

ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА НА ПАЛАДИЕВИ КОМПЛЕКСИ С БИДЕНТАТНО СВЪРЗАН СИЛСЕСКИОКСАН

Нели Минчева

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

РЕЗЮМЕ. Термолизата на фенол-паладиевите комплекси, съдържащи O-монодентатно координиран силсескиоксан, $Pd\{O_{10}Si_7(R)_7(OH)_2\}(Ph)(tmeda)$, (R = cyclo-C₅H₉, iso-C₄H₉, tmeda = N, N, N', N'-тетраметилетилендиамин) проведена в неполярни разтворители и температура 60 °C води до получаване на нови паладиеви комплекси с O,O-бидентатно свързан силсескиоксан, $Pd\{O_{11}Si_7(R)_7(OH)\}(tmeda)$, R = cyclo-C₅H₉, iso-C₄H₉ и отделяне на бифенил. Комплексът $Pd\{O_{11}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)\}(tmeda)$ е получен също при реакция на $Pd(tmeda)Cl_2$ и силсескиоксан трисиланол (*c*-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃, в присъствие на Ag₂O, а съставът и структурата му са определени чрез ядрен магнитен резонанс, инфрачервена спектроскопия и елементен анализ.

Ключови думи: силсескиоксани, паладиевите комплекси на силсескиоксани, ЯМР

PREPARATION AND PROPERTIES OF PALLADIUM COMPLEXES HAVING BIDENTATE COORDINATED SILSESQUIOXANE

Neli Mintcheva

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

ABSTRACT. Thermolysis of phenyl-palladium complexes with O-monocoordinated silsesquioxane, $Pd\{O_{10}Si_7(R)_7(OH)_2\}(Ph)(tmeda)$, (R = cyclo-C₅H₉, iso-C₄H₉, tmeda = N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine) in nonpolar solvents and temperature 60 °C leads to formation of palladium-silsesquioxane complexes having O,O-bidentate coordinated silsesquioxane, $Pd\{O_{11}Si_7(R)_7(OH)\}(tmeda)$, R = cyclo-C₅H₉, iso-C₄H₉ and elimination of biphenyl. The complex $Pd\{O_{11}Si_7(cyclo-C_5H_9)_7(OH)\}(tmeda)$ was also prepared by reaction of palladium complex $Pd(tmeda)Cl_2$ and trisilanol silsesquioxane, (*c*-C₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃ in the presence of Ag₂O and was characterized by NMR, IR and elemental analysis.

Key words: silsesquioxanes, metallasilsesquioxanes, palladium-silsesquioxane complexes, NMR

Въведение

Металните комплекси на частично кондензираните силсескиоксани представляват интерес за изследователите, тъй като от една страна проявяват каталитични свойства в реакции от органичния синтез, а от друга – могат да се използват като прекурсори за получаване на метал нанесени катализатори (M/SiO₂). Също така метал-силсескиоксаните се разглеждат като молекулни модели на хетерогенните катализатори получени на основата на SiO₂, с цел да се изучи механизма на действие на този вид катализатори [Feher et al., 1995; Murugavel et al., 1996].

Частично кондензираните силсескиоксани съдържат от една до четири свободни силанолни групи (Si-OH), които се депротонират и така силсескиоксаните се координират към металните йони. Като O-съдържащи лиганди те лесно образуват комплекси с йоните на преходните метали от първи ред, докато комплексите на металите от 2 и 3-ти преходен ред изискват по-специални условия на получаване. Ето защо целта на работата на нашата група през последните години е да се намери подходящ метод за получаване на платинови и паладиеви комплекси на силсескиоксани, да се определи тяхната структура и да се изучат химичните им свойства.

През 1998 Abbenhuis публикува първият пример на платинов комплекс с хелатен силсескиоксанов лиганд, $Pt\{O_{11}Si_7(c-C_5H_9)_7(OSiMe_3)\}(dppe)$, където dppe = 1,2-бис(дифенилфосфино)етан [Abbenhuis et al., 1998]. Неотдавна нашата група докладва получаването и реактивоспособността на паладиев комплекс, съдържащ бипиридин и O,O-бидентатно свързан силсескиоксан [Tanabe et al., 2010]. През последните години ние разработихме и синтезирахме паладиеви, платинови и диплатинови комплекси със монодентатни силсескиоксанови лиганди. Установено е, че тези комплекси се стабилизират от образуващите се вътрешномолекулни водородни връзки [Mintcheva et al., 2006; Mintcheva et al., 2007; Tanabe et al., 2008; Mintcheva et al., 2010; Минчева, Н. 2009; Минчева, Н. 2010].

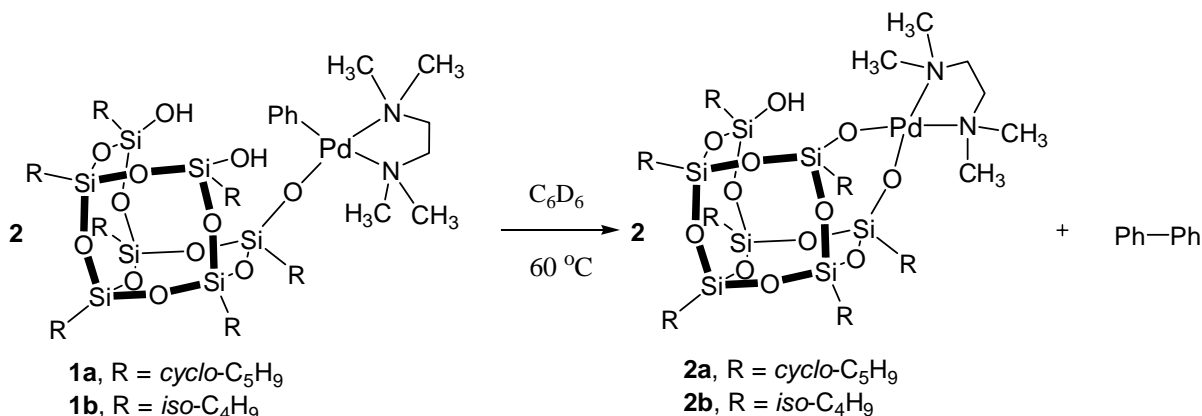
В тази статия се разглежда получаването и охарактеризирането на паладиеви комплекси, съдържащи бидентатен диаминов лиганд (tmeda) и дипротониран хелатно свързан силсескиоксан по два независими синтетични начина. Съединенията са охарактеризирани чрез спектроскопски методи и това позволява тяхното идентифициране като продукти от термолизата на други Pd-силсескиоксанови комплекси.

Резултати и обсъждане

1. **Термолиза на паладиевите комплекси**
 $\text{Pd}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7\text{R}_7(\text{OH})_2(\text{Ph})(\text{tmeda})\}$, **1a**: R = cyclo-C₅H₉; **1b**: R = iso-C₄H₉

Получаването, охарактеризирането и някои свойства на комплексите **1a** и **1b** бяха публикувани в друга статия [Mintcheva et al., 2007]. Тук се разглеждат процесите,

Схема 1

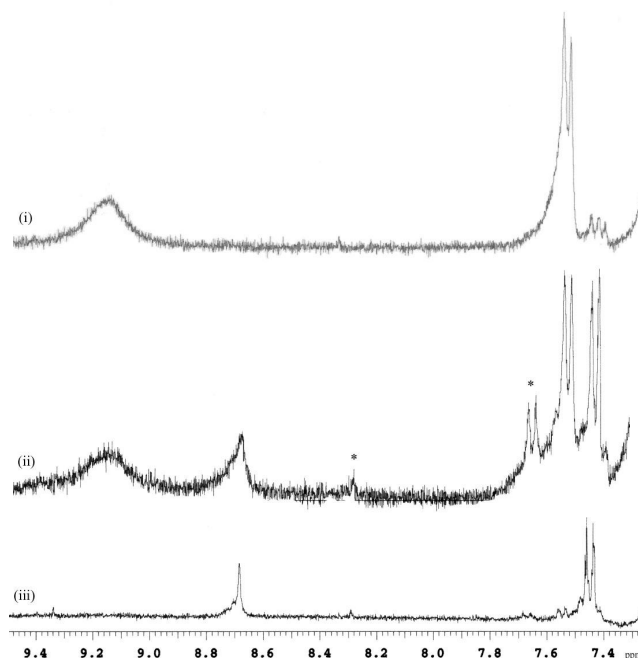


Разделянето и изолирането на двата продукта се оказва невъзможно поради близката разтворимост в редица органични разтворители както на бифенила, така и на паладиевите силсескиоксанови комплекси. Ето защо, за да се докаже образуването на бидентатно координирания силсескиоксанов комплекс **2a** (**2b**), той трябваше да се получи по независим метод, който е описан по-долу. Бифенилът беше отделен от реакционната смес чрез колонна хроматография (силикагел/хексан) и идентифициран чрез тънкослойна хроматография. Неговият ¹H ЯМР спектър беше сравнен със спектъра, получен за търговския продукт, а ¹³C ЯМР данните бяха сравнени с тези, публикувани в литературата.

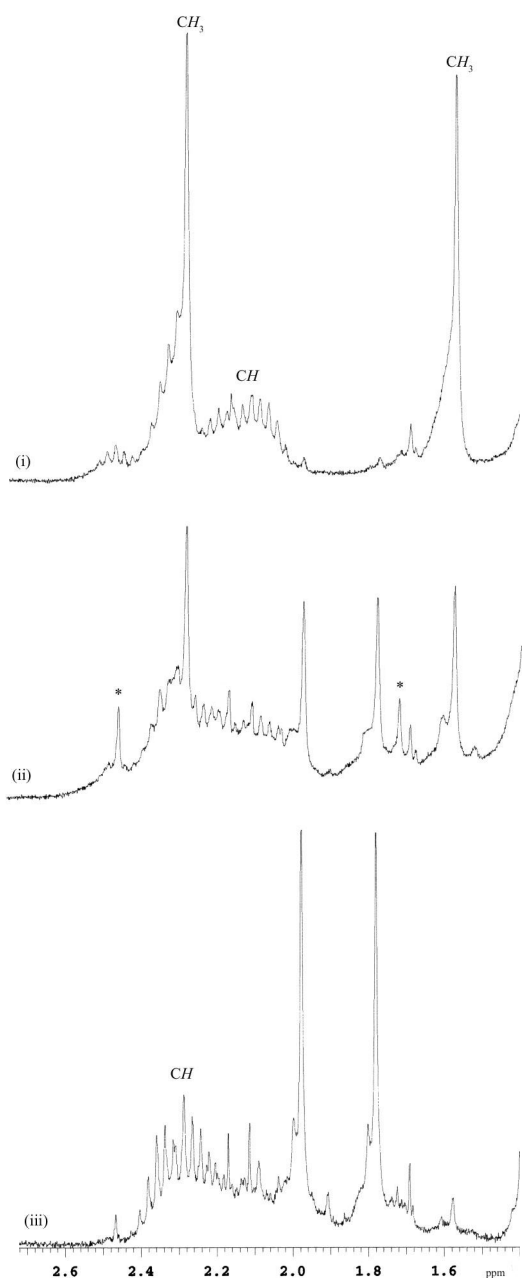
Трансформирането на **1** беше проследено чрез ¹H ЯМР спектроскопия. На фиг. 1 и фиг. 2 са показани ¹H ЯМР спектрите в ниско и високо магнитно поле, съответно, на комплекса **1b** (начало на процеса (i)), на реакционната смес след нагряване 3 дни при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ii) и на продуктите в края на термолизата (iii). Сигналът при 9.2 ppm (Фиг. 1(i)) се дължи на 2 H атома от силанолните групи на **1b**, участващи във водородни връзки. В спектъра на **2b** (Фиг. 1(iii)) се наблюдава остър сигнал при 8.7 ppm породен от H атом на свободната OH група. В интервала 7.3 – 7.8 ppm се наблюдават промени, свързани с фенилната група. Двата H_{ortho} от фенилната група, координирана към Pd (за **1b**) резонират при 7.55 ppm, докато дублета при 7.45 ppm (Фиг. 1(iii)) се отнася към H_{ortho} от бифенила. На Фиг. 1(ii) се наблюдават сигналите както за **1b**, **2b**, бифенила, така и за интермедиат (отбелязани със *), който не беше изолиран от реакционната смес. На Фиг. 2 са показани промените, които настъпват със сигналите за метиловите протони на лиганда *tmeda*. За комплекса **1b** се наблюдават два остри пика при 2.32 и 1.56 ppm отнесен за протоните от двете

протичащи при нагряването им до $60\text{ }^\circ\text{C}$ в неполярни разтворители като толуол и бензен. В хлор-съдържащи разтворители тези комплекси се разрушават, тъй като силсескиоксановия лиганд се замества от Cl⁻ и се образува стабилния комплекс PdClPh(*tmeda*). Термолизата на **1a** и **1b** протича за 10 и 7 дни, съответно, като води до получаване на комплексите **2a** и **2b**, и елиминиране на бифенил (Схема 1).

N(CH₃)₂ групи (Фиг. 2(i)), а за комплекса **2b** тези сигнали се появяват при 1.99 и 1.80 ppm (Фиг. 2(iii)). Както се вижда от фигурата, мултиплетния сигнал за CH протоните на изобутиловите групи се отмества към по-слабо поле в спектъра на **2b**.



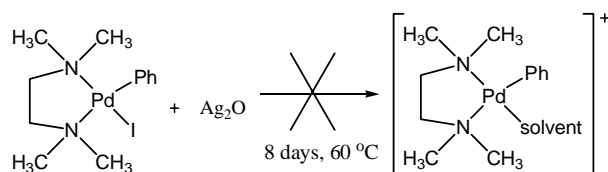
Фиг. 1. ¹H ЯМР спектри (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) в интервала 7.3 – 9.4 ppm на комплекса **1b** (i) - начало на термолизата; на реакционната смес след нагряване 3 дни при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ii); на реакционната смес след нагряване 7 дни при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (iii) – край на термолизата. Със * са означени сигналите за интермедиата.



Фиг. 2. ^1H ЯМР спектри (C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) в интервала $1.5 - 2.6$ ppm на комплекса **1b** (i) - начало на термолизата; на реакционната смес след нагряване 3 дни при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ii); на реакционната смес след нагряване 7 дни при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (iii) – край на термолизата. Със * са означени сигналите за интермединта.

За да се изясни механизма на реакцията бяха проведени няколко допълнителни експеримента. Изобутиловият силсескиоксан, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ замества циклопентиловия от неговия комплекс $\text{Pd}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{C}\text{-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2(\text{Ph})(\text{tmeda})\}$, **1a** за 15 мин при стайна температура, а след нагряване се получава смес от **1a** и **1b**. Докато реакция между $(\text{C}\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ и **1b** не протича при стайна температура за няколко часа, а след нагряване се получава смес от двата комплекса. Последващото нагряване на сместа от **1a** и **1b** води до отделяне на бифенил. Тези реакции показват, че дисоциацията на силсескиоксановия лиганд протича лесно и може би тя е ключов етап за реакцията от Схема 1. Реакция между $\text{PdI}(\text{Ph})(\text{tmeda})$ и Ag_2O не протича и не се наблюдават ^1H ЯМР сигнали за $\text{Ph}\text{-Ph}$. Следователно, получаването на бифенил се осъществява само с

участието на Pd -силсескиоксанов комплекс, от който най-вероятно като интермединта се получава катионния комплекс $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{solvent})(\text{tmeda})]^+$ (Схема 2).



Yagyu et al. [Yagyu et al., 2001] докладваха отцепване на диарил от катионни арил-паладиеви комплекси с хелатни диаминни или биридинови лиганди, ако едното координационно място в комплекса с заето от молекула разтворител. Zusaki et al. [Zusaki et al., 2002; Zusaki et al., 2004] намериха, че фенол-платиновия комплекс $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)(\text{Ph})(\text{cod})]$ се диспропорционира до диацетонил-платинов комплекс, $\text{Pt}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2(\text{cod})$ и дифенол-платинов комплекс, $\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{cod})$ чрез интермолекулен трансфер на фенолния лиганд. Един възможен механизъм на термолизата на Pd -силсескиоксановите комплекси **1a** и **1b** може да протича през формиране на катионен фенол-паладиев комплекс, който да се диспропорционира до диарил- Pd комплекс, претърпяващ редуктивно елиминироване на бифенил и до дикационен Pd комплекс, от който да се образуват **2a** и **2b** (Схема 2). Намерено е, че процесът на превръщане на **1a** (**1b**) до **2a** (**2b**) протича по-бързо за по-концентрирани разтвори. Зависимостта на скоростта на реакцията от концентрацията показва, че се осъществява междумолекулен обмен.

2. Синтезиране на паладиев силсескиоксанов комплекс $\text{Pd}\{\text{O}_{11}\text{Si}_7(\text{C}\text{-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})\}(\text{tmeda})$ (**2a**)

Комплексът **2a** е получен при реакция на паладиевия комплекс $\text{Pd}(\text{tmeda})\text{Cl}_2$, ($\text{tmeda} = \text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -тетраметилетилендиамин) и силсескиоксанът $(\text{C}\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$, в съотношение $\text{M:L}=1:1$, разтворени в тетраhydroфуран и в присъствие на Ag_2O (Схема 3).

Взаимодействието протича за 8 дни при температура $50\text{ }^\circ\text{C}$. Крайният продукт **2a** беше изолиран в твърдо състояние и за определяне на структурата му бяха заснети ^1H ЯМР и ИЧ спектри. Силсескиоксанът $(\text{C}\text{-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ съдържа 7 едновалентни алкилни групи (циклопентил), свързани към всеки от седемте Si атома. В ^1H ЯМР спектъра се наблюдават мултиплетни сигнали при 0.96 ppm и в интервала $1.4\text{-}1.8$ ppm, които се дължат на 7-те H атома от CH и 56 H атома от CH_2 от циклопентилните групи, съответно. Слабият сигнал при 9.02 ppm се отнася за 1 H атом от некоординираната силанолна група ($\text{Si}\text{-OH}$) на силсескиоксана. Високата стойност на химичното отместване δ_{H} показва участие на хидроксилната група във водородна връзка. Образуване на вътрешномолекулни водородни връзки беше установено в няколко други силсескиоксанови комплекса [Mintcheva et al., 2006; Liu et al., 2000]. Водородните атоми от метиловите групи на tmeda резонират при 2.65 и 2.68 ppm, което е индикация за слабата магнитна нееквивалентност на двете амино групи, породена най-вероятно от деформации в координационната равнина.

Схема 2

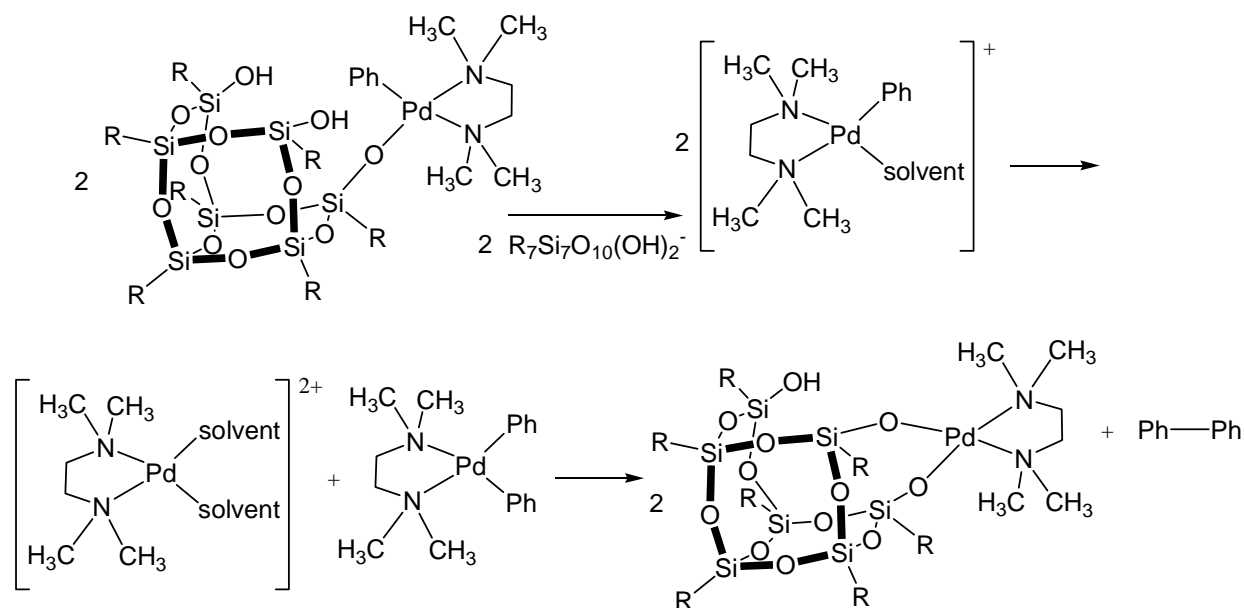
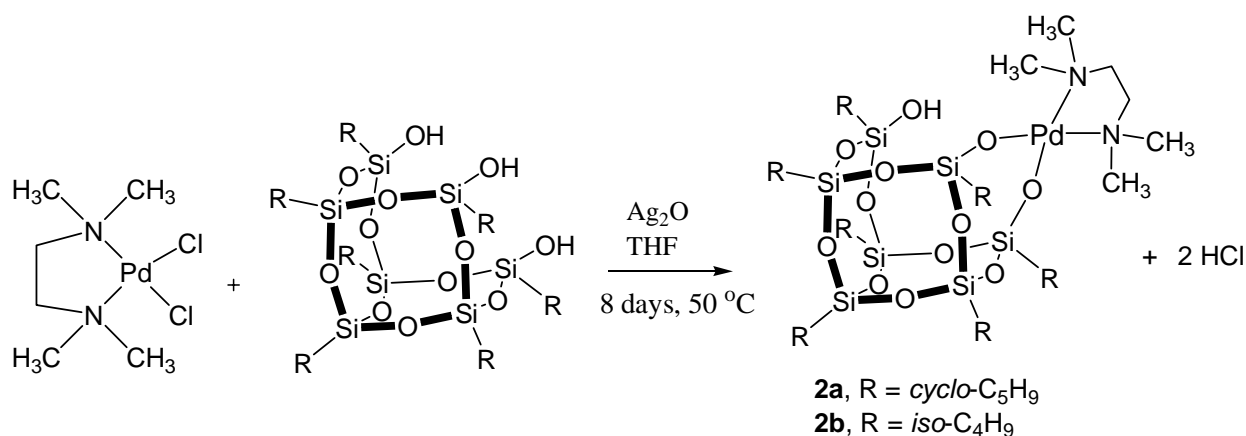


Схема 3



Ивиците от инфрачервения спектър на комплекса **2a** са отнесени съгласно вибрационния анализ за свободния лиганд и Pd комплекс с монодентатно координиран силсескиоксан [Mintcheva et al., submitted]. Валентното трептене на свободната OH група се регистрира при около 3250 cm⁻¹, където се наблюдава и при други палადиеви и платинови силсескиоксанови комплекси с вътрешно-молекулни водородни връзки. Двете силни ивици при 2949 и 2867 cm⁻¹ се дължат на валентното трептене на C-H връзките в молекулата. Типичните вибрационни ивици за Si-O на силсескиоксана се наблюдават при 1100 cm⁻¹. Ивица за ν_{Si-OH} в спектъра на свободния лиганд се наблюдава при 878 cm⁻¹, докато в спектъра на комплекса тя се появява при 810 cm⁻¹ и се отнася към валентното трептене на двете връзки между Si и координираните кислородни атоми (ν_{Si-O-Pd}).

Въз основа на получените данни от ¹H ЯМР, ИЧ спектроскопия и елементния анализ за комплекса **2a** предполагахме, че Pd център е координиран с диаминния лиганд (tmeda) и O,O-бидентатно свързан силсескиоксан.

Синтезът на комплекса **2b** беше проведен по аналогичен начин. Обаче изолирането му в твърда фаза с висока чистота беше несполучливо, поради значително по-голямата разтворимост на изобутил-силсескиоксановите комплекси и по-трудната им кристализация. По тази причина задоволителни резултати от елементния анализ и ЯМР спектрите не бяха постигнати.

Заклучение

Получени са два нови палადиеви силсескиоксанови комплекса, в които лиганда е бидентатно свързан, Pd(O₁₁Si₇(R)₇(OH))(tmeda), R = *cyclo*-C₅H₉, *iso*-C₄H₉, като резултат от термолизата на фенол-палადиевите комплекси, съдържащи O-монодентатно координиран силсескиоксан. Доказано е отделянето на бифенил при последния процес. За да бъдат определени съставът и структурата на новите комплекси, те бяха синтезирани чрез реакция на Pd(tmeda)Cl₂ и силсескиоксан. Въз основа на проведените експерименти и литературни данни беше предложен механизъм на термолизната реакция.

Експериментална част

Общи процедури. ^1H 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 Yapano MT-5 CHN.

Материали. Силсескиоксанът ((*cyclo-C*₅H₉)₇Si₇O₉(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. Паладиевите комплекси Pd(*tmeda*)Cl₂ и Pd{O₁₀Si₇R₇(OH)₂(Ph)(*tmeda*), **1a**: R = *cyclo-C*₅H₉; **1b**: R = *iso-C*₄H₉ са синтезирани по методите описани в литературата [Vicente, J. et al., 1998; Mintcheva et al., 2007].

Термолиза на 1a и 1b. Термолизата беше проведена в бензен или толуен при нагриване на маслена баня, с температура 60 °C. Периодично бяха измервани ^1H ЯМР спектри. Разделянето на продуктите беше осъществено чрез колонна хроматография, за която беше използван силикагел, а като елуент – хексан.

^1H ЯМР данни за **2a** получен *in situ* в бензен-*d*₆: 1.2 (m, 7H, *CH*-pentyl), 1.4-2.3 (m, 56H, *CH*₂-pentyl), 1.82 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 2.00 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 8.55 (s, 1H, OH).

^1H ЯМР данни за **2b** получен *in situ* в бензен-*d*₆: 0.8-1.4 (m, 56H, *CH*₂-*i*Bu, *CH*₃-*i*Bu), 1.80 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 1.99 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 2.3 (m, 7H, *CH*-*i*Bu), 8.7 (s, 1H, OH).

Синтез на комплекс Pd{O₁₁Si₇(*cyclo-C*₅H₉)₇(OH)}(*tmeda*) (2a). Към 6 мл THF суспензия на Pd(*tmeda*)Cl₂ (0.1 mmol, 29 mg) бяха прибавени силсескиоксанът (*c-C*₅H₉)₇Si₇O₉(OH)₃ (0.1 mmol, 87mg) и Ag₂O (0.2 mmol, 46 mg). Реакционната смес се разбърква при температура 60 °C за 8 дни, след което сивата утайка се филтрува през Celite. Филтратът, съдържащ желаният продукт се изпарява под налягане и след това утайката се разтваря в 2 ml хексан. Продуктът изкрystalизира за 2-3 дни при температура -20 °C, с добив 75 % (83 mg). Елементен анализ (C₄₁H₈₀O₁₂N₂Si₇Pd): C, 44.93; H, 7.36; N, 2.56. Found: C, 44.62; H, 7.18; N, 2.34. ЯМР данни: ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, r.t.): 0.96 (m, 7H, *CH*-pentyl), 1.4-1.8 (m, 56H, *CH*₂-pentyl), 2.50 (m, 2H, *CH*₂), 2.56 (m, 2H, *CH*₂), 2.65 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 2.68 (s, 6H, N(*CH*₃)₂), 9.02

(s, 1H, OH). IR spectrum (KBr): 3250 (vw), 2949 (s), 2867 (s), 1453 (w), 1244 (w), 1100 (vs), 912 (m), 810 (w), 503 (m) cm⁻¹.

Благодарности: Авторът благодари за финансирането по проект ДО-02-233 на фонд „Научни изследвания“ и за ползотворното сътрудничество на японските колеги M. Tanabe и K. Osakada.

Литература:

- Минчева, Н. 2009. Год. МГУ, 52, св. II, 195.
Минчева, Н. 2010. Год. МГУ, 53, св. II, 133.
Abbenhuis, H. C. L.; Burrows, A. D.; Kooijman, H.; Lutz, M.; Palmer, M. T.; van Santen, R. A.; Spek, A. L. 1998. *Chem. Commun.*, 2627.
Feher, F. J.; Budzichowski, T. A. 1995. *Polyhedron*, 14, 3239.
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.
Mintcheva, N.; Tanabe, M.; Osakada, K.; Georgieva, I.; Mihailov, Tz.; Trendafilova, N. 2010. *J. Organomet. Chem.*, 695, 1738.
Mintcheva, N.; Georgieva, I.; Mihailov, Tz.; Trendafilova, N.; Tanabe, M.; Osakada, K. 2011. *J. Organomet. Chem.*, submitted.
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.
Tanabe, M.; Mutou, K.; Mintcheva, N.; Osakada, K. 2010. *J. Organomet. Chem.*, 696, 1211.
Vicente, J.; Abad, J.A.; Chicote, M.-T.; Abrisqueta, M.-D.; Lorca, J.-A.; Arellano, M.C.R. 1998. *Organometallics*, 17, 1564.
Yagyu, T.; Hamada, M.; Osakada, K.; Yamamoto, T. 2001. *Organometallics*, 20, 1087.
Zuzaki, Y.; Yagyu, T.; Yamamura, Y.; Mori, A.; Osakada, K. 2002. *Organometallics*, 21, 5254.
Zuzaki, Y.; Osakada, K. 2004. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 139.

Препоръчана за публикуване от катедра „Химия“, МТФ