

کمپلکس‌های آلی فلزی پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس N-هتروسیکلیک کاربن : مطالعه عملکرد کاتالیزوری در هیدروسلیلیل دار کردن کتون‌های α, β - غیراشباع

سیروس جمالی* و صدیقه عابدانزاده

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۲/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۱/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۱۸

چکیده

دو کمپلکس پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس (N-هتروسیکلیک کاربن)، $[PtMe_2(NHC)]$ ۱ و $[Pt(TFA)_2(NHC)]$ ۲، که در آن‌ها لیگاند NHC معادل گروه ۱ و ۱'-متیلین-۳ و ۳'-بیس [N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-یلیدین] می‌باشد، تهیه و به وسیله طیف‌بینی‌های NMR و طیف‌سنجی ESI-Mass شناسایی شدند. واکنش‌پذیری این کمپلکس‌ها در واکنش‌های هیدروسلیلیل‌دار کردن کتون‌های α, β - غیراشباع^۱، به کمک طیف‌بینی NMR مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکس دی‌متیل بیس-کاربن پلاتین (II)، ۱، عملکرد خوبی در مقایسه با کمپلکس تری فلئوئورواستات بیس-کاربن پلاتین (II)، ۲، از خود نشان می‌دهد، به صورتی که بازده بالاتر و گزینش‌پذیری مناسب در حضور کمپلکس ۱ به عنوان کاتالیزور به دست آمد. با وجود این که احتمال وقوع دو مسیر افزایش ۲،۱ و افزایش ۴،۱ وجود دارد، شیمی فضایی فرآورده‌های واکنش، ارجحیت مسیر افزایش ۴،۱ را در این واکنش‌ها نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: کمپلکس‌های آلی فلزی پلاتین، NHC، کاتالیزور همگن، هیدروسلیلیل‌دار کردن

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، پیشرفت و گسترش واکنش‌های فضاگزين یکی از مهم‌ترین مباحث در شیمی سنتز بوده است. در این راستا کاتالیزورهای بر پایه فلزات واسطه، به علت کنترل فضاشیمیایی به وسیله لیگاندهای متصل به مراکز فلزی، اهمیت خاصی پیدا کرده اند [۱ و ۲]. فرآیند هیدروسلیلیل‌دار شدن به وسیله کاتالیزورهای فلزی، یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شیمی صنعتی جهت تهیه اورگانوسیلیکون‌ها می‌باشد [۳]. اورگانوسیلیکون‌ها به عنوان ترکیبات بنیادی به طور گسترده در صنعت لاستیک‌های سیلیکونی، طراحی ایمپلنت، پوشش‌ها و چسب‌ها به کار برده می‌شوند [۴]. آلكوكسی سیلان‌ها، فرآورده‌ی واکنش هیدروسلیلیل‌دار شدن گروه‌های کربونیل، مهم‌ترین حدواسط‌ها در سنتز پلیمرهای آلی سیلیسیوم می‌باشند. هیدروسلیلیل‌دار

¹ N-heterocyclic carbene (NHC)

² α, β - unsaturated ketones

کردن کتون ها و به دنبال آن، هیدرولیز سیلیل اترها مسیر مناسبی جهت سنتز الکل های کایرال می باشد که نقش بسیار عمده ای را در شیمی سموم گیاهی و علوم داروسازی ایفا می کنند.

کاتالیزور ویلکینسون^۱ $[RhCl(PPh_3)_3]$ ، اولین کاتالیزور مورد استفاده در هیدروسیلیل دار کردن کتون ها بوده است [۵]. در فاصله ی زمانی کمی پس از آن، گروه های اوجیما^۲، کومادا^۳ و کگان^۴ [۶-۸] کاتالیزورهای دیگری را گزارش کردند. کمپلکس های فلزات واسطه به ویژه کمپلکس های روتنیوم [۹ و ۱۰] و رودیوم [۱۱ و ۱۲] عملکرد مناسبی در کاتالیز کردن واکنش های هیدروسیلیل دار کردن از خود نشان داده اند. این در حالی است که کمپلکس های پلاتینی هم چنان به عنوان کاتالیزورهای کارآمد و مشهور در کاتالیز کردن این نوع واکنش ها شناخته می شوند و به صورت تجاری نیز در دسترس می باشند [۱۳-۱۶]. از آن جا که فعالیت و گزینش پذیری، دو عامل بسیار مهم در این نوع واکنش ها محسوب می شوند، تلاش برای یافتن کاتالیزورهای جدید بر پایه ی فلزات واسطه با فعالیت و گزینش پذیری بالا در حال انجام می باشد. علاوه بر کتون ها، سایر ترکیبات کربونیل دار مانند کتون های غیراشباع و α -کتوسترها^۵ نیز در این راستا مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۰-۱۷].

بر طبق گزارشات پیشین، افزایش هیدروسیلان بر روی کتون های β,α - غیراشباع، می تواند بر روی موقعیت های $2,1$ و $4,1$ صورت پذیرد که تابع ماهیت سیلان می باشد. بر اساس گزارش ژنگ و چان^۶ [۲۱]، در حضور سیلان های نوع دوم، به صورت اختصاصی فرآورده ی ناشی از افزایش $2,1$ تولید می شود، در حالیکه سیلان های نوع سوم زمینه را جهت تولید اختصاصی فرآورده ی ناشی از افزایش $4,1$ فراهم می آورند (شکل ۱).

¹ Wilkinson's catalyst

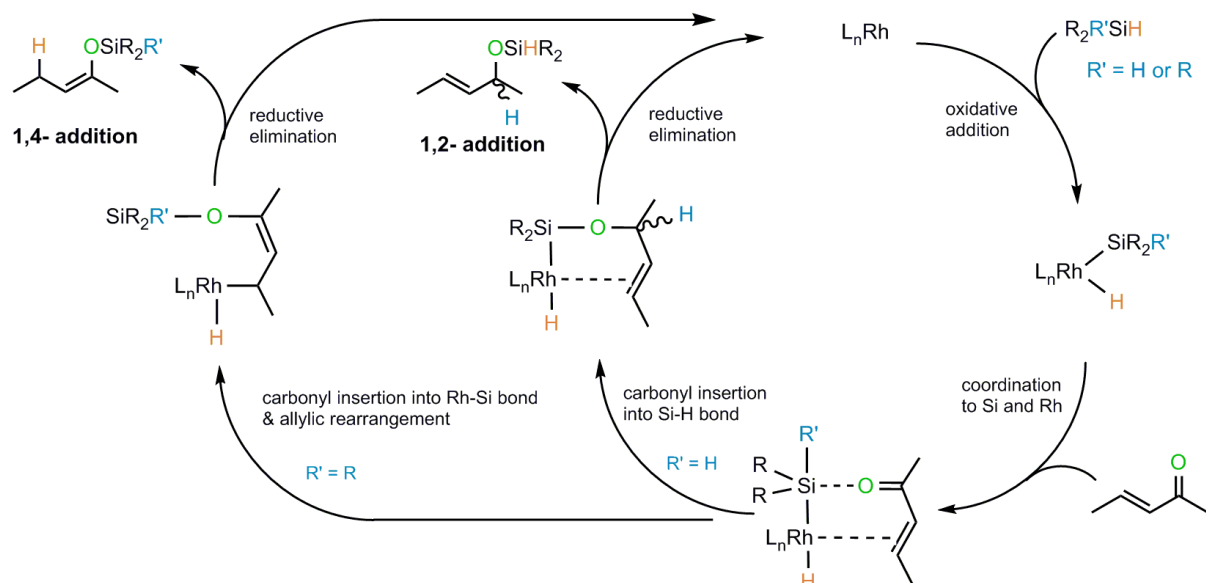
² Ojima

³ Kumada

⁴ Kagan

⁵ α - ketoester

⁶ Zheng and Chan



شکل ۱- مکانیسم پیشنهادی ژنگ و چان [۲۱] در افزایش گزینشی ۲،۱ و یا ۴،۱ در هیدروسیلیل دار کردن کتون های β,α - غیراشباع در حضور مونوهیدروسیلان (چرخه داخلی) یا دی/تری هیدروسیلان (چرخه خارجی)

در طی گزارشات انجام شده تا به اکنون، مهم ترین و موثرترین نوع لیگاندهای استفاده شده در واکنش های هیدروسیلیل دار کردن، لیگاندهای بر مبنای ترکیبات فسفر، نیتروژن، هترواتم های مختلط و N- هتروسیکلیک کاربن یا به اختصار لیگاندهای NHC می باشند. در طی بیست سال اخیر، سیستم های فلزی حامل لیگاندهای NHC پیشرفت چشم گیری داشته اند [۲۲]. مهم ترین عامل برتری لیگاندهای NHC بر سایر لیگاندها به ویژه فسفین ها، تشکیل پیوند سیگمای قوی با فلزات واسطه ای انتهایی می باشد [۲۳]. کمپلکس های حامل لیگاند NHC در زمینه های متنوعی دارای کاربرد های فراوان و ارزشمندی هستند [۲۴-۲۸]. پایداری حرارتی کمپلکس های فلزی حاوی لیگاند NHC و همچنین توانایی در تغییر و تنظیم خواص الکترونی و فضایی این ترکیبات، منجر به ساخت و توسعه ی ترکیبات آلی فلزی بسیار جذابی شده است [۲۹]. متداول ترین و پراهمیت ترین کاربرد کمپلکس های فلزات واسطه حامل لیگاند NHC، به عنوان کاتالیزور همگن در واکنش های آلی می باشد [۳۰]. در اصل بارزترین ویژگی لیگاندهای NHC به عنوان لیگاندهای ناظر در اتصال به فلزات واسطه، افزایش پایداری کاتالیزور، ناشی از پیوند سیگمای قوی فلز با لیگاند NHC و در نتیجه عدم رهائش لیگاند از فلز مرکزی حین فرآیندهای کاتالیزوری و به دنبال آن عدم نیاز به افزودن مقادیر اضافی از لیگاند می باشد. این امر منجر به کاهش سرعت تجزیه کاتالیزور و افزایش کارایی کاتالیزور در نتیجه ی افزایش تعداد تبدیل^۱ آن در چرخه ی کاتالیزوری خواهد شد [۳۱]. از طرف دیگر، سیگما الکترون دهنده گی قوی و عدم پای الکترون پذیرندگی لیگاندهای N-هتروسیکلیک کاربن در مقایسه با لیگاندهای فسفینی، فلز مرکزی را غنی از الکترون و

¹ turn over number (TON)

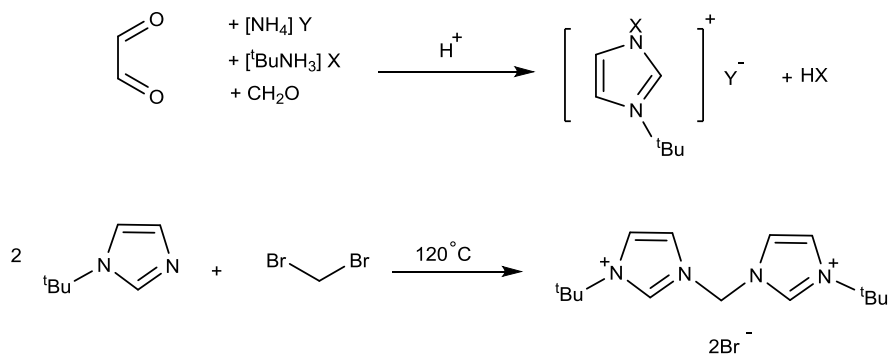
فعال در برابر واکنش های افزایش اکسایشی خواهد کرد. با تغییر در خصوصیات الکترونی و فضایی استخلاف های متصل به لیگاند NHC می توان خواص کاتالیزور و فرآیند کاتالیزوری را به دقت کنترل نمود. حضور استخلاف های حجیم بر روی اتم های مجاور کربن در لیگاند NHC، مرحله ی حذف کاهشی را تسهیل می کند. بنابراین هر دو عامل الکترونی و فضایی در پایداری کاتالیزور و کنترل فعالیت و کارایی آن نقش ایفا می کنند. قابل ذکر است که خواص الکترونی NHC توسط ساختار هتروسیکل و خواص فضایی آن توسط استخلاف های متصل به اتم های مجاور کربن کاربن، تعیین می شود [۳۲].

در این پژوهش، سنتز و شناسایی و رفتار کاتالیزوری کمپلکس های پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس N- هتروسیکلیک کاربن در واکنش های هیدروسلیلیل دار کردن کتون های β,α - غیراشباع مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بحث و نتایج

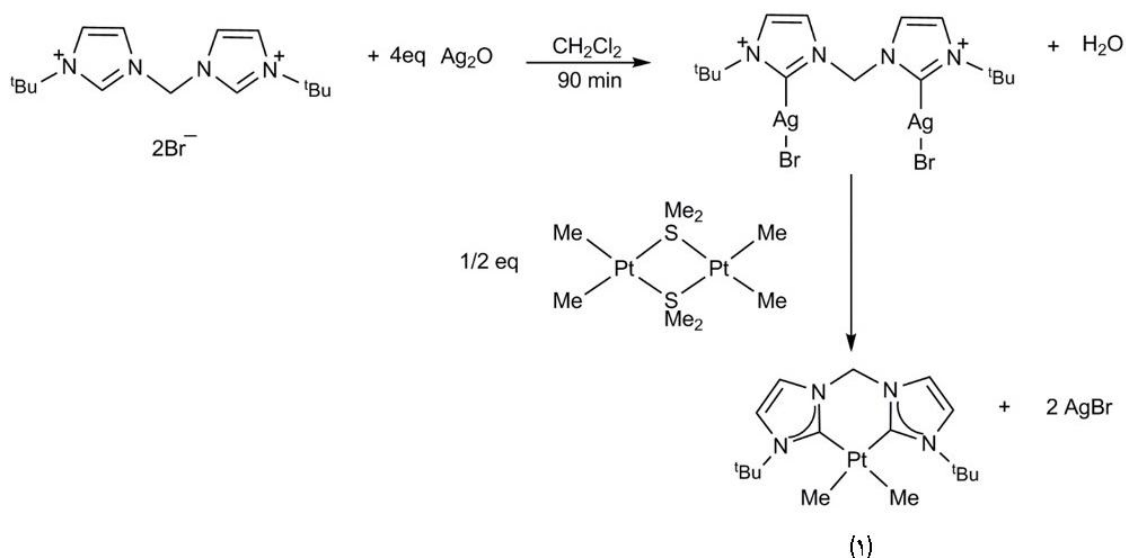
۲-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس های پلاتین (II) حامل لیگاند بیس N- هتروسیکلیک کاربن (کمپلکس های (۲و))

نمک بیس ایمیدازولیوم در دو مرحله، طی واکنش های مربوطه سنتز گردید (شکل ۲). در ابتدا از اسیدی کردن محلول ۱- ترشیوبوتیل آمین در آب به وسیله ی فسفریک اسید، نمک ۱- ترشیوبوتیل آمونیوم حاصل می شود و سپس از واکنش گلی اکسال، فرمالدهید و نمک ۱- ترشیوبوتیل آمونیوم، ترکیب ۱- ترشیوبوتیل ایمیدازولیوم به دست می آید. در مرحله ی دوم، نمک بیس ایمیدازولیوم نهایی، از واکنش ترکیب ۱- ترشیوبوتیل ایمیدازولیوم با دی برمومتان در دمای 120°C حاصل می شود.



شکل ۲- طرح کلی سنتز نمک بیس ایمیدازولیوم

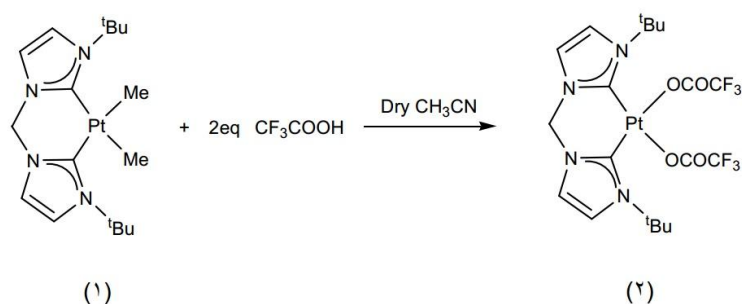
کمپلکس دوهسته ای پلاتین (II) $[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$ ، یک پیش ماده ی خوب برای سنتز کمپلکس های دی متیل پلاتین (II) می باشد. این کمپلکس حاوی لیگاندهای دی متیل سولفید است که پیوندهای سست با فلز پلاتین دارند و به راحتی به وسیله ی لیگاندهای دیگر جایگزین می شوند.



شکل ۳- طرح کلی سنتز کمپلکس پلاتین(II) حاوی لیگاند بیس-N-هتروسیکلیک کاربن (۱)

کمپلکس پلاتین(II) حاوی لیگاند دو دندانه‌ی ۱-متیلن-۳-دی‌ترشیوبوتیل ایمیدازول-۲-ایلیدین، با استفاده از واکنش کمپلکس نقره-کاربن مربوطه $[Ag_2(\text{bis-NHC})Br_2]$ و ۰/۵ اکی والان کمپلکس دوهسته‌ای $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$ در حلال دی‌کلرومتان و دمای محیط، طی دو مرحله سنتز شد (شکل ۳).

از واکنش کمپلکس ۱ با ۲ اکی والان از ترکیب تری فلئورواستیک اسید تحت آرگون و در حلال استونیتریل خشک، کمپلکس ۲ تهیه شد (شکل ۴). سنتز، شناسایی و بررسی‌های دقیق ساختاری و طیفی کمپلکس ۱ پیش از این، توسط این گروه تحقیقاتی گزارش شده است [۲۹].

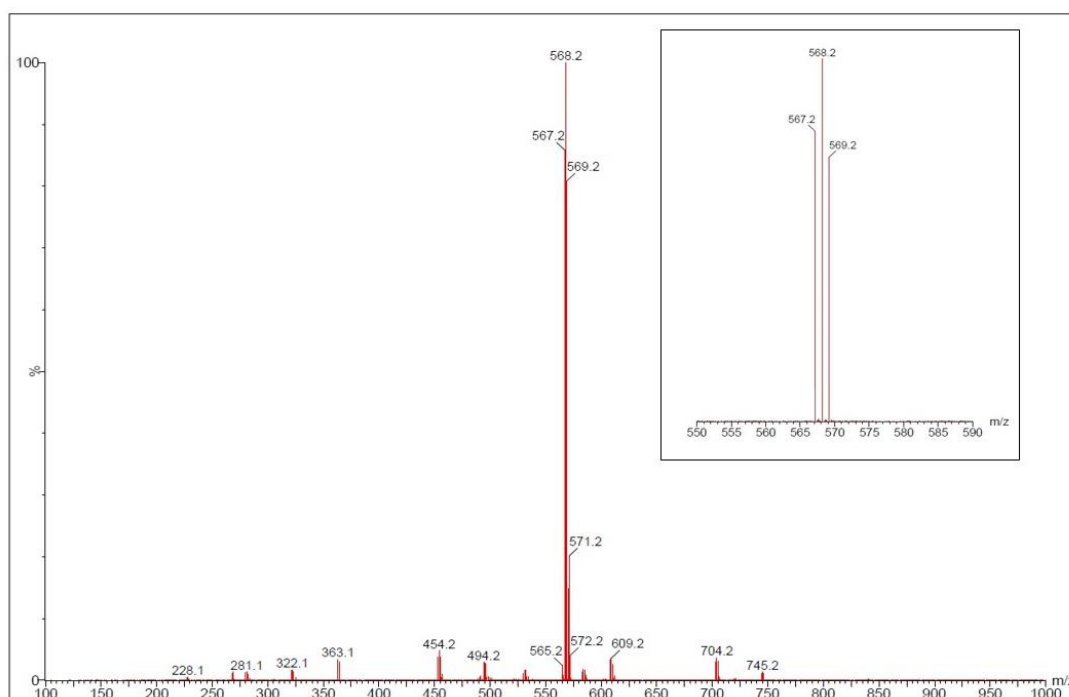


شکل ۴- طرح کلی سنتز کمپلکس پلاتین(II) حاوی لیگاند بیس-N-هتروسیکلیک کاربن (۲)

کمپلکس ۲ به وسیله‌ی طیف‌بینی‌های 1H NMR و $^{13}C\{^1H\}$ NMR و طیف‌سنجی ESI-Mass مورد شناسایی قرار گرفت. طیف $^{13}C\{^1H\}$ NMR کمپلکس ۲، رزونانس‌های مشخصه‌ی کربن کاربن متصل به پلاتین را در ناحیه‌ی ۱۳۶ ppm نمایش

می‌دهد. اتم‌های کربن مربوط به لیگاندهای تری فلئورواستیک اسید در ناحیه ۱۱۹ و ۱۶۱ ppm ظاهر می‌گردند. همچنین، اتم‌های کربن معادل در لیگاندهای متیل که به صورت یک‌تایی در ناحیه ۷/۷ ppm- با ثابت کوپلاژ ۶۰۶ Hz در کمپلکس ۱ حضور داشتند، حذف شدند. به علاوه، حذف رزونانس یک‌تایی در طیف $^1\text{H NMR}$ در ناحیه ۰/۲۳ ppm به همراه پیک‌های ماهواره‌ای ^{195}Pt مربوط به لیگاندهای متیل معادل در کمپلکس ۱، نشان‌دهنده‌ی تشکیل کمپلکس ۲ می‌باشد. با توجه به داده‌های طیفی، سنتز کمپلکس ۲ مورد تایید قرار گرفت.

همچنین، داده‌های به دست آمده از طیف‌سنجی جرمی^۱ (با تکنیک یونش به روش الکترواسپری) در تطابق کامل با داده‌های طیف‌بینی NMR می‌باشد. این نوع طیف‌سنجی شامل جداسازی یون‌های یک یا چند اتمی بر پایه‌ی نسبت جرم به بار (m/z) و اندازه‌گیری m/z و فراوانی یون‌ها در فاز گازی است. به عبارت دقیق‌تر، طیف‌سنجی جرمی به بررسی نسبت جرم به بار مولکول‌ها با استفاده از میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی می‌پردازد. با توجه به طیف جرمی کمپلکس در شکل ۵، حضور پیک در ناحیه m/z ۵۶۸ نشان‌دهنده‌ی جدا شدن یک گروه تری فلئورواستات (TFA) از کمپلکس ۲ می‌باشد.



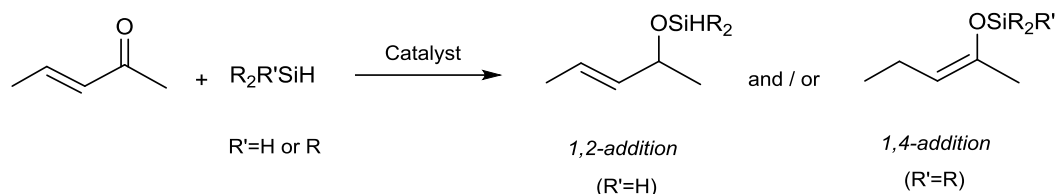
شکل ۵- طیف جرمی کمپلکس پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس N- هتروسیکلیک کربن (۲)

¹ Electrospray ionization (ESI) Mass spectrometry

۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های پلاتین(II) حامل لیگاند بیس N- هتروسیکلیک کاربن در واکنش

هیدروسیلیل‌دار کردن کتون‌های β,α - غیراشباع

هیدروسیلیل‌دار کردن آلکن‌ها یکی از زمینه‌های مهم در شیمی صنعتی می‌باشد که در حضور کاتالیزورهای فلزی انجام می‌شود. در راستای تلاش جهت یافتن کاتالیزورهای جدید بر پایه فلزات واسطه با فعالیت و گزینش پذیری بالا، در این پژوهش رفتار کاتالیزوری کمپلکس‌های پلاتین(II) حاوی لیگاند بیس N- هتروسیکلیک کاربن (کمپلکس‌های ۱و۲) در واکنش‌های هیدروسیلیل‌دار کردن کتون‌های β,α - غیراشباع مورد مطالعه قرار گرفته است (شکل ۶). در ابتدا واکنش هیدروسیلیل‌دار کردن ترکیب بنزیلیدن استون به عنوان کتون β,α - غیراشباع در حضور دی‌فنیل‌سیلان و کمپکس متیلن‌بیس-N- (ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن(بیس(تری‌فلوئورواستات)پلاتین(II) به عنوان کاتالیزور همگن در حلال تولوئن، به مدت ۱ ساعت و ۳۰ دقیقه و در دمای 100°C انجام شد.

شکل ۶- واکنش هیدروسیلیل‌دار کردن کتون‌های β,α - غیراشباع

به منظور به دست آوردن مقادیر بهینه، واکنش‌های متعددی در حضور مقادیر مختلف کاتالیزور، حلال‌های متفاوت و در شرایط دمایی و زمانی مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد. به دلیل حساسیت ترکیبات سیلان به اکسیژن هوا، تمامی واکنش‌ها تحت جو آرگون صورت گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد و پس از کامل شدن هر واکنش، فرآورده به وسیله طیف‌بینی NMR مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های طیفی به دست آمده از فرآورده‌ی هر واکنش، به دقت با گزارشات پیشین مقایسه و تحلیل شد.

با توجه به داده‌های به دست آمده، با افزایش زمان واکنش از ۱ ساعت و ۳۰ دقیقه به ۴۸ ساعت، بازده واکنش افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشاهده شد که واکنش در دماهای بالاتر دارای بازده بالاتری می‌باشد و افزایش دمای واکنش به 110°C منجر به افزایش در بازده واکنش می‌شود. واکنش در حضور مقادیر متفاوت از کمپلکس (کاتالیزور همگن) و نسبت‌های مولی متفاوت از سیلان و کتون‌های β,α - غیراشباع مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین بازده واکنش در شرایطی حاصل شد که در آن مقدار کاتالیزور همگن برابر 0.05 گرم و نسبت مولی سیلان به کتون β,α - غیراشباع به صورت ۱:۱ در نظر گرفته شده بود. واکنش در حضور حلال‌های تتراهیدروفوران (THF) و دی‌متیل‌فرم‌امید (DMF) بازده‌های ناچیزی در بر داشت در حالیکه در حلال تولوئن دارای نتایج بسیار مطلوب بود. با توجه به نتایج به دست آمده، به طور کلی واکنش‌های هیدروسیلیل‌دار کردن کتون‌های

β,α - غیراشباع در حضور کمپلکس ۱ در مقایسه با کمپلکس ۲، بازده‌های بالاتری را در برداشت. هم‌چنین مشاهده شد که واکنش‌ها در حضور ترکیب دی‌متیل‌فنیل‌سیلان (سیلان نوع سوم) نسبت به ترکیب دی‌فنیل‌سیلان (سیلان نوع دوم)، دارای بازده‌های بالاتر می‌باشند. بهترین بازده برای واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن ترکیب بنزیلیدن استون، در حضور دی‌متیل‌فنیل‌سیلان، کمپلکس متیلن‌بیس-(N-ترشیو بوتیل)ایمیدازول-۲-یلیدن) دی‌متیل پلاتین (II) به عنوان کاتالیزور همگن (کمپلکس ۱) و در شرایط ۴۸ ساعت رفلکس در دمای 110°C حاصل گردید.

جدول ۱. بهینه سازی واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن بنزیلیدن استون

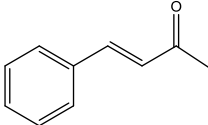
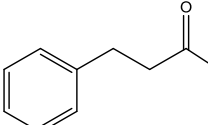
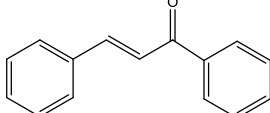
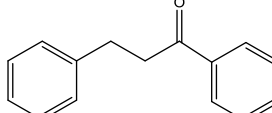
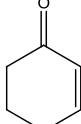
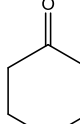
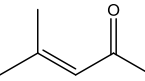
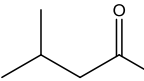
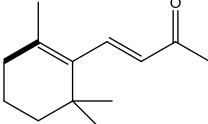
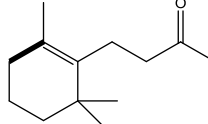
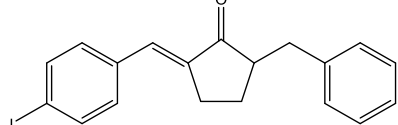
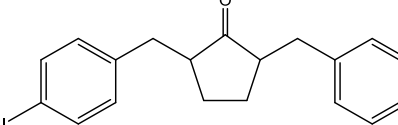
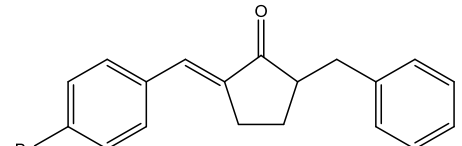
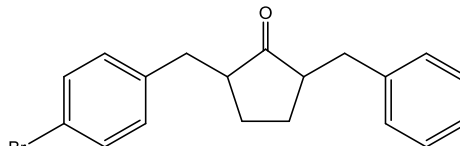
ردیف	کاتالیزور	مقدار کاتالیزور (گرم)	سیلان	کتون:سیلان	زمان (ساعت)	حلال	دما	بازده (%)
۱	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱/۲	۱/۵	تولوئن	۱۰۰	۵
۲	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۲	۲۴	تولوئن	۱۰۰	۱۵
۳	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۰۰	۳۲
۴	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۱۰	۳۷
۵	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۱۰	۳۳
۶	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۸۰	ناچیز
۷	۲	۰/۰۰۵	دی‌متیل‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۱۰	۳۳
۸	۲	۰/۰۱۰	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	THF	۱۱۰	ناچیز
۹	۲	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	DMF	۱۱۰	ناچیز
۱۰	۱	۰/۰۰۵	دی‌متیل‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۲۵	ناچیز
۱۱	۱	۰/۰۰۵	دی‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۱۰	۲۵
۱۲	۱	۰/۰۰۵	دی‌متیل‌فنیل‌سیلان	۱:۱	۴۸	تولوئن	۱۱۰	۹۰

واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن در حضور مشتقات مختلف از کتون‌های β,α - غیراشباع در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد. واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن ترکیب بنزیلیدن استون به عنوان کتون β,α - غیراشباع در مقایسه با سایر ترکیبات با حفظ شرایط بهینه، مطلوب‌تر و دارای نتایج بهتر بود.

با توجه به داده‌های به دست آمده و مقایسه با گزارشات پیشین در زمینه‌ی واکنش‌های هیدروسلیلیل‌دار شدن کتون‌های β,α - غیراشباع [۳۳]، در شرایط بهینه‌ی موجود در این پژوهش، افزایش هیدروسلیلان به کتون‌های β,α - غیراشباع بدون وابستگی به ماهیت سیلان، به صورت گزینشی عمل می‌کند. به این صورت که واکنش در حضور سیلان نوع دوم (دی‌فنیل‌سیلان) و نوع سوم (دی‌متیل‌فنیل‌سیلان) به صورت اختصاصی فرآورده‌ی ناشی از افزایش ۴،۱ را تولید می‌نماید و به عبارتی افزایش هیدروسلیلان بر روی موقعیت اولفینی کتون‌های β,α - غیراشباع صورت می‌پذیرد. با توجه به مقالات چاپ شده، فرآورده‌ی ناشی از افزایش ۲،۱ به عنوان فرآورده‌ی سینتیکی و فرآورده‌ی ناشی از افزایش ۴،۱ به عنوان فرآورده‌ی پایدار ترمودینامیکی لحاظ می‌شود. برای تایید نتیجه، واکنش مشابه در دماهای پایین‌تر از 110°C (دمای اتاق) و به مدت طولانی‌تر (۴ روز) مورد

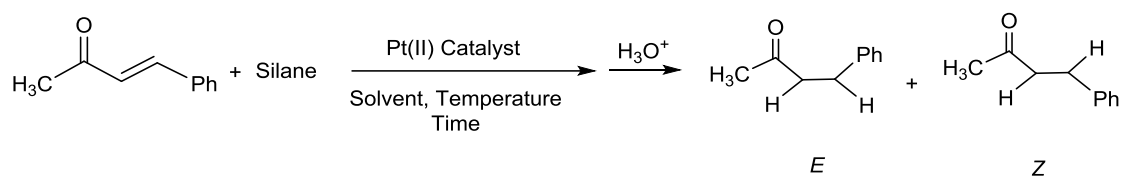
بررسی قرار گرفت. نتیجه به دست آمده از آنالیزها، تشکیل فرآورده‌ی ناشی از افزایش ۴۰٪ بر روی کتون β,α -غیراشباع را به خوبی تایید می‌کرد. به طور کلی مزیت مهم این روش، تشکیل گزینشی فرآورده‌ی اختصاصی در واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن کتون β,α -غیراشباع در حضور کمپلکس پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس-N-هتروسیکلیک کاربن می‌باشد.

جدول ۲. نتایج به دست آمده از واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن کتون‌های β,α -غیراشباع در حضور کاتالیزور همگن

ردیف	کتون β,α -غیراشباع	محصول واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن	بازده (%)
۱			۹۰
۲			۷۵
۳			۶۴
۴			۷۸
۵			۳۳
۶			۴۵
۷			۳۰

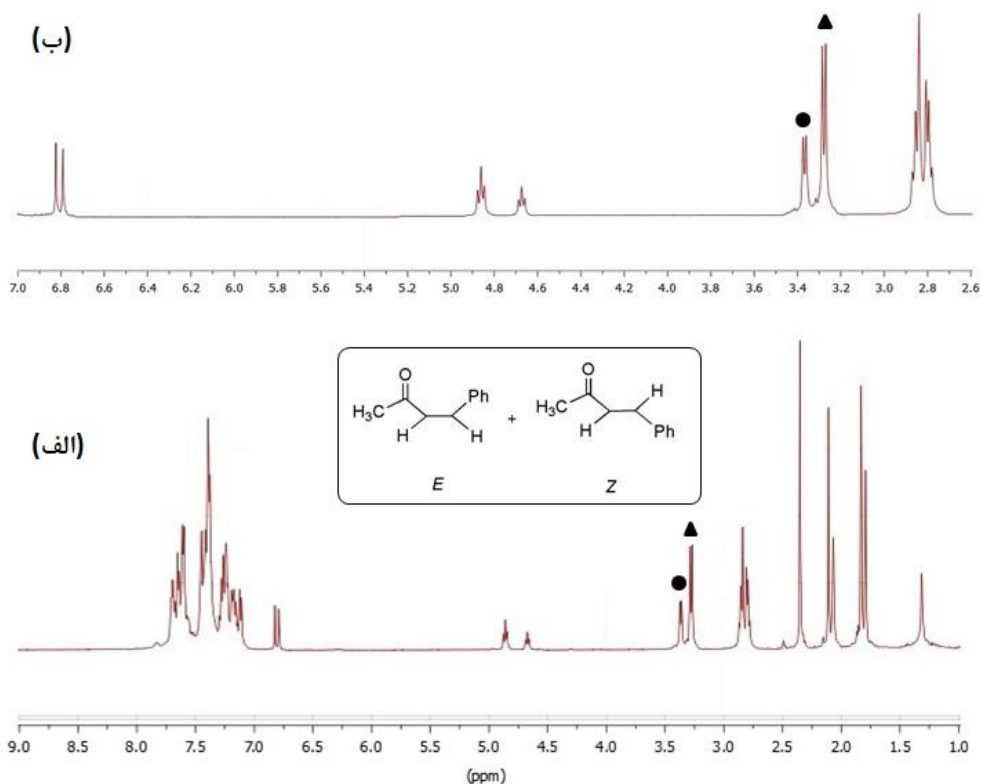
شرایط واکنش: کتون β,α -غیراشباع (۰/۱ میلی مول)، دی‌متیل‌فنیل‌سیلان (۰/۱ میلی مول)، کاتالیزور (۰/۰۰۵ گرم کمپلکس ۱)، تولوئن (۴ میلی‌لیتر)، 110°C ، ۴۸ ساعت

در نتیجه‌ی واکنش هیدروسلیلیل‌دار کردن موقعیت اولفینی در کتون β,α -غیراشباع، احتمال تشکیل ایزومری‌های *E* و *Z* در فرآورده‌ی واکنش وجود دارد (شکل ۷).



شکل ۷- ایزومری های *E* و *Z* مربوط به فرآورده‌ی واکنش هیدروسیلیل دار کردن ترکیب بنزیلیدین استون

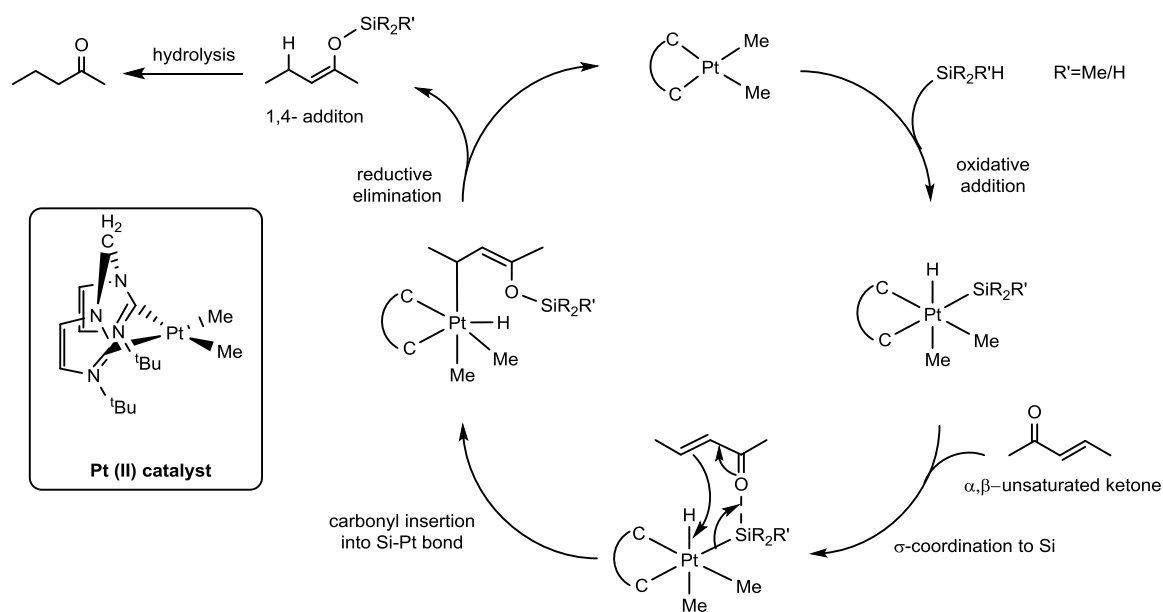
محصول واکنش هیدروسیلیل دار کردن بنزیلیدین استون در حضور دی‌متیل‌فنیل‌سیلان و کمپلکس ۱ در حلال تولوئن و دمای 110°C به مدت ۴ ساعت، به وسیله‌ی طیف‌بینی $^1\text{H NMR}$ مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، طبق نتایج حاصل از تفسیر طیف $^1\text{H NMR}$ ، تشکیل ایزومری‌های *E* و *Z* با نسبت ۱:۲ با برتری تشکیل ایزومر پایدارتر به خوبی قابل تایید است.



شکل ۸- طیف $^1\text{H NMR}$ محصول واکنش هیدروسیلیل دار کردن بنزیلیدین استون (الف) طیف کامل، (ب) طیف گسترده. (شرایط واکنش: بنزیلیدین استون (۰/۱ میلی مول)، دی‌متیل‌فنیل‌سیلان (۰/۱ میلی مول)، کمپلکس ۱ (۰/۰۵ گرم)، تولوئن (۴ میلی لیتر)، ۴۸ ساعت، 110°C)

مکانیسم پیشنهادی برای عملکرد کمپلکس متیلن بیس-*N*-(ترشیو بوتیل)ایمیدازول-۲-یلیدین (دی‌متیل‌پلاتین (II)) به عنوان کاتالیزور همگن در واکنش هیدروسیلیل دار کردن کتون‌های β,α -غیراشباع در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در شرایط بهینه و در حضور کاتالیزور همگن افزایش هیدروسیلیان به کتون‌های β,α -غیراشباع بدون

وابستگی به ماهیت سیلان، به صورت گزینشی فرآورده‌ی ناشی از افزایش ۴،۱ تولید می‌شود. ازدحام فضایی پیرامون مرکز فلزی در کمپلکس متیلن‌بیس-(N-ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-یلیدین) دی متیل پلاتین(II) مانع از تشکیل فرآورده‌ی ناپایدار سینتیکی ناشی از افزایش ۲،۱ بر روی کتون β,α -غیراشباع و در نتیجه تشکیل اختصاصی فرآورده‌ی پایدار ترمودینامیکی ناشی از افزایش ۴،۱ می‌باشد.



شکل ۹- مکانیسم پیشنهادی واکنش هیدروسیلیل‌دار کردن کتون‌های β,α -غیراشباع در حضور کمپلکس ۱

۳- روش تجربی

۳-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت‌های تجاری خریداری شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحه‌ی آلومینیومی و سیلیکاژل F254 و لامپ فرابنفش استفاده شده است. طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C به وسیله‌ی دستگاه Bruker با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز به دست آمده‌اند. با توجه به حلالیت نمونه‌ها، از CDCl_3 ، acetone-d_6 و DMSO-d_6 به عنوان حلال و از TMS مرجع استاندارد خارجی استفاده شده است. جاب‌جایی‌های شیمیایی نسبت به TMS برحسب ppm و کوپلاژها برحسب هرتز (Hz) در نظر گرفته شده‌اند. طیف‌های جرمی به وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج Hewlett-Packard Series 1100 با استفاده از تکنیک یونش به روش الکترواسپری ثبت شده‌اند.

۳-۲- روش عمومی سنتز کمپلکس $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ *cis/trans*

به سوسپانسیون K_2PtCl_6 (۱/۰ گرم) در آب (۴۰ میلی لیتر)، مقدار ۱/۲ میلی لیتر SMe_2 افزوده می شود و به مخلوط واکنش فرصت داده می شود که در دمای اتاق برای مدت ۳۰ دقیقه به خوبی هم زده شود. پس از آن، مخلوط واکنش تا دمای $80^\circ C$ حرارت داده می شود. رسوب نارنجی رنگ حجیمی در این مرحله تشکیل می شود. محلول تهیه شده از Na_2SO_3 (۰/۴۲ گرم در ۵ میلی لیتر آب) به آرامی از طریق مبرد به مخلوط واکنش اضافه می شود که منجر به حل شدن رسوب و تولید محلول زرد رنگ می گردد. پس از کاهش دمای مخلوط واکنش، ۴ میلی لیتر HCl به تدریج به محلول اضافه می شود. برای خارج شدن مقادیر اضافی SMe_2 ، SO_2 و HCl ، محلول به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده می شود. رسوب حاصل، توسط CH_2Cl_2 استخراج می شود. پس از خشک کردن محصول توسط $MgSO_4$ ، حلال تبخیر و پس مانده با دی اتیل اتر شست و شو داده می شود و در خلأ خشک می گردد. کمپلکس حاصل به صورت مخلوطی از ایزومرهای سیس و ترانس می باشد که به وسیله طیف سنجی 1H NMR شناسایی شده است.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.56 (s, 24H, $^3J_{PtH} = 49.5$ Hz, protons of the SMe_2 ligands of the *cis* isomer), 2.44 (s, 24H, $^3J_{PtH} = 41.5$ Hz, protons of the SMe_2 ligands of the *trans* isomer)

۳-۳- روش عمومی سنتز کمپلکس $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$

محلولی از MeLi در اتر خشک (۶ میلی لیتر)، به آهستگی به سوسپانسیونی از مخلوط سیس و ترانس $[PtCl_2(SMe_2)_2]$ (۰/۶ گرم) در اتر خشک (۳۰ میلی لیتر) و در دمای $0^\circ C$ ، تحت گاز آرگون اضافه می شود. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت می چرخد و سپس با دقت به وسیله محلولی از آمونیوم کلرید آبی اشباع شده (۱۰ میلی لیتر) هیدرولیز می گردد. سپس لایه اتری جدا و با $MgSO_4$ خشک می شود. حلال در خلأ تبخیر می شود تا محصول به صورت جامد سفید رنگ به دست آید.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.63 (s, 12H, $^2J_{PtH} = 85.2$ Hz, Pt-Me), 2.67 (m, 12H, $^3J_{PtH} = 20.7$ Hz, protons of the SMe_2 ligands)

۳-۴- روش عمومی سنتز لیگاند متیلن بیس-N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن

از اسیدی کردن محلول ۱- ترشیوبوتیل آمین (۵/۳ میلی لیتر) در آب مقطر (۵ میلی لیتر) به وسیله فسفریک اسید، نمک ۱- ترشیوبوتیل آمونیوم حاصل می شود (pH=۲). نمک ۱- ترشیوبوتیل آمونیوم، گلی اکسال (۱۱/۵ میلی لیتر) و فرمالدهید (۱۰/۵ میلی لیتر) هم زمان به ظرف واکنش اضافه و واکنش در دمای $90^\circ C$ شروع می شود. در حین واکنش، محلول آمونیوم کلرید (۵/۳۵ گرم) در آب مقطر (۲۵ میلی لیتر) به آرامی طی مدت ۷۰ دقیقه به ظرف واکنش اضافه می گردد. پس از انجام واکنش، با قلیایی کردن محیط واکنش به وسیله پتاسیم هیدروکسید (pH=۱۰)، ترکیب ۱- ترشیوبوتیل ایمیدازولیوم حاصل می شود. محصول نهایی به روش استخراج به وسیله اتیل استات و تقطیر، به ترتیب جداسازی و خالص سازی می شود. در ادامه، از

واکنش ترکیب ۱-ترشیوبوتیل ایمیدازولیوم (۱۰۵ میکرولیتر) با دی‌برومتان (۳۰ میکرولیتر) در دمای 115°C به مدت ۱۳ ساعت تحت آرگون، نمک بیس ایمیدازولیوم نهایی به دست می‌آید.

۳-۵- روش عمومی سنتز کمپلکس متیلن بیس-N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن (II)

کمپلکس پلاتین (II) حاوی لیگاند دو دندانه $1'$ و $1''$ -متیلن-۳ و ۳'-بیس-N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن، به وسیله‌ی فرآیند انتقال فلز با استفاده از کمپلکس نقره-کاربن مربوطه، طی دو مرحله سنتز می‌شود. در مرحله اول جدا کردن پروتون از نمک ایمیدازولیوم توسط اکسید نقره (I) صورت می‌گیرد و گونه‌ی نقره-کاربن طی واکنش نمک (بیس ایمیدازولیوم) دی‌برومید و اکسیدنقره (I) ایجاد می‌شود. این گونه به صورت پودری سفید رنگ قابل جداسازی است. سپس 0.5 اکی والان کمپلکس دوهسته‌ای $[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$ به محیط اضافه شده و واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق و در حلال دی‌کلرومتان ادامه می‌یابد تا محصول مورد نظر به دست آید.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ 0.23 (s, 6H, $^2J_{\text{PH}} = 67.5$ Hz, 2 Me ligands), 1.7 (s, 18H, protons of tert-butyl groups), 5.3 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, the proton H^a of the methylene linker), 6.1 (d, 1H, $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, the proton H^b of the methylene linker), 7.1, 7.3 (two d, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 2$ Hz, vinylic protons within the NHC groups); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Acetone- d_6) δ -7.7 (s, $^1J_{\text{PC}} = 606.1$ Hz, C atoms of CH_3 group), 31, 59 (s, C atoms of ^tBu group connected to N atoms), 64 (s, CH_2 linker between imidazole rings), 118 (s, $^3J_{\text{PC}} = 28.3$ Hz, vinylic C atoms within the NHC groups), 119 (s, $^3J_{\text{PC}} = 18.6$ Hz, vinylic C atoms within the NHC groups), 185.5 (s, $^1J_{\text{PC}} = 778.2$ Hz C atoms of Carbenes)

۳-۶- روش عمومی سنتز کمپلکس متیلن بیس-N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن بیس-

(تری‌فلوئورواستات) پلاتین (II)

از واکنش کمپلکس دی‌متیل بیس-کاربن پلاتین (II) با ۲ اکی والان تری‌فلوئورواستیک اسید تحت آرگون و در حلال استونیتریل خشک، کمپلکس متیلن بیس-N-(ترشیوبوتیل)ایمیدازول-۲-ایلیدن بیس-(تری‌فلوئورواستات) پلاتین (II) به صورت پودر سفید با خلوص بالا تهیه می‌گردد. واکنش پس از یک ساعت در دمای 0°C و یا نیم ساعت در دمای اتاق کامل می‌شود.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ 1.84 (s, 18 H), 6.17 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 2H), 6.56 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 2H), 7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Acetone- d_6) δ 31 (C atoms of CH_3 group), 59 (C atoms of ^tBu group connected to N atoms), 63 (CH_2 linker between imidazole rings), 118, 120 (C atoms of imidazole rings), 136 (C atoms of Carbenes), 119, 161 (C atoms of the TFA ligands); ESI-Mass in CH_3CN : m/z 568.2 $[\text{M-TFA}]^+$

۳-۷- روش عمومی واکنش هیدروسلیلیل دار کردن کتون های β, α - غیراشباع توسط کمپلکس های پلاتین (II) حامل لیگاند بیس (N-هتروسیکلیک کاربن)

جهت انجام واکنش هیدروسلیلیل دار کردن، کتون β, α - غیراشباع (۰/۱ میلی مول)، سیلان (۰/۱ میلی مول) و کاتالیزور (۵ میلی گرم) در ۴ میلی لیتر حلال در ظرف واکنش ریخته و در شرایط زمانی و دمایی معین رفلکس می شود. انجام واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک بررسی می گردد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد و در مرحله ی بعد مخلوط صاف می شود. بازده هر واکنش به وسیله ی طیف بینی NMR تعیین می گردد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، کمپلکس های پلاتین (II) حاوی لیگاند بیس (N-هتروسیکلیک کاربن) سنتز و شناسایی شدند و عملکرد کاتالیزوری این ترکیبات در واکنش های هیدروسلیلیل دار کردن کتون های β, α - غیراشباع مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس ۱ در مقایسه با کمپلکس ۲ دارای نتایج مطلوب تر در پیش برد این واکنش ها بود. شرایط انجام واکنش ساده بوده و واکنش ها با بازده خوب انجام گرفته است. با توجه داده های به دست آمده، افزایش هیدروسیلان به کتون های β, α - غیراشباع در حضور کاتالیزور همگن دی متیل پلاتین (II) حامل لیگاند بیس N-هتروسیکلیک کاربن و شرایط بهینه ی واکنش، بدون توجه به ماهیت سیلان، به صورت گزینشی بر روی موقعیت ۴،۱ صورت پذیرفت که مزیت مهم این پژوهش به شمار می رود.

۴- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه صنعتی شریف صمیمانه تشکر می نمایند.

۵- مراجع

- [۱] بضاعت پور، ابوالفضل؛ شیخ حسنی، فرید؛ مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، شماره ۳۷ (۱۳۹۴) ص ۱۱.
- [۲] بهزاد، مهدی؛ اطمینانی، سعید؛ مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، شماره ۲۲ (۱۳۹۱) ص ۳۱.
- [3] B. Marciniec, *Silicon Chemistry*, **1** (2002) 155.
- [4] I. Ojima, S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (1989), Ch. **25** (1995) 1479.
- [5] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chemical Communications*, (1972) 938a.
- [6] I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, *Chemistry Letters*, **2** (1973) 541.
- [7] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *Journal of Organometallic Chemistry*, **54** (1973) C45.
- [8] W. Dumont, J. C. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, *Journal of American Chemical Society*, **95** (1973) 8295.
- [9] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *Journal of American Chemical Society*, **125** (2003) 13640.
- [10] B. M. Trost, Z. T. Ball, *Journal of American Chemical Society*, **125** (2003) 30.

- [11] A. J. Huckaba, T. K. Hollis, S. W. Reilly, *Organometallics*, **32** (2013) 6248.
- [12] K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, F. E. Kühn, *ACS Catalysis*, **2** (2012) 613.
- [13] S. E. Denmark, Z. Wang, *Organic Letters*, **3** (2001) 1073.
- [14] S. E. Denmark, D. Wehrli, *Organic Letters*, **2** (2000) 565.
- [15] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *Journal of American Chemical Society*, **79** (1957) 974.
- [16] J. L. Speier, *Advances in Organometallic Chemistry*, **17** (1979) 407.
- [17] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Letters*, **16** (1975) 3.
- [18] I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, *Journal of Organometallic Chemistry*, **94** (1975) 449.
- [19] I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, *Chemistry Letters*, **4** (1975) 985.
- [20] I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, *Tetrahedron Letters*, **15** (1974) 1889.
- [21] G. Z. Zheng, T. H. Chan, *Organometallics*, **14** (1995) 70.
- [22] W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie International Edition*, **41** (2002) 1290.
- [23] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angewandte Chemie International Edition English*, **35** (1996) 2805.
- [24] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chemical Reviews*, **109** (2009) 3859.
- [25] R. Visbal, M. C. Gimeno, *Chemical Society Reviews*, **43** (2014) 3551.
- [26] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *Journal of American Chemical Society*, **132** (2010) 9262.
- [27] T. Uni, A. J. Boydston, K. A. Williams, C.W. Bielawski, *Journal of American Chemical Society*, **127** (2005) 12496.
- [28] J. L. Hickey, R. A. Ruhayel, P. J. Barnard, M. V Baker, S. J. Berners-Price, A. Filipovska, *Journal of American Chemical Society*, **130** (2008) 12570.
- [29] S. Jamali, D. Milić, R. Kia, Z. Mazloomi, H. Abdolahi, *Dalton Transactions*, **40** (2011) 9362.
- [30] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angewandte Chemie International Edition English*, **46** (2007) 2768.
- [31] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chemical Reviews*, **109** (2009) 3612.
- [32] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie International Edition English*, **49** (2010) 6940.
- [33] I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics*, **1** (1982) 1390.

