تحضير وتشخيص بعض معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات البنزيل امين و ثنائي مثيل بنزايل امين مع ليكاندات السكارين والثايوسكارين

موسى سليم حسين

المديرية العامة لتربية ديالى

الخلاصة

حضر المعقد [$Pd(BAZ)_2Cl_2$] من اضافة بنزايل أمين(BAZ) الى Na_2PdCl_4 بنسبة (2:1) ثم تم بعد ذلك مفاعلته مع الليكندات السكارين (sac) والثايوسكارين (tsac) للحصول على المعقدين $[Pd(BAZ)_2(tsac)_2]$ $[Pd(BAZ)_2(sac)_2]$ فيرتبطان بشكل احادي السن تساهمياً عن طريق ذرة (N) في (sac) و ذرة (S) في(tsac) ، اما المعقدين $[Pd_2$ (N- $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$, $BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$ فحضرا عن طريق اضافة الليكندات السكارين (sac) والثايوسكارين (tsac) الى المعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ بنسبة (2:2) يرتبط(N-BAZ) في المعقدين بشكل كيليتي ثنائي السن عن طريق ذرتي (N) و(C) حلقة البنزين مع البلاديوم اما (sac,tsac) فيرتبطان بشكل جسري عن طريق ذرتي (N) ، (O) مجموعة الكاربونيل في (sac) وعن طريق ذرتي(N) و(S) في(tsac)، تم تشخيص المعقدات المحضرة بمطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR) والرنين النووي المغناطيسي (^{1}H.N.M.R) بالإضافة الى درجة الانصهار.

الكلمات المفتاحية : البلاديوم ، السكارين ، الثايوسكارين

Synthesis and characterization of some palladium (II) complexes containing mixed lignds of Benzylamine and N-dimethyBenzylamine with lignds Sodium saccharinate and Thiosaccharine

Mousa Saliem Hussein

Directorate general education of Diyala

Received: 19 March 2016 **Accepted: 29 June 2016**

تحضير وتشخيص بعض معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات البنزيل امين و ثنائي مثيل بنزايل امين مع ليكاندات السكارين والثايوسكارين

موسى سليم حسين

Abstract

The complex [$Pd(BAZ)_2Cl_2$] was prepared by treatment of Na_2PdCl_4 with banzylamine(2:1)after addition two mole of(tsac, sac) to [$Pd(BAZ)_2Cl_2$] to give [$Pd(BAZ)_2(tsac)_2$], [$Pd(BAZ)_2(tsac)_2$]).(BAZ) ligand in these complexes behaves as a monodentate coordinate to the palladium through the (N) atom of amine group while(sac) coordinate to the palladium through the (N) atom while (tsac) is prepared by bonded through (S) atom of thiol group. were the two another complexes were treatment of one mole of [Pd_2(N-BAZ)$_2$(μ-Cl)$_2$] with two moles of (Nasac) or (Htsac) to affared [Pd_2(N-BAZ)$_2$(μ-sac)2], [Pd_2(N-BAZ)$_2$(μ-tsac)$_2$] ligand (tsac, sac) in these complexes behaves as a bidentate bonded to palladium through (N) atom of amine group and (C) atom of benzene ring while (sac) behave as abridging bidentate bonded through (N) atom and (O) atom of the carbonyl group while (tsac) behaves as abridging bidentate bonded through (N) atom and (S) atom of thiol group to palladium.

Keywords: Palladium, thiosaccharine, saccharine

المقدمة

البلاديوم هو أحد عناصر السلسلة الانتقالية الثانية ، يعتبر فلز فضي لماع ذو كثافة عالية ، وله قابلية للسحب والطرق [1] و يعتبر من العناصر الثمينة ، وذو أهمية في تحضير معقدات البلاديوم المقاومة للتآكل في الهواء الجوي عند درجات الحرارة العالية [2] . يوجد فلز البلاديوم بندرة نسبة إلى بقية الفلزات ، وتقدر وفرته في القشرة الأرضية بـ(0.05 ppm) ، ويوجد هذا الفلز مع معادن البلاتين ، و يوجد في خامات كبريتيد الحديد والنحاس والنيكل الموجود في كندا وجنوب إفريقيا [3] .يظهر البلاديوم حالات أكسدة متعددة كما هو ملاحظ : (IV,III,II,I،0) ، وتكون معقدات البلاديوم (IV) أقل استقراراً من مثيلاتها في البلاتين ، إذ تختزل بسهولة إلى البلاديوم (II) ، لذلك فان حالات التأكسد الثنائية للبلاديوم هي السائدة [4] .

يعد البلاديوم أحد عناصر الصنف (B) أي من الفلزات اللينة (Soft Metal) ، لذلك فان معقداتهما توجد بكثرة مع الليكاندات اللينة ، التي تحتوي على ذرات مانحة للإلكترونات ، مثل الكبريت والفسفور ، وكذلك يمكنهما تكوين بعض المعقدات حتى مع الليكاندات الصلدة ، مثل الليكاندات الحاوية على الأوكسجين والنتروجين [6,5] . غالباً ما تكون مركبات البلاديوم دايامغناطيسية تمتلك نظام (d^8) واطئ البرم ، وتتخذ معظم معقدات البلاديوم شكلاً مربعاً مستوياً مثل [$Pd(NH_3)_2Cl_2$] , [$PdCl_4$]$^{-2}$ [4] . ويكون البلاديوم العديد من المركبات العضوية الفلزية ولاسيما في حالة التأكسد الثنائية إذ تكون هذه المركبات مستقرة تجاه عملية الأكسدة ، وتعد من أهم العوامل التحفيزية المتجانسة واسعة الاستخدام [7] . و تعتبر معقدات

البلاديوم العضوية مركبات فعالة في عملية التحويل العضوية (Organic Transformation) وكذلك الأنظمة الاتزانية ولاسيما بالنسبة إلى تكوين آصرة (C-C) [9] . وكذلك تبين الدراسات التي أجريت على تراكيب وفعالية المجاميع العضوية للبلاديوم التي تم عزلها معلومات مهمة جداً عن عمليات التحويل العضوي إذ تسهم في تحضير العديد من المركبات العضوية الجديدة [10] . كذلك يكوّن البلاديوم معقدات مستقرة مع الليكاندات الحاوية على الكبريت مثل الثايوايثرات و الثايويوريا والعديد من المعقدات المخلبية الحاوية على الثايول أو الثايو ايثر فضلاً عن وجود ذرة مانحة أخرى مثل الكبريت أوالأوكسجين أو النتروجين أو الفسفور [11] . يستخدم معقد البلاديوم (II) الذي يحتوي على الليكاند ANT=2-amino-5-nitrothiazole في تشخيص الخلايا التي تعاني من نقص الأوكسجين ، ولاسيما الأنسجة المعرضة للإشعاع [12] . وحضر (Abu-Surrah وجماعته) [17] معقدات بلاديوم (II) متقابلة مع ليكاندات احادية الارتباط ، أذ اظهرت فعالية مساوية او تفوق مركبات cisplatin ، carboplatin و oxaliplatin في الاستخدام الطبي ضد بعض أنواع الخلايا السرطانية . أثبتت معقدات البلاديوم فعاليتها ضد سرطان الدم (leukemia) حيث حضر (Kovala وجماعته) [18] معقدات بلاديوم مع بيريدين-2- كاربوكسي الديهايد ثايوسيميكاربازيد من نوع $[Pd(PyTsc)_2]$ و $[Pd(PyTsc)Cl]$وأظهرت بان لها تأثير ضد بعض أنواع الخلايا السرطانية . قام (Al-Allaf وجماعته) [19] بدراسة مقارنة لمعقدات البلاديوم والبلاتين مع ليكاندات مختلفة على اورام مختلفة خارج جسم الكائن الحي أذ أظهرت أن معقدات البلاديوم المتقابلة (trans-Pd) لها فعالية أفضل من الايزومر (cis-platin) وفعالية تفوق الايزومر (cis-Pd) كذلك حضر Al-Allaf وجماعته [20] المعقد $trans-[Pd(harmine)(DMSO)Cl_2]$ {harmine = 7- methoxy-1- methyl- 9H-pyrido[3,4-b]indol} ، وأظهر بأنه يمتلك تثبيط عالي ضد أنواع مختلفة من السرطان . حضر (Abu-Surrahوجماعته) [21] المركب $trans-[Pd\{(R)bornylamine\}_2Cl_2]$ وأظهر فعالية ضد أورام عنق الرحم عند مقارنته مع المركبات القياسية مثل cisplatin ، carboplatin و oxaliplatin ، كما وان معقدات البلاديوم مع البنزيل امين(مركب كيميائي ذات الصيغة $(C_6H_5CH_2NH_2)$ وهي تحتوي على مجموعة البنزيل $C_6H_5CH_2$ المرتبطة بمجموعة الامين الفعالة وتحضر من خلال مفاعلة كلوريد البنزيل مع الامونيا [22]) لها اهمية كبيرة في المجلات الطبية ومن المعقدات المحضرة حيث حُضر المعقد $[Pd(BAZ)(Py)(OC(MeO\text{-}4\text{-}C_6H_4)=CH\text{-}PPh_3)]OTf$ حيث ان $(CF_3SO_3 =OTf)$ طريقة الارتباط[23] وكذلك مع N – ثنائي مثيل بنزايل أمين (مركب عضوي ذات الصيغة الجزيئية $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$ وهي تحتوي على مجموعة البنزيل $C_6H_5CH_2$ المرتبطة بمجموعة ثنائي مثيل أمين الفعالة $N(CH_3)_2$- وهي تعمل كعامل مساعد في تشكيل رغوة البولي يورثان وراتنجات الابوكسي [22] .تم حضر المعقد $[\{Pd(N\text{-}BAZ)(ONO_2)\}_2(\mu\text{-}pz)]$ والذي يرتبط فيه (N-BAZ) بشكل مخلبي اما (pz) فيرتبط بشكل جسري pz =Pyrazine [24].

الجزء العملي

المواد الكيميائية والاجهزة المستخدمة :

جهز كل من بنزايل أمين(C_7H_9N)، ثنائي مثيل بنزايل أمين($C_9H_{13}N$)، ميثانول(CH_3OH) ،كلوروفورم($CHCl_3$) من قبل الشركة (Aldrich) ،اما سكارينات الصوديوم($C_7H_4O_3SNNa$) تم تجهيزها من قبل شركة (SDI). سُجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها باستعمال جهاز FTIR-8400S ذو المدى cm^{-1}(4000-200) والمجهز من شركة SHMADZU وعلى شكل أقراص KBr .اما أطياف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R $\{^1H\}$ فتم قياسه في جامعة الا البيت في المملكة الاردنية الهاشمية .

تحضير المعقدات:

1. تحضير المعقد trans-$[Pd(BAZ)_2(sac)_2]$

اضيف(0.14ml ,1.35 mmole) من بنزايل امين الى محلول Na_2PdCl_4 (0.67 mmole, 0.201g) في (10 ml) من الميثانول تكون راسب بني فاتح ثم اضيف اليه محلول عديم اللون من(Nasac) (0.27g، 1.35 mmole) في (5ml) من الميثانول ثم ترك في المختبر لليوم التالي ثم رشح تحت ضغط مخلخل وغسل بالميثانول وجفف بالفرن الكهربائي، تم اعادة بلورته بالكلوروفورم وقطرات من الميثانول تكون راسب بلوري اصفر اللون (الوزن 0.341g، نسبة الناتج 73%).

2. تحضير المعقد trans-$[Pd(BAZ)_2(tsac)_2]$

اضيف محلول اليكاند Htsac (0.051 g، 0.26 mmole) في الميثانول (5 ml) الى محلول من $[Pd(BAZ)_2Cl_2]$ (0.051g، 0.13 mmole) في(10ml) من الميثانول تكون عالق برتقالي مصفر، حرك المزيج لمدة ساعتين مع التسخين بدرجة $30\ C^{\circ}$ تكون راسب برتقالي مصفر ثم رشح الراسب المتكون وجفف بالفرن الكهربائي (الوزن 0.068g، نسبة الناتج 75%).

3. تحضير المعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$

اضيف محلول من Nasac (0.037g، 0.18 mmole) في الميثانول (3ml) الى محلول من $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}Cl)_2]$ (0.05g، 0.09 mmole) في (8ml) من الكلوروفورم، تكون راسب ابيض، حرك المزيج لمدة ساعتين تحول الى راسب ابيض مصفر ثم رشح الراسب المتكون وغسل بالماء المقطر الدافئ وجفف بالفرن الكهربائي (الوزن 0.062g، نسبة الناتج 88%).

4. تحضير المعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$

اضيف محلول من Htsac (0.037 g، 0.18 mmole) في الميثانول (3ml) الى عالق اصفر مخضر من-$[Pd_2(N$ $BAZ)_2(\mu\text{-}Cl)_2]$[22](0.051g، 0.09 mmole) في الميثانول (10 ml) تكون عالق برتقالي مصفر ثم حرك المزيج لمدة ساعتين وتكون راسب برتقالي مصفر، رشح الراسب المتكون وجفف بالفرن الكهربائي،تم اعادة بلورته من الاسيتون الساخن مع قطرات من الميثانول تكون راسب بلوري ابرية الشكل (الوزن 0.072g، نسبة الناتج 91%).

النتائج والمناقشة

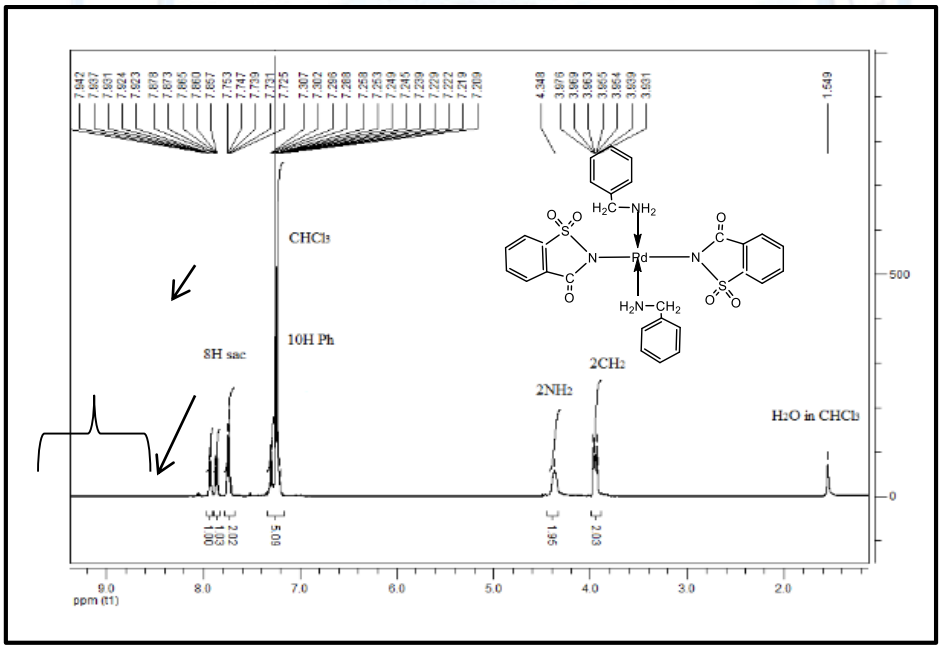
تشخيص المعقدات المحضرة

1. **تشخيص المعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(sac)$_2$]**

تم تشخيص المعقد وفق ما يلي:

أولاً:- طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H N.M.R. :

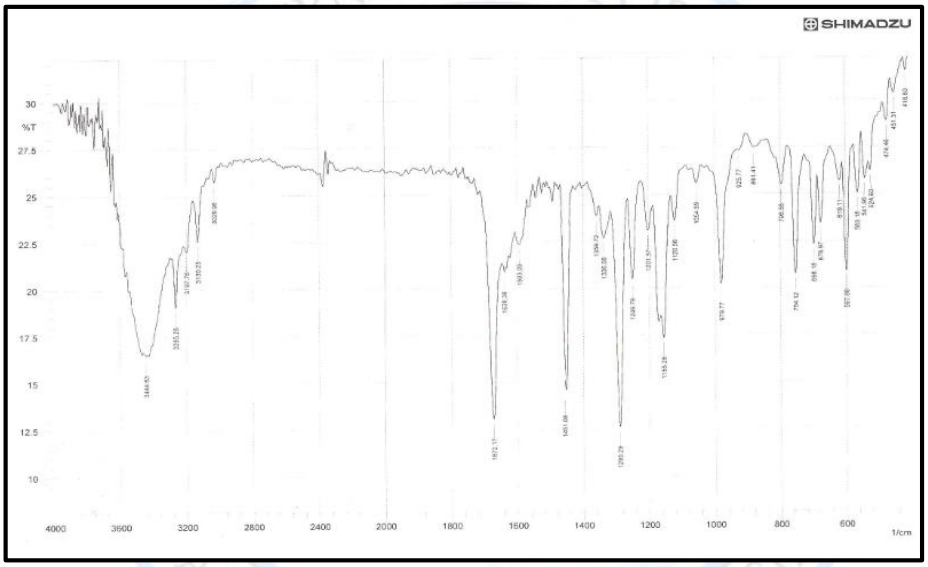
أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}HN.M.R. للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(sac)$_2$] في مذيب($CHCl_3$) المعوض بـ($CDCl_3$ (d^6) في الشكل (5) اشارة متعددة ضمن المدى (δH= 3.97-3.93 ppm) أعزيت هذه الإشارة إلى مجموعة(CH_2) ومن خلال التكامل تبين انها تقابل اربع بروتونات، واشارة عريضة عند الموقع (δH = 4.34ppm) أُعزيت إلى مجموعة (NH_2) كما واظهر اشارة متعددة ضمن المدى (7.22 ppm-δH =7.30) تعود الى عشرة بروتونات لحلقة الفنيل كما اشار التكامل إلى ذلك، واظهر الطيف ثلاث اشارات متعددة والعائدة لبروتونات حلقة (sac) الاولى ضمن المدى (δH=7.76-7.72ppm) والثانية ضمن المدى (7.85ppm-δH=7.87) والثالثة ضمن المدى (δH=7.94-7.92ppm).



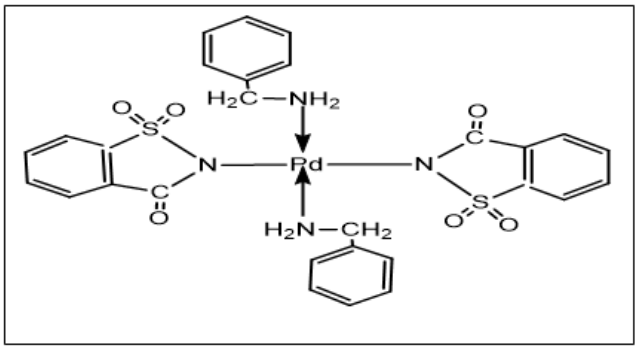
الشكل (5) طيف ^{1}H n.m.r. للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(sac)$_2$]

ثانياً:- طيف الأشعة تحت الحمراء:

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد trans-$[Pd(BAZ)_2(sac)_2]$ في الشكل (6) ازاحة للحزمة υ(CO) نحو تردد اعلى مما هو عليه الليكاند الحر التي تظهر عند الموقع ($1645cm^{-1}$) بالنسبة لليكاند (Nasac) اما في المعقد فقد ظهرت عند الموقع ($1672cm^{-1}$) حزمة قوية، وازيح تردد مجموعة υ(CN) نحو تردد أقل حيث ظهرت كحزمة قوية عند الموقع ($1451cm^{-1}$) بينما هي تظهر في الليكاند الحر عند الموقع ($1460cm^{-1}$) مما يدل على ارتباط السكارين عند طريق ذرة النتروجين في المعقد وهو مقارب لما هو منشور في الادبيات[25] وظهر تردد $\upsilon(SO_2)_{asy}$ عند الموقع ($1290cm^{-1}$) و$\upsilon(SO_2)_{sy}$ عند ($1155\ cm^{-1}$) كما وأظهر الطيف أيضا تردد (NH_2) عند الموقع ($3265cm^{-1}$) والتي ازيحت بمقدار $153cm^{-1}$ والتي تظهر في الليكند عند($3418cm^{-1}$) ومن خلال هذه المعلومات تم اقتراح صيغة للمعقد في الشكل(7).



الشكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد trans-$[Pd(BAZ)_2(sac)_2]$



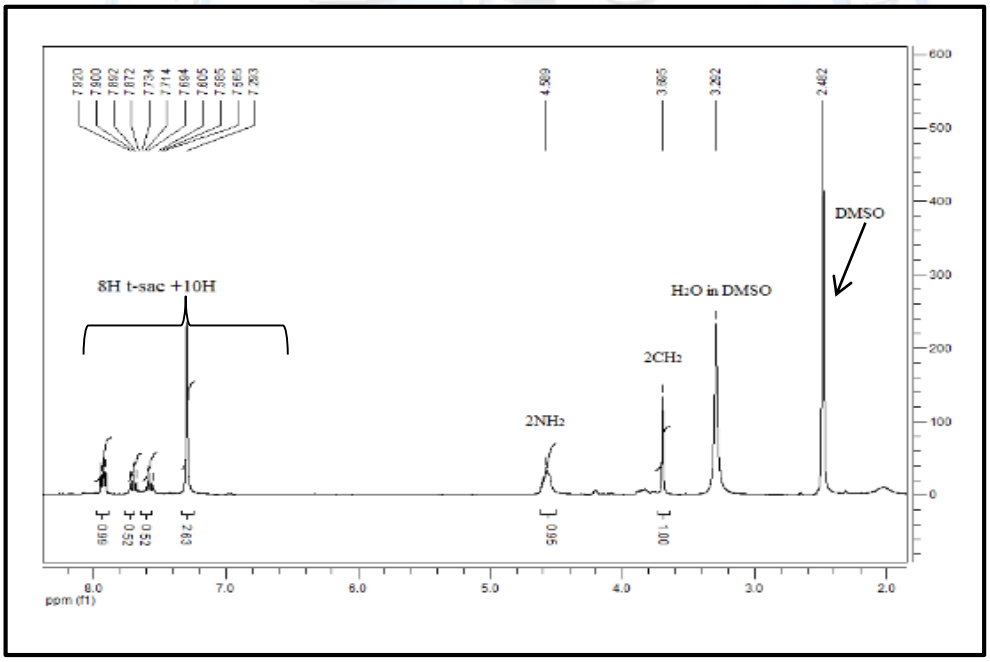
الشكل(7) الصيغة المقترحة للمعقد trans-$[Pd(BAZ)_2(sac)_2]$

2. تحضير و تشخيص المعقد trans-[Pd(BAZ)2(tsac)2]

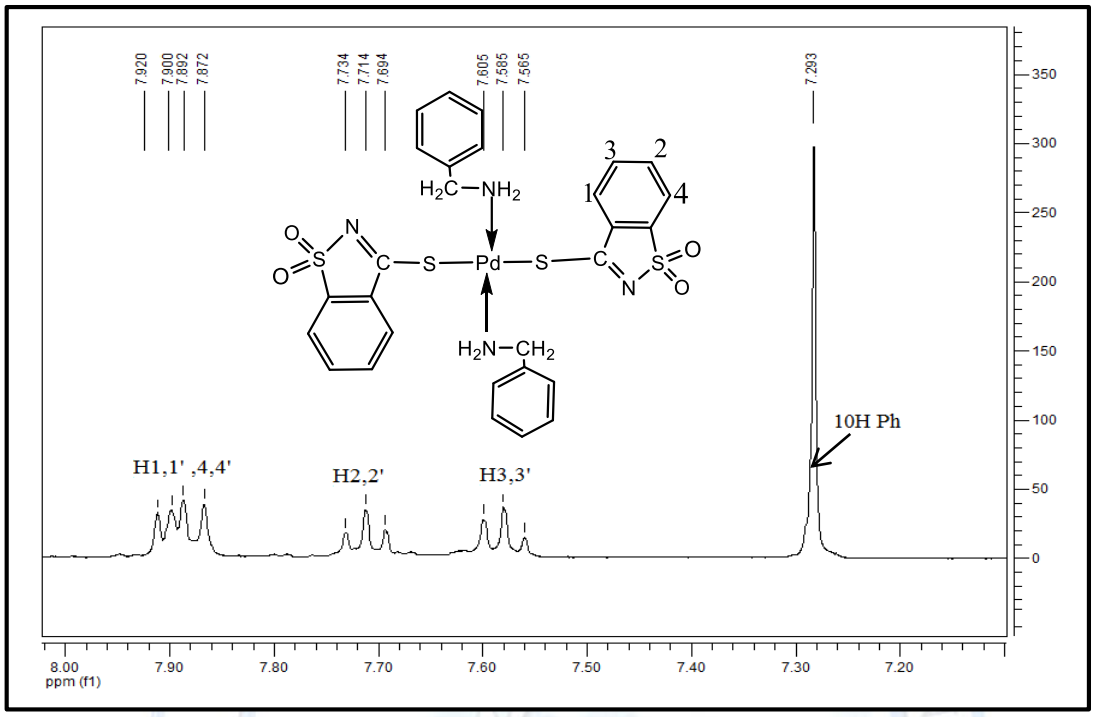
تم تشخيص المعقد وفق ما يلي:

أولاً:- طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H N.M.R. :

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H n. m. r. للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$] الموضح في الشكل (8) والمقاس في مذيب (DMSO) المعوض بـ(d^6) إشارة احادية عند الموقع (δH=3.69ppm) يشير التكامل إلى أنها تقابل اربع بروتونات أعزيت إلى مجموعة(CH_2)، في حين ظهرت بروتونات (NH_2) كاشارة عريضة عند الموقع (δH=4.58ppm) وإشارة احادية كبيرة عند (δH=7.29ppm) وهي تمثل عشر بروتونات والعائدة لحلقة الفنيل[5]، اما بروتونات حلقة الـ(tsac) فقد ظهرت بشكل اشارتين ثلاثية الاولى عند الموقع (δH=7.58ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H3-H2)}$=8.00 Hz يشير إلى أنها تقابل بروتونين (H3,3') والثانية عند (δH=7.71ppm) مـع ثابت تقارن $^3J_{(H2-H3)}$=8.00Hz تعود إلى (H2,2')، كما واظهر الطيف أشارة ثنائية ثنائية عند (δH=7.89ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H1-H2)}$=8.00 Hz و =8.00 $^3J_{(H4-H3)}$Hz و $^4J_{(H1-H3)}$=3.19 Hz وتبين من التكامل انها تقابل (H1,1' ,4,4'). اما الاشارة عند 2.44ppm تعود الى ذرات الهيدروجين للمذيب DMSO غير المعوضة بالديتريوم .



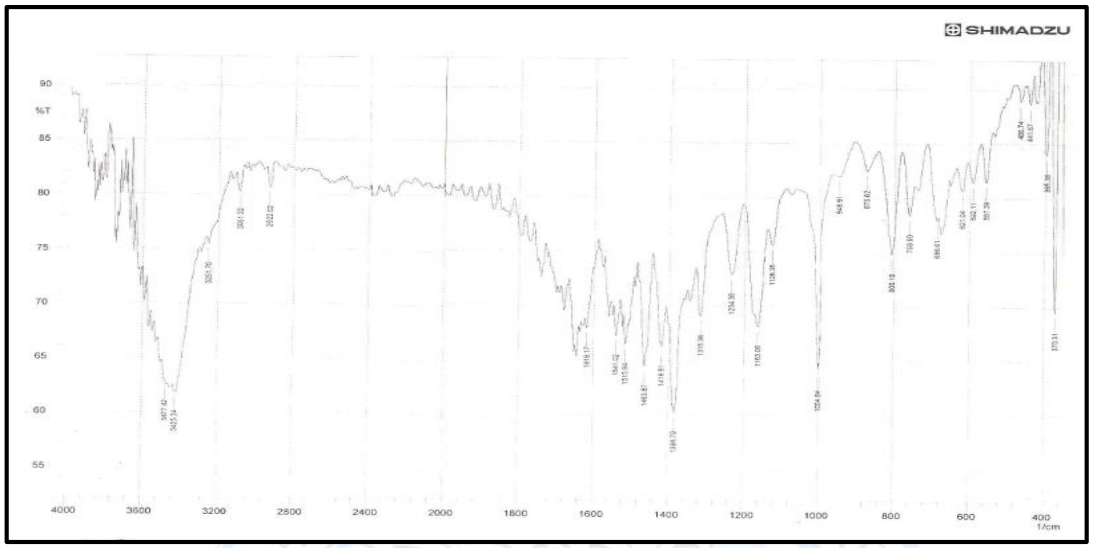
الشكل(8) طيف ^{1}H n. m. r. للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$]



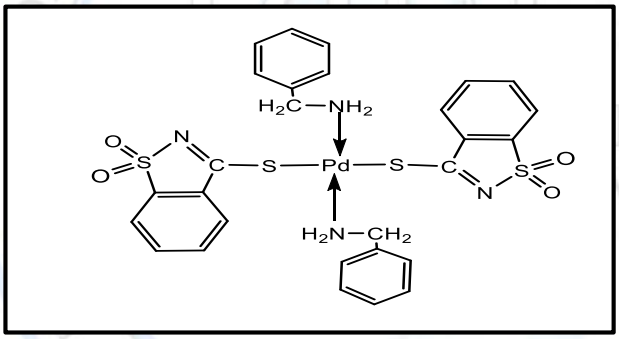
الشكل(9) جزء مكبرة من طيف ^{1}H n. m. r. للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$]

ثانياً:- طيف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$] في الشكل (10) الى وجود حزمة υ(CS) قوية الشدة عند التردد (1004 cm^{-1}) ازيحت نحو التردد الأقل مقارنة مع حزمة υ(CS) في الليكاند الحر التي تظهر عند التردد (1037 cm^{-1}) مما يشير إلى أن ارتباط الثايوسكارين مع البلاديوم عن طريق ذرة كبريت مجموعة الثايول وهي مقاربة لما هو منشور في الادبيات [26]، كذلك ظهرت حزمتين متوسطة الشد الاولى عند التردد (1463 cm^{-1}) تعود إلى حزمة υ(CN) والثانية عند (806 cm^{-1}) تعود إلى حزمة υ(NS) بالإضافة إلى ظهور حزميتين قويتين تابعتين لمجموعتي (SO_2) أحدهما υ_{asy} تظهر عند التردد (1384 cm^{-1}) والاخرى υ_{sy} عند التردد (1163 cm^{-1})، وأظهر الطيف حزمة υ(Pd-S) عند التردد (370 cm^{-1}) وهذه الحزمة تثبت ارتباط الثايوسكارين عن طريق ذرة الكبريت، كما واظهر الطيف حزمتين υ(NH_2) عند التردد (3477-3425 cm^{-1}) التابعة لليكاند (BAZ)، من خلال هذه المعلومات تم اقتراح صيغة للمعقد في الشكل(11).



الشكل(10) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$]



الشكل(11) الصيغة المقترحة للمعقد trans-[Pd(BAZ)$_2$(tsac)$_2$]

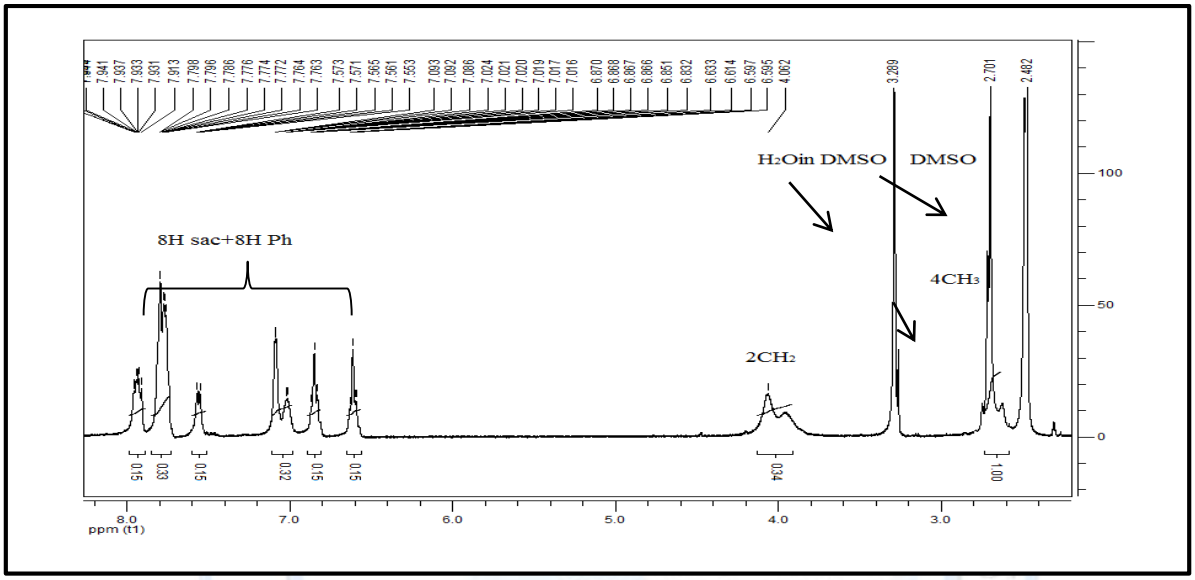
3. تحضير و تشخيص المعقد[Pd2(N-BAZ)2(μ-sac)2]

تم تشخيص المعقد وفق ما يلي:

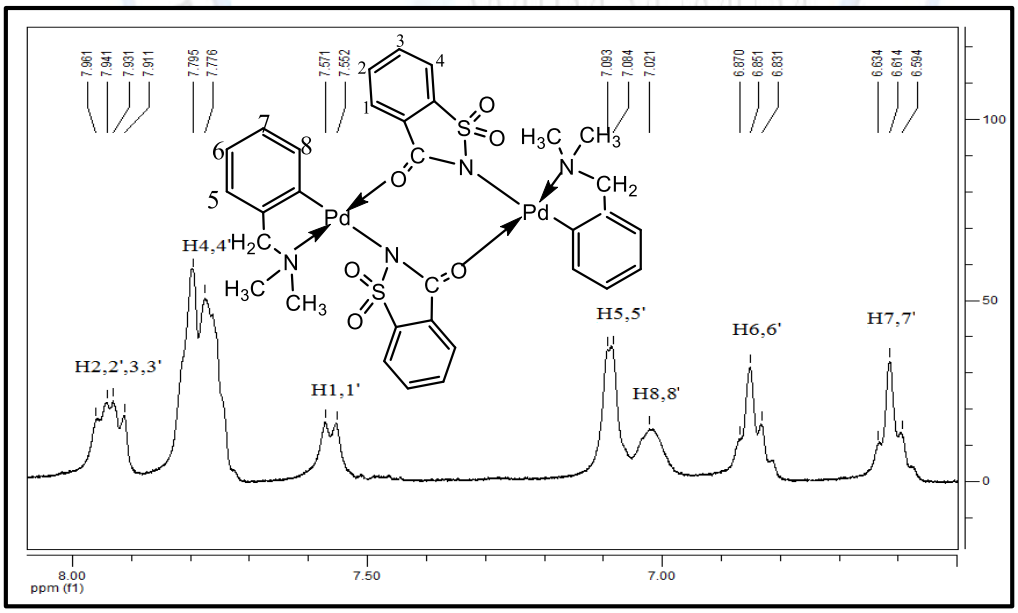
أولاً: طيف الرنين النووي المغناطيسي 1H.N.M.R

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H.n.m.r للمعقد[Pd$_2$(N-BAZ)$_2$(μ-sac)$_2$] الموضح في الشكل (12) والمقاس في مذيب (DMSO) المعوض بـ(d^6) إشارة احـــــادية عند (δH=2.70ppm) يشير التكامل إلى أنها تقابل اثنى عشر بروتوناً أعزيت إلى مجموعة(CH_3)، كما واظهر إشارة عريضة عند (δH=4.06ppm) والتي تعود لمجموعة(CH_2)، اما بروتونـــــــات حلقة الفنيل فقد ظهرت بشكـــل اشارة ثلاثية عند الموقع (δH=6.614ppm) مع ثابت تقارن 8.00= J^3 (H7-H6)Hz وهي تمثل بروتونيـــن(H7,7') واشارة ثلاثية اخر عند (δH=6.851ppm) مع ثابت تقارن8.00 Hz=$_{H6-)}$ ويشـــــــير التكامل إلى أنها تقابل (H6,6') وكذلك اشارة عريضة عند(δH=7.021ppm) والتي تعود الى J^3 (H7 بروتوني(H8,8') وإشارة ثنائية عند الموقع (δH=7.08ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H5-H6)}$=3.59Hz التي تمثل (H5,5') ،

كما واظهر الطيف بروتونات الـ(sac) بشكل اشارتين ثنائية الاولى عند الموقع (δH=7.56 ppm) مع ثابت تقارن $^{3}J_{(H1-H2)}$=7.59 Hz ويشير التكامل أنـــها تقابل بروتوني (H1,1') والثانية عند (δH=7.78 ppm) مع ثابت تقارن $^{3}J_{(H4-H3)}$=7.59 Hz وهي تعود الى (H4,4') وكذلك اظهر الطيف اشارة ثنائية الثنائية عند الموقع (7.93 ppm) مع ثابت تقارن $^{3}J_{(H3-H2)}$ =8.00 ويشير التكامل إلى أنـــها تقابل بـــــــروتـــــونـــــــات(H2,2',3,3').



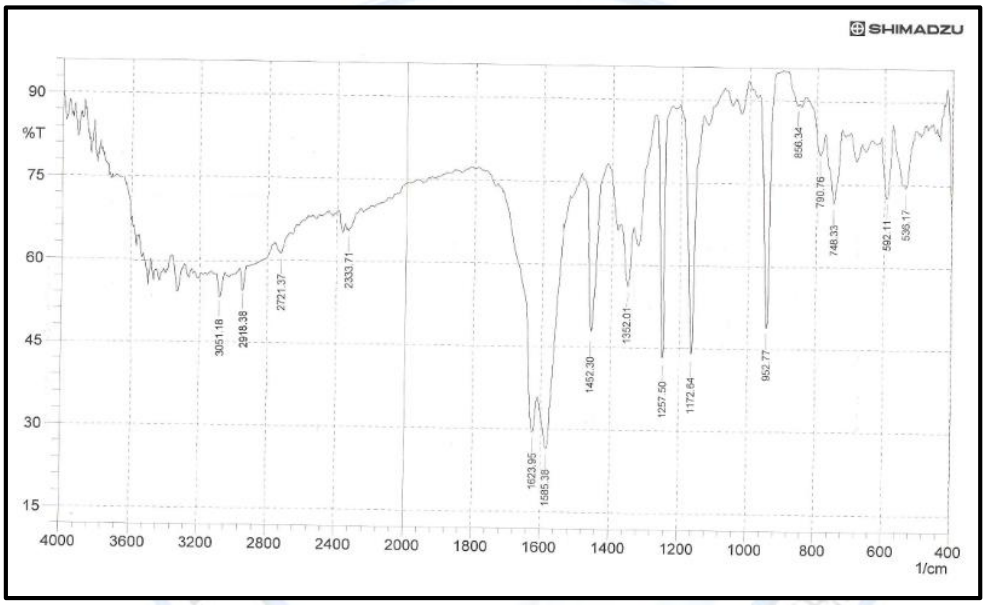
الشكل(12) طيف H.n.m.r ^{1} للمعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$



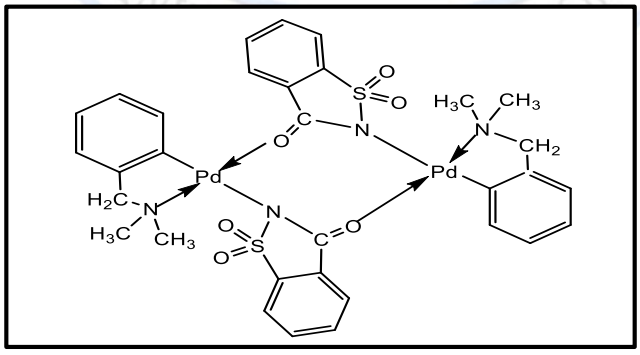
الشكل(13) جزء مكبر من طيف H.n.m.r ^{1} للمعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$

ثانياً:- طيف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$ في الشكل (14) حزمة قوية $\upsilon(CO)$ عند الموقع ($1623cm^{-1}$) التي ازيحت نحو تردد اقل مما تظهر عليه في الليكاند الحر والتي تظهر عند ($1653cm^{-1}$) ، كما ظهرت حزمة تردد $\upsilon(CN)$ عند الموقع ($1652cm^{-1}$) كحزمة قوية وهذا يدل على ارتباط ليكاند السكارين بشكل جسري عند طريق ذرتي النتروجين والاوكسجين مجموعة الكاربونيل في المعقد وهو مقارب لما منشور في الادبيات[23]. وظهر مط مجموعة $\upsilon(SO_2)$ المتناظر وغير متناظر عند الموقع ($1257cm^{-1}$) عند ($1172\ cm^{-1}$) على التوالي، من خلال هذه المعلومات تم اقتراح صيغة للمعقد في الشكل(15).



الشكل(14) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$



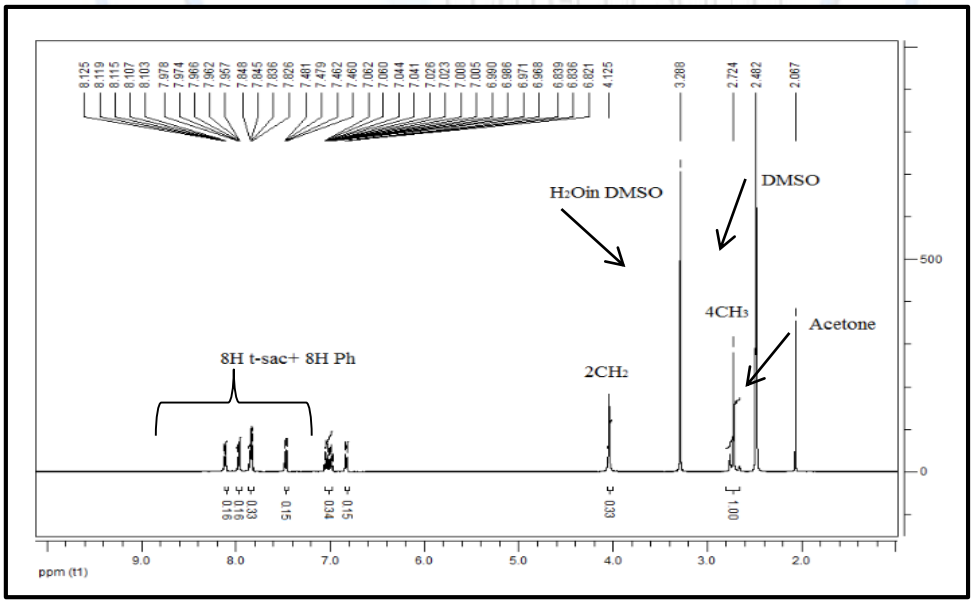
الشكل(15) الصيغة المقترحة للمعقد$[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}sac)_2]$

4. تشخيص المعقد [Pd2(N-BAZ)2(μ-tsac)2]

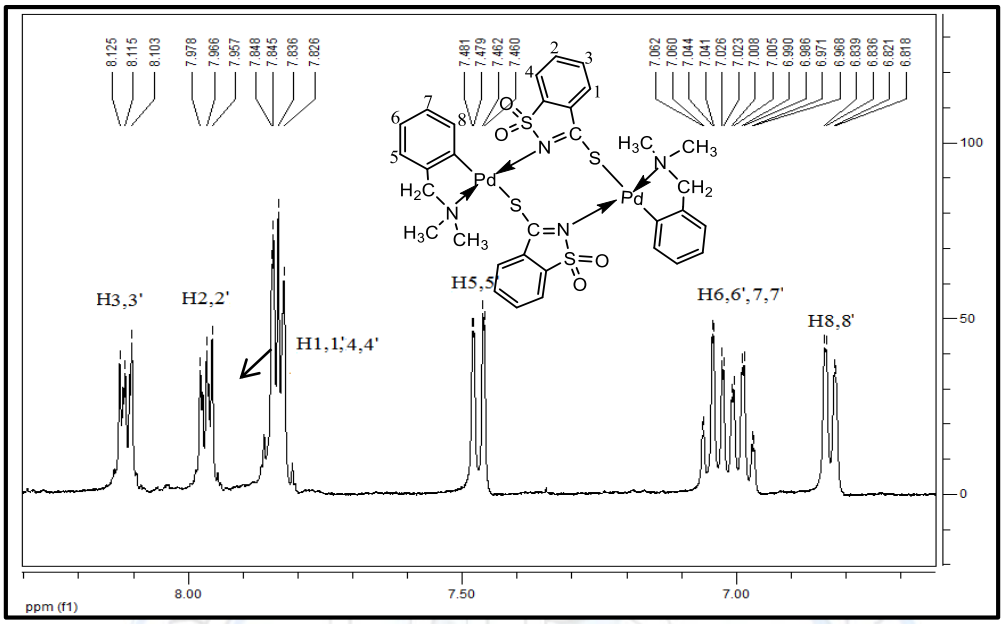
تم تشخيص المعقد وفق ما يلي:

أولاً:- طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H N.M.R. :

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}Hn.m.r. للمعقد $[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$ الموضح في الشكل (16) والمقاس في مذيب (DMSO) المعوض بـ(d_6) إشارة احادية عند (δH=2.72ppm) يشير التكامل إلى أنها تقابل اثنى عشر بروتوناً تعزا إلى مجموعة(CH_3)، واحادية اخر عند الموقع (δH=4.12 ppm) تعود لأربع بروتونات مجموعة(CH_2)، اما بروتونات حلقة الفنيل فقد ظهرت بشكل اشارتين ثنائية الثنائيات الاولى عند (δH=6.82ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H8\text{-}H7)}$=83.40Hz و$^4J_{(H8\text{-}H6)}$=1.19Hz تمثل بروتوني (H8,8') والثانية عند الموقع (δH=7.46ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H5\text{-}H6)}$=83.40Hz تقابل (H5,5') واشارتين ثنائية الثنائية الثنائيات الاولى عند (δH=6.98ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H7\text{-}H6)}$=7.12 Hz , $^4J_{(H7\text{-}H5)}$=1.12Hz تشير الى (H7,7') والثانية عند الموقع (δH=7.04ppm) مع ثابت تقارن $^3J_{(H6\text{-}H7)}$=7.12 Hz تعود لـ(H6,6')، كما واظهر الطيف بروتونات حلقة الفنيل التابعة لـ(tsac) بشكل اشارة ثنائية الثنائيات عند (δH=7.83ppm) مع ثابت تقارن$^3J_{(H1\text{-}H2)}$=7.56 Hz و$^3J_{(H4\text{-}H3)}$ اتضح من التكامل أنها تقابل اربع بروتونات(H1,1',4,4') واشارتين متعددة ضمن المدى (δH=7.97 -7.95ppm) ويشير الى ان الاول تقابل (H2,2') والاخر ضمن المدى (8.10ppm- δH=8.12) تمثل (H3,3').



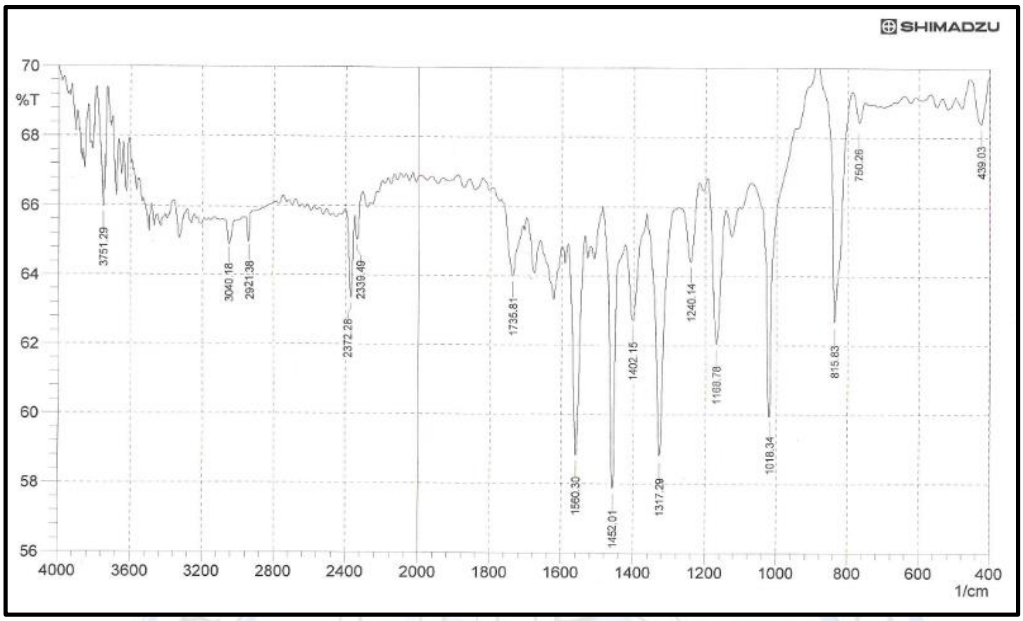
الشكل(16) طيف ^{1}H n.m.r. للمعقد**$[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$**



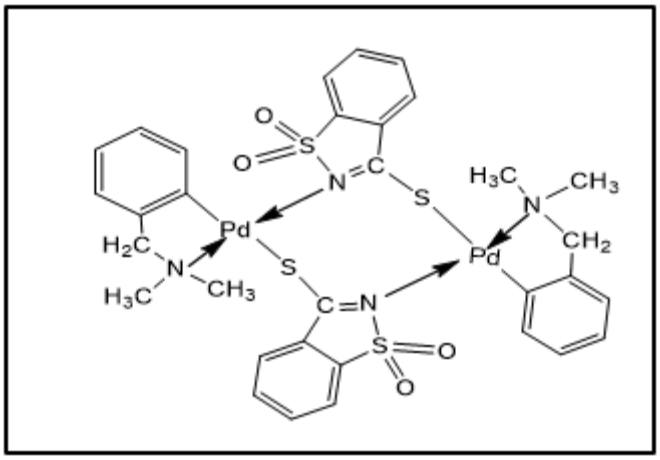
الشكل(17)جزء مكبر من طيف ^{1}H n.m.r. للمعقد**[Pd_2(N-BAZ)$_2$(μ-tsac)$_2$]**

ثانياً:- طيف الأشعة تحت الحمراء

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد[Pd_2(N-BAZ)$_2$(μ-tsac)$_2$] في الشكل (18) الى وجود حزمة **υ**(CS) قوية الشدة عند الموقع (1018 cm^{-1}) ازيحت نحو التردد الأقل مقارنة مع الليكاند الحر(Htsac) التي تظهر عند الموقع (1037cm^{-1}) وكذلك ظهرت حزمة قوية عند الموقع (1452cm^{-1}) تعود إلى حزمة **υ**(CN) والتي ازيح نحو تردد اقل مقارنة مع الليكاند الحر والتي تظهر عند (1483cm^{-1}) وهذ يتثبت ارتباط الثايوسكارين بشكل جسري عن طريق ذرتي الكبريت تساهميا والنتروجين بشكل تناسقيا[27] وظهرت حزمة متوسطة الشدة عند الموقع (815cm^{-1}) تعود إلى حزمة **υ** (NS) بالإضافة إلى ظهور حزميتين قويتين تعود لمجموعة **υ**(SO_2) المتناظر وغير متناظر على التوالي عند التردد (1317cm^{-1}) و(1168cm^{-1}) كما وأظهر الطيف حزمة **υ**(Pd-S) عند التردد (439cm^{-1})، من خلال هذه المعلومات تم اقتراح صيغة للمعقد في الشكل(19).



الشكل(18) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد$[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$



الشكل(19)الصيغة القترحة للمعقد$[Pd_2(N\text{-}BAZ)_2(\mu\text{-}tsac)_2]$

الاستنتاجات

توصلت في هذا البحث الى الاستنتاجات الأتية:

1. يسلك اليكاند البنزيل امين مع البلاديوم(II) في المعقدات احادية النواة سلوك احادي السن يرتبط عن طريق ذرة (N) بشكل تناسقي، اما الليكاند ثنائي مثل بنزيل امين يسلك في المعقدات ثنائية النواة سلوك ثنائي السن المخلبي عن طريق ذرة (N) بشكل تناسقي، وتساهميا عن طريق ذرة (C) لحلقة البنزين.

2. يرتبط الليكاند (sac) في المعقدات احادية النواة مع البلاديوم بشكل احادي السن عن طريق ذرة (N) اما وفي المعقدات ثنائية النواة فيرتبط بشكل جسري ثنائي السن عن طريق ذرتي (N) وذرة (O) لمجموعة الكاربونيل اما الليكاند (tsac) فيرتبط بشكل احادي السن عن طريق ذرة (S) لمجموعة الثايول في المعقدات احادية النواة، اما المعقدات ثنائية النواة فيرتبط بشكل جسري ثنائي السن طريق ذرتي (N) وذرة (S).
3. الشكل الفراغي للأغلب المعقدات مربع مستوي بسبب الاعاقة الفراغي لليكاندات(sac, tsac)

شكر وتقدير:

لا يسعني وانا اقدم هذه البحث الا ان اتقدم بجزيل شكري وامتناني الى الاستاذ الدكتور صبحي عطيه محمود الجبوري والى الدكتور احمد الجنابي لما قدماهُ لي من نصائح وإرشادات ساهمة بإخراج هذا البحث بصور العلمية الدقيقة .

المصادر

1. G .Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, ***"Comprehensive Coordi- nation Chemistry"*** 1st ed pergammon prees , New York (1987).
2. P. M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium", Vol . 1 , Metal Complexes , Academic Press . , (1971).
3. A. S. AL-Shamary , M. A. AL-Saleh ,"The Chemistry of Transition Elements", Kingdom of Saudi Arabia, (2005).
4. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" ,4th ed. Wiley – Interscience , New York (1980)
5. J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry" translated by S. K. Tobia (1985).
6. S. E. AL-Mukhtar and I. A. Mostufa, "Inorganic and Coordination Chemistery" , Mosul University press , Mosul (1988) Arabic version
7. A. G. Sharp, "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Scientific and Technical (UK) (1992).
8. L. S. Hegedus , "Organometallics in Synthesis" , A. Manual , Ed . M. Schlosser , John Wiley , Chichester (1994).
9. R. F. Heck , "Palladium Reagents in Organic Synthesis" Academic Press London (1985).
10. S. E. Livingston, "The Chemistry of Ruthenium , Rhodium , Palladium , Osmium , Iridium and Platinum " Pergammon Press , Oxford ,(1973).
11. N. Farrell and T. M. G. Carneiro , Inorg. Chim. Acta , 126(1987)137

12. D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi, A. Papageorgiou, D. Mourelatos, E. Miogolu, Z. lakovidou, A. Kotsis, Int. J. Exp. Clin. Chemoth., 44(1998) 6.

13. T. A. Al-Allaf and L. J. Rashan; Cis- and trans- platinum(II) and palladium (II) complexes: a comparative study review as antitumour agents. Bull. Chim. Farm., 140(2001)205.

14. A. S. Abu-Surrah, L. Rashan, M. Klinga and M. Leskwlä, Eur. J. Med. Chem., 37(2002)919.

15. A. C. F. Caires, E. T. Almeida, A. E. Mauro, J.P. Hemerly, S. R. Valentini, Quím. Nova, 22(1999)329

16. A. Maspero , I. Kania and A. A. Mohamed , Inorg. Chem. 42(2003) 5311

17. M. Strotmann and R. Warchow , ARKIVOC , (2004) 57.

18. O. E. Piro , D. Gambino and J. Benitez , Z . Naturforsch 57b(2002)1189.,

19. C. A. Tolman , Chem Rev., 77(1977)313 .

20. Abatjoglou,A.G.Kapicak, L.A.Eur.Pat.Appl.EP72560,1983;U.S.Patent 4429161,1984.

21. J. Dehand and J. Jardanov , Inorg. Chim. Acta. , 17(1971)530.

22. A.C. Cope, E.C. Friedrich, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 909.

23. K.Karami, O. Büyükgüngr, Inorg.Chim. Acta. 362 (2009) 2093.

24. S.R.Ananias,J.G.Ferrira,A..E.Mauro,A.V.G.Netto,S.I.Klein,R.H.A.Santos, Polyhedron,26 (2009) 286-290.

25. O.V.Quinzani,S.Tarulli,O.E.Piro,E.J.Baran,E.E.Castellano,Z.Naturforsch.,52b (1997) 183 .

26. S.H.Tarulli,O.V.Quinzani,S.D.Mandolesi,J.A.Gui,O.E.Piro,andE.E.Castellano,Z. Anorg . Allg. Chem., 635(2009)1604.

27. Subhi .A.Al-Jibori, Mohamed.H.S. Al-Jibori, Graeme Hogarth, Inorganica Chimica Acta 398(2013)117.