

# اصطناع وتوصيف معقدات عضوية معدنية لمعدني النيكل والبلاديوم لمرتبطة من النوع NHC

د. خالد الزُّبَيْر

## الملخص

حُضِرَت المعقدات العضوية المعدنية لمعدني النيكل والبلاديوم انطلاقاً من مرتبطة عضوية حاوية على حلقات غير متجانسة من النوع NHC، تم تحضير المرتبطة انطلاقاً من الإيميدازول وثنائي برومو إيتان وذلك بخطوتين.

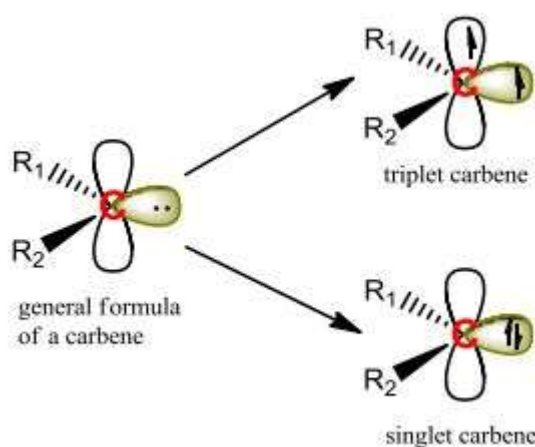
حيث تم تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة السابقة وذلك بتفاعل كلوريد النيكل اللامائي ( $\text{NiCl}_2$ ) وكلوريد البلاديوم اللامائي ( $\text{PdCl}_2$ ) مع المرتبطة 1,3-bis(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium (BBI) أثبتت بنى جميع المركبات المحضرة من خلال المعطيات الطيفية لأجهزة التحليل التالية: UV-FT-IR، VIS،  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$ .

**الكلمات المفتاحية:** ثنائي برومو إيتان، NHC، حلقات غير متجانسة

## 1- المقدمة:

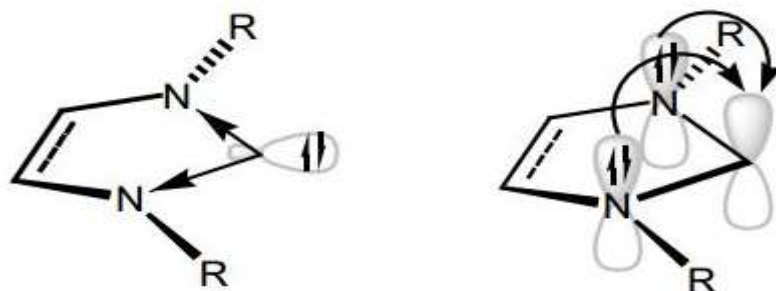
## 1-1- الكاربينات NHC (N-Heterocyclic carbenes)

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

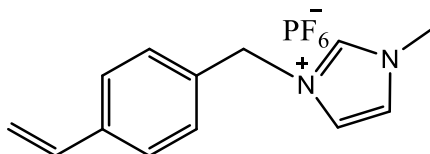


الشكل - 1- البنى المحتملة للكاربين

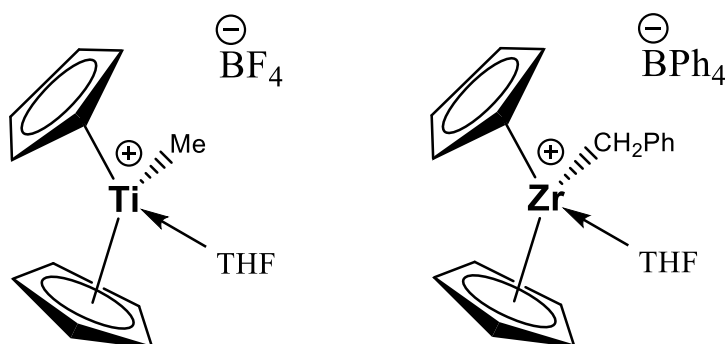
وبسبب هذه الخصائص الإلكترونية فإن هذه المركبات ذات فعالية كبيرة، وهي تدخل كمركبات وسطية في التفاعلات العضوية والعضوية المعدنية، ويمكن عزل هذه المركبات على شكل كاربينات أحادية والتي تسمى بمركبات NHC (N-Heterocyclic carbenes) لكونها أكثر استقراراً [4], [5], [6]. في مركبات NHC في حلقة الازول يكون الكربون المركزي محاط بذرتي نتروجين، وأن الفرق في الكهرسلبية بين النتروجين والكربون، ووجود أزواج إلكترونات على ذرتي الأزوت تجعل هذه المركبات أكثر استقراراً وذلك عن طريق التأثيرات الميزوميرية والتحريضية كما هو موضح في الشكل [7], [8], [9], [10]:



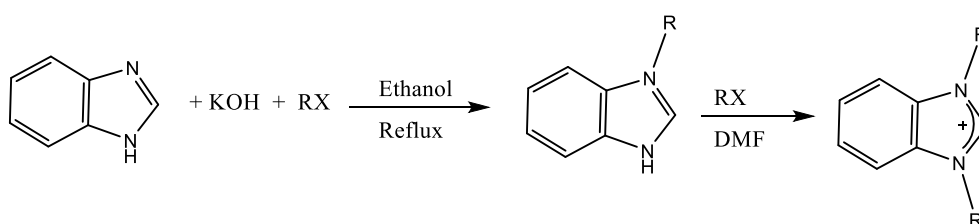
احتلت مرتبطات NHC الحاوية على مشتقات الایمیدازول حيزاً واسعاً من الدراسات والأبحاث وذلك بسبب امتلاكها تطبيقات كثيرة في العديد من المجالات، ومنها تطبيقات بيولوجية كثيرة. ونذكر واحدة منها كما في المثال الآتي [11], [12], [13], [14], [15]:



حيث شهدت الفترة الأخيرة استخداماً واسعاً وكبيراً لهذا النوع من المرتبطات في المعقدات العضوية المعدنية كحفّازات في تفاعلات البلمرة، حيث استخدمت المعقدات العضوية المعدنية لكل من الزركونيوم والتيتانيوم كمحفّزات في بلمرة الإيثيلين كما في المعقدين الآتيين

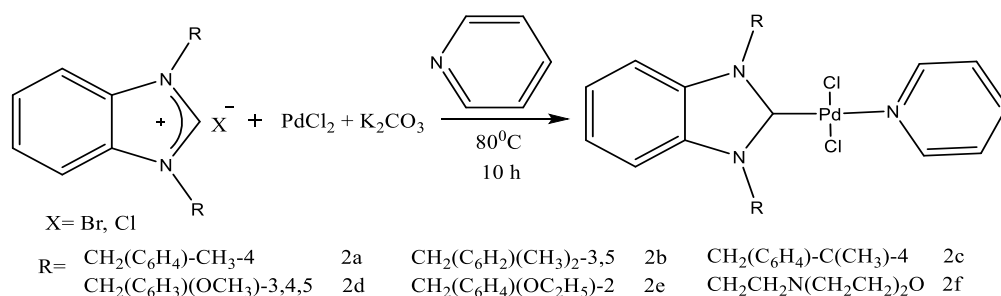


إن تفاعلات تشكل الرابطة C-C و C-E (E ذرة غير متجانسة) تم تحفيزها بواسطة معقدات البلاديوم المختلفة، ومؤخراً استخدمت مرتبطات الفوسفين مع البلاديوم كمحفّزات في تفاعلي Suzuki-Miyaura ، ونتيجة لأهمية معقدات البلاديوم مع NHC قام الباحث Sedat Yasar وآخرون بتحضير مرتبطة NHC انطلاقاً من البنزوايميدازول وفق المخطط الآتي [16], [17]:



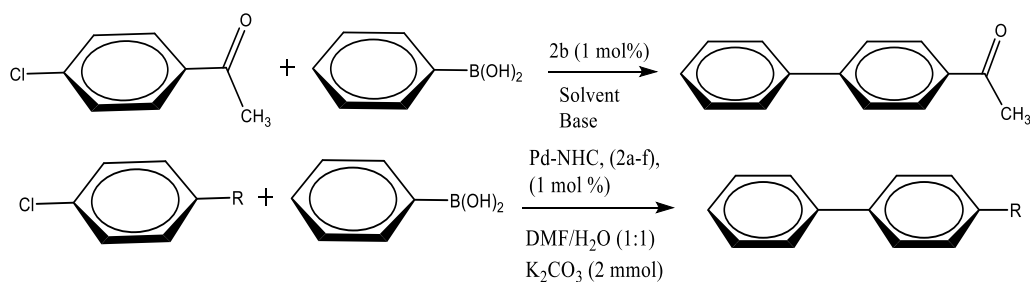
#### المخطط- 1- تحضير المرتبطة NHC

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



## المخطط- 2- تحضير المعقدات العضوية المعدنية للبلاديم مع المرتبطات 1a-1f

حيث استخدمت المعقدات المحضرة كحفازات في تفاعلات تشكل الرابطة C-C كما في المخطط:



## المخطط- 3- معقد البلاديم كحفاز في تشكل الرابطة C-C

## 2- الهدف من البحث:

يعد الايميدازول واحد من المركبات الهامة وهو مركب انطلق في تصنيع العديد من المركبات ومنها المركبات N-heterocyclic carbenes (NHCs)، وتعد هذه المركبات منطلقاً أساسياً لتحضير العديد من المعقدات العضوية المعدنية المستقرة ذات الأهمية البيولوجية. لذلك انطلقت فكرة هذا البحث لتصنيع هذا النوع من المركبات ومعقداتها المعدنية مع معدني النيكل والبلاديم التي يمكن أن يكون لها تطبيقات بيولوجية وصناعية وصيدلانية وحفزية. يهدف البحث إلى:

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

1،3- ثنائي ( 2- بروموإيثيل) ايميدازوليوم بروميد

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

2- تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة NHCs مع معدني النيكل والبلاديم

3- توصيف المرتبطة والمعقدات المحضرة باستخدام المطيافيات المتاحة.

IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV-vis

## 3- المواد والأجهزة المستخدمة:

قيست درجات الانصهار لجميع المعقدات المحضرة بطريقة الأنبوب الشعري من خلال جهاز Electrothermal، بينما سجلت أطياف FT-IR على مطياف جهاز الامتصاص تحت الاحمر (FT-IR-4100) حيث يمكن استخدامه لإجراء عمليات المسح الطيفي في المجال (400-4000 cm<sup>-1</sup>) باستخدام أقراص KBr. كما سجلت أطياف NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) للمركبات المحضرة على جهاز طيف

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

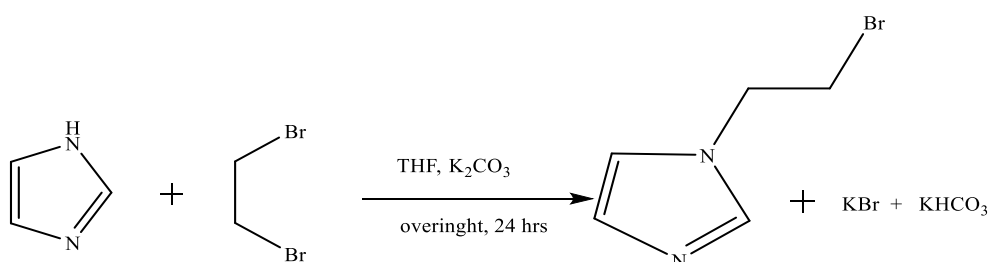
#### المواد المستخدمة:

1،2- ثنائي برومو ايتان، ايميدازول، رباعي هيد وفوران ،كربونات الكالسيوم، كلوريد النيكل اللامائي ، كلوريد البلاتيوم اللامائي، الايتانول، ثنائي ايتيل ايتير، وجميعها من إنتاج شركتي Merck و BDH الالمانيتين.

#### 4- القسم العملي:

#### 4-1- تحضير المرتبطة: 1،3- ثنائي (2- برومو ايتيل) ايميدازوليوم بروميد

##### 4-1-1- المرحلة الأولى: تحضير المركب برومو ايتيل ايميدازول



##### المخطط- 4- تحضير المركب برومو ايتيل ايميدازول

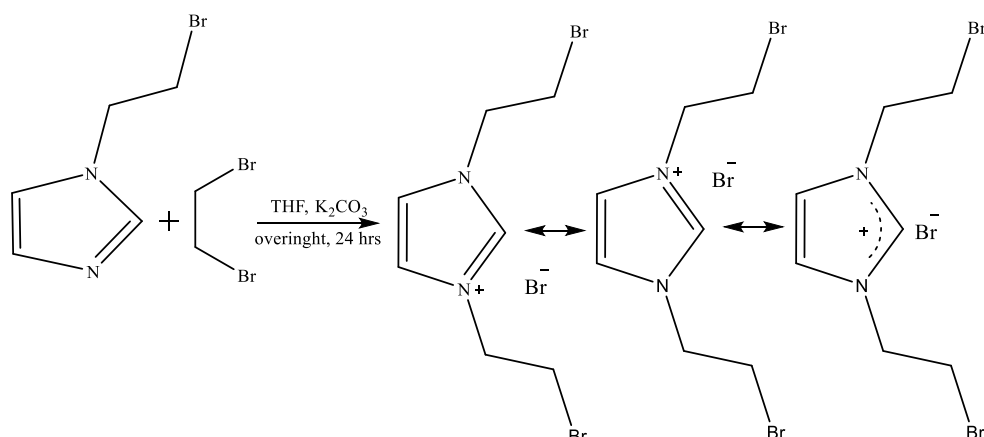
حُضر هذا المركب بنسب مولية (1:1) وحسب الطريقة الآتية:

في حوجلة مصنفرة ثنائية الفتحة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس تم إذابة (0.068gr, 1mmol) من مركب الايميدازول (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) في 15 ml رباعي هيدروفوران مع التحريك في درجة حرارة 65°C (باستخدام جو خامل من الأرغون) وبعد التأكد من إذابة الايميدازول بالكامل، أُضيف (0.187gr, 1mmol) من ثنائي بروموبوتان (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 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 (4:1) (CH<sub>3</sub>OH, CHCl<sub>3</sub>) وترك المزيج لمدة ساعة بعدها بُخر المحلول فحصلنا على راسب ابيض، غُسل الراسب بالايتانول ثم بالماء المقطر، بعدها غُسل بثنائي ايتيل ايتير ، جُفف الراسب وتم وزنه حيث بلغ الوزن (0.131g, 0.699mmol) وبمردود 69.9% ، حيث كانت درجة الانصهار (90-92)°C.

#### 4-1-2- المرحلة الثانية: تحضير المرتبطة 1،3- ثنائي (2- برومو ايتيل) ايميدازوليوم

##### بروميد (BBI)

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

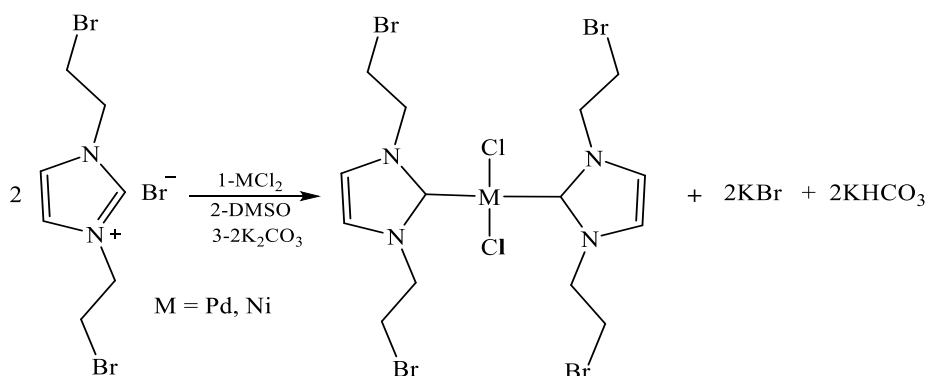


#### المخطط- 5- تحضير المرتبطة BBI

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

#### 2-4- تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

حُضرت المعقدات 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 المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

يذاب (0.0259gr,  $NiCl_2$ ) (0.2mmol) من الملح المعدني  $MCl_2$  اللامائي في 10 ml دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) في حوالة 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 تشكل 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 تشكل راسب بني من معقد البلاديوم (0.10mmol, 0.074gr) وبني مخضر من معقد النيكل (0.11mmol, 0.076gr)، يُفصل الراسب بالترشيح ثم يُغسل بثنائي إيثيل إتر، بعدها يجفف 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) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	741.29	بني	50	285-287
[Ni(BBI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	693.67	بني مخضر	55	299-300

#### 3-4- تحديد نسبة المحتوى المعدني للمعقدات المحضرة مع المرتبطة BBI

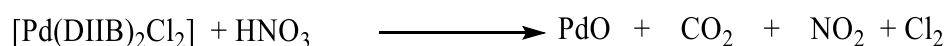
نظراً لعدم توفر كاشف لمعدن البلاديوم في جهاز الامتصاص الذري عمدنا إلى طريقة الترميد في تعيين المحتوى المعدني لمعقدات البلاديوم وهي طريقة معتمدة لدى الباحثين في كيمياء المعقدات وكانت النتائج جيدة حسب هذه الطريقة ونورد فيما يلي نتائج التحليل:  
إن النسبة المئوية للبلاديوم (النظرية):

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

النسبة المئوية لأوكسيد البلاديوم (النظرية):

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

أما النسبة العملية يتم تعيينها وذلك بأخذ 0.025g من المعقد في بوتقة و تهضمه 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 تخريب المعقد وفق المعادلة العامة الآتية:



ويمكن حساب كمية البالاديوم العملية:

122.42g/mol من PdO تحتوي على 106.42 g/mol من معدن البالاديوم

0.0040g تحتوي على Y g من معدن البالاديوم

ومنه  $Y = 0.0034$ : وهي عبارة عن كمية البالاديوم الموجودة في المعقد، إذاً النسبة المئوية العملية للبالاديوم

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

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

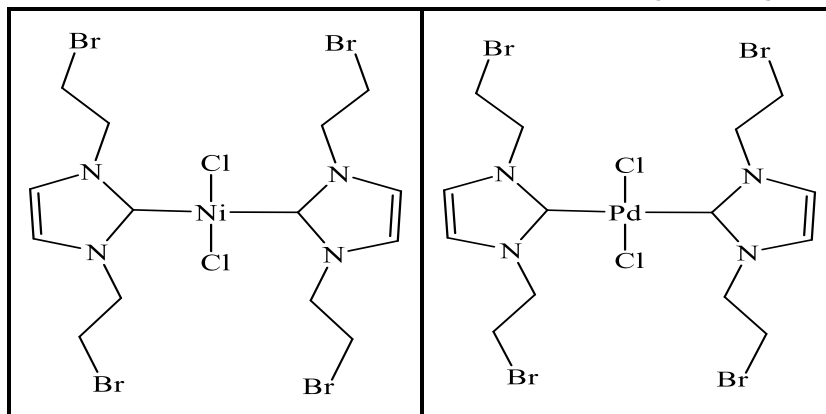
أما معقد النيكل فقد حُدثت نسبة الارتباط بنفس الطريقة السابقة أي إن النسبة المئوية العملية للنيكل:

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

أما النسبة المئوية للنيكل (النظرية):

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

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



الشكل - 2- البنى المقترحة للمعقدات المحضرة

#### 4-4- قياس الناقلية الكهربائية المولية لمحاليل المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

معقد البالاديوم:

يوضح الجدول الآتي قيم الناقلية الكهربائية للمحاليل المائية للمعقد  $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$

بتركيز 0.001M:

جدول - 2- قيم الناقلية خلال أزمنة مختلفة وقيم pH للمعقد  $[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$

complex	$[\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)



الناقلية ( $\mu\text{s}$ )	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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	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	$[\text{Ni}(\text{DIIB})_2\text{Cl}_2]$						
الزمن t (min)	15	30	45	60	120	240	24(h)
الناقلية ( $\mu\text{s}$ )	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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	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 كهربية

#### 5-4- الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند للمعقدات المحضرة

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

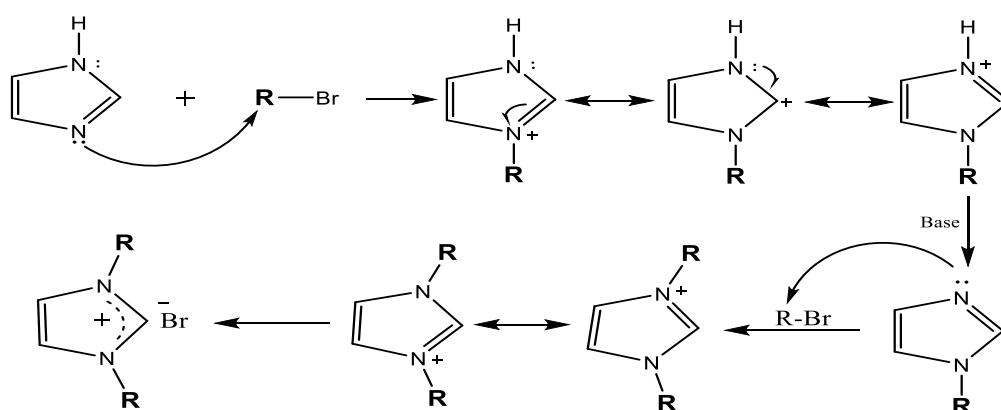
#### 4-6- الكشف عن أيونات الكلور داخل كرة التساند للمعقدات المحضرة

يؤخذ 0.001g من كل من المعقدات المحضرة مسبقاً وتهضمها بواسطة حمض الآزوت المركز كل على حدى وبعد إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة المحضرة مسبقاً يلاحظ تشكل عكر أبيض وهذا دليل على وجود الكلور في الكرة الداخلية.

### 5- النتائج والمناقشة

#### 5-1- دراسة بنية المرتبطة 3،1- ثنائي ( 2- بروموإيتيل) إيميدازوليوم بروميد (BBI)

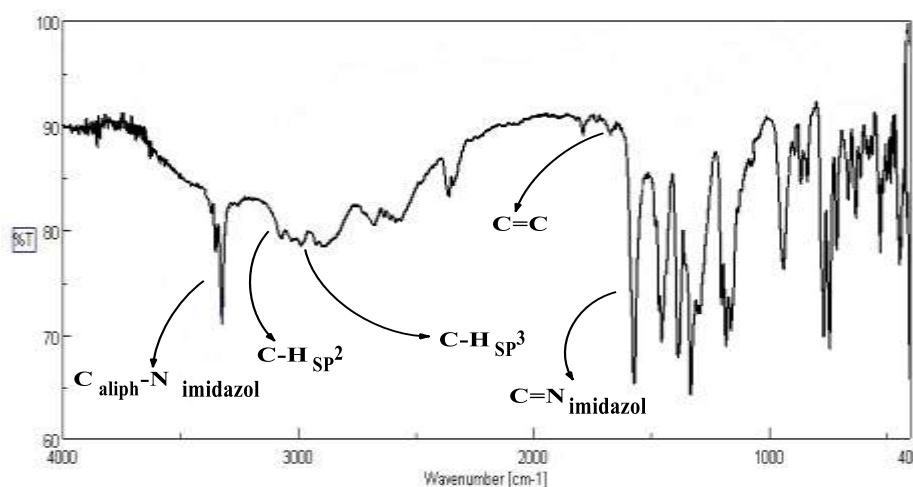
حضرت المرتبطة BBI وفق مرحلتين ففي المرحلة الأولى حضر المركب برومو إيتيل إيميدازول ومن ثم حضرت المرتبطة BBI وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية:



المخطط- 7- الآلية المقترحة لتحضير مرتبطات من النوع NHC

### 5-1-1-1 طيف FT-IR

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



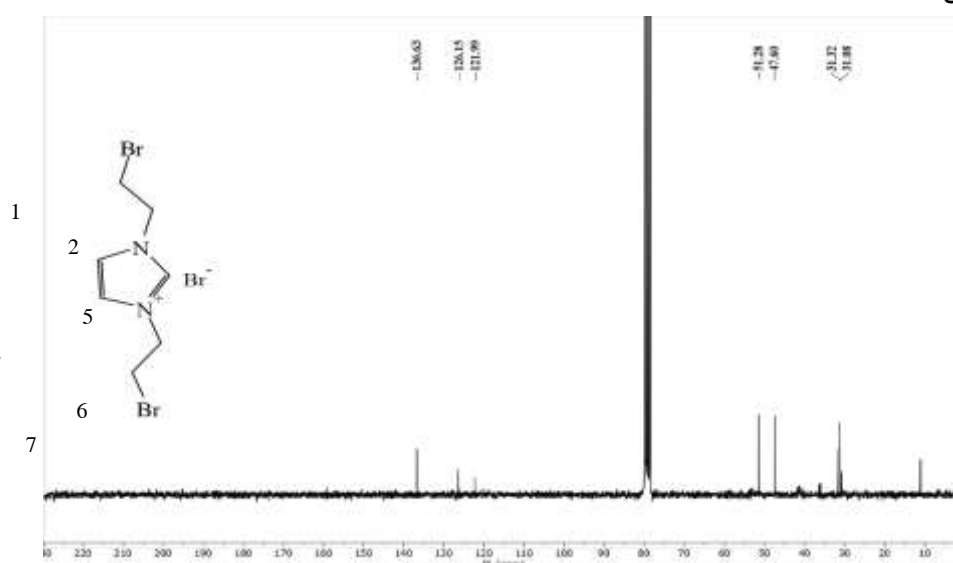
الشكل - 3- طيف FT-IR للمرتبطة BBI

جدول - 4- أهم حزم الامتصاص للمرتبطة BBI

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

### 5-1-2 طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني $^{13}\text{C}$ -NMR

الشكل (4) في طيف الـ  $^{13}\text{C}$ -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 ( $\text{CDCl}_3$ )، أن الإشارة الأحادية عند الموقع (136.63ppm) تعود إلى ذرة الكربون المرتبط بذرتي أزوت حلقة الازيميدازول، كما يلاحظ في الطيف وجود إشارات في المواقع (51.28,47.60,31.32,31.08 ppm) عزيت هذه الإشارات إلى ذرات الكربون الأليفاتية، كذلك يلاحظ ظهور إشارات في المواقع (126.15,121.99 ppm) تعود إلى ذرات الكربون في حلقة الازيميدازول الموضحة في الصيغة أدناه، يلخص الجدول (5) الإشارات الموجودة في الطيف والانزياحات المقابلة لكل ذرة كربون:



الشكل-4- طيف  $^{13}\text{C}$ -NMR للربطة (BBI)

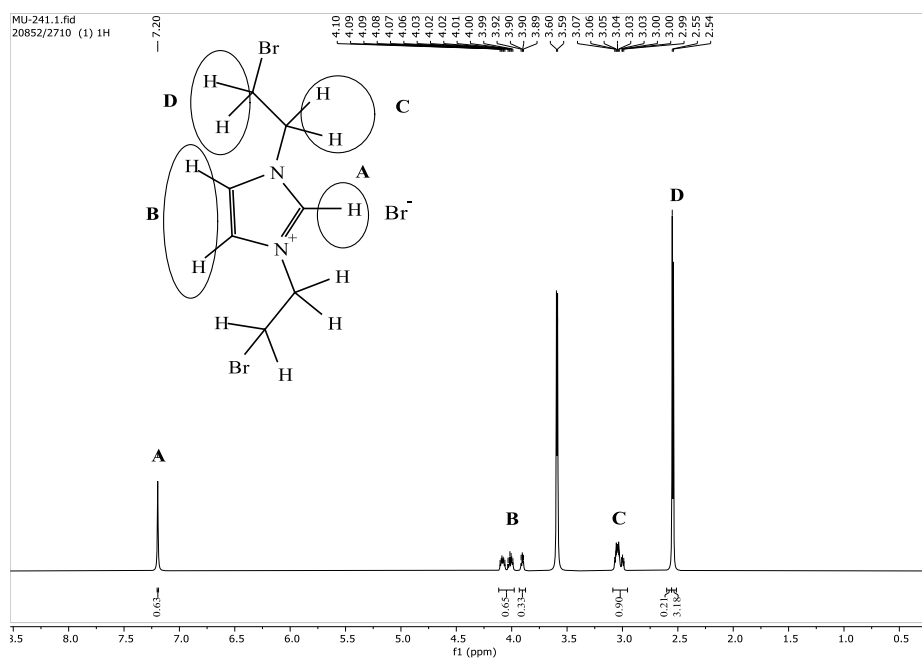
جدول-5- أهم الانزياحات الكيميائية لطيف  $^{13}\text{C}$ -NMR للربطة BBI

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

### 5-1-3 طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H}$ -NMR

سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (BBI) في المذيب ( $\text{CDCl}_3$ )، الشكل (4) حيث يلاحظ ظهور إشارة أحادية 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) أعزيت 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

الايמידازول، كما أظهر الطيف إشارات متعددة في المجال (2.54-3.07 ppm) أعزيت إلى مجموعة (CH<sub>2</sub>) الالفاتية في المركب.



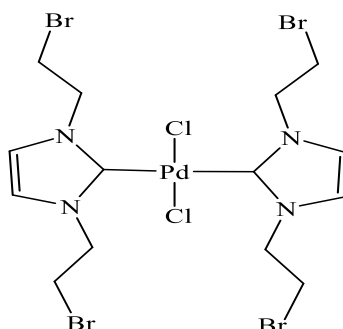
الشكل-4- طيف <sup>1</sup>H-NMR للمرتبطة (BBI)

جدول- 6- أهم الانزياحات الكيميائية لطيف <sup>1</sup>H-NMR للمرتبطة BBI

الانزياح الكيميائي ppmδ	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

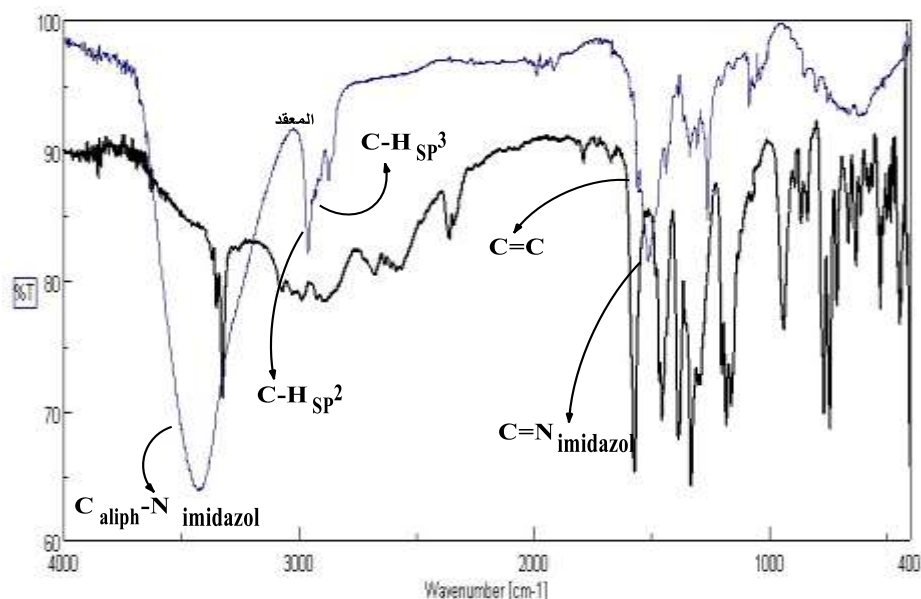
2-5- دراسة بنية المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطة BBI

معقد الباديوم [Pd(BBI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]



### 5-2-1- طيف FT-IR

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[Pd(BBI)_2Cl_2]$ ، كما في الشكل (5) عصابة امتصاص عند  $(3425\text{ cm}^{-1})$  عائدة إلى اهتزاز مجموعة (C-N) الأليفاتية المرتبطة بحلقة الایمیدازول ( $N_{\text{imidazol}}$ ) في المعقد، كما يظهر عند الموقع  $(2960\text{ cm}^{-1})$  حزمة قوية تعود إلى تردد الاهتزاز الامتطاطي للرابطة  $(C-H_{sp^2})$ ، وأشار الطيف أيضاً إلى ظهور حزمة امتصاص لمجموعة  $(C-H_{sp^3})$  في الموقع  $2800\text{ cm}^{-1}$ . كما أظهر طيف المعقد المحضر حزمة امتصاص عائدة إلى اهتزاز المجموعة  $(C=C)$  عند  $(1540\text{ cm}^{-1})$  في حلقة الایمیدازول، كما يلاحظ أن زمرة الازومتين في المرتبطة قد اختفت وذلك بسبب تشكل المعقد، ويوضح الشكل (5) طيف الأشعة ما تحت الحمراء FT-IR والزمير المميزة للمعقد  $[Pd(BBI)_2Cl_2]$  والمرتبطة BBI، كما يوضح الجدول (7) أهم الزمر والامتصاصات المقابلة في المعقد:



الشكل - 5- طيف FT-IR لمقارنة المعقد  $Pd(BBI)_2Cl_2$  مع المرتبطة

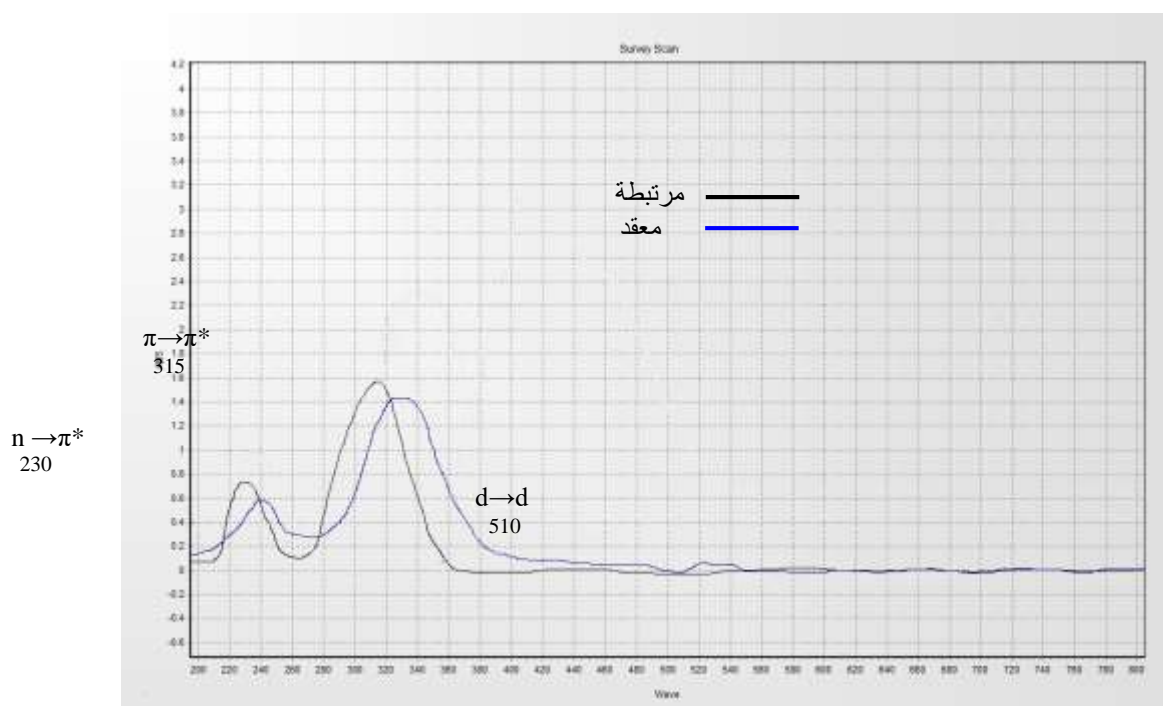
جدول - 7- أهم حزم الامتصاص المعقد  $Pd(BBI)_2Cl_2$

الرابطة	حزمة الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(C_{\text{aliph}}-N_{\text{imidazol}})$	3440
$C-H_{sp^3}$	2800
$C-H_{sp^2}$	2960

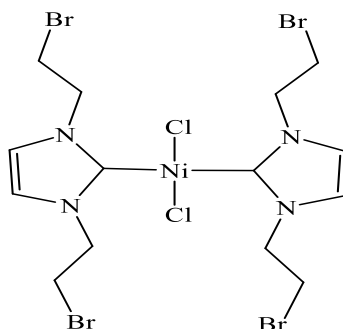
C=C	1540
-----	------

### 5-2-2- طيف UV-Vis للمعقد [Pd(BBI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

في طيف معقد البلاديوم ذو اللون البنّي وعند مقارنته مع طيف المرتبطة يلاحظ اختلاف واضح في شكل الحزمة مع ظهور حزمة امتصاص جديدة في المجال المرئي، وأعزيت هذه الحزمة إلى الانتقال 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 للانتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) نحو الأطوال الموجية الأعلى بسبب تشكل المعقد

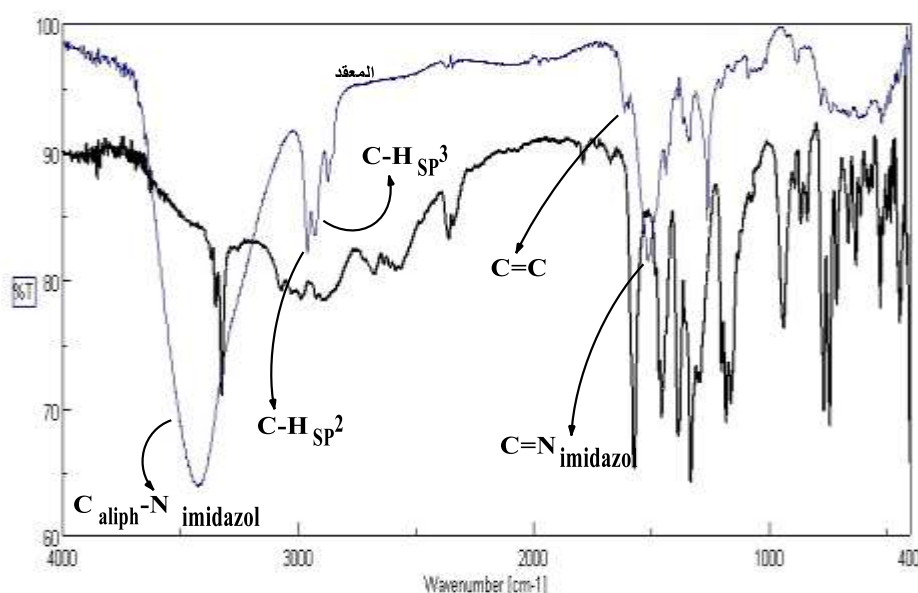


الشكل - 6 - الطيف الإلكتروني لمقارنة المعقد Pd(BBI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> مع المرتبطة في المجال المرئي وفوق البنفسجي

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

## 5-2-3- طيف FT-IR

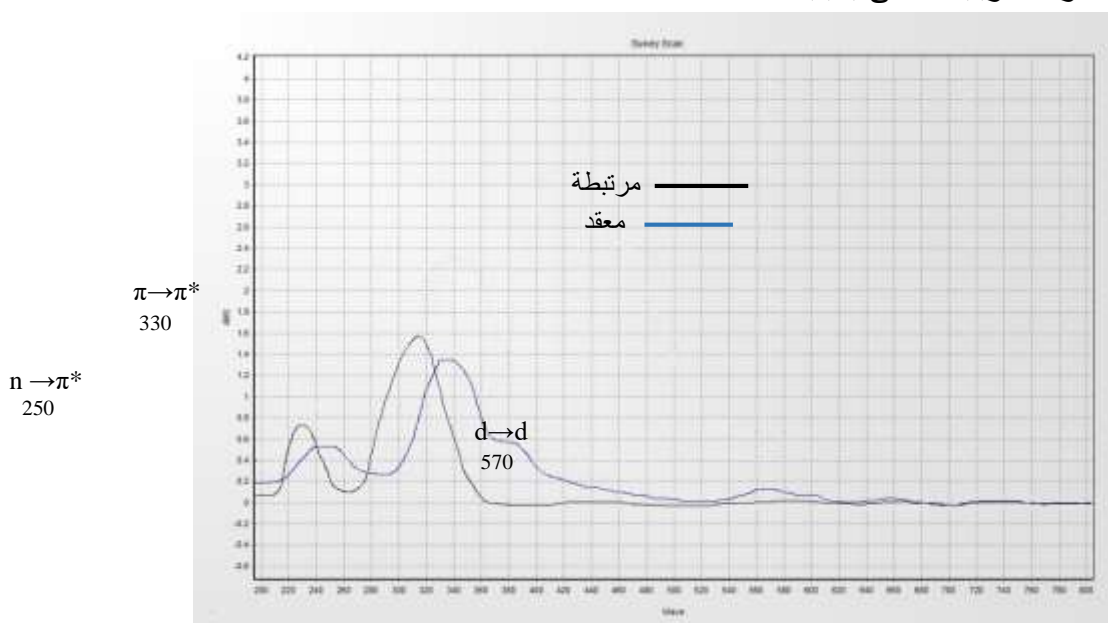
في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Ni}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2]$ ، كما في الشكل (7) عصابة امتصاص عند  $(3420 \text{ cm}^{-1})$  عائدة إلى اهتزاز مجموعة (C-N) الأليفاتية المرتبطة بحلقة الازيميدازول (Caliph-Nimidazol) في المعقد، كما يظهر عند الموقع  $(3015 \text{ cm}^{-1})$  حزمة قوية تعود إلى 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 الموقع  $3090 \text{ cm}^{-1}$ . كما أظهر طيف المعقد المحضر حزمة امتصاص عائدة إلى اهتزاز المجموعة  $(\text{C}=\text{C})$  عند  $(1600 \text{ cm}^{-1})$  في حلقة الازيميدازول، كما يلاحظ اختفاء زمرة الازومتين وذلك بسبب تشكل المعقد، ويوضح الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR والزمرة 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- أهم حزم الامتصاص المعقد  $\text{Pd}(\text{BBI})_2\text{Cl}_2$

الرابطة	حزمة الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ )
(Caliph-Nimidazol)	3420
C-H <sub>sp<sup>3</sup></sub>	3090
C-H <sub>sp<sup>2</sup></sub>	3015
C=C	1600

#### 5-2-4 طيف UV-Vis للمعقد [Ni(BBI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

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، وأُعزيت 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 لمقارنة المعقد  $\text{Ni(BBI)}_2\text{Cl}_2$  مع المرتبطة في المجال المرئي وفوق البنفسجي

#### 6- النتائج والتوصيات:

- 1- تم تحضير المعقدات العضوية المعدنية للمرتبطتين BBI لمعدني النيكل والبلاديوم.
- 2- أثبتت بنى جميع المركبات المحضرة بالاعتماد على الطرائق المطيافية المتاحة.
- 3- المعقدات المحضرة ذات بنية فراغية لمربع مستوي.

نوصي استقصاء الفوائد المحتملة لهذه المعقدات في مجال التطبيق كحفازات في الصناعات العضوية والدوائية أو في مجال الكيمياء التحليلية بالإضافة إلى متابعة البحث للحصول على معقدات عضوية معدنية لهذا النوع من المرتبطات 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 ( peppi ) complexes," vol. 776, pp. 107–112, 2015, doi: 10.1016/j.jorganchem.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-PEPSSI: 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 urbuz a , Ozgur 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.*, "Perimidine-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 ( $\text{NiCl}_2$ ) and anhydrous Palladium chloride ( $\text{PdCl}_2$ ) with ligand 1,3-bis(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium (BBI), The prepared compounds have been confirmed by available spectroscopy methods FT-IR,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR.

**Key words:** dibromoethane, NHC, heterocyclic compounds.