

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاديوم (II) والبلاتين (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الثايون والامينات الثنائية

احمد شاكر الجنابي

فرع الكيمياء الحياتية، كلية الطب البيطري، جامعة تكريت

Email: a_sh200683@yahoo.com

الملخص

حضرت معقدات البلاديوم (II) والبلاتين (II) ذات الصيغة $[M(bzoS)_2(diamine)]$ حيث ان $(M = Pd(II) و Pt(II))$ من معاملة ليكاندات ثنائية الامين diamine (البريديين (Bipy) أو فنانترولين (Phen) أو اثيلين ثنائي الامين (en) أو $N^{\wedge}N$ -ثنائي مثيل اثيلين ثنائي الامين (dmen) مع معقدات $[M(bzoS)_2]$ ، شُخصت المركبات المحضرة باستعمال تقنية التحليل الدقيق للعناصر CHN وقياسات التوصيلية المولارية ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون بالإضافة الى مطيافية الاشعة تحت الحمراء، وقد دلت النتائج ان ليكاند $bzoS^-$ سلوك ليكاند احادي السن يرتبط من ذرت الكبريت فيما ارتبطت ليكاندات الامينات الثنائية بشكل ثنائي السن المخلي عن طريق ذرتي النتروجين لتعطي معقدات ذات بنية المربع المستوي حول ايوني البلاتين والبلاديوم.

الكلمات المفتاحية: بنزو-1،3- او كسادايازول-2-ثايون، امين، بلاديوم، بلاتين.

1- المقدمة

لقد تم استعمال المواد الكيميائية الاولية والمذيبات كما هي من دون تنقية وجميع هذه المواد مجهزة من شركة سگما - الدرج Sigma Aldrich و شركة فلوكا Fluka. سجل التحليل الدقيق للعناصر CHN باستعمال جهاز التحليل من النوع Carlo-Erba 1106 فيما سجلت درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجات الانصهار مجهزة من قبل شركة Gallen Kamp. واما اطيف الاشعة تحت الحمراء فقد سجلت باستعمال مطياف الاشعة تحت الحمراء من النوع Bruker Jensor 28 المجهز بوحدة بلاتين ATR ضمن المدى 4000-200 سم⁻¹. وقيست اطيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR باستخدام جهاز Varian 400 و باستعمال مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد المعوض بالديتريوم DMSO-d⁶. لقد اجريت تحاليل اطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والاشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر الـ CHN في مختبرات البرفسور شتاين -يور في قسم الكيمياء اللاعضوية - جامعة مارتن - لوثر في مدينة هالة في المانيا.

2-2 تحضير المعقد $[Pd(bzoS)_2]$ (1)

اضيف محلول ساحن من ليكاند bzoSH (0.30غم ، 1.98 ملي مول) في الايثانول (10مل) والحاوي على قطرات من ثلاثي ايثيل امين Et_3N كقاعدة الى محلول مائي لـ Na_2PdCl_4 (0.29غم ، 0.99 ملي مول) (10مل). تكون راسب برتقالي اللون. حرك المزيج المتكون لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة الغرفة ثم رشح الراسب البرتقالي المتكون وغسل بمزيج من الايثانول والماء المقطر ثم جفف تحت الضغط المخلخل في فرن كهربائي (نسبة الناتج 78 % ودرجة التفتك 281-285 م).

حُضر المعقد $[Pt(bzoS)_2]$ (2) بنفس الطريقة المذكورة في اعلاه وبناتج 86% ودرجة تفككه هي 239-243 م.

تشكل الحلقات غير المتجانسة الحاوية على الثايون heterocyclic thiones (مثل بنزو-1،3- او كسادايازول-2-ثايون (bzoSH) صنفاً مهماً جداً من الليكاندات التي تحتوي على مواقع واهبة متعددة ، فهي تجمع بين ذرات التناسق اللينة والصلدة مما يعطيها القدرة على الارتباط بأشكال مختلفة مع المراكز الفلزية [4-1]. لقد زاد الاهتمام بشكل كبير في الآونة الاخيرة بالمعقدات الحاوية على هذه الليكاندات مع الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية بسبب البحث عن تراكيب او مكونات بسيطة للفلزات المرتبطة مع البروتينات وكذلك بعض المعقدات لهذه الليكاندات يمتلك صفات كيميائية وبيولوجية مهمة [1-3]. فقد درست معقدات الحلقات غير المتجانسة الحاوية على الثايون مع الايونات $Cd(II)$ ، $Hg(II)$ ، $Au(I)$ ، $Ag(I)$ ، $Cu(I)$ ، $Pt(II)$ و $Pd(II)$ و $Co(II)$ [4-14] وغيرها بشكل واسع. ان الليكاندات الحاوية على الثايون يمكن ان ترتبط من خلال ذرة الكبريت او ذرة النتروجين للحلقة غير المتجانسة وقد تسلك سلوك احادي السن ، او سلوك ثنائي السن المخلي او ثنائي السن الجسري من خلال الارتباط عن طريق ذرتي الكبريت والنتروجين، فيما ترتبط الامينات الثنائية غالباً بشكل ثنائي السن المخلي و احياناً ترتبط ثنائي السن الجسري عن طريق ذرتي النتروجين.

من خلال مراجعة الادبيات المنشورة حول المعقدات الحاوية على مزيج من ليكاندات الثايون وثنائية الامين وجد انها لم تدرس، فقد كان الهدف من هذا البحث هو تحضير وتشخيص عدد من معقدات ايوني البلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي الحاوية على ليكاند بنزو-1،3- او كسادايازول-2-ثايون وليكاندات ثنائية الامين مثل ثنائي البريديين او الاثيلين ثنائي الامين (انظر المخطط 1)

2- الجزء العملي

1-2 المواد والاجهزة المستخدمة

تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة باستعمال الـ DMSO كمذيب وبتركيز 1×10^{-3} مولاري، وكانت القيمة لها قليلة جداً تراوحت بين $(0.8-4.6 \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1})$ مما يدل على المعقدات المحضرة غير الكتروليتية .

لقد اظهرت اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ للمعقدات 4 و 8-10 والمقاسة باستعمال ثنائي ميثيل سلفواوكسايد المعوض بالديتريوم كمذيب والموضحة في الجدول (2) والاشكال 1 و 2 اشارات لليكاند بنزو-1،3- اوكسادايازول-2-ثايون وكذلك ليكاندات ثنائي الامينات المتوقعة، حيث اظهر المعقد (4) اشارة ثنائية عند المواقع 8،65 و 8،14 و 8،08 والتي اعزيت الى بروتونات H5 و H1 و H8 على التوالي وظهرت اشارة ثنائية ثنائيات عند الموقع 8.51 ppm اعزيت الى البروتون عند الموقع H7 في ليكاند الـ Phen ، وكذلك ظهرت اشارة ثنائية ثلاثيات عند الموقع 7.56 ppm اعزيت الى البروتون H6 ، اما البروتونات H2,3,4 فقد ظهرت كإشارة متعددة ضمن المدى 7.83-7.95 ppm ، وبنفس الطريقة تم تفسير بقية اطياف المعقدات الاخرى، والتي دلت على تكوين المعقدات بالإضافة ان اطياف المعقدات ظهرت بصورة بسيطة وواضحة مما يدل على تكون ايزومر واحد لكل منها.

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء والموضحة في الجدول (3) (انظر الشكل 3 و4) عدة حزم مميزة لليكاند بنزو-1،3- اوكسادايازول-2-ثايون المتناسق مع ايوني البلاديوم (II) و البلاتين (II) ، فيما اظهرت المعقدات حزم ضمن المدى (1573 – 1602) سم⁻¹ والتي اعزيت الى تردد $\nu(\text{C}=\text{N})$ وظهرت ترددات حزم $\nu(\text{NH})$ ضمن المدى 3173-3289 سم⁻¹ [18] و ظهرت $\nu(\text{M}-\text{N})$ ضمن المدى 416-443 سم⁻¹ [19،11]، و ظهرت $\nu(\text{M}-\text{S})$ ضمن المدى 369 – 404 سم⁻¹ [19]. و اظهرت جميع اطياف المعقدات حزم امتصاص ضمن المدى (1085 – 1098) سم⁻¹ و (821 – 831) سم⁻¹ والتي اعزيت الى ترددات امتصاص المتناظر وغير المتناظر لـ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ وهذه الحزم لم يحصل فيها اي تغيير مما يدل على عدم اشتراك هذه المجموعة في التناسق مع ايوني البلاديوم والبلاتين [18 و 19].

3-2 تحضير المعقد $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2(\text{Bipy})]$ (3)

اضيف الى عالق من المعقد $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2]$ (0.100غم ، 0.246 ملي مول) في الايثانول (15مل) محلول ساخن من ليكاند ثنائي البريديين Bipy (0.038غم ، 0.246 ملي مول) في الايثانول (15مل) ، صعد المزيج لمدة اربع ساعات واثناء عملية التصعيد تغير لون المزيج من البرتقالي الى البرتقالي المحمر . ثم ترك المزيج ليبرد ورشح الراسب البرتقالي المحمر وغسل بمزيج من الايثانول وثنائي اثيل ايثر ثم جفف في فرن كهربائي تحت الضغط المخلخل (83 % ودرجة الانصهار 250-253 م°).

حضرت المعقدات التالية $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{Bipy})]$ (4) و $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2(\text{Phen})]$ (5) و $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{Phen})]$ (6) بنفس الطريقة اعلاه.

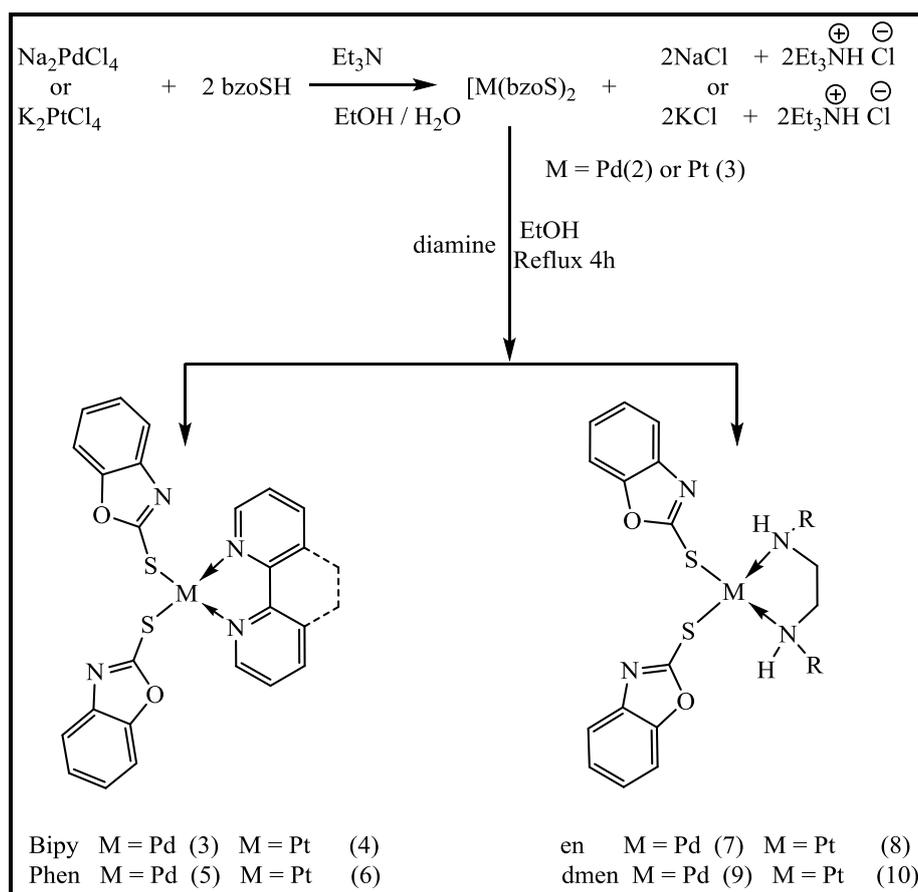
4-2 تحضير المعقد $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2(\text{en})]$ (7)

اضيف ليكاند اثيلين ثنائي الأمين (en) (0.02غم ، 0.332 مل مول) في الايثانول (10مل) الى عالق المعقد $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2]$ (2) (0.200 غم ، 0.492 مل مول) في الايثانول (10مل). صعد المزيج لمدة اربع ساعات ثم بعدها رشح وترك في درجة حرارة الغرفة لترسب، جمع الراسب الاصفر المتكون وغسل بمزيج من الايثانول وثنائي اثيل ايثر ثم جفف في فرن كهربائي مخلخل الضغط (82 % ودرجة الانصهار 207 م°).

حضرت المعقدات التالية $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{en})]$ (8) و $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2(\text{dmen})]$ (9) ، $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{dmen})]$ (10) بالطريقة نفسها.

3- النتائج والمناقشة:

حضرت معقدات احادية النواة من النوع $[\text{M}(\text{bzoS})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$ (حيث ان $\text{Pd}(\text{II}) = \text{M}$ و $\text{Pt}(\text{II})$) (المخطط 1) من معاملة $[\text{M}(\text{bzoS})_2]$ مع ليكاندات ثنائية الامين وهي (ثنائي البريديين أو الفينانثرولين أو اثيلين ثنائي الامين او ثنائي ميثيل اثلين ثنائي الامين). وقد شُخصت المركبات المحضرة باستعمال تقنية التحليل الدقيق للعناصر CHN وقياسات التوصيلية المولارية ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون بالإضافة الى مطيافية الأشعة تحت الحمراء، والنتائج التي تم الحصول عليها مذكورة في الجداول (1-3).



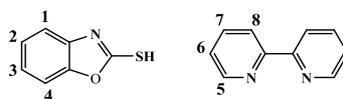
المخطط 1: تحضير المعقدات (10-1)

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

ت	المعقدات	اللون	درجة الانصهار (oC)	نسبة المنتج %	% التحليل الدقيق للعناصر المحسوب (العملي)		
					C	H	N
1	[Pd(bzoS) ₂]	Orange	281-285 ^a	78	41.7 (41.6)	2.4 (2.6)	13.7 (13.9)
2	[Pt(bzoS) ₂]	Off white	239-243 ^a	86	38.5 (38.4)	1.9 (2.1)	6.6 (6.4)
3	[Pd(bzoS) ₂ (Bipy)]	Reddish yellow	260-262	83	51.21 (51.47)	2.86 (3.04)	9.95 (9.84)
4	[Pt(bzoS) ₂ (Bipy)]	Pale yellow	298-299	68	44.24 (44.20)	2.48 (2.86)	8.60 (8.67)
5	[Pd(bzoS) ₂ (Phen)]	Yellow	> 300 ^a	7	53.20 (53.41)	2.75 (2.78)	9.55 (9.51)
6	[Pt(bzoS) ₂ (Phen)]	Reddish orange	212-214	73	46.22 (46.38)	2.39 (2.23)	8.29 (8.37)
7	[Pd(bzoS) ₂ (en)]	Pale Yellow	198-200	82	41.16 (41.48)	3.45 (3.59)	12.00 (12.37)
8	[Pt(bzoS) ₂ (en)]	Yellow	207	91	34.59 (34.74)	2.90 (3.01)	10.09 (10.21)
9	[Pd(bzoS) ₂ (dmen)]	Orange	267-268	76	43.68 (43.77)	4.07 (4.25)	11.23 (11.28)
10	[Pt(bzoS) ₂ (dmen)]	Yellow	188-190	74	37.05 (36.97)	3.45 (3.61)	9.60 (9.58)

a: decompose temperature

الجدول 2: الازاحة الكيميائية لأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^1H NMR لبعض المعقدات المحضرة والمقاسة في مذيب الـ DMSO-d^6 .

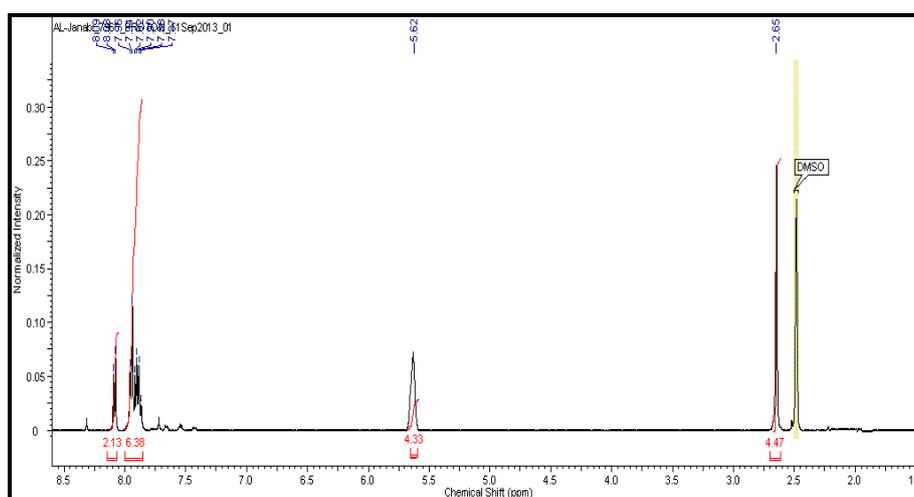


المعقدات	الازاحة الكيميائية δ (ppm)
[Pt(bzoS) ₂ (Phen)]	8.65 (d, 2H, H5); 8.51(dd, 2H, H7); 8.14 (d, 2H, H1); 8.08 (d, 2H, H8); 7.83-7.95 (m, 6H, H2,3,4); 7.56 (dt, 2H, H6).
[Pt(bzoS) ₂ (en)]	8.09 (d, 2H, H1); 7.87-7.96(m, 6H, H2,3,4); 5.62 (s, 4H, NH ₂); 2.65 (s, 4H, CH ₂).
[Pd(bzoS) ₂ (dmen)]	8.12(d, 2H, H1); 7.76-7.88 (m, 6H, H2,3,4); 4.94 (s, 2H, dmen-NH); 2.91(s, 4H, CH ₂); 2.60(s, 6H, CH ₃).
[Pt(bzoS) ₂ (dmen)]	8.14 (d, 2H, H1); 7.87-7.94 (m, 6H, H2,3,4); 4.88 (s, 2H, dmen-NH); 3.02(s, 4H, CH ₂); 2.63 (s, 6H, CH ₃).

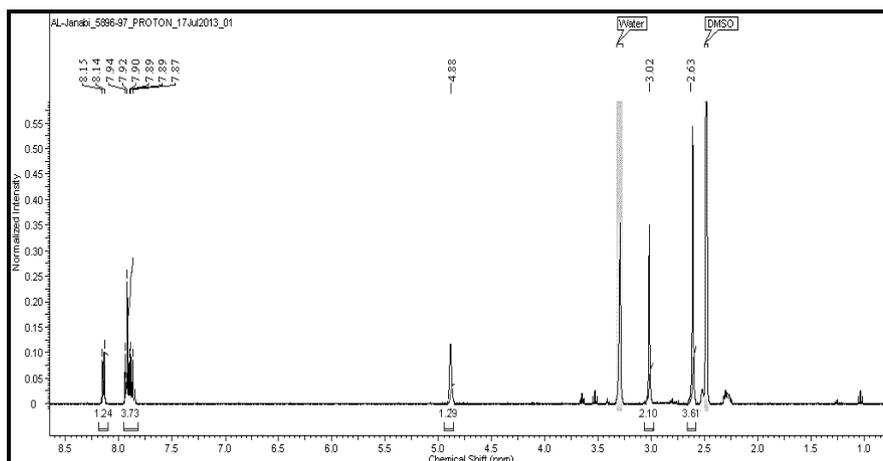
s: singlet; d: doublet; td: triplet of doublets; m: multiplet.

الجدول 3: حزم امتطاط الأشعة تحت الحمراء المنتقاة (سم⁻¹) للمعقدات المحضرة (10-1).

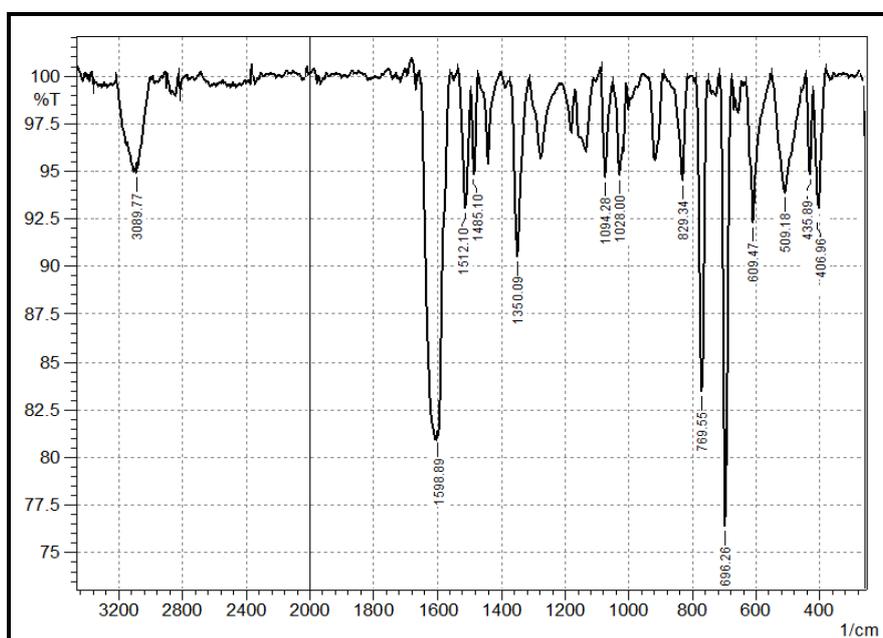
ت	المعقدات	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{CH})$ Arom. Aliph.	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O-C})$ asy/sy	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$
1	[Pd(bzoS) ₂]	-	3058	1583	1489	1098/824	446	393
2	[Pt(bzoS) ₂]	-	3049	1576	1482	1086/820	458	385
3	[Pd(bzoS) ₂ (Bipy)]	-	3055	1591	1501	1098/831	440	412
4	[Pt(bzoS) ₂ (Phen)]	-	3098	1598	1485	1094/829	435	406
5	[Pd(bzoS) ₂ (Phen)]	-	3052	1602	1500	1095/821	446	386
6	[Pt(bzoS) ₂ (Phen)]	-	3058	1583	1511	1095/831	484	375
7	[Pd(bzoS) ₂ (en)]	3249 3187	3095 2847	1573	1483	1091/823	469	401
8	[Pt(bzoS) ₂ (en)]	3289 3173	3058 2923	1581	1505	1095/822	457	412
9	[Pd(bzoS) ₂ (dmen)]	3217	3083 2935	1598	1494	1095/825	453	406
10	[Pt(bzoS) ₂ (dmen)]	3228	3054 2849	1591	1489	1085/821	471	408



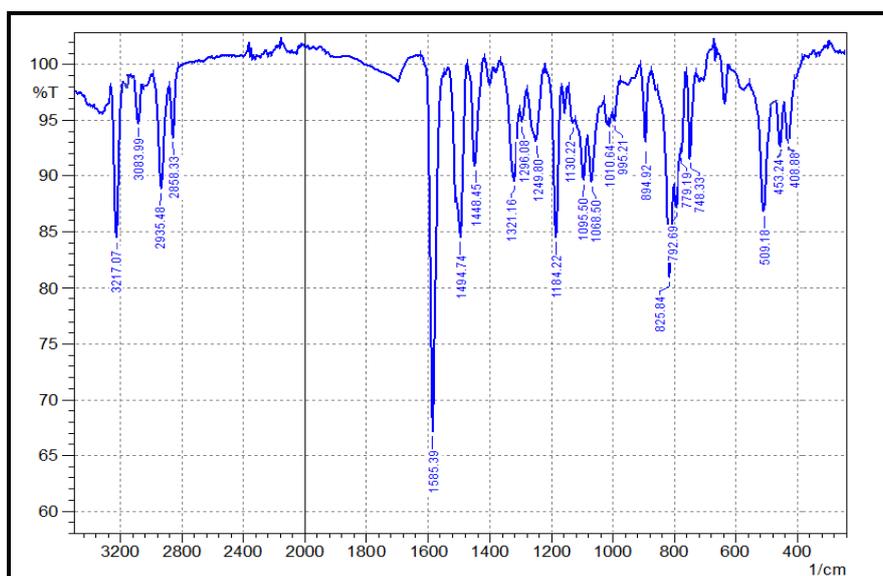
الشكل 1: طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -nmr للمعقد [Pd(bzoS)₂(en)]



الشكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للمعقد $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{dmen})]$



الشكل 3: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pt}(\text{bzoS})_2(\text{Bipy})]$



الشكل 4: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pd}(\text{bzoS})_2(\text{dmen})]$

المصادر

1. E.S. Raper, Coord. Chem. Rev., 161 (1985)115.
2. E.S. Raper, Coord. Chem. Rev., 129 (1994)91.
3. P.D. Akrivos, Coord. Chem. Rev., 213 (2001)181.
4. T.S. Lobana, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 11 (2000), 223.
5. N.A. Bell, S.T. Coles, C.P. Constable, D.E. Hibbas, M.B. Hursthouse, R. Mansor, E.S. Raper, and C. Sammon, Inorg. Chim. Acta., 32(2001)369.
6. S.A. Al-Jibori, I.N. Al-Nassiri, and L.J. Al-Hayally, Transition Met. Chem. 27(2002) 191.
7. A.M. Qadir, A.I. Abdullah, S.A. Al-Jibori, and T.A.K. Al-Allaf, Asian J. Chem.,16 (2004)1180.
8. O.H. Amin, L.J. Al-Hayaly, S.A. Al-Jibori, and T.A.K. Al-Allaf, Polyhedron, 23(2004)2013.
9. B.H. Abdullah, M.A. Abdullah, S.A. Al-Jibori, and T.A.K. Al-Allaf, Asian J. Chem. 19 (2007)1334.
10. S.A. Al-Jibori, A.S.S. Al-Zaubai, M.Y. Mohammed, and T.A.K. Al-Allaf, Transition Met. Chem., 32(2007) 281.
11. S.A. Al-Jibori, T.F. Khaleel, S.A.O. Ahmed, L.J. Al-Hayally, K. Mezweiler, C. Wagner, and G. Hogarth, Polyhedron., 41(2012)20.
12. S.A. Al-Jibori, E.G.H. Al-Saraj, N. Hollingsworth, and G. Hogarth, Polyhedron, 44 (2012) 210.
13. W.G. Jia, Y.B. Huang, Y.J. Lin, G.L. Wang, and G.-X. Jin, Eur. J. Inorg. Chem., (2008)4063.
14. W.G. Jia, Y.B. Huang, Y.J. Lin, G.L. Wang, and G.-X. Jin, Dalton Trans., (2008)5612.
15. D.J. Williams, D. VanDerveer, R.L. Jones, and D.S. Menaldino, Inorg. Chim. Acta, 165(1989)173.
16. D.J. Williams, A. Shilatifard, D. VanDerveer, L.A. Lipscomb, and R.L. Jones, Inorg. Chim. Acta, 202 (1992) 53.
17. R.M. Silva, M.D. Smith, and J.R. Gardinier, Inorg. Chem., 45(2006)2132.
18. R.M. Silverstein, F.X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, sixth ed., John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1997.
19. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, (1986).

Synthesis and characterization of Pd(II) and Pt(II) complexes containing mixed ligands of thione and diamine

Ahmed S. M. Al-Janabi

Department of Biochemistry, College of Veterinary Medicine, University of Tikrit, Tikrit, Iraq

Email: a_sh200683@yahoo.com

Abstract

New Pd(II) and Pt(II) complexes of the type $[M(\text{bzoS})_2(\text{diamine})]$ {where M = Pd(II) or Pt(II) } from the treatment of one mole of the diamine ligands {diamine = , phenanthroline (Phen), bipyridine (Bipy), ethylene diamine (en), or N,N'-dimethyl ethylene diamine (dmen)} with one mole of $[M(\text{bzoS})_2]$ complexes. The prepared complexes were characterized by elemental analysis (CHN), molar conductivity, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance of proton (^1H NMR). The bzoS^- ligand was bonded as monodentate through the sulfur atom whereas the diamine ligands were bonded as bidentate fashion via the nitrogen atoms to give a square planar arrangement around the Pd and Pt ions.