

نادية باقر حسين

nadia3445@yahoo.com

حسن عباس حبيب

Chemistry.SCI.2013@GMAIL.COM

قسم الكيمياء

كلية التربية

جامعة القاسمية

### الخلاصة:-

تم في هذا البحث تحضير المعدن فليل هايدراز ايدو ثلاثي (ثلاثي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) وتخصيصه طيفيا باستخدام مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء. وكذلك تم دراسة حركية التفكك الكيميائي الضوئي لهذا المعدن المخلي من خلال تشعيع محلول المعدن بضوء احادي الطول الموجي  $\lambda = 365$  نانومتر ودرجة حرارة 25 $^{\circ}$  لمدة 60 دقيقة وبمذيب الإيثانول، وقد وجد أن مرتبة التفاعل الكيميائي هي المرتبة الأولى. كذلك تم حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي في بوساطة متابعة التغييرات الطيفية خلال عملية التشعيع. ولأجل الوصول للظروف المثلى لتفكك هذا المعدن، تم دراسة تأثير عدة عوامل على تفاعل التفكك الكيميائي الضوئي للمعدن تضمنت : دراسة تأثير تركيز المعدن حيث وجد ان أعلى سرعة تفكك قد سجلت عند التركيز 10 $\times$ 2.5 $\times$ 10 $^{-3}$  مولاري. وكذلك دراسة تأثير التغير في شدة الضوء على سرعة التفكك فوجد انه كلما ازادت شدة الضوء الساقط ازادت سرعة تفكك المعدن. كذلك تم دراسة تفكك المعدن في المدى الحراري 20-35 $^{\circ}$ م فوجد انه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة التفكك، كما وجد ان طاقة التنشيط المعدن تساوي 20,209 كيلوجول /مول. كذلك تم دراسة تأثير الدالة الحامضية ضمن المدى 3-11 فوجد ان سرعة تفكك المعدن كانت تزداد بزيادة قاعدية المحلول. كذلك تم دراسة تأثير عدة مذيبات كحولية على سرعة التفكك وهذه المذيبات هي ميثانول، إيثانول، أيزوبروبانول و 1-بيوتانول، فوجد أن أعلى سرعة تفكك للمعدن تحققت في الميثانول بينما أقل سرعة تفكك كانت في أيزوبروبانول. تم ايضا " 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 ان أقل سرعة تفكك كانت بوجود غاز النتروجين.

ان ميكانيكية التفكك الكيميائي للمعدن فسرت طيفيا" إذ ان الملاحظات التي تم التوصل إليها توضح ان هناك أكسدة - اختزال داخلي يحدث في هذا المعدن والنتائج من الملاحظات التي تم التوصل إليها توضح ان أكسدة الليكائد واختزال أيونات الفلز تكوّن المعقدات المتقابلة.

الكلمات المفتاحية: الظروف المثلى، التفكك الضوئي، فليل هايدراز ايدو، ثلاثي اثيل ثنائي ثايوكاربامات.

### 1- المقدمة

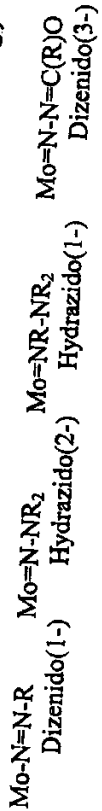
يمتلك الموليبدينوم عدد كبير من الحالات التأكسدية في مركباته تتراوح من II- إلى VI وكذلك فهو يمتلك عدداً كبيراً من الأعداد التأكسدية تتراوح بين 4-8 مما أدى إلى امتلاكه كيمياء فراغية متنوعة<sup>(1)</sup>. كما يوجد عنصر الموليبدينوم في قشرة الأرض بكمية تقدر بـ 10 $\times$ 4% حيث يوجد عادة بهيئة أملاح الموليبديات الكمية الموجودة للموليبدينوم في التربة والذبات أصبحت تشكل عاملاً مهماً في البحوث والدراسات في السنوات الأخير<sup>(2)</sup>. وبذلك أصبح للموليبدينوم العديد من التطبيقات في مجالات واسعة ومتنوعة منها الاصباغ<sup>(3)</sup>، مبيدات التآكل<sup>(4)</sup>، كاتبات المخازن<sup>(5)</sup>، مضادات لزيوت التشحيم<sup>(6)</sup>، وكذلك في صناعة الاسمدة<sup>(7)</sup>.

استخدمت معدنات ثنائي ثايوكاربامات مع عدد من فلزات العناصر الانتقالية<sup>(8,9,10,11,12)</sup>. هذا الليكائد يمكن ان يظهر استقرار عالي ضمن تشكيلة من الحالات التأكسدية والتشعيع. كذلك فلن دراسة الهندسة الفراغية لهذا الليكائد يمكن ان تشير إلى تغييرات هامة في السلوك الكيميائي له عند ارتباطه باليون الفلز وتكوين المعقدات<sup>(13)</sup>. يمتلك ايون ثنائي ثايوكاربامات السالب كليكائد احادي السن أو ثنائي السن حيث يرتبط باليون الفلز بواسطة إحدى ذرتي الكبريت التي يمتلكها بكلاهما<sup>(14)</sup>.

\*البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الثاني.



توجد معقدات هذا الليكاند مع الموليبدينوم تطبيقات واسعة النطاق، حيث ان المدى الواسع من الحالات التأكسدية التي يمنحها الموليبدينوم بسهولة ساعدت كثيرا في التوجه نحو دراسة هذه المعقدات. ومن هذه التطبيقات استعمالات مهمة كمضادات أكسدة مضافة الى زيوت التشحيم (15) كما استخدمت في الأونة الاخيرة كمضافات لمنع احتكاك الآلات والمكائن (16). كما استخدمت هذه المعقدات في تفاعلات إنهاء الفعالية كما هو الحال في تفاعلات الموليبدينوم trimolybdoenzymes لا سيما كونها مركبات غنية بالكبريت (17). واستخدم أيضا المعقد ثنائي اوكسو ثنائي ثايوكارباماتو موليبدينوم  $MoO_2(S_2CNC_4H_8)_2$  كتمودج لدراسة الموقع النشط في عمليات انتقال الاوكسجين الانزيمي *oxo-transfer molybdenum enzymes* بشأن فعالية ثنائي النتروجين المتناسق مع ايونات العناصر هناك العديد من الدراسات التي أجريت (20,19) بشأن فعالية ثنائي النتروجين المتناسق مع ايونات العناصر الانتقالية. حيث تكون معقدات مستقرة عند ارتباطها مع ثنائي ثايوكاربامات الموليبدينوم، حيث يمكن لهذه الليكاندات ان تكون احادية او ثنائية السن كما مبين في الصيغ اذناه (21).



أظهرت الدراسات (23,22) ان ليكاندات diazenido, hydrazido خطية تقريبا، كما ان وجود مجاميع معوضه على النتروجين ليس له أثر يذكر على كل من طول الأصرة بين الفلز والنتروجين أو خطية الليكاندات، كما ان قاعدة الهيدرازين تلعب دورا حاسما في فرضن مسار التفاعل.

هدف البحث:

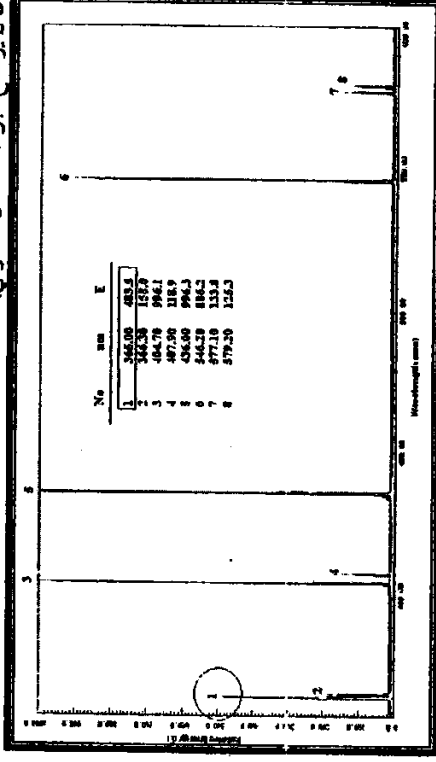
يهدف موضوع هذا البحث الى:  
 1- تحضير المعقد المخاليق قبل هاليدرازينوثلاثي (ثنائي الثول ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) وتشخيصه طيفيا باستخدام مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء.  
 2- دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من مصباح زينثي واطى الضئف وطول موجي 365 نانومتر على تفكك المعقد في سلسلة من المتغيرات تشمل: التركيز، شدة الضوء، درجة الحرارة، الدالة الحامضية، نوع المذيب و نوع الغاز.

2 - الجزء العملي

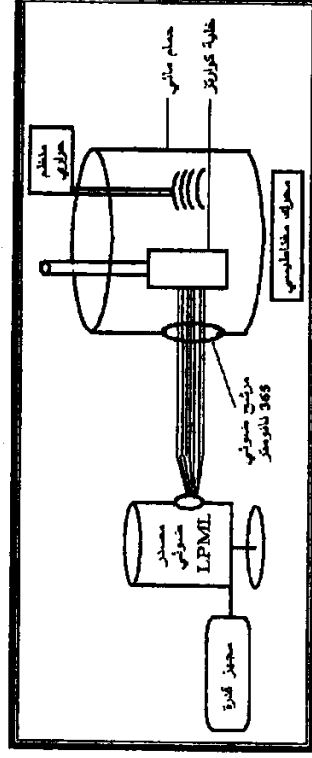
المواد المستخدمة  
 جميع المواد الكيميائية تم استخدامها بدون تنقية اضافية حيث تم استخدام كحول المثلثي المطلق، كحول الايثيل المطلق، كحول ايزوبروبانول المطلق، كحول ا- بيوتنول المطلق (Sigma Scharlau) نقاوة 99.9%، حامض الهيدروكلوريك (B.D.H) نقاوة 37%، موليبديات الامونيوم (B.D.H) نقاوة 99%، هيدروكسيد الصوديوم (Fluka) نقاوة 97%، ثنائي الثول ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم (Sigma aldrich) نقاوة 99%، قبل هيدرازين (Riedel) نقاوة 99.9%.

الأجهزة المستخدمة  
 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة UV-1650, Shimadzu, Japan, مطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR 8000 Series, Shimadzu, Japan, مطياف زينثي واطى الضئف Lambda, USA, جهاز قيس الدالة الحامضية 211-Instrument, Hanna, Romania.

المفاعلات الضوئية  
تتكون المفاعلات الضوئية المستخدمة 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 الأشعاع 365 نانومتر مثبت على فتحة دائرية مستعدة على حمام مائي مصنوع من الزجاج المصنوع بالون الأسود ويتم التحكم بدرجة حرارة الماء الموجود في الحمام المائي بواسطة مثبت حراري.  
يتم تشغيل المصباح لمدة 10 دقائق قبل البدء بتسخين السلائج وذلك لغرض التأكد من ثبوت شدة الإشعاع المنبعث منه. والشكل 2 يوضح أجزاء المفاعل الضوئي.

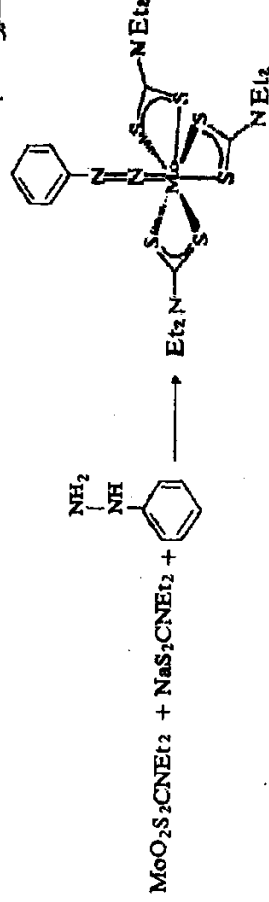


شكل 1 الخطوط الطيفية لمصباح الزئبق واطى الضغط

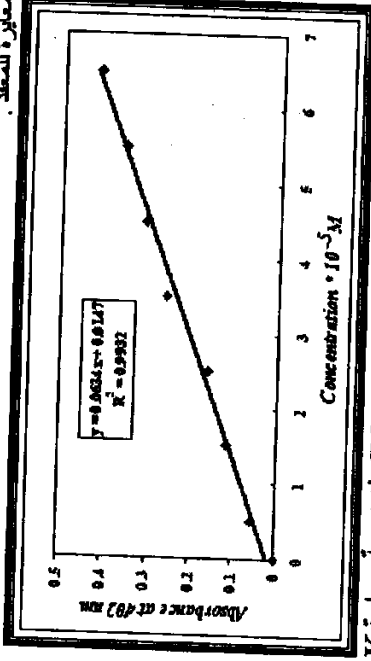


شكل 2 أجزاء المفاعل الضوئي

تخصير المعقد  
تم تخصير المعقد فنييل مايرازايدو- ثلاثي ثنائي النيل ثنائي ثايوكارباماتى موليبيدوم(V)  $[Mo(N_2ph)(S_2CNEt_2)_3]$  حسب الطريقة المقترحة من قبل مورد والإرسون (24). والمعادلة الآتية تبين تفاعل تخصير المعقد:



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



شكل 3 منحني المعايرة للمعدن [3]  $[Mo(N_2Ph)(S_2CNEt_2)_3]$  عند درجة حرارة K 298 و 7 = pH

تعيين شدة الضوء  
تم قياس شدة الضوء الساقط باستخدام الاكثيمومتر الكيميائي فزي اوكزالات البوتاسيوم  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  وحسب الطريقة المقترحة من قبل هنتلارد وباركر (25).  
كانت شدة الضوء الساقط المحسوبة تساوي  $1.63 * 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

تأثير التركيز  
اجريت التجارب على محلول المعدن باستخدام تراكيز مختلفة منه وبمدى يتراوح ما بين  $10^{-5}$  -  $10^{-6.5}$  مولاري وذلك لأجل دراسة تأثير التركيز في التركيز على سرعة تفكك المعدن.

تأثير شدة الضوء  
اجريت التجارب على محلول المعدن بتركيز  $10^{-2.5}$  مولاري مع القيام بتغيير المسافة بين الخلية الحارية على المحلول ومصدر الإشعاع وذلك لأجل التغيير في شدة الإشعاع الساقط ودراسة تأثير التغيير في شدة الإشعاع على سرعة تفكك المعدن.

تأثير درجة الحرارة  
اجريت التجارب على محلول المعدن بتركيز  $10^{-2.5}$  مولاري على مدى حراري يتراوح ما بين 303-293 كلفن ولمدة 60 دقيقة من التشعيع لكل درجة حرارة. لغرض تعيين افضل درجة حرارية لتفكك المعدن.

تأثير الدالة الحامضية  
اجريت التجارب على محلول المعدن بتركيز  $10^{-2.5}$  مولاري تحت تأثير قيم مختلفة من pH تتراوح ما بين 3-11 ويبان تأثيرها على سرعة تفكك المعدن ولمدة 60 دقيقة من التشعيع، حيث تم استخدام كل من محلولي هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري وحامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري للحصول على قيم pH المطلوبة.

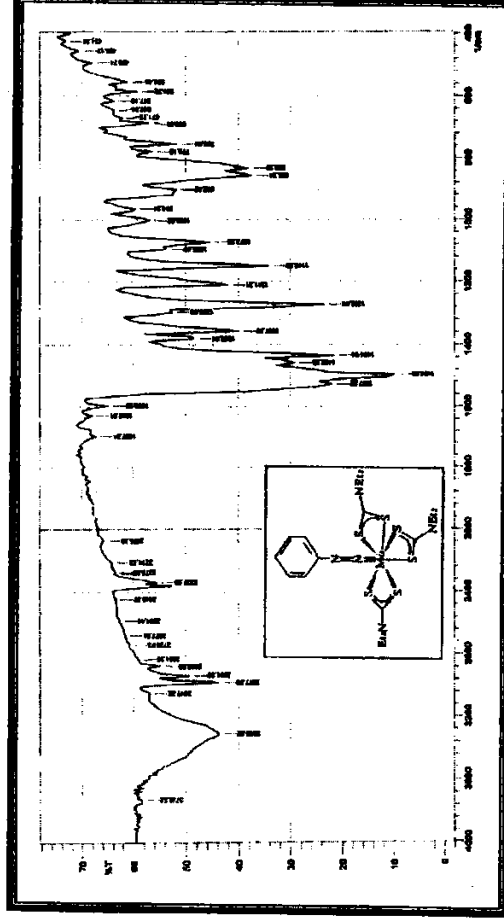
تأثير المذيب  
تم تحضير اربع محاليل للمعدن بتركيز  $10^{-2.5}$  مولاري باستخدام اربع مذيبات قطبية مختلفة وهي الميثانول، الإيثانول، 1- بيوتانول و الأيزوبروبانول ويبان تأثيرها على سرعة تفكك المعدن ولمدة 60 دقيقة من التشعيع.

تأثير الغاز  
أجريت التجارب على محلول المعقد بتركيز  $10^{-2} \times 2.5$  مولاري مع امرار عدد من الغازات الى وسط  
التفاعل وهي النتروجين، والهواء والأكسجين، ويلاحظ تأثيرها على سرعة تفكك المعقد ولمدة 60 دقيقة من  
التصعب، كما تم مقارنة النتائج المسجلة بوجود هذه الغازات مع النتائج المسجلة في الظروف الطبيعية.

### 3- النتائج والمناقشة

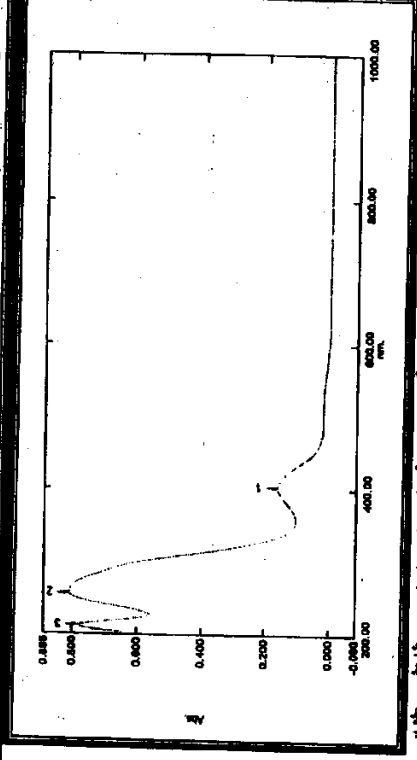
- طيف الأشعة تحت الحمراء تحت الحمراء فينيل هاليدازايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو)  
موليدينيوم (V)  $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{ph})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ .

يبين الشكل 4 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضّر حيث أظهر طيف المعقد حزمته المتصلص  
قويتين عند 1357, 1319 سم<sup>-1</sup> تعودان الى أمصرة C-N، وكذلك ظهور حزمته المتصلص متوسطتين عند  
1072, 902 سم<sup>-1</sup> تعودان الى اهتزاز مط الأمصرة C-S (27,26). الحزمتين القويتين التين ظهرت عند الترددتين  
1458, 1434 سم<sup>-1</sup> عائدتين الى الأمصرة المزوجة N=N، كما أظهر طيف المعقد حزمته الأخرى عند  
1072, 964 سم<sup>-1</sup> تعود الى اهتزاز الأمصرة المتحدة (29) N...C...S، إن ظهور الترددات الضعيفة القدة في  
منطقة طبع الاصابع خصوصاً الحزم (30,28) القصيرة عند 586 و555 سم<sup>-1</sup> يشير الى ترددات الاوضاع التلقائية بين  
Mo-S و Mo-N على التوالي.



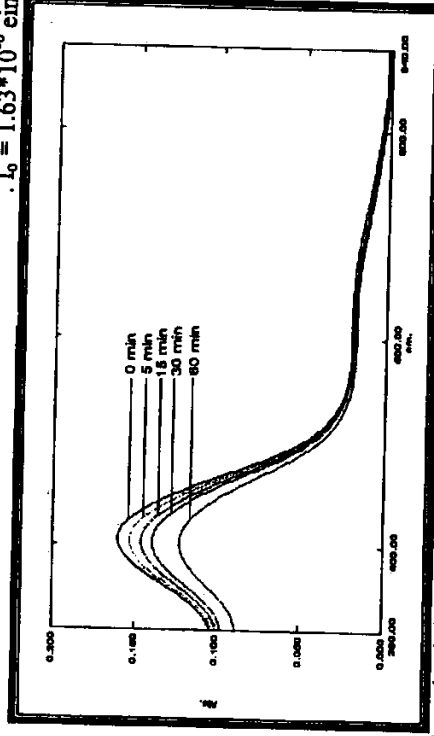
شكل 4 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد فينيل هاليدازايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي  
ثايوكارباماتو) موليدينيوم (V)

5- الطيف الالكتروني للمعقد  
تمت دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد باستخدام مذيب الإيثانول وبتركيز  
 $10^{-2} \times 2.5$  مولاري. أظهرت الأطيف الالكتروني للشكل 5 ثلاث حزم رئيسية الأولى حزمة امتصاص عند الطول  
الموجي 402 نانومتر قد تعود الى الانتقالات الالكترونية من نوع  $\pi \leftarrow \pi^*$  لمجموعة (M=N) وتعدى هذه  
الحزمة من اضاءة نحو الاطوال الموجية الطويلة عند ارتباطها بالايون المركزي وهذه الاضاءة ربما تعود الى  
هبة الاوضاع الالكترونية التابعة لذرة النتروجين الى الايون الفلزّي (29)، أما 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 الفينيل من الفينيل هاليدازايدو (30,31).



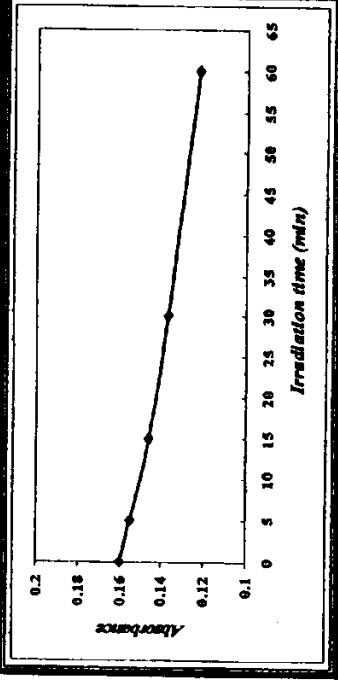
شكل 5 طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعدن (فانيل هايدرازيدو- ثلاثي ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدينوم ( $V$ ) بتركيز ( $2.5 \times 10^{-5} M$ ) و ( $pH=7$ ).

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



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

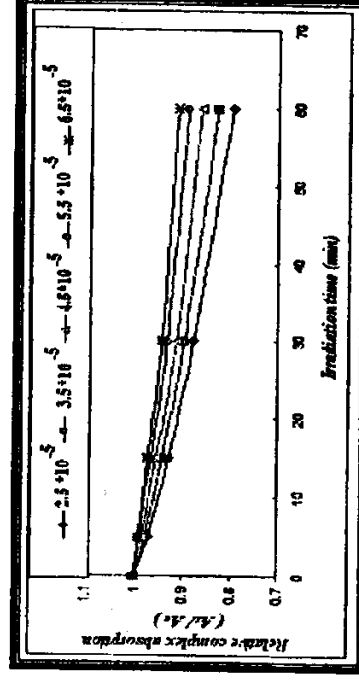
أما الشكل 7 يوضح تأثير التغير في زمن التشعيع على امتصاصية المعدن اعلاه عند الطول الموجي 402 نانومتر حيث يبين انخفاض الامتصاص عند الاستمرار بالتشعيع .



شكل 7 تأثير زمن التشعيع في سرعة تفكك المعقد قليل هابرزاليو- ثلاثي (ثلاثي أميل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنوم (V) بتركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  عند درجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$

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

تمت دراسة تأثير تركيز مختلفة من المعقد ( قليل هابرزاليو- ثلاثي (ثلاثي أميل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنوم (V) على سرعة تفكك المعقد ومدى انحصار ما بين  $2.5 \times 10^{-5} - 10^{-6} \text{ مولاري}$  و وجد ان سرعة التفاعل تقل بزيادة التركيز، كما مبين في الشكل 8. ويعزى السبب في ذلك الى انه عند التركيز العالية تتفكك جزيئات المعقد سلوك فتر داخلي حيث تقوم بمكن او استقلاب جزء كبير من الضوء الساقط عليها.

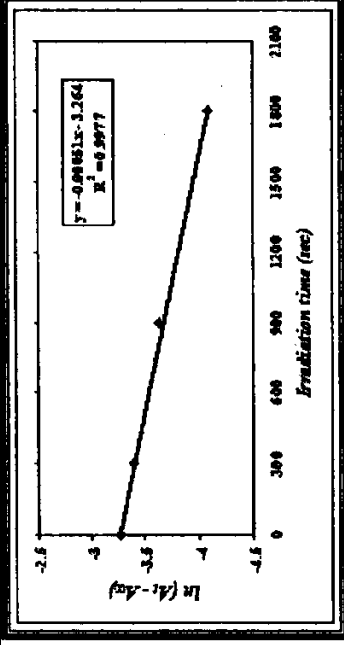


شكل 8 تأثير التركيز على سرعة تفكك المعقد ( قليل هابرزاليو- ثلاثي (ثلاثي أميل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنوم (V) عند درجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

كما تم تعيين ثابت السرعة لتفكك المعقد (k<sub>d</sub>) 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<sub>d</sub>) وكما موضح بالشكل 9

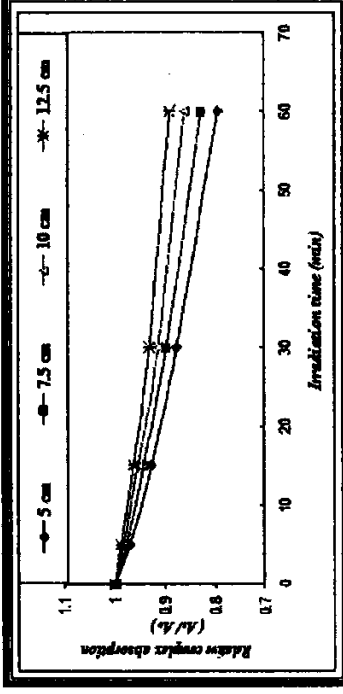


شكل 9 العلاقة بين زمن التثبيغ و ( $A_t - A_0$ ) المعدل (فيل هابر ازابو- ثلاثي ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدوم ( $V$ ) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

- تأثير شدة الضوء  
تضمنت الدراسة متابعة تأثير التغير في شدة الضوء الساقط على تفكك المعدل (فيل هابر ازابو- ثلاثي ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدوم ( $V$ ) 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 (33).

$$E = I / d^2$$

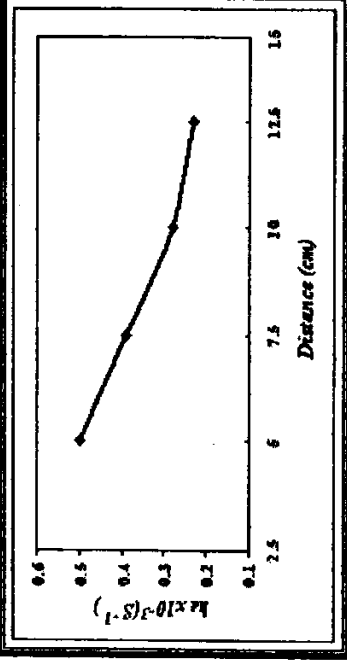
حيث  $E$  طاقة الإشعاع،  $I$  شدة الإشعاع،  $d$  المسافة بين النموذج ومصدر الإشعاع.  
وبصورة عامة وجد انه كلما قلت المسافة بين المصباح والنموذج، زادت سرعة تفكك المعدل أعلاه والنتائج موضحة بالشكل 10



شكل 10 تأثير مسافة التثبيغ على سرعة تفكك المعدل (فيل هابر ازابو- ثلاثي ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدوم ( $V$ ) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة  $298 K$  و  $pH = 7$

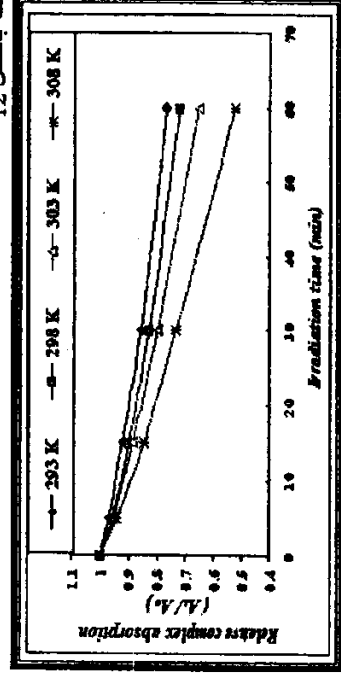
ويوضح الشكل 11 تأثير تغير مسافة التثبيغ على ثابت سرعة التفكك للمعدل أعلاه.





شكل 11 تأثير شدة الضوء على ثابت سرعة تفاعل المعقد فنييل 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 (فنييل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) ضمن مدى حراري يمتد من 293-303 كلفن، حيث وجد انه يارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة التفاعل. و النتائج موضحة بالشكل 12



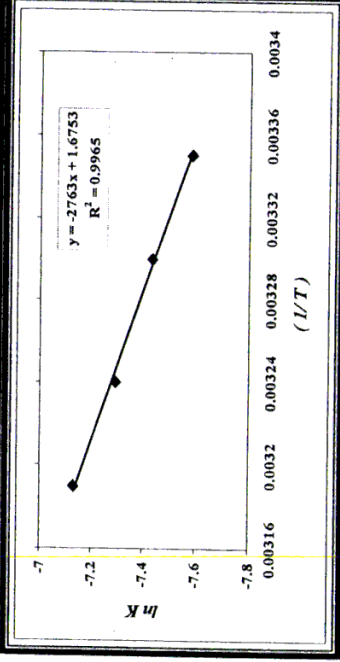
شكل 12 تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل المعقد (فنييل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  و  $pH = 7$  و شدة الضوء  $1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

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

استعملت معادلة أرينيوس لوصف العلاقة بين درجة الحرارة وثابت سرعة التفاعل ومن خلال رسم هذه العلاقة اتفاعل التفاعل الضوئي للمعقد تم حساب طاقة التنشيط والنتائج موضحة بالشكل 13

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

.Frequency Factor : A : يمثل عامل التردد  
T: درجة الحرارة بوحدة كلفن.



شكل 13 معادلة آرينيوس لتفكك المعقد (فيل هابر ازابيدو- ثلاثي ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنوم  
عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  و  $\text{pH} = 7$  و شدة الضوء  $1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

عند رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة  $(1/T)$  و  $\ln k$  ينتج خط مستقيم تكون قيمة الميل له مساوية إلى  $(-Ea/R)$  ومنه يتم حساب طاقة تنشيط المعقد.

حيث وجد ان طاقة التنشيط للمعقد (  $Ea = 22.971 \text{ kJ/mole}$  )

- 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  $\text{pH} = 11$

يُعد جذر الثيوكاربامات احد النواتج الحتمية لتفاعل التفكك الضوئي للمعقدات قيد الدراسة، إن لهذا الجذر

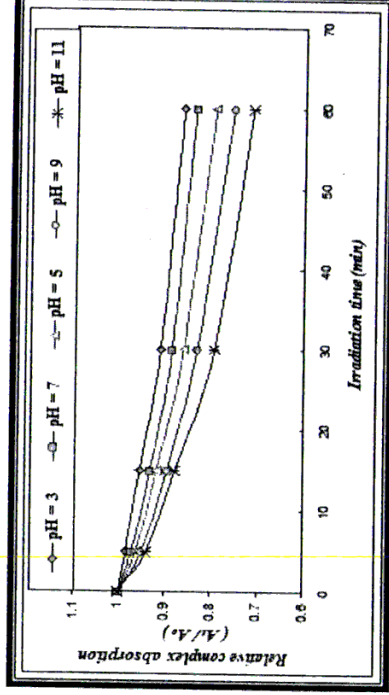
القابلية على الاتحاد مع مثيله وتكوين وحدة ثايول كما مبين في المعادلة الآتية<sup>(34)</sup>



مركب الثايول الناتج من اتحاد جذري ثايوكاربامات سوف يتفكك في الوسط القاعدي منتجاً اصنافاً سائلة تزيد



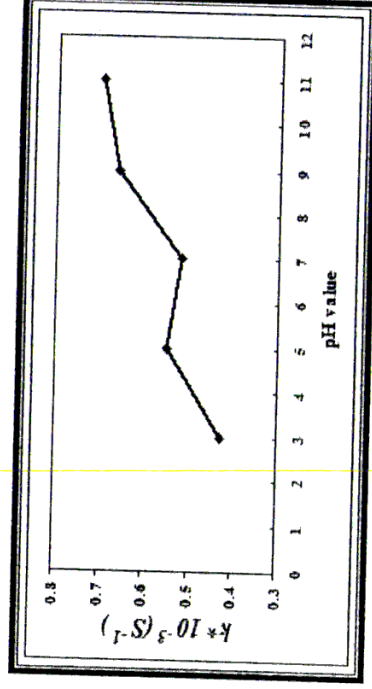
والنتائج موضحة في الشكل 14



شكل 14 تأثير الدالة الحامضية على سرعة تفكك المعقد فنيل هابر ازابيدو- ثلاثي ثنائي ثايوكارباماتو موليبدنوم (V) كدالة لزمز التثبيح عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  و درجة حرارة 298K

وشدة الضوء  $1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

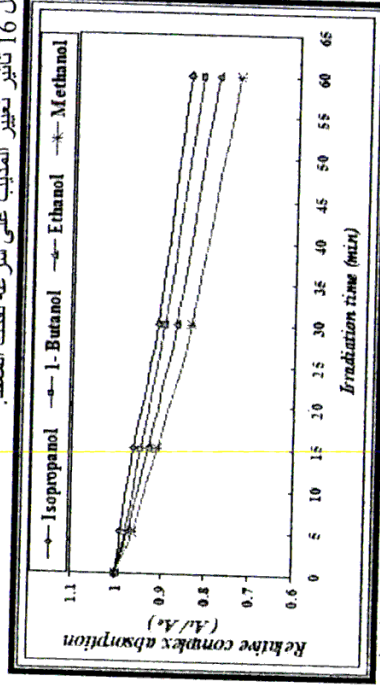
ويوضح الشكل 15 تأثير التغير في قيمة pH على ثابت سرعة التفكك المعقد أعلاه.



شكل 15 تأثير الدالة الحامضية على ثابت سرعة تفكك المعقد فنييل هايدرازايديو- ثلاثي (ثنائي إيثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ودرجة حرارة  $298 \text{ K}$  وشدة الضوء

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

- تأثير المذيب  
تضمنت الدراسة متابعة تأثير أربعة من المذيبات القطبية على تفكك المعقد وهذه المذيبات هي الميثانول، الإيثانول، 1- بيوتانول والإيزوبروبانول حيث وجد أن سرعة التفاعل الضوئي للمعقد تترتب على النحو الآتي تبعاً لتغير المذيب :-  
ميثانول < إيثانول < 1- بيوتانول < إيزوبروبانول.  
ويوضح الشكل 16 تأثير تغيير المذيب على سرعة تفكك المعقد.



شكل 16 تأثير المذيب على سرعة تفكك المعقد فنييل هايدرازايديو- ثلاثي (ثنائي إيثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبيدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ودرجة حرارة  $298 \text{ K}$

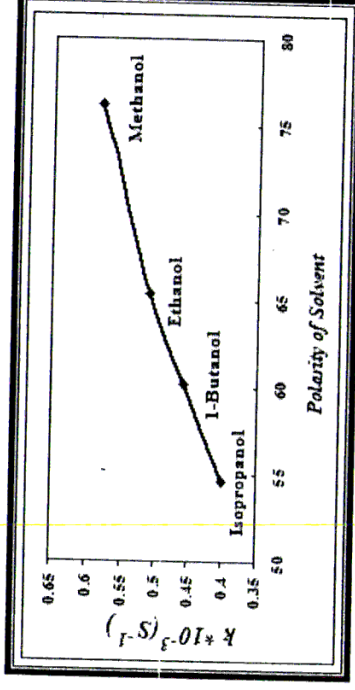
$$I_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ و } \text{pH} = 7$$

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

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

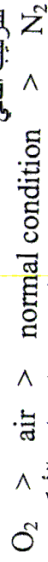
المذيب	القطبية	قيمة ثابت سرعة تفكك المعقد $k(S^{-1}) \cdot 10^3$
ميثانول	76.2	0.41
إيثانول	65.4	0.46
1-بيوتانول	60.2	0.51
إيزوبروبانول	54.6	0.58

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 فنيل هابرزايدو- ثلاثي(ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (V) عند التركيز  $2.5 \cdot 10^{-5} M$  ودرجة حرارة 298K  
 $I_0 = 1.63 \cdot 10^{-6} \text{ ein.L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  وشدّة الضوء  $pH=7$

- 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 امرار أي غاز وتبين أن سرعة التفكك للمعقدات تزداد وفقاً لترتيب التالي



يعزى سبب التفاوت الملحوظ في سرعة التفاعلات للحالات الأربعة اعلاه الى انه عند امتصاص الأوكسجين الفوتون أثناء تشعيع النموذج فإنه يتفكك ويحول الى ذرتي اوكسجين فغالتين<sup>(38)</sup> مما يساعد على زيادة سرعة عمليات أكسدة / اختزال التي تحدث خلال عملية التفكك الضوئي لجزء المعقد، وكما مبين في المعادلة التالية



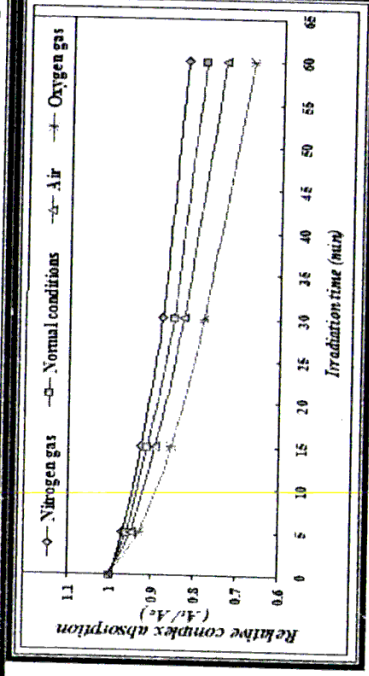
أما في حالة امرار تيار من الهواء فإن سرعة التفاعل تكون اقل مما هي عليه في الحالة الأولى، وذلك لقلّة نسبة

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

أما في الحالة الرابعة (إمرار غاز النتروجين) فإن سرعة التفاعل أثناء تشعيع النموذج فإنها تتفكك وتتحول الى ذرتي النتروجين المستقرتين تعمل على تثبيط سلسلة تفاعلات الجذور الحرة الناتجة من عملية التفكك الضوئي لجزء المعقد<sup>(39)</sup>.

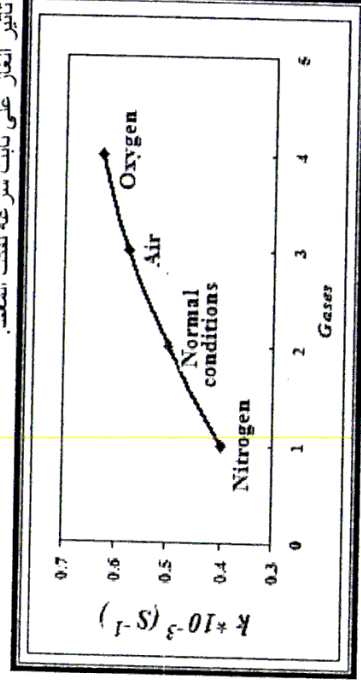


والشكل 18 يوضح تأثير نوع الغاز على سرعة تفكك للمعقد.



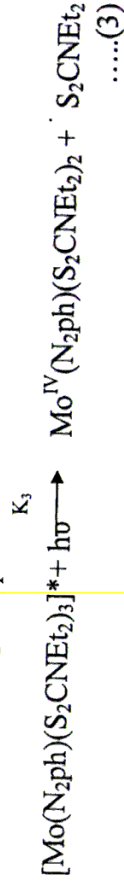
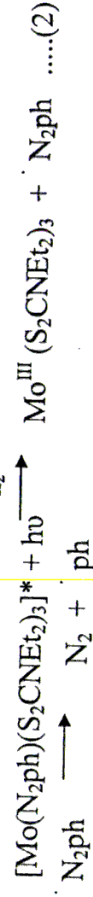
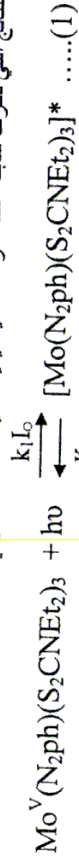
شكل 18 تأثير نوع الغاز على سرعة تفكك المعقد فنييل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) عند التركيز  $2.5 \times 10^{-5} M$  ودرجة حرارة  $298 K$  و  $PH = 7$  وشدة الضوء  $I_0 = 1.63 \times 10^{-6} \text{ ein.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

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



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

- الميكانيكية المقترحة للتفكك الضوئي للمعقد فنييل هايدراز ايدو- ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (V) :-  
وفقاً للنتائج التي ذكرت سابقاً فقد اقترحت الميكانيكية الآتية للتفكك الضوئي لهذا المعقد<sup>(40,13)</sup> :



حيث إن التفاعل 1 يمثل امتصاص المعقد للضوء عند الطول الموجي 365 نانومتر مما يؤدي إلى انتقال جزئي المعقد من الحالة الغير مثارة إلى الحالة المثارة، ولتخلص من طاقة الإثارة قد يرجع التفاعل إلى الحالة الأساس. أو قد يتفكك المعقد نتيجة لحدوث عملية انشطار أسرة فلز. ليكاد مؤدياً إلى اختزال الموليبدنيوم (V) إلى الموليبدنيوم (III) أو الموليبدنيوم (IV) مع تكوين جذور حرة عائدة إلى اليكادات المنفصلة من الكرة التناسقية وكما مبين في التفاعلين 2, 3.

#### -المصادر:-

- 1- Jeyakumar, K., and Chand, K. D. (2009). Application of molybdenum(VI) dichloride (MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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., Pessoa, M. G., Carvalhoa, L. C., Peppaa, C., Souzaa, A. G., Airolidib, C., (1999). N,N'-Dialkylidithiocarbamate chelates of indium(III): alternative synthetic routes and thermodynamics characterization, Thermochimica 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 [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](OTf)<sub>2</sub>, 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 (dialkylthiocarbamato)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 complexes rehenium, Thesis, Msc. Simon FraserUniversity.
- 23- Carroll,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 Dilworth. R. J., (1991). The syntheses of some Diazenido and Hydrazido Complexes of Molybdenum, Journal 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.L.,(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- Verroenen,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).