

دراسة حركية للتفكك الضوئي للمعقد أوكسو-١، ٢- ثنائي مثيل هيدرازيدو-

ثنائي (ثنائي أنيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI)

حسن خضر ناجي

كلية التربية الاساسية / جامعة بابل
hassanalameedee @ yahoo .com

حسن عباس حبيب

كلية التربية / جامعة القادسية
Dr . hassin 2000 @ yahoo.com

الخلاصة :

تم تحضير المعقد أوكسو ١ و ٢- ثنائي مثيل هيدرازيدو- ثنائي (ثنائي أنيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) بواسطة المعقد الوسيط ثنائي اوكسو ثنائي (ثنائي أنيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$. وتم تشخيص المعقدين طيفياً باستخدام مطيافية الأشعة المرئية وال فوق بنفسجية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء. تمت دراسة حركية التفكك الكيمياءضوئي لهذا المعقد بتشعيع محلوله بضوء أحادي الطول الموجي ٣٦٦ نانوميتر الذي يصدر من مصباح زئبقي متوسط الضغط بقدرة ٤ واط وبدرجة حرارة ٢٠ درجة مئوية ولمدة ٩٠ دقيقة باستخدام الايثانول كمذيب .

تبين ان مرتبة التفاعل من الدرجة الاولى وتم حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي (k) من خلال متابعة التغيرات الطيفية اثناء عملية التشعيع، وتم دراسة تأثير عدة عوامل على التفكك الضوئي تضمنت تأثير كل من : تركيز المعقد ، شدة الضوء، درجة الحرارة، الأوس الهيدروجيني، قطبية المذيب وفترة التشعيع. حيث وجد ان سرعة تفكك المعقد تتناسب عكسياً مع التركيز، ويزداد التفكك بزيادة شدة الضوء الساقط، وإن زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة سرعة التفكك وكذلك تم حساب طاقة التنشيط عند الاطوال الموجية (400, 256 nm) فكانت (12.742 , 23.971 kJ/mol) على التوالي، وقد لوحظ ان تغيير الدالة الحامضية ما بين ٤ - ١٠ يزداد التفكك باتجاه التعادل ثم يقل بزيادة قاعدية المحلول ، وتفكك المعقد ضوئياً طبقاً الى المذيب المستخدم بالترتيب التالي ايزوروبانول < ايبوتانول < ايثانول < ميثانول، وأخيراً تم حساب المدة الزمنية المستغرقة لتفكك المعقد فكانت ٣٩٠ دقيقة.

الكلمات المفتاحية : الموليبدنيوم ، ثنائي ثايوكاربامات ، ثنائي مثيل هيدرازين

Abstract

The complex Oxo 1,2-NNdimethyl hyrazido – bis (diethyl dithiocarbamate) molybdenum (a) Was prepared Via the intermediate complex di Oxo bis (diethyl dithiocarbamate) molybdenum (b) the two complex was characterized spectrophotometrically by uv.vis. and FTIR technique .

The kinetic of photolysis of complex (a) was studied that irradiate its solution by mono wavelength (366nm) which supplied from pressure medium mercury lamp (PMML) with of 4 watt at 20 C° for 90 min and ethanol as solvent . the reaction seems to first order of reaction and the first order constant was calculated by monitoring the spectroscopic change through irradiation process . several were studied include : complex concentration , light intensity , temperature , pH , solvent polarity and irradiation time . the result was found the photolysis rate of complex (a) proportional inverse with concentration and it increase with light intensity increase temperature rise the photolysis rate and the activation energy was (23.971 , 12.742 kJ/mole) at 256 and 400 nm respectively . It that complex (a) degraded at pH =7 more than down and above pH =7.5 the complex (a) degraded in the changing of solvent according to the sequence isopropanol > 1- butanol > ethanol > methanol. The photolysis period was found 390 for complete degradation .

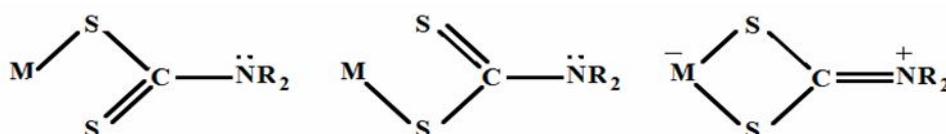
Key words: Molybdenum , Dithiocarbamate , Dimethyl hydrazine

المقدمة :

الموليبدنيوم هو أحد العناصر الانتقالية عالية الكتلة يقع بين الكروم والتنجستن في المجموعة السادسة والدورة الخامسة من الجدول الدوري (Sykes,1987) يمتلك عدداً كبيراً من الحالات التأكسدية في مركباته تنحصر من (II) إلى (VI) وكذلك يمتلك عدداً كبيراً من الاعداد التناسقية تتراوح بين ٤ - ٨ مما أدى الى امتلاكه كيمياء فراغية متنوعة Greenwood, and Earnshaw, 1997; Braithwaite, and Haber, (1994) ويوجد عنصر الموليبدنيوم في قشرة الأرض بنسبة (٤-١٠ %) ويوجد عادة بهيئة أملاح الموليبدنيوم والكمية الموجودة للموليبدنيوم في التربة والنبات تشكل عاملاً مهماً في الدراسات والبحوث (Douglas and Rao, 2010) وأن كيمياء أوكسو موليبدنيوم هو الاكثر شمولاً من أي فلز أنتقالي آخر (Jeyakumar, and

(Chand, 2009) وبذلك أصبح للموليبدينوم العديد من التطبيقات في مجالات واسعة ومتنوعة منها الاصباغ (George, 2010) ومثبطات التآكل (Rastogi et al., 2004) وكابتات الدخان (Weil et al., 2006) وكذلك في صناعة مبيدات الحشرات والاسمدة (Ahmed et al., 2011).

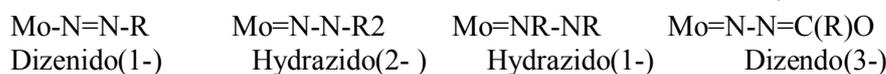
من وجهة نظر الكيمياء اللاعضوية ليكاندات ثنائي ثايوكاربامات متعددة الاستعمال باتجاه عناصر المجموعة الانتقالية (Rastogi et al., 2012) وهذا يستطيع أن يظهر استقراراً عالياً ضمن الحالات التأكسدية والتناسقية لذلك فإن دراسة الهندسة الفراغية لهذا الليكاند يشير الى التغيرات الهامة في السلوك الكيميائي له عند ارتباطه بأيون الفلز وتكوين المعقدات (Nabipour et al., 2010) ويسلك أيون ثنائي ثايوكاربامات السالب كليكاند أحادي السن أو ثنائي السن حيث يتم ارتباطه بأيون الفلز الانتقالي من احدى ذرتي الكبريت أو كليهما (Steggerda et al., 1981) كما في الشكل (1)



الشكل (1) التراكيب الريزونانسية لتوضيح التناسق بواسطة ذرتي الكبريت (الكيل أو أريل R =)

واستخدم المعقد ثنائي أوكسو-ثنائي(ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم $MoO_2(S_2CNEt_2)_2$ كنموذج لدراسة الموقع النشط في عمليات انتقال الأوكسجين الإنزيمي oxo-transfer molybdenum enzymes (Chakravarthy et al., 2011) حيث توجد معقدات ثنائي ثايوكاربامات مع عناصر المجموعة الانتقالية الرئيسية تطبيقات واسعة النطاق في مجالات كثيرة ومتنوعة اهمها توليد الجذور الحرة (Manohar et al., 2013) إن المدى الواسع من الحالات التأكسدية التي يمنحها الموليبدينوم بسهولة ساعدت كثيراً في التوجه نحو دراسة هذه المعقدات ومن هذه التطبيقات استعمالات مهمة كمضادات اكسدة مضافة الى زيوت التشحيم لتحسين ادائها والتقليل من الاحتكاك في ظل الظروف القاسية من الحرارة والضغط في اثناء تشغيل الآلات والمكائن اذ تنكسر جزيئات المعقد تحت تأثير الاحتكاك مكونة بلورات ثانوية من ثنائي كبريتيد الموليبدينوم (MoS_2) اذ تمتلك هذه البلورات تركيباً طيفياً يمنحها قوة طفيفة لمقاومة الاحتكاك (Shah et al., 2012 ; Yan et al., 2012)

إن فعالية ثنائي النتروجين المتناسق مع ايونات العناصر الانتقالية تكون معقدات مستقرة عند ارتباطها مع ثنائي ثايوكاربامات الموليبدينوم حيث يمكن لهذه الليكاندات أن تكون أحادية أو ثنائية السن كما هو موضح أدناه (Karin, 2005).



وتم الحصول على معقدات مماثلة من تفاعل الهيدرازين مع معقدات ثنائي أوكسو موليبدينوم (Riveros et al., 2000) وأن قاعدية الهيدرازين تؤثر تأثيراً حاسماً في فرض مسار التفاعل ; (Li, 1992 ; Panna, 1983)

هدف البحث :

أولاً :- تحضير المعقد المخليبي أوكسو ٢،١- ثنائي مثيل هايدرازيدو- ثنائي(ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم (VI) وتشخيصه طيفياً باستخدام مطياف الأشعة المرئية الفوق بنفسجية ومطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) .

ثانياً :- دراسة التفكك الكيمياضوي بتأثير الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من مصباح زئبقي متوسط الضغط (MPML) وبطول موجي 366nm في تفكك المعقد بتأثير عدة عوامل (التركيز، شدة الضوء، درجة الحرارة، المذيب، الأس الهيدروجيني، مدة التشعيع) .

الجزء العملي :

المواد المستعملة

المواد المستعملة تم استخدامها بدون تنقية اضافية حيث تم استخدام كحول الميثانول المطلق، كحول الايثانول المطلق، كحول أيزوبروبانول المطلق، كحول ١- بيوتانول المطلق (Scharlau النقاوة %99.9) ثنائي كلورو ميثان (GGC النقاوة %99.8) ثنائي أثيل إيثر (DFCL النقاوة %99.5) مولبيدات الامونيوم (B.D.H النقاوة %99) ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم (Sigma Aldrich النقاوة %99) حامض الهيدروكلوريك (Scharlau %99.9) (CARLO ERBA). هيدروكسيد الصوديوم

الأجهزة المستعملة

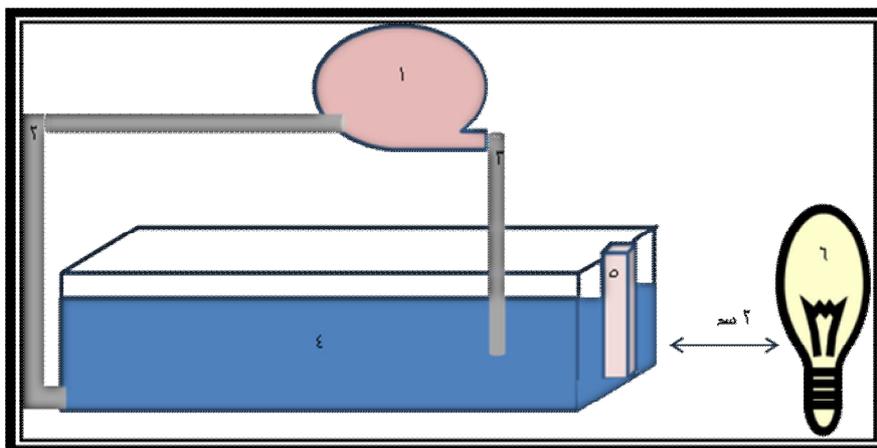
مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية ثنائي الحزمة (Shimadzu-Japan U.V-2601)، مطياف الأشعة تحت الحمراء (Shimadzu- Japan FT-IR 8400S)، مصباح زئبقي متوسط الضغط (-UVL Oven، جهاز قياس الدالة الحامضية (PHS-25CW made in England)، (21 made in U.S.A) (DIN-12880 -Germany) .

المفاعل الضوئي

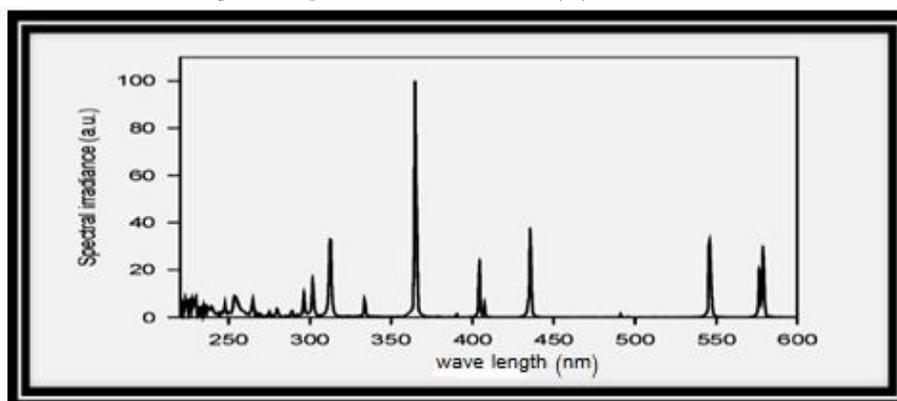
تتكون منظومة التشعيع الضوئي كما في الشكل (2) من حوض مائي يحتوي أحد أوجه الحوض على خلية الكوارتز بسعة (5ml) وسمك (1cm) تحتوي على النموذج المراد تشعيه وظاهره من هذه الخلية الوجه الذي ينفذ اليه ضوء المصباح ويلامس الهواء لكي تكون جميع الظروف ثابتة ما عدا العامل الذي نشغل عليه، ويتم تثبيت درجة حرارة النموذج من خلال ملاسة الواجهة الثلاثة للخلية مع الماء الموجود في الحوض والمثبت بدرجة حرارة (20 C⁰) بواسطة منظم حراري من نوع (ALabTEch - Kora) للحفاظ على حرارة الماء ثابتة. وعلى بُعد (2cm) يوضع مصباح زئبقي ذو الضغط المتوسط (Medium pressure mercury lamp) ويعطي أطيف اشعاع مختلفة الشدة في المدى (200-600 nm) ويظهر أعلى شدة عند (366 nm) كما في الشكل (3)، ويحتوي المصباح على مرشح ضوئي يسمح بمرور الاشعاع (366 nm) كما في الشكل (4) يوضح طيف نفاذية الأشعة الضوئية للمرشح.

مكونات منظومة التشعيع

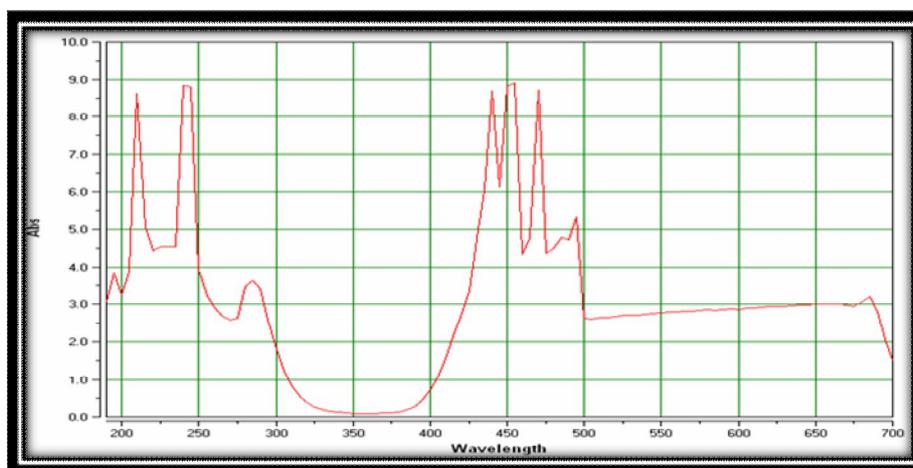
- ١- منظم حراري نوع (ALabTEch - Kora) .
- ٢- دخول الماء الى الحوض .
- ٣- خروج الماء من الحوض الى المنظم لأجل تبريده .
- ٤- حوض ماء يغطي الواجهة الثلاثة لخلية الكوارتز .
- ٥- خلية كوارتز .
- ٦- مصباح زئبقي متوسط الضغط يحتوي على مرشح ينفذ من خلاله حزمة (366nm) فقط.



الشكل (2) أجزاء منظومة التشعيع الضوئي



الشكل (3) طيف الإشعاع الضوئي لمصباح الزئبق متوسط الضغط



الشكل (4) الخطوط الطيفية للمرشح الزجاجي

تعيين شدة الضوء

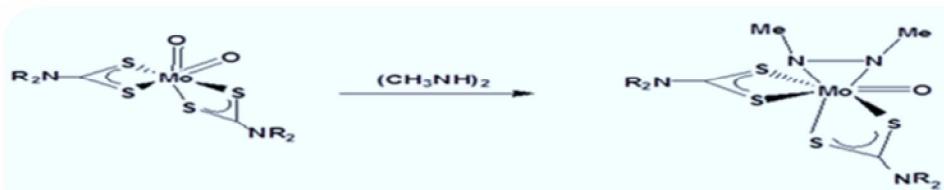
تم قياس شدة الضوء الساقط بطول موجي 366 nm باستخدام جهاز قياس شدة الضوء (UV meter, Germany) وكانت شدة الضوء الساقط على بُعد (2 cm) بين المصباح وخلية النموذج (1.26mw/cm^2) .

١- تحضير المعقد:- ثنائي أوكسو ثنائي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) MoO_2 $(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ تخليق هذا المعقد بطريقة (مور ولارسون More and Larson method) حيث حُضر محلول من موليبدات الامونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (2.5 g في 100 mL) ماء مقطر لإكمال الاذابة مع

التحريك بمحرك مغناطيسي ثم نرشح وبعدها حضرنا محلول ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم (2.5g) في (12.5 mL) ماء مقطر مع التحريك المستمر ويضاف هذا المحلول الى الاول بالسحاحة على شكل قطرات بطيئة ثم نحرك لمدة خمسة عشر دقيقة اضافية لإكمال التفاعل يرشح المعقد الناتج اصفر داكن ويترك ليجف في الهواء (Moore *et al.*, 1967).



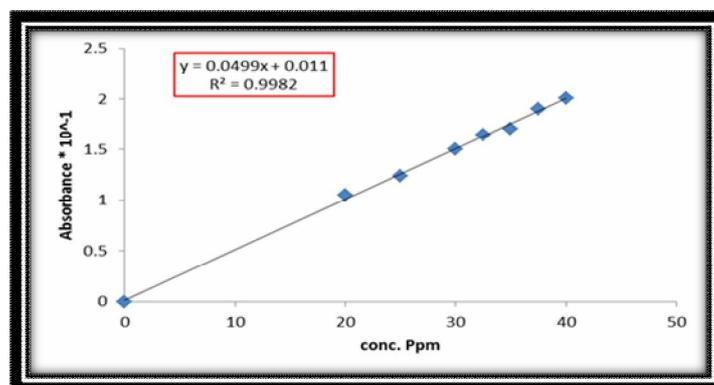
ب- تحضير المعقد أوكسو ٢،١- ثنائي مثيل هايدرازيدو- ثنائي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدينوم $MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNEt_2)_2$ (VI)
تم وزن 0.7 g من $MoO_2(S_2CNEt_2)_2$ ووضع في ورق تصعيد مع اضافة كمية من الميثانول وبعدها اضيف له 0.1 g من (1,2-NNMe₂) واحكم جهاز التصعيد وبدأ التسخين لمدة ساعة ونصف، ويُرد في حمام مائي وأستخدم جهاز المبخر الدوار لتقليص حجم المذيب. وبعدها جفف المعقد وعمل له اعادة بلوره بإضافة ثنائي كلورو ميثان- ثنائي اثيل اثير ويكون لون المعقد بني داكن^(٢٥) والصيغة التركيبية المقترحة للمعقد الناتج كما في المخطط أدناه (Mikael *et al.*, 1995) حيث (R= Ethyl).



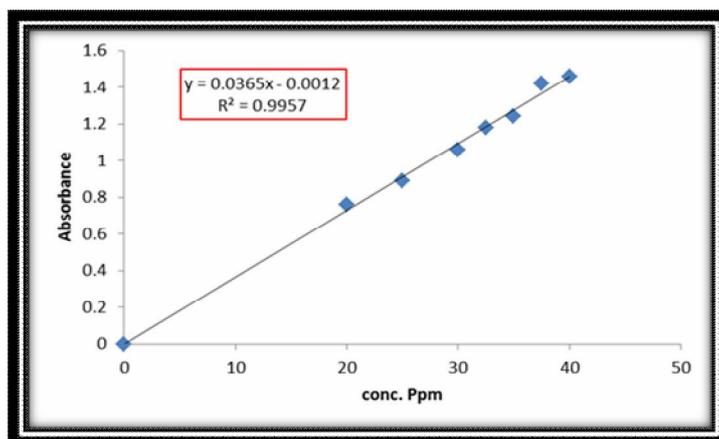
مخطط يوضح الصيغة المقترحة لتكوين المعقد $MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNEt_2)_2$

منحني المعايرة

تم قياس منحني المعايرة للمعقد قيد الدراسة بتحضير محاليل يتراوح تراكيزها ما بين (٢٠ppm) - (٤٠) وقياس الامتصاصية عند الاطوال الموجية (400) و(256) نانوميتر .



الشكل (5) منحني المعايرة للمعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNEt_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K) و (pH=7) وشدة الضوء (1.26 mw/cm²) بطول موجي 400 nm



الشكل (6) منحنى المعايرة للمعدن $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K)

و (pH=7) وشدة الضوء (1.26 mw/cm^2) بطول موجي 256 nm

استخدمنا تراكيز مختلفة لمحلول المعدن بمدى يتراوح ما بين 20-40 ppm لدراسة تأثير التغير في التركيز على سرعة تفكك المعدن، وتم استخدام تركيز 40 ppm لدراسة التأثيرات على سرعة التفكك لمحلول المعدن، بتغيير المسافة بين مصدر الأشعاع والخلية الحاوية على النموذج ودراسة تأثير التغير في شدة الأشعاع على سرعة تفكك المعدن، وتغيير الأس الهيدروجيني للنموذج بمدى يتراوح PH =4-10 ولمدة 90 دقيقة حيث تم استخدام محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 مولاري وهيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري للحصول على قيم (pH) المحددة، وتم تحضير أربعة محاليل باستخدام أربعة مذيبات مختلفة القطبية وهي الميثانول والايثانول والأيزوبروبانول و1-بيوتانول لبيان تأثيرها على سرعة تفكك المعدن ولنفس المدة الزمنية، وتأثير المدى الحراري الذي يتراوح ما بين 10-30 درجة مئوية ولمدة 90 دقيقة من التشيع لمعرفة أفضل درجة حرارة يتفكك فيها المعدن

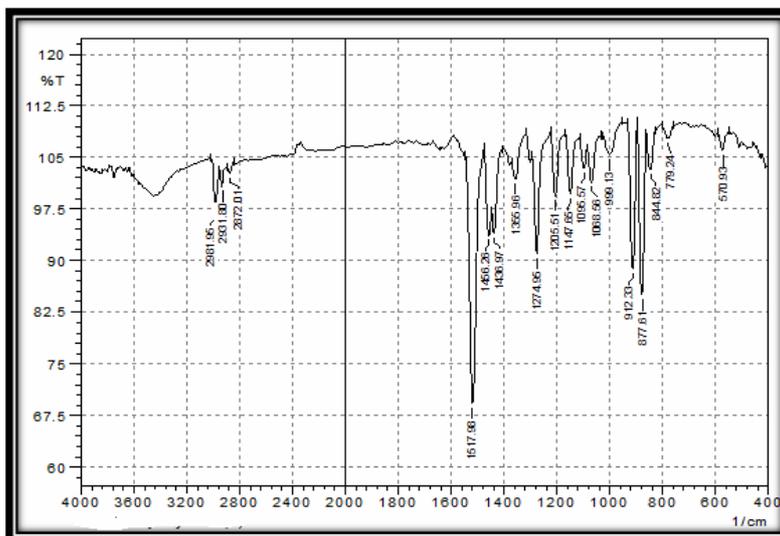
النتائج والمناقشة :

الجدول رقم (1) يمثل الخواص الفيزيائية للمعدنين

الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	اللون	المذيب	درجة الانصهار/درجة مئوية
$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	424	اصفر داكن	الايثانول	125
$\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	466	بني داكن	الايثانول	108-110

طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن ثنائي أوكسو ثنائي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

من معاينة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لهذا المعدن كما في الشكل (7) وجد هناك حزمة امتصاص قوية (1517 سم^{-1}) يدل على وجود أصرة (C=N) كذلك ظهور حزمة امتصاص قصيرة ضمن المدى (999 سم^{-1}) تعود الى الأصرة (C-S) (Abdul Muthalib *et al.*, 2011) أما الحزمتان القويتان الواقعتان بين ($877-912 \text{ سم}^{-1}$) فتعودان الى الأصرة (Mo=O) (Sharma *et al.*, 2013) وكذلك ظهور حزمة امتصاص قصيرة (570 سم^{-1}) فتعودان إلى الأصرة (Mo-S) (Watanabe *et al.*, 2003).

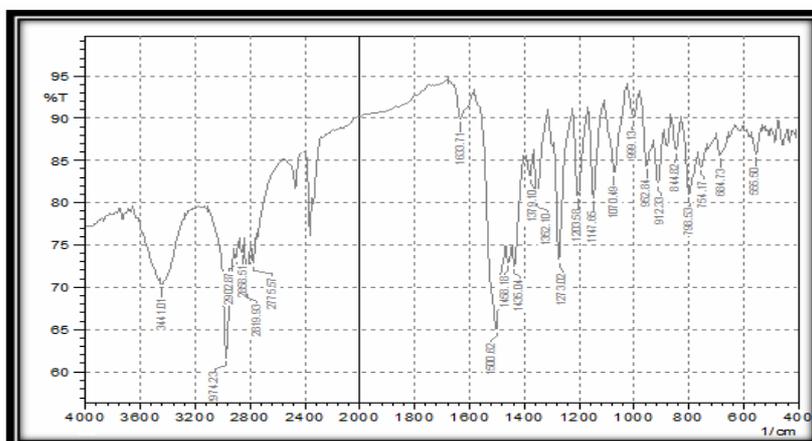


الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$

طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد قيد الدراسة أو كسو ٢،١ - ثنائي مثيل هايدرازيدو-ثنائي (ثنائي اثيل

ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) $\text{MoO}(\text{1,2-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (VI)

من معاينة طيف (FT-IR) لهذا المعقد كما في الشكل (٨) هناك حزمة امتصاص حادة بين (١٥٠٠-١٥٤٠ سم^{-١}) تدل على أصرة (C=N) وجود حزمة قصيرة بين (٩٥٥-٩٨٥ سم^{-١}) تدل على وجود أصرة (C-S) والحزمة الحادة بين (١٣٩٠-١٤٥٠ سم^{-١}) تدل على وجود أصرة (N-N) وظهور حزم امتصاص بين (١٣٥٠-١٣٩٠ سم^{-١}) دلالة على أصرة (Mo-N) والحزمة الحادة بين (٨٧٥-٩١٥ سم^{-١}) دلالة على الأصرة التناسقية بين (Mo-O).

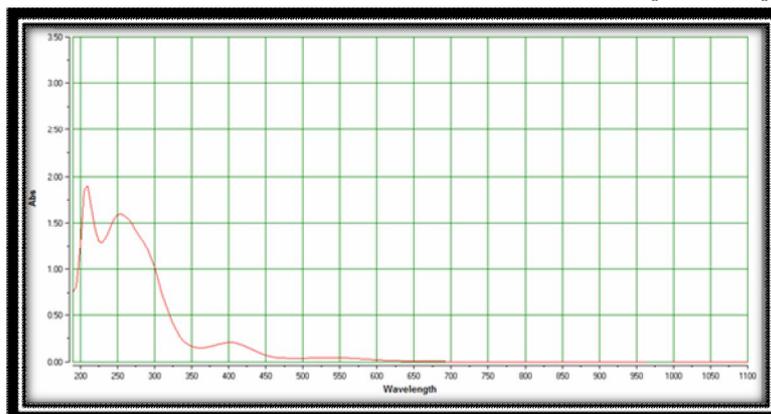


الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $\{\text{MoO}(\text{1,2-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$

الطيف الإلكتروني للمعقد :

تمت دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد المحضر باستخدام مذيب الايثانول وبتركيز 40 ppm أظهرت الاطيف الإلكتروني الشكل (٩) ثلاث حزم رئيسة الأولى حزمة إمتصاص عند الطول الموجي 400 nm قد تعود الى الانتقالات الإلكترونية من نوع $n \leftarrow \pi^*$ لمجموعة (M-N) وتعاني هذه الحزمة من ازاحة نحو الاطوال الموجية الطويلة عند ارتباطها بالأيون المركزي وهذه الازاحة ربما تعود الى هبة الأزواج الإلكترونية التابعة لذرة النتروجين الى الايون الفلزي (Abad AL-Shiheed, 2011) اما

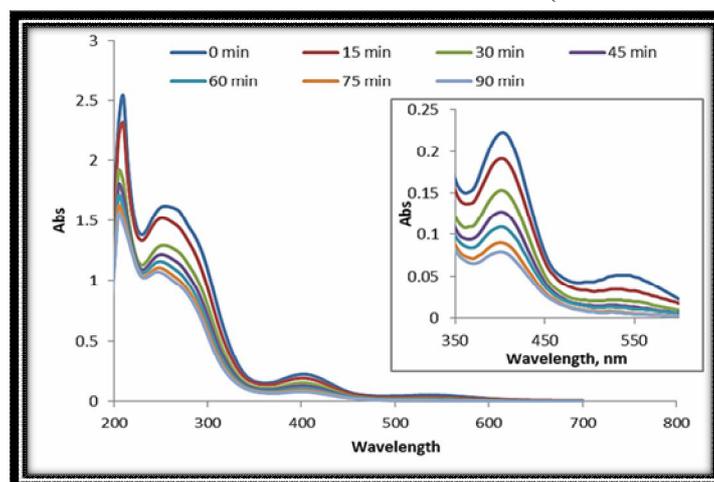
الحزمتين عند الطولين الموجيين 209, 256 nm فهما تعودان الى الانتقالات الالكترونية من نوع $\pi \leftarrow \pi^*$ لكل من ليكاند ثنائي اثيل ثنائي ثايوكاربامات ومجموعة مثيل هيدرازين (Field et al., 2008).



الشكل (9) طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ بتركيز (40 ppm) و (pH=7)

تأثير فترة التشعيع

أوضحت الدراسة أن لزمن التشعيع تأثير في تركيز المعقد خلال مُدد زمنية بمدى ينحصر ما بين (0-90) دقيقة وقيست الامتصاصية عند كل وقت، إذ لوحظ أن طيف امتصاص المعقد عند الاطوال الموجية المحددة له يقل بزيادة زمن التشعيع والنتائج موضحة في الشكل (10) الذي يبين طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد كدالة لزمن التشعيع عند التركيز (40 ppm) ودرجة حرارة (283 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$).

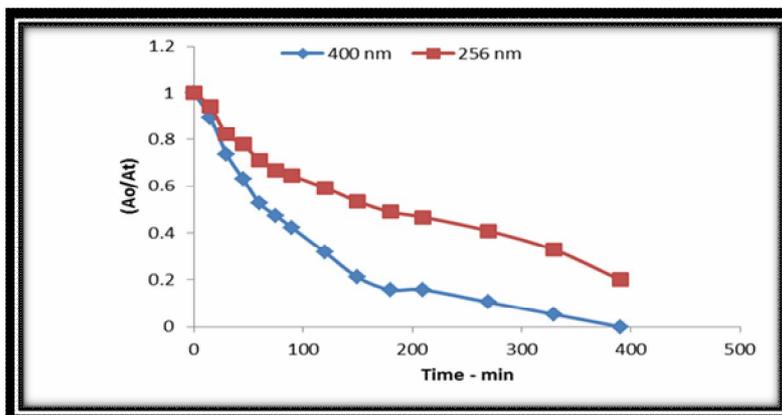


الشكل (10) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد

$\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ بتركيز (40 ppm) كدالة لزمن التشعيع عند درجة حرارة

(293 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$)

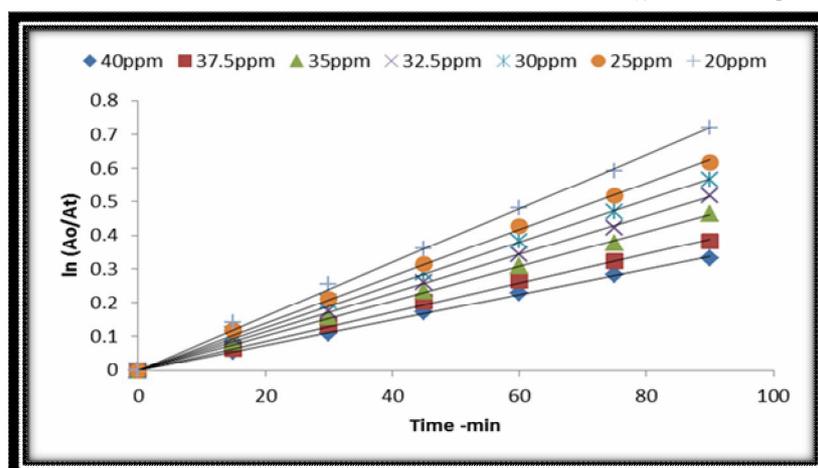
أما الشكل (11) فيوضح تأثير التغير في زمن التشعيع في امتصاص المعقد عند الاطوال الموجية حيث يستغرق تفكك المعقد بأكمله عند الطول الموجي (400nm) بفترة زمنية (390) دقيقة. وهذا ما يدل انخفاض الامتصاص عند الاستمرار بالتشعيع .



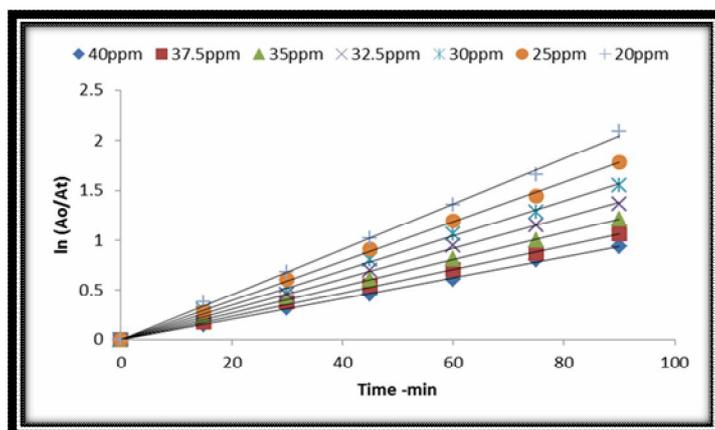
الشكل (11) تأثير مدة التشعيع في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\}$ بتركيز (40 ppm) عند درجة حرارة (293K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$)

تأثير التركيز:

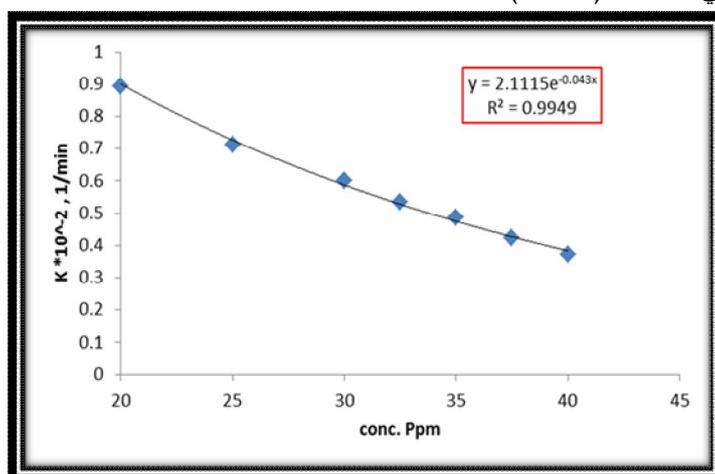
تمت دراسة تأثير تراكيز مختلفة من المعقد أوكسو ٢،١ - ثنائي مثيل هايدرازيدو - ثنائي (ثنائي اثيل ثنائي ثابوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) كدالة لسرعة التفكك بمدى ينحصر ما بين (20-40 ppm) وخلال مُدد زمنية (0-90) دقيقة، حيث لوحظ ان سرعة التفاعل تقل بزيادة التركيز كما مبين في الشكلين (١٢،١٣) ويعزا السبب إلى أنه عند التراكيز العالية تسلك جزيئات المعقد مرشح داخلي حيث تقوم بعكس أو استقطاب جزء كبير من الضوء الساقط عليها .



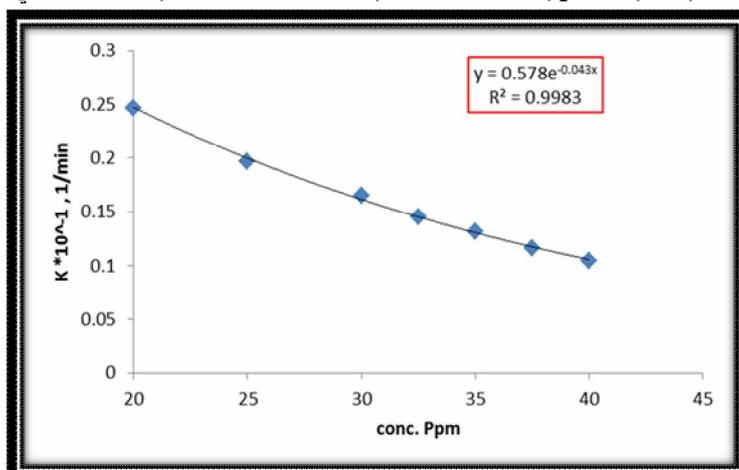
الشكل (12) تأثير التركيز في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 256 nm



الشكل (13) تأثير التركيز في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 400 nm وعند رسم العلاقة ما بين التركيز وثابت سرعة التفاعل وجد انها علاقة أسية لتدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى كما في الشكلين (15,14)



الشكل (14) تأثير التركيز في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 256 nm



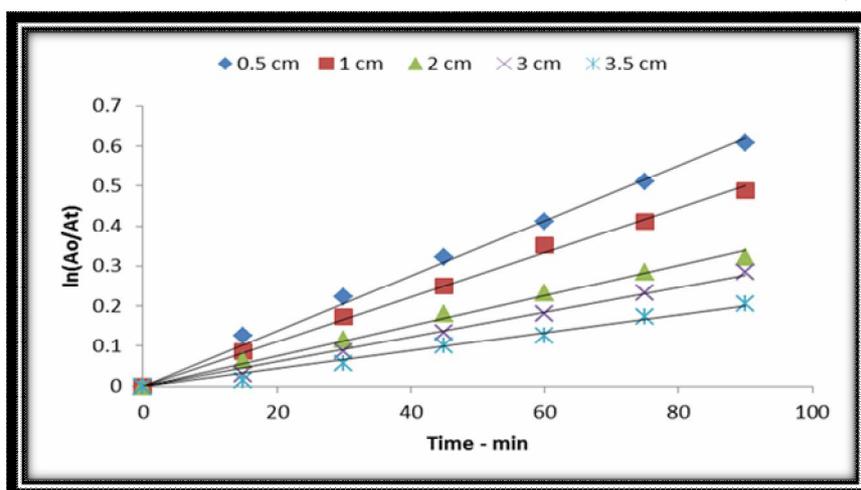
الشكل (15) تأثير التركيز في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند درجة حرارة (293 K) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 400 nm

تأثير شدة الضوء

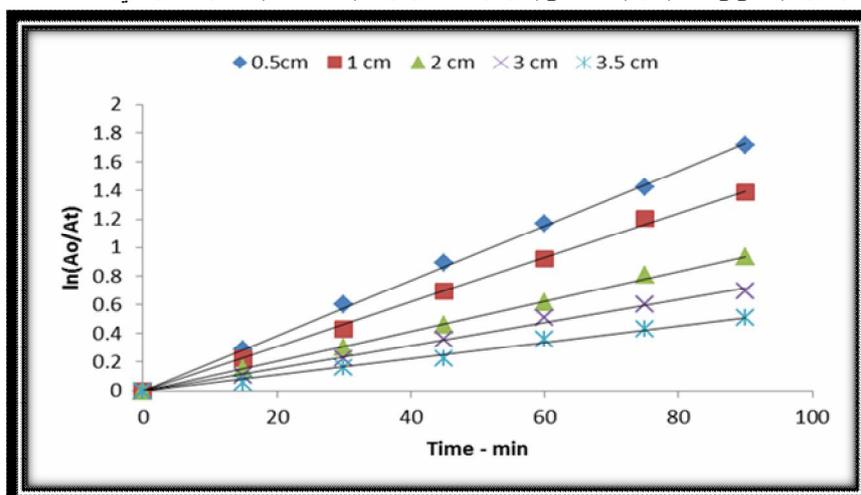
تضمنت الدراسة متابعة تأثير تغير شدة الضوء الساقط في تفكك المعقد أوكسو،١-٢ ثنائي مثيل هايدرازيدو- ثنائي (ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI) وذلك بتغيير المسافة بين مصدر الاشعاع والنموذج المشع حيث كانت المسافات تتحصر ما بين 0.5- 3.5 سم. حيث يمكن دراسة تأثير شدة الضوء بحسب قانون التربيع العكسي الذي يحدد العلاقة بين الاشعاع من نقطة المصدر والمسافة. وهو ينص على أن الشدة في وحدة المساحة تختلف في تناسب عكسي مع مربع المسافة (Mitchell, 2008).

$$E = I / d^2$$

حيث E طاقة الاشعاع، I شدة الاشعاع، d المسافة بين النموذج ومصدر الاشعاع وبصورة عامة وجد انه كلما قلت المسافة بين المصباح والنموذج، زادت سرعة تفكك المعقد كما في الشكلين (١٦،١٧) عند الاطوال الموجية المحددة له.

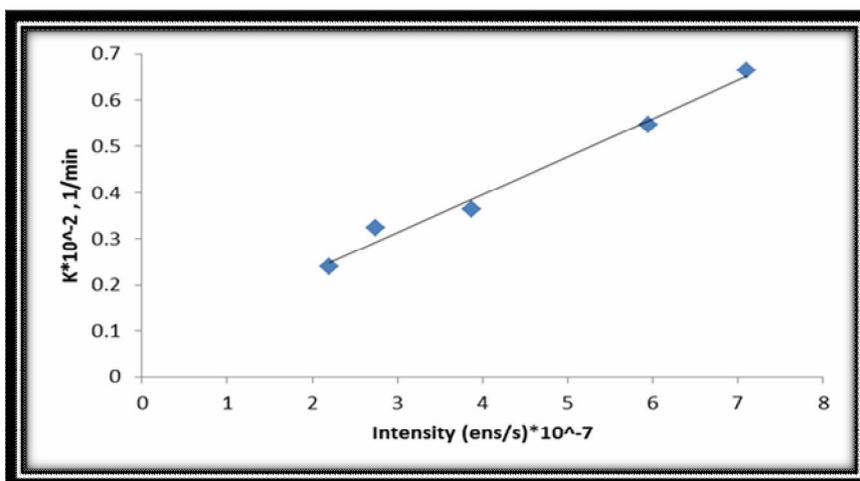


الشكل (16) تأثير مسافة التشعيع في سرعة تفكك المعقد $\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) ودرجة حرارة (293 K) بطول موجي 256 nm

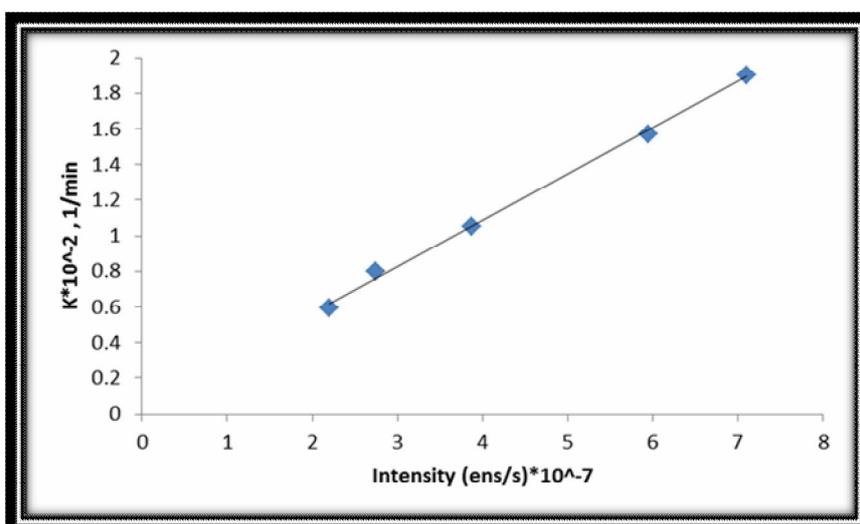


الشكل (17) تأثير مسافة التشعيع في سرعة تفكك المعقد $\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) ودرجة حرارة (293 K) بطول موجي 400 nm

ويوضح الشكلين (18,19) تأثير شدة الضوء في ثابت سرعة تفكك المعقد، أي كلما قلت المسافة بين النموذج والمصباح زادت طاقة الاشعاع وتزداد شدة الاشعاع وتزداد سرعة التفكك وكذلك ثابت السرعة .



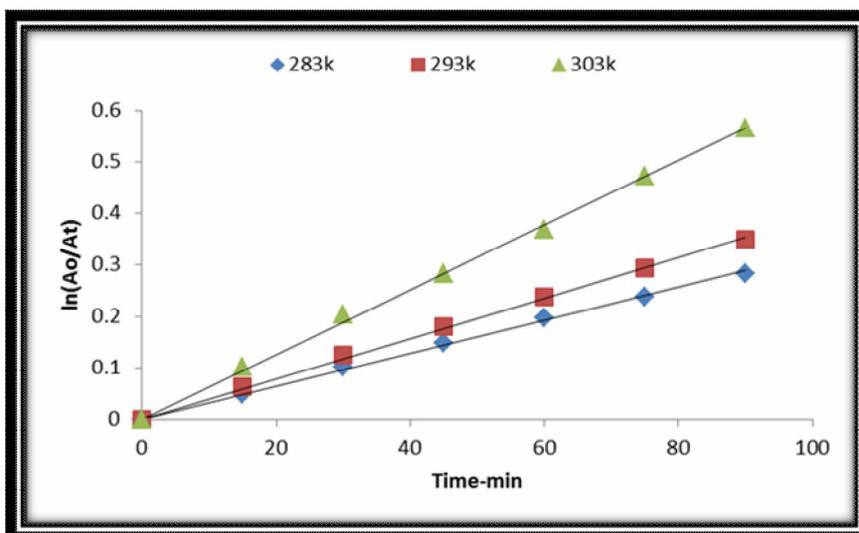
الشكل (18) تأثير شدة الضوء في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) ودرجة حرارة (293 K) بطول موجي 256 nm



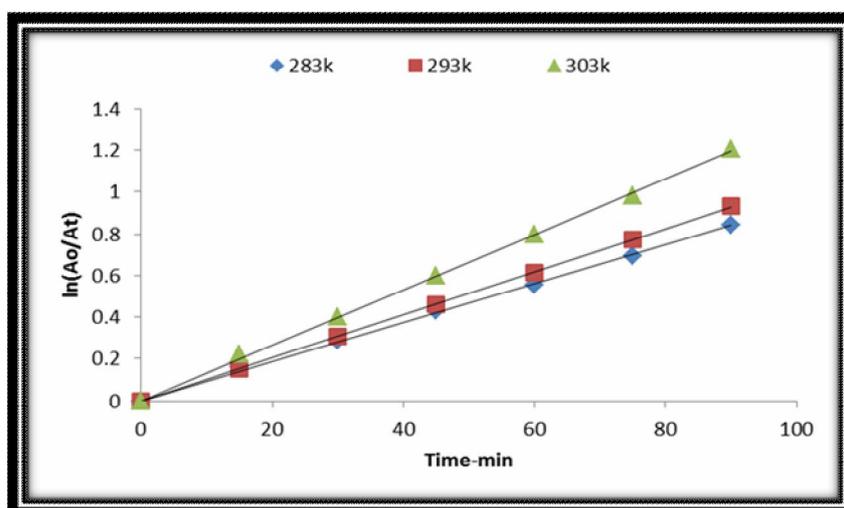
الشكل (19) تأثير شدة الضوء في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) ودرجة حرارة (293 K) بطول موجي 400 nm

تأثير درجة الحرارة

تضمنت الدراسة متابعة التغير في درجة الحرارة بمدى ينحصر ما بين (283-303) كلفن على سرعة تفكك المعقد أوكسو، ١، ٢-ثنائي مثيل هايدرازيدو-ثنائي(ثنائي اثيل ثنائي ثايوكارباماتو) موليبدنيوم (VI)، إذ وجد أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة تفكك المعقد كما موضح بالشكلين (20، 21)، وان الزيادة في درجة الحرارة مؤدي الى زيادة في توليد الجذور الحرة مما يؤثر تأثيرا " مباشرا " في معدل سرعة التفاعل (Obies, 2011).



الشكل (20) تأثير درجة الحرارة في سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 256 nm



الشكل (21) تأثير درجة الحرارة في سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 400 nm ومن معادلة أرينيوس لاستخراج قيمة طاقة التنشيط برسم العلاقة لتفاعل التفكك الضوئي للمعقد كما في الشكلين (٢٣،٢٢)

$$K = A e^{(-Ea/RT)}$$

K : ثابت سرعة التفاعل (min^{-1})

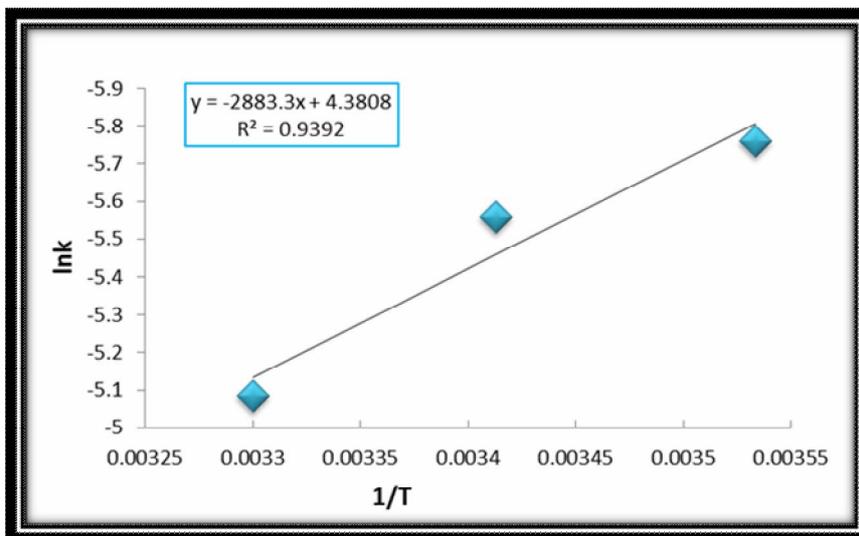
A : عامل التردد Frequency Factor

Ea : طاقة التنشيط (J/mole)

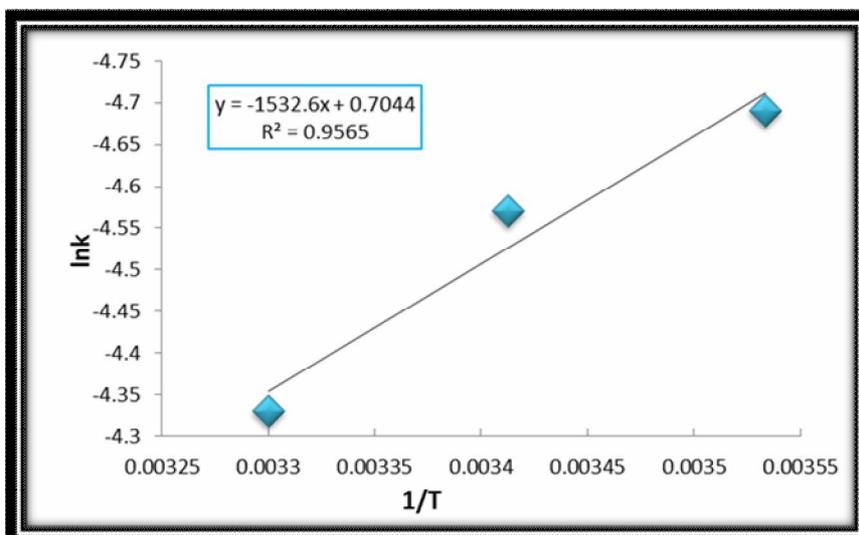
R : ثابت الغازات العام (8.314 J/mole . K)

T : درجة الحرارة بوحدة كلفن

عند رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) و ($\ln K$) نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-Ea/R)$ ومنه يتم حساب طاقة التنشيط للمعقد أعلاه ووجد أن طاقة التنشيط عند طول موجي ٢٥٦ و ٤٠٠ نانومتر هي (23.971 , 12.742) كيلو جول لكل مول على التوالي .



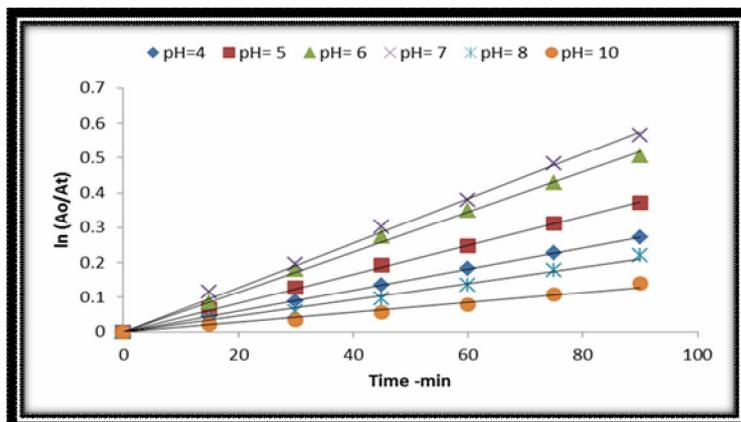
الشكل (22) معادلة ارينيوس لتفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 256 nm



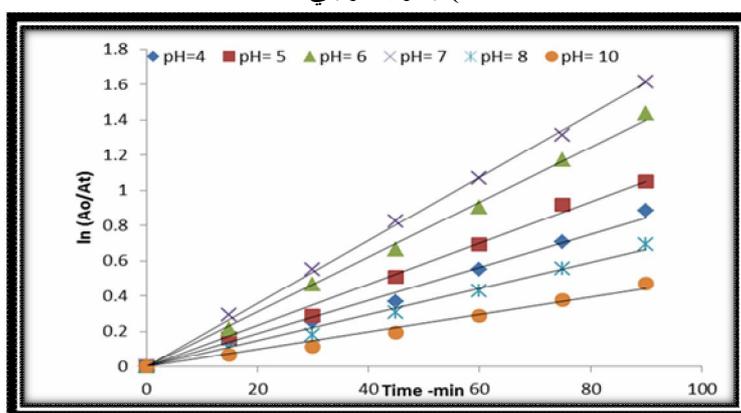
الشكل (23) معادلة ارينيوس لتفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز (40ppm) و (pH=7) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 400 nm

تأثير الدالة الحامضية :-

تضمنت الدراسة متابعة تأثير قيم مختلفة من الدالة الحامضية تتحصر ما بين (4-10) في تفكك المعقد المحضر، إذ وجد أن أعلى سرعة تفكك المعقد عند التعادل (pH=7) ويقل تفككه باتجاه القاعدة (Kadhuim, 2012) والنتائج موضحة في الشكلين (24,25).

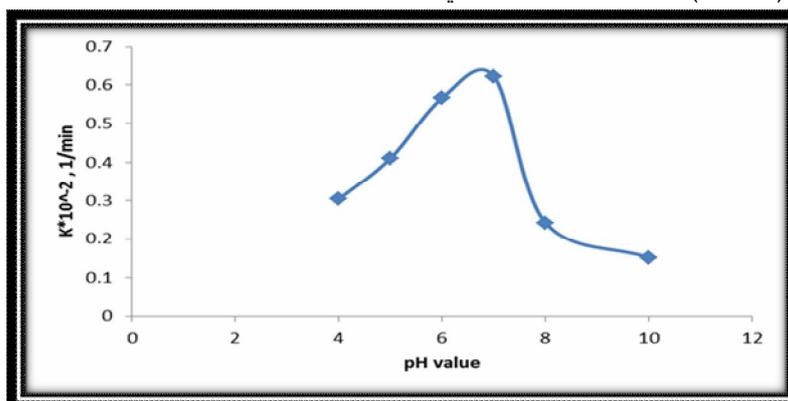


الشكل (24) تأثير الدالة الحامضية في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ كدالة لزمن التشعيع عند التركيز (40 ppm) ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26$ mw/cm²) بطول موجي 256 nm

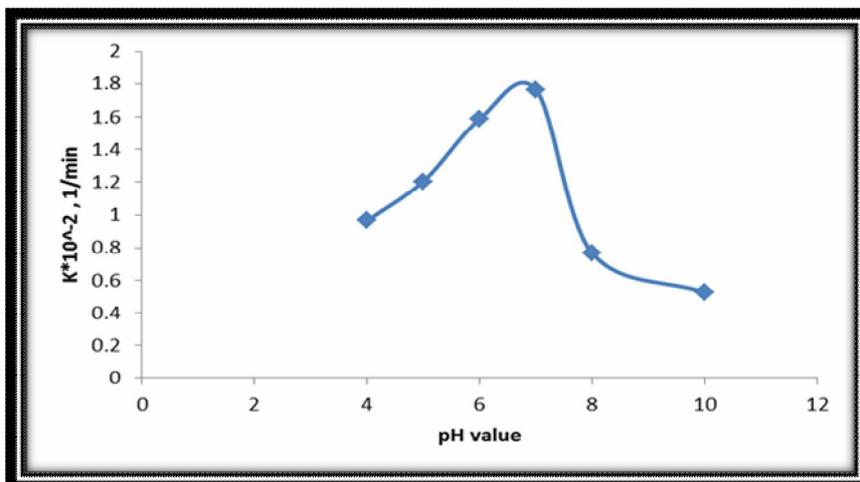


الشكل (25) تأثير الدالة الحامضية في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ كدالة لزمن التشعيع عند التركيز (40 ppm) ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء ($I_0 =$) 1.26mw/cm²) بطول موجي 400 nm

ويوضح الشكلين (٢٦، ٢٧) تأثير تغير قيمة pH في ثابت سرعة التفكك للمعقد اعلاه



الشكل (26) تأثير الدالة الحامضية في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26$ mw/cm²) بطول موجي 256 nm

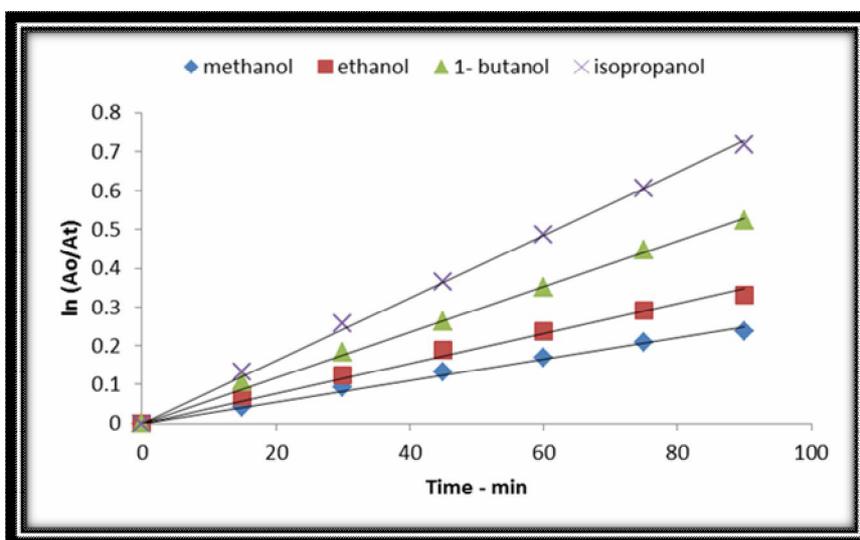


الشكل (27) تأثير الدالة الحامضية في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 400 nm

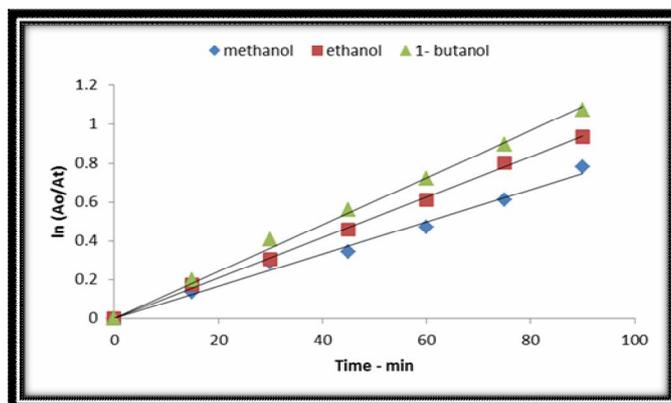
تأثير المذيب

تضمنت الدراسة متابعة تأثير اربعة من المذيبات القطبية في تفكك المعقد وهذه المذيبات هي الميثانول، الايثانول و ١- بيوتانول، ايزوبروبانول ويوضح الشكلين (٢٨،٢٩) تأثير تغير المذيب في سرعة تفكك المعقد، إذ وجد أن سرعة التفاعل الضوئي للمعقد تترتب على النحو التالي

أيزوبروبانول < ١- بيوتانول < أيثانول < ميثانول



الشكل (28) تأثير المذيب في سرعة تفكك المعقد $\{\text{MoO}(1,2\text{-NNMe}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2\}$ عند التركيز (40 ppm) و (pH=7) ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء ($I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2$) بطول موجي 256 nm



الشكل (29) تأثير المذيب في سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز 40 ppm ودرجة حرارة (293 K) وشدة الضوء $(I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2)$ بطول موجي 400 nm

ومن النتائج التي تم الحصول عليها وجد أن سرعة تفكك المعقد تقل بزيادة قطبية المذيب كما في الجدول (٢)

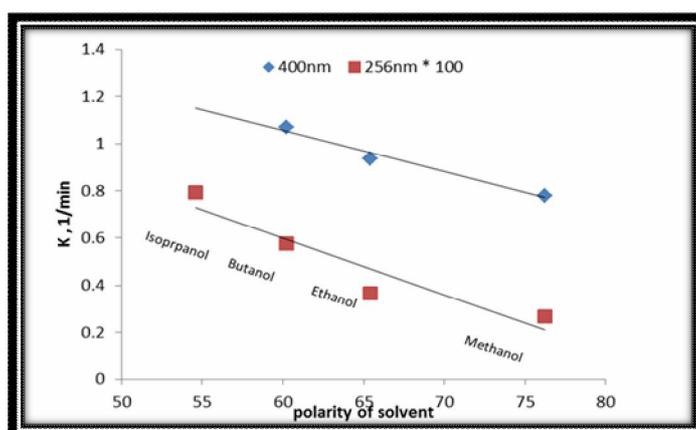
جدول (2) قيم ثابت سرعة تفكك المعقد في المذيبات اعلاه وقيم القطبية (Smallwood, 1996)

لهذه المذيبات

المذيب	القطبية	K (min ⁻¹) للمعقد عند الطول الموجي 400 nm	K (min ⁻¹) للمعقد عند الطول الموجي 256 nm * 100
الميثانول	76.2	0.78	0.26
الايثانول	65.4	0.93	0.36
١- بيوتانول	60.2	1.07	0.57
أيزوبريونول	54.6	-	0.79

يبين الشكل (٣٠) العلاقة بين ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقد في مختلف المذيبات مع قيم القطبية

لتلك المذيبات



الشكل (30) تأثير قطبية المذيب في ثابت سرعة تفكك المعقد $\{MoO(1,2-NNMe_2)(S_2CNET_2)_2\}$ عند التركيز 40 nm ودرجة حرارة (283 K) وشدة الضوء $(I_0 = 1.26 \text{ mw/cm}^2)$ بطولين موجيين $(256, 400 \text{ nm})$

References

- 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).
- Ahmed, E. M., El-Sawy, B. M., and Elzaawely, A. A., 2011, Effect of the Foliar Spraying with Molybdenum and Magnesium on Vegetative Growth and Curd Yields in Cauliflower (*Brassica oleracea* var. *botrytis* L.), *World Journal of Agricultural Sciences* 7 (2):149-156.
- Abdul Muthalib, F. A., Baba, I., Farina, Y., and Samsudin, W. M., 2011, Synthesis and characterization of diphenyltin (IV) Dithiocarbamate compounds, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15 (1): 106 – 112.
- Braithwaite, E. R. and Haber, J., 1994, *Molybdenum: An outline of its chemistry and uses*, Elsevier
- Chakravarthy, R., D., and Chand, D., K., 2011, Synthesis, structure and applications of [cis-dioxomolybdenum(VI)-(ONO)] type complexes. *Indian Academy of Sciences. J. Chem. Sci. Vol. 123, No. 2, pp. 187–199.*
- Douglas, S. B. and Rao, P.N., 2010, Extractive spectrophotometric studies of 2,3,4-Trihydroxy Phenylethylidene Benzoic Acid Hydrazide with Molybdenum (VI), *International Journal of Engineering Science and Technology* :2(9):4655-4658.
- Field, L. D., Sternhell, S., and Kalman, J. R., 2008, *Organic Structures from Spectra 4th*, John Wiley and Sons, Ltd.
- George, G., 2010, Synthesis, Characterization and Optical Properties of Rare Earth Based Non-toxic Inorganic Pigments, Ph. D. Thesis, Cochin University of Science and Technology (CUSAT).
- Greenwood, N. N., and Earnshaw, A., 1997, Chromium, molybdenum and tungsten. In *Chemistry of the elements 2nd edition*, Elsevier Science Ltd; p. 1002
- Jeyakumar, K., and Chand, K. D., 2009, Application of molybdenum(VI) dichloride dioxide (MoO_2Cl_2) inorganic transformations, *J. Chem. Sci.*, 121(2):pp.111–123.
- Kadhuim, D. K., 2012, Photo Study of Schiff Base Complexes Derived from Salicylaldehyde and some Amine with Ferric Ions in Different Solvent. Master thesis, Al – Mustansiriyah university. (in Arabic).
- Karin, D. K., 2005, *Progress in Inorganic Chemistry*, 53. John Wiley & Sons, Inc.
- Li, X., 1992, A potential model in N₂-Fixation: Synthesis, Redox properties of $[\text{MoCl}(\text{dtd}) (\text{L}) \text{L} = \text{NMe}, \text{NPh}_2, \text{NNPh}_2; \text{dtd} = 2, 3, 8, 9\text{-Dibenzo-1, 4, 6, 10-Tetrathiadecane}]$ and Crystal structure of $[\text{MoCl}(\text{NNPh}_2)(\text{dtd})]$ and $[(\text{dtd})\text{Mo}(\text{M-NMe})(\text{M-sdtd})\text{MoCl}]$, Ph. D. Thesis, University of Concordia.
- Manohar, A., Karpagavel, K. and Arasu, B. T., 2013, Characterization Studies On 4,4'-Bipyridine And Cadmium Dithiocarbamates Involved Dimeric Complexes And Valence Bond Parameter Calculations On Some Cadmium Dithiocarbamate Complexes, *Int. J. Chem Tech Res.* 5(4).
- Moore, F. W. and Larson, M. L., 1967, *Inorg. Chem.*, 6, 998-1006. Cited by Miller. R. J., and Dilworth. R. J., The syntheses of some
- Mikael, R., Eval, R., M., Rita G. Hazell and Kari, A., J., 1995, Reaction of Dioxo {N-(salicylidene) -2- amino phenolato -N,O,O⁻} (hexamethylphosphoramide) molybdenum (VI) Complexes With Substituted Hydrazines and Chemistry of Molybdenum (VI) – Hydrazido Complexes. *Acta Chemica Scandinavica*, 49, p 278
- Mitchell, D. P., 2008, The Intramolecular Photoredox Behaviour of Substituted Benzophenones and Related Compounds. DO. Thesis, University of Victoria.

- Nabipour, H., Ghammamy, S., Ashuri, S., Aghbolaghc, S. Z., 2010, Synthesis of a New Dithiocarbamate Compound and Study of Its Biological Properties, *Org. Chem. J*, 2, 75-80
- Obies, M., 2011, Photocatalytic Decolorization of Bismarck Brown R, MSc Thesis , Chemistry Department, College of Science, Babylon University, Iraq.
- Panna, B. F. C., 1983, Ractivity of singly-bent aryldiazenido complexes of rhenium, Ph. D. Thesis, Simon fraser university.
- Rastogi, R. B. , Yadav, M. ,Singh, K., Singh, M. M., 2004, Substituted Dithiobiurets, their Molybdenum and Tungsten Complexes as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Sulphuric Acid, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22 :127-147
- Rastogi, B. R., Maurya, L. J., Jaiswal .J and Tiwary, D., 2012, Lanthanum dithiocarbamates as potential extreme pressure lubrication additives, *International Journal of Industrial Chemistry* 2012, 3:32.
- Riveros, C. P., Perilla, C. I., Poveda, A., Keller, J. H and Pritzkow ,H., 2000, Tris (dialkyldithiocarbamato) diazenido (1-) and hydrazido (2-) molybdenum complexes: synthesis and reactivity in acid medium, *Polyhedron* 19:2327–2335.
- 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.
- Sykes, A. G., 1987, Molybdenum the element and aqueous solution chemistry. In 'Comprehensive coordination chemistry: The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds', 1st ed., 3; pp. 1229
- Steggerda, J. J, Cras, J. A, and Willemse, J., 1981, Reactions of complexes of dithiocarbamate and related ligands. *Recl Trav Chim Pays Bas*; 100: 41-8.
- Shah, F. U., Glavatskih, S. and Antzutkin, O. N., 2012, Novel Alkylborate–Dithiocarbamate Lubricant Additives: Synthesis and Tribophysical Characterization, *Tribol Lett* (2012) 45:67–78.
- 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):141-146.
- Weil, D. E, Levchik, S and Moy, P., 2006, Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers –Commercial Usage and Current Developments, *Journal of Fire Scienc*
- Watanabel, 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.
- Yan, L., Yue, W., Wang, C., Wei, D., and Xu, Z., 2012, Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC, *Tribology International* 53 :150–158.