*ilm physics*", Methum and Colted,(1970).

# Photo and spectra studies for Chloro- Oxo (bis (p- hydroxyl benzaldehyde) ethylene diiminato) Vanadium (V) complex

**BY**

**A.F. Dawood, A.E.Sultan, K.Y.Ahamd**

**Department of Chemistry, College of Science, University of Diala, Diala, Baguba, Iraq**

## الخلاصة

في هذا البحث تم تحضير معقد كليتي للفناديوم الخماسي والمشتق من قواعد شف الرباعية المخلب (L) ، كلورو –اوكسو(ثنائي (بارا–هيدروكسيل بنزالديهايد)اثيلين ثنائي ايمينينو) فناديوم (v) (VOLCl )، و تشخيص هذا المعقد من خلال القياسات الطيفية ( UV- Visible , IR) ,وأثبتت دراسة حركية التفاعل الكيميائي الضوئي لهذا المعقد عند تشعيعه وباستخدام ضوء آحادي الطول الموجي (365nm ) عند درجة حرارة (250C) وفي أربعة مذيبات عضوية مختلفة القطبية ( رابع كلوريد الكاربون – ثنائي مثيل سلفوكسايد – دايوكسان – كلوروفورم ) إن سرعة التحلل الضوئي لهذا المعقد هو من المرتبة الأولى وتم حساب ثابت السرعة للتجزئة الضوئية(kd) بوساطة متابعة التغيرات الطيفية خلال عملية التشعيع الضوئي .حيث كانت قيم (kd) تزداد بزيادة قطبية المذيب. إن الملاحظات التي تم التوصل إليها من خلال أطياف (UV Visible) توضح بان هناك ( أكسدة – اختزال داخلي) يحدث في المعقد والناتج من عملية كسر متجانس للآصرة (V- Cl ) مما يؤدي لتكوين المعقد المقابل للفناديوم الرباعي(V1VOL) .

## Abstract

In this work; Vanadium (V) chelate complex derived from tetradenate Schiff base (L) Chloro- Oxo ( bis ( p- hydroxyl benzaldehyde ) ethylene diiminato ) Vanadium (V) complex was synthesized and characterized. The photochemical decomposition is investigated by Infrared and ultraviolet spectroscopy. The kinetics of the photochemical reaction of this complex when irradiated with light of $\lambda$=365 nm at 25$\circ$ C was studied in four different organic solvent ,with different polarity .These solvents were CCI4,dimethyl sulfoxide (DMSO),1,4 dioxane and CHCI3.It was found that the rate of photodecomposition of this complex is first order and also dependent on polarity of the solvent. The mechanism of photochemical decomposition of (VOLCI) in these solvents was elucidated by adopting the spectra technique (Uv-visible and infrared ) observations suggest that an intra oxidation –reduction reaction

in this complex occur to breaking of(V-CI) bond and the formation chlorine atom and Vanadium (1v) complex(V1VOL).

## 1 - المقدمة

أظهرت معقدات الفناديوم مع الليكاندات المخلبية فعالية كيمياضوئية في الابتداء الضوئي في البلمرة الفاينيلية والتطعيم الضوئي والتشابك الضوئي في البوليمرات . لهذا نالت الاهتمام في العقود الأخيرة (3,-1) .

كما تتميز المعقدات الفلزية لقواعد شف باستخداماتها الدوائية الواسعة اذ تعمل كمضادات للبكتريا والفطريات أما قواعد شف البرميدين فهي تعمل ضد الإمراض السرطانية ولمعقداتها فعالية أيضا ضد أنواع مختلفة من الإمراض المتسرطنة(4) .كما يمكن أن تستخدم بعض قواعد شف للنيكل الثنائي كأصباغ(5 ) .لقد أجريت دراسة كيمياضوئية (6) للمعقد اوكسو ثلاثي ( ثنائي مثيل ثنائي ثايوكارباماتو ) فناديوم الخماسي VO( S2CN(CH3)2)3 كباديء ضوئي لعملية البلمرة للستايرين عند طول موجي (365nm) وفي درجة حرارة(250C) . اذ وجد ان المعقد يتفكك ضوئيا متحولا الى VO( S2CN(CH3) وجذر ثنائي مثيل ثنائي ثايو كاربامات كنواتج نهائية للتفكك الضوئي حيث يتحول الفناديوم من الحالة التأكسدية (+5) إلى (+4) .

تمت دراسة التحلل الضوئي(7) للمعقد كلورو – اوكسو [ N –2- اوكسي فنيل مثيليدين – بارا ( 2– ثيازول سلفاميدو) ] فناديوم ( V ) في مذيبات عضوية مختلفة القطبية مثل ( اسيتون – دايوكسان – ثنائي مثيل سلفوكسايد – بيريدين ) باستخدام ضوء احادي الطول الموجي (365nm ) وبدرجة حرارة 250C وتم قياس المطيافية المرئية فوق البنفسجية حيث دلت النتائج على ان عملية التشعيع أدت إلى انشطار أصرة -V ) Cl) لتكوين ذرة كلور (.Cl) في مذيبات (الاسيتون – دايوكسان ) ومع ذلك فقد اظهر تفاعل أكسدة واختزال ضوئي ضمني في مذيبات البردين وثنائي مثيل سلفوكسايد والتي أدت إلى أنتاج ذرة كلور وتكوين معقد الفناديوم الرباعي .

وتم تحضيرثمانية عشرمركبا تناشقيا من معقدات الفاديوم الخماسية ذات الصيغة العامةVOLCI و الصيغة VOLOCH3 عن طريق استخدام قواعد شف المشتقة من تكاثف السالساليهايد مع مركبات ثنائية الامين مثل(– hydrazine ,ethylene diamine ,hexylene diamine ,ortho-,meta-,and para phenylene diamine ,4,4 diphenyl diamineomethane ,4,4 diphenyl diamino ether and 4,4 diphenyl diamino sulfone) ودراسة خواصها الطيفية وتحللها الضوئي في مذيبات مختلفة القطبية(8) .

## 2 - طريقة العمل

### 2-1–تحضير ثلاثي كلورو اوكسو فناد يوم (V) (VOCI3)

تم تحضيره بإتباع الطريقة المتبعة من قبل (Hecht& co-worker ) (9)

2-2–تحضير قاعدة شف (الليكاند)تم بإذابة (0.01 mole) من مركب الاثيلين ثنائي الأمين (0.6 gm) في (15ml) من الايثانول المطلق ثم مزج مع محلول (0.02 mole) من P-(Hydroxybenzaldehyde) (2.44gm) المذاب أيضا في (15ml) من الايثانول المطلق ،ثم نقل المزيج إلى دورق دائري سعة (100ml) وثم تصعيد المزيج لمدة 3 ساعات ثم برد المحلول ورشح وجفف وتم اعادة بلورتها بالايثانول المطلق(10) .

## 2-3- تحضير المعقد (VOLCl ) بإتباع الطريقة (11) التالية

تم بإذابة (0.001 mole ) من الليكاند (N,N-bis( p-hydroxy benzaldehyde ethylene diamine) في (30ml) من رابع كلوريد الكاربون ثم أضيف هذا المحلول بشكل تدريجي مع التحريك المستمر إلى

(0.1 ml, 0.001 mole) من VOCl3 المذاب في (15 ml) من رابع كلوريد الكاربون إذ يتكون راسب اخضر ، بعد ذلك تم ترشيح الراسب وغسله بـــ (CCl4) عدة مرات ثم جفف تحت الضغط الجوي الاعتيادي وفي درجة حرارة الغرفة وحفظ في مكان مظلم وجاف. تم قياس درجة الانصهار للمعقد ووجد أنها ( 2270C) .

# 3 – النتائج والمناقشة

## 3-1- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء

### 3-1-1- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند

( N,N-bis ( p – -hydroxy benzaldehyde ethylene diamine)

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر في شكل (1) حزمة امتصاص قوية عند 1300 (cm-1) عائدة إلى التردد الانحنائي لمجموعة الهيدروكسيل الفينولية(12) كذلك ظهور حزم امتصاص قوية عند (1210 cm-1 ) تعود الى التردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (C-O) الفيننولية (13)، كما اظهر طيف الليكاند حزمة اخرى قوية عند (1515 cm-1) عائدة إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (C=C) الاروماتية(14) . بالإضافة إلى الحزم السابقة اظهر طيف الليكاند حزمة امتصاص واضحة وقوية عائدة إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الازوميثين (C=N) عند (1590 cm-1) (15) .

### 3-1-2- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر

لوحظ إن هناك إزاحة (2)عند ملاحظة طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر كما في شكل رقم دلالة على تناسق الليكاند مع (10 cm-1) نحو تردد أوطأ بمقدار (C=N)للحزمة الرئيسية العائدة لمجموعة -C)ايون الفناديوم من خلال ذرة النتروجين . كما لوحظ إزاحة تردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة الفينولية O) وهذا دليل على تناسق الليكاند مع الفناديوم من خلال ذرة (35 cm-1 ) نحو التردد الأعلى بمقدار

الأوكسجين . كذلك اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المحضر حزمة امتصاص جديدة متوسطة الشدة عند( 1000 cm-1) تابعة إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (V=O) (16) . كما اظهر طيف الامتصاص حزمة أخرى جديدة للمعقد المحضر عند ( 340 cm-1) عائدة إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (V←N) مما يدل على تناسق ذرة النتروجين مع الفناديوم (17) . كما اظهر طيف الامتصاص حزمة أخرى متوسطة إلى ضعيفة الشدة عائدة الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (V-Cl) عند( 285 cm-1) (18) فضلا عن ظهور حزمة أخرى عند ( 535cm-1) تابعة إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للآصرة (V-O) وهذا يدل على تناسق ذرة الأوكسجين مع ايون الفناديوم (19).

## 3-2- دراسة الأطياف الالكترونية

### الأطياف الالكترونية لليكاند المحضر

تمت دراسة الأطياف الالكترونية لليكاند المحضر باستخدام مذيب الكلوروفورم بتركيز (10-3M ) وكما مبين في شكل رقم (3) . حيث اظهر الطيف الالكتروني لليكاند المحضر ثلاث حزم رئيسية الحزمة الأولى تظهر عند المنطقة (265 nm ) التي تكون عائدة إلى الانتقال الالكتروني ( $\pi\rightarrow\pi$ *) لمجموعة الفنيل في قاعدة شف (20) . بينما تظهر الحزمة الثانية عند المنطقة ( 328 nm ) وقد تعزى إلى الانتقال الالكتروني ( $\pi\rightarrow\pi$ *) لمجموعة الازوميثين (C=N) (20) .إما الحزمة الثالثة فتظهر عند (348 nm) التي تعود إلى الانتقال الالكتروني (n $\rightarrow\pi$*) لمجموعة الازوميثين .

### الأطياف الالكترونية للمعقد المحضر

يمكن أن تعزى الامتصاصات في الطيف الالكتروني لمعقد الفناديوم الخماسي المحضر في مذيب الكلوروفورم إلى مجموعتين من الحزم (21) وكما مبين في الشكل رقم (4) المجموعة الأولى تعود أساسا إلى الليكاند وتظهر على شكل ثلاث حزم تظهر الأولى عند الطول ألموجي

(290 nm)وهي عائدة إلى الانتقال الالكتروني ( $\pi\rightarrow\pi$*) لمجموعة الفنيل في الليكاند. أما الحزمة الثانية فهي تظهر عند الطول الموجي (315 nm ) وهي تابعة إلى الانتقال الالكتروني ( $\pi\rightarrow\pi$*) لمجموعة الازوميثين (C=N ) ، اما الحزمة الثالثة فتظهر عند الطول الموجي ( 426 nm ) وهي عائدة الانتقال الالكتروني (n $\rightarrow\pi$*) لمجموعة الازوميثين (C=N ) . أما المجموعة الثانية من الحزم فهي تشمل الانتقالات التي تحدث ما بين ذرة الفناديوم والليكاند وتسمى بأطياف نقل الشحنة charge transfer ويرمز لها (CT ) (22). بما ان ايون الفناديوم في حالة تأكسد عالية لهذا يحدث انتقال الشحنة من الليكاند إلى ايون الفناديوم والتي تظهر عند الطول الموجي (421 nm ) ويرمز لها ( CT) L$\rightarrow$M .

## 3-2- التحلل الضوئي للمعقد كلورو –اوكسو( ثنائي بارا –هيدروكسي بنزالديهايد اثيلين داي ايمينيتو ) الفناديوم (V)

تم متابعة تغيرات أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بعد عملية التشعيع الضوئي لمعقد كلورو –اوكسو ( قاعدة شيف ) فناديوم (V) في مذيبات عضوية مختلفة القطبية مثل ( رباعي كلوريد الكاربون – ثنائي مثيل سلفوكسايد – كلوروفورم – 1,4 دايوكسان ) . استخدمت تقنية طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لغرض إيجاد مرتبة التفاعل وثابت سرعة التفكك الضوئي لهذا المعقد .

### 3-3-1- طيف الأشعة فوق البنفسجية

عند تعريض معقد الفناديوم الخماسي المحضر لعملية التشعيع الضوئي في مذيب ($CCl_4$ ) عند الطول الموجي ( $\lambda$= ( 365 nm وبدرجة حرارة (250C ) تتغير لون محلول هذا المعقد بشكل تدريجي من اللون الأخضر إلى الأصفر المخضر ومن اللون الأخضر إلى الأصفر في حالة المذيبات الأخرى مثل ) DMSO – $CHCl_3$- 1,4 Dioxane) إن هذا التغير الحاصل في اللون يدل على التحلل الضوئي لهذا المعقد . ولغرض إيجاد مرتبة التفاعل وثابت السرعة تم تسجيل طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل إثناء عملية التشعيع الضوئي بفترات زمنية مختلفة . فقد لوحظ ان طيف الامتصاص لهذه المحاليل تتغير مع زمن التشعيع كما في شكل رقم (5,6 ) حيث يبين التغير الحاصل في طيف الامتصاص للمعقد المحضر في المذيب (DMSO ) قبل وبعد عملية التشعيع الضوئي . إن سرعة التغير في طيف الامتصاص عند أزمان التشعيع تعتمد على نوع المذيب المستخدم فكلما كان المذيب المستخدم أعلى قطبية ( مذيب مانح للالكترون ) مثل (DMSO – $CHCl_3$- 1,4 Dioxane ) كانت سرعة التغير في طيف الامتصاص اكبر وهذا يمكن ملاحظته في الفترات الزمنية الأولى من التشعيع . أما عند استخدام مذيب قليل القطبية مثل ($CCl_4$) يلاحظ إن سرعة التغير في طيف الامتصاص يكون أبطأ ومن خلال عملية التشعيع لفترة زمنية طويلة (30) ساعة تظهر حزم جديدة في المنطقة المرئية عند المدى (800-400 nm ) تكون عائدة الى الانتقال الالكتروني (d-d ) لمعقد الفناديوم الرباعي المشتق . إن ظهور هذه الحزم يوضح التغير الذي يحصل في الحالة التاكسدية لذرة الفناديوم الخماسي (نظام d0 )إلى ذرة الفناديوم الرباعي ( نظام d1 ) أي حدوث عملية أكسدة – اختزال داخلي وانشطار متجانس للآصرة (V-Cl ) إثناء عملية التشعيع لمعقد الفناديوم الخماسي في مذيب ($CCl_4$ ) من جهة أخرى يحدث انتقال داخلي للالكترون من الايون ($Cl^-$ ) سالب الشحنة الى الايون الموجب (VO+L ) وهذا يحدث إثناء عملية التحلل الضوئي مما يؤدي إلى أنتاج جذر الكلور ($Cl^-$ ) ومعقد الفناديوم الرباعي(1V) الكليتي(8,23,24) وكما في شكل رقم (7) .

### 3-3-2- الدراسات الحركية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

لوحظ إن تشعيع معقد الفناديوم الخماسي المحضر في مذيبات ( CCI4-DMSO – CHCl3- 1,4 Dioxane) يؤدي إلى حدوث تحلل ضوئي لهذا المعقد ولغرض تحديد رتبة التفاعل لهذا المعقد تم تسجيل أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمحاليل بفترات زمنية معلومة (At ) ولحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقد (Kd) كان من الضروري تعريض محاليل معقد الفناديوم المستخدم في هذا البحث إلى التشعيع لفترة طويلة واعتبارها الامتصاصية النهائية (A∞ ) . وعند رسم العلاقة بين زمن التشعيع (t) و Ln ( A∞-At) نحصل على خط مستقيم الميل له يمثل القيمة ( -Kd ) مما يدل على إن التفكك الضوئي لهذا المعقد من المرتبة الأولى. تم تعيين ثابت سرعة التفكك الضوئي (Kd ) وكما في الجدول التالي في مذيبات مختلفة القطبية وتحت نفس الظروف .

**جدول رقم (1): يبين قيم ثابت سرعة التفاعل الضوئي (Kd * 10-5s-1 ) لمعقد الفناديوم (V) في مذيبات مختلفة القطبية:**

| المذيب | $CCl_4$ | $CHCl_3$ | 1,4Dioxane | DMSO |
|---|---|---|---|---|
| $K_d$ | 1.33 | 1.64 | 1.92 | 2.95 |
| Z | 50.3 | 62.0 | 64.5 | 71.0 |

قيم z = (2.58x105 / λmaxA) إذ أن (λmax) تمثل أعظم امتصاص عند الطول ألموجي للمركب 1- (alkyl-4-carbomethoxy pyridinium iodide) ذائب في المذيب المعني.

من النتائج المبينة في الجدول (1) نلاحظ إن قيم kd تكون حساسة لنوع المذيب المستخدم ،إذ تزداد قيم kd بزيادة قطبية المذيب وتبعا" للترتيب الأتي:

DMSO >Dioxane > CHCI3 > CCI4

وهذا يتفق مع دراسات سابقة (8,24).

# References


1- A.I.Kryukov and S.Y.Kuchmii , Principles of photochemistry of coordination compounds , Nandova , Dunka (1990) .

2- A.Voglar and H.Nikel , pure and Applied chemistry , 64, 1311 (1992)

3- N.J.Saleh., Eng&Tech., Vol23.198(2004).

4-Das,A.Trousdale,M.D., Ren,S., Lien,E.J.Antiviral.Res.44,201 (1999).

5-R.Sigh,A.Bhattacharya., Proc.Indian .Acad.Sci.(Chem.Sci).112,601-605(2000).

6.S.M.Aliwi and S.M.Abdullah , Polymer , interat , 35 , 309 (1994) .

7-S.M.Aliwi , S.A.Al-Kassim and B.Y.Banna , J.Ibn Al-Haitham of pure and Applied Sciences , 9 , 100 (1998) .

8-H.S.Abdullah.Ph. D.Thesis,AL-Mustansiria.Univ.,(1997).

9-H.Hecht,G.Jander and Schlapmann., Z.Anorg .Allgem .Chem. 254,255(1947).

10-I.Yilmaz and A.Cukurovali,Polish.J.Chem., 78,663(2004).

11-H.Funk , W.Weiss and M.Zeisung Z. Anorg .Allgem. Chem. , 36: 296 (1958) .

12-Kartik Ladva , Pankay patel , Paresh UPadhyay and Hansa Parckh , Indian J . Chem. , vol : 35B , 1062 – 1066 (1996) .

13-K.Day and R.L.De.Z.Anorg.Allg.Chem. 402 , 120 (1973) .

14-B.B.Mahapatra and D.K.Das. J . chem. A26 . 173 (1987) .

15-V.J.Babar , D.V.Khansnis , V.M.Shinde , J . Indian.Chem .Soc. , 111..970-972(1981).

16-Y.T.Li,C.W.Yan and H.S.Guan,Polish .J.Chem 78 ,187-194 (2004) .17-A.Jassim,A.J.Abdul-Ghani and G.A.Alwan , I.J. of Chem. . 27 , No. 1 , 135-144(2001).

18-L.Mishra , A.Kumar and R.P.Singh , Indian Journal of Chemistry ,:31 A , march , 195-198(1992) .

19-K.N.Thimmaiah,G.T.Chanrappa,W.D.Lioyd and C.Parkanyi, Inorganic Chim.Acta,107,.1-4(1985).

20-A.B.P.Lever , " Inorganic Electronic Spectroscopic", Elsevier Amestrdam London (1968) .

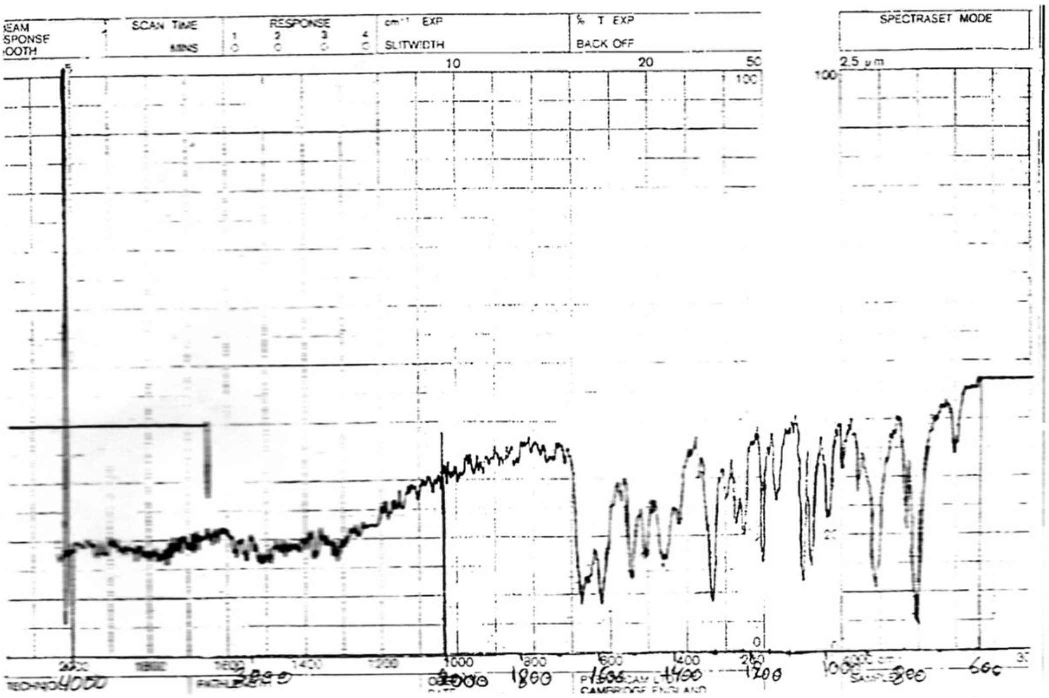
21- E.J.Al.Saade and A.Mihsan " Inorganic and Coordinatin Chemistry " Arabic Version (1988) .

22-A.I.Kuzayakov , N.N.Kabankova,E.N.Moskvitina and Yu.Ya .Kuzyakov ,Vestn. Mosk.Univ.Khim , 14 (16) 645(1973) .

23-A.J.Pilipenko,L.LShevchonko and L.A.Zynzy,Russ.J.Inorg.Chem., 18,66(1973).

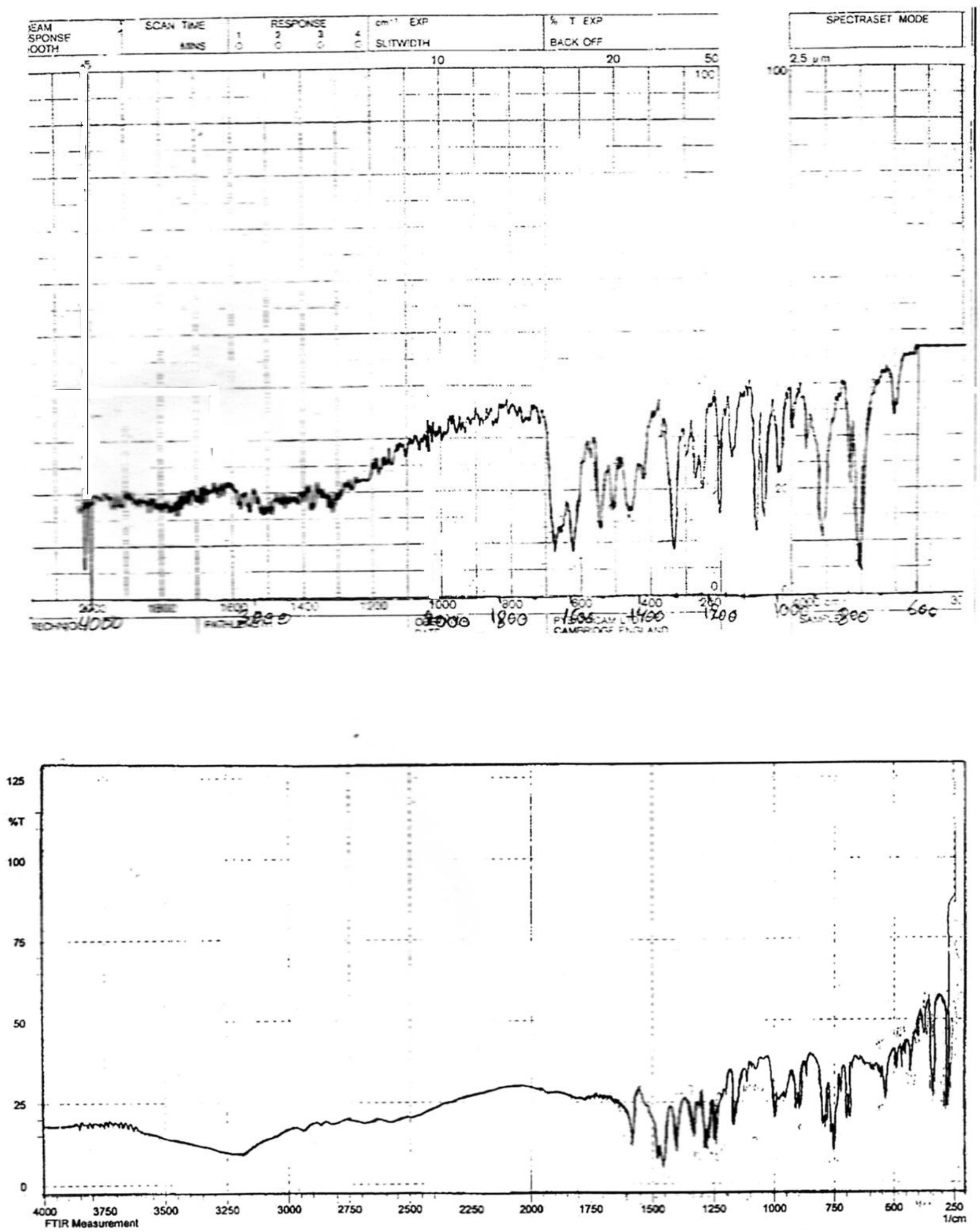
24-A.E.Sultan.M.Sc.Thesis ,Al-Mustansiria.University (2005).

T%

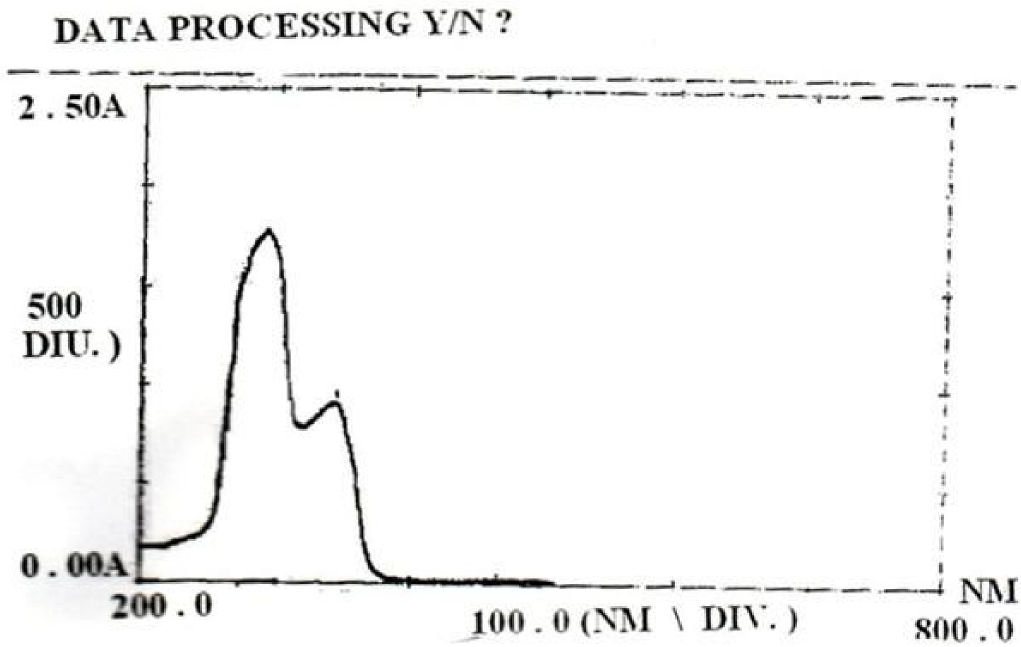



Wave numbers$Cm^{-1}$

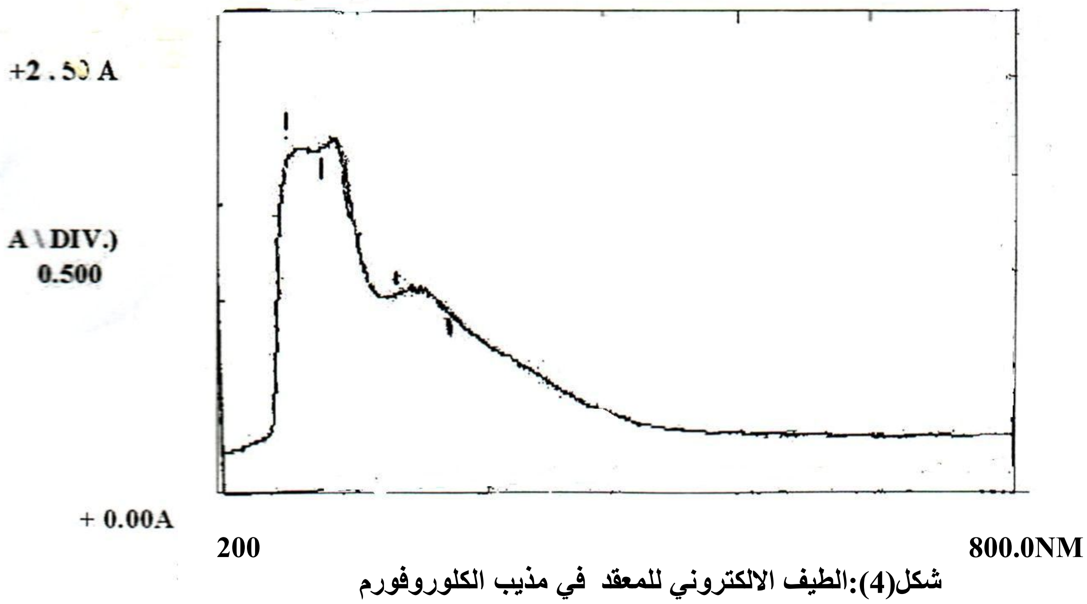
**شكل (1) : يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند**




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

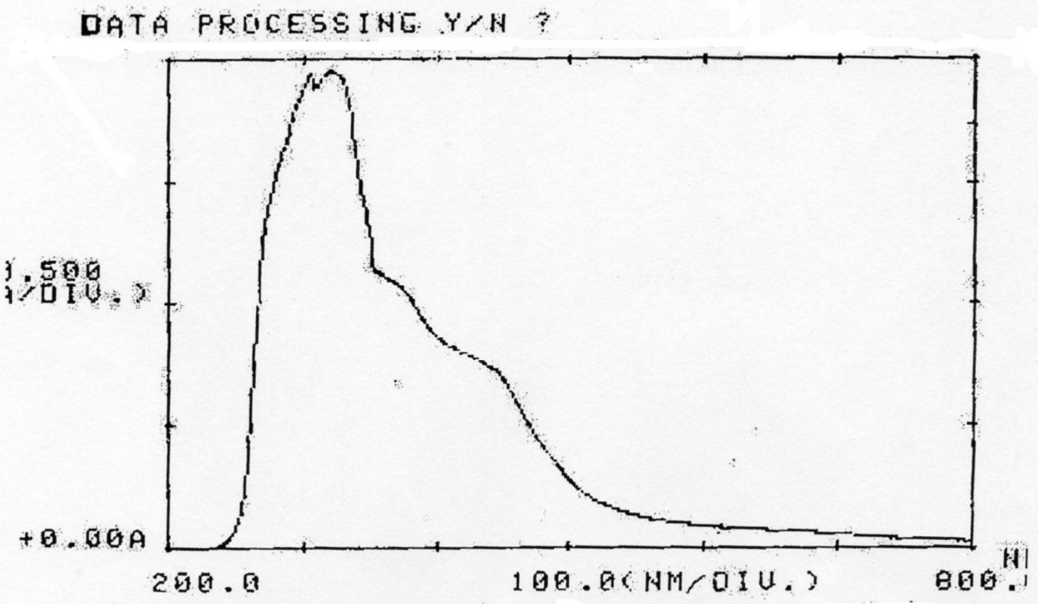



**شكل (3): الطيف الالكتروني لليكاند في مذيب الكلوروفورم.**




**شكل(4):الطيف الالكتروني للمعقد في مذيب الكلوروفورم**

**شكل(5):طيف الامتصاص للمعقد في مذيب الدايوكسان قبل التشعيع**




شكل (7): طيف الامتصاص للمعقد في مذيب رابع كلوريد الكاربون بعدعملية التشعيع