

## ВЛИЯНИЕ НА ФОСФИНОВИ ЛИГАНДИ ВЪРХУ СТРУКТУРАТА И СВОЙСТВАТА НА ПЛАТИНА-СИЛСЕСКИОКСАНОВИ КОМПЛЕКСИ

Нели Минчева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, e-mail: nmintcheva@abv.bg

**РЕЗЮМЕ.** Получени са нови платинови комплекси с частично кондензиран силсескиоксан ( $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ ) и със спомагателните лиганди  $PPh_2Me$  и  $PPh_3$ . Тези комплекси са част от серията монодентатни силсескиоксанови комплекси от вида  $Pt\{O_{10}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)_2\}(Ph)(PR)_2$ , където  $R = Me_3, Et_3, Me_2Ph, Ph_2Me, Ph_3$ . Структурата на новосинтезираните комплекси е определена чрез инфрачервена спектроскопия и ядрен магнитен резонанс. Показано е влиянието на фосфиновите лиганди върху структурата и свойствата на платина-силсескиоксановите комплекси от посочената серия.

### THE ROLE OF AUXILIARY PHOSPHINE LIGANDS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLATINUM-SILSESQUIOXANE COMPLEXES

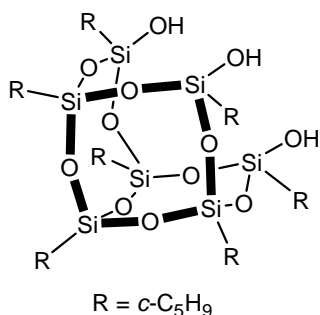
Neli Mintcheva

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria

**ABSTRACT.** New platinum complexes with incompletely condensed silsesquioxane,  $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$  and auxiliary phosphine ligands  $PPh_2Me$  and  $PPh_3$  were synthesized and characterized by spectroscopic methods. These complexes are part of the series platinum complexes  $Pt\{O_{10}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)_2\}(Ph)(PR)_2$ ,  $R = Me_3, Et_3, Me_2Ph, Ph_2Me, Ph_3$ , having monodentate silsesquioxanate ligand. The role of auxiliary phosphine ligands on the structure and properties of the complexes is discussed here.

### Въведение

Съединението  $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$  е най-широко разпространеният представител от групата на частично кондензираните силсескиоксани, и съдържа скелет от Si-O връзки, седем циклопентилови групи, всяка от които е свързана към силициев атом и три свободни хидроксилни групи.



Чрез силанолните групи този лиганд е способен да се координира към метални йони, образувайки комплексни съединения с различна структура. Изследването на разнообразните метални силсескиоксанови комплекси е интересно и актуално, тъй като те представляват моделни съединения на хетерогенните катализатори, съставени от метал нанесен върху силициев оксид ( $M/SiO_2$ ) [Feher et al., 1995; Murugavel et al., 1996].

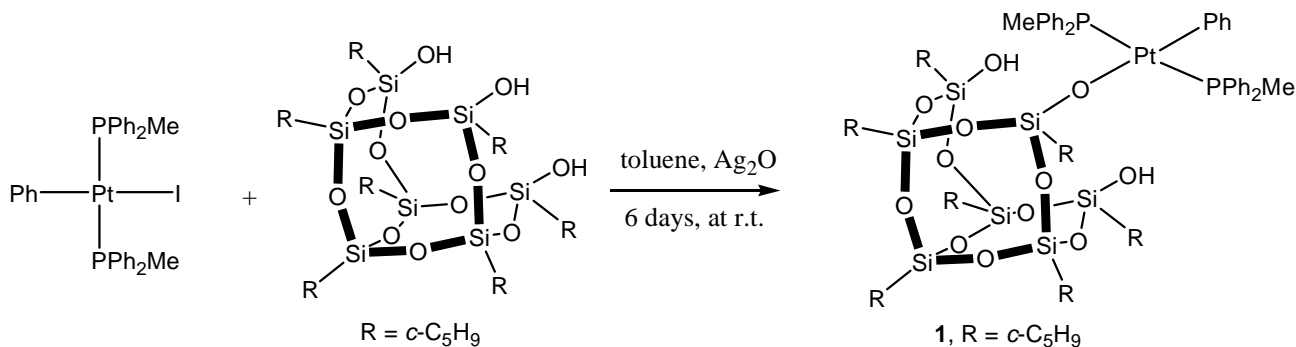
През последните няколко години нашите изследвания са насочени към необикновените платинови и паладиеви комплекси със силсескиоксани, с цел да се намери подходящ метод за получаването и стабилизирането им, а след това и за пълното охарактеризиране на тяхната структура [Mintcheva et al., 2006; Mintcheva et al., 2007; Tanabe et al., 2008]. Бяха публикувани резултати относно синтезирането на фенил-платинови комплекси, съдържащи силсескиоксани като монодентатни или бидентатни лиганди, и спомагателни фосфинови лиганди [Mintcheva et al., 2006; Минчева, 2009].

В тази статия е представено получаването на платина-силсескиоксанови комплекси със спомагателните лиганди  $PPh_2Me$  и  $PPh_3$ . Тези комплекси са част от серията монодентатни силсескиоксанови комплекси от вида  $Pt\{O_{10}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)_2\}(Ph)(PR)_2$ , където  $R = Me_3, Et_3, Me_2Ph, Ph_2Me, Ph_3$ . Показано е влиянието на фосфиновите лиганди върху структурата и свойствата на платина-силсескиоксановите комплекси.

### Резултати и обсъждане

#### 1. Синтезиране на платина-силсескиоксановия комплекс $Pt\{O_{10}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)_2\}(Ph)(PPh_2Me)_2$ (1)

Комплексът 1 е получен при реакция на платинения комплекс  $trans-Pt(Ph)I(PPh_2Me)_2$  и силсескиоксанът  $(c-C_5H_9)_7Si_7O_9(OH)_3$ , в съотношение  $M:L=1:1$ , разтворени в толуен и в присъствие на  $Ag_2O$ .



Образуването на новия комплекс 1 протича за 6 дни при стайна температура, след което беше изолиран в твърдо състояние. Повишаването на температурата на реакционната смес с цел да се ускори реакцията не се оказва подходящо, тъй като води до образуване на странични продукти. За определяне на структурата на 1 бяха заснети <sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H ЯМР спектри. Единичният сигнал в <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР спектъра с химично отместване 13.47 ppm показва присъствието на два еквивалентни фосфинови лиганда в *транс* положение. Този сигнал е съпроводен с два сателита, получени в резултат на спин-спиновото взаимодействие между <sup>195</sup>Pt и <sup>31</sup>P, с константа на спин-спиновото взаимодействие  $J_{\text{PtP}} = 3098$  Hz. Стойността ѝ е близка до други константи, наблюдавани за платина-фосфинови комплекси с кислород съдържащи лиганди [Mintcheva et al., 2006; Минчева, 2009].

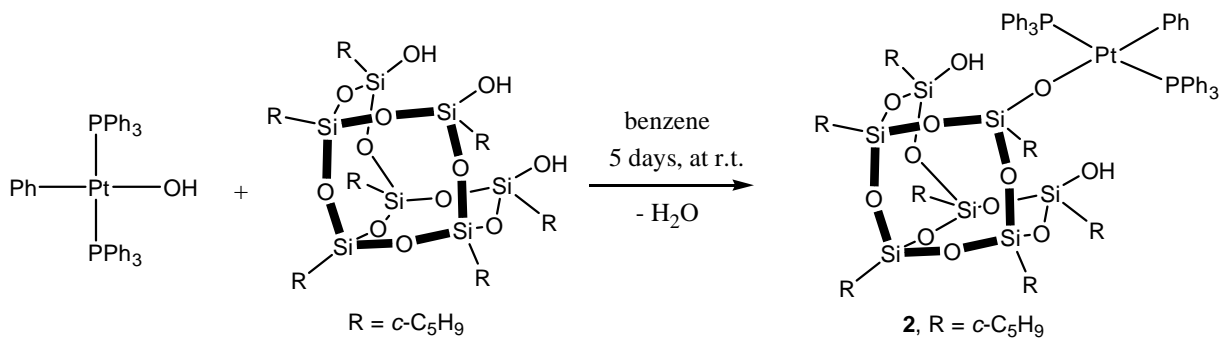
В <sup>1</sup>H ЯМР спектъра се наблюдават няколко групи сигнали, произхождащи от водородните атоми на силсескиоксана, фенолната група и PPh<sub>2</sub>Me лиганда. Силсескиоксанът (c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> съдържа 7 едновалентни алкилни групи (циклопентил), свързани към всеки от седемте Si атома. Мултиплетните сигнали при 1.2 ppm и в интервала 1.4-2.3 ppm се дължат на 7-те H атома от CH и 56 H атома от CH<sub>2</sub> от циклопентилните групи, съответно. В областта 7.4 – 6.2 ppm резонират H атоми от фенолната група координирана към Pt център и от фенолните групи свързани с фосфорните атоми на фосфиновите лиганди. Сигналят при 9.0 ppm се отнася за 2 H атома на некоординираните силанолни групи (Si-OH) на силсескиоксана. Високата стойност на химичното отместване на H, показва участие на хидроксилните групи във водородна връзка. Подобна характеристика е

наблюдавана и в други монодентатни силсескиоксанови комплекси [Mintcheva et al., 2006; Liu et al., 2000]. Всички ЯМР данни за този комплекс са в много добро съответствие с данните получени за подобни платина-силсескиоксанови комплекси с други спомагателни фосфинови лиганди [Mintcheva et al., 2006; Tanabe et al., 2008; Минчева, 2009].

## 2. Синтезиране на платина-силсескиоксановия комплекс Pt{O<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>(cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>}(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2)

Получаването на комплекса Pt{O<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>(cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>}(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, който съдържа два обемисти трифенилфосфинови лиганда се оказва значително трудно. При реакция на фенол-йодо платиновия комплекс *транс*-Pt(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и силсескиоксанът (c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> в присъствие на Ag<sub>2</sub>O се получава необичаен хетеробиметален комплекс Pt{O<sub>11</sub>Si<sub>7</sub>(cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>(OH)(AgPPh<sub>3</sub>)}Ph(PPh<sub>3</sub>) [Mintcheva et al., 2006], в който силсескиоксановия лиганд е бидентатно свързан към един Pt<sup>2+</sup> център и един Ag<sup>+</sup> йон. Формирането на такъв комплекс се дължи на лесната дисоциация на PPh<sub>3</sub> лиганд от платиновия йон. За да се получи монокоординиран платина-силсескиоксанов комплекс без включен сребърен йон, беше експериментиран друг начин на синтез, при който като изходно съединение се използва хидроксо-платиновия комплекс *транс*-Pt(OH)(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Последният беше получен по познатата процедура на Yoshida et al.

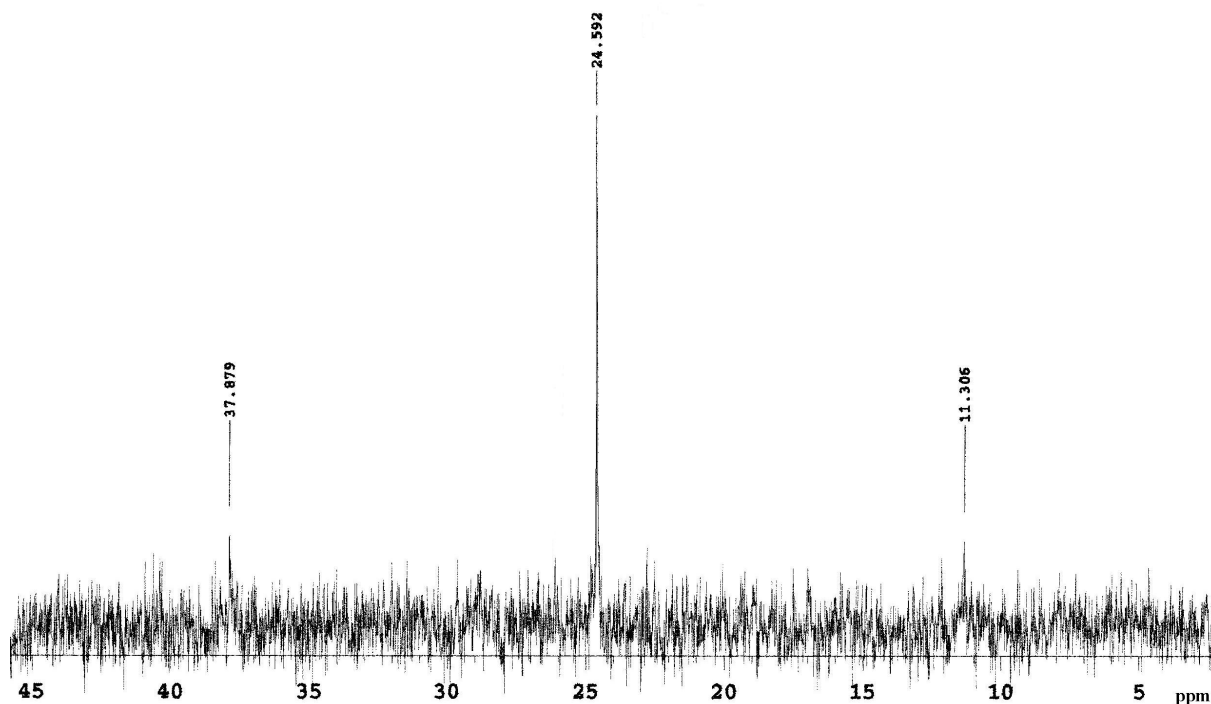
Взаимодействието между *транс*-Pt(OH)(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и силсескиоксанът (c-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> в толуен протича при стайна температура за 6 дни и води до получаването на желания продукт Pt{O<sub>10</sub>Si<sub>7</sub>(cyclo-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>}(Ph)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, като в този случай не е необходимо добавянето на Ag<sub>2</sub>O като активатор.



<sup>31</sup>P ЯМР спектърът на реакционната смес показва пълно превръщане на изходните вещества в 2. Продуктът се изолира в твърдо състояние чрез прекристализация из хексан. ЯМР тест в бензен-*d*<sub>6</sub> на така получената утайка показва наличие на онечиствания от Ph<sub>3</sub>P=O и други

неидентифицирани съединения. Следователно, комплексът се образува и е стабилен за няколко дни в разтвор, но претърпява частично разпадане след изолиране в твърдо състояние.

На фиг. 1 е показан  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектърът на 2 след получаването му в разтвор. Сигналят е регистриран при  $\delta$  24.6 ppm, с константа на спин-спиновото взаимодействие  $J_{\text{PtP}} = 3225 \text{ Hz}$  и показва наличието на два еквивалентни фосфинови лиганда в *транс* положение, координирани към Pt център.



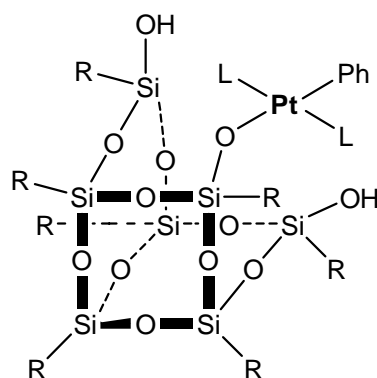
Фиг. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектър на комплекса  $\text{Pt}(\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$  в бензен- $d_6$  при стайна температура.

В инфрачервения спектър на комплекса 2 типичните вибрационни ивици за Si-O връзките на силсескиоксана се наблюдават при 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Валентното трептене на свободната OH група се регистрира при около 3400  $\text{cm}^{-1}$  в спектъра на комплекса, докато за свободния лиганд се наблюдава при около 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Нова ивица при 740  $\text{cm}^{-1}$  се появява в спектъра на комплекса и се отнася към валентното трептене на връзката между Si и координирания кислороден атом ( $\nu_{\text{Si-O-Pt}}$ ). Тя е доказателство за монодентатната координация на силсескиоксана в изследвания комплекс [Davidova et al., 1998].

В заключение, въз основа на получените данни от  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР и ИЧ спектроскопия за комплексите 1 и 2 предполагаме, че са получени платина-силсескиоксанови комплекси, в които Pt център е координиран с една фенолна група, два фосфинови лиганда в *транс*-положение ( $L = \text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $\text{PPh}_3$ ) и монодентатно свързан

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектъра се наблюдават сигналите за H атоми от фенолната група свързана с платината и фенолните групи от трифенилфосфиновите лиганди, а така също за циклопентилните заместители на силсескиоксана.

Предполагаемата структура на комплексите е показана на схемата:



1,  $L = \text{PPh}_2\text{Me}$ ,  $R = \text{c-C}_5\text{H}_9$

2,  $L = \text{PPh}_3$ ,  $R = \text{c-C}_5\text{H}_9$

### 3. Стабилност на комплексите 1 и 2

Изследваните комплекси 1 и 2 не са твърде стабилни на въздуха и при нагряване в разтвор. Най-вероятно протича дисоциация на фосфиновите лиганди и следващото им окисление до дифенилметилфосфин оксид ( $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{O}$ ) или трифенилфосфин оксид ( $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ).

В деутериран бензен беше проведена термолiza на комплекса 1, а промените бяха наблюдавани чрез  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопия. Нагряването доведе до разпадане на комплексите и появата на нови частици в разтвора. След нагряване при 60  $^\circ\text{C}$  за 1 час, в спектъра на разтвора беше регистриран  $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{O}$ , като с течение на времето

неговата концентрация нараства и се появяват други неидентифицирани частици.

Комплексът 2 е значително по-нестабилен и претърпява промени още след изолирането му в твърда фаза. Разтварянето на утайката 2 показва наличие на  $\text{Rh}_3\text{P}=\text{O}$  и няколко други платинови комплекси. Нагриването в бензен води до деструкция и формиране на известни и/или неизвестни частици.

В заключение, получените комплекси 1 и 2 са от серията платина-силсескиоксанови комплекси, съдържащи монодентатно свързан силсескиоксан, от вида  $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{L})_2$ ,  $\text{L}=\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ . Установено е, че стабилността на комплекса намалява в зависимост от фосфиновата група в реда  $\text{PEt}_3 > \text{PMe}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{PPh}_3$ . Причина за това от една страна, може да е стеричното пречене в молекулата, което нараства при по-обемистите лиганди. От друга страна фенолните ядра изтеглят електронната плътност от фосфорния атом и така намаляват здравината на връзката P-Pt. С нарастване на броя им във фосфиновата лиганд този ефект се увеличава, а това води до по-лесна дисоциация на лиганда от Pt център. Така например, в случая на  $\text{PPh}_3$  лиганд неговата миграция от платиновия координационен център позволява, в присъствие на  $\text{Ag}_2\text{O}$ , да се образува хетеробиметалния комплекс  $\text{Pt}\{\text{O}_{11}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})(\text{AgPPh}_3)\}\text{Ph}(\text{PPh}_3)$ , а в отсъствие на  $\text{Ag}_2\text{O}$  да се образува платинов комплекс  $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$ , който е нестабилен и лесно се разпада с освобождаване на трифенилфосфиновия лиганд под формата на оксид ( $\text{Rh}_3\text{P}=\text{O}$ ).

## Експериментална част

**Общи процедури.**  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ЯМР спектри бяха записани на спектрометър Varian Mercury 300. ИЧ спектри бяха заснети на спектрометър Shimadzu FT/IR-8100. Елементният анализ е проведен на анализатор Yanco MT-5 CHN.

**Материали.** Силсескиоксанът ( $(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ) 1,3,5,7,9,11,14-heptacyclopentyltricyclo-[7.3.3.1(5,11)]heptasiloxane-endo-3,7,14-triol, е търговски продукт от фирмата Aldrich.

Изходните платинови комплекси  $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  и  $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{cod})$  са синтезирани според методите описани в литературата (Kistner et al., 1963; Clark et al., 1973).

Комплексът *trans*- $\text{Pt}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$  е получен съгласно Yoshida et al., 1976, като към 10 мл ацетонов разтвор на *trans*- $\text{PtI}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$  (0.3 ммол, 0.276 г) се добавя  $\text{AgBF}_4$  (0.3 ммол, 0.06 г) и се разбърква интензивно около 1 час. Сместта се филтрува и към филтратата се прибавя КОН (0.36 ммол, 0.02 г), разтворена в 1 мл вода. Разбърква се около 20 мин., след което се охлажда за няколко часа и образуващата се бяла утайка се филтрува и промива с хексан. Добивът е 65%.

**Синтез на комплекс**  $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (1). Към разтвор на *trans*-

$\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (0.15 ммол, 0.12г) в 10 мл толуен бяха прибавени силсескиоксанът ( $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ) (0.15 ммол, 0.131г) и  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.2 ммол, 0.0463г). Реакционната смес се разбърква при стайна температура за 6 дни, след което се филтрува през шотов филтър за отстраняване на  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgI}$  (последният е получен при реакцията). Филтратът, съдържащ желанят продукт се изпарява и след това се разтваря в 1.5-2 мл хексан. Отново се филтрува за отстраняване на онечиствания и се оставя при температура  $-20^\circ\text{C}$  за изкристилизиране на крайния продукт. Добивът е 13% (0.03 г). ЯМР данни:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, benzene- $d_6$ , r.t.): 9.0 (s, 2H, OH), 7.4 (m, 8H,  $\text{PC}_6\text{H}_5\text{-o}$ ), 7.0 (m, 12H,  $\text{PC}_6\text{H}_5\text{-m,p}$ ), 6.6 (m, 2H,  $\text{PtC}_6\text{H}_5\text{-o}$ ), 6.4 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{PtC}_6\text{H}_5\text{-p}$ ), 6.2 (t, 2H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{PtC}_6\text{H}_5\text{-m}$ ), 2.43 (t, 6H,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 2.3-1.4 (m, 56H,  $\text{CH}_2\text{-pentyl}$ ), 1.2 (m, 7H,  $\text{CH-pentyl}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz, benzene- $d_6$ , r.t.):  $\delta$  13.47 ppm,  $J_{\text{HP}} = 3098$  Hz.

**Синтез на комплекс**  $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$  (2). Към 0.07 ммол, 0.056г *trans*- $\text{Pt}(\text{OH})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$  и 0.07 ммол, 0.060г силсескиоксан ( $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ) се прибавят 2 мл бензен и сместа се разбърква при стайна температура за 5 дни. След което разтворителя се изпарява под вакуум, промива се с хексан (2 пъти по 3-4 мл) и получената бяла утайка от 2 се суши. Добив 89 % (0.103г). Направен е елементен анализ на комплекса 2, който показва състав  $\text{C}_{77}\text{H}_{100}\text{O}_{12}\text{Si}_7\text{P}_2\text{Pt}$ . Изч. С, 55.34; Н, 6.03. Нам.: С, 54.59; Н, 6.29. ЯМР данни:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, benzene- $d_6$ , r.t.): 7.7 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 7.1 (m, 18H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), 6.5 (t, 1H,  $\text{PtC}_6\text{H}_5\text{-p}$ ), 6.3 (t, 2H,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $\text{PtC}_6\text{H}_5\text{-m}$ ), 2.3-1.4 (m, 56H,  $\text{CH}_2\text{-pentyl}$ ), 1.1 (m, 7H,  $\text{CH-pentyl}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (121.5 MHz, benzene- $d_6$ , r.t.):  $\delta$  24.6 ppm,  $J_{\text{HP}} = 3225$  Hz.

**Благодарности:** Авторът благодари за финансирането по проект ДО-02-233 на МОМН и договор МТФ-90/2009 към Минно-геоложки университет.

## Литература:

- Минчева, Н. 2009. Год. МГУ, 52, св. II, 195.  
Clark, H.C.; Manzer, L.E. 1973. *J. Organomet. Chem.*, 59, 411.  
Davidova, I.E.; Gribov, L.A.; Maslov, I.V.; Dufaud, V.; Nicolai, G.P.; Bayard, F.; Basset, J.M. 1998. *J. Mol. Struct.*, 443, 89.  
Feher, F. J.; Budzichowski, T. A. 1995. *Polyhedron*, 14, 3239.  
Kistner, C.R.; Hutchinson, J.H.; Doyle, J.R.; Storlie, J.C. 1963. *Inorg. Chem.*, 2, 1255.  
Liu, F.; John, K. D.; Scott, B. L.; Baker, R. T.; Ott, K. C.; Tumas, W. 2000. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 3127.  
Mintcheva N.; Tanabe M.; Osakada K. 2006. *Organometallics*, 25, 3776.  
Mintcheva N.; Tanabe M.; Osakada K. 2007. *Organometallics*, 26, 1402.  
Murugavel, R.; Voigt, A.; Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W. 1996. *Chem. Rev.*, 96, 2205.  
Tanabe M.; Mutou K.; Mintcheva N.; Osakada K.; 2008. *Organometallics*, 27, 519.  
Yoshida, T.; Okano, T.; Otuska, S. 1976. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 993.

Препоръчана за публикуване от катедра „Химия“, МТФ