تحضيـر وتشخيص معقدات البلاديوم(II) مـع بنز-3,1-أميـدازولين-2-ثايـون أو بنز-3,1-ثايوزولين-2-ثايون مع ليكاندات ثنائي الامين

شهاب احمد عثمان احمد
قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة تكريت
استلم في:11/أيار/2016، قبل في:12/حزيران/2016

الخلاصة

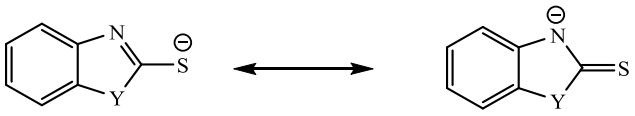
يعطي تفاعل Na_2PdCl_4 مع benz-1,3-imidazole-2-thione أو benz-1,3-thiazoline-2-thione في الايثانول/ NEt_3 معقدات مـن النوع **(1)** $[Pd(bzimt)_2]$ و **(2)** $[Pd(bztzt)_2]$ حسب الترتيب. ان معـاملة المعقـدات $[Pd(L)_2]$ L =bzimt أو bztzt مع ليكاندات ثنائية الموقع (N^N) اذ (N^N)= ثنائي البريدين (Bipy) أو فنانثرولين (Phen) او اثلين ثنائي الاميـــن (en) أو N′^N– ثنائي مثيل اثيلين ثنائي الامين يعطي معقدات احادية النواة من النوع $[PdL_2(N^N)]$, اذ تسلك ليكاندات bzimt و bztzt سلوك ليكاندات ثنائي السن عن طريق ذرتي الكبريت والنتروجين في المعقدات (1) و (2) فيما ارتبطت بشكل احادي السن من خلال ذرات الكبريت. شخصت المعقدات المحضرة بوساطة التحليل الدقيق للعناصر CHN ومطيافية الاشعة تحت الحمراء IR و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H nmr.

الكلمات المفتاحية: معقدات البلادينوم (II)، ليكاندات الثايون ،تحضير وتشخيص.

1- المقدمة

تشكل الثايونات الحلقية غير المتجانسة صنفا مهما جدا من الليكاندات متعددة المواقع الواهبة [1] اذ تجمع بين مواقع التناسق اللينة والصلدة مما يعطيها القدرة على الارتباط وبشكل انتقائي مع مختلف المراكز الفلزية [2]. حاليا هنالك اهتمام كبير في الكيمياء التناسقية للثايونات الحلقية غير المتجانسة والثايونات (ايوناتها السالبة بعد ان تفقد بروتون) [3] ويعود ذلك الى كيمياء هذه الليكاندات الغنية والمتنوعة كما ان بعض المعقدات لهذه الليكاندات يمتلك صفات كيميائية وبايولوجية مهمة [1-9].

يمكن ان تتواجد الثايونات بشكلين توتومرين (كما مبين في ادناه) والذي يمكنها أن تسلك سلوكا متنوع الارتباط اذ يمكن ان ترتبط من خلال ذرة الكبريت (ثايوليت) او ذرة النيتروجين (ثايون) بينما تسلك في بعض الحالات بشكل ثنائي السن المخلبي او الجسري من خلال الارتباط بذرتي الكبريت والنيتروجين.



X = S bztzt X = NH bzimt

اظهرت دراسات سابقة للكيمياء التناسقية لليكاندات الثايومايدات [10-16]. ان معقدات ليكاندات المركبتو 3,1-أزول (L) من النوع $[ML_2(K^2\text{-}Ph_2P(CH_2)_nPPh_2]$ اذ ان L= بنز -3,1-ثايازولين-2-ثايون (bztzt ,S=X) أو بنز -3,1- اوكسازولين-2-ثايونيت (bztzt ,O=X) تتواجد بشكل مزيج من الايزومرات الناتجة من ارتباط الليكاندات (L) من ذرة N- او ذرة الكبريت S- [16].

بالرغم من كون معقدات ليكاندات مركبتو-3,1-أزول مع البلاديوم(II) والبلاتين(II) وثنائي الفوسفين قد درست [18,17] الا ان معقدات ليكاندات مركبتو-3,1-أزول مع البلاديوم(II) و البلاتين(II) والليكاندات ذات النيتروجين الواهبة مثل ثنائي البريدين والفينانثورلين او الاثلين ثنائي الامين يبدو انه لم تدرس لحد الان.

في بحثنا هذا درسنا تحضير وتشخيص معقدات البلاديوم(II) مع مزيج من ليكاندات الثايونات ذات الحلقات الهجينة مع ليكاندات ثنائي البيريدين او الفينانثرولين او الاثلين ثنائي الامين او N,N–ثنائي مثيل اثلين ثنائي الامين.

2- الجزء العملي

2-1- المواد والاجهزة المستعملة

ان جميع الكواشف والمواد الكيميائية الاولية والمذيبات قد تم شراؤها من مصادر تجارية واستعملت كما هي دون تنقية اضافية. قيست درجات الانصهار باستعمال جهاز قياس درجات الانصهار المجهز من قبل شركة Gallen Kamp. اجري التحليل الدقيق للعناصر الكاربون والهيدروجين والنيتروجين باستعمال جهاز التحليل Carlo-Erba 1106 كما قيست اطياف الاشعة تحت الحمراء ضمن المدى 200-4000 سم $^{-1}$ باستعمال مطياف Bruker Jensor 28 المجهز بوحدة بلاتين ATR. لقد سجلت اطياف ^{1}H-NMR باستعمال جهاز Varian 400 لمحاليل المعقدات في ثنائي مثيل سلفوكساييد المعوض بالديتريوم واستعمال رباعي مثيل سليكون كمرجع داخلي. لقد اجريت تحاليل اطياف الرنين النووي المغناطيسي وتحاليل العناصر في دائرة الكيمياء اللاعضوية في جامعة مارتن – لوثر – في مدينة هالة الالمانية.

2-2- تحضير المعقد $[Pd(bzimt)_2]$ (1)

اضيف محلول الليكاند bzimtH (0.300غم , 2ملي مول) في الايثانول (10مل) الى محلول مائي للمركب Na_2PdCl_4 (0.300غم , 1ملي مول) , (10مل) الحاوي على بضع قطرات من ثلاثي اثيل امين Et_3N كقاعدة. تكون راسب احمر, حرك المزيج عند درجة حرارة الغرفة لمدة ثلاث ساعات ثم رشح المعقد الصلب الناتج وغسل بالماء بعدها بالايثانول وجفف في فرن كهربائي (نسبة الناتج 82% ودرجة التفكك 288-292 ^{0}م).

حضر المعقد **$[Pd(bztzt)_2]$ (2)** وعزل بطريقة مشابهة وبناتج 76% ودرجة تفككه هي 240-243^{0}م.

2-3- تحضير المعقد [Pd(bzimt)$_2$(Bipy)] (3)

اضيف محلول حار لليكاند Bipy (0.05غم , 0.32ملي مول) في الايثانول (10مل) الى عالق [Pd(bzimt)$_2$] (0.129غم , 0.32ملي مول) في الايثانول (10مل) ثم غلي المزيج بوجود مكثف عاكس لمدة ثلاث ساعات تغير خلالها اللون من الاحمر الى الاصفر المحمر. رشح الناتج الصلب الاصفر المحمر المتكون وغسل بثناي اثيل ايثر ثم جفف تحت الضغط المخلخل في فرن كهربائي (الناتج 0.130 غم , 72% ودرجة الانصهار 263-265 ^{0}م).

حضرت المعقدات الاتية **[Pd(bzimt)$_2$(Phen)] (4)** و **[Pd(bztzt)$_2$(Bipy)] (5)** و **[Pd(bztzt)$_2$(Phen)] (6)** وعزلت بالطريقة نفسها اعلاه.

2-4- تحضير المعقد [Pd(bzimt)$_2$(en)] (7)

اضيف الليكاند اثلين ثنائي الامين (en) (0.02غم , 0.332مل مول) في الايثانول (10مل) **الى** عالق المعقد **(2)** (0.135غم , 0.332مل مول) في الايثانول (10مل). سخن المزيج الى حد الغليان بوجود مكثف عاكس لمدة اربع ساعات ليعطي محلول اصفر غامق. رشح المحلول بعدها وترك يتبخر عند درجة حرارة الغرفة, بعدها جمع الراسب الاصفر المتكون وغسل بثنائي اثيل ايثر ثم جفف في فرن كهربائي مخلخل الضغط (الناتج 0.108 غم , 60% ودرجة الانصهار 231-234 ^{0}م). حضرت المركبات الشبيهة **[Pd(bzimt)$_2$(dmen)] (8)** , **[Pd(bztzt)$_2$(en)] (9)** و **[Pd(bztzt)$_2$(dmen)] (10)** بالطريقة نفسها.

3- النتائج والمناقشة

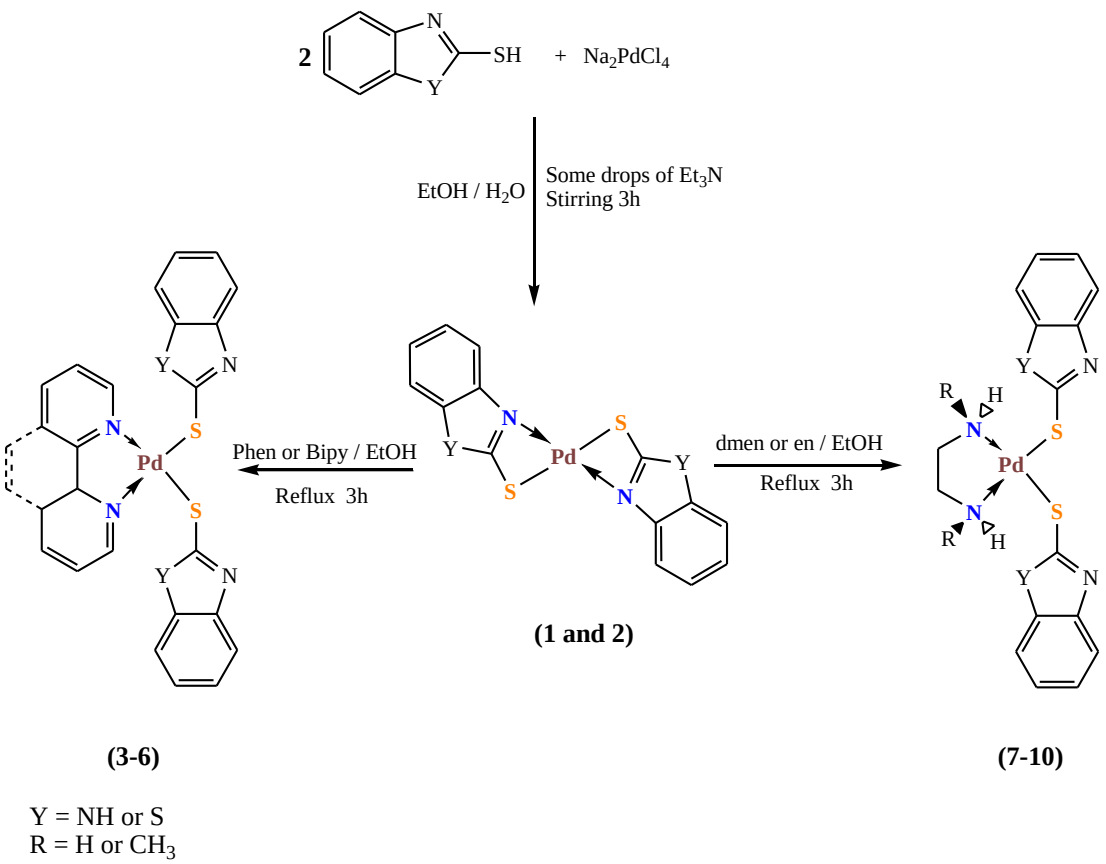
ان معقدات مزيج الليكاندات للبلاديوم(II) والبلاتين(II) من النوع [ML$_2$(diphosphine)] (M=Pd او Pt) مع ثنائي الفوسفينات (diphosphines) وليكاندات الثايونيت (L) قد نشرت في الادبيات **[11-16]**, حيث استعملت طريقتين لتحضير هذه المعقدات. تضمنت الطريقة الاولى مفاعلة [MCl$_2$(diphosphine)] مع مكافئين اثنين من ملح البوتاسيوم لليكاندات الثايونيت (KL), اما الطريقة الثانية فقط تضمنت معاملة الثايونيت (LH) مع املاح البلاديوم(II) او البلاتين(II) بضمنها Na$_2$PdCl$_4$ ليعطي معقدات من النوع [MCl$_2$(LH)$_2$] وهذه يمكن تحويلها الى [ML$_2$] مع ثنائي الفوسفينات Ph$_2$P(CH$_2$)$_n$PPh$_2$ (n = 1-4) لتعطي المعقدات [ML$_2$(K^2-diphosphine)] التي ترتبط فيها الثايونات مع المركز الفلزي اما بشكل الثايوليت او الثايون.

في بحثنا هذا تم تحضير المعقدات [PdL^2] في خطوة واحدة وذلك بمعاملة ملح البلاديوم Na$_2$PdCl$_4$ مع ليكاندات الثايون (LH) بوجود القاعدة ثلاثي اثيل امين (NEt$_3$) (المخطط 2). فمثلا اعطى تفاعل Na$_2$PdCl$_4$ مع bzimtH او bztztH في الايثانول بوجود ثلاثي اثيل امين المعقدات [Pd(bzimt)$_2$] (1) و [Pd(bztzt)$_2$] (2) كما اثبت ذلك من خلال التحليل الدقيق للعناصر واطياف الاشعة تحت الحمراء (المعلومات مدونة في الجدولين (2,1). جرت محاولات عديدة للحصول على بلورات من المركبين (1) و (2) مناسبة لدراسات حيود الاشعة السينية للبلورة الاحادية بغية تشخيص بنية هذه المركبات بشكل دقيق الا ان جميع هذه المحاولات لم تفلح. لذلك يمكن اقتراح بنيتين محتملة لهذين المركبين: البنية المخلبية احادية النواة [Pd(N^S)$_2$] او البنية الجسرية ثنائية النواة [Pd$_2$(μ-S^N)$_4$] [18-21]. من نتائج التحاليل المتوفرة لدينا يصعب الجزم بأي البنيتين يتخذ هذين المركبين (1) و (2).

تعطي معاملة المعقدات [PdL$_2$] مع ثنائي البيريدين أو الفينانثرولين او اثلين ثنائي الامين او N,N– ثنائي مثيل اثلين ثنائي الامين (N^N) المعقدات احادية النواة من النوع [PdL$_2$(N^N)] [3-10] (كما مبين في المخطط التالي) وبناتج 60-89%. ان تشخيص هذه المعقدات كان مباشرا بناءً الى النتائج التحليلية والطيفية (الجدول 1-3).

لقد كانت اطياف ^{1}H-NMR للمعقدات 10,8,6,3 (الجدول 3) والاشكال 1 و 2 كما هو متوقع فقد اظهرت اشارات لليكاند الثايوليت وكذلك ليكاندات ثنائي الامينات. لقد كانت اطياف المعقدات بسيطة مما يدل على تكون ايزومر واحد لكل منها [12,13].

أظهرت نتائج قياسات أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة (الجدول 2) لحزم مميزة لليكاندات مركبتو-3,1-أزول فضلا عن حزم ليكاندات ثنائي الامينات، اذ ظهرت υ(NH)$_{arom}$ ضمن المدى 3151-3282 سم$^{-1}$ و υ(CH)$_{arm}$ ضمن المدى 3018-3089 سم$^{-1}$. بينما ظهرت υ(C=N) ضمن المدى 1484-1512 سم$^{-1}$ و υ(M-N) ضمن المدى 416-443 سم$^{-1}$.



المصادر

1. Cox,P.J.; Aslanidis, P.; karagiannidis,P.; Hadjikakou, S. (2000), Inorg. Chim. Acta., 310: 268.
2. Ahlenburg,L. ;Kuhnlein, M. (2000)Eur.J. Inorg. Chem., 21:17.
3. Bharati, P.; Bharty, A. P.;Nath, Kumar,S. i, Singh N.K., Bharty M.K. (2016), Inorg. Chim. Acta., 443:160-169.
4. Raper, E.S., Coord(1985). Chem. Rev., 161:115.
5. Raper, E.S. (1994), Coord. Chem. Rev., 129:91.
6. Akrivos, P.D. (2001), Coord. Chem. Rev., 213:181.
7. Lobana, T.S. (2000), Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci)., 11:223.
8. Bell, N.A., Coles S.T., Constable C.P., Hibbas D.E., Hursthouse M.B., Mansor R., Raper E.S., Sammon C. (2001), Inorg. Chim. Acta., 32:369.
9. Aslanidis ,P.; Cox, P.T.; ivanidis, S.D.; Karagiannidis, P. (2004), Inorg. Chim. Acta., 357:4231.
10. Marchesi, E.; Marchi, A.; Marvell, L. i, Peruzzini M., Bruganti M., Bertolasi, V. (2005), Inorg. Chim. Acta., 358:352.
11. Al-Jibori, S.A.; Al-Nassiri, I.N.; Al-Hayally, L.J. (2002), Transition Met.Chem. 27: 191.
12. Qadir, A.M.; Abdullah, A.I.; Al-Jibori, S.A.; Al-Allaf ,T.A.K. (2004), Asain J. Chem.16: 1180.

13. Amin, O.H.; Al-Hayaly, L.J.; Al-Jibori, S.A.; Al-Allaf, T.A.K. (2004), Polyhedron, 23: 2013.
14. Abdullah, B.H.; Abdullah, M.A.; Al-Jibori, S.A.; Al-Allaf, T.A.K. (2007), Asian J. Chem. 19: 1334.
15. Abdullah,B.H.; Al-Jibori,S.A; Abdullah,M.A.; T.A.K.Al-Allaf, Asian, J. Chem., 19(2007)2307.
16. Al-Jibori, S.A., Al-Zaubai A.S.S., Mohammed M.Y., Al-Allaf T.A.K. (2007), Transition Met.Chem.,32: 281.
17. Al-Jibori, S.A., Khaleel T.F., Ahmed S.A.O., Al-Hayally L.J., Mezweiler K., Wagner C., Hogarth G. (2012), Polyhedron., 41: 20.
18. Al-Jibori, S.A.; Al-Saraj, E.G.H., Hollingsworth N., Hogarth G. (2012), Polyhedron., 44: 210.
19. Pang, K.; Figueroa, J.S.; Tonks, I.A.; Sattler, W.; Parkin, G. (2009), Inorg. Chem. Acta., 362: 4609.
20. Wang, Y-L; Shi Q., Bi W-H., .Li X, Cao R., Z.Anorg. Allg. (2006), Chem., 632: 167.
21. Vuoti, S.; Haukka, M.; Pursiainen, J. (2007), Acta Crystalloger, Sect B, 63: m601.

جدول (1) الالوان ونسبة الناتج (%) والتحليل الدقيق للعناصر للمعقدات المحضرة (1-10).

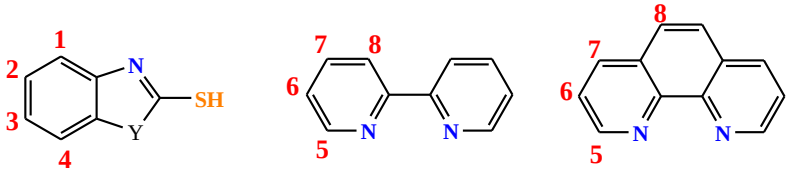
ت	المعقدات	اللون	درجة الانصهار (^oC)	نسبة المنتوج %	% التحليل الدقيق للعناصر المحسوب (الفعلي)		
					C	**H**	N
1	$[Pd(bzimt)_2]$	Red	288-292[a]	82	41.7 (41.6)	2.4 (2.6)	13.7 (13.9)
2	$[Pd(bztzt)_2]$	Orange brown	240-243[a]	76	38.5 (38.4)	1.9 (2.1)	6.6 (6.4)
3	$[Pd(bzimt)_2(Bipy)]$	Reddish yellow	263-265	72	51.38 (51.47)	3.23 (3.35)	14.98 (15.12)
4	$[Pd(bzimt)_2(Phen)]$	Reddish yellow	198-201[a]	71	53.38 (54.20)	3.10 (2.96)	14.37 (14.24)
5	$[Pd(bztzt)_2(Bipy)]$	Yellow	211-213	68	48.44 (48.57)	2.71 (2.78)	9.41 (9.39)
6	$[Pd(bztzt)_2(Phen)]$	Yellow	221-222	65	50.44 (50.52)	2.60 (2.73)	9.05 (9.37)
7	$[Pd(bzimt)_2(en)]$	Yellow	232-234	60	41.34 (55.81)	3.90 (4.05)	18.08 (18.34)
8	$[Pd(bzimt)_2(dmen)]$	Yellow	269-271	69	43.86 (43.83)	4.50 (4.45)	17.05 (16.89)
9	$[Pd(bztzt)_2(en)]$	Yellow	242-244[a]	89	38.51 (38.49)	3.23 (3.25)	11.23 (11.38)
10	$[Pd(bztzt)_2(dmen)]$	Yellow	278-279	83	41.02 (40.97)	3.82 (3.56)	10.63 (10.78)

a: decompose temperature

جدول (2) حزم امتطاط الاشعة تحت الحمراء المنتقاة (سم$^{-1}$) للمعقدات المحضرة (1-10).

ت	المعقدات	ν(N-H)	ν(CH) Arom.	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(C-S)	ν(M-N)	ν(M-S)
1	$[Pd(bzimt)_2]$	3148	3084	1496	1543	690	423	408
2	$[Pd(bztzt)_2]$	-	3052	1506	1562	872	434	410
3	$[Pd(bzimt)_2(Bipy)]$	3159	3018	1565 1500	1552	708	442	405
4	$[Pd(bzimt)_2(Phen)]$	3152	3064	1563 1504	1548	688	451	400
5	$[Pd(bztzt)_2(Bipy)]$	-	3085	1582 1500	1544	866	443	391
6	$[Pd(bztzt)_2(Phen)]$	-	3052	1572 1512	1548	856	428	411
7	$[Pd(bzimt)_2(en)]$	3282 3172	3089	1486	1586	698	416	389
8	$[Pd(bzimt)_2(dmen)]$	3241 3152	3066	1484	1568	682	405	405
9	$[Pd(bztzt)_2(en)]$	3259 3195	3068	1495	1554	868	434	393
10	$[Pd(bztzt)_2(dmen)]$	3257 3151	3074	1504	1562	877	422	412

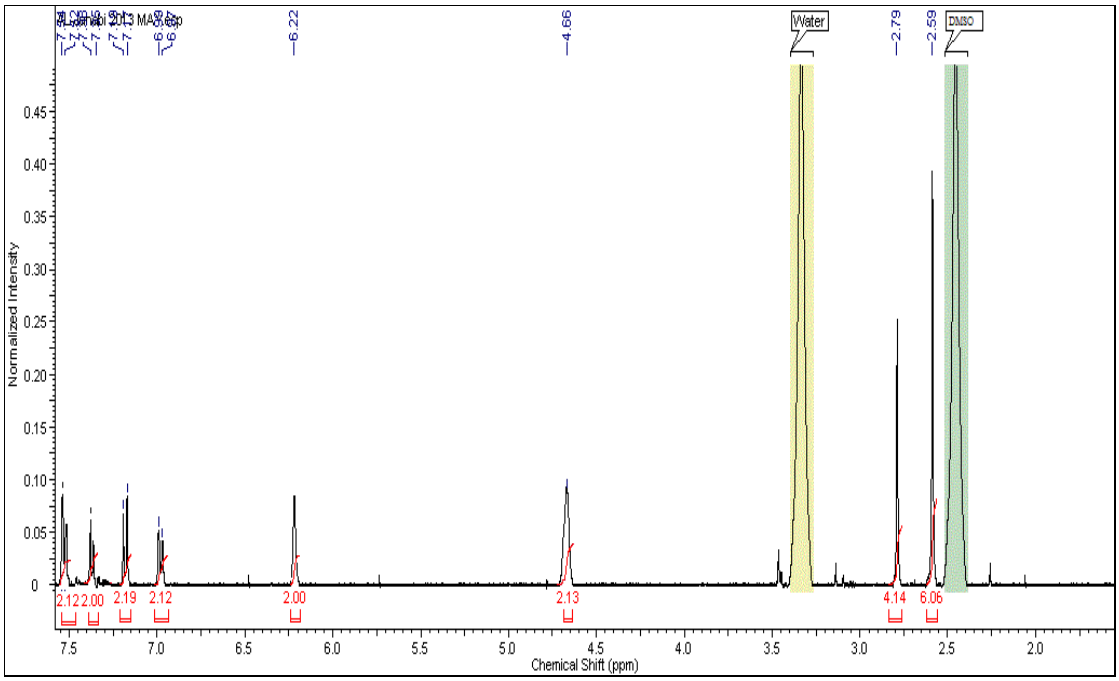
جدول(3) الازاحات الكيميائية لاطياف ^{1}H NMR لبعض المعقدات المحضرة والمقاسة في ثنائي مثيل سلفوكسايد- المعوض بالديتريوم.



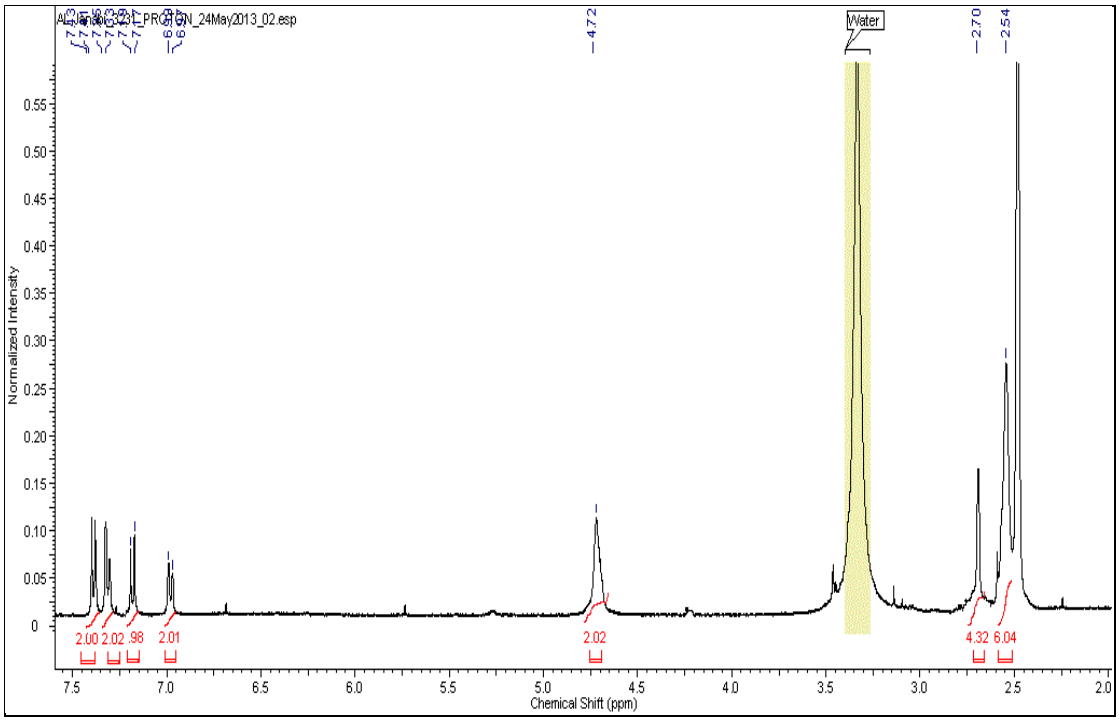
Y = NH or S

المعقدات	الازاحة الكيميائية δ (ppm)
$[Pd(bzimt)_2(Bipy)]$	8.67 (d, 2H, H5); 8.45 (dd, 2H, H7); 8.04 (dd, 2H, H8); 7.74 (dd, 2H, H6); 7.55 (bs, 2H, H1); 7.45 (d, 1H, H4); 7.28 (dd, 2H, H3); 7.09 (d, 2H, H2); 6.39 (s, 2H, NH).
$[Pd(bztzt)_2(Phen)]$	8.89 (d, 2H, H5); 8.71 (d, 2H, H7); 8.12 (dd, 2H, H8); 7.82 (dd, 2H, H6); 7.48 (bs, 2H, H1); 7.30 (d, 1H, H4); 7.20 (dd, 2H, H3); 7.03 (d, 2H, H2).
$[Pd(bzimt)_2(dmen)]$	7.54 (d, 2H, H1); 7.36 (d, 1H, H4); 7.18 (dd, 2H, H3); 6.98 (dd, 2H, H2); 6.22 (s, 2H, NH); 4.66 (s, 2H, dmen-NH); 2.75 (s, 4H, CH_2); 2.56 (s, 6H, CH_3).
$[Pd(bztzt)_2(dmen)]$	7.42 (d, 2H, H1); 7.34 (d, 1H, H4); 7.18 (d, 2H, H3); 6.98 (d, 2H, H2); 4.72 (s, 2H, dmen-NH); 2.70 (s, 4H, CH_2); 2.54 (s, 6H, CH_3).

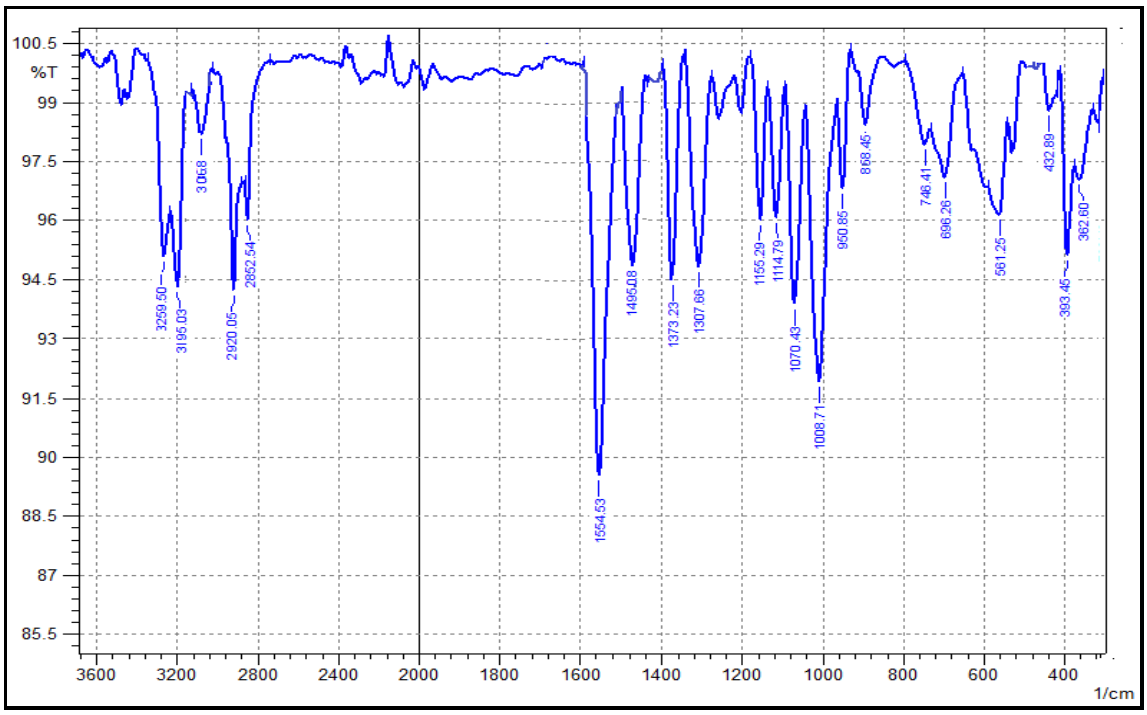
s: singlet; d: doublet; dd: doublet of doublets; td: triplet of doublets; m: multiplet; bs: broad singlet.



شكل (1) طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr للمعقد [Pd(bzimt)$_2$(dmen)]



شكل (2) طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-nmr للمعقد [Pd(bztzt)$_2$(dmen)]



شكل (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(bztzt)_2(dmen)]$

Synthesis and Characterization Palladium(II) Complexes of benz-1,3-imidazoline-2-thione, benz-1,3-thiazoline-2-thione and Diamine Ligands

Shihab A. O. Ahmed
Dept. of chemistry/ College of Science/ University of Tikrit
Received in: 11/May/2016, Accepted in: 12/June/2016

Abstract

Reaction of Na_2PdCl_4 with benz-1,3-imidazole-2-thione or (bzimtH) benz-1,3-thiazoline-2-thione (bztztH) in ethanol / NE_3 afford complexes of the type $[Pd(bzimt)_2]$(1) and $[Pd(bztzt)_2]$(2) respectively. Treatment of $[Pd(L)_2]$ L= bzimt or bztzt with bidentate ligands (N^N) where N^N= bipyridine (Bipy) , phenanthroline (Phen) , ethylene diamine , or N,N′-dimethylethylene diamine afford mononuclear complexes of the type $[PdL_2(N^N)]$. The bzimt and bztzt ligands are coordinated as bidentate chelating ligands through the S and N in (1) and (2) whereas bonded as a monodentate fashion via the sulfur atom in other complexes. The prepared complexes were characterized by elemental CHN analysis, ir and ^1H nmr spectra.

Keywords: Palladium (II) complexes, Thion ligands, Synthesis and characterization.