

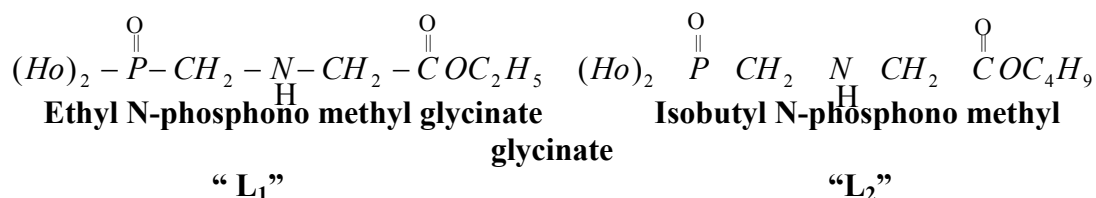
تحضير وتشخيص بعض معقدات العناصر الانتقالية لليكاند اثيل N- فوسفونو مثيل  
كلايسينيت، وايزوبوتيل - فوسفونو مثيل كلايسينيت كمبيدات لاعضوية +

## Synthesis and identification of some transition metal complexes of Ligand ethyl N-Phosphono methyl glycinate Isobutyl N- Phosphonomethyl glycinate as inorganic herbicides

د. حكمت رزوقي يوسف\*      السيده وسن قحطان عبد الأمير\*\*  
د. إحسان عبد الأمير  
جاسم\*\*\*

### المستخلص:

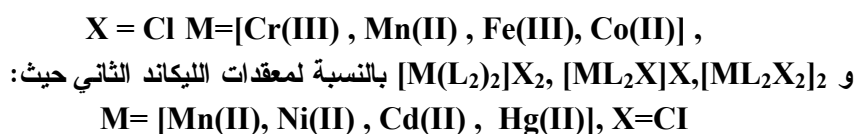
يتضمن هذا البحث تحضير نوعين من مشتقات الكلايفوسيت الاسترية كليكاندات مخلبية وذلك  
بتفاعل الكلايفوسيت الحامضي مع الكحول والذي يعطي الليكاندات ذوي الصيغة التركيبية التالية:



كما ويتضمن البحث تحضير سبع معقدات لهذين اللكيندين مع عدد من ايونات العناصر الانتقالية والتي  
تشمل:



حيث اعطى تفاعل هذين اللكيندين عند ارتباطهما مع ايونات الفلزات معقدات جديدة ذات صيغ  
تركيبية مختلفة، وتتضمن  $[\text{ML}_1\text{X}]\text{X}$ ،  $[\text{ML}_1\text{X}_2]_2\text{X}_2$ ،  $[\text{ML}_1\text{X}_2]_2$ ،  $[\text{ML}_1\text{X}_3]$  بالنسبة لمعقدات  
اليكاند الاول حيث:



وقد تم التحقق من المعقدات المحضرة من خلال التحليل الدقيق للعناصر وقياس نسبة الفلز في  
المعقد باستخدام تقنية الامتصاص الذري ودراستها طيفيا بواسطة اطيف الاشعة تحت الحمراء والاطيف  
الالكترونية بالإضافة الى قياس التوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية لهذه المعقدات كما  
تم تحديد نسبة (الفلز: ليكاند) باستخدام طريقة المتغيرات المستمرة ومن ثم حساب ثابت التكوين  $k_f$   
للمعقدات المحضرة..

<sup>+</sup> تاريخ استلام البحث ٢٠٠٥/٦/١، تاريخ قبول النشر ٢٠٠٥/١٢/٢٠.

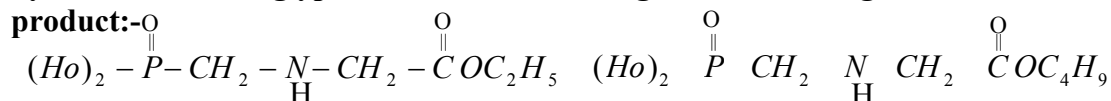
\* استاذ مساعد/ كلية العلوم - الجامعة المستنصرية

\*\* مدرس مساعد/ كلية العلوم - الجامعة المستنصرية

\*\*\* استاذ مساعد/ وزارة العلوم والتكنولوجيا

## Abstract:

This work involves synthesis of two types derivatives of glyphosate esters by reaction of acid glyphosate with alcohol to give the following condensation



Ethyl N-phosphono methyl glycinate  
“L<sub>1</sub>”

Isobutyl N-phosphono methyl  
glycinate  
“L<sub>2</sub>”

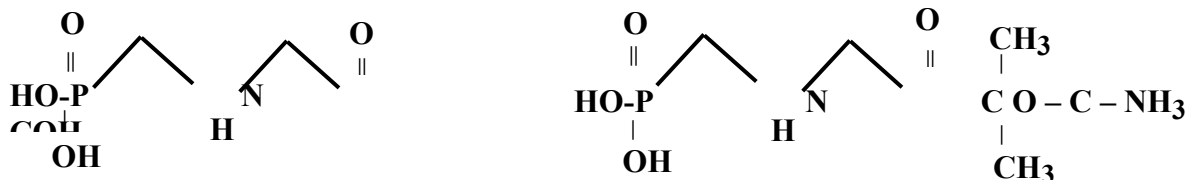
And this work involves prepared seven complexes of these two ligands with number of transition metals [Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II)] these complexes have different general formula: [ML<sub>1</sub>X<sub>3</sub>]; [ML<sub>1</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; [ML<sub>1</sub>X<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X<sub>2</sub>; [ML<sub>1</sub>X]X

That for the first ligand complexes, where M=[Cr(III), Mn(II), Co(II)]X=Cl and [M(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>; [ML<sub>2</sub>X]X; for the second ligand Where M= [Mn(II); Ni(II); Cd(II); Hg(II)], X = Cl

The structure elucidation of prepared complexes was established by using (C.H.N) analysis, the percentage of the metal by atomic absorption technique; also the IR; UV as well as the molar conductance and the magnetic susceptibility were measured for some complexes. The molar ratio (metal: ligand) was determined by continuous variation. The formation constant (k<sub>f</sub>) was calculated for these complexes.

## المقدمة:

يعد الكلايفوسيت من المبيدات العضوية المهمة ويرمز له (Glyph.)، اسمه العلمي (N-phosphono methyl glycine) والصيغة الجزيئية له (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P) متواجد في الاسواق التجارية بصيغة ملح ايزوبرويل امين (Iso propylamine) (IPA) كمبيد غير انتقائي للنباتات الحولية والمعمرة والشكل (١) يبين صيغ الكلايفوسيت كحامض وملح.



شكل (١)

وقد بينت دراسات الاشعة تحت الحمراء والاشعة السينية والاطياف الالكترونية وقياسات (NMR) ان التناسق في الكلايفوسيت يتم عن طريق نتروجين مجموعة الامين الثانوي واوكسجين مجموعة الفوسفونيت واوكسجين المجموعة الكربونيلية [1-8] حيث قام الباحث (Vaseetha) وجماعته [2] بتحضير سلسلة من المعقدات لمشتقات الكلايفوسيت في وسط قاعدي تعطي الصيغ  $[M(L)_2]$  بالنسبة لايونات  $[Ca(II)]$   $[Mg(II)]$  و  $[ML.(H_2O)_3]$  لايونات  $[Fe(II), Ni(II)]$  و  $[ML.H_2O]$  لايون  $Cu(II)$  حيث يتفاعل الليكاند بنسبة 1:2 (ليكاند : فلز) بالنسبة للكالسيوم والمغنيسيوم فيتخذ شكل ثماني السطوح ايضا الحديد والنيكل الثنائي فيتخذ شكل ثماني السطوح ولكن بنسبة (1:1) مع دخول ثلاث جزيئات ماء ضمن التناسق مع النحاس فيتخذ شكل المربع المستوي مع جزيئة ماء ضمن الكرة التناسقية. اما الباحث (Robert) [3] فقد حضرت معقدات  $[Zn(II), Fe(II), Cd(II), Mn(II)]$  في وسط حامضي حيث تبين ان الليكاند يسلك كليكاند ثلاثي السن ويتناسق بنسبة (1:2) ويتخذ الصيغة  $[M(L)_2]$  بالنسبة لايونات  $[Zn(II), Fe(II), Mn(II)]$  اما النحاس فيتخذ الصيغة  $[ML.H_2O]$  فيكون رباعي التناسق اما الباحث (Terevor) وجماعته [4] فقد حضروا معقدات البلاتين مع الكلايفوسيت في وسط حامضي باستخدام  $IM HCl$  وتبين ان الليكاند يرتبط عن طريق اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل حيث تفقد البروتون بشكل جزئي فيعطي  $[Pt(L)(NH_3)_2.H_2O]$ ، ويرتبط عن طريق اوكسجين المجموعة الكربوكسيلية وايضا يعطي  $[Pt(L)(NH_3)_2.H_2O]$ . تتكون هذه المعقدات عند تفاعل الكلايفوسيت مع  $[Pt(L)](NH_3)_2.H_2O^{+2}$ ، اما عند تفاعله مع  $K_2PtCl_4$  فيتكون المعقد  $[Pt(L)]^{2-}$  حيث يتم التناسق عن طريق مجموعة الامين الثانوي واوكسجين المجموعة الكربوكسيلية. كما درس الباحثون تفاعل الكلايفوسيت مع مجموعة الاتربة القلوية حيث درس الباحث (Dialins) [5] مثل هذه التفاعلات وتبين الليكاند بتناسق بهيئة دايمر ويتناسق مع اوكسجين مجموعة الفوسفونيت والمجموعة الكربونيلية ويتكون معقدات رباعية التناسق جسرية ويعطي الصيغ  $[ML(H_2O)]_2$  مع ايونات  $Ba(II)$ ،  $Ca(II)$  والمغنيسيوم  $Mg(II)$  يعطي الصيغة  $[ML(H_2O)_4]$ . اما الباحث (Scott). وجماعته [6] فقد قاموا بتحضير معقدات الكلايفوسيت مع  $[Al(III), Na(I), Ca(II)]$  وتبين ان الليكاند يرتبط من خلال اوكسجين مجموعة الفوسفونيت والمجموعة الكربوكسيلية وتعطي الصيغ  $[ML(H_2O)_4]$  حيث يتخذ شكل ثماني السطوح مع دخول اربع جزيئات ماء في التناسق.

يعمل الكلايفوسيت ومعقداته على تثبيط تكوين انزيم EPS-3- (5-enolpyruvyl shikimate-3-phosphate) [7] الذي يعمل بدوره على تكوين الاحماض الامينية الاروماتية للنبات وهي ( Tyrosien, Tryptophane, Phenylalanin) وبذلك يؤدي الى موته نتيجة توقف تكوين الكلوروفيل ومركبات البورفيرين (proiphirin) المتواجد بشكل اعتيادي في النبات. ويمنع تحلل الحامض الاميني الاروماتي (phe) [8].

الجزء العملي:-

المواد الكيميائية:

تم استخدام املاح الفلزات سداسي الماء كلوريد الكروم (III)، رباعي الماء كلوريد المنغنيز (II)، كلوريد الحديدك (III)، كلوريد الكوبلت (II)، سداسي الماء كلوريدالنيكل (II)، كلوريد الزئبق (II)، ثنائي الماء كلوريد الكادميوم (II) والمجهزة من شركة BDH او Fluka، ملح ايزوبروبيل امين (شركة الطارق العامة).

## الأجهزة المستخدمة:-

لقد تم تشخيص ودراسة المعقدات المحضرة باستخدام التقنيات الآتية:-

تم تعيين درجات انصهار المعقدات باستعمال الجهاز الحراري الكهربائي نوع (Gallen kamp). كما تم تحليل العناصر الدقيقة (C.H.N) في مختبرات الاستكشافات النفطية باستخدام جهاز نوع (Elemental Analyzer) وتم تعيين نسبة الفلز باستخدام تقنية الامتصاص الذري (Atomic absorption) في مختبرات الطاقة الذرية باستخدام جهاز (Shimadzu-A-A680G, Flame spectrophotometer). وتم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز (P.U. 9512 pye Unicam L.T.D. ) (spectrophotometer Infrared) في المنطقة المحصورة ما بين ( $4000-600\text{cm}^{-1}$ ) باستخدام قرص (KBr) بالنسبة لليكاندات و ( $4000-200\text{cm}^{-1}$ ) باستخدام قرص (CsI) بالنسبة للمعقدات المحضرة بدلالة العدد الموجي. وتم تسجيل الأطياف الإلكترونية للمعقدات المحضرة وليكانداتها باستخدام جهاز (Hitachi UV-2000 Spectrophotometer) وقد تم القياس بدرجة حرارة المختبر باستعمال خلايا لكوارتز ذات مسار ضوئي طوله ( $1.0\text{ cm}^{-1}$ ). كما تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية بواسطة جهاز (Molar conductivity Measurment) وسجلت التوصيلية الكهربائية المولارية لجميع المعقدات المحضرة في المذيب المناسب. وقيست المغناطيسية للمعقدات باستخدام طريقة فاراداي باستخدام جهاز نوع (Balance Magnetic Susceptibility Model MSB-MKI).

### (١) تحضير الليكاند Ethyl-N-phosphono methyl glycinate ( $L_1$ )

أذيب ( $0.0355\text{mol.},6\text{gm}$ ) من الكلايفوسفيت (Clyph.) في ( $0.26\text{mol.},12\text{mL}$ ) من الإيثانول ويمرر عليه غاز (HCl) واجري التصعيد لمدة ساعتين إلى أن يتحول المزيج من أبيض إلى رائق ثم يبخر الإيثانول بوضع المزيج في حمام مائي بدرجة ( $70^\circ\text{C}$ ). ثم يترك ليبرد في درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ\text{C}$ ) إلى أن يتحول المزيج إلى مادة زيتية شفافة ويمكن التخلص من أيون الكلوريد بإضافة ( $0.077\text{mol.},4\text{mL}$ ) من ثلاثي إيثيل أمين مع ( $0.21\text{mol.},4\text{mL}$ ) إيثانول ثم يمزج الناتج جيدا إلى أن يتحول إلى مادة بيضاء زيتية ثم تغسل المادة الزيتية بعد إذابتها في كل مرة بـ ( $4\text{mL}$ ) من الإيثانول لخمس مرات متتالية مع التحريك المستمر فتتحول إلى راسب أبيض، يرفع الراسب ويجفف وتتم إعادة بلورته بواسطة محلول من  $5\text{ml}$  من الماء لمقطر فيتم الحصول على مادة بيضاء نسبة منتوجها ( $39\%$ ). ويوضح الجدول (1) الخصائص الفيزيائية لليكاند المحضر ومعقداته.

### (٢) تحضير Isobutyl N-Phosphono methyl glycinate ( $L_2$ )

أذيب ( $0.0355\text{mol.},6\text{gm}$ ) من الكلايفوست (Clyph.) في ( $0.6\text{mol.},12\text{mL}$ ) إيزوبيوتانول (Isobutanol) ويمرر على المزيج غاز (HCl) ثم يصعد المزيج لمدة ساعتين ونصف تقريبا إلى أن يتحول إلى رائق. ويبخر المحلول بوضعه في حمام مائي بـ ( $100^\circ\text{C}$ ) ثم يترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وبذلك يتحول إلى مادة زيتية شفافة وتضاف إلى المادة الزيتية مزيج ( $0.067\text{mol.},4\text{mL}$ ) من ثلاثي إيثيل أمين (triethylamine) ( $0.135\text{mol.},10\text{mL}$ ) من إيزوبيوتانول ثم يمزج جيدا بدرجة حرارة الغرفة

(25°C) الى ان يتحول الى مادة زيتية كثيفة بيضاء، وتمت اذابة المادة الزيتية بالكحول وغسلت بالايثر (3mL) اربع الى خمس مرات مع التحريك المستمر فيتحول المزيج الى راسب ويجفف وتم اعادة بلورته بواسطة اضافة محلول (5mL) من ايزوبيوتانول مع (5mL) من الماء المقطر فيتم الحصول على بلورات بيضاء ناعمة جداً.

### تحضير معقدات الليكاند (L<sub>1</sub>) مع كلوريدات الايونات الفلزية للعناصر [Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II)]

يضاف (0.001mol.) من كلوريدات الفلزات المبينة اعلاه مع مزيج من الكحول الايثيلي من (5mL) مع الماء المقطر (5mL) الى الليكاند (L<sub>1</sub>) ثم يجرى للمزيج عملية التصعيد العكسي لمدة ساعة الى ساعة ونصف حيث يبرد المزيج ويتحول الى راسب وتعاد بلورة الرواسب باضافة (5mL) من الايثانول مع (5mL) من الماء المقطر وبالتسخين والتبريد يتم الحصول على راسب نقية.

### تحضير معقدات الليكاند (L<sub>2</sub>) مع كلوريدات الايونات الفلزية [Mn(II), Ni(II), Hg(II), Cd(II)]

يضاف (0.001mol.) من كلوريدات الفلزات الى مزيج من الكحول الايثيلي بحدود (5mL) مع الماء المقطر (5mL) الى الليكاند (L<sub>2</sub>) ثم تجرى للمزيج عملية التصعيد لمدة ساعة الى ساعة ونصف تقريباً ويبرد المزيج فيتحول الى راسب وتعاد بلورة هذه الرواسب باضافة (5mL) من الايثانول مع (5mL) من الماء المقطر وبالتسخين والتبريد يتم الحصول على راسب نقية.

جدول (1) الخصائص الفيزيائية لمعقدات الليكاند (L<sub>1</sub>)

رمز المركب	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار °C	نسبة المنتج %
L <sub>1</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP	ابيض	203-204	39
A <sub>1</sub>	[Cr(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>3</sub> ]	اخضر غامق	over 300 Dec.	79
A <sub>2</sub>	[Mn(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	ابيض	over 300 Dec.	80
A <sub>3</sub>	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	اصفر	over 300 Dec.	78
A <sub>4</sub>	[Co(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	ازرق غامق	223-225	77

جدول (2) الخصائص الفيزيائية لمعقدات الليكاند (L<sub>2</sub>)

رمز المركب	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار °C	نسبة المنتج %
L <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP	ابيض	208.5	38
B <sub>1</sub>	[Mn(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	ابيض	over 300 Dec.	68
B <sub>2</sub>	[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	اصفر مخضر	over 300 Dec.	68
B <sub>3</sub>	[Cd(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	ابيض	273-274 Dec.	73
B <sub>4</sub>	[Hg(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	ابيض	290-292	84

## النتائج والمناقشة:

أطياف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الليكاند  $L_1$  ثلاثة حزم امتصاص مهمة تعود الى المجاميع الفعالة  $C=O$ ,  $P=O$ ,  $OH$ , حيث اظهر حزمة ضعيفة وعريضة في  $3018\text{cm}^{-1}$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي للـ  $(N-H)$  وظهور حزمة حادة قوية في  $1744\text{cm}^{-1}$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(C=O)$  وظهور حزمتين في  $(1272,1249\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(C-O)$  وكذلك ظهور حزمة في  $(1100,1160\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(P=O, P-O)$  وظهور حزمة عريضة ضعيفة في  $(2561,1614\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(O-H)$  [11,9].

كما أظهر طيف الليكاند  $L_2$  حزمة في  $(3025\text{cm}^{-1})$  دلالة على الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(NH)$  وقد لوحظ ظهور حزمة قوية في  $(1732\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(C=O)$  وظهور حزمتين في  $(1245,1270\text{cm}^{-1})$  تعود الى  $(C-O)$  كما أظهر طيف هذا الليكاند ظهور حزمة قوية في  $(1118\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(P=O)$  وحزمة ضعيفة في  $(2630,2700\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(O-H)$ .

ومن خلال دراسة اطياف معقدات كلوريدات الفلزات لليكاند  $L_1$  [ $Cr(III)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$ ] تم تسجيل الانحرافات الحاصلة في حزم الامتصاص الرئيسية لليكاند كما هو مبين في جدول (3) وهي  $(C=O)$ ،  $(P=O)$ ،  $(N-H)$  حيث ازيحت الاولى بمقدار  $(10,14\text{cm}^{-1})$  اما حزم  $(C-O)$  فلم تزاح اما مجموعة  $(P=O)$  ازيحت بمقدار  $(8-10\text{cm}^{-1})$  دلالة على تناسق الفلز مع الليكاند عن طريق اوكسجين مجموعة الفوسفونيت كما يلحظ ازاحة مجموعة  $(NH)$  بمقدار  $(6-8\text{cm}^{-1})$  تؤكد على تناسق الذرة  $(N)$  [13,12] كما ظهرت حزم جديدة واضحة في ترددات واطئة في المدى  $(312-585\text{cm}^{-1})$  تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة  $(M-Cl-M, M-Cl, M-O, M-N)$  [14].

وعند دراسة اطياف معقدات الليكاند  $L_2$  باستعمال كلوريدات الفلزات [ $Hg(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ] نلاحظ ظهور ازاحات عند تناسق الفلزات مع الليكاند حيث نلاحظ ازاحة الحزمة العائدة لمجموعة  $(C=O)$  بمقدار  $(12-14\text{cm}^{-1})$  وكذلك ازيحت القمة العائدة لمجموعة  $(P=O)$  بمقدار  $(6-8\text{cm}^{-1})$  اما القمة العائدة لمجموعة  $P-O$  لم تزاح ما يدل على تناسق الفلز عن طريق  $P=O$  وليس عن طريق  $P-O$ . وكذلك مما يعزز هذه النتيجة عدم ازاحة القمة العائدة لمجموعة  $(O-H)$  وكما يلاحظ ازاحة القمة العائدة لـ  $N-H$  بمقدار  $(8-12\text{cm}^{-1})$  يدل على التناسق وهذه القيم تدل على ان الليكاند يتناسق كليكاند مخلبي ثلاثي السن يرتبط عن طريق  $(O, N, O)$  ومما يعزز ارتباط الفلز ظهور حزم جديدة في منطقة الترددات الواطئة تعود لمجموعة  $(M-Cl-M, M-Cl, M-O, M-N)$  [14,11,10] والجدول (4) يبين اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند  $L_2$  ومعقداته.

الجدول (3) يبين اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند  $L_1$  ومعقداته

Compound	N-H $\text{cm}^{-1}$	C=O $\text{cm}^{-1}$	P=O $\text{cm}^{-1}$	P-O $\text{cm}^{-1}$	M-N $\text{cm}^{-1}$	M-O $\text{cm}^{-1}$	M-Cl $\text{cm}^{-1}$	M-Cl-M $\text{cm}^{-1}$
$C_5H_{12}O_5NP$	3018	1744	1160	1100	—	—	—	—
$[cr(C_5H_{12}O_5NP)Cl_3]$	3012	1734	1152	1102	481	508	320	—

						554		
$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_2]_2$	3012	1730	1152	1100	477	506	290	218
						566	333	
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_2]_2\text{Cl}_2$	3010	1732	1150	1100	460	544	298	215
						556	350	
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}]\text{Cl}$	3010	1733	1150	1102	478	480	302	—
						506		

الجدول (4) يبين اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند  $L_2$  ومعقداته

Compound	N-H $\text{cm}^{-1}$	C=O $\text{cm}^{-1}$	P=O $\text{cm}^{-1}$	P-O $\text{cm}^{-1}$	M-N $\text{cm}^{-1}$	M-O $\text{cm}^{-1}$	M-Cl $\text{cm}^{-1}$	M-Cl-M $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NP}$	3025	1732	1181	1100	—	—	—	—
$[\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_2]_2$	3017	1718	1174	1100	460	495 484	333	251
$[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}]\text{Cl}$	3015	1718	1175	1100	434	510 532	360	—
$[\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}]\text{Cl}$	3013	1720	1775	1100	560	410 478	350	—
$[\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NP})_2]\text{Cl}_2$	3014	1720	1173	1100	405	500 533	352	—

### تحليل العناصر:

شخصت الليكاندات المحضرة ( $L_1$ ,  $L_2$ ) ومعقداتها من خلال التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) كما تم تشخيص المعقدات من خلال تقنية الامتصاص الذري اللهب.

جدول (5) يمثل التحليل الدقيق لليكاند  $L_1$  ومعقداته

رمز المركب	الصيغة الجزيئية	C%		H%		N%		M%	
		نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
$L_1$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP}$	32.70	32.14	6.55	5.90	7.65	8.32	—	—
$A_1$	$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_3]$	16.83	16.2	3.37	3.11	3.93	2.60	14.6	14.00
$A_2$	$[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_2]_2$	9.28	2.45	1.85	1.76	2.16	1.9	17.01	17.22
$A_3$	$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}_2]_2\text{Cl}_2$	8.34	3.00	1.66	1.24	1.94	0.92	15.54	15.31
$A_4$	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NP})\text{Cl}]\text{Cl}$	11.24	11.62	11.45	11.11	2.29	1.7	2.67	2.31

الجدول (6) يمثل التحليل الدقيق لليكاند  $L_2$  ومعقداته

رمز	الصيغة الجزيئية	C%	H%	N%	M%
-----	-----------------	----	----	----	----

المركب		نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
L <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP	45.97	44.13	8.74	8.34	7.65	8.42	—	—
B <sub>1</sub>	[Mn(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	17.61	17.01	3.35	3.21	2.93	1.31	23.04	23.13
B <sub>2</sub>	[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl] <sub>2</sub> Cl	23.60	23.21	4.51	3.90	3.94	2.82	16.5	16.26
B <sub>3</sub>	[Cd(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl] Cl	20.56	19.82	3.91	3.24	3.42	2.61	27.5	27.66
B <sub>4</sub>	[Hg(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP) <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub>	16.9	16.5	3.41	3.21	2.81	2.02	40.3	39.8

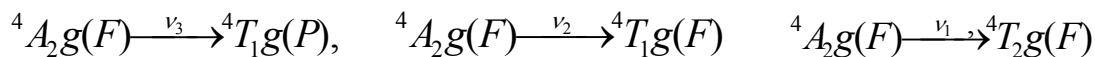
### القياسات المغناطيسية والاطياف الالكترونية والتوصيلية المولارية:

أظهر طيف الليكاند L<sub>1</sub> حزمتي امتصاص تقع الاولى عند موقع (208nm) والثانية عند الموقع (254nm) على التوالي حيث تكون شدة الحزمة الاولى اعلى من الثانية وتعود الى الانتقالات  $\pi - \pi^*$  و  $n - \pi^*$  اما الليكاند L<sub>2</sub> فقد اظهر ايضا حزمتي انتقال عند (209nm) و (247nm) والتي تعود الى نفس انتقالات L<sub>1</sub>.

ويمكن الاستعانة بنتائج الاطياف الالكترونية سوية مع نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية وكذلك التوصيلية الكهربائية لاقتراح الشكل الهندسي للمعقدات المحضرة وتبين الجداول (7,8) حزم الامتصاص الالكترونية والانتقالات الالكترونية العائدة للمعقدات المحضرة.

### معقد Cr(III):

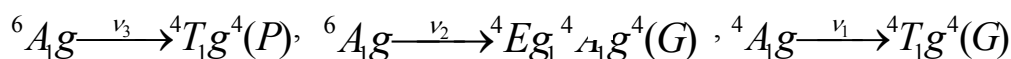
اظهر الطيف الالكتروني لمعقد (A<sub>1</sub>) الاخضر اللون ثلاث حزم طيفية عند (16338cm<sup>-1</sup>) و (2282cm<sup>-1</sup>) و (33821cm<sup>-1</sup>) والتي تعود الى الانتقالات الآتية:



والحزمة الأخيرة قريبة جدا او متداخلة مع حزمة انتقال الشحنة التي تحتاج الى طاقة عالية كما ان قيمة (  $\nu_2/\nu_1=1.39$  ) التي تقع ضمن مدى المعقدات الثمانية السطوح للكروم الثلاثي (1.32-1.42) [17-15] كما اظهر قيمة العزم المغناطيسي (  $\mu_{\text{eff}}=3.9\text{B.M}$  ) وهذه القيمة قريبة جدا من القيمة النظرية (  $\mu_{\text{eff}}=3.87\text{B.M}$  ) مما يدل على ان المعقد تناسق بشكل سداسي عالي البرم [18] (  $T_2g^3eg^0$  ) وبالاستناد الى هذه النتائج ونتيجة التحليل الكمي للفلز باستخدام تقنية الامتصاص الذري وقياسات التوصيلية المولارية للمعقد تبين ان المعقد له الصيغة التركيبية [Cr(L<sub>1</sub>)Cl<sub>3</sub>].

### معقد Mn(II):

اظهر الطيف الإلكتروني لمعقد (A<sub>2</sub>) ذو اللون الوردي ثلاث حزم انتقال عند (1783cm<sup>-1</sup>) و (26888cm<sup>-1</sup>) و (3843cm<sup>-1</sup>) والتي تعود الى الانتقالات الآتية:

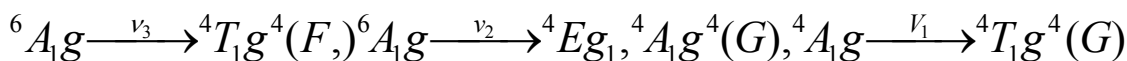


ان اللون الوردي يميز معقدات المنغنيز ثمانية السطوح عن رباعية السطوح الغامقة اللون [20-19] اما المعقد B<sub>1</sub> ذو اللون الابيض ايضا يعطي ثلاث حزم عند (18132cm<sup>-1</sup>)، وعند (27173cm<sup>-1</sup>) وعند (3367cm<sup>-1</sup>) تعود الى نفس الانتقالات لمعقد A<sub>2</sub>.

وكانت هذه المعقدات دايا مغناطيسية وبذلك تدل على انها دايمر ومن نتائج التوصيلة وتقنية الامتصاص الذري اقترحت الصيغة التركيبية  $[Mn(L_1)Cl_2]_2$  لمعقد  $A_2$ ، و  $[Mn(L_2)Cl_2]_2$  لمعقد  $B_1$ .

### معقد (III) Fe :

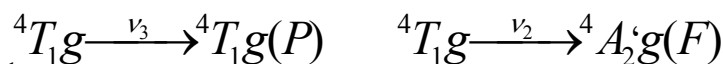
تكون اطيف  $d^5$  خالية من امتصاص نقل الشحنة وحيث اعطى المعقد  $A_3$  ذو اللون الاصفر الفاتح ثلاث حزم في  $(16282cm^{-1})$ ،  $(28521cm^{-1})$ ،  $(3333cm^{-1})$  تعود الى الانتقالات الاتية على التوالي:



وبذلك يكون المعقد ثماني السطوح<sup>[21]</sup> بالاتفاق مع نتيجة الحساسية المغناطيسية حيث تبين ان المعقد دايمر حيث كان العزم المغناطيسي  $(\mu_{eff} = 0.0B.M)$  وكذلك مع نتائج التوصيلية المشار اليها في الجدولين (9), (10) والامتصاص الذري لذا اقترحت الصيغة  $[Fe(L_2)Cl_2]_2Cl_2$ .

### معقد (II) Co :

يلحظ في اطيف المعقد  $A_4$  ظهور حزميتين اذ تتكون الحزمة الثانية بهيئة كنف للحزمة الاولى في  $(16713cm^{-1})$ ،  $(18444cm^{-1})$ ،  $(27672cm^{-1})$  تعود الى الانتقالات الاتية:



اما القيمة الاخيرة تعود الى حزمة انتقال الشحنة. اما  $\nu_1$  فقد حسبت وكانت تساوي  $(9200cm^{-1})$ ، وقيمة  $\nu_1/\nu_2 = 1.82$  تقع ضمن مدى ثمانية السطوح المشوه كونها اقل من ثماني السطوح المنتظم (-2.15)، كما ان تحول لون المعقد من الازرق في الحالة الصلبة الى الوردي بعد الاذابة دلالة على ان الماء المقطر بعد الاذابة دخل في عملية التآصر مع أيون الكوبلت<sup>[24-20]</sup> كما ان العزم المغناطيسي كان  $(\mu_{eff} = 4.6B.M)$  وبالاعتماد على القياسات الاخرى المذكورة سابقا اقترحت الصيغة  $[Co(L_1)Cl]Cl$ .

### معقد (Ni) (III) :

اظهر طيف المعقد  $B_2$  حزميتين في  $(16232cm^{-1})$ ،  $(23212cm^{-1})$ ، تعود الى الانتقالين:



وهذين الانتقالين بالاتفاق مع قيمة العزم المغناطيسي  $(\mu_{eff} = 3.3B.M)$  تبين ان المعقد هو رباعي السطوح<sup>[26,25]</sup> ولذلك اقترحت الصيغة الاتية:  $[Ni(L_2)Cl]Cl$ .

### معقدات (II) Hg ، (II) Cd :

لا يحتوي معقد  $B_3$  على اطيف (d-d) لكونه ممثليء وشخص عن طريق القياسات الاخرى حيث ان هذه المعقدات يميل الى تكوين عدد تناسقي<sup>(4)</sup>. وبذلك اقترحت الصيغة التركيبية  $[Cd(L_2)Cl]Cl$ ، اما المعقد  $B_4$  فكان التفاعل بنسبة (1:2) وحيث يمكن تفسير ارتباط على المعقد وشكله عن طريق الاشعة تحت الحمراء، والتوصيلية الكهربائية المشار اليها في الجداول (9)، (10) وتقنية الامتصاص الذري اذ ان الترتيب الالكتروني ( $d^{10}$ ) لذلك تكون الاطيف الالكترونية ذات فائدة قليلة وبذلك اقترحت الصيغة  $[Hg(L_2)_2]Cl_2$ .

جدول (7) يبين حزم الامتصاص والانتقالات الإلكترونية لمعدنات الليكاند  $L_1$

الصيغة الجزيئية	حزم الامتصاص $cm^{-1}$	تشخيص الانتقال	العزم المغناطيسي B.M	الشكل المقترح
$[Cr(C_5H_{12}O_5NP)Cl_3]$	16338 2282 33821	${}^4A_2g(F) \xrightarrow{\nu_1} {}^4T_2g(F)$ ${}^4A_2g(F) \xrightarrow{\nu_2} {}^4T_1g(F)$ ${}^4A_2g(F) \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_1g(P)$	3.9	(oh)
$[Mn(C_5H_{12}O_5NP)Cl_2]_2$	17831 26888 3843	${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_1} {}^4T_2g(G)$ ${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_2} {}^4Eg, {}^4A_1g(G)$ ${}^6A_2g \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_1g(P)$	0.0	(oh) <sub>2</sub>
$[Fe(C_5H_{12}O_5NP)Cl_2]_2Cl_2$	16282 28521 3333	${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_1} {}^4T_1g(G)$ ${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_2} {}^4Eg, {}^4A_1g(G)$ ${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_1g, {}^4(F)$	0.0	(oh) <sub>2</sub>
$[Co(C_5H_{12}O_5NP)Cl]Cl$	16713 18444 27672	${}^4T_1g \xrightarrow{\nu_2} {}^4A_2g(F)$ ${}^4T_1g \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_1g(P)$ C.T	4.6	T.h

جدول (8) يبين حزم الامتصاص والانتقالات الإلكترونية لمعدنات الليكاند  $L_2$

الصيغة الجزيئية	حزم الامتصاص $cm^{-1}$	تشخيص الانتقال	العزم المغناطيسي B.M	الشكل المقترح
$[Mn(C_7H_{16}O_5NP)Cl_2]_2$	18132 27173 3367	${}^4A_1g \xrightarrow{\nu_1} {}^4T_2g(G)$ ${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_2} {}^4Eg, {}^4A_1g(G)$ ${}^6A_1g \xrightarrow{\nu_3} {}^4T_1g(P)$	0.0	(oh) <sub>2</sub>
$[Ni(C_7H_{16}O_5NP)Cl]Cl$	16232 23212	${}^3T_1(F) \xrightarrow{\nu_1} {}^3T_2(F)$ ${}^3T_1(F) \xrightarrow{\nu_2} {}^3T_1(P)$	3.3	T.h
$[Cd(C_7H_{16}O_5NP)Cl] Cl$	3823 4555 C.T	—————	0.0	T.h
$[Hg(C_7H_{16}O_5NP)_2] Cl_2$	3721 4221	—————	0.0	T.h

جدول (9) يبين قيم التوصيلية المولارية  $10^{-3}M$  لمعدنات الليكاند  $L_1$  في مذيب (الماء المقطر)

رمز المعقد	الصيغة الجزيئية	التوصيلية المولارية
------------	-----------------	---------------------

		$\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
A <sub>1</sub>	[Cr(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>3</sub> ]	27
A <sub>2</sub>	[Mn(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	18
A <sub>3</sub>	[Fe(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	268
A <sub>4</sub>	[Co(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl] <sub>2</sub> Cl	178

جدول (10) يبين قيم التوصيلية المولارية  $10^{-3} \text{M}$  لمعقدات الليكاند L<sub>2</sub> في مذيب (الماء المقطر)

رمز المعقد	الصيغة الجزيئية	التوصيلية المولارية $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
B <sub>1</sub>	[Mn(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	22
B <sub>2</sub>	[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	148
B <sub>3</sub>	[Cd(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	158
B <sub>4</sub>	[Hg(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	300

#### ايجاد الصيغة التركيبية للمعقدات:

لكل معقد ثابت تكوين معين الذي يتفق مع ثابت التحلل الذي يدعى في بعض الاحيان ثابت عدم الاستقرار. فكلما ازدادت قيمة ثابت التكوين (الاستقرار) ازدادت استقرارية المعقدات المتكونة<sup>[28,27]</sup> وبصورة عامة يمكن ايجاد ثابت التكوين من خلال حسابات حركية التفاعلات او من خلال الحسابات الالكتروكيميائية او من خلال طريقة الحسابات الطيفية التي استخدمت في هذا البحث من خلال منحنى المتغيرات المستمرة<sup>[29]</sup> (Method of continuos variation) ويطلق عليها طريقة Job حيث يتم حساب معامل الامتصاص المولاري (Molar extinction coefficient) من شدة الضوء الممتص للنسبة الحجمية التي فيها اقل تركيز لليكاند ثم النسبة الحجمية التي فيها اقل تركيز للفلز على فرض المكونات التي لها تركيز اقل ستفاعل بالكامل ثم يؤخذ معدل القرائتين للحصول على قيمة معامل الامتصاص المولاري، وبعد ذلك يحسب تركيز كل من الليكاند والفلز الداخل في التفاعل (وذلك بطرح التركيز البدائي للمواد المتفاعلة من خلال المعقد المتكون) ليتم حساب ثابت التكوين  $K_f$ .

ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها والموضحة في الجدول (11) نرى ان قيم  $k_f$  تزداد من النيكل الى المنغنيز وهذه النتيجة متفقة مع النتائج العملية لسلسلة ارفنج ويليامز<sup>[28]</sup> حيث تتدرج ثوابت تكوين المعقدات للأيونات ثنائية الشحنة الموجبة حسب الترتيب الآتي: Mn(II) < Co(II) < Ni(II)

جدول (11) قيم  $K_f$  لبعض المعقدات المحضرة

Compound	$K_f \times 10^3$
[Mn(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	0.62
[Co(C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]Cl	0.98
[Ni(C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> NP)Cl]	1.42

#### References :

1. Ivang J.A. and Doohan D.J. , " Weed-Technology" Vol.11(4), P.744-747 (1997).
2. Vasseetha S. and Patrik E.H. , " J. Agric Food Chem.". Vol.36, P.1326-1329 (1988).
3. Robert L.G. "J. Agric. Food Chem." Vol.32. P.1249-1253 (1984).
4. Trevor G.A. , John R.H. and Mahon J.M. , " Inorg. Chem." Vol.25, P.726-734 (1988).
5. Dailus S.S., Gathrime D. Gathrime and S. Graham." Aust. J. Chem. "Vol.53, P.77-81 (2000).
6. Scott J. , Connell M. And Lolyc R. , " J. Agric Food Chem." Vol.37, P.555-560 (1989).
7. Jensen R.A. , " Plant Physiol". Vol.60 , P.164-168 (1986).
8. Amehein N. , Deus B. , Gehrke P. and H. Csteinruken." Plant Physiol." Vol.66, P.830-834 (1980).
9. Shoal S.Y. , " Agrochimica". Vol.25, P.377-384 (1981).
10. Vaseetha S. and Patrick E.H. , " J. Agric. Food Chem." Vol.36, P.1826-1329 (1988).
11. Ashok P.K. , Dhruva C.D. and Harihat H. " Indian J. of chem." Vol.35A, P.324-327 (1996).
12. Patrikh V.M. . "Absorption spectroscopy of organic Molecules" Wiley, New York, Arabic version (1974).
13. Nyauist R.A. and Kagle R.O.. "Infrared spectra of Inorg. Comp." Wiley, New York (1971)
14. Bellamy L.J., "Infrared spectra of complexes Molecules" Wiley, New York (1975).
15. Jueja H.D. and Mush K.H. ". India J. of Chem."Vol. 27A(5), P.451 (1988).
16. Wasey, Bausa R.K. , F.K. Kamil and Schandra, "Transition Met. Chem." Vol.8, P.341-342 (1983).
17. Sharam S. , Chowdhary V. and Parihar M. ." Indian J. of chem.". Vol.28, P.809-811 (1989).
18. Aputel B.T. and Pchaker J.". Indian J. of chem.". Vol.35A, P.483-488 (1986).
19. Nichollas D. in "Complexes and first Row transition chem.". (1988).
20. basu M. and Basu S. " J. Inorg. Nucl. Chem." Vol.30, P.2451-2457 (1968).
21. Mishra L. and K.S. Mishra " Indian J. of Chem." Vol.35A, P.304-307 (1996).
22. Shiravastava V.S. , Bhasin C.P. and Saxena G.C. , " J. Indian Chem. Soc." Vol.LxIII(10) (1990).
23. Tiwari S.K., Rathore D.P. and Prakash S., " J. Indian Chem." Vol.LxI(2), P.108 (1984).
24. PevankaV.K. , Avali V.H. and Mahale V.B. , " Indian J. Chem." Vol. 29A(9), P.890 (1990).
25. Figgis B.N. "Introduction to Ligand Fields", Wiely, New York (1976).
26. Lever A.B. , "Inorganic Electronic Spect". Elsenier, Amstrdam (1968).
27. Huheay J. E. "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", 3rd Ed. Harper and Raw, ew York (1983).
28. Basolo F. and Johnson R. "Coordination Chemistry Benjamin", N.Y., London, Chap.5 (1964).
29. D.A. Skoog "Fundamentals of Analytical Chemistry 5th Ed, Sounders college publishing, New York, Chicago San Francisco (1981).

