس لتفكك المعقد (فنييل هايدرازايديو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  و  $pH = 7$  و شدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.l}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

عند رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة  $(1/T)$  و  $(\ln k)$  ينتج خط مستقيم تكون قيمة الميل له مساوية إلى  $(-E_a / R)$  ومنه يتم حساب طاقة تنشيط المعقد. حيث وجد ان طاقة التنشيط للمعقد  $(E_a = 22.971 \text{ kj/mole})$ .

#### - تأثير الدالة الحامضية

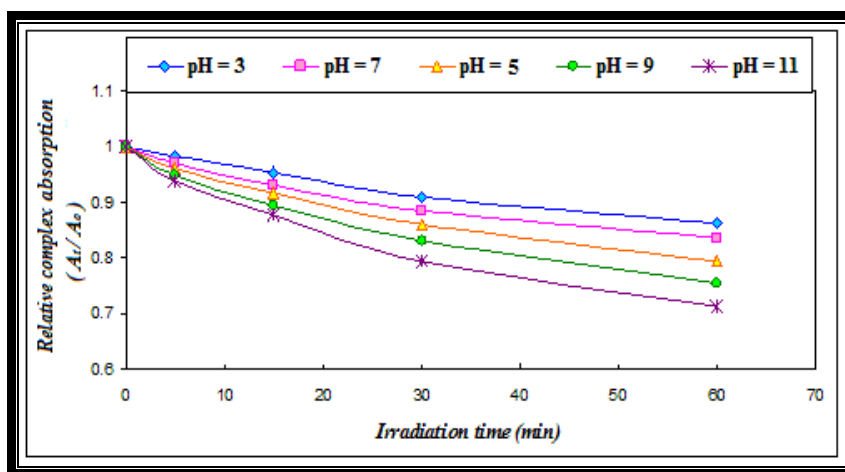
تضمنت الدراسة متابعة تأثير قيم مختلفة من الدالة الحامضية تتراوح بين 3-11 على تفكك المعقد، حيث وجد ان اعلى سرعة التفكك للمعقد عند القيمة  $pH = 11$  يُعد جذر الثايوكاربامات احد النواتج الحتمية لتفاعل التفكك الضوئي للمعقدات قيد الدراسة، إن لهذا الجذر القابلية على الاتحاد مع مثيله وتكوين وحدة ثايول كما مبين في المعادلة الآتية<sup>(34)</sup>



مركب الثايول الناتج من اتحاد جذري ثايوكاربامات سوف يتفكك في الوسط القاعدي منتجا "اصنافا" سالبة تزيد من سرعة التفاعل الضوئي كما مبين في المعادلة ادناه<sup>(35)</sup>

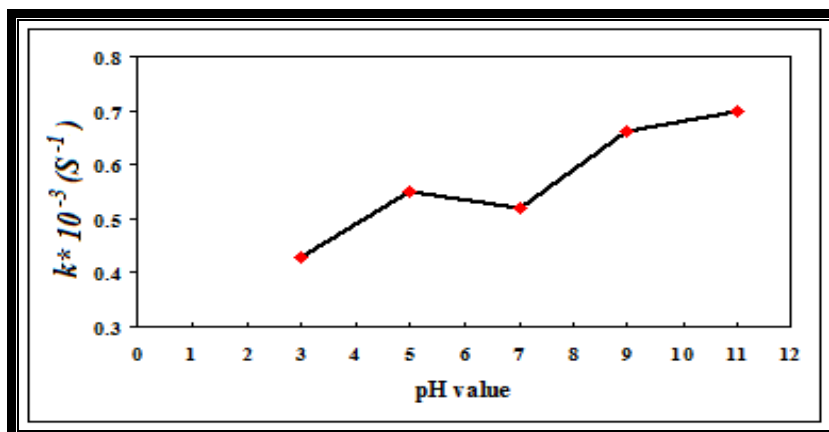


والنتائج موضحة في الشكل 14



شكل 14 تأثير الدالة الحامضية على سرعة تفكك المعقد فنييل هايدرازايديو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) كدالة لزمان التشعيع عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  و درجة حرارة  $298 K$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1}.\text{sec}^{-1}$

ويوضح الشكل 15 تأثير التغير في قيمة pH على ثابت سرعة تفكك المعقد أعلاه.



شكل 15 تأثير الدالة الحامضية على ثابت سرعة تفكك المعقد فنيل هايدرازيدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 * 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298K وشدة الضوء

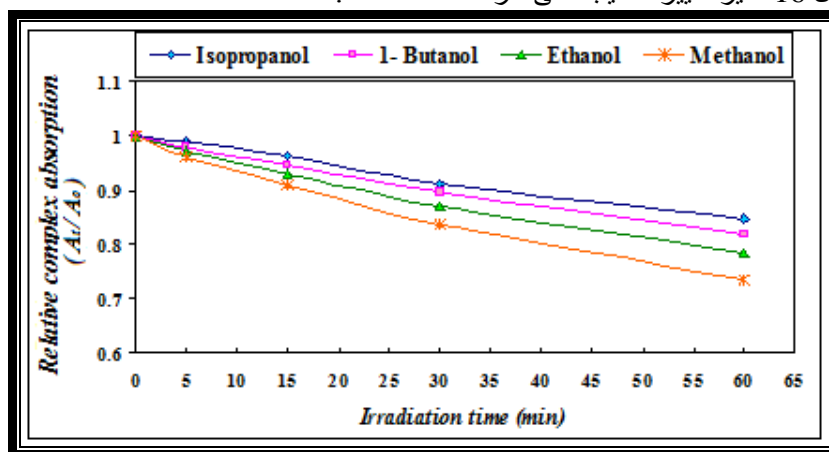
$$I_0 = 1.63 * 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

- تأثير المذيب

تضمنت الدراسة متابعة تأثير اربعة من المذيبات القطبية على تفكك المعقد وهذه المذيبات هي الميثانول، الايثانول، 1- بيوتانول والايذوبروبانول حيث وجد ان سرعة التفاعل الضوئي للمعقد تترتب على النحو الآتي تبعاً لتغير المذيب :-

ميثانول < ايثانول < 1- بيوتانول < ايزوبروبانول.

ويوضح الشكل 16 تأثير تغيير المذيب على سرعة تفكك المعقد.



شكل 16 تأثير المذيب على سرعة تفكك المعقد فنيل هايدرازيدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو)

موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 * 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298K

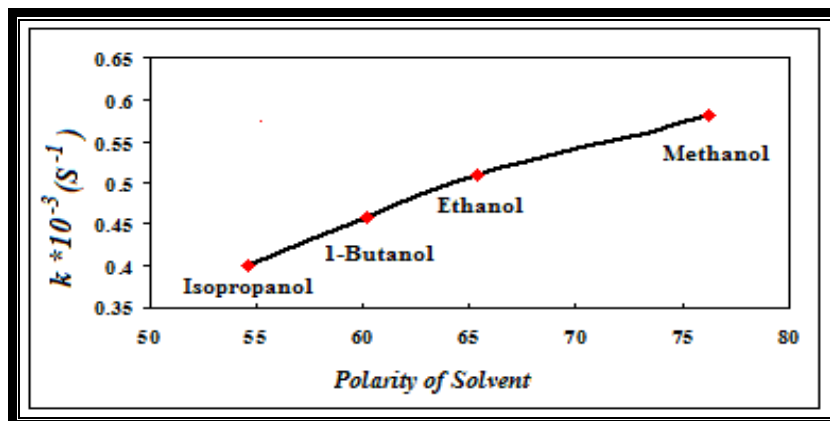
$$I_0 = 1.63 * 10^{-5} \text{ ein.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ و } \text{pH} = 7$$

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها وجد ان سرعة تفكك المعقد تزداد بزيادة قطبية المذيب<sup>(36)</sup> كما مبين في الجدول (1).

جدول (1) قيم ثابت سرعة تفكك المعقد في المذيبات اعلاه، وقيم القطبية (37) لهذه المذيبات.

المذيب	القطبية	قيمة ثابت سرعة تفكك المعقد $k(S^{-1}) * 10^{-3}$
ميثانول	76.2	0.41
ايتانول	65.4	0.46
1- بيوتانول	60.2	0.51
ايزوبروبانول	54.6	0.58

ويبين الشكل 17 العلاقة بين ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقد في مختلف المذيبات مع قيم القطبية لتلك المذيبات.



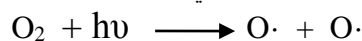
شكل 17 تأثير قطبية المذيب على ثابت سرعة تفكك المعقد فنييل هايدرازايديو- ثلاثي(ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 * 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298K و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 * 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

- تأثير الغاز

تضمنت الدراسة متابعة تأثير عدد من الغازات على تفكك المعقد وهذه الغازات هي النتروجين، الهواء والأوكسجين حيث تم مقارنة النتائج المسجلة بوجود هذه الغازات مع النتائج المسجلة في حالة عدم إمرار أي غاز وتبين أن سرعة التفكك للمعقدات تزداد وفقاً للترتيب التالي



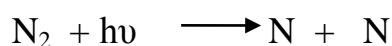
يعزى سبب التفاوت الملحوظ في سرعة التفاعلات للحالات الاربعة اعلاه الى انه عند امتصاص الأوكسجين الفوتون أثناء تشعيع النموذج فإنه يتفكك ويتحول الى ذرتي أوكسجين فعّالتين (38) مما يساعد على زيادة سرعة عمليات اكسدة / اختزال التي تحدث خلال عملية التفكك الضوئي لجزيء المعقد، وكما مبين في المعادلة التالية



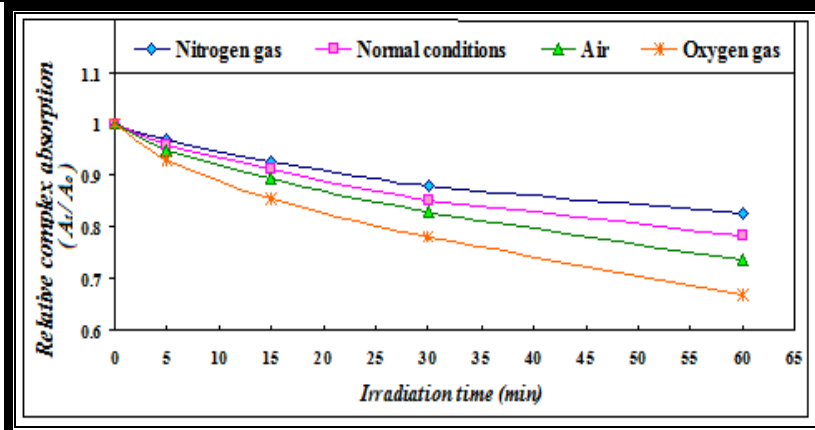
أما في حالة إمرار تيار من الهواء فإن سرعة التفاعل تكون اقل مما هي عليه في الحالة الاولى، وذلك لقلّة نسبة غاز الأوكسجين في الهواء الجوي.

أما في الحالة الثالثة ( الظروف الاعتيادية ) فإن سرعة التفاعل المحسوبة كانت اقل مما في الحالتين الاولى والثانية وذلك لعدم إمرار أي غاز خلال وسط التفاعل وبالتالي قلّة نسبة غاز الأوكسجين.

أما في الحالة الرابعة (إمرار غاز النتروجين ) فإن سرعة التفاعل تقل بشكل ملحوظ والسبب في ذلك يعود إلى انه عند امتصاص جزيئة غاز النتروجين لطاقة الفوتون أثناء تشعيع النموذج فإنها تتفكك وتتحوّل إلى ذرتي النتروجين المستقرتين تعمل على تثبيط سلسلة تفاعلات الجذور الحرة الناتجة من عملية التفكك الضوئي لجزيء المعقد (39).

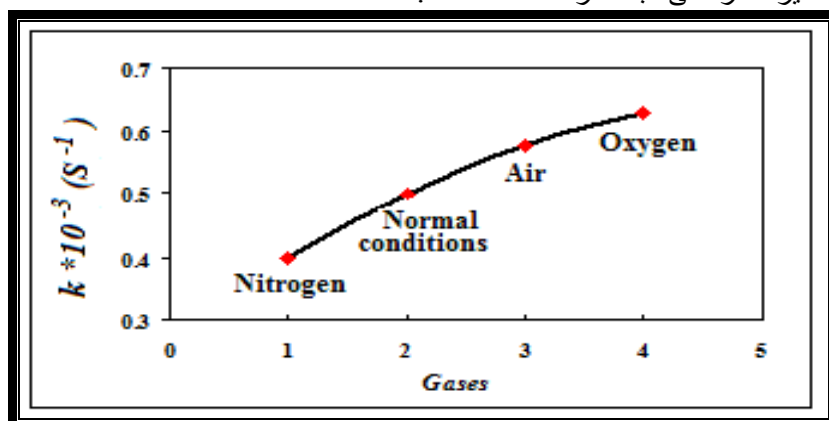


والشكل 18 يوضح تأثير نوع الغاز على سرعة تفكك للمعقد.



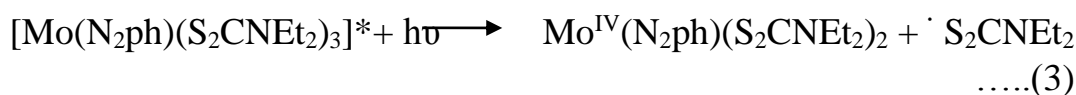
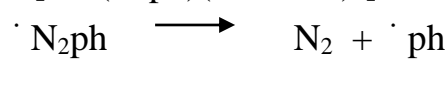
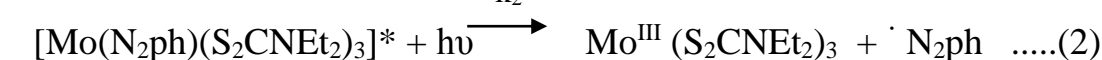
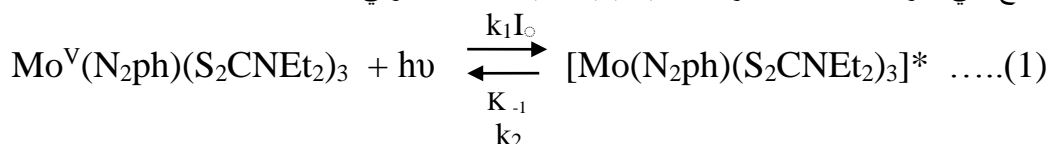
شكل 18 تأثير نوع الغاز على سرعة تفكك المعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298 K و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

أما الشكل 19 يوضح تأثير الغاز على ثابت سرعة تفكك المعقد.



شكل 20 تأثير الغاز المار على ثابت سرعة تفكك المعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298K و  $pH=7$  وشدة الضوء  $I_0=1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

- الميكانيكية المقترحة للتفكك الضوئي للمعقد فنيل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V):-  
 وفقا للنتائج التي ذكرت سابقا فقد اقترحت الميكانيكية الاتية للتفكك الضوئي لهذا المعقد(40,13):



حيث إن التفاعل 1 يمثل امتصاص المعقد للضوء عند الطول الموجي 365 نانومتر مما يؤدي إلى انتقال جزيء المعقد من الحالة الغير مثارة إلى الحالة المثارة، وللتخلص من طاقة الإثارة قد يرجع التفاعل إلى الحالة الأساس. او قد يتفكك المعقد نتيجة لحدوث عملية انشطار آصرة فلز- ليكاند مؤدياً إلى اختزال الموليبدينيوم (V) الى الموليبدينيوم (III) او الموليبدينيوم (IV) مع تكوين جذور حرة عائدة إلى اليكاندات المنفصلة من الكرة التناسقية وكما مبين في التفاعلين 2 , 3 .

#### - المصادر :-

- 1- Jeyakumar,K.,and Chand,K.D.(2009). Application of molybdenum(VI) dichloride dioxide ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ) in organic transformations, Journal of Chemistry & Science 121 (2) , pp. 111–123.
- 2- Douglas,P.S. and Rao,N.P.(2010).Extractive spectrophotometric studies of 2,3,4-Trihydroxy phenyl ethyl idine benzoic acid hydrazide with molybdenum(VI), International Journal of Engineering Science & Technology 2(9), PP.4655-4658
- 3- George,G.(2010). Synthesis, Characterization and Optical Properties of Rare Earth Based Non-toxic Inorganic Pigments, Thesis,Doc. Cochin University of Science & Technology (CUSAT)
- 4- Rastogi, R.B. Yadav, M. Singh, K. and Singh, M.M.(2004). Substituted Dithiobiurets, their Molybdenum and Tungsten Complexes as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Sulphuric Acid, Portugaliae Electrochimica Acta 22, PP.127-147.
- 5- Weil, D.E., Levchik, S. and Moy P.(2005). Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments, Journal of Fire Sciences, 24, PP.211-236.
- 6- Yan,L., Yue,W., Wang,C., Wei,D., and Xu,B.,(2012). Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC, Tribology International 53 ,PP.150–158.
- 7- Ahmed,E.,M., Elzaawely,A.,A.,and El-Sawy,B.,M.,(2011). Effect of the Foliar Spraying with Molybdenum and Magnesium on Vegetative Growth and Curd Yields in Cauliflower ,World Journal of Agricultural Sciences 7 (2): PP. 149-156.
- 8- Rastogi ,R.B., Maurya ,J.L., Jaiswal ,V., and Tiwary, D., (2012). Lanthanum dithiocarbamates as potential extreme pressure lubrication additives. International Journal of Industrial Chemistry, 3:32, PP. 1-10
- 9- Oliveiraa,M.M., Pessoaa, M.G., Carvalhoa,L.C., Peppea,C.,Souzaa,A.G., Airoidib,C.,(1999). N,N'-Dialkyldithiocarbamate chelates of indium(III): alternative synthetic routes and thermodynamics characterization, Thermochemica Acta 328 : PP. 223-230.
- 10- Odola,J. A. and Woods,O.A.J.(2011). New Nickel(II) Mixed Ligand Complexes of Dithiocarbamates with Schiff Base, Journal of Chemistry & Pharmaceutical Research , 2011, 3(6): PP. 865-871
- 11- Seymore,B.S., and Brown,N.S. (2001). Synthesis and Cleavage Reactions of Metal – Metal – Bonded  $[\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_6](\text{OTf})_2$  , a Source of the Tris (dithiocarbamate) molybdenum (IV) Fragment of Inorganic Chemistry, 40, PP. 6676 - 6683.
- 12- Manohar,A., Karpagavel,K., and Arasu,P.,T.(2013). Characterization Studies On 4,4'-Bipyridine And Cadmium Dithiocarbamates Involved Dimeric Complexes And Valence Bond Parameter Calculations On Some Cadmium Dithiocarbamate Complexes. International Journal of Chemistry & Technology Research. 5(4): PP. 1486-1494.

- 13- Hassan,A,Habeeb,. (2005).Photo initiation of polymerization of vinyl monomer by transition metal chelates. Thesis, Doc. , University of Babylon.
- 14- Cvek, B., Dvorak, Z. (2007). Targeting of Nuclear Factor-kB and Proteasome by Dithiocarbamate Complexes with Metals. Current Pharmaceutical Design.13: PP. 1-13
- 15- Shah F,U., Glavatskih S., Antzutkin O., N. (2011). Novel Alkylborate – Dithiocarbamate Lubricant Additives, Synthesis & Tribophysical Characterization , 45: PP. 67–78
- 16- Yan, L., Yue ,W., Wang, C., Wei,D., Xu ,B. (2012). Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC. Tribology International 53 : PP. 150–158.
- 17- Basu P., Stolz J.F., and Smith M.T., (2003). A coordination chemist’s view of the active sites of mononuclear molybdenum enzymes. Current Science, 84(11): PP. 1412-1418
- 18- Chakravarthy, R., D. and Chand, D., K. (2011). Synthesis, structure and applications of [*cis*-dioxomolybdenum(VI)-(ONO)] type complexes. Journal of Chemistry Science, 123(2): PP. 187–199.
- 19- Fernando,C. (1975). Aryldiazenido and dinitrogen complexes of Manganese. Thesis, Doc. , University of Concepcion.
- 20- Janas, Z., Jerzykiewicz L., B., Richards R., L., Sobota P. (2003). Dithiolate\_hydrazido(2-) molybdenum complexes: synthesis & structure. Inorganica Chimica Acta 350, PP. 379 - 386.
- 21- Riveros,P.C., Perilla,I.C., Poveda ,A., Keller,H.G., and Pritzkow,h. (2000). Tris (dialkyldithiocarbamato)diazenido(1-) and hydrazido(2-) molybdenum complexes: synthesis & reactivity in acid medium, Polyhedron ,19 : PP. 2327–2335.
- 22- Penna,B.F.C., (1983). Reactivity of single-Bint areldiazenido complexs rehenium, Thesis, Msc. Simon FraserUniversity.
- 23- Caroll,A.J.,(1978).Complex of Areldiazene and Areldhydrazide product from reaction benzene diazonium ions with transation metal hydrids, Thesis, Msc. California state university.
- 24- Moore,F,W., Larson,M.,L., Inorg. Chem. 1967,6, 998-1006. Cited by Miller. R. J., and Dllworth. R. J., (1991). The syntheses of some Diazenido and Hydrazido Complexes of Molybdenum, Journral of chemical education, 68(9) : PP. 788-790.
- 25- Hatchard, C.G., Parker, C.A. (1956). A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, Proc. R. Soc. London, Ser. A, A235, PP. 518-536.
- 26- Galakhov, V. M., Gomez - Sal, P., Pedraz, T., Pellinghelli, M. A., Royo, P., Tiripicchio, A., Miguel, A. V. D., (1999). Cyclopentadienyl dithiocarbamate and dithiophosphate molybdenum and tungsten complexes, Journal of Organometallic Chemistry 579 : PP. 190 –197.
- 27- Abdul Muthalib, F. A., Baba, I., Farina, Y., and Samsudin, W. M. (2011). Syntheseis and characterization of diphenyltin (IV) Dithiocarbamate compounds, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 15 (1) : PP.106 – 112.
- 28- Sharma,A., Mehta,T., and Shah,K.M.,(2013).Synthesis and spectral studies of transition metal complexes supported by NO-bidentate Schiff-Base ligand, Der Chemica Sinica, 4(1): PP. 141-146.

- 29- Abad AL-Shiheed,M.(2011) Synthesis and Study of Some Transition Metals Complexes with Schiff Base of 2-Mercapto 1,3,4 -Thiadiazole Derivatives and Evaluation of their Biological Activities. Master thesis, college of Science for Women - Baghdad University. (in Arabic).
- 30- Watanabe1, I., Sakanishi, K., Mochida1, I., and Yoshimoto, M. (2003). Characterization of soluble Mo complex during transformation to Mo sulfide. Fuel Chemistry Division Preprints, 48(1) 94-95
- 31- Field,L.D.,Sternhell,S.,and Kalman,J.R.,(2008).Organic Structures from Spectra 4<sup>th</sup>, John Wiley and Sons, Ltd.
- 32- Kobya M., E. Demirba, M. S. Oncel and S. Sencan,. (2003). Adsorption kinetic models applied to nickel ions on hazelnut shell Abstracts from Adsorption Science & Technology. 2(1): pp. 1-22.
- 33- Rye,r,A.(1998). Light Measurement Handbook, International Light Inc.
- 34- Karin,D.K.(2005). Progress in Inorganic Chemistry,. 53 John Wiley & Sons, Inc.
- 35- Hofbauerova,H., Beinrohr,E., and Mocak,J., (1985). Redox properties of the bis(2-hydroxyethyl) dithiocarbamate anion and its nickel(II) complex in aqueous solution. Chemistry PP. 441- 452 .
- 36- Jaber,S.H. (2011). Spectroscopic and Photochemical Studies for Complexes of Schiff Base with Fe<sup>+3</sup>, V<sup>+5</sup> and Co<sup>+3</sup> in Different Solvents. Master thesis, Al-Mustansiriyah university.(in Arabic).
- 37- Smallwood,M.I.,(1996).Handbook of organic solvent properties, Copublished in the Americas by Halsted Press an imprint of John Wdey & Sons Inc. New York Toronto. PP. 61-75.
- 38- Cuciureanu R., Dimitriu G. (2006). Photochemical reactions in the atmosphere – a source of secondary pollutions. Проблеми програмування. 2(3): pp. 682 – 687.
- 39- Verronen,P.T., Turunen,E., Ulich, Th., and E. Kyrola.(2002). Modelling the effects of the October 1989 solar proton event on mesospheric odd nitrogen using a detailed ion and neutral chemistry model,Annales Geophysicae 20: 1967–1976.
- 40- Abdulla, S. M., (1994). Photo and thermal initiation of styrene polymerization by Vanadium complexes. Master thesis, Al-Mustansiriyah university.(in Arabic).



## Optimization of photodecomposition of chelatic Complex Phenyl hidrazedo-tris (diethyl dithiocarbamato) Molybdenum (V)

Received :15\9\2013

Accepted :23\3\2014

Hassan A. Habeeb

Nadia B. Hussain

[Chemistry.SCI.2013@GMAIL.COM](mailto:Chemistry.SCI.2013@GMAIL.COM)

[nadia3445@yahoo.com](mailto:nadia3445@yahoo.com)

Department of Chemistry  
College of Education  
University of Al-Qadisiyah

### Abstract

In this study the complex Phenyl hydrazido – tris – diethyldithiocarbato – molybdenum(V)[Mo(N<sub>2</sub>ph)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] was prepared and identified by (UV-Visible) and infrared (FTIR) spectroscopy. The kinetics of chemical decomposition for this chelatic structure was studied by using irradiation of this complex solution, by using a mono wave light ( $\lambda=365\text{nm}$ ) and temperature (25C°) for (60 min) in ethanol solvent. The order of the photochemical decomposition was the first order reaction, As well as the rate constant of photo decomposition reaction (kd) was calculated by observed the spectral changes during the irradiation process. To know the best conditions for decomposition of this compound complex, it is necessary to study the effect of several factors on the photo chemical behavior for the complex which included: Effect of concentration of the complex, where five concentrations of the complex have been studied and found that the highest decomposition rate have observed at concentration ( $2.5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ). In addition, the impact of the change in the intensity of the light on decomposition rate was studies show that the result when the light intensity increase, the rate of the complex decomposition also increased. Also the complex decomposition at the temperature range (20-35C°) was studied. When increasing the temperature increases the rate of the complex decomposition . The effect of pH value at the range 3-11 and found that the rate of the complex decomposition increased when pH of the solution increases. The effect of four alcoholic solvent were studied (methanol, ethanol, isopropanol and 1- butanol), and found that the highest decomposition rate of the complex achieved in Methanol, while the lowest decomposition rate of the complex achieved in Isopropanol. In addition the effect of each of nitrogen gas, oxygen gas and the atmospheric air on the the rate of complex decomposition was studied and compile the results with recorded results in normal conditions, the highest decomposition rate observed in the presence of oxygen gas and the lowest decomposition in the presence of nitrogen gas. The mechanism of photo chemical decomposition of the complex has been interpreted by spectrophotometric technique, were the conclusion that have been obtained that there is (redox- reaction) happening in this complex and the output of the processes of homo cleavage of (M-L) bond that leading to reduction of metal ions and oxygenation of ligand and formation free radicals .

**Key words : Optimization, photodecomposition, Phenyl hydrazedo, diethyl dithiocarbamat.**

\*The Research is apart of on M.Sc. thesis in the case of the Second researcher

