

سنتر یک کمپلکس پایدار ارگانوپالادیم (IV) از یک کمپلکس دی‌متیل پالادیم (II) به روش اکسایش هوزی

مرضیه دریانورد*

دانشکده شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان، ایران
تاریخ دریافت: 1397/4/16 تاریخ پذیرش: 1397/6/26

تعدادی از کمپلکس‌های آلی فلزی پالادیم (II) و (IV) با فرمول‌های $[PdMe_2(COD)]$ ، $[PdMe_2(Tp^*)]$ و $[PdMe_3(Tp^*)]$ سنتز و شناسایی شدند. ابتدا کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ به وسیله متیل‌دار شدن کمپلکس $[Pd(COD)Cl_2]$ با استفاده از محلول Me_2CuLi تهیه شد. سپس از واکنش کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ با KTp^* ، کمپلکس $[Pd^II Me_2(Tp^*)]$ بدست آمد. همچنین، اکسایش کمپلکس $[Pd^II Me_2(Tp^*)]$ به روش هوزی مورد بررسی قرار گرفت. اکسایش هوزی آسان کمپلکس $[Pd^II Me_2(Tp^*)]$ منجر به تولید یک کمپلکس پایدار آلی فلزی $Pd(IV)$ $[Pd^IV Me_3(Tp^*)]$ شد. واکنش‌پذیری بالای کمپلکس $[Pd^II Me_2(Tp^*)]$ در اکسایش هوزی آن ممکن است به دلیل توانایی لیگاند Tp^* در پایداری کمپلکس هشت‌وجهی $Pd(IV)$ باشد. مطالعه بلورنگاری پرتو-X کمپلکس $[Pd^IV Me_3(Tp^*)]$ نشان می‌دهد که این کمپلکس دارای ساختار هشت‌وجهی است و یک آرایش هندسی متقارن شبه- C_{3v} دارد. کمپلکس $[Pd^IV Me_3(Tp^*)]$ هم در حالت جامد و هم در حالت محلول در دمای محیط بسیار پایدار بوده و منجر به حذف اتان نمی‌شود. ترمولیز (گرماکافت) کمپلکس $[Pd^IV Me_3(Tp^*)]$ به منظور بررسی واکنش‌پذیری آن در تشکیل پیوند C-C و حذف کاهشی اتان در دمای $70^\circ C$ در حلال C_6D_6 با روش 1H NMR مورد مطالعه قرار گرفت. واکنش‌پذیری کمپلکس $[Pd^IV Me_3(Tp^*)]$ نسبت به واکنش حذف کاهشی و تشکیل پیوند C-C بسیار کم است، که دلیل آن پایداری زیاد ناشی از آرایش متقارن شبه- C_{3v} است.

کلید واژه: اکسایش هوزی، حذف کاهشی، کمپلکس‌های آلی فلزی، کمپلکس‌های پالادیم (IV)، کوپل C-C

مقدمه

ضروری است.

سیستم کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ دیدگاه جدیدی را در مورد اطلاعات مکانیسمی و همچنین کاربردهای سنتزی ارائه می‌کند. با توجه به پیشرفت‌های اخیر در شیمی $Pd(IV)$ ، این کمپلکس‌ها مزایای قابل‌توجهی نسبت به سیستم کاتالیستی $Pd(0)/Pd(II)$ دارند. به‌عنوان مثال: 1) کمپلکس‌های $Pd(IV)$ اغلب در برابر فرآیند حذف هیدروژن β (β -H) مقاوم هستند و واکنش‌های مختلف مربوط به حدواسط‌های $Pd(IV)$ را ممکن می‌سازند؛ 2) کمپلکس‌های $Pd(IV)$ معمولاً به سهولت فرآیند حذف کاهشی را انجام می‌دهند و پیوندهای مختلفی در شرایط ملایم در نتیجه حذف کاهشی تشکیل می‌شوند. بنابراین، پیوندهای تشکیل شده از طریق شیمی $Pd(IV)$ ، تنوع بیشتری در مقایسه با فرآیندهای کاتالیستی $Pd(0)/Pd(II)$ دارند؛ 3) واکنش‌های کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ شرایط ساده‌ای دارند و نیاز به محافظت در برابر هوا و رطوبت ندارند؛ 4) واکنش‌های کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ توانایی تحمل گروه‌های عاملی مختلف را نسبت به واکنش‌های کاتالیستی $Pd(0)/Pd(II)$ دارند. به عنوان مثال برخی از گروه‌های عاملی مانند C-Br، در فرآیند کاتالیستی $Pd(0)/Pd(II)$ بسیار واکنش‌پذیر هستند، درحالی‌که در شرایط کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ پایدار هستند؛ 5) در برخی موارد، فرآیندهای کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ منجر به ایجاد تغییراتی می‌شوند که انجام آن‌ها از طریق واکنش‌های کاتالیستی $Pd(0)/Pd(II)$ بسیار مشکل است.

اکسیدکننده‌های مختلفی شامل اکسیدکننده‌های معدنی مانند دی‌هالوژن-ها، اکسون و اکسیدکننده‌های آلی مانند آلکیل هالیدها، پراکسیدها و $PhI(OAc)_2$ ، برای تهیه کمپلکس‌های $Pd(IV)$ از ترکیب‌های $Pd(II)$ مربوطه استفاده شده‌اند. یکی از متداول‌ترین روش‌های تهیه کمپلکس‌های $Pd(IV)$ ، اکسایش کمپلکس‌های $Pd(II)$ با دی‌هالوژن‌ها است. نخستین کمپلکس‌های ارگانوپالادیم (IV) پایدار در دمای محیط از طریق اکسایش کمپلکس‌های $[Pd^II(C_6F_5)_2(chel)]$ (chel = اتیلان دی‌آمین، 1،2- پروپیلان دی‌آمین، 10،1- فنانترویلین و 2،1- بی‌پیریدین) با گاز کلر در سال 1975 سنتز شدند [2]. همچنین برخی از کمپلکس‌های $Pd(IV)$ توسط

اگرچه شیمی $Pd(0)$ ، $Pd(I)$ و $Pd(II)$ به خوبی شناخته شده است اما کمپلکس‌هایی از پالادیم با حالت اکسایش بالاتر مانند $Pd(IV)$ ، کمتر متداول هستند. این وضعیت در سال‌های اخیر تغییر کرده و تعداد زیادی از کمپلکس‌های $Pd(IV)$ سنتز و شناسایی شده‌اند که شاهد و مدرکی برای واکنش‌های کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ هستند.

برخلاف پلاتین که حالت اکسایش +4 آن از سال 1907 با سنتز کمپلکس $[PtIME_3]_4$ شناخته شده بود [1]، پالادیم به‌طور کلی با حالت‌های اکسایش صفر، +1 و +2 شناخته می‌شد و پس از آن نیز فقط چند نمونه از کمپلکس‌های $Pd(IV)$ مانند $[PdCl_3(C_6F_5)(bpy)]$ شناخته شده بود [2]. بنابراین، کمپلکس‌های ارگانوپالادیم (IV) خیلی کم مورد مطالعه قرار گرفته بودند تا این‌که در سال 1986 اولین کمپلکس تری‌آکیل‌پالادیم (IV) $[PdIME_3(bpy)]$ سنتز و با روش بلورنگاری پرتو-X شناسایی شد [3]. از آن زمان به بعد، تلاش‌های زیادی در مورد تهیه و شناسایی کمپلکس‌های $Pd(IV)$ انجام گرفت [4]. کمبود نمونه‌های کاتالیستی کمپلکس‌های $Pd(IV)$ به دلیل پایداری ضعیف آن‌ها در چرخه کاتالیستی بود. با وجود این چالش‌ها، در سال‌های اخیر به دلیل انواع اکسیدکننده‌های جدید تغییرات قابل توجهی در این مورد مشاهده شده است [5]. با استفاده از اکسیدکننده‌های مناسب، کمپلکس‌های $Pd(IV)$ که قبلاً به عنوان حدواسط-های گذار در نظر گرفته می‌شدند، جداسازی و با روش بلورنگاری پرتو-X شناسایی شده‌اند. جداسازی کمپلکس‌های $Pd(IV)$ ، امکان مطالعات دقیق ساختار و همچنین بررسی واکنش‌پذیری کاتالیستی آن‌ها را فراهم می‌کند. این امر به نوبه خود می‌تواند به درک بهتر و طراحی واکنش‌های کاتالیستی $Pd(II)/Pd(IV)$ کمک کند. از آنجا که فرآیند حذف کاهشی به آسانی در دمای محیط و یا در دمای پایین‌تر از آن روی می‌دهد، حضور لیگاند‌های الکترون دهنده قوی برای پایداری کمپلکس‌های $Pd(IV)$

است. در حالی که اغلب واکنش‌های هوزی کاتالیز شده با پالادیم، شامل تشکیل کمپلکس‌های Pd(0) و اکسایش دوباره آن‌ها با O₂ هستند [34-36]، حضور کمپلکس‌هایی با حالت اکسایش بالا، مانند Pd(III) یا Pd(IV)، اخیراً در تعدادی از واکنش‌های هوزی پیشنهاد شده است [18-21].

بمطور کلی، کمپلکس‌های Pd(IV) واکنش‌پذیری بالایی دارند. در بیشتر موارد، مشابه با Pd(II)، حذف کاهشی در مرکز Pd(IV) اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن و کربن-هترواتم می‌شود. هنگامی که امکان انجام افزایش اکسایشی و حذف کاهشی برای کمپلکس‌های Pd(IV) آشکار شد، چرخه کاتالیستی مربوط به آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفت. در سال‌های اخیر، بسیاری از واکنش‌ها برای ایجاد پیوندهای C-C و C-E (= E هترواتم) جدید از طریق چرخه کاتالیستی Pd(II)/Pd(IV) گسترش یافته‌اند. واکنش‌پذیری منحصر به فرد کمپلکس‌های Pd(IV) به عنوان کاتالیست در واکنش‌های فعال‌سازی پیوند C-H آرن‌ها و آلکان‌ها [22-27] و همچنین دو عاملی‌دار شدن پیوند چندگانه [8، 28، 29]، به‌عنوان ویژگی برجسته شیمی Pd(IV) شناخته شده است. با توجه به واکنش‌پذیری و فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های Pd(IV)، در سال‌های اخیر بسیاری از پژوهشگران در این زمینه مطالعه کرده و تعداد زیادی از کمپلکس‌های Pd(IV) را سنتز و بررسی کرده‌اند [30-34]. بنابراین، در این پروژه به دلیل اهمیت کمپلکس‌های Pd(IV) در واکنش‌های کاتالیستی مختلف، ابتدا کمپلکس‌های آلی‌فازی Pd(II)، با فرمول‌های [PdMe₂(COD)] و [K[PdMe₂(Tp*)]] با استفاده از لیگاند هیدروتربیس (3، 5-دی‌متیل‌پیرازولیل) بورات (Tp*) به عنوان لیگاند کاتالیست الکترون‌دهنده قوی سنتز و شناسایی شدند. سپس اکسایش هوزی کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)]] از طریق دمیدن هوا در محلول استونی آن بررسی شد، که منجر به تهیه کمپلکس‌های Pd(IV) با فرمول [PdMe₃(Tp*)] شد. این کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های مختلف تجزیه عنصری، طیف‌بینی ¹H NMR و ¹³C{H} NMR و همچنین بلورنگاری پرتو X-شناسایی شدند. همچنین ترمولیز (گرماکافت) کمپلکس سنتز شده [PdMe₃(Tp*)] به منظور بررسی واکنش‌پذیری آن در تشکیل پیوند C-C، با روش ¹H NMR مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و حلال‌ها

ترکیب‌های [Pd(COD)Cl₂] و پنتاسیم هیدروتربیس (3، 5-دی‌متیل-پیرازولیل) بورات (KTP*) و همچنین حلال‌های دی‌اتیل‌اتر، استون، THF، C₆D₆ و استون-d₆ از شرکت استرم میکال تهیه شدند. بنزوفنون و محلول 1/6 M منیل لیتیم در دی‌اتیل‌اتر از شرکت سیگما خریداری شدند. نمک‌های سدیم سیانید و مس (I) یدید نیز از شرکت مرک تهیه شدند. حلال‌های دی‌اتیل‌اتر، THF و C₆D₆ با استفاده از سدیم و بنزوفنون به مدت 3 روز و حلال‌های استون و استون-d₆ با استفاده از غریبال مولکولی به مدت 2 روز خشک (آبگیری) شدند و سپس با استفاده از خط خلاء و با روش "انجماد-پمپ-ذوب" اکسیژن‌زدایی شدند.

دستگاه‌ها

تمام مراحل آماده‌سازی، سنتز، خالص‌سازی و تبلور کمپلکس‌ها

الزویبر و همکارانش سنتز شده‌اند. در مطالعه آن‌ها، کمپلکس‌های پالاداسایکلوپنتادی‌ان شامل لیگاند‌های کاتالیست نیتروژنی با دی‌هالوژن‌ها در دمای پایین اکسید شده و منجر به تولید کمپلکس‌های Pd(IV) شدند که به دلیل پایداری بسیار کم آن‌ها تنها با روش طیف‌بینی ¹H NMR شناسایی شدند [6، 7]. از پراکسیدها مانند (O₂CPh)₂، نیز به عنوان اکسیدکننده‌های مناسبی برای تولید کمپلکس‌های Pd(IV) در دمای بسیار پایین استفاده شده است [8]. علاوه بر پراکسیدها، (SPh)₂ و (SePh)₂ نیز می‌توانند به عنوان اکسیدکننده برای تشکیل کمپلکس‌های Pd(IV) استفاده شوند. در این سیستم‌ها، از لیگاند‌های آلکیل-σ-دهنده همراه با لیگاند‌های کاتالیست نیتروژنی برای پایداری کمپلکس‌های Pd(IV) استفاده شده است. قابل ذکر است که حضور هترواتم‌ها در کمپلکس‌های Pd(IV) مهم است، زیرا فرصتی را برای مطالعه تشکیل پیوند کربن-هترواتم از طریق مکانیسم حذف کاهشی فراهم می‌کند [9]. همچنین کنتی و همکارانش نشان دادند که کمپلکس‌های Pd(II) می‌توانند با استفاده از هیدروژن پراکسید (H₂O₂)، اکسید شده و کمپلکس‌های دی‌هیدروکربیل‌هیدروکسیل‌پالادیم (IV) دارای لیگاند هیدروتربیس (پیرازولیل) بورات (Tp) را تولید کنند [10]. قابل ذکر است که با استفاده آب به جای H₂O₂ نیز، محصول مشابهی به دست آمده است. این رفتار می‌تواند ناشی از پتانسیل کاهشی پایین این کمپلکس‌های Pd(II) باشد که توسط لیگاند‌های الکترون‌دهنده قوی آلکیل و Tp حمایت می‌شوند.

نخستین مطالعات درباره افزایش اکسایشی آلکیل‌ها به کمپلکس‌های Pd(II)، توسط کنتی و همکارانش انجام شده است [4]. آن‌ها در طی مطالعه کمپلکس‌های مونو- و دی-متیل‌پالادیم (II) نشان دادند که کمپلکس [PdMe₂(bpy)] به سرعت با MeI واکنش داده و کمپلکس *fac*-[PdMe₃] را تولید می‌کند [3]. مطالعات ¹H NMR و واکنش افزایش اکسایشی یدومتان به کمپلکس [PdMe₂(bpy)] در حلال استون-d₆ نشان داد که قبل از تشکیل کمپلکس خنثی [PdIME₂(bpy)]، یک گونه کاتیونی تشکیل می‌شود که نشان دهنده مکانیسم SN₂ برای این واکنش می‌باشد [11]. همچنین در این مطالعات برای اولین بار ساختار یک کمپلکس Pd(IV) توسط بلورنگاری پرتو X- به دست آمد که مدرک مهمی برای تأیید حدواسط‌های تری‌آلکیل‌پالادیم (IV) ناپایدار پیشنهاد شده بود [12]. واکنشگرهای ید فوق ظرفیتی نیز، اکسیدکننده‌های مناسبی برای اکسایش کمپلکس‌های Pd(II) به کمپلکس‌های Pd(IV) هستند [13]. نخستین بار ون‌کوتن و همکارانش نشان دادند که کمپلکس‌های گاز انبری دارای لیگاند-های پل می‌توانند با استفاده از PhICl₂ به کمپلکس‌های دی‌پالادیم (IV) تبدیل شوند [14].

بنابراین، لیگاند‌ها نقش مهمی را در پایداری کمپلکس‌های Pd(IV) ایفا می‌کنند. به‌طور کلی، لیگاند‌های دو دندانه یا سه دندانه با اتم‌های σ-دهنده کربن یا نیتروژن برای تشکیل کمپلکس‌های Pd(IV) ضروری هستند. وجود بار منفی روی این لیگاند‌ها چگالی الکترونی روی مرکز Pd را افزایش می‌دهد و فرآیند اکسایش را آسان‌تر می‌کند. همچنین اثر کاتالیست شدن لیگاند‌های چند دندانه برای پایداری کمپلکس‌های Pd(IV) مناسب است. بدون شک، پتانسیل اکسایش بالای اکسیدکننده‌های استفاده شده نیز نقش مهمی در اکسایش کمپلکس‌های Pd(II) به Pd(IV) دارد. با این حال، اکسایش هوزی یک روش اقتصادی و سبز برای سنتز انواع ترکیباتی است که از طریق واکنش‌های اکسایش به دست می‌آیند و سنتز کمپلکس‌های Pd(IV) از کمپلکس‌های Pd(II) یکی از مهم‌ترین این واکنش‌ها

صافی در یک بالن به بیرون از گلوباکس منتقل شده و حلال آن به وسیله خط خلاء در دمای صفر درجه سانتی‌گراد تبخیر گردید. وزن رسوب بی‌رنگ به‌دست آمده 151/9 گرم و بازده واکنش 71% بود. کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ با روش‌های تجزیه عنصری و 1H NMR بررسی شد. نتایج تجزیه عنصری ترکیب $(244/49 g mol^{-1})$ $C_{10}H_{18}Pd$: نظری؛ $C = \%49/08$ ، $H = \%7/36$ ، تجربی؛ $C = \%49/35$ ، $H = \%7/41$.

1H NMR (C_6D_6 , δ (ppm)): 0/915 (s, 6H, Pd-Me); 1/847 (q, 8H, $-CH_2$); 5/179 (q, 4H, $-CH$).

سنتر و خالص‌سازی کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در گلوباکس

در یک بالن دو دهانه 25 میلی‌لیتری عاری از هوا و مجهز به همزن مغناطیسی که در دمای $5^\circ C$ سرد شده بود، مقدار 0/450 میلی‌مول (0/110 گرم) کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ در 6 میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر سرد، حل شد. در یک بشر 5 میلی‌لیتری، 0/560 میلی‌مول (0/190 گرم) KTp^* در 2 میلی‌لیتر THF خشک، حل گردید و به تدریج به محلول کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ در دمای $5^\circ C$ اضافه شد. محلول بی‌رنگ به‌دست آمده به مدت 1/5 ساعت در دمای $5^\circ C$ و تحت اتمسفر آرگون همزده شد. بالن به بیرون از گلوباکس منتقل شده و مخلوط واکنش به مدت 30 دقیقه نیز در دمای محیط همزده شد و سپس حلال آن با خط خلاء در دمای محیط تبخیر شده و دوباره به گلوباکس منتقل گردید (شمای 3). رسوب به‌دست آمده با دی‌اتیل‌اتر استخراج شد و سپس بر روی فریت با منافذ ریز صاف گردید. محلول زیر صافی که حاوی کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ بود، حلال آن با استفاده از خط خلاء تبخیر شد و رسوب کرم رنگی به‌دست آمد. وزن رسوب به‌دست آمده 0/180 گرم و بازده واکنش 85% بود. کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ با روش‌های تجزیه عنصری و 1H NMR شناسایی شد. نتایج تجزیه عنصری ترکیب $(472/21 g mol^{-1})$ $C_{17}H_{28}BKN_6Pd$: نظری؛ $C = \%43/20$ ، $H = \%5/93$ ، $N = \%17/78$ ، تجربی؛ $C = \%43/09$ ، $H = \%5/79$ ، $N = \%17/56$.

1H NMR (C_6D_6 , δ (ppm)): 0/117 (s, 6H, Pd-Me); 1/798 (s, 3H, کوئوردینه نشده pz-Me); 1/997 (s, 3H, کوئوردینه نشده pz-Me); 2/350 (s, 6H, کوئوردینه شده pz-Me); 2/467 (s, 6H, کوئوردینه شده pz-Me); 5/674 (bs, 3H, pz-CH).

سنتر و خالص‌سازی کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ از طریق اکسایش

هوازی کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در یک لوله NMR عاری از هوا در گلوباکس تحت اتمسفر آرگون، مقدار 0/021 میلی‌مول (0/10 میلی‌گرم) کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در حداقل حلال استون خشک حل شد و سپس به بیرون از گلوباکس منتقل شده و به مدت 15 دقیقه هوا در آن دمیده شد (شمای 4). محلول بی‌رنگ ابتدایی بلافاصله پس از دمیدن هوا به زرد روشن تغییر رنگ داد. سپس حلال آن با استفاده از خط خلاء تبخیر شد و رسوب باقیمانده در حداقل حلال C_6D_6 خشک حل گردید و طیف 1H NMR آن ثبت شد. حلال آن دوباره با استفاده از خط خلاء تبخیر شده و به گلوباکس منتقل گردید. رسوب به‌دست آمده با دی‌اتیل‌اتر استخراج شد و سپس محلول حاصل برای تبلور در فریزر گلوباکس در دمای $35^\circ C$ قرار داده شد. پس از یک هفته، بلورهای سوزنی شکل بی‌رنگ کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ که مناسب بلورنگاری پرتو-X بودند، تشکیل شدند. وزن بلورهای به دست آمده 3/77 میلی‌گرم و بازده واکنش

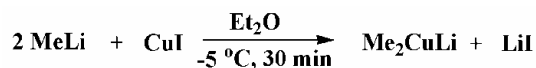
در شرایط بی‌هوازی، تحت اتمسفر آرگون یا نیتروژن و با استفاده از تکنیک‌های خط خلاء، شلنک و گلوباکس انجام شدند.

تجزیه عنصری کمپلکس‌های سنتز شده، با دستگاه Leco CHNS 932 انجام گرفت. طیف‌های 1H NMR و $^{13}C\{H\}$ NMR با استفاده از طیف‌سنج Bruker Avance III 500 MHz ثبت شدند. مطالعات بلورنگاری پراش پرتو-X با دستگاه پراش‌سنج مدل Bruker APEX- DUO CCD مجهز به تک فام‌ساز گرافیتی با تابش $Mo K\alpha$ ($\lambda = 0/71073\text{\AA}$) در دماهای مختلف انجام شدند.

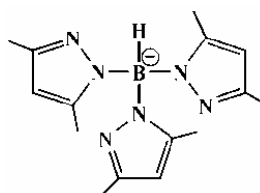
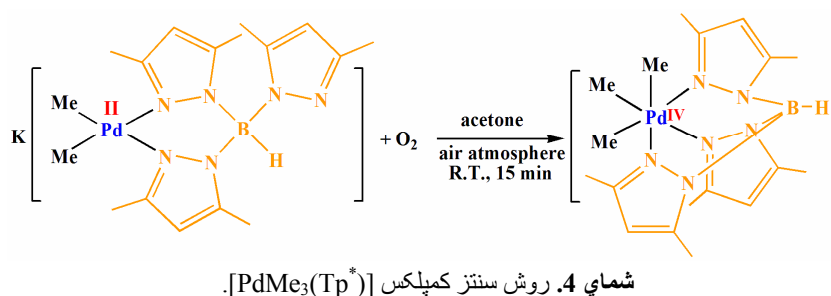
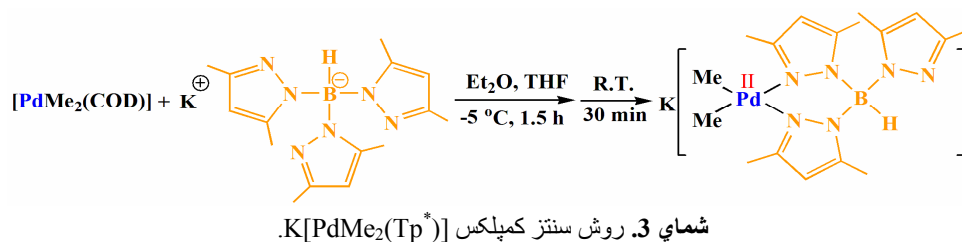
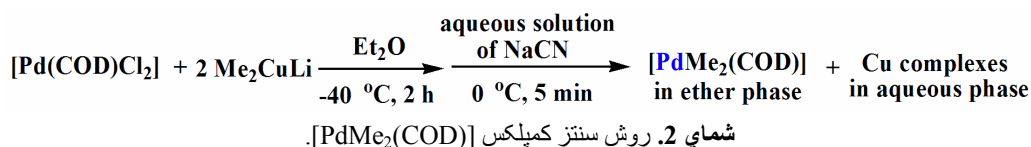
سنتر و خالص‌سازی کمپلکس‌ها

سنتر و خالص‌سازی کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$. برای سنتز کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ از $[Pd(COD)Cl_2]$ ، ابتدا محلول Me_2CuLi تهیه شد [35]. بنابراین، مقدار 1/750 میلی‌مول (0/333 گرم) نمک مس(I) پدید (CuI) در گلوباکس تحت اتمسفر آرگون، در تاریکی وزن و به یک بالن دو دهانه 50 میلی‌لیتری عاری از هوا منتقل شد. سپس دور آن ورق آلومینیومی پیچیده، به بیرون گلوباکس منتقل شده و به وسیله یک پمپ روغنی و با استفاده از خط خلاء، در آن خلاء ایجاد گردید. آن‌گاه به مدت 30 دقیقه در دمای $140^\circ C$ حرارت داده شد و از کرم به زرد تغییر رنگ داد. پس از این‌که دمای آن تا دمای محیط پایین آمد، دوباره به درون گلوباکس منتقل شده و 8/80 میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر خشک (بدون آب) به آن اضافه گردید و سوسپانسیون حاصل تا دمای $5^\circ C$ سرد شد. آن‌گاه 2/18 میلی‌لیتر محلول 1/6 M متیل لیتیم (3/500 میلی‌مول) قطره قطره به آن اضافه گردید و محلول بی‌رنگ حاصل که حاوی Me_2CuLi بود به مدت 30 دقیقه در دمای $5^\circ C$ تحت اتمسفر آرگون همزده شد (شمای 1). این محلول در فریزر گلوباکس در دمای $35^\circ C$ برای استفاده در مرحله بعدی نگهداری شد.

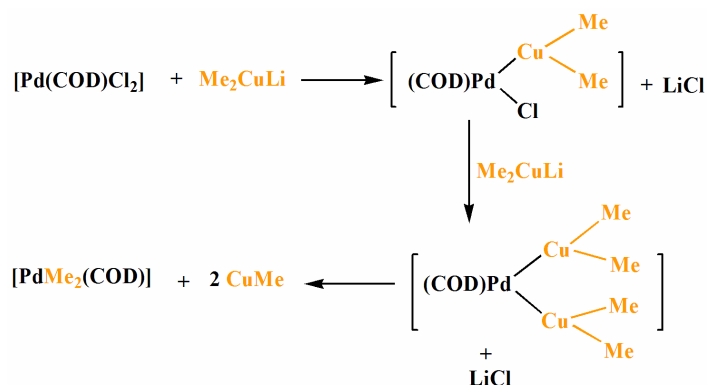
در یک بالن دو دهانه 50 میلی‌لیتری عاری از هوا و مجهز به همزن مغناطیسی، تحت اتمسفر آرگون مقدار 0/875 میلی‌مول (0/250 گرم) از کمپلکس $[Pd(COD)Cl_2]$ در 5 میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر خشک حل شد و سوسپانسیون حاصل با استفاده از نیتروژن مایع تا دمای $40^\circ C$ سرد گردید. سپس محلول Me_2CuLi تهیه شده (1/750 میلی‌مول) قطره قطره به آن اضافه گردید و محلول قرمز رنگ حاصل به مدت 2 ساعت در دمای $40^\circ C$ همزده شد. پس از این‌که دمای آن به تدریج بالا آمده و به دمای صفر درجه سانتی‌گراد رسید، بالن به بیرون از گلوباکس منتقل شده و در حمام یخ بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا دمای آن همچنان صفر درجه سانتی‌گراد باقی بماند. در یک بالن 5 میلی‌لیتری، مقدار اضافی از سدیم سیانید (10/50 میلی‌مول، 0/514 گرم) در 2 میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به مدت 1 ساعت با گاز آرگون اکسیژن‌زدایی شد و سپس تحت اتمسفر آرگون به وسیله سرنگ و با استفاده از سیستم شلنک به بالن حاوی مخلوط واکنش اضافه گردید و به مدت 5 دقیقه در دمای صفر درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون همزده شد. فاز اتری حاوی کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ ، به وسیله سرنگ و با استفاده از سیستم شلنک به یک بالن 50 میلی‌لیتری حاوی منیزیم سولفات که در آن خلاء ایجاد شده بود و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد قرار داشت، منتقل شد (شمای 2). سپس این بالن به درون گلوباکس منتقل شده و در طول شب در فریزر در دمای $35^\circ C$ نگهداری شد تا محلول اتری کاملاً آب‌گیر شود. محلول اتری حاوی منیزیم سولفات، بر روی فریت با منافذ ریز صاف شد و محلول زیر



شمای 1. روش تهیه محلول Me_2CuLi .



شکل 1. ساختار مولکولی لیگاند هیدروتریس (3،5-دی‌متیل‌پیرازولیل) بورات (Tp^*).



شمای 5. مکانیسم پیشنهادی برای واکنش متیل‌دار شدن کمپلکس $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ با Me_2CuLi [36].

واکنش MeLi با کمپلکس [Pd(COD)Cl₂] منجر به متیل‌دار شدن کمپلکس [Pd(COD)Cl₂] نشد، در حالی که Me₂CuLi آن را با بازده خوبی متیل‌دار کرده و منجر به تولید کمپلکس [PdMe₂(COD)] گردید. دلیل این امر، الیگومر شدن MeLi در نتیجه تجمع آن می‌باشد که منجر به کاهش فعالیت آن می‌گردد. یکی از عوامل موثر بر درجه الیگومر شدن MeLi حلال مورد استفاده است، به طوری که در حلال‌های اتری به صورت تترامر و در حلال‌های هیدروکربنی مانند بنزن به صورت هگزامر وجود دارد [37-39]. با توجه به مکانیسم پیشنهاد شده در مراجع، نسبت استوکیومتری Me₂CuLi به کمپلکس [Pd(COD)Cl₂]، 2 به 1 است (شمای 5) [36]. ترکیب CuMe حاصل، با استفاده از محلول اشیاعی از سدیم سیانید به کمپلکس‌هایی از مس(I) سیانید تبدیل شده و وارد فاز آبی گردید و از فاز اتری حاوی کمپلکس [PdMe₂(COD)] جدا شد. کمپلکس [PdMe₂(COD)] به‌دست آمده، نسبت به دما بسیار حساس است و در دمای محیط به راحتی تجزیه شده و منجر به تولید ذرات سیاه رنگ Pd(0) می‌شود. بنابراین، همه مراحل خالص‌سازی و جداسازی این کمپلکس در دمای صفر درجه سانتی‌گراد انجام گرفت و همچنین همه ظروف شیشه‌ای قبل از استفاده تا دمای صفر درجه سانتی‌گراد سرد شدند. سپس، در نتیجه واکنش کمپلکس [PdMe₂(COD)] با نمک KTp* در حلال دی‌اتیل‌اتر در دمای 5- °C و تحت اتمسفر آرگون، لیگاند COD با لیگاند Tp* جایگزین شده و کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)] با بازده 85% تهیه شد (شمای 3). به دلیل نامحلول بودن نمک KTp* در دی‌اتیل‌اتر، ابتدا آن را در THF حل کرده و سپس به ظرف واکنش افزوده شد. تبلور این کمپلکس به روش تبخیر آرام از محلول اتری آن در دمای 35- °C در فریزر گلاوباکس صورت گرفت و بلورهای زرد رنگ کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)] پس از یک هفته تشکیل شدند که متأسفانه برای بلورنگاری پرتو-X مناسب نبودند. در این کمپلکس، مرکز Pd(II) به وسیله دو لیگاند متیل و دو اتم نیتروژن از لیگاند Tp* احاطه شده است و حلقه پیرازولی سوم لیگاند Tp*، دور از مرکز فلز قرار گرفته است. همچنین آرایش هندسی اطراف مرکز Pd(II) در این کمپلکس، مسطح مربعی است.

اکسایش هوازی کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)]

با توجه به این‌که واکنش‌های هوازی کاتالیز شده با کمپلکس‌های پالادیم، یکی از مهم‌ترین روش‌های سنتزی در شیمی آلی هستند و یک روش عملی را برای بکارگیری O₂ به عنوان یک اکسیدکننده ارزان قیمت و سبز ایجاد می‌کنند. بنابراین ما تصمیم گرفتیم که اکسایش هوازی کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)] را که مقرون به صرفه است به منظور سنتز یک کمپلکس آلی‌فلزی Pd(IV) مورد بررسی قرار دهیم. اکسایش غیر هوازی کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)] توسط نمک پارا-متوکسی‌بنزن دی‌آزونیوم تترافلئوربورات (pmbd-BF₄) به عنوان یک اکسیدکننده، قبلاً در گروه تحقیقاتی ما مطالعه شده است که منجر به تهیه کمپلکس [Pd^{IV}Me₂(Tp*)] (pmbd) شد [40].

بنابراین، کمپلکس سنتز شده [K[PdMe₂(Tp*)] در گلاوباکس در حلال استون خشک حل گردید و سپس به بیرون از گلاوباکس منتقل شده و به مدت 15 دقیقه در آن هوا دمیده شد (شمای 4) و مخلوط واکنش در زمان‌های مختلف با روش ¹H NMR بررسی گردید. در اثر اکسایش هوازی کمپلکس [K[PdMe₂(Tp*)]، کمپلکس [PdMe₃(Tp*)] با بازده

40% بود. ساختار و ترکیب بلورهای این کمپلکس با روش‌های طیف‌بینی ¹H NMR و ¹³C{H} NMR، تجزیه عنصری و بلورنگاری پرتو-X بررسی شد.

نتایج تجزیه عنصری ترکیب (C₁₈H₃₁BN₆Pd (448/70 g mol⁻¹)) نظری؛ C = %48/14، H = %6/90، N = %18/72، تجربی؛ C = %47/95، H = %6/72، N = %18/56.

¹H NMR (C₆D₆, δ (ppm)): 1/861 (s, 9H, Pd-Me); 2/183 (s, 9H, pz-Me); 2/250 (s, 9H, pz-Me); (5/588s, 3H, pz-CH).
¹³C{H} NMR (C₆D₆, δ (ppm)): 12/863 (3C, Pd-Me); (3 13/365C, pz-Me); 13/450 (3C, pz-Me); 107/322 (3C, pz-CH); 142/906 (3C, pz-C(Me)); 148/962 (3C, pz-C(Me)).

بررسی ترمولیز کمپلکس [PdMe₃(Tp*)] با روش ¹H NMR

در یک لوله NMR عاری از هوا در گلاوباکس، مقدار 0/011 میلی‌مول (5/000 میلی‌گرم) کمپلکس [PdMe₃(Tp*)] در حداقل حلال C₆D₆ خشک حل شد و سپس به بیرون از گلاوباکس منتقل شده و طیف ¹H NMR آن ثبت گردید. آن‌گاه تا دمای 70 °C حرارت داده شد و در زمان‌های مختلف 1، 3، 6، 24، 48، 72 و 96 ساعت، طیف ¹H NMR مخلوط واکنش دوباره ثبت گردید. بازده محصولات با روش انتگرال‌گیری از سطح زیر پیک در طیف ¹H NMR و با استفاده از پیک حلال مورد استفاده (استون-d₆) به عنوان استاندارد داخلی تعیین شد.

نتایج و بحث روی نتایج

سنتز کمپلکس‌های آلی‌فلزی دی‌متیل [Pd(II)]، [PdMe₂(COD)] و [PdMe₂(Tp*)]

توسعه اخیر کمپلکس‌های Pd(IV) در واکنش‌های کاتالیستی مختلف، به ویژه واکنش‌های کوپل کرین-کرین و هترواتم، ما را به سنتز این دسته از کمپلکس‌ها تشویق نمود. همان‌طور که گفته شد، کمپلکس‌های Pd(IV) اغلب ناپایدار هستند و فرآیند حذف کاهشی را به آسانی در دمای محیط انجام می‌دهند. در نتیجه، حضور لیگاند‌های الکترون‌دهنده قوی برای پایداری این کمپلکس‌ها ضروری است. بنابراین، در این پروژه از لیگاند‌های متیل-σ-دهنده همراه با لیگاند کی‌لیت نیتروژنی Tp*، برای پایداری کمپلکس‌های آلی‌فلزی Pd(IV) استفاده شد. لیگاند Tp*، یک لیگاند سه‌دندانه با اتم‌های σ-دهنده نیتروژنی است (شکل 1). حضور این لیگاند کی‌لیت سه‌دندانه، برای پایداری کمپلکس پالادیم(IV) شش‌کوئوردینه هشت‌وجهی سنتز شده، بسیار موثر است. همچنین وجود بار منفی روی این لیگاند و لیگاند‌های متیل، به‌شدت چگالی الکترونی روی مرکز پالادیم را افزایش داده و در نتیجه، فرآیند اکسایش و تهیه کمپلکس-های Pd(IV) را آسان‌تر می‌سازد.

متیل‌دار شدن کمپلکس [Pd(COD)Cl₂] با استفاده از لیتیم دی‌متیل کوپرات (I) (Me₂CuLi)، منجر به تهیه کمپلکس [PdMe₂(COD)] شد (شمای 2) [36]. به این منظور، ابتدا محلول Me₂CuLi بلافاصله قبل از واکنش با کمپلکس [Pd(COD)Cl₂]، با افزایش محلول متیل لیتیم به سوسپانسیون مس (I) پدید در دی‌اتیل‌اتر تحت اتمسفر آرگون تهیه شد (شمای 1) [35]. واکنش‌پذیری Me₂CuLi در متیل‌دار کردن کمپلکس [Pd(COD)Cl₂]، در مقایسه با MeLi بیشتر است. در شرایط مشابه،

هندسی هشتوجهی مرکز Pd(IV)، هم در حالت جامد و هم در حالت محلول در دمای محیط بسیار پایدار بوده و منجر به حذف اتان نمی‌شود. بنابراین، واکنش‌پذیری بالای کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در اکسایش هوازای آن ممکن است به دلیل توانایی لیگاند Tp^* در پایداری کمپلکس هشتوجهی Pd(IV) باشد. همچنین یک انتقال گروه متیل با تشکیل کمپلکس نسبتاً متقارن تری‌متیل Pd(IV) $[PdMe_3(Tp^*)]$ منجر به پایداری بیشتر آن می‌شود.

بررسی طیف‌های NMR

برای شناسایی کمپلکس‌های سنتز شده، طیف‌های 1H NMR و $^{13}C\{H\}$ NMR آن‌ها در حلال‌های استون- d_6 و C_6D_6 خشک و اکسیژن‌زدایی شده در دمای محیط ثبت شدند.

طیف 1H NMR کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$. طیف 1H NMR کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ در حلال C_6D_6 خشک و اکسیژن‌زدایی شده در دمای محیط ثبت شد (شکل 2). در این طیف، پیک یکتایی در میدان بالا در 0/915 ppm مربوط به پروتون‌های دو لیگاند متیل متصل به پالادیم است. همچنین دو پیک چهارتایی در 1/847 و 5/179 ppm به ترتیب مربوط به 8 پروتون متیلنی ($-CH_2-$) و 4 پروتون متینی ($-CH$) لیگاند COD کوئوردینه شده هستند. پیک مشاهده‌شده در ناحیه 7/160 ppm مربوط به حلال C_6D_6 می‌باشد. با توجه به این که کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ در دمای محیط به آرامی تجزیه می‌شود، بنابراین دو پیک چهارتایی ظاهر شده در 2/212 و 5/580 ppm، به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیلنی و متینی لیگاند COD آزاد هستند و پیک یکتایی بسیار ضعیف در 0/799 ppm نیز مربوط به پروتون‌های اتان می‌باشد که حاصل از تجزیه کمپلکس $[PdMe_2(COD)]$ در دمای محیط است.

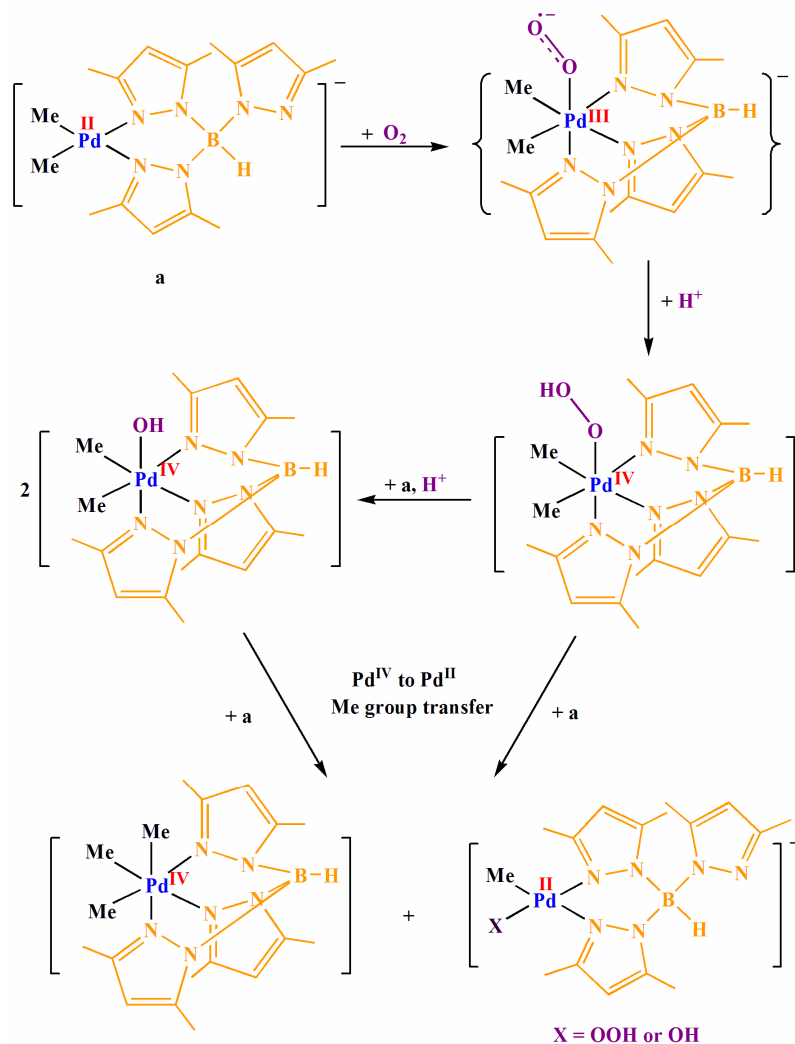
طیف 1H NMR کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$. طیف 1H NMR کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در حلال C_6D_6 خشک و اکسیژن‌زدایی شده در دمای محیط ثبت شد (شکل 3). در این طیف، پیک یکتایی مشاهده شده در 0/117 ppm مربوط به پروتون‌های دو لیگاند متیل متصل به پالادیم است. همچنین دو پیک یکتایی ظاهر شده در 1/798 و 1/997 ppm مربوط به پروتون‌های گروه‌های متیل حلقه پیرازولی کوئوردینه نشده هستند. پروتون‌های گروه‌های متیل دو حلقه پیرازول کوئوردینه شده به پالادیم نیز به صورت دو پیک یکتایی در 2/350 و 2/467 ppm ظاهر شده‌اند. همچنین پروتون‌های متینی ($-CH$) حلقه‌های پیرازول کوئوردینه شده و کوئوردینه نشده به صورت یک پیک یکتایی پهن در 5/674 ppm ظاهر شده‌اند. این پیک پهن حاصل همپوشانی دو پیک مربوط به پروتون‌های متینی حلقه‌های پیرازول کوئوردینه شده و کوئوردینه نشده است.

طیف‌های 1H NMR و $^{13}C\{H\}$ NMR کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$. طیف‌های 1H NMR و $^{13}C\{H\}$ NMR کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ در حلال C_6D_6 خشک و اکسیژن‌زدایی شده در دمای محیط ثبت شدند. در طیف 1H NMR این کمپلکس (شکل 4)، پروتون‌های سه لیگاند متیل متصل به مرکز Pd(IV) به صورت پیک یکتایی در 1/861 ppm ظاهر شده‌اند. این نتیجه، به دلیل حضور سه لیگاند متیل σ -دهنده قوی در کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ است. همچنین با توجه به ساختار و تقارن این کمپلکس، هر سه حلقه پیرازولی لیگاند Tp^* محیط شیمیایی مشابهی دارند. بنابراین، 18 پروتون گروه‌های متیل متصل به حلقه‌های

40% پس از 15 دقیقه در حلال استون به‌دست آمد و پس از گذشت 12 ساعت نیز بازده آن تغییر نکرد (بازده نظری این واکنش بر اساس مکانیسم 50% است [41]). قابل توجه است که کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ در حلال بنزن، در حضور O_2 به مدت 2 روز پایدار است. این نتیجه پیشنهاد می‌کند که حضور پروتون‌ها، اکسایش کمپلکس Pd(II) و کاهش O_2 را راحت‌تر می‌کند [42،43]. قابل ذکر است که کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ قبلاً در گروه تحقیقاتی ما به عنوان یک محصول جانبی از واکنش ترمولیز کمپلکس $[PdMe_2(Tp^*)(pmbd)]$ به‌دست آمده بود [40].

اکسایش هوازای کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ مشابه با اکسایش هوازای کمپلکس‌های $[PdMe_2(^{Bu}N_4)]$ [42] و $[PdMe_2(Me_3tacn)]$ [43] $[N=N',N''=^{Bu}N_4]$ -دی-ترشیو جوتیل-11،2- دی‌ازا [3.3] (6،2) پیریدینوفان و $Me_3tacn=N',N'',N$ -تری‌متیل-7،4،1- تری‌ازا-سایکلونونان)، به احتمال زیاد شامل اکسایش کره داخلی این کمپلکس با O_2 است. بر اساس مطالعات قبلی بر روی مکانیسم اکسایش هوازای کمپلکس‌های دی‌متیل Pt(II) و Pd(II) [42-47]، چنین اکسایش کره داخلی ممکن است شامل تشکیل ابتدایی یک حدواسط Pd(III)-سوپراکسو باشد که در اثر پروتون‌دار شدن در حلال استون، کمپلکس‌های حدواسط Pd(IV)-هیدروپراکسو را تولید می‌کند (شمای 6). حدواسط Pd(IV)-OOH می‌تواند با یک مولکول دیگر از کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ همراه با پروتونه شدن، دو مولکول از کمپلکس Pd(IV)-OH را ایجاد کند [42-45]. تعدادی از کمپلکس‌های مشابه، مانند کمپلکس‌های $[Pt^{IV}Me_2(OOH)]$ [42] و $[Pt^{IV}Me_2(OH)]$ [44-49] حاصل از اکسایش هوازای کمپلکس‌های $Pd^{II}Me_2$ قبلاً جداسازی و از نظر ساختاری شناسایی شده‌اند ولی تاکنون هیچ کمپلکسی از Pd(IV)-OOH و Pd(IV)-OH جداسازی و شناسایی نشده است و تنها حضور آن‌ها به عنوان حدواسط در اکسایش هوازای کمپلکس‌های $Pd^{II}Me_2$ اثبات شده است [42،43]. حدواسط‌های الکترون‌دوست $[Pd^{IV}Me_2(Tp^*)X]$ (OH و OOH = X) به احتمال زیاد یک انتقال گروه متیل را به کمپلکس هسته‌دوست $[K[Pd^{II}Me_2(Tp^*)]]$ انجام می‌دهند و منجر به تولید کمپلکس $[Pd^{IV}Me_3(Tp^*)]$ می‌شوند (شمای 6). انتقال گروه متیل مشابهی از کمپلکس‌های الکترون‌دوست $Pd^{IV}Me_3$ به کمپلکس‌های هسته‌دوست $Pd^{II}Me_2$ و $Pt^{II}Me_2$ قبلاً گزارش شده است [50،51].

اکسایش هوازای کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ مشابه با اکسایش کمپلکس $[Pd^{II}Me_2(^{Bu}_2bpy)]$ می‌باشد که اخیراً گزارش شده است [41]. در این مورد، اکسایش شیمیایی کمپلکس $[Pd^{II}Me_2(^{Bu}_2bpy)]$ با Fe^+ و Ag^+ همراه با انتقال یک گروه متیل، کمپلکس حدواسط ناپایدار $[Pd^{IV}Me_3(^{Bu}_2bpy)]^+$ را تولید می‌کند که به سرعت حذف کاهشی اتان را در دمای محیط پیش می‌برد و محصولی از Pd(II) $[PdMe(^{Bu}_2bpy)(solvent)]^+$ را تولید می‌کند [41]. در مقابل، اکسایش هوازای کمپلکس $[K[PdMe_2(Tp^*)]]$ به دلیل ناپایداری کمپلکس‌های $[Pd^{II}Me(Tp^*)X]$ (OH و OOH = X) تحت شرایط اکسایش بکار رفته، منجر به تولید محصول منومتیل Pd(II) پایدار نمی‌شود. همچنین، برخلاف حدواسط ناپایدار $[Pd^{IV}Me_3(^{Bu}_2bpy)]^+$ که به راحتی در دمای محیط حذف کاهشی اتان را انجام می‌دهد، کمپلکس $[Pd^{IV}Me_3(Tp^*)]$ به دلیل توانایی لیگاند Tp^* برای حمایت از آرایش



شمای 6. مکانیسم پیشنهادی اکسایش هوزی کمپلکس $[(\text{Tp})_2\text{K}[\text{PdMe}]_2]$.

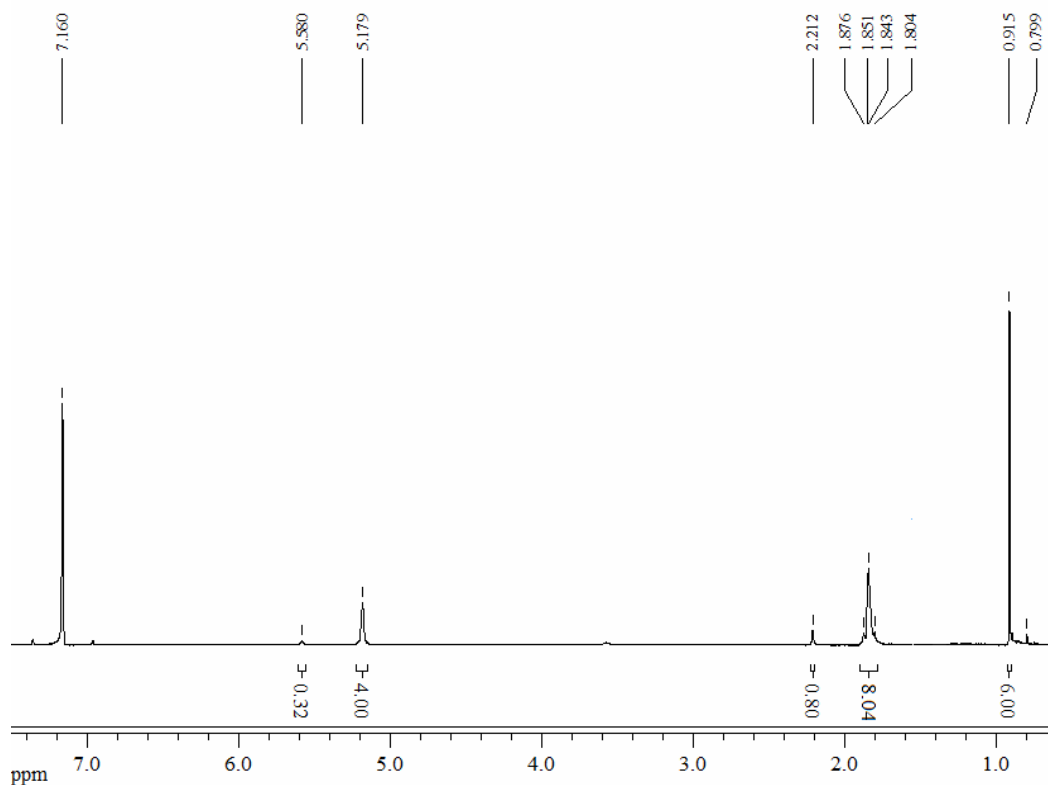
پیرازولی لیگاند Tp^* به صورت دو پیک یک‌تایی با نسبت 1:1 در 142/906 و 2/250 ppm مشاهده می‌شوند. همچنین 3 پروتون متینی لیگاند Tp^* نیز به صورت پیک یک‌تایی در 5/588 ppm ظاهر شده‌اند. پیک مشاهده شده در 7/160 ppm مربوط به حلال C_6D_6 است. همان طور که مشاهده می‌شود، طیف ^1H NMR این کمپلکس در مقایسه با کمپلکس $[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)(\text{pmbd})]$ [40] ساده‌تر است که نشان دهنده تقارن بیشتر کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در مقایسه با آن می‌باشد.

بررسی ساختار بلوری کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$

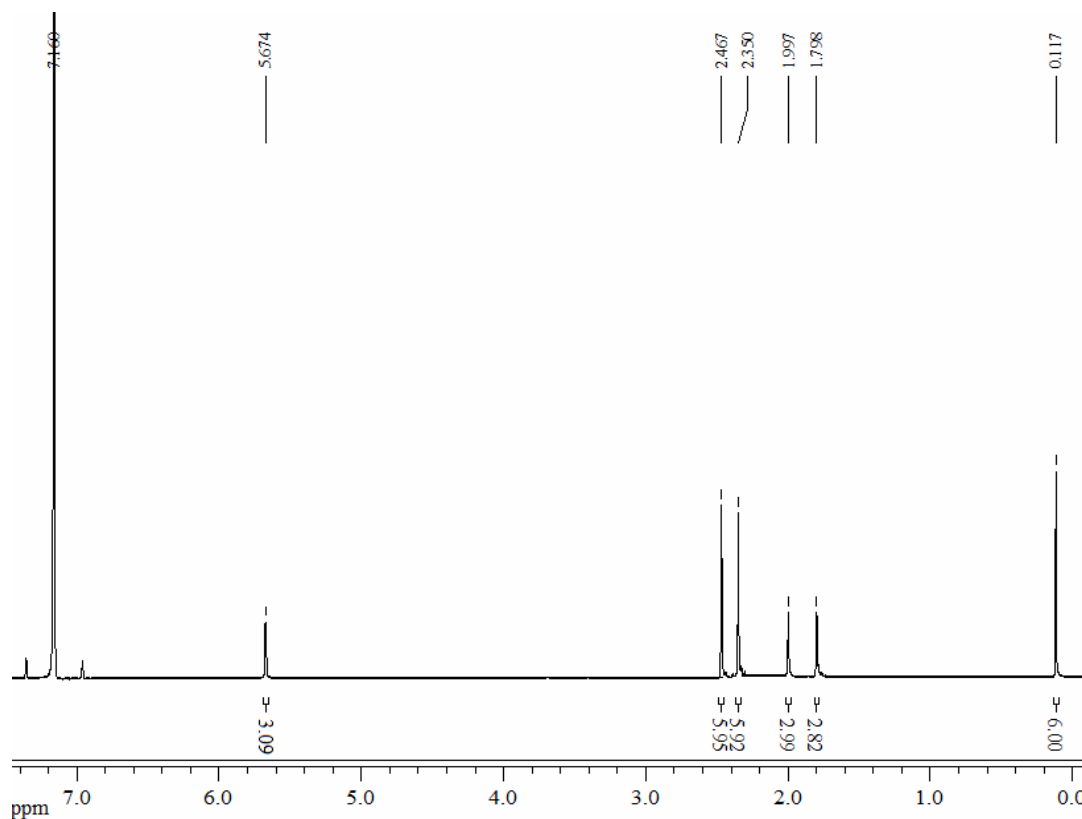
برای بررسی دقیق‌تر ساختار کمپلکس آلی فلزی Pd(IV) سنتز شده، ساختار بلوری آن با دستگاه پراش سنج مدل Bruker APEX مجهز به تک فام‌ساز گرافیتی و با استفاده از تابش $\text{Mo } K\alpha$ با طول موج 0.71073 \AA تعیین شد. ساختار این کمپلکس‌ها با روش‌های مستقیم تحلیل گردید. مکان اتم‌های غیرهیدروژنی به‌طور آنیزوتروپی و DUO CCD مکان اتم‌های هیدروژن به‌طور هندسی ($\text{C-H} = 0.93\text{-}0.97 \text{ \AA}$) مشخص شد.

بلورهای سوزنی شکل بی‌رنگ کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ با تبخیر آرام محلول دی‌اتیل اتری آن در دمای 35°C در گلاوباکس تشکیل شدند. برای مطالعه بلورنگاری پرتو- X آن، تک بلوری از آن به ابعاد

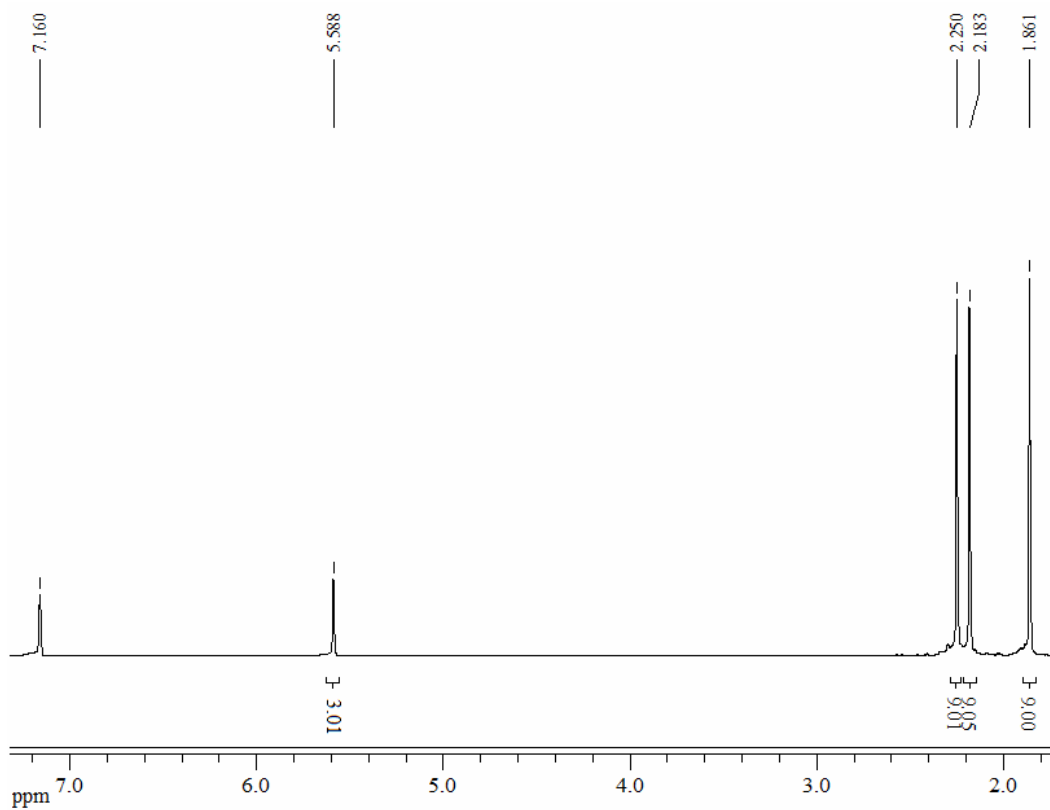
پیرازولی لیگاند Tp^* به صورت دو پیک یک‌تایی با نسبت 1:1 در 142/906 و 2/250 ppm مشاهده می‌شوند. همچنین 3 پروتون متینی لیگاند Tp^* نیز به صورت پیک یک‌تایی در 5/588 ppm ظاهر شده‌اند. پیک مشاهده شده در 7/160 ppm مربوط به حلال C_6D_6 است. همان طور که مشاهده می‌شود، طیف ^1H NMR این کمپلکس در مقایسه با کمپلکس $[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)(\text{pmbd})]$ [40] ساده‌تر است که نشان دهنده تقارن بیشتر کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در مقایسه با آن می‌باشد. در طیف $\{^1\text{H}\} \text{NMR}$ این کمپلکس (شکل 5) به دلیل تقارن بالای آن، 6 خط طیفی مشاهده می‌شود که با ساختار این کمپلکس سازگاری دارد. در این طیف، 3 کربن مربوط به سه لیگاند متیل متصل به پالادیم به صورت یک پیک در 12/863 ppm ظاهر شده‌اند که این مقدار با داده‌های گزارش شده برای کمپلکس مشابه $[\text{PdMe}_3(\text{Tp})]$ سازگاری دارد [52]. همچنین 6 کربن گروه‌های متیل متصل به حلقه‌های پیرازول لیگاند Tp^* به صورت دو خط طیفی با نسبت 1:1 در 13/365 و 13/450 ppm ظاهر شده‌اند. پیک مشاهده شده در 107/322 ppm مربوط به 3 کربن متینی حلقه‌های پیرازولی است. 6 کربن حلقه‌های



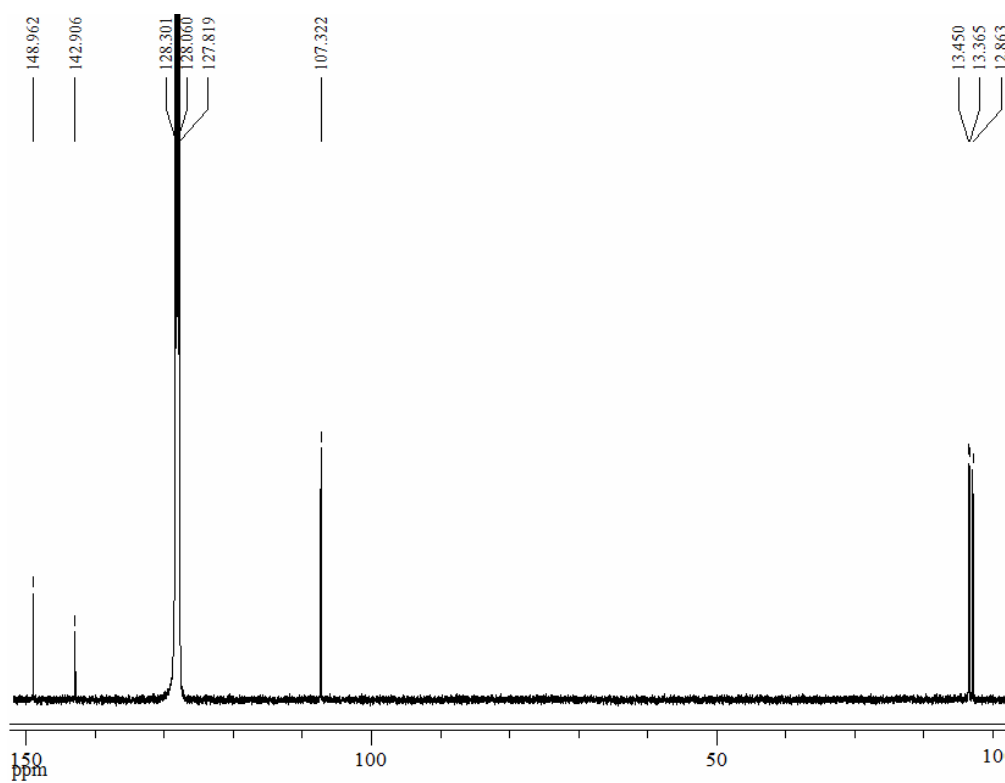
شکل 2. طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{PdMe}_2(\text{COD})]$ در حلال C_6D_6 .



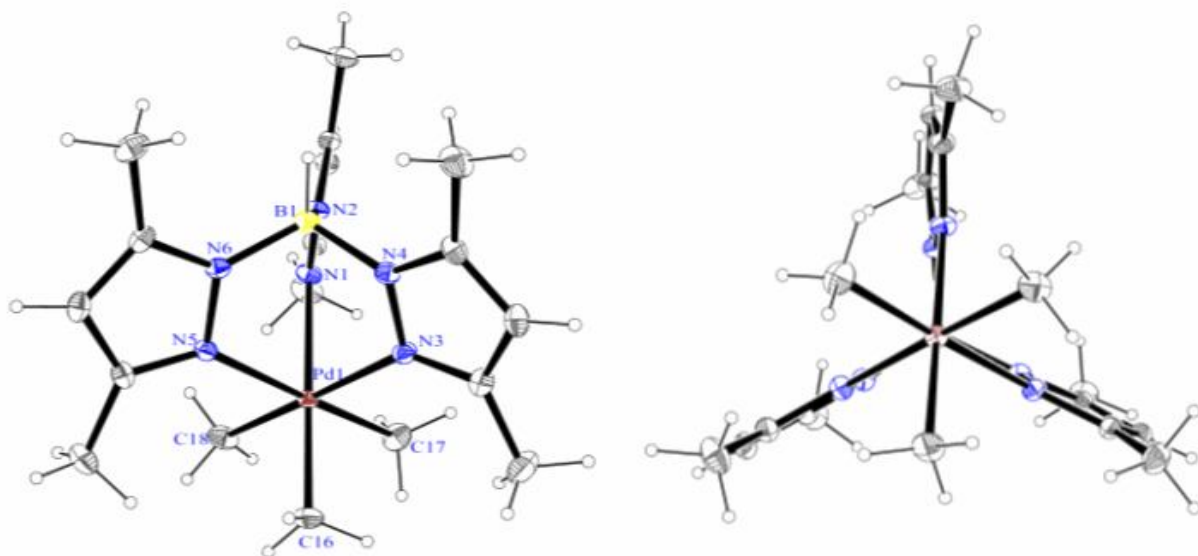
شکل 3. طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{K}[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)]]$ در حلال C_6D_6 .



شکل 4. طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در حلال C_6D_6 .



شکل 5. طیف $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در حلال C_6D_6 .



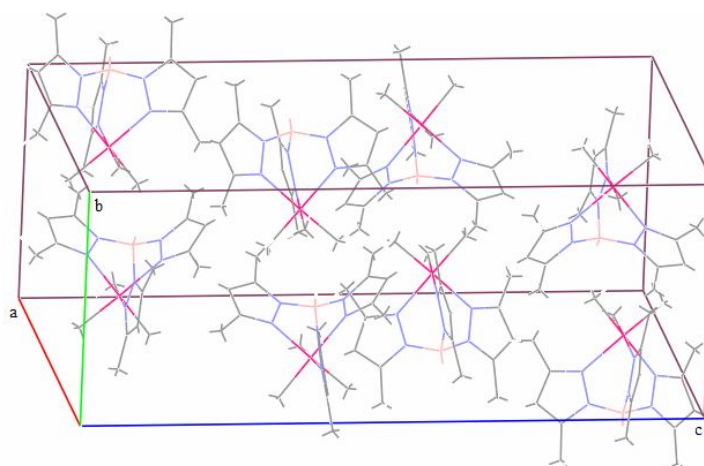
شکل 6. دیاگرام ORTEP کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$ در دو نمای متفاوت.

جدول 1. داده‌های بلورنگاری و پالایش ساختار کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$

| | |
|--|----------------------------------|
| Chemical formula | $C_{18}H_{31}BN_6Pd$ |
| Formula weight | 448.70 |
| Temperature (K) | 110(2) K |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | $Pbca$ |
| a (Å) | 16.3066(9) |
| b (Å) | 9.8567(6) |
| c (Å) | 25.2093(14) |
| β (°) | 90 |
| V (Å ³) | 1329.8(2) |
| Z | 8 |
| Calculated density (mg m ⁻³) | 1.471 |
| Crystal size (mm) | 0.38 × 0.23 × 0.15 |
| $F(000)$ | 1856 |
| θ range (°) | 1.62 to 33.17 |
| Reflections collected | 32099 |
| Independent reflections (R_{int}) | 7727 [R_{int}] = 0.0282] |
| Data/restraints/parameters | 7727/0/248 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.067 |
| Final R indices | $R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0585$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0621$ |
| Range of h, k, l | -25/20, -11/15, -38/38 |

جدول 2. تعدادی از طول و زاویه پیوندهای انتخابی مربوط به کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$

| طول پیوند (Å) | |
|-------------------|------------|
| Pd(1)-C(17) | 2.0397(15) |
| Pd(1)-C(18) | 2.0399(15) |
| Pd(1)-C(16) | 2.0439(16) |
| Pd(1)-N(5) | 2.1925(12) |
| Pd(1)-N(3) | 2.2122(12) |
| Pd(1)-N(1) | 2.2304(13) |
| زاویه پیوندی (°) | |
| C(17)-Pd(1)-C(18) | 87.49(7) |
| C(17)-Pd(1)-C(16) | 87.65(7) |
| C(18)-Pd(1)-C(16) | 87.96(7) |
| C(17)-Pd(1)-N(5) | 177.87(6) |
| C(18)-Pd(1)-N(5) | 92.27(6) |
| C(16)-Pd(1)-N(5) | 94.46(6) |
| C(17)-Pd(1)-N(3) | 94.33(6) |
| C(18)-Pd(1)-N(3) | 178.17(6) |
| C(16)-Pd(1)-N(3) | 91.86(6) |
| N(5)-Pd(1)-N(3) | 85.93(4) |
| C(17)-Pd(1)-N(1) | 93.05(6) |
| C(18)-Pd(1)-N(1) | 93.21(6) |
| C(16)-Pd(1)-N(1) | 178.66(6) |
| N(5)-Pd(1)-N(1) | 84.85(4) |
| N(3)-Pd(1)-N(1) | 86.94(4) |



شکل 7. ساختار انباشته سلول واحد کمپلکس $[PdMe_3(Tp^*)]$.

دمای 70°C ، بازده محصول اتان به 36% افزایش پیدا کرد. بنابراین، حذف کاهشی کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ منجر به تشکیل پیوند C-C و تولید اتان شد. واکنش‌پذیری این کمپلکس برای حذف اتان، مشابه با واکنش‌پذیری کمپلکس‌های $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3(\text{tacn})]^+$ [60] و $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3[(\text{Me}_3\text{tacn})]]^+$ [43] است. قابل توجه است که حذف کاهشی اتان در کمپلکس‌های $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ دارای لیگاندهای سه دندانه مانند Me_3tacn ، tacn و Tp^* در مقایسه با کمپلکس‌های مشابه $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ با لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی، کندتر روی می‌دهد. زیرا در کمپلکس‌های $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ دارای لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی، دسترسی به یک حدواسط پنج کوئوردینه راحت‌تر است [55,41]. همچنین چون کمپلکس‌های $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ دارای لیگاندهای سه دندانه Me_3tacn ، tacn و Tp^* آرایش متقارن شبه- C_3 را در مقایسه با آرایش هشت‌وجهی منحرف شده کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی دارند، در برابر حذف کاهشی اتان پایداری بیشتری از خود نشان می‌دهند. طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش پس از 96 ساعت حرارت در دمای 70°C در شکل 8 نشان داده شده است. این طیف، علاوه بر پیک یکتایی مربوط به پروتون‌های اتان در 0/797 ppm، دارای تعدادی پیک‌های ناشناخته دیگر می‌باشد که ممکن است مربوط به محصول منومتیل $\text{Pd}(\text{II})$ ($[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Me}(\text{Tp}^*)\text{X}]$) تولید شده در نتیجه حذف اتان باشد. جزئیات دقیق مکانیسم این حذف کاهشی و تشکیل پیوند C-C از کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ نیز در حال بررسی است. بنابراین، نتایج حاصل از مطالعه ترمولیز این کمپلکس نشان می‌دهند که کمپلکس‌های $\text{Pd}(\text{IV})$ می‌توانند به عنوان حدواسط‌های پایدار در واکنش‌های آلی به ویژه در واکنش‌های کوپل C-C عمل کنند.

نتیجه‌گیری

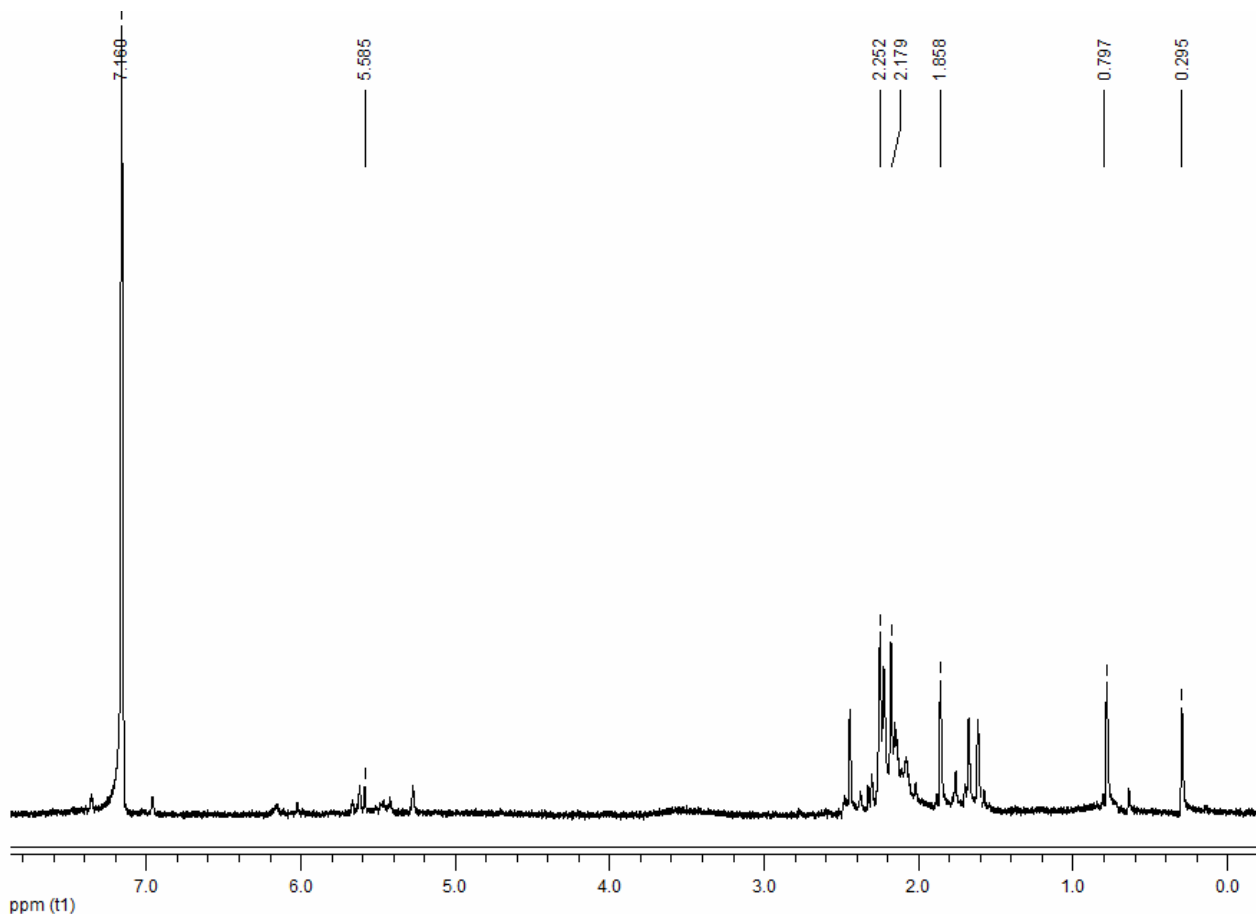
در این پروژه کمپلکس‌های آلی‌فلزی پالادیم(II) و (IV) با فرمول‌های $[\text{PdMe}_2(\text{COD})]$ ، $[\text{K}[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)]]$ و $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ سنتز و شناسایی شدند. با توجه به این‌که کمپلکس‌های $\text{Pd}(\text{IV})$ اغلب ناپایدار هستند و فرآیند حذف کاهشی را به راحتی در دمای محیط انجام می‌دهند، بنابراین، حضور لیگاندهای الکترون‌دهنده قوی برای پایداری این کمپلکس‌ها ضروری است. در نتیجه، از لیگاندهای متیل- σ -دهنده همراه با لیگاند کربایت نیتروژنی Tp^* برای پایداری کمپلکس آلی‌فلزی $\text{Pd}(\text{IV})$ استفاده شد. اکسایش هوازی کمپلکس $[\text{K}[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)]]$ در حلال استون منجر به تولید کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ شد. واکنش‌پذیری بالای مشاهده شده برای کمپلکس $[\text{K}[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)]]$ در اکسایش هوازی آن، به دلیل توانایی لیگاند Tp^* در پایداری کمپلکس هشت‌وجهی $\text{Pd}(\text{IV})$ می‌باشد. همچنین یک انتقال گروه متیل، با تشکیل کمپلکس متقارن تری‌متیل $\text{Pd}(\text{IV})$ ($[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$) منجر به پایداری بیشتر آن می‌شود. طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش حاصل از ترمولیز کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در دمای 70°C در حلال C_6D_6 پس از زمان‌های 1، 3 و 6 ساعت، هیچ تغییری را نشان نداد. این پدیده ناشی از پایداری کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ به دلیل آرایش متقارن شبه- C_3 آن است. ترمولیز این کمپلکس پس از 96 ساعت منجر به حذف کاهشی اتان با بازده 36% شد. این نتایج نشان می‌دهند که کمپلکس‌های $\text{Pd}(\text{IV})$ می‌توانند به عنوان حدواسط‌های پایدار و بادوام در واکنش‌های مختلف سنتز ترکیبات آلی، به

$0/15 \text{ mm} \times 0/23 \times 0/38$ انتخاب شد و ساختار آن در دمای $110(2) \text{ K}$ تعیین گردید. سیستم بلوری این کمپلکس اورتورومبیک و گروه فضایی آن $Pbca$ است. دیاگرام ORTEP این کمپلکس در دو نمای متفاوت همراه با نمایش شماره تعدادی از اتم‌های آن در شکل 6 نشان داده شده است. داده‌های بلورنگاری و پالایش ساختار این کمپلکس در جدول 1 و همچنین تعدادی از طول و زاویه پیوندهای انتخابی در جدول 2 گزارش شده‌اند.

همان‌طور که در دیاگرام ORTEP آن مشاهده می‌شود، در این کمپلکس مرکز $\text{Pd}(\text{IV})$ به وسیله سه اتم کربن از سه لیگاند متیل و سه اتم نیتروژن از لیگاند Tp^* احاطه شده است. مجموعه این لیگاندها یک آرایش هشت‌وجهی منحرف شده را به صورت کوئوردیناسیون C_3N_3 در اطراف یون مرکزی $\text{Pd}(\text{IV})$ ایجاد کرده‌اند. طول پیوندهای $\text{Pd}-\text{C}$ متفاوت هستند و در محدوده $2/0439(16)$ - $2/0397(15) \text{ \AA}$ قرار دارند که مشابه با مقدارهای گزارش شده برای کمپلکس‌های مشابه $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3$ هستند [55-43,53]. طول پیوندهای $\text{Pd}-\text{N}$ نیز در این ساختار متفاوت می‌باشند و در محدوده $2/2304(13)$ - $2/1925(12) \text{ \AA}$ قرار دارند. همچنین زاویه‌های سیس‌واید در این ساختار در محدوده $84/85(4)$ - $94/46(6) \text{ \AA}$ قرار دارند که با مقدار ایده‌آل 90° برای آرایش هشت‌وجهی منظم، متفاوت هستند و زاویه‌های ترانس‌واید نیز در محدوده $177/8(7)$ - $178/66(6) \text{ \AA}$ قرار دارند که با مقدار ایده‌آل 180° کمتر هستند. بنابراین، این تفاوت در طول و زاویه پیوندها انحراف این ساختار از آرایش هشت‌وجهی منظم را تأیید می‌کند. نزدیک بودن تقریبی هر سه زاویه $\text{Me}-\text{Pd}-\text{Me}$ به زاویه 90° در این ساختار ($87/96(7)$ - $87/96(7)$)، مشابه با کمپلکس $[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Me}_3[(\text{Me}_3\text{tacn})]]^+$ [43] یک آرایش هندسی نسبتاً متقارن شبه- C_3 را نشان می‌دهد. زاویه‌های دی‌هدرال بین سه حلقه پیرازولی لیگاند Tp^* در این ساختار در محدوده $61/79$ - $57/46$ قرار دارند که نشان می‌دهند این حلقه‌ها هم صفحه نیستند. ساختار انباشته این کمپلکس نیز در شکل 7 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در سلول واحد آن، هشت مولکول کمپلکس حضور دارند ($Z = 8$).

ترمولیز و واکنش‌پذیری کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$

کمپلکس‌های پالادیم متنوع‌ترین کاتالیست‌هایی هستند که می‌توانند پیوندهای مختلفی را تشکیل دهند [56,57]. مطالعه حذف کاهشی کمپلکس‌های $\text{Pd}(\text{IV})$ ، برای تشکیل پیوندهای C-X ($\text{C}=\text{X}$ ، C ، O ، Cl ، F و S) در سال‌های اخیر توسعه یافته است [59-56]. بنابراین، به منظور بررسی واکنش‌پذیری کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ نسبت به تشکیل پیوند C-C، ترمولیز آن با روش $^1\text{H NMR}$ مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ تهیه شده از طریق اکسایش هوازی کمپلکس $[\text{K}[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)]]$ ، در حالت جامد بسیار پایدار می‌باشد و در حالت محلول نیز در دمای محیط حداقل به مدت 5 روز پایدار است. ترمولیز این کمپلکس در دمای 70°C در حلال C_6D_6 در زمان‌های مختلف بررسی شد. در طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش پس از زمان‌های 1، 3 و 6 ساعت، هیچ تغییری مشاهده نشد و این نشان می‌دهد که کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ در مقایسه با کمپلکس $[\text{PdMe}_2(\text{Tp}^*)(\text{pmbd})]$ [40] بسیار پایدارتر است. ترمولیز این کمپلکس پس از 24 ساعت منجر به تشکیل مقدار ناچیزی از اتان شد و در ادامه پس از 96 ساعت حرارت در



شکل 8. طیف ^1H NMR مخلوط واکنش حاصل از ترمولیز کمپلکس $[\text{PdMe}_3(\text{Tp}^*)]$ پس از 96 ساعت حرارت در دمای 70°C در حلال C_6D_6 .

- 6) R. van Belzen, H. Hoffmann, C.J. Elsevier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1743.
- 7) R. van Belzen, C.J. Elsevier, A. Dedieu, N. Veldman, A.L. Spek, *Organometallics* 22 (2003) 722.
- 8) L.-M. Xu, B.-J. Li, Z. Yang, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 712.
- 9) A.J. Canty, H. Jin, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3975
- 10) A.J. Canty, H. Jin, A.S. Roberts, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics* 15 (1996) 5713.
- 11) P.K. Byers, A.J. Canty, M. Crespo, R.J. Puddephatt, J.D. Scott, *Organometallics* 7 (1988) 1363.
- 12) A. Moravskiy, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4182.
- 13) N.R. Deprez, M.S. Sanford, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1924.

ویژه در واکنش‌های کوپل C-C عمل کنند.

سپاسگزاری

از جناب پروفیسور اولریچ فکل و دانشگاه تورنتو کانادا کمال تشکر و قدردانی را دارم.

منابع و مراجع

- 1) W.J. Pope, S.J. Peachey, *Proc. Chem. Soc.* 23 (1907) 86.
- 2) R. Uson, J. Fornies, R. Navarro, *J. Organomet. Chem.* 96 (1975) 307.
- 3) P.K. Byers, A.J. Canty, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1722 (1986).
- 4) A.J. Canty, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 83.
- 5) E.M. Beccalli, G. Broggin, M. Martinelli, S. Sottocornola, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5318.

- 38) V.H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmman, Chem. Eur. J. 15 (2009) 3320.
- 39) G. Wilinson, F.G. A. Stone, E.W. Abel, Comprehensive Organometallic Chemistry (1st edn.) Pergamon. New York, 1982.
- 40) M. Daryanavard, D. Armstrong, A.J. Lough, U. Fekl, Dalton Trans. 46 (2017) 4004.
- 41) M.P. Lanci, M.S. Remy, W. Kaminsky, J.M. Mayer, M.S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 15618.
- 42) J.R. Khusnutdinova, N.P. Rath, L.M. Mirica, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2414.
- 43) J.R. Khusnutdinova, F. Qu, Y. Zhang, N.P. Rath, L.M. Mirica, Organometallics 31 (2012) 4627.
- 44) V.V. Rostovtsev, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, T.L. Lasseter, K.I. Goldberg, Organometallics 17 (1998) 4530.
- 45) V.V. Rostovtsev, L.M. Henling, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, Inorg. Chem. 41 (2002) 3608.
- 46) E.M. Prokopchuk, H.A. Jenkins, R.J. Puddephatt, Organometallics 18 (1999) 2861.
- 47) E.M. Prokopchuk, R.J. Puddephatt, Can. J. Chem. 81 (2003) 476.
- 48) A.N. Vedernikov, S.A. Binfield, P.Y. Zavalij, J.R. Khusnutdinova, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 82.
- 49) A.N. Vedernikov, Chem. Commun. 4781 (2009).
- 50) T.-K. Aye, A.J. Canty, M. Crespo, R.J. Puddephatt, J.D. Scott, A.A. Watson, Organometallics 8 (1989) 1518.
- 51) B.A. Markies, A.J. Canty, J. Boersma, G. van Koten, Organometallics 13 (1994) 2053.
- 52) A.J. Canty, R.T. Honeyman, A.S. Roberts, P.R. Traill, R. Colton, B.W. Skelton, A.H. White, J. Organomet. Chem. 471 (1994) C8.
- 53) A.J. Canty, H. Jin, A.S. Roberts, B.W. Skelton, P.R. Traill, A.H. White, Organometallics 14 (1995) 199.
- 54) A.J. Canty, A. Dedieu, H. Jin, A. Milet, B.W. Skelton, S. Trofimenko, A.H. White, Inorg. Chim. Acta 287 (1999) 27.
- 55) A. Bayler, A.J. Canty, P.G. Edwards, B.W. Skelton, A.H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3325 (2000).
- 56) J.M. Racowski, M.S. Sanford, Top. Organomet. Chem. 35 (2011) 61.
- 57) X. Zhao, V.M. Dong, Angew. Chem. Int. Ed. 50
- 14) M.-C. Lagunas, R.A. Gossage, A.L. Spek, G. van Koten, Organometallics 17 (1998) 731.
- 15) A.N. Campbell, S.S. Stahl, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 851.
- 16) A.N. Vedernikov, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 803.
- 17) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 3381.
- 18) M.-K. Zhu, J.-F. Zhao, T.-P. Loh, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6284.
- 19) G.J. Chuang, W. Wang, E. Lee, T. Ritter, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 1760.
- 20) J.R. Khusnutdinova, N.P. Rath, L.M. Mirica, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 2414.
- 21) J.R. Khusnutdinova, F. Qu, Y. Zhang, N.P. Rath, L.M. Mirica, Organometallics 31 (2012) 4627.
- 22) A.R. Dick, M.S. Sanford, Tetrahedron 62 (2006) 2439.
- 23) B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, Synlett, 949 (2008).
- 24) K.L. Hull, E.L. Lanni, M.S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 14047.
- 25) N.R. Deprez, D. Kalyani, A. Krause, M.S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 4972.
- 26) O. Daugulis, V.G. Zaitsev, Angew. Chem., Int. Ed. 44 (2005) 4046.
- 27) I.V. Seregin, V. Gevorgyan, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1173.
- 28) J. Streuff, C. H. Hovelmann, M. Nieger, K. Muñoz, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14586.
- 29) Y. Li, D. Song, V.M. Dong, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 2962.
- 30) J. Luo, N.P. Rath, L.M. Mirica, Organometallics 32 (2013) 3343.
- 31) A. Maleckis, J.W. Kampf, M.S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 6618.
- 32) A.S. McCall, S. Kraft, Organometallics 31 (2012) 3527.
- 33) M. Sharma, A. Ariafard, A.J. Canty, B.F. Yates, M. G. Gardiner, R.C. Jones, Dalton Trans. 41 (2012) 11820.
- 34) A. Maleckis, M.S. Sanford, Organometallics 30 (2011) 6617.
- 35) M.C. Carreño, M.J. Sanz-Cuesta, J. Org. Chem. 70 (2005) 10036.
- 36) M. Rudler-Chauvin, H. Rudler, Organometallics 134 (1977) 115.
- 37) H.J. Reich, Chem. Rev. 113 (2013) 7130.



- Bautistab, Chem. Commun. 46 (2010) 7253. (2011) 932.
- 60) A.A. Sobanov, A.N. Vedernikov, G. Dyker, B.N. Solomonov, Mendeleev Commun. 12 (2002) 14. 58) N.D. Ball, J.W. Kampf, M.S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 2878.
- 59) J. Vicente, A. Arcas, F. Julia-Hernandez, D.