University of Mosul
College of Science

Synthesis and Characterization of Some New Complexes of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Au(III) with poly substituted thioether ethylene ligands

A thesis submitted
by
Anwer Mohammed Ameen Abdullah

Ph.D / Thesis
In Chemistry / Inorganic Chemistry

Supervised by
Prof.Dr. Nabeel Hadi Buttrus

2014 ***A.D*** 1436 ***A.H***

Abstract

The thesis involves the preparation and characterization of ninety one complexes of Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) and Au(III) with substituted thioether ligands (L^1-L^{10}) . The ligands were prepared according to nucleophilic replacement reaction of equivalent amount of KOH and the following materials: 4-mercapto-2-thia-1-butyl benzene or 4-mercapto-2-thia-1-pentyl benzene or *o*-methyl-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *o*-methyl -4- mercapto-1- thia-1-pentyl benzene or *p*-chloro-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *p*-chloro-4-mercapto-1-thia-1-pentyl benzene or *o*-amino-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *o*-amino-4-mercapto-1-thia-1- pentyl benzene , with tetrachloroethylene in toluene and ethanol solvents .

The complexes were prepared through a direct addition reaction of the above ligands (L^1-L^{10}) with the metal chlorides $NiCl_2.6H_2O$, $PdCl_2$, K_2PtCl_4 , $H[AuCl_4]$ or $H[AuCl_4].4H_2O$ in (1:2) or (1:4) molar ratio (ligand : metal) . Adducts of some palladium and platinum were prepared with triphenylphosphine in (1:4) molar ratio (complex : PPh_3) .As well as some partially oxidized complexes of palladium and platinum by iodine were prepared having the formula $[Pd_2LCl_4]I$ (L= L_1,L_2,L_7) and $[Pt_2LCl_4]I$ (L= L_1,L_7) respectively .

The prepared ligands were characterized by using ^1H , ^{13}C NMR, IR, UV-Vis , CHNS, where as the complexes were characterized by using the above methods as well as , the metal content analysis , conductivity and magnetic measurements , and ^{31}p $\{^1H\}$NMR for the adduct complexes as well as diffuse reflectance . The following formulas were suggested for the complexes :

1. Complexes of the general formula $[Ni_2LCl_2]Cl_2$,where (L = L^1- L^4, L^6, L^8), complexes of the general formula $[Ni_2LCl_4].xH_2O$, where (L = L^5,L^{10}) ,x=0; (L = L^7) , x=2, complex of the general formula $[Ni_2L^9].H_2O$,

and complexes of the general formula $[Ni_4LCl_6(H_2O)_2]Cl_2$, where (L = L^1-L^8, L^{10}).

2. Complexes of the general formula $[Pd_2LCl_4].xH_2O$,where (L = L^1-L^8), x= 0; (L = L^{10}) , x=2, complexes of the general formula $[Pd_2L^9].H_2O$, and the complexes of the general formula $[Pd_4LCl_8].xH_2O$,where (L = L^1) , x=0.5; (L = L^2- L^6, L^8) , x=0; (L = L^7) , x=1; (L = L^{10}) , x=2.
3. Complexes of the general formula $[Pt_2LCl_4].xH_2O$,where (L = L^1,L^{10}), x= 2; (L = L^2-L^8) , x=0, the complex of the general formula $[Pt_2L^9].2H_2O$, and the complexes of the general formula $[Pt_4LCl_8].xH_2O$,where (L = L^1-L^8) , x=0; (L = L^{10}) , x=1.
4. Complexes of the general formula $[Au_2LCl_4]Cl_2$, $[Au_4LCl_8]Cl_4$ where (L = L^1-L^8).
5. Adduct complexes of the general formula $[Pd_2L(PPh_3)_4]Cl_4$, where (L = L^1, L^2, L^4-L^7) , the complex of the general formula $[Pd_2L^9(PPh_3)_4]$ and the complex of the general formula $[Pd_2L^{10}(PPh_3)_2Cl_2]Cl_2$.
6. Adduct complexes of the general formula $[Pt_2L(PPh_3)_4]Cl_4$, where (L = L^1, L^2, L^7), the complex of the general formula $[Pt_2L^9(PPh_3)_4]$, and the complex of the general formula $[Pt_2L^{10}(PPh_3)_2Cl_2]Cl_2$.

The electronic spectra and magnetic measurements indicated that some of the complexes had tetrahedral geometry and the other had square planar geometry while the rest of the complexes had a mixture of octahedral for the terminal Ni(II) ion and square planar for the central Ni(II) ion , as well as the $^{31}p\{^1H\}$NMR for the palladium and platinum complexes indicated the attachment of the metal ion to phosphorous atom.

Conductivity measurements indicated that some of the complexes were (1:2) and (1:4) electrolyte and the other were non electrolyte in DMF solvent , where as the electrical conductivity measurements in solid state for some partially oxidized Pd(II) and Pt(II) complexes were semiconductor .

جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير وتشخيص عدد من المعقدات الجديدة للنيكل (II) , البلاديوم (II) , البلاتين (II) والذهب (III) مع ليكاندات متعدد معوضات الثايوايثر اثيلين

أطروحة تقدم بها

انور محمد امين عبدالله

أُطروحة دكتوراه
في الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف الأستاذ الدكتور
نبيل هــادي بطـرس

1436 هـ **2014 م**

الخلاصة

تتضمن الاطروحة تحضير وتشخيص احدى وتسعون معقداً جديدا من معقدات النيكل (II) والبلاديوم (II) والبلاتين (II) والذهب (III) مع ليكاندات الثايوايثر ومعوضاتها (L^1-L^{10}) حيث تم تحضير الليكاندات أعلاه من تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي لكميات متكافئة من هيدروكسيد البوتاسيوم و كل من المواد الآتية :

4-mercapto-2-thia-1-butyl benzene or 4-mercapto-2-thia-1-pentyl benzene or *o*-methyl-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *o*-methyl -4-mercapto-1- thia-1-pentyl benzene or *p*-chloro-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *p*-chloro-4-mercapto-1-thia-1-pentyl benzene or *o*-amino-4-mercapto-1-thia-1-butyl benzene or *o*-amino-4-mercapto-1-thia-1- pentyl benzene .

مع رباعي كلورو اثيلين في مذيبي التولوين والايثانول .

تم تحضير المعقدات باستخدام تفاعل الاضافة المباشرة وذلك من خلال مفاعلة الليكاندات (L^1-L^{10}) مع كلوريدات الفلزات $NiCl_2.6H_2O$, $PdCl_2$, K_2PtCl_4 , $H[AuCl_4]$ او $H[AuCl_4].4H_2O$ وبنسبة مولية (2:1) , (4:1) ليكاند : فلز , وكذلك تم تحضير بعض معقدات الاضافة لكل من البلاديوم والبلاتين وبنسبة مولية (4:1) معقد : ثلاثي فنيل فوسفين, وكذلك تم تحضير معقدات مؤكسدة جزئيا باليود لبعض معقدات البلاديوم والبلاتين حيث امتلكت الصيغ : $[Pd_2LCl_4]I$ حيث ($L = L^1, L^2, L^7$) , $[Pt_2LCl_4]I$ حيث ($L = L^1, L^7$)

تم تشخيص الليكاندات المحضرة بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي لذرة الهيدروجين و الكاربون (13) ، طيف الاشعة تحت الحمراء ، الاطياف الالكترونية ، التحليل الدقيق للعناصر وكذلك تم تشخيص المعقدات المحضرة باستخدام الطرق المذكورة أنفا إضافة إلى تقدير المحتوى الفلزي وقياسات التوصيلية الكهربائية والقياسات المغناطيسية اضافة الى تشخيص بعض معقدات الإضافة بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي لذرة الفسفور (31) و تشخيص قسم من المعقدات بواسطة الاطياف الالكترونية في الحالة الصلبة و تم اقتراح الصيغ الأتية للمعقدات المحضرة وكما يلي :

1) المعقدات ذوات الصيغة $[Ni_2LCl_2]Cl_2$ حيث $(L = L^1- L^4, L^6, L^8)$ وكذلك المعقدات $[Ni_2LCl_4].xH_2O$ حيث $(L = L^5, L^{10})$, $x=0$; $(L = L^7)$, $x=2$ والمعقد $[Ni_2L^9].H_2O$. و المعقدات ذوات الصيغة $[Ni_4LCl_6(H_2O)_2]Cl_2$ حيث $(L=L^1-L^8, L^{10})$.

2) المعقدات ذوات الصيغة $[Pd_2LCl_4].xH_2O$ حيث $(L = L^1- L^8)$, $x=0$; $(L = L^{10})$ والمعقد $[Pd_2L^9].H_2O$ وكذلك المعقدات ذوات الصيغة $[Pd_4LCl_8].xH_2O$ حيث $(L=L^1)$, $x= 0.5$; $(L = L^2- L^6, L^8)$, $x= 0$; $(L= L^7)$, $x= 1$; $(L = L^{10})$, $x = 2$.

3) المعقدات ذوات الصيغة $[Pt_2LCl_4].xH_2O$ حيث $(L = L^1 , L^{10})$ $x= 2$ $(L = L^2- L^8)$; و المعقد $[Pt_2L^9].2H_2O$ والمعقدات ذات الصيغة $[Pt_4LCl_8].xH_2O$ حيث $(L = L^1- L^8)$, $x = 0$; $(L = L^{10})$, $x = 1$.

4) المعقدات ذوات الصيغة $[Au_2LCl_4]Cl_2$, $[Au_4LCl_8]Cl_4$ حيث $(L = L^1- L^8)$.

5) معقدات الاضافة ذوات الصيغة $[Pd_2L(PPh_3)_4]Cl_4$ حيث $(L = L^1, L^2, L^4-L^7)$ وكذلك المعقد $[Pd_2L^9(PPh_3)_4]$ والمعقد $[Pd_2L^{10}(PPh_3)_2Cl_2]Cl_2$.

6) معقدات الاضافة ذوات الصيغة $[Pt_2L(PPh_3)_4]Cl_4$ حيث $(L = L^1, L^2, L^7)$ و المعقد $[Pt_2L^9(PPh_3)_4]$ وكذلك المعقد $[Pt_2L^{10}(PPh_3)_2Cl_2]Cl_2$.

أثبتت قياسات الطيف الالكتروني والقياسات المغناطيسية بأن قسم من المعقدات تمتلك بنية رباعي السطوح والقسم الاخر تمتلك بنية المربع المستوي وبعضها تمتلك مزيج من بنية ثماني السطوح والمربع المستوي حول الذرة المركزية ، كما تم اثبات ارتباط ذرات الفسفور بكل من البلاديوم والبلاتين وذلك من خلال طيف الرنين النووي المغناطيسي للفسفور 31 .

كما اوضحت قياسات التوصيلية الكهربائية بان قسم من المعقدات موصلة بنسبة (1:2) ،(1:4) بالحالة السائلة والقسم الاخر غير موصل في مذيب DMF كما وبينت قياسات التوصيلية الكهربائية للحالة الصلبة عند درجات حرارية مختلفة (285– 355 ^{0}م) بأن قسم من معقدات Pd(II) و Pt(II) المؤكسدة جزئيا باليود تكون شبه موصلة في الحالة الصلبة .