

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتيوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين
موسى سليم حسين

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتيوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين

قسم الكيمياء -كلية العلوم - جامعة تكريت - تكريت - جمهورية العراق

الخلاصة

حُضر في هذا البحث معقدات من النوع $[PdCl_2(L)_2]$ trans- $L = dppmO, dppeO$ وذلك من تفاعل $[PdCl_2(DMSO)_2]$ مع مولين من $dppmO, dppeO$ ، يسلك فيها ليكاندين سلوك أحادي السن يرتبطان من خلال ذرة الفسفور $(-PCH_2)$ كما حضرت معقدات من النوع $[Pd(L)_2(Z)_2]$ $Z = sac, tsac$ من تفاعل مولين من ليكاندات $(Nasac, Htsac)$ مع مول واحد من المعقدين ذو الصيغة $[PdCl_2(L)_2]$ فكان سلوك هذه الليكاندات سلوكاً مختلفاً، إذ إن المعقدات من نوع $[Pd(L)_2(Sac)_2]$ ، كان فيه سلوك الليكاند (sac) أحادي السن، عن طريق ذرة النيتروجين . أما المعقدات $[Pd(L)_2(tsac)_2]$ فيسلك فيه الليكاند $(Htsac)$ أيضاً سلوكاً أحادي السن ولكن عن طريق ذرة الكبريت لمجموعة التايول.

كلمات المفتاح: (البلاديوم، أكاسيد الفوسفينات الاحادية ، سكارين، تايوسكارين)

Synthesis and Characterization of Palladium (II) Complexes Containing Mixed Ligands of diphosphine-monoxides and Saccharine or thiosaccharine

Mousa S. Hussein

Department of Chemistry, College of Science, Tikrit University, Tikrit, Iraq

Email (musa_2002101@yahoo.com)*

Received 25 August 2014 ; Accepted 12 October 2014

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتيوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين او الثايوسكارين
موسى سليم حسين

Abstract

Two complexes of the type $[PdCl_2(L)_2]$ $L=dppmO, dppeO$ were prepared from the reaction of with the ligands (dppmO; bis(diphenylphosphino) [PdCl₂(DMSO)₂] methanemonoxide, dppeO; bis(diphenylphosphino)ethanemonoxide). dppmO and dppeO behave as monodentate ligands, coordinated to the metal through phosphorus atom. The Z=sac or, tsac were prepared by the reaction of one mole $[Pd(L)_2(Z)_2]$ Complexes of the type with two moles of (Nasac or, Htsac) ligands. Sac or tsac ligands showed of trans- $[PdCl_2(L)_2]$ a different types of behavior toward palladium, sac bonded with Pd(II) through Nitrogen atom while tsac bonded through sulphure atom. The prepared complexes were characterized by I.R 1H nmr and elemental analysis

Keywords: Palladium, phosphine monoxides, saccharine, thiosaccharine ligands

المقدمة

يعد البلاتيوم أحد عناصر الصنف (B) أي من الفلزات اللينة (Soft Metal)، لذلك فإن معقداتها توجد بكثرة مع الليكاندات اللينة، التي تحتوي على ذرات مانحة للإلكترونات، مثل الكيريت والفسفور [1]، وكذلك يمكنهما تكوين بعض المعقدات حتى مع الليكاندات الصلدة، مثل الليكاندات الحاوية على الأوكسجين والنتروجين [2,3]. غالباً ما تكون مركبات البلاتيوم دايماغناطيسية تمتلك نظام (d^8) واطى البرم، وتتخذ معظم معقدات البلاتيوم شكلاً مربعاً مستويماً مثل $[PdCl_4]^{2-}$ ، $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ [4]. ويكون البلاتيوم 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 [5]. وتعتبر معقدات البلاتيوم العضوية مركبات فعالة في عملية التحويل العضوية (Organic Transformation) وكذلك الأنظمة الاتزانوية ولاسيما بالنسبة إلى تكوين أصرة (C-C) [6]. وكذلك تبين الدراسات التي أجريت على تراكيب وفعالية المجاميع العضوية للبلاتيوم التي تم عزلها معلومات مهمة جداً عن عمليات التحويل العضوي إذ تسهم في تحضير العديد من المركبات العضوية الجديدة [7]. كذلك يكزن البلاتيوم معقدات مستقرة مع الليكاندات الحاوية على الكيريت مثل الثايوايثرات و الثايويوريا والعديد من المعقدات المخيلية الحاوية على الثايول أو الثايو ايثر فضلاً عن وجود ذرة مانحة أخرى مثل الكيريت أو الأوكسجين أو النتروجين أو الفسفور [8]. وحضر (Abu-Surrah وجماعته) [9] معقدات بلاتيوم (II) متقابلة مع ليكاندات احادية الارتباط، إذ اظهرت فعالية مساوية أو تفوق مركبات cisplatin، carboplatin و oxaliplatin في الاستخدام الطبي ضد بعض أنواع الخلايا السرطانية. أثبتت معقدات البلاتيوم فعاليتها ضد سرطان الدم

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين والاثايوسكارين

موسى سليم حسين

(leukemia) حيث حضر (Kovala وجماعته) [10] 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) 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 المعقد- trans-] 7- = harmine $[Pd(harmine)(DMSO)Cl_2]$ {methoxy-1-methyl- 9H-pyrido[3,4-b]indol} ، وأظهر بأنه يمتلك تثبيط عالي ضد أنواع مختلفة من السرطان [12,11]. حضر (Abu-Surrah) [9] المركب trans- $[Pd\{(R)bornylamine\}_2Cl_2]$ وأظهر فعالية ضد أورام عنق الرحم، حضرت معقدات بلاديوم مع ليكاندات الفوسفينات من قبل (Caires وجماعته) [13] وأظهرت فعالية ضد الاورام الخبيثة و أظهرت النتائج ان هذه المعقدات تسبب موت الخلايا السرطانية في التركيز الواطئ. وتعد معقدات البلاديوم مع فوسفينات الثالئية ذات أهمية كبيرة حيث : تعمل على خفض الكثافة الالكترونية على الفلز، بسبب قابليتها على استقبال الالكترونات، وبهذا تستطيع أن ترتبط مع الفلزات الانتقالية في حالات تأكسدها الواطنة، وكذلك تستعمل لزيادة استقرار مشتقات الكيلات الفلزات وهيدريداتها سواء أكانت بحالة مركبات معزولة أم مركبات وسطية [14].

في السيطرة على الأكسدة الجزيئية أو الانتقالية للاوليفينات، فقد تم إختبار الفعالية التحفيزية لمعقدات البلاديوم (II) مع مجموعة من الليكاندات الثنائية الفوسفين مثل : $PPh_2(CH_2)_n PPh_2$ or $PPh_2CH=CHPPh_2$ حيث ان $n = (1-4)$ أي أكسدة الستايرين باستخدام H_2O_2 وأظهرت المعقدات فعالية تحفيزية وزيادة لمعدلاتها [15]. أجرى العالم (Zanardo) وجماعته الفعالية التحفيزية لمعقدات البلاتين (II) مع مجموعة كبيرة من الليكاندات ثنائية الفوسفين لأكسدة الأوليفينات إلى الايبوكسيدات [16] ، إذ وجد أن لها قابلية تحفيز بكفاءة عالية وانتقائية لمركب 1-أوكتين ، مستخدماً H_2O_2 كعامل مؤكسد ، ويرجع الاهتمام بهذا النوع من التفاعلات إلى أهمية هذه المركبات ، وهي مفتاح المركبات الصناعية اللازمة لتحضير مدى واسع من المواد الكيميائية مثل الكلايكولات ويمكن تغيير الصفات الالكترونية والفراغية للفوسفينات الثالئية بشكل منتظم ، عن طريق تغيير المجاميع المعوضة على ذرة الفسفور، إذ تميل ليكاندات الفوسفينات الكبيرة الحجم إلى تشويه الليكاندات الأخرى المحيطة بالفلز أذ تعمل على تضيق مجال الارتباط الليكاندي ، وبذلك يمكن أن تحجب الفلز عن تلك الليكاندات ، وبالتالي حصول تغيير ملحوظ في كيمياء معقدات الفلزات التي توجد فيها . يستعمل كعوامل مساعدة متجانسة وغير متجانسة ، إذ تستطيع هذه الليكاندات من زيادة استقرار المركبات الوسطية التي تتكون أثناء التفاعل [17]

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين
موسى سليم حسين

الجزء العلمى

1-2- المواد والاجهزة الكيميائية المستخدمة:

1- كلوريد البلاديوم (PdCl₂) ، بس(ثنائي فنييل فوسفين) ايثان ((Ph)₂P(CH₂)₂P(Ph)₂) بنزيل البروميد (C₆H₅CH₂Br) المجهزان من قبل شركة (Aldrich) ، بس(ثنائي فنييل فوسفين) ميثان ((Ph)₂PCH₂P(Ph)₂) المجهز من شركة (ACROS)، ، سكارينات الصوديوم (C₇H₄O₃SNNa) المجهز من معمل ادوية سامراء (SDI) .
2- المذيبات: هكسان (مجهز من شركة Fluka بنقاوة 99%)، ثنائي كلوروميثان، أيزوبوتانول، تلوين (مجهز من شركة Aldrich).

2-2- الاجهزة الكيميائية المستخدمة:

قيست درجات الانصهار باستعمال جهاز قياس درجة الانصهار من نوع Melting Point Apparatus المجهز من شركة Gallenkamp ، سُجِلت أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المستخدمة ومعقداتها باستعمال جهاز FTIR-8400S ضمن المدى (400-4000)cm⁻¹ والمجهز من شركة SHMADZU وعلى شكل أقراص KBr ، قيس التوصيلية الكهربائية لمحاليل المعقدات باستعمال جهاز قياس التوصيلية من نوع Digital Conductivity Meter باستعمال مذيب (DMSO) وبتركيز (10⁻³) مولاري عند درجة حرارة 25°C، تم تسجيل قياسات الرنين النووي المغناطيسي باستخدام جهاز Gemini 2000 spectrometer، والتحليل الدقيق للعناصر C.H.N باستخدام جهاز من نوع Eurovector EA 3000 A في جامعة مارتن- لوثر في ألمانيا، وفي مختبرات جامعة آل البيت عمان- الأردن .

3-2- تحضير الليكاندات:

Bis(diphenylphosphino)methanemonoxide. (dppmO) -1-3-2

حضر هذا الليكاند بطريقة محورة عن الطريقة المنشورة في الأدبيات [18] : تم اجراء التفاعل بخطوتين :

الخطوة الأولى:

اضيف (0.3ml) من (Benzyl Bromide) الى محلول من الليكاند (dppm) (1.301mmole , 5.02g) في التلوين الجاف (20ml) صعد المزيج لمدة عشرة ساعة في حمام مائي بدرجة (85⁰C) فتكون راسب ابيض. رشح الراسب المتكون و غسل بالتلوين الجاف ثم جفف في فرن كهربائي بدرجة (50⁰C).
الخطوة الثانية:

اضيف محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH بتركيز (2.2N) (10 ml) الى الراسب الابيض المتكون في الخطوة الاولى بشكل تدريجي ،تكون محلول عديم اللون، صعد المزيج بدرجة (65-75⁰ C) لمدة ثلاث ساعات فتكون

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاييوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين او الثايوسكارين
موسى سليم حسين

2-4-2- تحضير المعقدات من نوع $[Pd(dppmO)_2(Z)_2]$

1-2-4-2: تحضير المعقد $[Pd(dppmO)_2(sac)_2]$

اضيف محلول سكارينات الصوديوم (0.147mole , 0.0305g) في الايثانول (5ml) الى محلول برتقالي اللون من المعقد $[PdCl_2(dppmO)_2]$ (0.0721g , 0.0737mole) في $CHCl_3$ (5ml) , فتكون عالق اصفر، حرك المزيج لمدة ثلاث ساعات، تكون محلول اصفر اللون، ركز المحلول الى النصف وترك ليتبخر المذيب في درجة حرارة المختبر لليوم التالي، فتكون راسب اصفر اللون، غسل بالماء المقطر والايثانول بنسبة(1:1) حجم اعيدت بلورته بالبنزين(الوزن 0.0334g ، نسبة الناتج %74) .

2-2-4-2: تحضير المعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)_2]$

اضيف محلول من ليكاند Htsac (0.118mmole , 0.0236g) (برتقالي اللون) في (5ml) من $CHCl_3$ الى محلول المعقد $[PdCl_2(dppmO)_2]$ (برتقالي اللون) (0.058g , 0.059mmole) في (5ml) من $CHCl_3$ ، حرك المزيج لمدة ساعتين ،فتكون محلول اصفر غامق ، رشح المحلول المتكون وترك لتبخر في درجة حرارة المختبر، تكون رسب اصفر، غسل الراسب المتكون بالماء المقطر، وجفف تحت ضغط المخلخل ، اعيدت بلورته من CH_2Cl_2 والهكسان بنسبة (1:3) حجم مكوناً بلورات مكعبة الشكل صفراء اللون (الوزن 0.0685g ، نسبة الناتج %84) .

3-4-2- تحضير المعقدات من نوع $[Pd(dppeO)_2(Z)_2]$

1-3-4-2: تحضير المعقد $[Pd(dppeO)_2(sac)_2]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (1) تكون راسب اصفر اللون ، اعيدت بلورته من البنزين (الوزن 0.256g ، نسبة الناتج %70) .

2-3-4-2: تحضير المعقد $[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$

حضر هذا المعقد بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (2) فتكون راسب اصفر، اعيدت بلورته من CH_2Cl_2 و الهكسان بنسبة (1:3) حجم معطياً بلورات مكعبة الشكل صفراء . (نسبة الناتج %81)

النتائج والمناقشة

شُجِّصَتْ الليكاندات و المعقدات المحضرة بواسطة التحليل الدقيق للعناصر، الموصلية الكهربائية المولارية ، أطياف الأشعة تحت الحمراء ، أطياف الرنين النووي المغناطيسي $\{^31P-H\}$ n.m.r. لقد تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاييوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين

للمعقدات المحضرة ومن مقارنتها مع الليكاندات قبل التناسق ومن التغيرات الحاصلة في حزم الامتصاص تم معرفة الشكل الهندسي للمعقدات المتكونة ، وتم الاعتماد على حزم امتصاص $[(P-Ph), (P-C), P=O]$ التي تظهر في المعقدات وفي الليكاندات فضلا عن حزم $\nu(C=N)$ و $\delta(CNS)$ وحزم أخرى ، إن هذه الحزم ذات فائدة تشخيصية كبيرة إذ إن حصول الإزاحات وكذلك التغير في شدة الحزم وتوزيعها يعطي فكرة عن مواقع التناسق لليكاند [21,20] . قيست الموصلية الكهربائية للمعقدات المحضرة عند تركيز (10^{-3}) مولاري في مذيب (DMSO) عند درجة حرارة المختبر شُخصت المعقدات المحضرة بواسطة التحليل الدقيق للعناصر ، و هو موضح في الجدول (1)

الجدول (1) : بعض الخصائص التحليلية والفيزيائية للمعقدات المحضرة

Seq.	Complexes	Color	M.P. °C	Yield %	Elementals Analysis Found (Calc.)%			$A(\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$ DMSO
					C	H	N	
1-	$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$	اصفر	180-182	74	59.82 (60.36)	4.04 (4.27)	2.20 (2.18)	5.2
2-	$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{tsac})_2]$	برتقالي	142-144	84	60.02 (59.60)	4.21 (4.22)	2.26 (2.17)	6.7
3-	$[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{sac})_2]$	اصفر	122-126	70	63.86 (64.05)	4.72 (4.72)	2.24 (2.26)	14.3
4-	$[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{tsac})_2]$	اصفر	214-216	81	60.14 (60.16)	4.44 (4.42)	2.15 (2.13)	6.2

1-3- تشخيص المعقدات

1-1-3 تشخيص المعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$

اولاً : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ n.m.r للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$

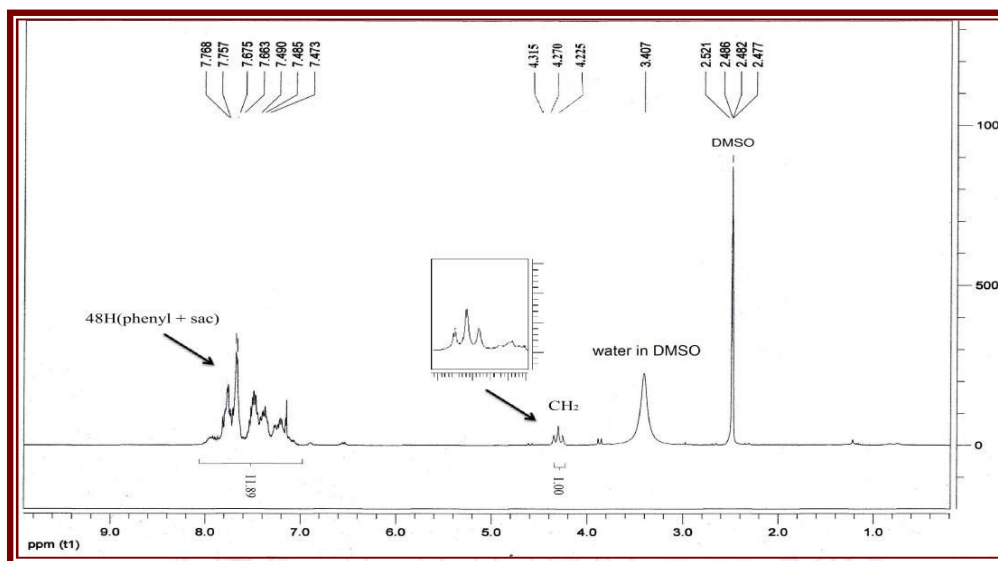
الشكل (1) إشارة ثلاث أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ n.m.r للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$ المقاس في $\text{DMSO}-d_6$ عند الإزاحة الكيميائية $\delta\text{H}=4.27\text{ppm}$ ، والناتج عن تقارن بروتوني (CH_2) مع ذرتي فسفور المجاورة بثابت تقارن $^2J(\text{P-H})=18.00\text{H}$ ، يشير التكامل لهذه الإشارة إلى أنها تعود إلى اربعة بروتونات ، و أظهر الطيف اشارة متعددة تعود الى بروتونات حلقات الفينيل للفوسفين والسكرارين ضمن المدى $\delta\text{H}=6.88-8.13\text{ppm}$ وهي

تقابل (48) بروتوناً.

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلايوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (1) طيف الرنين النووي المغناطيس $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ n.m.r للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$

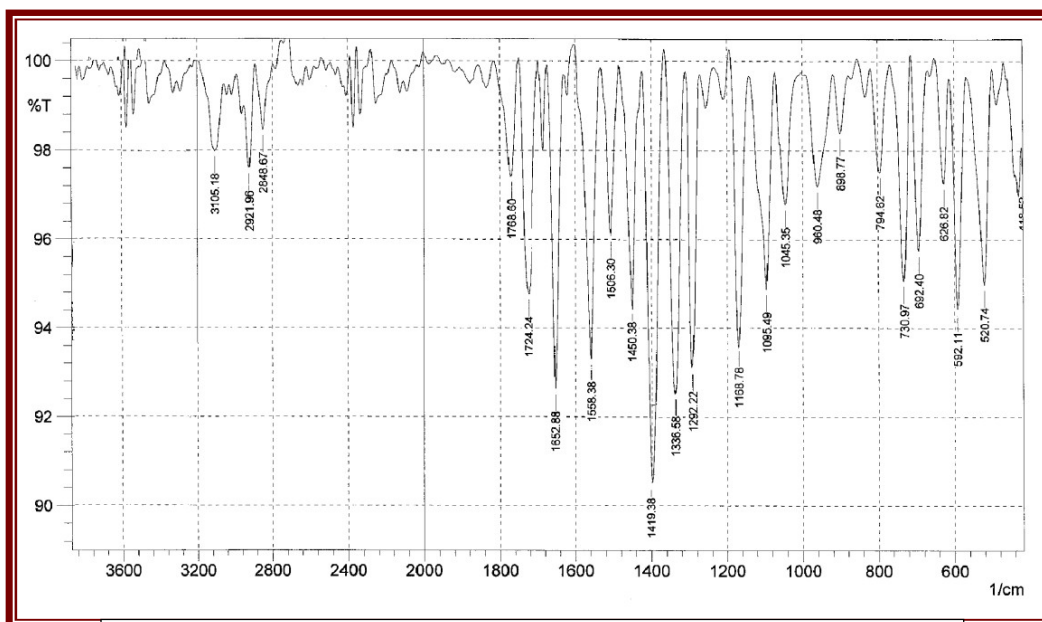
ثانيا : : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$

أشار طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (2) إلى وجود حزمة $\nu(\text{P}=\text{O})$ قوية الشدة عند التردد 1168cm^{-1} أزيحت بمقدار 20cm^{-1} نحو التردد الواطئ مقارنة مع نفس الحزمة في المعقد $[\text{PdCl}_2(\text{dppmO})_2]$ والتي تظهر عند التردد 1188cm^{-1} ، أظهر الطيف ازاحة للحزمتين $\nu(\text{C}=\text{O})$ و $\nu(\text{C}-\text{N})$ إذ تظهران في الليكاند (Nasac) عند الموقعين 1645cm^{-1} و 1460cm^{-1} على التوالي بينما ظهرت في المعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$ عند الموقعين 1652cm^{-1} و 1450cm^{-1} ، مما يدل على ارتباط السكرارين عن طريق النتروجين [22] ، وظهر تردد $\nu(\text{SO}_2)$ و أظهر الطيف أيضا حزمة asym عند الموقع 1292cm^{-1} و $\nu(\text{SO}_2)\text{sym}$ عند 1095cm^{-1} [23] ، وأظهر الطيف أيضا حزمة $\nu(\text{CNS})\text{sym}$ عند الموقع 1336cm^{-1} وحزمة $\nu(\text{CNS})\text{asym}$ عند الموقع 960cm^{-1} .

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتيوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(dppmO)_2(sac)]_2$

2-1-3-2-1-3 تشخيص المعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)]_2$

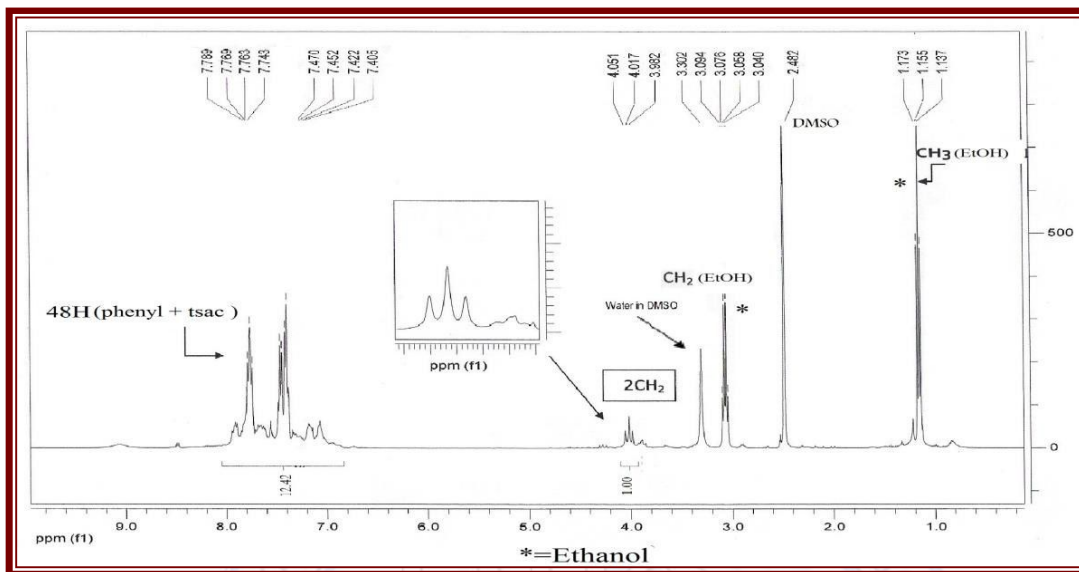
اولا :طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-\{^{31}P\}n.m.r$: للمعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)]_2$

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-\{^{31}P\}n.m.r$ للمعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)]_2$ المقاس في $DMSO-d^6$ الشكل (3) إشارة ثلاثية عند الموقع $\delta H=1.15$ ppm يشير التكامل لهذه الإشارة إلى أنها تعود إلى ثلاثة بروتونات ، أعزيت إلى بروتونات (CH_3) ، وظهرت إشارة رباعية عند الموقع $\delta H=3.08$ ppm يشير التكامل لهذه الإشارة إلى أنها تعود إلى بروتونين ، أعزيت إلى بروتونات مجموعة (CH_2) تعود هاتان الاشارتين لجزيئة الايثانول التي هي جزء من مذيب المستخدم في تحضير المعقد . وظهرت إشارة ثلاثية عند الموقع $\delta H=(4.01)ppm$ ، والنتائج عن تقارن بروتوني (CH_2) مع ذرتي فسفور بثابت تقارن $^2J(P-H)= (14.00)Hz$ ، يشير التكامل لهذه الإشارة إلى أنها تعود إلى اربعة بروتونات ، و أظهر الطيف اشارة متعددة تعود الى بروتونات حلقات الفينيل للفوسفين وبروتونات حلقتي فنييل للتايوسكارين ضمن المدى $\delta H=6.94-8.12$ ppm وهي تقابل (48) بروتونا.

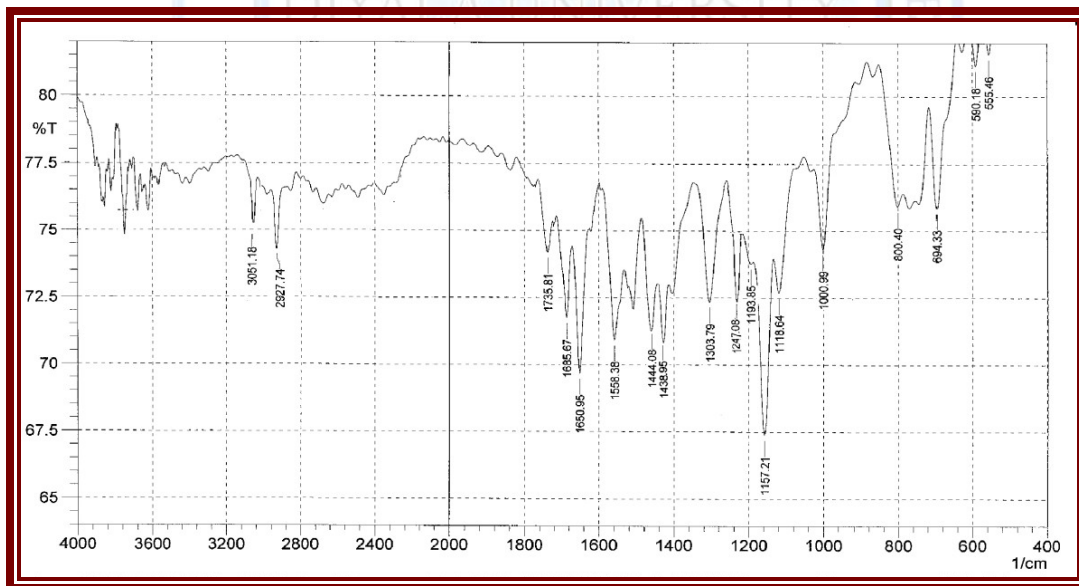
تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاييوم(II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين والثايسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}\text{n.m.r}$ للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{tsac})_2]$



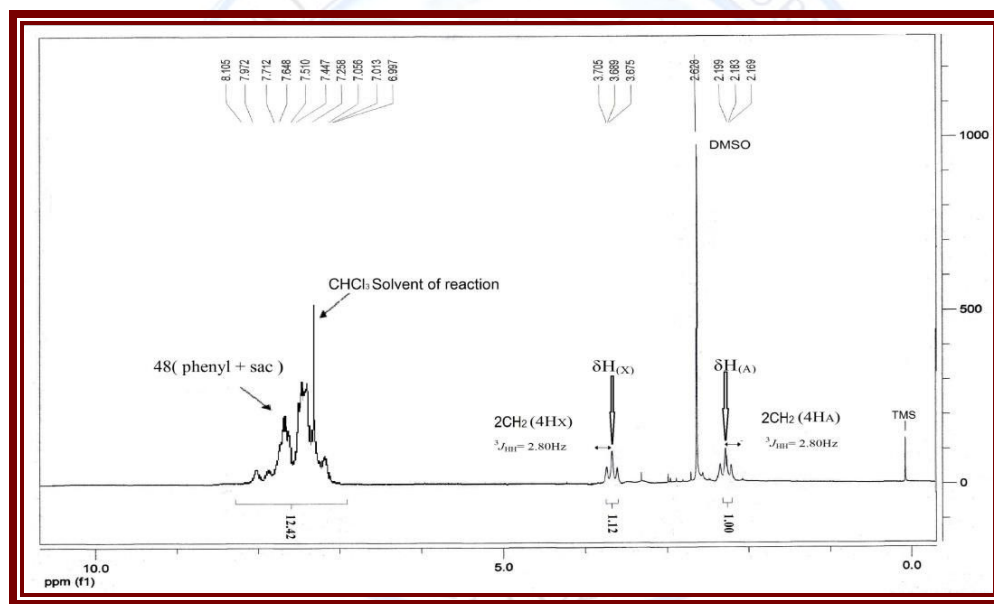
تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتينوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايسكارين

موسى سليم حسين

ثانيا : : طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)_2]$

أشار طيف الأشعة تحت الحمراء الموضح في الشكل(4). إلى وجود حزمة $\nu(P=O)$ قوية الشدة عند التردد 1157cm^{-1} أزيحت بمقدار 31cm^{-1} نحو التردد الواطئ مقارنة مع نفس الحزمة في المعقد $[PdCl_2(dppffO)_2]$ والتي تظهر عند التردد 1188cm^{-1} . وكذلك أشار طيف إلى وجود حزمة $\nu(CS)$ متوسطة الشدة عند التردد 1000cm^{-1} والتي أزيحت بمقدار 37cm^{-1} مقارنة مع نفس الحزمة لليكاند (Htsac) والتي تظهر عند التردد 1037cm^{-1} ، مما يشير إلى أن ارتباط الليكاند التايسكارين مع البلاتينوم يكون عن طريق ذرة كبريت مجموعة الثايول وهذا يؤدي إلى انخفاض تردد $\nu(CS)$ [23]، وكذلك أشار الطيف إلى ظهور حزمة $\nu(C=N)$ متوسطة الشدة عند الموقع 1444cm^{-1} وظهر تردد $\nu(SO_2)_{asym}$ عند الموقع 1303cm^{-1} و $\nu(SO_2)_{sym}$ عند 1118cm^{-1} .



الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(dppmO)_2(tsac)_2]$

3-1-3-تشخيص المعقد $[Pd(dppeO)_2(sac)_2]$

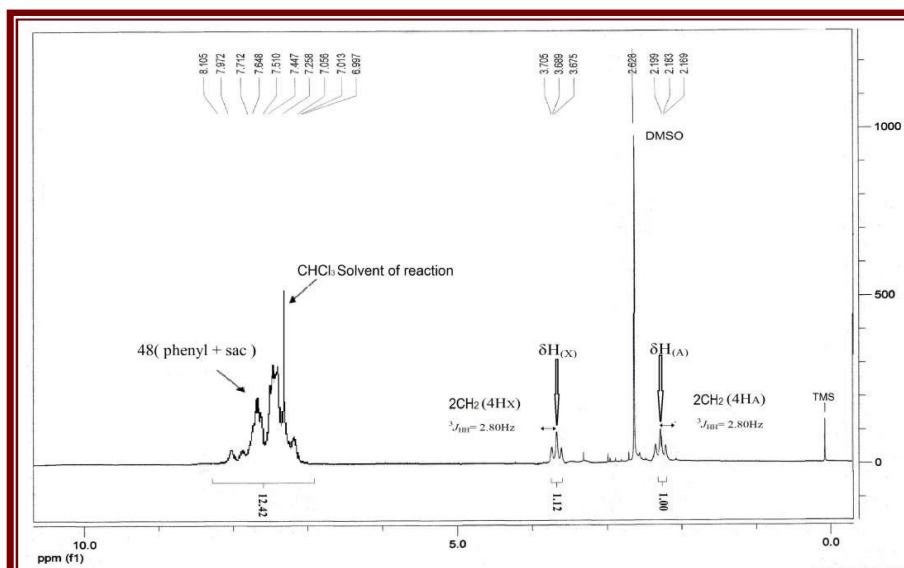
أولا : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-^{31}P$ n.m.r. للمعقد $[Pd(dppeO)_2(sac)_2]$

يوضح الشكل(5) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-^{31}P$ n.m.r. للمعقد $[Pd(dppeO)_2(sac)_2]$ المقاس

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين والشايسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (5) طيف الرنين النووي المغناطيس $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}$ للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{sac})_2]$

في DMSO-d_6 إذ أظهر نظام انشطار AX مجموعتي المثلين أذ ظهرت اشارتين ثلاثيتين عند الموقعين $\delta\text{H(A)} = 2.18 \text{ ppm}$ و $\delta\text{H(X)} = 3.68 \text{ ppm}$ على التوالي بثابت تقارن $^3J_{\text{HH}} = 2.80 \text{ Hz}$ ، يشير التكامل إلى أنها تقابل (4) بروتونات لكل منها أعزيت إلى بروتونات مجموعتي (CH_2) ، أما بروتونات حلقات الفينيل للفوسفين و السكرارين فقد ظهرت ضمن المدى $\delta\text{H} = 6.99\text{--}8.1$ وأشار التكامل إلى أنها تقابل (48) بروتونا

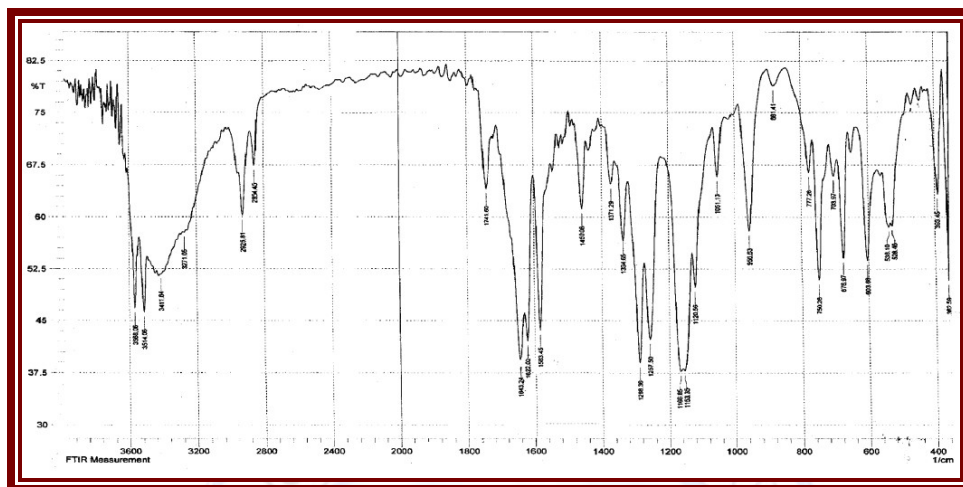
ثانياً: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{sac})_2]$

أشار طيف الأشعة تحت الحمراء الشكل (6) إلى وجود حزمة $\nu(\text{P}=\text{O})$ قوية الشدة عند التردد 1166 cm^{-1} أزيحت بمقدار 25 cm^{-1} نحو التردد الواطئ مقارنة مع نفس حزمة $\nu(\text{P}=\text{O})$ في المعقد $[\text{PdCl}_2(\text{dppeO})_2]$ والتي تظهر عند التردد 1191 cm^{-1} ، وأظهر الطيف حزمة $\nu(\text{C}=\text{O})$ عند التردد 1622 cm^{-1} ، وأزيح تردد $\nu(\text{C}-\text{N})$ نحو تردد أقل مما في الليكاند الحر (Nasac) إذ تظهر في الليكاند عند الموقع 1460 cm^{-1} ، بينما ظهرت في طيف المعقد عند الموقع 1450 cm^{-1} مما يدل على ارتباط السكرارين عن طريق النتروجين في المعقد [23]، وأظهر تردد $\nu(\text{SO}_2)\text{asym}$ عند الموقع 1288 cm^{-1} و حزمة $\nu(\text{SO}_2)\text{s}$ عند 1257 cm^{-1} ، وأظهر الطيف أيضاً حزمة $\nu(\text{CNS})\text{sym}$ عند الموقع 1334 cm^{-1} و حزمة $\nu(\text{CNS})\text{as}$ عند الموقع 956 cm^{-1} .

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاديوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$

تشخيص المعقد $[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$

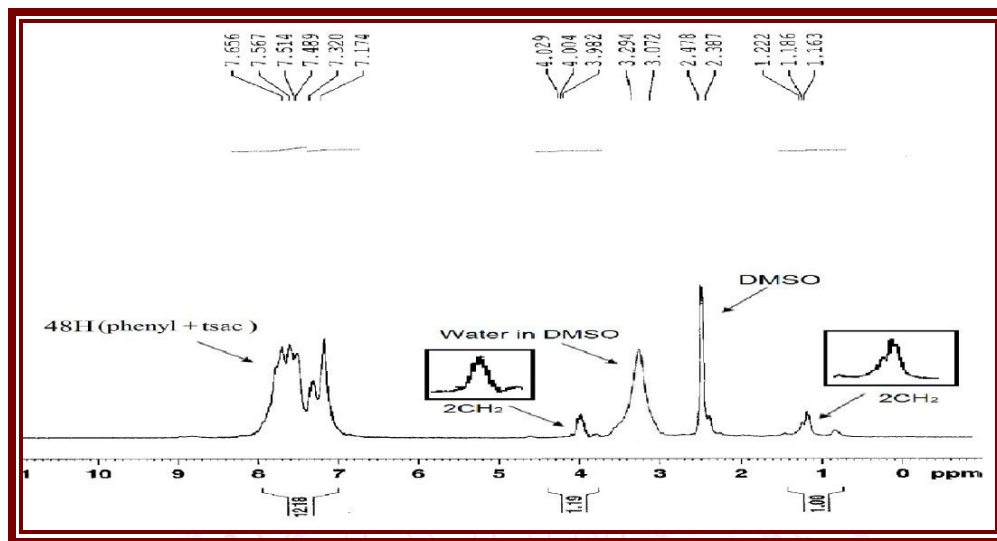
اولا : طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-^{31}P\}n.m.r.$ للمعقد $[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$

يوضح الشكل (7) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H-^{31}P\}n.m.r.$ للمعقد $[Pd(dppeO)_2(tSac)_2]$ المقاس في $DMSO-d^6$ إذ أظهر نظام انشطار AX اذ ظهرت اشارتين ثلاثيتين عند الموقعين $\delta H_{(A)} = (1.18) ppm$ و $\delta H_{(X)} = 4.00 ppm$ على الترتيب بثابت تقارن $^3J_{HH} = 14.00 Hz$ ، يشير التكامل إلى أنها تقابل (4) بروتونات لكل منها أعزيت إلى بروتونات مجموعتي $(CH_2) [23,22]$ ، أما بروتونات حلقات الفنيل للفوسفين وبروتونات حلقتي فنيل السكرارين فقد ظهرت ضمن المدى $\delta H = (7.14-8.12)$ وأشار التكامل إلى أنها تقابل (48) بروتونا

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتيوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين



(7) طيف الرنين النووي المغناطيس $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}$ للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{tsac})_2]$

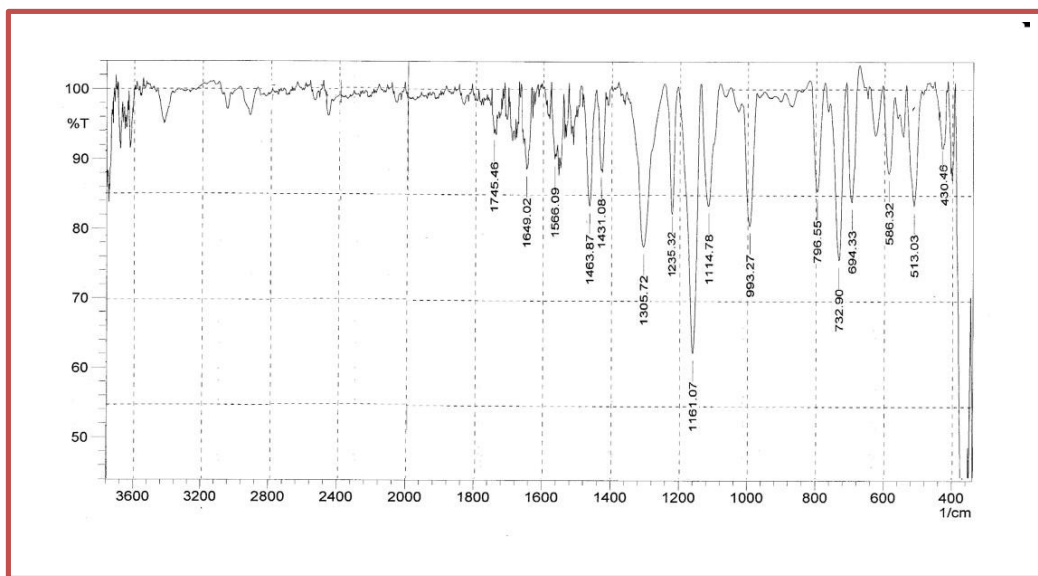
ثانيا: طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{tsac})_2]$

أشار طيف الأشعة تحت الحمراء الموضح في الشكل (8). إلى وجود حزمة $\nu(\text{P}=\text{O})$ قوية الشدة عند التردد 1161cm^{-1} أزيحت بمقدار 30cm^{-1} نحو التردد الواطئ مقارنة مع نفس الحزمة في المعقد $[\text{PdCl}_2(\text{dppeO})_2]$ والتي تظهر عند التردد 1191cm^{-1} وكذلك أشار طيف الأشعة تحت الحمراء إلى وجود حزمة $\nu(\text{CS})$ قوية الشدة عند التردد 993cm^{-1} والتي أزيحت بمقدار 44cm^{-1} والتي تظهر عند التردد 1037cm^{-1} للليكاند (tSacH)، مما يشير إلى أن ارتباط الليكاند مع البلاتيوم يكون عن طريق ذرة كبريت مجموعة التايول وهذا يؤدي إلى انخفاض تردد $\nu(\text{CS})$ [23,22]، وظهر تردد $\nu(\text{SO}_2)\text{asym}$ عند الموقع 1235cm^{-1} و $\nu(\text{SO}_2)\text{sym}$ عند 1114cm^{-1} ، وأظهر الطيف أيضا حزمة $\nu(\text{CNS})\text{sym}$ عند الموقع 1305cm^{-1} وحزمة $\nu(\text{CNS})\text{asym}$ عند الموقع 796cm^{-1} ..

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتينوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين والثايسكارين

موسى سليم حسين



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$

الجدول (2) يوضح ترددات حزم الأشعة تحت الحمراء للمعقدات البلاتينوم (II) المحضرة (cm^{-1})

S = strong, m= medium, w= weak, ,Ar = aromatic, Alph= aliphatic

Complexes	ν(C-H)		diphosphin-monoxides			ν(CO)	(CN) ν	ν(CNS)		ν(SO ₂)		ν(M-P)
	Ar	Alph	ν(P-C)	ν(P=O)	ν(P-Ph)			ASym	sym	ASym	sym	
$[Pd(dppmO)_2(sac)_2]$	3105w	2921w	1419m	1169m	520w	1652m	1450 m	950m	1336w	1292m	1095m	424w
$[Pd(dppeO)_2(sac)_2]$	2854w	2925w	1458w	1166s	538w	1622s	1450s	956m	1334m	1288m	1257m	393w
$[Pd(dppmO)_2(tsac)_2]$	3051w	2927w	1434m	1157s	590vw	1650s	1444 m	800m	1303m	1303m	1118m	428w
$[Pd(dppeO)_2(tsac)_2]$	3071w	2932w	1431m	1161s	513w	1649s	1463 m	796m	1305m	1235m	1114m	430w

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتينوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين
موسى سليم حسين

الجدول (3) قيم الإزاحات الكيميائية وثوابت التقارن للمركبات المحضرة

Complexes	δCH_2	$J^2 (^{31}\text{P}-^1\text{H})$	$J^3(\text{H}-\text{H})$	$\delta\text{H}(\text{phenyl})$
$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$	4.27t(4H)	18.00		6.88-8.13(48H)
$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{tsac})_2]$	4.01t(4H)	14.00		6.94-8.12(48H)
$[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{sac})_2]$	2.18t(4H) 3.68t(4H)		2.80	
$[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{tsac})_2]$	2.80t(4H) 4.17t(4H)		14.00	

ومن المعلومات السابقة يمكن اقتراح صيغ المعقدات كما هو موضحة في الجدول (4)

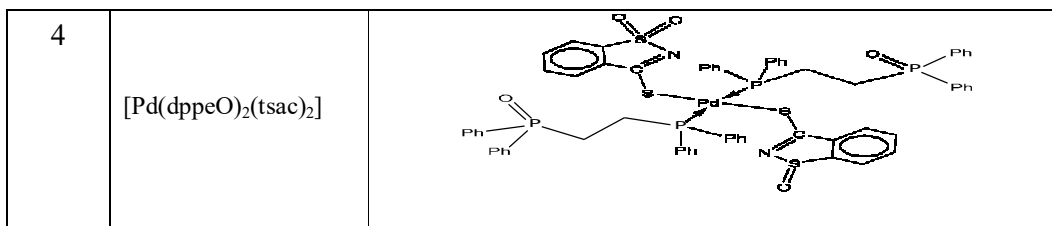
الجدول (4) الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة

ت	المعقدات	الصيغ المقترحة
1	$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{sac})_2]$	
2	$[\text{Pd}(\text{dppeO})_2(\text{sac})_2]$	
3	$[\text{Pd}(\text{dppmO})_2(\text{tsac})_2]$	

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتينوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات

الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين

موسى سليم حسين



الاستنتاجات

توصلت هذه الدراسة الى الاستنتاجات الآتية:

- 1- تسلك ليكاندات الفوسفينات الثنائية ثنائية الفوسفين احادية الاوكسيد مع البلاتينوم (II) في المعقدات المحضرة سلوك احادي السن عن طريق ذرة الفسفور غير المرتبطة بالأكسجين بشكل ترانس في المعقدين $[PdCl_2(dppmO)_2]$ ، $[PdCl_2(dppeO)_2]$ عندما يكون المذيب بنزين، اما عند استخدام مذيب $CHCl_3$ يتكون ناتجين سز وترانس بنسبة (70-30) %.
- 2- يرتبط الليكاند (sac) مع البلاتينوم (II) في المعقدات المحضرة (1,3) بشكل أحادي السن عن طريق ذرة النتروجين. في حين يرتبط ليكاند التايوسكارين بشكل احادي السن عن طريق ذرة كبريت مجموعة الثايول في المعقدين (2,4) .
- 3- جميع المعقدات المحضرة تكون ذات شكل مربع مستوي يكون تناسق البلاتينوم (II) فيها رباعيا .

الاهداف

- 1- تحضير معقدات جديدة للبلاتينوم مع اوكاسيد الفوسفينات الثنائية أحادية الاوكسيد ومعرفية كيف تناسقها مع البلاتينوم.
- 2- اضافة ليكاندات حاوية على النتروجين والكبريت الى معقدات البلاتينوم مع الفوسفينات الثنائية احادية الاوكسيد ومعرفية امكانية تناسقها.

الشكر والتقدير

وفي نهاية هذا البحث لا يسعني إلا أن أقدم شكري وتقديري واعتزازي الى استاذي الفاضل الاستاذ الدكتور صبحي عطية محمود الجبوري ، والسيد احمد شاكر الجنابي لجهوده المتميزة لتتقحه هذا البحث .

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلاتينوم (II) الحاوية على مزيج من ليكانادات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين
موسى سليم حسين

Reference

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, A.C.Murillo and B.Bochmann, "*Advanced Inorganic Chemistry*" .,7th ed, Wiley – V.C.H, New York (2008)
2. S.Chand and C.Ltd, "*Modern Inorganic Chemistry*"., 3th ed .Ram Nagar,New Delhi,(2011).
3. P.M. Maitis , "*The Organic Chemistry of Palladium*" , metal complexes, Academic press, Vol.1 (1971) .
4. A. G. Sharp, "*Inorganic Chemistry*" 3rd ed. Scientific and Technical (UK) (1992).
5. L. S. Hegedus , "*Organometallics in Synthesis*" , A. Manual , Ed . M. Schlosser , John Wiley , Chichester (1994).
6. R. F. Heck , "*Palladium Reagents in Organic Synthesis*" Academic Press London (1985).
7. S. E. Livingston, "*The Chemistry of Ruthenium , Rhodium , Palladium , Osmium , Iridium and Platinum* " Pergammon Press , Oxford ,(1973).
8. N. Farrell and T. M. G. Carneiro , *Inorg. Chim. Acta* , 126(1987)137
9. A. S. Abu-Surrah, L. Rashan, M. Klinga and M. Leskwlä, *Eur. J. Med. Chem.*, 37(2002)919.
10. D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, V. Varagi, A. Papageorgiou, D. Mourelatos, E. Miogolu, Z. Iakovidou, A. Kotsis, *Int. J. Exp. Clin. Chemoth.*, 44(1998) 6.
11. 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.
12. S.A.Al-Jibori .Z.M.Kalay,T.A.AL-Allaf. *Transition Met. Chem.*, 19(1994)293
13. A. C. F. Caires, E. T. Almeida, A. E. Mauro, J.P. Hemerly, S. R. Valentini, *Quím.Nova.*,22(1999)329.
14. Z.Spichal, B.Hegrova, Z.Moravec, J.Pinkas, M.Necas,*Polyhedron.*, 30(2011)1620-1627.
15. M. Strotmann and R. Warchow , *ARKIVOC* , (2004) 57
16. O. E. Piro , D. Gambino and J. Benitez , *Z. Naturforsch* 57b(2002)1189.,
17. C. A. Tolman , *Chem Rev.*, 77(1977)313 .

تحضير وتشخيص عدد من معقدات البلايوم (II) الحاوية على مزيج من ليكاندات الفوسفينات
الثنائية احادية الاوكسيد والسكرارين اوالتايوسكارين
موسى سليم حسين

18. Abatjoglou, A.G.Kapicak , *L.A.Eur.Pat.Appl.EP72560,1983;U.S. Patent 4429161,1984.*
19. R.J.Coyle,Yu.L.Slovokhotov, M.Yu.Antipin,V.v.Grushin *Polyhedron* 17(1998)3059.,
20. D. Nicols " *Complexes of First – Row Transition Element*" Translated by W. I .Azeez ,
Mosul University Press , Mosul, IRAQ(1984).
21. M. N. Hughes and K. J. Rutt , *J. Chem. Sos. Dalton.*, (1972) 1311.
22. J. Dehand and J. Jardanov , *Inorg. Chim. Acta.* , 17(1971)530.
23. D. M. Boghaci and S.Mohebi , *J. Chem. Res.* S(2001)24.

