



١٠٧٤٧



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی (معدنی)

واکنش اکسایشی افزایشی MeI به کمپلکس متیل پلاتین (II) حاوی لیگاند
کی لیت شونده PN

بوسیله ی:
الهام سادات تابعی

استاد راهنما:
دکتر مهدی رشیدی

آذر ۱۳۸۶

۱۰۷۴۸۶

به نام خدا

واکنش اکسایشی افزایشی MeI به کمپلکس متیل پلاتین (II) شامل لیگند کی لیت شونده PN

بوسیله ی

الهام سادات تابعی

پایان نامه

ارائه شده به معاونت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از
فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی معدنی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

..... دکتر مهدی رشیدی ، استاد بخش شیمی (رئیس کمیته و استاد راهنما)

..... دکتر مظفر اسدی ، استاد بخش شیمی

..... دکتر احمدرضا اسماعیل بیگ ، استادیار بخش شیمی

..... دکتر سید مسعود نبوی زاده ، استادیار بخش شیمی

آذر ماه ۱۳۸۶

وزارت اطلاعات وزارت علوم و
تکنولوژی

به نام خدا

منت خدای را غزوه‌ای که طاعتش موجب رحمت است و به شکر اندرش فرزند نعمت

حمد و سپاس خداوند را که هر آن چه کسب می‌کنیم در سایه توجّهات بی‌منتهای اوست و بی‌عیانت او هیچ امری میسر نخواهد بود.
بر خود وظیفه می‌دانم از تمامی عزیزانی که مرایای دادند تا بدین مرحله برسم شکر و سپاسگزاری کنم، باشد که ذره‌ای از محبت‌های آنها را جبران نموده باشم.

الهام سادات تابعی

تیرماه ۱۳۸۷

چکیده

واکنش اکسایشی افزایشی MeI به کمپلکس متیل پلاتین(II) حاوی لیگاند کی لیت شونده PN

بوسیله ی:

الهام سادات تابعی

در این تحقیق دو کمپلکس جدید، $[PtMe_2(dppap)]$ و $[PtMe_3I(dppap)]$ ، که در آن dppap عبارت است از ۲-دی فنیل فسفینو آمینو پیریدین، سنتز شدند و سپس سینتیک واکنش CH_3I با کمپلکس $[PtMe_2(dppap)]$ در حلال بنزن و در دماهای مختلف با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-vis مطالعه گردید. واکنش از سینتیک مرتبه دوم پیروی می کند، $Rate = k_2 [PtMe_2(dppap)] [CH_3I]$. پارامترهای فعالسازی بدست آمدند و مقدار منفی بزرگی برای ΔS^\ddagger بدست آمد. لذا پیشنهاد می شود که واکنش از طریق مکانیسم S_N2 پیش می رود.

نشان داده شده است که واکنش افزایشی اکسایشی CH_3I به کمپلکس $[PtMe_2(dppap)]$ که حاوی لیگاند کی لیت شونده PN است با سرعتی بین سرعت واکنشهای مربوط به آنالوگ های دی آلکیل خود، $[PtMe_2(P-P)]$ و $[PtMe_2(N-N)]$ ، که در آنها P-P و N-N به ترتیب لیگاندهای کی لیت شونده دی فسفین (مانند دی فنیل فسفینو متان) یا دی ایمین (مانند ۲ و ۲'-بی پیریدین) است، پیش می رود.

محصول پلاتین(II) به طور کامل توسط اسپکتروسکوپی NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) و تجزیه عنصری شناسایی شده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۲
مقدمه	۲
۱-۱- ملاحظات کلی	۲
۲-۱-۱- ترکیبات اورگانو پلاتین با درونمایه های آلی جدید	۲
۳-۱-۱- ترکیبات اورگانو پلاتین (IV)	۴
۲-۱- واکنشهای اکسایشی- افزایشی کمپلکسهای اورگانو پلاتین (II)	۴
۱-۲-۱- مکانیسم اکسایشی افزایشی	۵
۱-۱-۲-۱- واکنشگرهای دسته اول	۶
۲-۱-۲-۱- واکنشگرهای دسته دوم	۷
۱-۲-۱-۲-۱- افزایش سه مرکزی به صورت سپس	۷
۲-۲-۱-۲-۱- افزایش اکسایشی دو مولکولی (نوعی S_N2)	۷
۳-۱-۲-۱- واکنشگرهای دسته سوم	۹
۳-۱- لیگاندهای تک دندان و دو دندان	۱۰
۱-۳-۱- پیوند پلاتین (II) با لیگاندهای دو دندان	۱۲
۲-۳-۱- لیگاندهای با دهنده نیتروژن	۱۳
۴-۱- لیگاندهای همی لیال	۱۳
۱-۴-۱- کمپلکسهای شامل لیگاندهای P-O	۱۴
۱-۱-۴-۱- لیگاندهای اتر- فسفین	۱۴
۲-۱-۴-۱- لیگاندهای کربونیل- فسفین	۱۵
۳-۱-۴-۱- لیگاندهای فسفین- اکسید	۱۶
۲-۴-۱- کمپلکسهای شامل لیگاندهای هالید- فسفینها	۱۶
۱-۲-۴-۱- لیگاندهای P-F	۱۶

۱۷	۲-۲-۴-۱ لیگاندهای P-Cl	۱۷
۱۷	۳-۲-۴-۱ لیگاندهای P-Br	۱۷
۱۸	۱-۳-۴-۱ لیگاندهای کی لیت شونده فسفر- نیتروژن (PN)	۱۸
۱۹	۲-۳-۴-۱ لیگاندهای فسفینو پیریدین	۱۹
۲۱	۱-۲-۳-۴-۱ لیگاندهای فسفینو پیریدین با فاصله دهنده NH	۲۱
۲۳	فصل دوم	۲۳
۲۳	کارهای تجربی	۲۳
۲۳	۱-۱- ملاحظات عمومی	۲۳
۲۳	۲-۲- منابع مواد شیمیایی	۲۳
۲۴	۳-۲- تکنیکها و روشها	۲۴
۲۴	۱-۳-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی پروتون	۲۴
۲۴	۲-۳-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$	۲۴
۲۴	۳-۳-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	۲۴
۲۵	۴-۳-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	۲۵
۲۵	۵-۳-۲ تجزیه عنصری	۲۵
۲۵	۶-۳-۲ تعیین نقطه ذوب	۲۵
۲۵	۷-۳-۲ طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش	۲۵
۲۵	۸-۳-۲ تهیه اتر خشک	۲۵
۲۶	۴-۲ طرز تهیه مواد اولیه	۲۶
۲۶	۱-۴-۲ تهیه K_2PtCl_6 از پسمانده های آزمایشگاهی	۲۶
۲۷	۲-۴-۲ تهیه کمپلکس $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ از کمپلکس K_2PtCl_6	۲۷
۲۸	۳-۴-۲ تهیه $cis, cis\text{-}[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$	۲۸
۲۸	۳-۴-۲ تهیه 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine (dppap)	۲۸
۲۹	۵-۲ تهیه کمپلکس های کی لیت PN	۲۹
۲۹	۱-۵-۲ تهیه $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$	۲۹
۲۹	۲-۵-۲ تهیه $[\text{PtMe}_3\text{I}(\text{dppap})]$	۲۹
۳۰	۶-۲ اندازه گیریهای سینتیکی با استفاده از طیف سنجی UV-Visible	۳۰
۳۰	۱-۶-۲ واکنش $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$ با MeI در بنزن	۳۰

۳۱.....	فصل سوم
۳۲	بحث و نتیجه گیری
۳۵	۱-۳- سنتز و شناسایی ترکیبات اولیه
۳۵	۱-۱-۳- تهیه $PtCl_2(SMe_2)_2$ از K_2PtCl_6
۳۶.....	۲-۱-۳- تهیه $cis, cis-[Me_2Pt(\mu-SMe_2)_2PtMe_2]$
۳۷	۳-۱-۳- تهیه 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine (dppap)
۳۸	۲-۳- سنتز کمپلکسهای شامل لیگاند PN
۳۸	۱-۲-۳- تهیه $[PtMe_2(dppap)]$
۴۵	۲-۲-۳- تهیه $[PtMe_3 I(dppap)]$
	۳-۳- مطالعات سینتیکی واکنشهای افزایشی همراه با اکسایش روی کمپلکس
۴۸	$[PtMe_2(dppap)]$
۴۸	۱-۳-۳- ملاحظات کلی
۴۹	۲-۳-۳- واکنش شبه مرتبه اول
۵۰	۳-۳-۳- تعیین کلی ثابتهای سرعت
۵۰	۴-۳-۳- تعیین پارامترهای فعال سازی
۵۱	۵-۳-۳- مطالعات سینتیکی واکنش $[PtMe_2(dppap)]$ با MeI در بنزن
۵۹	۴-۳- نتیجه گیری
۶۰.....	منابع

لیست جدول ها

صفحه	عنوان
۳۱	جدول ۱-۲ واکنش بین [PtMe ₂ (dppap)] و MeI
۴۹	جدول ۱-۳ نتایج تجزیه عنصری کمپلکسهای پلاتین
۵۶	جدول ۲-۳ ثابتهای سرعت مرتبه اول برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در (۱۵°C) T=۲۸۸/۱۵ K
۵۷	جدول ۳-۳ ثابتهای سرعت مرتبه اول برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در (۲۰°C) T=۲۹۳/۱۵ K
۵۷	جدول ۴-۳ ثابتهای سرعت مرتبه اول برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در (۲۵°C) T=۲۹۸/۱۵ K
۵۸	جدول ۵-۳ ثابتهای سرعت مرتبه اول برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در (۳۰°C) T=۳۰۳/۱۵ K
۵۸	جدول ۶-۳ ثابتهای سرعت مرتبه اول برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در (۴۰°C) T=۳۱۳/۱۵ K
۵۹	جدول ۷-۳ ثابتهای سرعت مرتبه دوم و پارامترهای فعال سازی برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن

لیست شکل ها

صفحه	عنوان
	شکل ۱-۳ الگویی برای لیگاند دی متیل سولفید پل زن (الف) و انتهایی (ب) پیش بینی می شود. فراوانی هر یک از گونه ها براساس فراوانی طبیعی
۳۵	^{195}Pt ($^{195}\text{Pt}=\text{Pt}^*$ ، فراوانی طبیعی ۰/۳۳۷) محاسبه شده است .
۳۶.....	شکل ۲-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) در CDCl_3 $trans\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ کمپلکس
۳۸	شکل ۳-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) کمپلکس شکل ۴-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) در CDCl_3 $cis, cis\text{-}[\text{Me}_2\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)_2\text{PtMe}_2]$
۳۹	کمپلکس 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine در CDCl_3
۴۰	شکل ۵-۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) کمپلکس $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
۴۱	شکل ۶-۳ گسترده ناحیه ۰.۵-۲.۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) کمپلکس شکل ۷-۳ گسترده ناحیه ۵.۵-۱۰ طیف $^1\text{H-NMR}$ (۲۵۰ MHz) کمپلکس در CDCl_3 $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$
۴۱	شکل ۸-۳ طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (۲۰۲ MHz) کمپلکس $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
۴۲	شکل ۹-۳ طیف $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (۱۰۷ MHz) کمپلکس $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
۴۲	شکل ۱۰-۳ طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (۱۲۵/۷ MHz) کمپلکس $[\text{PtMe}_2(\text{dppap})]$ در CDCl_3
۴۳	در CDCl_3

شکل ۳-۱۱ گسترده ناحیه 20-30 طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۱۲۵/۷ MHz)	
۴۴ کمپلکس [PtMe ₂ (dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۲ گسترده ناحیه 110-120 طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۱۲۵/۷ MHz)	
۴۴ کمپلکس [PtMe ₂ (dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۳ گسترده ناحیه 128-136 طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۱۲۵/۷ MHz)	
۴۵ کمپلکس [PtMe ₂ (dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۴ گسترده ناحیه 138-162 طیف $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۱۲۵/۷ MHz)	
۴۵ کمپلکس [PtMe ₂ (dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۵ طیف ^1H -NMR (۲۵۰ MHz) کمپلکس [PtMe ₃ I(dppap)] در CDCl ₃	۴۶....
شکل ۳-۱۶ گسترده ناحیه 0.5-2 طیف ^1H -NMR (۲۵۰ MHz)	
۴۷ کمپلکس [PtMe ₃ I(dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۷ گسترده ناحیه 6.0-9.0 طیف ^1H -NMR (۲۵۰ MHz) کمپلکس	
۴۷ [PtMe ₃ I(dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۸ طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۲۰۲ MHz) کمپلکس [PtMe ₃ I(dppap)]	
۴۸ در CDCl ₃	
شکل ۳-۱۹ گسترده ناحیه 40-50 طیف $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (۲۰۲ MHz) کمپلکس	
۴۸ [PtMe ₃ I(dppap)] در CDCl ₃	
شکل ۳-۲۰ تغییرات موجود در طیف UV-visible در حین واکنش کمپلکس	
[PtMe ₂ (dppap)] با MeI در بنزن در دمای ۲۵ °C: (a) طیف اولیه قبل از افزودن	
۵۰ MeI؛ (b) طیف نهایی	
شکل ۳-۲۱ نمودار جذب در مقابل زمان برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI	
۵۳ در بنزن در دمای ۱۵ °C	
شکل ۳-۲۲ نمودار k _{obs} در مقابل [MeI] برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI	
۵۳ در بنزن در T= ۱۵ °C	
شکل ۳-۲۳ نمودار k _{obs} در مقابل [MeI] برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI	
۵۴ در بنزن در T= ۲۰ °C	
شکل ۳-۲۴ نمودار k _{obs} در مقابل [MeI] برای واکنش [PtMe ₂ (dppap)] با MeI	
۵۴ در بنزن در T= ۲۵ °C	

- شکل ۳-۲۵ نمودار k_{obs} در مقابل $[MeI]$ برای واکنش $[PtMe_2(dppap)]$ با MeI در بنزن در $T = 30^\circ C$ ۵۵
- شکل ۳-۲۶ نمودار k_{obs} در مقابل $[MeI]$ برای واکنش $[PtMe_2(dppap)]$ با MeI در بنزن در $T = 40^\circ C$ ۵۵
- شکل ۳-۲۷ نمودار Eyring برای واکنش $[PtMe_2(dppap)]$ با MeI در بنزن ۵۹

فصل اول

مقدمه

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ملاحظات کلی^۱

شیمی آلی فلزی فلزات واسطه در حدواسط بین شیمی آلی کلاسیک و شیمی معدنی قرار دارد که به بر همکنش بین یونهای فلزی معدنی و مولکولهای آلی توجه دارد.

یونهای فلزات واسطه در نقش اسیدهای لوئیس عمل می کنند و به بازهای لوئیس که به عنوان لیگاند (L) شناخته می شوند حمله می کنند و ترکیبات کئوردیناسیونی یا کمپلکس های ML_n را تولید می کنند.^۲

یکی از مهمترین شاخصه های شیمی آلی فلزی کشف مدهای پیوندی و استخلافی است. از سویی شیمی بسیاری از گونه های آلی فلزی مرسوم پیشرفت بسیار کرده است و از طرف دیگر با ساده شدن یافتن ترکیبات و ساختارهای جدید، تقاضا برای مواد جدید با خصوصیات خاص و کاربرد ویژه، به یک مطلب مهم در تحقیقات تبدیل شده است. برای مثال، پیوندهای π غیر مستقر در گونه های آلی خواص فوتو فیزیکی ویژه ای را به اورگانو پلاتینها می دهند یا واحدهای خطی آلکینیلی صلب، واحدهای سازنده مناسبی برای طراحی مولکولهایی با اسکلت بزرگ هستند.^۱

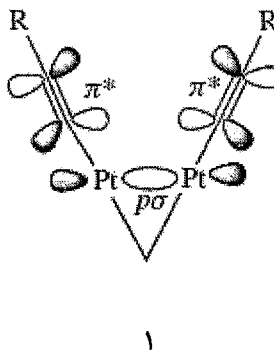
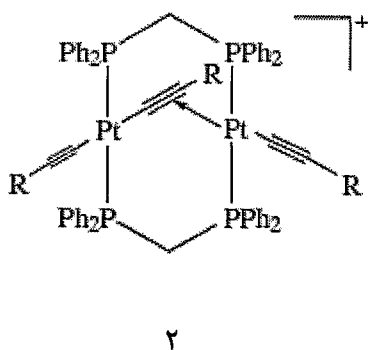
۱-۱-۲- ترکیبات اورگانو پلاتین با درونمایه های آلی جدید

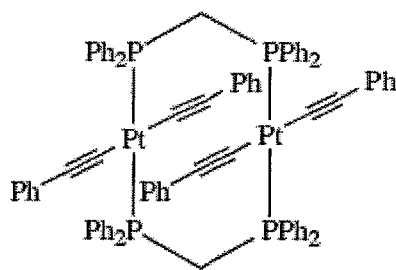
پلاتین به دلیل اینکه می تواند طیف گسترده ای از ترکیبات آلی فلزی را تشکیل دهد عنصر مهمی در شیمی آلی فلزی است. ترکیبات آن به دلیل اینکه به اندازه کافی از نظر سینتیکی بی اثر هستند

امکان جداسازی و شناسایی را فراهم می سازند. با پیشرفت های اخیر در زمینه NMR، پلاتین با عدد اتمی ۱۹۵ و اسپین ۱/۲ که فراوانی ۳۳/۷٪ دارد به دلیل امکان مشاهده کوپلاژ آن با دیگر هسته ها بسیار مورد توجه است. حضور یا عدم حضور کوپلاژ شواهد با ارزشی را مبنی بر نتایج ساختاری ارائه می دهد همان طور که برای یافتن مکانیسم واکنشهای کمپلکسهای آلی فلزی استفاده می شود.^۳

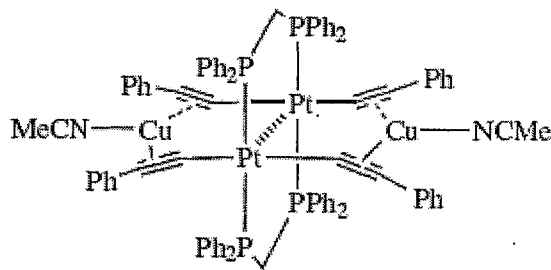
پلاتین در ترکیبات خود تمایل به سه حالت اکسایش ۰، +۲، +۴ دارد. تمام کمپلکسهایی که در حالت اکسایش +۴ شناخته شده اند اکتاهدرال و دیامغناطیس با آرایش کم اسپین t_{2g}^6 هستند. کمپلکس های حالت اکسایش +۲ مسطح و دیامغناطیس با آرایش d^8 کم اسپین هستند. کمپلکسهای الفینی پلاتین (II) حدواسطهای کلیدی در بسیاری از واکنشهای مهم آلی فلزی هستند. به هر حال، مطالعه مستقیم بر روی ترکیبات فلز-الفین شناخته شده بسیار کم است. چون این گونه ها به طور کلی ناپایدار هستند. لیگاندهای دی ایمین با استخلافات حجیم روی نیتروژن می توانند لیگاندهای الفینی با استخلافات الکترون کشنده را از نظر سینتیکی پایدار کنند.^۱

کمپلکسهای دو هسته ای پلاتین با قالب A، مثلاً $[Pt_2(\mu-dppm)_2(\mu-CCR)(CCR)_2]^+$ (۱)، باندهایی در انرژی پائین تر نسبت به کمپلکسهای تک هسته ای دارند که منجر به شیفت قرمز شده است. یک چنین تغییری را به انتقال بار فلز-فلز به لیگاند $[d\sigma^* \rightarrow p\sigma/\pi^*]$ (۲) (MMLCT) (۴۰۰-۴۵۰ nm) در ساختار قالب A با تقارن C_{2v} نسبت می دهند. کمپلکس چهره به چهره (۳) نیز باندهای با شدت انرژی کم نشان می دهد که مربوط به انتقال MMLCT است. کئوردیناسیون CuI یا AgI با لیگاندهای آلکینیل (۴) منجر به افزایش در انرژی اوربیتال $d\sigma^*$ (Pt) می شود، همان گونه که باعث کاهش انرژی اوربیتال π^* (CCPh) می شود. این اثر نهایتاً منجر به شیفت قرمز می شود.





۴



۳

۱-۳-۱- ترکیبات اورگانو پلاتین (IV)

گونه های پلاتین (II) معمولاً به عنوان الکتروفیل‌های خوب شناخته می شوند. لیگاندهای نیتروژن دهنده مناسب، مانند مشتقات فنانترویلین و بی پیریدین، دی ایمینها و غیره می توانند مرکز فلزی را غنی از الکترون کنند. به همین علت فلز می تواند عملاً اکسیداسیون بعدی را انجام دهد و به الکتروفیل سخت تر پلاتین (IV) تبدیل شود. از طرف دیگر، کمپلکسهای مربع مسطحی پلاتین (II) که ۱۶ الکترونی هستند پیش ماده مناسبی را که از نظر کئوردیناسیونی غیر اشباع است را تولید می کنند که مناسب واکنشهای افزایشی هستند. حالت اکسایش +۴ در Pt پایدارتر است تا در Ni و Pd. هیدریدهای پلاتین (IV) به عنوان حدواسط در واکنشهای فعال سازی C-H به همان خوبی که واکنشهای هیدروسلیل دار کردن را انجام می دهند، مورد توجه هستند. این کمپلکسها ترکیباتی پایدار یا حدواسطهایی با طول عمر کوتاه هستند. با توجه به تغییرات حالت اکسایش، واکنشهای اورگانو پلاتین (II) به پلاتین (IV)، به طور عمده با لیگاندهای دهنده نیتروژنی توجه زیادی را جلب کرده اند که در قسمت بعدی مورد بحث قرار گرفته اند.

۱-۲- واکنشهای اکسایشی- افزایشی کمپلکسهای اورگانو پلاتین (II)

واکنش اکسایشی- افزایشی یکی از اساسی ترین واکنشها در شیمی فلزات واسطه است و نقش مهمی در بسیاری از واکنشهای سنتزی و کاتالیتیکی به خصوص در سنتزهای آلی ایفا می کند. اکسایش افزایشی واکنشگر X-Y به هسته فلزی M منجر به افزایش در عدد کئوردیناسیون کمپلکس از طریق تشکیل دو پیوند جدید M-X و M-Y می شود. هر دو نوع واکنشهای اکسایشی-

افزایشی یک و دو الکترونی شناخته شده اند ولی هیچ مکانیسمی را ارائه نمی دهند. از همه مهمتر، حالت اکسایشی که به فلز نسبت داده می شود به صورت قراردادی است و هیچ نسبت الزام آوری بین حالت اکسایش قراردادی و دانسیته الکترونی روی فلز مرکزی وجود ندارد.

شیمی اورگانو پلاتین بسیار مورد توجه شیمیدان ها است. بدلیل اینکه پلاتین گستره وسیعی از کمپلکسها را تشکیل می دهد که به اندازه کافی پایدار هستند که اجازه بدهند شیمی محلول آنها بطور دقیق مطالعه شود. به علاوه اینکه واکنشهای اکسایش و کاهش دو الکترونی بین سه حالت اکسایش (۰، +۲، +۴) یک قسمت جدایی ناپذیر شیمی پلاتین است.

از وقتی کمپلکسهای اورگانو پلاتین (II) ۱۶ الکترونی غیر اشباع کئوردیناسیونی تمایل شدید برای مطالعه واکنش اکسایشی افزایشی از خود نشان دادند، پیش بینی های با ارزشی درباره جزئیات مکانیسمی این واکنشها بدست آمد که شامل جنبه های ترمودینامیکی و سینتیکی است که مربوط به پایداری بالا و عدم واکنش پذیری محصولات نهایی اورگانو پلاتین (IV) که از نظر کئوردیناسیونی اشباع و ۱۸ الکترونی هستند، است.

مطالعه شیمی پلاتین (IV) دریچه های جدیدی را برای درک واکنش فعال سازی C-H پیش روی قرار می دهد. لیگاندهای دهنده نیتروژنی غنی از الکترون می توانند حالت اکسایش پلاتین (IV) را پایدار کنند. برخی تبدیلات شیمیایی با کشف ترکیبات جدید آلکیل و آریل پلاتین پیشرفت کردند که بینش در مورد الگوهای مکانیسمی و کاتالیتیکی ارائه می دهند.^۱

برای افزایش اکسایشی MeI به $cis-[Pt(o-tolyl)_2(py)_2]$ ، نشان داده شده است که مقدار پایدارسازی محصولات پلاتین (IV) برای لیگاندهای دهنده نیتروژنی متنوع، خصوصاً دی ایمینها از مقادیر مربوط به ترشری فسفین و آرسین لیگاندها بزرگتر است. این بیشتر مربوط به خصوصیات الکترونی (σ دهنده قوی / π پذیری ضعیف) و فضایی دهنده های نیتروژنی است. به علاوه، خصلت سخت نیتروژن، نوکلئوفیلیسیتهی مرکز پلاتین (II) را افزایش می دهد که از خصوصیات مهم واکنشهای S_N2 است. مراکز فلزی غنی از الکترون باعث فعال شدن پیش ماده ها می شوند.

۱-۲-۱- مکانیسم اکسایشی افزایشی

انواع متفاوتی از مکانیسمها برای واکنش افزایشی اکسایشی پیشنهاد شده است. تغییرات جزئی در طبیعت فلز، واکنشگرها و لیگاندها می تواند روند افزایش را تغییر دهد. واکنشگرهای دسته اول غیر قطبی یا با قطبیت خیلی کم هستند (مانند H_2 , R_3Si-H و $R-H$)، دسته دوم الکتروفیل هستند)

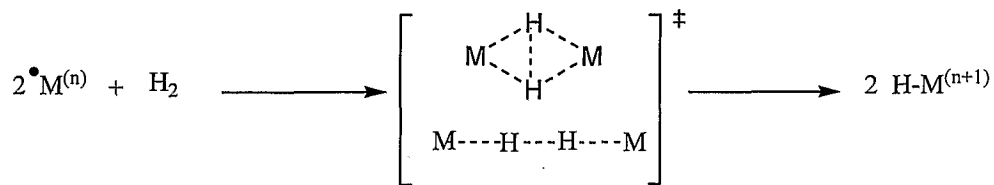
مانند O_2 ، سیکلوپروپان و اپوکسیدها).
مانند $H-X$ و $R-X$ و گونه های دسته سوم، پیوند بین گونه های اضافه شده باقی می ماند)

۱-۱-۲-۱- واکنشگرهای دسته اول

سه مکانیسم متفاوت برای واکنشگرهای دسته اول شناخته شده اند که دوتا از آنها به صورت افزایش اکسایشی سپس است و فعال سازی پیوند به صورت همولیتیک است. روش اول، یک مسیر معمول برای واکنشگرهای کلاس A به خصوص H_2 است (شمای ۱-۱). در مقابل، مورد دوم خیلی معمول نیست و دو مرکز فلزی در آن مشارکت دارند که هر کدام از مسیر تک الکترونی پیش می روند (شمای ۲-۱). مسیر سوم به صورت هترولیتیک است و در دسته واکنشهای اکسایشی افزایشی قرار نمی گیرند.



شمای ۱-۱



شمای ۲-۱

۱-۲-۱-۲- واکنشگرهای دسته دوم

افزایش اکسایشی واکنشگرهای الکتروفیل X-Y معمولاً به صورت یک روند خاص عمل می کنند ولی گاهی اوقات این واکنشها با مکانیسمهای رقابتی پیچیده می شوند. شناخته شده ترین مسیر واکنش به صورت اکسایش تک الکترونی یا دو الکترونی طبقه بندی می شود. افزایش اکسایشی تک الکترونی از طریق یکی از مکانیسمهای زیر پیش می رود. الف) مکانیسم رادیکالی غیر چرخه ای (مکانیسم انتقال الکترونی کره داخلی / زوج رادیکال قفسی) ب) مکانیسم رادیکال آزاد که یک مثال از آن در شمای ۱-۳ بیان شده است. دو مسیر مکانیسمی برای واکنشهای اکسایشی افزایشی دو الکترونی وجود دارد؛ که آنها همراه با افزایش سه مرکزی به صورت سیس و دو مولکولی است.

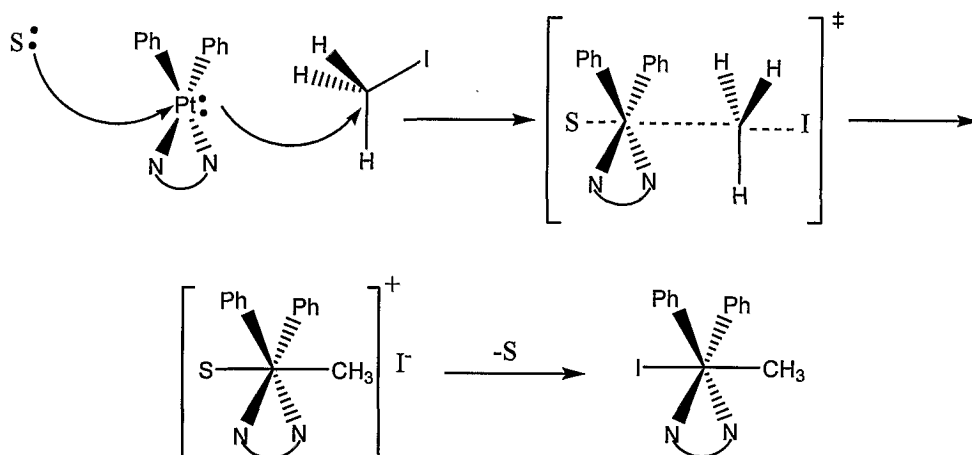
۱-۲-۱-۲-۱- افزایش سه مرکزی به صورت سیس

افزایش اکسایشی درون مولکولی آریل هالیدها به مراکز پلاتین (II) شناخته شده نیستند ولی افزایش بین مولکولی با کمپلکسهای غنی از الکترون و طراحی لیگاند امکان پذیر است.

۱-۲-۱-۲-۱-۲- افزایش اکسایشی دو مولکولی (نوعی S_N2)

ثابتهای سرعت مرتبه ۲ این واکنشها محدوده وسیعی دارد ($k_2 = 9/2 \times 10^{-5} - 2/2 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) و همانطور که مورد انتظار است مقدار ΔS^\ddagger منفی بزرگ است. مطالعات مکانیسمی واکنش MeI با کمپلکسهای اورگانو پلاتین (II) حاوی لیگاندهای دهنده نیتروژن برای اولین بار برای کمپلکس [PtPh₂(bipy)] توسط Jawad و همکاران بررسی و گزارش شده است.^۵ حساسیت این واکنش به اثرات مختلف الکترونی، فضایی و حلال مورد بررسی قرار گرفت. ثابت سرعت برای این واکنش مرتبه ۲ است، نسبت به هر یک از واکنشگرها مرتبه یک است. افزایش سرعت واکنش در حلالهای قطبی تر مشاهده شده است که در مورد حالت گذار قطبی انتظار می رود. داده های سینتیکی بر مکانیسم S_N2 تأکید دارند که در آن مرکز فلزی به عنوان نوکلئوفیل عمل می کند و به اتم کربن

واکنش دهنده حمله می کند و حدواسط کاتیونی $[PtMePh_2(bipy)]I$ را تولید می کند که نوآرایی انجام می دهد و محصول نهایی $[PtI MePh_2(bipy)]$ را می دهد (شماي ۴-۱).



شماي ۴-۱

ارتباط مستقیم انرژی باند با کمترین انرژی $[5d_{\pi}(Pt) \rightarrow \pi^*(bipy)]$ MLCT و سرعت واکنش در حلال قطبی مانند استون مشخص شده است. با استخلافات الکترون دهنده تر روی لیگاندهای فنیلی واکنش سریعتر انجام می شود که مربوط به افزایش خصلت بازی روی مرکز فلزی است. انرژی اوربیتالهای پر مرکز فلزی پلاتین (II) نشان دهنده فعالیت و واکنش پذیری کمپلکس است. واکنشها به طور طبیعی دو مولکولی هستند و مقدار انتروپی بزرگ دارند ($-160 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ تا -100). سرعت واکنش همچنین به میزان ممانعت فضایی لیگاندها وابسته است. برای مثال، لیگاندهای فنیل دارای استخلاف ارتو با بستن موقعیتهای بالا و پائین صفحه کئوردیناسیون از دسترسی MeI جلوگیری می کنند. با این حال مشاهده شده است که برای واکنش افزایشی اکسایشی S_N2 اتیل یدید به $[PtMe_2(bipy)]$ در مقایسه با MeI سرعت 10^{-3} بار کاهش می یابد. شواهد مستقیم برای مکانیسم S_N2 شناسایی حدواسط کاتیونی است که در برخی موارد در دمای پائین توسط $^1\text{H-NMR}$ شناسایی شده است. برای مثال در واکنش MeI با $[PtMe_2(bipy)]$ ، گونه های کاتیونی در حلالهای قطبی مانند CD_3CN استون- d_6 شناسایی شدند (شماي ۵-۱).