

التحلل الضوئي للمعدن كلورو_ اوكسو (ثنائي) اورثو_ هيدروكسيل بنز الديهايد (اورثو_ فنليين ثنائي ايمينو) فناديوم(V) في المذيبات العضوية

آلاء عيسى سلطان علي
قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ديالى

استلم في: 20 تموز 2011 ، قُبِل في 24 أيلول 2013

الخلاصة

حُضِرَ و شُخِّصَ معدن قاعدة شف جديد كلورو اوكسو (ثنائي) اورثو_ هيدروكسيل بنز الديهايد (اورثو_ فنليين ثنائي ايمينو) فناديوم (V) (VOLCI) تحت دراسة الكيمياء الضوئية لهذا المعدن في ثلاثة مذيبات عضوية مختلفة القطبية هي (الاسيتون_ بريدين_ والكلوروفورم) لقد وجد ان المعدن المخلي للفناديوم الخماسي يتحلل كيميائياً ضوئياً في هذه المذيبات خلال عملية اكسدة واختزال ضمنى لينتج جذر الدراسة المركبة اظهرت ان التحلل الكيميائي الضوئي للمعدن تتبع تفاعلاً في المرتبة الاولى والتفاعل يظهر ببساطة خلال انشطار حر مشتق في لكاند قاعدة شف والمعدن المخلي للفناديوم الرباعي .

وقد وجد ان الناتج الكمي الضوئي لتحلل المعدن (Φ_d) ونسبة الفعالية لاتعتمد على طبيعة المذيب. متجانس لاصرة (v_{cl}) لينتج جذر حر هو (Cl^*) ويعطي معدن الفناديوم الرباعي ($V^{IV}OL$).

المقدمة

لقد زاد اهتمام الباحثين بالكيمياء التناسقية للفناديوم فقد حُضِرَ معقد الفناديوم الثنائي (II) VO وذلك باستخدام قاعدة شف رباعية السن الناتجة عن تكثيف اورثو فنيولين ثنائي امين مع اسيتو استانيليد في وسط كحولي ، و شُخِّصَ هذا المعقد بالطرائق الطيفية وقياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية كما حضرت معقدات الفناديوم الخماسية (v) عن طريق استخدام قاعدة شف المشتقة من تكاثف الساليسالديهايد مع المركب امينو دايبوكسي كلوكوز في وسط حامضي . كما حضرت معقدات اخرى للفناديوم بحالات تاكسدية مختلفة منها ثلاثية ورباعية وخماسية عن طريق استخدام قاعدة شف مشتقة من الساليسالديهايد مع الاثيلين ثنائي (N,N-ethylene-bis(Sali cylidene amime) [1] وتمت دراسة هذه المعقدات بالطرائق الطيفية وقياس التوصيلية والخواص المغناطيسية . وفي الجانب الصناعي تستخدم معقدات الفناديوم لقواعد شف في البلمرة المشتركة للاثلين _بروبلين بطريقة زيكلر_ ناتا . كما و تستعمل بعض معقدات الفناديوم الرباعية والخماسية لقواعد شف في الاكسدة الكبريت الى سلفوكسايد والذي يلعب دورا بارزا في الصناعات الدوائية. [9] . كما درست بعض معقدات الفناديوم كبدانات ضوئية لبلمرة مثيل ميكا اكرليت مثل المعقد OSi VO(PH3)3 و المعقد VO (OC2 H5)3 [3]

طريقة العمل

تحضير ثلاثي كلورو_او كسو فناديوم (V) (VOCl₃)

حُضِرَ ثلاثي كلورو_او كسو فناديوم (V) باضافة (0.1mole,20gm) من خماسي او كسيد الفناديوم (V₂O₅) الى (24ml) من ثنائي كلوريد الثايونيل (SOCl₂) ثم صعد المزيج عند درجة حرارة (75°C) لمدة (10) ساعات مع وضع انبوب ممثلي كلوريد الكلسيوم الجاف لمنع دخول الرطوبة الى جهاز التصعيد ، بعد ذلك تم تقطير VOCl₃ عند درجة حرارة (125-126°C) في ظروف جافة وجمع الناتج في ورق جاف ومحكم وحفظ في الثلاجة في مكان مظلم . [4]

تحضير الليكاند

حُضِرَ الليكاند وذلك بوزن حوالي (9.75)gm من الساليسالديهايد (O-Hydroxybenzyldehede) وإذابته في (15ml) من الايثانول ثم يضاف إليه (4.4gm) من (O-phenylene diamine) وبعد الاضافة مباشرة حصلنا على راسب برتقالي مصفر. جفف الراسب وتم إعادة بلورته بالايثانول المطلق. [5]

تحضر المعقد (VOLCl) (VOLCl)

حُضِرَ المعقد وذلك بإذابة (0.001mole) من الليكاند (o - N,N - bis (O-Hydroxy benzyldehed) phenylenediamine) في (20ml) من (CCL₄) ثم اضيف هذا المحلول بشكل تدريجي مع التحريك المستمر الى (0.001mole) من (VOCl₃) المذاب في (10ml) من رابع كلوريد الكربون اذ يتكون راسب اخضر مصفر. رُشِحَ الراسب وغُسل ب(CCL₄) ثم جفف تحت الضغط الجوي الاعتيادي في درجة حرارة (25°C) ثم حفظ في مكان مظلم وجاف تم قياس درجة الانصهار للمعقد وجد انه (256°C) . [6]

النتائج والمناقشة

دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء

دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (N,N-bis (O-Hydroxy benzyldehed) O-phenylenediamine) تمت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) لليكاند المحضر والموضح في الشكل رقم (1) . حيث اظهرت طيف الامتصاص حزمة امتصاص قوية عند (1180cm⁻¹) تعود الى التردد الامتصاصي الاصرة (C-O) الفينولية كما اظهر الطيف حزمة اخرى قوية عند(1510cm⁻¹) تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C=C) الاروماتية . كما وظهرت حزمة امتصاص اخرى قوية عند (1570cm⁻¹) تعود الى التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين (C=N) . كما اظهر طيف الامتصاص حزمة قوية عند (1360cm⁻¹) تعود الى التردد الانحنائي لمجموعة (OH) الفينولية . [7]

دراسة الطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر

اظهر طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر كما في الشكل رقم (2) إزاحة الحزمة الرئيسية العائدة لمجموعة (C=N) نحو تردد اوطا بمقدار (15cm⁻¹) وهذا دليل على تناسق الليكاند مع ايون الفناديوم من خلال ذرة النتروجين. كما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر حزمة امتصاص عند (975cm⁻¹) تابعة الى تردد الامتطاطي للاصرة (V=O). كما اظهر طيف الامتصاص حزمة جديدة عند (450cm⁻¹)عائدة إلى تردد الامتطاطي للاصرة (V←O) ما يدل على تناسق ذرة النتروجين مع الفناديوم. كما ظهرت حزمة اخرى عند (540cm⁻¹) تعود

إلى تردد الامتطاطي للأصرة (V-N) وهذا يدل على تناسق ذرة الأوكسجين مع ايون الفناديوم. كما لوحظ ازاحة تردد الاهتزاز الامتطاطي للأصرة الفينولية (C-O) نحو التردد الاعلى بمقدار (20cm^{-1}) . [7]

دراسة الاطياف الالكترونية

الاطياف الالكترونية لليكاند

عند دراسة الطيف الالكتروني لليكاند المحضر باستعمال مذيب البريدين وكما موضح في الشكل رقم (3). اظهر الطيف ثلاث حزم رئيسية الحزمة الاولى تظهر عند المنطقة (270nm) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الفينيل في الليكاند . كما ظهرت حزمة ثانية عند (302nm) والتي تعود الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة (C=N) ، اما الحزمة الثالثة فتظهر عند (333nm) التي تعود الى الانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازوميثين (C=N) . [8]

دراسة الأطياف الالكترونية للمعقد المحضر

ان المعقد الخماسي المحضر للفناديوم في المذيب البريدين وكما موضح في الشكل رقم (4) اظهرت مجموعتين من الحزم ، المجموعة الاولى تعود اساسا الى الليكاند وتظهر على شكل ثلاث حزم تظهر الاولى عند الطول الموجي (296nm) وهي عائدة الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الفينيل في الليكاند . اما الحزمة الثانية فهي تظهر عند الطول الموجي (310nm) وهي تابعة الى الانتقال الالكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازوميثين (C=N) ، اما الحزمة الثالثة فتظهر عند الطول الموجي (340nm) وهي عائدة الى الانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الازوميثين (C=N). اما المجموعة الثانية من الحزم فهي تشمل الانتقالات التي تحدث ما بين ذرة الفناديوم والليكاند وتسمى باطياف نقل الشحنة ويرمز لها (CT) . [9] و بما ان الفناديوم في حاله تاكسد عاليه لهذا يحدث انتقال الشحنة في الليكاند الى ايون الفناديوم والتي تظهر عند الطول الموجي (395 nm) . كما تظهر حزمة اخرى عند الطول الموجي (743nm) تشير إلى حدوث انتقال الشحنة من الكلور الى ايون الفناديوم [9] . ولم تظهر في اطياف المعقد أي حزمة في المنطقة المحصورة ما بين (400-800 nm) مما يدل على عدم وجود حزمه خاصة بانتقال الليكاندي (d-d) بسبب حالة التاكسدية للفناديوم (d^0) ($5 +$)

التحلل الضوئي للمعقد المحضر في مذيبات عضوية

تم التشعيع الضوئي للمعقد كلورو- او كسو (قاعدة شيف) فناديوم (V) في مذيبات عضوية مثل (اسيتون -بريدين- كلوروفورم) لغرض ايجاد مرتبة التفاعل وثابت السرعة التفكك الضوئي لهذا المعقد . حيث تم تشعيع المعقد المحضر ضوئياً في مذيب الاسيتون عند الطول الموجي ($\lambda = 365\text{nm}$) ودرجة حرارة (25°C) و لوحظ تغير لون المحلول من اللون الاخضر الى الاصفر الفاتح . ومن اللون الاخضر الى الاصفر الغامق في حالة المذيبات الاخرى (بريدين- كلوروفورم) ، ان هذا التغير باللون يدل على التحلل الضوئي لهذا المعقد ولغرض ايجاد مرتبة التفاعل وثابت السرعة سُجِّل طيف الامتصاص للاشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل اثناء التشعيع الضوئي بفترات زمنية مختلفة . [10]

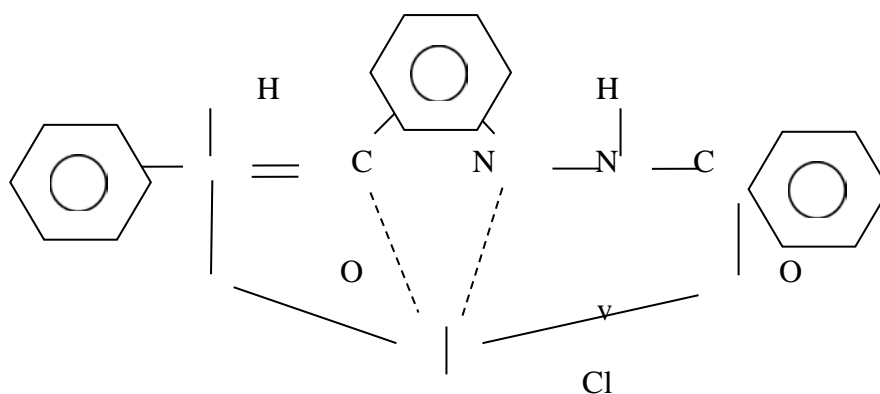
فقد لوحظ ان الطيف الامتصاص لهذه المحاليل تتغير مع زمن التشعيع كما في الشكل رقم (5,6) حيث يوضح التغير الحاصل في طيف امتصاص المعقد المحضر في البريدين قبل وبعد عملية التشعيع الضوئي . ان سرعة التغير في طيف الامتصاص عن ازمان التشعيع تعتمد على نوع المذيب المستعمل فكما كان المذيب المستعمل اعلى قطبية مثل (البريدين ، كلوروفورم) كانت سرعة التغير في طيف الامتصاص اكبر وهذا يمكن ملاحظته في الفترات الزمنية الاولى من التشعيع . اما عند استعمال مذيب اقل قطبية مثل (الاسيتون) يلاحظ ان سرعة التغير في طيف الامتصاص يكون ابطأ ومن خلال عملية التشعيع لمدة زمنية طويلة (30) ساعة تظهر حزمه جديدة في المنطقة المرئية عند المدى (550nm) تكون عائدة الى الانتقال الالكتروني (d-d) لمعقد الفناديوم الرباعي المشتق ان ظهور هذه الحزمة يوضح التغير الذي يحصل في الحالة التاكسدية لايون الفناديوم الخماسي (نظام d^5) الى ايون الفناديوم الرباعي نظام (d^4) أي حدوث عملية اكسدة- اختزال داخلي وانشطار متجانس للأصرة (V-CL) اثناء عملية التشعيع لمعقد الفناديوم الخماسي في المذيب (الاسيتون) . [11]

ومن جهة اخرى يحدث انتقال داخلي للالكترونات في الايون (CL^-) سالب الشحنة الى الايون الموجب (vo^+L) وهذا يحدث اثناء عملية التحلل الضوئي مما يؤدي الى انتاج جذر الكلور (CL^-) ومعقد الفناديوم الرباعي (IV) الكليتي وكما موضح في الشكل (7) . و الجدول الأتي يوضح قيم الأطوال الموجية لليكاند المحضر و المعقد قبل عملية التشعيع و بعدها .

المركب	$\pi \rightarrow \pi^*$ benzenoid	$\pi \rightarrow \pi^*$ azomethine	$n \rightarrow \pi^*$ azome thine	L→m(CT) v- shiffbase	L→m(CT) v-n	d-d
اليكاند	270	302	333	---	---	---
المعقد المحضر	296	310	340	395	374	---

الدراسات الحركية باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

عند تشعيع المعقد المحضر في المذيبات العضوية يؤدي الى حدوث تحلل ضوئي لهذا المعقد ولغرض تحديد رتبة التفاعل لهذا المعقد سجلت اطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل بفتترات زمنية معلومة (At) ولحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقد (Kd) كان من الضروري تعريض محاليل معقد الفناديوم المستخدم في هذا البحث الى التشعيع لمدة طويلة واعتبارها الامتصاصية النهائية (A) وعند رسم العلاقة بين زمن التشعيع (t) ، $\ln (A - At)$ نحصل على خط مستقيم الميل له يمثل القيمة (-Kd) مما يدل على ان التفكك من المرتبة الاولى [12] .
و من المعلومات التي تم ذكرها يمكن رسم الشكل الهندسي للمعقد بالشكل الاتي :-

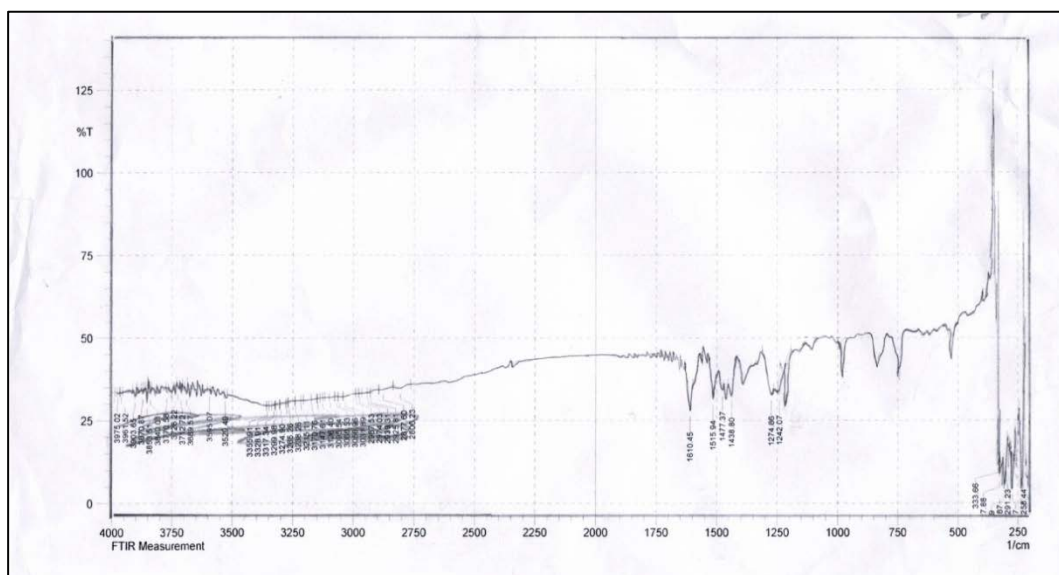


المصادر

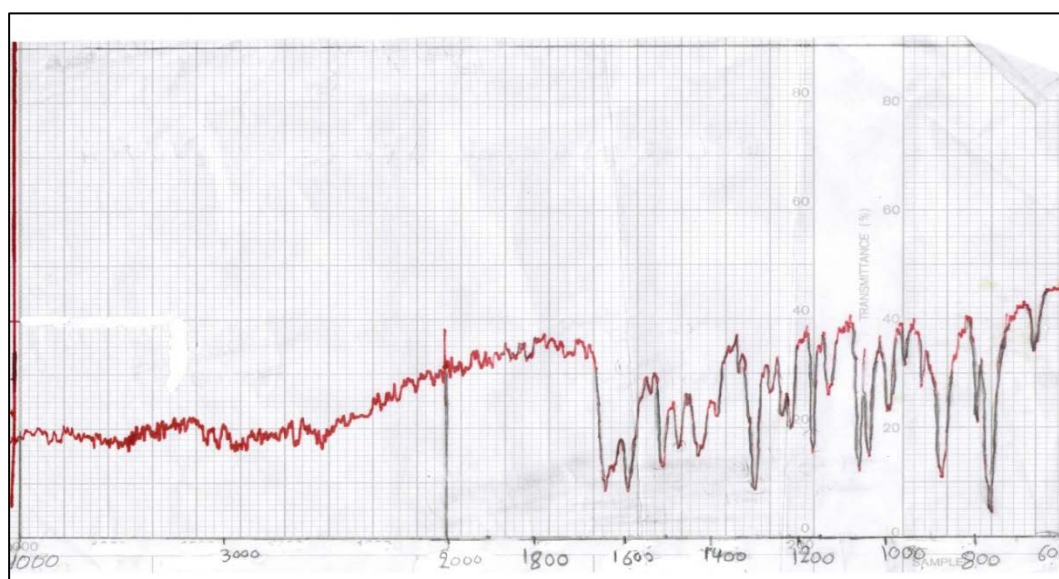
1. ALiwi, S.M and BamFord , C.H. (1995) photo decomphion of chloro – oxo (dis(ortho-hydroxy penzal dehyde) , chemistry of coordination compounds,57 (9):212
2. ALiwi, S.M and BamFord,C.H. (1988) , photochemical conversion symp Processes polytechniques , 44(147):1293.
3. Davidson,R.S. (1993) facile synthesis of Heterocyclic compounds contaning Diazepam , polymer plastic technology and engineering , 33 (503) : 142-144 .
4. Sultan , A.E. (2005) , M . Sc Thesis Collage of Science , AL- Mistinsiria univ .
5. Otsu, T.S. and kiriyama .T.(1988) principles of photochemistry of coordination compounds,J.of sciences ,Islamic Republic of Iran ,8(2):125-128.
6. Turner,S.R. and .Blevins,R.W(1990) ,Synthesis of new Schiff base complex ,aguide bookto mechanism in oryanic chem.,99 (25):1230 .
7. Houwink, R.H.(1988) , the chemistry of carbon nitrogen double bond J.Appl . pdym . symp . 157(15):351 .
8. Hatchar ,C.G. and Parker,C.A. (1996) , photodecomphion of Ortho – phenylene diiminato,in organic chemistry,235(518):294 – 296.
9. Niami,E.J.(2004),M.Sc.Thesis, Collage of science,AL-Mistinsiria univ.
10. Saade ,A.M and Mihson , A.N (1988) photo decomphio of Some Schiff base,Inorganic and coordination Chemistry,10(1):149-151.
11. Smith P.D. and Rosen, A.M. (1989) photodecomphion of Bromo-meta(dis(ortho-hydroxy pen zaldehyde) ortho-phenylene diiminato)Vanadium (V) Complex ,An introd uction to chemical analysis, 81(35):2037 ..
12. Ali,M.A.(2000) M.Sc Thesis ,Collage of Science,AL-Mistinsiria Univ .

جدول رقم(1): يوضح ثابتة السرعة الضوئي (kd) في مذيبات مختلفة القطبية

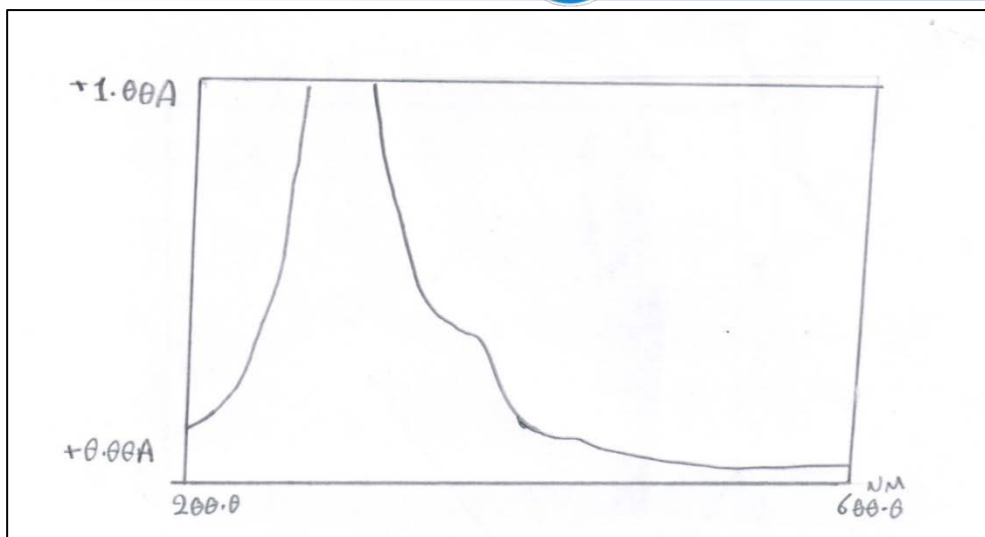
المركب	الاسيتون	كلوروفورم	البريدين
المعقد المحضر	1.52	1.77	2.86



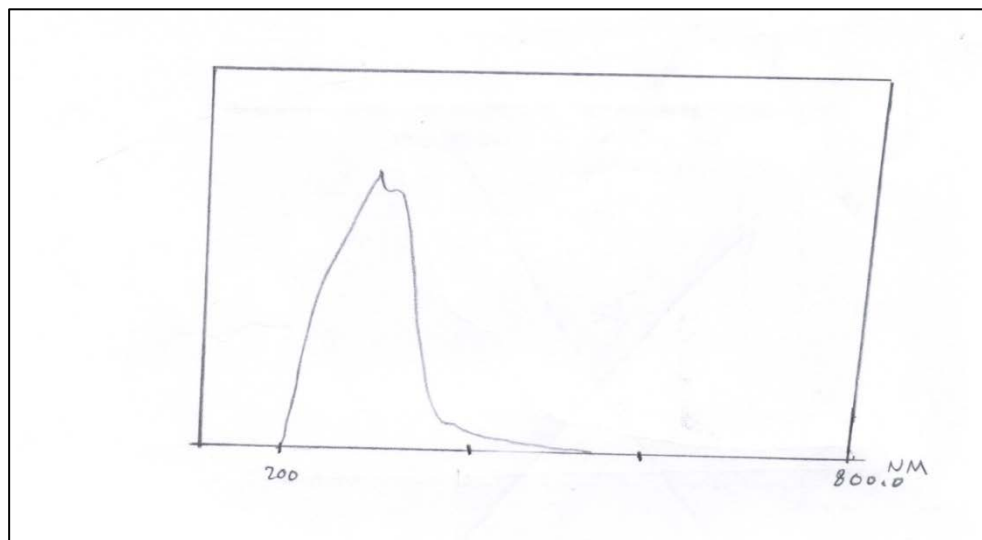
شكل رقم (1): يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر



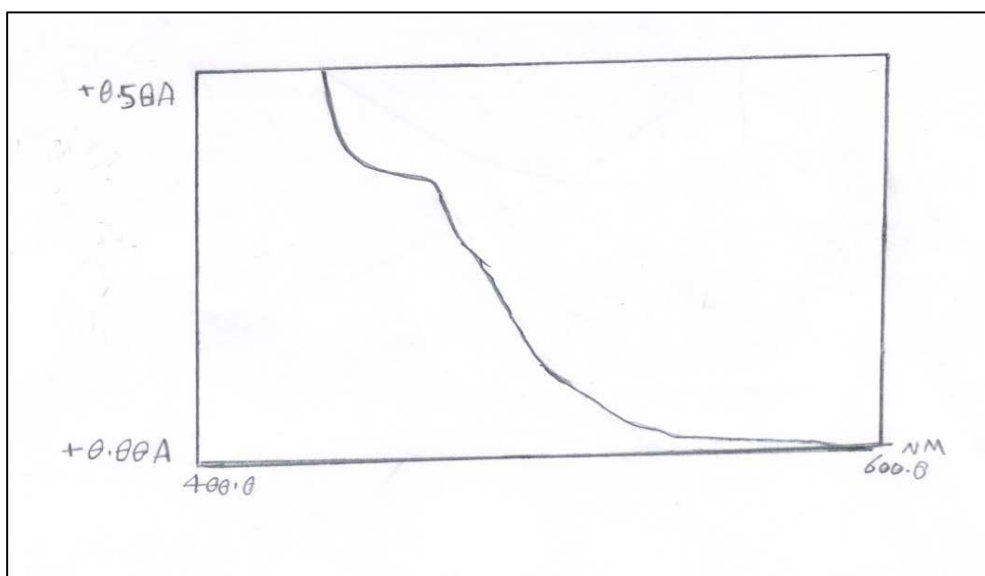
شكل رقم (2): يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر



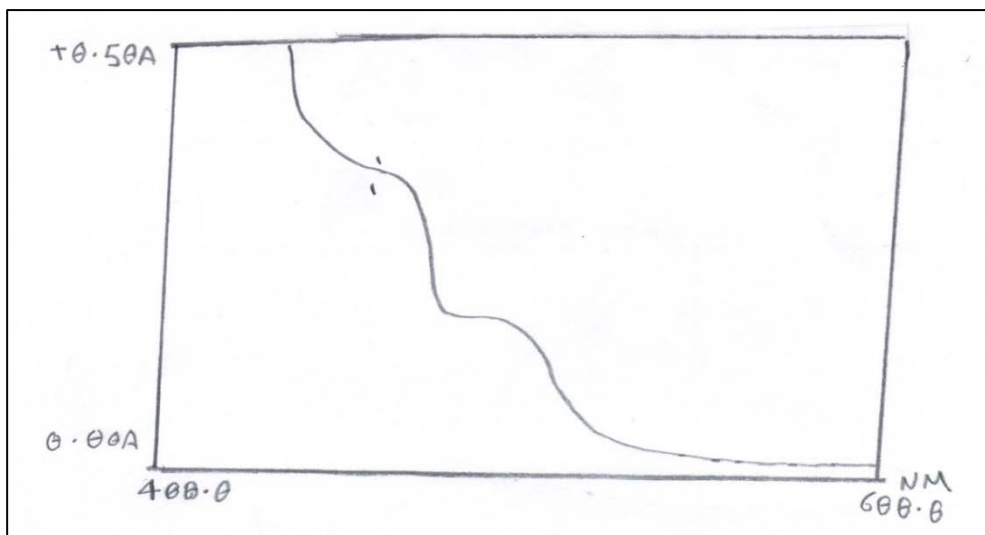
شكل رقم (3): يمثل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاند المحضر



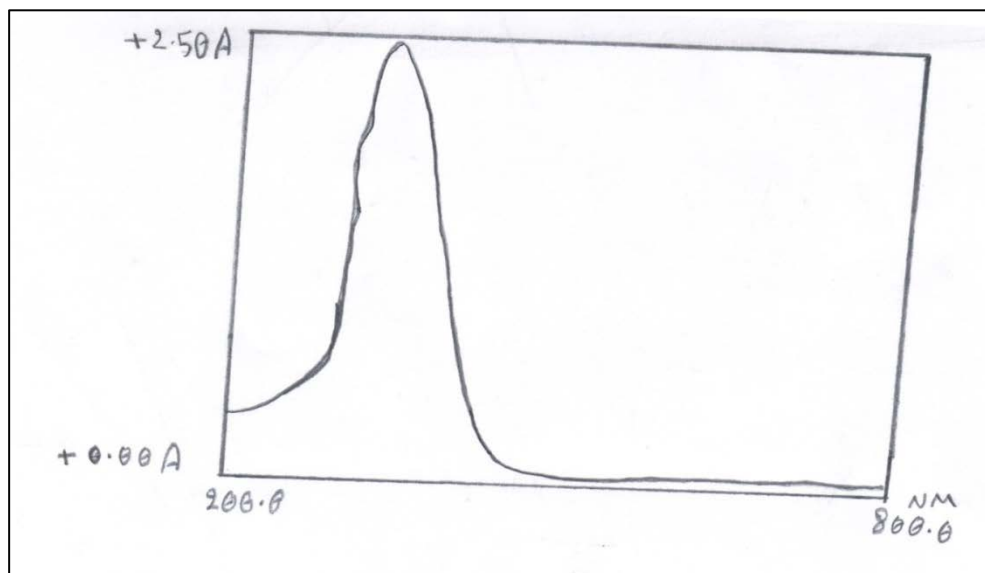
شكل رقم (4): يمثل طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعدن المحضر



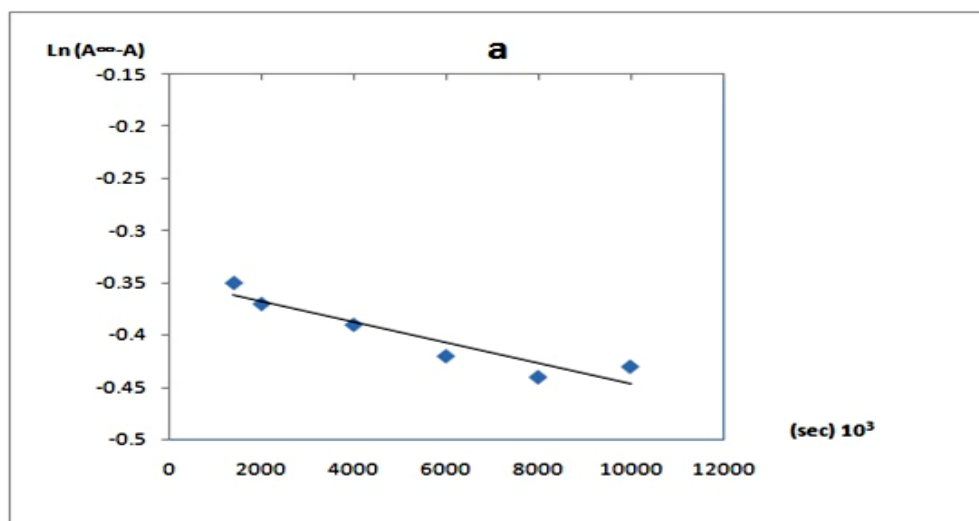
شكل رقم (5): يمثل طيف الامتصاص للمعدن المحضر في مذيب البريدين قبل التشعيع



شكل رقم (6) يمثل طيف الامتصاص للمعدن المحضر بعد عملية التشعيع في مذيبة البريديين



شكل رقم (7) :يمثل طيف الامتصاص للمعدن المحضر في مذيبة الاسيتون



شكل رقم (8): بين العلاقة بين (Ln (A ∞ - At)) و زمن التشعيع للمعدن المحضر في مذيبة البريديين

Photodecomposition of Chloro – oho (Bis (Ortho - Hydroxy Benzaldehyde) Ortho - Phenylene Piiminatio) Vanadium (v) Complex Organic Solvents

Ala E. Sultan

Department of Chemistry / College of Science / University of Diala

Received in : 20 July 2011, Accepted in : 24 September 2013

Abstract

A new Schiff base complex was prepared and characterized: Chloro –Oxo (bis(O-hydroxy benzaldehyde) O-phenylene di imination) Vanadium (V) with general formula (VOLCL).

Complex was studied by using Three different organics Organic The photo chemistry of this solvent with different polarity . These solvents were (Acetone,pyridine, chloro form) .

It was found that the chelate Vanadium (V) complex decomposed photochemically in these solvents during . In the tra oxidation –reduction reaction leading to free radical derived in the ligand of Schiff base ℓ .Vanadium IV chelate complex . It was also found that the quantum yield of photo decomposition (ϕ_d) and Activity ratio did not depend on the nature of solvent . The study revealed that the photo decomposition of complex was first order reaction and it is simply detected during the hemolytic scission of the band (V-CL) to produce free radical which is (CL) and give vanadium IV complex (VOL).

Keywords: (photodecomposition , O- hydroxy benzaldehyde , O- phenylene diiminatio- Organic Solvents)