



تحضير ودراسة التحلل الضوئي والحراري للمركب بس(بارا ثنائي ثايو كلوراتو) سيلينيوم

أسماعيل خليل الخطيب . وجيه يونس محمد . مي فهمي عبدالرحمن

جامعة الأنبار – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة:

تم تحضير ودراسة التحلل الضوئي والحراري للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) عند طولين موجيين مختلفين هما (253.7 و356.0 نانوميتر) ولفترات زمنية مختلفة (5,10,15, ,120) دقيقة كذلك تم دراسة التحلل الحراري للمركب بالدرجات الحرارية (283,293,303,313,323) مطلقة ولفترات زمنية مختلفة (2,8,6,4,10) ساعة. وقد أجريت العديد من التجارب المرجعية لغرض تحديد العوامل الأساسية المهمة للحصول على عملية التجزئة للمركب. تم متابعة التجزئة الضوئية والحرارية من خلال قياس التغير في الدالة الحامضية (pH) وقد بينت نتائج الدراسة الحالية أن التجزئة الضوئية للمركب تزداد مع زمن التشعيع، وأن قيمة الدالة الحامضية (pH) تنخفض لتصل إلى أدنى قيمة لها عند المدة الزمنية (25) دقيقة من بدء التفاعل الضوئي ثم ترتفع عند الاستمرار بالتشعيع وذلك لزيادة عدد ذرات الهيدروجين المتحررة في بداية التفاعل الضوئي. وأوضحت الدراسة أن التجزئة الحرارية للمركب بدرجات الحرارة الواطئة (283,293) مطلقة والمقاسة بدلالة القوة الحامضية (pH) ليس لها تأثير واضح ضمن هذه المديات في درجات الحرارة أعلاه، أما في درجات الحرارة العالية (303, 313, 323) (مطلقة نجد أن حامضية المحلول تزداد عند بداية التفاعل الحراري (2) ساعة مع زيادة عدد ذرات الهيدروجين المتحررة ثم تقل حامضية المحلول أي زيادة قيم الأس الهيدروجيني (pH) عند الاستمرار بزيادة درجة الحرارة مع زيادة المدد الزمنية. تم استخدام أجهزة الأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV. Visible) و الأشعة تحت الحمراء (IR)، (FTIR) و تم تشخيص المركب النهائي لعملية التجزئة الضوئية والحرارية للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II). والذي هو: dithio-P-chloro benzoic acid .C7H5S2Cl)

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2009/6/10
تاريخ القبول: 2010/1/27
تاريخ النشر: 2012 / 6 / 14

DOI: 10.37652/juaps.2010.15515

الكلمات المفتاحية:

تحضير،
دراسة،
التحلل الضوئي،
التحلل الحراري،
بس(بارا ثنائي ثايو كلوراتو) سيلينيوم.

المقدمة:

أما في الوقت الحاضر فقد شخض السلينيوم كعنصر ضروري لمختلف فعاليات الجسم، والوظيفة الأكثر أهمية للسلينيوم هي عمله كمضاد للاكسدة antioxidant، كما أن ارتباط السلينيوم بانزيم-GSH PX يعطيه أهمية في التخلص من الأكاسيد الضارة مثل Lipid(2) hydrogen Peroxid (3)، كما عرف السلينيوم بكونه مكونا اعتياديا لأنزيمات وبروتينات وأحماض نووية ناقلة لأسيل الحامض الأميني (amino acyl transfer Ribo Nuclie acid (tRNA) فلقد اتضح أن السلينيوم في هذه المواد يكون في موقع خاص تماما. فضلا عن ذلك وبسبب وجود تشابهات كثيرة بين الكبريت و السلينيوم فإن هناك عددا من الجزيئات الحياتية الحاوية على الكبريت بإمكانها

حتى عام 1957 لم تتواجد دلائل تتعلق بأهمية السلينيوم رغم أن الطبيعة السمية لهذا العنصر عرفت قبل هذا التاريخ. وفي نفس العام وعن طريق الصدفة تم تسجيل صفات الأنزيم المعروف كلوتاثاينون بيروكسيد (GSH-PX Glutathione Peroxides) وحتى عام 1972 لم تسجل أي علاقة بين هذا الأنزيم والسلينيوم (1).

* Corresponding author at: Anbar University - College of Science - Department of Chemistry, Iraq;
ORCID:
E-mail address:

على الكلور والبروم .يحصل الانتقال نوع $\sigma \square n$ في منطقة الطاقة العالية قرب 200 نانومتر ولكون هذه المنطقة قريبة من المنطقة فوق البنفسجية المفرغة لذا سيتم التركيز على الانتقالات نوع $\sigma \square \square n$ و $\sigma \square \square \square$.

الجزء العملي:

تم تحضير المركب Bis(p-dithiochloroto) Selenium(II) بإضافة (5ml) من p-chlorobenzylde الى مزيج يتكون من 12,5مل (NH₄)₂S و 1.5غم من الكبريت مع 10مل من (THF) ثم يصعد المزيج لمدة 10 دقائق بوجود الحرارة والتحرك المستمرين. يوخذ الناتج وهو عبارة عن محلول احمر اللون ويخفف بإضافة 50مل من الماء المقطر و100مل من (diethyl ether) لإزالة الالدهايد غير المتفاعل وتم اكسدة الناتج الى ثنائي كبريت disulfides في قمع فصل ثم يفصل (المحلول المائي) الطبقة المائية وتضاف الى محلول مائي يتكون من اذابة 5.55ملغم من Selenium dioxid SeO₂ في 50مل ماء مقطر ليتكون راسب برتقالي اللون يرشح ثم يجفف (18). وتم قياس درجة الانصهار للمركب وكانت مساوية الى 113مه كما تم تعيين الوزن الجزيئي للمركب بطريقة الارتفاع بدرجة الغليان وذلك بإذابة المركب في مذيب البروموبنزين (Bromobenzene وكان 456 غم /مول (19).

تم تشيع محلول Bis(p-dithiochloroto) Selenium(II) بطولين موجيين مختلفين 356 نانومتر و 253.7 نانومتر وبفترات زمنية مختلفة من 5 الى 120 دقيقة باستعمال مصباح الزئبق واطني الضغط Low pressure Mercury Lamp (L.P.M.L.) ومصباح الزئبق عالي الضغط High pressure Mercury Lamp (H.P.M.L.)

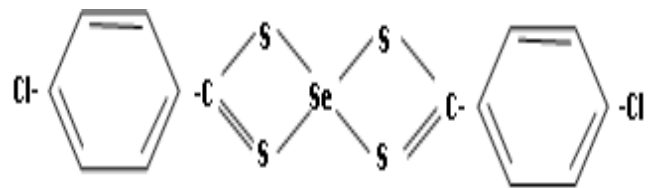
استخدام السلينيوم بدل عنه، وهذا يتضمن مناظرات السلينيوم المكونة كيميائيا للعديد من الجزيئات الحاوية للكبريت طبيعيا فضلا عن الأنزيمات التي تستخدم مركبات الكبريت ومركبات السلينيوم كركائز. يتميز السلينيوم بأن له القدرة على تكوين العديد من المركبات العضوية وميزته هذه جعلت من الممكن استعماله في العديد من المجالات التطبيقية كالصناعة (4,5,6,7) والعمليات الكهروضوئية. (8) ويتميز السلينيوم بأستخداماته المهمة في المجالات الطبية والبايولوجية فهو احد المكونات الاساسية لبعض البروتينات والانزيمات (9,10,11) وان بعض مركباته يمكنها من اختزال الاورام السرطانية المختلفة (12,13,14) والوقاية من امراض القلب والنزلة البردية والالتهابات الفيروسية (15)،. (16) كما ان هناك بعض الأدلة على ان السلينيوم يساعد في علاج مرض السكر حيث يعطى بشكل سليلين لتخفيض مستوى السكر في الدم. تظهر مركبات الـ Dithiolate ثلاث أنواع من الانتقالات؛ الأول $\sigma \square \square n$ والذي يمثل انتقال المزدوج الإلكتروني على الكبريت إلى الاصرة المزدوجة ويحدث في المنطقة 340 إلى 360 نانومتر، وكذلك مزدوج الأوكسجين في المشتق 5-2 - ثنائي نايترو-2- هيدروكسي بنزين. أما الانتقال الثاني فيظهر في المنطقة 275 إلى 300 نانومتر ويمثل الانتقال نوع $\sigma \square \square \square$ والخاص بالحلقة الاروماتية وكذلك انتقالات الاصرة المزدوجة $C=S$ ، $N=O$ ، ان امتصاص حلقة البنزين يظهر في المنطقة 254 إلى 256 نانومتر، ولكن وجود مجاميع حاملة للون (chromo form) في حالة تعاقب مع الأواصر المزدوجة في حلقة البنزين تسبب ازاحة حمراء لذلك فان وجود المجاميع $C=S$ ، $C \square S$ ، $O \square H$ تسبب ازاحة حمراء لامتناص حلقة البنزين. (17) أما الانتقال الأخير $\sigma \square n$ فيحصل نتيجة لوجود مزدوج إلكتروني على ذرة الكبريت ووجود اصرة منفردة، كذلك وجود المزدوج الإلكتروني على ذرة الأوكسجين في -OH، - NO₂ وكذلك

تشير نتائج استخدام الأشعة فوق البنفسجية بالطولين الموجيين المستخدمين في التجربة وللفترات الزمنية المختلفة الى تغير واضح في قيم pH نتيجة للانتقالات الحاصلة في المركب المحضر. إذ اجريت مقارنة قبل التشعيع الضوئي وبعده والموضحة في الجدولان (2) والذان يشيران الى مدى التغير في قيم الدالة الحامضية مع الزمن بوجود مصدر الأشعة فوق البنفسجية للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) إذ يلاحظ تغير واضح في ناتج التفكك للمركب مما يدل على أن للضوء تأثيراً في تحلل المركب و هو ذو تأثير أساسي في تجزئته و لكلا الطولين الموجيين المستخدمين، حيث لوحظ أن قيمة (pH) للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) تقل عند بدء التفاعل الضوئي أي ان الحامضية تزداد بسبب أيونات الهيدروجين المتحررة (20) من مجموعة الثايو (SH) ثم ترتفع هذه القيمة تدريجياً مع زيادة زمن التشعيع و في كلا الطولين الموجيين بسبب ارتباط أيونات الهيدروجين مع أيونات الكبريت ثانياً لتكون أصرة (S-H) بعد انكسار الأصرة بين (21) S-Se، (22) و قد وجد أن قيمة الأس الهيدروجيني لمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) قبل عملية التشعيع تساوي (3) وتنخفض هذه القيمة بعد التشعيع وبالطول الموجي (356 نانومتر) فوصلت الى أقل قيمة لها عند 2.45 و للمدة الزمنية 25 دقيقة ثم ارتفعت هذه القيمة ووصلت الى أعلى قيمة 25 دقيقة ثم ارتفعت هذه القيمة فوصلت الى أعلى قيمة لها و هي (5) و للمدة 120 دقيقة كما في الجدول (2) وعند اجراء مقارنة بين نتائج الطولين الموجيين المستعملي 356 و 253.7 نانومتر نلاحظ أن مقدار التجزئة الضوئية الحاصلة في مركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) بالطول الموجي 253.7 نانومتر تكون أكبر مما هي عليه في الطول الموجي 356 نانومتر و الذي لوحظ من خلال التغير في قيم الأس الهيدروجيني مما يؤكد أن الطول الموجي 253.7 نانومتر له تأثير أكبر

لغرض معرفة تأثير درجة الحرارة للمركب المحضر تم استخدام حمام مائي بدرجات حرارة مختلفة (333,313,293,283) مطلقة ولفترات زمنية مختلفة (10,8,6,4,2) ساعة لمعرفة التغير الحاصل للمركب عند تعرضه لهذه الدرجات الحرارية ولهذه المدة الزمنية ثم تنقل الى جهاز المطياف لتسجيل طيف الامتصاص . تمت متابعة تغير قيم الدالة الحامضية pH المحلول خلال أوقات التشعيع والحرارة للتجزئة الضوئية والحرارية الحاصلة للمركب اذ يعد تغير حامضية (pH) مزيج التفاعل الضوئي والحراري كدالة للتجزئة الضوئية والحرارية للمركب . تم تشخيص نواتج التفاعل بتقنيتي الاشعة المرئية -الفوق البنفسجية والاشعة تحت الحمراء .

النتائج والمناقشة:

تم تحضير المركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) ثم شخص بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز (FTIR) حيث وجد أنه يعطي الصيغة الآتية: و الجدول رقم (1) يمثل حزم الأمتصاص المهمة للمركب.



جدول (1): مواقع حزم الامتصاص الرئيسية للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) باستخدام يوديد السيزيوم في المنطقة تحت

الحمراء (FTIR) سم-1

vC-H Ar	vS-H	vC C Ar	vS=C Str	vC-S str	vCl-Ar	vS-Se str
3060	2450-2650	1415-1568	1000-1050 1210-1225	745-650	600-800	276-300

الثايو (20) (SH) ثم ترتفع قيمة الأس الهيدروجيني بسبب ارتباط ذرات الهيدروجين مع ذرات الكبريت ثانية بعد انكسار الأصرة بين الكبريت و السلينيوم . (S - Se) وتحرر السلينيوم (22,21) فقد وجد أن أقل قيمة للأس الهيدروجيني لمركب Selenium Bis(p-dithiochloroto) (II) تحدث عند درجات الحرارة العالية (303, 313, 323) مطلقاً، حيث وصلت قيمة الأس الهيدروجيني عند درجة الحرارة (323) مطلقاً خلال مدة (4) ساعة إلى 2 ثم لها و هي 4.1 و للمدة 120 دقيقة و كما في الجدول (2) في حين كانت ادنى قيمة الأس الهيدروجيني للمركب عند التشعيع بطول موجي 253.7 نانومتر و هي (2.43) و للمد ارتفعت هذه القيمة مع الاستمرار بزيادة فترة تعرض المركب لهذه الدرجة الحرارية العالية حتى أصبحت قيمتها بحدود (5.4) خلال مدة زمنية مقدارها (10) ساعات .الجدول (3) و قد بلغت أدنى قيمة للأس الهيدروجيني في درجة الحرارة (313) مطلقاً فكانت (2.1) عند الفترة الزمنية (4) ساعات بينما كانت أعلى قيمة لها (4.8) في الدرجة الحرارية نفسها و للفترة (10) جدول (3) في حين كانت أدنى قيمة للأس الهيدروجيني في درجة الحرارة (303) مطلقاً هي (2.4) خلال مدة (4) ساعات و أعلى قيمة له هي (4.7) و لمدة عشر ساعات جدول (3).

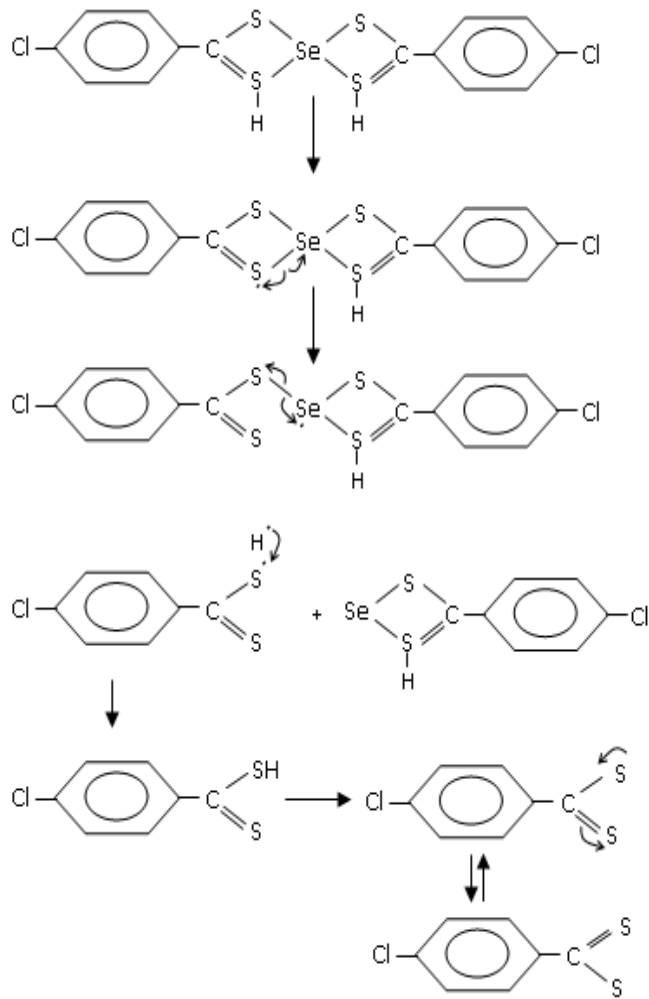
أما في درجات الحرارة الواطئة (293 , 283) مطلقاً فكانت أدنى قيمة للأس الهيدروجيني عند درجة الحرارة (293) مطلقاً هي (2.45) خلال المدة الزمنية (4) ساعات و أعلى قيمة له هي (4.4) و لمدة (10) ساعات (الجدول (3))، في حين كانت أدنى قيمة للأس الهيدروجيني في درجة الحرارة (283) مطلقاً هي (2.5) خلال مدة (4) ساعات و أعلى قيمة له تصل إلى (4) و لمدة (10) ساعات الجدول (3). ان التغير في قيم الأس الهيدروجيني يكون أكثر وضوحاً في درجات الحرارة العالية مقارنة مع تلك التي تحدث في درجات الحرارة

في عملية التجزئة الضوئية للمركب .و يمكن تفسير ذلك بأن الاختلاف في الفعالية الضوئية بين الطولين الموجيين 253.7 نانومتر و 356 نانومتر يعزى الى الاختلاف في شدة الأشعة و قوة طاقتها الصادرة في هذا الطول الموجي إذ أن الطول الموجي 253.7 نانومتر له شدة ضوئية أكبر من الشدة الضوئية في الطول الموجي الاخر و هذا يؤدي الى زيادة سرعة التجزئة الضوئية للمركب مع زيادة شدة الأشعة الساقطة، بحيث توفر مقدراً من الطاقة أكثر من الطاقة المتوفرة بالطول الموجي 356 نانومتر، و بذلك تساعد في زيادة التجزئة الضوئية إضافة الى الزيادة في زمن التشعيع(23).

جدول(2): قيم (pH) الناتجة من التجزئة الضوئية للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) و بطول موجي(356 nm, 253.7)

Time, min	pH	
	356 nm	253.7 nm
0	3	3
5	2.7	2.6
10	2.56	2.53
15	2.5	2.5
25	2.45	2.43
35	2.7	2.4
45	2.8	2.09
55	3	3.4
65	3.3	3.7
75	3.5	3.9
95	3.7	4.7
105	3.9	4.9
120	4.1	5

دونت نتائج تأثير درجة الحرارة على التغيرات والانتقالات الالكترونية للمركب المحضر المستحصلة بالجدول(3) حيث توضح هذه الجداول تأثير درجة الحرارة في قيمة الأس الهيدروجيني . و يكون التأثير أكثر وضوحاً في درجات الحرارة العالية خلال عملية التحلل و يمكن التوصل الى أن التجزئة الحرارية تزداد مع زيادة درجة الحرارة .و ذلك من خلال التغيرات الحاصلة في قيمة الأس الهيدروجيني للمركب Bis(p-dithiochloroto) Selenium (II) اذ تقل عند بداية التفاعل الحراري للفترة الزمنية القصيرة(2و4 ساعة) ثم تبدأ بالزيادة تدريجياً حيث تصل الى أعلى قيمة لها خلال مدة (10) ساعات من بدء التفاعل الحراري و يعزى السبب الى تحرر أيونات الهيدروجين من مجموعة



مخطط (1): تحلل المركب Bis(p-dithiochloroto) Selenium (II)

تم تحديد مواقع الحزم في طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات

الناتجة عن تعرض مركب الـ Bis(p-dithiochloroto) Se (II)

للضوء بطولين موجيين مختلفين 356 و 253.7 نانومتر و للمدد الزمنية

(5, 25, 45, 65, 85, 120) دقيقة كذلك تمت دراسة أطياف الأشعة

تحت الحمراء للمركبات الناتجة عن تعرض الـ Bis(p-

(II) Se (dithiochloroto) للحرارة بدرجات مختلفة , 313 , 323)

(283, 293, 303 مطلقاً و للمدد الزمنية (2 , 6 , 10) ساعة إذ

توضح الأشكال (1 إلى 5) أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحلل المركب

Bis(p-dithiochloroto) Se (II). لقد تم ملاحظة التغير الحاصل

بهذه الحزم حيث يوضح الجدول (4) مواقع هذه الحزم و تشخيصها . إذ

الواطئة و هذا يدل على أن زيادة درجة الحرارة إضافة الى الزيادة في المدة الزمنية يؤدي الى هذا التغير الواضح في قيم الأس الهيدروجيني للمركبات المعرضة للحرارة . إذ أن التباطؤ في عملية التجزئة الحرارية في درجات الحرارة المنخفضة (283, 293) مطلقاً يمكن أن يعزى الى التباطؤ في حركة الجزيئات و بالتالي إنخفاض عدد التصادمات الضرورية بين مكونات المركب المعني . بينما تكون حركة الجزيئات ذات سرع عالية عند درجات الحرارة المرتفعة (303, 313, 323) مطلقاً مما يؤدي الى حدوث تصادمات سريعة فيعيد ترتيب بعض الجزيئات و نتيجة لذلك تزداد سرعة التفاعل و بالتالي تكون عملية التجزئة الحرارية سريعة .

جدول : (3) قيم pH الناتجة من تأثير درجة الحرارة في التجزئة الحرارية لمركب Bis(p-dithiochloroto) Selenium (II) و بدرجات حرارية مختلفة (283, 293, 303, 313, 323) مطلقاً

Time,h	PH				
	283	293	303	313	323
0	3.0	3	3	3	3
2	2.6	2.5	2.45	2.2	2.1
4	2.5	2.45	2.4	2.1	2
6	3.4	3.43	3.5	3.6	3.7
8	3.6	3.7	4.5	4.6	4.8
10	4.0	4.4	4.7	4.8	5.4

تم اعتماد الميكانيكية الموضحة في المخطط (1) لغرض دراسة

المركبات الناتجة من التفكك كما شخصت المركبات الناتجة باستخدام

طيف الأشعة تحت الحمراء الأشكال (1 إلى 5) و الجدولين (4 و 5) و

طيف الأشعة فوق البنفسجية الأشكال (6 الى 11) والجدولين (6 و 7).

(II) Se (dithiochloroto) المعرضة لدرجات الحرارة العالية (323,313,303) مطلقة و لمدد زمنية مختلفة (2, 6, 10) ساعة على التوالي بمطيافية الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص مميزة للأصرة (S=C) str. في المدى المحصور بين (1210-1225) سم⁻¹ (25) و حزمة الامتصاص العائدة لأهتزاز مط الاصرة str.(S-C) ضمن المدى (745-650) سم⁻¹ مع بقاء حزمة امتصاص الاصرة (Cl-C) عند الموقع (790) سم⁻¹ مع اختفاء حزمة امتصاص الاصرة str.(S-H) في الموقع (2460) سم⁻¹ في بداية التفاعل الحراري (2,4) ساعة ثم ظهورها ثانية بعد اختفاء الاصرة (S-Se) و تحول السلينيوم من عدد التأكسد (+2) الى عدد التأكسد (0). (21,22).

تم دراسة أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (U.V) للمركبات الناتجة عن تعرض مركب الـ Bis(P-dithiochloroto)Se(II) للضوء بالطولين الموجيين المختلفين كذلك تم دراسة أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (U.V) للمركبات الناتجة عن تعرض المركب للحرارة بدرجات مختلفة (323 , 313 , 283 , 293 , 303) مطلقة و لمدد زمنية مختلفة . تبين نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب الـ Bis(P-dithiochloroto)Se(II) القياسيا لجدولين (6 و 7) والأشكال (6 الى 10) حزمة الانتقال الالكتروني (σ* -- n) الخاصة بمجموعة (C=HS) عند (430) nm (27) إضافة الى ظهور حزمتي انتقال الكتروني (π --- π*) عند (255) nm الخاصة بمجموعة (C=HS) (108,107) و حزمة الانتقال الالكتروني (σ -- σ*) عند (235) nm الخاصة بنفس المجموعة أعلاه و قد أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركبات الـ Bis(P-dithiochloroto)Se(II) المعرضة للضوء بالطولين الموجيين (356.0,253.7) nm قيم امتصاص واضحة بالجدول (6) وعند مقارنتها مع طيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V) للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) القياسي فقد وجد

أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء (F.T.I.R) للمركب Bis(p-dithiochloroto) Se (II) القياسي قبل التشيع الحراري و الضوئي الجدول (1) والشكل (1) حزمة امتصاص ضعيفة محصورة ضمن المدى (2450-2650) سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاوي Stretching vibration للاصرة . v (SH) (20) وأظهرت حزمة امتصاص قوية ضمن المدى (276-300) سم⁻¹ والتي تتضمن اهتزاز مط الاصرة (24) (S-Se) في حين ظهرت حزمتي امتصاص عند (1222) سم⁻¹ و (1004) سم⁻¹ تعود الى التردد الامتطاوي للاصرة (C=S) وحزمة امتصاص تعود الى مط الاصرة (C-S) في الموقع (725) سم⁻¹ (25) و قد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات Bis (p-dithiochloroto) Se (II) المعرضة للضوء بالطولين الموجيين 356 و 253.7 نانومتر جدول (4) حزمتي امتصاص مميزة للاصرة (C=S) str في المدى المحصور بين (1210-1225) سم⁻¹ و حزمتي الامتصاص العائدة لاهتزاز مط الاصرة str(S-C) ضمن المدى (550-745) سم⁻¹ مع بقاء حزمة امتصاص الاصرة (Cl-C)Ar عند الموقع (790) سم⁻¹ مع اختفاء حزمة الاصرة (S-H) في الموقع (2460) سم⁻¹ في بداية التفاعل الضوئي و من ثم ظهورها ثانية في المدة الزمنية (25) دقيقة من بداية التفاعل بعد اختفاء اصرة (S-Se) و تحول السلينيوم من عدد التأكسد (+2) الى عدد التأكسد (0) ، (22) كما أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء لمركبات Bis(p-dithiochloroto) Se (II) المعرضة لدرجات الحرارة الواطئة (293,283) مطلقة و للفترات الزمنية (2, 6, 10) ساعة على التوالي الجدول (5) والشكلين (4 و 5) و عند مقارنتها مع طيف المركب Bis(p-dithiochloroto) Se (II) القياسي لم يلاحظ تغير واضح في مواقع الحزم أو شدتها عما هو عليه في الأشكال المذكورة في حين أظهرت مركبات الـ Bis(p-

جدول : (6) يمثل مواقع حزم الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية للمركب

Bis(P-dithiochloroto)Se(II) القياسي و المركبات المعرضة للضوء

λ max(nm)	Absorbance(A)	Time(min)	Irradiation
430 ,255 , 235	0.403,2.68,2.51	0	Standard
380 , 373 , 260	0.551,0.707,1.36	5	356 nm
380 , 373 , 260	0.578,0.81,1.51	25	356 nm
381 , 373 , 260	0.164,0.25,2.54	45	356 nm
381 , 373 , 260	0.056,0.104,2.1	65	356 nm
380 , 377 , 260	0.05,0.15,2.37	85	356 nm
380 , 378 , 260	0.095,0.14,2.47	120	356 nm
380 , 370 , 260	0.22,0.74,0.92	5	253.7 nm

جدول : (5) مواقع امتصاص حزم الامتصاص في المنطقة تحت الحمراء I.R

للمجاميع الفعالة في مركبات Bis(P-dithiochloroto)Se(II) المعرضة

الحرارة (cm-1)

ν (C-H)Ar	ν (C=C)Ar	ν (S=C)Ar	ν (C=S)	ν (S-Se)	ν (Cl-C)Ar	ν (S-H)	Time (h)	Temp., K
3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)	3060 (w)
1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)	1400 (s)
1000(s) 1230(m)	1000(s) 1220 (m)	1000(s) 1220 (m)	1010(s) 1200(s)	1030(s) 1230(s)	1010(s) 1230(w)	1010(s) 1230(w)	1010(s) 1220(m)	1010(s) 1220(m)
730(s)	735(w)	735(m)	735(w)	730(w)	730(w)	730(w)	740(m)	740(m)
289(s)	289(s)	289(s)	289(s)	289(s)	289(s)	289(s)	289(s)	289(s)
790(s)	790(s)	800(s)	790(s)	790(s)	790(m)	790(m)	800(s)	800(s)
2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)	2460(w)
6	2	6	2	10	6	10	2	303
								313
								293
								283

380,375,260	380,371,260	378,372,260	380,373,260	380,370,260	380,374,260	380,370,260	397,370,260	397,370,260	392,370,260
0.20,21,2.7	0.05,0.75,0.75	0.07,0.79,3.09	0.11,0.83,3.27	0.113,0.19,3.2	0.14,0.36,3.2	0.159,0.47,3.21	0.08,0.26,3.09	0.093,0.34,3.11	0.25,0.56,3.65
2	10	6	2	10	6	2	10	6	2
323	313	313	313	303	303	303	293	293	293

397,370,260	397,370,260	384,370,260	380,373,260	380,370,260	380,373,260	380,370,260	380,370,260	380,370,260
0.2,0.44,2.9	0.23,3.3,2.7	0.09,2.96,0.87	0.25,0.6,2.8	0.142,0.5,2.1	0.131,0.17,2.7	0.25,0.6,2.8	0.091,0.39,1.9	0.82,1.49,1.36
10	6	2	85	65	120	85	45	25
283	283	283	253.7 nm	253.7 nm	253.7 nm	253.7 nm	253.7 nm	253.7 nm

جدول (7) يمثل مواقع حزم الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية للمركب Bis(P-dithiochloroto)Se(II) القياسي و المركبات المعرضة الحرارة

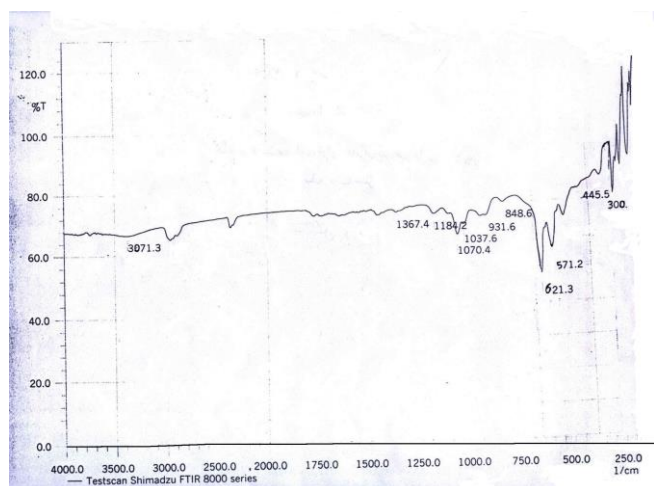
λ max(nm)	Absorbance(A)	Time(h)	Temperature, K
397, 370, 260	0.09,2.96,0.87	2	283
397,370,260	0.23,3.3,2.7	6	283
397,370,260	0.2,0.44,2.9	10	283

- 9- Brawn K., Arthur JR., areview. public Health Nutr ., 4(2B) 593- 599 (2001).
- 10- Rayman MP., J. Chem., 356:233 – 241 . (2000) .
- 11- Schrauzer GN. ,Sacher J. , J.Bio .Chem. ,91:199 – 205 . (1994) .
- 12- Clark LC. , Combs GF. Jr. , Turnbull BW. , et.al. Nutritional Prevention of Cancer study Group . JAMA. , 276:1957 –1963 . (1996) .
- 13- Combs GF. , Jr., Clark LC.,Turnbull BW.,J.Chem. , 10:227 - 234 . (1997)
- 14- Clark LC. Dalkin B. ,Krongrad A ,Combs GF. , Jr., Turnbull BW . et.al. , J.Br. Urol 81:730– 734.(1998).
- 15- Neve J. , J. Cardiovasc Risk . , 3:42-47 . (1996) .
- 16-Beck MA., J.Amer.Coll. Nutr. , 20:384S–388S. (2001) .
- 17.P. Crews, J. Rodrigues and M.Jaspavs,“ Orgainc Structure Analysis” , Oxford Univ New York (1998).
- 18- J.P. Fackler, Jr., and J.A. Felchin , J.Amer. Chem.Soc.90: 2785 . (1968) .
- 19- A. M. Games and F. E. Brjord, "Practical Physical Chemistry" third adition, Oxford press.(1986).
- 20- Kazuo Nakamoto, " Infrared and raman Spectra of Inorgnic and Coordination Compounds. " John Wiley & Sons. Inc. New York . 5th Edition . Bart (A). (1997).

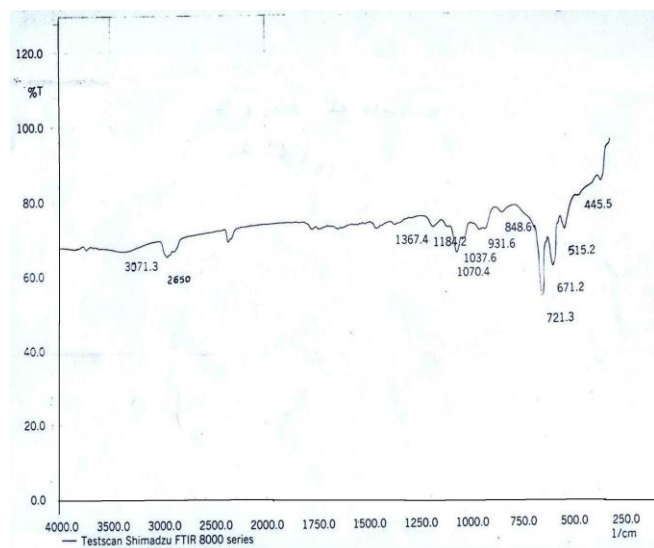
380,371,260	0.19,0.31,2.5	6	323
380,371,260	0.1,0.57,2.1	10	323

المصادر :

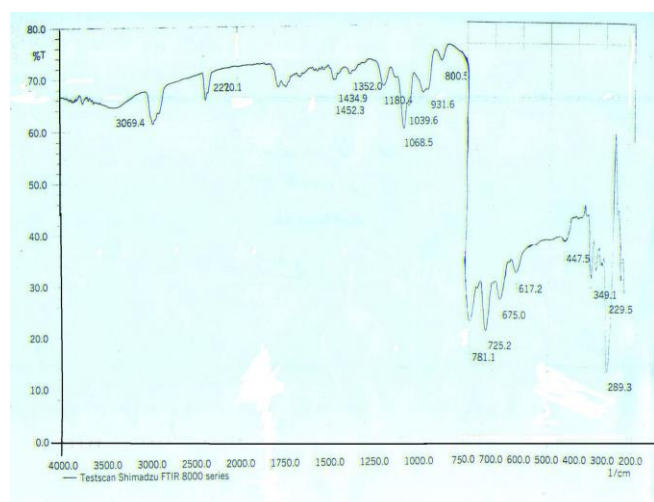
- 1-J.T Rotruck, W.G.Hoekstra, A.I.Pope , H.E. Gonther, A .Swanson and D.Hafman . J.Chem.,31,691. (1972) .
- 2-Saluini S, Hennekens CH, Morris JS,et.al. J.Am.Cardiol,76,1218-21. (1995).
- 3- Scott R, Macpherson A , yates RWS, et.al. J.Br. Urol.82,76-80. (1998) .
- 4- Stewart MS. Spalholz JE. Neldner KH.,et.al. Free Radical Biol.,26: 42-48 . (1999) .
- 5- Shiobara y. yashida T. Suzuki KT . Toxicol APPL Pharmacal 152:309-314. (1998).
- 6- W.R.MC. Whinne and J.E. Stuky. "The use of selenium and Tellurium in rubber Technology " Selenium and Tellurium development corporation Inc.(1983).
- 7- E.Hoyn, "The Selenium and Tellurium Markets ".Selenium and Tellurium Development Association Inc. (1992)
- 8- D.V. Forst "Selenium its uses in agriculture, Nutrition health, environment". Selenium and Tellurium Development ssoiation Inc.(1990)



شكل (2) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب بدرجة حرارة 283 مطلقاً ولمدة ساعتين



شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب بدرجة حرارة (283) مطلقاً لمدة (10) ساعات



شكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب بدرجة حرارة (323) مطلقاً لمدة ساعتين

21- D. Bryce –Smith and J.M. Kelly," PhotoChemistry . Vol.7, John wright & Sons Ltd .,Stonebridge Press . London . (1976) .

22- Eric Block, Marc Birringer and Chunhong He ,Angew Chem Int. Ed. Engl. 38, 1604–1607.(1999)

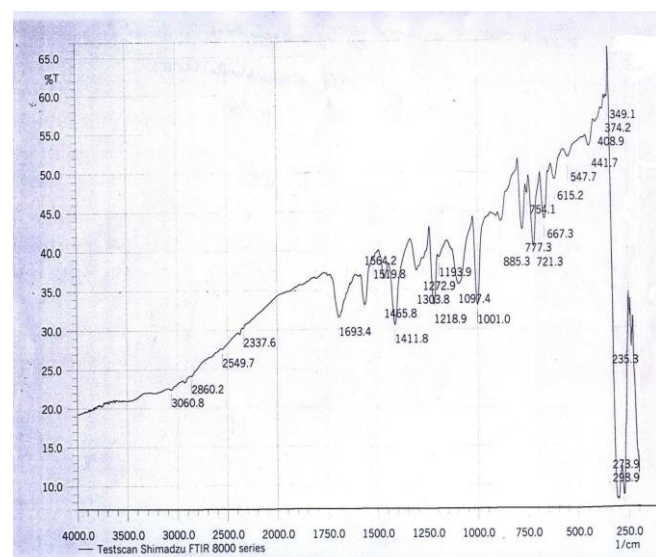
23- S.Allwl . M.Sc." Thesis,"Mstansiriah Univ.(1989).

24- Johann Weidlein, Ulrich Muller and Kurt Dennicke" Schwing Stuttgart ungs frequenzen I ".Georg Thieme, Verlag , New York .(1981).

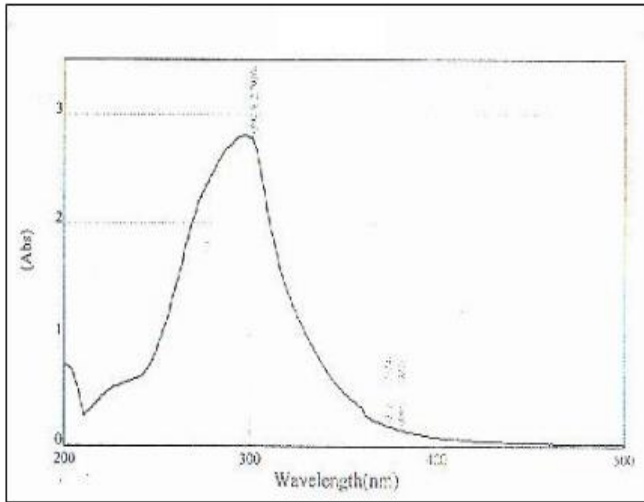
25- Kazuo Nakamoto," Infrared and Raman Spectra of Inorg anic and Coordination Compound ." John Wiley & Sons , Inc., New York . 5th Edition . Bart (B) . (1997)

26. James26- E. Brady and John R. Holun ." Fundamentals of Chen. " Third Edition, John Wiley & Sons , Inc ., New York . (1988).

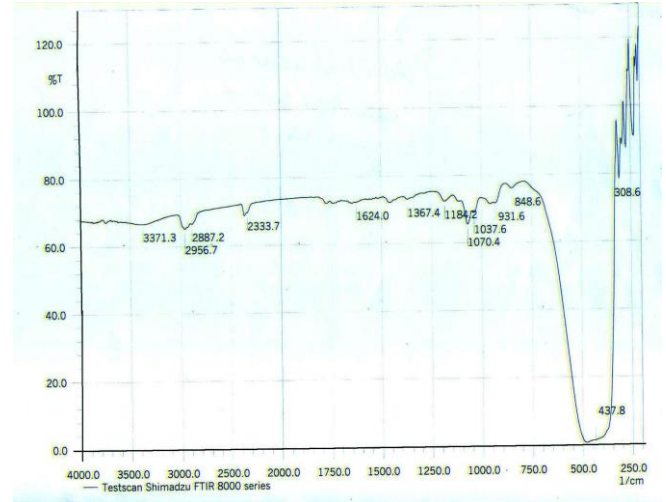
27- Eric Block , Marc Birringer and Chunhong He Angew, Chem. , 111 , 1710 – 1417 . (1).



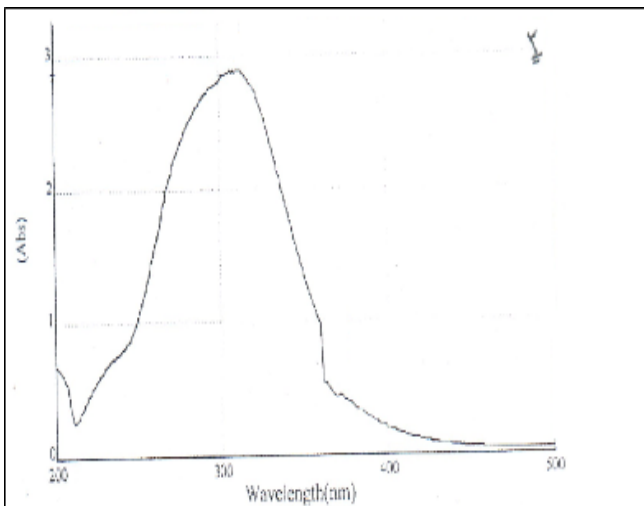
شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب Bis (p-dithiochloroto) Se(II) القياسي



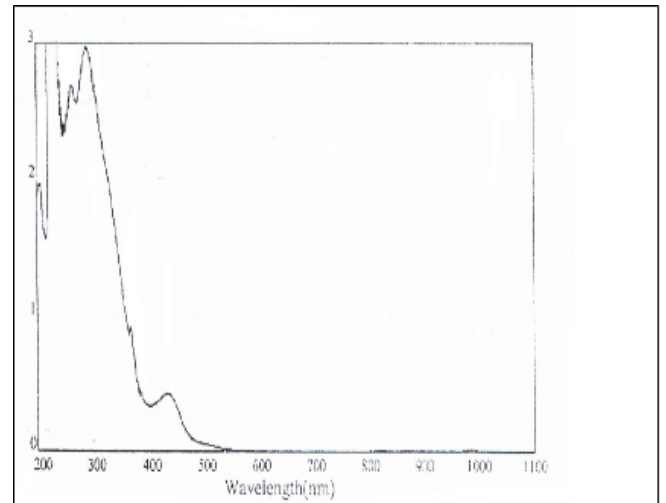
شكل (8) طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب بعد التشعيع بطول موجي
لمدة (120) دقيقة (253.7nm)



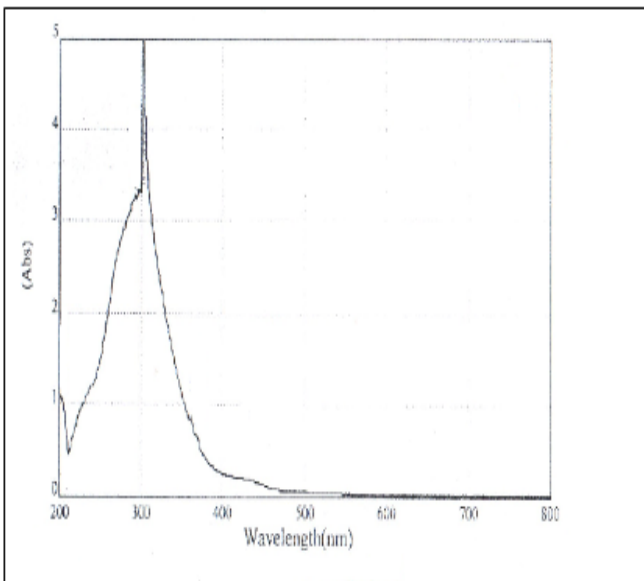
شكل (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب بدرجة حرارة (323)
مطلقة لمدة (10) ساعات



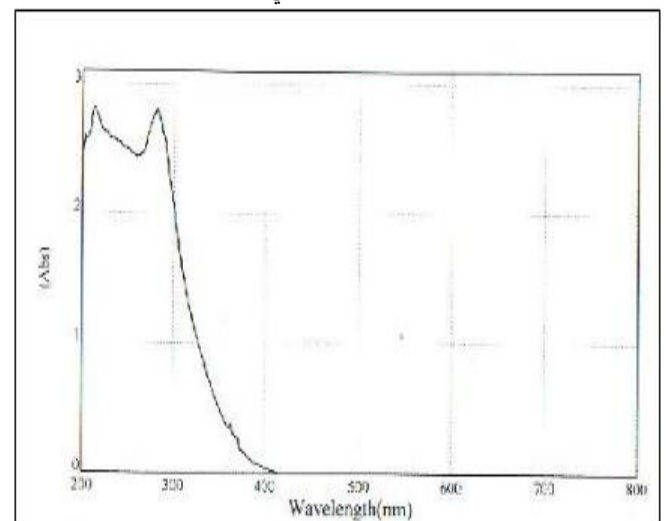
شكل (9) طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب بدرجة حرارة (283) مطلقة
لمدة (10) ساعة



شكل (6) طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب Bis (P-dithiochloroto)
Se (II) القياسي



شكل (10) طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب بدرجة حرارة (293)
(مطلقة لمدة (10) ساعة)



شكل (7) طيف الاشعة فوق البنفسجية للمركب بعد التشعيع بطول موجي
لمدة (120) دقيقة (356.0nm)

PREPARATION AND STUDY OF PHOTO-THERMAL DEGRADATION FOR THE COMPOUND BIS(P-DITHIOCHLOROTO)SE(II)

ISMAIL KH. AL-KATEEB WAJEEH Y. MOHAMMED MAYEE F. ABDULRAHMAN

ABSTRACT :

Preparation and photo degradation have been studied for compound of Bis(p-dithiochloroto) selenium(II) ($C_{14}H_{10}Cl_2S_4Se$). Two wavelengths of (253.7,356.0)nm for different periods time (5,10,15,.....,120)min. have been used . The thermal degradation has been studied for the compound with different period's temperatures (283,293,303,313,323)K at periods of (2, 4, 6, 8, and 10) hour. Many experimental reaction have been done to determine the effective factors for degradation of the compound. Photo and thermal decomposition rates were estimated by using the change in (pH) values. The results showed that the photo decomposition for compound of Bis(p-dithiochloroto)Se(II) increased by increasing irradiation time. The (pH) values decreases to reach its minimum value at (25)min. then it increased as irradiation continues because the number of the released hydrogen ion will be high in the beginning of the reaction. The study showed a little effects on thermal decomposition at low temperature (283,293) K as indicated by (pH). However there was a decrease in pH values at high temperatures (283,313,323)oK and early periods due to a released Hydrogen ions. The (pH) values increased by increasing temperature and period of time. Different techniques such as UV-Visible spectrophotometry and Infrared spectrophotometry have been used to analyze final product. Also qualitative analytical methods have been used to identify the final products. The techniques showed that the final degradation is that dithio P-chloro benzoic acid ($C_7H_5S_2Cl$).