اصطناع المركب فينيل 8-كينوليل فوسفات $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)$ PO وتحضير معقده مع الكوبالت (II)

د. معين نعمان*

د. عبد الكريم الحمد**

حاتم بلقيس***

(تاريخ الإيداع 17 / 3 / 2020. قُبِل للنشر في 21 / 7 /2020)

□ ملخّص □

تم اصطناع المركب فينيل 8-كينوليل فوسفات $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$ انطلاقا من الفينول C_6H_5OH وثلاثي كلوريد الفوسفوريل $POCl_3$ و 8-هيدروكسي كينولين C_9H_6NOH ، وذلك من أجل استخدامه في تفاعلات استخلاص الكوبالت (II) عن طريق تعقيده معه، بعد ذلك تم تحديد الثوابت الفيزيائية للمركبات الناتجة ، وتم التأكد من بنيتها باستخدام مطيافية FT-IR و مطيافية ما فوق البنفسجي – المرئي و طيوف H^1NMR و $P^{31}NMR$ ومقارنة النتائج مع المراجع العلمية .

الكلمات المفتاحية : الكوبالت (II)، مركبات فوسفورية، المعادن الانتقالية، 8-هيدروكسي كينولين، معقدات.

*أستاذ مساعد -قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

**أستاذ -قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

***طالب دراسات عليا (ماجستير) -قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

Synthesis of Phenyl -8-Quinolyl Phosphate $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$ and preparation of its Cobalt complex

Dr. Moien Nouman*
Dr. Abd Alkareem Alhamad**
Hatem Balkees***

(Received 17 / 3 / 2020. Accepted 21 / 7 /2020)

□ ABSTRACT □

Phenyl -8- Quinolyl Phosphate $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$ was synthesized via reacting Phenol C_6H_5OH, Phosphorous trichloride $POCl_3$ with 8-hydroxyquinoline C_9H_6NOH, in order to investigate it to form complex with Cobalt (II), which lead to the Cobalt (II) extraction reaction, afterword the physical constants of the prepared ligand and complex were determined. The structure was confirmed by using FT/IR spectroscopy, UV-VIS spectroscopy, ^{1}H-NMR and ^{31}P-NMR spectroscopy and elemental analysis. The given results have been compared with reference studies.

Key words: Cobalt (II) – Phosphoric compounds – Trans metal – 8-hydroxyquinoline - Complexes

* **Associate Professor – Chemical department – Faculty of science – Tishreen university – Lattakia - Syria**
** **Professor – Chemical department – Faculty of science – Tishreen university – Lattakia - Syria**
*** **Master student - Chemical department – Faculty of science – Tishreen university – Lattakia – Syria**

مقدمة

يمتلك الكوبالت ومركباته مجموعة من التطبيقات المتنوعة في العديد من المجالات خاصة في الطب والصناعة، وذلك بسبب خصائصه الفريدة مثل نقطة انصهاره العالية والحفاظ على المتانة والخواص المغناطيسية في درجات الحرارة العالية [1].

يشكل الكوبالت معقدات رباعية الوجوه، وبسبب صغر الاختلاف الطاقي بين معقداته رباعية الوجوه وثمانية الوجوه في كثير من الأحيان فإنه يمكن أن يوجد الشكلان معاً في نفس المحلول [2].

تعتمد الكيمياء العضوية الفوسفورية على وجود مجموعات وظيفية شديدة الاستقرار تحتوي على رابطة فوسفور- أوكسجين- كربون . المشتقات العضوية لحمض الفوسفور تحتوي على المجموعات الوظيفية (P=O) و (P=S) والتي من السهل أن تتشكل وتقاوم التغيرات الكيميائية ويمكنها التساند مع الأيونات المعدنية [3].

يستخدم الكوبالت و المركبات العضوية الفوسفورية بشكل واسع في العديد من التطبيقات:

- في الطب: يعتبر أحد أهم استخدامات الكوبالت هو استخدامه من قبل الكائنات الحية على شكل فيتامين B12 الذي يساعد في تخليق هيموغلوبين الدم ويؤدي نقص هذا الفيتامين الى فقر في الدم وتخلف عقلي [4]. يستخدم نظير الكوبالت المشع-60 في تعقيم الغذاء وتطبيقات علم الأشعة ومعالجة السرطان [5]. تستخدم معقدات الكوبالت بشكل واسع في السنوات الأخيرة في تطبيقات النظم البيولوجية مثل العوامل المضادة للميكروبات والمضادة للبكتريا [6]. تستخدم معقدات الكوبالت في دراسة الحمض النووي ودراسات السمية الخلوية [7].
- في الصناعة: إن اهم استخداماته صناعياً هو صناعة السبائك المميزة المختلفة المقاومة ، حيث أظهرت سبائكه مقاومة عالية للتآكل والتأكسد في درجات الحرارة العالية، لذلك فهي تستخدم في صناعة الآلات و تستخدم بشكل أساسي في تصنيع أدوات التقَطيع عالية الفعالية [1]، كما أن العديد من أملاح الكوبالت لها تطبيقات تجارية واسعة فأوكسيد الكوبالت يستخدم في الزجاج حيث يمنحه لوناً ورديا اذا كان رطباً أو أزرق اذا كان جافاً. تستخدم مركبات الكوبالت كوسائط في العديد من العمليات الصناعية [5] .
- في التطبيقات الزراعية : تعتبر المركبات الأساسية في تصنيع المبيدات الحشرية فمنذ اكتشافها وحتى الان تم تصنيع عدد كبير من المبيدات الحشرية باستخدام استرات الفوسفات والاستغناء عن بعضها بسبب سميته العالية تجاه الانسان و الثديات الأخرى و مايزال العمل مستمراً للحصول على مبيدات حشرية آمنة نسبياً تجاه الانسان [8].
- في التطبيقات الدوائية : تلعب مشتقات حمض الفوسفور دوراً رئيسياً في الأنظمة الحيوية، حيث تشكل استرات الفوسفات العمود الفقري المستقر في الأحماض النووية لذلك تستخدم في علاج الخرف وداء البلهاريست والوهن العضلي عند الانسان وفي علاج قمل الرأس، كما أنها تستخدم في الأدوية البيطرية لمعالجة الطفيليات الخارجية عند الحيوانات مثل جرب الأغنام والقراد، وتستخدم بعض مركباتها في علاج جروح الخيول ومعالجة الامراض الجلدية للقطط والكلاب [7,8, 9].
- في التطبيقات الكيميائية: تستخدم في صناعة غاز الاعصاب و مثبطات اللهب ، كما تستخدم في فصل بعض العناصر من محاليلها كفصل عنصر الزرفوريوم. تضاف استرات الفوسفات الى المنظفات كمواد خافضة للتوتر السطحي ومنظفة ايضاً[10, 11, 12].

تعود التطبيقات العديدة للمركبات العضوية الفوسفورية الى استقرارها الكبير وخاصة بوجود الاوكسجين، حيث تُظهر بنيتها ذرة الفوسفور مُؤكسَدة بدرجة اكسدتها العظمى +5. يمكن بسهولة استبدال الاوكسجين بالكبريت وبالتالي الحصول على مجموعة كبيرة جداً من المركبات [12].

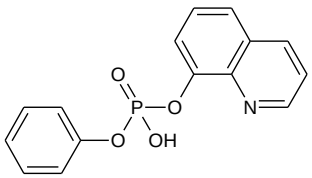
يتوقف ثبات المعقدات المتشكلة بين الكواشف العضوية الفوسفورية والأيونات المعدنية على عدة عوامل:

- منها ما يخص الكاشف العضوي الفوسفوري مثل عدد وطبيعة الذرات المانحة للإلكترونات والترتيب الفراغي لها، تركيب الكاشف العضوي و قوة قاعدية الكاشف [13].
- ومنها ما يخص الأيون المعدني مثل البنية الالكترونية للطبقة الخارجية للأيون، نصف قطره و قوة استقطابه للكاشف العضوي المتعلقة بكثافة الشحنة للأيون المعدني [13].

أهمية البحث وأهدافه :

تبرز أهمية البحث من أهمية معدن الكوبالت ومعقداته واستخداماتهما المتنوعة في الصناعة والطب، وإلى أهمية استرات حمض الفوسفور وقدرتها على استخلاص المعادن الإنتقالية المنحلة وذلك عن طريق تفاعلات التعقيد ، وأيضا أهمية المعقد المحضر في إمكانية استخدامه في الوساطة الكيميائية [14]. يحتوي أيضا المشتق الفوسفوري العضوي المستخدم علي الكينولين في بنيته والمشتقات المحتوية على الكينولين أثبتت فائدتها في علاج العديد من الامراض (كالسرطان والسل ومرض السكر والملاريا والتشنجات) [15].

- يهدف البحث الى تحضير المشتق الفوسفوري فينيل 8-كينوليل فوسفات $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$ ودراسة بعض خواصه الفيزيائية والكيميائية .



- دراسة الخواص التعقيدية لإستر حمض الفوسفور المصنع فينيل 8-كينوليل فوسفات مع الكوبالت(II) ودراسة بنية المعقد الناتج .

طرائق البحث ومواده :

1- المواد المستخدمة :

استخدمت في هذه الدراسة العديد من المواد ذات النقاوة العالية :

فينول C_6H_5OH، ثلاثي كلوريد الفوسفوريل $POCl_3$، 8-هيدروكسي كينوليل C_9H_6NOH، بيريدين C_5H_5N، كلوريد الكوبالت(II) $CoCl_2$، هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$، كلوريد الكاليسيوم $CaCl_2$، خماسي أوكسيد الفوسفور P_4O_{10}، نترات الفضة $AgNO_3$، محلول الامونيا NH_4OH، مذيبات عضوية

2- الأجهزة والأدوات المستخدمة :

استخدمت في هذه الدراسة الأجهزة والأدوات التالية :

- حوجلات مصنفرة أحادية العنق ، مكثف مرتد، مكثف بسيط، مغناطيس، بياشر، حوجلات عادية، قمع فصل، قمع بوخنر ، قمع ترشيح ، جفنات مختلفة الحجم ، وصلات زجاجية مختلفة ، ورق ترشيح ، أنابيب اختبار، أنابيب شعرية ، مضخة هواء ، سخانة ، محرك مغناطيسي .
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجي – المرئي من نوع:

UV-Visible (UV-Visible Spectrophotometer-T60)

كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية

حضرت عينة نقية باستخدام مذيب الايتانول بتركيز 10^{-3} مول/لتر ووضعت في خلية من الكوارتز عند درجة حرارة المخبر وطبق مجال طول موجة (400-800 nm)

- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع :

IR (FT/IR-4200(Fourier Transform Infrared Spectrometer) JAS.CO))

كلية الصيدلة – جامعة تشرين – اللاذقية

حضرت العينات السائلة بتركيز 10% وزناً باستخدام مذيب الكلوروفورم ووضعت كمية منها في الخلية بسمك صغير حوالي (1 ml) في درجة حرارة المخبر.

حضرت العينات الصلبة بمزجها ثم طحنها مع KBr بنسبة (100:1) ثم ضغطها على شكل قرص في درجة حرارة المخبر.

- جهاز لقياس درجة الانصهار من نوع Electro thermal Engineering Ltd Serial No.4951

كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية

طحنت العينة بشكل جيد ثم وضعت كمية منها في أنبوب شعري . رفعت درجة الحرارة تدريجياً حتى انصهار العينة.

- مبخر دوار من نوع Heidolph-Laborata 4000-efficient

كلية الزراعة – جامعة تشرين – اللاذقية

طبق ضغط 0.5 atm وسخنت المحاليل حتى 64 درجة مئوية.

- جهاز مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR من نوع

Bruker Biospin GmbH 400.13MHz

جامعة Friedrich Schiller – بينا – ألمانيا

حلت العينة في مذيب $CDCl_3$ وطبق تردد 400 MHz عند الدرجة 25 مئوية.

- جهاز مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^{31}P-NMR من نوع

Bruker Biospin GmbH 200.15MHz

جامعة Friedrich Schiller – بينا – ألمانيا

حلت العينة في مذيب $CDCl_3$ وطبق تردد 200 MHz عند الدرجة 25 مئوية.

- جهاز تحليل عنصري من نوع: Elemental analysis a Leco CHNS-932 apparatus

جامعة Friedrich Schiller – بينا – ألمانيا

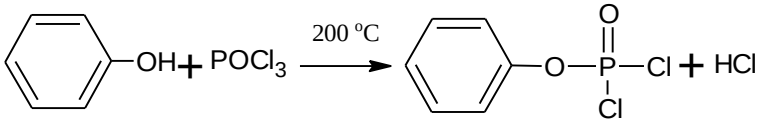
3- اصطناع المركب فينيل -8- كينوليل فوسفات: $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$

3-1- تحضير فينيل ثنائي كلورو فوسفات $(C_6H_5O)P(O)Cl_2$

أخذت كمية قدرها (16 gr) من ثلاثي كلوريد الفوسفوريل$POCl_3$ أي ما يعادل (0.1 mol) ووضعت في حوجلة مصنفرة سعتها 500 مل وأضيف لها كمية من الفينول قدرها (9.8 gr) أي ما يعادل (0.1 mol) ، ثم وضع مكثف مرتد على فوهة الحوجلة و زود المكثف بقمع من الأعلى يحتوي على كلوريد الكاليسيوم لمنع دخول الرطوبة. ركزت الحوجلة على محرك مغناطيسي و حرك المزيج لمدة ساعة ونصف باستخدام محرك مغناطيسي حتى تمام انحلال الفينول والتأكد من المزج الجيد للمركبين ، ثم أزيل المحرك المغناطيسي من الحوجلة و سخن المزيج تدريجياً حتى الوصول الى الدرجة 200 لمدة 6 ساعات مع التحريك بشكل متقطع [16].

لحظ انطلاق غاز HCl الناتج عن التفاعل ويستدل على نهاية التفاعل بتوقف المزيج عن الغليان وتغير لونه الى سائل شفاف مائل للاصفرار درجة غليانه 243 درجة مئوية [16].

سخن المحلول بلطف مع التحريك المستمر لمدة 48 ساعة للتخلص من غاز HCl المنحل. يعبر عن التفاعل الحاصل بالمعادلة الكيميائية التالية:

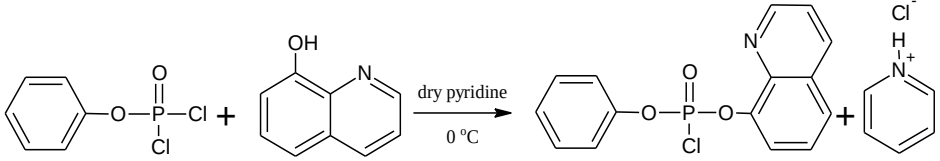


3-2- اصطناع فينيل -8-كينوليل كلورو فوسفات : $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)P(O)Cl$

أخذت كيمة قدرها (6.8 gr) من 8-هيدروكسي كينولين أي ما يعادل (0.047 mol) و حلت في كمية زائدة من البيريدين(15 ml) ثم أضيفت إلى (10 gr) من فينيل ثنائي كلورو فوسفات (0.047 mol) عبر سحاحة وببطء إلى حوجلة مصنفرة سعة 500 مل مع النحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي عند الدرجة (0) مئوية حيث وضعت الحوجلة في حمام ثلجي (وعاء زجاجي يحتوي على الماء والثلج) [17].

لحظ مباشرة تشكل راسب أبيض اللون من كلوريد البيريدينيوم $C_5H_5N^+HCl^-$ و تغير لون المحلول الى البرتقالي. رشح المزيج الناتج للتخلص من الراسب الذي تم التأكد منه بانحلاله في الماء والكلوروفوم والإيتانول [17].

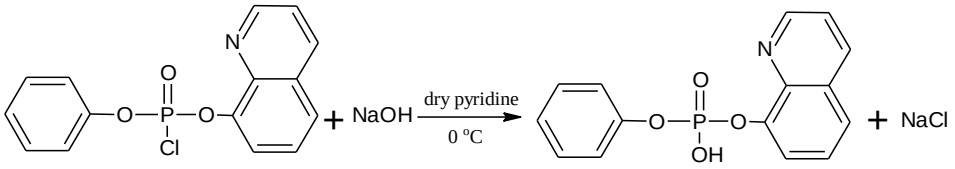
أزيل البيريدين المتبقي باستخدام المبخر الدوار عند الدرجة (63) مئوية ثم غسل الناتج بالماء ثم بالبنزن للتخلص من بقايا البيريدين و 8-هيدروكسي كينولين الغير المتفاعل وحددت درجة غليان السائل الناتج فينيل -8- كينوليل كلورو فوسفات عند 246 درجة مئوية [17]. يعبر عن التفاعل الحاصل بالمعادلة الكيميائية التالية :



3-3- اصطناع فينيل -8-كينوليل فوسفات: $(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO$

أخذت كمية قدرها (7.5 gr) من فينيل -8-كينوليل كلورو فوسفات أي ما يعادل (0.02 mol) وحلت في كمية زائدة من البيريدين(15 ml) وأضيف إليها كمية قدرها (0.93 gr) من هيدروكسيد الصوديوم أي ما يعادل (0.02 mol) مع التحريك المستمر عند الدرجة (0) مئوية . يستمر التحريك لحوالي 40 دقيقة ثم يلاحظ نشكل راسب أبيض من كلوريد الصوديوم وتغير لون المحلول إلى البني المصفر [17].

يرشح الناتج عن التفاعل السابق لفصل الراسب كلوريد الصوديوم NaCl المتشكل الذي تم التأكد منه وذلك بأخذ كمية منه وحلها في الماء ثم أضيف لها نترات الفضة فلحظ تشكل راسب أبيض يذوب عند إضافة ماءات الأمونيوم له [17]. أزيل البيريدين المتبقي باستخدام المبخر الدوار عند الدرجة (64) مئوية حتى بقاء مركب زيتي القوام لزج لونه بني مصفر في الحوجلة ثم غسل الناتج بالماء ثم بالتولوين للتخلص من البيريدين و هيدروكسيد الصوديوم الغير متفاعلين ثم حددت درجة غليانه 263 درجة مئوية [17]. يعبر عن التفاعل الحاصل بالمعادلة الكيميائية التالية :



4– تحضير المعقد : ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت (II)
$Co[(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO]_2$

أخذت كمية قدرها (2 gr) من فينيل –8–كينوليل فوسفات أي ما يعادل (0.006mol) وحلت في كمية الكلوروفورم(10 ml) وأضيف إليها كمية قدرها (0.79 gr) من كلوريد الكوبالت المائي $CoCl_2.6H_2O$ أي ما يعادل (0.003mol) المنحل في 25ml من الماء المقطر ، فلحظ تغير لون الطور العضوي من البرتقالي الى البني المزرق واختفاء لون الطور المائي . يمزج الطوران لمدة 15 دقيقة ثم تنقل محتويات البيشر الى قمع فصل [17].

يفصل الطور العضوي الى حوجلة مجهزة بقمع يحتوي على كلوريد الكاليسيوم$CaCl_2$ ويسخن بلطف حتى تتبخر كامل كمية الكلوروفورم فيلاحظ بقاء معقد بلون اخضر مزرق $Co[(C_6H_5O)(C_9H_6NO)(OH)PO]_2$.تمت تنقية المعقد باستخدام ثنائي ايتيل ايتر حيث أذيب في كمية منه ثم رشح المحلول وسخنت الرشاحة حتى تبخر كامل كمية المذيب .

حددت درجة انصهار المعقد الناتج : 292 درجة مئوية [17].

يمكن أن ينحل المعقد الناتج في التولوين – رباعي كلوريد الكربون – الإيتانول – الاسيتون .

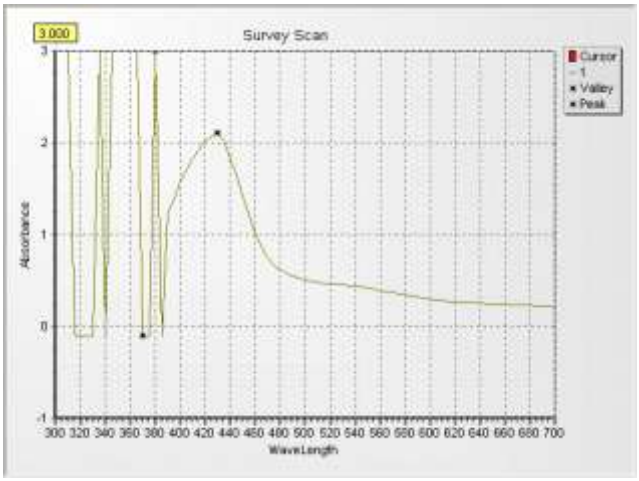
يوضح الجدول (2–1) بعض الخواص الفيزيائية للمركبات السابقة :

المركب	فينيل ثنائي كلوروفوسفات	فينيل –8–كينوليل كلوروفوسفات	فينيل –8–كينوليل فوسفات	ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)
اللون والحالة الفيزيائية	سائل شفاف	سائل برتقالي	سائل بني مصفر	صلب اخضر مزرق
درجة الغليان	243	246	263	–
درجة الانصهار	–	–	–	292

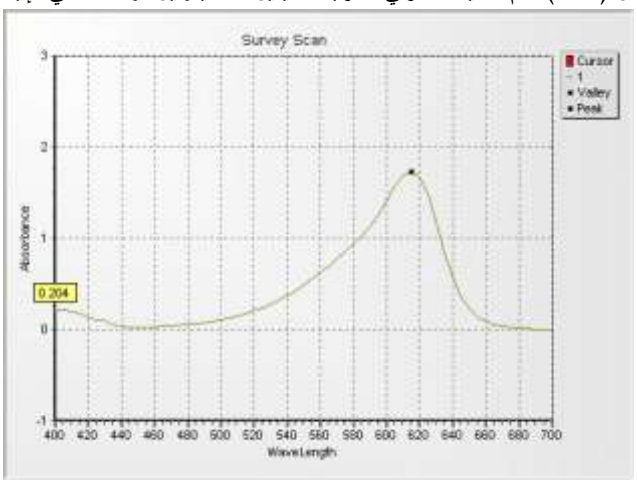
النتائج والمناقشة :

1– الدراسة الطيفية للمرتبطة المصنعة فينيل 8–كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت باستخدام مطيافية UV–Visible :

يبين الشكلان (3–1) (3–2) قمم الطيف المرئي للمرتبطة فينيل –8–كينوليل فوسفات في الإيتانول و للمعقد ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)



الشكل (3–1) قمم الطيف المرئي للمرتبطة فينيل 8–كينوليل فوسفات في الإيتانول



الشكل (3–2) قمم الطيف المرئي للمعقد ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)

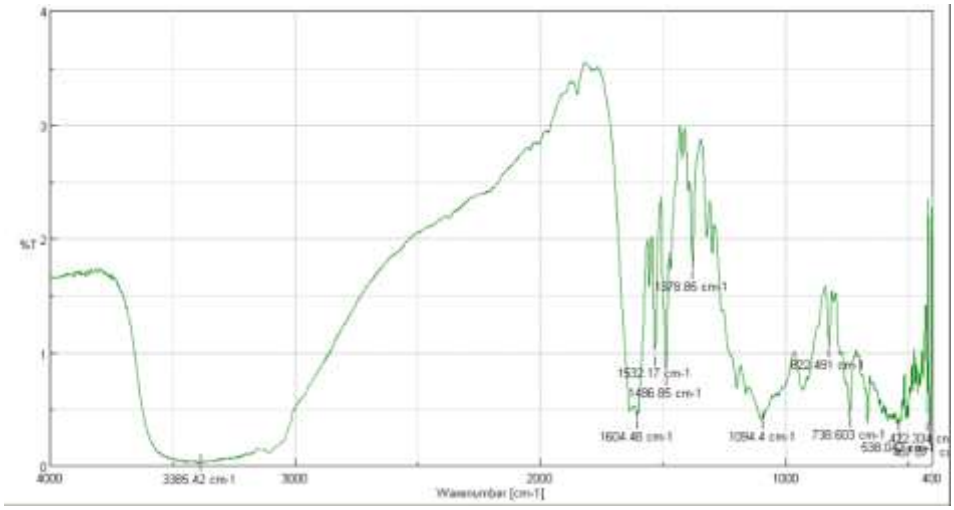
– عند المقارنة بين الشكلين السابقين نلاحظ أن الامتصاصية الأعظمية للمرتبطة فينيل –8–كينوليل فوسفات حصلت عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 430 nm بينما بلغت للمعقد ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II) عند الطول الموجي الأعظمي λ_{max} = 615 nm.

يُفسر ذلك الاختلاف في قيم طول الموجة الأعظمي إلى حدوث تفاعل أثناء عملية إضافة كلوريد الكوبالت الى المشتق الفوسفوري وتشكل معقد الكوبالت مع المرتبطة والمركبات الناتجة ثابتة تجاه الحموض و الماء، حيث تتشكل روابط تساندية جديدة بين الآزوت ضمن المرتبطة مع الكوبالت.

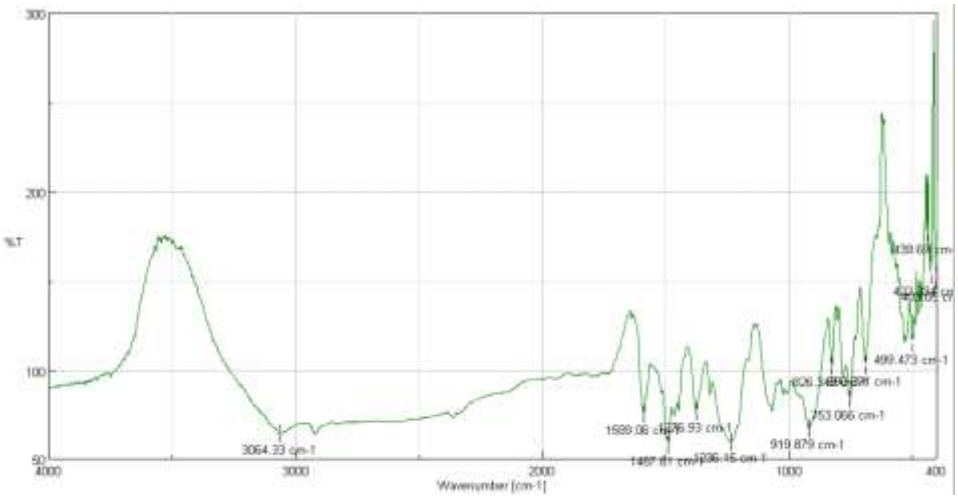
تم اعتماد المرجع رقم [18] في مقارنة الطيوف .

3–2–الدراسة الطيفية للمرتبطة المصنعة فينيل 8–كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت باستخدام مطيافية ما تحت الأحمر IR:

يبين الشكلان (3–3) و (3–4) طيف ماتحت الأحمر للمرتبطة فينيل 8–كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت (II):



الشكل (3-3) طيف ماتحت الأحمر للمرتبطة فينيل -8-كينوليل فوسفات



الشكل (3-4) طيف ما تحت الأحمر للمعقد ثنائي (فينيل -8-كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)

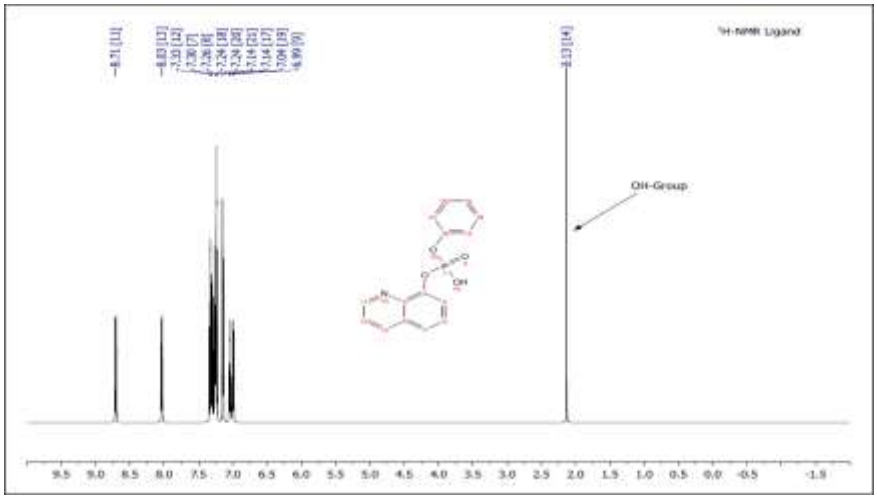
يوضح الجدول (3-1) مقارنة الطيفين في الأشكال (3-3) و (3-4) :

الرابطة / المركب	O-H	C-H O	P-O	P=O	Co-
فينيل -8-كينوليل فوسفات	3385	3100	822	1260	-
ثنائي (فينيل -8-كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)	-	3065	826	1330	499

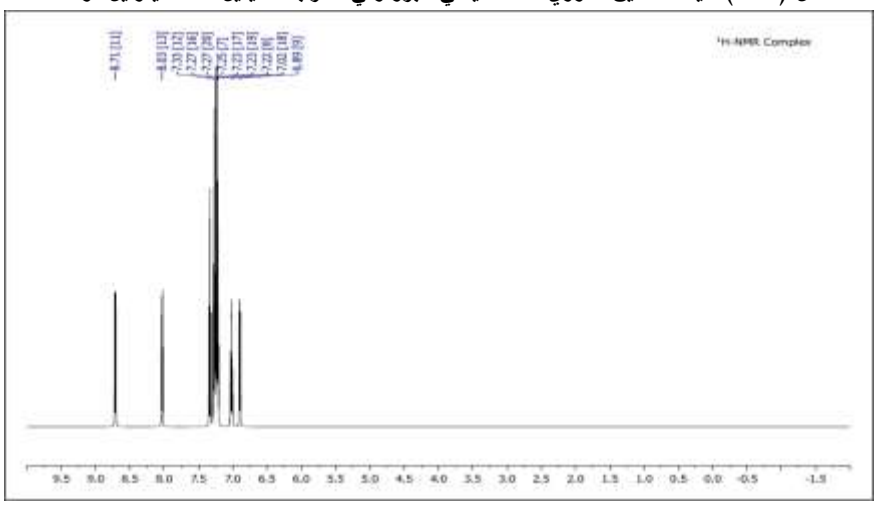
تم الاعتماد على المرجع [19] في مقارنة الأطياف.

3-3- دراسة طيوف ^{1}H-NMR للمرتبطة المصنعة فينيل 8-كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت :

يبين الشكلان (3-5) و (3-6) طيف الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة فينيل -8-كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت :



الشكل (3–5) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمرتبطة فينيل –8–كينوليل فوسفات



الشكل (3–6) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمعقد ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)

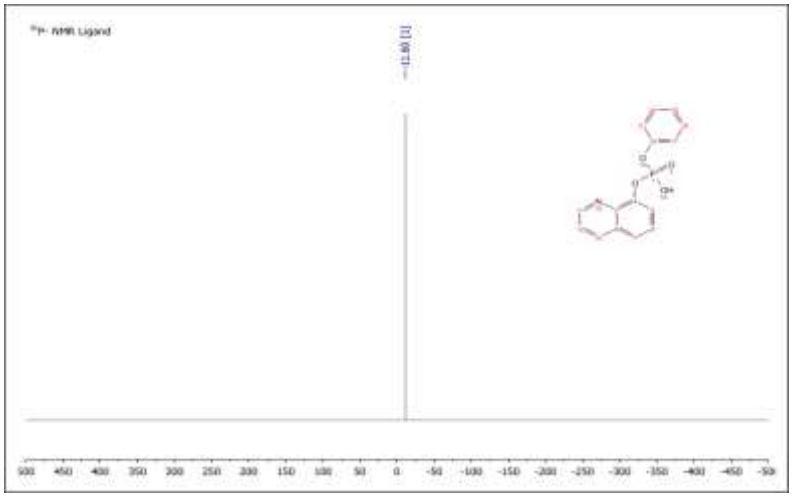
يلاحظ في الشكل (3–5) وجود قمة لمجموعة الهيدروكسيل (OH–) عند 2.13 ppm واختفاءها في الشكل (3–6) للمعقد .

يستدل من ذلك على حدوث إرتباط في مجموعة الهيدروكسيل بين ذرة الأوكسجين من المرتبطة مع ذرة الكوبالت .

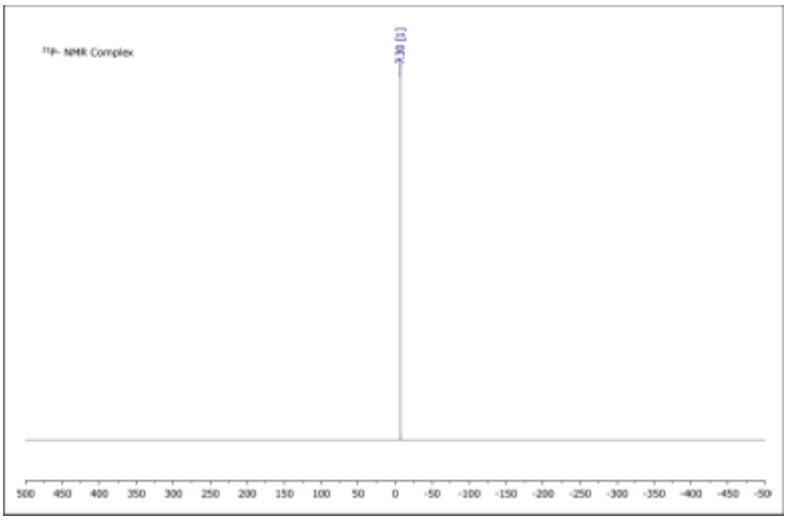
تم اعتماد المرجع رقم [20] في مقارنة الاطياف.

3–4– دراسة طيوف ^{31}P–NMR للمرتبطة المصنعة فينيل 8–كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت:

يبين الشكلان (3–7)و (3–8) طيوف ^{31}P–NMR للمرتبطة فينيل –8–كينوليل فوسفات ولمعقدها مع الكوبالت :



الشكل (3-7) طيف ^{31}P-NMR للمرتبطة فينيل -8-كينوليل فوسفات



الشكل (3-8) طيف ^{31}P-NMR للمعقد ثنائي (فينيل -8-كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II)

عند المقارنة بين الشكلين السابقين يلاحظ وجود قمة لذرة الفوسفور في طيف المرتبطة عند (11.6 ppm -) وانزياحها الى (7.3 ppm -) في طيف المعقد .

يستدل من ذلك على حدوث تفاعل بين المرتبطة الفوسفورية و كلوريد الكوبالت المضاف .

تم اعتماد المرجع رقم [19] في مقارنة الاطياف.

توضح الجداول (3-2) و (3-3) التحليل العنصري للمرتبطة فينيل 8-كينوليل فوسفات والمعقد المتشكل ، و يستنتج من هذه الجداول ان النتائج التجريبية للتحليل العنصري للمرتبطة والمعقد تتوافق مع النسب النظرية لهما.

الجدول (3-2) التحليل العنصري للمرتبطة فينيل -8-كينوليل فوسفات :

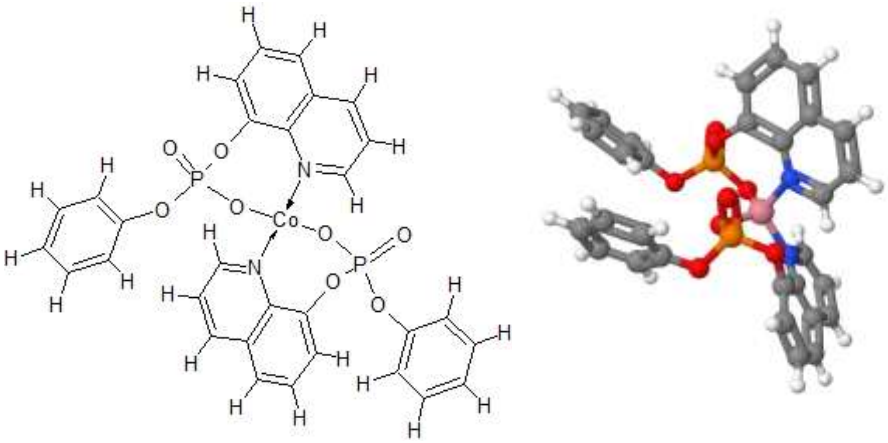
الذرة	نظرياً %	تجريبياً %
C	59.81	59.06
H	4.02	4.13

N	4.65	4.35
O	21.24	21.82
P	10.28	10.20
%	100	99.56

الجدول (3-3) التحليل العنصري للمعقد ثنائي (فينيل -8-كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II) :

الذرة	نظرياً %	تجريبياً %
C	54.65	54.65
H	3.36	3.05
N	4.25	3.98
O	19.41	19.01
P	9.39	9.20
Co	8.94	8.88
%	100	98.77

يستنتج من كل ما سبق حدوث عملية التعقيد بين المرتبطة والكوبالت (II) ويمكن ان تكتب الصيغة الكيميائية المقترحة للمعقد الناتج وشكله الهندسي بعد تحسينه باستخدام نظرية MM2 (النصف اختبارية) بالشكل التالي :



Dipole/Dipole: -36.8590
Total Energy: 280.5329 kcal/mol
Calculation by MM2

يستدل على الصيغة السابقة للمعقد لأنه لا توجد عوامل تساعد في أكسدة الكوبالت الثنائي الى الثلاثي إضافة الى الإعاقة الفراغية التي لا تسمح لمرتبطة ثالثة بالإرتباط بالكوبالت .

الأزواج الالكترونية التساندية تقدمها ذرة الآزوت لان الإرتباط في نفس الجزيء اسهل من الإرتباط عن طريق جزيئات أخرى، ووجود عصابة الرابطة Co-O في طيف ما تحت الأحمر واختفاء عصابة الرابطة O-H واختفاء قمة مجموعة الهيدروكسيل في طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR للمعقد يدل على أن الإرتباط بين الكوبالت والمرتبطة الفوسفورية هو بالرابطة Co-O .

بالإضافة الى المقارنة مع الدراسات المرجعية السابقة.

الاستنتاجات والتوصيات :

الاستنتاجات :

1- إن المركب فينيل 8–كينوليل فوسفات يمتاز بثباته تجاه الحموض الممددة و تجاه درجة الحرارة العالية حتى 250 درجة مئوية .

2- يستدل من خلال الدراسات الطيفية على ان المعقد المتشكل ثنائي (فينيل –8–كينوليل فوسفاتو) الكوبالت(II) ناتج من خلال تفاعل المرتبطة فينيل 8–كينوليل فوسفات مع كلوريد الكوبالت (II) بنسبة (1:2)

3- ان دراسة المرتبطة ومعقدها مع أيون الكوبالت (II) بمطيافية ما فوق البنفسجي تبين انزياح طول الموجة الاعظمي λ_{max} للمعقد عن طول الموجة الاعظمي λ_{max} للمرتبطة وذلك بسبب إعادة التوزع الالكتروني في المعقد المتشكل نتيجة تشكل روابط تساندية .

4- ان دراسة المرتبطة ومعقدها مع أيون الكوبالت (II) بمطيافية ما تحت الأحمر تبين تشكل المعقد عن طريق تشكل روابط بين الأوكسجين الموجود في المرتبطة مع الكوبالت (II) بالإضافة لروابط تساندية من الآزوت في المرتبطة مع الكوبالت(II) .

5- ان دراسة المرتبطة ومعقدها مع أيون الكوبالت (II) بمطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR تبين اختفاء قمة الرابطة O-H في طيف المعقد والتي كانت موجودة في طيف المرتبطة مما يدل على حدوث تفاعل .

6- ان دراسة المرتبطة ومعقدها مع أيون الكوبالت (II) بمطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^{31}P-NMR تبين انزياح قمة ذرة الفوسفور من (11.6 ppm–) في طيف المرتبطة الى (7.3 ppm–) في طيف المعقد بسبب تغير الكثافة الالكترونية حول ذرة الفوسفور

التوصيات :

1- دراسة البنية البلورية للمعقد المتشكل بواسطة X-Ray .

2- دراسة معقدات الكوبالت (II) مع مشتقات المرتبطة نفسها مع احتوائها على زمر ساحبة ومانحة للالكترونات واستنتاج الفرق .

3- دراسة تشكل معقد الكوبالت (III) مع المرتبطة نفسها واستنتاج الفرق بين المعقدين الثنائي والثلاثي.

Reference:

1- Yasemin Y. (2017). General Aspects of the Cobalt Chemistry. Ankara. INTECH

2- Patnaik .p ,(2002). *Handbook of Inorganic chemical*, McGraw-Hill , Newyork ,p.231,232,233,234,236,238,240,242,249 .

3- Hughes . T,(2009). *DoM chemistry in the preparation of phosphine ligands for Pd-catalysed reactions* , reseaerchgate , Johannesburg .

4- Bhattacharya PK. (2005). Metal Ions in Biochemistry. India: Alpha Science International Ltd.

5- Asgharpour Z, Farzaneh F, Abbasi A. (2016). Synthesis, characterization and immobilization of a new cobalt(II) complex on modified magnetic nanoparticles as catalyst for epoxidation of alkenes and oxidation of activated alkanes. The Royal Society of Chemistry

6- Bruijnincx PCA, Sadler PJ. (2008). New trends for metal complexes with anticancer activity. Current Opinion in Chemical Biology. PP. 197-206.

7- Gaelle DSY, Yufanyi DM, Jagan R, Agwara MO. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial properties of cobalt(II) and cobalt(III) complexes derived from 1,10-phenanthroline with nitrate and azide co-ligands. Cogent Chemistry. PP. 1-16.

8- Wood HF. (1999). Organophosphates. UK. Department of health. Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment.

9- Anjana SS, Varghes B and Prasad E. (2017). Dinuclear cobalt(II) complexes with double phosphate ester bridges and tetradentate ligands having anisole or quinoline appendages. India. Acta cryst, Structual chemistry.

10- Haba H, et al. (2006). Extraction behavior of rutherfordium into tributylphosphate from hydrochloric acid. Japan. Radiochim. Acta 95, 1–6 (2007) / DOI 10.1524/ract.2007.95.1.1

11- Gupta R. (2006). Classification and uses of organophosphates and carbamades. Murray State University. USA. ELSEVIER Inc.

12- Johnson DW and Hils JE. (2013). Phosphate Esters, Thiophosphate Esters and Metal Thiophosphates as Lubricant Additives. USA. *Lubricants* 2013, *1*, 132-148; doi:10.3390/lubricants1040132.

13- Ibraheem.Z,(2005). *preparation and study of platinium (II) and palladium (II) spectrally as complexes with the reagent 4,6- dihydroxo-2- mercapto pyrimidine*, Chemistry. Faculty of Education, AL-Kufa university, Iraq.

14- Kim JH, Gibb HJ. (2006). COBALT AND INORGANIC COBALT COMPOUNDS. USA. WHO.

15- C.Muthukumar, A. Sabastiyan, M. Ramesh,M. Subramanian and M. Yosuva Suvaikin,(2012) , *Synthesis, Physico-chemical Characterization And Antimicrobial Studies On 7-Diethylaminosalicyl-8-hydroxyquinoline And Its Metal Complexes*, Chemtech, India.

16- Eberhard B, Gunther J.(2012). Organische chemie : Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekulstruktur. Georg Thieme. Verlag. P905.

17- Woollins Jd.(2003). *Inorganic experimentals, second*. Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA.

18- M. moharram , S. rabie ,*ULTRAVIOLET AND VISIBLE SPECTROSCOPY*, P.130

19- Barbara Stuart, *Infrared spectroscopy fundamentals and applications*, wiley.

20- Terence N. Mitchell, Burkhard Costisella,(2004), *NMR- From Spectra to Structures*, Springer, Heidelberg, Germany.