

Új Pd-Komplexek Azometin-Származékokkal, és Fizikai-Kémiai Vizsgálatuk

ifj. Várhelyi Csaba¹, Nagy Renáta-Ildikó¹, Pokol György², Szalay Roland³,
Mihály Judit⁴, Goga Firuța¹, Golban Ligia-Mirabela¹

¹„Babeş-Bolyai” Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Kolozsvár

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

³„Eötvös Loránd” Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Budapest

⁴MTA-Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Budapest

KIVONAT

Kutatásunk során új [Pd(monofenil-dioxim)₂L₂] (L = 2-amino-pirimidin, 3-hidroxi-anilin, lepidin) típusú komplexeket, valamint Schiff-bázisokkal képzett komplexeket: [Pd(acetonyl-aceton)₂(diamin)], [Pd(dibenzoil-metán)₂(diamin)] (diamin = o-fenilén-diamin, etilén-diamin, 1,2-, 1,3-propilén-diamin) állítottunk elő PdCl₂, monofenil-dioxim, ill. a megfelelő Schiff-bázis és amin, ill. diamin reakciója során a megfelelő oldószerben. Szerkezetüket és fizikai-kémiai sajátágaikat tömegspektrometriával, infravörös- és mágneses magrezonancia spektroszkópiával, por-röntgen diffrakcióval és termoanalitikai módszerekkel (TG, TDG és DTA) vizsgáltuk.

A Pd-komplexek fontos szerepet töltenek be katalizátorként való alkalmazásukban a legkülönbözőbb szerves kémiai reakciókban [1]. Több Pd-katalizálta reakciót ipari körülmények között is megvalósítanak. A Pd drága nemesfém, de ára elenyésző a Rh, Pt, Ir, vagy Os mellett. Biológiai aktivitásukat illetően, bizonyos enzimek inhibitorai, melyek a cukorbetegség kezelésében használatosak, mások glaukoma elleni potenciális gyógyszerek [2]. A Pd-komplexek, a palládium platinához való hasonlósága következtében, potenciális rákellenes szerek [3].

ABSTRACT

In our research we synthesized novel [Pd(monophenyl-dioxime)₂L₂] (L = 2-amino-pyrimidine, 3-hydroxi-aniline, lepidine) type complexes and with different Schiff-bases: [Pd(acetonyl-acetone)₂(diamine)], [Pd(dibenzoyl-methane)₂(diamine)] (diamine = o-phenylene-diamine, ethylene-diamine, 1,2-, 1,3-propylene-diamine) by reacting PdCl₂, monophenyl-dioxime, respectively Schiff-bases with amine, respectively diamine in the corresponding solvent. We analyzed their physicochemical properties using mass spectrometry, infrared-, NMR-spectroscopy and thermal analysis (TG, DTG and DTA).

The Pd-complexes have an important role in many organic chemistry reactions as catalysts [1]. Some of them are used in industry. The Pd precious metal price is high, but compared with Rh, Pt, Ir, or Os is infinitesimal. Regarding the biological activity, they inhibit some enzymes which are important in anti-diabetic therapy. Some of the Pd(II) complexes are anti-glaucoma drug candidates [2]. Due to the similarity between Pd and Pt, the complexes of palladium(II) can be considered as potential anticancer agents [3].

BEVEZETŐ

A palládium kémiájának egyik legfőbb jellemzője, hogy a 4 d elektronhéj teljesen fel van töltve, és egyben könnyen feltörhető, hasonlóan, mint a Pt 5 d elektronhéja. A platinától abban különbözik, hogy sokkal reaktívabb. Ez a jelenség a Pd kémiájában is tükröződik, mint pl. a változó oxidációs állapot (0, I, II, IV).

A Pd²⁺ a domináns oxidációs állapot, és általában ezek a származékok diamágnesesek, kis spinű d⁸ állapotúak. A Pd²⁺ komplexeket képez O-donor (alkoxidok, karboxilátok, β-diketonok és más kelátképző ligandumok), N-donor (aminok, azometinek) és vegyes N, O-kelátképző szerekkel.

Rengeteg ligandum állítható elő kondenzációs reakciók útján karbonil-származékokból különféle amino-származékokkal. Az α-dioximok [Pd(DioxH)₂] típusú komplexeket képeznek (DioxH₂ = α-dioxim), ahol a ligandum általában a N-en keresztül kötődik. E származékok enyhén savas közegben képződnek (pH = 1 – 5), ellentétben a Ni-származékokkal, enyhén bázikus közegben oldódnak, pentadentát [Pd(DioxH)₂OH] hidroxokomplexeket képezve. A [Pd(DioxH)₂] típusú komplexeket legfőképpen a gravimetriás analitikai meghatározásoknál használják.

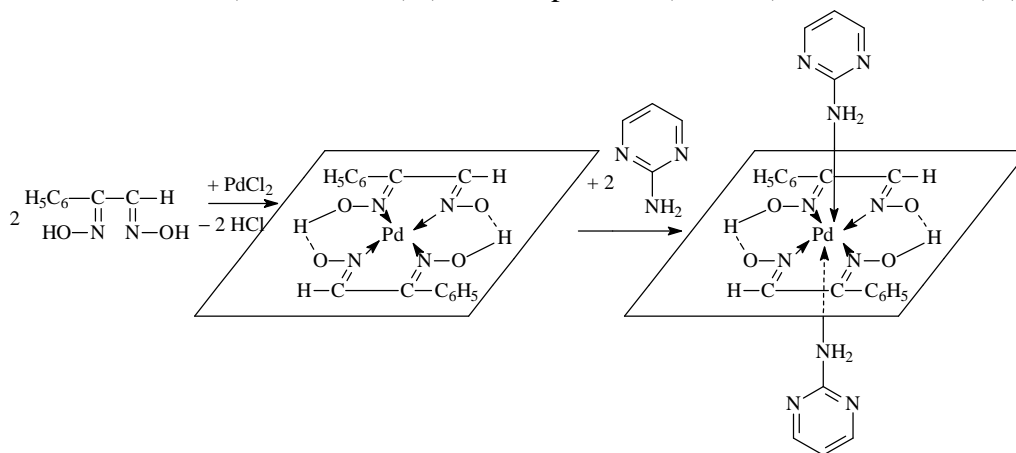
FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ELJÁRÁS

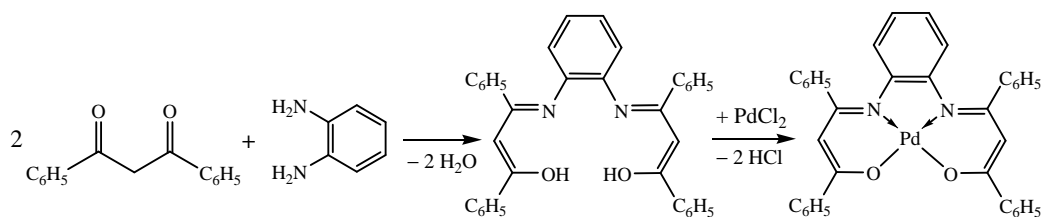
Felhasznált anyagok: PdCl₂, monofenil-dioxim, acetoniil-aceton, dibenzoil-metán, 2-amino-pirimidin, 3-hidroxi-anilin, lepidin, o-fenilén-diamin, etilén-diamin, 1,2-propilén-diamin, 1,3-propilén-diamin, Et–OH

Eljárás: a) a PdCl₂ vizes oldatát monofenil-dioxim etil-alkoholos oldatával elegyítjük, és 1 – 2 órán keresztül forraljuk (mólarány 1:2). Ezután az oldathoz hozzáadjuk a megfelelő amin etil-alkoholos oldatát (Pd/amin mólarány 1:2), és tovább folytatjuk a forralást még 1 – 2 órán át. A keletkezett terméket vákuum alatt szűrjük hidegen, víz-alkohol (1:1) eleggyel mossuk, és levegőn szárítjuk.

b) először előállítjuk a megfelelő Schiff-bázist acetoniil-aceton, ill. dibenzoil-metán etil-alkoholos oldatának és a diamin (o-fen, en, 1,2-pn, 1,3-pn) etil-alkoholos oldatának elegyítésével és keverésével hidegen vagy enyhe melegítéssel (mólarány 2:1). A keletkezett Schiff-bázist leszűrjük, majd etil-alkoholban oldjuk, vagy ha nem válik ki, akkor az oldatot használjuk, és a PdCl₂ vizes oldatával elegyítjük, majd 1 – 2 órán keresztül forraljuk (mólarány 1:1). A keletkezett terméket lehűtjük, vákuum alatt szűrjük, víz-alkohol (1:1) eleggyel mossuk, és levegőn szárítjuk.

Lejátszódo reakciók [Pd(Fenil-DioxH)₂(2-amino-pirimidin)₂], [Pd(dibenzoil-metán)₂(o-fen)]:





EREDMÉNYEK

Az előállított komplexek mikroszkópos jellemzése és előállítási hozama az 1. táblázatban látható.

1. táblázat. Az előállított komplexek mikroszkópos jellemzése, hozama és móltömege.

Sz.	Vegyület	Számít. móltöm.	Hozam (%)	Mikroszkópos jellemzés
1.	[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (2-amino-pirimidin) ₂]	622,92	65	Világos barna színű, háromszög alapú hasábok
2.	[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (3-HO-anilin) ₂]	650,97	60	Fekete színű, háromszög alapú hasábok
3.	[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (lepidin) ₂]	719,09	50	Barna színű, hosszú háromszög alapú hasábok
4.	[Pd(acetonil-aceton) ₂ (o-fen)]	404,79	70	Sötét barna színű, háromszög alapú hasábok
5.	[Pd(acetonil-aceton) ₂ (en)]	356,74	55	Világos barna színű, háromszög alapú hasábok
6.	[Pd(acetonil-aceton) ₂ (1,2-pn)]	370,77	55	Sötét barna színű, háromszög alapú hasábok
7.	[Pd(acetonil-aceton) ₂ (1,3-pn)]	370,77	60	Vöröses barna színű, háromszög alapú hasábok
8.	[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (o-fen)]	625,02	85	Sárgás barna színű, háromszög alapú hasábok
9.	[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (en)]	576,97	50	Világos barna színű, háromszög alapú hasábok
10.	[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (1,2-pn)]	591,00	85	Világos barna, hosszú háromszög alapú hasábok
11.	[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (1,3-pn)]	591,00	65	Világos lilás-barna színű, háromszög alapú hasábok

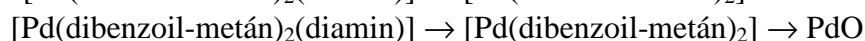
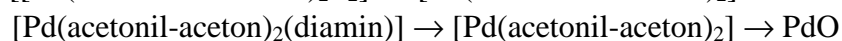
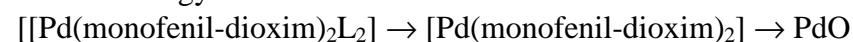
Tömegspektrometria

A tömegspektrumokat Agilent/Technologies 6320 Mass Spectrometer készülékkel rögzítették. A spektrumokban benne van a várt anyagok molekulatömege és bizonyos bomlási fragmenseket is sikerült azonosítani.

Hőbontás (TG, DTG, DTA)

A hőbontást egy 951 TG és 910 DSC kaloriméter (DuPont Instruments) készülékkel végeztük Ar vagy N₂ atmoszférában, 10 K/min fűtési sebességgel (mintatömeg: 4 – 10 mg).

A nyert adatokból egy általános bomlási mechanizmust állíthatunk fel:



Por-Röntgen diffrakciós mérések

A por-röntgen diffrakciós méréseket egy PANalytical X'pert Pro MPD X-ray diffraktométerrel végeztük. A röntgen diffrakciós mérésekkel a komplexeink kristályosságát

vizsgáltuk. Mivel új anyagok, nem találhatók meg a diffraktogramjai a Cambridge-i adatbázisban.

Infravörös spektroszkópai vizsgálatok

Az infravörös spektrumokat KBr és polietilén pasztillában vettük fel közepes-IR (4000 – 450 cm^{-1}) tartományban, Perkin-Elmer System 2000 FTIR spektrofotométerrel, valamint távoli-IR (500 – 50 cm^{-1}) tartományban BioRad FTS-60A FTIR spektrométerrel. A főbb IR adatokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. Az előállított Pd-komplexek IR adatai.

Vegyület cm^{-1}	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{Pd-N}}$	$\nu_{\text{Pd-O}}$	$\delta_{\text{N-Pd-N}}$
[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (2-amino-pirimidin) ₂]	3120	-	1569	1496	1246	484	-	383
[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (3-HO-anilin) ₂]	3293	2931	1590	1465	1256	454	-	386
[Pd(Fenil-DioxH) ₂ (lepidin) ₂]	3127	-	1602	1495	1262	499	-	386
[Pd(acetonil-aceton) ₂ (o-fen)]	-	2931	1595	1490	-	494	432	398
[Pd(acetonil-aceton) ₂ (en)]	-	2905	1637	1404	-	480	444	412
[Pd(acetonil-aceton) ₂ (1,2-pn)]	-	2928	1648	1408	-	502	494	399
[Pd(acetonil-aceton) ₂ (1,3-pn)]	-	2933	1653	1405	-	518	438	400
[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (o-fen)]	-	-	1590	1459	-	492	447	399
[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (en)]	-	-	1587	1451	-	550	468	398
[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (1,2-pn)]	-	-	1591	1459	-	492	448	399
[Pd(dibenzoil-metán) ₂ (1,3-pn)]	-	-	1591	1459	-	493	447	399

NMR spektroszkópia

A spektrumokat (¹H és ¹³C NMR) egy Bruker AVANCE spectrométerrel vettük fel 250 MHz (¹³C: 63 MHz) frekvenciával. A [Pd(Fenil-DioxH)₂L₂] típusú komplexek esetében az aromás gyűrűk protonjainak a jele 7 – 9 ppm tartományban jelennek meg, az amino-csoport protonjai pedig 2 – 3 ppm között. Az aromás ¹³C jelek 126 – 128 ppm tartományban, a többi pedig 76 – 77 ppm értékeknél. A Schiff-bázisokkal képzett komplexek esetében az aromás gyűrűk protonjai ugyancsak 7 – 9 ppm tartományban jelennek meg, az alifás diamintól származó protonok pedig 4,5 – 5 ppm tartományban. Az aromás ¹³C jelek 127 – 135 ppm tartományban, a többi pedig 76,5 – 77,5 ppm értékeknél.

KÖVETKEZTETÉSEK

Munkánk során két típusú Pd-komplexezt állítottunk elő (dioximokkal és Schiff-bázisokkal), melyek várhatóan biológiai szempontból lesznek jelentősek, mint pl. antibakteriális és antitumor hatás.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők közül ifj. Várhelyi Csaba köszöni a „Domus Hungarica“ alapítványnak, hogy a számára megítélt évi hónapos ösztöndíjakkal lehetővé tette a jelen dolgozat létrejöttét.

IRODALOM

- [1] R. Dileep, B.R. Bhat, *Appl. Organometal. Chem.* (2010) 24, 663
- [2] Qurrat-ul-Ain, et al., *Arabian Journal of Chemistry*, (2015) article in press
- [3] A. Krogul, et al., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, (2013) 23, 2765