

## بررسی واکنش پذیری و سازوکار مهاجرت لیگاند کی لیت بیس (دی فنیل فسفینو) اتان در کمپلکس آلی فلزی سیکلومتاله پلاتین (II)

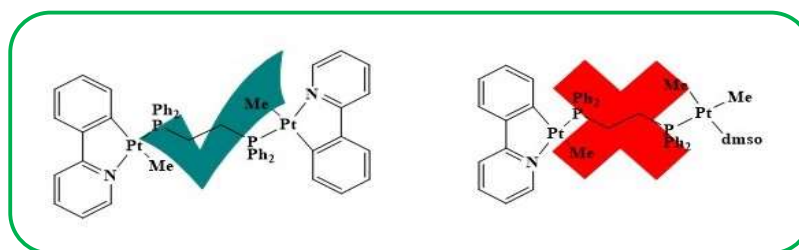
محسن گلین حقیقی\*

دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹ اردیبهشت، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۸ خرداد، ۱۴۰۱

**چکیده:** در این مقاله به بررسی واکنش پذیری کمپلکس آلی فلزی پلاتین (II)،  $[Pt(ppy)Me(dppe)]$ ، ۲، که دارای لیگاندهای سیکلومتاله متاله شده  $ppy$  (۲- فنیل پیریدین) و  $dppe$  کی لیت بیس (دی فنیل فسفینو) اتان است با کمپلکس  $cis-[PtMe_2(dmsO)_2]$ ، ۳، پرداخته شده است که محصول های  $[Pt(ppy)Me(dmsO)]$ ، ۱، و  $[PtMe_2(dppe)]$ ، ۴، تشکیل می شود. در این واکنش نادر، محصول های حاصل از انتقال لیگاند کی لیت  $dppe$  از کمپلکس ۲ به ۴ تشکیل می شوند. این واکنش با طیف سنجی چند هسته ای رزونانس مغناطیس هسته مطالعه شده است و سازوکار مهاجرت این لیگاند نیز پیشنهاد گردید، که سازوکار پیشنهادی از طریق محاسبات رایانه ای DFT (نظریه تابعی چگالی) نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

**کلید واژه:** پلاتین، سیکلومتاله، کی لیت، بیس (دی فنیل فسفینو) اتان



(Bite Angle)  $\approx 86^\circ$  درجه است [۷] که بر اساس زاویه

گزش و به دلیل پایداری ناشی از آن، تمایل زیادی به ایجاد حالت کوئوردیناسیونی کی لیت پایدار دارد. بسیاری از سامانه های کاتالستی همگن، این لیگاند را به عنوان یک لیگاند فرعی بی اثر دارند [۸-۱۲]. همچنین در نمونه های نادر ساختار غیر کی لیتی نیز برای آن گزارش شده است [۱۳-۱۵].

در این مقاله، واکنش نادر مهاجرت کی لیت بیس (دی-فنیل فسفینو) اتان بین دو کمپلکس فلزی را ارائه می کنیم که می تواند از طریق ایجاد حالت کوئوردیناسیونی پل ساز بیس (دی فنیل فسفینو) اتان در حواسط رخ دهد. از طیف سنجی چند هسته ای رزونانس مغناطیس هسته و محاسبه نظریه تابعی چگالی برای روشن شدن این مسیر واکنش استفاده شده است.

### ۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده  
طیف های رزونانس مغناطیس هسته با دستگاه

### ۱- مقدمه

شیمی ترکیب های آلی فلزی دارای لیگاند سیکلومتاله-شده بر اساس کاربردهای متنوع چنین ترکیب هایی همچون سنتر استوکیومتری یا کاتالستی ترکیب های آلی، حسگرها و مواد جامد با عملکردهای ویژه مورد توجه قرار گرفته است [۱]. به علاوه، علاقه فراوانی نیز به بررسی واکنش ها و سازوکار مرتبط به واکنش های آنها وجود دارد [۲ و ۳]. لیگاندهای ۲-فنیل پیریدین یا بنزو[h]کینولین (به اختصار  $HC^N$ ) و بیس فسفین ها ( $P^P$ ) دو دسته از رایج ترین و مهم ترین لیگاندهای مورد استفاده در شیمی آلی فلزی هستند. جفت شدن این دو نوع لیگاند مورد توجه است، زیرا انتظار می رود لیگاندهای ترکیبی  $C^N-P^P$  بر ویژگی های مختلفی تأثیر بگذارند. موارد متعددی از کمپلکس های سیکلومتاله شده پلاتین (II) حاوی لیگاندهای ۲-فنیل پیریدین ( $ppy$ ) یا بنزو[h]کینولین ( $bhq$ ) به عنوان کمپلکس های با ویژگی های جالب گزارش شده اند [۴-۶].

در این راستا، لیگاند بیس (دی فنیل فسفینو) اتان ( $dppe$ ) یکی از رایج ترین لیگاندهای بیس فسفین با زاویه گزش

همان‌طور که در طرح‌واره ۱ نشان داده شده است، در واکنش کمپلکس آلی فلزی سیکلومتاله‌شده پلاتین (II) دارای کی‌لیت dppe، ۲، با کمپلکس دی‌متیل پلاتین (II)،  $cis-[PtMe_2(dmsO)_2]$ ، ۳، دارای دو لیگاند dmsO، به عنوان گروه‌های ترک‌کننده خوب، لیگاند کی‌لیت dppe از کمپلکس ۲، جدا شده و با لیگاند‌های ترک‌کننده در کمپلکس ۳ جایگزین می‌شوند و کمپلکس دی‌متیل پلاتین (II)،  $[PtMe_2(dppe)]$ ، ۴، با کی‌لیت dppe تشکیل می‌شود. در همین حال، با خارج شدن کی‌لیت dppe، اتم نیتروژن حلقه ppy باز شده نیز دوباره با پلاتین پیوند تشکیل داده و کی‌لیت اولیه خود را ایجاد می‌کند و یکی از لیگاند‌های dmsO آزاد شده نیز می‌تواند به موقعیت خالی حاصل در کمپلکس ۲ متصل شود و به این ترتیب کمپلکسی مشابه ترکیب ۱ یعنی  $[Pt(ppy)Me(dmsO)]$ ، ۱'، ساخته می‌شود.

این واکنش با طیف‌سنجی‌های  $^1H$  NMR و  $\{^1H\} NMR$   $^{31}P$  مورد مطالعه قرار گرفت. در واکنش ترکیب ۲ با ۳ در حلال دی‌کلرومتان، پیک‌های مشخصه پیش‌ماده‌ها ناپدید و پیک‌های محصول‌ها ظاهر شدند. در طیف  $^1H$  NMR کمپلکس پیش‌ماده ۲، پروتون‌های لیگاند متیل در جابجایی شیمیایی ppm ۰/۶۱ به صورت یک پیک سه‌تایی با ثابت‌های جفت‌شدن  $J(PtH) = 71$  و  $J(PH) = 3$  = هر تری مشاهده می‌شوند. پیک‌های مشخص کمپلکس پیش‌ماده ۳، نیز به صورت پیک یکتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۰/۶۹ با ثابت جفت‌شدن  $J(PtH) = 79$  هر تری برای پروتون‌های متیل و برای پروتون‌های دی‌متیل سولفید نیز بصورت یک پیک یکتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۳/۱۴ با ثابت جفت‌شدن  $J(PtH) = 13$  هر تری ظاهر می‌شوند. در نتیجه انجام واکنش، محصول ۴ به دست می‌آید که دارای پیک‌های مشخص سه‌تایی در جابجایی شیمیایی ppm ۰/۷۲ با ثابت‌های جفت شدن  $J(PtH) = 70$  و  $J(PH) = 8$  = هر تری می‌باشد. همچنین پیک‌های شاخص مربوط به محصول ۱' نیز بدین صورت قابل مشاهده می‌باشد که پروتون‌های لیگاند متیل در جابجایی شیمیایی ppm ۰/۶ به صورت یک پیک یکتایی با ثابت جفت شدن  $J(PtH) = 82$  هر تری و برای پروتون‌های دی‌متیل سولفید نیز به صورت یک پیک یکتایی در جابجایی شیمیایی

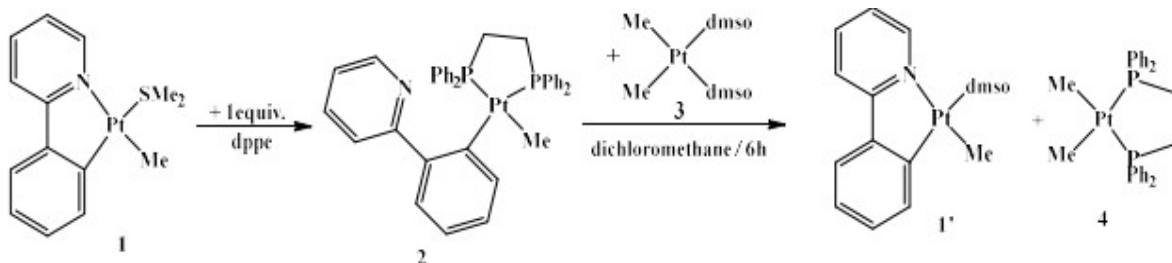
طیف‌سنج بروکر مدل دی‌آرایکس ۳۰۰ آوانس و در دمای اتاق ثبت شدند. تترامتیل‌سیلان به عنوان مرجع استاندارد خارجی استفاده شد. جابجایی شیمیایی ( $\delta$ ) بر حسب ppm و ثابت‌های جفت شدگی ( $J$ ) بر حسب هر تری Hz بیان شدند. حلال‌های رزونانس مغناطیس هسته از شرکت مصباح انرژی و دیگر حلال‌ها و مواد واکنش دهنده بیشتر از منابع تجاری معتبر تهیه شدند. کمپلکس‌های پلاتینی  $[Pt(ppy)Me(dppe)]$ ، ۲، و  $cis-[PtMe_2(dmsO)_2]$ ، ۳، مطابق روش‌های پیشین سنتز شدند. همچنین از اطلاعات طیفی محصول‌ها که بیشتر در منابع ذکر شده‌اند نیز برای شناسایی و کنترل محصول‌های تشکیل‌شده در این مقاله، استفاده شده است [۱۵ و ۱۶]. برای انجام محاسبه‌های رایانه‌ای با استفاده از نرم افزار کوسین ۰۹ [۱۷] و روش نظریه تابعی چگالی در سطح LANL2DZ برای فلز پلاتین، و 6-31G(d) برای دیگر اتم‌ها، استفاده شده است. ساختار بهینه‌شده کمپلکس‌ها به همراه انرژی هر یک از آنها به همراه حدواسط‌های پیشنهادی استخراج شد. اثر حلال دی‌کلرومتان برای همه محاسب‌ها در نظر گرفته شد.

## ۲-۲- روش انجام آزمایش

۱۰ میلی‌گرم (۱۳ میلی‌مول) از کمپلکس ۲ با یک اکی-الان (۵ میلی‌گرم) از کمپلکس ۳ در حلال دی‌کلرومتان حل شد. پس از گذشت حدود ۶ ساعت، حلال واکنش تبخیر و مخلوط واکنش، بدون هرگونه شستشوی اضافه، تحزیه و تحلیل شد.

## ۳- نتایج و بحث

کمپلکس پیش ماده  $[Pt(ppy)Me(dppe)]$ ، ۲، از واکنش یک اکی‌الان لیگاند dppe با ترکیب  $[Pt(ppy)Me(SMe_2)]$ ، ۱، به دست می‌آید. همان‌طور که قبلاً گزارش شده است [۱۵]، هنگامی که کمپلکس شناخته شده ۱ با یک اکی‌الان از لیگاند dppe واکنش می‌دهد، ابتدا لیگاند  $SMe_2$  خارج می‌شود و سپس با توجه به توانایی تشکیل کی‌لیت قوی‌تر لیگاند dppe (در مقایسه با کی‌لیت لیگاند سیکلومتاله‌شده ppy) باعث می‌شود که کی‌لیت ppy از محل اتم نیتروژن باز شود و کمپلکس ۲ تشکیل شود.



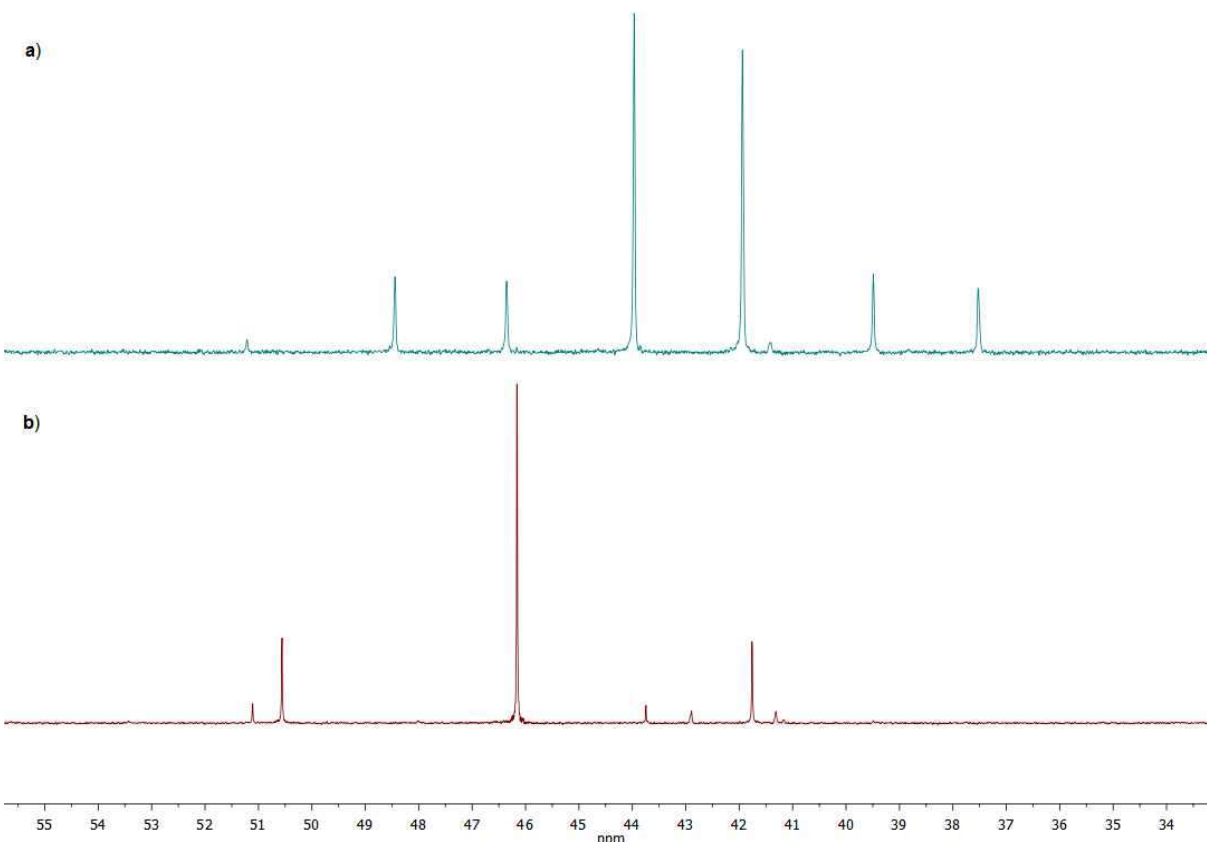
طرح‌واره ۱. مسیر سنتز کمپلکس‌های پلاتینی.

$[Pt(ppy)Me(\eta^1-dppe)]$ ، IM. 1 می‌باشد. با این وجود، بر اساس سد انرژی کم و شرایط واکنش، احتمالاً این ایزومرها می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند. همان‌طور که قبلاً نشان داده شده است [۶ و ۱۶]، نیمه فسفین آزاد در لیگاندهای dppe تک دندان، امکان خوبی برای ایجاد کمپلکس‌های دو هسته‌ای با جایگزینی یک گروه ترک کننده خوب دارد. در نتیجه، قسمت فسفین آزاد در IM. 1 می‌تواند به راحتی با خارج کردن یک لیگاند dmsو از کمپلکس ۳، کمپلکس دو هسته‌ای  $[Pt(ppy)Me(\mu-dppe)PtMe_2(dmsو)]$ ، IM. 2 با لیگاند پلساز dppe و متصل به کمپلکس دی‌متیل پلاتین ایجاد کند. همچنین محاسبه نظریه تابعی چگالی نشان داد که با شکستن پیوند بین دومین بخش فسفین با نیمه ابتدایی کمپلکس سیکلومتاله‌شده، این کمپلکس دو هسته‌ای می‌تواند شکسته شود و کمپلکس دی‌متیل پلاتین ۴ پایدارتر با لیگاند کی‌لیت dppe را تشکیل دهد. علاوه بر این، لیگاندهای dmsو آزاد در مخلوط واکنش نیز می‌توانند جای خالی باقی‌مانده در قطعه باقی‌مانده ترکیب آلی فلزی حاوی گروه سیکلومتاله‌شده را پر کند (شکل ۲).

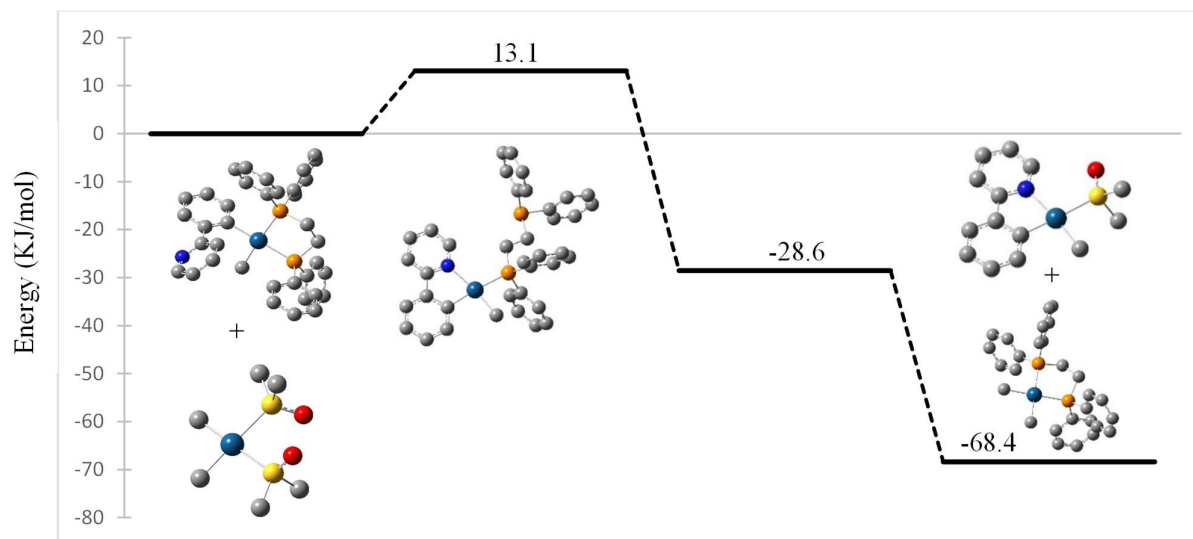
۳/۲ ppm با ثابت جفت‌شدن  $^3J(PtH) = 18$  هرتز و یک پیک دوتایی مربوط به هیدروژن نزدیک به نیتروژن حلقه سیکلومتال ppy در جابجایی شیمیایی ppm ۹/۸ با ثابت جفت‌شدن  $^2J(HH) = 6$  هرتز ظاهر می‌شود.

همچنین، این واکنش از طریق طیف‌سنجی  $^{31}P\{^1H\}$  NMR نیز مورد بررسی قرار گرفت که برای کمپلکس پیش ماده ۲، یک پیک در جابجایی شیمیایی ppm ۴۱/۹ با  $^1J(PtP) = 1787$  هرتز و یک پیک دیگر در جابجایی شیمیایی ppm ۴۴/۰ با  $^1J(PtP) = 1813$  هرتز برای اتم‌های فسفر در لیگاند dppe نمایش داده شده است. در نتیجه انجام واکنش، اتم‌های فسفر dppe در کمپلکس نهایی ۴ به صورت یک پیک یکتایی در جابجایی شیمیایی ppm ۴۶/۱ با  $^1J(PtP) = 1782$  هرتز ظاهر می‌شوند (شکل ۱).

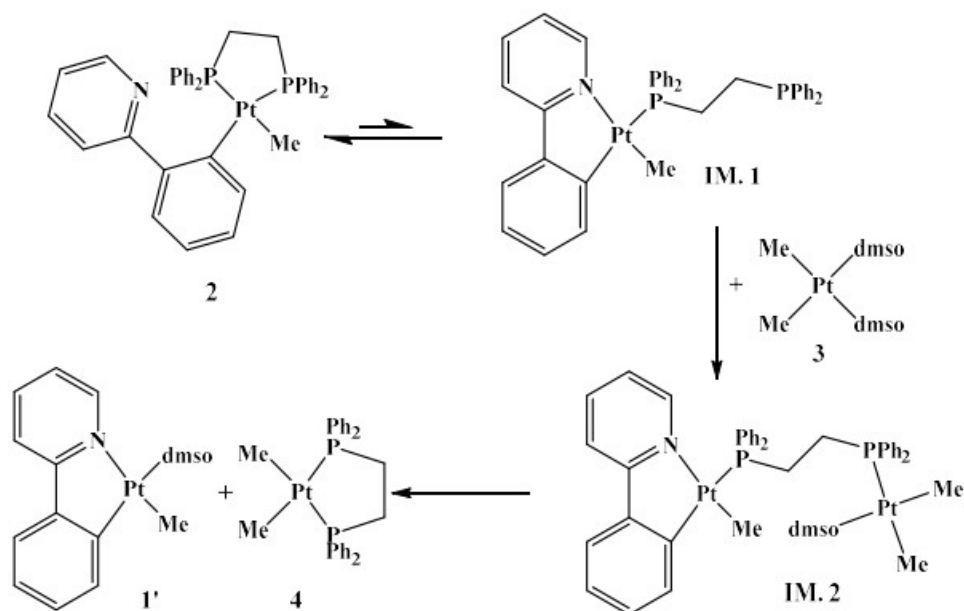
برای روشن‌شدن سازوکار و مسیر انجام واکنش، از محاسبه‌های رایانه‌ای نظریه تابعی چگالی برای بهینه‌سازی و به‌دست آوردن نیم‌رخ انرژی برای حدواسط‌های آن استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، با استفاده از محاسبه‌های نظریه تابعی چگالی، ایزومر ۲ به اندازه ۱۳ کیلوژول بر مول پایدارتر از ایزومر دیگر این ترکیب



شکل ۱. طیف های  $^{31}P\{^1H\}$  NMR انجام واکنش ناشی از ترکیب پیش ماده ۲ a) و تشکیل محصول ۴ b) در حلال  $CDCl_3$



شکل ۲. ساختارهای بهینه‌شده و انرژی نسبی آنها (بر حسب کیلوژول بر مول) بر اساس سازوکار پیشنهادی در حلال دی‌کلرومتان.



شماي ۲. مسير پيشنهادهی برای واکنش مهاجرت لیگاند کی‌لیت dppe.

عمل می‌کند (IM. 1). این بخش آزاد فسفین می‌تواند به دیگر کمپلکس‌های آلی فلزی پلاتین با گروه‌های ترک‌کننده مناسب متصل شود. به همین صورت، واکنش با کمپلکس ۳ با دو گروه ترک‌کننده مناسب، یک کمپلکس دو هسته‌ای ناپایدار به شکل IM.2 را ایجاد می‌کند که می‌تواند شکسته شود تا کمپلکس ۴ پایدارتر با لیگاند کی‌لیت dppe ساخته شود و ارگانوپلاتین سیکلومتاله‌شده ۱' تشکیل شود. با پیشنهاد سازوکار برای این نوع واکنش‌ها، می‌توان روشی

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله یکی از نمونه‌های نادر از مهاجرت لیگاند dppe کی‌لیت بین دو کمپلکس فلزی ارائه شده است که از طریق ایجاد یک حدواسط حاوی لیگاند پل ساز dppe رخ می‌دهد. کمپلکس سیکلومتاله ارگانوپلاتینی (II) دارای کی-لیت dppe، ایزومر دیگری با ۱۳ کیلوژول برمول پایداری کمتری دارند که در آن حلقه سیکلومتاله‌شده بسته است و dppe به‌عنوان لیگاند تک دندان به با یک بخش فسفین آزاد

- [13] J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones, G.K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 347.
- [14] P. Alam, G. Kaur, C. Climent, S. Pasha, D. Casanova, P. Alemany, A. Roy Choudhury, I.R. Laskar, *Dalton Trans.* 43 (2014) 16431.
- [15] M.G. Haghghi, M. Rashidi, S.M. Nabavizadeh, S. Jamali, R.J. Puddephatt, *Dalton Trans.* 39 (2010) 11396.
- [16] S.M. Nabavizadeh, M.G. Haghghi, A.R. Esmaeilbeig, F. Raoof, Z. Mandegani, S. Jamali, M. Rashidi, R.J. Puddephatt, *Organometallics* 29 (2010) 4893.
- [17] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

برای تهیه خانواده‌ای از کمپلکس‌های دو هسته‌ای نامتقارن با لیگاند پل‌ساز dppe را پیشنهاد نمود. این کمپلکس‌های دو هسته‌ای نامتقارن می‌توانند دارای ویژگی‌های ساختاری جالبی باشند.

#### سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید بهشتی صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

#### مراجع

- [1] M. Albrecht, *Chem. Rev.* 110 (2009) 576.
- [2] S. Jamali, S.M. Nabavizadeh, M. Rashidi, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5441.
- [3] J.S. Owen, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8247.
- [4] J.S.R. Berenguer, E. Lalinde, M.T. Moreno, S. Sánchez, J. Torroba, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11665.
- [5] S.M. Nabavizadeh, H. Amini, H.R. Shahsavari, M. Namdar, M. Rashidi, R. Kia, B. Hemmateenejad, M. Nekoeinia, A. Ariafard, F.N. Hosseini, *Organometallics*, 30 (2011) 1466.
- [6] M.S. Sangari, M.G. Haghghi, S.M. Nabavizadeh, M. Kubicki, M. Rashidi, *New J. Chem.* 41 (2017) 13293.
- [7] M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1099 .
- [8] N. Elgrishi, D.A. Kurtz, J.L. Dempsey, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 239.
- [9] S. Muratsugu, N. Maity, H. Baba, M. Tasaki, M. Tada, *Dalton Trans.* 46 (2017) 3125.
- [10] Z. Hassan, A. Al-Harrasi, T. Rizvi, J. Hussain, P. Langer, *Synthesis* 49 (2017) 557.
- [11] P.A. Mane, S. Dey, K.V. Vivekananda, *Tetrahedron Lett.* 58 (2017) 25.
- [12] B.E. Barton, T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14877.