

**Araştırma Makalesi / Research Article**

**ANALYTICAL INVESTIGATION OF COMPLEXES OCCURED BETWEEN Pd(II) ION AND TRICHLOROETHYLEN DERIVATIVES**

**Jülide HIZAL\* , İzzet TOR, Cemil İBİŞ**

*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-İSTANBUL*

**Geliş/Received: 12.10.2004 Kabul/Accepted: 23.02.2006**

**ABSTRACT**

In this study, the structures of the complexes which occurred by Pd(II) and trichloroethylen derivatives were investigated and complexations were explained qualitatively.

For this reason, Pd(II) and trichloroethylen derivatives(1,2-dichloro-1,1,4-tris-(4-chloro phenylthio)-1,3-butadien and 2 - nitro - 3,4 - dichloro - 1,1,4 - tris -(4-methylphenylthio) -1,3- butadien) were refluxed at 80 °C in absolute alcohol. Palladium (II) formed reddish-brown insoluble complexes with trichloroethylen derivatives. These solutes were treated series of structural identification methods such as microelemental analysis, IR and NMR spectroscopy and analytical determination methods, and then explained their structures. As a result, Pd(II) and the ligand react each other to form having 2:1 metal/ligand ratio complexes. In accordance with HSAB Theory(Hard and Soft Acids and Bases Theory), covalent bindings between Pd(II) and trichloroethylen derivatives which are soft acid and base, respectively, enhance the stability of the complexes.

**Keywords:** Palladium(II), trichloroethylen, complex, coordinative bond, Pd(II) complexes.

**Pd(II) İYONUNUN TRİKLORETELEN TÜREVLERİYLE VERDİĞİ BİLEŞİKLERİN ANALİTİK İNCELENMESİ**

**ÖZET**

Bu çalışmada esas olarak Pd(II)'nin trikloretilen türevi iki bileşik ile oluşturduğu komplekslerin yapısı analitik olarak incelenmiş ve komplekslerin oluşumu kalitatif olarak açıklanmıştır.

Bu amaçla 80 °C'de mutlak alkollü ortamda 1,5 saat süreyle geri soğutucu altında reaksiyona sokulan Pd(II) ve trikloretilen türevi ligandların(1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien ve 2-nitro-3,4-dikloro-1,1,4-tris-(4-metilfeniltiol)-1,3-butadien) oluşturduğu kıvılcak-kahve renkli bileşiklere mikro analiz, IR ve NMR Spektroskopisi gibi bir dizi yapı analiz ve analitik tayin yöntemleri uygulanarak komplekslerin yapısı aydınlatılmıştır. Buna göre sözkonusu bileşikler Metal:Ligand oranı 2:1 olacak şekilde reaksiyona girmektedirler. HSAB teorisi(Hard and Soft Acids and Bases Theory) gereğince yumuşak karakterdeki Pd(II) iyonunun yine yumuşak karakterdeki S donör atomlarıyla koordinatif kovalent bağlanması oluşan komplekslerin kararlılığını arttırmaktadır.

**Anahtar Sözcükler:** Palladyum(II), triklor etilen, kompleks, koordinatif bağ, Pd(II) kompleksleri.

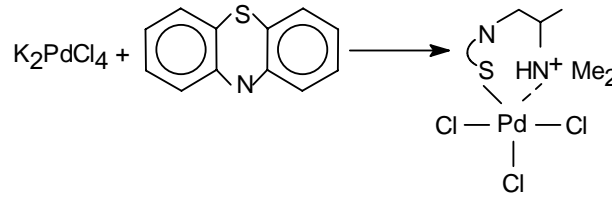
**1. GİRİŞ**

Pd metali gümüş beyazlığında hidrojene yüksek affinitesi olan bir metaldir. HNO<sub>3</sub>'te çözünen Pd, diğer Pt grubu metallerine göre oksidasyon araçlarına karşı daha aktiftir. Dört ayrı oksidasyon

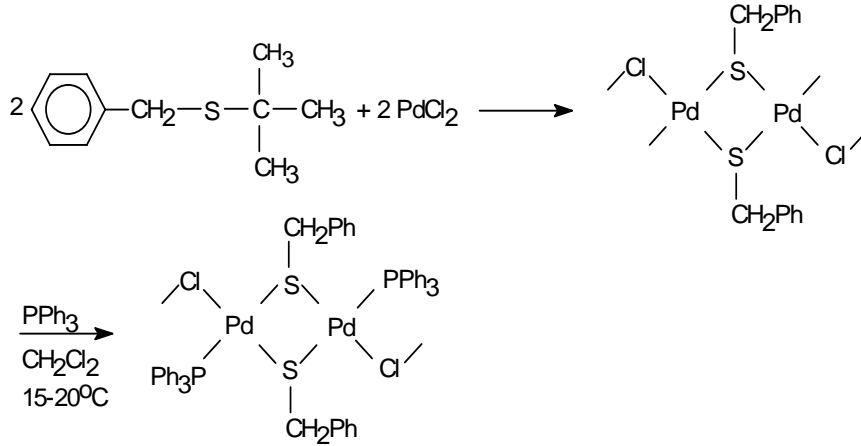
\* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: hjyucesoy@ttnet.net.tr, tel: (0212) 573 08 44

basamağına sahiptir. Pd(II) iyonunun koordinasyon sayısı dördtür ve kare düzlemsel kompleksler oluşturur. Pd(II), kimyasal özellikleri bakımından Pt(II)'ne benzer. Pd(II) iyonu, Cd(II), Hg(II), Tl(II), Pb(II), Bi(III), Ni(II) metalleri gibi yumuşak asit karakteri gösterir. Bu metaller, S, Te, Se, As, Sb, CN<sup>-</sup>, P gibi yumuşak donörlerle ve I<sup>-</sup> gibi elektronegativitesi düşük iri anyonlar ve donör atomu büyük trifenilarsin gibi ligandlarla kararlı koordinasyon bileşikleri verirler. Bunun dışında N atomuyla da birçok kompleksin oluştuğu bilinmektedir.  $\pi$  alilik kompleksleri de aynı affinite de oluşmaktadır [1].

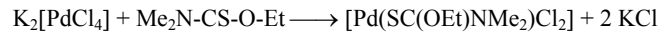
Potasyum tetrakloro palladat(II) kompleksi ( $K_2PdCl_4$ ), Pd(II)'nin diğer komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan en uygun başlangıç maddesidir.  $[PdCl_2]_n$  polimeri kare düzlemsel düzende oluşur. Her molekül klorür köprüleriyle birbirine bağlanmıştır. Bununla birlikte daha zayıf bağlar, tetragonal olarak bükülmüş oktahedral konfigürasyonu oluşturmak üzere yatay eksenin altında ve üstünde oluşur. Bu pozisyonlar çözücü molekülleriyle doldurulur. Kristal kafesinde kare düzlemsel birimler arasındaki eksensel etkileşmelerin olduğu Pd(DMG)<sub>2</sub> ve  $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$  gibi kompleksler de vardır. Pd(II)'un kükürtlü organik bileşiklerle oluşturduğu komplekslere fenotrazinle oluşturduğu kompleksi örnek olarak verebiliriz: Fenotrazin heterosiklik ligandı Pd(II) ile reaksiyona girerek S üzerinden bağlanır ve zincir yönündeki kuaterner azot atomu  $PdCl_3^-$  ile elektrostatik olarak birbirini çeker.



$Me_3C-S-CH_2Ph$ , metanollü ortamda  $PdCl_2$  ile reflüks edilirse C-S bağı parçalanır. Bu parçalanmanın sebebi  $Cl^-$ 'nin bazlılığının daha az oluşudur. Reaksiyon  $Pd(CH_3COO)_2$  ile yapılacak olursa daha reaktif olan asetat, aromatik halkadan bir hidrojen kopararak yerine kendisi yerleşir [2].



Bu reaksiyonlarda kullanılan tersiyer fosfin, Ni, Pd, Pt-organik bileşiklerinin  $\sigma$  bağlanmasında kuvvetlendirici etki gösterir [3].  $Pd^{2+}$ 'nin N,N-dimetil-O-etil-tiokarbamat komplekslerinde de bağlanma S atomu üzerinden trans- şeklinde olmaktadır:



DMSO, Pd<sup>2+</sup> ile, S atomları üzerinden kompleks oluşturur. Pd-S bağları normal Pd-S bağ uzunluğundan belirgin şekilde daha kısadır[1]. Pd<sup>2+</sup>, mono olefinlerle kolaylıkla  $\pi$  kompleksleri oluşturmaktadır[4]. Tioürasil kompleksi kırmızımsı kahverengi olup (Pd(Thu)<sub>2</sub>), (çözünürlük ve IR verilerine göre) kükürt köprüleri üzerinden polimerleşmiştir. Ligand S atomu üzerinden koordine olur[1].

Çözeltide Pd(II) tayini için spektrofotometrik ve gravimetrik olmak üzere birçok tayin yöntemi kullanılmaktadır[5]. Spektrofotometrik tayini için 2,5-di merkapto-1,3,4-tiadiazol (bizmutiol I)di Potasyum Tuzu, 2-nitroso-1-naftol (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), 4,4' - bis-(di metil amino)-tiobenzofenon (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S), Kuinaldik Asit (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N), Dimetil glioksim(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve Ditizon (C<sub>13</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S) gibi ligandlar kullanılmaktadır.

## **2. DENEYSEL ÇALIŞMA**

### **2.1. Kullanılan Reaktifler**

Pentaklorbutadien, 4-klortiofenol, perklorbutadien, 4-metil-tiofenol, Mutlak alkol, PdCl<sub>2</sub>, NaCl(Merck), Kloroform(Merck), eter, tetraklor-metan/petroleteri, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Merck), DMG(Dimetil glioksim)(Merck), derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Merck), HClO<sub>4</sub>(Merck), NaOH(Merck).

### **2.2. Kullanılan Çözeltiler**

Mutlak Alkol Çözeltisinin Hazırlanması: Balona 100 g saf CaO konur. Üzerine 250 mL alkol eklenir ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Bu sırada geri soğutucunun tepesinde CaCl<sub>2</sub> borusu bulunmalıdır. Bir saat sonunda geri soğutucu çıkarılmadan soğumaya bırakılır. Bundan sonra aynı balon üzerine normal destilasyon düzeneği kurulur. Toplama kabı olarak kullanılan nuçenin ucuna CaCl<sub>2</sub> borusu takılır. Sıcaklık değişmeyinceye kadar (78,4 °C) destilasyona devam edilir. Elde edilen mutlak alkol, koyu renkli, kapağı düzgün bir şişede saklanır[6].

DMG(Dimetil glioksim) Çözeltisi: 0,5 / 100 (ağırlık/hacim) alkol çözeltisi

PdCl<sub>2</sub> Stok Çözeltisi: 35,6 mg PdCl<sub>2</sub> tartılır. 50 mL saf su içinde NaCl varlığında çözülerek 4x10<sup>-3</sup> M'lık çözeltisi hazırlanır. Bundan alınan belli hacim üzerine % 0,5'lik DMG çözeltisi eklenerek Pd-DMG kompleksi hazırlanır. Kompleksin kloroformda çözünmesiyle uygun standartlar hazırlanır.

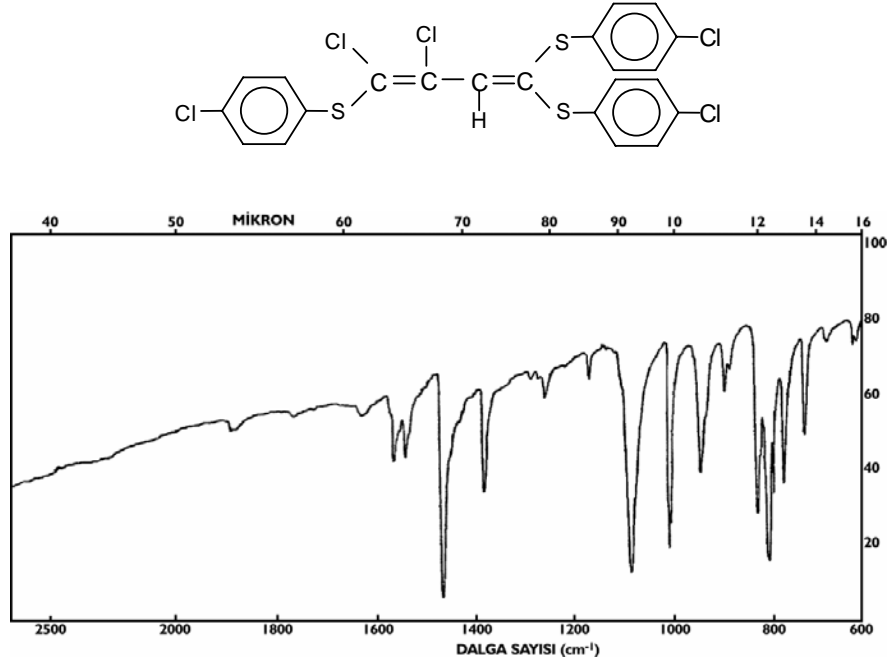
### **2.3. Kullanılan Cihazlar**

Hitachi 220 A UV-Visible Spektrofotometre ve 1 cm ışın yolu kuvvetler, Carb Erba 1106 Elementar Analyzer, <sup>1</sup>H-NMR Spektrometer AC 200 L der Fa Bruker, Shimadzu FTIR-8101, Elektromag magnetik karıştırıcı, Elektromag ısıtıcı.

### **2.4. Ligandların Sentezi**

#### **2.4.1. 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien'in Sentezi**

1 g (4,4 mmol) pentaklorbutadien ve 1,64 g (13,2 mmol) 4-klortiofenolün 50 mL etanoldeki çözeltisine 1,2 g NaOH'un 8 mL sudaki çözeltisi damlatıldı. Oda sıcaklığında 30 dakika çalkalandı. Su ilavesinden sonra eterle ekstrakte edildi; eterli çözelti MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu ve vakumda buharlaştırıldı. Sarı renkli yağ metanol/eter'den kristallendirildi. Silikagelde kromatografi yoluyla (Merck tanecik boyutu 0,063-0,2) petrol-eter (30-50 °C)/ Tetraklor metan (1:1) kullanılarak elde edildi. Molekül ağırlığı 550,8 g.mol<sup>-1</sup> olup 75-76 °C'de eriyen renksiz kristallerdir. KBr çözücüsünde alınan spektrumu(Şekil 1) 1565 cm<sup>-1</sup>'de C=C bağına ait titreşim frekansına sahiptir[7].

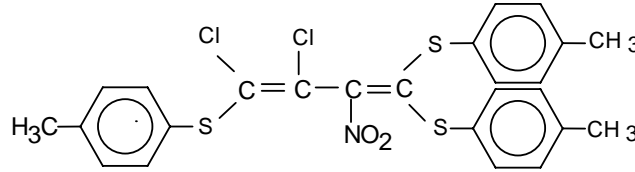


Şekil 1. 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien'e ait IR Spektrumu(KBr) [7]

#### 2.4.2. 2-nitro-3,4-dikloro-1,1,4-tris-(4-metilfeniltiol)-1,3-butadien'in Sentezi

1 g (3,68 mmol) perklorbutadien ve 2,75 g (22,11 mmol) 4-metil-tiofenolün 30 mL etanoldeki çözeltisine karıştırma yapılarak 2 g NaOH'un 8 mL sudaki çözeltisi damlatıldı ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 100 mL su ilavesinden sonra eterle ekstrakte edildi. Eter fazı suyla yıkandı, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözücü vakumla uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı yağ silikagelde tetraklor-metan/petroleteri ile kromatografik olarak ayrıldı. Erime noktası 165-167 °C olan sarı renkli kristallerin molekül ağırlığı 534,5 g/mol'dür[8].

IR (KBr)(Şekil 2):  $\nu=1600-1570$  cm<sup>-1</sup> (C=C), 1285, 1485, 1520 cm<sup>-1</sup> (C-NO<sub>2</sub>);

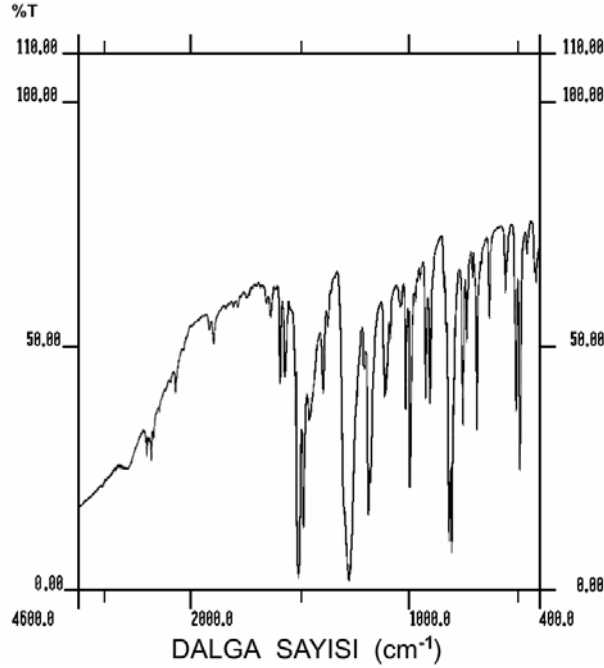


### 2.5. Denemelerin Yapılışı

#### 2.5.1.1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien-Pd(II) Kompleksinin Sentezi

0,2 mmol 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien ve 0,2 mmol PdCl<sub>2</sub> 50 mL mutlak alkol içinde 1.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan kızıl-kahve çökelti mavi banttandır süzöldükten sonra süzöntü Pd(II) analizi için saklandı. Çökelti önce derişik NaCl çözeltisiyle

ardından karbontetraklorürle yıkandıktan ve saf sudan geçirildikten sonra aseton, eter, derişik HCl gibi çeşitli çözücülerle muamele edildi. Ancak DMSO(Dimetilsülfoksit)'da kısmen çözüldü. Daha sonra IR, NMR spektrumları alınarak mikro analizi ve süzöntüde Pd(II) tayini yapıldı.



**Şekil 2.** 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien'e ait IR Spektrumu(KBr) [8]

### **2.5.2. 2-nitro-3,4-dikloro-1,1,4-tris-(4-metilfeniltiol)-1,3-butadien-Pd(II) Kompleksinin Sentezi**

0,2 mmol 2-nitro-3,4-dikloro-1,1,4-tris-(4-metilfeniltiol)-1,3-butadien ve 0,2 mmol PdCl<sub>2</sub> 50 mL mutlak alkol içinde geri soğutucu altında 1,5 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda karışım soğumaya bırakıldı. Çökelti süzülerek alkolden kristallendirildi. Çözünbilme şartları ve saflık kontrolü öncekilere benzer şekilde yapıldıktan sonra IR, NMR spektrumları alınarak mikro analizi ve süzöntüde Pd(II) tayini yapıldı.

### **2.5.3. Süzöntüde Başlangıç Maddesi Tayini**

Başlangıç maddesi, konsantrasyonu 2 mM olacak şekilde 50 mL CCl<sub>4</sub>' de çözülür. Bundan alınan belli hacimde çözeltiler uygun şekilde seyreltilerek bir çalışma grafiği hazırlanır( $\lambda_{max}=268$  nm). Reaksiyonda oluşan çökelti sıcak tuzlu suyla iyice yıkandıktan sonra CCl<sub>4</sub> ile yıkanır. Organik süzöntü belli hacme seyreltilir ve 268 nm'de absorbansı ölçülür. Buradan, reaksiyona girmeden kalan maddenin mmol sayısına geçilir.

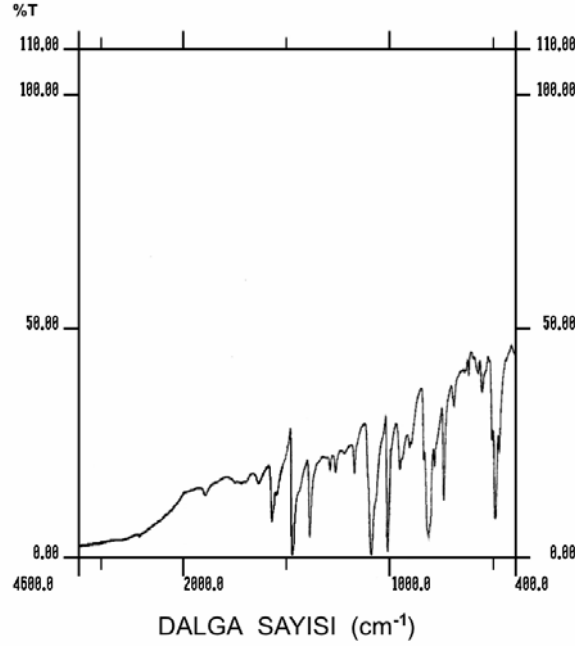
### **2.5.4. Süzöntüde Pd(II) Tayini**

Reaksiyona girmeden kalan organik maddenin uzaklaştırılması için, behere alınan süzöntü üzerine derişik sülfat asidi katılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Madde kuruluğa kadar

buharlaştırıldıktan sonra iki-üç defa perklorat asidi ile aynı işlem tekrarlanır. Son defa kuruluğa kadar buharlaştırma işleminden sonra kalıntı, saf suyla alınarak üzerine % 0.5'lik DMG eklenir. Karışım ayırma hunisine alınarak 3 defa 15'er mL kloroformla ekstrakte edilir. Ekstrakt, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 12 saat kurutulduktan sonra organik fazdan alınan bir kısmın gerekli seyreltmelerden sonra 245 nm'deki absorbansı ölçülür. Süzüntüdeki Pd(II)'nin mmol sayısından kompleks içine giren Pd(II) miktarına geçilir. Oluşan kompleksin tartımı göz önünde tutularak % Pd(II) ve mikro analiz sonuçları gözönünde tutularak kompleksin mmol sayısı ve muhtemel yapı formülü bulunur.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien ligandına ait spektrumda(Şekil 1) 1545 cm<sup>-1</sup>'deki pik klor atomlarının bağlı olduğu çifte bağı, 1560 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise hidrojenin bağlı olduğu çifte bağı göstermektedir. Kompleksin KBr içinde alınan spektrumunda(Şekil 3), 1545 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolduğu ve 1560 cm<sup>-1</sup>'deki pikin ise 1577 cm<sup>-1</sup> e kaydığı görülmektedir. 1545 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması buradaki çifte bağı üzerinden olabilecek bir bağlanmayı, 1560 cm<sup>-1</sup>'deki pikin 1577 cm<sup>-1</sup>'e kayması ise diğer uçtaki iki sülfüratomu üzerinden olabilecek bir bağlanmayı gösterir. Ligandın kendisine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 7,5 ppm ve 7,1 ppm'de aromatik a ve b protonları, 6,6 ppm'de CH=C protonuna ait band görülmektedir[7]. Kompleksin DMSO içinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda bu bandların sırası ile 7,48 ppm ve 7,3 ppm'e kaydığı görülüyor. Aromatik piklerde fazla kayma olmamasına rağmen CH=C protonuna ait band 8,1 ppm'e kaymıştır. Bu da kompleksin iki S atomu üzerinden bağlanma ihtimalini artırır. İkinci molekül palladyum ise diğer uçtaki S atomu ve çifte bağı π elektronları üzerinden bağlanmalıdır.

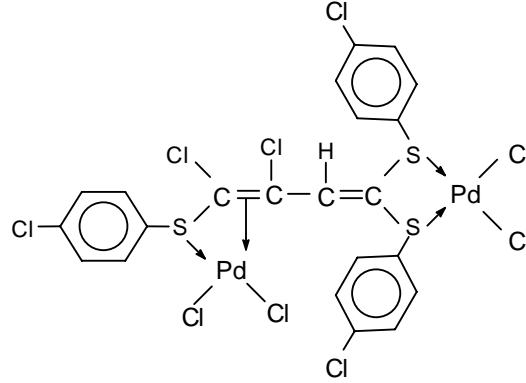


Şekil 3. 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien-Pd(II) kompleksine ait IR Spektrumu(KBr)

## Analytical Investigation of Complexes ...

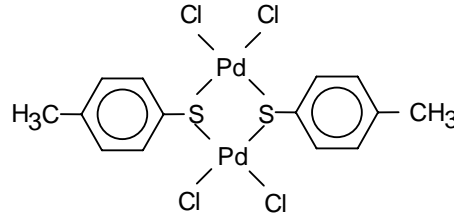
Ele geçen çökelti miktarı 37,3 mg'dır. Süzüntüde yapılan Pd(II) tayini sonucu, reaksiyona girmeden kalan Pd(II)'nin 0,11 mmol olduğu görülmektedir. Yani kompleksin yapısında 0,09 mmol Pd<sup>2+</sup> bulunmaktadır ki bu da %25,57 Pd(II)'ye karşılıktır. Elde edilen mikro analiz sonucuna göre kompleks %28,29 C ve % 1,52 oranında H atomu içermektedir.

Bu sonuçlar gözönünde tutulduğunda, kompleksin yapısı şu şekilde olmalıdır:

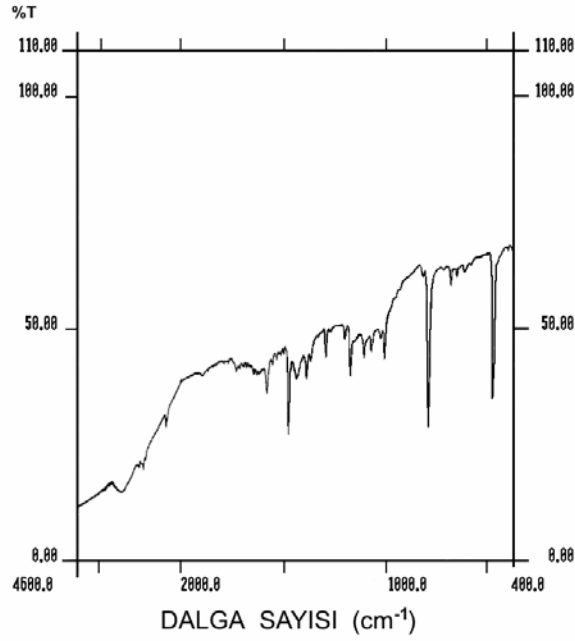


Bu kompleksin mol tartısı 905,44 g/mol'dür. Teorik mikro analiz sonuçları %29,18 C ve %1,45 H şeklinde olup mikro analizden elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. Bileşiğin bu olduğu kabul edildiğinde % Pd<sup>2+</sup> = 23,5 olarak çıkar ki bu da deneysel olarak hesaplanan % Pd(II)(%25,57) değerine oldukça yakındır.

2-nitro-3,4-dikloro-1,1,4-tris-(4-metilfeniltiol)-1,3- butadien ile oluşturulan Pd(II) kompleksine gelince, kompleksin KBr içinde alınan spektrumunda(Şekil 4), başlangıç maddesine ait piklerin kaybolduğu görüldü. 1485 cm<sup>-1</sup> (-NO<sub>2</sub>), 750 cm<sup>-1</sup> (C-Cl) bağları kaybolduğu halde 1491 cm<sup>-1</sup> (aromatik halka), 807 cm<sup>-1</sup> (p-disübstitüe) pikleri spektrumda yer almaktadır. Bu sonuçlar reaksiyon sırasında maddenin bozunduğunu gösterir. Kompleksin DMSO içinde alınan NMR spektrumunda 8,0 ppm ve 7,1 ppm'de keskin olmayan metil bandları görülmektedir. Ligandın DMSO içinde alınan NMR spektrumunda 7,5 ppm'de a aril protonlar, 6,8 ppm'de b aril protonlar görülmektedir[8]. Komplekse ait spektrumda ise bu pikler sırasıyla 8,0 ppm ve 7,1 ppm'e kaymıştır. a aril protonlarda kaymanın daha fazla olması, komplekste bağlanmanın S atomları üzerinden olduğunu gösterir. Pd<sup>2+</sup> tayini sonuçları, süzüntüde 0,03 mmol Pd(II) bulunduğunu, dolayısıyla kompleksin yapısında 0,17 mmol Pd(II)'un girdiğini gösterir. Süzüntüde başlangıç maddesi tayininden elde edilen sonuçlardan ise 0,08 mmol maddenin kompleksleşme reaksiyonuna girdiği anlaşılmaktadır. Yani maddenin 1 molüne karşılık PdCl<sub>2</sub>'nin 2 molü reaksiyona girmektedir. Bu da, kompleksin 1/2 oranında oluştuğunu gösterir. Elde edilen elementel analiz sonuçlarında kompleksin % 27,06 C, %2,3 H atomu içerdiği buna karşılık hiç N atomu içermediği görülür. Bütün bu değerlendirmeler ışığında kompleksin yapısının



şeklinde olduğu söylenebilir. Bu durumda teorik olarak hesaplanan mikro analiz sonuçları C atomu için %27,98 ve H atomu için %2,35 şeklinde olup deneysel sonuçlara oldukça yakındır.



Şekil 4. 1,2-dikloro-1,1,4-tris-(4-klorofeniltiol)-1,3-butadien-Pd(II) kompleksine ait IR Spektrumu(KBr)

#### KAYNAKLAR

- [1] Bailar J.C., Emeleus H. J., Nyholm R., Dickenson A.F.T., "Comprehensive Inorg. Chem.", Cilt:3, 1. Baskı, Pergamon Press, 1973, p:1284-1320
- [2] Hartley F. R., "Palladium and Platinum", Coordination Chemistry Reviews, Cilt: 41, Elsevier Sci. Publ.Co., Amsterdam, 1982, 341-345
- [3] Calvin G. and Coates G. E., "The Constitution of Complex Metallic Salts. Part III. The Parachors of Palladium and Mercury in Simple and Complex Compounds" ,J. Chem. Soc., 2, 2008-2016, 1960
- [4] Rod's Chemistry of Carbon Compounds 2. Edition Edited by S. Coffey Vol:1, Aliphatic Compounds. Part B p:261-262
- [5] Fries J., Getrost H., "Organic Reagents for Trace Analysis", Merck Darmstadt, 1977
- [6] İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü III. Sınıf Organik Laboratuvar Föyleri.
- [7] Roedig A., İbiş C. and Zaby G., "Reaktionen von polychlor-1,3-butadienen und polychlorbutenen mit thiolaten", Chem. Ber., 114, 684-698, 1994
- [8] İbiş C. and Göksel S., "Neue Thioether aus 2-nitro-pentachlor-1,3-butadiene und sulfonyl- und sulfinyl-1,3-butadiene aus tetrakis (organylthio)- und tris (organylthio)-1,3-butadienen", Phosphorus, Sulfur and Silicon, 97, 165-171, 1994