

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز کمپلکس‌های مونومر اورتوپالادیت لیگاند ۲- فنیل آنیلین؛ واکنش‌های جایگیری تک و دومولکولی آلکین‌های متقارن و نامتقارن در پیوند Pd-C

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

نسرین جمشیدیان

استاد راهنما

دکتر کاظم کرمی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم نسرین جمشیدیان
تحت عنوان

**سنتز کمپلکس های مونومر اورتوپالادیت لیگاند ۲- فنیل آنیلین؛ واکنش های جایگیری تک و
دومولکولی آلکین های متقارن و نامتقارن در پیوند Pd-C**

در تاریخ ۱۳۹۱/۰۹/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر کاظم کرمی

۱- استاد راهنما پایان نامه

پروفسور شادپور ملک پور

۲- استاد مشاور پایان نامه

پروفسور مهدی امیرنصر

۳- استاد داور

پروفسور حسن حدادزاده

۴- استاد داور

دکتر حسین توکل

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

خدای مهربان! گفتم که نعمت ز یادتن را به من عطا فرم که بعد از پیچ و خات زندگی من را رها نکارد. در این باره خود لازم می-
 دازم از استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر کرمانی تشکر کنم که در طول این توفیق بی بهره واره من را از راهنمایی آقای ارزشیر ندشان بهره-
 مند کرد؛ ایشان تقاضا دارم که طی این کاتبه رگداری خودشان بپوشند. همچنین از استاد گرانقدر جناب آقای پرویز ورمالک پور
 ریاسگزارم که با قبول مشاوره این پیلایانق خاری بس غنیم را نصیبم کردند.
 از اساتید بزرگوار جناب آقای پرویز ورمالک و جناب آقای نور حدادزاده قدردانم که قبول زحمت فرمودند و داوری
 نامه را به علیدین کاپلیان تقدیم کردند. همچنین از جناب آقای دکتر توکل، سرپرست تحصیلات تکمیلی و تمامی اساتید دانشکده شیره که افتخار
 ساگردی ایشان را داشتم بسیار تشکر می-
 جلدت تمثلاً در پیشانی خاتمه باشم و به حیدری بر خاطر همراهن دل و زانده صیره مانده در این دوره و در نهایت از تمامی دورتازم در
 آزمایشگاه شیره که معدن کنی ایشان بودن یکی از بهترین دوران زندگی را برای من رقم زد.
 و از هری که الکترونیکم، تشکر اصلی را از مادر خداکارم دارم که سالت برای من هم پدر کنی و هم مادی و مری پر فراز و نشیب
 زندگی را برای من هم وار کردند و من هر چه قدر تلاش کنم بوی نام پاستخوی ذبی از زحمات ایشان باشم...

زمربن جرشیدیان، پاریز ۱۳۹۱

تقدیرم به

اسطوره‌ی صبر مردمان و متشدان کنام

مادرم

یار دیرینه‌ام

خواهرم

همراه و یارم

همسرم

و به یاد پدر عزیزم که اگر چه سالهاست به بدبختی کوچ کرده، آسمان قلمم بر خطه‌ی خانی از

پروازش نیست...

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: اصول مقدماتی
۲	۱-۱- تاریخچه
۳	۲-۱- تعریف
۴	۱-۲-۱- طبقه بندی پالاداسیکل ها
۶	۳-۱- سیکلومتالیشن
۷	۱-۳-۱- قواعد کوپ و فردریچ
۱۱	۲-۳-۱- مکانیسم
۱۳	۳-۳-۱- فاکتورهای کلیدی که اورتومتالیشن آمین های نوع اول را تسهیل می کنند
۱۴	۴-۱- واکنش پذیری
۱۴	۱-۴-۱- واکنش های استخلافی
۱۶	۲-۴-۱- واکنش های جایگیری
۲۲	۵-۱- هدف پروژه
	فصل دوم: بخش تجربی
۲۳	۱-۲- مواد و دستگاه های مورد استفاده
۲۳	۱-۱-۲- مواد و حلال ها
۲۳	۲-۱-۲- دستگاه ها
۲۴	۲-۲- سنتز کمپلکس ها
۲۴	۱-۲-۲- سنتز کمپلکس دو هسته ای (A) $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(\mu-Cl)]_2$
۲۴	۲-۲-۲- سنتز کمپلکس (1) $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(phen)]CF_3SO_3$
۲۵	۳-۲-۲- سنتز کمپلکس (2) $[Pd(4-Me-phen)_2](CF_3SO_3)_2$
۲۶	۴-۲-۲- سنتز کمپلکس (3) $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(Cl)(tu)]$ (tu = thiourea)
۲۷	۵-۲-۲- سنتز کمپلکس (4) $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(py)_2]NO_3$

- ۲۸..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄ (5) سنتز کمپلکس ۶-۲-۲
- ۲۹..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(μ-Cl)(PhC=CPh)]₂ (6) سنتز کمپلکس ۷-۲-۲
- ۳۰..... Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CPh)₂Cl (7) سنتز کمپلکس ۸-۲-۲
- ۳۱..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(μ-Cl)(PhC=CO₂CH₂CH₃)]₂ (8) سنتز کمپلکس ۹-۲-۲
- ۳۲..... Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CO₂CH₂CH₃)₂Cl (9) سنتز کمپلکس ۱۰-۲-۲
- ۳۳..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(μ-Cl)(CH₃O₂C=CO₂CH₃)]₂ (10) سنتز کمپلکس ۱۱-۲-۲
- ۳۴..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CO₂CH₂CH₃)₂PPh₃]Cl (11) سنتز کمپلکس ۱۲-۲-۲
- ۳۵..... [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CPh)₂PPh₃]Cl (12) سنتز کمپلکس ۱۳-۲-۲

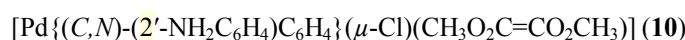
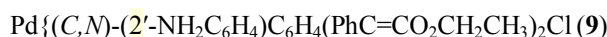
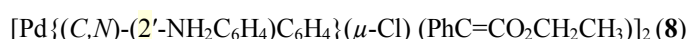
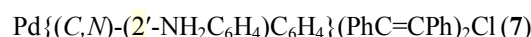
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۶..... ۱-۳- مقدمه
- ۳۶..... ۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس ها
- ۳۶..... ۱-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (1) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(phen)]CF₃SO₃
- ۳۷..... ۲-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (2) [Pd(4-Me-phen)₂](CF₃SO₃)₂
- ۳۸..... ۳-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (3) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(Cl)(tu)] (tu = thiourea)
- ۳۸..... ۴-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (4) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(py)₂]NO₃
- ۳۸..... ۵-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (5) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄
- ۳۹..... ۶-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (6) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(μ-Cl)(PhC=CPh)]₂
- ۴۰..... ۷-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (7) Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CPh)₂Cl
- ۴۱..... ۹-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (9) Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CO₂CH₂CH₃)₂Cl
- ۴۲..... ۱۰-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (10) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(μ-Cl)(CH₃O₂C=CO₂CH₃)]₂
- ۴۴..... ۱۱-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (11) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CO₂CH₂CH₃)₂PPh₃]Cl
- ۴۵..... ۱۲-۲-۳- بررسی طیفی کمپلکس (12) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(PhC=CPh)₂PPh₃]Cl
- ۴۵..... ۱۳-۲-۳- بررسی ساختار بلوری کمپلکس (5) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄
- ۴۶..... جدول (۱-۳): تعدادی از طولها و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس (5)
- ۴۷..... جدول (۲-۳): پارامترها و داده های بلورنگاری کمپلکس (5) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄
- ۴۸..... شکل (۶-۳): دیاگرام ORTEP کمپلکس (5) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄
- ۴۹..... شکل (۷-۳): دیاگرام انباشتگی کمپلکس (5) [Pd{(C,N)-(2'-NH₂C₆H₄)C₆H₄}(bipy)]BF₄

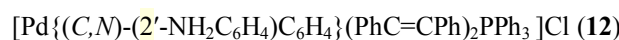
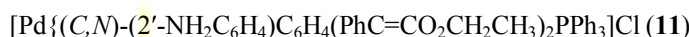
۵۰.....	۳-۳- نتیجه گیری کلی و آینده‌نگری
۵۱.....	ضمیمه
۹۹.....	مراجع
۱۰۸.....	چکیده‌ی انگلیسی

چکیده:

در این پایان نامه ابتدا کمپلکس دوهسته‌ای اورتوپالادیت $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(\mu-Cl)]_2$ از واکنش $PdCl_2$ ، $NaOAc$ ، $NaCl$ و لیگاند ۲- فنیل آنیلین به مدت یک هفته در دمای اتاق در حلال استون تهیه گردید. از واکنش این کمپلکس دو هسته‌ای سنتز شده با لیگاندهای دودندانه (L-L) و تک دندانه‌ی (L) شامل ۱،۱۰- فنانترویلین، ۴- متیل-۱،۱۰- فنانترویلین، تیواوره، پیریدین و بی‌پیریدین، کمپلکس‌های مونومری اورتوپالادیت (1) $L-L = 1,10\text{-phen}$ ، (2) $L-L = 4\text{-me-}1,10\text{-phen}$ ، (3) $L = tu$ ، (4) $L = py$ ، (5) $L = bipy$ تهیه شدند که شناسایی آن‌ها به کمک طیف‌سنجی‌های FT-IR، NMR، آنالیز عنصری و بلورنگاری پرتوی X انجام شد. نتایج حاصل از بلورنگاری پرتوی X برای کمپلکس (5) تشکیل کمپلکس مربع مسطح انحراف یافته را به خوبی اثبات می‌کند. در طیف $^1H\text{-NMR}$ کمپلکس حاصل از واکنش دایمر اولیه با لیگاند ۴- متیل-۱،۱۰- فنانترویلین عدم حضور پروتون‌های مربوط به لیگاند ۲- فنیل آنیلین نشانگر کوئوردینه شدن کی‌لیت ۴- متیل-۱،۱۰- فنانترویلین به صورت دودندانه به دو طرف پالادیوم بود. داده‌های آنالیز عنصری این نتیجه را تأیید کرد. در بخش دیگری از پروژه، واکنش دایمر $[Pd\{(C,N)-(2'-NH_2C_6H_4)C_6H_4\}(\mu-Cl)]_2$ با آلکین‌های متقارن و نامتقارن دی فنیل استیلن، اتیل فنیل استیلن کربوکسیلات و استیلن دی متیل کربوکسیلات به نسبت‌های مولی ۱:۲ و ۱:۴ محصولات واکنش جایگیری یک و دو مولکولی به پیوند Pd-C به دست آمد که عبارتند از کمپلکس‌های:



این کمپلکس‌ها با استفاده از طیف‌سنجی‌های FT-IR، NMR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. در طیف FT-IR کمپلکس‌های جایگیری شده با آلکین‌های مذکور، حذف پیک مربوط به گروه استیلنی و ظهور پیک $C=C$ اولفینی در فرکانس حدود $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ نشانگر انجام واکنش جایگیری است. طیف $NMR\{^1H\}\text{-}^{13}C$ کمپلکس (10) به خوبی جایگیری دو مول از آلکین استیلن دی متیل کربوکسیلات را در یک سمت از دایمر اورتوپالادیت و تشکیل یک حلقه‌ی ۸ عضوی را اثبات می‌کند. در قسمت آخر پروژه دو مورد از کمپلکس‌های حاصل از جایگیری با لیگاند تک دندانه‌ی PPh_3 واکنش داده شد و کمپلکس‌های مونومر جایگیری شده‌ی زیر تهیه شدند؛



این کمپلکس‌ها با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی $^1H\text{-NMR}$ و $NMR\text{-}\{^1H\}\text{-}^{31}P$ شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: کمپلکس‌های اورتوپالادیت، واکنش جایگیری، آلکین‌های متقارن و نامتقارن.

فصل اول

اصول مقدماتی

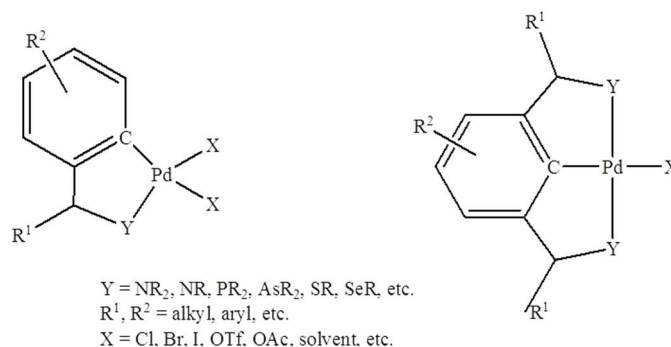
۱-۱- تاریخچه

از زمان کشف ترکیبات پالاداسیکل در سال ۱۹۶۰، سنتز این ترکیبات به عنوان یکی از زمینه‌های پیشرفته در شیمی آلی فلزی مورد توجه شیمی‌دانان قرار گرفت [۸-۱]. این کمپلکس‌ها ابتدا به عنوان حدواسط‌های مهمی در سنتزهای آلی شناخته شدند [۹-۱۱] و اخیراً^۱ به دلیل خواص ویژه فیزیکی، این ترکیبات کاربرد زیادی در کاتالیست همگن به ویژه در واکنش‌های جفت شدن متقاطع^۱ C-C پیدا کرده‌اند [۱۲-۱۴]. به طور کلی این ترکیبات می‌توانند به راحتی سنتز و شناسایی شوند و این امکان وجود دارد که ویژگی‌های الکترونی و فضایی‌شان را بتوان تغییر داد و یا مراکز کایرال در ساختار آن‌ها ایجاد کرد که این امر آن‌ها را برای کاربردهای مؤثر در انتقال‌ها یا تبدیل‌های انانتیومرگزین به عنوان کمکی‌های کایرال کننده^۲ قادر می‌سازد [۱۵،۱۶]. از حوزه‌های مهم دیگری که از پالاداسیکل‌ها استفاده می‌شود می‌توان به کاربردهای اخیر آن‌ها شامل استفاده به عنوان مزوژنیک^۳ [۱۷،۱۸]، معرف‌های فوتولومینسانس [۱۹،۲۰] و کاربردهای زیستی برای تهیه داروهای ضد سرطان (شیمی آلی فلزی-زیستی) اشاره نمود [۲۱،۲۲].

1- Cross-coupling
2- Chiral auxiliaries
3- Mesogenic

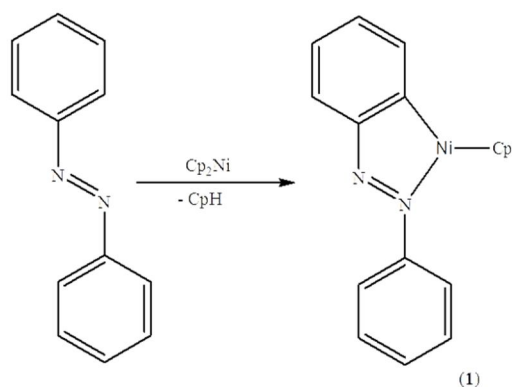
۲-۱- تعریف

پالاداسیکل به ترکیبی از پالادیوم شامل یک پیوند پالادیوم-کربن گفته می‌شود که به صورت درون مولکولی به وسیله‌ی یک یا دو اتم دهنده خنثی (Y) پایدار می‌شود؛ قسمت آلی مولکول به عنوان یک کربانیون ۴ یا ۶ الکترونی عمل می‌کند (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱): ساختار کلی پالاداسیکل‌ها [۱۰]

سه رویداد مختلف وجود دارد که بیانگر توسعه شیمی پالاداسیکل‌ها می‌باشد. یکی از این رویدادها کشف واکنش سیکلومتالیشن در سال ۱۹۶۳ توسط کلینمن^۱ و دوبک^۲ است [۲۳]. آنها آزوبنزن را با بیس سیکلوپنتادی‌انیل واکنش داده و یک متالاسیکل ۵ عضوی را تهیه کردند (۱) (شکل ۲-۱).

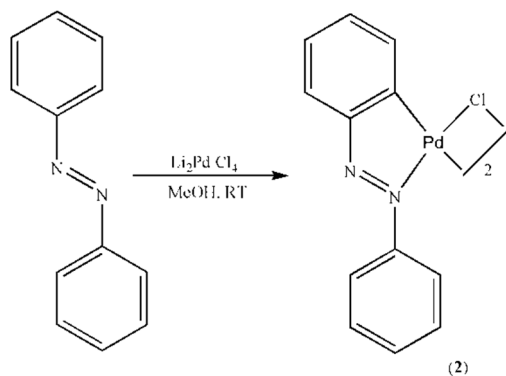


شکل (۲-۱): واکنش کلینمن و دوبک [۲۳]

شیمی این ترکیبات خیلی زود به فلزات واسطه دیگر گروه ۱۰ گسترش پیدا کرد. طی سال‌های ۱۹۶۵ [۲۴] تا ۱۹۶۸ [۲۵] کوپ^۳، سایکمن^۴ و فردریچ^۵ واکنش‌های مشابهی از آزوبنزن و N,N-دی‌متیل‌بنزل‌آمین را با استفاده از

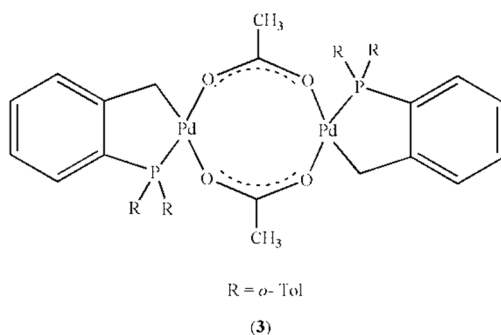
1 - Kleinman
 2 - Dubeck
 3 - Cope
 4 - Siekman
 5 - Fredrich

پالادیوم کلرید یا لیتیم تتراکلروپالادیت انجام دادند و بدین ترتیب اولین پالاداسیکل‌ها را به خوبی جداسازی و شناسایی کردند (شکل ۳-۱).



شکل (۳-۱): واکنش تشکیل اولین پالاداسیکل [۲۴،۲۵]

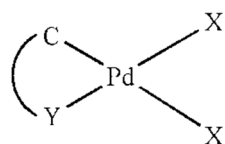
این ترکیبات پایداری حرارتی بالایی در حالت جامد دارند که منجر به کشف کاربرد کاتالیتیکی برای این ترکیبات شد. کاتالیست هرمن^۱ اولین نمونه از این کاربردهاست که در آن از کمپلکس پالاداسیکل تری‌اورتوتولیل (۳) به عنوان پیش ماده‌ی کاتالیست برای واکنش هک و سایر واکنش‌های جفت شدن متقاطع استفاده می‌شود (شکل ۴-۱) [۲۶].



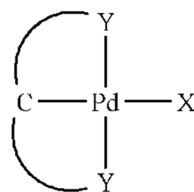
شکل (۴-۱): کاتالیست هرمن [۲۶]

۱-۲-۱- طبقه بندی پالاداسیکل‌ها

پالاداسیکل‌ها بر اساس لیگاند آلی آن‌ها به دو گروه مختلف تقسیم می‌شوند: کمپلکس‌های ۴ الکترون دهنده (CY) و ۶ الکترون دهنده‌ی آنیونی (YCY) [۸،۷،۵].



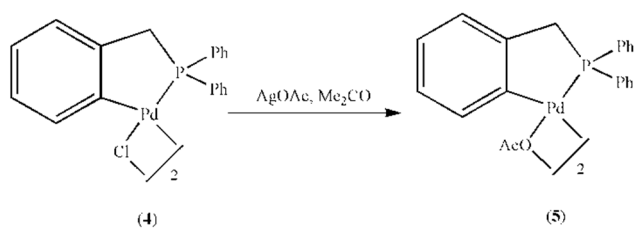
CY



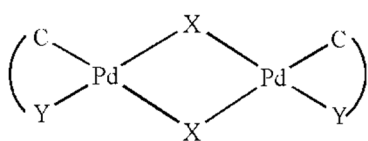
YCY

پالاداسیکل‌های نوع CY معمولاً به صورت دیمرهایی با پل‌های هالوژن (۴) یا استات (۵) وجود دارند که

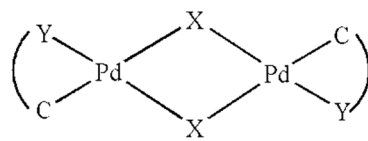
دارای دو ایزومر فضایی سیسوئید^۱ و ترانسوئید^۲ می‌باشند (شکل ۵-۱) [۷،۲۷].



شکل (۵-۱): پالاداسیکل‌های CY با پل‌های هالوژن و استات [۷،۲۷]



پالاداسیکل سیسوئید



پالاداسیکل ترانسوئید

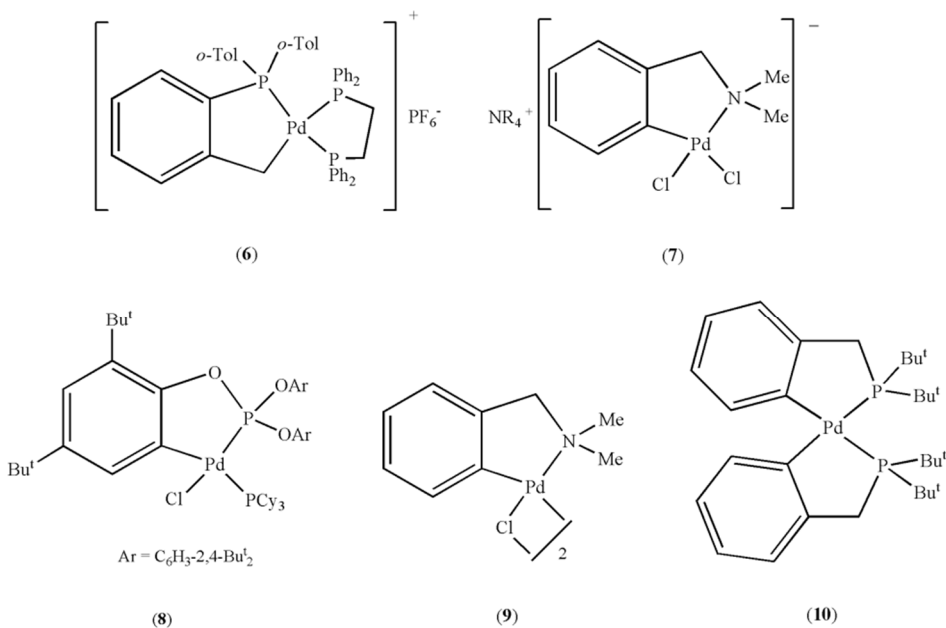
علاوه بر آن گونه‌های CY می‌توانند به صورت خنثی، کاتیونی (۶) [۲۸] یا آنیونی (۷) [۲۹] وجود داشته باشند؛

گونه‌های خنثی بسته به ماهیت لیگاندهای دیگر X می‌توانند به صورت کمپلکس‌های مونومر (۸) [۳۰]، دایمر (۹) [۲۵]

یا سیکلوپالادیت دوتایی (۱۰) [۳۱] باشند (شکل ۶-۱).

1 - Cisoid

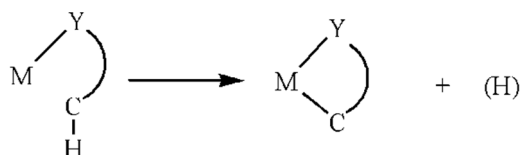
2 - Transoid



شکل (۶-۱): پالاداسیکل های CY خنثی، کاتیونی، آنیونی [۲۸-۳۱]

۳-۱- سیکلومتالیشن

سیکلومتالیشن از روش های آسان برای فعالسازی پیوند C-H در حلقه های آروماتیک است. حاصل این فرآیند تشکیل پیوند M-C می باشد. واکنش فعالسازی C-H درون مولکولی یا سیکلومتالیشن که با معادله زیر تعریف می شود؛ محدوده وسیعی از مشتقات متالاسیکل فلزات واسطه را شامل می شود.



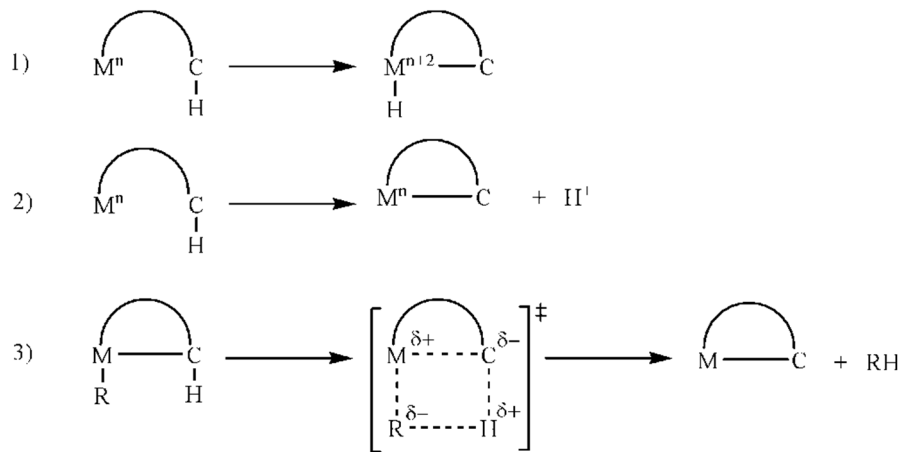
برای اکثر ترکیباتی که با این روش تهیه می شوند Y یک هترواتم دو الکترون دهنده است. از نظر مکانیسمی

واکنش سیکلومتالیشن به انواع زیر دسته بندی می شود: (شکل ۷-۱)

۱- افزایش اکسایشی

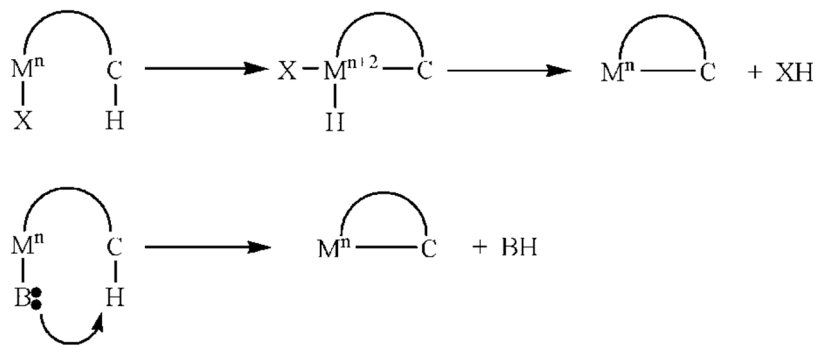
۲- جانیشینی الکترون دوستی

۳- مسیر یک یا چند مرکزی



شکل (۷-۱): مکانیسم سیکلومتالیشن [۸۱]

در حالی که مشاهدات تجربی کمی در مورد مکانیسم ۳ برای فلزات گروه ۱۰ (Ni, Pd, Pt) وجود دارد، تلاش‌های قابل توجهی برای تمایز بین مکانیسم‌های ۱ و ۲ صورت گرفته است. برای فلزات M^{2+} با سیستم d^8 ، هر دو مکانیسم ۱ و ۲ معمولاً منجر به تولید محصولات مشابهی می‌شوند. بنابراین از آنجایی که هیدریدهای موجود در مکانیسم ۱ به راحتی فرآیندهای حذف کاهشی را انجام می‌دهند، و از طرف دیگر مکانیسم ۲ نیاز به یک باز دارد که ممکن است وارد کره‌ی کوئوردیناسیون فلز شود، در نتیجه شکل نهایی مکانیسم‌های ۱ و ۲ بسیار شبیه خواهد بود (شکل ۸-۱).

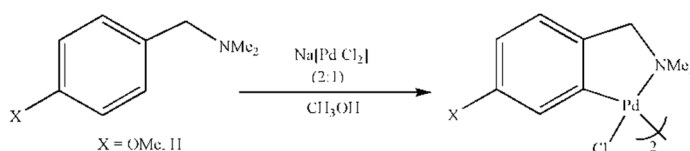


شکل (۸-۱): مکانیسم ترکیبی سیکلومتالیشن [۸۱]

۱-۳-۱- قواعد کوپ و فردریچ

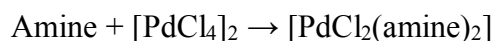
کوپ و فردریچ با انجام کار در زمینه پالاداسیکل‌های آمین‌دار قواعدی را برای تهیه این نوع ترکیبات بیان کردند که سال‌ها مورد پذیرش قرار گرفت [۲۵]. آزمایش اولیه آنها بدین شرح بود: ابتدا لیگاندهای بنزیل‌آمین و N-متیل‌بنزیل‌آمین با ترکیب لیتیم تتراکلروپلاتینات و لیتیم تتراکلروپالادیت (+۲) در حلال متانول وارد واکنش شدند که حاصل آن کمپلکس‌هایی بلورین با بازده خوب بود. آنالیز محصولات نشان داد که کمپلکس کوئوردیناسیونی با نام دی‌کلرو بیس (آمین) پالادیوم و پلاتین (+۲) بدست آمده است که در آن آمین از طریق اتم

نیتروزن خود به فلز متصل شده و هیچ پیوند سیگمایی (O) بین کربن و فلز تشکیل نشده است. این در حالی بود که استفاده از N,N -دی متیل بنزیل آمین و N,N -دی متیل-۴-متوکسی بنزیل آمین با سدیم تتراکلروپالادیت (نسبت مولی آمین به پالادیوم ۲ به ۱) به طور موفقیت آمیزی منجر به تشکیل کمپلکس سیکلوپالادیت دو هسته‌ای با پل کلرید می‌شود (شکل ۹-۱).

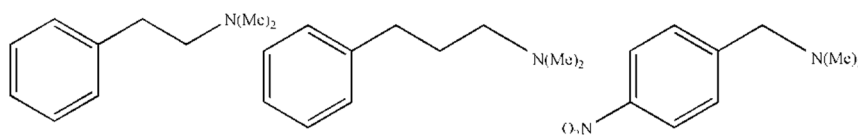


شکل (۹-۱): واکنش کوپ و فردریچ [۲۵]

به منظور بررسی بیشتر، این واکنش با آمین‌های دیگری از جمله N,N -دی متیل-۲-فنیل اتیل آمین و N,N -دی متیل-۳-فنیل پروپیل آمین و N,N -دی متیل بنزیل آمین صورت گرفت و مشاهده شد که همان کمپلکس کوئوردیناسیون ابتدایی که در آن آمین‌ها از سر نیتروزن به فلز متصل شدند تشکیل شد.



توجهات کوپ و فردریچ از این قرار بود که: در واکنش سیکلومتالیشن تشکیل حلقه پنج عضوی فاکتوری مطلوب از نظر انتروپی است، پس از آنجایی که N,N -دی متیل-۲-فنیل اتیل آمین و N,N -دی متیل-۳-فنیل پروپیل آمین به ترتیب حلقه‌های ۶ و ۷ عضوی تشکیل می‌دهند واکنش مورد انتظار را انجام نمی‌دهند. از طرف دیگر واکنش سیکلومتالیشن جزء واکنش‌های الکتروفیلی است و N,N -دی متیل بنزیل آمین که در آن کربن اورتوی حلقه‌ی آروماتیک توسط گروه الکترون کشنده‌ی نیترو غیر فعال شده است، مورد حمله‌ی فلز پالادیوم یا پلاتین (+۲) قرار نمی‌گیرد (شکل ۱۰-۱).



شکل (۱۰-۱)

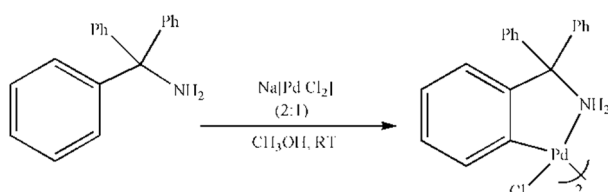
کوپ و فردریچ تفاوت واکنش‌پذیری آمین‌های نوع اول و سوم را اینگونه توجیه کردند که در مرحله ابتدایی تشکیل کمپلکس، فلز به اتم نیتروزن حمله می‌کند و بعد از ایجاد پیوند فلز-نیتروزن فعالسازی پیوند C-H صورت می‌گیرد. پس چون در آمین‌های نوع اول و دوم نیتروزن ممانعت فضایی کمتری دارد، کوئوردینه شدن آن به فلز به

صورت یک پیوند قوی است و خصلت نوکلئوفیلی فلز به طور قابل توجهی نسبت به آمین نوع سوم کاهش می یابد [۳۱].

بدین ترتیب قواعد کوپ و فردریچ اینگونه بیان شدند:

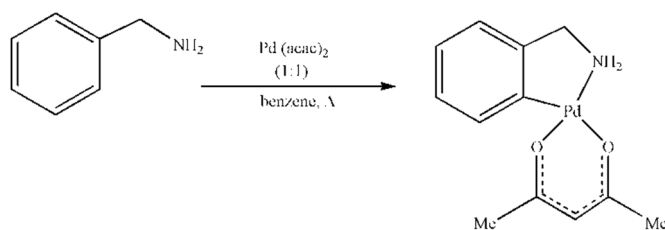
- ۱- نیتروژن باید نوع سوم باشد،
- ۲- متالاسیکل حاصل باید شامل یک حلقه ۵ عضوی باشد،
- ۳- حلقه ی آروماتیک باید نسبت به حمله الکتروفیلی فعال باشد.

در طی ۲۵ سال بعد (۱۹۶۸-۱۹۹۳) استثنای مختلفی از این قوانین گزارش شد. از جمله این استثنا ها واکنش لوئیس^۱ و همکارانش در سال ۱۹۷۳ بود که طی آن تری فنیل آمین تحت شرایط واکنش کوپ سیکلواپالادیت شد (شکل ۱-۱۱) [۳۲]. حضور استخلاف هایی با ممانعت فضایی زیاد در کربن آلفا شرط لازم برای ارتقای واکنش سیکلواپالادیشن بود.



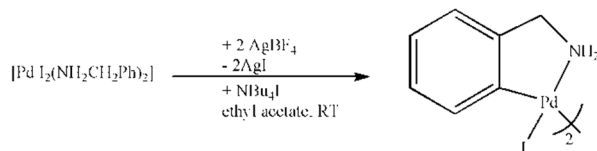
شکل (۱-۱۱): واکنش سیکلومتالیشن بنزیل آمین با ممانعت فضایی [۳۲]

سیکلو پالادیشن آمین های نوع اول دیگر با تغییر در نوع فلزدار کننده انجام گرفت. ابتدا در سال ۱۹۷۵ بیبا^۲ و همکارانش از پالادیوم بیس استیل استونات برای سیکلومتالیشن بنزیل آمین استفاده کردند (شکل ۱-۱۲) [۳۳].



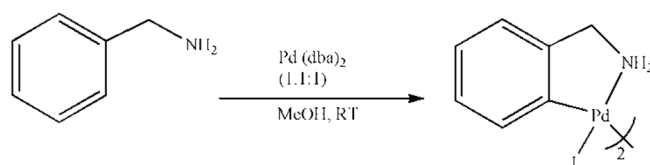
شکل (۱-۱۲): واکنش سیکلومتالیشن بنزیل آمین [۳۳]

در سال ۱۹۸۳ آشو^۱ موفق به سنتز کمپلکس سیکلومتال با پل یدید از بنزیل آمین شد که در آن کمپلکس بیس آمین دی یدو پالادیوم با نمک نقره (+۱) واکنش داد (شکل ۱-۱۳) [۳۴].



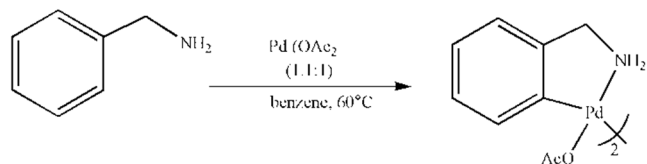
شکل (۱-۱۳): واکنش سیکلومتالیشن بنزیل آمین با پل یدید [۳۴]

نهایتاً در سال ۱۹۸۳ کار جالب دیگری هم توسط کلارک^۲ و دایک^۳ انجام شد که طی آن بعضی از بنزیل آمین سیکلوپالادیت‌های نوع اول را از واکنش افزایش اکسایشی مشتقات ۲- برومو با $Pd(dba)_2$ (dba = dibenzylideneacetone) تهیه کردند (شکل ۱-۱۴) [۳۵،۳۶].



شکل (۱-۱۴): سیکلومتالیشن بنزیل آمین با $Pd(dba)_2$ [۳۵]

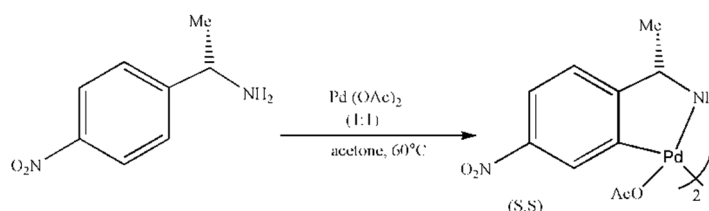
از آنجایی که این واکنش یک واکنش سیکلومتالیشن نیست، به دلیل عدم رعایت قوانین کوپ محدودیت‌هایی برای لیگاند به وجود آمد. در ۱۹۹۳ فوجیتا^۴ برای اولین بار از $Pd(OAc)_2$ به عنوان معرف فلز دار کننده استفاده کرد و موفق به سیکلومتالیشن بنزیل آمین شد [۳۷،۳۸]. واکنش در حلال بنزن و دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با نسبت مولی ۱.۱:۱ برای پالادیوم استات و آمین انجام شد (شکل ۱-۱۵).



شکل (۱-۱۵): سیکلومتالیشن بنزیل آمین با پالادیوم استات [۳۷]

1 - Avshu
2 - Clark
3 - Dyke
4 - Fuchita

با همین معرف فلزدارکننده اما با استفاده از استون به عنوان حلال و نسبت مولی ۱:۱ برای پالادیوم استات و آمین، ترکیب (S)-۴-نیترو- α -متیل بنزیل آمین متحمل سیکلومتالیشن شد. این اولین کمپلکس سیکلوپالادیت دارای بنزیل آمین نوع اول با یک گروه الکترون کشنده بر روی حلقه‌ی آروماتیک بود (شکل ۱-۱۶) [۳۹].



شکل (۱-۱۶) [۳۹]

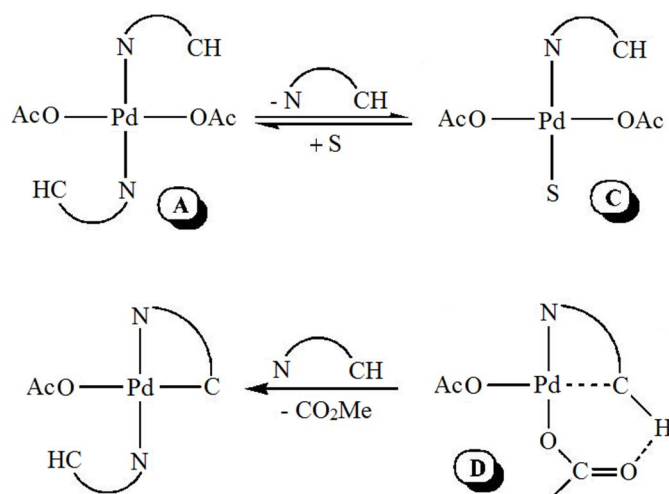
۱-۳-۲- مکانیسم

مکانیسم اورتوپالادیشن بنزیل آمین در حلال استون نیتریل با استفاده از پالادیوم استات و آمین اضافی توسط ریابو^۱ بیان گردید [۴۰]. در این شرایط پالادیوم استات با بنزیل آمین واکنش می‌دهد تا کمپلکس کوئوردیناسیون N-پیوندی (A) بدست آید. اگر این مخلوط واکنش تا دمای ۶۰ درجه سانتیگراد گرم شود کمپلکس (A) به آرامی به ترکیب اورتوپالادیت تبدیل می‌شود. این فرآیند در دو مرحله اتفاق می‌افتد:

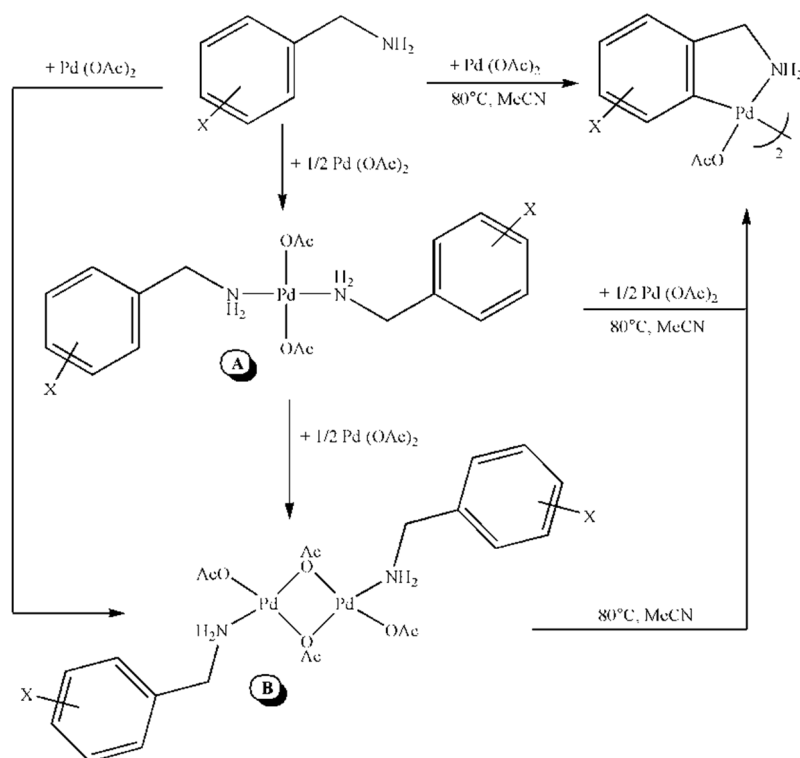
۱- حلال پوششی برگشت پذیر لیگاند آمین (A→C) (شکل ۱-۱۷-۱).

۲- حمله‌ی الکتروفیلی Pd(II) به کربن اورتوی حلقه‌ی آریل و به دنبال آن حذف پروتون

(C→D) (شکل ۱-۱۷-۱).



شکل (۱-۱۷-۱): مکانیسم اورتوپالادیشن آمین‌ها [۴۰]



شکل (۱-۱۷-۲): مکانیسم اورتو پالادیشن بنزیل آمین ها [۴۲]

اگرچه غلظت زیاد بنزیل آمین به تشکیل کمپلکس A از پالادیوم استات کمک می کند، سرعت واکنش فلزدار کردن تا حد زیادی در حضور آمین اضافی کاهش می یابد. هنگامی که کلروفورم به عنوان حلال استفاده می شود یک حد واسط ۱۴ الکترونی سه کوئوردینه پیشنهاد می شود [۴۱].

از آنجایی که در شیمی پالادیوم (II) مسیر تفکیکی غیرمعمول است، تشکیل گونه هایی مثل $[Pd(\mu-OAc)(OAc)(amine)_2]$ (B) یا $[Pd(\kappa^2-O,O-OAc)(OAc)(amine)]$ امکان پذیر نیست (شکل ۱-۱۷-۲) [۴۲]، بنابراین وجود چنین گونه هایی در حلال هایی با قدرت کوئوردینه شونده قویتر مانند استونیتریل، غیر محتمل به نظر می رسد و گونه های حلال دار $[Pd(OAc)_2(amine)(S)]$ (C) باید تشکیل شوند [۴۳]. دو مورد از قوانین کوپ که برای اورتومتالیشن آمین ها بیان شده است طبق این مکانیسم توضیح داده می شود. بنابراین آمین های نوع اول نسبت به پالادیوم دار کردن بی اثر هستند زیرا پایداری زیاد کمپلکس های $[PdX_2(amine)_2]$ از تشکیل آسان (C) در بسیاری از حلال های متداول جلوگیری می کند. به بیان دیگر اگر حلقه ی آریل دارای استخلاف های الکترون کشنده باشند حمله ی الکتروفیلی Pd(II) مختل می گردد. آخرین شرط کوپ یک دلیل ترمودینامیکی دارد و آن این است که متالاسیکل های ۵ عضوی پایداری بیشتری نسبت به ۶ عضوی ها دارند.