

ПЛАТИНОВИ КОМПЛЕКСИ СЪС СИЛСЕСКИОКСАНИ – СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И СВОЙСТВА

Нели Минчева

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

РЕЗЮМЕ. Синтезиран и изолиран е нов платинов комплекс със силсескиоксан. Неговият състав и структура са определени с помощта на инфрачервена спектроскопия (ИЧ), ядрен магнитен резонанс (ЯМР) и елементен анализ. Установено е, че силсескиоксанът действа като монодентатен лиганд и се координира към платиновия център чрез кислородния атом от депротонираната силанолна група (Si-OH). Изследвана е термичната стабилност на този комплекс и е намерено, че при нагряване в разтвор комплексът претърпява обратими и необратими промени, свързани най-вероятно с конформационни превръщания на молекулата и разпадане на комплекса, съответно.

PLATINUM COMPLEXES WITH SILSESQUIOXANES – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES

Neli Mintcheva

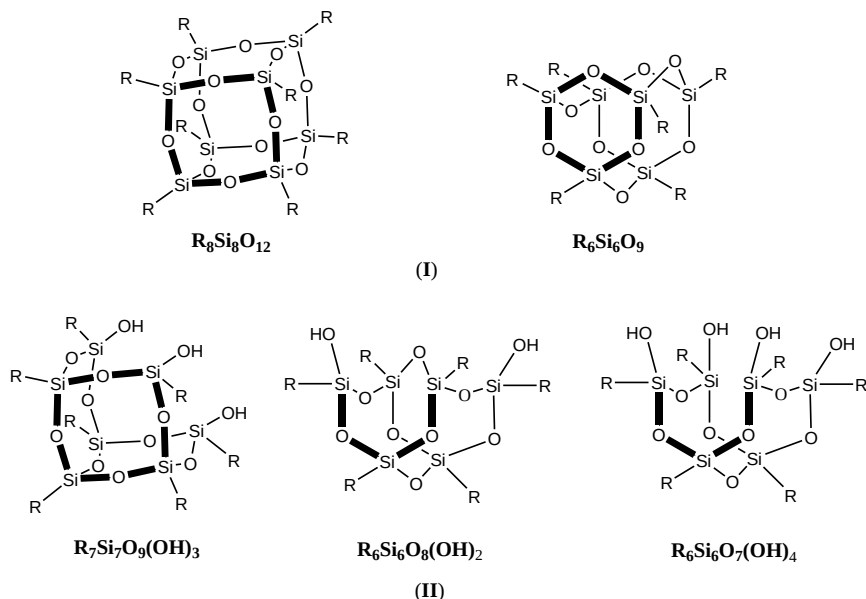
University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, Bulgaria, e-mail: nmintcheva@abv.bg

ABSTRACT. New platina-silsesquioxane complex was synthesized and isolated in solid state. The structure was determined by IR and NMR spectroscopy. The silsesquioxane acts as a monodentate ligand and it bonds to Pt center by oxygen donor atom originated from deprotonated silanol group (Si-OH). The thermal stability of the complex was studied. The compound undergoes reversible and irreversible changes in solution under heating, probably due to conformations in the molecule and decomposition of the complex, respectively.

Въведение

Силсескиоксаните са група олигомерни съединения, съдържащи мрежа от Si-O връзки и наличие на една органична група (R = алкил, циклоалкил) при всеки силициев атом (фиг. 1). Съществуват две големи подгрупи

силсескиоксани: (I) напълно кондензирани силсескиоксани, които съдържат само Si-O връзки в скелета си и (II) частично кондензирани силсескиоксани, които освен Si-O връзки съдържат също силанолни групи Si-OH.



Фиг. 1. (I) Напълно кондензирани силсескиоксани; (II) Частично кондензирани силсескиоксани

Най-популярен представител от групата на частично кондензираните силсескиоксани е трисиланолът

$R_7Si_7O_9(OH)_3$. Синтетичният метод за получаване на тези съединения е разработен от групата на Feher през 90-те

години на XX век и се състои в хидролиза на трихлорсилани (RSiCl_3) (a. Feher et al., 1989 – h. Feher et al., 1998). Тази група учени провежда изключително интензивна научна работа в областта на силескиоксаните и след публикуването на процедурите за синтез на различни видове силескиоксани, химията на тези съединения се разви много бързо.

Частично кондензираните силескиоксани са интересни от гледна точка на координационната химия, тъй като те са способни да образуват голям брой метални комплекси. Те са подходящи лиганди както за химичните елементи от главните групи, така и за преходните метали, които проявяват типични комплексообразователни свойства. В литературата са публикувани голям брой научни статии, дискутиращи получаването и свойствата на метални силескиоксанови комплекси на металите от 1-ви преходен ред (Ti, V, Cr, Fe, Zr) (Wada et al., 2004, Edelman et al., 2001). Причините за това са, че от една страна тези метални йони имат подчертан афинитет към образуването на комплексни съединения с лиганди, съдържащи O-донорни атоми, каквито са силескиоксаните, и от друга – тяхната аналогия с хетерогенните силика-нанесени катализатори, а също и доказаната им каталитична активност като хомогенни катализатори за реакции на полимеризация. В същото време публикациите за силескиоксанови комплекси на метали от група 10 (Ni, Pd, Pt) са твърде ограничени. Според класическите представи

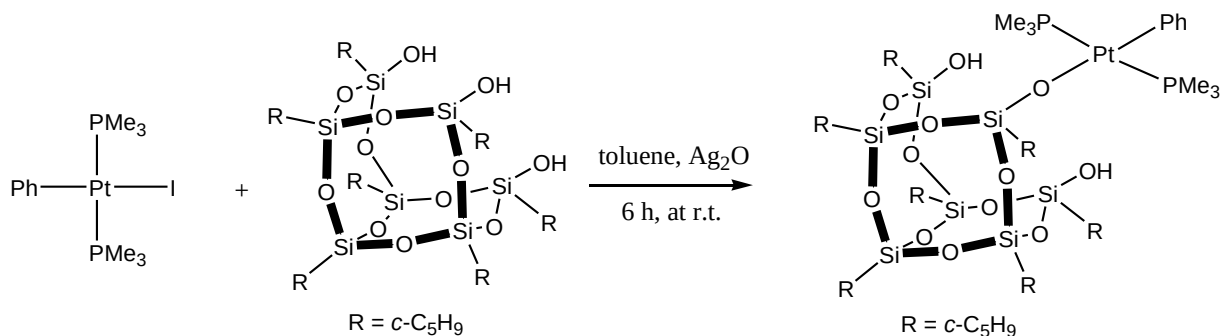
на координационната химия тези метални йони не би трябвало да образуват стабилни комплекси с O-донорни атоми, тъй като при образуването на връзката M-O възникват сили на отблъскване между запълнените d-орбитали на Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} (d^8) и неподделената електронна двойка на кислородния атом. Въпреки това, редица учени успяват да стабилизират тази връзка в комплексните съединения. Abbenhuis и Johnson докладваха образуването на платиновни комплекси със силескиоксани, действащи като O,O-бидентатни хелатни лиганди (Abbenhuis et al., 1998, Quadrelli et al., 2000). Силанолите (R_3SiOH) са също лиганди, които образуват метални комплекси с връзка Pt-O-Si. Такива платиновни комплекси синтезират Komiya et al. (Fukuoka et al., 1994; Fukuoka et al., 1999), а по-късно Osakada et al. докладват нов метод за получаване на платина-силоксанови комплекси, чрез използването на Ag_2O като активатор (Mintcheva et al., 2001). Няколко години по-късно в същата група бяха направени първите опити за въвеждане на обемистия силескиоксан $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ към арил-платиновни комплекси. Резултатите бяха публикувани в няколко статии (Mintcheva et al., 2006; Mintcheva et al., 2007; Tanabe et al., 2008).

В тази статия се дискутира синтеза, охарактеризирането и термичната стабилност на платина-силескиоксанов комплекс с триметилфосфинови спомагателни лиганди $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$.

Резултати и обсъждане

При реакция на платиновия комплекс $\text{trans-Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ и силескиоксанът $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$, в съотношение M:L=1:1, разтворени в толуен и в присъствие на стехиометрично количество Ag_2O се получава нов

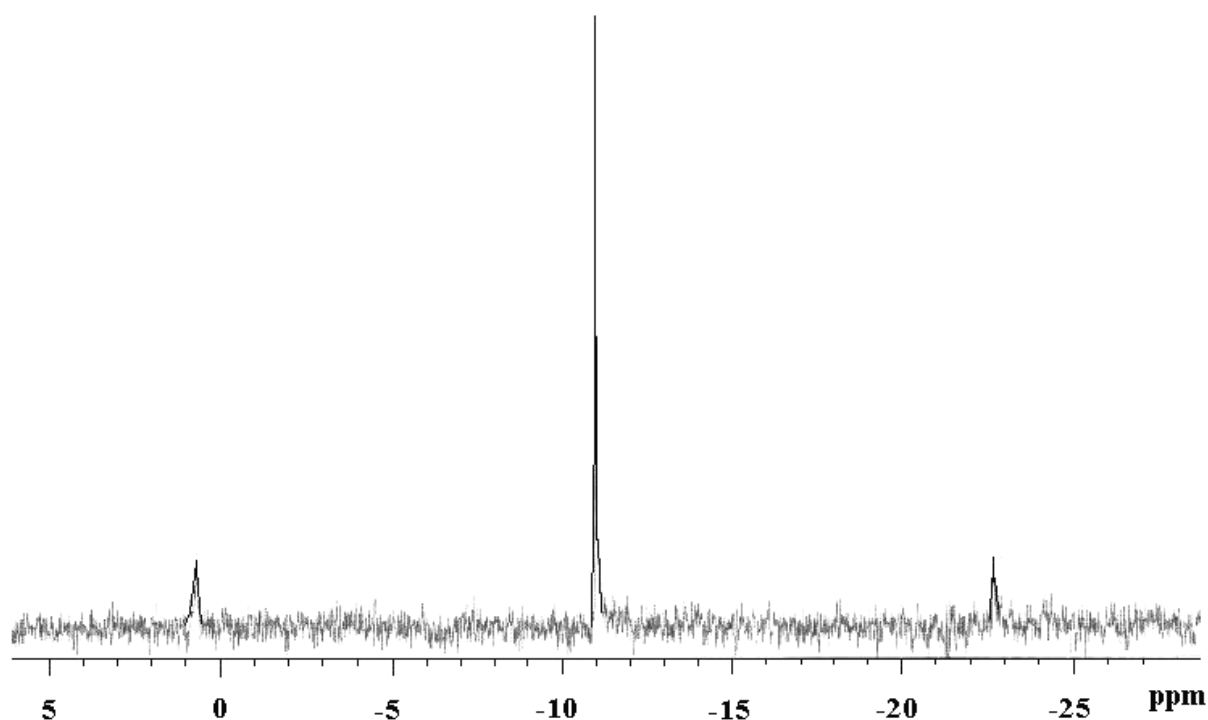
комплекс $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$, който се изолира от реакционната среда като безцветна утайка. Взаимодействието протича по следното уравнение:



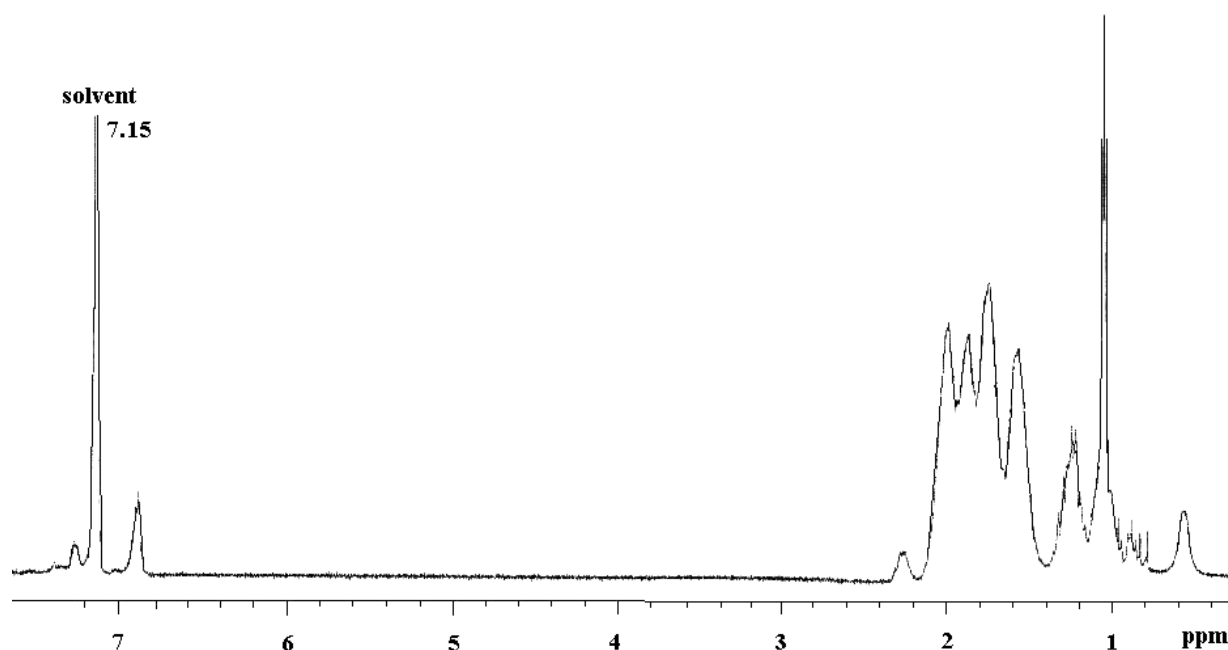
За охарактеризиране на така получения комплекс бяха използвани ^1H и ^{31}P ЯМР спектроскопия, ИЧ спектроскопия и елементен анализ. ^1H и ^{31}P ЯМР спектрите бяха измерени в разтвор на деутериран бензен, при стайна температура. На фиг. 2 е показан $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектъра на комплекса. Единичният ^{31}P сигнал в спектъра с химично отместване $\delta -10.97$ ppm показва присъствието на два фосфинови лиганда в *транс* положение. Този сигнал е

съпроводен от два сателита, в резултат на спин-спиновото взаимодействие между атомите на ^{195}Pt и ^{31}P , с константа на спин-спиновото взаимодействие $J_{\text{PtP}} = 2842$ Hz. Стойността ѝ е типична за този вид платиновни комплекси.

На фиг. 3 е показан ^1H ЯМР спектъра на комплекса $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$ в бензен- d_6 при стайна температура.



Фиг. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектър на комплекса $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$ в бензен- d_6 при стайна температура



Фиг. 3. ^1H ЯМР спектър на комплекса $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$ в бензен- d_6 при стайна температура

В ^1H ЯМР спектъра (Фиг. 3) се наблюдават няколко групи сигнали, произхождащи от водородните атоми на силсескиоксана и триметилфосфиновите групи. Сигналят при 1.04 ppm, наблюдаван като триплет, с константа на спин-спиново взаимодействие H-H ($J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$) е типичен за водородните атоми от метиловите групи на двата триметилфосфинови лиганда, и също потвърждава тяхното взаимно *транс*-положение. Силсескиоксантът $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ съдържа 7 едновалентни циклопентилни групи, свързани към всеки от седемте Si атома. Мултиплетният сигнал при 1.2 ppm се дължи на седемте метиновни водородни атома ($-\text{CH}=\text{}$) от циклопентилните

групи. Групата мултиплетни сигнали в областта 2.3-1.4 ppm се дължи на 56 H атома от CH_2 групите на циклопентилните заместители. ^1H ЯМР сигналите за координираната фенилна група се наблюдават в типичната област – при 6.9 ppm резонират двата *мета*-H атома и един *пара*-H атом, а при 7.4-7.3 ppm - двата H атома на *орто*-място в бензолното ядро. При 9.2 ppm се наблюдава широк и слаб сигнал, отнесен за двата H атома от некоординираните силанолни групи. Най-вероятно тези два водородни атома са ангажирани във водородни връзки, аналогично на наблюдаваните в кристалната

структура на комплекса $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{P}(\text{Et}_3)_2)$ (Mintcheva et al., 2006).

Всички ЯМР данни за този комплекс са в много добро съответствие с данните получени за подобни платина-силсескиоксанови комплекси с други спомагателни фосфинови лиганди ($\text{P}(\text{Et}_3)_3$, $\text{P}(\text{PhMe}_2)_3$) (Mintcheva et al., 2006, Mintcheva et al., 2007).

В ИЧ спектъра на комплекса (Таблица 1) ивицата за вибрационното трептене на OH групите се наблюдава при около 3200 cm^{-1} подобно на спектъра на свободния лиганд. Вибрационните честоти на връзките Si-O от скелета на силсескиоксана се наблюдават в интервала $920\text{--}878\text{ cm}^{-1}$ както за лиганда, така и за комплекса. Обаче, в спектъра на комплекса се регистрира нова ивица при 740 cm^{-1} отнесена към валентното трептене на връзката Si-O от силанолната група, координирана към метала.

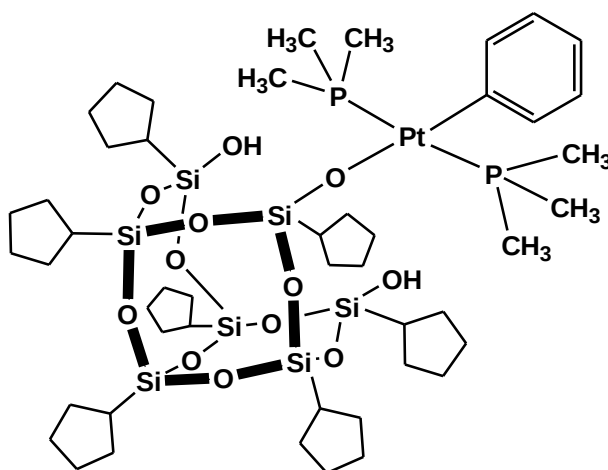
Таблица 1.

По-важни ИЧ данни за лиганда $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ и комплекса $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{P}(\text{Me}_3)_2)$.

съединение	$\nu(\text{Si-O})$	$\nu(\text{Si-O})$ coordinated	$\nu(\text{OH})$
$(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$	918 878		3200 (br.)
$\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_2\}(\text{Ph})(\text{P}(\text{Me}_3)_2)$	922 878	740	3200 (br.)

Получените данни от ^1H , ^{31}P ЯМР и ИЧ спектроскопия, както и много доброто съответствие между намерените и изчислените данни от елементния анализ ни дават основание да твърдим, че е получен стабилен платина-силсескиоксанов комплекс, в който Pt център е

координиран с една фенилна група, два триметилфосфинови лиганда във взаимно *транс*-положение и монодентатен O-свързан силсескиоксан. Предполагамата структура е показана на схемата:



Свойства на платина-силсескиоксановия комплекс.

След изолирането и определянето на състава и структурата на получения комплекс бяха изследвани свойствата му при нагряване. Целта беше да се установи каква е неговата стабилност в разтвор при по-високи температури. Термолизата на комплекса беше проведена в деутериран толуен, а промените бяха наблюдавани чрез ^{31}P ЯМР спектроскопия. Нагряването на пробата при $60\text{ }^\circ\text{C}$ за 6 часа, доведе до получаване на смес от няколко частици. В ^{31}P ЯМР спектъра бяха наблюдавани 7 сигнала в интервала от -10.98 до -11.54 ppm , което показва протичането на редица превръщания. Три от сигналите, които са най-интензивни биха могли да се дължат на 3 конформера на платина-силсескиоксановия комплекс, при които се реализират три вида водородни връзки. Въпреки че, в този случай координационното обкръжение се запазва, по стерични причини сигнала на ^{31}P се отмества незначително. Интересно е да се отбележи, че някои от протичащите процеси са обратими, т.е. след охлаждане на пробата и съхранение при стайна температура около 10

дни, изходните ^{31}P ЯМР сигнали се възстановяват, тъй като се стабилизират по-ниско енергетичните конформери. Към необратимите процеси, респективно към частиците, които не се възстановяват след престояване при стайна температура, следва да причислим продуктите от деструкцията на основния комплекс, такива като $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ и други платинов фосфорсъдържащи частици. Следователно при нагряване в разтвор комплексът претърпява обратими и необратими промени, свързани най-вероятно с конформационни превръщания на молекулата и разпадане на комплекса, съответно. Като извод от проведената термолиза може да се обобщи, че полученият платина-силсескиоксанов комплекс не е особено стабилен при по-високи температури и това е необходимо да се знае при евентуалното му бъдещо приложение.

Материали и методи

^1H 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 Yano MT-5 CHN.

Силсескиоксанът ((*cyclo*- C_5H_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)]hepta-siloxane-endo-3,7,14-triol, е търговски продукт от фирмата Aldrich. Изходните платинови комплекси $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ и $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{cod})$ са синтезирани според методите описани в литературата (Kistner et al., 1963; Clark et al., 1973). За получаване на $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{cod})$, синтезът беше извършен на 2 етапа: първо се получава комплексът $\text{PtI}_2(\text{cod})$, от реакция на K_2PtCl_4 , NaI и cod (cyclooctadiene) в смесен разтворител етанол-вода. Към така получения продукт $\text{PtI}_2(\text{cod})$, разтворен в толуен се прибавя бавно, на капки PhMgBr . Сместа се разбърква при стайна температура около 20 часа, филтрува се, екстрахира се с H_2O за отстраняване на водоразтворимите странични продукти, а основния продукт $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{cod})$ се изолира от органичната фаза. Комплексът $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ се получава като към 20 мл толуенов разтвор на $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{cod})$ (2 mmol, 1.015 g) се прибавят бавно на капки разтвор на PMe_3 в тетраhydroфуран (4mmol, 0.5965g), при непрекъснато разбъркване. Реакционната смес се разбърква интензивно, при стайна температура 3 - 4 часа, след което жълтата утайка от $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ се филтрува и промива с хексан. Продуктът се прекристализира из дихлорметан/хексан.

Синтезиране на платина-силсескиоксановия комплекс $\text{Pt}\{\text{O}_{10}\text{Si}_7(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7(\text{OH})_3\}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2$. Към разтвор на *trans*- $\text{Pt}(\text{Ph})\text{I}(\text{PMe}_3)_2$ (0.15 ммол, 0.0759g) в 10 мл толуен бяха прибавени силсескиоксанът (*cyclo*- C_5H_9) $_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ (0.15 ммол, 0.131g) и Ag_2O (0.2 ммол, 0.0463g). Реакционната смес се разбърква при стайна температура за 6 часа, след което се филтрува през шотов филтър за отстраняване на нереагиралния Ag_2O и получения AgI . Филтратът, съдържащ желаният продукт се изпарява и след това се разтваря в 1.5-2 мл хексан. Отново се филтрува за отстраняване на неочиствания и се оставя при температура -20 °C за изкриситализиране на крайния продукт. Добивът е 65%. Резултатите от елементния анализ показват състав на комплекса $\text{C}_{47}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Si}_7\text{Pt}$: изчисл. (нам.) C 43.46 (42.96) %; H 6.83 (6.53) %. **ЯМР данни:** ^1H NMR (300 MHz, benzene- d_6 , r.t.): 9.2 (s, 2H, OH), 7.4-7.3 (m, 2H, C_6H_5 -o), 6.9 (m, 3H, C_6H_5 -m+ C_6H_5 -p), 2.3-1.4 (m, 56H, CH_2 -pentyl), 1.2 (m, 7H, CH-

pentyl), 1.04 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 18H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, benzene- d_6 , r.t.): δ -10.97 ppm, $J_{\text{PIP}} = 2842$ Hz.

Литература

- 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.
- Clark, H.C.; Manzer, L.E. 1973. *J. Organomet. Chem.*, 59, 411.
- Edelman, F. T.; Giessmann, St.; Fischer, A. 2001. *J. Organomet. Chem.*, 620, 80.
- a. Feher, F. J.; Newman, D. A.; Walzer, J. F. 1989. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1741.
- b. Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. 1991. *Organometallics*, 10, 2526.
- c. Feher, F. J.; Weller, K. J.; Schwab, J. J. 1995. *Organometallics*, 14, 2009.
- d. Feher, F. J.; Phillips, S. H.; Ziller, J. W. 1997. *Chem. Commun.*, 829.
- e. Feher, F. J.; Phillips, S. H.; Ziller, J. W. 1997. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3397.
- f. Feher, F. J.; Soulivong, D.; Lewis, G. T. 1997. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 11323.
- g. Feher, F. J.; Soulivong, D.; Eklund, A. G. 1998. *Chem. Commun.*, 399.
- h. Feher, F. J.; Soulivong, D.; Nguyen, F. 1998. *Chem. Commun.*, 1279.
- Fukuoka, A.; Sato, A.; Mizuho, Y.; Hirano, M.; Komiyama, S. 1994. *Chem. Lett.*, 1641.
- Fukuoka, A.; Sato, A.; Kodama, K.; Hirano, M.; Komiyama, S. 1999. *Inorg. Chim. Acta*, 294, 266.
- Kistner, C.R.; Hutchinson, J.H.; Doyle, J.R.; Storlie, J.C. 1963. *Inorg. Chem.*, 2, 1255.
- Mintcheva N.; Nishihara, Y.; Mori A.; Osakada K. 2001. *J. Organomet. Chem.*, 629(1-2), 61.
- Mintcheva N.; Tanabe M.; Osakada K. 2006. *Organometallics*, 25, 3776.
- Mintcheva N.; Tanabe M.; Osakada K. 2007. *Organometallics*, 26, 1402.
- Quadrelli, E. A.; Davies, J. E.; Johnson, B. F. G.; Feeder, N. 2000. *Chem. Commun.*, 1031.
- Tanabe M.; Mutou K.; Mintcheva N.; Osakada K.; 2008. *Organometallics*, 27, 519.
- Wada, K.; Itayama, N.; Watanabe, N.; Bundo, M.; Kondo, T.; Mitsudo, T. 2004. *Organometallics*, 23, 5824.

Препоръчана за публикуване от
катедра „Химия“, МТФ