

اصطناع وتوصيف معدنات عضوية معدنية لمعدني النيكل والبلاديوم المرتبطة من النوع NHC

د. خالد الزبر

الملخص

حضرت المعدنات العضوية المعدنية لمعدني النيكل والبلاديوم انطلاقاً من مرتبطة عضوية حاوية على حلقات غير متجانسة من النوع NHC، تم تحضير المرتبطة انطلاقاً من الإيميدازول وثنائي بروميو ايتان وذلك بخطوتين.

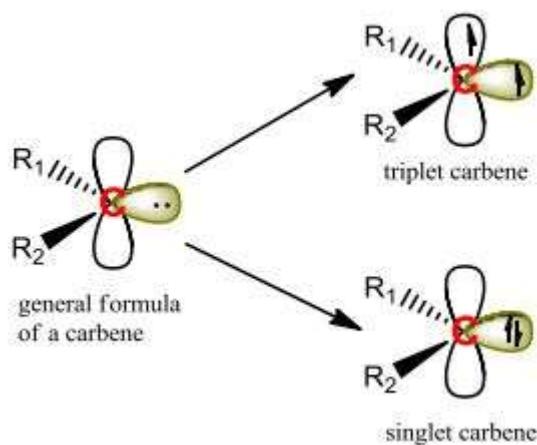
حيث تم تحضير المعدنات العضوية المعدنية للمرتبطة السابقة وذلك بتفاعل كلوريد النيكل اللامائي (NiCl₂) وكلوريد البلاديوم اللامائي (PdCl₂) مع المرتبطة 1,3 -bis(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium (BBI) أثبتت بني جميع المركبات المحضررة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل التالية: -UV . FT-IR, VIS, H¹-NMR, C¹³-NMR

الكلمات المفتاحية: ثنائي بروميو ايتان، NHC، حلقات غير متجانسة

- المقدمة:

1-1- الكاريبينات (N-Heterocyclic carbenes) NHC

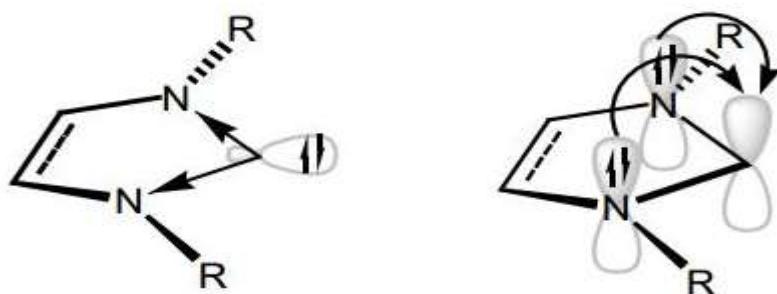
الكاريبينات أحد أهم أصناف المركبات العضوية التي تمت دراستها، لها الصيغة العامة: $R_2\ddot{C}$ ($R=NR_2, OR, alkyl$) وتملك إلكترونات تكافؤية تجعلها ذات بنية إلكترونية هامة. إن الإلكترونات غير الرابطة يمكن أن تكون متزاوجة لتعطي كاربن أحادي أو غير متزاوجة لتعطي كاربن ثلاثي كما في الشكل [1], [2], [3]:



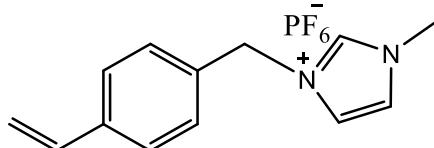
الشكل - 1- البنى المحتملة للكاريبين

وبسبب هذه الخصائص الإلكترونية فإن هذه المركبات ذات فعالية كبيرة، وهي تدخل كمركبات وسطية في التفاعلات العضوية والعضوية المعدنية، ويمكن عزل هذه المركبات على شكل كاريبينات أحادية والتي تسمى بمركبات (N-Heterocyclic carbenes) NHC (لكونها أكثر استقراراً) [4], [5], [6].

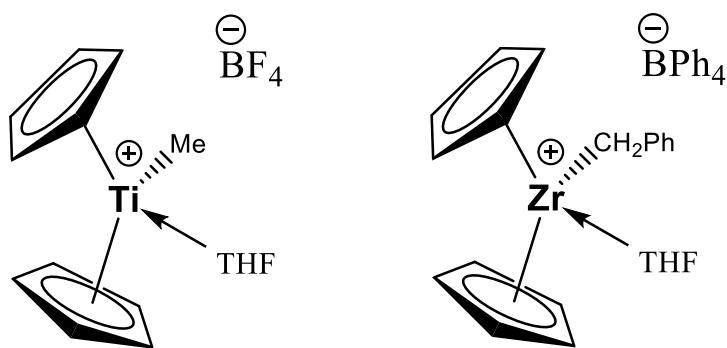
في مركبات NHC في حلقة الائيميدازول يكون الكربون المركزي محاط بذرتين نتروجين، وأن الفرق في الكهروسلبية بين النتروجين والكربون، ووجود أزواج إلكترونية على ذرتين الآزوت يجعل هذه المركبات أكثر استقراراً وذلك عن طريق التأثيرات الميزوميرية والتحريضية كما هو موضح في الشكل [7], [8], [9], [10]:



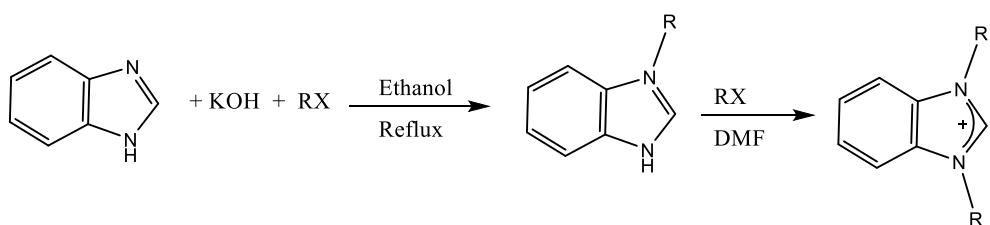
احتلت مرتقبات NHC الحاوية على مشتقات الائيميدازول حيزاً واسعاً من الدراسات والأبحاث وذلك بسبب امتلاكها تطبيقات كثيرة في العديد من المجالات، ومنها تطبيقات بيولوجية كثيرة. ونذكر واحدة منها كما في المثال الآتي [15]: [11], [12], [13], [14], [15]



حيث شهدت الفترة الأخيرة استخداماً واسعاً وكبيراً لهذا النوع من المركبات في المعقدات العضوية المعدنية كمحفزات في تفاعلات البلمرة، حيث استخدمت المعقدات العضوية المعدنية لكل من الزركونيوم والتitanium كمحفزات في بلمرة الإيثيلين كما في المعقدتين الآتىين

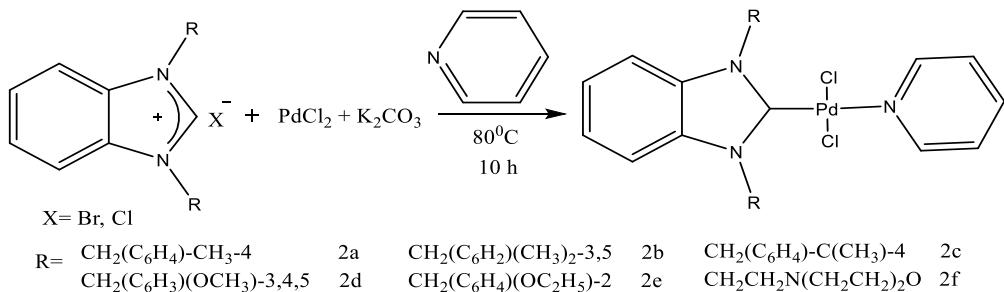


إن تفاعلات تشكيل الرابطة C-C و C-E (E ذرة غير متجانسة) تم تحفيزها بواسطة معقدات البلاديوم المختلفة، ومؤخراً استخدمت مركبات الفوسفين مع البلاديوم كمحفزات في تفاعلي Sedat Yasar ، ونتيجة لأهمية معقدات البلاديوم مع NHC قام الباحث Suzukie-Miyaura وأخرون بتحضير مرتقبة NHC انطلاقاً من البنزوائيميدازول وفق المخطط الآتي [16], [17]:



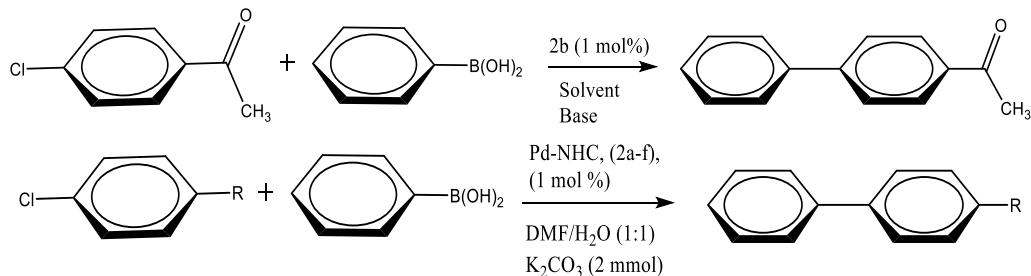
المخطط - 1 - تحضير المرتبطة NHC

كما حضرت المعقدات العضوية المعدنية للمرقبات السابقة مع معدن البلاديوم وفق المخطط:



المخطط - 2 - تحضير المعقادات العضوية المعدنية للبلاديوم مع المرتبطات

حيث استخدمت المعقادات المحضررة كحفازات في تفاعلات تشكيل الرابطة C-C كما في المخطط:



المخطط - 3 - معد البلاديوم كحفاز في تشكيل الرابطة C-C

2- الهدف من البحث:

يعد الائيميدازول واحد من المركبات الهامة وهو مركب انطلاق في تصنيع العديد من المركبات ومنها المركبات (NHCs) N-heterocyclic carbenes (NHCs)، وتعد هذه المركبات منططاً أساسياً لتحضير العديد من المعقادات العضوية المعدنية المستقرة ذات الأهمية البيولوجية. لذلك انطلقت فكرة هذا البحث لتصنيع هذا النوع من المركبات ومعداتها المعدنية مع معدني النيكل والبلاديوم التي يمكن أن يكون لها تطبيقات بيولوجية وصناعية وصيدلانية وحفزية.

يهدف البحث إلى:

1- تحضير مرتبطة من النوع NHCs انطلاقاً من الائيميدازول وهي:

3,1-ثنائي (2-بروموايتيل) ايميدازوليوم بروميد

1,3-bis(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium

2- تحضير المعقادات العضوية المعدنية للمرتبطة NHCs مع معدني النيكل والبلاديوم

3- توصيف المرتبطة والمعقادات المحضررة باستخدام المطيافيات المتاحة.

IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, UV-vis

3- المواد والأجهزة المستخدمة:

قيس درجات الانصهار لجميع المعقادات المحضررة بطريقة الأنبوب الشعري من خلال جهاز Electrothermal، بينما سجلت أطيف FT-IR على مطياف جهاز الامتصاص تحت الاحمر (FT-IR-4100) حيث يمكن استخدامه لإجراء عمليات المسح الطيفي في المجال ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) باستخدام أقراص KBr. كما سجلت أطيف NMR (^1H , ^{13}C) للمركبات المحضررة على جهاز طيف

الطنين المغناطيسي النووي (400MHz) (الموجود في هيئة الطاقة الذرية بدمشق). (وجميع الأجهزة السابقة موجودة في جامعة البعث).

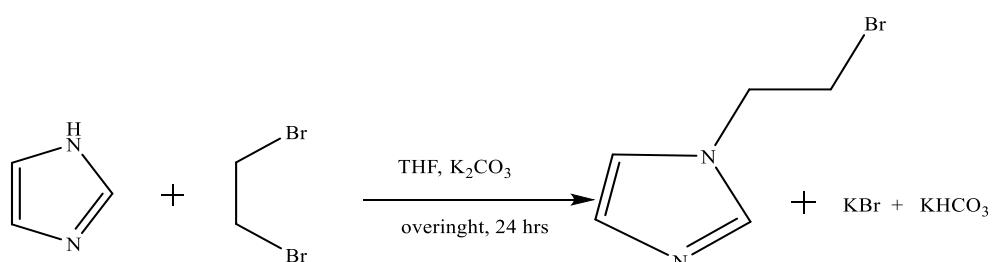
المواد المستخدمة:

2-1-ثنائي بروموميثيل، ايميدازول، رباعي هيدروفوران، كربونات الكالسيوم، كلوريد النيكل اللامائي ، كلوريد البلاديوم اللامائي، الائتanol، ثاني ايتيل ايتيل، وجميعها من إنتاج شركتي Merck و BDH اللامانيتين.

4- القسم العملي:

4-1- تحضير المرتبطة: 3،1-ثنائي (2-بروموايتيل) ايميدازوليوم بروميد

4-1-1- المرحلة الأولى: تحضير المركب بروموميثيل ايميدازول



المخطط- 4- تحضير المركب بروموميثيل ايميدازول

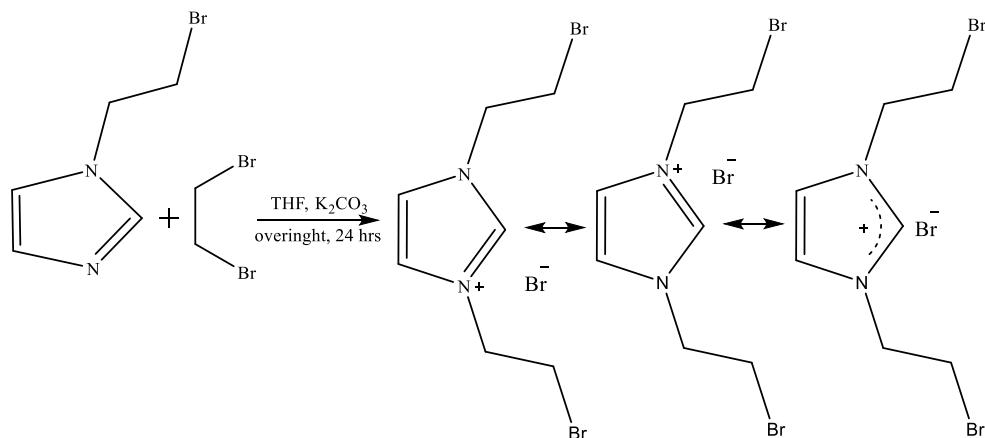
حضر هذا المركب بنسب مولية (1:1) وحسب الطريقة الآتية:

في حوجلة مصنفة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس تم إذابة (0.068gr, 1mmol) من مركب الاميدازول ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) في 15 ml رباعي هيدروفوران مع التحريك في درجة حرارة 65°C (باستخدام جو خامل من الأرغون) وبعد التأكد من إذابة الاميدازول بالكامل، أضيف (0.187gr, 1mmol) من ثانوي بروموبوتان ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) المذاب في 15 ml رباعي هيدروفوران مع الاستمرار بالتحريك تحت نفس درجة الحرارة السابقة لمدة 15 دقيقة بعدها تم إضافة (0.138g,1mmol) من كربونات البوتاسيوم (K_2CO_3) مع الاستمرار بتحريك مزيج التفاعل لمدة 5 ساعات، ثم ترك المزيج مع التحريك في درجة حرارة الغرفة لمدة 20 ساعة. رُشح المزيج للتخلص من الأملاح المتبقية بعدها تم إضافة مزيج من ($\text{CH}_3\text{OH}, \text{CHCl}_3$) (4:1) وترك المزيج لمدة ساعة بعدها بُخر محلول فحصلنا على راسب أبيض، غُسل الراسب بالائتanol ثم بالماء المقطر، بعدها غُسل بثنائي ايتيل ايتيل ، جُفف الراسب وتم وزنه حيث بلغ الوزن (0.131g,0.699mmol) وبمددود 69.9% ، حيث كانت درجة الانصهار $90-92^\circ\text{C}$.

4-2- المرحلة الثانية: تحضير المرتبطة 3،1-ثنائي (2-بروموايتيل) ايميدازوليوم

بروميد (BBI)

حضرت المرتبطة BBI بنسب مولية (1:1) وحسب الطريقة الآتية:

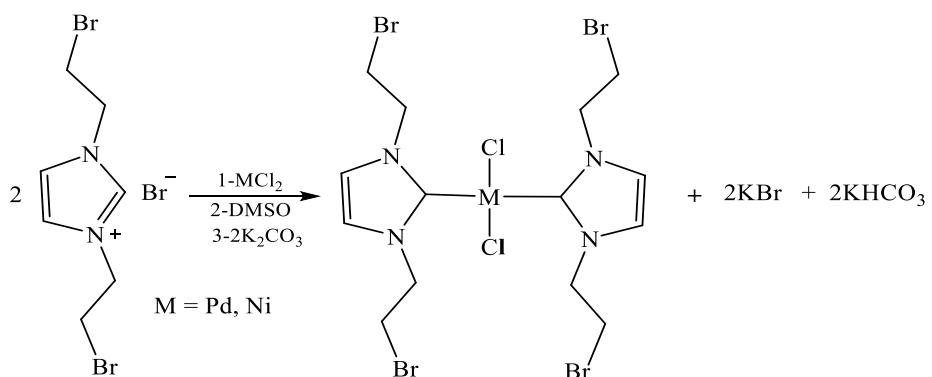


المخطط-5- تحضير المرتبطة BBI

يذاب (0.140 gr, 0.8mmol) من مركب 1- برومو ايتيل ايميدازول ($C_5H_7BrN_2$) في 15 ml رباعي هيدرو فوران في حوجلة مصنففة ثنائية الفتحة مع التحريك في درجة حرارة $70^{\circ}C$ (باستخدام جو خامل من الأرغون) ثم إضافة (0.149gr 0.8mmol) من ثاني بروموبوتان ($C_2H_4Br_2$) المذاب في 15 ml رباعي هيدروفوران على شكل دفعات مع الاستمرار بالتحريك تحت نفس درجة الحرارة السابقة، وبعد 6 ساعات تقريبا تشكل لدينا راسب بلون اصفر فاتح. تم فصله وتنقيته وذلك بمعالجته بالايتير الابيبي، ثم جُفف في درجة حرارة الغرفة، وكان وزن الراسب المتشكل (0.199 gr, 0.55 mmol) وبلغ المردود 69%， وكانت درجة الانصهار $110-112^{\circ}C$).

4-2- تحضير المعقّدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

حضرت المعقّدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI وبنسبة مولية (2:1) معدن-مرتبطة (أجريت جميع التفاعلات في جو خامل من غاز الأرغون) وفق المخطط العام الآتي:



المخطط-6- تحضير المعقّدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

يذاب (0.0354gr, $PdCl_2$) (0.0259gr, $NiCl_2$) (0.2mmol) من الملح المعدني MCl_2 اللامائي في 10 ml دي ميتييل سلفوكسيد (DMSO) في حوجلة ثنائية الفتحة سعة 100ml، وبعد الذوبان الكامل للملح المعدني في المذيب يضاف تدريجياً على شكل دفعات (0.145gr, 0.4mmol) من المرتبطة BBI المنحلة في 10ml من مذيب DMSO وذلك عند درجة حرارة $95^{\circ}C$ مع الاستمرار في التحريك وبعد

الانتهاء من الإضافة، يترك التفاعل لمدة 45 دقيقة عند نفس درجة الحرارة السابقة، ثم يضاف (0.06g) من كربونات الكالسيوم.

يترك المزيج تحت التقطير المرتد لمدة 3 ساعات متواصلة، فيلاحظ تشكّل عكر أبيض، ثم يبرد محلول التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة، ويستمر في عملية التحريك لمدة 24 ساعة إضافية، بعد ذلك تضاف كمية من الماء المقطر فيلاحظ تشكّل راسببني من معقد البلاديوم (0.10mmol,0.074gr) وبني مخضر من معقد النikel(0.11mmol,0.076gr)، يُفصل الراسب بالترشيح ثم يُغسل بثنائي إيتيل إيتيل، بعدها يجف في فرن التجفيف عند درجة حرارة حوالي 80°C.

جدول - 1 - يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لمعقدات المرتبطة BBI

الصيغة M.F	Mol.W g/mol	اللون	المردود %	MP °C
BBI	362.89	أبيض	69	110-112
[Pd(BBI) ₂ Cl ₂]	741.29	بني	50	285-287
[Ni(BBI) ₂ Cl ₂]	693.67	بني مخضر	55	299-300

3-4- تحديد نسبة المحتوى المعدني لمعقدات المحضرة مع المرتبطة BBI

نظراً لعدم توفر كاشف لمعدن البلاديوم في جهاز الامتصاص الذي عمدنا إلى طريقة الترميد في تعين المحتوى المعدني لمعقدات البلاديوم وهي طريقة معتمدة لدى الباحثين في كيمياء المعقدات وكانت النتائج جيدة حسب هذه الطريقة ونورد فيما يلي نتائج التحليل:

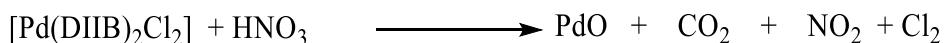
إن النسبة المئوية للبلاديوم (النظرية):

$$Pd\% = \frac{106.42}{741.29} \times 100 = 14.35\%$$

النسبة المئوية لأوكسيد البلاديوم (النظرية):

$$PdO\% = \frac{122.42}{741.29} \times 100 = 16.51\%$$

أما النسبة العملية يتم تعينها وذلك بأخذ 0.025g من المعقد في بونقة وتهضيمه بواسطة حمض الأزوت المركز ووضعه في المرمدة عند درجة الحرارة 750°C لمدة ساعتين، بعدها يوزن الناتج فكان الوزن 0.0040g وهي عبارة عن كمية أوكسيد البلاديوم في المعقد، حيث يتم تحرير المعقد وفق المعادلة العامة الآتية:



ويمكن حساب كمية البلاديوم العملية:

122.42 g/mol من O 106.42 g/mol من معدن البلاديوم

0.0040g من معدن البلاديوم تحتوي على Y g

ومنه $Y = 0.0034$ g: وهي عبارة عن كمية البلاديوم الموجودة في المعقد، إذاً النسبة المئوية العملية للبلاديوم

$$Pd\% = \frac{0.0034}{0.025} \times 100 = 13.6\%$$

يلاحظ أن هناك تقارب بين النسبة العملية والنظرية وهذا يؤكد أن نسبة الارتباط (2:1) معدن-مرتبطة.

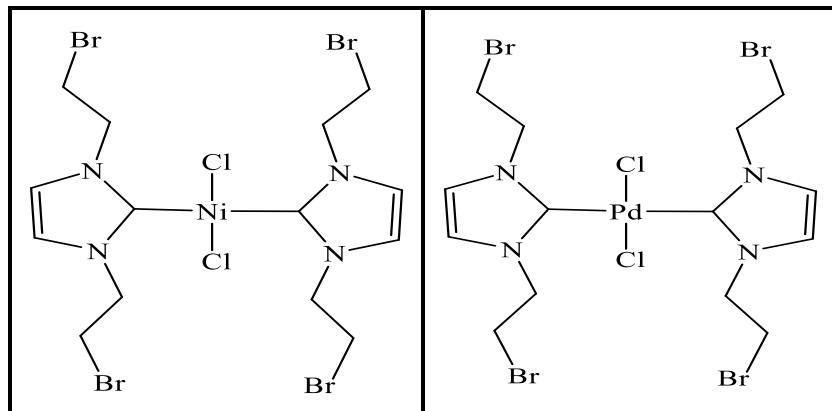
أما معقد النيكل فقد حددت نسبة الارتباط بنفس الطريقة السابقة أي إن النسبة المئوية العملية للنيكل:

$$Ni\% = \frac{0.0020}{0.025} \times 100 = 8\%$$

أما النسبة المئوية للنيكل (النظرية):

$$Ni\% = \frac{58.69}{693.67} \times 100 = 8.46\%$$

يلاحظ أن هناك تقارب بين النسبة العملية والنظرية مما يشير إلى أن نسبة الارتباط (2:1) معدن-مرتبطة ويمكن اقتراح بنية مربع مستوي للمعققدات المحضرة:



الشكل - 2 - البنى المقترحة للمعققدات المحضرة

4-4- قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحاليل المعققدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

معقد البلاديوم:

يوضح الجدول الآتي قيم الناقلية الكهربائية لمحاليل المائية للمعقد $[Pd(BBI)_2Cl_2]$ بتركيز 0.001M:

جدول - 2 - قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة وقيم pH للمعقد $[Pd(BBI)_2Cl_2]$

complex	$[Pd(BBI)_2Cl_2]$						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)

الناقلية (μ s)	9.10	10.8	11.6	10.6	11.5	12.1	12.3
pH	9.1	8.15	9.14	9.11	8.56	9.23	8.99
درجة الحرارة ($^{\circ}$ C)	20.9	21.4	20.1	20.5	20.1	20.8	21.0

معقد النيكل:

جدول - 3 - قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة وقيمة pH للمعقد $[\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$

complex	$[\text{Ni}(\text{DIB})_2\text{Cl}_2]$						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)
الناقلية (μ s)	12.2	11.3	12.6	12.4	11.4	11.3	10.9
pH	7.76	7.33	8.13	8.53	8.61	7.85	7.95
درجة الحرارة ($^{\circ}$ C)	16.8	14.3	16.0	16.3	16.5	17.1	16.2

ويلاحظ من جميع قيم الناقلية التي تم الحصول عليها أن المعقدات غير كهربائية

4-5- الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند للمعقدات المحضرية

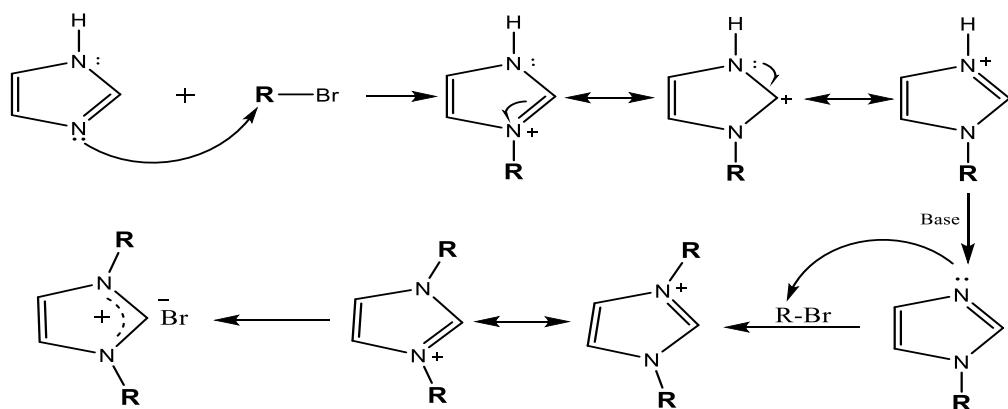
يحضر محلول من نترات الفضة بتركيز 0.001M في الإيثانول، كما يحضر محلول للمعقدات السابقة بنفس التركيز، وعند إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محلول المعقدات لم يلاحظ تشكيل عكر أو راسب وهذا دليل أن المعقد لا يحوي على أيونات كلور أو بروم خارج كرة التساند.

4-6- الكشف عن أيونات الكلور داخل كرة التساند التساند للمعقدات المحضرية

يؤخذ 0.001g من كل من المعقدات المحضرية مسبقاً وتهضيمها بواسطة حمض الأزوت المركز كل على حدى وبعد إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة المحضرية مسبقاً يلاحظ تشكيل عكر أبيض وهذا دليل على وجود الكلور في الكرة الداخلية.

5- النتائج والمناقشة

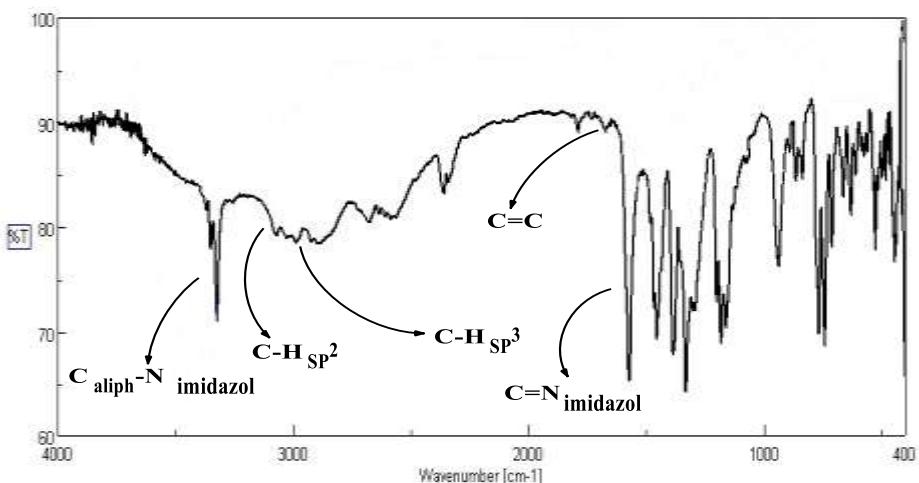
5-1- دراسة بنية المرتبطة 3،1-ثنائي (2-بروموايتيل) ايميدازوليلوم بروميد (BBI) حضرت المرتبطة BBI وفق مراحلتين وفي المرحلة الأولى حضر الركب برومومايتيل ايميدازول ومن ثم حضرت المرتبطة BBI وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية:



المخطط-7 - الآلية المقترحة لتحضير مربطات من النوع NHC

FT-IR - طيف 1-1-5

يلاحظ في طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمرتبطة (BBI) حزمة امتصاص عند 3380cm^{-1} ناتجة عن وجود الزمرة (Caliph-Nimidazol)¹ بالإضافة إلى حزمة الامتصاص لمجموعة ($\text{C}-\text{H}_{\text{SP}}^2$) عند الموقع 3100cm^{-1} . يبين الشكل (3) الطيف ما تحت الحمراء FT-IR والزمرة المميزة للمركب (BBI) كما يوضح الجدول (4) أهم الزمر في المركب:



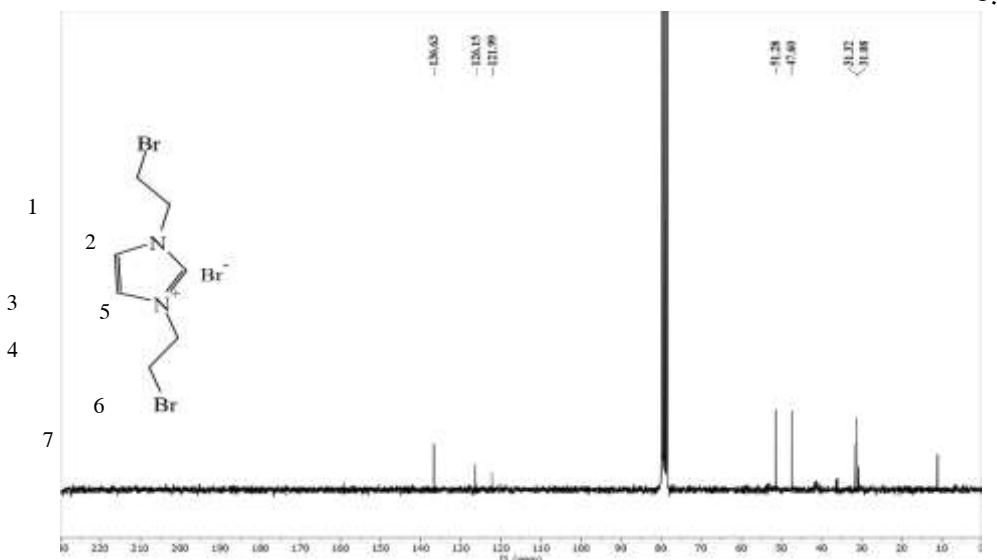
الشكل-3 - طيف FT-IR للمرتبطة BBI

جدول-4 - اهم حزم الامتصاص للمرتبطة BBI

الرابطة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})
(Caliph-Nimidazol)	3380
$\text{C}-\text{H}_{\text{SP}}^3$	2995
$\text{C}-\text{H}_{\text{SP}}^2$	3100
$\text{C}=\text{C}$	1600
$\text{C}=\text{N}(\text{Imidazol})$	1560

13C-NMR طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني

الشكل (4) في طيف الا ^{13}C -NMR يبين وجود سبع إشارات أحادية مختلفة الشدة تعود إلى سبع ذرات كربون مختلفة في المركب، حيث أظهر الطيف إشارة في الموقع (79.8ppm) تعود إلى ذرة كربون المذيب (CDCl_3) ، أن الإشارة الأحادية عند الموقع (136.63ppm) تعود إلى ذرة الكربون المرتبط بذرتى أزوت حلقة الaimidazول، كما يلاحظ في الطيف وجود إشارات في المواقع (51.28,47.60,31.32,31.08 ppm) عزيت هذه الإشارات إلى ذرات الكربون الاليفاتية، كذلك يلاحظ ظهور إشارات في المواقع (126.15,121.99 ppm) تعود إلى ذرات الكربون في حلقة الaimidazول الموضحة في الصيغة أدناه، يلخص الجدول (5) الإشارات الموجودة في الطيف والانزياحات المقابلة لكل ذرة كربون:



الشكل-4- طيف ^{13}C -NMR للرتبطة (BBI)

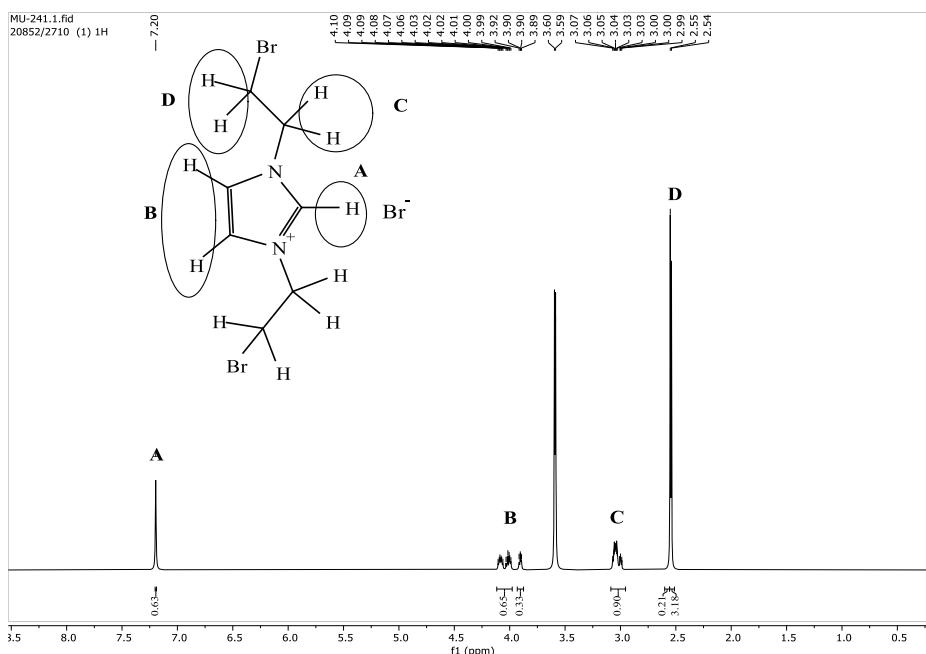
جدول -5- اهم الانزياحات الكيميائية لطيف ^{13}C -NMR للمرتبطة BBI

رقم ذرة الكربون	5	3,4	2,6	1,7
الانزياح الكيميائي ppm δ	136.63	126.15,121.99	51.28,47.60	31.32,31.08

١-٣-٥- طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H - NMR

سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (BBI) في المذيب (CDCl_3)، الشكل (4) حيث يلاحظ ظهور إشارة احادية في الموقع (7.20 ppm) تقابل بروتون واحد كما أشار التكامل إلى ذلك والتي تعود إلى البروتون A، كما هو موضح في الصيغة أدناه، كما أشار الطيف إلى وجود إشارة متعددة في المجال (7.99 ppm) أعزى إلى البروتونات B وذلك من خلال التكامل وقيمة الإزاحة الكيميائية، وأظهر الطيف إشارة متعددة في المجال (3.89-4.10 ppm) عائدة إلى بروتونات حلقة

الايميدازول، كما أظهر الطيف إشارات متعددة في المجال (2.54-3.07 ppm) أعزى إلى مجموعة الاليفاتية في المركب. (CH_2)



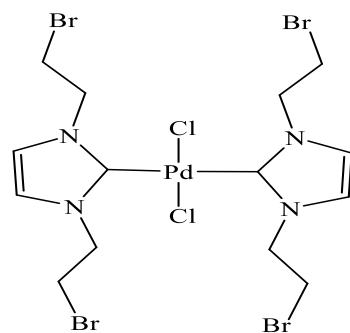
الشكل-4- طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (BBI)

جدول-6- اهم الانزياحات الكيميائية لطيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة BBI

الانزياح الكيميائي $\text{ppm}\delta$	عدد البروتونات	رقم البروتون
7.20	H,S	A
3.89-4.10	2H,m	B
3.00-3.07	2H,m	C
2.54-2.99	2H,m	D

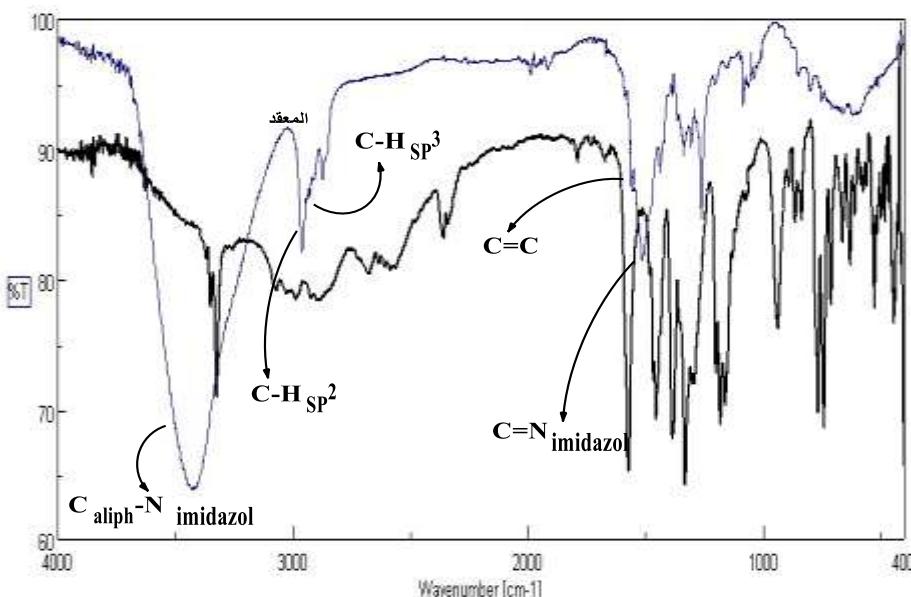
5-2- دراسة بنية المعقادات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

معقد البلاديوم $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$



FT-IR - 1-2-5 طيف

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ ، كما في الشكل (5) امتصاص عند 3425 cm^{-1} عائدة إلى اهتزاز مجموعة (C-N) الأليفاتية المرتبطة بحلقة الایمیدازول ($\text{C}_{\text{aliph}}-\text{N}_{\text{imidazol}}$) في المعقد، كما يظهر عند الموضع 2960 cm^{-1} حزمة قوية تعود إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للرابطة ($\text{C}-\text{H}_{\text{sp}2}$)، وأشار الطيف أيضاً إلى ظهور حزمة امتصاص لمجموعة ($\text{C}-\text{H}_{\text{sp}3}$) في الموضع 2800 cm^{-1} . كما أظهر طيف المعقد المحضر حزمة امتصاص عائدة إلى اهتزاز المجموعة ($\text{C}=\text{C}$) عند 1540 cm^{-1} في حلقة الایمیدازول، كما يلاحظ أن زمرة الازومتين في المرتبطة قد اختفت وذلك بسبب تشكل $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ المعقد، ويوضح الشكل (5) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR والزمرة المميزة للمعقد والمرتبطة BBI، كما يوضح الجدول (7) أهم الزمر والامتصاصات المقابلة في المعقد:



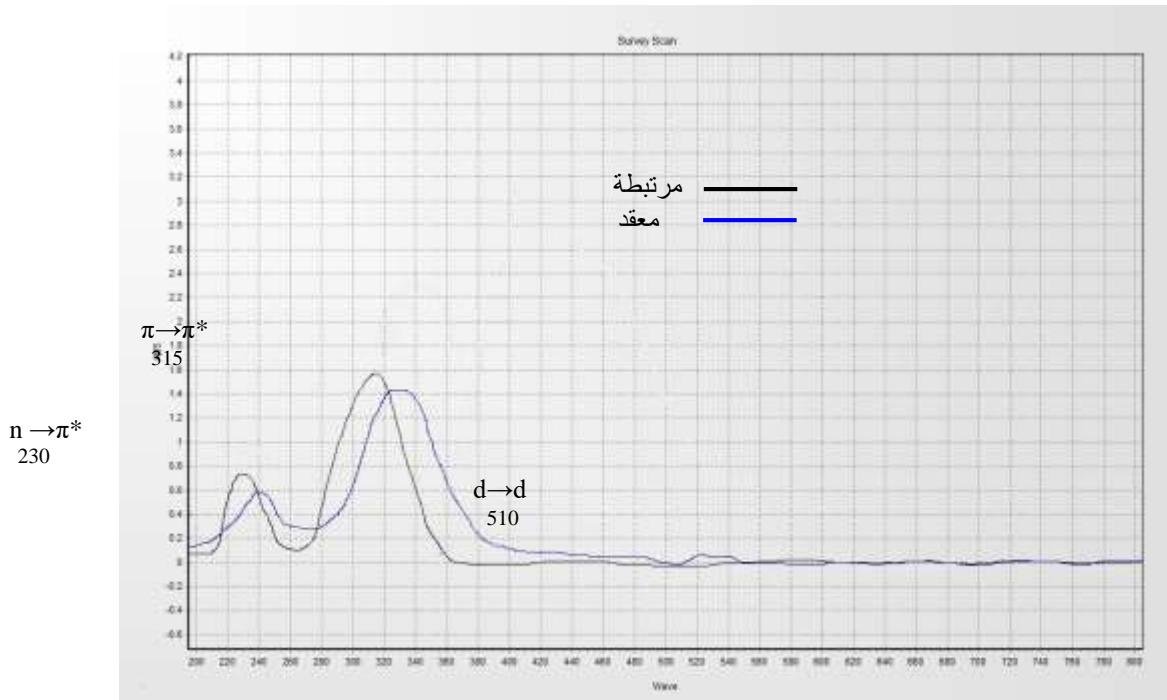
الشكل - 5 - طيف FT-IR لمقارنة المعقد $\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$ مع المرتبطة

جدول - 7 - اهم حزم الامتصاص المعقد $\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$

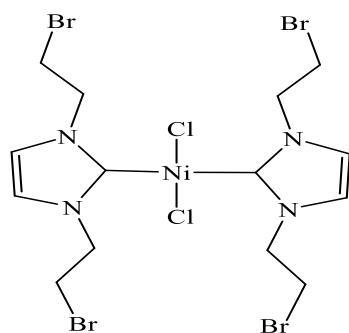
الرابطة	حزمة الامتصاص (cm^{-1})
$(\text{C}_{\text{aliph}}-\text{N}_{\text{imidazol}})$	3440
$\text{C}-\text{H}_{\text{SP}^3}$	2800
$\text{C}-\text{H}_{\text{SP}^2}$	2960

2-2-5 طيف UV-Vis للمعقد $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$

في طيف معقد البلاديوم ذو اللون البني وعند مقارنته مع طيف المرتبطة يلاحظ اختلاف واضح في شكل الحزمة مع ظهور حزمة امتصاص جديدة في المجال المرئي، وأعزىت هذه الحزمة إلى الانقال الإلكتروني $d \rightarrow d$ ، ويبين الشكل (6) الطيف الإلكتروني للمعقد في محلول من DMSO في المجال المرئي وفوق البنفسجي. أما في المجال البنفسجي يلاحظ انزياح القمم التابعة لانتقالات $(\pi^* \rightarrow \pi)$ نحو الأطوال الموجية الأعلى بسبب تشكل المعقد

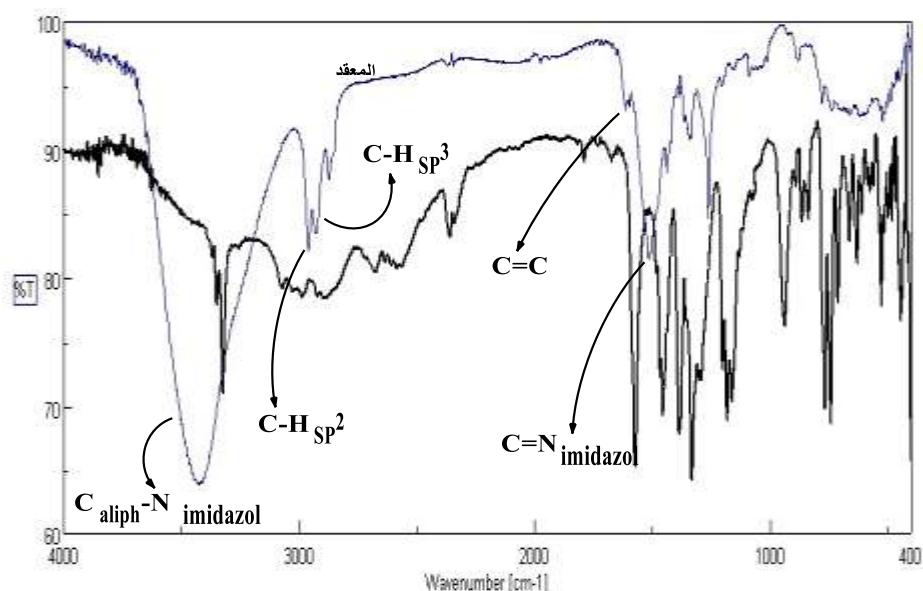


الشكل - 6 - الطيف الإلكتروني لمقارنة المعقد $\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$ مع المرتبطة في المجال المرئي وفوق البنفسجي

معقد النيكل $[\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ 

3-2-5- طيف FT-IR

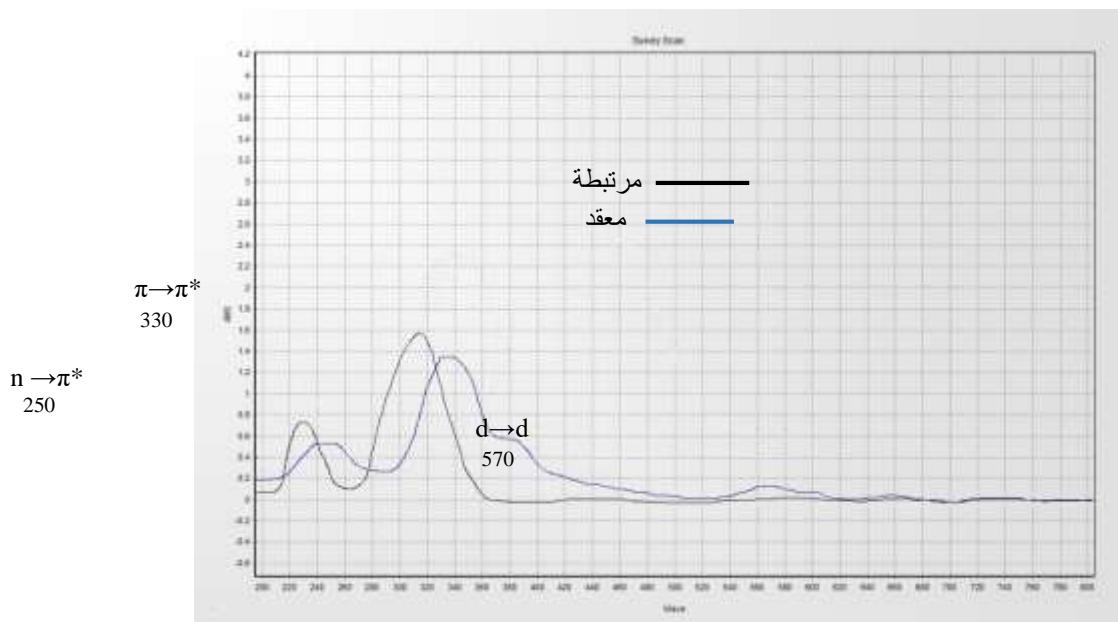
في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ ، كما في الشكل (7) عصابة امتصاص عند 3420 cm^{-1} عائدة إلى اهتزاز مجموعة (C-N) الأليفاتية المرتبطة بحلقة الائيميدازول ($\text{C}_{\text{Aliph}}\text{-N}_{\text{imidazol}}$) في المعقد، كما يظهر عند الموضع (3015 cm^{-1}) حزمة قوية تعود إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للرابطة ($\text{C-H}_{\text{sp}3}$)، وأشار الطيف أيضاً إلى ظهور حزمة امتصاص لمجموعة ($\text{C-H}_{\text{sp}2}$) في الموضع (3090 cm^{-1}) عند الموضع (1600 cm^{-1}) عائدة إلى اهتزاز المجموعة (C=C) كما أظهر طيف المعقد المحضر حزمة امتصاص عائدة إلى اهتزاز المجموعة (C=N) عند (1600 cm^{-1}) في حلقة الائيميدازول، كما يلاحظ اختفاء زمرة الاذومتين وذلك بسبب تشكل المعقد، ويوضح الشكل (7) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR والزمر المميزة للمعقد $[\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ والمرتبطة BBI، كما يوضح الجدول (8) أهم الزمر والامتصاصات المقابلة في المعقد:

الشكل-7- طيف FT-IR لمقارنة المعقد $\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$ مع المرتبطةجدول-8- اهم حزم الامتصاص المعقد $\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$

الرابطة	حرزمه الامتصاص (cm ⁻¹)
(C _{aliph} -N _{imidazol})	3420
C-H _{SP} ³	3090
C-H _{SP} ²	3015
C=C	1600

4-2-5 طيف UV-Vis للمعقد [Ni(BBI)₂Cl₂]

في طيف معقد البلاديوم ذو اللون البني المخضر وعند مقارنته مع طيف المرتبطة يلاحظ اختلاف واضح في شكل الحزمة مع ظهور حزمة امتصاص جديدة في المجال المرئي، وأعزىت هذه الحزمة إلى الانتقال الإلكتروني $d \rightarrow d$ ، ويبين الشكل (8) الطيف الإلكتروني للمعقد في محلول من DMSO في المجال المرئي وفوق البنفسجي. أما في المجال البنفسجي يلاحظ انزياح القمم التابعة للانتقالات ($\pi^* \rightarrow \pi$) نحو الأطوال الموجية الأعلى بسبب تشكل المعقد



الشكل - 8 - الطيف الإلكتروني للمعقد Ni(BBI)₂Cl₂ مع المرتبطة في المجال المرئي وفوق البنفسجي

6- النتائج والتوصيات:

- 1- تم تحضير المعقادات العضوية المعدنية المرتبطة بـ BBI لمعنوي النيكل والبلاديوم.
- 2- أثبتت بنى جميع المركبات المحضرة بالاعتماد على الطائق المطيفية المتاحة.
- 3- المعقادات المحضرة ذات بنية فراغية لمربع مستوي.

نوصي استقصاء الفوائد المحتملة لهذه المعقادات في مجال التطبيق كحفازات في الصناعات العضوية والدوائية أو في مجال الكيمياء التحليلية بالإضافة إلى متابعة البحث للحصول على معقادات عضوية معدنية لهذا النوع من المرتبطة مع أيونات معدنية مختلفة.

7-المراجع

- [1] S. Yas, “Synthesis , characterization and the Suzuki e Miyaura coupling reactions of N -heterocyclic carbene e Pd (II) e pyridine (peppsi) complexes,” vol. 776, pp. 107–112, 2015, doi: 10.1016/j.jorgancchem.2014.10.047.
- [2] T. Wang, K. Xu, L. Liu, H. Xie, and Y. L. W. Zhao, “An easily available N -heterocyclic carbene – palladium (II) catalyst for Buchwald – Hartwig amination of aryl chlorides,” *Transit. Met. Chem.*, no. II, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1007/s11243-016-0048-1.
- [3] S. Shi and M. Szostak, “Pd-PEPPSI: A general Pd-NHC precatalyst for Buchwald-Hartwig cross-coupling of esters and amides (transamidation) under the same reaction conditions,” *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 76, pp. 10584–10587, 2017, doi: 10.1039/c7cc06186b.
- [4] L. Oehninger, R. Rubbiani, and I. Ott, “N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry,” *Dalt. Trans.*, 2012, doi: 10.1039/c2dt32617e.
- [5] J. K. Nørskov, *fundamental concepts in heterogeneous catalysis*, vol. 91. 2017.
- [6] F. Paper, “Synthesis and antimicrobial activity of Ag (I) - N -heterocyclic carbene complexes derived from benzimidazol-2-ylidene a , Nevin G urb uz a , Oznur Do gan,” *Appl. Organometal. Chem.*, no. May, pp. 758–762, 2010, doi: 10.1002/aoc.1693.
- [7] J. Kim, J. Kim, M. Shokouhimehr, and Y. Lee, “Polymer-Supported N - Heterocyclic Carbene - Palladium Complex for Heterogeneous Suzuki Cross-Coupling Reaction,” *JOC Artic.*, pp. 6714–6720, 2005.
- [8] N. Kaur, “Metal catalysts: Applications in higher-membered N-heterocycles synthesis,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 12, no. 1, pp. 9–45, 2015, doi: 10.1007/s13738-014-0451-5.
- [9] I. D. Hills and G. C. Fu, “Elucidating reactivity differences in palladium-catalyzed coupling processes: The chemistry of palladium hydrides,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 41, pp. 13178–13179, 2004, doi: 10.1021/ja0471424.
- [10] I. Dragutan, V. Dragutan, L. Delaude, and A. Demonceau, “N-Heterocyclic carbenes as highly efficient ancillary ligands in homogeneous and immobilized metathesis ruthenium catalytic systems,” *arkivoc*, vol. 2005, no. x, pp. 206–253, 2005.
- [11] L. Boselli, M. J. Sotiropoulos, and M. H. Gornitzka, “Synthesis of N-Heterocyclic Carbene Gold(I) Complexes: Towards the Development of new Organometallic Drugs,” 2014.
- [12] S. Abu-Melha, “Synthesis and antimicrobial activity of some new heterocycles incorporating the pyrazolopyridine moiety,” *Arch. Pharm. (Weinheim).*, vol. 346, no. 12, pp. 912–921, 2013, doi: 10.1002/ardp.201300195.

- [13] A. F. Aif, "Anticancer Activity of Silver – N -Heterocyclic Carbene Complexes : Caspase-Independent Induction of Apoptosis," *chemed chem*, vol. 05, pp. 805–814, 2012, doi: 10.1002/cmdc.201200055.
- [14] P. A. Ak *et al.*, "Perimidin-2-ylidene rhodium (I) complexes ; unexpected halogen exchange and catalytic activities in transfer hydrogenation reaction," *J. Organomet. Chem.*, vol. 765, pp. 23–30, 2014, doi: 10.1016/j.jorganchem.2014.04.033.
- [15] N. M. Aljamali and I. O. Alfatlawi, "Synthesis of sulfur heterocyclic compounds and study of expected biological activity," *Res. J. Pharm. Technol.*, vol. 8, no. 9, pp. 1225–1242, 2015, doi: 10.5958/0974-360X.2015.00224.3.
- [16] M. Adnan and I. Rosenani, "Synthesis and anticancer activity of para - xylyl linked bis- benzimidazolium salts and respective Ag (I) N - heterocyclic carbene complexes," *Chem. Cent. J.*, pp. 2455–2466, 2013, doi: 10.1007/s00044-012-0240-6.
- [17] G. Bertrand, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, and G. Bertrand, "Stable Cyclic Carbenes Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes *Angewandte*," *Angew. Chem. Int. Ed*, pp. 8810–8849, 2010, doi: 10.1002/anie.201000165.

Synthesis and Characterization of N-Heterocyclic Carbene and their Complexes with Nickel and Palladium metals

Abstract

Organometallic complexes of Nickel and Palladium were prepared by organic ligand containing heterogeneous rings of the NHC type.

The organic ligand was prepared by imidazole and dibromoethane in two steps, The organometallic complexes of the previous ligand were prepared by reacting anhydrous Nickel chloride (NiCl_2) and anhydrous Palladium chloride (PdCl_2) with ligand 1,3-bis(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium (BBI), The prepared compounds have been confirmed by available spectroscopy methods FT-IR, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR.

Key words: dibromoethane, NHC, heterocyclic compounds.