

# Zelena sinteza organopaladijevih fotoosjetljivih kompleksnih spojeva

---

**Bjelopetrović, Alen**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:843570>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Alen Bjelopetrović

# **ZELENA SINTEZA ORGANOPALADIJEVIH FOTOOSJETLJIVIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Manda Ćurić

Zagreb, 2021.





University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Alen Bjelopetrović

# **GREEN SYNTHESIS OF ORGANOPALLADIUM PHOTOSENSITIZERS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:  
Dr. Manda Ćurić

Zagreb, 2021



Ovaj rad izrađen je na Institutu Ruđer Boškoviću u Zavodu za fizičku kemiju, u Laboratoriju za zelenu sintezu pod vodstvom dr. sc. Mande Čurić u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog (doktorskog) studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.



*Sjećam se svog prvog radnog dana kao da se dogodio jučer. Nije, prošlo je od njega nešto više od četiri godine. Sada sam pred krajem još jednog životnog razdoblja. Pred još jednim ciljem. Sjećam se tog čovjeka koji je pun entuzijazma došao na radno mjesto koje će uskoro napustiti. Entuzijazam nije nestao. Ako išta, sada je još snažniji. Jer doživljeni uspjesi vjetar su u leđa koji me gura prema naprijed.*

*Ipak, tog se čovjeka nekako prisjetih sa sjetom, jer živio je u neko drugo vrijeme. Bio je dovoljno star da bude odrastao, a još uvijek dovoljno mlad da se može smatrati dječakom. Sada, kada njega i mene dijele četiri godine, uviđam da je dječak postao ozbiljniji, da su mu crte lica oštrije i ponešto grublje, da brada polako počinje kriti bore.*

*Svejedno, ostaje taj sjaj u očima. Ta želja za istraživanje, ta žudnja za otkrivanjem. Ostaje taj dječaćki optimizam i tvrdoglavo guranje naprijed. Ostaje volja. Ostaje zahvalnost svima onima koji su me nečemu naučili, pružili priliku i podršku, bodrili kada je bilo teško.*

*Hvala mojoj mentorici, dr. sc. Mandu Ćurić na otkrivanju jednog predivnog polja kemije, na svim pruženim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.*

*Hvala dr. sc. Stipi Lukinu na ogromnoj pomoći s in situ Raman spektroskopijom i obradom prikupljenih podataka, kao i na svim korisnim savjetima i idejama. Hvala na suradnji koja još uvijek traje.*

*Zahvaljujem i dr. sc. Ivanu Halaszu na rješavanju kristalnih struktura iz difraktograma praškastih uzoraka, kao i dr. sc. Krešimiru Molčanovu na velikoj strpljivosti i snimanju kristala koje sam mu često nosio, a koji su rijetko bili dobri. Hvala i dr. sc. Ani Budimir na vrijednim rezultatima praćenja reakcija u otopinama spektroskopijom UV-Vis. Hvala dr. sc. Darku Babiću na kvantitativnoj analizi NMR spektara te na kvantno-kemijskim računima stabilnosti izomera izoliranih spojeva. Posebno hvala dr. sc. Marini Juribašić-Kulscár na računatim Raman i IR spektara koji su korišteni za asignaciju eksperimentalnih spektara.*

*Hvala Dajani, na velikoj pomoći sa snimanjem i tumačenjem NMR spektara, kao i mnogim korisnim savjetima te dobrom i ugodnom društvu.*

*Hvala i Čupki, na svemu ikada, kao i Ćudorednima, na ogromnoj potpori i nebrojenim salvama smijeha.*

*Zahvaljujem Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori.*





# Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT .....	XV
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. Ciklopaladacija i paladocikli.....	3
2.2. Metode pripreme ciklopaladiranih spojeva (paladocikla).....	6
2.2.1. Izravna ciklopaladacija.....	6
2.2.2. Oksidativna adicija .....	8
2.2.3. Transciklometalacija.....	9
2.3. Strukturna svojstva ciklopaladiranih azobenzena i reakcije izmjene.....	10
2.4. Potencijal ciklopaladiranih spojeva azobenzena kao kemosenzora .....	13
2.5. Metode zelene sinteze .....	18
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	23
3.1. Materijali i metode.....	23
3.1.1. Kemikalije i otapala upotrijebljeni u sintezi i karakterizaciji.....	23
3.1.2. Spektroskopske metode i određivanje fizikalnih svojstava.....	24
3.1.3. Difrakcija rendgenskih zraka.....	25
3.2. Sinteze ciklopaladiranih spojeva mehanokemijskim reakcijama.....	26
3.2.1. Reakcije $[Pd(OAc)_2]_3$ s azobenzenom (L1) i 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) .....	27
3.2.2. Reakcije $PdCl_2$ s azobenzenom (L1) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3).....	28
3.2.3. Reakcije $PdCl_2$ i $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2).....	29
3.2.4. Reakcije $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ s azobenzenom (L1) i 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) .....	29
3.3. Reakcije u otopinama .....	30
3.3.1. Reakcije $[Pd(OAc)_2]_3$ s azobenzenom (L1), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3).....	30
3.3.2. Reakcije $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ s azobenzenom (L1), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3).....	30
3.4. Reakcije starenja.....	31
3.4.1. Reakcije $[Pd(OAc)_2]_3$ s azobenzenom (L1), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3).....	32
3.4.2. Reakcije $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (L2) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3) .....	32

<b>3.5. Reakcije izmjene aniona mljevenjem .....</b>	<b>33</b>
3.5.1. Reakcije acetatnih, kloridnih i tetrafluoroboratnih paladocikla s $\text{Li}(\text{acac})$ .....	33
3.5.2. Reakcije kloridnih tetrafluoroboratnih i acetilacetonatnih paladocikla s $\text{NaOAc}$ .....	34
3.5.3. Reakcije acetatnih, tetrafluoroboratnih i acetilacetonatnih paladocikla s $\text{LiCl}$ .....	35
<b>3.6. Reakcije izmjene neutralnih liganada mljevenjem .....</b>	<b>37</b>
3.6.1. Reakcije dipaladiranih kompleksa s 4-stirilpiridinom.....	37
3.6.2. Reakcije dipaladiranih kompleksa s 1,10-fenantrolinom.....	38
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1. Uvodne napomene .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2. Sinteza ciklopaladiranih azobenzena mehanokemijskim metodama: <i>in situ</i> i <i>ex situ</i> praćenje reakcija.....</b>	<b>40</b>
4.2.1. Reakcije s $\text{PdCl}_2$ i $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ .....	41
4.2.2. Reakcije $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom ( <b>L2</b> ).....	60
4.2.3. Reakcije $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom ( <b>L2</b> ) .....	70
<b>4.3. Reakcije starenja.....</b>	<b>74</b>
4.3.1. Reakcije $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ s azobenzenom ( <b>L1</b> ), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom ( <b>L2</b> ) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom ( <b>L3</b> ).....	74
4.3.2. Reakcije $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom ( <b>L2</b> ) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom ( <b>L3</b> ) .....	77
<b>4.4. Izmjene anionskih liganada reakcijama mljevenja.....</b>	<b>80</b>
4.4.1. Reakcije ciklopaladiranih prekursora s litijevim acetilacetonatom.....	81
4.4.2. Reakcije ciklopaladiranih prekursora s natrijevim acetatom i litijevim kloridom .....	86
<b>4.5. Reakcije izmjene neutralnih liganada u diciklopaladiranim azobenzenima s 4-stirilpiridinom i 1,10-fenantrolinom.....</b>	<b>89</b>
4.5.1. Reakcije diciklopaladiranih prekursora s 4-stirilpiridinom .....	89
4.5.2. Reakcije diciklopaladiranih prekursora s 1,10-fenantrolinom.....	91
<b>4.6. UV-Vis i fluorescencijska spektroskopija .....</b>	<b>94</b>
<b>4.7. Rendgenska strukturna analiza .....</b>	<b>98</b>
4.7.1. Molekulska i kristalna struktura 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena ( <b>L2</b> ).....	98
4.7.2. Molekulske i kristalne strukture koordinacijskih, mono-i dipaladiranih spojeva 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena s kloridnim ligandima .....	99
4.7.3. Molekulske i kristalne strukture mono- i dipaladiranih spojeva 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena s acetatnim ligandima .....	104
4.7.4. Molekulska i kristalna struktura kationskog monopaladiranog azobenzena s tetrafluoroboratnim anionom ( <b>M2-<math>\alpha</math>-Ic</b> ) .....	107
4.1.1. Molekulska i kristalna struktura derivata dipaladiranog azobenzena s 4-stirilpiridinom.....	108
4.7.5. Molekulska i kristalna struktura derivata dipaladiranog azobenzena s 1,10-fenantrolinom .....	109
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>113</b>

---

<b>§ 6. POPIS KRATICA.....</b>	<b>117</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>119</b>
<b>§ 8. DODACI.....</b>	<b>XV</b>
<b>8.1. Kristalografski podaci, podaci o mjerenju, rješavanju i utočnjavanju struktura .....</b>	<b>xv</b>
<b>8.2. Difraktogrami praškastih uzoraka.....</b>	<b>xvii</b>
<b>8.3. Određivanje kristalnih struktura metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastim uzorcima.....</b>	<b>xxiv</b>
8.3.1. <i>Određivanje kristalne strukture prekursora cis-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>].....</i>	<i>xxiv</i>
8.3.2. <i>Određivanje kristalne strukture acetilacetonatnog monopaladiranog azobenzena (M1-Id)....</i>	<i>xxv</i>
8.3.3. <i>Određivanje kristalne strukture acetilacetonatnog dipaladiranog azobenzena (D1-Id).....</i>	<i>xxvi</i>
<b>8.4. <sup>1</sup>H-NMR spektri .....</b>	<b>xxvii</b>
<b>8.5. Raman spektri .....</b>	<b>xlii</b>
<b>8.6. IR spektri .....</b>	<b>xliv</b>
<b>8.7. Praćenje reakcija 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzen (L2) i njegovog monopaladiranog derivata (M2α-Ib) s cis-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u otopini spektroskopijom UV-Vis .....</b>	<b>liv</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>LVII</b>





Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### ZELENA SINTEZA FOTOOSJETLJIVIH ORGANOPALADIJEVIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA

Alen Bjelopetrović  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Razvijanje čistih, brzih i ekonomski isplativijih preparativnih metoda jedan je od ciljeva zelene kemije. Izvedivost ovog koncepta zelene kemije demonstrirana je na sintezi organopaladijevih spojeva (paladocikla), zbog njihove važnosti u organskoj sintezi i jedinstvenih optičkih svojstava. Većina sintetskih koraka u ovom radu provedena je reakcijama u čvrstom stanju primjenom metoda mehanokemije ili starenja. Paladocikli s jednom ili dvije veze metal–ugljik i metal–donor dobiveni su aktivacijom veze(a) C–H u azobenzenima različitim katalizatorima paladija(II), a izmjena njihovih anionskih ili neutralnih liganada rezultirala je derivatima s drugačijom reaktivnošću i optičkim svojstvima. Opisane reakcije praćene su spektroskopskim metodama *in situ* i *ex situ* što je omogućilo karakterizaciju vrsta uključenih u reakcije, izravan uvid u dinamiku i reakcijske putove, te faktore koji kontroliraju reaktivnost i selektivnost, kao i optimizaciju procesa mljevenja. Primjena razvijenih metoda i koncepata omogućit će sintezu novih organopaladijevih spojeva na ekološki prihvatljiv način, izravnu i selektivnu zamjenu veze C–H drugim funkcionalnim skupinama, te razvoj novih katalizatora.

Rad obuhvaća 186 stranica, 157 slika, 13 shema 21 tablicu, 132 literaturni navod; izvornik je na hrvatskom jeziku.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: azobenzeni / čvrsto stanje / mehanizam / mehanokemija / paladocikli / optička svojstva / starenje

Mentor: dr. sc. Manda Ćurić, v. zn. sur.

Rad prihvaćen: 7. travnja 2021.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Marina Cindrić
2. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
3. dr. sc. Aleksandar Višnjevac, v. zn. sur.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### GREEN SYNTHESIS OF ORGANOPALLADIUM PHOTSENSITIZERS

Alen Bjelopetrović  
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

The development of clean, fast, and cost-effective preparative methods is one of the objectives of green chemistry. The feasibility of the green chemistry concept is demonstrated on the synthesis of organopalladium compounds (palladacycles), important due to their wide application in organic synthesis and unique optical properties. The majority of synthetic steps in this thesis were performed by solid-state synthetic method, mechanochemistry and aging. Palladacycles with one or two metal-carbon and metal-donor bonds were prepared via C–H bond(s) activation in azobenzenes by various Pd(II) catalysts, and the exchange of their anionic or neutral ligands resulted in derivatives with different reactivity and optical properties. The described reactions were monitored *in situ* and *ex situ* by spectroscopic methods, which enabled the characterization of the species involved in the reactions, direct insight into the reaction pathways, insight into the factors controlling reactivity and selectivity, and optimization of the grinding process. The application of the developed methods and concepts will enable synthesis of new organopalladium compounds, direct and selective replacement of the C–H bond by other functional groups, and the development of new catalysts.

This thesis includes 186 pages, 157 figures, 13 schemes, 21 tables, 132 references, original in Croatian.

This thesis is deposited in the Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and the National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

**Keywords:** aging / azobenzenes / mechanism / mechanochemistry / optical properties / palladacycles / solid state

**Supervisor:** Dr. Manda Ćurić, Senior Research Associate

**Thesis accepted:** April 7<sup>th</sup> 2021

**Reviewers:**

1. Dr. Marina Cindrić, Professor
2. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
3. Dr. Aleksandar Višnjevac, Senior Research Associate





## § 1. UVOD

Organopaladijevi spojevi su među najistraživanijim organometalnim spojevima prijelaznih metala zbog svoje široke primjene u organskoj sintetskoj kemiji. Osim što se koriste kao katalizatori,<sup>1-3</sup> prepoznati su i kao ključni međuprodukti u selektivnoj funkcionalizaciji veze C–H kataliziranoj spojevima paladija. Također, zbog svojih optičkih svojstava,<sup>4</sup> potencijalno su primjenjivi kao kromogeni i fluorogeni (bio)senzori te u dizajnu svjetlosnih dioda (OLEDs) i metalomezogena.<sup>5-7</sup>

Najčešći pristup u sintezi organometalnih spojeva paladija i drugih prijelaznih metala uključuje upotrebu supstrata s donorskom ili usmjeravajućom skupinom koja se veže na metalni centar te ga time smješta u blizinu specifične veze ugljik-vodik (C–H).<sup>8</sup> U procesu poznatom kao *aktivacija veze C–H ili ciklometalacija* dolazi do tvorbe veze ugljik–metal (C–M) koja s vezom metal-donor zatvara metalociklički prsten.<sup>9-14</sup> Prisutnost donorske skupine u supstratima ne samo da olakšava metalaciju, već je također odgovorna za regioselektivnost ove reakcije.<sup>8</sup> Nova veza C–M daleko je reaktivnija od veze C–H, pa se reakcijom s odgovarajućim sekundarnim supstratom može postići njena pretvorba u veze s drugim funkcionalnim skupinama.

Zbog sve većeg zagađenja i neprimjerenog iscrpljivanja prirodnih resursa raste potreba za razvijanje čistih, brzih i ekonomski isplativijih preparativnih metoda za dobivanje različitih vrsta postojećih i novih kemikalija. Tradicionalni sintetski pristupi provode se u otopinama te zahtijevaju dugačke i skupe postupke, kako priprave, tako i izolacije produkata.<sup>15</sup> Osim toga, veliki problem stvaraju i otpadna organska otapala koja su štetna za okoliš, a njihovo je zbrinjavanje skupo. Upravo zato je razvoj sintetskih metoda koje smanjuju štetni utjecaj na okoliš i troše manje resursa istaknut kao jedan od temeljnih ciljeva zelene i održive kemije.

Tijekom posljednja dva desetljeća velik broj organskih spojeva (od malih molekula do peptida), kao i širok spektar koordinacijskih i supramolekulskih sustava dobiveni su mehanokemijskim preparativnim metodama koje se najčešće provode mljevenjem krutih reaktanata u kugličnom mlinu.<sup>16-20</sup> Zbog jedinstvenih prednosti koje mehanokemijske metode pružaju u smislu održivosti, vremena reakcije, iskorištenja, topljivosti reaktanata, selektivnosti i kemijske reaktivnosti postale su značajna alternativa tradicionalnoj sintezi u otopini. Iako znanstveni interes za reakcije u čvrstom stanju kontinuirano raste, još je puno nepoznanica

vezanih za mehanizme kojima se te reakcije odvijaju. Nedavni razvoj dviju *in situ* metoda za praćenje reakcija u čvrstom stanju omogućio je izravan uvid u dinamiku i reakcijske putove, uvid u faktore koji kontroliraju reaktivnost i selektivnost, te optimizaciju procesa mljevenja. Prva metoda temelji se na difrakciji sinhrotronskog rendgenskog zračenja visoke energije, a druga na Ramanovoj spektroskopiji.<sup>19-21</sup>

Osim mehanokemijskim preparativnim tehnikama, reakcije u čvrstom stanju moguće je provesti konceptualno novom sintetskom metodom u kojoj se smjesa čvrstih reaktanata izlaže pari otapala. Ovaj proces, poznat kao starenje, izuzetno je jednostavan i zahtijeva mali unos energije.<sup>22-26</sup>

Cilj ovog rada je: (a) razvoj i primjena metoda u čvrstom stanju u sintezi organopaladijevih spojeva aktivacijom veze(a) C–H u azobenzenima različitim paladijevim(II) prekursorima,  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ , (b) istraživanje mehanizma aktivacije veze C–H praćenjem reakcija u čvrstom stanju *in situ* Ramanovom spektroskopijom u kombinaciji s *ex situ* eksperimentima difrakcije na prahu (PXR), spektroskopija infracrvene (IR) i nuklearne magnetske rezonancije (NMR), i (c) sinteza organopaladijevih derivata izmjenom neutralnih i anionskih liganada koordiniranih na metalni centar metodama u čvrstom stanju.

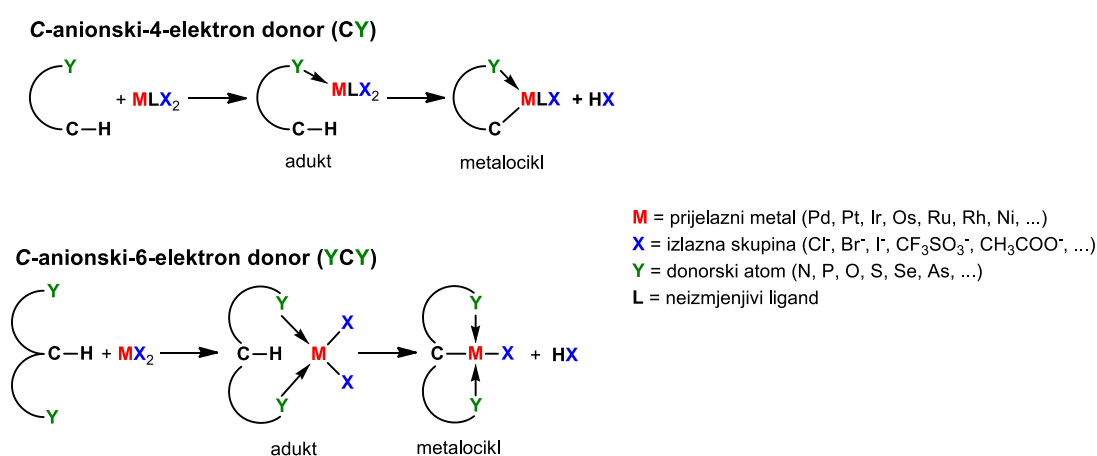
Interes za organopaladijeve spojeve azobenzena proizlazi iz njihove jake apsorpcije i emisije svjetla u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom području što omogućuje istraživanje kinetike i mehanizma njihova nastajanja spektroskopskim metodama *in situ*, i u čvrstom stanju i u otopini, te ih također kvalificira kao dobre kandidate za tehnološku primjenu.

Stečena saznanja omogućit će primjenu razvijenih koncepata i metoda u sintezi novih organopaladijevih spojeva, te također u izravnoj i selektivnoj funkcionalizaciji veze C–H kataliziranoj spojevima paladija(II). Osim toga, razumijevanje reakcijske dinamike, koje je omogućeno iz podataka *in situ* praćenja, bit će od velike pomoći za buduće planiranje i kontrolu mehanokemijske aktivacije i funkcionalizacije veze C–H potaknute paladijem i usmjerene ligandom.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Ciklopaladacija i paladocikli

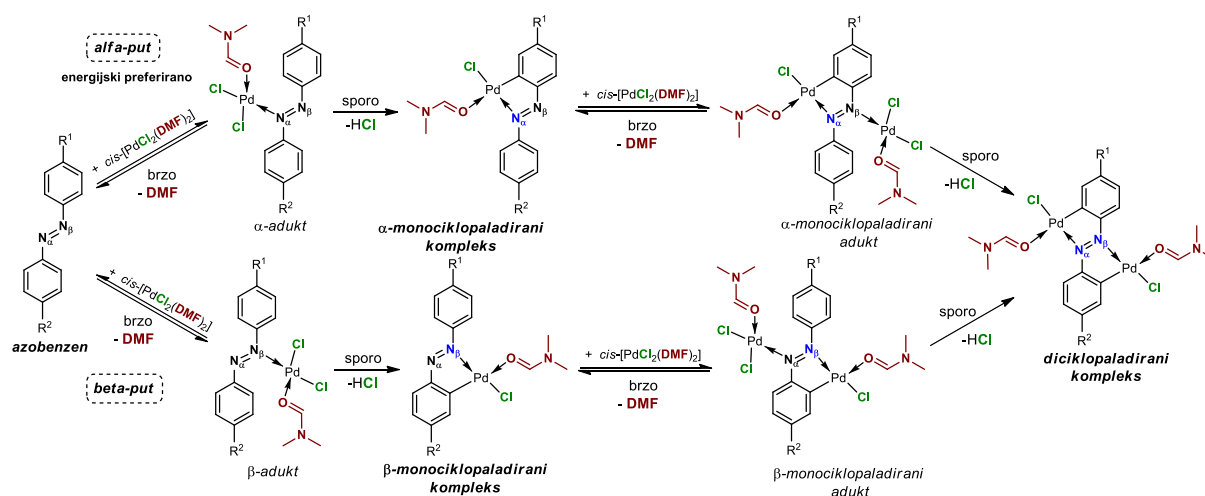
*Ciklometalacija* je jedna od najjednostavnijih i najčešćih metoda za stvaranje veze ugljik–metal (C–M) jer predstavlja vrlo blagi put za aktiviranje jake i nereaktivne veze ugljik–vodik (C–H) prijelaznim metalima. Produkti reakcija su organometalni spojevi s kelatnim prstenovima (metalociklima) koji sadrže vezu C–M i najčešće jednu ili dvije veze donor–metal (shema 2.1).



Shema 2.1: Shematski prikaz nastajanja metalocikla.

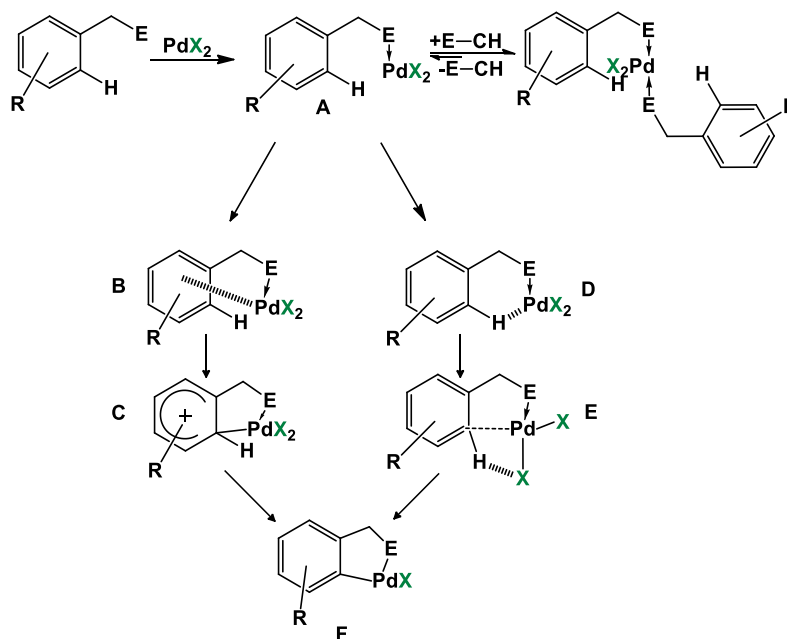
Reakcije ciklometalacije otkrivene su u šezdesetim godinama prošlog stoljeća,<sup>27</sup> dok je sam termin *ciklometalacija* 1973. godine uveo ukrajinski kemičar Swiatoslaw Trofimenko (1931.-2007.) kako bi opisao reakcije kompleksnih spojeva prijelaznih metala u kojima dolazi do (najčešće intramolekulske) metalacije, uz nastajanje kelatnog prstena koji sadrži  $\sigma$ -vezu C–M.<sup>28</sup> Ubrzo nakon otkrića, ciklometalacija je postala jedna od najistraživanijih reakcija te su sintetizirani ciklometalirani kompleksi gotovo svih prijelaznih metala, pri čemu se po svojim svojstvima izdvajaju metalocikli platinske skupine metala: Ru, Os, Rh, Ir, Pd i Pt.<sup>29-31</sup> Među njima, posebno se ističu paladocikli, odnosno ciklopaladirani spojevi zbog njihove vrlo jednostavne i brze sinteze koja se izvodi u prisutnosti okolnog zraka i vlage. Osim toga, prekursori paladija vežu se na vrlo velik broj donorskih atoma i skupina različitih supstrata.<sup>3</sup> Također, mogu aktivirati vezu C–H i na  $sp^2$  hibridiziranom aromatskom i vinilnom ugljiku, te za razliku od prekursora ostalih prijelaznih metala, i na  $sp^3$  hibridiziranom alifatskom ugljiku. Reaktivna veza C–Pd u ciklopaladiranim spojevima intramolekulski je stabilizirana jednim ili

dva donorska atoma (dušik, fosfor, sumpor, i dr.) različitih donorskih supstrata kao što su azobenzeni, amini, imini, piridini, amidi, sulfidi, fosfini i drugi.<sup>1</sup> Budući da u reakcijama paladacije (metalacije) dolazi do zamjene inertne veze C–H reaktivnijom vezom C–Pd, reakcijama s odgovarajućim sekundarnim supstratima može se postići njena pretvorba u vezu ugljik-kisik (C–O), ugljik-halogen (C–X), ugljik-dušik (C–N), ugljik-sumpor (C–S) i ugljik-ugljik (C–C).<sup>32,33</sup> Posebno su zanimljive reakcije zamjene veze C–Pd vezom C–C čime se postiže nadogradnja ugljikovog kostura, što je važna reakcija u sintezama organskih molekula.<sup>34-36</sup>



Shema 2.2: Reakcije mono- i diciklopaladacije asimetrično supstituiranih azobenzena u reakciji s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>].<sup>37</sup>

Općenito je prihvaćeno da se ciklopaladacija (ciklometalacija) odvija u dva koraka koji uključuju koordinaciju paladija (metala) donorskom skupinom, a zatim intramolekulsku aktivaciju veze C–H uz nastajanje veze ugljik-paladij (C–Pd) koja s vezom metal-donor zatvara paladociklički prsten.<sup>9,29</sup> Smatra se da stvaranje koordinativne veze ligand-metal reducira entropijske i entalpijske doprinose drugog koraka čime se stvaraju povoljni uvjeti za tvorbu organometalne veze.<sup>10-13</sup> Ovaj reakcijski mehanizam nedavno je potvrđen kinetičkim i mehanističkim istraživanjima na mono- i diciklopaladaciji azobenzena s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] prekursorom u *N,N*-dimetilformamidu (DMF)<sup>37</sup> (shema 2.2). Rezultati ovih istraživanja potvrdili su da se ciklopaladacija odvija elektrofilnom adicijom metala na ugljikov atom *ortho* položaju fenilnog prstena što rezultira pucanjem veze C–H i odvlačenjem protona od strane bazičnog liganda (DMF) koordiniranog na atom paladija. Transfer protona, koji se odvija istovremeno s nastajanjem veze Pd–C, je korak koji određuje brzinu mono- i diciklopaladacije (shema 2.2).



Shema 2.3: Mogući reakcijski putevi ciklopaladacije, (A) koordinacijski spoj, (B)  $\pi$ -kompleks, (C)  $\sigma$ -kompleks, (D) kompleks s intramolekulskom vodikovom vezom, (E) agostični kompleks, (F) paladocikl.<sup>2</sup>

Uspjeh ciklopaladacije ovisi o koordinacijskim svojstvima donorskih atoma, elektronskoj gustoći na metalnom centru prekursora te o elektronskoj gustoći veze  $\text{C-H}$ .<sup>1,19,29</sup> Supstitucija slabo vezanog liganda (u ovom slučaju DMF-a) u prekursoru metala s ligandom koji se podvrgava ciklopaladaciji rezultira nastajanjem adukta (međuprodukta) iz kojeg započinje aktivacija veze  $\text{C-H}$  (sheme 2.1 i 2.2). Ukoliko postoje dvije (ili više) različite veze  $\text{C-H}$  u *orto* položaju koje se mogu paladirati, očekuje se nastajanje dva (ili više) regioizomera (u shemi 2.2 označeni kao  $\alpha$  i  $\beta$  izomeri).<sup>37</sup> Omjer tih izomera ovisi o prirodi supstituenata na ligandu koji utječu na raspodjelu elektronske gustoće. Eksperimentalni i računski rezultati navedenih istraživanja potvrdili su da se ciklopaladacija prvo odvija na prstenu s elektron donorskim supstituentom. U reakcijama ciklopaladacije preferirano nastaju peteročlani i šesteročlani prstenovi, premda su mogući i prstenovi drugih veličina.<sup>36-40</sup> Ova sklonost kao i prisutnost supstituenata različite donorske jakosti omogućuje selektivnu aktivaciju specifične veze  $\text{C-H}$ . Elektrofili karakter paladija te korelacija između brzine aktivacije veze  $\text{C-H}$  s elektron donorskom jakošću supstituenata na fenilnom prstenu upućuje na bliskost mehanizma ciklopaladacije s mehanizmom elektrofilne aromatske supstitucije.

Pretpostavljeni elektrofilni reakcijski put uključuje stvaranje adukta iz kojeg nastaje  $\pi$ -kompleks koji se pregrađuje do  $\sigma$ -kompleksa. Deprotonacijom  $\sigma$ -kompleksa nastaje ciklopaladirani produkt<sup>36</sup> (shema 2.3). Međutim, teorijski računi ciklopaladacije s

paladijev(II) acetatom,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  i *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  kao prekursorima ukazuju na reakcijski profil koji uključuje nastajanje kompleksa s interakcijom vodika vezanog na ugljikov atom u *orto* položaju fenilnog prstena supstrata i paladija koji potiče aktivaciju veze C–H, te vodi do nastajanja agostičnog kompleksa za koji se smatra da je stabiliziran vodikovom vezom između *orto* vodika supstrata i kisikovog atoma iz acetata ili DMF-a (shema 2.3).<sup>36,41-43</sup> Slično kao i u elektrofilnom supstitucijskom putu, acetat i DMF imaju dvostruku ulogu djelujući istovremeno kao ligandi koordinirani na atom paladija, ali i kao intramolekulske baze koje olakšavaju deprotoniranje.

## 2.2. Metode pripreme ciklopaladiranih spojeva (paladocikla)

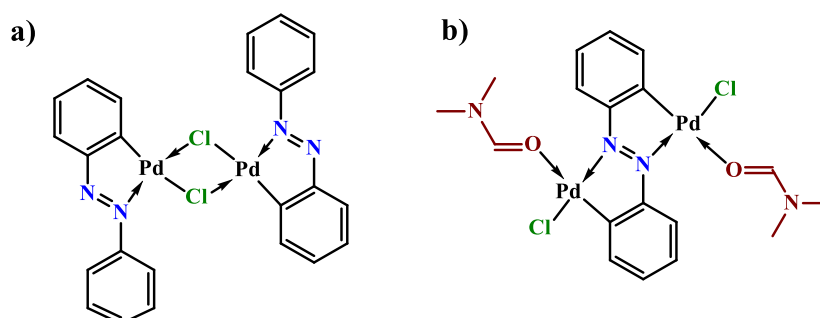
Priprava ciklopaladiranih spojeva oslanja se na nekoliko različitih metoda, od kojih su najpoznatije i najčešće korištene direktna metalacija, oksidativna adicija i transciklometalacija. Svaka metoda odlikuje se određenim dobrim i lošim stranama, a izbor metode ovisi o prirodi supstrata i prekursora te o njihovoj dostupnosti.<sup>1</sup>

### 2.2.1. Izravna ciklopaladacija

Priprava ciklopaladiranih produkata metodom izravne ciklopaladacije u pravilu se oslanja na reakcije u organskim otapalima, često uz zagrijavanje, a izbor otapala uvelike ovisi o topljivosti supstrata i prekursora paladija. Budući da u reakcijama ciklopaladacije dolazi do deprotoniranja supstrata, za provođenje reakcija pogodna su bazična, protična ili aprotična otapala koja mogu prihvatiti izlazeći ion vodika, ili olakšati njegov prijenos.

Prvi ciklopaladirani azobenzen sintetiziran je prije više od pet desetljeća reakcijom azobenzena i paladijeva(II) klorida,  $\text{PdCl}_2$ , u metanolu na sobnoj temperaturi.<sup>9</sup> Pretpostavljena je dimerna struktura produkta koja je rendgenskom strukturnom analizom potvrđena tek 2009. godine. Analizom je otkriveno da se dimerni produkt sastoji od dvije ciklopaladirane podjedinice, dok su metalni centri premošteni s dva klorida (slika 2.1).<sup>44</sup> Ovom metodom moguće je pripremiti samo monociklopaladirani azobenzen, budući da isti nije topljiv u metanolu te se tijekom reakcije istaloži, što onemogućava drugu ciklopaladaciju. Budući da je paladijev(II) klorid netopljiv u organskim otapalima koja imaju malu koordinacijsku moć, relativno je loš izbor prekursora za ovu vrstu reakcija. Stoga se kao alternativni prekursori koriste njegovi topljivi derivati kao što su *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ , *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  i soli tetrakloropaladata kao npr.  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ . U usporedbi s monociklopaladiranim spojevima, njihovi diciklopaladirani analozi dobivaju se reakcijama azobenzena sa suviškom *trans*-

[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] ili *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u DMF-u na sobnoj temperaturi. Budući da je monociklopaladirani azobenzen topljiv u DMF-u, izbjegnuta je prepreka drugoj paladaciji koju uzrokuje njegovo taloženje u metanolu, a korišteno otapalo dodatno pospješuje reakciju olakšavajući uklanjanje izlazećeg vodikovog iona. Nastali produkt je monomerni, diciklopaladirani azobenzen, kod kojega je na svaki atom paladija koordiniran jedan atom ugljika, azo dušika, klora te jedna molekula DMF-a vezana za paladij preko atoma kisika (slika 2.1).<sup>45</sup>



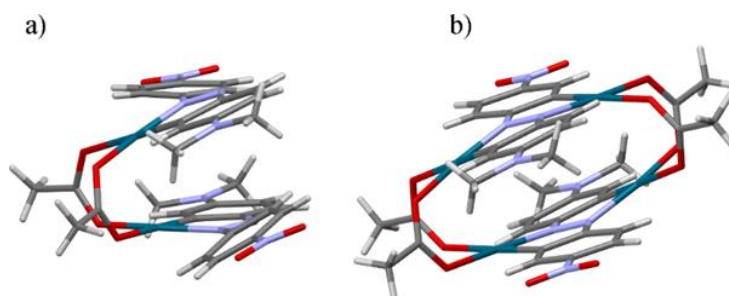
Slika 2.1: a) monociklopaladirani i b) diciklopaladirani azobenzen.

Eksperimentalno je utvrđeno da reakcije azobenzena s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] ili *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u DMF-u zahtijevaju dvostruki suvišak prekursora paladija za jednu reakciju ciklopaladacije. Istraživanje dinamike nastajanja ciklopaladiranih spojeva s azobenzenima <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom u DMF-u otkrilo je da uz monociklopaladirani produkt nastaje ista količina trikloridne vrste, [PdCl<sub>3</sub>L], L=azobenzen, kao nusprodukta. Takva trikloridna vrsta nije podložna paladaciji, a njen nastanak može se objasniti time da se kloridni ion koji disocira s atoma paladija koordinacijskog međuprodukta [PdCl<sub>2</sub>L(DMF)] prilikom ciklopaladacije koordinira na atom paladija druge molekule koordinacijskog međuprodukta zamjenjujući DMF.<sup>46</sup> Za razliku od reakcija u DMF-u, reakcije ciklopaladacije azobenzena u metanolu ne zahtijevaju suvišak paladijevih prekursora.

Daleko najčešći izvor paladija za reakcije ciklopaladacije je paladijev(II) acetat, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Također je i najčešći katalizator za funkcionalizaciju veze C–H potaknutu paladijem i usmjerenom ligandom. Riječ je o trimernoj molekuli, topljivoj u većini organskih otapala. Jedna od glavnih prednosti ovog prekursora je bazični acetatni anion koordiniran na atom paladija koji se u reakciji može ponašati kao unutarnja ili vanjska baza (ovisno o tome je li koordiniran na paladij ili se nalazi u disociranoj formi) koja služi kao akceptor *orto*-protona prilikom ciklopaladacije.<sup>29</sup> Upravo zbog toga uspješnost reakcija s acetatnim prekursorom manje je ovisna o izboru otapala. U reakcijama ciklopaladacije s [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> koriste se kao



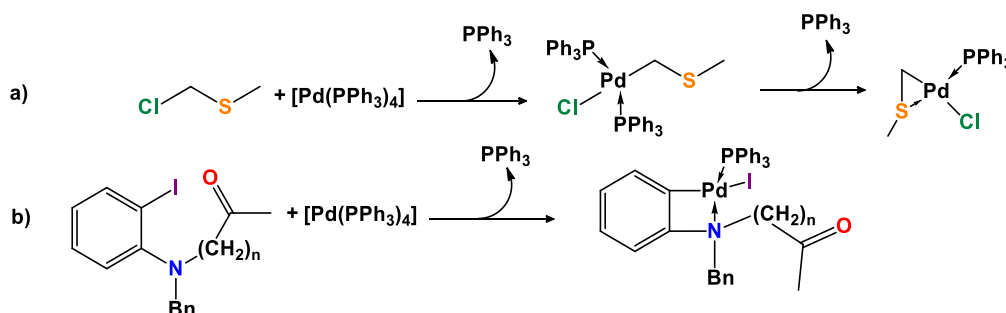
otapala koncentrirana octena kiselina, tetrahidrofuran (THF), toluen dok je upotreba benzena napuštena. Ipak, reakcije se najčešće provode u octenoj kiselini, budući da kiseli uvjeti pojačavaju bazična svojstva acetatnog aniona čime se dodatno potiče disocijacija *orto*-protona s fenilnog prstena.<sup>10</sup> Reakcije s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  značajno su sporije u odnosu na analogne reakcije s  $\text{PdCl}_2$ . Jedan od glavnih razloga takvoga ponašanja je trimerna građa acetatnog prekursora<sup>47</sup> čije cijepanje u reaktivne monomernu i/ili dimerne jedinice može biti usporeno u sustavu koji ne sadrži dobre nukleofile. Produkti reakcija su najčešće dimeri u kojima su po dva atoma paladija premoštena s dva acetatna liganda. U slučaju monopaladiranih spojeva govorimo o tzv. motivu otvorene knjige (engl. *open-book*), a u slučaju dipaladiranih o motivu zatvorene knjige (engl. *closed-book*) (slika 2.2).



Slika 2.2: **a)** Monociklopaladirani i **b)** diciklopaladirani 4'-(dimetilamino)-4-(nitro)azobenzen s acetatnim ligandima.<sup>20</sup>

### 2.2.2. Oksidativna adicija

Oksidativna adicija je proces koji se najčešće oslanja na aktivaciju veze C–X (X = F, Cl, Br, I, OTf), pri čemu dolazi do porasta oksidacijskog broja paladija koji se adira na supstrat. Najčešće korišteni paladijevi spojevi za ovaj tip reakcija su  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$  i  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , (dba = dibenzilidienaceton,  $\text{PPh}_3$  = trifenilfosfin), odnosno spojevi paladija(0), a vrsta produkta također ovisi o korištenom prekursoru paladija.



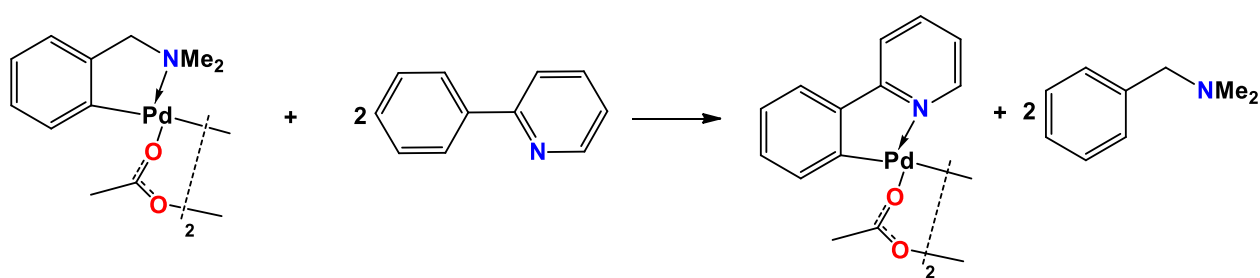
Shema 2.4: Primjeri priprave **a)** tročlanih i **b)** četveročlanih paladocikla metodom oksidativne adicije.<sup>48,50</sup>

Ova vrsta reakcija pokazala se učinkovitom za sintezu paladocikla s tročlanim<sup>48,49</sup> i četveročlanim<sup>50,51</sup> prstenima (shema 2.4), koje nije moguće prirediti izravnom ciklopaladacijom. Iako je riječ o izuzetno korisnim reakcijama, puno su zahtjevnije i rjeđe se koriste od izravne ciklopaladacije. Reakcije se izvode na halogeniranim supstratima koji nisu uvijek komercijalno dostupni pa ih je potrebno zasebno prirediti. Također, spojevi paladija(0) često nisu stabilni na zraku i vlazi pa je reakcije potrebno izvoditi u inertnim uvjetima.

### 2.2.3. Transciklometalacija

Reakcije transciklometalacije su podvrsta reakcija aktivacije veze C–H, no one se odvijaju na način da vezu aktivira atom paladija koji već čini paladocikl pritom tvoreći novi paladocikl s drugim supstratom (na kojem provodimo aktivaciju veze C'–H'). Prvi supstrat pritom disocira s atoma paladija kao neutralna organska molekula.<sup>52</sup>

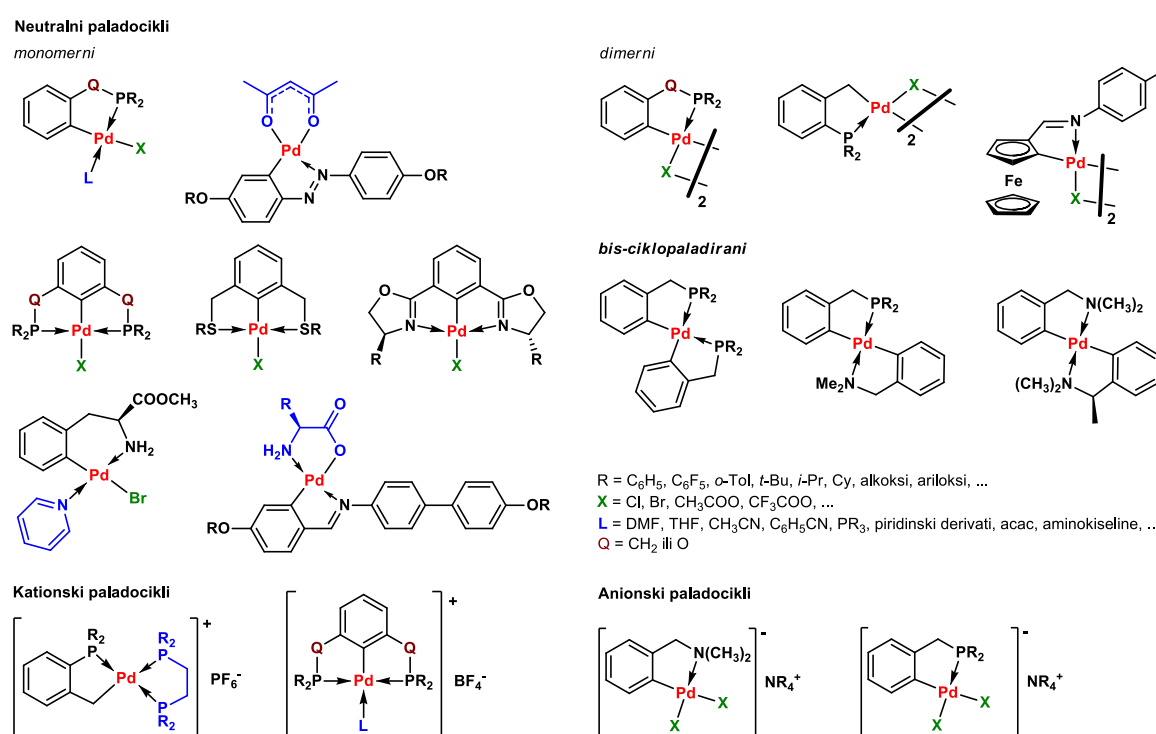
Postoje dva moguća mehanizma kojim se ove reakcije odvijaju. Prvi, disocijacijsko-asocijacijski mehanizam pretpostavlja da u prvom koraku pukne već postojeća veza C–M pri čemu paladocikl prelazi u koordinacijski spoj, a u drugom koraku nastane nova veza C'–M' te u konačnici prvotni ligand disocira s metalnog centa. Drugi, asocijacijsko-disocijacijski mehanizam pak pretpostavlja prvo nastanak nove veze C–M' pri čemu nastaje *bis*-ciklopaladirani spoj, a zatim slijedi pucanje veze C–M i disociranje prvog liganda.<sup>53</sup> Jedan od primjera reakcija transciklometalacije prikazan je u shemi 2.5. Za transciklometalaciju se može reći da se zapravo radi o reakciji zamjene liganada, odnosno da dolazeći ligand istiskuje onoga koji već tvori paladocikl. Da bi to bilo moguće, novi ligand kojeg uvodimo mora posjedovati koordinacijsku/usmjerujuću skupinu jačih donorskih svojstava od liganda u ishodnom spoju, a sama reakcija je termodinamički kontrolirana.<sup>55,56</sup> Iako su reakcije zanimljive sa sintetskog i mehanističkog aspekta, valja napomenuti da je za provođenje transciklometalacije potrebno pripremiti početni paladocikl nekom od drugih dostupnih metoda, što predstavlja barem jedan dodatni korak u sintezi.



Shema 2.5: Transciklopaladacija 2-fenilpiridina.<sup>54</sup>

### 2.3. Strukturna svojstva ciklopaladiranih azobenzena i reakcije izmjene

Ciklopaladacijom nastaju različite vrste paladocikla u kojima ligandi mogu djelovati kao C-anionski četiri-elektronski donori (CY) ili C-anionski šest-elektronski donori (YCY), poznati kao „pincer“ ligandi<sup>29</sup> (shema 1.1). CY paladocikli mogu biti neutralne (monomernog, dimernog i *bis*-ciklopaladiranog oblika) te kationske ili anionske vrste. Metalirani prsten CY paladocikla može varirati od tročlanog do jedanaesteročlanog. Tročlani i četveročlani paladocikli su vrlo nestabilni i iz tog razloga ti spojevi su vrlo rijetki. YCY paladocikli mogu biti simetrični (s dva ekvivalentna peteročlana prstena, rjeđe šesteročlana) ili nesimetrični<sup>1,2</sup> (miješani peteročlani i šesteročlani prstenovi) (slika 2.3).

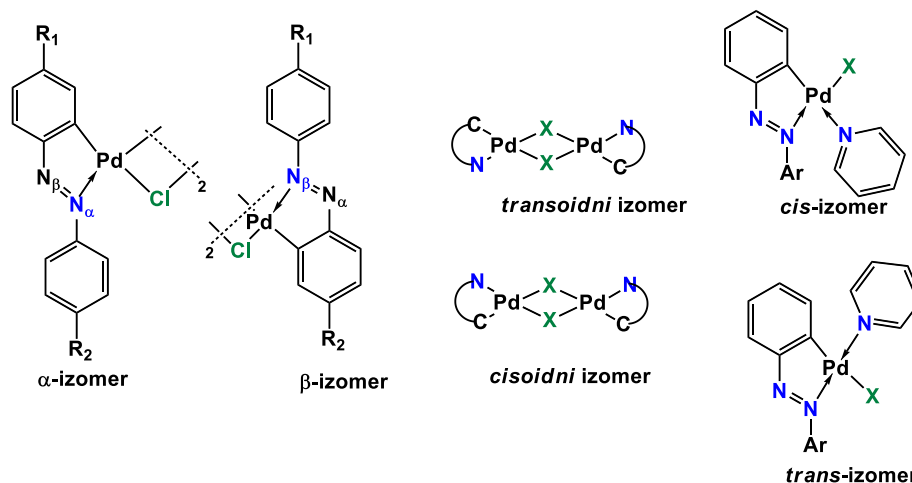


Slika 2.3: Tipovi paladocikla.

Paladij je u ciklopaladiranim spojevima najčešće kvadratno koordiniran. Uz ugljik–metal i koordinativnu vezu s usmjerujućom donorskom skupinom iz liganda, tvori još dvije dodatne veze. Kod neutralnih dimernih kompleksa oba koordinacijska mjesta zauzimaju najčešće halogenidi ili acetati koji premošćuju dva metalna centra. Ovisno o međusobnom odnosu ugljikovog i dušikovog atoma liganda dviju podjedinica koje tvore paladociklički prsten moguć je nastanak tzv. *cisoidnih* ili *transoidnih* izomera, (slika 2.4). Pretpostavljeno je da u otopini postoje oba oblika, dok u većini slučajeva monociklopaladirani spojevi kristaliziraju kao *transoidni* izomeri, a diciklopaladirani kao *cisoidni* izomeri (slike 2.2 i 2.4). Duljina veze

C–Pd varira od 1,985 do 2,295 Å što ovisi o prirodi paladiranog ugljika, prirodi donorske grupe, veličini prstena i dr.<sup>1,2</sup>

U svim dimernim strukturama s acetatima i halogenidima kao anionskim ligandima veza O–Pd ili Pd–X usmjerena *trans* prema vezi C–Pd je dulja od one usmjerene *cis* zbog jačeg *trans*-utjecaja ugljika u odnosu na ostale atome. *Trans*-utjecaj je termodinamički efekt koji rezultira promjenom duljine veze, konstanti jakosti i vibracijskih frekvencija.



Slika 2.4: Mogući izomeri asimetrično supstituiranih ciklopaladiranih azobenzena s obzirom na: **a)** dušik preko kojeg je azобенzen koordiniran na paladijev atom, **b)** međusobni odnos podjedinica dimera i **c)** međusobni odnos liganada koordiniranih na paladij.

Monomerni derivati monociklopaladiranih kompleksa najčešće se dobivaju reakcijama koje vode do cijepanja mosta ligandima kao što su fosfini ili piridini. Ovi ligandi gotovo su uvijek usmjereni *cis* prema vezi C–Pd što potvrđuje stereoselektivnost Pd(II) centra.. Nastajanje *trans* izomera je energijski nepovoljno zbog destabilizirajućeg efekta ugljikovih i fosfornih ili piridinskih liganada u *trans* položajima, poznatog kao transfobija.<sup>62</sup> Valja napomenuti da je izoliran i *trans* izomer s piridinom u slučaju kada je jodid bio anionski ligand (slika 2.4). Kod monomernih kompleksa jedno koordinacijsko mjesto zauzima anionski ligand koji potječe od korištenog prekursora, a na četvrto koordinacijsko mjesto najčešće je koordinirana neutralna molekula.

Kao što je već spomenuto, za monomerne diciklopaladirane azobenzene karakteristična je prisutnost dviju molekula DMF-a te planarnost cijelog Pd-kostura koji uključuje četiri kondenzirana prstena, dva fenilna i dva paladociklička, s metalnim centrima u kvadratnom okruženju. Prekristalizacijom takvih spojeva iz DMSO-a ili piridina dolazi do zamjene molekule DMF-a navedenim otapalima.<sup>57</sup> Paladij kao meka kiselina po HSAB principu (engl.

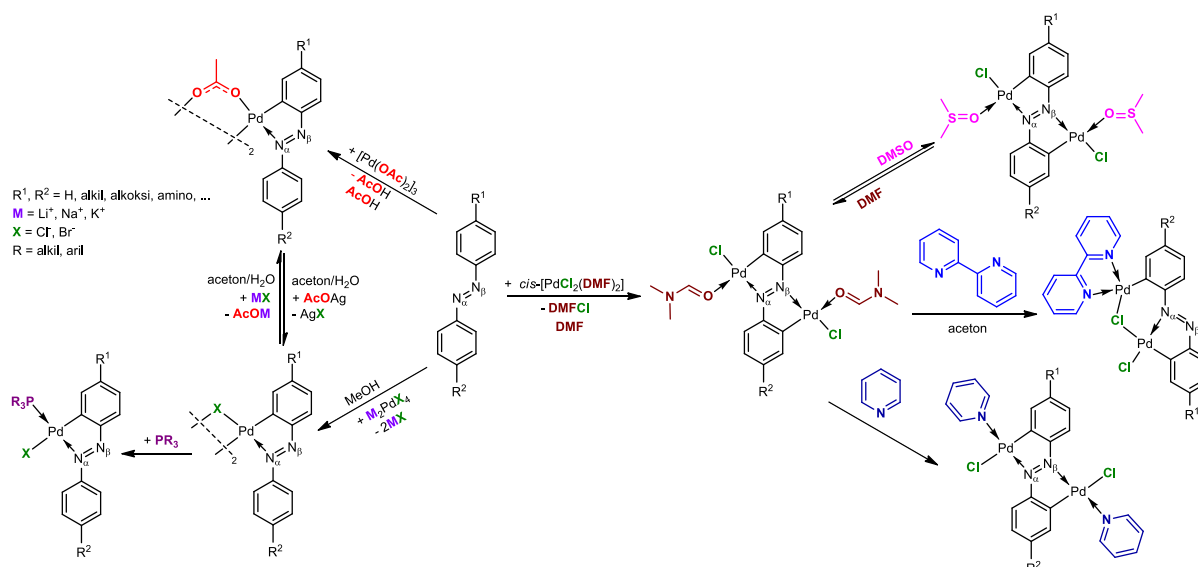
*hard-soft-acid-base*) pokazuje veću sklonost prema mekšim bazama kao što su atomi dušika i sumpora, a relativno mali afinitet prema tvrđim bazama kao npr. atomu kisika.<sup>58</sup> Unatoč tome, ligandi DMF-a i DMSO-a su u diciklopaladiranim azobenzenima koordinirani preko kisika (iako su poznati rjeđi primjeri u kojima je DMSO koordiniran na Pd(II) preko atoma sumpora<sup>59,60</sup>) i usmjereni *trans* prema Pd–C vezi, za razliku od piridina koji je *cis* orijentacije (slika 2.4). Prisutnost takvih lako izmjenjivih liganada s obje strane azobenzena otvara zanimljive mogućnosti njihova međusobnog povezivanja u veće supramolekulske strukture ili pak koordinacijske polimerne lance.

Posebno su zanimljive reakcije izmjene u kojima se kao ligandi koje uvodimo koriste kelirajući dušikovi donori, kakav je 2,2'-bipiridin. U reakciji u acetonu, 2,2'-bipiridin se didentatno veže na jedan atom paladija, što rezultira disocijacijom koordiniranog otapala, ali i pucanjem jedne N–Pd veze te rotacijom djela molekule za 180°. Produkt reakcije je neutralni kompleks u kojem se oba paladija nalaze s iste strane azobenzena te su premošteni nesimetričnim kloridnim mostom Pd( $\mu$ -Cl)Pd (shema 2.7). Jedan od atoma paladija koordiniran je didentatno vezanim bipiridinom, dok je na drugi vezan terminalni klorid, a oba zadržavaju organometalnu vezu s azobenzenom. Nastali kompleksi stabilni su u čvrstom stanju i slabo koordinirajućim otapalima, no otapanje u jakim donorskim otapalima poput DMSO-a i DMF-a dovodi do djelomične supstitucije 2,2'-bipiridina otapalom, odnosno otvaranja kelatnog prstena i koordinacije molekule otapala, što je potvrđeno <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom.<sup>61</sup>

Kvantno-kemijski računi i strukturni podaci pokazali su da je veza N–Pd iz bipiridina usmjerena *trans* prema vezi C–Pd znatno dulja od one *cis* orijentacije što dovodi do pucanja dulje veze N–Pd, izmjene s DMSO-om ili DMF-om, te do nestanka peteročlanog kelatnog prstena.<sup>61</sup>

Dok je izmjena neutralnih liganada očekivano brza reakcija, zamjena anionskih liganada pokazala se nešto zahtjevnijom. Riječ je o izrazito korisnim reakcijama koje omogućuju interkonverziju različitih ciklopaladiranih produkata. Tako je moguće ciklopaladirani acetatni kompleks prevesti u bromidni ili kloridni, suspendiranjem i miješanjem polaznog acetatnog kompleksa s natrijevim bromidom, odnosno kloridom koji su prisutni u velikom suvišku.<sup>62</sup> Takve reakcije izmjene nisu ograničene samo na reakcije s halogenidima, već se njima mogu uvesti i razni ambidentatni ligandi kao što su tiocijanatni ili azidni anioni, ili pak kelati poput oksalata ili acetilacetonata<sup>63,64</sup> (ili njegovih analoga), što pak otvara razne mogućnosti pripreme

novih derivata paladocikla koji se odlikuju zanimljivim strukturnim,<sup>44,45</sup> i optičkim<sup>65</sup> svojstvima.



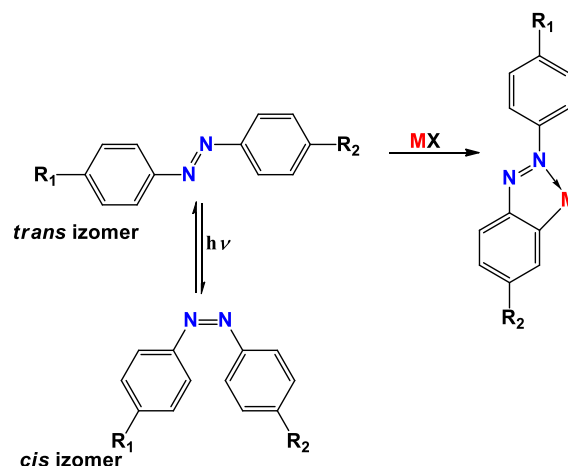
Shema 2.7: Produkti ciklopaladacije supstituiranih azobenzena i izmjena njihovih neutralnih liganada reakcijama u otopini.<sup>61</sup>

## 2.4. Potencijal ciklopaladiranih spojeva azobenzena kao kemosenzora

Azobenzeni, kao i njihovi derivati poznati su po svojim vrlo zanimljivim optičkim svojstvima. Riječ je o konjugiranim  $\pi$ -sustavima koji su se kroz dugogodišnja istraživanja pokazali kao izvrsni kromofori te su našli svoju primjenu u različitim granama znanosti i tehnologije. Budući da snažno apsorbiraju svjetlo u UV-Vis djelu spektra elektromagnetskog zračenja, azobenzeni su obojani spojevi, što se tumači prisutnošću dušik–dušik dvostruke veze koja je snažan kromofor, a uvođenjem dodatnih supstituenata na fenilne prstenove moguće je promijeniti boju samih spojeva, što proširuje njihovu primjenu. Upravo su zbog izraženih fotokromatskih svojstava, azo spojevi primjenjuju kao bojila za tekstil, papir i medicinske preparate.<sup>66</sup>

Azobenzeni su također poznati po fotoizomerizaciji, odnosno *cis-trans* izomerizaciji pri čemu *trans* izomeri pod utjecajem ultraljubičastog svjetla mijenjaju konfiguraciju i prelaze u *cis* izomere. Ukoliko su izloženi vidljivoj svjetlosti, *cis*-azobenzeni prelaze u *trans* izomere. Zbog navedenog svojstva razni derivati azobenzena iskušavani su kao fotoprekidači, odnosno molekule koje mijenjaju konformaciju pod utjecajem UV-Vis zračenja i/ili topline, čime imitiraju ponašanje prekidača na molekularnoj razini.<sup>67</sup> Valja napomenuti da ciklometalirani azobenzeni ne mogu poprimiti konformaciju *cis* izomera<sup>68</sup> (shema 2.8.). Za organometalne spojeve azobenzena utvrđeno je da jako apsorbiraju svjetlo u vidljivom području te da se većina

apsorpcijskih vrpce prema TD-DFT (vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće) računima može pripisati IL (intra-ligand)  $\pi^* \leftarrow \pi$  ili MLCT (metal-ligand prijenosu naboja) prijelazima. Fluorescencija je opažena samo za organometalne spojeve čiji azobenzeni sadrže elektron donorske supstituente.



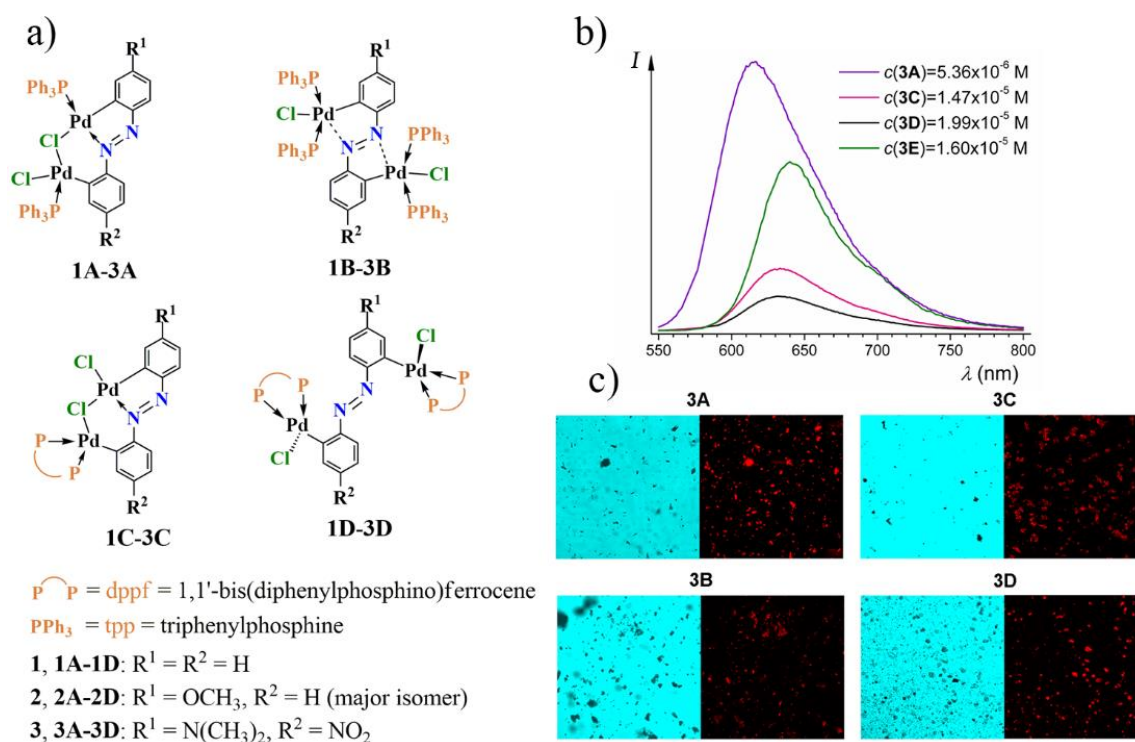
Shema 2.8: *Cis* i *trans* izomeri azobenzena.

Uvođenjem dodatnog kromofora u vidu neutralnog liganda koordiniranog na metalni centar, npr. 4-stirilpiridina (4-stilbazola) ili bis(dimetilfosfin)etana, luminiscencijska svojstva spojeva se bitno mijenjaju. Naime, pokazalo se da uvođenje takvih liganada značajno pojačava fluorescenciju, a samo područje apsorpcije i emisije produkata ovisi kako o prirodi supstrata, tako i o samom ligandu kojega uvodimo,<sup>69</sup> što otvara mogućnost mijenjanja optičkih svojstava produkata pažljivim odabirom kromofora ili fluorofora koje uvodimo.

Istraživanja na strukturno sličnim dimernim spojevima platine(II) pokazala su zanimljivu fotokemijsku aktivnost koja je posljedica metal-metal interakcija.<sup>70</sup> Takva interakcija u kombinaciji s metal-ligand interakcijama zaslužna je za izrazitu obojenost samih spojeva, a uz prijenos naboja s metala na ligand utječu na pomak apsorpcije iz ultraljubičastog područja u vidljivi dio spektra. Odabirom odgovarajućih liganada moguće je utjecati na veličinu pomaka, odnosno, pažljivo dizajniranje molekula omogućava kontrolu područja apsorpcije elektromagnetskog zračenja.<sup>71</sup>

Dodatni potencijal ove klase spojeva leži u tome što apsorbiraju i emitiraju svjetlost i u čvrstom stanju, a sami apsorpcijski i emisijski spektri ponešto se razlikuju od spektara istih spojeva snimljenih u otopinama, budući da u čvrstom stanju postoje dodatne intermolekulske interakcije koje su posljedica pakiranja molekula u kristalnoj strukturi.<sup>72</sup> Ustanovljeno je da diciklopaladirani azobenzeni s elektron-donorskim supstuentima kao što su npr. amino

skupine fluoresciraju u otopinama na sobnoj temperaturi pri 670-730 nm (DMSO), dok se u čvrstom stanju područje emisije pomiče na 660-830 nm.<sup>37</sup> Uvođenjem 2,2'-bipiridina ili fosfina kao liganda koji se koordinira na metalni centar intenzitet fluorescencije značajno raste a područje emisije se pomiče na 615-635 nm u otopini (CHCl<sub>3</sub>), odnosno 610-700 nm u čvrstom stanju (slika 2.5). Ovako snažna promjena u fluorescenciji posebno je izražena kod premoštenih diciklopaladiranih azobenzena kod kojih je uvođenje novog liganda rezultiralo pucanjem jedne N–Pd veze i smještanjem oba paladijeva atoma s iste strane azobenzena, a sličnost emisijskih spektara oba premoštena produkta upućuje da emitiraju na sličan način. Paladijevi ioni premošteni su kloridnim mostom, a zbog same blizine metalnih centara moguće su Pd···Pd interakcije koje mogu biti važan faktor koji utječe na fluorescenciju.<sup>20</sup> Opaženi prijelazi vjerojatno su posljedica IL  $\pi^* \leftarrow \pi$  ili MMLCT (metal-metal-ligand prijenosa naboja) prijelaza.<sup>73</sup>



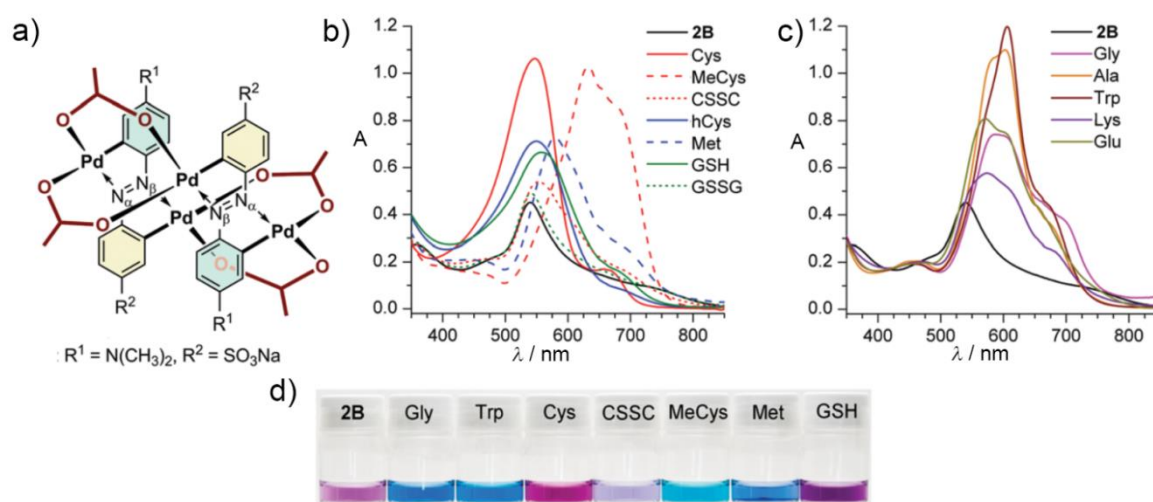
Slika 2.5: **a)** produkti reakcija izmjene diciklopaladiranih kloridnih azobenzena s trifenilfosfinom i 1,1'-bis(difenilfosfino)ferocenom, fluorescencija navedenih produkata u **b)** otopini CHCl<sub>3</sub>, ( $\lambda_{\text{exc}} = 580$  nm za **3A**, **3D** i **3E**, ( $\lambda_{\text{exc}} = 570$  nm za **3C**) i **c)** čvrstom stanju. Emisijski intenziteti normalizirani su s obzirom na koncentraciju.<sup>22</sup>

Također je uočeno da acetatni mono- i diciklopaladirani spojevi supstituiranih azobenzena osim fluorescencije u vidljivom spektru, pokazuju fluorescenciju i u infracrvenom području s emisijom pri 920 nm odnosno 980 nm pri pobudi zračenjem valne duljine 784 nm, što je



uočenom prilikom *in situ* praćenja njihove sinteze Raman spektroskopijom.<sup>20</sup> Apsorpcija u bliskom infracrvenom području opažena je i kod dimernih ciklopaladiranih spojeva drugih supstrata.<sup>74</sup> Poznato je da paladij(II) u pravilu gasi fluorescenciju<sup>75</sup>, no unatoč tome ciklopaladirani spojevi i njihovi derivati predstavljaju rijetke primjere Pd(II)-emitera na sobnoj temperaturi što ih kvalificira kao dobre kandidate za kemosenzore.

Za spojeve paladija(II) karakteristična je visoka selektivnost prema ligandima koji sadrže slobodnu tiolnu skupinu,<sup>76</sup> za koje je utvrđeno da se na paladij koordiniraju upravo preko sumporovog atoma. Upravo zbog tog svojstva, u kombinaciji s fotoaktivnošću u vidljivom djelu spektra, ciklopaladirani spojevi paladija(II) potencijalno su primjenjivi kao kromogeni senzori za molekule s tiolnom skupinom što ukazuje na potencijalnu primjenjivost istih u kvalitativnim i kvantitativnim analizama različitih tiola, uključivo i biotiola.<sup>77</sup>



Slika 2.6: **a)** Prikaz molekulske strukture dipaladiranog acetatnog kompleksa metiloranža, **b)** UV-Vis spektri navedenog spoja u vodenoj otopini nakon dodatka izabranih biološki aktivnih tvari koje sadrže sumpor u množinskom omjeru 1:4 i **c)** aminokiselina koje ne sadrže sumpor. **d)** otopine spoja nakon dodatka izabranih aminokiselina u množinskom omjeru 1:4 (MeCys = L-metilcisten, CSSC = oksidirani dimer L-cisteina, hCys = L-homocistein, GSH =  $\gamma$ -L-glutamyl-L-cisteinilglicin).<sup>78</sup>

Budući da ciklopaladirani azobenzeni pokazuju veliki afinitet prema kelirajućim ligandima s kisikovim, dušikovim ili sumporovim donorskim skupinama, a dodatni ligandi utječu na promjenu apsorpcijskih i emisijskih spektara paladocikla, pretpostavlja se da bi takvi spojevi mogli služiti za kvantitativno i kvalitativno određivanje aminokiselina i srodnih klasa kemijskih spojeva u fiziološkim uvjetima, ukoliko se može osigurati dovoljna topljivost polaznih spojeva.

Jedan od glavnih problema s kojima se susrećemo kod primjene ciklopaladiranih spojeva njihova je relativno slaba topljivost u vodi, čime se značajno ograničava širina njihove primjene. Kako je već spomenuto, modifikacijom polaznih liganda moguće je utjecati na njihova kako kemijska, tako i fizička svojstva, pa je tako npr. uvođenjem sulfonatne skupine kao supstituenta moguće prirediti spojeve topljive u vodi.

Prvi takav primjer je kloridni dipaladirani metiloranž čija je selektivnost ispitana u reakciji s različitim aminokiselinama pri fiziološkom pH i uz prisutnost fosfatnog pufera. Kao što je očekivano, vezanje L-histidina, L-alanina, L-lizina i L-tirozina dovodi do promjene boje iz ljubičaste u plavu ili zelenu, no u reakciji s cisteinom nastaje izrazito ružičasto obojenje. Kao što je očekivano, vezanje aminokiselina uzrokuje promjenu boje kompleksa, koja je slična za aminokiseline s isključivo dušikovim i kisikovim donorima, dok prisutnost tio skupine u L-cisteinu uzrokuje drugačiju promjenu boje, što upućuje na drugačija strukturalna obilježja ispitivanog kompleksa s cisteinom.

Također je utvrđeno da do promjene boje dolazi samo u reakcijama s  $\alpha$ -aminokiselinama, dok reakcije s 4-aminobenzojevom kiselinom i 3-aminopropionskom kiselinom nisu dovele do očekivanih promjena. Rezultati stoga upućuju da se ovaj tip spojeva može primijeniti za kolorimetrijska određivanje samo  $\alpha$ -aminokiselina.<sup>79</sup>

Analogni monociklopaladirani kompleks istog liganda nije pokazao promjenu boje u reakcijama s aminokiselinama,<sup>78</sup> no pokazuje značajne promjene boja u reakcijama s cijanidnim, tiocijanatnim i sulfidnim anionima koji u reakciji supstituiraju kloridne anione koordinirane na Pd(II), što ih klasificira kao potencijalne senzore za male, anionske molekule jakog koordinacijskog potencijala.<sup>80</sup>

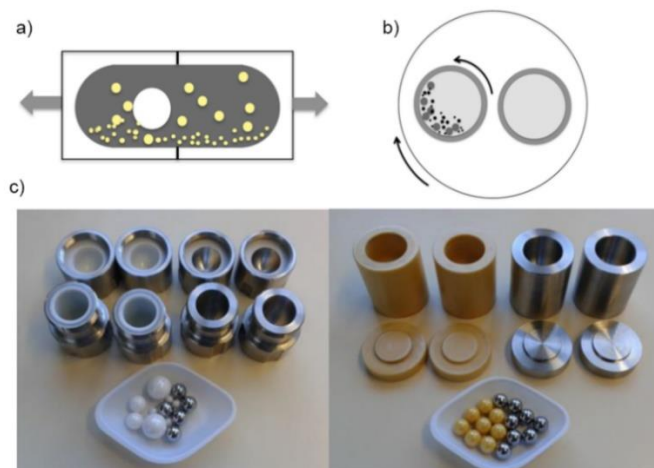
Slično ponašanje pokazuje kao diciklopaladirani kloridni, pokazuje i diciklopaladirani acetatni kompleks metiloranža. Produkt je također dobro topljiv u vodi, a utvrđeno je da je iznimno osjetljiv kromogeni biotiolni senzor, čak i uz prisutnost ogromnog suvišaka drugih aminokiselina (slika 2.6). Promjena boje u ružičastu do crvene prilikom vezanja L-cisteina može se objasniti drugačijom koordinacijom molekule cisteina u odnosu na druge aminokiseline. Naime, pretpostavlja se da se većina aminokiselina veže kelatno preko O i N donorskih atoma, no kako cistein posjeduje i SH skupinu, pretpostavljeno je da se veže kelatno preko N i S donorskih skupina pritom supstituirajući koordinirane acetate.<sup>78</sup> Budući da paladij pokazuje veći afinitet prema dušikovim i posebno sumporovim donorima u odnosu na kisikove

donore, veća stabilnost N, S kelata u odnosu na N, O kelate je očekivana te je selektivnost prema S-donorima vjerojatno termodinamički kontrolirana.<sup>2</sup>

Također su iz literature poznati primjeri ciklopaladiranih kompleksa s benzoimidazolnom jezgrom koji selektivno vežu molekule ugljikovog monoksida kako u fiziološkim uvjetima, tako i u živim stanicama. Naime, u prisutnosti ugljikovog monoksida dolazi do cijepanja C-Pd veze ciklopaladiranog produkta što oslobađa benzimidazolni ligand koji snažno fluorescira (za razliku od polaznog ciklopaladiranog spoja koji ne fluorescira), čime se detektira prisutni ugljikov monoksid. Za razvijeni kemijski senzor dokazano je da prolazi kroz staničnu stijenku te da je nisko toksičan, a mjerenja količine CO u stanici ovim senzorom bilo je moguće kvantificirati.<sup>81</sup>

## 2.5. Metode zelene sinteze

Sve do sada opisane metode pripreme paladocikla oslanjaju se na protokole u organskim otapalima. Takvi sintetski postupci često su dugotrajni (reakcije se često odvijaju više dana, čak i tjedana) i zahtijevaju dodatan unos energije, što poskupljuje proizvodni proces. Za sinteze u otopinama najčešće se koriste organska otapala koja su štetna kako za ljude, tako i za okoliš, što ovakve metode pripreme spojeva čini ekološki neprihvatljivima.<sup>82,83</sup> Osim toga, ishod sinteze u otopinama također često ovisi o topljivosti reaktanata, što sužava izbor kemikalija, a one koje su optimalne za provođenje sinteza često su teško dostupne ili nestabilne na zraku i vlazi.



Slika 2.7: Shematski prikaz rada a) vibracijskog mlina i b) planetarnog mlina, c) prikaz reakcijskih posuda za vibracijski mlin i kuglica za mljevenje od različitih materijala.<sup>84</sup>

S porastom svijesti o zaštiti okoliša te zbog potrebe smanjenja zagađenja i iscrpljivanja prirodnih resursa, u posljednjih nekoliko desetljeća veliki broj postojećih i novih kemikalija

dobiven je reakcijama u čvrstom stanju upotrebom mehanokemijskih preparativnih metoda koje se temelje na mljevenju reaktanata u čvrstom agregatnom stanju, koje predstavljaju sve važniju alternativu tradicionalnim postupcima u otopini.<sup>16,17,84</sup>

Budući da kemijske sinteze u čvrstom stanju ne koriste otapala u većim količinama, izbjegnuta je jedna od najčešćih prepreka sinteza u otopini, a to je topljivost reaktanata, što otvara mogućnost korištenja širokog spektra prekursora i reagensa koji u sustavima u otopini nisu primjenjivi zbog slabe topljivosti.<sup>87</sup> Poznato je da u reakcijama u otopini korišteno otapalo igra važnu ulogu u nastajanju produkta, a često i samo sudjeluje u reakcijama. Obzirom da kod reakcija u čvrstom stanju u pravilu otapalo nije dio reakcijskog sustava, očekivano je da će se reakcije ovisne o otapalima odvijati drugim reakcijskim mehanizmima, a pokazano je i da se u određenim slučajevima nastali produkti razlikuju od onih dobivenih analognim reakcijama u otopini. Upravo zato reakcije potpomognute mljevenjem, kao i druge reakcije u čvrstom stanju predstavljaju vrlo zanimljivo i privlačno područje, kako s aspekta zelene kemije i održivosti, tako i s aspekta fundamentalnih istraživanja.

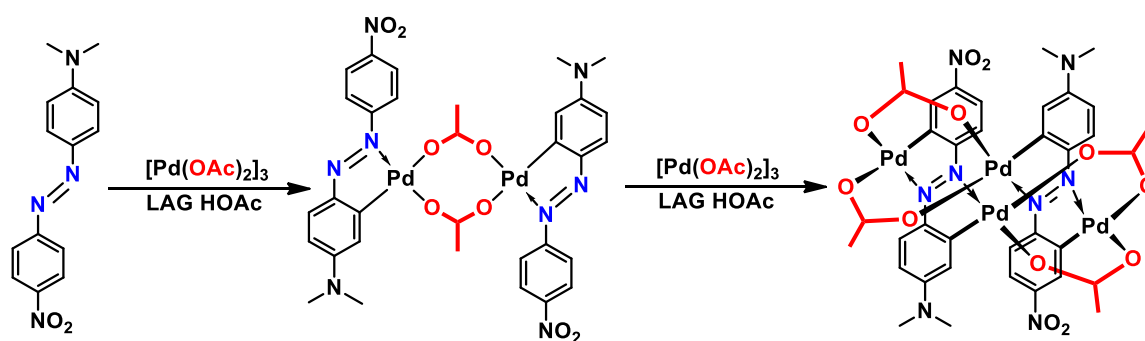
Jedan od izazova u ovoj relativno mladoj grani sintetske kemije jest identifikacija i kontrola parametara kojima se postižu optimalni uvjeti za izvođenje određene reakcije. Osnovni faktori kojima utječemo na brzinu i uspješnost same reakcije je frekvencija rada vibracijskog mlina, materijal od kojega su izrađeni reakcijska posuda i kuglice koje koristimo za mljevenje kao i njihov broj, te naravno, kao i kod svih drugih reakcija, temperatura na kojoj ih provodimo. Korištenje većih, odnosno težih kuglica u kombinaciji s višim frekvencijama mljevenja u pravilu znači i veći unos mehaničke energije, dok veći broj kuglica doprinosi boljem miješanju reakcijske smjese.

Na samu reaktivnost i/ili selektivnost utječu i dodani aditivi, pa tako prema vrsti dodanih aditiva razlikujemo **mljevenje potpomognuto** tekućinama (*engl.* liquid assisted grinding, LAG) i **ionima potpomognuto mljevenje** (*engl.* ion assisted grinding, IAG). Moguća je i kombinacija tekućih i krutih aditiva (*engl.* ion and liquid assisted grinding, ILAG), a njihov izbor može biti presudan za usmjeravanje reakcije k željenom produktu.<sup>86,89</sup> Kod reakcija potpomognutih tekućinama kao aditivi se koriste razna otapala, gotovo isključivo u katalitičkim količinama.<sup>88</sup> Kod ionima potpomognutog mljevenja kao aditive koristimo razne anorganske soli, kao što su natrijev sulfat, natrijev acetat, kalijev klorid i sl. Reakcije mljevenja u kojima sudjeluju samo reaktanti poznate su pod nazivom **suho mljevenje** (*engl.* neat grinding, NG).

Ukoliko svi reaktanti nisu krutine, kao pomoćne tvari za mljevenje često se dodaju soli, silika-gel ili aluminijski oksid.

Potencijal preparativnih metoda u čvrstom stanju do sada je demonstriran u sintezi raznih organskih spojeva,<sup>90,91</sup> koordinacijskih spojeva i metaloorganskih mreža,<sup>92</sup> polimera,<sup>92,93</sup> i farmaceutski aktivnih tvari.<sup>94,95</sup> Međutim, njihova primjena u sintezi organometalnih spojeva aktivacijom veze C-H prijelaznim metalima je rijetka.<sup>96</sup>

Za razliku od reakcija u otopini koje se mogu pratiti *in situ* spektroskopskim metodama poput UV-Vis i NMR spektroskopije, što pruža uvid u kinetiku i mehanizam reakcija, o mehanizmima reakcija u čvrstom stanju malo je toga poznato. Ovo proizlazi iz činjenice da su tek nedavno razvijene prve metode koje omogućuju *in situ* praćenje reakcija u čvrstom stanju, a oslanjaju se na Raman spektroskopiju<sup>97</sup> i difrakciju rendgenskog zračenja visoke energije na praškastom uzorku.<sup>21,98</sup> Metode su komplementarne jer je difrakcija prikladna za kristalne uzorke dok je Raman spektroskopija osjetljiva na sve vrste uzorka neovisno jesu li kristalni, amorfni ili tekući. Osim reaktanata, međuprodukata i konačnih produkata, ova metoda može pratiti i ponašanje i ulogu tekućih i krutih aditiva u reakcijama. Dodatna pogodnost Raman spektroskopije je što je, za razliku od difrakcije rendgenskog zračenja visoke energije, laboratorijska tehnika koja je primjenjiva u svakodnevnom radu.



Shema 2.9: Produkti ciklopaladacije asimetrično supstituiranog azobenzena u mehanokemijskim uvjetima.<sup>20</sup>

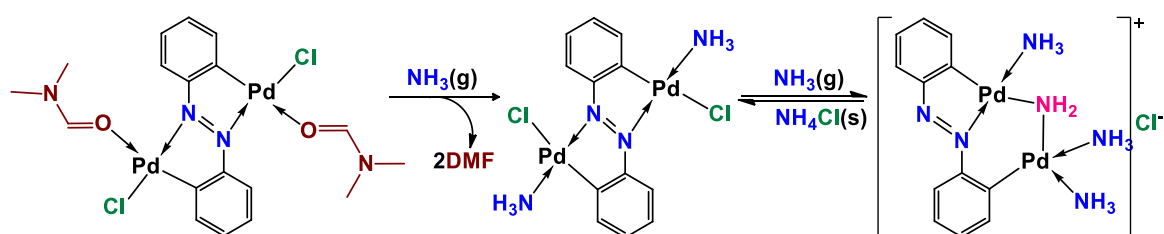
Prvi primjer mehanokemijske sinteze organometalnih spojeva aktivacijom veze C–H prekursorom paladija objavljen je 2014. godine.<sup>20</sup> Reakcija asimetrično supstituiranog azobenzena i  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u vibracijskom mlinu s katalitičkom količinom octene kiseline (AcOH) kao aditiva rezultirala je dimernim monopaladiranim azobenzenom s većim iskorištenjem i kraćim reakcijskom vremenom od analognog procesa u otopini (shema 2.9).

Daljnje mljevenje reakcijske smjese monopaladiranog produkta i dodatnog  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  vodilo je do dimernog diciklopaladiranog produkta, kojeg nije bilo moguće dobiti iz otopine (shema 2.9). Nastajanje oba produkta praćeno je u stvarnom vremenu *in situ* Raman spektroskopijom kako bi se dobio izravan uvid u reakcijsku dinamiku. Mljevenje se pokazalo čistom, regioselektivnom i vrlo efikasnom metodom za sintezu organopaladijevih spojeva u čvrstom stanju. Nakon prve mehanokemijske aktivacija veze C–H prekursorom paladija (shema 2.9) uslijedili su i prvi primjeri mehanokemijske funkcionalizacije veze C–H usmjerene ligandom i katalizirane spojevima prijelaznih metala.<sup>96</sup>

Izuzev u sintezi acetatnih mono- i dipaladiranih 4'-(dimetilamino)-4-(nitro)azobenzena aktivacijom veze C–H prekursorom paladija, mehanokemijske metode uspješno su primijenjene i u reakcijama izmjene neutralnih liganada (DMF) na kloridnim derivatima diciklopaladiranih azobenzena.<sup>22</sup> Reakcije izmjene liganada također su provedene i primjenom metode starenja. Ovom konceptualno novom metodom smjesa krutih reaktanata podvrgava se kemijskoj reakciji izlaganjem pari otapala ili vlazi,<sup>99,100-102</sup> a miješanje reaktanata postiže se blagim mljevenjem u tarioniku da bi se izbjeglo mehaničko aktiviranje. Naime, već je duže vremena poznato da stajanjem na zraku ili u kontroliranoj atmosferi, odnosno, *starenjem* određene tvari, može doći do promjene njenih svojstava, budući da izloženost atmosferskim uvjetima može uzrokovati određene kemijske reakcije ili polimorfne transformacije. Poznavanje takvog ponašanja tvari vrlo je bitno u farmaceutskoj industriji zbog procjene stabilnosti aktivnih i pomoćnih tvari. Reakcijama starenja nastoji se potaći ciljana kemijska reakcija ili transformacija na način da se smjesa krutih reaktanata izlaže pari otapala kako bi se ubrzao proces transformacije.<sup>26</sup> Budući da para tekućine, kao i prisutna vlaga u atmosferskim uvjetima, uz temperaturu, imaju ključnu ulogu u reakcijama starenja, izborom tekućine moguće je utjecati na brzinu, ali i ishod reakcije, što predstavlja zanimljivu i jednostavnu strategiju za pripremu željenih spojeva.<sup>25</sup>

Primjenom obje metode, supstitucija DMF-ovih liganada s trifenilfosfinom i 1,1'-bis(difenilfosfino)ferocenom vodila je do četiri različita derivata diciklopaladiranih azobenzena<sup>22</sup> (slika 2.5). Iako je nastajanje fosfinskih derivata zahtijevalo seriju složenih i energijski zahtjevnih inter- i intramolekulskih transformacija, reakcije mljevenja i starenja pokazale su se učinkovitim sintetskim metodama. Nadalje, upotreba otapala u katalitičkim količinama, niska potrošnja energije, te jednostavnost u izvođenju eksperimenata i procesiranju reaktanata i produkata čini sintetske metode u čvrstom stanju superiornim otopinskoj sintezi.

Metoda starenja uspješno je primijenjena 2017. godine u aktivaciji jake veze N–H u plinovitom amonijaku izlaganjem krutog dipaladiranog azobenzena pari amonijaka na sobnoj temperaturi. *In situ* praćenje reakcije Raman spektroskopijom otkrilo je da se ova reakcija, plin-krutina, odvija postepeno preko diaminskog međuprodukta koji prelazi u amido produkt u vrlo složenoj struktornoj transformaciji dipaladiranog azobenzena.



Shema 2.10: Reakcija diciklopaladiranog azobenzena s amonijakom.

Oba spoja su izolirana te struktorno i spektroskopski karakterizirana. Transformacija diaminskog u amido produkt je reverzibilni proces koji je moguće kontrolirati, a uključuje strukturne promjene praćene promjenom boje krutih produkata<sup>100</sup> (shema 2.10). Ovi rezultati otvorili su novo područje u primjeni metoda u čvrstom stanju na reakcije potaknute organopaladijevim spojevima koje su potencijalno relevantne u katalizi.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali i metode

Kemikalije i otapala upotrijebljeni u sintezi prekursora paladija, međuprodukata i ciklopaladiranih produkata nabavljeni su iz komercijalnih izvora te su korišteni bez dodatnog pročišćavanja.

#### 3.1.1. Kemikalije i otapala upotrijebljeni u sintezi i karakterizaciji

*trans*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, azobenzen, (**L1**)

*trans*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClN=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>, 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzen, (**L2**)

*trans*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NaSO<sub>3</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>, natrijev 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonat, (**L3**)

[Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, paladijev(II) acetat, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

PdCl<sub>2</sub>, paladijev(II) klorid

*trans*-[PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>], bis(acetonitril)dikloropaladij(II), *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]

[Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, tetrakis(acetonitril)paladijev(II) tetrafluoroborat, [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

*cis*-[PdCl<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H)<sub>2</sub>], bis(*N,N*-dimetilformamid)dikloropaladij(II), *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]

CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O, natrijev acetat trihidrat, NaOAc·3H<sub>2</sub>O (OAc<sup>-</sup> = **a**)

LiCl·H<sub>2</sub>O, litijev klorid (Cl<sup>-</sup> = **b**)

NaBF<sub>4</sub>, natrijev tetrafluoroborat (BF<sub>4</sub><sup>-</sup> = **c**)

CH<sub>3</sub>COCH=C(OLi)CH<sub>3</sub>, litijev acetylacetonat, Li(acac) (acac<sup>-</sup> = **d**)

*trans*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HC=CHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N, 4-stirilpiridin, 4-stilbazol (**e**)

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 1,10-fenantrolin monohidrat (**f**)

HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *N,N*-dimetilformamid, DMF

DCON(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, deuterirani *N,N*-dimetilformamid-*d*<sub>7</sub>, DMF-*d*<sub>7</sub>

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, dimetil sulfoksid, DMSO

(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, deuterirani dimetil sulfoksid-*d*<sub>6</sub>, DMSO-*d*<sub>6</sub>

CH<sub>3</sub>CN, acetonitril, MeCN

CD<sub>3</sub>CN, deuterirani acetonitril

CHCl<sub>3</sub>, kloroform

CDCl<sub>3</sub>, deuterirani kloroform

CH<sub>3</sub>OH, metanol, MeOH



CD<sub>3</sub>OD, deuterirani metanol

CH<sub>3</sub>COOH, octena kiselina, HOAc

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, tetrahidrofuran, THF

### 3.1.2. Spektroskopske metode i određivanje fizikalnih svojstava

<sup>1</sup>H-NMR spektri čistih spojeva i reakcijskih smjesa snimljeni su na Bruker AV-600, AV-400 i AV-300 spektrometrima u 5 mm NMR cjevčicama pri 600,13, 400,13 i 300,1 MHz u CDCl<sub>3</sub>, MeCN-*d*<sub>3</sub> i DMSO-*d*<sub>6</sub> pri 25 °C. Spektri uzoraka reakcijskih smjesa iz *ex situ* praćenja reakcija paladacije u čvrstom stanju mehanokemijskim metodama i metodom starenja snimljeni su na Bruker AV-400 spektrometru pri istim eksperimentalnim uvjetima u CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>OD i DMSO-*d*<sub>6</sub>. SiMe<sub>4</sub> (TMS) je korišten kao interni standard. Spektri su obrađeni korištenjem programa MestreNova v. 6.0.2.

*In situ* praćenje <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom reakcija u otopini, u DMF-*d*<sub>7</sub> liganda **L2** i monociklopaladiranog **M2-Ib** s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] provedeno je na Bruker AV-400 spektrometru pri 25 °C. Otopine za kinetička mjerenja su priređene na način da je u 5 mm NMR cjevčicu dodano 500 μL otopine **L2** ili **M2α-Ib** u DMF-*d*<sub>7</sub>, (*c* = 5,5·10<sup>-4</sup> moldm<sup>-3</sup>), a zatim 50 μL otopine prekursora paladija u DMF-*d*<sub>7</sub> (*c* = 6,04·10<sup>-2</sup> moldm<sup>-3</sup>). Nakon dodatka otopine prekursora paladija spektri su prikupljeni u različitim vremenskim intervalima i obrađeni programom DYNAFIT.

*Infracrveni spektri* snimljeni su na sobnoj temperaturi ATR tehnikom na Perkin Elmer Spectrum Two spektrometru u području valnih brojeva 4000-450 cm<sup>-1</sup> te na AAB Bomem MB 102 spektrometru tehnikom Nujol suspenzije na CsI pločici u području valnih brojeva 4000-200 cm<sup>-1</sup>. Spektri su obrađeni korištenjem programa OriginPro 2016.

*Raman spektri ex situ* i *in situ* eksperimenata praćenja reakcija paladacije **L2** različitim paladijevim prekursorima prikupljeni su prijenosnim Raman sustavom s PD-LD (kasnije Nexcel) BlueBox izvorom laserskog zračenja pobude λ = 785 nm. Raman sustav opremljen je s B/W-Tek Raman BAC102 sondom koja je optičkim vlaknom povezana s OceanOptics spektrometrom Maya200Pro rezolucije 4 cm<sup>-1</sup>. Kod *in situ* mjerenja sonda se nalazila 6 mm ispod reakcijske posudice izrađene od polimetilmetakrilata (PMMA, „pleksiglas“), a fokus zrake lasera je bio oko 1 mm iznad unutarnje stijenke reakcijske posudice. Spektri su prikupljeni automatski, pri čemu su od sirovih spektara oduzeti doprinosi reakcijske posude.<sup>21</sup>

Analizirani su spektri u području od 1096-1640 cm<sup>-1</sup>. Za oduzimanje doprinosa posude iz eksperimentalnog Raman spektra kao referentna vrijednost za skaliranje korištena je

najintenzivnija PMMA vrpca na  $2955\text{ cm}^{-1}$ , koja odgovara vezi C–H. Bazna linija spektara korigirana je metodom asimetričnih najmanjih kvadrata (AsLS).<sup>103</sup> Multivarijatna metoda razlučivanja s naizmjeničnim izvođenjem metode najmanjih kvadrata (MCR-ALS) upotrijebljena je za određivanje koncentracijskih i spektralnih profila reakcija.<sup>103</sup>

Metoda koristi dodatna ograničenja poput nametanja striktno pozitivnih vrijednosti za spektralne i koncentracijske profile i unimodalnost, kako bi se osigurali fizikalno smisleni rezultati.<sup>102</sup> Podaci dobiveni MCR metodom su nakon optimizacije uspoređeni s Raman spektrima reaktanata i produkata, a asignirani su usporedbom s literaturnim podacima<sup>20,105</sup> i pomoću kvantno-kemijskih računa.

*UV-Vis spektri* snimljeni su u  $\text{CHCl}_3$  i DMF-u u rasponu od 260-900 nm na HP Agilent 8453 spektrofotometru, pri sobnoj temperaturi u UV-Vis kivetama s optičkim putem od 1 cm uz korekciju bazne linije. Spektri su obrađeni korištenjem programa OriginPro 2016.

*In situ* praćenje reakcija liganda **L2** i monociklopaladiranog **M2-Ib** s *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  u otopini DMF-a spektroskopijom UV-Vis provedeno je pri različitim temperaturama, tlaku i koncentracijama prekursora paladija. Kinetički eksperimenti pri različitim temperaturama i pri atmosferskom tlaku praćeni su u rasponu od 350-780 nm na spektrofotometru Cary 50 UV-Vis opremljenom termostatiranim nosačem kiveta ( $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ ) i pod uvjetima pseudo-prvog reda (koncentracija paladija bila je bar dvadeset puta u suvišku). Kinetički eksperimenti pri sobnoj temperaturi i različitim tlakovima praćeni su na spektrofotometru Cary 50 opremljenom visokotlačnim sustavom, a tlakovi su bili od 400 -1750 atm. Otopine za sve ekperimente su pripremljene miješanjem potrebnih volumena DMF otopine liganda ili monopaladiranog spoja s DMF otopinom *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  u UV-Vis kiveti od 1 cm, a konačni volumen je postignut dodavanjem DMF-a. Spektri su obrađeni korištenjem programa SPECFIT32 v.3.0.34. Daljnja obrada izvršena je programom OriginPro 2016.

*Fluorescencijski spektri* snimljeni su pri sobnoj temperaturi u fluorescencijskim kivetama s optičkim putem od 1 cm uz korekciju bazne linije na Cary Eclipse spektrometru. Spektri su obrađeni korištenjem programa OriginPro 2016.

*Elementna (CHN) analiza* produkata izvedena je na Perkin-Elmer Series II 2400 CHNS/O analizatoru.

### 3.1.3. Difrakcija rendgenskih zraka

*Difraktogrami praškastih uzoraka* prikupljeni su na difraktometru PANalytical-Aeris-X-ray (Ni-filtrirano  $\text{CuK}\alpha$  zračenje). Difraktogrami za identifikaciju produkata snimljeni su u kutnom

području  $2\theta = 5-50^\circ$ , a uzorci su bili nanoseni u tankom sloju na pločicu izrađenu od silicija. Dobiveni difraktogrami obrađeni u programu X'Pert HighScore Plus v.2.2.0. Difraktogrami za rješavanje kristalne i molekulske strukture spojeva *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>], [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(acac)] (**M1-Id**) i [*trans*-Pd(acac)<sub>2</sub>(μ-ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)] (**D1-Id**) snimljeni su u Bragg-Brentano geometriji u kutnom području  $2\theta = 3-80^\circ$ , dok su za snimanje korišteni uzorci nanoseni na silicijski nosač. Za rješavanje i utočnjavanje struktura korišten je program Topas v. 4.2. (Bruker-AXS. Karlsruhe, Njemačka).

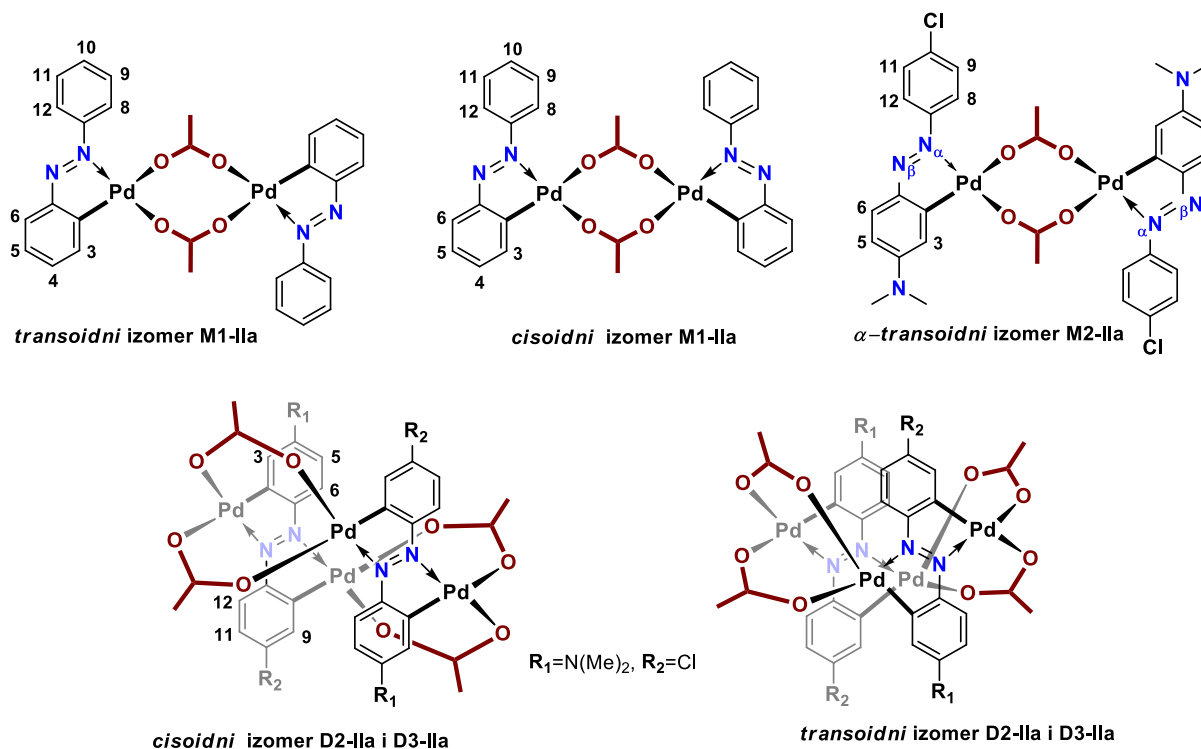
*Jedinični kristali* za izvedene pokuse difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu priređeni su polaganim isparavanjem otapala iz zasićenih otopina na sobnoj temperaturi. Jedinični kristali snimljeni su na Oxford Diffraction Xcalibur Nova R difraktometru (CCD detektor, mikrofokusna cijev, CuK<sub>α</sub> zračenje,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) i na Oxford Diffraction Xcalibur 3 difraktometru (CCD detektor, MoK<sub>α</sub> zračenje,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Programski paket CrysAlisPRO<sup>104</sup> korišten je za korekciju mjernih intenziteta, skaliranje i apsorpcijsku korekciju. Za rješavanje i utočnjavanje struktura korišten je program Olex2 v.1.3<sup>107</sup> Strukture su riješene direktnom metodom korištenjem programa SHELXT<sup>109</sup> i utočnjene programom SHELXL-97,<sup>109</sup> temeljenim na metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima  $F^2$ . Svi atomi osim vodikovih utočnjeni su anizotropno. Svi vodikovi atomi smješteni su na računane modelne položaje s idealnim geometrijskim parametrima  $d(C_{sp^3}-H) = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $d(C_{sp^2}-H) = 0,93 \text{ \AA}$  i  $d(C_{sp}-H) = 0,97 \text{ \AA}$  te su utočnjeni izotropno. Parametri molekulske geometrije i geometrije intermolekulskih kontakata računani su programom PLATON,<sup>110</sup> a slike su napravljene programima ORTEP-3<sup>108</sup> i Mercury v.4.3.0.<sup>109</sup>

### 3.2. Sinteze ciklopaladiranih spojeva mehanokemijskim reakcijama

Sve mehanokemijske reakcije provedene su u vibracijskom mlinu IST500 s ugrađenim ventilatorom za hlađenje motora pri frekvenciji mljevenja od 30 Hz i sobnoj temperaturi od  $22 \pm 1^\circ \text{C}$ . Svaki pokus ponovljen je minimalno tri puta pri istim uvjetima kako bi se osigurala reproducibilnost rezultata. Reakcije su provedene u prozirnim reakcijskim posudama izrađenim od polimetilmetakrilata (PMMA) s jednom kuglicom izrađenom od cirkonijevog(IV)oksida, promjera 12 mm i mase 4,4 g ili od čelika promjera 10 mm i mase 4,0 g. Reakcije su izvedene u uvjetima suhog mljevenja (NG) te uz dodatak tekućih i/ili krutih aditiva (IAG, LAG, ILAG). Ukupna masa svih reakcijskih smjesa nije prelazila 225 mg. Kao tekući aditivi korišteni su

DMF, HOAc, H<sub>2</sub>O i MeCN, a kao kruti, NaOAc i NaBF<sub>4</sub>. Transformacije azobenzena u produkte potvrđene su spektroskopijama NMR, IR i Raman.

### 3.2.1. Reakcije [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s azobenzenom (**L1**) i 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**)



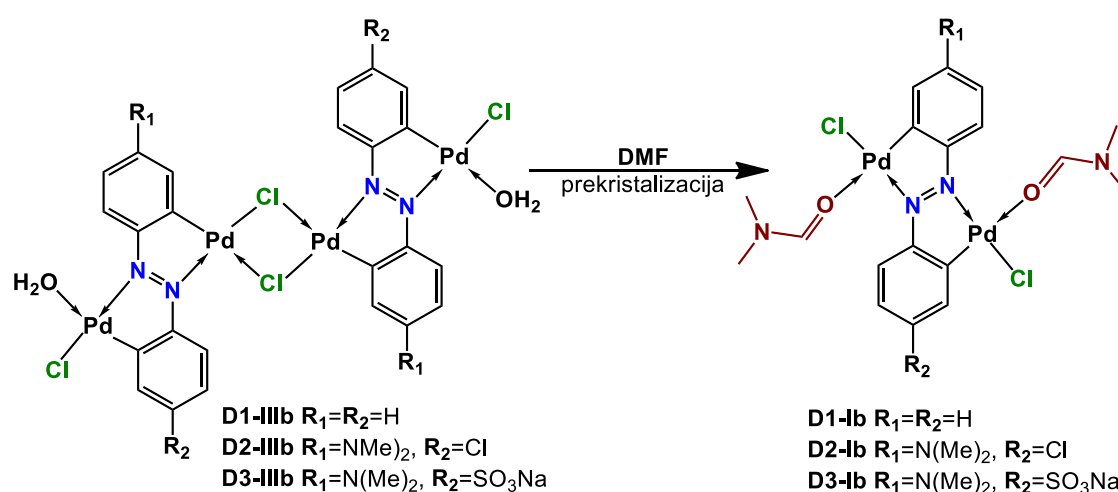
Slika 3.1: Produkti reakcija [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s **L1** i **L2** ligandima.

*Sinteza kompleksa M1-IIa.* 101,03 mg (0,15 mmol) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mljeveno je s 82,00 mg (0,45 mmol) **L1** i 15 μL DMF u trajanju od 12 sati. Produkt je ispran vodom i osušen pod vakuumom, a zatim prekrystaliziran iz kloroforma ( $\eta = 77\%$ ). Spoj **M1-Ia** je poznat u literaturi,<sup>78</sup> a rezultati analiza i <sup>1</sup>H NMR spektri su u skladu s objavljenim podacima.

*Sinteza kompleksa [Pd(μ-OAc)(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, M2α-IIa.* LAG reakcije: 107,20 mg (0,16 mmol) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mljeveno je s 117,00 mg (0,45 mmol) **L2** i 15 μL DMF, AcOH, MeCN ili H<sub>2</sub>O. Reakcijska vremena navedena su u tablici 4.5 u poglavlju Rezultati i rasprava. ILAG reakcije: 107,2 mg (0,16 mmol) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> mljeveno je s 117,0 mg (0,45 mmol) **L2**, 36,9 mg (0,45 mmol) NaOAc i 15 μL DMF ili H<sub>2</sub>O. Svi produkti su isprani vodom i osušeni pod vakuumom, a zatim prekrystalizirani iz kloroforma. Jedinični kristali monosolvata **M2α-IIa**·DMF dobiveni su prekrystalizacijom iz DMF-a na sobnoj temperaturi ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C 45,30; H 3,80; N 9,91%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 44,98; H 3,86; N 9,89%.

Sinteza kompleksa  $[Pd_2(\mu-OAc)_2(ClC_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)]_2$ , **D2-IIa**. 145,30 mg (0,21 mmol)  $[Pd(OAc)_2]_3$  mljeveno je s 80,00 mg (0,31 mmol) **L2** i 15  $\mu$ L DMF ili  $H_2O$  u trajanju od 21 ili 22 sata. Sirove reakcijske smjese isprane su vodom, osušene pod vakuumom i prekrizalizirane iz kloroforma ( $\eta = 80-95\%$ ). Jedinični kristali monosolvata **D2-IIa**·THF dobiveni su prekrizalizacijom iz THF-a na sobnoj temperaturi. Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{36,5}H_{36,5}Cl_{3,5}N_6O_8Pd_4$ : C 35,44; H 2,97; N 6,79%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 35,42; H 2,97; N 6,79%.

### 3.2.2. Reakcije $PdCl_2$ s azobenzenom (**L1**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)



Slika 3.2: Produkti mehanokemijskih reakcija  $PdCl_2$  s ligandima **L1-L3** (lijevo) i njihovi derivati dobiveni prekrizalizacijom iz DMF-a (desno).

Sinteza kompleksa  $[{PdCl(OH_2)}_2(\mu-C_6H_4N=NC_6H_4){Pd(\mu-Cl)}_2]$ , **D1-IIIb**. 148,95 mg (0,84 mmol)  $PdCl_2$  38,26 mg **L1**, (0,21 mmol) mljeveno je sa 34,44 mg (0,42 mmol) NaOAc i 15  $\mu$ L DMF u trajanju od 36 sati. Produkt je ispran vodom i acetonom te osušen pod vakuumom ( $\eta = 92\%$ ). Njegova prekrizalizacija u DMF rezultirala je monomernim produktom **D1-Ib** (slika 3.2). **D1-Ib** je poznat u literaturi,<sup>57</sup> a rezultati analiza i njegov  $^1H$  NMR spektar su u skladu s objavljenim podacima.

Sinteza kompleksa  $Na_2[{{PdCl(OH_2)}_2(\mu-SO_3C_6H_3N=NC_6H_3NMe_2){Pd(\mu-Cl)}_2}]$ , **D3-IIIb**. 148,95 mg (0,84 mmol)  $PdCl_2$  68,74 mg **L3**, (0,21 mmol) mljeveno je sa 34,44 mg (0,42 mmol) NaOAc i 15  $\mu$ L DMF u trajanju od 3 sata. Produkt je ispran vodom i acetonom te osušen pod vakuumom ( $\eta = 77\%$ ). Njegova prekrizalizacija u DMF rezultirala je monomernim produktom **D3-Ib** (slika 3.2). Spoj **D1-Ib** je poznat u literaturi,<sup>37</sup> a rezultati analiza i njegov  $^1H$  NMR spektar su u skladu s objavljenim podacima.

### 3.2.3. Reakcije $PdCl_2$ i $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**)

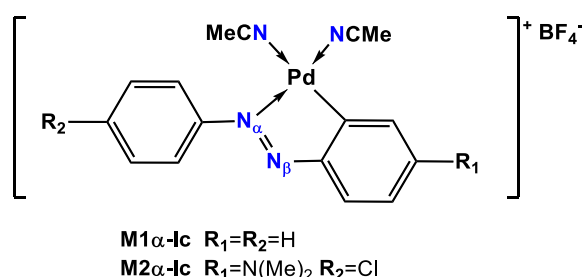
Sinteza kompleksa  $[{PdCl(OH_2)}](\mu-ClC_6H_3N=NC_6H_3NMe_2){Pd(\mu-Cl)}_2$  (**D2-IIIb**).

Produkt je dobiven mljevenjem kloridnih prekursora s ligandom **L2**. Vremena reakcija dana su u tablici 4.1 u poglavlju Rezultati i rasprava. Sirovi produkt ispran je s  $H_2O$  i acetonom. Prekristalizacijom iz DMF-a na sobnoj temperaturi dobiveni su monokristali **D2-Ib**. Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{20}H_{26}Cl_3N_5O_2Pd_2$ : C 34,93; H 3,81; N 10,18%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 35,42; H 3,94; N 10,45%.

Reakcije u kojima je kao prekursor korišten  $PdCl_2$ : 142,00 mg (0,80 mmol)  $PdCl_2$  mljeveno je s 52,00 mg (0,20 mmol) **L2** i 32,80 mg (0,40 mmol) NaOAc bez ikakvog tekućeg aditiva ili s 15  $\mu$ L DMF, AcOH, MeCN ili  $H_2O$  ( $\eta = 80-90\%$ ).

Reakcije u kojima je kao prekursor korišten  $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$ : 160,00 mg (0,62 mmol)  $trans-[PdCl_2(MeCN)_2]$  mljeveno je s 15  $\mu$ L DMF, MeCN ili  $H_2O$  ( $\eta = 80-90\%$ ).

### 3.2.4. Reakcije $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ s azobenzenom (**L1**) i 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**)



Slika 3.3: Monociklopaladirani produkti reakcija **L1** i **L2** s  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ .

Sinteza kompleksa  $[Pd(C_6H_5N=NC_6H_4)(MeCN)_2][BF_4]$ , **M1-Ic**. 49,11 mg (0,27 mmol) 120,41 mg (0,27 mmol)  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$  mljeveno je s 22,11 mg (0,27 mmol) NaOAc i 29,59 mg (0,27 mmol)  $NaBF_4$  u trajanju od 45 minuta. Sirovi produkt je ispran destiliranom vodom, a zatim malom količinom hladnog acetona i osušen pod vakuumom ( $\eta = 76\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{16}H_{15}BF_4N_4Pd$ : C 42,09; H 3,31; N 12,27%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 41,76; H 3,64; N 12,68%.

Sinteza kompleksa  $[Pd(ClC_6H_4N=NC_6H_3NM_2)(MeCN)_2][BF_4] \cdot H_2O$ , **M2 $\alpha$ -Ic**. 65,50 mg (0,25 mmol) **L2** mljeveno je sa 112,20 mg (0,25 mmol)  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ , 20,70 mg (0,25 mmol) NaOAc i 27,70 mg (0,25 mmol)  $NaBF_4$  u trajanju od 30 minuta. Sirovi produkt je ispran destiliranom vodom, a zatim malom količinom hladnog acetona i osušen pod vakuumom

( $\eta = 88\%$ ). Jedinični kristali monosolvata **M2 $\alpha$ -Ic**·MeCN dobiveni su prekrizacijom iz MeCN-a na sobnoj temperaturi. Računate vrijednosti elementne analize za C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>5</sub>OPd: C 39,16; H 3,83; N 12,69%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 39,75; H 3,64; N 10,68%.

### 3.3. Reakcije u otopinama

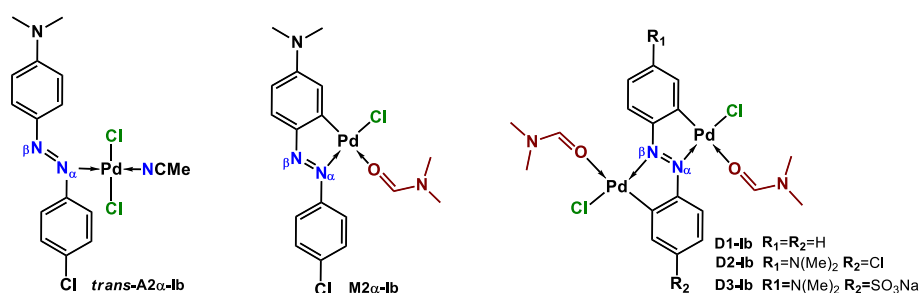
Sve reakcije u otopini *N,N*-dimetilformamida, acetonitrila, kloroforma ili metanola provedene su na sobnoj temperaturi.

#### 3.3.1. Reakcije [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s azobenzenom (**L1**), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)

Monopaladirani kompleksi **M1-IIa** i **M2 $\alpha$ -IIa** (slika 3.1) dobiveni su miješanjem reaktanata u trajanju od tri tjedna u 40 mL DMF-a. Kompleks **M1-IIa**: 54,68 mg (0,27 mmol) **L1** i 67,35 mg (0,10 mmol) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> ( $\eta = 44\%$ ). Kompleks **M2 $\alpha$ -IIa**: 58,50 mg (0,22 mmol) **L2** i 53,60 mg (0,08 mmol) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> ( $\eta = 65\%$ ). Produkti **M1-IIa** i **M2 $\alpha$ -IIa** su odfiltrirani, isprani malom količinom *n*-heksana i osušeni pod vakuumom. Njihova čistoća određena je spektroskopijama NMR i IR te X-ray difrakcijom na prahu.

Dipaladirani kompleksi **D2-IIa**, i Na<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, **D3-IIa** (slika 3.1) dobiveni su miješanjem reaktanata u 40 mL DMF-a u trajanju od 4 tjedna. Kompleks **D2-IIa**: 171,31 mg (0,25 mmol,) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> i 100,00 mg (0,38 mmol) **L2** ( $\eta = 70\%$ ). Kompleks **D3-IIa**: 120,50 mg (0,18 mmol,) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> i 87,84 mg (0,27 mmol,) **L3** ( $\eta = 75\%$ ). Produkti **D2-IIa** i **D3-IIa** su odfiltrirani, isprani *n*-heksanom i osušeni pod vakuumom. Njihova čistoća određena je spektroskopijama NMR i IR te X-ray difrakcijom na prahu. **D3-IIa** je poznat u literaturi,<sup>78</sup> a rezultati analiza i <sup>1</sup>H NMR spektri su u skladu s objavljenim podacima.

#### 3.3.2. Reakcije trans-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] s azobenzenom (**L1**), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)



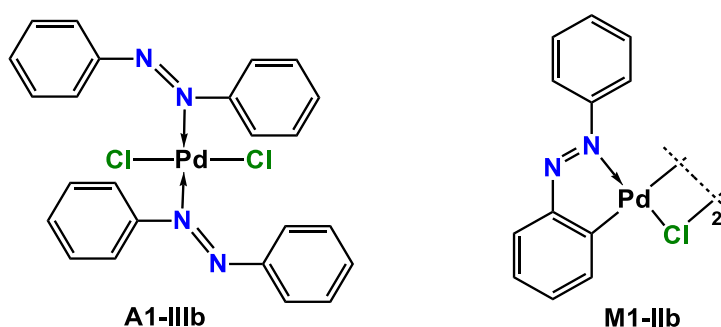
Slika 3.4: Koordinacijski, mono- i dipaladirani produkti liganada **L1-L3**.

Sinteza adukta  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)(MeCN)]·MeCN, **trans-A2α-Ib**, (slika 3.4). Miješanje 70,00 mg (0,27 mmol) **L2** i 70,00 mg (0,27 mmol)  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u 35 mL acetonitrila u trajanju od 30 sati rezultiralo je u kristalnom produkt **trans-A2α-Ib**·MeCN koji je odfiltriran, ispran acetonitriplom i osušen pod vakuumom ( $\eta = 75\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>5</sub>Pd: C 41,64; H 3,88; N 13,49%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 41,88; H 3,94; N 13,67%.

Sinteza kompleksa [Pd(Cl)(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)(DMF)], **M2α-Ib** (slika 3.4). 100 mg **trans-A2α-Ib** MeCN otopljeno je u 10 mL DMF-a. Nakon 7 dana iz otopine iskristalizira produkt **M2α-Ib** koji je odfiltriran, ispran *n*-heksanom i osušen pod vakuumom ( $\eta = 90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OPd: C 43,10; H 4,26; N 11,83%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 42,88; H 4,45; N 11,81%.

Dipaladirani **D1-Ib**, **D2-Ib**, **D3-Ib** (slike 3.2 i 3.4)<sup>37</sup> dobiveni su miješanjem smjese liganda (**L1-L3**) i  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] prekursora u DMF-u. Produkti, koji su identificirani spektroskopijama NMR i IR te X-ray difrakcijom na prahu, identični su onima nastalim prekrizacijom polimernih **D1-IIIb**, **D2-IIIb** i **D3-IIIb** sintetiziranih mehanokemijski reakcijom (slika 3.2).

Adukt **A1-IIIb** i monopaladirani **M1-IIIb** (slika 3.5) liganda **L1** dobiveni su prema poznatim postupcima u kloroformu i metanolu.<sup>46</sup> Njihova čistoća određena je spektroskopijama NMR i IR te X-ray difrakcijom na prahu.



Slika 3.5: Adukt i monopaladirani kompleks liganda **L1**.

### 3.4. Reakcije starenja

Reakcije starenja su izvedene u zatvorenim reakcijskim posudama od 120 mL u kojima se nalazilo 10 mL tekućine, pri relativnoj vlažnosti zraka 40-60%. Reakcijska smjesa, koja je homogenizirana blagim mljevenjem u tarioniku, prebačena je u reakcijsku posudu ispunjenu



parom tekućine.  $^1\text{H}$  NMR spektri reakcijske smjese nakon homogenizacije potvrdili su da prilikom usitnjavanja i miješanja nije došlo do kemijske reakcije.

3.4.1. Reakcije  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  s azobenzenom (**L1**), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)

Monopaladirani i dipaladirani kompleksi **M2- $\alpha$ -IIa** i **D3-IIa** dobiveni su postupkom razvijenom i objavljenom za komplekse **M1-IIa** i **D3-IIa**.<sup>78</sup> Produkti su identificirani spektroskopijama NMR i IR. Za produkte **M2-IIa** i **D3-IIa** je utvrđeno da su istovjetni onima dobivenim mehanokemijskim i otopinskim reakcijama **L1-L3** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  (slika 3.1).

3.4.2. Reakcije  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)

Sinteza kompleksa  $[\{\text{Pd}(\text{MeCN})_2\}_2(\mu\text{-ClC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$ , **D2-Ic**. Izlaganjem reakcijske smjese sastavljene od 85,51 mg (0,20 mmol)  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  i 25,00 mg (0,10 mmol) **L2**, pari vode nakon 48 sati nastao je produkt koji je osušen pod vakuumom i identificiran na temelju  $^1\text{H}$ -NMR i IR spektara ( $\eta = 80\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{ClF}_8\text{N}_7\text{Pd}_2$ : C 32,69; H 2,99; N 11,83%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 32,58; H 2,45; N 12,13%.

Sinteza kompleksa  $\text{Na}[\{\text{Pd}(\text{MeCN})_2\}_2(\mu\text{-SO}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]_2$ , **D3-Ic**. Izlaganjem reakcijske smjese sastavljene od 85,51 mg (0,20 mmol)  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  i 32,73 mg (0,10 mmol) **L3** pari vode 24 sata nastaje produkt koji je osušen pod vakuumom i identificiran pomoću spektroskopija  $^1\text{H}$ -NMR i IR ( $\eta = 85\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{NaO}_3\text{Pd}_2\text{S}$ : C 30,16; H 2,76; N 11,19%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 30,48; H 2,35; N 11,39%.

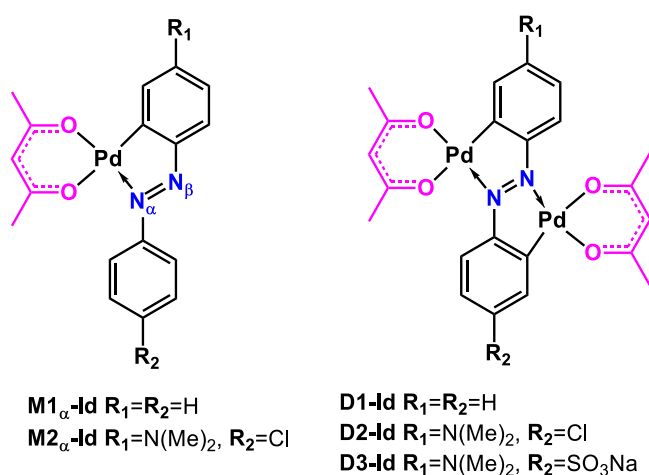


Slika 3.6: Produkti starenja  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  s ligandima **L2** i **L3**.

### 3.5. Reakcije izmjene aniona mljevenjem

Sve reakcije mono- ili diciklopaladiranih prekursora i alkalijskih soli provedene su sa suviškom natrijevog acetata NaOAc, litijevog klorida LiCl ili litijevog acetilacetona Li(acac) u množinskom omjeru Pd:X=1:10 (X= OAc<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, acac<sup>-</sup>). Reaktanti su smješteni u reakcijsku posudicu izrađenu od polimetilmetakrilata (PMMA) s jednom kuglicom izrađenom od cirkonijevog(IV)oksida, promjera 12 mm i mase 4,2 g. Eksperimenti su izvedeni suhim mljevenjem u vibracijskom mlinu IST500 pri frekvenciji mljevenja od 30 Hz i sobnoj temperaturi od 22±1 °C. Reakcijske smjese su uzorkovane svakih 30 min, a napredak reakcije je praćen *ex situ* <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom. Sirovi reakcijski produkti isprani su vodom i osušeni pod vakuumom te su identificirani pomoću spektroskopija <sup>1</sup>H-NMR i IR, te difrakcijom rendgenskog zračenja na prahu. Reakcije su kvantitativne, a gubici koji nastaju posljedica su pročišćavanja. Vremena reakcija dana su u tablici 4.8 u poglavlju Rezultati i rasprava.

#### 3.5.1. Reakcije acetatnih, kloridnih i tetrafluoroboratnih paladocikla s Li(acac)



Slika 3.7: Produkti reakcija izmjena aniona s Li(acac).

*Sinteza kompleksa [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(acac)], M1-Id: a) 55,00 mg(0,08 mmol) M1-IIa i 68,25 mg (1,58 mmol) Li(acac) (η = 85%), b) 52,00 mg (0,08 mmol) M1-IIb i 170,68 mg (1,61 mmol) Li(acac), (η = 92%), c) 67,00 mg (0,15 mmol) M1-Ic i 155,63 mg (1,47 mmol) Li(acac) (η = 85%). Računate vrijednosti elementne analize za C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd: C 52,80; H 4,17; N 7,24%. Eksperimentalne vrijednosti analize: a) C 52,48; H 4,28; N 7,39%, b) C 52,51; H 4,05; N 7,17%, c) C 53,18; H 4,34; N 7,28%.*

*Sinteza kompleksa [Pd(ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>)(acac)], M2<sub>α</sub>-Id: a) 64,00 mg (0,08 mmol) M2-IIa i 170,00 mg (1,60 mmol) Li(acac), (η = 88%), b) 67,87 mg (0,08 mmol) M2-IIb i*

170,00 mg (1,60 mmol) Li(acac),  $\eta = 89\%$ ), **c**) 75,00 mg **M2-Ic** i 148,93 mg (1,40 mmol) Li(acac), ( $\eta = 94\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{19}H_{20}ClN_3O_2Pd$ : C 49,15; H 4,34; N 9,05%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a**) C 48,91; H 4,38; N 8,91%, **b**) C 49,45; H 4,02; N 9,38%, **c**) C 49,51; H 4,64; N 8,95%.

*Sinteza kompleksa  $[{Pd(acac)}_2(\mu-C_6H_5N=NC_6H_4)]$ , **D1-Id**: a) 40,90 mg (0,08 mmol) **D1-IIa** i 178,43 mg (1,68 mmol) Li(acac), (2 h,  $\eta = 85\%$ ), **b**) 37,11 mg (0,08 mmol) **D1-IIIb** i 186,38 mg (1,76 mmol) Li(acac) ( $\eta = 83\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{22}H_{22}N_2O_4Pd_2$ : C 44,69; H 3,75; N 4,74%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a**) C 44,35; H 3,75; N 4,74%, **b**) C 44,37; H 3,53; N 4,88%.*

*Sinteza kompleksa  $[{Pd(acac)}_2(\mu-ClC_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)]$ , **D2-Id**: a) 47,00 mg (0,04 mmol) **D2-IIa** i 172,95 mg (1,63 mmol) Li(acac), ( $\eta = 92\%$ ), **b**) 43,31 mg (0,08 mmol) **D2-IIIb** i 174,38 mg (1,64 mmol) Li(acac), ( $\eta = 86\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{24}H_{26}ClN_3O_4Pd_2$ : C 43,10; H 3,92; N 6,28%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a**) C 43,25; H 3,52; N 6,11%, **b**) C 43,16; H 4,07; N 6,12%.*

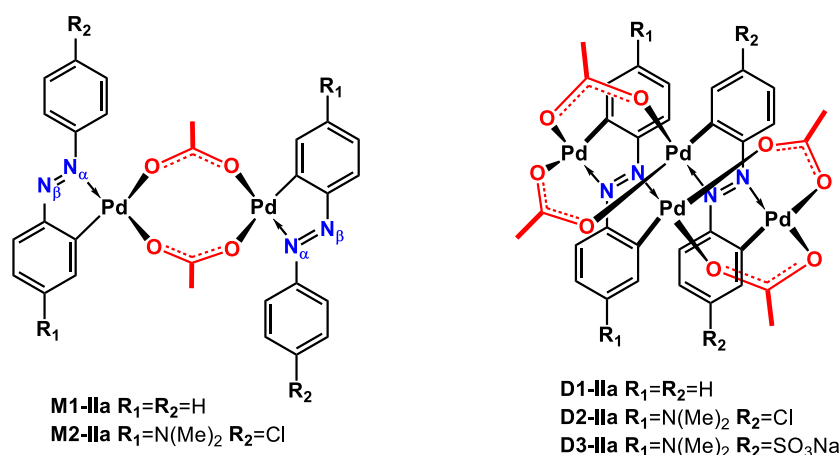
*Sinteza kompleksa  $Na[{Pd(acac)}_2(\mu-SO_3C_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)]$ , **D3-Id**: a) 53,00 mg (0,04 mmol) **D3-IIa** i 172,96 mg (1,63 mmol) Li(acac), ( $\eta = 71\%$ ), **b**) 48,73 mg (0,08 mmol) **D3-Ib** i 172,86 mg (1,63 mmol) Li(acac), ( $\eta = 74\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{24}H_{26}ClN_3NaO_7Pd_2S$ : C 39,15; H 3,56; N 5,71%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a**) C 39,25; H 3,32; N 6,01%, **b**) C 38,96; H 3,27; N 6,01%.*

### 3.5.2. Reakcije kloridnih tetrafluoroboratnih i acetilacetonatnih paladocikla s NaOAc

*Sinteza kompleksa **M1-IIa**: a) 62,00 mg (0,09 mmol) **M1-IIb** i 157,41 mg (1,92 mmol) NaOAc, ( $\eta = 88\%$ ), **b**) 80,00 mg (0,17 mmol) **M2-Ic** i 143,74 mg (1,75 mmol) NaOAc, ( $\eta = 87\%$ ), **c**) 70,00 mg (0,18 mmol) **M2-Id** i 148,47 mg (1,81 mmol) NaOAc, ( $\eta = 91\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{28}H_{24}N_4O_4Pd_2$ : C 48,50; H 3,49; N 8,08%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a**) C 48,82; H 3,56; N 7,77%, **b**) C 48,25; H 3,68; N 7,85%, **c**) C 48,15; H 3,58; N 7,74%.*

*Sinteza kompleksa **M2 $\alpha$ -IIa**: a) 73,00 mg (0,09 mmol) **M2-IIIb** i 149,29 mg (1,82 mmol) NaOAc, ( $\eta = 87\%$ ), **b**) 87,00 mg (0,16 mmol) **M2-Ic** i 133,71 mg (1,63 mmol) NaOAc, ( $\eta = 93\%$ ), **c**) 80,00 mg (0,17 mmol) **M2-Id** i 141,09 mg (1,72 mmol) NaOAc, ( $\eta = 90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{32}H_{32}Cl_2N_6O_4Pd_2$ : C 45,30; H 3,80; N 9,91%.*

Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 45,67; H 3,64; N 9,97%, **b)** C 48,25; H 3,68; N 7,85%, **c)** C 44,98; H 3,69; N 9,56%.



Slika 3.8: Produkti reakcija izmjena aniona s NaOAc.

*Sinteza kompleksa  $[Pd_2(\mu-OAc)_2(C_6H_4N=NC_6H_4)]_2$  **D1-IIa:*** **a)** 54,15 mg (0,10 mmol) **D1-IIIb** i 164,06 mg (2,00 mmol) NaOAc, ( $\eta = 88\%$ ), **b)** 60,00 mg (0,10 mmol) **D1-Id** i 165,70 mg (2,02 mmol) NaOAc, ( $\eta = 90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{32}H_{28}N_4O_8Pd_4$ : C 37,60; H 2,76; N 5,48%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 37,33; H 2,58; N 5,28%, **b)** C 37,31; H 2,38; N 5,56%.

*Sinteza kompleksa  $[Pd_2(\mu-OAc)_2(\mu-ClC_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)]_2$ , **D2-IIa:*** **a)** 56,00 mg (0,1 mmol) **D2-IIIb** i 164,06 mg (2,00 mmol) NaOAc, ( $\eta = 88\%$ ), **b)** 66,00 mg (0,10 mmol) **D2-Id** i 159,14 mg (1,94 mmol) NaOAc, ( $\eta = 92\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{36}H_{36}Cl_2N_6O_8Pd_4$ : C 36,73; H 3,08; N 7,14%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 36,98; H 2,92; N 7,36%, **b)** C 37,02; H 3,28; N 7,37%.

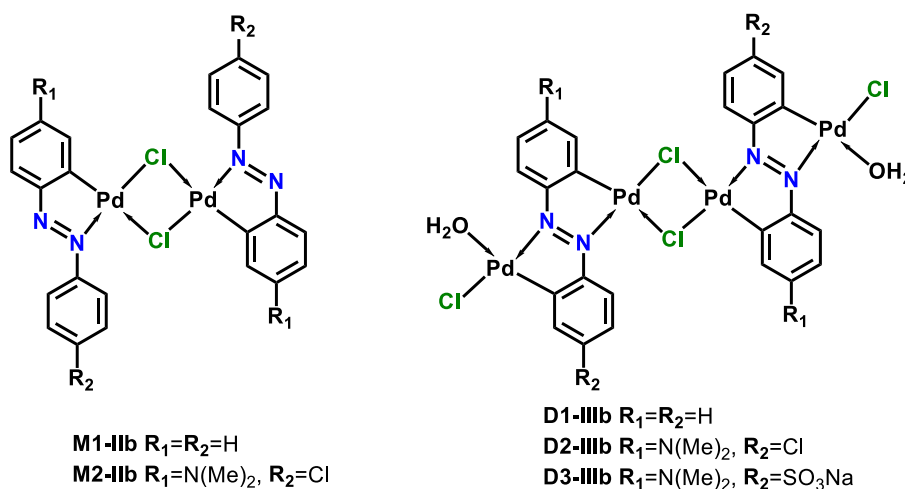
*Sinteza kompleksa **D3-IIa:*** **a)** 60,90 mg (0,10 mmol) **D3-IIIb** i 164,06 mg (2,00 mmol) NaOAc, ( $\eta = 78\%$ ), **b)** 88,36 mg (0,12 mmol) **D2-Id** i 196,87 mg (2,4 mmol) NaOAc ( $\eta = 81\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{36}H_{38}N_6O_{14}Pd_4S_2$ : C 32,89; H 2,91; N 6,39%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 32,98; H 2,72; N 6,26%, **b)** C 32,66; H 3,08; N 6,48%.

### 3.5.3. Reakcije acetatnih, tetrafluoroboratnih i acetilacetonatnih paladocikla s LiCl

*Sinteza kompleksa **M1-IIb:*** **a)** 100,00 mg **M1-Ia** i 122,27 mg (2,88 mmol) LiCl ( $\eta = 91\%$ ), **b)** 115,00 mg (0,25 mmol) **M1-Ic** i 106,78 mg (2,52 mmol) LiCl ( $\eta = 87\%$ ), **c)** 105,00 mg (0,27 mmol) **M1-Id** i 115,09 mg (2,71 mmol) LiCl ( $\eta = 81\%$ ). Računate vrijednosti elementne

analize za  $C_{24}H_{18}Cl_2N_4Pd_2$ : C 44,61; H 2,81; N 8,67%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 44,82; H 2,59; N 8,82%, **b)** C 44,88; H 2,89; N 7,85%, **c)** C 44,28; H 2,49; N 8,78%.

*Sinteza kompleksa M2 $\alpha$ -IIb:* **a)** 110,00 mg (0,13 mmol) **M2-IIa** i 109,92 mg (2,59 mmol) LiCl ( $\eta = 86\%$ ), **b)** 123,00 mg (0,23 mmol) **M2-Ic** i 97,63 mg (2,30 mmol) LiCl ( $\eta = 90\%$ ), **c)** 115,00 mg (0,25 mmol) **M2-Id** i 105,00 mg (2,8 mmol) LiCl ( $\eta = 91\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{28}H_{26}Cl_4N_6Pd_2$ : C 41,97; H 3,27; N 10,49%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 41,63; H 3,09; N 10,62%, **b)** C 48,25; H 3,68; N 7,85%, **c)** C 41,58; H 3,49; N 10,73%.



Slika 3.9: Produkti reakcija izmjena aniona s LiCl.

*Sinteza kompleksa D1-IIIb:* **a)** 84,00 mg (0,08 mmol) **D1-IIa** i 139,33 mg (3,29 mmol) LiCl ( $\eta = 92\%$ ) **b)** 90,00 mg (0,15 mmol) **D1-Id** i 129,04 mg (3,04 mmol) LiCl ( $\eta = 93\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{24}H_{20}N_4O_2Pd_4$ : C 29,90; H 2,09; N 5,81%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 30,23; H 2,48; N 5,61%, **b)** C 29,63; H 2,32; N 5,56%.

*Sinteza kompleksa D2-IIIb:* **a)** 90,00 mg (0,07 mmol) **D2-IIa** i 129,6 mg (3,06 mmol) LiCl ( $\eta = 86\%$ ), **b)** 98,00 mg (0,14 mmol) **D2-Id** i 124,23 mg (2,93 mmol) LiCl ( $\eta = 94\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{28}H_{28}Cl_6N_6O_2Pd_4$ : C 30,05; H 2,52; N 7,62%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 30,05; H 2,92; N 7,36%, **b)** C 37,02; H 3,28; N 7,37%.

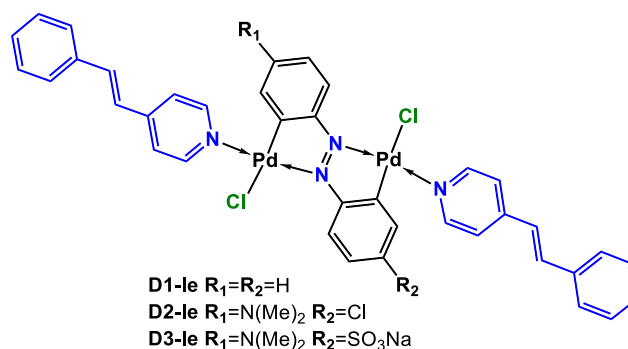
*Sinteza kompleksa D3-IIIb:* **a)** 78,75 mg (0,06 mmol) **D3-IIa** i 101,74 mg (2,40 mmol) LiCl ( $\eta = 88\%$ ). **b)** 103,09 mg (0,14 mmol) **D3-Id** i 118,69 mg (2,80 mmol) LiCl ( $\eta = 84\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{28}H_{28}Cl_4N_6Na_2O_8Pd_4S_2$ : C 26,81; H 2,25; N 6,70%.

Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 26,43; H 2,38; N 6,42%, **b)** C 26,53; H 2,48; N 6,34%.

### 3.6. Reakcije izmjene neutralnih liganada mljevenjem

Sve reakcije izmjene neutralnih liganada u dipaladiranim kloridnim prekursorima izvedene su suhim mljevenjem u vibracijskom mlinu IST500 pri frekvenciji mljevenja od 30 Hz i sobnoj temperaturi od  $22 \pm 1$  °C. Za mljevenje su korištene posudice od polimetilmetakrilata (PMMA) te jedna kuglica od cirkonijevog(IV)oksida, promjera 12 mm i mase 4,2 g. Sirovi reakcijski produkti isprani su vodom, osušeni pod vakuumom i prekrizalizirani iz kloroforma. Čistoća produkata određena je spektroskopijama NMR i IR te difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku.

#### 3.6.1. Reakcije dipaladiranih kompleksa s 4-stirilpiridinom



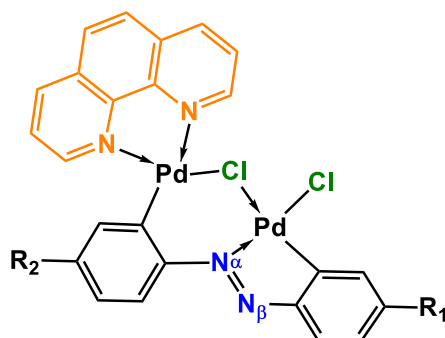
Slika 3.10: Produkti reakcija izmjene neutralnih liganada s 4-stirilpiridinom.

*Sinteza kompleksa*  $[\{PdCl(C_6H_5CH=CHC_5H_4N)\}_2(\mu-C_6H_4N=NC_6H_4)]$ , **D1-Ie**. 122,08 mg (0,20 mmol) **D1-Ib**, mljeveno je sa 72,50 mg (0,40 mmol) 4-stirilpiridina u trajanju od 90 minuta ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{38}H_{30}Cl_2N_4Pd_2$ : C 55,23; H 3,66; N 6,78%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 55,58; H 3,82; N 6,54%.

*Sinteza kompleksa*  $[\{PdCl(C_6H_5CH=CHC_5H_4N)\}_2(\mu-ClC_6H_3N=NC_6H_4NMe_2)]$ , **D2-Ie**. 137,53 mg (0,20 mmol) **D2-Ib** mljeveno je sa 72,50 mg (0,40 mmol) 4-stirilpiridina u trajanju od 90 minuta ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{40}H_{34}Cl_3N_5Pd_2$ : C 55,15; H 3,79; N 7,75%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 55,27; H 3,44; N 7,88%.

*Sinteza kompleksa*  $Na[\{PdCl(C_6H_5CH=CHC_5H_4N)\}_2(\mu-SO_3C_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)]$ , **D3-Ie**. 151,05 mg (0,20 mmol) **D3-Ib** mljeveno je sa 72,50 mg (0,40 mmol) 4-stirilpiridina u trajanju od 90 minuta ( $\eta = 70-80\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{40}H_{34}Cl_2N_5NaO_3Pd_2S$ : C 49,45; H 3,53; N 7,51%. Eksperimentalne vrijednosti analize: **a)** C 49,66; H 3,22; N 7,55%.

## 3.6.2. Reakcije dipaladiranih kompleksa s 1,10-fenantrolinom



**D1-If**  $R_1=R_2=H$   
**D2-If**  $R_1=N(Me)_2$   $R_2=Cl$   
**D3-If**  $R_1=N(Me)_2$   $R_2=SO_3Na$

Slika 3.11: Produkti reakcija izmjene neutralnih liganada s 1,10-fenantrolinom.

*Sinteza kompleksa*  $[Pd_2(\mu-Cl)(\mu-C_6H_4N=NC_6H_4)Cl(C_{12}H_8N_2)]$ , **D1-If**. 152,54 mg **D1-If**, 0,25 mmol) mljeveno je s 49,56 mg (0,25 mmol) 1,10-fenantrolina monohidrata u trajanju od 60 min ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{24}H_{16}Cl_2N_4Pd_2$ : C 44,75; H 2,50; N 8,70%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 44,48; H 2,34; N 8,36%.

*Sinteza kompleksa*  $[Pd_2(\mu-Cl)(\mu-ClC_6H_3N=NC_6H_4NMe_2)Cl(C_{12}H_8N_2)]$ , **D2-If**. 171,91 mg **D2-If** mljeveno je s 49,56 mg (0,25 mmol) 1,10-fenantrolina monohidrata u trajanju od 60 min ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{26}H_{20}Cl_3N_5Pd_2$ : C 43,27; H 2,79; N 9,70%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 43,22; H 2,80; N 9,55%.

*Sinteza kompleksa*  $Na[Pd_2(\mu-Cl)(\mu-SO_3C_6H_3N=NC_6H_3NMe_2)Cl(C_{12}H_8N_2)]$ , **D3-If**. 188,81 mg (0,25 mmol) **D3-If** mljeveno je s 49,56 mg (0,25 mmol) 1,10-fenantrolina monohidrata u trajanju od 60 min ( $\eta = 80-90\%$ ). Računate vrijednosti elementne analize za  $C_{26}H_{20}Cl_2N_5NaO_3Pd_2S$ : C 39,57; H 2,55; N 8,87%. Eksperimentalne vrijednosti analize: C 39,18; H 2,34; N 8,72%.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Uvodne napomene

Ovo poglavlje podijeljeno je u pet tematski zaokruženih cjelina. U prvoj cjelini bit će raspravljani rezultati istraživanja aktivacije veze C–H u 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenu (**L2**) u čvrstom stanju različitim prekursorima paladija(II):  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ ,  $\text{PdCl}_2$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$ . Dodatno će biti izloženi rezultati praćenja reakcija paladacija **L2** i njegovog monopaladiranog derivata **M24-IIb** u otopini. Rezultati istraživanja reakcija paladiranja u otopini u većoj mjeri izlaze iz okvira ovog rada pa će u njemu biti izloženi samo rezultati nužni za usporedbu s reakcijama u čvrstom stanju.

U drugom djelu će biti govora o aktivaciji veze C–H reakcijama starenja, dok će u trećem i četvrtom dijelu biti izloženi i raspravljani rezultati reakcija izmjena anionskih i neutralnih liganda. U dodatnom podpoglavlju će biti izloženi rezultati UV-Vis i fluorescencijskih mjerenja.

U petom i posljednjem dijelu bit će riječi o kristalnim i molekulskim strukturama spojeva istraživanih u ovom radu.

Za identifikaciju novopriređenih spojeva u ovom radu kao primarna tehnika korištena je nuklearna magnetska rezonancija  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ), a gdje je bilo potrebno, priređeni spojevi dodatno su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom kao i difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima. Tamo gdje je bilo moguće, molekulska struktura produkata određena je metodama difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu ili praškastim uzorcima.

Zbog jasnoće i preglednosti izlaganja, u raspravi će biti dani samo oni dijelovi spektara i/ili difraktograma koji su presudni za identifikaciju i karakterizaciju novopriređenih spojeva. Ostali dijelovi spektara kao i dodatne usporedbe dostupni su kao dio Priloga 8.2.-8.7. (grafički prikazi cijelih  $^1\text{H-NMR}$ , Raman i IR spektara, difraktogrami praškastih uzoraka i detalji kinetičkih mjerenja).

U asignaciji  $^1\text{H-NMR}$  spektara bit će korištene sljedeće dobro poznate kratice: s - singlet, d - dublet, t – triplet, m, multiplet, ds, dublet singleta, dd, dublet dubleta i br- prošireni signal (*engl.* broad).



## 4.2. Sinteza ciklopaladiranih azobenzena mehanokemijskim metodama: *in situ* i *ex situ* praćenje reakcija

U svrhu istraživanja mehanokemijske aktivacije veze C–H različitim prekursorima paladija(II), provedene su reakcije liganda **L2** s četiri različita prekursora paladija(II):  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ ,  $\text{PdCl}_2$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ .

Bis(acetonitril)dikloropaladij(II),  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ , odabran je kao monomerni, topljivi derivat paladijevog(II) klorida. Navedeni spoj koristi se kao prekursor u sintezi koordinacijskih i organometalnih spojeva, a također i kao katalizator u organskim sintezama.<sup>2</sup> Do sada provedene reakcije s  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  baziraju se na protokolima reakcija u otopinama te stoga nije poznato njegovo ponašanje u reakcijama u čvrstom stanju.<sup>2,37</sup>

Paladijev(II) klorid,  $\text{PdCl}_2$ , se daleko manje koristi u sintezi koordinacijskih i organometalnih spojeva budući da je zbog svoje polimerne strukture topljiv samo u otapalima koja su dobre Lewisove baze.  $\text{PdCl}_2$  također se upotrebljava kao katalizator u organskim sintezama.<sup>1,2</sup>

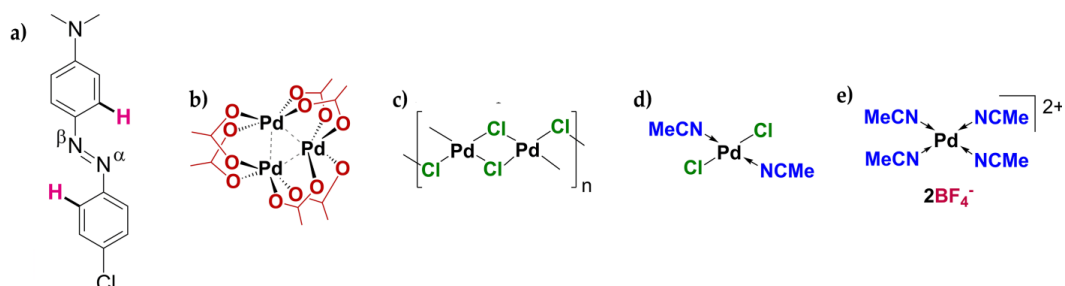
Paladijev(II) acetat,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , izabran je kao jedan od najčešće korištenih prekursora i katalizatora paladija(II) u sintezi organskih i organometalnih spojeva. Riječ je o trimernoj molekuli u kojoj je svaki metalni centar premošten dvama acetatnim mostovima.<sup>47</sup>

Tetrakis(acetonitril)paladijev(II) tetrafluoroborat,  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ , odabran je kao jedna od kompleksnih soli paladija(II) kod koje su na Pd(II) koordinirane četiri molekule acetonitrila podložne reakcijama supstitucije. Neutralnost naboja postignuta je tetrafluoroboratom anionom koji nema koordinacijskih sposobnosti te stoga ne sudjeluje u koordinaciji metalnog centra. Kao i ostali navedeni prekursori paladija, također se koristi kao katalizator u organskim sintezama.<sup>2</sup>

Ligand **L2** odabran je kao modelni supstrat za optimizaciju sinteza i istraživanje mehanizma reakcije ciklopaladacije. Riječ je o asimetrično supstituiranom azobenzenu koji u jednom *para* položaju u odnosu na azo skupinu ima snažnu elektron-donorsku skupinu, a u drugom *para* položaju jaku elektron-odvlačeću skupinu. Ovakav odabir reaktanata za reakcije paladacije navedenim paladijevim spojevima omogućio je uvid u elektronske utjecaje supstituenata na reaktivnost supstrata i regioselektivnost reakcija ciklopaladacije. Budući da postoje dvije *orto* C–H veze koje se mogu paladirati moguće je nastajanje dva regioizomera, označena kao alfa i beta u shemama 2.2 i 3.1.

Odabrani supstrat i korišteni prekursori paladija(II) prikazani su na slici 4.1. Optimizirani uvjeti sinteza liganda **L2** iskorišteni su za pripremu ciklopaladiranih produkata nesupstituiranog

azobenzena (**L1**) i natrijevog 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonata ili metiloranža (**L3**) koji je posebno zanimljiv budući da je riječ o sulfonatnoj soli koja pospješuje topljivost produkata ciklopaladacije metiloranža u vodi.



Slika 4.1: Strukturne formule **a)** asimetrično supstituiranog azobenzena **L2**, **b)** [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> **c)** PdCl<sub>2</sub>, **d)** [PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] i **e)** [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>.

#### 4.2.1. Reakcije s PdCl<sub>2</sub> i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]

##### 4.2.1.1. Reakcije PdCl<sub>2</sub> i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) u mehanokemijskim uvjetima

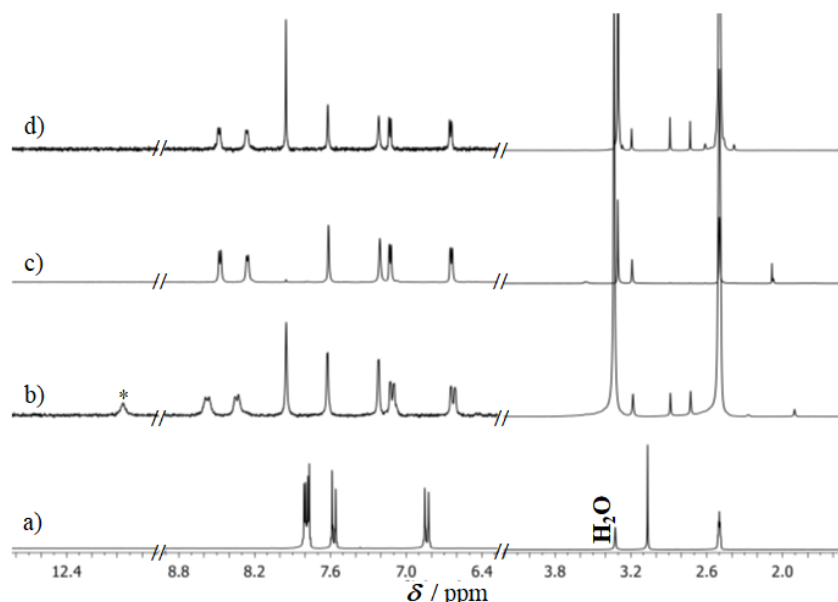
Kako bi se usporedila reaktivnost PdCl<sub>2</sub> i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] prema ciklopaladaciji u mehanokemijskim uvjetima, provedene su NG i LAG reakcije **L2** s oba prekursora paladija(II) u množinskom omjeru 1:4. Reakcijske smjese nakon 20 sati kontinuiranog mljevenja sadržavale su smjesu monociklopaladiranog i diciklopaladiranog produkta. Ovi rezultati posljedica su izmjene atoma paladija i oslobođenog atoma vodika.

Tablica 4.1: Optimizacija sintetskih uvjeta za pripremu produkta **D2-IIIb** u IAG i ILAG reakcijama s NaOAc kao krutim aditivom.

prekursor paladija(II)	tekući aditiv	<i>t</i> / h
PdCl <sub>2</sub>	-	4,5
	DMF	3,5
	H <sub>2</sub> O	2,5
	MeCN	11
	HOAc	8
<i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]		15
	DMF	5
	H <sub>2</sub> O	> 20
	MeCN	20

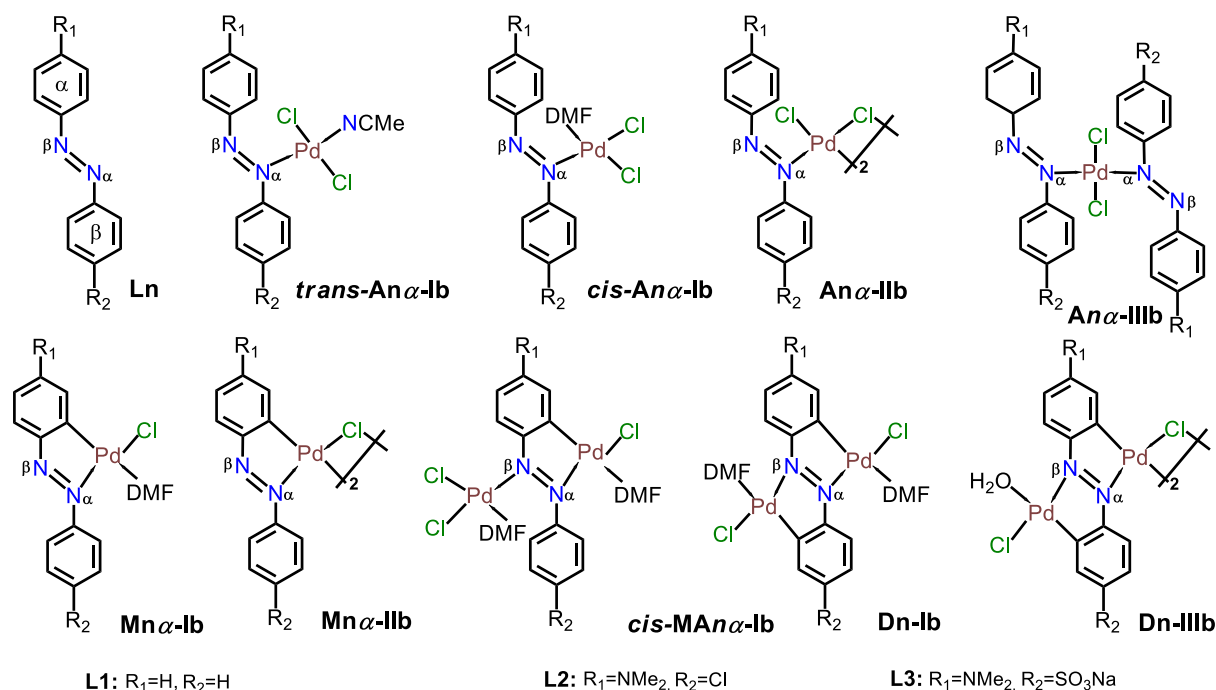
Da bi se izbjeglo stvaranje jako kiselih uvjeta te osigurala priprema diciklopaladiranog produkta, u svaku reakcijsku smjesu dodan je natrijev acetat u množinskom omjeru 1:2 u odnosu na **L2**. Dodatkom natrijevog acetata tijekom ciklopaladacije kao nusprodukt nastaje slaba kiselina

HOAc koja ne cijepa vezu C–Pd, a oslobođeni kloridi s prisutnim natrijevim ionima tvore natrijev klorid. Diciklopaladirani produkt **D2-IIIb** dobiven je i u IAG i u ILAG reakcijama **L2** s oba kloridna prekursora, što je potvrđeno <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom sirovih reakcijskih smjesa, a vremena trajanja reakcija dana su u tablici 4.1. Prisutnost HOAc kao nusprodukta u reakcijskim smjesama također je potvrđena <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom (slika 4.2).



Slika 4.2: <sup>1</sup>H-NMR spektri (DMSO-*d*<sub>6</sub>): **a)** **L2** i produkti ILAG reakcije **L2** i PdCl<sub>2</sub> u množinskom omjeru 1:4 s NaOAc i DMF-om kao aditivima; **b)** sirovi, **c)** isprani i **d)** prekrystalizirani. Aromatski dijelovi spektara su uvećani, a signal koji je pripisan protonu octene kiseline označen je zvjezdicom.

IAG reakcijom **L2** i PdCl<sub>2</sub> s NaOAc u množinskom omjeru 1:4:2 dobiven je diciklopaladirani produkt nakon 4,5 sata mljevenja. Da bi se ispitaio učinak protičnih i aprotičnih tekućih aditiva različitih bazno-kiselih svojstava na ciklopaladaciju **L2** provedene su ILAG reakcije s DMF-om, H<sub>2</sub>O, MeCN ili HOAc. Reakcijska vremena potrebna za potpunu pretvorbu **L2** u diciklopaladirani produkt u ILAG reakcijama **L2** i PdCl<sub>2</sub> s NaOAc u množinskom omjeru 1:4:2 povećavaju se u sljedećem redoslijedu upotrijebljenih tekućih aditiva: H<sub>2</sub>O < DMF < HOAc < MeCN. Velika razlika u trajanju reakcija u kojima su se koristile aprotične (DMF i MeCN) ili protične (HOAc i H<sub>2</sub>O) tekućine ukazuje na to da protičnost ne igra ulogu u ciklopaladaciji **L2** kloridnim prekursorima. Kvantitativna transformacija **L2** u dipaladirani produkt s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] bila je znatno sporija od reakcija s PdCl<sub>2</sub> (tablica 4.1).



Slika 4.3: Istraživani ligandi, izolirani i potencijalni međuprodukti te produkti u reakcijama s kloridnim prekursorima. Na slici su prikazani samo alfa izomeri međuprodukata.

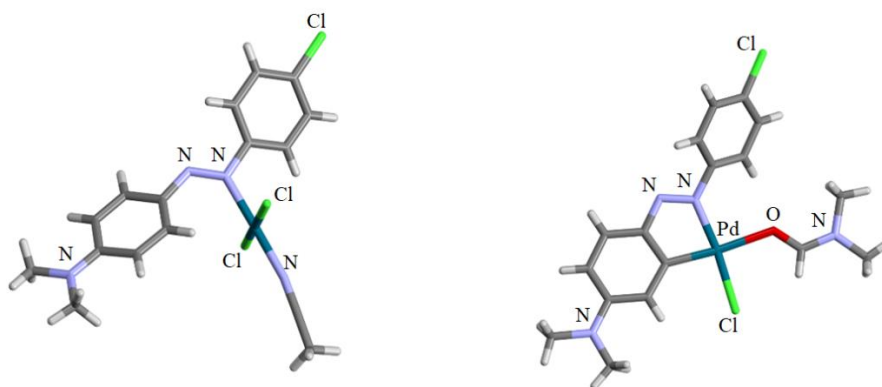
Reakcijom **L2** s PdCl<sub>2</sub>, odnosno s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u množinskom omjeru 1:2 nije bilo moguće prirediti čisti diciklopaladirani spoj. Sve reakcije rezultirale su smjesom liganda i diciklopaladiranih vrsta. Ovi rezultati upućuju na reakcijski put sličan onom u DMF otopini.<sup>46</sup> Reakcije **L2** s kloridnim prekursorima paladija u DMF-u zahtijevaju dvostruki suvišak kloridnih prekursora paladija za jednu reakciju ciklopaladacije budući da tijekom reakcije nastaju trikloridne vrste [PdCl<sub>3</sub>(**L2**)]<sup>-</sup> kao nusprodukti koji nisu podložni paladaciji.<sup>37</sup> Unatoč množinskom omjeru **L2** i PdCl<sub>2</sub> ili *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] 1:2, čisti monociklopaladirani spoj nije bilo moguće dobiti ni mehanokemijskim postupcima ni u otopini DMF-a zbog velike reaktivnost **L2** prema dvostrukoj paladaciji.

Svi testirani mehanokemijski postupci za sintezu diciklopaladiranog spoja **L2** znatno su brži i čišći od postupka u otopini koji tek nakon 5 dana miješanja reaktanata u DMF-u rezultira dipaladiranim produktom.

Mehanistička istraživanja dipaladacije azobenzena s kloridnim prekursorom u otopini DMF-a UV-Vis spektroskopijom sugerirala su kao međuprodukte mononuklearne adukte **A**, u kojem je jedan azo dušik vezan za paladij prekursora, monociklopaladirani spoj **M**, te monopaladirani adukt **MA** u kojem slobodni azo dušik monopaladiranog azobenzena koordinira paladij drugog prekursora. Zbog identifikacije međuprodukata u mehanokemijskim

reakcijama, gore navedeni međuprodukti liganda **L2** nastojali su se sintetizirati mehanokemijskim postupcima. Međutim, svi pokušaji su bili neuspješni.

Budući da sve reakcije s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>], izuzev ILAG reakcije s DMF-om kao aditivom, te ILAG reakcije PdCl<sub>2</sub> s MeCN kao aditivom traju znatno duže od ostalih reakcija s PdCl<sub>2</sub> (tablica 4.1), zaključeno je da prisutnost MeCN usporava reakciju, odnosno da koči reakciju ciklopaladacije. Ova činjenica iskorištena je za pripremu adukta liganda **L2** reakcijom u acetonitrilu. Otopina **L2**, koja je narančaste boje, dodatkom *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u množinskom omjeru 1:1 promijeni boju u crvenu. Nakon 24 sata nastaje kristalni produkt za kojeg je rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno da se radi o aduktu *trans*-**A2α-Ib** (slika 4.4).



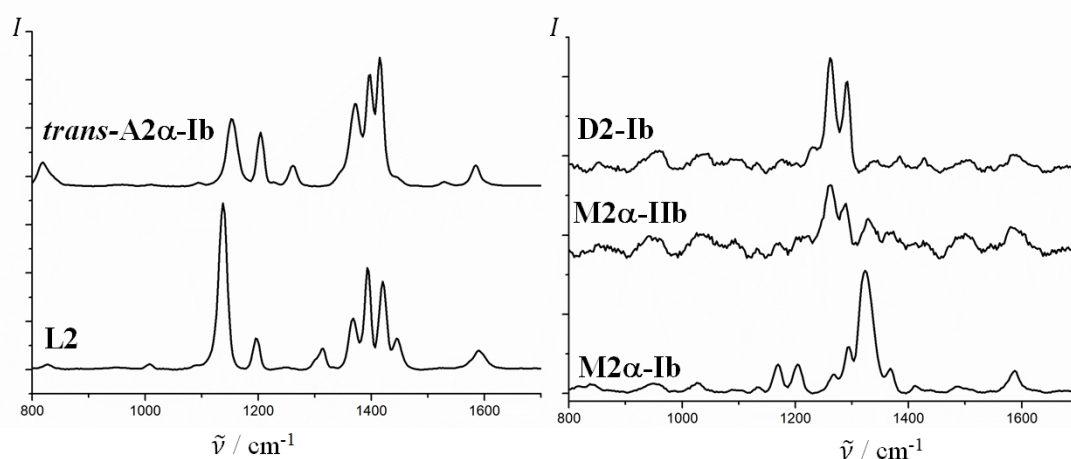
Slika 4.4: Molekulske strukture spojeva *trans*-**A2α-Ib** (lijevo) i **M2α-Ib** (desno).

Otapanjem *trans*-**A2α-Ib** u DMF-u nastaje tamnocrvena otopina koja ubrzo promijeni boju u ružičastu, a nakon pet dana dolazi do taloženja produkta koji je identificiran kao monociklopaladirani monomerni spoj **M2α-Ib** (slika 4.4). Pokušaji pripreve drugih vrsta adukata u acetonitrilu variranjem omjera reaktanata ili temperature na kojoj se odvijala reakcija nisu doveli do rezultata – iz reakcijske smjese je uvijek kristalizirao *trans*-**A2α-Ib**·MeCN. Valja napomenuti da su svi pokušaji sinteze monociklopaladiranog adukta i u otopini bili neuspješni.

*In situ* praćenje reakcija **L2** s kloridnim prekursorima ukazalo je na postojanje međuprodukta koji prethodi prvoj ciklopaladaciji, a njegovo nastajanje korelira sa slabljenjem intenziteta vrpca pri 278 cm<sup>-1</sup> u slučaju PdCl<sub>2</sub>, odnosno 314 cm<sup>-1</sup> u slučaju [PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>], koje su pripisane vibracijama istezanja veze Pd–Cl, kao i s promjenama intenziteta i položaja vrpca u području 1100-1650 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju vibracijama istezanjima veza N=N, (C–N<sub>azo</sub>)<sub>NMe2</sub> i (C–N<sub>azo</sub>)<sub>Cl</sub>. Pomak vrpce liganda pri 1137 cm<sup>-1</sup> na 1153 cm<sup>-1</sup>, koja je pripisana

vibraciji istezanja veze C–N<sub>azo</sub>, upućuje na koordiniranje liganda preko jednog azo dušika na metalni centar te nastajanje adukta, što je dodatno potvrđeno usporedbom s Raman spektrom izoliranog produkta **trans-A2α-Ib** (slike 4.5, 4.6 i 4.7).

Nastali koordinacijski međuprodukt daljnjim mljevenjem prelazi u monociklopaladirani spoj što je praćeno velikim pomakom vrpce koje sadrže vibracijski doprinos azo skupine sa 1415, 1398 i 1397 cm<sup>-1</sup> na 1289 cm<sup>-1</sup>. Vibracija istezanja veze (C–N<sub>azo</sub>)<sub>NMe2</sub> doprinosi vrpce na 1153 cm<sup>-1</sup> u koordinacijskom međuproduktu te vrpce na 1264 cm<sup>-1</sup> u monopaladiranoj vrsti. Pomak vrpce ν(C–N<sub>azo</sub>)<sub>NMe2</sub> prema višim energijama, a vrpce ν(N=N) prema nižim energijama praćeno je skraćivanjem veze (C–N<sub>azo</sub>)<sub>NMe2</sub> te produžavanjem veze N=N veze, što je u skladu s nastajanjem delokaliziranog peteročlanog paladocikla nakon prve paladacije uz fenilni prsten s elektron-donorskim supstituentom.

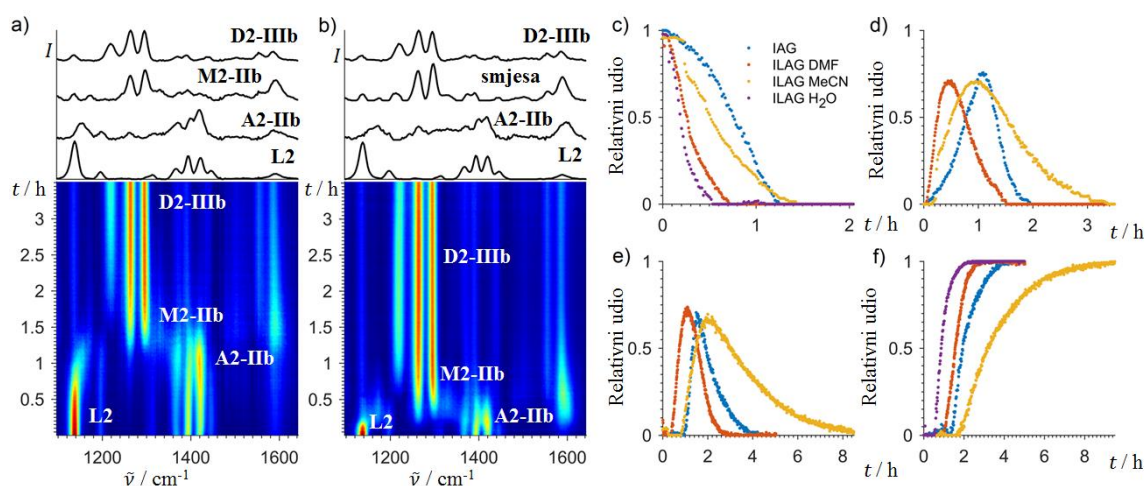


Slika 4.5: Raman spektri liganda **L2**, izoliranog adukta **A2α-Ib** i izoliranih ciklopaladiranih spojeva **M2α-Ib**, **M2α-IIb** i **D2-Ib**.

Raman spektri u otopini sintetiziranog monociklopaladiranog spoja **M2α-Ib**, koreliraju sa spektrom monopaladirane vrste opažene praćenjem ILAG reakcija s DMF-om, ali se ne slažu sa spektrima monopaladirane vrste opažene u IAG te ILAG reakcijama s H<sub>2</sub>O i HOAc, što upućuje na to da u tim reakcijama vjerojatno nastaje dimerni monociklopaladirani međuprodukt **M2α-IIb** (slike 3.4, 4.4 i 4.6).

U posljednjem koraku svih reakcija dolazi do druge paladacije na fenilnom prstenu s elektron-odvlačećim supstituentom, što u konačnici rezultira diciklopaladiranim produktom. Očekivani monopaladirani adukt **MA-Ib** (slika 4.3) kao međuprodukt koji prethodi drugoj paladaciji nije opažen *in situ* praćenjem Raman spektroskopijom. Sirove dipaladirane produkte svih provedenih reakcija karakteriziraju tri intenzivne vrpce u Raman spektrima; pri 1220, 1261

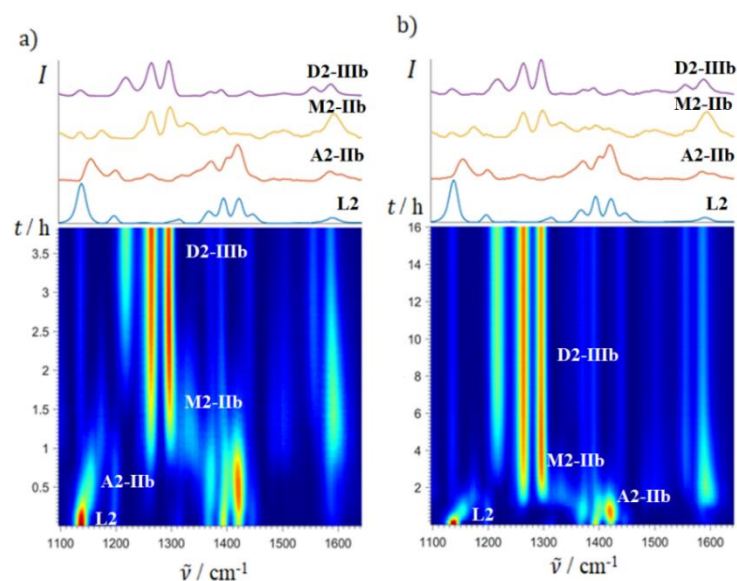
i  $1289\text{ cm}^{-1}$  (slika 4.5). Vrpca pri  $1220\text{ cm}^{-1}$  je prisutna u produktima ispranim vodom i acetonom, no nije prisutna u produktu prekrizaliziranom iz DMF-a, a koji je istovjetan produktu **D2-Ib**, priređenom sintezom u otopini. Ostale dvije vrpce ostaju nepromijenjene prilikom obrade uzoraka. Na temelju ovih podataka pretpostavljeno je da mljevenjem nastaje ili dimerni ili polimerni produkt **D2-IIIb**, što je u skladu s rezultatima elementne analize. (slika 3.2) Navedeni produkt prekrizalizacijom iz DMF-a prelazi u monomerni produkt **D2-Ib** (slike 3.2 i 3.4).



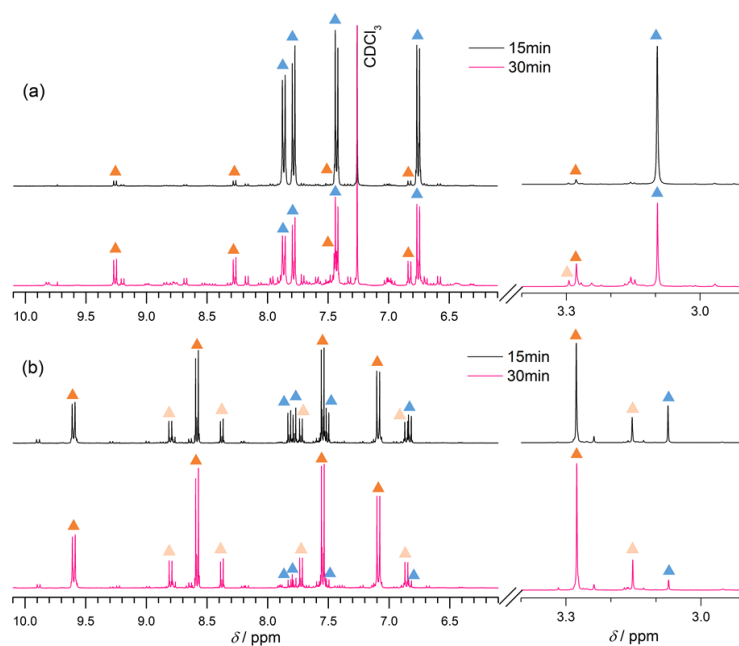
Slika 4.6: *In situ* praćenje diciklopaladacije **L2** s  $\text{PdCl}_2$  u omjeru reaktanata 1:4 u **a)** IAG reakciji, **b)** ILAG reakciji s  $\text{H}_2\text{O}$ . Iznad 2D prikaza praćenja prikazani su Raman spektri pojedinih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize. Prikazani su i reakcijski profili dobiveni MCR-ALS analizom za: **c)** **L2**, **d)** koordinacijski međuprodukt, **e)** monociklopladirane i **f)** diciklopladirane vrste.

Analiza reakcijskih profila (slika 4.6, dodatak 8.5, slike 8.47-49) pokazala je da nastanku prvog međuprodukta najviše pogoduje voda, dok je njegovo nastajanje najsporije u slučaju kada je dodan acetonitril (slika 4.6).

*Ex situ* praćenje ILAG i IAG reakcija **L2** i  $\text{PdCl}_2$  i  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$   $^1\text{H-NMR}$  spektroskopijom (dodatak 8.4., slike 8.18-20) ukazuje na nastajanje koordinacijskih vrsta budući da su u spektrima prisutni signali između 8,0 i 10,0 ppm što je tipično za adukte azobenzena.<sup>46</sup> Svi spektri mljevenih vrsta koji odgovaraju prvim koordinacijskim međuproduktima karakterizirani su dvostrukim setom signala i u  $\text{CDCl}_3$  i  $\text{CD}_3\text{CN}$  zbog prisutnosti alfa i beta izomera koji sadrže paladij vezan za  $\text{N}\alpha$  ili  $\text{N}\beta$  azo-dušik. Slika 4.8 pokazuje da su alfa izomeri dominantni u obje otopine.



Slika 4.7: *In situ* praćenje ILAG reakcije **L2** i  $\text{PdCl}_2$  u omjeru 1:4 s a) DMF-a i b) MeCN. Iznad 2D prikaza praćenja prikazani su Raman spektri pojedinih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize.

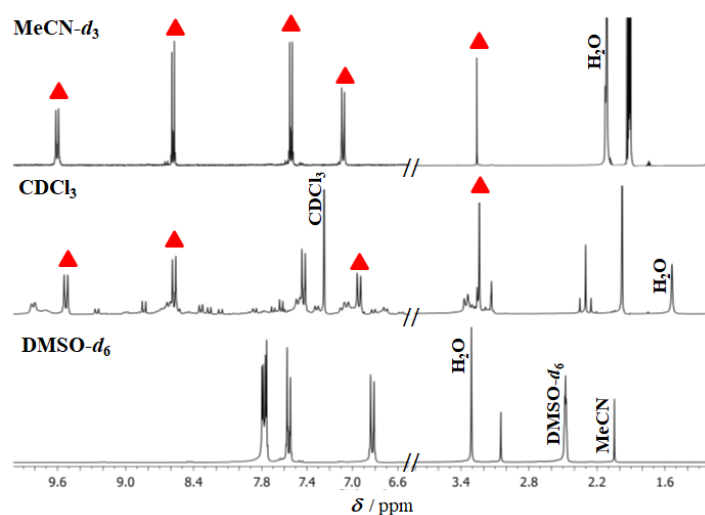


Slika 4.8:  $^1\text{H-NMR}$  spektri reakcijskih smjesa IAG reakcije **L2** i  $\text{PdCl}_2$  s  $\text{NaOAc}$  u množinskom omjeru 1:4:2 snimljenih nakon 15 i 30 min u a)  $\text{CDCl}_3$  i b)  $\text{MeCN-}d_3$ . Signali **L2** označeni su plavim trokutima. Signali koordinacijskog alfa međuprodukta *trans-A2 $\alpha$ -Ib* označeni su narančastim, a beta izomera *trans-A2 $\beta$ -Ib* žutim trokutima.

Spektar izoliranog *trans-A2 $\alpha$ -Ib* u otopini  $\text{MeCN-}d_3$  sadrži samo jedan set signala, dok njegovo otapanje u  $\text{CDCl}_3$  rezultira ravnotežom između nekoliko vrsta alfa i beta adukata (slika



4.8). Otapanjem *trans*-A2 $\alpha$ -Ib u DMSO-u dolazi do izmjene koordiniranog liganda molekulama DMSO-a, pa je u spektru vidljiv samo ligand (slika 4.9). Vremenski profili signala koji odgovaraju koordinacijskim međuproduktima ILAG i IAG reakcija se razlikuju što je u skladu s rezultatima *in situ* praćenja Raman spektroskopijom. Za razliku od NMR spektara, Raman spektri prve vrste svih mljevenih uzoraka su isti.



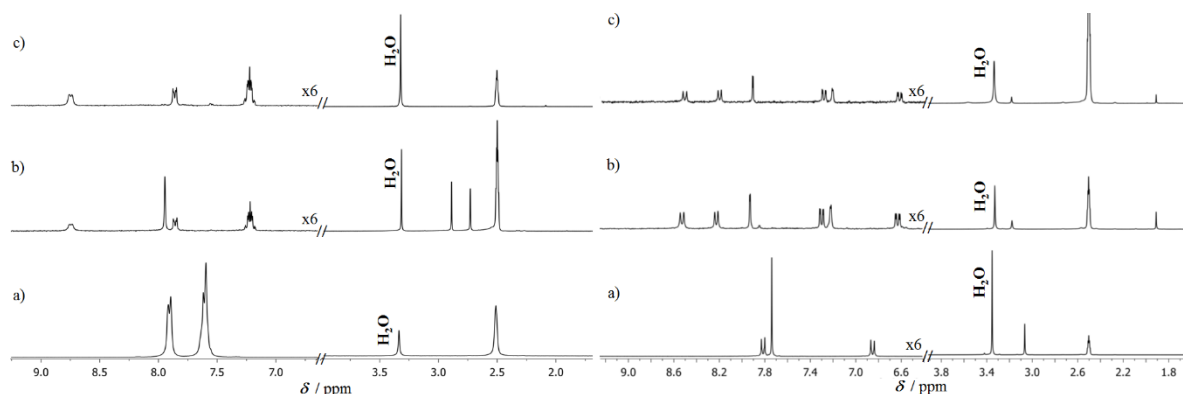
Slika 4.9:  $^1\text{H}$ -NMR spektri izoliranog adukta *trans*-A2 $\alpha$ -Ib snimljeni u a) MeCN- $d_3$ , b)  $\text{CDCl}_3$  i c) DMSO- $d_6$ . Signali *trans*-A2 $\alpha$ -Ib označeni su crvenim trokutima.

#### 4.2.1.2. Reakcije $\text{PdCl}_2$ s azobenzenom (L1) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (L3)

Najučinkovitiji protokol razvijen za mehanokemijsku sintezu diciklopaladiranog spoja D2-IIIb primijenjen je za sintezu njegovih analoga s ligandima L1 i L3. D1-IIIb i D3-IIIb dobiveni su ILAG reakcijama L1, odnosno L3 i  $\text{PdCl}_2$  u množinskom omjeru 1:4 s DMF-om i NaOAc kao aditivima, nakon 36, odnosno 3 sata mljevenja. Nusprodukti reakcija uklonjeni su ispiranjem reakcijske smjese prvo vodom, a zatim acetonom. Njihovo nastajanje potvrđeno je  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopijom (slika 4.10).

Svi pokušaji mehanokemijske sinteze adukata i monociklopaladiranih spojeva L1 i L3 bili su neuspješni, kao i u slučaju L2. Adukt liganda L1 dobiven je reakcijom s *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  u acetonitrilu. Međutim, u ovom slučaju, bez obzira na množinski omjer liganda i kloridnog prekursora izoliran je produkt koji sadrži dva liganda L1 i dva klorida koordinirana na Pd(II) u *trans* položaju (*trans*-A1-IIIb). Spoj je literaturno poznat,<sup>110</sup> a usporedbom difraktograma praškastih uzoraka potvrđena je njegova struktura (dodatak 8.2, slika 8.1). Zbog netopljivosti liganda L3 u acetonitrilu nije bilo moguće prirediti njegov adukt,

a pokušaj sinteze njegovog monociklopaladiranog kompleksa u otopini u DMF-u također je bio neuspješan.



Slika 4.10:  $^1\text{H}$ -NMR spektri ( $\text{DMSO-}d_6$ ) produkata mehanokemijskih reakcija **L1** (lijevo) i **L3** (desno) s  $\text{PdCl}_2$ ; **a**) ligand, **b**) sirovi produkt, **c**) isprani produkt.

### Identifikacija produkata

Diciklopaladirani kloridni derivati u  $^1\text{H}$ -NMR spektrima pokazuju jedan set signala karakterističan za diciklopaladirane azobenzene. U slučaju **L2** i **L3** radi se o četiri dubleta i dva singleta, dok je u slučaju **L1** riječ o dva dubleta i dva tripleta koji se međusobno prekrivaju. Rezultati su u skladu s do sada objavljenim podacima za analogne kloridne produkte. Spojevi **D1-Ib**<sup>45</sup> i **D2-Ib**<sup>37</sup> poznati su u literaturi, a rezultati analize u skladu su s objavljenim podacima. Spojevi **D1-Ib**, **D2-Ib** i **D3-Ib** nisu topljivi u nekoordinirajućim otapalima, pa su svi  $^1\text{H}$ -NMR spektri produkata snimljeni u  $\text{DMSO-}d_6$ . Položaji signala protona i vrijednosti konstanti sprega liganada dani su u tablici 4.2, a njihovih ciklopaladiranih kloridnih produkata u tablici 4.3.

Spektri sirovih i ispranih diciklopaladiranih produkata, za koje je pretpostavljeno da su dimerne ili polimerne strukture, istovjetni su spektrima produkata prekrizaliziranih iz DMF-a, što znači da njihovim otapanjem u DMSO-u dolazi do cijepanja kloridnih mostova i nastajanja monomernih vrsta s DMSO-om koordiniranim na paladij. Spektri prekrizaliziranih produkata snimljeni u DMSO-u sadrže signale koji odgovaraju slobodnom DMF-u, što je posljedica izmjene koordiniranog DMF-a molekulama deuteriranog DMSO-a.

Spektar monopaladiranog produkta **M2 $\alpha$ -Ib** sastoji se od četiri dobro razlučena dubleta i jednog širokog, nerazlučenog singleta. Kao i kod spektara monomernih diciklopaladiranih kloridnih kompleksa, i u ovom slučaju uočena je prisutnost slobodnog DMF-a.

Tablica 4.2: <sup>1</sup>H-NMR podaci ( $\delta$  / ppm,  $J$  / Hz, 600 MHz, 25 °C) za ligande **L1-L3**.

proton	CDCl <sub>3</sub>		DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>		
	L1	L2	L1	L2	L3
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	3,08 s, 6H	3,05 s, 6H
<b>H-4, 10</b>	7,37-7,64 m	3,10 s, 6H	7,56-7,65, m	7,80 d, 2H $J=9,2$	-
<b>H-3, 5</b>	7,37-7,64 m	-	7,56-7,65, m	-	7,81 d 2H $J=10,05$
<b>H-2, 6</b>	7,92, d, 2H	6,76 d, 2H $J=9,2$	7,91 d, 2H	6,84 d, 2H $J=9,3$	6,85 d, 2H $J=8,95$
<b>H-9, 11</b>	7,37-7,64 m	7,43 d, 2H $J=8,8$	7,56-7,65, m	7,78 d, 2H $J=8,8$	7,73 <sup>a</sup> s
<b>H-8, 12</b>	7,92 d, 2H	7,79 d, 2H $J=8,8$	7,91 d, 2H	7,57 d, 2H $J=8,8$	7,73 <sup>a</sup> s

<sup>a</sup> Signali nisu razlučeni.

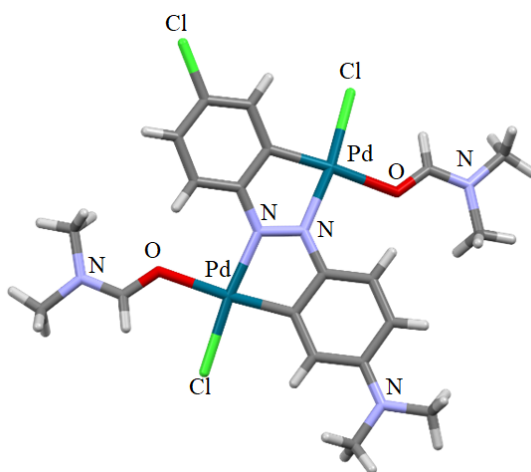
Tablica 4.3: <sup>1</sup>H-NMR podaci ( $\delta$  / ppm,  $J$  / Hz, 600 MHz, 25 °C, DMSO-*d*<sub>6</sub> ili MeCN-*d*<sub>3</sub>) za *trans*-**A2 $\alpha$ -Ib**, **M2 $\alpha$ -Ib** i **D1-IIb** - **D3-IIb**.

proton	A2 $\alpha$ -Ib <sup>a</sup>	M2 $\alpha$ -Ib	proton	D1-Ib	D2-Ib	D3-Ib
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,28 s, 6H	3,14 s, 6H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	3,19 s, 6H	3,18, s, 6H
<b>H-2</b>	9,61 d, 1H $J=9,4$		<b>H-3</b>	8,75 br d, 1H $J=7,2$	7,24 d, 1H $J=2,4$	7,21 d, 1H $J=2,2$
<b>H-3</b>	7,09 d, 1H $J=9,5$	7,01 br s, 1H	<b>H-4</b>	7,18-7,28 m	-	
<b>H-5</b>	7,09 d, 1H $J=9,5$	6,59 br d, 1H $J=8,6$	<b>H-5</b>	7,18-7,28 m	6,65 dd, 1H $J=9,5; 2,6$	6,62 dd, 1H $J=9,6; 2,6$
<b>H-6</b>	9,61 d, 1H $J=9,4$	7,44 br d, 1H $J\approx 8,5$	<b>H-6</b>	7,87 d, 1H $J=7,1$	8,50 d, 1H $J=9,5$	8,51 d, 1H $J=9,4$
<b>H-8,12</b>	8,58 d, 2H $J=9,0$	7,66 d, 2H $J=8,5$	<b>H-9</b>	7,87 d, 1H $J=7,1$	7,63 d, 1H $J=2,3$	7,91 d, 1H $J=1,8$
<b>H-9,11</b>	7,55 d, 2H $J=9,0$	7,46 d, 2H $J=8,5$	<b>H-11</b>	7,18-7,28 m	7,13 dd, 1H $J=8,8; 2,4$	7,29 dd, 1H $J=8,5; 1,9$
			<b>H-12</b>	8,75 br. d, 1H $J=7,2$	8,28 d, 1H $J=8,7$	8,20 d, 1H $J=8,1$
			<b>H-10</b>	7,18-7,28 m	-	

<sup>a</sup> Spektar je snimljen u MeCN-*d*<sub>3</sub>.

*Ex situ* praćenje reakcija difrakcijom praškastih uzoraka pokazalo je da se mljevenjem dobivaju amorfne smjese. Prekristalizacijom ispranih dipaladiranih produkata iz DMF-a dobiveni su monomerni kompleksi **Dn-Ib** opće formule [ $\{\text{PdCl}(\text{DMF})\}_2(\mu\text{-Ln-2H})$ ] koji uz

klorid na svakom od dva atom paladija imaju koordiniranu i jednu molekulu DMF-a. Isti produkti dobiveni su reakcijom **Ln** s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u DMF-u na sobnoj temperaturi, što je potvrđeno usporedbom <sup>1</sup>H-NMR spektara produkata kao i difraktograma praškastih uzoraka (dodatak 8.2., slike 8.2-4). Prekristalizacijom uzoraka spoja **D2-IIIb** iz različite reakcije dobivene su dvije kristalne forme spoja **D2-Ib**. **Forma I**, kojoj su određene molekulska i kristalna struktura (slika 4.11), dobivena je prekristalizacijom produkta ILAG reakcije **L2** i PdCl<sub>2</sub> s H<sub>2</sub>O, produkta IAG reakcije **L2** s PdCl<sub>2</sub> ili s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]. **Forma II** nastaje prekristalizacijom produkta ILAG reakcije **L2** i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] s DMF-om te također analognom reakcijom iz otopine DMF-a. Spoj **D3-IIIb** prekristalizacijom daje amorfni produkt, a isti nastaje reakcijom u otopini, što je onemogućilo određivanje molekulske strukture metodama difrakcije rendgenskog zračenja.



Slika 4.11: Molekulska struktura spoja **D2-Ib**.

#### 4.2.1.3 Mehanizam paladacije **L2** u čvrstom stanju

Brzina transformacije **L2** u koordinacijske međuprodukte najbrža je s H<sub>2</sub>O i DMF-om, a najsporija s MeCN, što ukazuje da navedeni tekući aditivi sudjeluju u stvaranju prvih međuprodukata. Koordinacijski međuprodukti mogu biti monomerne [PdCl<sub>2</sub>(**Ln**)(otapalo)] tj. **A $\alpha$ -Ib** i **A $\beta$ -Ib** ili dimerne [PdCl<sub>2</sub>(**Ln**)<sub>2</sub>], tj. **A $\alpha$ -IIIb** i **A $\beta$ -IIIb**, molekule. Na temelju Raman spektara nije moguće razlikovati različite vrste prisutnih koordinacijskih međuprodukata, budući da su im prema kvantno-kemijskim računima Raman spektri vrlo slični, pa su se podaci dobiveni IR i <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom pokazali vrlo važnima za identifikaciju prisutnih vrsta. Analiza infracrvenih spektara uzoraka reakcija **L2** s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] upućuje na nastanak monomernih, a iz reakcija s PdCl<sub>2</sub> uglavnom dimernih koordinacijski međuprodukata

(dodatak 8.6., slike 8.53-55).  $^1\text{H}$  NMR spektroskopijom potvrđeno je nastajanje  $\alpha$  i  $\beta$  izomera koordinacijskih međuprodukata.

Unatoč tome što su reakcije izvedene sa suviškom prekursora paladija, adukti opće formule  $[\{\text{PdCl}_2(\text{MeCN})\}_2(\mu\text{-L2})]$ , koji bi nastali koordiniranjem azobenzena na dva paladija putem oba azo dušika, nisu uočeni. Kod takve vrste adukata vrpce koje odgovaraju vibracijama istežanjima veze  $\text{N}=\text{N}$  trebale bi se nalaziti između vrpce koje su pripisane vibracijama istežanja veze  $\text{N}=\text{N}$  u spektrima spojeva *trans-A2 $\alpha$ -Ib* i *M2 $\alpha$ -Ib*. Naime, koordiniranje liganda preko drugog dušika azo skupine na drugi metalni centar dodatno bi oslabilo vezu  $\text{N}=\text{N}$  te bi rezultiralo u pomaku vrpce  $\nu(\text{N}=\text{N})$  prema nižim energijama u odnosu na njihov položaj u spektru adukta *trans-A2 $\alpha$ -Ib*. Međutim, takve vrpce nisu uočene ni u jednom slučaju praćenih reakcija.

U IAG reakciji s  $\text{PdCl}_2$  nastajanje adukata kao međuprodukta je relativno sporo. Signali koji odgovaraju monopaladiranoj vrsti počinju se opažati tek nakon cca. 50 min mljevenja. Monopaladirani međuprodukt nastaje nakon samo 20 min u ILAG reakciji  $\text{PdCl}_2$  s DMF-om, a tek nakon 50 min s MeCN (slika 4.5). Dipaladirana vrsta opažena je nakon 30 min u ILAG reakciji  $\text{PdCl}_2$  s  $\text{H}_2\text{O}$ , nakon 60 min s DMF-om, a u IAG reakciji nakon 80 min. Druga paladacija za ILAG reakciju  $\text{PdCl}_2$  s MeCN započinje nakon 110 min mljevenja. Ova reakcija potvrđuje da MeCN-a usporava aktivaciju veze C–H s kloridnim prekursorima.

Usporedbom vremena potrebnih za pretvorbu **L2** u **D2-IIIb** (tablica 4.1.) može se uočiti da su reakcije s *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  puno duže u odnosu na analogne reakcije s  $\text{PdCl}_2$ , što je objašnjeno oslobađanjem značajne količine acetonitrila prilikom nastajanja koordinacijskog međuprodukta (tijekom reakcije se oslobađa jedna molekula acetonitrila u odnosu na **L2**, što je gotovo 13  $\mu\text{L}$ ). Kako je ranije navedeno, prisutnost acetonitrila ne pogoduje reakcijama ciklopaladacije što objašnjava dulje vrijeme potrebno za sintezu **D2-IIIb**. Ovaj utjecaj posebno je vidljiv kod ILAG reakcije *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  s 15  $\mu\text{L}$  acetonitrila koja traje više od 20 sati. Zanimljivo je primijetiti da ILAG reakcija  $\text{PdCl}_2$  s MeCN traje 11 h, što je usporedivo s IAG reakcijom *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  koja traje 15 h. Ovakvo usporavanje reakcije s  $\text{PdCl}_2$  (NG reakcija traje 4,5 h) objašnjeno je djelomičnim stvaranjem acetonitrilnog prekursora *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  reakcijom  $\text{PdCl}_2$  i dodanog acetonitrila, što je potvrđeno pokusom mljevenja  $\text{PdCl}_2$  s MeCN (dodatak 8.6., slika 8.56).

Uzimajući u obzir identifikaciju adukta kao prvog međuprodukta u ciklopaladaciji, kao i ubrzavanje reakcija dodatkom DMF-a ili  $\text{H}_2\text{O}$ , koji omogućuju cijepanje veze C–H, te

usporavanje reakcija dodatkom MeCN, pretpostavljeno je da je pucanje veze C–H najsporiji korak u prvoj paladaciji u mehanokemijskim uvjetima. Ovi rezultati su u skladu s analognim istraživanjima u otopini i kvantno-kemijskim računima. Opažene brzine cijepanja veze C–H mogu se povezati s bazičnošću korištenih aditiva koja se prema Gutmannovoj skali<sup>118,119</sup> povećava redom: MeCN < H<sub>2</sub>O < DMF. Aktivacija druge veze C–H i u IAG i u ILAG reakcijama znatno je sporija od prve, što je također u skladu s ranijim istraživanjem provedenim u otopini.<sup>37</sup> Spori korak druge ciklopaladacije nije bilo moguće u potpunosti identificirati budući da u reakcijama nije uočen adukt monociklopaladirane vrste za koji je pretpostavljeno da je međuprodukt druge reakcije ciklopaladacije. Postoji mogućnost da bi HOAc, koja nastaje kao nusprodukt u prvoj paladaciji, mogla ometati drugu paladaciju.

Na brzinu aktivacije veze C–H utječu i supstituenti na azobenzenima. Tako je za kvantitativnu transformaciju **L1** s PdCl<sub>2</sub> u dipaladirani produkt **D1-IIIb** trebalo 36 h, dok su analogne ILAG reakcije **L2** i **L3** s PdCl<sub>2</sub> bile oko deset puta brže (3,5 i 3 h). Prisutnost jake elektron-donorske skupine (-NMe<sub>2</sub>) u para položaju na jednom od fenilnih prstenova **L2** i **L3** ubrzava aktivaciju veze C–H i na fenilnom prstenu koji u para položaju ima elektron-odvlačeću skupinu (-Cl i -SO<sub>3</sub>Na).

Usporedbom svih navedenih rezultata zaključeno je da je u mehanokemijskim uvjetima polimerni PdCl<sub>2</sub> prekursor bolji izbora za sintezu kloridnih ciklopaladiranih azobenzena, budući da su se reakcije s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] pokazale puno sporije zbog prisutnosti acetonitrila koji se oslobađa tijekom reakcije.

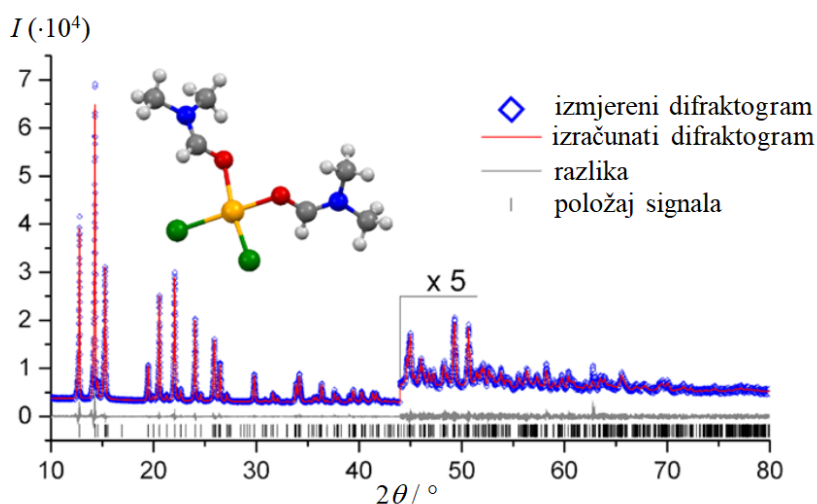
#### 4.2.1.4. Mehanizam paladacije **L2** i njegovog monopaladiranog spoja **M2a-Ib** u otopini

Da bi se potvrdilo slijede li reakcije u čvrstom stanju mehanizam analognih reakcija u otopini, istražena je kinetika i mehanizam mono- i dipaladacije **L2** i njegovog monopaladiranog derivata **M2a-Ib** spektroskopijom NMR pri sobnoj temperaturi, te spektroskopijom UV-Vis pri različitim temperaturama, tlaku i koncentracijama prekursora paladija. Budući da se PdCl<sub>2</sub> pokazao boljim prekursorom od *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u aktivaciji dviju veza C–H u čvrstom stanju, a DMF kao jedan od najučinkovitijih tekućih aditiva, istraživanje kinetike i mehanizma u otopini provedeno je u DMF-u korištenjem topljivog derivata paladijeva klorida, [PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] kao prekursora.

Da bi se dobio uvid u prirodu i reaktivnost kemijskih vrsta koje nastaju tijekom paladacije, prekursor paladija(II) kao i većina alfa izomera međuprodukata opaženih tijekom

ciklopaladacije izolirani su, te su spektroskopski i strukturno okarakterizirani. Sinteza međuprodukata opisana je u prethodnom poglavlju.

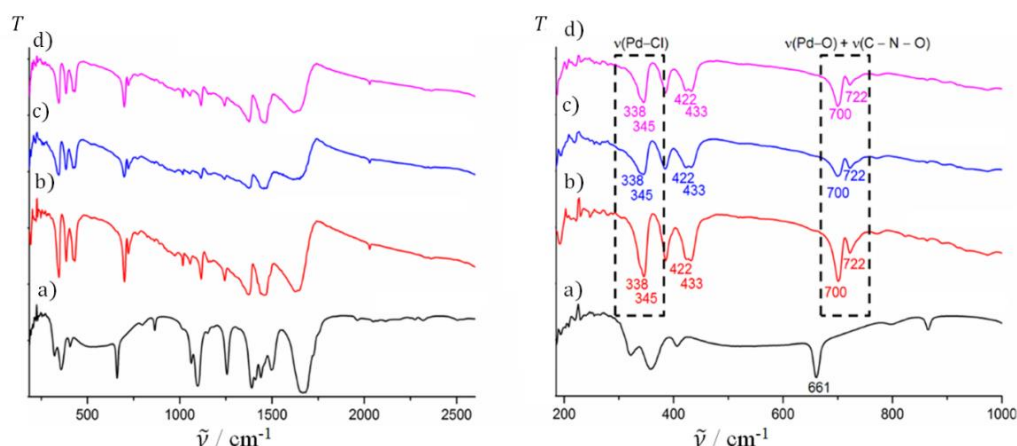
U dosadašnjim istraživanjima reakcija azobenzena s kloridnim prekursorima paladija(II) u otopini kao polazni spoj korišten je *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]. Budući da njegovim otapanjem u DMF-u dolazi do brze izmjene koordiniranog acetonitrila molekulama DMF-a, u otopini je prisutan kompleks s DMF-om, [PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>], koji može postojati kao *cis* i *trans* izomer. Kako bi utvrdilo koji je izomer prisutan u otopini sintetiziran je polazni kompleks [PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] izlaganjem PdCl<sub>2</sub> pari DMF-a i hlađenjem njegove otopine u DMF-u na -25 °C. Izolirani produkti imali su isti difraktogram praha (dodatak 8.2, slika 8.6) iz kojeg je riješena molekulska struktura (slika 4.12, dodatak 8.3.) koja je potvrdila *cis* konfiguraciju izoliranog kompleksa [PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]. Prekristalizacija *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] iz DMF-a i hlađenje njegove zasićene otopine DMF-a na -25 °C rezultira kvantitativnim taloženjem kompleksa *cis* konfiguracije što zapravo isključuje prisutnost *trans*-izomera u otopini. Prema kvantno-kemijskim-računima mehanizma ciklopaladacije azobenzena samo kompleks *cis* konfiguracije aktivira veze C–H.<sup>37</sup>



Slika 4.12: Molekulska struktura *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] i Rietveldovo utočnjavanje strukture.

Dodatna potvrda *cis* konfiguracije kompleksa [PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] dobivena je iz IR spektara izoliranih produkata. U svim spektrima uočene su dvije vrpce (pri 338 i 345 cm<sup>-1</sup>) koje su pripisane istezanju veze Pd–Cl kao i dvije vrpce pri (700 i 722 cm<sup>-1</sup>) koje su pripisane vibraciji istezanja veze Pd–O(DMF) spregnutoj s vibracijama skupine C–N–O koordinirane molekule DMF-a (slika 4.13). Postojanje dviju vrpca karakteristično je za kvadratne komplekse *cis*

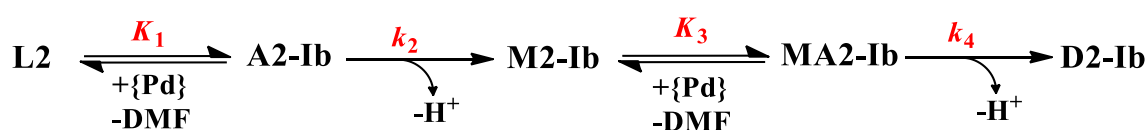
konfiguracije, dok *trans* izomeri posjeduju samo jednu karakterističnu vrpca za svaku navedenu vibraciju.<sup>46</sup>



Slika 4.13: Infracrveni spektri u području valnih broja 200-2600  $\text{cm}^{-1}$  (lijevo) i 200-1000  $\text{cm}^{-1}$  (desno): **a**) DMF i *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] dobivenog **b**) izlaganjem PdCl<sub>2</sub> pari DMF-a, **c**) hlađenjem iz otopine i **d**) prekrizalizacijom iz DMF-a. Na desnoj slici istaknute su karakteristične vibracije *cis* izomera.

#### Praćenje ciklopaladacije L2 i Ma-Ib UV-Vis spektroskopijom

Ranija istraživanja dipaladacije azobenzena UV-Vis spektroskopijom u DMF-u pri temperaturi od 25 °C i atmosferskom tlaku upućuju da je dipaladacija azobenzena proces koji se odvija u više koraka. Cjelokupan proces uključuje stvaranje koordinacijskih međuprodukta **A2-Ib** i **MA2-Ib** u predravnotežama, prije koraka koji određuju brzinu prve i druge paladacije i generira monopaladirani međuprodukt **M2-Ib** i dipaladirani produkt **D2-Ib** (shema 4.1).



$$k_{obs(1)} = \frac{k_2 K_1 [\text{Pd}]}{1 + K_1 [\text{Pd}]} \quad (1) \quad k_{obs(2)} = \frac{k_4 K_3 [\text{Pd}]}{1 + K_3 [\text{Pd}]} \quad (2)$$

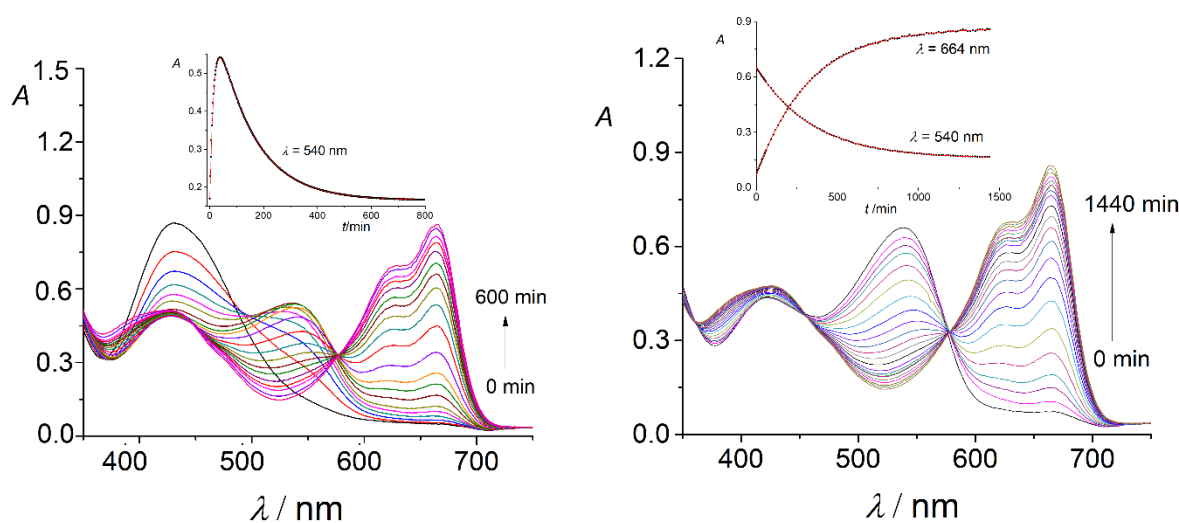
Shema 4.1: (**gore**) Proces diciklopaladacije istražen spektroskopijom UV-Vis. {Pd} predstavlja *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]. (**dolje**) Zakon brzine za prvu (1), odnosno drugu (2) ciklopaladaciju.

Da bi se dobile dodatne informacije o kinetici i mehanizmu ciklopaladacije azobenzena, praćene su reakcije **L2** i **M2 $\alpha$ -Ib** s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u DMF-u UV-Vis spektroskopijom pri različitim tlakovima i temperaturama, što je omogućilo određivanje aktivacijskih parametara



$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  i  $\Delta V^\ddagger$ . Kinetička mjerenja izvedena su u uvjetima pseudo-prvog reda s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u velikom množinskom suvišku (od 20 do 100 puta). Na slici 4.14 prikazane su tipične spektralne promjene tijekom obje reakcije.

Spektralne promjene dobivene praćenjem reakcije s **L2** upućuju na proces koji se sastoji iz dva koraka: prve paladacije pri kojoj nastaje **M2 $\alpha$ -Ib** i druge, pri kojoj nastaje **D2-Ib**, što je u skladu s prethodnim istraživanjima. Analizom prikupljenih spektara, koristeći konsekvativni model reakcija  $A \rightarrow B \rightarrow C$  određene su konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda za prvu i drugu reakciju ciklopaladacije ( $k_{\text{obs}(1)}$  i  $k_{\text{obs}(2)}$ ).

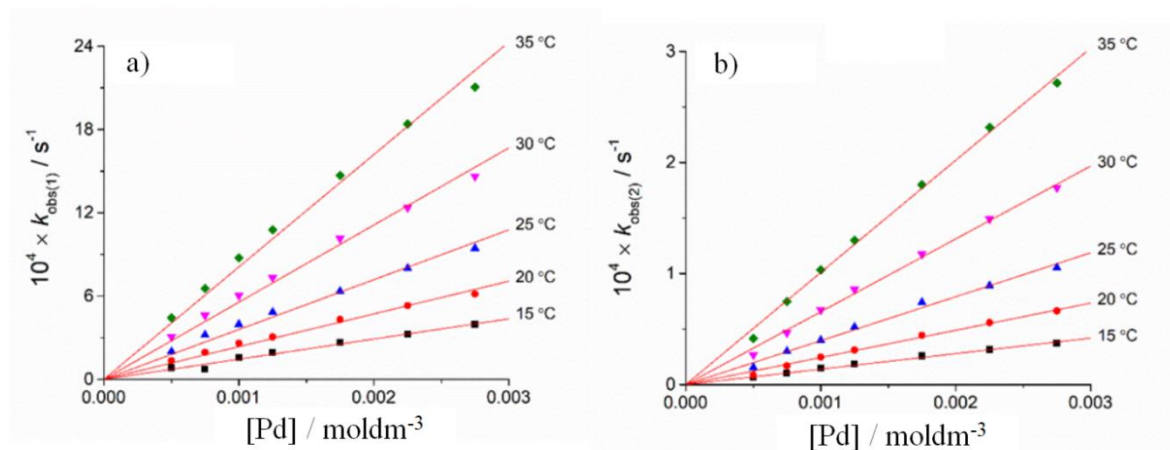


Slika 4.14: Spektralne promjene u reakcijama **L2** (lijevo) i **M2-Ib** (desno).

Linearna ovisnost  $k_{\text{obs}(1)}$  i  $k_{\text{obs}(2)}$  o koncentraciji *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] (slika 4.15) u skladu je s mehanizmom prikazanim na shemi 4.2 i jednadžbama (1) i (2) uz pretpostavku dovoljno niskih vrijednosti konstanti ravnoteže  $K_1$  i  $K_3$  koje isključuju zasićenost sustava koordinacijskim međuproduktima.<sup>124</sup> Očekivano, spektralne promjene dobivene praćenjem reakcije s **M2 $\alpha$ -Ib** ukazuju na proces koji se sastoji od jednog koraka pri kojem nastaje dipaladirani produkt **D2-Ib**. Konstante pseudo-prvog reda ( $k_{\text{obs}(1)}$  i  $k_{\text{obs}(2)}$ ), koje također pokazuju linearnu ovisnost o koncentraciji *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>], određene su iz vremenski razlučenih spektralnih promjena, koristeći konsekvativni model reakcija  $A \rightarrow B$ .

Iz grafičkog prikaza ovisnosti prirodnih logaritama  $k_2K_1$  i  $k_4K_3$  o recipročnoj temperaturi pri kojoj su provedena reakcije (tzv. Eyringov prikaz) dobivene su vrijednosti termalnih aktivacijskih parametara ( $\Delta H^\ddagger$  i  $\Delta S^\ddagger$ ). Vrijednosti aktivacijskog volumena ( $\Delta V^\ddagger$ ) dobivene su iz podataka dobivenih praćenjem reakcija pri različitim tlakovima pri čemu je korišten grafički

prikaz ovisnosti prirodnog logaritma konstante brzine drugog reda reakcije,  $\ln k$ , (izračunate kao  $k_{\text{obs}}/[\text{Pd}]$ ) o primijenjenom tlaku. Dobiveni podaci (tablica 4.4) ukazali su na dobro slaganje aktivacijskog volumene reakcije druge ciklopaladacije ( $\Delta V_2^\ddagger$ ) u slučajevima kada je isti određen u reakciji **L2** s  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  kao i u reakciji **M2 $\alpha$ -Ib**, što upućuje na to da je vrijednost navedenog parametra neovisna o izvoru monociklopaladirane vrste koja podliježe drugoj reakciji ciklopaladacije.



Slika 4.15: Ovisnost konstanti brzina reakcija pseudo-prvog reda **a)** za prvu reakciju ciklopaladacije ( $k_{\text{obs}(1)}$ ) i **b)** za drugu reakciju ciklopaladacije ( $k_{\text{obs}(2)}$ ) liganda **L2** u DMF-u pri različitim temperaturama i koncentraciji  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$ .  $c(\text{L2}) = 25 \mu\text{mol dm}^{-3}$ .

Tablica 4.4: Vrijednosti kinetičkih (298 K), termalnih i tlačnih aktivacijskih parametara određenih za reakciju ciklopaladacije **L2** i **M2 $\alpha$ -Ib** u DMF-u.

spoj	$^{298}k_2K_1$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\Delta H_1^\ddagger$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_1^\ddagger$ $\text{JK}^{-1}$ $\text{mol}^{-1}$	$\Delta V_1^\ddagger$ $\text{cm}^3$ $\text{mol}^{-1}$	$^{298}k_4K_3$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\Delta H_2^\ddagger$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_2^\ddagger$ $\text{JK}^{-1}$ $\text{mol}^{-1}$	$\Delta V_2^\ddagger$ $\text{cm}^3$ $\text{mol}^{-1}$
<b>L2</b>	0,39	$62 \pm 2$	$-47 \pm 6$	$-11 \pm 2$	$^{a}0,040$	$70 \pm 1$	$-36 \pm 3$	$-8 \pm 1$
<b>M2<math>\alpha</math>-Ib</b>	–	–	–	–	0,046	$63 \pm 2$	$-60 \pm 6$	$-9 \pm 1$

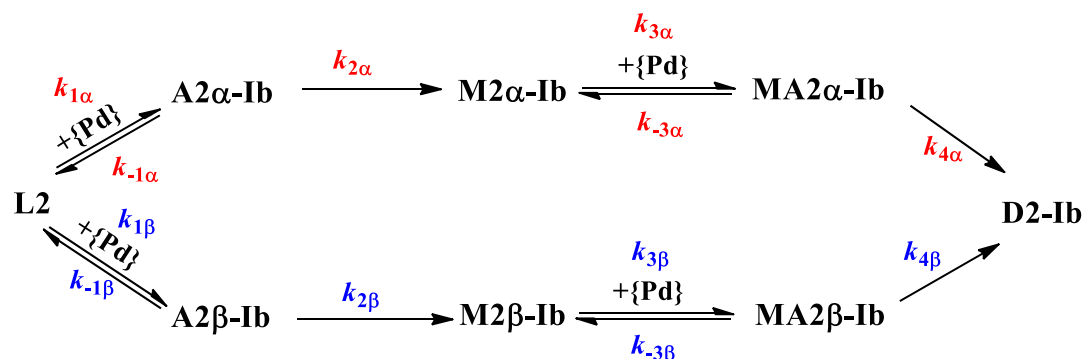
Negativne vrijednosti  $\Delta V^\ddagger$  i  $\Delta S^\ddagger$  kako za reakciju prve, tako i druge paladacije upućuju na vrlo uređeno prijelazno stanje u sporom koraku reakcije.<sup>127-130</sup> Dodatno, dobivene vrijednosti  $\Delta S^\ddagger$  niže su i od literaturno poznatih vrijednosti za reakcije u kojima sudjeluju  $\text{OAc}^-$  ili  $\text{HOAc}$ , kao koordinirajući ligandi, što je u skladu s pretpostavljenim mehanizmom.<sup>127</sup> Naime, baza sa slabijim koordinacijskim afinitetom ( $\text{OAc}^- < \text{HOAc} < \text{DMF}$ ) koja pomaže u odvlačenju protona s reakcijskog centra uzrokuje manje uređeno prijelazno stanje, što znači da u ovom slučaju DMF pomaže izlasku protona tek nakon uspostavljanja prijelaznog stanja.

Dobivene vrijednosti aktivacijskih parametara upućuju na to da je ciklometalacija **L2** i **M2 $\alpha$ -Ib** potpomognuta bazom te da se odvija elektrofilnim mehanizmom usklađene metalacije i deprotonacije (*eCMD*, *engl.* concentrated metallation and deprotonation).

### *Praćenje ciklopaladacije L2 i M $\alpha$ -Ib <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom*

Budući da se koordinacijski međuprodukti nisu mogli detektirati UV-Vis spektroskopijom, analogne reakcije praćene su <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom (dodatak 8.4., slike 8.21 i 8.22). Rezultati NMR praćenja omogućili su dobivanje koncentracijskih profila vrsta prikazanih u shemi 4.2 te su pružili detaljan uvid u reakcijsku dinamiku.

Analizom prikupljenih spektara utvrđeno je da u reakciji s **L2** prvo nastaju koordinacijski međuprodukti **A2 $\alpha$ -Ib** i **A2 $\beta$ -Ib**, koji zatim prelaze u monopaladirane vrste **M2 $\alpha$ -Ib** i **M2 $\beta$ -Ib** (slika 4.3). U spektrima je također opažen međuprodukt između prve i druge paladacije (monociklopaladirani adukt) koji se može opisati formulom [ $\{\text{PdCl}(\text{DMF})\}(\mu\text{-L2-H})\{\text{PdCl}_2(\text{DMF})\}$ ], **MA2 $\alpha$ -Ib** (slika 4.3). Nastali **MA2 $\alpha$ -Ib** drugom reakcijom paladacije prelazi u diciklopaladirani produkt **D2-Ib**. Monopaladirani adukt **MA2 $\alpha$ -Ib** opažen je i u spektrima reakcije s prekursorom **M2 $\alpha$ -Ib** kao jedini međuprodukt.

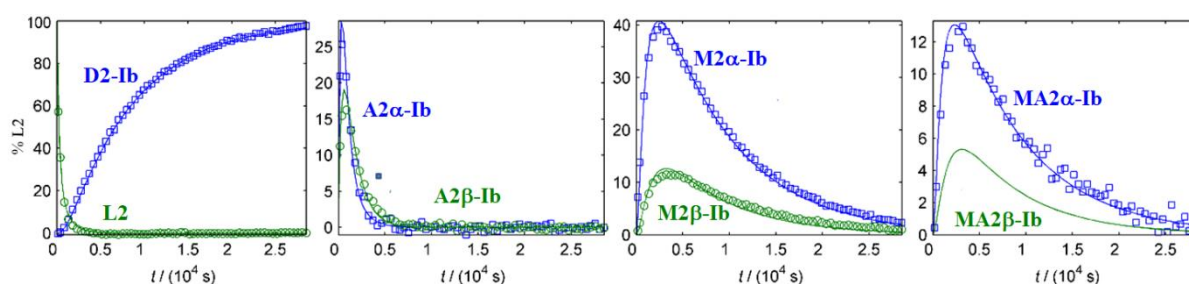


Shema 4.2: Kinetički model reakcije diciklopaladacije **L2** s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] (na shemi prikazan kao {Pd}).

Da bi se potvrdilo nastajanje alfa i beta izomera međuprodukata u reakcijama **L2**, provedeno je praćenje paladacije azobenzena **L1u** kojem su oba azo dušika i oba fenilna prstena ekvivalentna. U NMR spektrima javlja se samo jedan set signala dok se u spektrima reakcija asimetrično supstituiranog azobenzena **L2** javljaju dva, koja se pripisuju alfa i beta izomerima. Signali alfa izomera **A2 $\alpha$ -Ib** i **M2 $\alpha$ -Ib** identificirani su iz poznatih spektara izoliranih  $\alpha$ -izomera, dok su  $\beta$ -izomeri prepoznati po sličnosti s njihovim  $\alpha$ -izomerima. Signali

$\alpha$ -izomera monopaladiranog adukta **MA2 $\alpha$ -Ib** identificirani su pomoću reakcije provedene iz monopaladiranog prekursora **M2 $\alpha$ -Ib**.

Na temelju opisanih opažanja postavljen je kinetički model koji predviđa dva paralelna reakcijska puta (alfa i beta) kojima se odvija nastajanje dipaladiranog produkta (shema 4.2). U oba puta, i za mono- i za diciklopaladaciju, pretpostavlja se da je stvaranje svakog adukta reverzibilan proces, dok se prijenos protona smatra ireverzibilnim zbog uklanjanja aromatskog protona. Koncentracijski profili ukazuju na veće koncentracije  $\alpha$ -izomera u odnosu na njihove  $\beta$ -izomere, što je u skladu s preparativnim rezultatima. Opažene razlike mogle bi se pripisati većoj stabilnosti  $\alpha$ -izomera kao i njihovom bržem nastajanju u odnosu na  $\beta$ -izomere (slika 4.16). Brže nastajanje  $\alpha$ -izomera monopaladiranog međuprodukta **M2 $\alpha$ -Ib** je očekivano budući da do prve paladacije dolazi na fenilnom prstenu s elektron-donorskom skupinom. Zbog niskih koncentracija u spektrima jedino nije opažen monopaladirani adukt **MA2 $\beta$ -Ib**. Slično kao i u analognim mehanokemijskim reakcijama, u spektrima nisu uočeni signali koji bi se mogli pripisati aduktu u kojem bi ligand bio istovremeno koordiniran na dva metalna centra, iako su reakcije provedene sa suviškom paladijeva prekursora.



Slika 4.16: Eksperimentalni i izračunati koncentracijski profili za reakciju **L2** i *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]. Za **MA2 $\beta$ -Ib** nisu se mogli dobiti pouzdani eksperimentalni podaci pa je prikazana teorijska vrijednost koncentracije.

NMR spektroskopijom su dobiveni izravni dokazi da se dipaladacija odvija u četiri uzastopna koraka: i) koordinacija paladijeva atoma prekursora jednim od dva dušika azobenzena uz nastajanje adukta, ii) intramolekulska aktivacija veze C–H i stvaranje monopaladiranog azobenzena, iii) koordinacija monopaladirane vrste drugim paladijem(II) koja rezultira monopaladiranim aduktom, i iv) intramolekulska aktivacija veze C–H na drugom fenilnom prstenu azobenzena uz nastajanje dipaladiranog produkta.

NMR rezultati dodatno ukazuju da se mono- i dipaladacija azobenzena odvijaju elektrofilnim usklađenim mehanizmom metalacije i deprotonacije (*eCMD*)<sup>128-130</sup> koji uključuje

elektrofilni napad metala na *orto* ugljik fenilnog prstena što rezultira pucanjem veze C–H i odvlačenjem protona od strane bazičnog otapala. Prijenos protona događa se istovremeno s nastajanjem veze Pd–C i predstavlja korak koji određuje brzinu ciklopaladacije. Dodatna potvrda da se mono- i dipaladacija azobenzena za oba reakcijska puta odvija *e*CMD, a ne standardnim CMD mehanizmom dobivena je iz sume Wibergovih redova veza Pd–C i C–H, izravno uključenih u aktivaciju veze C–H.<sup>129,130</sup>

Rezultati istraživanja u skladu su s ranije objavljenim rezultatima,<sup>37</sup> kao i s rezultatima proučavanja analognih reakcija u čvrstom stanju. Detalji kinetičkih mjerenja sadržani su u dodatku 8.7.

#### 4.2.2. Reakcije $[Pd(OAc)_2]_3$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**)

##### Sinteza **M2-IIa**

Kako bi se odredili optimalni uvjeti za sintezu monopaladiranog acetatnog kompleksa liganda **L2** (**M2-IIa**, slika 3.1) provedene su NG reakcije, LAG reakcije s DMF-om, H<sub>2</sub>O, MeCN ili HOAc, te ILAG reakcije sa NaOAc i navedenim tekućinama kao aditivima.

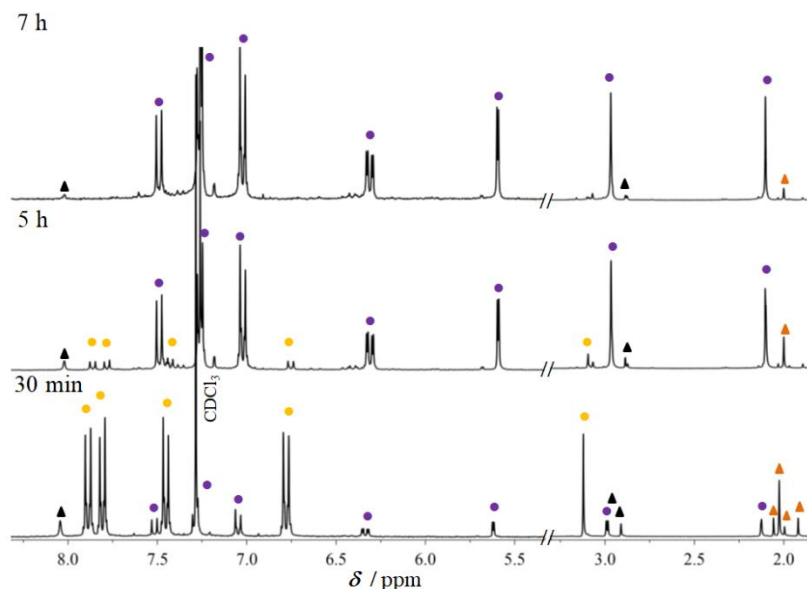
Tablica 4.5: Optimizacija sintetskih uvjeta za pripravu produkata **M2-IIa** i **D2-IIa**.

$n(\mathbf{L2}):n([\mathbf{Pd}(\mathbf{OAc})_2]_3)$	produkt reakcije	tekući aditiv	$t / \text{h}$
3:1	<b>M2-IIa</b>	-	50
3:1	<b>M2-IIa</b>	DMF	7
3:1	<b>M2-IIa</b>	H <sub>2</sub> O	8
3:1	<b>M2-IIa</b>	MeCN	15
3:1	<b>M2-IIa</b>	HOAc	30
2:3	<b>D2-IIa</b>	DMF	21
2:3	<b>D2-IIa</b>	H <sub>2</sub> O	22
3:4	<b>M2-IIa</b>	H <sub>2</sub> O	3,5
3:4	<b>D2-IIa</b>	H <sub>2</sub> O	15

NG reakcija pokazala se najdugotrajnijom (približno 50 h), dok su LAG reakcije s DMF-om i H<sub>2</sub>O kao tekućim aditivima bile najbrže. LAG reakcije s MeCN i HOAc, iako traju kraće od NG reakcija, i dalje su značajno duže od onih s DMF-om i vodom kao aditivima (tablica 4.5). Dodatak NaOAc u množinskom omjeru 1:1 u odnosu na **L2** reakcijskim smjesama značajno usporava reakcije.

Analiza <sup>1</sup>H-NMR spektara uzoraka reakcijskih smjesa prikupljenih prilikom *ex situ* praćenja ukazala je na postepeni prelazak liganda **L2** u  $\alpha$ -izomer monociklopaladiranog produkta **M2-IIa** (shema 3.1 i slika 4.17). U svim prikupljenim spektrima prisutni su samo signali reaktanata i produkta, dok signali koji bi odgovarali međuproduktima nisu uočeni. Također je

opažen nastanak octene kiseline kao nusprodukta (dodatak 8.5., slika 8.23), što upućuje da se acetatni anioni pri disocijaciji s metalnog centra protoniraju, odnosno da sudjeluje u eliminaciji protona sa supstrata.

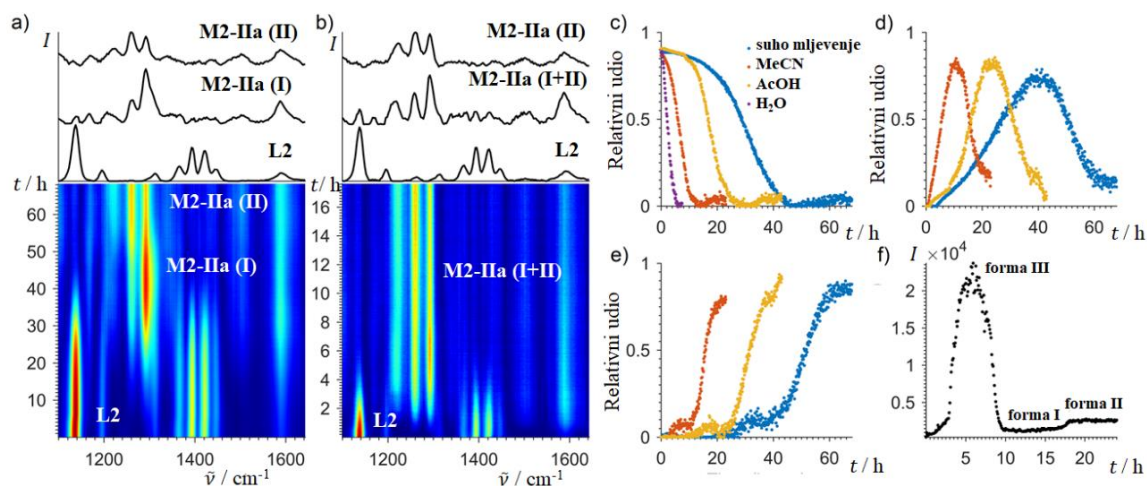


Slika 4.17:  $^1\text{H}$ -NMR spektri ( $\text{CDCl}_3$ ) praćenja LAG reakcije **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 s DMF-om kao aditivom nakon 30 min, 5 h i 7 h. Signali **L2** i **M2-IIa** označeni su žutim, odnosno ljubičastim krugovima, signali  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  narančastim, a signal DMF-a crnim trokutima.

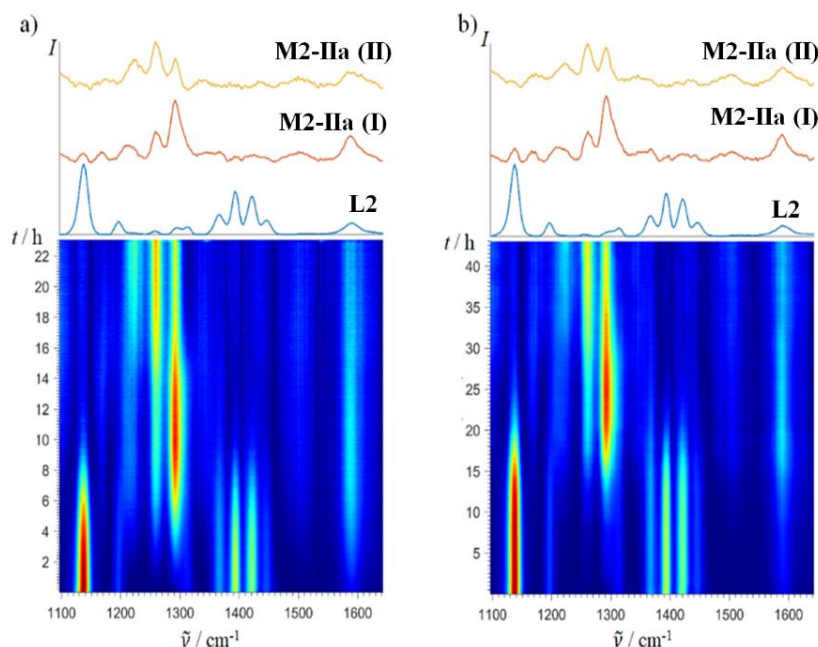
Rezultati *in situ* praćenja reakcija Raman spektroskopijom u svim istraživanim slučajevima reakcija u množinskom omjeru 3:1 također pokazuju postepeni prelaz liganda **L2** u monociklopaladirani produkt **M2-IIa**, što je u skladu s podacima dobivenim *ex situ* praćenjem iste reakcije (slike 4.18 i 4.19), uz paralelno opadanje intenziteta vrpce pri  $339\text{ cm}^{-1}$  koja je pripisana vibraciji istezanja veze C–O  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ .

Prikupljeni Raman spektri ukazali su na postojanje tri različita seta signala koji svi odgovaraju monociklopaladiranom produktu **M2-IIa**. **Forma I** nastaje u svim provedenim reakcijama, a karakteriziraju je dvije vrpce pri  $1261$  i  $1292\text{ cm}^{-1}$  koje su pripisane istežanjima veza (C–N<sub>azo</sub>)<sub>NMe2</sub> i N=N skupine. Tijekom NG reakcija prvo nastaje **forma I** koja zatim postepeno prelazi u **formu II**, koju karakteriziraju tri vrpce:  $1218$ ,  $1259$  i  $1292\text{ cm}^{-1}$ . **Forma II** ujedno je i konačni produkt svih provedenih reakcija, osim LAG reakcije s DMF-om. U tim reakcijskim uvjetima **forma II** prelazi u **formu III** za koju su karakteristične vrpce pri  $1027$ ,  $1255$  i  $1289\text{ cm}^{-1}$  (slika 4.18), a također je primijećeno da **forma III** fluorescira u čvrstom stanju pri pobudi laserskim izvorom Raman sonde (dodatak 8.5., slika 8.50).

Različite forme nije bilo moguće dalje okarakterizirati budući da IR spektri kao i difraktogrami rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima ne pokazuju razlike (dodatak 8.2. slike 8.12-13 i dodatak 8.6., slike 8.57-59).  $^1\text{H-NMR}$  spektri sve tri forme pokazuju uzorak karakterističan za **M2-IIa**, bez značajnih odstupanja (dodatak 8.4, slika 8.24).



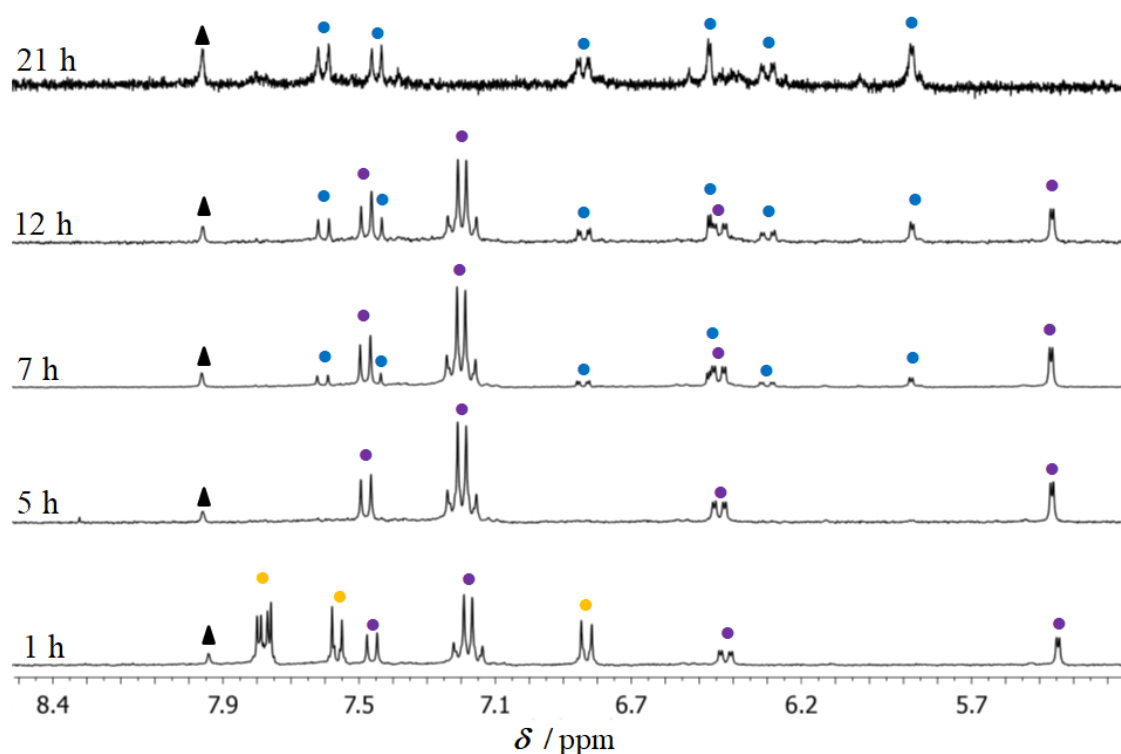
Slika 4.18: *In situ* praćenje reakcije **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u uvjetima **a)** NG i **b)** LAG s  $\text{H}_2\text{O}$ . Iznad 2D prikaza praćenja prikazani su Raman spektri pojedinih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize. Spektar druge vrste u slučaju LAG reakcije predstavlja smjesu dviju formi jer nije bilo moguće izolirati spektre čistih formi. Prikazani su i relativni udjeli **c)** **L2**, **d)** forme **I** **M2-IIa**, **e)** forme **II** **M2-IIa** i **f)** intenzitet fluorescencije LAG reakcije s DMF-om mjereno pri  $1700\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 4.19: *In situ* praćenje LAG reakcije **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 s: **a)** MeCN i **b)** HOAc kao tekućim aditivima. Iznad 2D grafičkog prikaza prikazani su spektralni doprinosi pojedinih prisutnih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize.

### Sinteza D2-IIa

Reakcijom **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 sintetiziran je diciklopaladirani kompleks **D2-IIa**. LAG reakcija s DMF-om trajala je 21 h, a s  $\text{H}_2\text{O}$  22 h. U daljnjem nastojanju ubrzavanja reakcije ispitane su sinteze u omjeru reaktanata 3:4. Za sve provedene reakcije utvrđeno je da je druga paladacija znatno sporija od prve te da se dipaladacija odvija u dva koraka. U prvom koraku nastaje alfa izomer **M2-IIa** međuprodukta, što potvrđuje regioselektivnost ciklopaladacije.

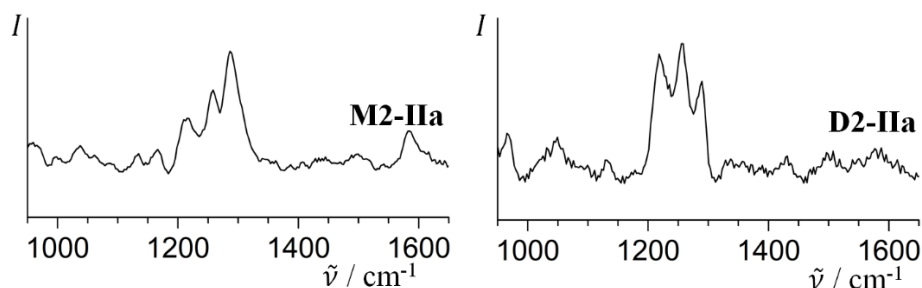


Slika 4.20: Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektara ( $\text{DMSO}-d_6$ ) praćenja LAG reakcije **L2** i  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 s DMF-om kao aditivom nakon 1, 5, 7, 12 i 21 h. Signali **L2** označeni su žutim, **M2-IIa** ljubičastim, **D2-IIa** plavim krugovima, a signali DMF-a crnim trokutima.

*Ex situ* analiza uzoraka reakcijske smjese  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopijom pokazala je da prvo nastaje **M2-IIa**, a da **D2-IIa** počinje nastajati tek kada je većina **L2** prevedena u **M2-IIa** (slika 4.20, dodatak 8.4, slika 8.25). Praćenjem reakcije u množinskom omjeru reaktanata 3:4 s  $\text{H}_2\text{O}$  kao aditivom, ustanovljeno je da međuprodukt **M2-IIa** nastane nakon 3,5 h, dok je za sintezu **D2-IIa** u istim uvjetima potrebno 15 h.

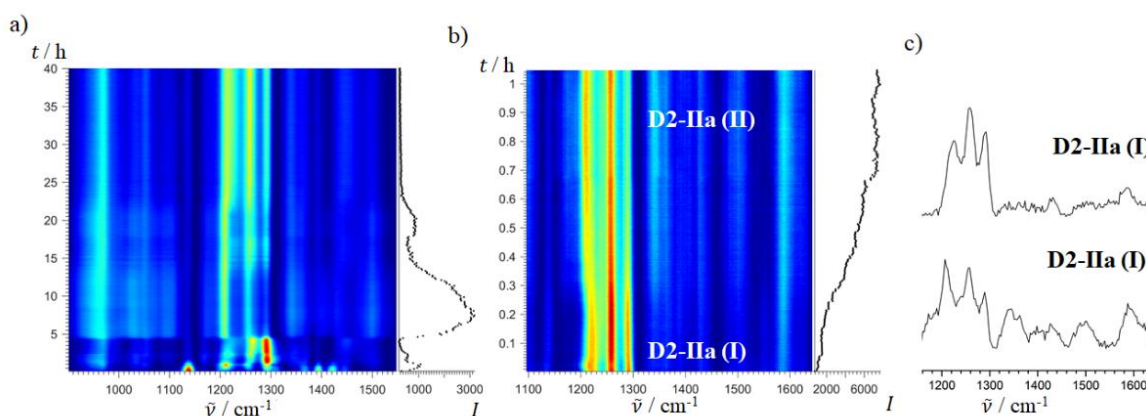
Raman spektri **M2-IIa** i **D2-IIa** u većoj se mjeri preklapaju, što je onemogućilo detaljniju analizu nastajanja **D2-IIa** Raman spektroskopijom (slika 4.21).





Slika 4.21: Normalizirani Raman spektri produkata reakcija **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ .

Detaljnijom analizom Raman spektara ustanovljeno je da u LAG reakcijama s  $\text{H}_2\text{O}$  i DMF-om nastaju različite forme spoja **D2-IIa** koje karakterizira mali pomak vrpce pri  $1293 \text{ cm}^{-1}$  kao i različiti intenziteti ostalih prisutnih vrpca. LAG reakcijom s  $\text{H}_2\text{O}$  nastaje **forma I**, a s DMF-om u trajanju od 21 h nastaje **forma II**, koja daljnjim mljevenjem prelazi u **formu I** (slika 4.22). **Formu I** je također moguće dobiti ispiranjem **forme II** vodom, a **formu II** je moguće prirediti mljevenjem **forme I** produkta **D2-IIa** uz dodatak DMF-a (dodatak 8.2, slika 8.14, dodatak 8.5., slike 8.51 i 8.52, dodatak 8.6., slika 8.60).



Slika 4.22. a) 2D prikaz praćenja sinteze **D2-IIa** LAG reakcijom **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 s DMF-om kao aditivom (lijevo) i intenziteti fluorescencije u čvrstom stanju za vrijeme mjerenja pri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (desno), b) 2D prikaz praćenja transformacije **forme I** spoja **D2-IIa** dobivenog LAG reakcijom s  $\text{H}_2\text{O}$  u **formu II** nakon dodatka  $15 \mu\text{L}$  DMF-a u reakcijsku smjesu (lijevo), te intenziteti fluorescencije u čvrstom stanju za vrijeme mjerenja pri  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (desno) koji pokazuju da **forma II** fluorescira jače od **forme I** c) Raman spektri različitih formi spoja **D2-IIa**.

### Sinteza **M1-IIa**

Monopaladirani kompleks **M1-IIa** je također sintetiziran LAG reakcijom **L1** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 uz dodatak  $15 \mu\text{L}$  DMF-a, a reakcija je dovršena nakon 12 h. Reakcija **L1** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 također rezultira monopaladiranim

kompleksom i neizreagiranim  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , čak i nakon dugotrajnog mljevenja (72 h). Diciklopaladirani acetatni kompleks **D1-IIa** ovom metodom nije bilo moguće prirediti zbog slabe reaktivnosti nesupstituiranog azobenzena prema dipaladaciji s acetatnim prekursorom.

### *Sinteze u otopini*

Reakcija **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u omjeru 3:1 u DMF-u rezultira dominantno  $\alpha$ -izomerom monopaladiranog **M2-IIa** koji je onečišćen diciklopaladiranim **D2-IIa**. Ovaj rezultat upućuje na veću reaktivnost **L2** prema diciklopaladaciji u otopinu u odnosu na analognu reakciju u mehanokemijskim uvjetima. Da bi se osigurao nastanak samo monopaladiranog produkta u DMF-u, reakcije su provedena sa suviškom (10%) liganda u odnosu na  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , što je zahtijevalo dodatno ispiranje produkta acetonom nakon izolacije kako bi se uklonio ostatak neizreagiranih liganda. Reakcijom **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 u DMF-u nastao je dipaladirani produkt što je potvrđeno  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopijom. Jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski pokus dobiveni su prekrizacijom iz THF-a pri čemu spoj kristalizira kao monosolvat, **D2-IIa**·THF, s jednom molekulom THF-a u asimetričnoj jedinici. Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka potvrđeno je da mehanokemijskom sintezom nastaje isti produkt kao i u reakciji u otopini (dodatak 8.2., slika 8.8).

Reakcijom **L1** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u otopini priređen je samo monociklopaladirani **M1-IIa**. Iskorištenje reakcije je niže nego u analognoj mehanokemijskoj reakciji zbog izrazite topljivosti produkta u DMF-u, a produkt nastaje neovisno o omjeru reaktanata, kao i u slučaju mehanosinteze. Usporedba difraktograma praškastih uzoraka pokazala je da u uvjetima mehanokemijske sinteze i sinteze u otopini nastaje isti produkt, a usporedbom s difraktogramom simuliranom iz podataka za jedinični kristal potvrđeno je da se radi o monociklopaladiranom, dimernom *transoidnom* kompleksu (dodatak 8.2., slika 8.9).

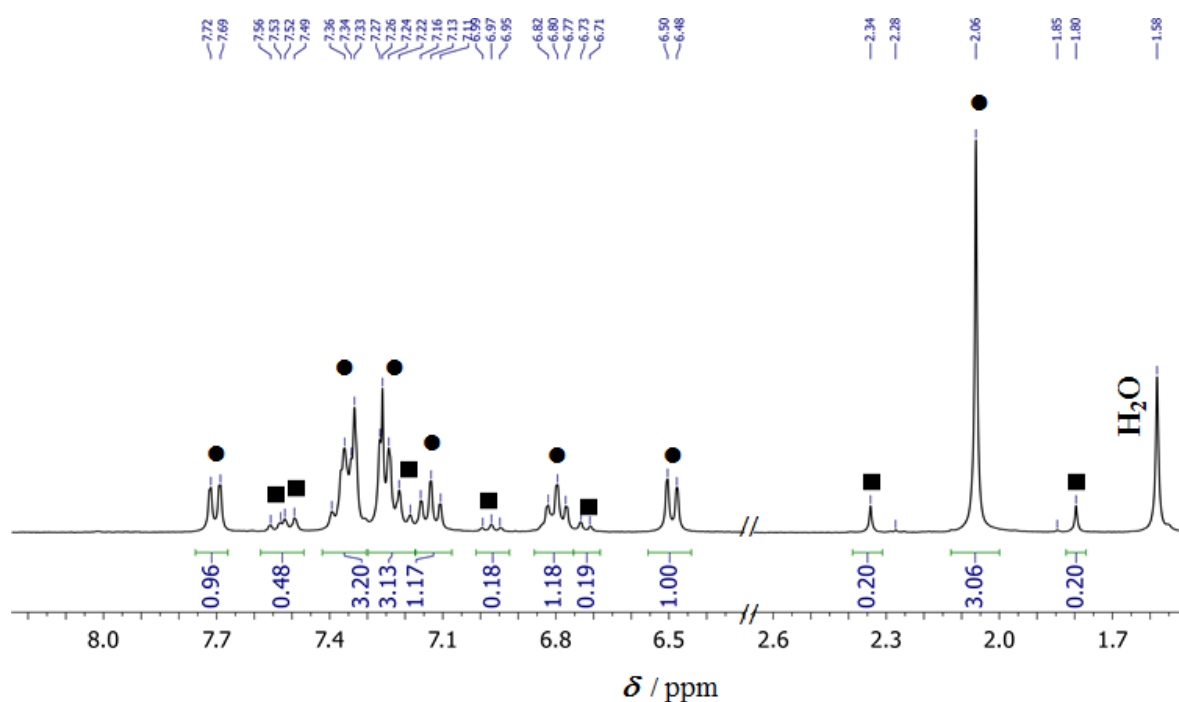
Sinteze u LAG uvjetima u svim slučajevima su trajale puno kraće od analognih reakcija u otopini i rezultirale su većim iskorištenjima. Navedena mehanokemijska metoda za pripremu **M2-IIa** pokazala se boljom od sinteze u otopini budući da nije zahtijevala dodatno pročišćavanje nastalog produkata (osim ispiranja vodom kako bi se uklonila octena kiselina nastala kao nusprodukt reakcije), a produkt nije bio onečišćen diciklopaladiranim spojem kao što je slučaj s reakcijom u otopini. Također se pokazalo da i u ostalim navedenim slučajevima

LAG reakcije s DMF-om ili H<sub>2</sub>O traju znatno kraće od analognih reakcija u otopini te rezultiraju istovjetnim produktima koji su dobiveni u većem iskorištenju.

U nastojanju da se priredi adukt **L2** s [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, koji bi trebao biti međuprodukt u reakciji ciklopaladacije, iskušane su reakcije u diklormetanu, kloroformu, acetonitrilu i acetonu. U svim slučajevima izoliran je isključivo monociklopaladirani **M2-IIa**, onečišćen reaktantima, bez naznaka nastajanja adukata.

### Identifikacija produkata

Nastajanje ciklopaladiranih spojeva mehanokemijskim reakcijama potvrđeno je <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom. Kod monociklopaladiranih spojeva **M1-IIa** i **M2-IIa** uočen je izostanak signala jednog protona fenilnog prstena u *orto* položaju u odnosu na azo skupinu, što je potvrdilo nastajanje organometalne veze na tom položaju, odnosno zamjenu veze C–H vezom C–Pd (slike 4.20 i 4.23, tablica 4.6). Produkt **M2-IIa**, kao i **M1-IIa**, topljiv je u većini organskih otapala, dok je **D2-IIa** topljiv samo u otapalima koja su dobri donori elektronskih parova, pa je njegov NMR spektar snimljen u DMSO-*d*<sub>6</sub>. Svi signali su dobro razlučeni unatoč slabijoj topljivosti spoja, što je omogućilo asignaciju svih rezonantnih signala.



Slika 4.23: <sup>1</sup>H-NMR spektar **M1-IIa** u CDCl<sub>3</sub>. Signali pripisani *transoidnom* izomeru označeni su krugovima, a signali koji su pripisani *cisoidnom* izomeru kvadratima. Aromatski dio spektra je uvećan.

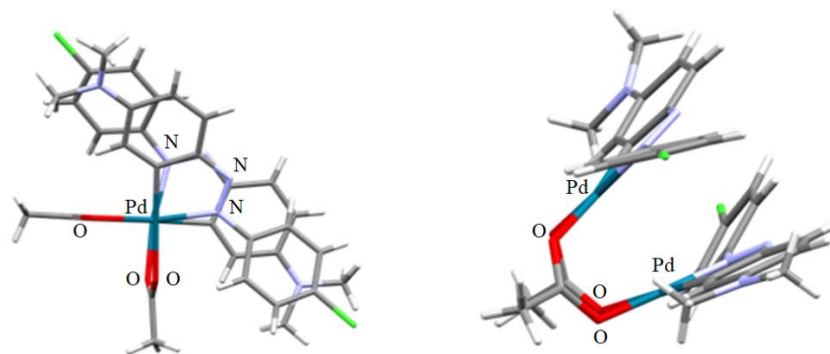
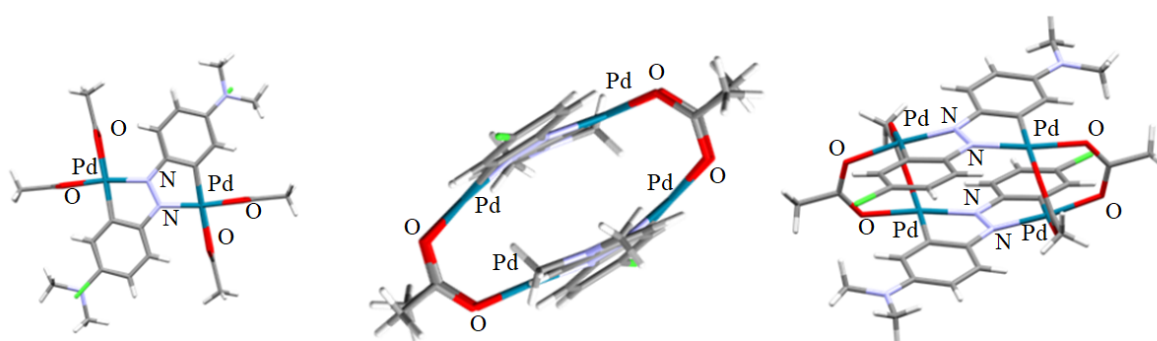
Spektar **M1-IIa** u  $\text{CDCl}_3$  sastoji se od dva seta signala koji odgovaraju monociklopaladiranom dimernom acetatnom produktu, a pripisani su *cisoidnom* i *transoidnom* izomeru (slika 4.23, tablica 4.6). Spektar istog produkta otopljenog u  $\text{DMSO}-d_6$  sastoji se samo od jednog seta signala, no svi su prošireni i nerazlučeni što upućuje na brzu uspostavu ravnoteže između dimernih **M1-IIa** i monomernih **M1-Ia** formi monociklopaladiranog kompleksa u otopini DMSO-a. Monomerne vrste **M1-Ia** nastaju cijepanjem acetatnih mostova DMSO-om te vezanjem DMSO-a na svaki atom paladija. **M1-IIa** je poznat,<sup>78,111</sup> a spektroskopski podaci produkta dobivenog u uvjetima mehanokemijske sinteze su u skladu s podacima objavljenim u literaturi.

Tablica 4.6:  $^1\text{H-NMR}$  podaci ( $\delta$ / ppm,  $J$ / Hz, 600 MHz, 25 °C) za **M1-IIa**, **M2-IIa** i **D2-IIa**.

proton	$\text{CDCl}_3$			$\text{DMSO}-d_6$	
	<b>M1-IIa</b> ( <i>transoidni</i> )	<b>M1-IIa</b> ( <i>cisoidni</i> )	<b>M2-IIa</b> ( <i>transoidni</i> )	<b>M2-IIa</b> ( <i>transoidni</i> )	proton <b>D2-IIa</b> ( <i>cisoidni</i> )
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	2,08 s, 3H	2,34 s, 3H 1,79 s	2,03 s, 3H	2,03 s, 3H	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ 2,07 s, 3H 2,29 s, 3H
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-		2,97 s, 6H	2,95 s, 6H	$\text{N}(\text{Me})_2$ 3,19 s, 6H
<b>H-3</b>	6,49 dd, 1H $J=7,8; 1,3$	6,72 dt, 1H $J=7,5; 1,2$	5,59 ds, 1H $J=2,6$	5,47 d, 1H $J=2,5$	<b>H-3</b> 5,87 ds, 1H $J=2,4$
<b>H-4</b>	6,80 dt, 1H $J=7,6; 1,4$	6,97 dt, 1H $J=7,5; 1,2$	-	-	<b>H-5</b> 6,29 dd, 1H $J=9,4, 2,4$
<b>H-5</b>	7,14 dt, 1H $J=7,5; 1,1$	preklopljen <sup>a</sup>	6,31 dd, 1H $J=8,9; 2,6$	6,44 dd, 1H $J=9,0$	<b>H-6</b> 7,60 d, 1H $J=9,5$
<b>H-6</b>	7,7 dd, 1H $J=7,5; 1,1$	7,55 dd, 1H $J=7,7; 1,4$	7,50 d, 1H $J=9,0$	6,48 d, 1H $J=9,0$	<b>H-9</b> 6,46 ds, 1H $J=2,1$
<b>H-8,12</b>	7,34 d, 2H $J=8,1$	7,51 d, 2H $J=8,1$	7,03 d, 2H $J=8,8$	7,17 d, 2H $J=9,0$	<b>H-11</b> 6,83 dd, 1H $J=8,6, 2,2$
<b>H-9,11</b>	7,25 t, 2H $J=7,9$	7,19 t, 2H $J=7,9$	7,27 d, 2H $J=8,8$	7,22 d, 2H $J=9,0$	<b>H-12</b> 7,44 d, 1H $J=8,7$
<b>H-10</b>	7,37 t, 1H $J=7,9$	preklopljen <sup>a</sup>	-	-	-

<sup>a</sup> Signal je djelomično preklopljen sa signalom *transoidnog* izomera.

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnim kristalima određena je molekulska struktura produkata **M2-IIa** i **D2-IIa** čime je potvrđeno da se u oba slučaja radi o dimernim kompleksima u kojima su ciklopaladirane podjedinice premoštene acetatnim mostovima. U slučaju **M2-IIa** potvrđen je nastanak *transoidnog*, a u slučaju **D2-IIa** *cisoidnog* izomera, što je u skladu s literaturno poznatim analognim ciklopaladiranim spojevima (slike 4.24 i 4.25).

Slika 4.24: Molekulska struktura produkta **M2-IIa**.Slika 4.25: Molekulska struktura produkta **D2-IIa**.

### *Mehanizam ciklopaladacije*

Do sada pretpostavljeni mehanizmi aktivacije veze C–H  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  temelje se na aktivaciji veze C–H metalom koji se ponaša poput Lewisove kiseline, uz nastajanje agostičnog kompleksa i istovremenom prihvaćanju protona od strane vezanog acetata preko intramolekulske vodikove veze. Reakcija započinje koordiniranjem liganda ili korištenog aditiva na metalni centar što dovodi do narušavanja trimerne strukture  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  pri čemu mogu nastati trimerne, dimerne ili monomerne acetatne vrste.<sup>113,120-122</sup>

Budući da tijekom praćenja reakcija nisu uočeni koordinacijski međuproducti, dobiveni rezultati upućuju da je cijepanje trimernog  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  znatno sporije od izlaska *orto*-protona s fenilnog prstena liganda, što je u skladu s prethodnim istraživanjima paladacije *N*-donorskih liganada.<sup>113-115</sup> Dodani tekući aditivi ubrzavaju reakciju ciklopaladacije pa je pretpostavljeno da sudjeluju u cijepanju acetatnog trimera. Očekivano je da će cijepanje trimera, a time i reakcija biti brže što je korišteni aditiv jača baza. Kako bi se ispitala ova teza, jačina baza

korelirana je s trajanjem reakcija (odabrana je Gutmannova skala bazičnosti<sup>118,119</sup>). Pokazalo se da utjecaj tekućih aditiva ne ovisi samo o njihovoj bazičnosti, već da je njihova uloga bitno složenija, budući da čak i dodatak octene kiseline ubrzava reakciju. DMF i H<sub>2</sub>O ne samo da mogu cijepati acetatni trimer, već mogu sudjelovati u prijenosu protona sa supstrata na vezani acetatni ligand prilikom aktivacije veze C–H.<sup>120-122</sup> Budući da octena kiselina ne cijepa acetatni trimer, ubrzanje reakcije u kojoj je korištena može se objasniti upravo time što olakšava prijenos protona s liganda na acetatni anion.

Kako bi se ispitao utjecaj korištenih aditiva na cijepanje acetatnog trimera, provedeni su pokusi u kojima je ista količina [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> korištena za sintezu **M2-IIa** mljevena s 15 µL svakog tekućeg aditiva. Analiza IR spektara reakcijskih smjesa (dodatak 8.6, slika 8.61) snimljenih nakon dva sata mljevenja ukazala je na postojanje vrlo male količine različitih acetatnih vrsta u slučajevima kada su kao aditivi korišteni DMF i H<sub>2</sub>O, dok u difraktogramima praškastih uzoraka nisu detektirane nove faze (dodatak 8.2., slika 8.10). Ako se u obzir uzme amorfizacija uzorka mljevenjem, za koju je potrebno oko 15 min, što je potvrđeno neovisnim pokusom mljevenja samog [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, difraktogrami reakcijskih smjesa se poklapaju s difraktogramom [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> generiranim iz podataka rendgenske strukturne analize. Također valja istaknuti da nije opažen ni u literaturi opisan produkt hidrolize paladijevog(II) acetata, [Pd<sub>3</sub>(μ-OH)(μ-OAc)<sub>5</sub>].

Iz literature je poznato da u otopini smjese [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> i NaOAc u octenoj kiselini postoje monomerne i dimerne acetatne vrste. Budući da su reakcije u kojima je u reakcijsku smjesu dodan tekući aditiv i dodatno NaOAc puno sporije od analognih LAG reakcija, pretpostavljeno je da u LAG reakcijama ne dolazi do cijepanja acetatnog trimera na dimerne ili monomerne vrste, već da one nastaju kada se u reakcijsku smjesu uz tekućinu doda i natrijev acetat. Ova pretpostavka je također ispitana mljevenjem [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s NaOAc. IR spektar i difraktogram praškastog uzorka reakcijske smjese nakon dva sata mljevenja (dodatak 8.2., slika 8.11, dodatak 8.6., slika 8.62) ukazuju na nastanak nove vrste koja nije opažena u pokusima mljevenja [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s tekućim aditivima. Ovaj rezultat mogao bi objasniti usporavanje reakcije ciklopaladacije na način da reakcijom [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> s NaOAc nastaje nova vrsta koja nije podložna ciklopaladaciji.

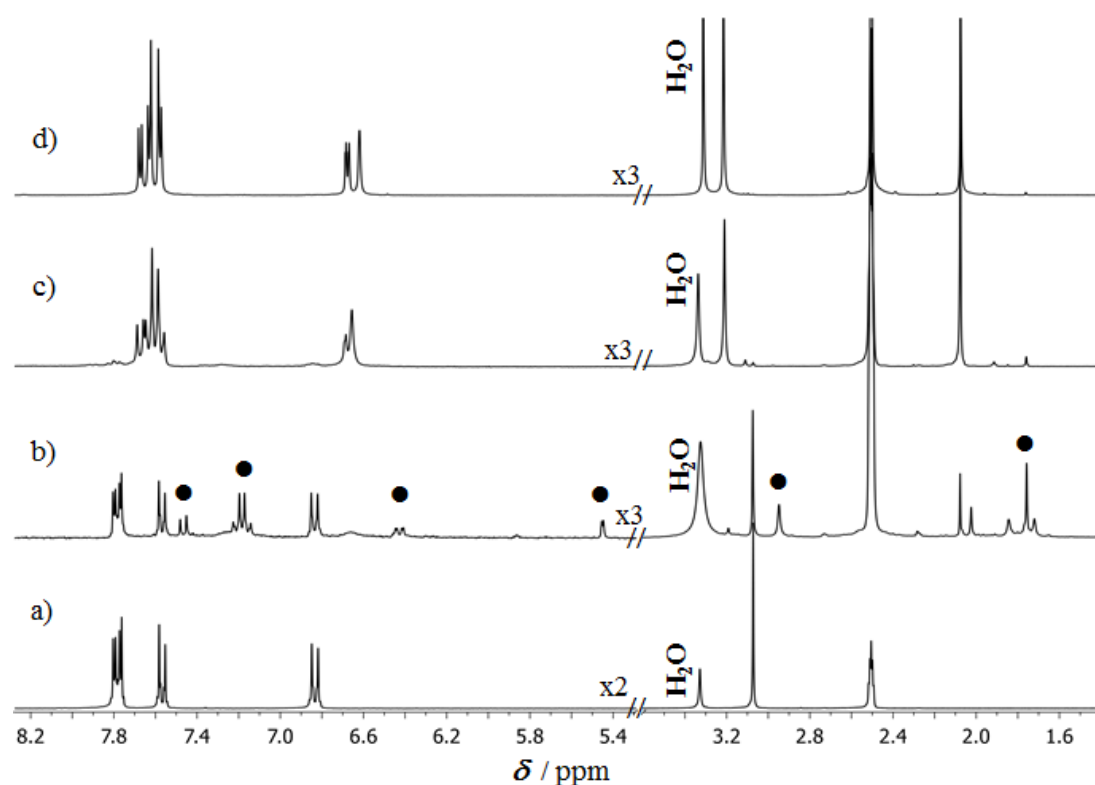
Na temelju provedenih pokusa može se zaključiti da na cijepanje acetatnog trimera u reakcijama mljevenja s tekućim aditivima u najvećoj mjeri utječe koordiniranje azobenzena pri čemu vjerojatno nastaju trimerni međuproducti koje nije moguće detektirati spektroskopskim

metodama, pa njihova priroda ostaje neistražena. Takvi trimerni međuproducta vjerojatno ulaze u reakciju ciklopaladacije, a dodani tekući aditivi sudjeluju u prijenosu protona s azobenzena na vezani acetatni ligand koji je njegov krajnji akceptor u svim provedenim reakcijama.

#### 4.2.3. Reakcije $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$ s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**)

##### Sinteza **M2 $\alpha$ -Ic**

NG reakcija **L2** i  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$  u množinskom omjeru 1:1 slično reakcijama s  $PdCl_2$  nije dovela do čistog monociklopaladiranog produkta iz istog razloga - proton koji disocira s azobenzena prilikom aktivacije C–H veze u kombinaciji s tetrafluoroboratnim anionom uzrokuje dovoljno kisele uvjete za kidanje novonastale C–Pd veze što pogoduje povratnoj reakciji. Dodatno, reakcijska smjesa postane ljepljiva zbog oslobođenog acetonitrila, što otežava miješanje reakcijske smjese.



Slika 4.26:  $^1H$ -NMR spektri ( $DMSO-d_6$ ) IAG reakcije **L2** s  $[Pd(MeCN)_4][BF_4]_2$  u množinskom omjeru 1:1: **a)** **L2**, **b)** uz dodatak NaOAc u množinskom omjeru 1:1 u odnosu na **L2** (signali **M2 $\alpha$ -IIa** označeni su crnim krugovima), **c)** uz dodatak i NaOAc i  $NaBF_4$  u množinskom omjeru 1:1 u odnosu na **L2**, **d)** prekrizalizirani produkt reakcije pod (c), **M2 $\alpha$ -Ic**.

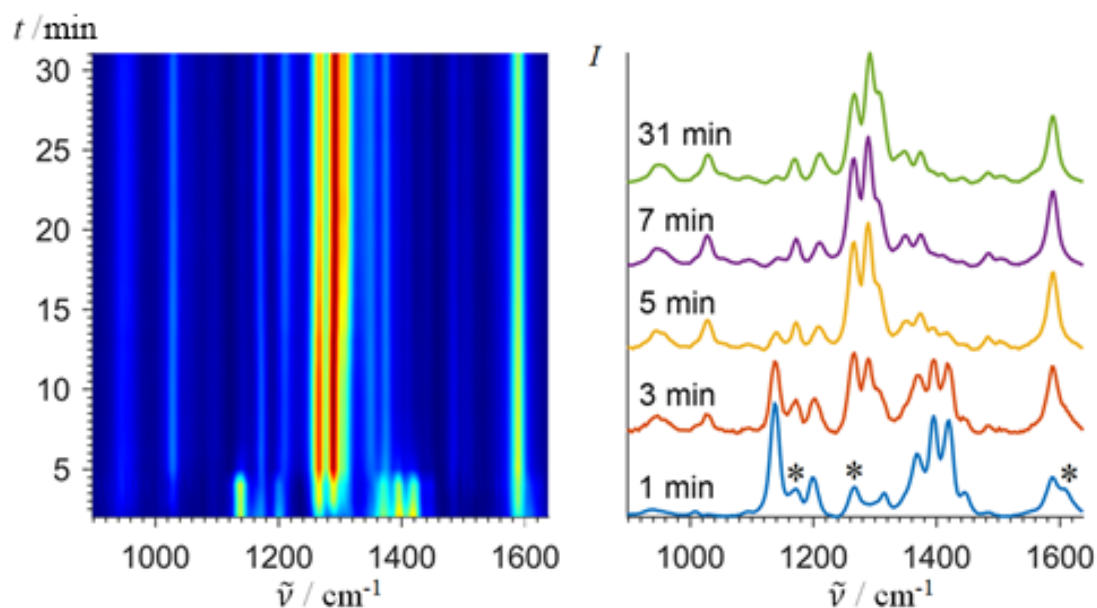
Dodatak NaOAc u množinskom omjeru 1:1 u odnosu na **L2** u reakcijsku smjesu omogućio je pripremu monociklopaladiranog kompleksa, no reakcijska smjesa je i dalje bila ljepljiva zbog velike količine oslobođenog acetonitrila (dvije molekule po jedinki  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ ). Reakcijom s **L2** u ovim uvjetima nije dobiven **M2 $\alpha$ -Ic**, već nastaje **M2-IIa**, budući da se acetati, koji se nalaze u reakcijskoj smjesi, koordiniraju na metalni centar prevodeći ga tako u monociklopaladirani acetatni kompleks (slika 4.26). Kako se u reakcijsku smjesu ne bi unosile nove kemijske vrste koje se potencijalno mogu koordinirati na Pd(II), a opet, kako bi se postigli uvjeti suhog mljevenja, i smanjio utjecaj natrijevog acetata, dodan je i NaBF<sub>4</sub> u množinskom omjeru 1:1 u odnosu na **L2**. U takvim uvjetima reakcija pripreme monociklopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ic** traje 25 minuta (slika 4.26). Njegov analog s ligandom **L1**, **M1-Ic**, dobiven je na isti način, a reakcija je trajala 45 min.

*In situ* praćenje IAG reakcije **L2** i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  s NaOAc i NaBF<sub>4</sub> Ramanovom spektroskopijom otkrilo je vrlo brzo nastajanje **M2 $\alpha$ -Ic** (opaža se već unutar prvih 5 minuta reakcije). Pažljivom analizom spektara opažene su tri nove vrpce (1172, 1267 i 1609 cm<sup>-1</sup>) koje bi mogle odgovarati koordinacijskom međuprojektu (slika 4.27). Kako bi se provjerilo nastajanje koordinacijskog međuprojekta **A2 $\alpha$ -Ic**, snimljen je <sup>1</sup>H-NMR spektar u MeCN-*d*<sub>3</sub> reakcijske smjese nakon jedne minute mljevenja. Analiza spektra otkrila je prisutnost signala koji odgovaraju supstratu **L2**, dva seta signala od po četiri dubleta s omjerom integrala cca. 2:1 koji se pripisuju  $\alpha$  i  $\beta$ -izomerima koordinacijskog međuprojekta, **A2 $\alpha$ -Ic** (slika 4.28), te vrlo slabe signale monociklopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ic**.

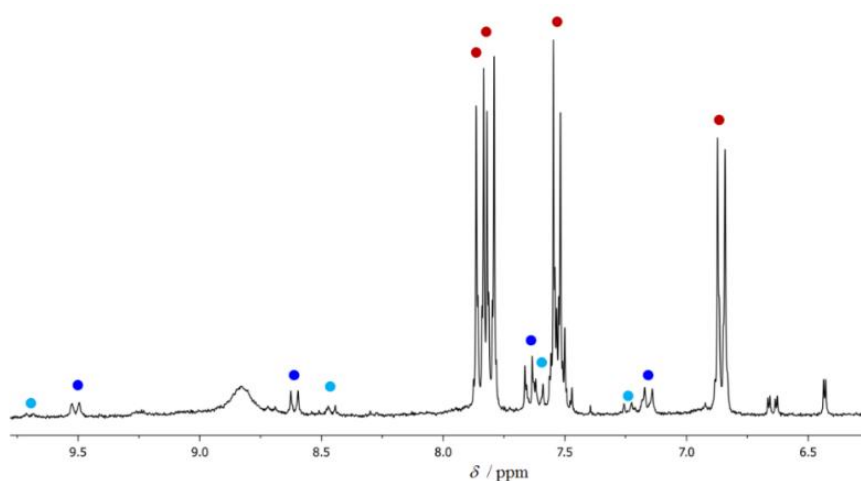
Navedeni rezultati upućuju da se stvaranje **M2 $\alpha$ -Ic** najvjerojatnije odvija preko koordinacijskog međuprojekta, odnosno preko njegovog  $\alpha$ -izomera. Budući da nastajanje  $\beta$ -izomera monociklopaladiranog kompleksa nije uočeno, pretpostavljeno je da  $\beta$ -izomer **A2 $\beta$ -Ic** prelazi u  $\alpha$ -izomer koji zatim ulazi u reakciju ciklopaladacije.

Reakcije **L2** i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u množinskom omjeru 1:2 uz dodatak i NaOAc i NaBF<sub>4</sub> u množinskim omjerima 2:1 u odnosu na **L2** nisu rezultirale diciklopaladiranim produktom ni nakon dvadeset sati mljevenja, a reakcijska smjesa bila je zalijepljena za reakcijsku posudu zbog velike količine oslobođenog otapala koordiniranog na metalni centar polaznog spoja. Iskušane su i reakcije u otopini, u acetonitrilu na sobnoj temperaturi u množinskom omjeru 1:1 i 1:2. Iako je po boji otopine (ljubičasta kod omjera 1:1 i plava kod omjera 1:2) zaključeno da ciljani produkti barem djelomično nastaju, njihova izolacija bila je znatno otežana zbog vrlo visoke topljivosti.





Slika 4.27: 2D prikaz praćenja IAG reakcije **L2** i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u množinskom omjeru 1:1 s NaOAc i  $\text{NaBF}_4$  (**lijevo**) i odabrani Raman spektri iz istog *in situ* praćenja reakcije (**desno**). U spektru koji odgovara reakcijskom vremenu od jedne min, zvjezdicom su označeni signali pripisani koordinacijskom međuproduktu.

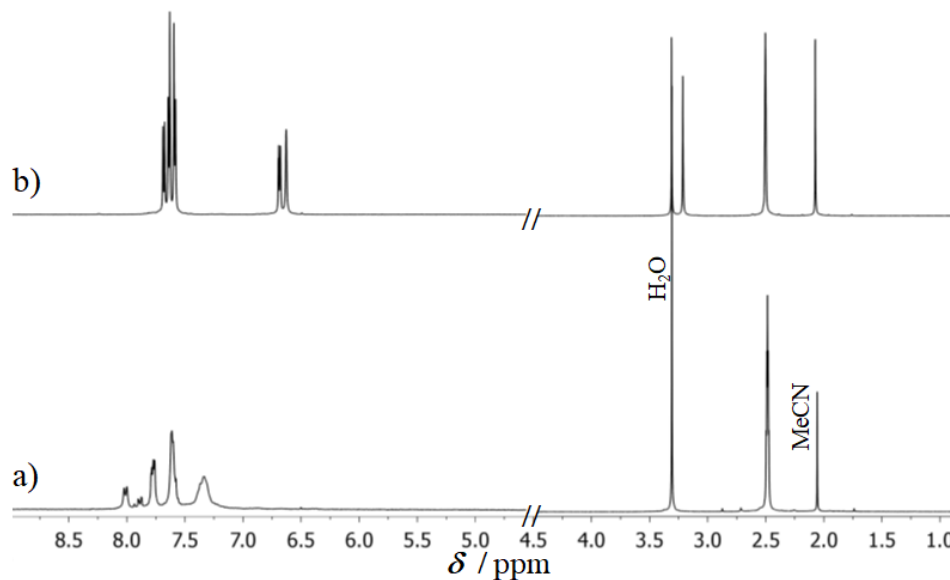


Slika 4.28: Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektra reakcijske smjese IAG reakcije **L2** i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u omjeru 1:1 s NaOAc i  $\text{NaBF}_4$  nakon jedne min mljevenja. Signali **L2** označeni su crvenim krugovima, a signali koordinacijskog međuprodukta tamno ( $\alpha$ -izomer) i svjetlo ( $\beta$ -izomer) plavim. Spektar je snimljen u  $\text{MeCN}-d_3$  odmah nakon otapanja uzorka.

### Identifikacija produkata

Priređeni monociklopaladirane kompleksi dobro su topljivi u organskim otapalima, a djelomično su topljivi i u vodi. Spektar **M1-Ic** snimljeni u  $\text{DMSO}-d_6$  nešto je lošije razlučen

zbog preklapanja signala, dok je spektar **M2 $\alpha$ -Ic** vrlo dobro razlučen, što je omogućilo asignaciju svih protona (slika 4.29, tablica 4.7).



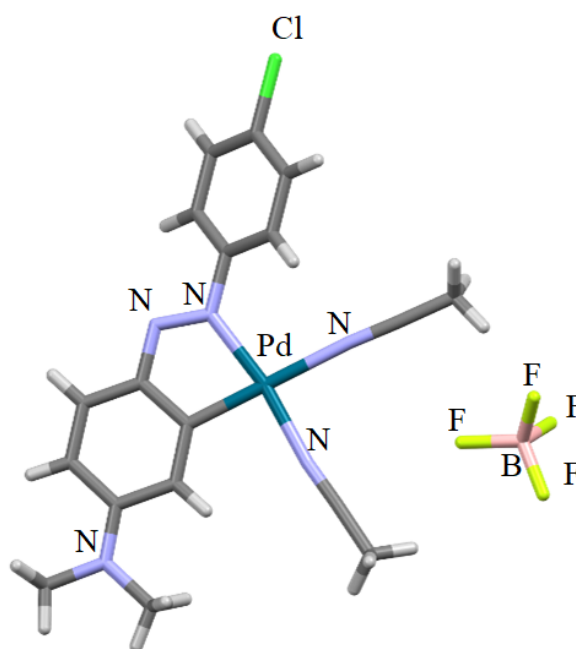
Slika 4.29:  $^1\text{H}$ -NMR spektri ( $\text{DMSO-}d_6$ ): **a) M1-Ic** i **b) M2 $\alpha$ -Ic**. Aromatski dijelovi spektara su uvećani.

Tablica 4.7:  $^1\text{H}$ -NMR podaci ( $\delta$  / ppm,  $J$  / Hz, 600 MHz, 25 °C,  $\text{DMSO-}d_6$ ) za **M1-Ic** i **M2 $\alpha$ -Ic**.

proton	M1-Ic	M2 $\alpha$ -Ic
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-	3,21 s, 6H
<b>H-3</b>	7,25-7,45 m	6,63 ds, 1H $J=2,3$
<b>H-4</b>	7,25-7,45 m	-
<b>H-5</b>	7,25-7,45 m	6,68 dd, 1H $J=9,0, 2,3$
<b>H-6</b>	8,04 d, 1H $J=7,4$	7,68 d, 1H $J=9,0$
<b>H-8,12</b>	7,72-7,82 m	7,58 d, 1H $J=8,7$
<b>H-9,11</b>	7,55-7,68 m	7,63 d, 1H $J=8,7$
<b>H-10</b>	7,55-7,68 m	-

Monopaladiranom produktu **M2 $\alpha$ -Ic** je metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu dobivenom prekrizacijom iz acetonitrila, određena kristalna i molekulska struktura kojom je potvrđeno nastajanje  $\alpha$ -izomera monociklopaladiranog

kompleksa s dva acetonitrila koordinirana na metalni centar i slobodnim tetrafluoroboratnim anionom, (slika 4.30).



Slika 4.30: Molekulska struktura produkta **M2 $\alpha$ -Ic**.

Dobiveni rezultati otkrivaju visoku reaktivnost ionskog prekursora koji se brzo koordinira na azo-dušik azobenzena, a nastali koordinacijski međuprodukti lako se transformiraju u monopaladirani produkt **M2 $\alpha$ -Ic** (slika 4.27). Slično reakcijama prekursora klorida, prisutnost koordinacijskog međuprodukta sugerira da je proces aktivacije veze C–H sporiji od stvaranja adukta **A2 $\alpha$ -Ic**.

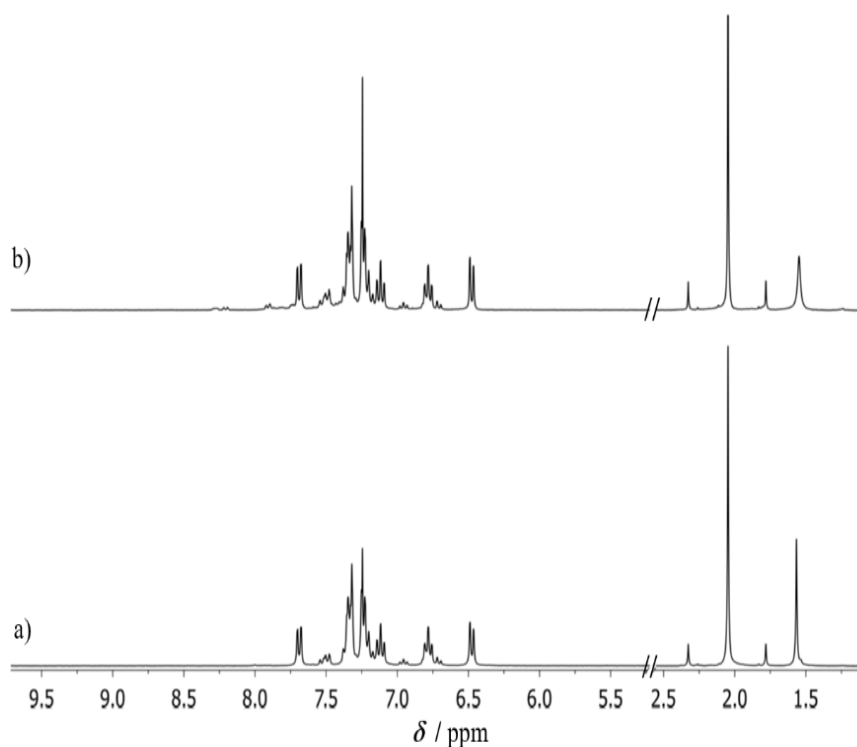
### 4.3. Reakcije starenja

#### 4.3.1. Reakcije $[Pd(OAc)_2]_3$ s azobenzenom (**L1**), 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzenu-4-sulfonatnom (**L3**)

Reakcije ciklopaladacije liganada **L1-L3** s  $[Pd(OAc)_2]_3$  provedene su metodom starenja, odnosno izlaganjem usitnjene smjese liganda i  $[Pd(OAc)_2]_3$  pari DMF-a na sobnoj temperaturi i pri vlažnosti zraka od 40-60%. DMF je odabran na temelju rezultata praćenja reakcija ciklopaladacije acetatnim prekursorom paladija(II) u mehanokemijskim uvjetima, gdje se pokazao kao najdjelotvorniji tekući aditiv.

Reakcijom **L1** s  $[Pd(OAc)_2]_3$  neovisno o množinskim omjerima (3:1 ili 2:3) nastaje isključivo monociklopaladirani **M1-IIa**, koji je istovjetan produktu dobivenom

mehanokemijskom sintezom, što je potvrđeno usporedbom  $^1\text{H-NMR}$  spektara produkta mehanokemijske reakcije i reakcije starenja (slika 4.31). Spoj je literaturno poznat, a dobiveni podaci u skladu su s objavljenim rezultatima analiza.<sup>78</sup> Konverzija **L1** u **M1-IIa** reakcijom u množinskom omjeru 3:1 trajala je 72 h.

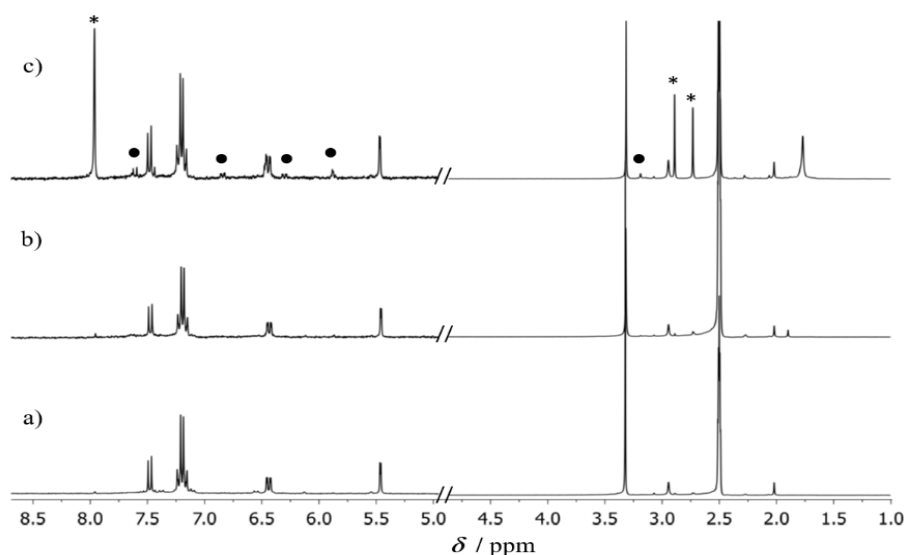


Slika 4.31: Usporedba  $^1\text{H-NMR}$  spektara spoja **M1-IIa** priređenog reakcijom s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  **a)** mehanokemijskom sintezom i **b)** reakcijom starenja. Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ . Aromatski dio je uvećan.

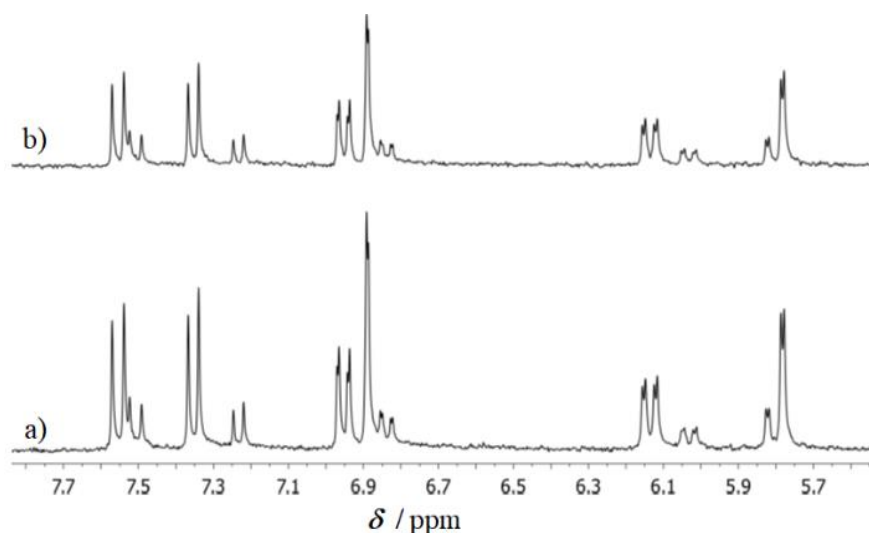
Reakcijom **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 također nastaje  $\alpha$ -*transoidni* izomer monociklopaladiranog kompleksa **M2-IIa** kao i u mehanokemijskoj sintezi s istim omjerom reaktanata, a reakcija je trajala 48 h. U slučaju množinskog omjera 2:3 monociklopaladirani produkt nastaje brže (unutar 24 h), a nakon dugotrajnog izlaganja reakcijske smjese pari DMF-a (20 dana) uočen je nastanak male količine spoja **D2-IIa**. Reakcijska smjesa daljnjim izlaganjem pari DMF-a ostaje nepromijenjena. (slika 4.32).

Reakcijom **L3** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 dobiven je dipaladirani kompleks **D3-IIa**. Njegov  $^1\text{H-NMR}$  spektar sadrži dva seta signala (slika 4.33) koji su pripisani *cisoidnom* (dominantnom) i *transoidnom* izomeru, što je u skladu s objavljenim rezultatima.<sup>78</sup> Usporedbom spektara također je zaključeno da je produkt istovjetan onom koji nastaje reakcijom u otopini.

Kao što je već navedeno, diciklopaladirani **D3-IIa** može se dobiti reakcijom **L3** i  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 u otopini DMF-a, na sobnoj temperaturi. Reakcija je dugotrajna (oko 3 tjedna do nastanka produkta), a izolacija nastalog produkta otežana zbog velike topljivosti produkta. Zanimljivo je istaknuti da je omjer prisutnih izomera neovisan o metodi pripreve (otprilike 3:1).



Slika 4.32: Usporedba  $^1\text{H}$ -NMR spektara spoja **M2-IIa** priređenog reakcijom s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  a) mehanokemijskom sintezom i b) reakcijom starenja u množinskom omjeru 3:1 te c) spektar reakcijske smjese **L2** i  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u omjeru 2:3 nakon 20 dana izlaganja pari DMF-a na sobnoj temperaturi. Signali **D2-IIa** označeni su krugovima, a DMF-a zvjezdicama . Spektri su snimljeni u  $\text{DMSO}-d_6$ . Aromatski dio spektra je uvećan.



Slika 4.33: Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektara ( $\text{DMSO}-d_6$ ) **D3-IIa** dobivenog a) reakcijom u otopini i b) reakcijom starenja.

Tablica 4.8:  $^1\text{H-NMR}$  podaci ( $\delta$ / ppm,  $J$ / Hz, 600 MHz, 25 °C) za produkt **D3-IIa**.

proton	CD <sub>3</sub> OD		DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	
	<i>cisoidni</i>	<i>transoidni</i>	<i>cisoidni</i>	<i>transoidni</i>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2,30 s, 2,11 s	2,30 s,	2,23 s, 2,04 s	2,15 s, 2,11 s
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,21 s	preklopljen <sup>a</sup>	3,14, s 6H	3,20 s, 6H
H-3	5,94 ds, 1H $J=2,3$	5,95 ds, 1H $J=2,4$	5,78 ds, 1H $J=2,5$	5,82 ds, 1H $J=2,5$
H-5	6,18 dd, 1H $J=9,5; 2,3$	6,21 dd, 1H $J=9,4; 2,6$	6,14 dd, 1H $J=9,7; 2,3$	6,03 dd, 1H $J=9,4; 2,12$
H-6	7,63 d, 1H $J=9,5$	7,63 d, 1H $J=9,4$	7,55 d, 1H $J=9,4$	7,51, d1H $J=8,7$
H-9	7,48 d, 1H $J=8,6$	7,41 d, 1H $J=8,3$	7,35 d, 1H $J=8,0$	7,23 d, 1H $J=7,6$
H-11	7,19 dd, 1H $J=8,4; 1,4$	7,05 dd, 1H $J=8,5; 2,0$	6,95 dd, 1H $J=8,4; 1,4$	6,84 dd, 1H $J=8,5; 1,5$
H-12	7,14 ds, 1H $J=1,4$	7,15 ds, 1H $J=1,9$	6,89 ds, 1H $J=1,4$	preklopljen <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Signal je preklopljen sa signalom *cisoidnog* izomera.

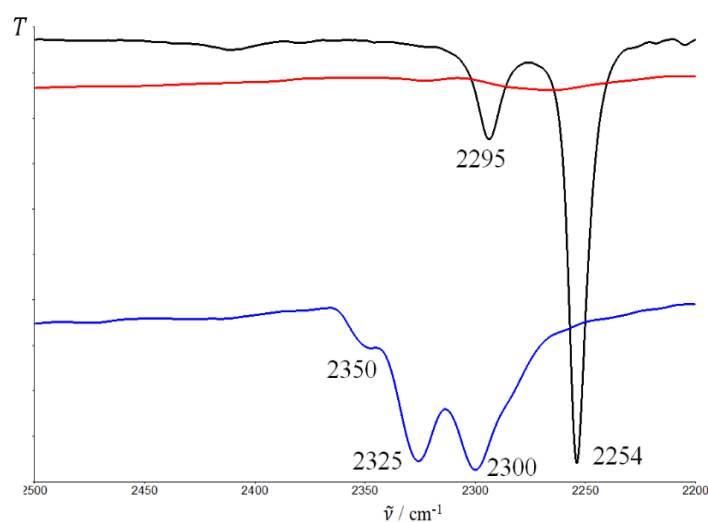
#### 4.3.2. Reakcije [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> s 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzenom (**L2**) i natrijevim 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatom (**L3**)

Na temelju prethodno navedenih rezultata, a imajući u vidu reaktivnost [Pd(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, testirane su reakcije u množinskim omjerima 1:1 i 1:2, u pari vode. U slučaju reakcije u množinskom omjeru 1:1., nastaje monociklopaladirani **M2 $\alpha$ -Ic**, no paralelno s njim nastaje i **D2-Ic**, a produkte nije moguće razdvojiti budući da su podjednako topljivi. Reakcijska smjesa koja se sastojala od **L2** i Pd(II) u množinskom omjeru 1:2 nakon tri dana u potpunosti prelazi u diciklopaladirani **D2-Ic**, što je potvrđeno  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopijom (dodatak 8.4., slika 8.26). Također je potvrđeno da obrada uzorkom prilikom miješanja i usitnjavanja u tarioniku nije dovela do reakcije, budući da su u  $^1\text{H-NMR}$  spektru homogene smjese prisutni samo signali **L2**, bez tragova koordinacijskih međuprodukata ili ciklopaladiranih produkata.

Difraktogram praškastog uzorka pokazao je da je produkt (kako sirovi, tako i isprani) amorfan. Spoj je prekrizaliziran iz nekoliko otapala uključujući aceton, acetonitril i vodu, a u svim slučajevima dolazi do taloženja amorfnog produkta. Analizom infracrvenih spektara ustanovljeno je da ispiranjem sirovog produkta vodom najvjerojatnije dolazi do izmjene koordiniranih molekula acetonitrila molekulama vode, pri čemu nastaje spoj koji se može opisati formulom  $\{[\text{Pd}(\text{OH}_2)]_2(\mu\text{-L2-2H})\}$ .

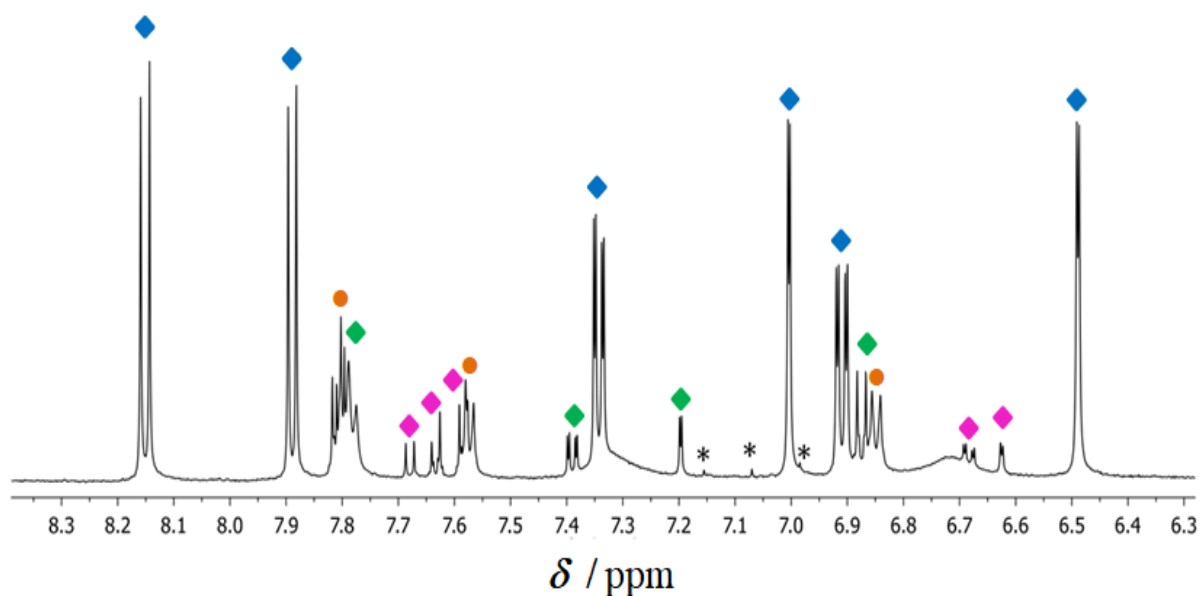
Budući da infracrveni spektar produkta prekrizaliziranog iz acetonitrila sadrži vrpce koje odgovaraju vibraciji istezanja veze C $\equiv$ N, zaključeno je da prekrizalizacijom dolazi do izmjene

koordiniranih molekula vode molekulama acetonitrila čime nastaje spoj  $[\{\text{Pd}(\text{MeCN})_2\}_2(\mu\text{-L2-2H})]$  (dodatak 8.6., slike 8.63 i 8.64). U spektru prekrystaliziranog produkta prisutne su dvije jake vrpce pri 2300 i 2325  $\text{cm}^{-1}$ , uz jednu vrpcu slabijeg intenziteta pri 2350  $\text{cm}^{-1}$ . Navedene vrpce pripisuju se vibracijama cijanidne skupine (slika 4.34). Vrpce vibracija cijanidne skupine u spektru slobodnog acetonitrila nalaze pri 2254 i 2295  $\text{cm}^{-1}$ . Koordiniranje molekula acetonitrila na metalni centar uzrokuje njihov pomak prema višim valnim brojevima.<sup>131,132</sup>



Slika 4.34: Infracrveni spektri u području valnih brojeva od 2500-2200  $\text{cm}^{-1}$ : slobodnog acetonitrila (crni spektar), produkta reakcije **L2** s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  ispranog vodom (crveni spektar) i ispranog produkta prekrystaliziranog iz MeCN (plavi spektar).

Detaljnija analiza  $^1\text{H-NMR}$  spektara reakcijske smjese u različitim vremenskim intervalima ukazala je na prisutnost monociklopaladiranog kompleksa kao međuprodukta u reakciji pripreme **D2-Ic**. Za razliku od reakcija s ostalim prekursorima paladija, u ovom slučaju uočena je i značajna količina beta-izomera monociklopaladiranog kompleksa, **M2 $\beta$ -Ic**, što ukazuje na visoku reaktivnost  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u ovim reakcijskim uvjetima budući da se reakcija monociklopaladacije paralelno odvija i manje preferiranim reakcijskim putem (slika 4.35). U svim spektrima uzoraka (osim nultog) uočena su tri signala pri 6,98, 7,07 i 7,16 ppm, a pripisani su  $\text{NH}_4^+$  ionu<sup>124</sup> ( $J_{14\text{N}-1\text{H}}=53$  Hz), koji je produkt hidrolize acetonitrila u kiselim reakcijskim uvjetima zbog prisutne tetrafluoroboratne kiseline,  $\text{H}_3\text{OBF}_4$ .



Slika 4.35: Aromatski dio  $^1\text{H-NMR}$  spektra uzorka reakcijske smjese iz reakcije **L2** s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u množinskom omjeru 1:2 u pari vode nakon 12 h. Signali koji odgovaraju **L2** označeni su narančastim krugovima, **M2 $\alpha$ -Ic**, ružičastima, **M2 $\beta$ -Ic** zelenim, i **D2-Ic** plavim kvadratima. Signali koji odgovaraju  $\text{NH}_4^+$  ionu označeni su zvjezdicama.

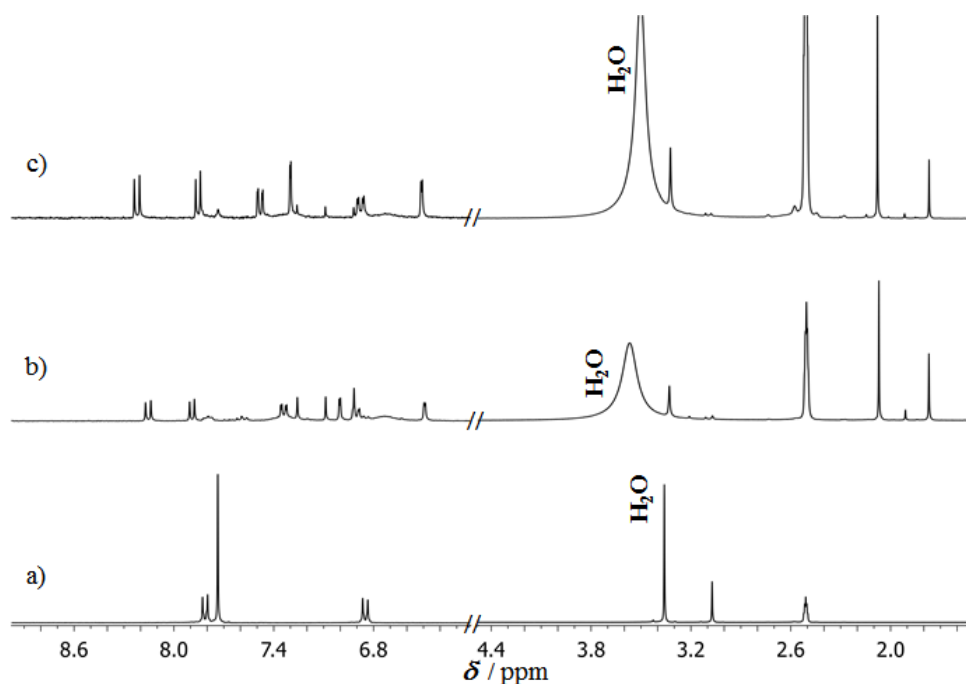
Reakcija  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  s **L3** završi za dvostruko kraće vrijeme nego s **L2**. Potpuna pretvorba **L3** u **D3-Ic** postignuta je unutar 24 h, što je potvrđeno analizom  $^1\text{H-NMR}$  spektara uzoraka reakcijske smjese. Spektar smjese nakon 12 h sastoji se uglavnom od signala dipaladirane vrste uz manje količine različitih međuprodukata (slika 4.36), što ukazuje na veću reaktivnost **L3** u odnosu na **L2** u istim reakcijskim uvjetima.

Tablica 4.7.  $^1\text{H-NMR}$  podaci ( $\delta$ / ppm,  $J$ / Hz, 600 MHz, 25 °C) za **D2-Ic** i **D3-Ic**.

proton	D2-Ic	D3-Ic
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,34 s, 6H	3,33 s, 6H
<b>H-3</b>	6,50 ds, 1H $J=2,3$	6,51 ds, 1H $J=2,4$
<b>H-5</b>	6,91 dd, 1H $J=9,4; 2,6$	6,88 dd, 1H $J=9,4; 2,6$
<b>H-6</b>	8,16 d, 1H $J=9,5$	8,22 d, 1H $J=9,4$
<b>H-9</b>	7,89 d, 1H $J=8,7$	7,85 d, 1H $J=8,0$
<b>H-11</b>	7,35 dd, 1H $J=8,6; 2,2$	7,48 dd, 1H $J=8,2; 1,7$
<b>H-12</b>	7,01 ds, 1H $J=2,1$	7,30 ds, 1H $J=1,6$



U spektrima reakcijskih smjesa iz reakcije **L3** s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  također se može uočiti značajno proširenje signala protona vode i njihov pomak prema većim vrijednostima kemijskog pomaka, što je posljedica kiselih uvjeta koji nastaju otpuštanjem protona s liganda, koji u kombinaciji s tetrafluoroboratnim anionom uzrokuje jako kisele uvjete. Kemijski pomaci signala produkata **D2-Ic** i **D3-Ic** dani su u tablici 4.9.



Slika 4.36:  $^1\text{H}$ -NMR spektri ( $\text{DMSO}-d_6$ ): **a**) liganda **L3** te uzorka reakcijske smjese iz reakcije **L3** s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u množinskom omjeru 1:2 u pari vode nakon **b**) 12 h i **c**) 24 h. Aromatski dijelovi spektra su uvećani.

Novi spojevi dobiveni metodom starenja su tetrafluoroboratni dipaladirani kompleksi **D2-Ic** i **D3-Ic**.

#### 4.4. Izmjene anionskih liganada reakcijama mljevenja

Reakcije izmjene anionskih ciklopaladiranih azobenzena izvedene su mehanokemijskim reakcijama, mljevenjem polaznih ciklopaladiranih liganada **Ln** s alkalijskim solima aniona korištenog za izmjenu (shema 4.3). Dosada u literaturi opisane procedure ovakvih reakcija odnose se isključivo na reakcije u otopinama ili suspenzijama, pa ova metoda predstavlja prvi primjer ovakvih reakcija u čvrstom stanju.

Sve provedene reakcije zahtijevale su puno kraće vrijeme za potpunu konverziju polaznih spojeva u produkte (1-3 h) od poznatih analognih reakcija u otopini. Produkti provedenih reakcija kao i vrijeme potrebno za konverziju u pojedinim slučajevima dani su u tablici 3.8.

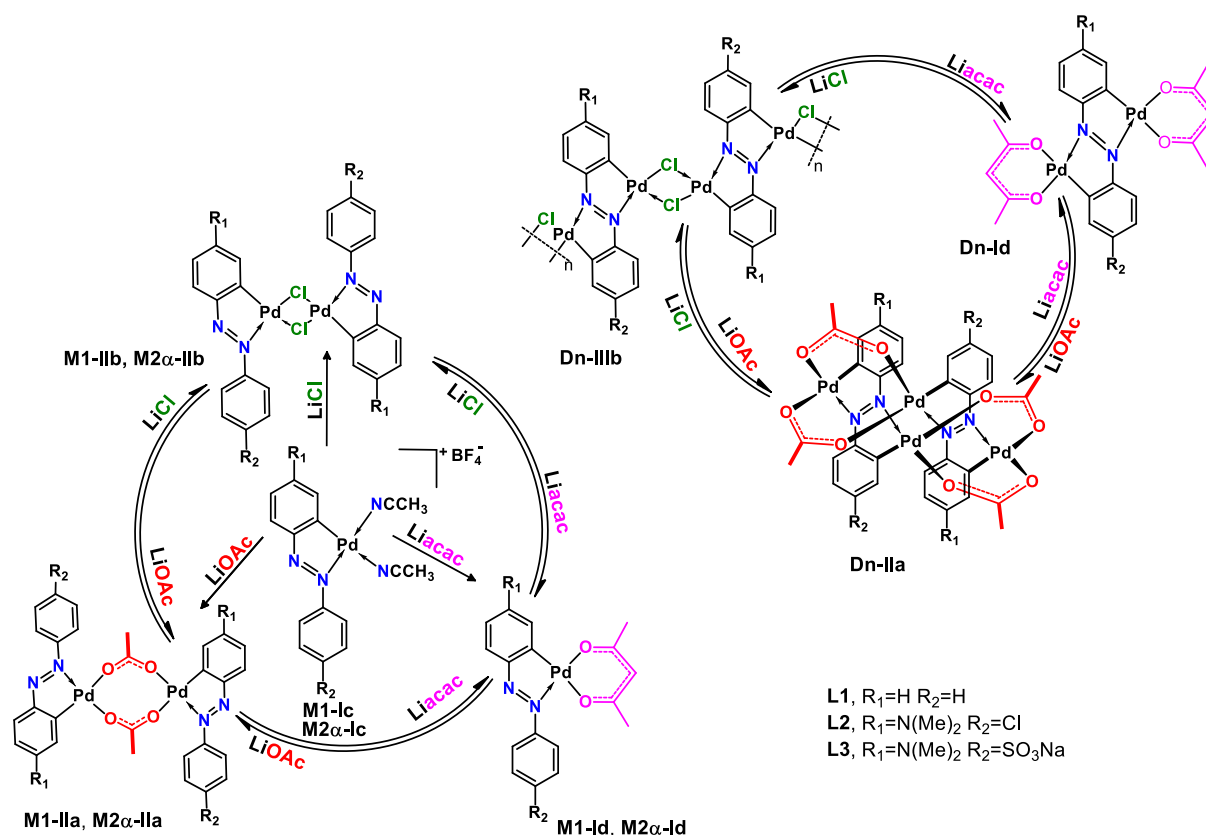
Tablica 4.8. Produkti i trajanje reakcija izmjene anionskih liganada mljevenjem s alkalijskim solima.

Prekursor	Produkt reakcije s alkalijskom soli (vrijeme/h)		
	Li(acac)	NaOAc	LiCl
<b>M1-Ic</b>	<b>M1-Id</b> (1,5)	<b>M1-IIa</b> (1,5)	<b>M1-IIb</b> (1,5)
<b>M2<math>\alpha</math>-Ic</b>	<b>M2-Id</b> (1)	<b>M1-IIa</b> (1)	<b>M2<math>\alpha</math>-IIb</b> (1)
<b>M1-IIa</b>	<b>M1-Id</b> (1)	-	<b>M1-IIb</b> (1,5)
<b>M2-IIa</b>	<b>M2-Id</b> (1)	-	<b>M2<math>\alpha</math>-IIb</b> (1,5)
<b>M1-IIb</b>	<b>M1-Id</b> (2)	<b>M1-IIa</b> (2)	-
<b>M2<math>\alpha</math>-IIb</b>	<b>M2-Id</b> (1)	<b>M2-IIa</b> (2)	-
<b>M1-Id</b>	-	<b>M1-IIa</b> (2)	<b>M1-IIb</b> (1,5)
<b>M2-Id</b>	-	<b>M2-IIa</b> (2)	<b>M2<math>\alpha</math>-IIb</b> (2)
<b>D1-IIIb</b>	<b>D1-Id</b> (3)	<b>D1-IIa</b> (2)	-
<b>D2-IIIb</b>	<b>D2-Id</b> (2)	<b>D2-IIa</b> (2)	-
<b>D3-IIIb</b>	<b>D3-Id</b>	<b>D3-IIa</b> (2)	-
<b>D1-IIa</b>	<b>D1-Id</b> (3)	-	<b>D1-IIIb</b> (2)
<b>D2-IIa</b>	<b>D2-Id</b> (2,5)	-	<b>D2-IIIb</b> (1,5)
<b>D3-IIa</b>	<b>D3-Id</b> (3)	-	<b>D3-IIIb</b> (2)
<b>D1-Id</b>	-	<b>D1-IIa</b> (3)	<b>D1-IIIb</b> (3)
<b>D2-1d</b>	-	<b>D2-IIa</b> (3)	<b>D2-IIIb</b> (3)
<b>D3-1d</b>	-	<b>D3-IIa</b> (3)	<b>D3-IIIb</b> (3)

#### 4.4.1. Reakcije ciklopaladiranih prekursora s litijevim acetilacetonatom

Za pripravu monopaladiranih kompleksa s acetilacetonatnim ligandom (**M1-Id** i **M2a-Id**) kao polazni spojevi korišteni su acetatni (**M1-IIa** i **M2-IIa**), kloridni (**M1-IIb** i **M2a-IIb**) i tetrafluoroboratni (**M1-Ic** i **M2a-Ic**) kompleksi **L1** i **L2**. U reakcijama izmjene liganada u diciklopaladiranim vrstama, reakcije su provedene s polaznim acetatnim i kloridnim spojevima (**Dn-IIa** i **Dn-IIIb**) sva tri liganda **L1**, **L2** i **L3**. Sve reakcije mljevenja provedene su sa suviškom litijeva acetilacetonata, Li(acac) kao izvora acetilacetonatnog aniona u množinskom omjeru Pd:acac=1:10. Pokušaji *in situ* praćenja reakcija Ramanovom spektroskopijom nisu bili

uspješni, budući da nastale vrste snažno fluoresciraju u čvrstom stanju u primijenjenim uvjetima, pa su reakcije praćene *ex situ*  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopijom.



Shema:4.3: Supstitucija aniona u monopaladiranim i dipaladiranim prekursorima.

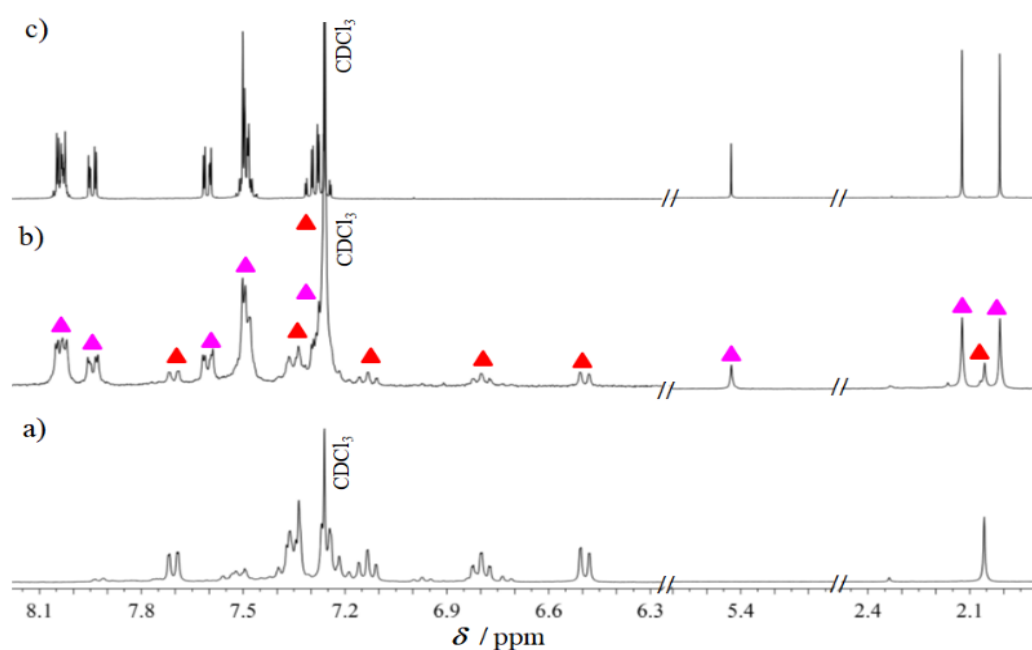
Reakcije izmjene klorida i acetata u monopaladiranim kompleksima acetilacetonatnim ligandom u oba su slučaja bile dovršene unutar jednog sata. Izmjene kloridnih i acetonitrilnih liganda u kompleksima liganda **L1** bile su sporije od izmjene u analognih kompleksima **L2** (tablica 4.10.). Navedeno opažanje može biti posljedica elektronskog utjecaja dimetilamino skupine liganda **L2**. Izmjene acetonitrilnih liganda u tetrafluoroboratnim kompleksima **M1-Ic** i **M2 $\alpha$ -Ic** trajale su duže nego što se očekivalo za lako izmjenjive acetonitrilne ligande, što je vjerojatno posljedica lošijeg miješanja reakcijske smjese uslijed otpuštanja značajne količine acetonitrila koji navlaži reakcijsku smjesu.

Reakcije izmjene u kojima su kao polazni spojevi korišteni diciklopaladirani acetatni i kloridni derivati (**Dn-IIa** i **Dn-IIIb**;  $n=1-3$ ) u slučaju **L2** su trajale duže od reakcija s analognim monociklopaladiranim derivatima, što upućuje da su reakcije izmjene na diciklopaladiranim kompleksima zahtjevnije nego na monociklopaladiranim vrstama. Zanimljivo, reakcije izmjene u slučaju diciklopaladiranih kompleksa **L1** trajale su kraće od reakcija s polaznim

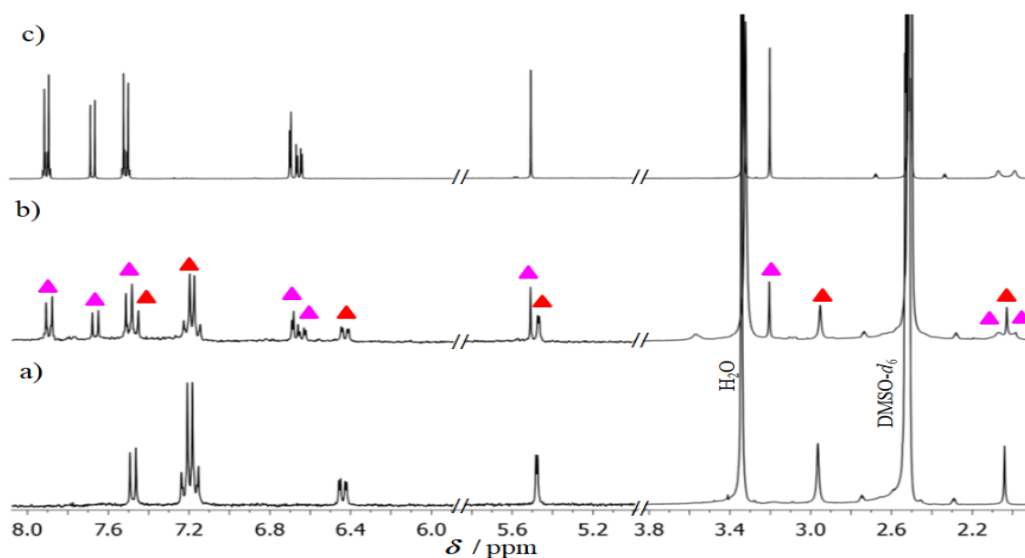
ciklopaladiranim kompleksima **L2** i **L3**, što može biti posljedica relativno veće stabilnosti polaznih kompleksa **L2** i **L3** u odnosu na komplekse **L1**. Analizom  $^1\text{H-NMR}$  spektara reakcijskih smjesa nisu uočene nove kemijske vrste koje bi mogle predstavljati međuprodukte reakcija, već su se reakcijske smjese sastojale samo od reaktanata i produkata (slike 4.37 i 4.38).

### Identifikacija produkata

Usporedbom  $^1\text{H-NMR}$  potvrđeno je da u reakcijama izmjena monociklopaladiranih kompleksa s kloridnim, acetatnim ili acetonitrilnim ligandima nastaju istovjetni acetilacetonatni produkti koji su identificirani po karakterističnim pomacima signala mono i diciklopaladiranih kompleksa te novim signalima koji odgovaraju protonima dvije metilne i jedne vinilne skupine acetilacetonatnog liganda (slike 4.37 i 4.38, dodatak 8.5, slike 8.27-31). Elementnom analizom dodatno su potvrđeni sastav i čistoća priređenih produkata.

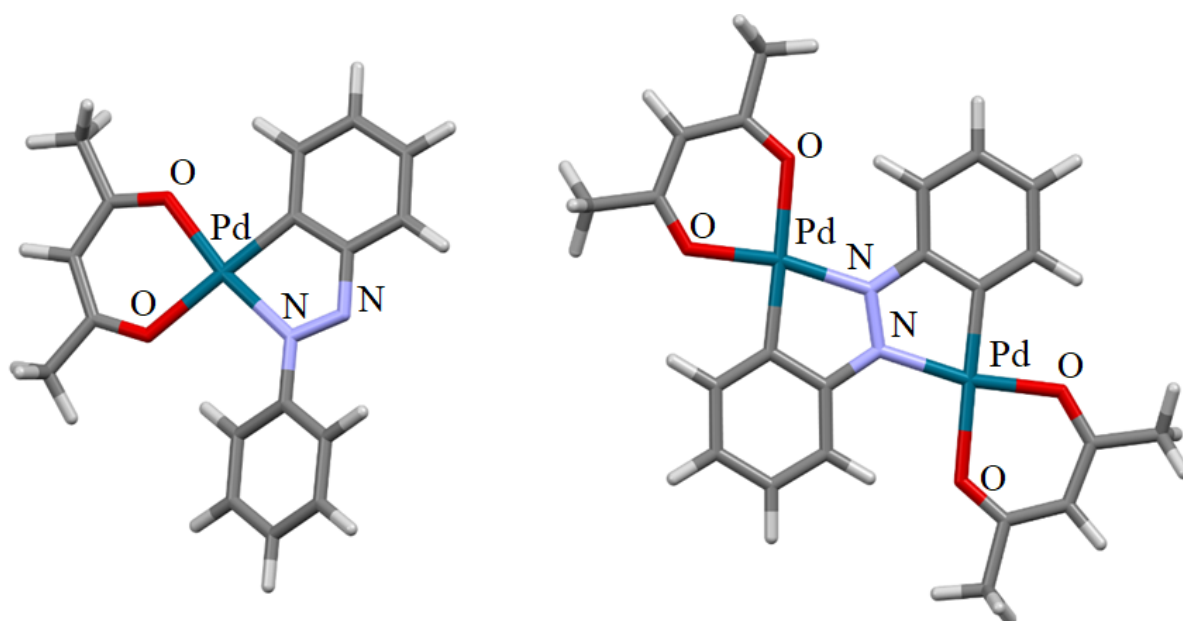


Slika 4.37:  $^1\text{H-NMR}$  spektara snimljenih u  $\text{CDCl}_3$ : **a)** **M1-IIa**, **b)** uzorka reakcijske smjese iz reakcije izmjene liganda **M1-IIa** s  $\text{Li}(\text{acac})$  30 min nakon početka reakcije i **c)** produkta reakcije **M1-Id**. U spektru pod (b) crvenim trokutima su označeni signali **M1-IIa**, a ružičastim **M1-Id**.



Slika 4.38:  $^1\text{H}$ -NMR spektri snimljeni u  $\text{DMSO-}d_6$ : **a)** **M2-IIb**, **b)** uzorka reakcijske smjese iz reakcije izmjene liganda **M2-IIb** s  $\text{Li}(\text{acac})$  30 min nakon početka reakcije i **c)** produkta reakcije **M2-Id**. U spektru pod (b) crvenim trokutima su označeni signali **M2-IIb**, a ružičastim **M2-Id**.

Kristalne i molekulske strukture spojeva **M1-Id** i **D1-Id** uspješno su određene iz podataka prikupljenim difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima (slika 4.39) što je potvrdilo pretpostavku da se acetilacetonatni anion veže na  $\text{Pd}(\text{II})$  u formi kelata, pa je  $\text{Pd}(\text{II})$  u oba spoja koordiniran ugljikom iz azobenzenskog prstena, dušikom azo skupine istog liganda te dvama kisikovim atomima iz acetilacetonatnog liganda čime se postiže kvadratna koordinacija metalnog centra. (slika 4.39).



Slika 4.39. Prikaz molekulske strukture spoja **M1-Id** (lijevo) i **D1-Id** (desno).

Tablica 4.11. <sup>1</sup>H-NMR podaci ( $\delta$  / ppm,  $J$  / Hz, 600 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub> ili DMSO-*d*<sub>6</sub>) za **M1-Id**, **M2 $\alpha$ -Id** te **Dn-Id**.

Proton	M1-Id	M1-Id <sup>b</sup>	M2 $\alpha$ -Id	M2 $\alpha$ -Id <sup>b</sup>	D1-Id	D2-Id	D3-Id <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> (acac)	2,02 s, 3H 2,13 s, 3H	2,00 br s, 3H 2,08, br s, 3H	2,01 s, 3H 2,03 s, 3H	1,98 br s, 3H 2,06, br s, 3H	2,14 s, 6H 2,16 s, 6H	2,09 s, 9H 2,13 s, 3H	2,07 s, 12H
CH (acac)	5,43 s, 1H	5,55, s, 1H	5,40 s, 1H	5,50 s, 1H	5,49 s, 2H	5,44 s, 1H 5,43 s, 1H	5,53 s 1H 5,54 s, 1H
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	3,20 s, 6H	3,19 s, 6H		3,20 s, 6H	3,18 s, 6H
H-3	7,61 d, 1H $J=7,3$	7,50, d, 1H $J=6,7$	6,80 ds, 1H $J=2,6$	6,69 ds, 1H $J=2,6$	7,67 dd, 1H $J=7,4; 1,6$	6,85 ds, 1H $J=2,7$	6,80 ds, 1H $J=2,6$
H-4	7,29 t, 1H $J=7,3$	7,32-7,39 m	-	-	7,20-7,32 m, preklapa se s CHCl <sub>3</sub>	-	-
H-5	7,26 t, 1H $J=7,4$	7,32-7,39 m	6,49 dd, 1H $J=8,8; 2,6$	6,64 ds, 1H $J=8,9; 2,6$	7,20-7,32 m, preklapa se s CHCl <sub>3</sub>	6,45 dd, 1H $J=9,3; 2,7$	6,64 dd, 1H $J=9,54; 2,6$
H-6	7,94 d, 1H $J=7,2$	8,00 d, 1H $J=6,7$	7,68 d, 1H $J=8,8$	7,66 d, 1H $J=8,9$	9,31 dd, 1H $J=7,8; 1,6$	9,05 d, 1H $J=9,3$	8,66 d, 1H $J=8,3$
H-8	8,00-8,07 m	7,94-7,98 m	7,36 d, 1H $J=9,0$	7,50, d, 1H $J=8,9$	-	-	
H-9	7,45-7,52 m	7,55-7,62 m	7,92 d, 1H $J=8,9$		7,67 dd, 1H $J=7,4; 1,6$	7,41 ds, 1H $J=2,3$	7,61 ds, 1H $J=1,7$
H-10	7,45-7,52 m	7,55-7,62 m	-		7,20-7,32 m, preklapa se s CHCl <sub>3</sub>	-	
H-11	7,45-7,52 m	7,55-7,62 m	7,92 d, 1H $J=8,9$	7,89 d, 1H $J=8,9$	7,20-7,32 m preklapa se s CHCl <sub>3</sub>	7,11 dd, 1H $J=8,7; 2,3$	7,34 dd, 1H $J=8,4; 1,5$
H-12	8,00-8,07 m	7,94-7,98 m	7,36 d, 1H $J=9,0$	7,50, d, 1H $J=8,9$	9,31 dd, 1H $J=7,8; 1,6$	8,85 d, 1H $J=8,6$	8,94 d, 1H $J=9,4$

<sup>b</sup> Spektri snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Sve NG reakcije acetatnih, kloridnih i tetrafluoroboratnih ciklopaladiranih prekursora s Li(acac) rezultiraju u monomernim acetilacetonatnim kompleksima (**M1-Id**, **M2-Id**, **D1-Id**, **D2-Id** i **D3-Id**) bez obzira jesu li polazni spojevi monomerne ili dimerne molekule (shema 4.3). Mehanokemijskom metodom izmjene anionskih liganada dobiveni su novi spojevi **M2-Id**, **D1-Id**, **D2-Id** i **D3-Id**. Valja napomenuti da dipaladirane produkte nije bilo moguće dobiti ni sintezom u otopini, ni direktnom aktivacijom veze C–H s prekursorom Pd(acac)<sub>2</sub> u čvrstom stanju.

Priređeni produkti netopljivi su u vodi. Monociklopaladirani **M1-Id** i **M2-Id** topljivi su u većini organskih otapala, dok su diciklopaladirani **D1-Id** i **D2-Id** topljivi samo u kloroformu, a **D3-Id** u DMSO-u.

#### 4.4.2. Reakcije ciklopaladiranih prekursora s natrijevim acetatom i litijevim kloridom

Unatoč kelatno vezanim acetilacetonatima u produktima **M1-Id**, **M2-Id**, **D1-Id**, **D2-Id** i **D3-Id** (shema 4.3 i tablica 4.10) njihove NG reakcije s LiCl i NaOAc su reverzibilne. Mljevenje sa suviškom LiCl ili NaOAc rezultiralo je u dimernim mono- i dipaladiranim kloridnim (**M1-IIb**, **M2-IIb**, **D1-IIIb**, **D2-IIIb**, **D3-IIIb**) ili acetatnim produktima (**M1-IIa**, **M2-IIa**, **D1-IIa**, **D2-IIa**, **D3-IIa**). Reakcije izmjene acetilacetonata u monopaladiranim vrstama trajale su 90 min, a u dipaladiranim 2,5 h u slučaju mljevenja s LiCl, odnosno 3 h u slučaju mljevenja s NaOAc. Osim acetilacetonatnog aniona, acetati zamjenjuju kloride, a kloridi acetate u njihovim polaznim spojevima. Mljevenjem tetrafluoroboratnih prekursora (**M1-Ic**, **M2-Ic**) sa suviškom NaOAc i LiCl nastaju acetatni i kloridni mono- i dipaladirani produkti zamjenom neutralnih acetonitrilnih liganada acetatima i kloridima. U svim reakcijama nastaju isti produkti kao i u reakcijama acetilacetonatnih polaznih spojeva. Sinteze monopaladiranih kloridnih i acetatnih kompleksa trajale su od 1-2 h, a dipaladiranih 1,5-3 h.

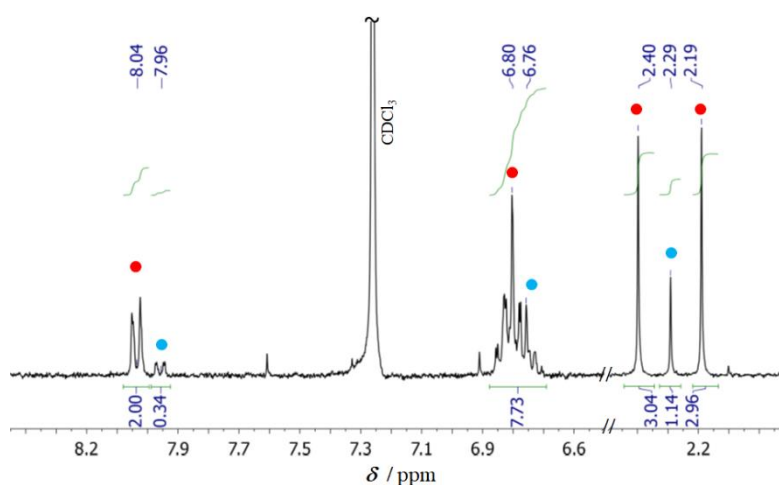
Za razliku od reakcija acetilacetonatnih, acetatnih i kloridnih kompleksa koje su reverzibilne, zamjena acetonitrilnih liganada u ionskim prekursorima tetrafluoroborata (**M1-Ic**, **M2-Ic**) je ireverzibilna, budući da bi reverzibilne reakcije zahtijevale zamjenu jakih koordinirajućih aniona (acetat, klorid i acetilacetonat) neutralnim acetonitrilnim ligandom. Tetrafluoroborat je nekoordinirajući anion i kao takav ne sudjeluje u zamjeni acetilacetonata, acetata i klorida.

Završetak svih reakcija potvrđen je <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom te je ista korištena za identifikaciju produkata reakcija nakon obrade reakcijskih smjesa ispiranjem s vodom.

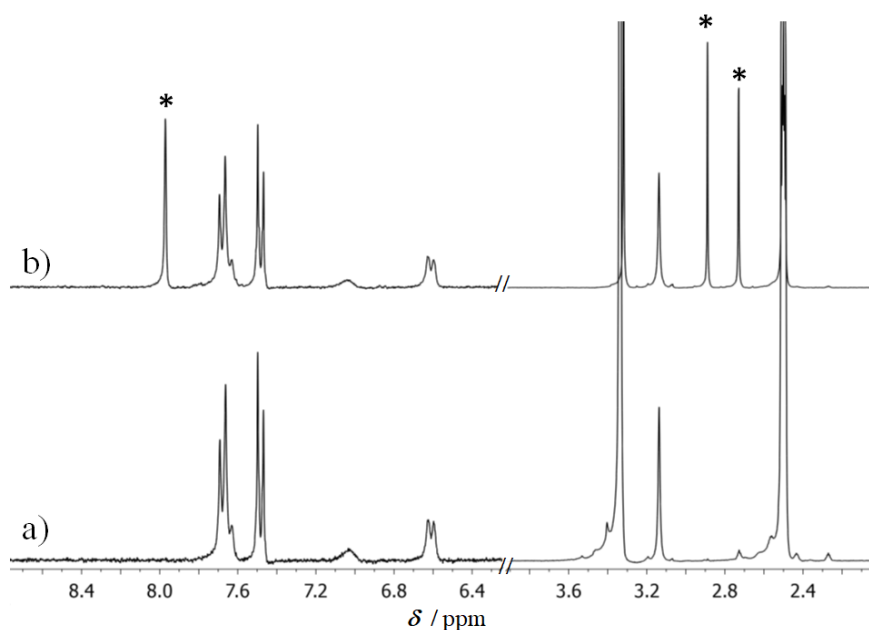
#### *Identifikacija produkata*

Nastajanje paladocikla s acetatnim ligandima potvrđeno je na temelju prisutnosti signala metilnih skupina acetata, a paladocikla s kloridnim ligandima odsutnošću signala koji odgovaraju metilnim skupinama acetatnih i acetilacetonatnih liganada, te vinilnog protona acetilacetonatnog liganda. Usporedbom spektara potvrđeno je nastajanje analognih kloridnih, odnosno acetatnih produkata svakog prekursora (dodatak 8.4, slike 8.33-42). Također je

utvrđeno da su svi do sada poznati ciklopaladirani spojevi dobiveni ovom metodom istovjetni onima pripremljenim drugim metodama u čvrstom stanju i u otopini.



Slika 4.40:  $^1\text{H-NMR}$  spektar ( $\text{CDCl}_3$ ) spoja **D1-IIa**. Signali *cisoidnog* izomera označeni su crvenim, a *transoidnog* plavim krugovima. Aromatski dio je uvećan.



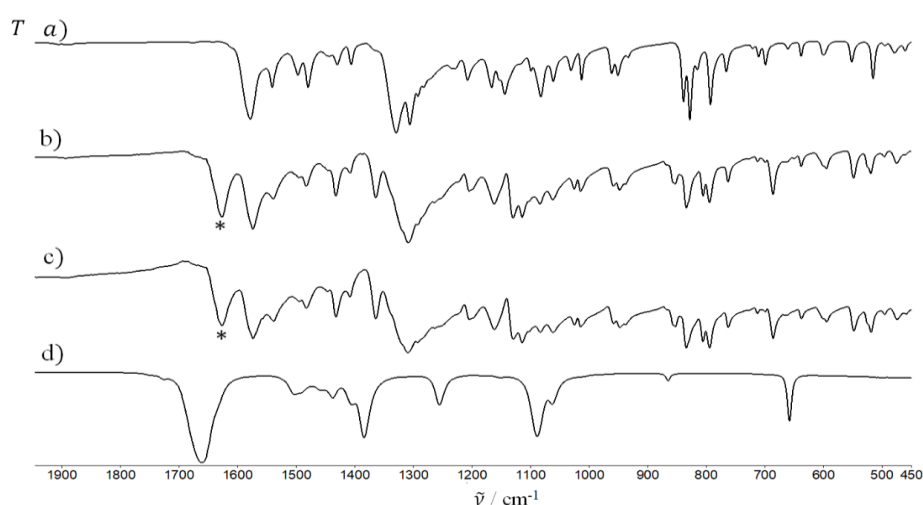
Slika 4.41:  $^1\text{H-NMR}$  spektri monociklopaladiranih kompleksa **L2** s kloridnim ligandom snimljeni u  $\text{DMSO-}d_6$ : **a)** **M2 $\alpha$ -IIb** dobiven reakcijom izmjene s  $\text{LiCl}$ , snimljen odmah nakon otapanja i **b)** **M2 $\alpha$ -Ib** priređenog otapanjem adukta *trans-A2 $\alpha$ -Ib* u DMF-u. U spektru pod (b) zvjezdicom su označeni signali koji pripadaju slobodnom DMF-u.

Priređeni diciklopaladirani acetatni kompleksi (**D2-IIa** i **D3-IIa**) javljaju se u dva izomerna oblika (*cisoidnom* i *transoidnom*) što je u skladu s rezultatima ranije opisanih sinteza navedenih kompleksa. Dipaladirani **D3-IIIb** također je literaturno poznat, a rezultati analize u skladu su s



objavljenim rezultatima.<sup>37</sup> Produkt **D1-IIa** topljiv je samo u kloroformu, a za razliku od ostalih diciklopaladiranih kompleksa s acetatnim ligandima netopljiv je u DMSO-u i DMF-u. Analizom <sup>1</sup>H-NMR spektra potvrđeno je da sintezom **D1-IIa** kao i kod ostalih diciklopaladiranih acetatnih kompleksa nastaje smjesa *cisoidnog* i *transoidnog* izomera (slika 4.40.).

Dimerni monopaladirani **M2α-IIb**, topljiv je samo u otapalima koja su dobri donori elektronskog para. Otapanjem nastaje monomerni **M2α-Ib** pri čemu dolazi do cijepanja kloridnog mosta i koordiniranja jedne molekule otapala na metalni centar. Da je riječ o dva različita spoja u čvrstom stanju, potvrđeno je usporedbom njihovih IR spektara (slika 4.42).



Slika 4.42: IR spektri u području valnih brojeva 2000-450 cm<sup>-1</sup>: **a)** **M2α-IIb** dobiven reakcijom izmjene s LiCl, **b)** **M2α-IIb** prekrizaliziran iz DMF-a, **c)** **M2α-Ib** priređen otapanjem adukta **A2α-Ib** u DMF-u i **d)** *N,N*-dimetilformamid. U spektru pod (c) zvjezdicom su naznačene vrpce koje odgovaraju koordiniranom DMF-u.

Metodama izmjene dobivena su dva nova, do sada nepoznata dimerna ciklopaladirana kompleksa; monopaladirani kloridni produkt, **M2α-IIb**, i acetatni dipaladirani produkt, **D1-IIa**. Navedene dimerne produkte klorida i acetata nije bilo moguće dobiti izravnom aktivacijom veze C–H u **L2** reakcijom s PdCl<sub>2</sub>, odnosno u **L1** s [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, ni u otopini, ni u čvrstom stanju, zbog toga što **L1** ima slabi, a **L2** jaki afinitet prema diciklopaladaciji. Prisutnost elektron-donorskog supstituenta na jednom od fenilnih prstenova **L2** utječe na njegovu reaktivnost. Osim toga, PdCl<sub>2</sub> je znatno učinkovitiji u aktivaciji veze C–H nego [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>. Kao što je već opisano u podpoglavlju 4.2, do dipaladacije s PdCl<sub>2</sub> kao prekursorom dolazi odmah čim nastaje monopaladirana vrsta, pa reakcija PdCl<sub>2</sub> i **L2** u množinskom omjeru 1:1 rezultira smjesom mono- i dipaladiranog spoja kako u otopini, tako i u čvrstom stanju. S druge

strane, pokušaj dipaladacija liganda **L1**  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  vodio je samo do monopaladiranih produkata bez obzira na množinski omjer liganda i acetatnog prekursora. Primijenjena mehanokemijska metoda izmjene aniona omogućila je sintezu spojeva koje nije moguće dobiti izravnim metodama.

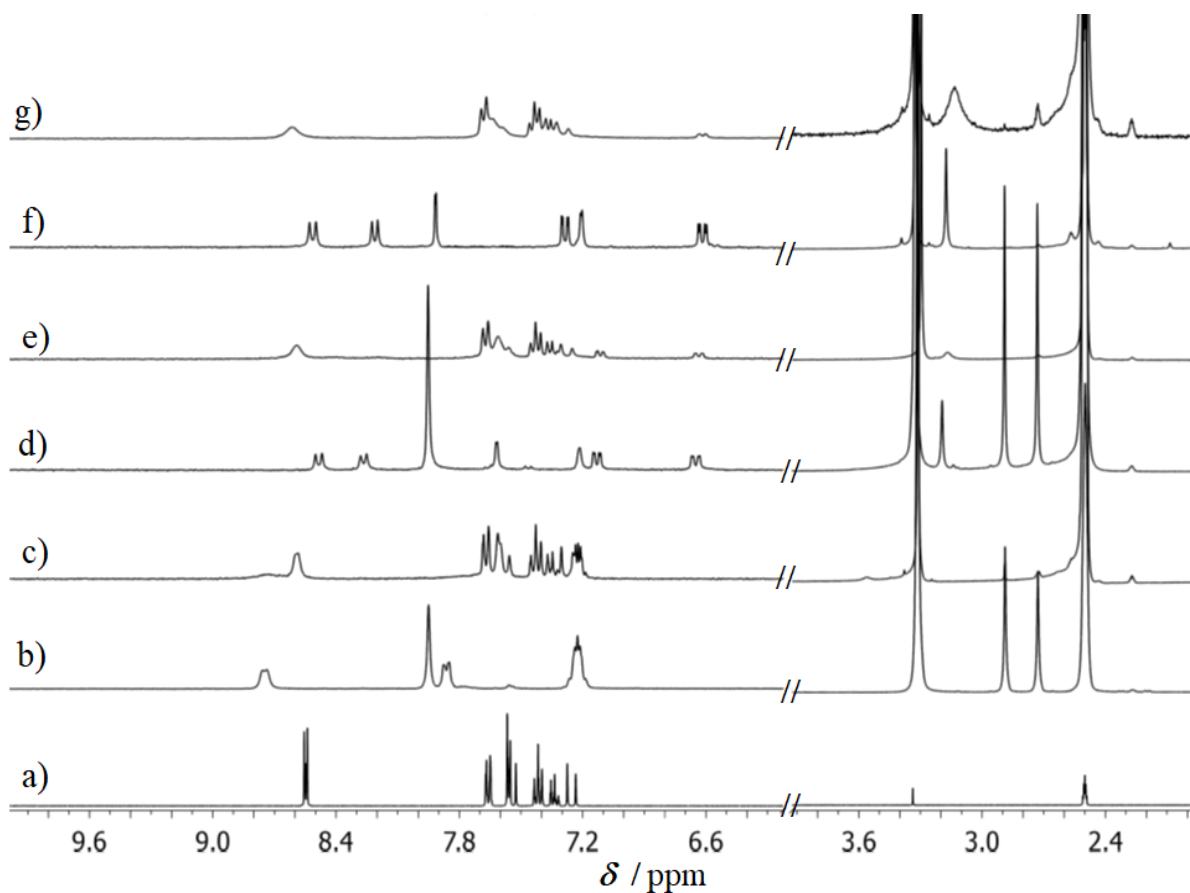
#### 4.5. Reakcije izmjene neutralnih liganda u diciklopaladiranim azobenzenima s 4-stirilpiridinom i 1,10-fenantrolinom

Kako bi se dodatno funkcionalizirale ciklopaladirane azobenzenske jezgre, odnosno, kako bi se u sastav ciklopaladiranih kompleksa uveo novi kromofor ili fluorofor, provedene su reakcije mljevenja monomernih diciklopaladiranih **Dn-Ib**, opće formule  $[\{\text{PdCl}(\text{DMF})\}_2(\mu\text{-Ln-2H})]$  s 4-stirilpiridinom u množinskom omjeru 1:2. i s 1,10-fenantrolinom u množinskom omjeru 1:1. Reakcije s 4-stirilpiridinom dovršene su unutar 90 min, dok su reakcije s 1,10-fenantrolinom trajale 30 min kraće. Reakcijama izmjene neutralnih liganada u dipaladiranim prekursorima 4-stirilpiridinom i 1,10-fenantrolinom dobiveno je šest novih spojeva; **D1-Ie**, **D2-Ie**, **D3-Ie**, **D1-If**, **D2-If** i **D3-If**.

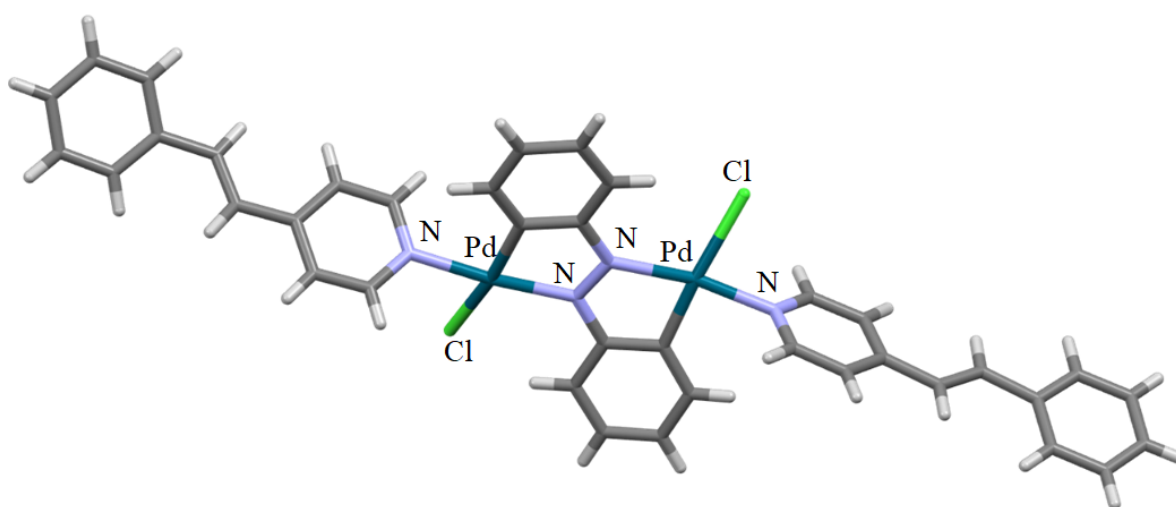
##### 4.5.1. Reakcije diciklopaladiranih prekursora s 4-stirilpiridinom

Produkti reakcija **Dn-Ib** s 4-stirilpiridinom po završetku reakcije su isprani vodom i prekrizalizirani iz metanola. Usporedbom IR spektara ustanovljeno je da je u reakcijskim smjesama po završetku reakcije prisutan slobodan, nekoordinirani DMF, što je bilo u skladu s očekivanjima (dodatak 8.6., slike 8.65-67). Usporedbom IR spektara ispranih i prekrizaliziranih produkata nisu zamijećene značajne razlike, čime je potvrđeno da prilikom prekrizalizacije nije došlo do strukturnih promjena produkata. Svi priređeni produkti dobro su topljivi u organskim otapalima.

Ispranim uzorcima snimljeni su  $^1\text{H-NMR}$  spektri u  $\text{DMSO-}d_6$  zbog usporedbe s polaznim spojevima koji su u njemu topljivi. Signali koji odgovaraju protonima diciklopaladiranog azobenzena prošireni su i nerazlučeni što je vjerojatno posljedica ravnoteže između *cis* i *trans* izomera u otopini  $\text{DMSO-a}$ . (slika 4.43, dodatak 8.4., slika 8.43.). Budući da nisu uočeni signali koji bi odgovarali slobodnom 4-stirilpiridinu, zaključeno je da  $\text{DMSO-}d_6$  ne izmjenjuje koordinirani 4-stirilpiridin.



Slika 4.43: Aromatski i alifatski dio <sup>1</sup>H-NMR spektara (DMSO-*d*<sub>6</sub>) spojeva: **a)** 4-stirilpiridina, **b)** D1-Ib, **c)** D1-Ie, **d)** D2-Ib, **e)** D2-Ie, **f)** D3-Ib i **g)** D3-Ie. Aromatski dijelovi spektara su uvećani.

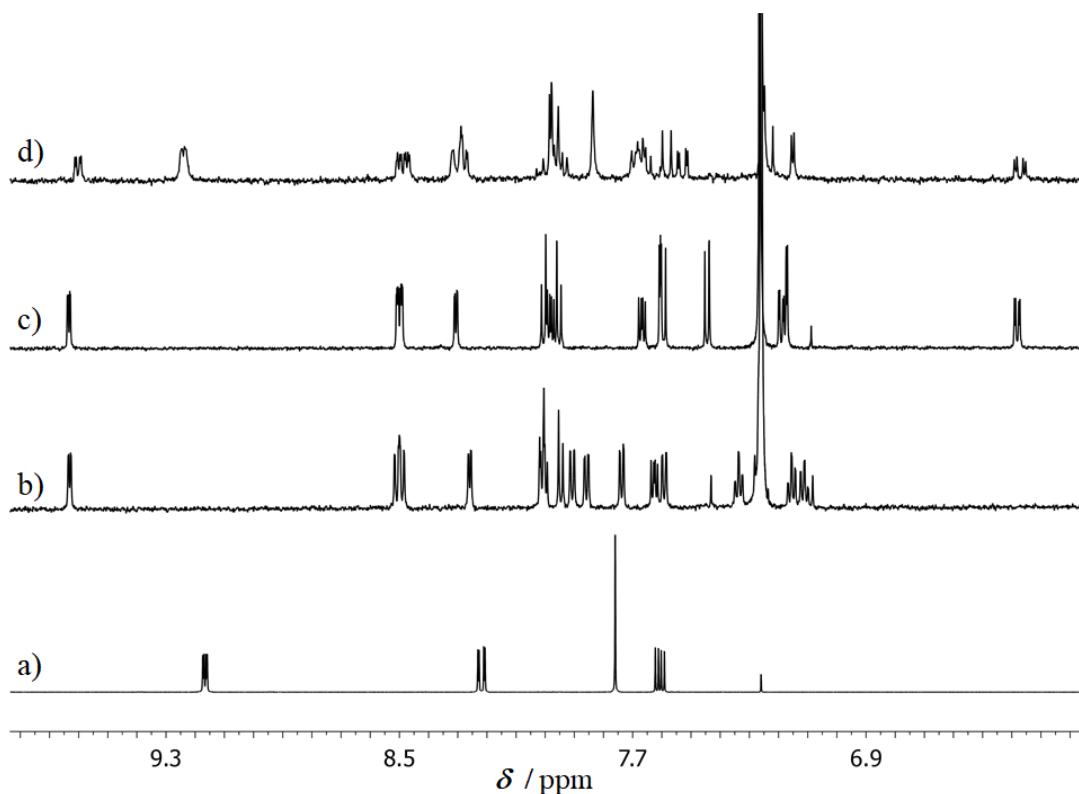


Slika 4.44: Molekulska struktura dipaladiranog spoja s 4-stirilpiridinom **D1-Ie**.

Produktu **D1-1e** uspješno su određene kristalna i molekulska struktura metodom difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu dobivenom prekrizalizacijom iz metanola te je potvrđeno da provedenom reakcijom nastaje produkt koji se može opisati formulom  $[\{\text{PdCl}(\text{St})\}_2(\mu\text{-Ln-2H})]$  (St = 4-stirilpiridin). Kao što je pretpostavljeno na temelju poznatih struktura s piridinskim ligandima, 4-stirilpiridin smješta se u *trans* položaj u odnosu na vezu N–Pd, odnosno u *cis* položaj u odnosu na C–Pd vezu (slika 4.44).

#### 4.5.2. Reakcije diciklopaladiranih prekursora s 1,10-fenantrolinom

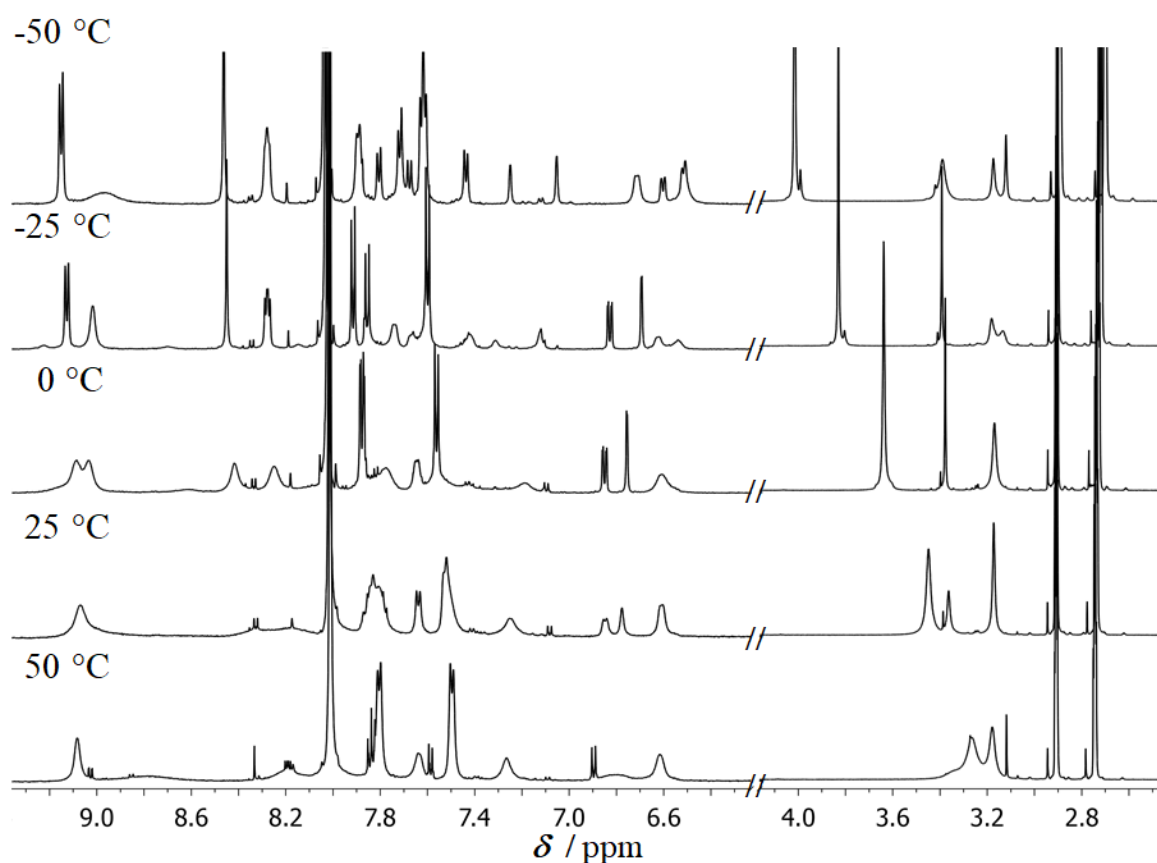
Produkti reakcija dipaladiranih azobenzena i 1,10-fenantrolina su isprani vodom, osušeni na zraku te prekrizalizirani iz metanola. Već je sama boja sirovih reakcijskih smjesa upućivala na to da je u reakciji došlo do većih strukturnih promjena, budući da su produkti reakcija s **D2-1b** i **D3-1b** bili crvene boje, u odnosu na polazne spojeve koji su tamnozeleni. Dipaladirani **D1-1b** tijekom reakcije s 1,10-fenantrolinom promijenili boju iz početne smeđe u žutu.



Slika 4.45: Aromatski dio <sup>1</sup>H-NMR spektara (CDCl<sub>3</sub>) spojeva: **a)** 1,10- fenantrolina, **b)** **D1-1b**, **c)** **D2-1b** i **d)** **D3-1b**.

Usporedbom IR spektara sirovih i ispranih produkata, kao i u slučaju reakcija s 4-stilbazolom potvrđeno je da su molekule DMF-a zamijenjene s 1,10-fenantrolinom te da je u reakcijskim smjesama po završetku reakcije prisutan nekoordinirani DMF (dodatak 8.6., slike 8.68-70).

Svi signali protona u  $^1\text{H-NMR}$  spektrima produkata snimljenih u  $\text{CDCl}_3$  su oštri i dobro razlučeni, a njihovi integrali odgovaraju broju protona prisutnih u molekuli (slika 4.45, dodatak 8.4., slike 8.44-8.46). S druge strane, u spektrima produkata snimljenim u  $\text{DMSO-}d_6$  ili  $\text{DMF-}d_7$  signali azobenzenskih liganda i dalje su dobro razlučeni, dok su signali fenantrolina prošireni, a njihovi integrali nisu u dobrom slaganju s brojem protona u molekuli. Pretpostavljeno je da je to posljedica brze izmjene DMF-a ili DMSO-a (na NMR skali) s jednim dušikom fenantrolina, što bi značilo da su u otopini prisutne vrste u kojima fenantrolin djeluje kao monodentatni i didentatni ligand. Da bi se potvrdila ta pretpostavka snimljeni su  $^1\text{H-NMR}$  spektri produkta **D2-If** u  $\text{DMF-}d_7$  pri različitim temperaturama (slika 4.46)

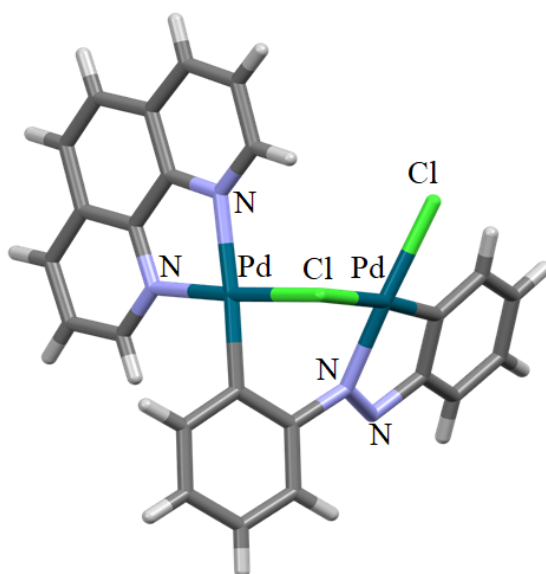


Slika 4.46: Aromatski (lijevo) i alifatski (desno) dijelovi  $^1\text{H-NMR}$  spektara ( $\text{DMF-}d_7$ ) spoja **D2-If** snimljeni pri različitim temperaturama. Aromatski dijelovi spektara su uvećani.

Spektri snimljeni na  $-25$  i  $-50$  °C sadrže osam razlučenih signala 1,10-fenantrolina te su slični spektrima snimljenim u  $\text{CDCl}_3$  na sobnoj temperaturi. Uzimajući u obzir ove podatke, zaključeno je da je na niskim temperaturama u  $\text{DMF-}d_7$  dominantna vrsta s didentatno vezanim 1,10-fenantrolinom, dok na sobnoj temperaturi dolazi do zamjene jednog dušikovog atoma

kelatnog liganda molekulom DMF-a, pri čemu je 1,10-fenantrolin monodentatno koordiniran na Pd(II) s drugim atomom dušika koji ne sudjeluje u izmjeni.

Prekristalizacijom produkta **D2-If** iz kloroforma nastaju prizmatski ružičasti jedinični kristali koji se nakon izolacije iz matičnice raspadaju, što upućuje da je riječ o solvatu s kloroformom. Prekristalizacijom **D3-If** ni u jednom slučaju nisu dobiveni jedinični kristali, dok su kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobiveni prekristalizacijom **D1-If** iz metanola te su produktu određene molekulska i kristalna struktura (slika 4.47).



Slika 4.47: Molekulska struktura spoja **D1-If**.

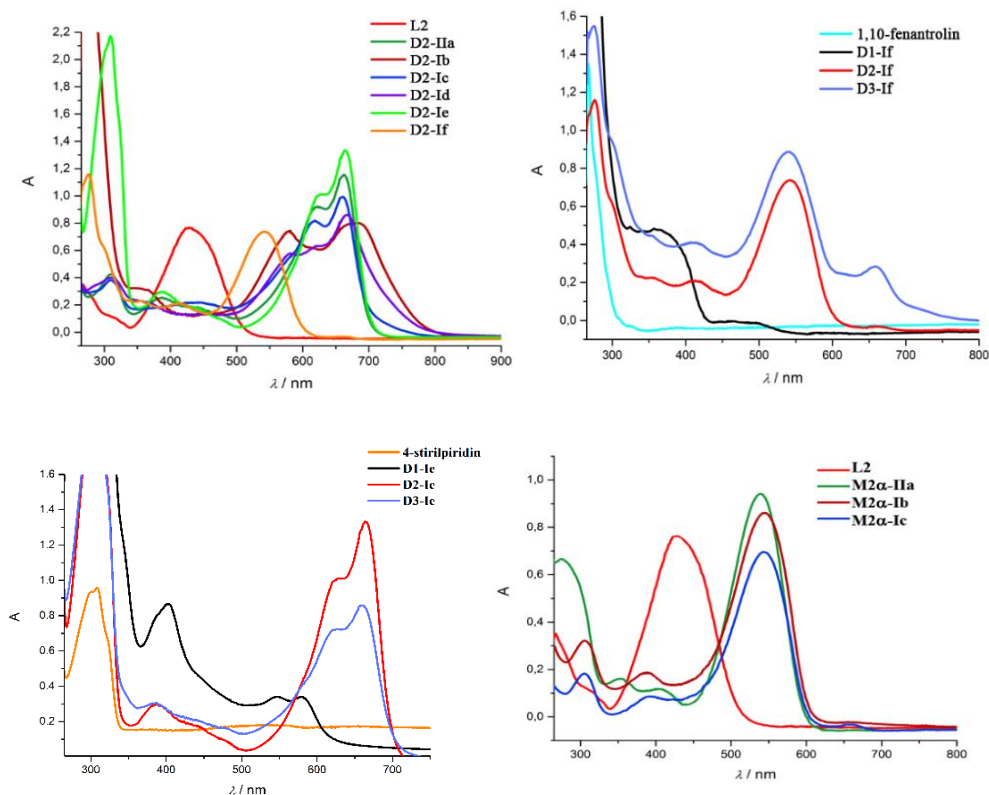
Analizom molekulske strukture (slika 4.47) utvrđeno je da koordiniranje 1,10-fenantrolina na jedan od metalnih centara uzrokuje značajne strukturne promjene u molekuli polaznog diciklopaladiranog azobenzena. Naime, supstitucija koordiniranih molekula DMF-a 1,10-fenantrolinom rezultira pucanjem jedne veza N–Pd i rotacijom fenilnog prstena s vezanim metalnim centrom na kome je pukla veza N–Pd. Time se oba metalna centra smještaju na istu stranu azobenzena uz nastajanja šesteročlanog prstena s dva atoma paladija međusobno premoštena kloridom. U konačnom produktu jedan od atoma paladija vezan je za dva fenantrolinska dušika, za ugljik jednog fenilnog prstena azobenzena te za klorid iz mosta. Drugi metalni centar, koji zatvara peteročlani prsten s jednim od azo dušika i *orto* ugljikom drugog fenilnog prstena azobenzena, vezan je za terminalni klorid i klorid iz mosta. U navedenom spoju su oba Pd(II) kvadratno koordinirana, a azobenzen istovremeno djeluje kao monodentatni C- i didentatni C,N-donor.

Ovakav motiv vezanja poznat je u literaturi iz reakcija u kojima je umjesto 1,10-fenantrolina korišten 2,2-bipiridin, što ukazuje da se kelatni dušikovi ligandi u reakciji s kloridnim diciklopaladiranim azobenzenima ponašaju slično, odnosno da njihovim vezanjem nastaju strukturno slični produkti.<sup>22</sup>

Iako nastajanje fenantrolinskih derivata dipaladiranih azobenzena zahtijeva seriju složenih i energijski zahtjevnih inter- i intramolekulskih transformacija, reakcije mljevenja pokazale su se učinkovitim sintetskim metodama.

#### 4.6. UV-Vis i fluorescencijska spektroskopija

Pripremljeni ciklopaladirani spojevi okarakterizirani su UV-Vis spektroskopijom u DMF-u pri sobnoj temperaturi. Spektri priređenih spojeva uspoređeni su sa spektrima liganada, a u slučaju fenantrolinskih derivata **Dn-If** sa spektrima njihovih polaznih kloridnih ciklopaladiranih kompleksa **Dn-Ib**. Opaženi apsorpcijski maksimumi s molarnim ekstinkcijskim koeficijentima dani su u tablici 4.12, a spektri većine spojeva prikazani su na slici 4.48. Spektri liganada i monomernih spojeva snimljeni su pri koncentraciji  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a dimernih pri koncentraciji  $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .



Slika 4.48: UV-Vis spektri sintetiziranih produkata snimljeni su u DMF-u pri koncentraciji  $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , a dimernih pri koncentraciji  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Kao što se i očekivalo, spektri priređenih spojeva bitno se razlikuju od spektara njihovih liganada. Najintenzivniji apsorpcijski maksimumi u vidljivom dijelu spektara svih ciklopaladiranih azobenzena i njihovih derivata pripisuju se IL (*engl.* intraligand)  $\pi^* \leftarrow \pi$  prijelazima lokaliziranim na azobenzenskom ligandu te MLCT (metal-ligand prijenos naboja) prijelazima. Apсорpcijski maksimumi IL  $\pi^* \leftarrow \pi$  prijelaza u spektrima paladocikla pomaknuti su prema nižim energijama u odnosu na njihov položaj u azobenzenima. U spektrima acetatnih, kloridnih, tetrafluoroboratnih i acetylacetonatnih derivata **L2** i **L3** liganda nema značajnijih razlika u položaju karakteristični apsorpcijskih maksimuma monopaladiranih ili dipaladiranih spojeva. Njihovim spektrima slični su i spektri derivata 4-stirilpiridina u kojima se javlja jedan dodatni apsorpcijski maksimum u ultraljubičastom području koji se pripisuje se IL  $\pi^* \leftarrow \pi$  prijelazu lokaliziranom na 4-stirilpiridinu. (slika 4.48).

Tablica 4.12: Apсорpcijski maksimumi u UV-Vis području liganada i priređenih spojeva.

spoj	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\log(\epsilon/\text{cm}^{-1}\text{dm}^3\text{mol}^{-1})$ )	spoj	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\log(\epsilon/\text{cm}^{-1}\text{dm}^3\text{mol}^{-1})$ )	spoj	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\log(\epsilon/\text{cm}^{-1}\text{dm}^3\text{mol}^{-1})$ )
<b>L1</b>	320 (4,29), 440 (2,37)	<b>L2</b>	270 (4,03), 425 (4,36)	<b>L3</b>	260 (3,99), 425 (4,39)
<b>M1-IIa</b>	340 (4,41), 455 (3,68)	<b>M2-IIa</b>	300 (3,30), 385 (1,06), 540 (2,92),	-	-
<b>D1-IIa</b>		<b>D2-IIa</b>	270 (4,57), 386 (3,67), 577 (4,01), 686 (4,04)	<b>D3-IIa</b>	310 (4,19), 370 (4,11), 570 (4,39), 700 (4,37)
<b>M1-IIb</b>	350 (4,31), 455 (3,84)	<b>M2a-Ib</b>	280 (4,30), 353 (3,71) 540 (4,45)	-	-
<b>D1-Ib</b>	400 (3,49), 545 (3,00), 575 (3,06)	<b>D2-Ib</b>	315 (4,34), 385 (4,11) 622 (4,68), 660 (4,76)	<b>D3-Ib</b>	420 (1,07), 550 (4,11),
<b>M1-Ic</b>	340 (4,33), 455 (3,69)	<b>M2a-Ic</b>	305 (3,71), 415 (3,53), 545 (4,32)	-	-
-	-	<b>D2-Ic</b>	310 (4,07), 440 (3,83) 615 (4,38), 665 (4,47)	<b>D3-Ic</b>	440 (4,87), 625 (4,25), 660 (4,38)
<b>M1-Id</b>	310 (3,60), 545 (3,18) 585 (3,23)	<b>M2-Id</b>	305 (4,13), 360 (3,62), 540 (4,47)	-	-
<b>D1-Id</b>		<b>D2-Id</b>	305 (3,82), 370 (2,11) 575 (3,99), 670 (3,16)	<b>D3-Id</b>	290 (3,85), 440 (3,44), 630 (4,10), 660 (4,21), 665 (4,21)
<b>D1-Ie</b>	310 (5,00), 405 (4,42), 545 (4,03), 580 (4,05)	<b>D2-Ie</b>	310 (4,82), 380 (4,00) 625 (4,48), 665 (4,61)	<b>D3-Ie</b>	310 (4,79), 385 (3,96) 620 (4,34), 660 (4,42)
<b>D1-If</b>	270 (3,27), 365 (2,55),	<b>D2-If</b>	270 (4,54), 415 (3,79), 540 (4,33)	<b>D3-If</b>	275 (4,49), 414 (3,91), 540 (4,25), 600 (3,74)



Dok se u spektrima dipaladiranih acetatnih, kloridnih, tetrafluoroboratnih i 4-stirilpiridinskih produkata, najintenzivniji apsorpcijski maksimumi javljaju u vidljivom području između 600 i 700 nm, u spektrima fenantrolinskih derivata javljaju se između 500 i 600 nm, što je posljedica strukturnih, a s njima i elektronskih promjena koje uzrokuje koordiniranje 1,10-fenantrolina (slika 4.48). Apсорpcijski maksimumi u spektrima spojeva **L2** i **L3** koji sadrže elektron-donorski supstituent na fenilnom prstenu azobenzena imaju veći intenzitet i pomaknuti su prema nižim energijama u odnosu na apсорpcijske maksimume produkata **L1** liganda.

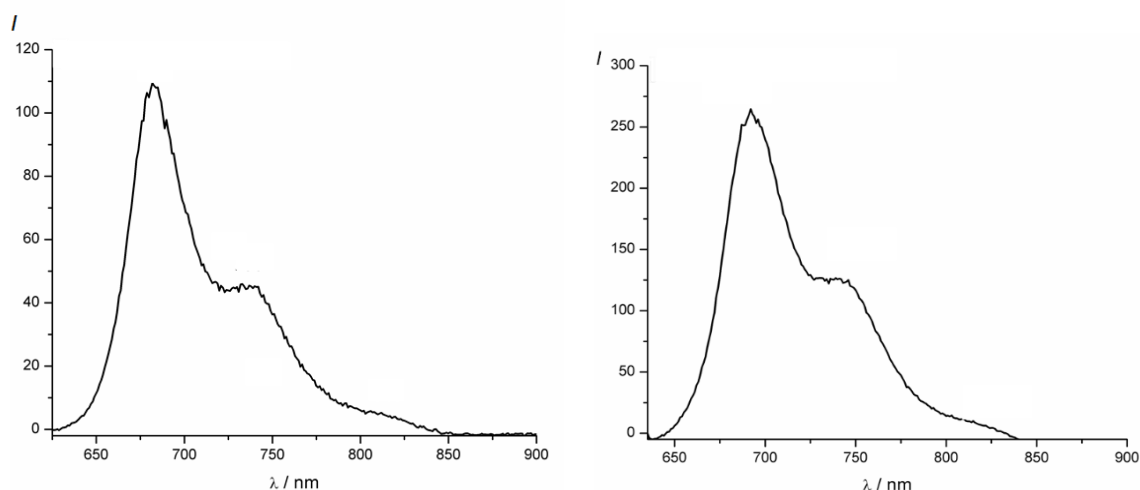
Kloridni ciklopaladirani kompleksi s 4-stirilpiridinom, 1,10-fenantrolinom i acetilacetonatom okarakterizirani su fluorescencijskom emisijskom spektroskopijom. Spektri liganada i monopaladiranih derivata snimljeni su pri koncentraciji  $c = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , a dipaladiranih derivata pri koncentraciji  $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  u DMF-u kod sobne temperature (tablica 4.12).

Tablica 4.12: Valne duljine pobude i emisije fluorescencije.

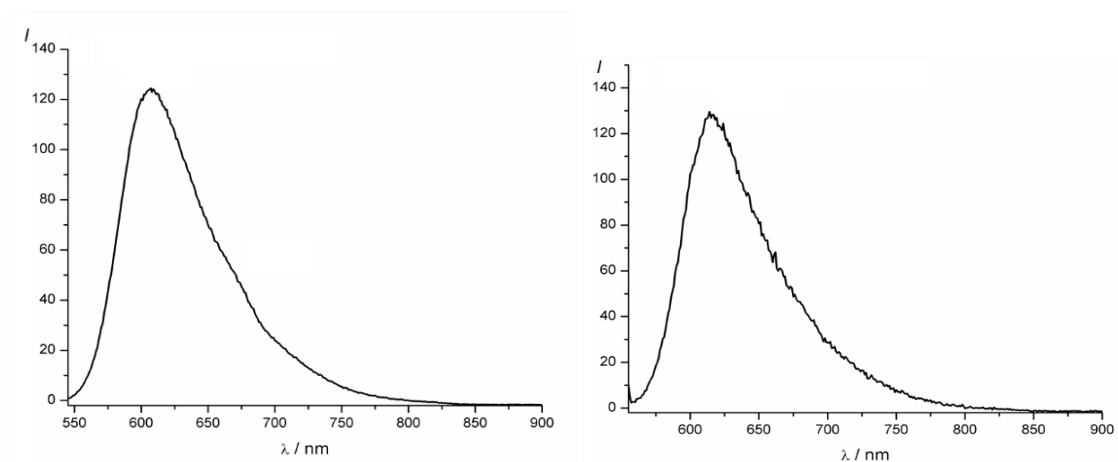
spoj	$\lambda_{ex}/\text{nm}$	$\lambda_{em}/\text{nm}$
<b>M2-Id</b>	560	610
<b>D2-Id</b>	620	680
<b>D2-Ie</b>	580	685
<b>D2-If</b>	540	615
<b>D3-Id</b>	630	690
<b>M3-Ie</b>	660	720
<b>M3-If</b>	640	690

Za razliku od paladocikla liganda **L1**, paladocikli liganada **L2** i **L3** fluoresciraju u području niskih energija, što potvrđuje utjecaj elektron-donorskog supstituenta azobenzena na fluorescenciju dipaladiranih produkata i njihovih derivata s acetilacetonatom, 4-stirilpiridinom i 1,10-fenantrolinom.

Prisutnost acetilacetonata, 4-stirilpiridina i 1,10-fenantrolina u dipaladiranim azobenzenima **L2** i **L3** značajno pojačava intenzitet njihove fluorescencije. U usporedbi s 4-stirilpiridinskim i acetilacetonatnim derivatima puno jaču fluorescenciju pokazali su premošteni fenantrolinski derivati (slike 4.49 i 4.50).



Slika 4.49: Emisijski spektri acetilacetonatnih derivata ciklopaladiranih azobenzena lijevo: **D2-Id** (pobuda pri 540 nm) i desno: **D3-Id** (pobuda pri 560 nm). Spektri su snimljeni pri koncentraciji  $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .



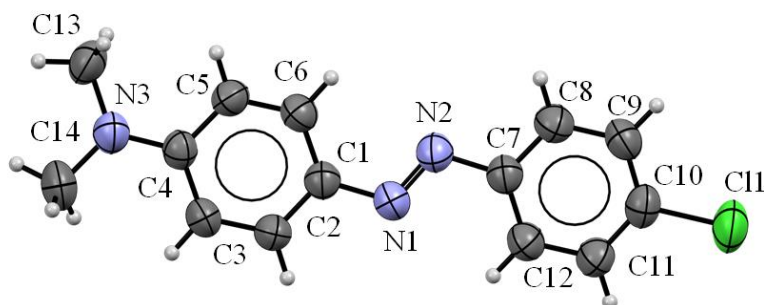
Slika 4.50: Emisijski spektri fenantrolinskih derivata ciklopaladiranih azobenzena lijevo: **D2-If** (pobuda pri 540 nm) i desno: **D3-If** (pobuda pri 560 nm). Spektri su snimljeni koncentraciji  $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Emisijski spektri fluorescencije acetilacetonatnih paladiranih kompleksa ukazuju na složenu elektronsku strukturu i više različitih elektronskih prijelaza, što uzrokuje složene emisijske fluorescencijske spektre. Navedeni ciklopaladirani kompleksi i njihovi derivati predstavljaju rijetke primjere Pd(II)-emitera na sobnoj temperaturi što ih čini dobrim kandidatima za tehnološku primjenu.

## 4.7. Rendgenska strukturna analiza

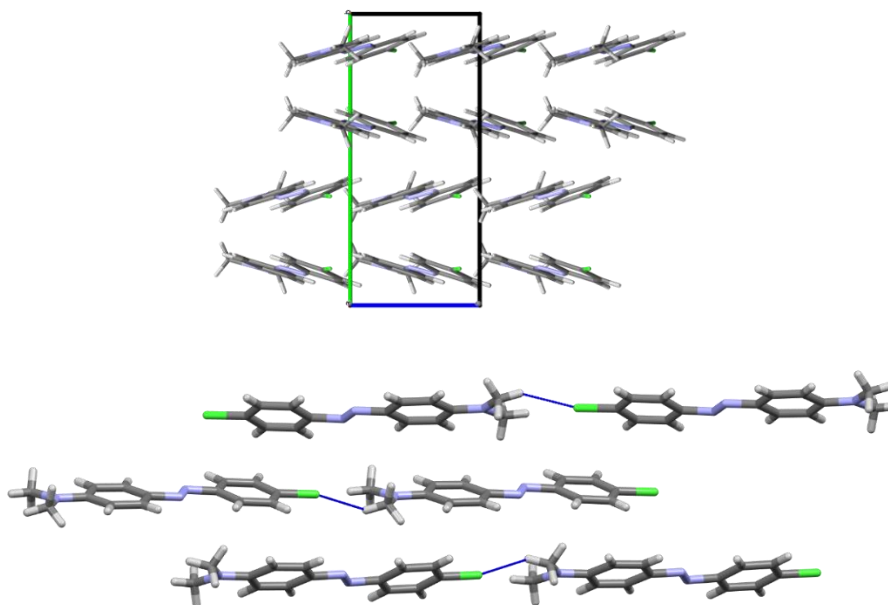
### 4.7.1. Molekulska i kristalna struktura 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena (**L2**)

Ligandu **L2** određene su molekulska i kristalna struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Ustanovljeno je da spoj kristalizira u rompskom kristalnom sustavu, u prostornoj grupi  $Pna2_1$  s četiri jedinice u jediničnoj ćeliji. Molekula je gotovo planarna, blago zarotiranih arilnih prstenova oko veza C-N (slika 4.51).



Slika 4.51: ORTEP prikaz molekulske strukture liganda **L2**. Termalni elipsoidi prikazani su na 50 % vjerojatnosti, a atomi vodika prikazani su bijelim kuglicama.

Molekule liganda u kristalnoj strukturi povezane su u lance slabim vodikovim vezama između vodika metilnih skupina jedne molekule i atoma klora vezanog na arilni prsten druge molekule ( $d(\text{C13} \cdots \text{Cl1}') = 2,814 \text{ \AA}$ ), dok su lanci međusobno povezani C-H $\cdots\pi$  interakcijama (slika 4.52).

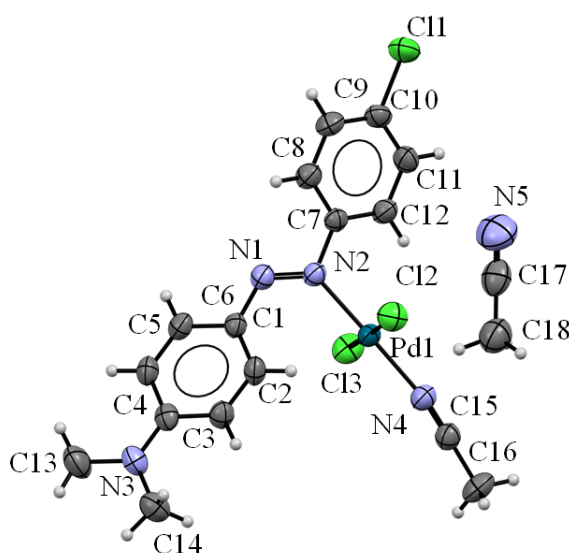


Slika 4.52: Prikaz pakiranja molekula **L2** u kristalu, duž kristalografske osi *a* (**gore**) i osi *c* (**dolje**). Interakcije između metilnih vodika i klorida prikazane su plavim iscrtanim linijama.

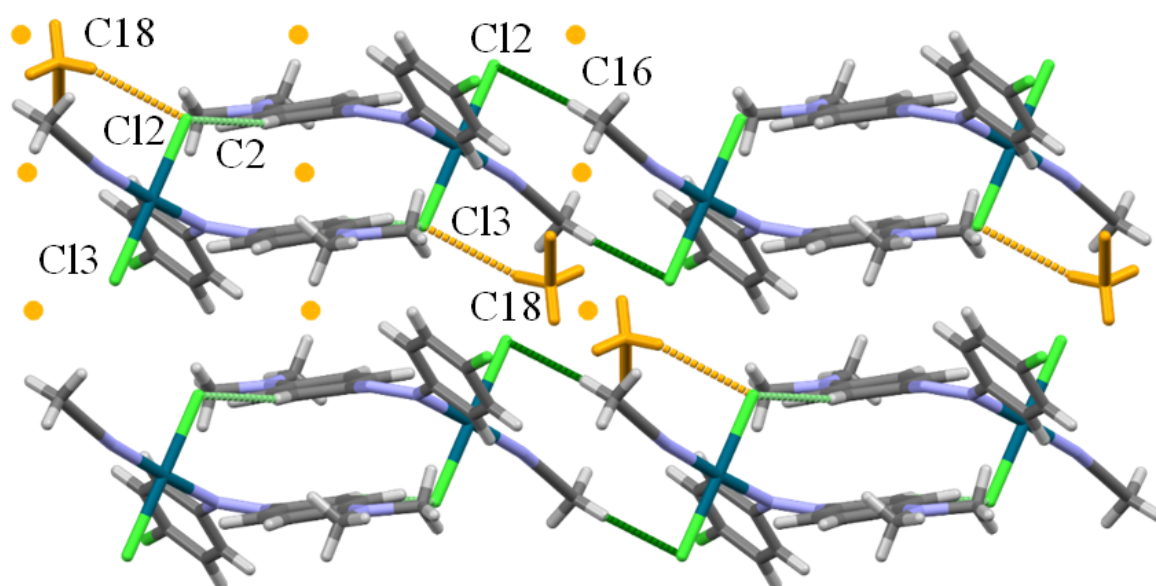
#### 4.7.2. Molekulske i kristalne strukture koordinacijskih, mono- i dipaladiranih spojeva 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena s kloridnim ligandima

Određivanje molekulske i kristalne strukture spojeva *trans*-**A2 $\alpha$ -Ib**·MeCN, **M2 $\alpha$ -Ib** i **D2-Ib** metodom difrakcija rendgenskog zračenja potvrdilo je strukture predložene na temelju spektroskopskih i analitičkih podataka. Kako je već ranije navedeno, spoj *trans*-**A2 $\alpha$ -Ib**·MeCN topljiv je u većini organskih otapala, no stabilan je jedino u acetonitrilu, dok su spojevi **M2 $\alpha$ -Ib** i **D2-Ib** topljivi samo u bazičnim otapalima kakva su DMF i DMSO. Kristali pogodni za difrakcijski pokus na jediničnom kristalu u oba slučaja dobiveni su kristalizacijom iz DMF-a.

Pretragom kristalografske baze podataka (CSD) ustanovljeno je da spoj *trans*-**A2 $\alpha$ -Ib**·MeCN predstavlja do sada prvi priređen monomerni koordinacijski spoj paladija(II) u kojem je jedna molekula azobenzena koordinirana na metalni centar preko azo dušika. Ustanovljeno je da se radi o  $\alpha$ -izomeru adukta u kojem je **L2** preko dušika azo skupine koordiniran na paladij(II), a dobiveni produkt se može opisati formulom [PdCl<sub>2</sub>(**L2**)(MeCN)]·MeCN, odnosno riječ je o monosolvatu s jednom molekulom acetonitrila. Dva koordinirana kloridna liganda međusobno su u *trans* položajima, pa je tako i acetonitrilni ligand smješten *trans* u odnosu na koordinirani **L2**, čime Pd(II) zadržava kvadratnu koordinaciju (slika 4.53). Molekule adukta se u kristalnoj strukturi povezuju u supramolekulske dimere ostvarivanjem slabih interakcija između atoma metilne skupine koordiniranog acetonitrila jedne molekule i terminalnog kloridnog liganda druge (slika 4.54).



Slika 4.53: ORTEP prikaz asimetrične jedinice kristalne strukture adukta *trans*-**A2 $\alpha$ -Ib**·MeCN. Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.



Slika 4.54: Prikaz kristalne strukture adukta *trans-A2a-Ib*·MeCN duž kristalografske osi b. Intermolekulske vodikove veze između terminalnog kloridnog liganda i vodika metilne skupine koordiniranog acetonitrila označene su tamnozelenom bojom, a između terminalnog kloridnog liganda i *ortho* vodika arilnog prstena svijetlozeleno. Vodikove veze metilnog vodika kristalnog acetonitrila i terminalnog kloridnog liganda kao i molekule kristalnog acetonitrila prikazane su žutom bojom. Žutim krugovima naznačeni su centri simetrije.

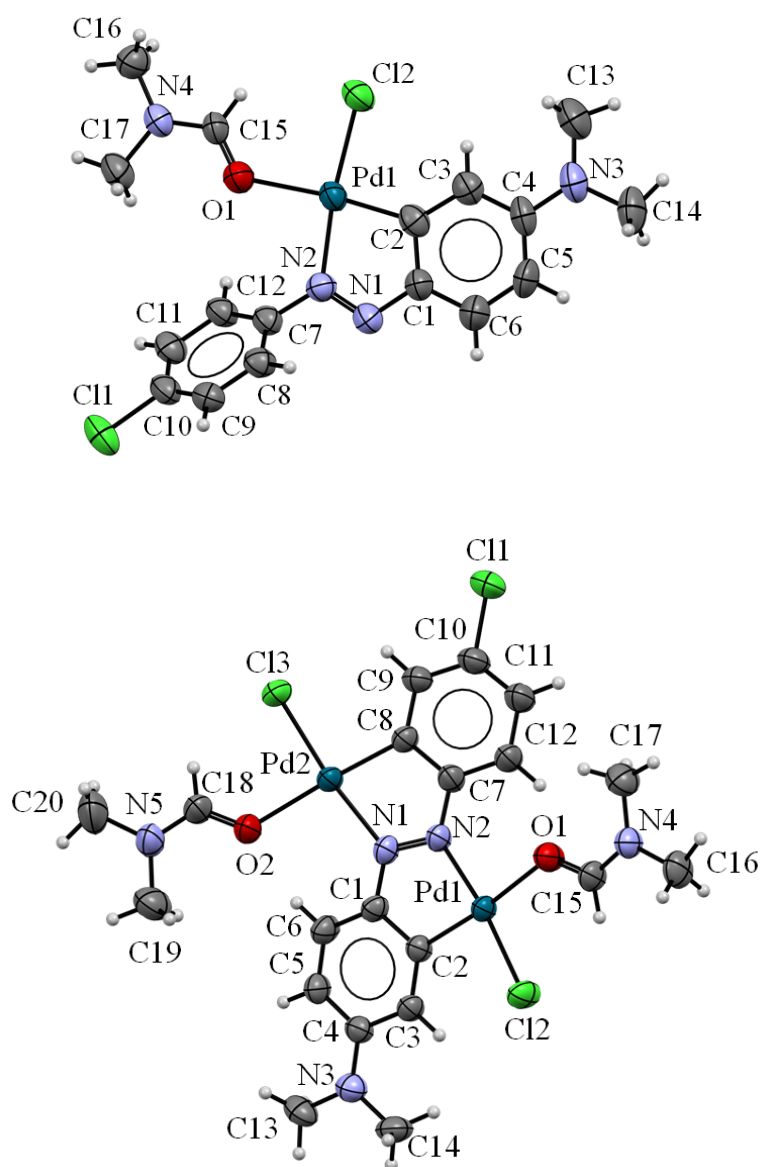
Dvije molekule adukta, koje tvore supramolekulski dimer, međusobno su simetrijski ekvivalente, a povezuju se u lance vodikovim vezama između terminalnog klorida koordiniranog na Pd(II) i *ortho* vodika arilne skupine s dimetilamino skupinom kao supstituentom u para položaju. Molekule kristalizacijskog otapala smještene su u šupljine između lanaca koje tvore dimeri te su dodatno stabilizirani vodikovim vezama s terminalnim kloridnim ligandima (tablica 4.13).

Tablica 4.13: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi adukta *trans-A2a-Ib*·MeCN.

	$d(\text{D-H}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D-H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	Operator simetrije
C12-H12...Cl2	0,93	2,96	3,399	111	-1+x,y,z
C14-H14B...Cl2	0,96	2,76	2,755	176	1-x,-y,1-z
C2-H2...Cl2	0,93	2,89	2,893	162	1-x,1-y,1-z
C16-H16B...Cl3	0,96	2,79	2,730	170	1-x,1-y,-z
C18-H18B...Cl2	0,96	2,86	2,860	157	x,y,z

Rendgenskom strukturnom analizom također je potvrđeno da otapanjem adukta *trans-A2α-Ib*·MeCN u DMF-u dolazi do reakcije ciklopaladacije koja rezultira monociklopaladiranim produktom **M2α-Ib** koji iz DMF-a kristalizira kao solvat. U

asimetričnoj jedinici nalaze se dvije molekule od kojih je fenilni prsten s kloridnim supstituentom jedne od njih u neredu pri čemu zauzima dva nezavisna položaja koja postiže rotacijom oko C-N(azo) veze (postavljeno na 50:50). Struktura **M2 $\alpha$ -Ib** je zbog loše geometrije riješena i utočnjena uz korištenje raznih ograničenja (FLAT, RIGU, DFIX, SADI, SIMU), a prikazana je na slici 4.55.



Slika 4.55: ORTEP prikaz molekulske strukture spojeva **M2 $\alpha$ -Ib** (gore) i **D2-Ib** (dolje). Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.

Jedinični kristali diciklopaladiranog **D2-Ib** priređeni su prekrizacijom produkta mehanokemijske reakcije **D2-IIIb** iz DMF-a. Strukturna analiza je potvrdila da

prekristalizacijom nastaje monomerni produkt u kojem je po jedna molekula DMF-a koordinirana na metalni centar. Kao i u slučaju **M2 $\alpha$ -Ib**, tako i kod **D2-Ib**, Pd(II) je kvadratno koordiniran jednim ugljikovim i jednim dušikovim atomom iz azobenzena, jednim klorovim atomom u *trans* položaju u odnosu na dušikov atom azo skupine i jednom molekulom DMF-a, koja se koordinira preko atoma kisika u *trans* položaju u odnosu na ugljik azobenzena.

Glavna karakteristika oba spoja jest upravo peteročlani prsten sastavljen od *orto* ugljika koji s Pd(II) tvori organometalnu vezu, susjednog mu ugljika vezanog na dušik azo skupine, oba dušika azo skupine od kojih je jedan koordiniran na Pd(II) i samog paladija. Paladociklički prsten je planaran i pripada ravnini koju tvori arilni prsten čiji ugljik tvori organometalnu vezu. U slučaju monociklopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ib** vidljiva je značajna izvijenost molekule azobenzena budući da drugi prsten slobodno rotira oko veze C-N, dok je struktura diciklopaladiranog **D2-Ib** gotovo planarna.

Tablica 4.14: Duljine odabranih veza (Å) liganda **L2** i sintetiziranih kompleksa.

	<b>L2</b>	<i>trans</i> - <b>A2<math>\alpha</math>-Ib</b> ·MeCN	<b>M2<math>\alpha</math>-Ib</b> <sup>a</sup>	<b>D2-Ib</b>	<b>M2<math>\alpha</math>-Ic</b> ·MeCN	<b>M2-IIa</b> DMF <sup>b</sup>	<b>D2-IIa</b> THF
<b>kvas</b>	1,261(4)	1,269(4)	1,274(9) 1,271(10)	1,303(9)	1,281(10)	1,274(9) 1,258(11)	1,321(4)
<b>N1-C7</b>	1,423(4)	1,427(4)	1,451(9) 1,460(9) <sup>c</sup> 1,412(9) <sup>c</sup>	1,386(11)	1,454(9)	1,425(10) 1,454(11)	1,405(4)
<b>N2-C1</b>	1,404(4)	1,371(5)	1,364(10) 1,341(11)	1,363(10)	1,349(11)	1,368(10) 1,358(11)	1,366(4)
<b>Pd1-N1</b>	-	1,992(3)	2,051(5) 2,055(7)	2,053(7)	2,038(6)	2,042(6) 2,038(6)	2,019(3)
<b>Pd1-C2</b>	-	-	1,918(8) 1,928(8)	1,944(7)	1,964(12)	1,976(7) 1,962(8)	1,939(3)
<b>Pd1-X1</b>	-	2,011(3)	2,3166(19) 2,301(2)	2,313(2)	2,018(7)	2,049(6) 2,054(6)	2,057(2)
<b>Pd1-X2</b>	-	2,2818(11)	2,173(6) 2,154(6)	2,167(6)	2,126(9)	2,135(7) 2,152(6)	2,132(2)
<b>Pd1-X3</b>	-	2,3010(11)	-	-	-	-	-
<b>Pd2-N2</b>	-	-	-	2,064(7)	-	-	2,027(2)
<b>Pd2-C8</b>	-	-	-	1,958(8)	-	-	1,946(4)
<b>Pd2-X3</b>	-	-	-	2,304(2)	-	-	2,050(2)
<b>Pd2-X4</b>	-	-	-	2,190(5)	-	-	2,130(3)

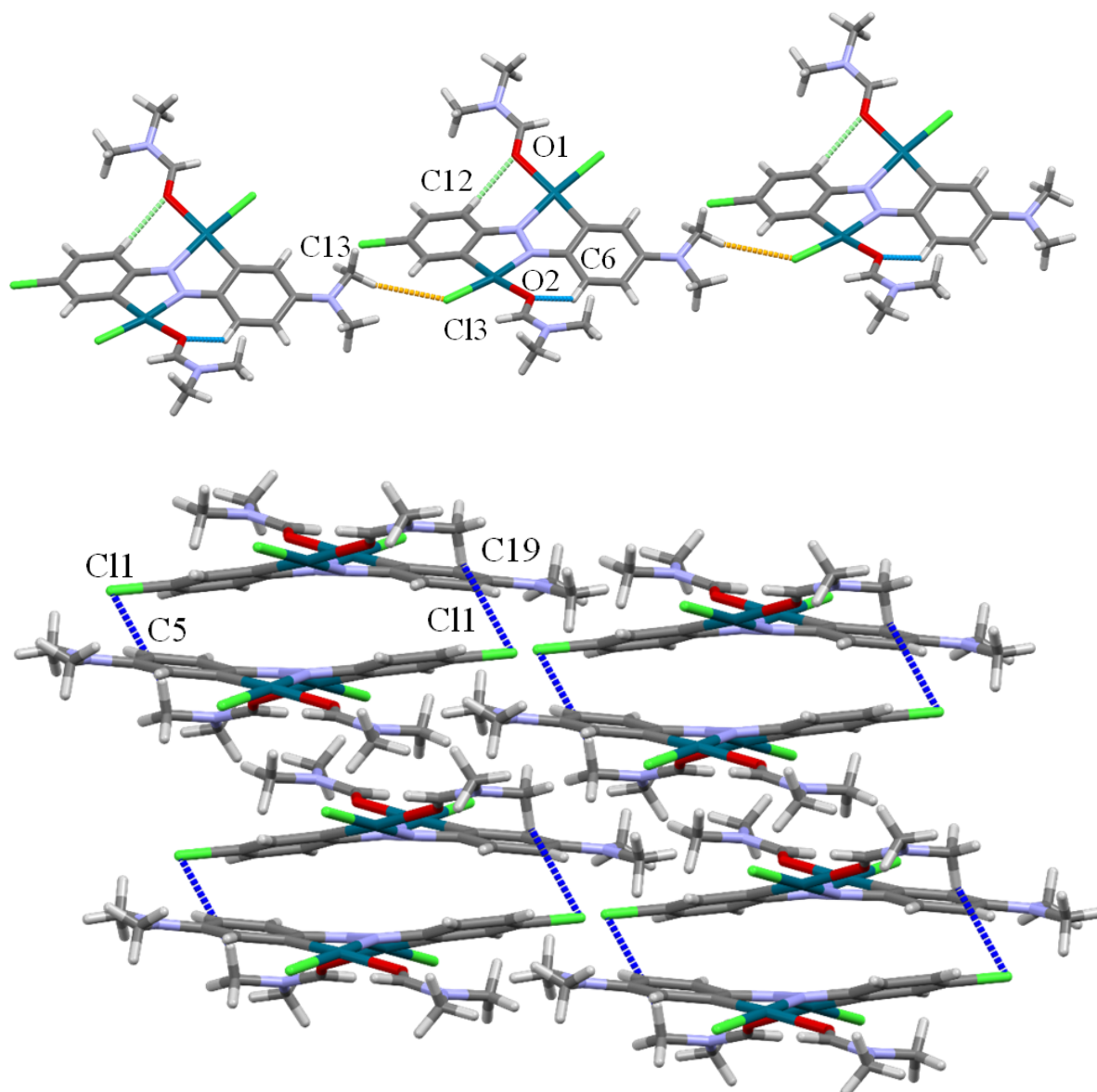
<sup>a</sup> Dvije dane vrijednosti odnose se na duljine veza dviju molekula u asimetričnoj jedinki.

<sup>b</sup> Dvije vrijednosti odnose se na duljine veza dva liganda prisutna u dimernom kompleksu.

<sup>c</sup> Jedan fenilni prsten nalazi se u dva položaja što rezultira dodatnom duljinom veze N1-C7.

U oba slučaja na Pd(II) su uz ugljik iz arilnog prstena i dušik azo skupine koordinirani i po jedan klorid u *cis* položaju u odnosu na ugljikov atom koji tvori organometalnu vezu te po jedna molekula DMF-a u *trans* položaju u odnosu na isti atom ugljika. Tako su atomi paladija

kvadratno koordinirani pri čemu su molekule DMF-a (jedna u slučaju **M2 $\alpha$ -Ib** i dvije, jedna po svakom metalnom centru u slučaju **D2-Ib**) malo izvinute izvan ravnine. U svim slučajevima uočeno je značajno produljenje veze O-Pd što je posljedica *trans*-utjecaja ugljikovog atoma (tablica 4.14).



Slika 4.56. Prikaz slaganja molekula **D2-Ib** u kristalnoj rešetci duž kristalografskih osi *a* (**gore**) i *b* (**dolje**). Intramolekulske vodikove veze prikazane su svijetlozelenom, odnosno svijetloplavom bojom, a intermolekulske narančastom i tamnoplavom.

Kod dipaladiranog **D2-Ib** uočeno je postojanje intramolekulskih vodikovih veza između kisikovog atoma koordiniranog DMF-a i slobodnog protona u *orto* položaju arilnog prstena. Jedinke spoja **D2-Ib** povezane su intermolekulskim vodikovim vezama između klorido liganda



koordiniranog na metalni centar i vodika iz dimetilamino skupine u lance. Takvi lanci su pak međusobno također povezani vodikovim vezama koje tvore vodici metilne skupine DMF-a s kloridima vezanim na arilni prsten paladocikla (slika 4.56).

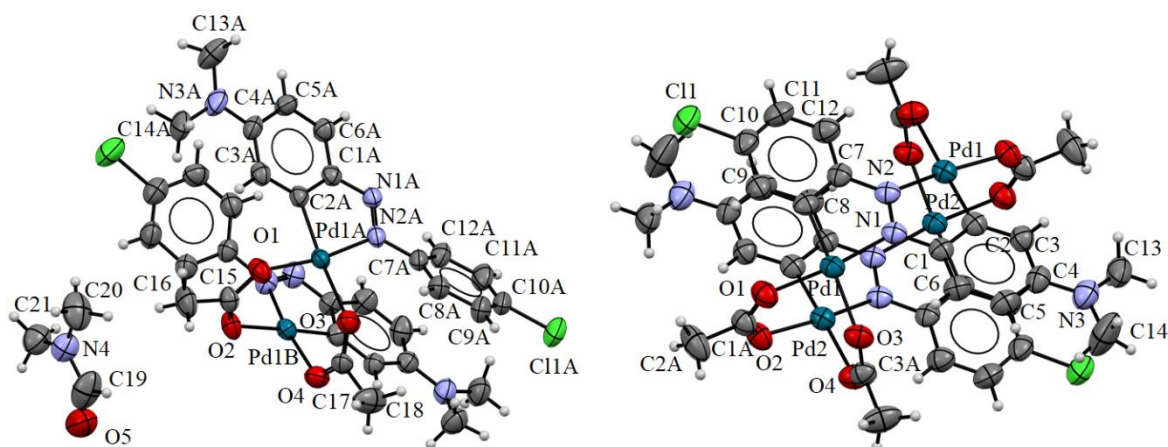
Tablica 4.15: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi adukta **trans-A2a-Ib**·MeCN

	$d(\text{D-H}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D-H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\alpha(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	Operator simetrije
C6-H6...O2	0,96	2,20	2,947	135	x,y,z
C12-H12...O1	0,96	2,34	2,942	131	x,y,z
C13-H13B...Cl3	0,98	2,85	2,736	181	-1+x,1+y,z
C19-H19B...Cl1	0,90	2,93	3,785	147	1-x,2-y,1-z

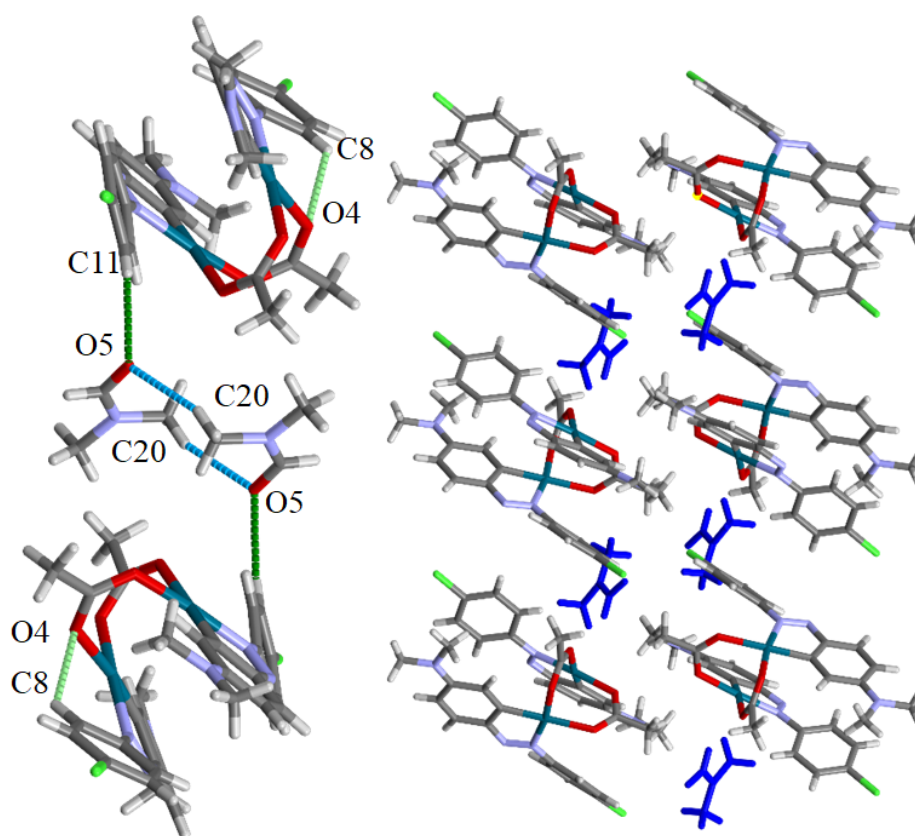
#### 4.7.3. Molekulske i kristalne strukture mono- i dipaladiranih spojeva 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzena s acetatnim ligandima

Jedinični kristali spoja **M2-IIa** pogodni za difrakcijski pokus priređeni su kristalizacijom iz DMF-a na sobnoj temperaturi. Snimljeni kristal je bio sraslac, pa su izvorno prikupljeni difrakcijski podaci podijeljeni u dva seta od kojih je samo jedan korišten u daljnjoj analizi. Difrakcijski podaci omogućili su identifikaciju spoja, no zbog loše kvalitete nisu primjereni za objavljivanje. Rendgenska strukturna analiza potvrdila je dimernu strukturu molekule, tzv. motiva „otvorene knjige“. Također je ustanovljeno da se radi o *transoidnom* izomeru, što je u skladu s literaturno poznatim strukturama analognih ciklopaladiranih acetatnih kompleksa drugih derivata azobenzena<sup>22</sup> (slika 4.57). Spoj kristalizira kao monosolvat s jednom molekulom DMF-a- u asimetričnoj jedinici.

Prekristalizacija **D2-IIa** iz DMF-a nije rezultirala jediničnim kristalima zadovoljavajuće kvalitete pa su isti priređeni prekristalizacijom iz THF-a. Produkt kristalizira kao solvat s jednom molekulom kristalnog THF-a za koju je utvrđeno da se nalazi u tri položaja (36:44:20%). Pri rješavanju i utočnjavanju strukture korištena su ograničenja za duljine C–O i C–C veza te pripadajući anizotropni parametri (DFIX i EADP). Ustanovljeno je da se radi o dimernom kompleksu poznatog motiva, tzv. „zatvorene knjige“, *cisodine* konfiguracije (slika 4.56). Svi atomi paladija u oba produkta koordinirani su kvadratno uz blago izvijanje liganada iz ravnine. Veze O-Pd koje se nalaze nasuprot vezama C-Pd značajno su dulje od onih nasuprot vezi N-Pd, što je, kao i kod kloridnih kompleksa, posljedica *trans*-utjecaja ugljikovog atoma. (tablica 4.14) Udaljenost između dva atoma paladija iznosi  $d(\text{Pd1a}, \text{Pd1b}) = 2,877 \text{ Å}$  u slučaju **M2 $\alpha$ -IIa**, odnosno  $d(\text{Pd3}, \text{Pd4}) = 2,867 \text{ Å}$  u **D2-IIa**, što je u skladu s dostupnim literaturnim podacima.<sup>111-113</sup>



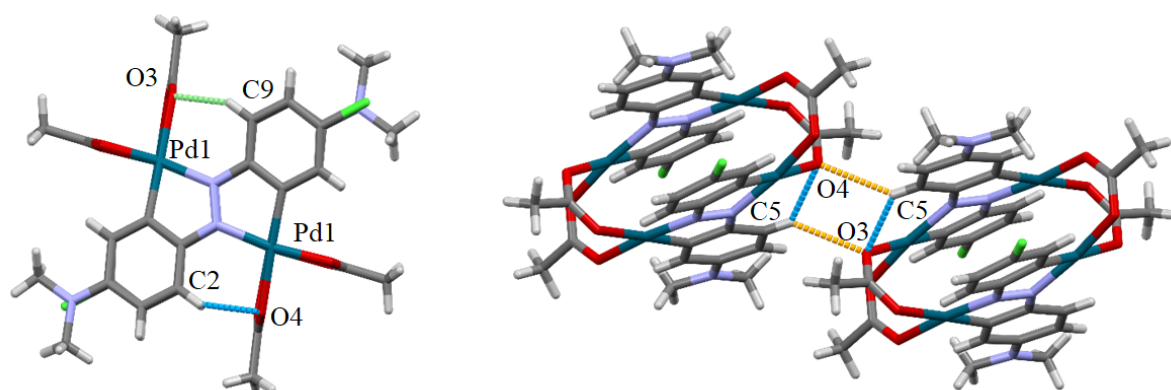
Slika 4.57: ORTEP prikaz molekulske strukture **M2-IIa**·DMF (lijevo) i **D2-IIa** (desno). Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani su bijelim sferama.



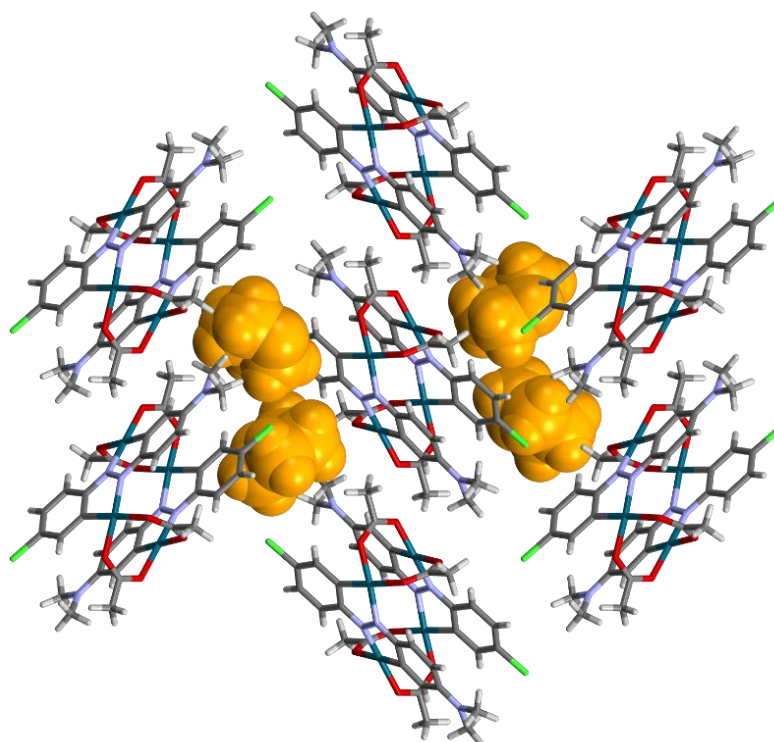
Slika 4.58: Prikaz kristalne strukture **M2-IIa**·DMF duž kristalografske osi *a* (lijevo), i *b* (desno). U desnom prikazu molekule kristalnog DMF-a obojane su plavo.

U jedinkama spoja **M2 $\alpha$ -IIa** prisutna je slaba intramolekulska vodikova veza između protona u *orto* položaju fenilnog prstena s kloridnim supstituentom i kisikovog atoma acetatnog liganda

(prikazano svijetlozelenom bojom na slici 4.58). Molekule kristalnog DMF-a u kristalnoj strukturi smještaju se u šupljine između molekula **M2 $\alpha$ -IIa**, a dodatno su stabilizirane vodikovim vezama s ligandom (prikazane tamnozelenom bojom na slici), te su međusobno povezane u dimere također vodikovim vezama (prikazano plavom bojom).



Slika 4.59. Prikaz vodikovih veza prisutnih u kristalnoj strukturi **D2-IIa**·THF.



Slika 4.60. Prikaz slaganja molekula **D2-IIa**·THF-u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi *a*. Molekule THF-a obojane su narančasto.

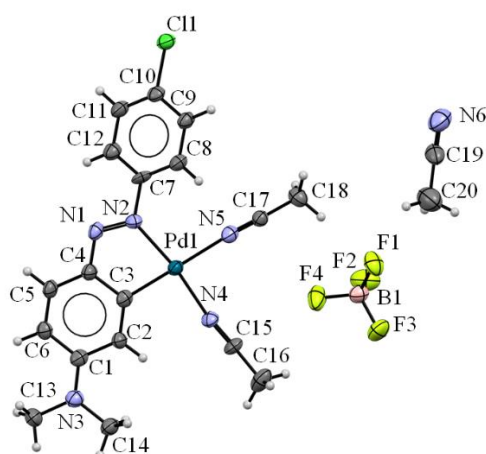
Za kristalnu strukturu **D2-IIa**·THF također je karakteristično postojanje slabih intramolekulskih vodikovih veza između vodika na *orto* položaju slobodnog arilnog prstena i kisika iz

koordiniranog acetata. Dodatno, jedinke se povezuju vodikovim vezama između istog protona na *orto* položaju i kisika acetatnog liganda susjedne molekule (slika 4.59).

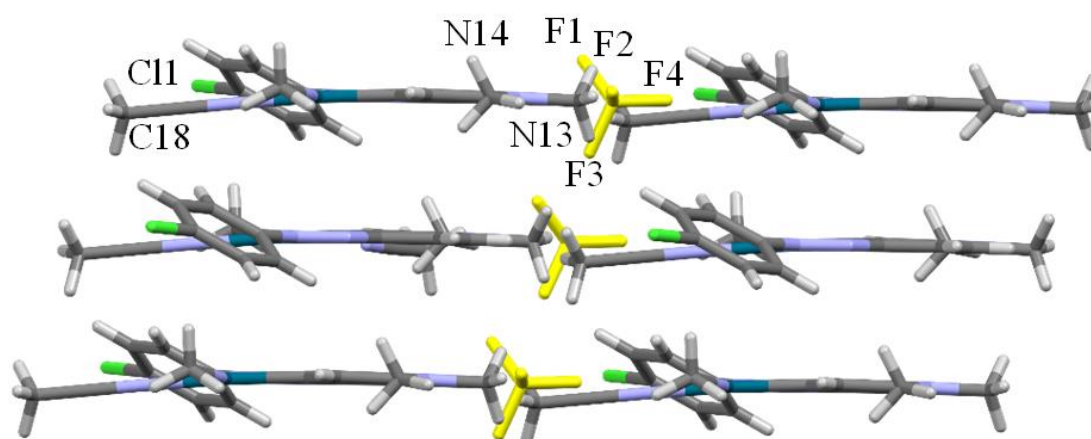
#### 4.7.4. Molekulska i kristalna struktura kationskog monopaladiranog azobenzena s tetrafluoroboratnim anionom (**M2 $\alpha$ -Ic**)

Rendgenskom strukturnom analizom jediničnog kristala dobivenog prekrizacijom **M2 $\alpha$ -Ic** iz acetonitrila potvrđena je pretpostavljena struktura monociklopaladiranog produkta. Utvrđeno je da se radi o  $\alpha$ -izomeru kod kojeg su dvije molekule acetonitrila koordinirane na Pd(II), što upotpunjuje kvadratnu koordinaciju Pd(II). Budući da je riječ o kationskom spoju, u asimetričnu jedinku ulazi i jedan tetrafluoroboratni anion, a također je ustanovljeno da je riječ o solvatu, odnosno da u sastav asimetrične jedinke ulazi i jedna molekula kristalnog acetonitrila (slika 4.61). Analogno prethodno opisanim paladociklima, uočeno je značajno produljenje veze između Pd(II) i dušika koordiniranih molekula acetonitrila u *trans* položaju u odnosu na ugljik, koja iznosi  $d(\text{Pd}, \text{N4}) = 2,126 \text{ \AA}$ , u odnosu na vezu dušika acetonitrila koordiniranog *trans* u odnosu na dušikov atom azobenzena, koja iznosi  $d(\text{Pd}, \text{N5}) = 2,018 \text{ \AA}$ , (tablica 4.14), što je posljedica *trans*-utjecaja ugljikovog atoma.

Tetrafluoroboratni anioni povezani su s ciklopaladiranim jedinkama u kristalnoj strukturi cijelim nizom kratkih interakcija, a smješteni su između slojeva koje čine jedinke **M2 $\alpha$ -Ic** (slika 4.62).



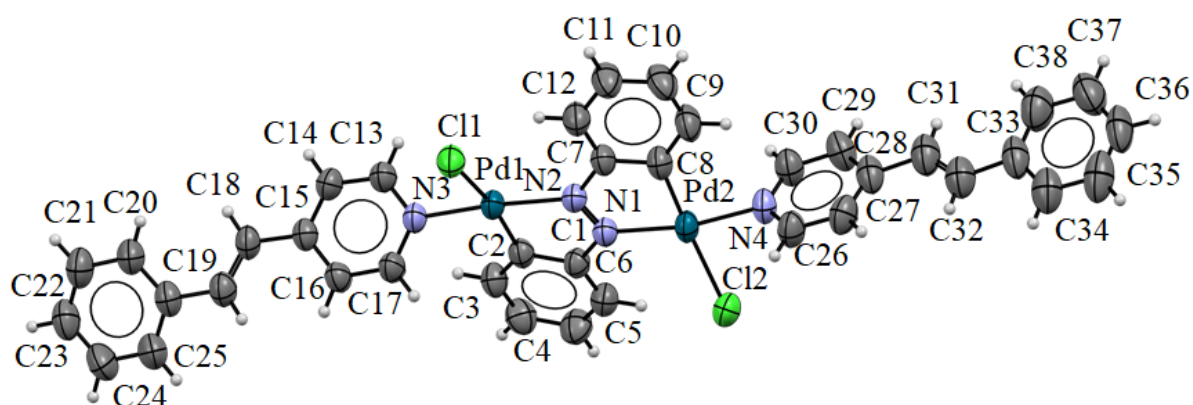
Slika 4.61: ORTEP prikaz asimetrične jedinke kristalne strukture monociklopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ic**·MeCN. Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika 4.62: Prikaz slaganja molekula **M2α-Ic·MeCN** u kristalnoj strukturi duž kristalografske osi *a*. Tetrafluoroboratni anion prikazan je žutom bojom.

#### 4.1.1. Molekulska i kristalna struktura derivata dipaladiranog azobenzena s 4-stirilpiridinom

Produktu **D1-Ie** uspješno su određene kristalna i molekulska struktura metodom difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu dobivenom prekrizacijom iz metanola te je potvrđeno da se radi o monomernom kompleksu koji se može opisati formulom  $[\{\text{PdCl}(\text{St})\}_2(\mu\text{-L1-2H})]$  (St = 4-stirilpiridin). Ustanovljeno je da se 4-stirilpiridin koordinira *trans* u odnosu na vezu između paladija i dušika azo skupine, odnosno *cis* u odnosu na vezu C-Pd (slika 4.63). Budući da se u polaznom spoju u tom položaju nalazi kloridni ligand, koordiniranje 4-stirilpiridina uzrokuje reorganizaciju liganada u koordinacijskoj sferi Pd(II), što kloridni ligand smješta u *trans* položaj u odnosu na vezu C-Pd.



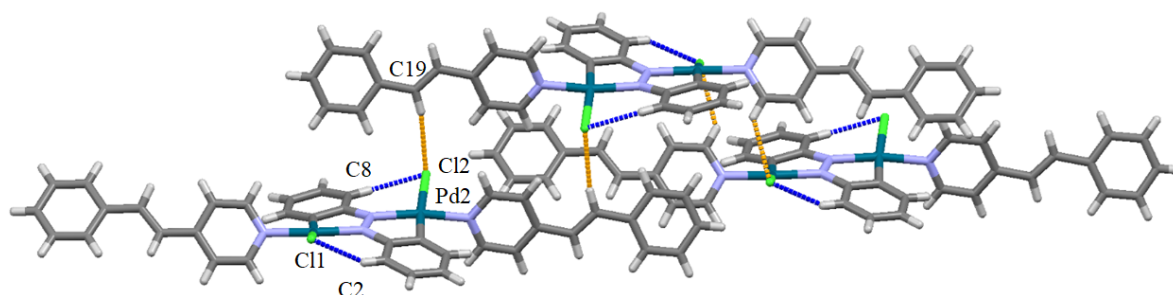
Slika 4.63: ORTEP prikaz molekulske strukture **D1-Ie**. Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani bijelim kuglicama.

Uočeno je značajno produljenje veza Cl-Pd (2,431, odnosno 2,438 Å, tablica 4.16) u odnosu na istu vezu u polaznom spoju **D2-Ib** (2,303, odnosno 2,313 Å, tablica 4.14), što je očita posljedica *trans*-utjecaja atoma ugljika. Koordinacija Pd(II) gotovo je planarna, s kloridnim ligandom koji je malo izvijen iz ravnine i tvori nekoliko slabih vodikovih veza s kloridnim ligandima susjedne molekule. 4-Stirilpiridinski ligandi zakrenuti su u odnosu na ravninu koju čini azobenzen, dok je sam azobenzen koji čini osnovni kostur molekule, blago izvinut (slike 4.63 i 4.64).

Kao i kod drugih diciklopaladiranih kloridnih spojeva, prisutne su slabe vodikove veze između kloridnih liganda i vodika neutralnih liganda, a pojedine jedinice se interakcijama istog tipa povezuju u supramolekulske lance (slika 4.64).

Tablica 4.16: Duljine odabranih kemijskih veza (Å) spoja **D2-Ie**.

veza	$d / \text{Å}$	veza	$d / \text{Å}$
<b>Pd1-Cl1</b>	2,4313(12)	Pd2-Cl2	2,4384(11)
<b>Pd1-N2</b>	2,066(3)	Pd2-N1	2,057(3)
<b>Pd1-N3</b>	2,035(3)	Pd2-N4	2,038(3)
<b>Pd1-C2</b>	1,964(5)	Pd2-C8	1,971(4)
<b>N2-N1</b>	1,300(5)		
<b>N1-C1</b>	1,404(5)		
<b>N2-C7</b>	1,402(5)		



Slika 4.64: Prikaz odabranih vodikovih veza spoja **D2-Ie**.

#### 4.7.5. Molekulska i kristalna struktura derivata dipaladiranog azobenzena s 1,10-fenantrolinom

U asimetričnoj jedinici kristalne strukture spoja **D1-If** prekrizaliziranog iz metanola nalaze se dvije simetrijski neovisne molekule produkta i jedna molekula vode koja je s jednom od molekula povezana vodikovom vezom s terminalnim kloridom. Ustanovljeno je da je koordiniranje 1,10-fenantrolina uzrokovalo značajne strukturne promjene u molekuli diciklopaladiranog azobenzena. Naime, supstitucija koordiniranih molekula 1,10-fenantrolinom uzrokuje pucanje jedne od veza N-Pd, dok veza C-Pd istog metalnog centra

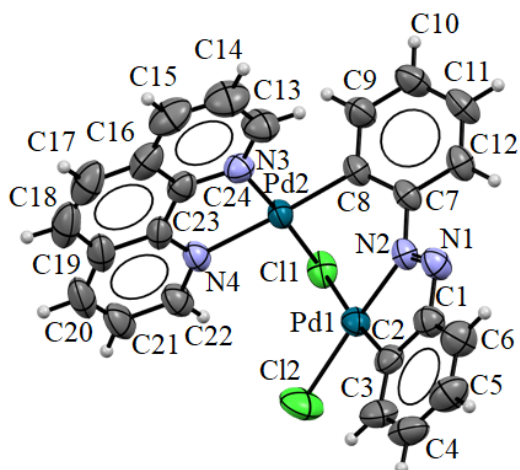
ostaje očuvana. Zatim dolazi do rotacije fenilnog prstena na kojeg je vezan metalni centar kojem je pukla N-Pd veza oko veze dušik-ugljik. Takva rotacija dovodi dva metalna centra u relativnu blizinu, a konačni produkt reakcije je ciklopaladirani kompleks u kojem jedan metalni centar zatvara peteročlani prsten s jednim dušikom azo skupine i atomom ugljika u *orto* položaju s kojim tvori organometalnu vezu. On istovremeno zatvara i jako iskrivljeni šesteročlani prsten kojega čine isti dušik azo skupine, *orto* ugljik drugog benzenskog prstena azobenzena, drugi metalni centar te kloridni ligand koji ih premošćuje (slika 4.65). Duljine odabranih veza dane su u tablici 4.17.

Tablica 4.17: Duljine odabranih veza (u Å) diciklopaladiranog **D1-If**. Dani su podaci za dvije neovisne molekule u asimetričnoj jedinici.

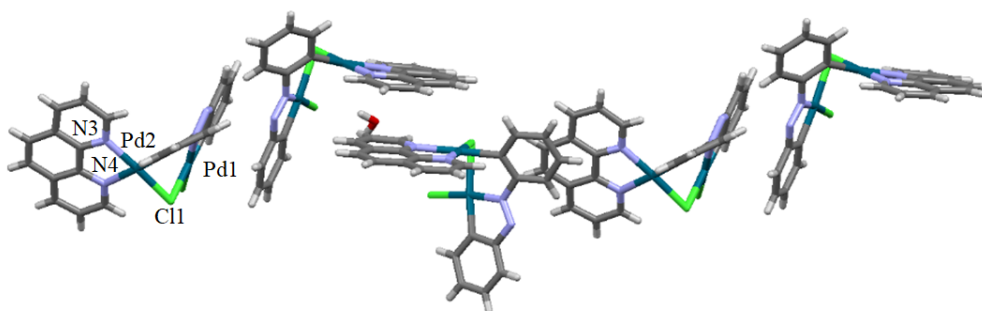
veza	$d / \text{Å}$	veza	$d / \text{Å}$
<b>Pd1-Pd2</b>	2,9946(8)	Pd3-Pd4	3,1369(11)
<b>Pd1-Cl1</b>	2,498(2)	Pd3-Cl3	2,474(2)
<b>Pd1-Cl2</b>	2,300(2)	Pd3-Cl4	2,297(2)
<b>Pd1-C2</b>	1,969(8)	Pd3-C26	1,974(7)
<b>Pd-1N1</b>	2,033(6)	Pd3-N5	2,018(6)
<b>Pd2-Cl1</b>	2,295(2)	Pd4-Cl3	2,3003(18)
<b>Pd2-N3</b>	2,053(7)	Pd4-N7	2,040(6)
<b>Pd2-N4</b>	2,177(6)	Pd4-N8	2,122(6)
<b>Pd2-C8</b>	1,994(7)	Pd4-C32	1,987(8)
<b>N1-N2</b>	1,270(8)	N5-N6	1,284(8)
<b>N1-C7</b>	1,427(10)	N7-C48	1,323(11)
<b>N2-C1</b>	1,427(10)	N6-C25	1,390(10)

Prvi metalni centar dodatno je koordiniran drugim kloridom, dok je na drugog 1,10-fenantrolin vezan didentatno, pa su oba Pd(II) kvadratno koordinirana. Koordinacijski poliedri blago su iskrivljeni s obzirom na *trans*-utjecaj ugljikovog atoma što uzrokuje produljenje jedne N-Pd veze koordiniranog 1,10-fenantrolina. Dodatna karakteristika ovog spoja, slično kao i kod ciklopaladiranih acetatnih kompleksa je postojanje interakcija među metalnim centrima, budući njihove udaljenosti iznose  $d(\text{Pd1-Pd2}) = 2,994 \text{ Å}$  i  $d(\text{Pd1-Pd2}) = 3,317 \text{ Å}$ . Ovakav motiv vezanja poznat je u literaturi iz reakcija u kojima je umjesto 1,10-fenantrolina korišten 2,2-bipiridin, što ukazuje da se kelatni dušikovi ligandi u reakciji s diciklopaladiranim azobenzenima s kloridnim ligandima ponašaju slično, odnosno da njihovim vezanjem nastaju strukturno slični produkti.<sup>22</sup>

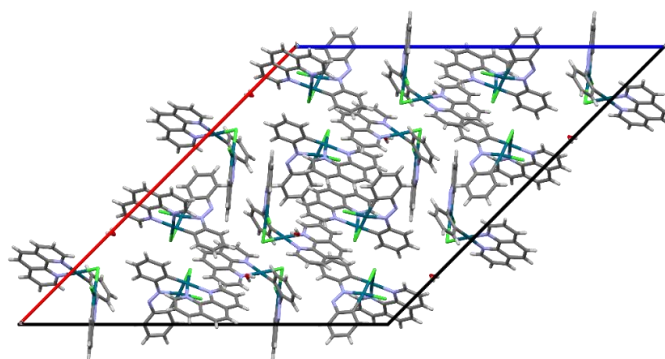
Jedinke spoja **D1-If** povezane se u trodimenzionalnu strukturu slabim vodikovim vezama C-H...Cl klorido ligandom te interakcijama  $\pi$ - $\pi$  između fenantrolinskih, kao i azobenzenskih prstena susjednih molekula (slike 4.66 i 4.67).



Slika 4.65: ORTEP prikaz molekulske strukture **D1-If**. Elipsoidi termalnih pomaka atoma nacrtani su s vjerojatnošću od 50%, a vodikovi atomi prikazani su bijelim kuglicama.



Slika 4.66: Prikaz slaganja molekula **D1-If** u kristalnoj strukturi.



Slika 4.67. Prikaz jedinične ćelije **D1-If** duž kristalografskih osi *b* (gore) i *c* (dolje).





## § 5. ZAKLJUČAK

U sklopu doktorskog rada razvijeni su i primijenjeni protokoli za mehanokemijsku sintezu paladocikla u kugličnom mlinu aktivacijom jedne ili dviju veza C–H u azobenzenu (**L1**), 4'-kloro-4-(dimetilamino)azobenzenu (**L2**) i natrijevom 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonatu (**L3**) različitim prekursorima paladija(II)  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ ,  $\text{PdCl}_2$ , *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ . Reakcije su rezultirale mono- ili diciklopaladiranim produktima s većim iskorištenjima i kraćim reakcijskim vremenima od poznatih analognih procesa u otopini. Mehanokemijskom aktivacijom veze C–H dobiveni su novi spojevi **M2-IIa**, **D2-IIa**, **D2-IIIb**, **M1-Ic** i **M2 $\alpha$ -Ic**.

Mehanizam nastajanja paladocikla s navedenim prekursorima u mehanokemijskim uvjetima istražen je na 4'-kloro-4-(dimetilamino)azobenzenu u prisutnost tekućih (DMF, MeCN, AcOH i H<sub>2</sub>O) i/ili krutih aditiva (NaOAc, NaBF<sub>4</sub>) praćenjem reakcija *in situ* Raman spektroskopijom te *ex situ* pomoću difrakcije rendgenskih zraka na prahu, te spektroskopijama NMR i IR.

Aktivacija veze C–H postignuta je sa svim upotrijebljenim prekursorima paladija(II). Reakcije s najčešće korištenim katalizatorom u otopini,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  bile su najsporije, a očekivano, s jakim elektrofilom  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  najbrže. Osim prekursora, na brzinu ciklopaladacije uvelike utječe priroda tekućih i krutih aditiva. DMF i H<sub>2</sub>O su prepoznati kao najoptimalniji tekući aditivi koji aktiviraju prekursore paladija i ubrzavaju aktivaciju veze C–H sudjelujući u transferu protona s azobenzena na koordiniranu bazu. Dodatak NaOAc u reakcije s  $\text{PdCl}_2$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  sprječava nastajanje jakih kiselina koje vode do cijepanja veze C–Pd i povratne reakcije, dok dodatak NaBF<sub>4</sub> u reakcijama s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  onemogućava stvaranje acetatnih kompleksa u prisutnosti NaOAc. Rezultati *in situ* i *ex situ* spektroskopskog praćenja reakcija odabranog azobenzena s  $\text{PdCl}_2$ , *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  potvrđuju da se paladacija odvija u dva koraka: (i) brza koordinacija paladija donorskom skupinom azobenzena uz nastajanje koordinacijskog međuprodukta (adukta), i (ii) intramolekulska aktivacija veze C–H i tvorba veze C–Pd koja rezultira nastajanjem paladocikla. U reakcijama s  $\text{PdCl}_2$ , *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  stvaranje koordinacijskog međuprodukta je puno brži proces od aktivacije veze C–H. Nasuprot tome, cijepanje trimernog prekursora je najsporiji korak u paladaciji s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  pa zbog toga nisu opaženi koordinacijski međuproducti u Raman spektrima tih reakcija. Budući da

azobenzeni sadrže dva azo dušika i dva fenilna prstena moguća je aktivacija veze C–H na oba fenilna prstena. Prva paladacija sa svim prekursorima odvija se na fenilnom prstenu s elektron-donorskim supstituentom što potvrđuje da su reakcije ciklopaladacije regioselektivne. Aktivacija prve veze C–H znatno je brža od druge što je u skladu s rezultatima istraživanja kinetike i mehanizma ciklopaladacije azobenzena s topljivim derivatom PdCl<sub>2</sub> (*cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]) u DMF-u pomoću spektroskopije NMR na sobnoj temperaturi, te spektroskopije UV-Vis pri različitim temperaturama, tlaku i koncentracijama paladijeva prekursora. Provedena istraživanja upućuju da je mehanizam aktivacije veze C–H u čvrstom stanju blizak elektrofilnom usklađenom mehanizmu metalacije i deprotonacije (*e*CMD) reakcija u otopini.

Osim za izravnu metalaciju azobenzena različitim paladijevim prekursorima razvijeni su i primijenjeni vrlo jednostavni mehanokemijski protokoli bez otapala za sintezu derivata paladocikla u kugličnom mlinu izmjenom anionskih i neutralnih liganada na paladocikličkim prekursorima. Na žalost, *in situ* praćenje ovih reakcija Ramanovom spektroskopijom nije bilo moguće zbog jake fluorescencije uzoraka. Ovom metodom dobiveni su novi spojevi **M2 $\alpha$ -IIb**, **M2 $\alpha$ -Id**, **D1-IIa**, **D1-Id**, **D2-Id** i **D3-Id**.

Acetati, kloridi i acetylacetonati mogu se međusobno izmijeniti, a svi mogu zamijeniti neutralne acetonitrilne ligande u tetrafluoroboratnim kompleksima ukoliko su njihove alkalijske soli prisutne u suvišku. Supstitucija aniona ne sastoji se samo od zamjene bočnog anionskog liganda, već zahtijeva složene strukturne transformacije koje uključuju cijepanje ili stvaranje acetatnih ili kloridnih mostova kako bi se generirale monomerne ili dimerne vrste tijekom reakcija. Na vremena reakcije supstitucije utječe vrsta prekursora i aniona koji se zamjenjuje. Očekivano, dulja su reakcijska vremena za dvostruko paladirane prekursore od onih opaženih za njihove monopaladirane analoge, dok je izmjena acetylacetonata kelatno vezanih na paladij sporija od izmjene acetata, klorida i tetrafluoroborata. Valja napomenuti da su produkti dobiveni u kvantitativnom iskorištenju te da se neki od acetatnih, kloridnih i acetylacetonatnih derivata nisu mogli dobiti izravnom aktivacijom veze C–H paladijevim(II) prekursorima, ni u otopini ni u čvrstom stanju.

Reakcije kloridnih diciklopaladiranih azobenzena s 1,10-fenantrolinom i 4-stilbazolom rezultirale su u izmjeni DMF liganada 1,10-fenantrolinom i 4-stilbazolom. Derivati dipaladiranih azobenzena i monodentatnog 4-stilbazola zadržavaju planarnost Pd-kostura koji uključuje četiri kondenzirana prstena, dva fenilna i dva paladacikla s Pd centrima u kvadratnom

okruženju. U tim kompleksima molekule 4-stilbazola smještene su u *cis*, a kloridi u *trans* položaj prema vezi C–Pd, što znači da tijekom supstitucije DMF-a dolazi do izomerizacije. Za razliku od derivata dipaladiranih azobenzena s 4-stilbazolom, produkti s didentatnim 1,10-fenantrolinom ne zadržavaju planarnost Pd-kostura što je posljedica cijepanja samo jednog peteročlanog kelatnog prstena u dipaladiranim prekursorima uz nastajanja šesteročlanog prstena s dva atoma paladija međusobno povezana monokloridnim mostom. Unatoč vrlo složenim strukturnim transformacijama koje se odvijaju tijekom supstitucije DMF-a 1,10-fenantrolinom i 4-stilbazolom, mehanokemijska sinteza njihovih derivata dipaladiranih azobenzena pokazala se superiornijom otopinskoj sintezi u smislu održivosti, vremena reakcije, iskorištenja i topljivosti reaktanata. Opisanom metodom dobiveni su novi spojevi **D1-Ie**, **D2-Ie**, **D3-Ie**, **D1-If**, **D2-If** i **D3-If**.

Za sintezu acetatnih i tetrafluoroboratnih ciklopaladiranih azobenzena koje nije bilo moguće dobiti mehanokemijskim metodama primijenjena je metoda starenja. Aktivacija jedne ili dviju veza C–H u azobenzenu paladijevim prekursorima,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  i  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  potaknuta je parom DMF-a za acetatne i parom vode za tetrafluoroboratne derivate. *Ex situ* NMR praćenje ovih reakcija upućuje na bliskost mehanizma njihova nastajanja s mehanizmom ciklopaladacije u mehanokemijskim uvjetima. U odnosu na mehanokemijsku i otopinsku sintezu reakcije u pari otapala znatno su sporije, ali su zato jednostavnije i zahtijevaju manji unos energije. Novi spojevi dobiveni ovom metodom su **D2-Ic** i **D3-Ic**.

Ciklopaladirani spojevi odlikuju se jakom apsorpcijom i emisijom svjetla u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom području. Ta svojstva mogu se podešavati mijenjanjem supstituenata na azobenzenu ili njihovih bočnih liganada. Spektroskopska mjerenja otkrila su da derivati ciklopaladiranih prekursora s 1,10-fenantrolinom, 4-stilbazolom i acetilacetonom kao dodatnim ligandima emitiraju svjetlo u navedenim područjima znatno jače od njihovih ciklopaladiranih prekursora što ih čini dobrim kandidatima za tehnološku primjenu.

Rezultati doktorskog rada proširit će potencijal C–H aktivacijske metodologije u sintezi novih organometalnih spojeva prijelaznih metala na ekološki održiv način. Osim toga, razumijevanje reakcijske dinamike i faktora koji kontroliraju reaktivnost i selektivnost pridonijet će razvoju novih i učinkovitijih katalizatora, te će biti od velike pomoći za buduće planiranje i kontrolu mehanokemijske aktivacije i funkcionalizacije veze C–H potaknute prijelaznim metalima.



## § 6. POPIS KRATICA

CMD	mehanizam usklađene metalacije i deprotonacije ( <i>engl.</i> concentrated metallation and deprotonation)
dba	dibenzilidienaceton
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMSO	dimetilsulfoksid
eCMD	elektrofilni mehanizam usklađene metalacije i deprotonacije ( <i>engl.</i> electrofilic concentrated metallation and deprotonation)
engl	prijevod s engleskog jezika
IAG	mljevenje potpomognuto ionima ( <i>engl.</i> ion-assisted grinding)
ILAG	mljevenje potpomognuto tekućinama i ionima ( <i>engl.</i> ion and liquid-assisted grinding)
LAG	mljevenje potpomognuto tekućinom ( <i>engl.</i> liquid-assisted grinding)
MeCN	acetonitril
MCR-ALS	multivarijantna analiza krivulja metodom alterirajućih najmanjih kvadrata ( <i>engl.</i> Multivariate curve resolution alternating least square)
MLCT	prijenos naboja metal-ligand ( <i>engl.</i> metal-ligand charge transfer)
MMLCT	prijenos naboja metal-metal-ligand ( <i>engl.</i> metal-metal-ligand charge transfer)
NG	suho mljevenje ( <i>engl.</i> neat grinding)
OAc	acetatni anion, $\text{OCOCH}_3^-$
PMMA	poli(metilmetakrilat), „plexyglass“
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfin
THF	tetrahidrofur



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2527–2571.
2. M. Dupont, J. Pfeffer, *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, M., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
3. T. W. Lyons, M. S. Sanford and I. C. N. B. *J. Am. Chem. Soc.*, (2010) 1147–1169.
4. M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda and D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 1373–1390.
5. T. Fleetham, Y. Ji, L. Huang, T. S. Fleetham and J. Li, *Chem. Sci.*, **8** (2017) 7983–7990.
6. Z. Q. Zhu, C. Do Park, K. Klimes and J. Li, *Adv. Opt. Mater.*, **7** (2019) 1–6.
7. T. Fleetham, G. Li and J. Li, *Adv. Mater.*, **29** (2017) 1–16.
8. X. Zhang, M. Kanzelberger, T. J. Emge, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13192–13193.
9. M. I. Bruce, *Angew. Chemie Int. Ed. English.*, **16** (1977) 73–86.
10. I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 995–1023.
11. M. Gómez, J. Granell and M. Martinez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 217–224.
12. F. S. Yagyu Takeyoshi, Iwatsuki Satoshi, Aizawa Sen-ichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** 1857–1862.
13. A. K. Y. Alexander D. Ryabov, Inna K. Sakodinskaya, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, 2629–2638.
14. D. Babić, M. Ćurić, D. M. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **696** (2011) 661–669.
15. P. J. Dunn, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 1452–1461.
16. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 413–447.
17. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 3493–3510.
18. K. Užarević, I. Halasz, I. D. Strok Signilović, N. Bregović, M. Rubčić, D. Matković-Čalogović, V. Tomišić, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **52** (2013) 5504–5508.
19. T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nat. Chem.*, **5** (2013) 66–73.
20. M. Juribašić, K. Užarević, D. Gracin and M. Ćurić, *Chem. Commun.* **50** (2014) 10287–10290.
21. S. Lukin, T. Stolar, M. Tireli, M. V. Blanco, D. Babić, T. Friščić, K. Užarević, I. Halasz, *Chem. - A Eur. J.*, **23** (2017) 13941–13949.



22. M. Juribašić, I. Halasz, D. Babić, D. Cinčić, J. Plavec and M. Ćurić, *Organometallics*, **33** (2014) 1227–1234.
23. C. Mottillo, Y. Lu, M. H. Pham, M. J. Cliffe, T. O. Do, T. Friščić, *Green Chem.*, **15** (2013) 2121–2131.
24. K. Užarevic, M. Rubčić, I. -Dilović, Z. Kokan, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 5327–5333.
25. D. Braga, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, M. R. Chierotti, R. Gobetto, G. Palladino and M. Polito, *CrystEngComm.*, **9** (2007) 87.–881.
26. I. Huskić, C. B. Lennox, T. Friščić, *Green Chem.*, **22** (2020) 5881–5901.
27. A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3272–3273.
28. S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 1215–1221.
29. M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 576–623.
30. I. Omae, E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, *Chem. Rev.*, **5** (2008) 51–74.
31. I. Omae, *J. Organometal. Chem.*, **823** (2016) 50–75.
32. K. C. Nicolaou, P. G. Bulger and D. Sarlah, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **44** (2005) 4442–4489.
33. X. Chen, K. M. Engle, D. H. Wang and Y. Jin-Quan, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **48** (2009) 5094–5115.
34. C. Torborg and M. Beller, *Adv. Synth. Catal.*, **351** (2009) 3027–3043.
35. J. A. Labinger, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 8483–8496.
36. C. G. Newton, S. G. Wang, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 8908–8976.
37. M. Juribašić, A. Budimir, S. Kazazić, M. Ćurić, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 12749–12757.
38. R. Martin, M. Crespo, M. Font-Bardia, T. Calvet, M. A. Bennett, S. K. Bhargava, D. C. R. Hockless, F. Mohr, K. Watts, L. L. Welling, A. C. Willis, *Organometallics*, **28** (2009) 587–597.
39. M. A. Bennett, S. K. Bhargava, D. C. R. Hockless, F. Mohr, K. Watts, L. L. Welling and A. C. Willis, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, **59** (2004) 1563–1569.
40. M. J. Oliva-Madrid, S. L. Isabel, D. Bautista, J. Vicente, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 7997–7999.
41. M. Gómez, J. Granell, M. Martinez, *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.*, (1998), 37–43.
42. D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 13754–13755.
43. H. Font, M. Font-Bardia, K. Gómez, G. González, J. Granell, I. Macho, M. Martínez, *Dalt. Trans.*, **43** (2014) 13525–13536.
44. S. Roy, I. Hartenbach, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2** (2009) 2553–2558.
45. K. Molčanov, M. Ćurić, D. Babić, B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.*, **692** (2007) 3874–3881.

46. M. Ćurić, D. Babić, Ž. Marinić, L. Paša-Tolić, V. Butković, J. Plavec, L. Tušek-Božić, *J. Organomet. Chem.*, **687** (2003) 85–99.
47. A. C. Skapski, M. L. Smart, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.*, DOI:10.1039/C2970000658b.
48. H. M. McPherson, J. L. Wardell, *Inorganica Chim. Acta.*, **75** (1983) 37–43.
49. F. Azapalladacycles, D. Sole, X. Solans, *U. De, Chart.*, (2003) 1587–1594.
50. M. Van Der Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics*, **18** (1999) 1402–1407.
51. X. C. Yan Xiaoyu, *Organometallics.*, **27** (2008) 152–154.
52. X. Yan, C. Xi, *Coord. Chem. Rev.*, **350** (2017) 275–284.
53. S. C. Rasmussen, *ChemTexts.*, **7** (2021) 1–8.
54. M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 11822–11833.
55. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *Dalt. Trans.*, **12** (1985) 2629–2638.
56. A. D. Ryabov, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 1252–1260.
57. M. Ćurić, D. Babić, A. Višnjevac, K. Molčanov, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 5975–5977.
58. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533–3539.
59. B. B. Wayland, R. F. Schramm, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 971–976.
60. A. D. Ryabov, G. M. Kazankov, I. M. Panyashkina, O. V. Grozovsky, O. G. Dyachenko, V. A. Polyakov, L. G. Kuzmina, *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.*, **2** (1997) 4385–4391.
61. M. Juribašić, M. Ćurić, K. Molčanov, D. Matković-Čalogović, D. Babić, *Dalt. Trans.*, **39** (2010) 8769.
62. J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, *Organometallics*, **16** (1997) 826–833.
63. M. Ghedini, S. Morrone, F. Neve, D. Pucci, *Gazz. Chim. It.*, **126** (1996) 511–515.
64. M. Ghedini, D. Pucci, A. Crispini, I. Aiello, F. Barigelletti, A. Gessi, O. Francescangeli, *Appl. Organomet. Chem.*, **13** (1999) 565–581.
65. M. Ghedini, D. Pucci, G. Calogero, F. Barigelletti, *Chem. Phys. Lett.*, **267** (1997) 341–344.
66. R. B. Chavan, *Environmentally friendly dyes*, Woodhead Publishing Limited, 2011, vol. 1.
67. M. Kaneta, T. Honda, K. Onda, M. Han, *New J. Chem.*, **41** (2017) 1827–1833.
68. J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, *Dalt. Trans.*, **42** (2013) 15826–15834.
69. Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grutsch, M. Santhanam, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 8153–8159.
70. D. M. Roundhill, H. B. Gray, *C. M. Che, Acc. Chem. Res.*, **22** (1989) 55–61.
71. S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 1949–1960.
72. H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **28** (1989) 478–480.

73. S.-W. Lai, H.-W. Lam, W. Lu, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics*, **21** (2002) 226–234.
74. Q. Luo, J. Zhang, J. Xia, *Dalt. Trans.*, (2020) 1–5.
75. E. Unterreitmaier, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta.*, **309** (1995) 339–344.
76. T. Schwarze, H. Müller, C. Dosche, T. Klamroth, W. Mickler, A. Kelling, H. G. Löhmannsröben, P. Saalfrank, H. J. Holdt, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **46** (2007) 1671–1674.
77. M. Albrecht, G. Rodríguez, J. Schoenmaker, G. Van Koten, *Org. Lett.*, **2** (2000) 3461–3464.
78. A. Monas, K. Užarević, I. Halasz, M. J. Kulcsár, M. Ćurić, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 12960–12963.
79. S. H. Li, C. W. Yu, J. G. Xu, *Chem. Commun.*, (2005) 450–452.
80. S. Li, Y. Zhou, C. Yu, F. Chen, J. Xu, *New J. Chem.*, **33** (2009) 1462–1465.
81. M. Sun, H. Yu, K. Zhang, S. Wang, T. Hayat, A. Alsaedi, D. Huang, *ACS Sensors*, **3** (2018) 285–289.
82. R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **7** (2005) 267–278.
83. D. J. C. Constable, C. Jimenez-Gonzalez, R. K. Henderson, *Org. Process Res. Dev.*, **11** (2007) 133–137.
84. J. G. Hernández, C. Bolm, *J. Org. Chem.*, **82** (2017) 4007–4019.
85. A. A. Gečiauskaitė, F. García, *Beilstein J. Org. Chem.*, **13** (2017) 2068–2077.
86. J. L. Do, C. Mottillo, D. Tan, V. Štrukil, T. Friščić, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 2476–2479.
87. T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi, W. Jones, *Cryst. Eng. Comm.*, **349** (2009) 2213–2233.
88. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **49** (2010) 712–715.
89. B. Rodríguez, A. Bruckmann, T. Rantanen, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.*, **349** (2007) 2213–2233.
90. A. Stolle, T. Szuppa, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 2317–2329.
91. A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007) 846–855.
92. T. M. S. Jens B. Ravensbaek, *ACS Macro Lett.*, **3** (2014) 305–309.
93. S. Grätz, L. Borchardt, *RSC Adv.*, **6** (2016) 64799–64802.
94. A. Porcheddu, F. Delogu, L. De Luca, E. Colacino, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7** (2019) 12044–12051.
95. I. Sović, S. Lukin, E. Meštrović, I. Halasz, A. Porcheddu, F. Delogu, P. C. Ricci, F. Caron, T. Perilli, A. Dogan, E. Colacino, *ACS Omega*, **5** (2020) 28663–28672.
96. N. R. Rightmire, T. P. Hanusa, *Dalt. Trans.*, **45** (2016) 2352–2362.
97. D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **53** (2014) 6193–6197.

98. K. Užarević, I. Halasz, T. Friščić, *J. Phys. Chem. Lett.*, **46** (2015) 4129–4140.
99. S. Nakamatsu, S. Toyota, W. Jones, F. Toda, *Chem. Commun.*, **62** (2005) 3808–3810.
100. M. Juribašić Kulcsár, I. Halasz, A. Budimir, K. Užarević, S. Lukin, A. Monas, F. Emmerling, J. Plavec, M. Ćurić, *Inorg. Chem.*, **56** (2017) 5342–5351.
101. C. Mottilo, Y. Lu, M. H. Pham, M. J. Cliffe, T. O. Do, T. Friščić, *Green Chem.*, **15** (2013), 2121–2131.
102. F. Qi, R. S. Stein, T. Friščić, *Green Chem.*, **16** (2014), 121–132.
103. J. Jaumot, A. de Juan, R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **140** (2015) 1–12.
104. A. De Juan, J. Jaumot, R. Tauler, *Anal. Methods*, **6** (2014) 4964–4976.
105. M. Tammer, *Colloid Polym. Sci.*, **283** (2004) 235–235.
106. Agilent, Technol. UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK 44 (2014) 1–53.
107. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, **42** (2009) 339–341.
108. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **45** (2012) 849–854.
109. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, **41** (2008) 466–470.
110. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.*, **65** (2009) 148–155.
111. S. E. Nefedov, E. V. Perova, I. A. Yakushev, N. Y. Kozitsyna, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Inorg. Chem. Commun.*, **12** (2009) 454–456.
112. G. P. Khare, R. G. Little, J. T. Veal, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2475–2479.
113. Fernandez, Alberto Vazquez-Garcia, Digna Jesus J. Fernandez, Lopez-Torres, Margarita, S. Antonio, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 2389–2401.
114. S. Lentijo, J. A. Miguel, P. Espinet, *Organometallics*, **30** (2011) 1059–1066.
115. D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, M. C. Ramírez De Arellano, *Organometallics*, **18** (1999) 3337–3341.
116. J. Váňa, J. Lang, M. Šoltésová, J. Hanusek, A. Ružička, M. Sedlák, J. Roithová, *Dalt. Trans.*, **46** (2017) 16269–16275.
117. J. Váňa, J. Hanusek, M. Sedlák, *Dalt. Trans.*, **47** (2018) 1378–1382.
118. W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 9540–9546.
119. M. Tireli, M. Juribašić Kulcsár, N. Cindro, D. Gracin, N. Biliškov, M. Borovina, M. Ćurić, I. Halasz, K. Užarević, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 8058–8061.
120. D. L. Davies, S. A. Macgregor, C. L. McMullin, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 8649–8709.
121. D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.*, **39** (2010) 1118–1126.
122. J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2527–2571.

123. J. R. Durig, B. R. Mitchell, *Appl. Spectrosc.*, **21** (1967) 221–224.
124. A. C. Nielander, J. M. McEnaney, J. A. Schwalbe, J. G. Baker, S. J. Blair, L. Wang, J. G., *ACS Catal.*, **9** (2019) 5797-5802.
125. J. H. Espenson, *Chemical Kinetics, Reaction Mechanisms*, McGraw-Hill, New York, 1981.
126. Granell, J.; Martinez M., *Dalton Trans.*, **41** (2012) 11243-11258.
127. E. Laga, A. Garcia-Montero, F. J. Sayago, T. Soler, C., Moncho; C. Cativiela, M. Martinez, E. P. Urriolabeitia, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 17398-17412.
128. G. D. Roiban, E. Serrano, T. Soler, G. Aullón, I. Grosu, C. Cativiela, M. Martinez, E. P.; Urriolabeitia, *Inorg. Chem.*, **50** (2011) 8132-8143.
129. H. Font, M. Font-Bardia, K. Gómez, G. González, J. Granell, I. Macho, M. Martínez, *ACS Catal.*, **9** (2019) 6821–6836.
130. B. P. Carrow, J. Sampson, L. Wang, *Isr. J. Chem.*, **59** (2019) 230–258.
131. Weil, T., Spaulding L., Orchin M., *J. Coord. Chem.*, **1** (1971) 25-28.
132. Storhof, B. N., Lewis, H. C., *Coord. Chem. Rev.*, **23** (1977) 1-29.

## § 8. DODACI

### 8.1. Kristalografski podaci, podaci o mjerenju, rješavanju i utočnjavanju struktura

Tablica 8.1: Kristalografski podaci, podaci o mjerenju, rješavanju i utočnjavanju struktura **L2** i spojeva **A2-Ib**·MeCN, **M2-Ib**, **D2-Ib**, **M2-Ic**·MeCN, **M2-IIa**·DMF i **D2-IIa**·THF.

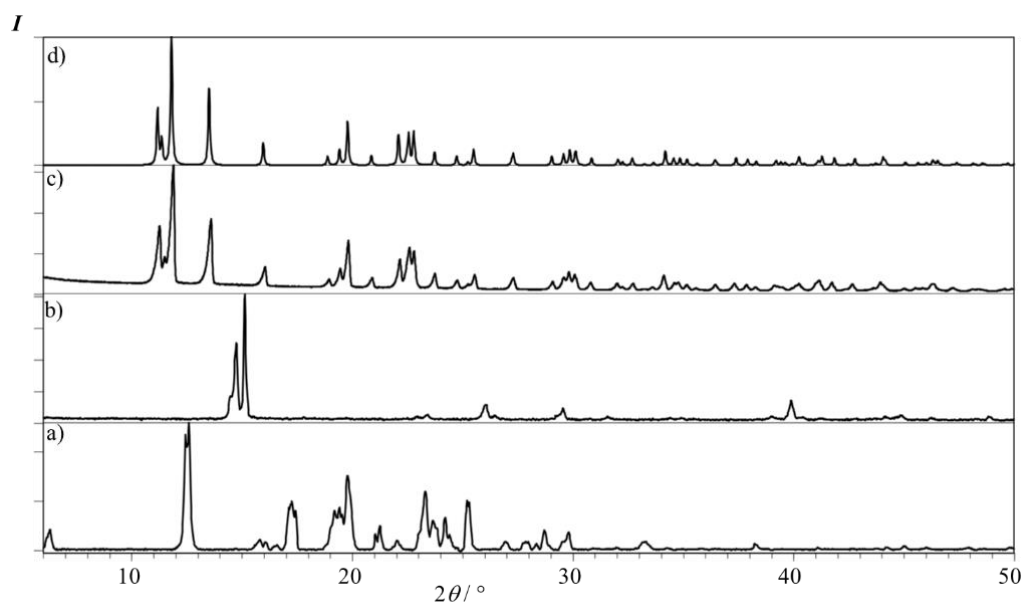
	<b>L2</b>	<b>M2-Ia</b> ·MeCN	<b>M2-IIa</b>	<b>D2-IIa</b>	<b>trans-M2a-Ia</b> ·MeCN	<b>M2-IIa</b> ·DMF	<b>D2-IIa</b> ·THF
Otapalo za kristalizaciju	MeCN	MeCN	DMF	DMF	MeCN	DMF	THF
Formula	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> Cl	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> Pd, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> OCl <sub>2</sub> Pd	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> ClPd, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> , 2(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
kristalni susatav	rompski	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
veličina čristala(mm <sup>3</sup> )	0,55×0,15×0,12	0,25×0,12×0,05	0,25×0,06×0,05	0,38×0,11×0,09	0,30×0,10×0,10	0,11×0,1×0,09	0,13×0,12×0,09
habitus kristala	prizmatski	prizmatski	igličasti	prizmatski	prizmatski	prizmatski	prizmatski
boja kristala	narančasta	zelena	crna	crna	crna	crnak	crna
prostorna grupa	<i>P na</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> – 1	<i>P</i> – 1	<i>P</i> – 1	<i>I a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>t</i> / K	293	293	293	100	100	293	293
Difraktometar (Oxford diffraction)	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur 3	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur, Ruby, Nova
<i>λ</i> zračenja (Å)	1,54184	0,71073	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
<i>a</i> / Å	15,3857(7)	7,3942(2)	7,4854(2)	7,6130(2)	7,1839(2)	18,1260(1)	9,97480(10)
<i>b</i> / Å	13,9883(8)	10,3884(3)	15,5844(5)	12,9618(5)	13,9817(4)	11,2573(3)	10,46450(10)
<i>c</i> / Å	6,1294(3)	15,0468(4)	17,6406(6)	13,9578(5)	23,3862(7)	20,4435(2)	23,6965(2)
<i>α</i> / °	90,00	73,100(2)	109,045(3)	64,304(4)	90,00	90	90,00
<i>β</i> / °	90,00	83,513(2)	98,378(3)	83,264(3)	89,929(2)	114,812(3)	98,6540(10)
<i>γ</i> / °	90,00	75,753(2)	100,514(2)	76,863(3)	90,00	90	90,00
Volumen / Å <sup>3</sup>	1319,7(12)	1070,81(5)	1865,35(11)	1208,37(8)	2348,98(12)	3748,42(12)	2445,31(4)
<i>Z</i>	4	2	4	2	4	4	2
<i>D</i> <sub>račun.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,308	1,610	1,687	1,890	1,626	1,488	1,795
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	2,434	1,254	10768	15,295	7,888	9,300	13,196
<i>F</i> (000)	544	520	952	680	1152	1,696	1312
Prikupljeni refleksi /nezavisni	3571/1799	38991	17149	12464	4658	20693	11909
broj opaženih refleksa [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]*	1/165	3547	6267	3735	2703	7418	4218
broj parametara	165	248	248	291	303	469	311
<i>R</i> / <i>wR</i> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]*	0,0473/0,1269	0,0408/0,0729	0,0800/0,2266	0,0880, 0,2303	0,0383/0,1032	0,1391/0,2807	0,0307/0,0792
<i>R</i> / <i>wR</i> [za sve podatke]	1,050	0,0550/0,0771	0,0869/0,2368	0,0910, 0,2394	0,0389/0,1041	0,1391/0,2060	0,0321/0,0808
Faktor slaganja <i>F</i> <sup>2</sup>	0,178; –0,163	1,099	1,067	1,041	1,079	0,2060/0,3825	1,058
Δρ <sub>max</sub> ; Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,125; –0,215	0,345; –0,286	1,386; –1,891	2,809; –2,107	0,805; –1,582	5,444; –6,590	0,881; –0,735

$$*R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum F_o}, w = \frac{1}{[\sigma^2(F_o^2) + (g1P)^2 + g2P]} \text{ where } P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}, S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(Nobs - Nparam)}^{1/2}.$$

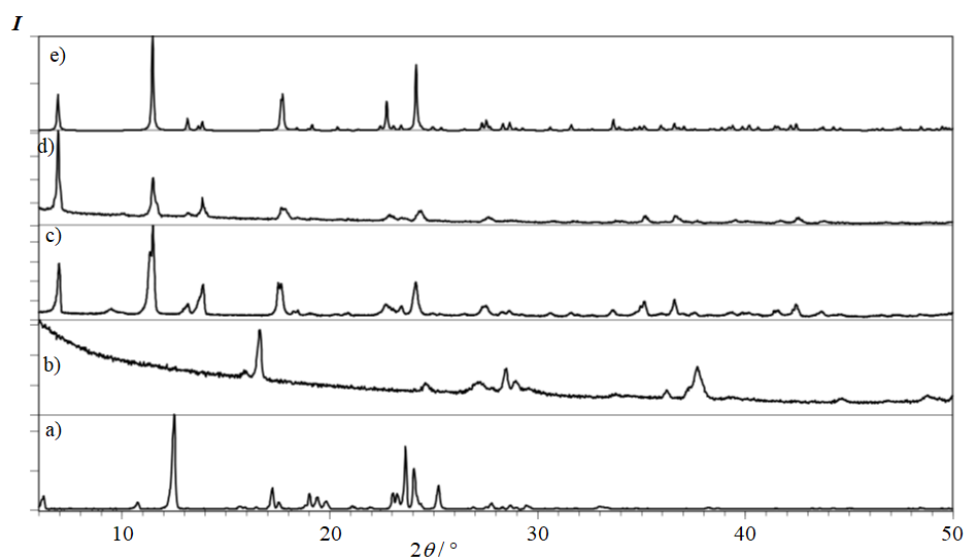
Tablica 8.2: Kristalografski podaci, podaci o mjerenju, rješavanju i utočnjavanju struktura D1-Ie i D1-If·H<sub>2</sub>O.

	D1-Ie	D1-If·H <sub>2</sub> O
Otapalo za kristalizaciju	metanol	metanol
Formula	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16,31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> O <sub>0,19</sub>
kristalni sustav	triklinski	monoklinski
veličina kristala(mm <sup>3</sup> )	0,2x0,2x0,1	0,3x0,2x0,2
habitus kristala	prizmatski	prizmatski
boja kristala	narančasta	žuta
prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>t</i> / K	293	293
Difraktometar (Oxford diffraction)	Xcalibur, Ruby, Nova	Xcalibur, Ruby, Nova
$\lambda$ zračenja (Å)	1,54184	1,54184
<i>a</i> / Å	10,0826(2)	34,609(4)
<i>b</i> / Å	12,7272(4)	11,3167(4)
<i>c</i> / Å	17,1910(4)	32,642(4)
$\alpha$ / °	81,849(2)	90,00
$\beta$ / °	89,553(2)	134,99(2)
$\gamma$ / °	77,047(2)	90,00
Volumen / Å <sup>3</sup>	2127,50(10)	9041,6(16)
<i>Z</i>	2	8
<i>D</i> <sub>račun.</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,290	1,902
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8,179	15,183
<i>F</i> (000)	820,4	5053,0
Prikupljeni refleksi /nezavisni	21921	28316
broj opaženih refleksa [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]*	8731	9323
broj parametara	416	593
<i>R</i> / <i>wR</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]*	0,0419/0,138	0,0279/0,0728
<i>R</i> / <i>wR</i> [za sve podatke]	0,0475/0,1457	0,0341/0,0751
Faktor slaganja <i>F</i> <sup>2</sup>	1,080	1,074
$\Delta\rho_{\max}$ ; $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,94; -0,75	1,41; -0,55

## 8.2. Difraktogrami praškastih uzoraka

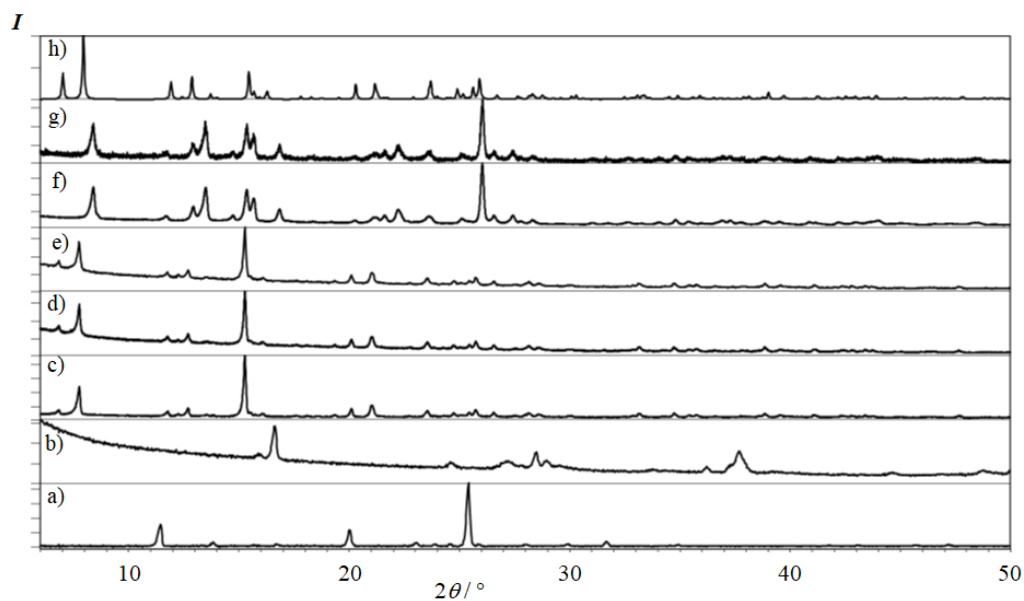


Slika 8.1: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a) L1**, **b)  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]**, **c)  $trans$ -A1-IIIb** sintetiziranog u acetonitrilu, i **d) difraktogram  $trans$ -A1-IIIb** generiran iz podataka difrakcije na jediničnom kristalu.

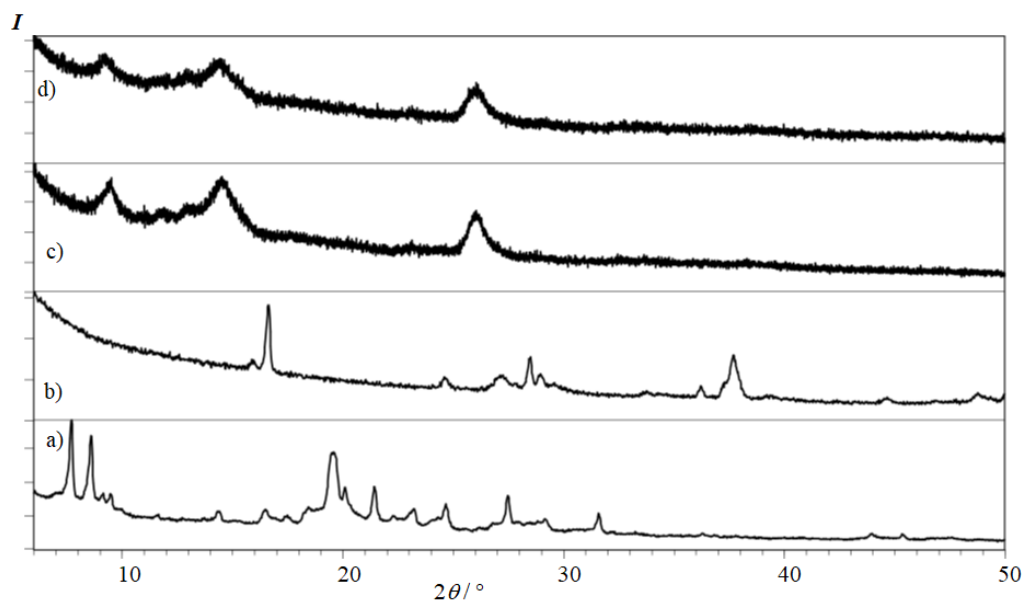


Slika 8.2: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a) L1**, **b) PdCl<sub>2</sub>**, **c) D1-Ib** sintetiziranog mehanokemijski i prekrizaliziranog iz DMF-a, **d) priređen reakcijom u otopini** i **e) difraktogram D1-Ib** generiran iz podataka za jedinični kristal.

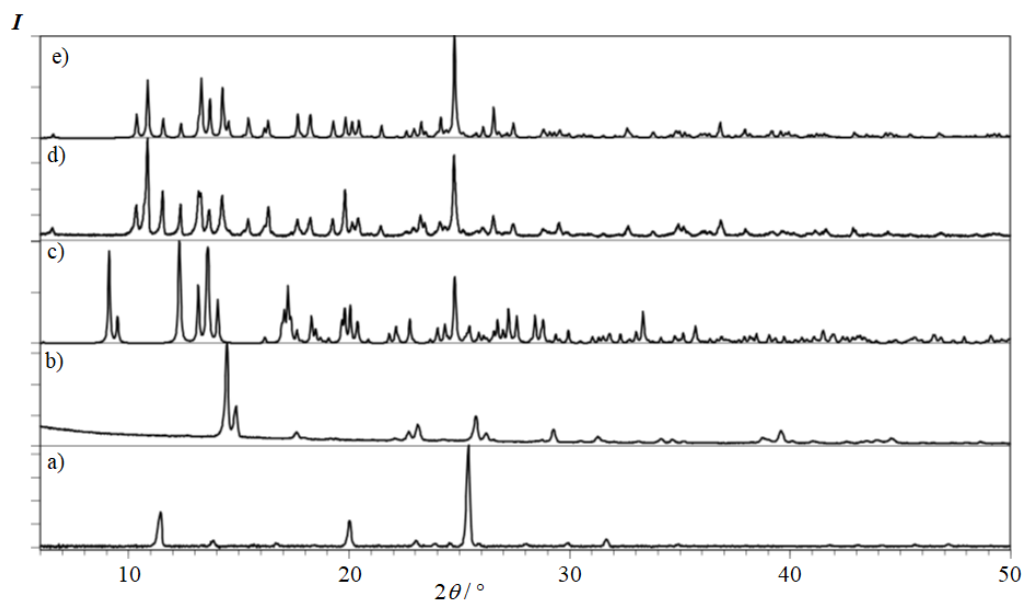




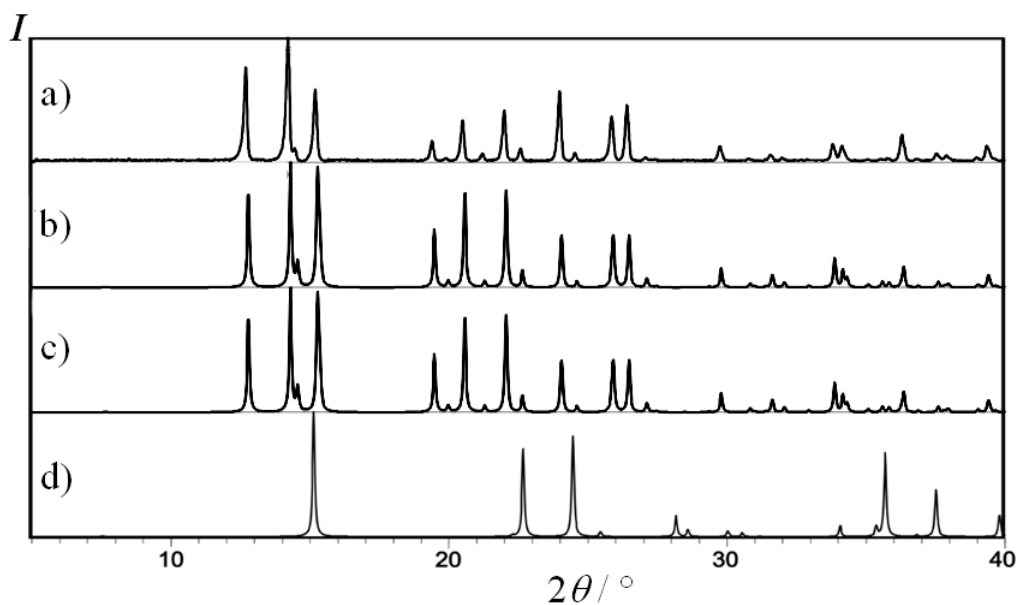
Slika 8.3: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a)** L2, **b)** PdCl<sub>2</sub>, **D2-Ia** sintetiziranog mehanokemijski s PdCl<sub>2</sub> u uvjetima: **c)** IAG, **d)** ILAG-H<sub>2</sub>O, te s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u uvjetima **e)** IAG i **f)** ILAG-H<sub>2</sub>O i prekristaliziranog iz DMF-a, **g)** dobivenog reakcijom u otopini, i **h)** difraktogram **D2-Ib** generiran iz podataka za jedinični kristal.



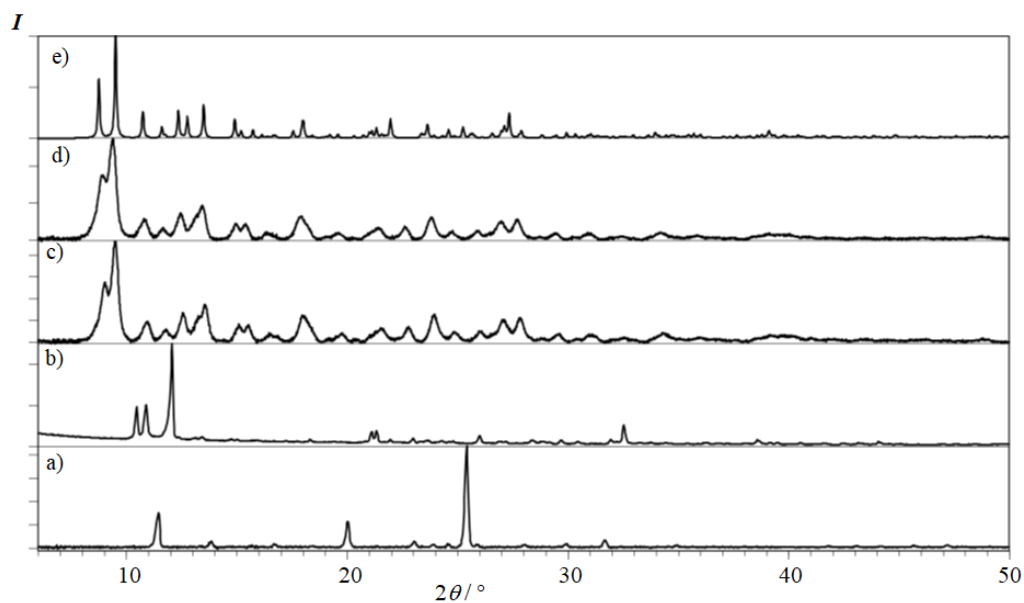
Slika 8.4: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a)** L3, **b)** PdCl<sub>2</sub>, te **D3-Ib** **c)** sintetiziranog mehanokemijski i prekristaliziranog iz DMF-a, **d)** priređenog reakcijom u otopini.



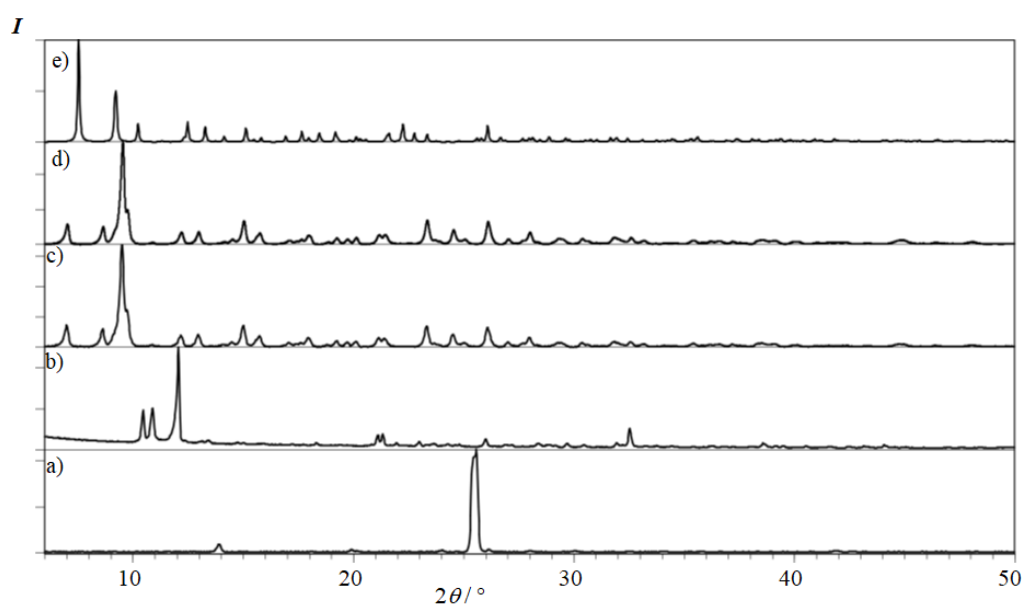
Slika 8.5: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a)** **L2**, **b)**  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ , **c)**  $\text{trans-A2a-Ib}$  sintetiziranog u acetonitrilu, **d)**  $\text{M2}\alpha\text{-Ib}$  sintetiziranog otapanjem  $\text{trans-A2}\alpha\text{-Ib}$  u DMF-u i **e)** difraktogram  $\text{M2}\alpha\text{-Ib}$  generiran iz podataka difrakcije na jediničnom kristalu.



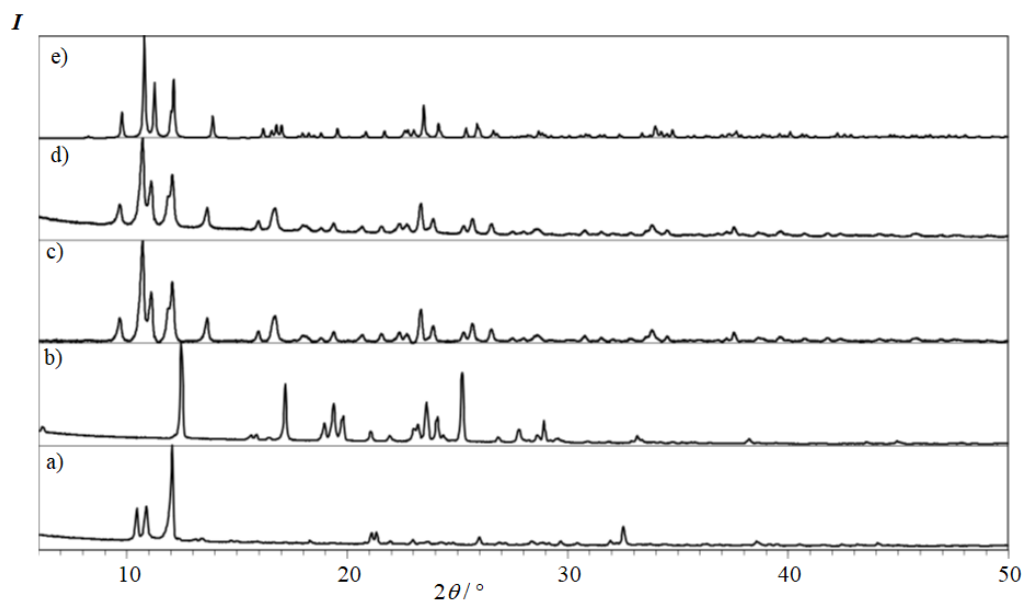
Slika 8.6: Difraktogrami praškastih uzoraka  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  dobivenog: **a)** prekriztalizacijom iz DMF-a, **b)** hlađenjem otopine na  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , **c)** izlaganjem  $\text{PdCl}_2$  pari DMF-a i **d)**  $\text{PdCl}_2$ .



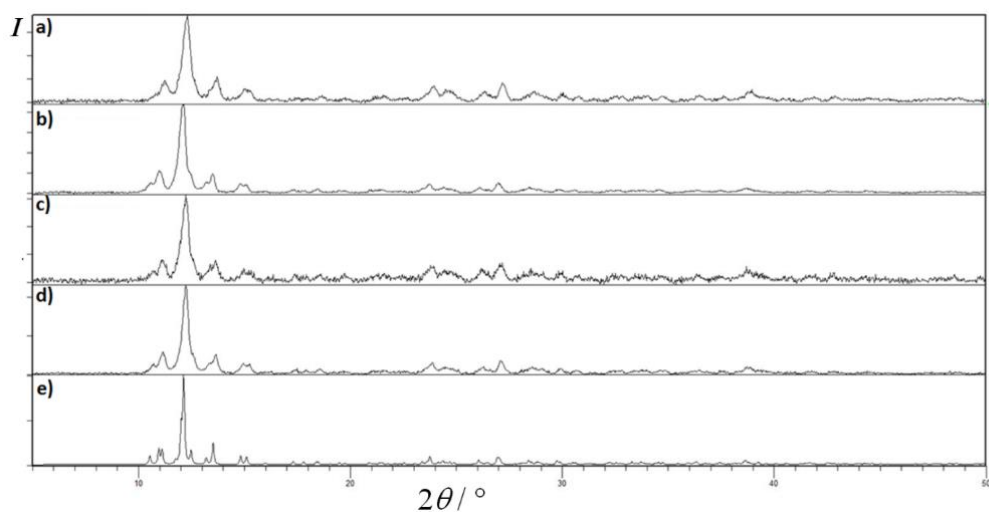
Slika 8.7: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a) L2**, **b) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>**, te **M2-IIa c)** sintetiziranog mehanokemijski i prekristaliziranog iz DMF-a, **d)** priređenog reakcijom u otopini, i **f)** difraktogram **M2-IIa·DMF** generiran iz podataka za jedinični kristal.



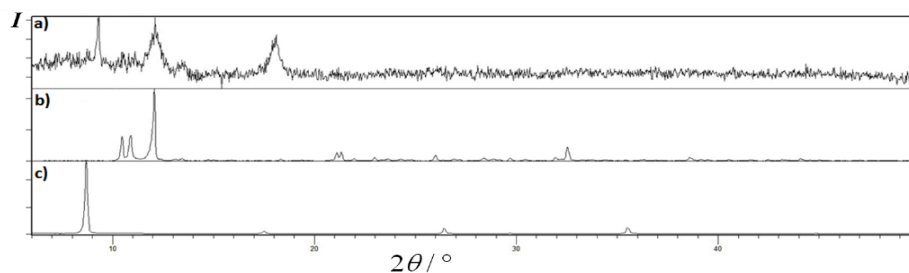
Slika 8.8: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a) L2**, **b) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>**, te **D2-IIa c)** sintetiziranog mehanokemijski i prekristaliziranog iz DMF-a, **d)** priređenog reakcijom u otopini, i **f)** difraktogram **D2-IIa·THF** generiran iz podataka za jedinični kristal.



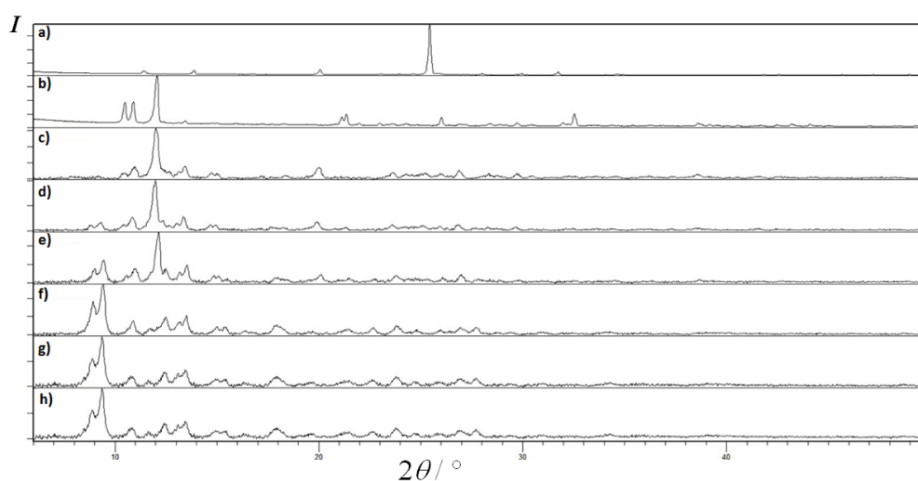
Slika 8.9: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a) L1**, **b) [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>**, te **D1-IIa c)** priređenog mehanokemijskom sintezom i prekristaliziranog iz DMF-a, **d)** priređenog reakcijom u otopini, i **f)** difraktogram **D1-IIa** generiran iz podataka za jedinični kristal.



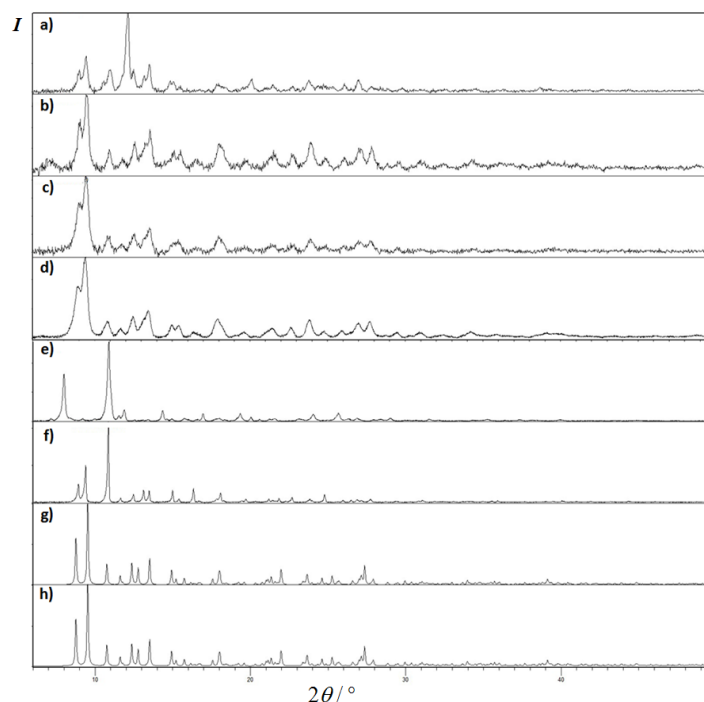
Slika 8.10: Difraktogrami praškastih uzoraka produkata dobivenih mljevenjem [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> u trajanju od 2 sata s **a)** DMF-om, **b)** H<sub>2</sub>O, **c)** HOAc, **d)** MeCN, i **e)** difraktogram [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> generiran iz podataka za jedinični kristal.



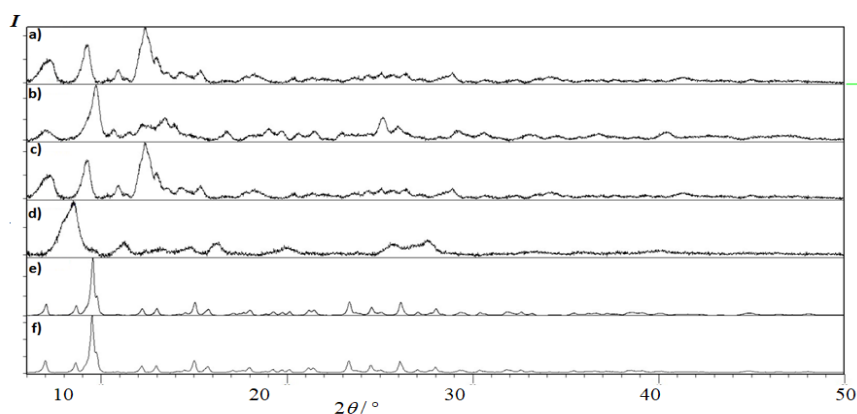
Slika 8.11: Difraktogrami praškastih uzoraka **a)** dobiveni mljevenjem reakcijske smjese  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  i NaOAc u trajanju od 2 sata, **b)**  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , i **c)** NaOAc.



Slika 8.12: Difraktogrami praškastih uzoraka: **a)** **L2**, **b)**  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , i uzoraka reakcijske smjese iz ILAG-DMF reakcije pripreve **M2-IIa** nakon **c)** 30 min, **d)** 1 h, **e)** 2 h, **f)** 3 h, **g)** 5 h i **i)** 7 h mljevenja.



Slika 8.13: Difraktogrami praškastih uzoraka produkta **M2-IIa** dobivenog mljevenjem **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 u uvjetima LAG-DMF **a)** 7 h mljevenja (**forma III**), **b)** 12 h mljevenja (**forma I**), i **c)** 20 sati mljevenja (**forma II**), **d)** nakon 7 h mljevenja i ispiranja vodom, **e)** nakon 7 sati mljevenja i prekrizacije iz kloroforma, **f)** nakon 7 h mljevenja i prekrizacije iz konc. HOAc, **g)** nakon 7 h mljevenja i prekrizacije iz DMF-a, **h)** difraktogram generiran iz podataka za jedinični kristal koji je priređen sintezom u DMF-u.



Slika 8.14: Difraktogrami praškastih uzoraka **D2-IIa** dobivenog mehanokemijskom metodom: **a)** LAG-DMF nakon 21 h (**forma II**), **b)** LAG-DMF nakon 30 h (**forma I**), **c)** LAG- $\text{H}_2\text{O}$  nakon 22 h (**forma I**), **d)** LAG-DMF nakon 21 h (**forma II**) i ispiranja vodom, **e)** LAG-DMF nakon 21 h (**forma II**) ispran vodom i prekriziran iz DMF-a i **f)** **D2-IIa** dobivenog reakcijom u DMF-u.

### 8.3. Određivanje kristalnih struktura metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastim uzorcima

#### 8.3.1. Određivanje kristalne strukture prekursora *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]

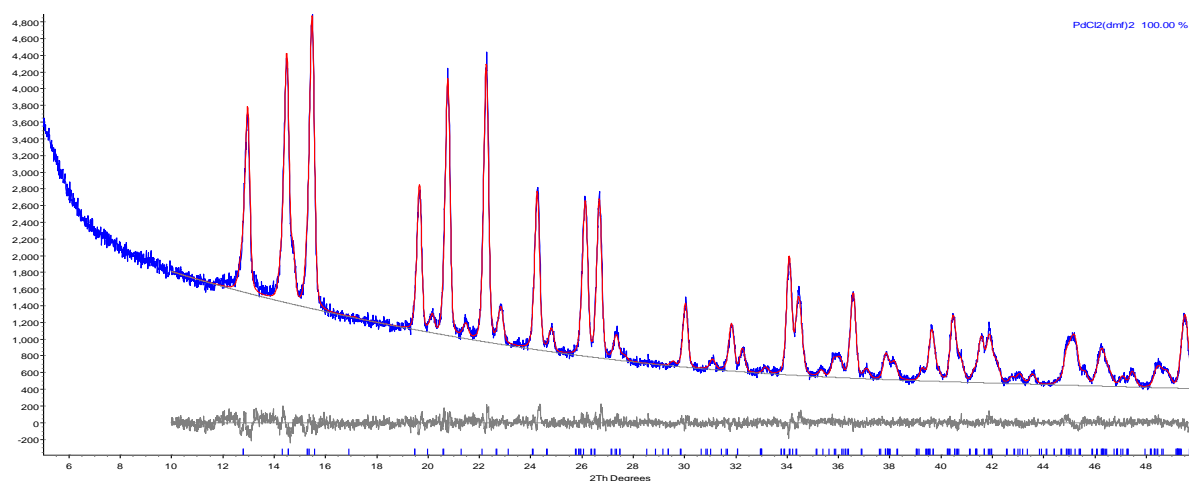
Kristalna struktura spoja *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] određena je metodom „simuliranog kaljenja“ (engl. simulated annealing) u direktnom prostoru iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku prikupljenih u Bragg-Brentano geometriji. Uzorak je bio nanesen u tankom sloju na pločicu izrađenu od silicija.

Difrakcijski uzorak indeksiran je koristeći triklinsku ćeliju ( $a = 7,4852(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4773(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,5816(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94,736(7)^\circ$ ,  $\beta = 85,321(6)^\circ$ ,  $\gamma = 112,246(3)^\circ$ ) volumena  $\approx 597 \text{ \AA}^3$  što odgovara sadržaju dvije molekule u jediničnoj ćeliji.

Uz pretpostavku prostorne grupe *P*-1, u asimetričnoj ćeliji se nalazio jedan atom paladija, dva atoma klora i dvije molekule DMF-a. „Simulirano kaljenje“ uključivalo je atome paladija i klora, dok su dvije molekule DMF-a modelirane kao dva neovisna kruta tijela.

Rješenje molekule prepoznato je kada su se dvije molekule DMF-a i dva atoma klora okupila oko atoma paladija u *cis* konfiguraciji.

Završni ciklusi Rietveldovog utočnjavanja rezultirali su ravnom krivuljom razlike i uključivali su parametre jedinične ćelije, koeficijente pomaknutog Chebyshevog polinoma za opisivanje pozadine, veličine kristalita i naprezanja koja doprinose širinama signala, kao i sfernu harmonijsku funkciju četvrtog stupnja koja doprinosi anizotropiji u širinama vrhova signala.

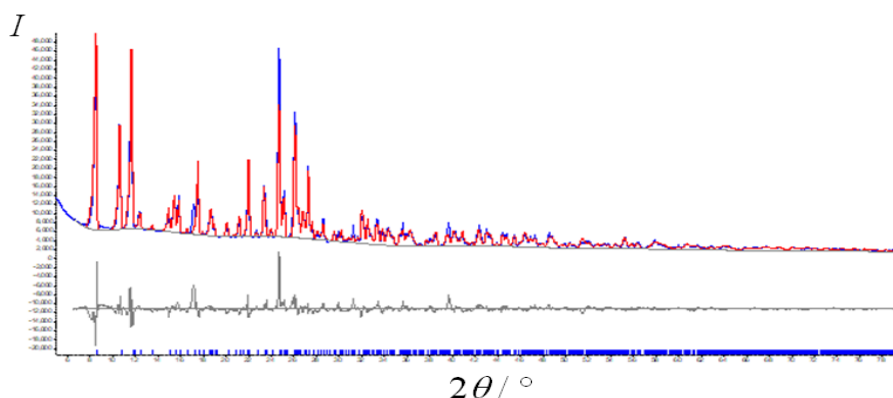


Slika 8.15: Utočnjavanje kristalne strukture *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] Rietveldovom metodom. Plavom bojom prikazan je eksperimentalni difraktogram, crvenom simulirani na temelju utočnjene kristalne strukture. Sivom bojom prikazana je njihova razlika, a crnim crticama položaji signala.

### 8.3.2. Određivanje kristalne strukture acetilacetonatnog monopaladiranog azobenzena (**M1-Id**)

Difrakcijski uzorak indeksiran je koristeći monoklinsku ćeliju ( $a = 13,983(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,629(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,426(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 111,303(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1582,1(2) \text{ \AA}^3$ , prostorna grupa:  $P2_1/n$ .)

Acetilacetonatni ligand i monociklopaladirani dio molekule **M1-Id** (**L1** s paladocikličkim prstenom) uzeti su kao zasebna kruta tijela. Rješenje strukture pronađeno je tek kada je u račun globalne optimizacije paralelno uključena preferirana orijentacija. Modelirana je pomoću koeficijentata sfernih harmonika šestog reda koji su vraćeni na nulu prije pokretanja novih ciklusa optimizacije. Postupkom „simuliranog žarenja“ acetilacetonatni ligand pozicioniran je na atom paladija te je čak i *trans* utjecaj atoma ugljika bio očit jer je duljina veze O-Pd nasuprot atomu ugljika liganda **L1** bila duža od veze O-Pd nasuprot atomu dušika istog liganda. Acetilacetonatni fragment malo je nagnut u odnosu na ravninu paladocikla. Geometrija cijele molekule optimizirana u vakuumu i uvedena u završni ciklus Rietveldovog utočnjavanja. Acetilacetonatnom fragmentu omogućena je rotacija oko osi koju definiraju dva atoma kisika. Slobodnom fenilnom prstenu **L1** također je omogućena rotacija oko veze C-N. Konačni rezultat pokazuje ozbiljan nesrazmjer računatog i izmjerenog difraktograma što je pripisano neadekvatnom modeliranju preferirane orijentacije.



Slika 8.16: Utočnjavanje kristalne strukture **M1-Id** Rietveldovom metodom. Plavom bojom prikazan je eksperimentalni difraktogram, crvenom simulirani na temelju utočnjena kristalne strukture. Sivom bojom prikazana je njihova razlika, a crnim crticama položaji signala.

U kristalnoj strukturi moguće je prepoznati nekoliko kratkih kontakata koji uključuju atome vodika. Oni postoje zbog nešto dužih veza C-H jer je kruto tijelo optimizirano u vakuumu. Npr., duljina veze C-H u ovom modelu iznosi oko  $1,06 \text{ \AA}$ , dok je uobičajena duljina veze C-H

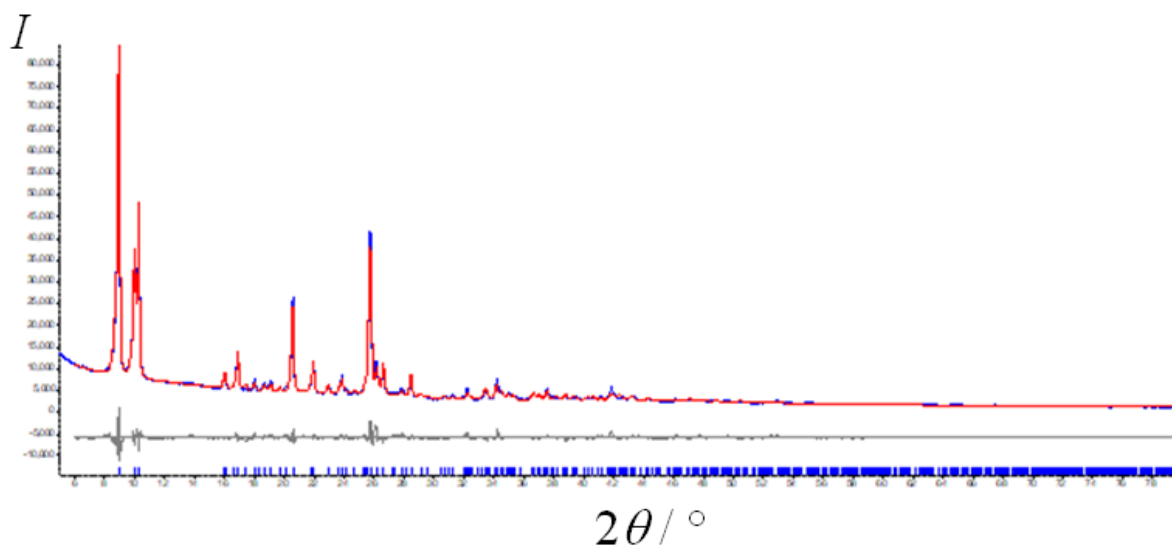


strukturama riješenim iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu oko 0,95 Å.

### 8.3.3. Određivanje kristalne strukture acetilacetonatnog dipaladiranog azobenzena (**D1-Id**)

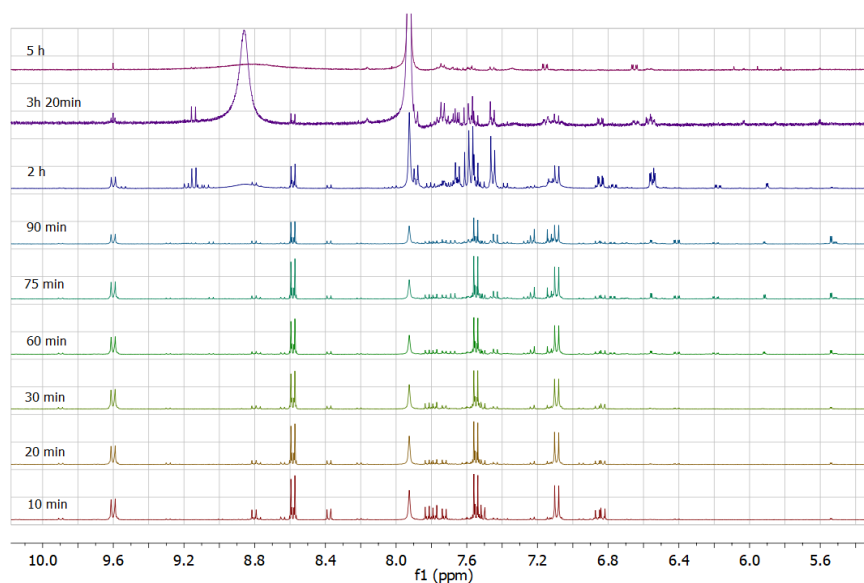
Indeksiranjem maksimuma prisutnih u difraktogramu dobivena je triklinska ćelija  $a = 5,6613(4)$  Å,  $b = 11,3428(9)$  Å,  $c = 9,7569(8)$  Å,  $\alpha = 111,274(5)^\circ$ ,  $\beta = 96,289(5)^\circ$ ,  $\gamma = 107,464(6)^\circ$ ,  $V = 539,86(8)$  Å<sup>3</sup>, prostorna grupa:  $P-1.$ ) u koju stane jedna molekula spoja **D1-Id**. U asimetričnoj jedinki nalazi se polovica molekule u kojoj centar inverzije dijeli vezu N=N.

Struktura je riješena koristeći polovicu molekule kao kruto tijelo prethodno optimiziranu u vakuumu. Lažni atom postavljen je tako da presijeca vezu N=N. Kruto tijelo postavljeno je tako da pripadni lažni atom leži u centru inverzije (0,0,0). S tako postavljenim modelom bilo je potrebno pronaći samo orijentaciju krutog tijela. Preferirana orijentacija modelirana je pomoću sfernih harmonika šestog reda.

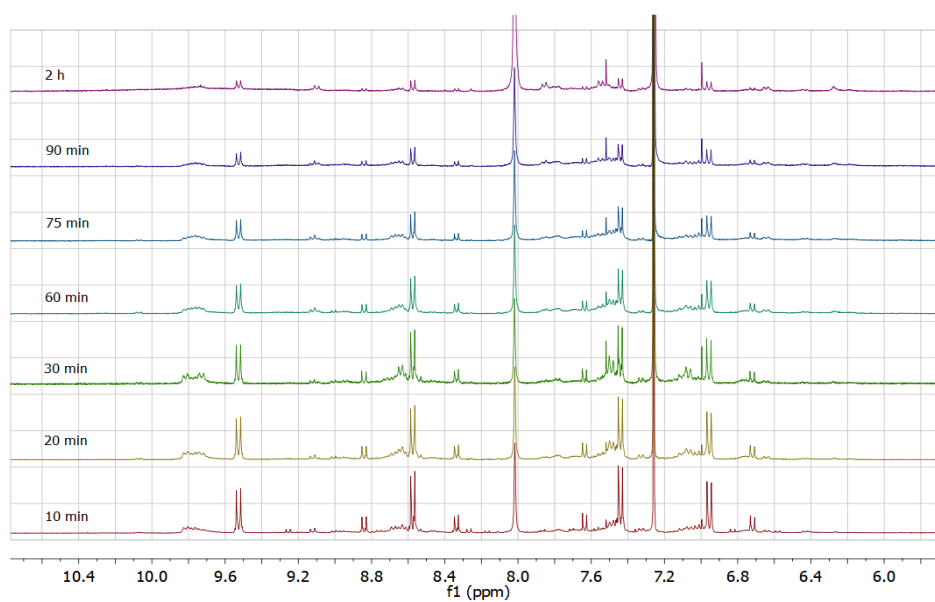


Slika 8.17: Utočnjavanje kristalne strukture **D1-Id** Rietveldovom metodom. Plavom bojom prikazan je eksperimentalni difraktogram, crvenom simulirani na temelju utočnjena kristalne strukture. Sivom bojom prikazana je njihova razlika, a crnim crticama položaji signala.

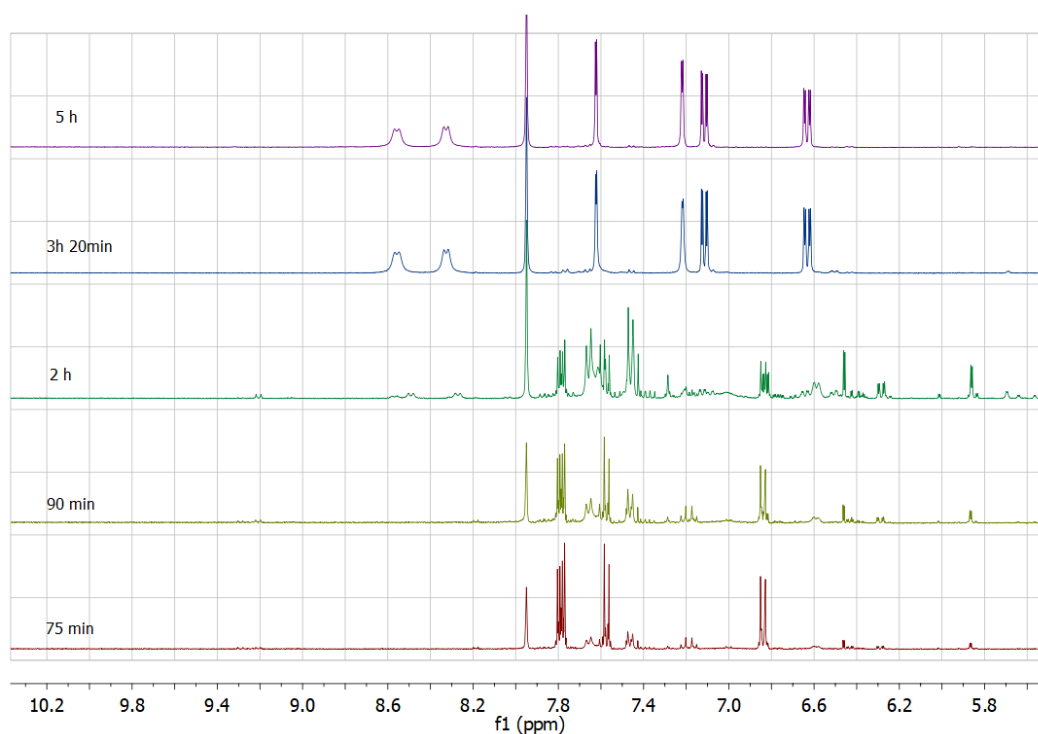
## 8.4. $^1\text{H}$ -NMR spektri



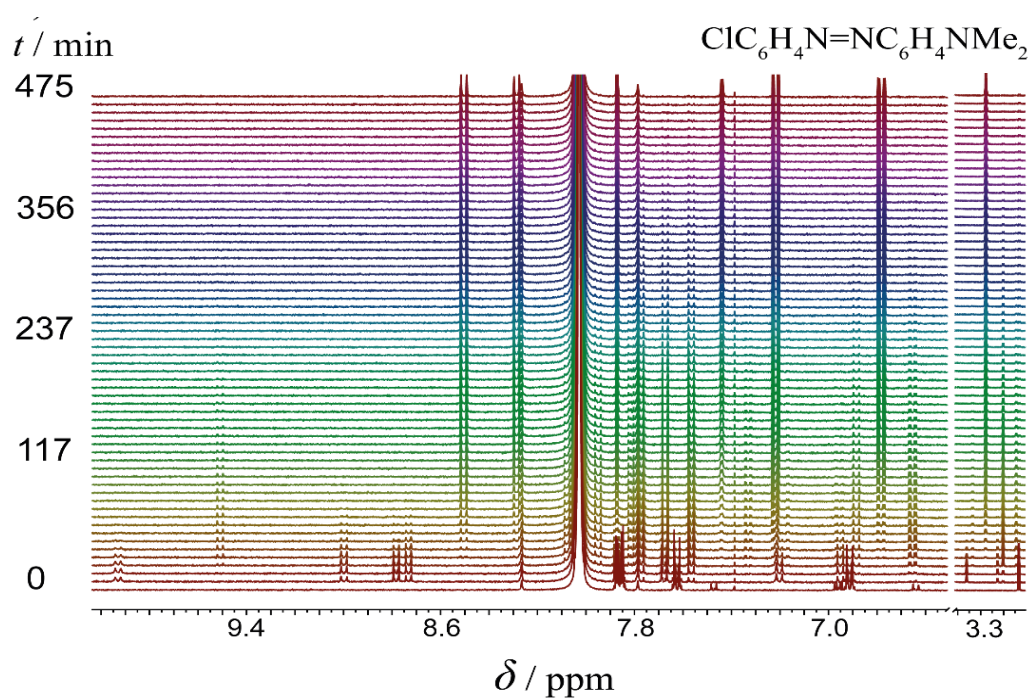
Slika 8.18: *Ex situ* praćenje mehanokemijske reakcije **L2** s  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  u uvjetima ILAG-DMF. Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektara snimljenih u  $\text{MeCN-}d_3$ .



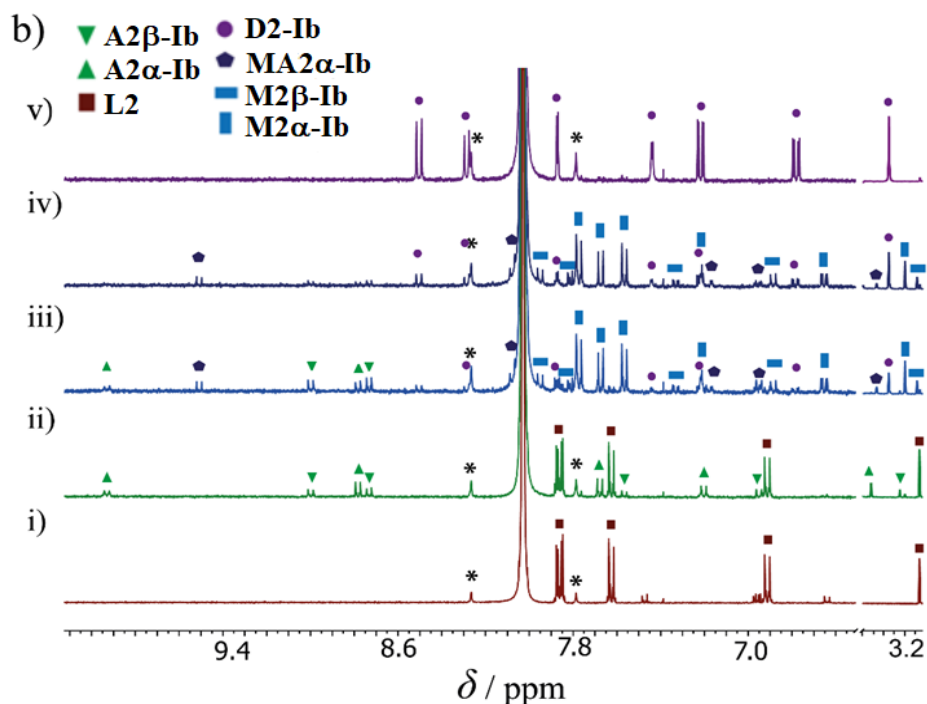
Slika 8.19: *Ex situ* praćenje mehanokemijske reakcije **L2** s  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  u uvjetima ILAG-DMF. Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektara snimljenih u  $\text{CDCl}_3$ .



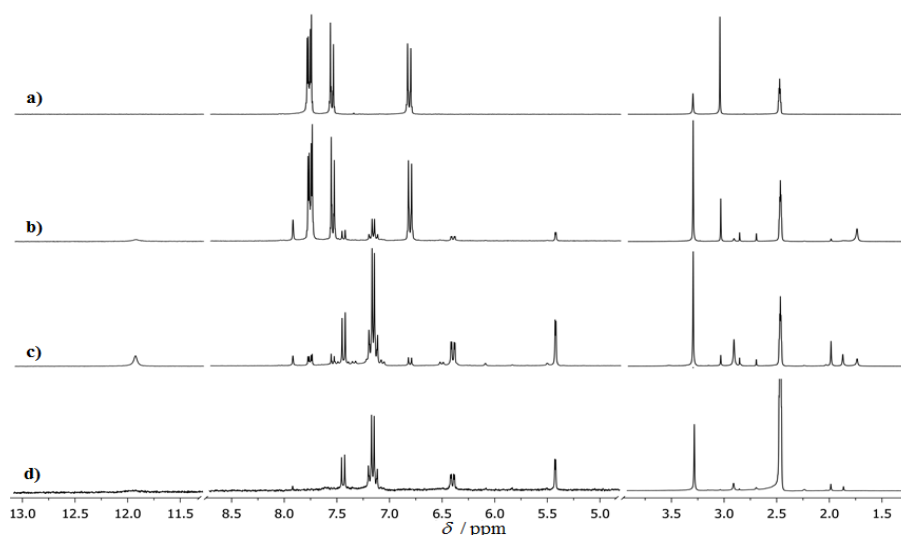
Slika 8.20: *Ex situ* praćenje mehanokemijske reakcije **L2** s  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  u uvjetima ILAG-DMF. Aromatski dio  $^1\text{H-NMR}$  spektara snimljenih u  $\text{DMSO-}d_6$ .



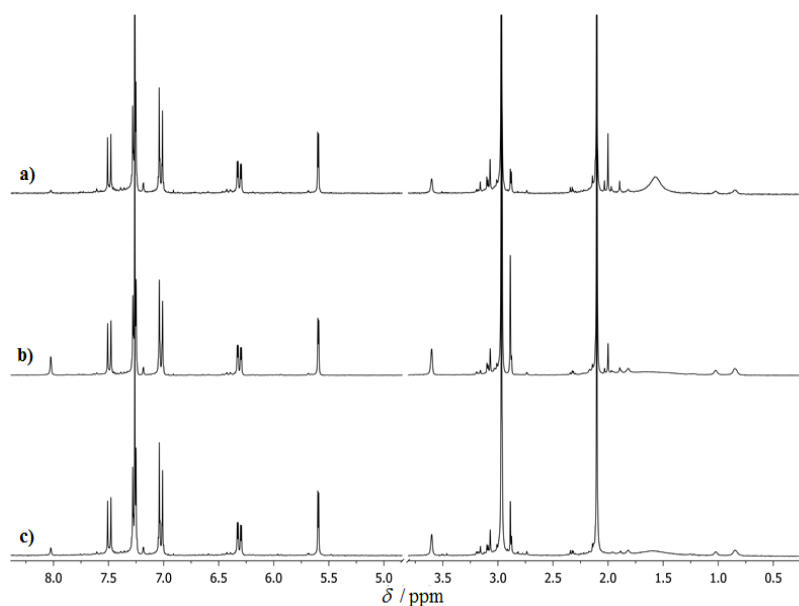
Slika 8.21: Praćenje reakcija prve i druge paladacije **L2** ( $c = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  ( $c = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u  $\text{DMF-}d_7$  pri  $25^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$  spektroskopijom.



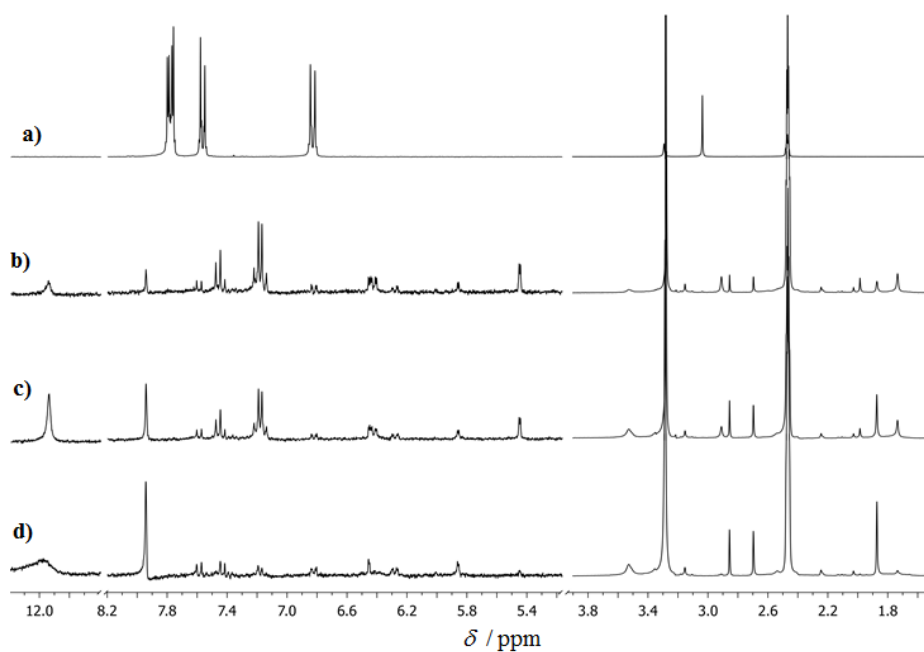
Slika 8.22: Aromatski i alifatski dio odabranih <sup>1</sup>H-NMR spektara reakcija prve i druge paladacije **L2** ( $c = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) i *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] ( $c = 5,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u DMF-*d*<sub>7</sub> pri 25 °C <sup>1</sup>H-NMR spektroskopijom. **i)** **L2**, **ii)** 3 min nakon dodatka *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>], **iii)** nakon 62 min, **iv)** nakon 102 minute i **v)** nakon 475 min.



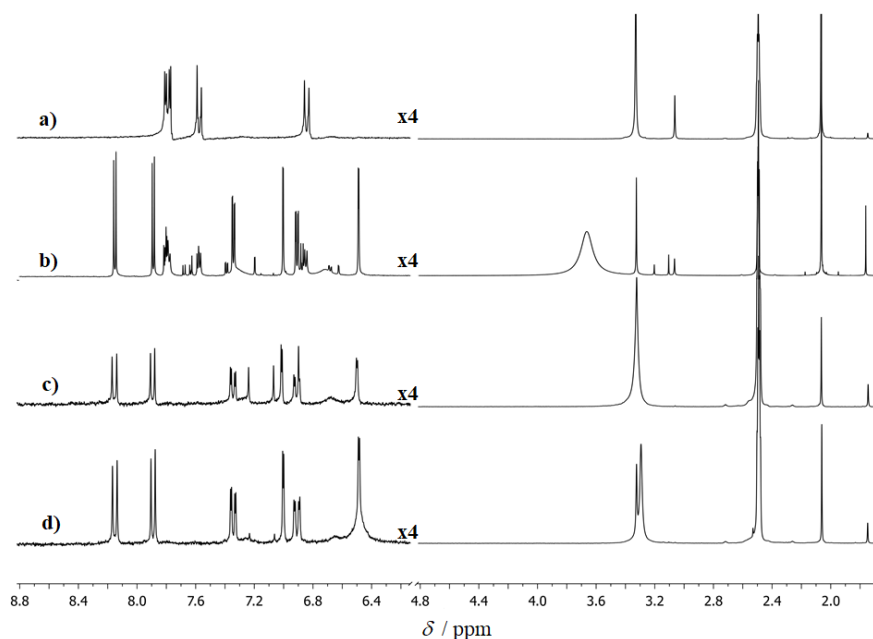
Slika 8.23: <sup>1</sup>H-NMR spektri (DMSO-*d*<sub>6</sub>) **a)** **L2**, sirovih reakcijskih smjesa mljevenja **L2** s [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> u množinskom omjeru 3:1 uz dodatak DMF-a nakon **b)** 2 h i **c)** 3 h te **d)** spektar ispranog produkta **M2-IIa** snimljen u DMSO-*d*<sub>6</sub>.



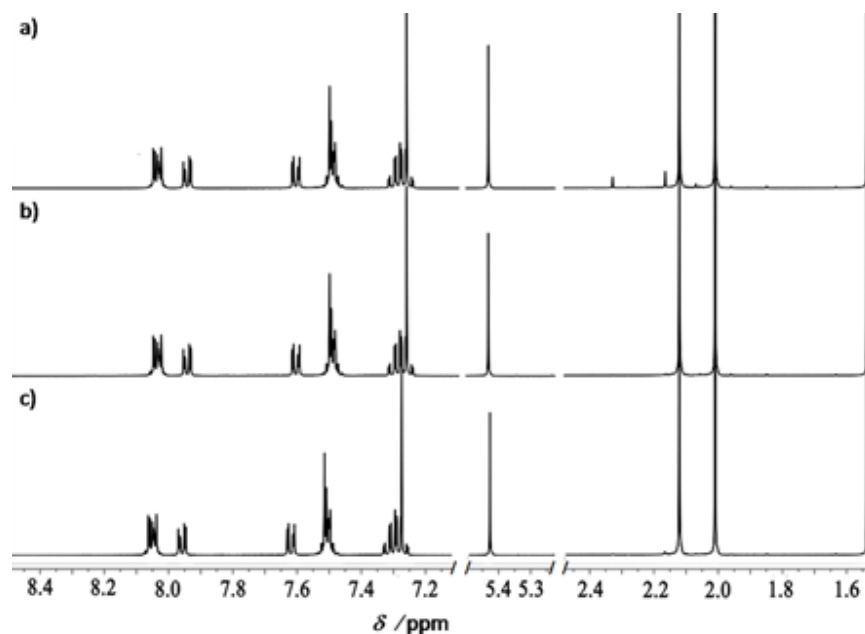
Slika 8.24:  $^1\text{H}$ -NMR spektri produkta **M2-IIa** dobivenog mljevenjem **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 uz dodatak DMF-a nakon **a)** 7 h (prisutna **forma III**), **b)** nakon 12 h (prisutna **forma I**) i **c)** nakon 20 h (prisutna **forma II**). Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ :



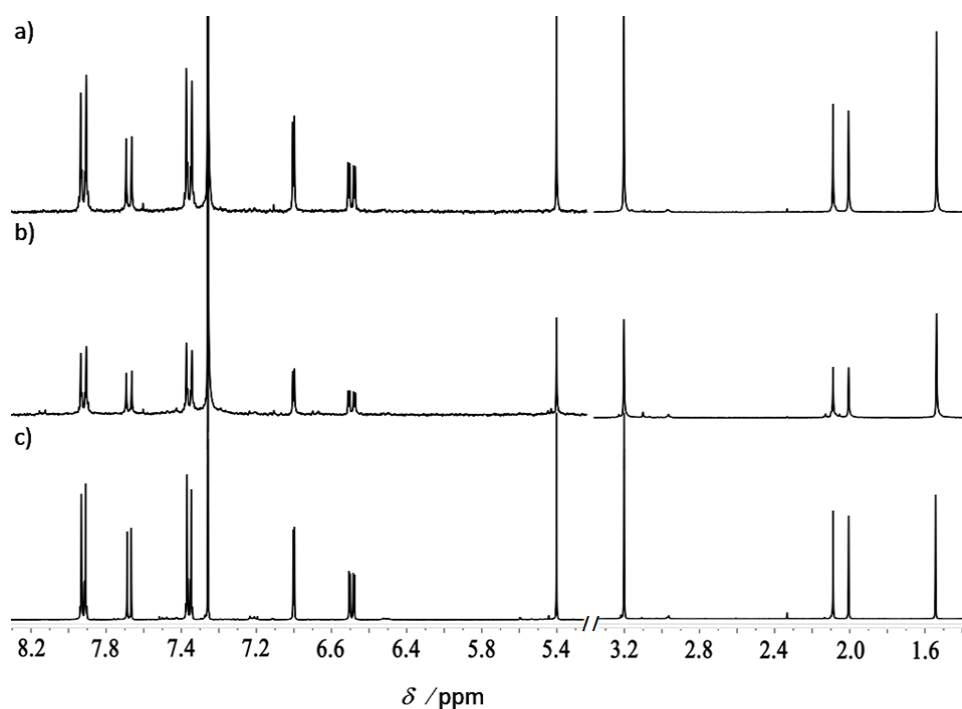
Slika 8.25:  $^1\text{H}$ -NMR spektri **a)** **L2**, te uzoraka reakcijske smjese iz reakcije pripreve **D2-IIa** u uvjetima ILAG-DMF nakon **b)** 12 h, **c)** 18 h i **d)** 21 h. Spektri su snimljeni u  $\text{DMSO}-d_6$ .



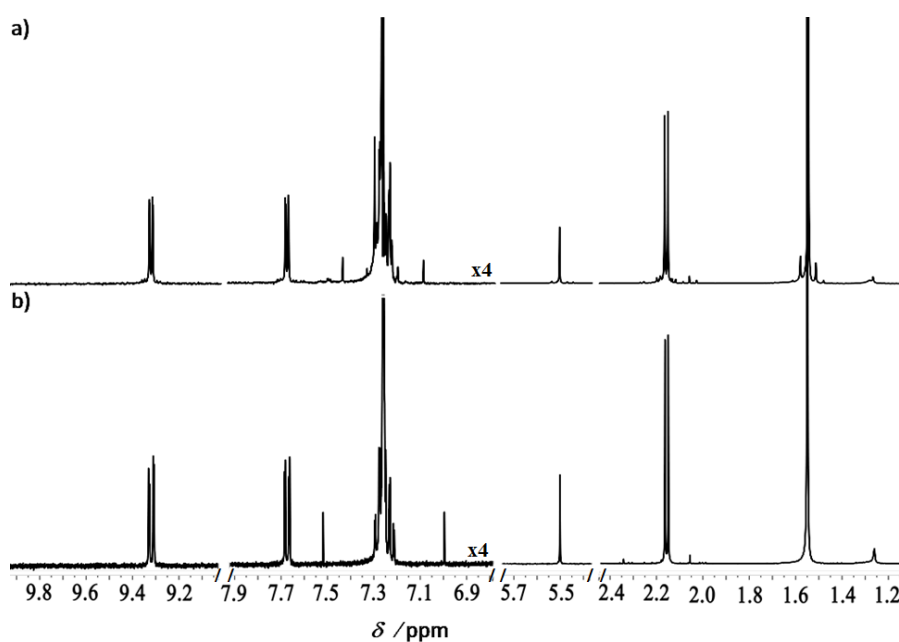
Slika 8.26: Aromatski dio (lijevo) i alifatski dio (desno)  $^1\text{H-NMR}$  spektara snimljenih u  $\text{DMSO-}d_6$  uzoraka reakcijske smjese **L2** s  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  u množinskom omjeru 1:2 izložene pari  $\text{H}_2\text{O}$  **a**) nakon usitnjavanja i homogeniziranja, spektri uzoraka reakcijske smjese nakon **b**) 12 h, **c**) 48 h i **d**) isprani produkt, **D2-Ic** iz iste reakcije.



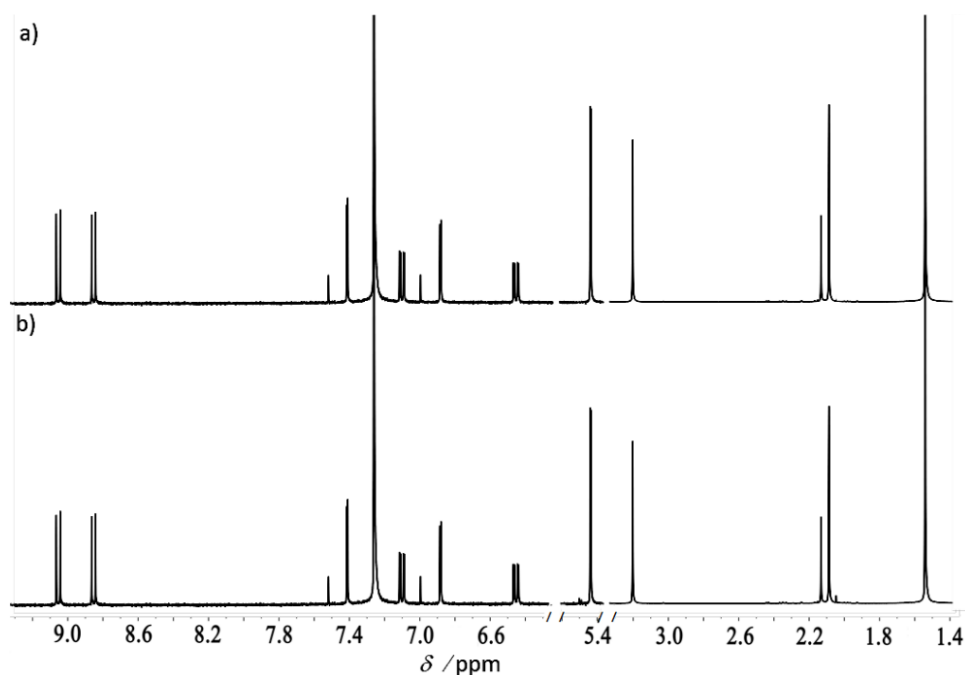
Slika 8.27: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H-NMR}$  spektara produkta **M1-Id** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem  $\text{Li}(\text{acac})$  iz **a**) **M1-IIa**, **b**) **M1-IIb** i **c**) **M1-Ic**. Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ .



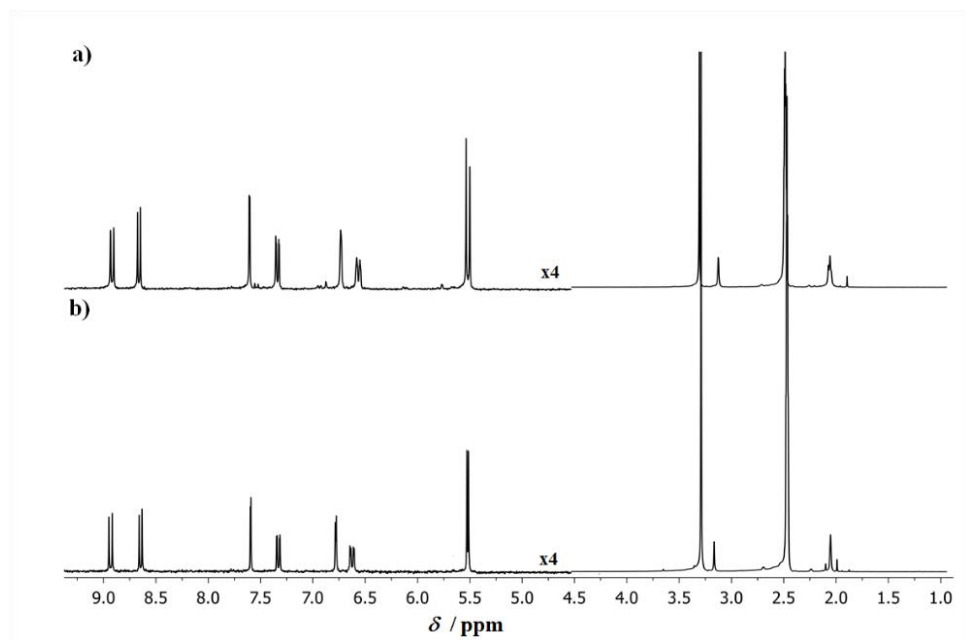
Slika 8.28: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H-NMR}$  spektara produkta **M2 $\alpha$ -Id** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem Li(acac) iz **a) M2 $\alpha$ -IIa**, **b) M2 $\alpha$ -IIb** i **c) M2 $\alpha$ -Ic**. Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ .



Slika 8.29: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H-NMR}$  spektara produkta **D1-Id** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem Li(acac) iz **a) D1-IIa** i **b) D1-IIIb**. Spektri su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ .

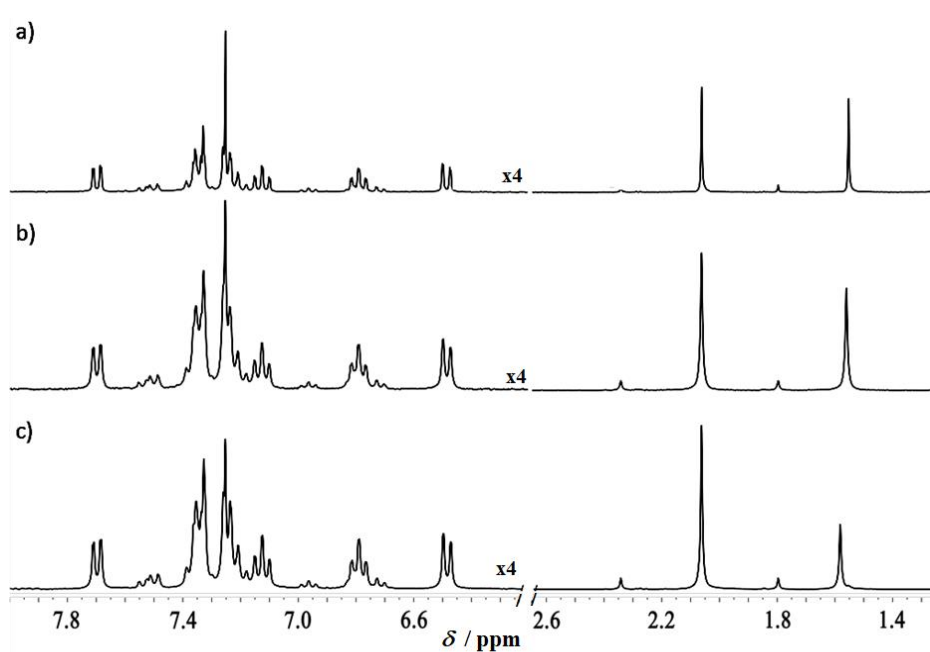


Slika 8.30: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D2-Id** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem Li(acac) iz **a) D2-IIa** i **b) D2-IIIb**. Spektari su snimljeni u CDCl<sub>3</sub>.

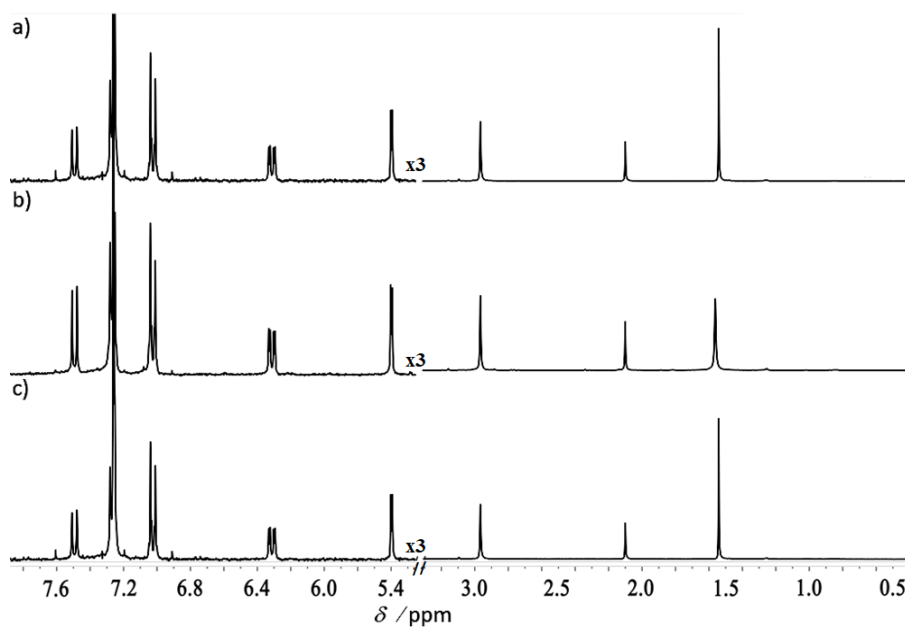


Slika 8.31: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D3-Ia** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem Li(acac) iz **a) D3-IIa** i **b) D3-IIIb**. Spektari su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.

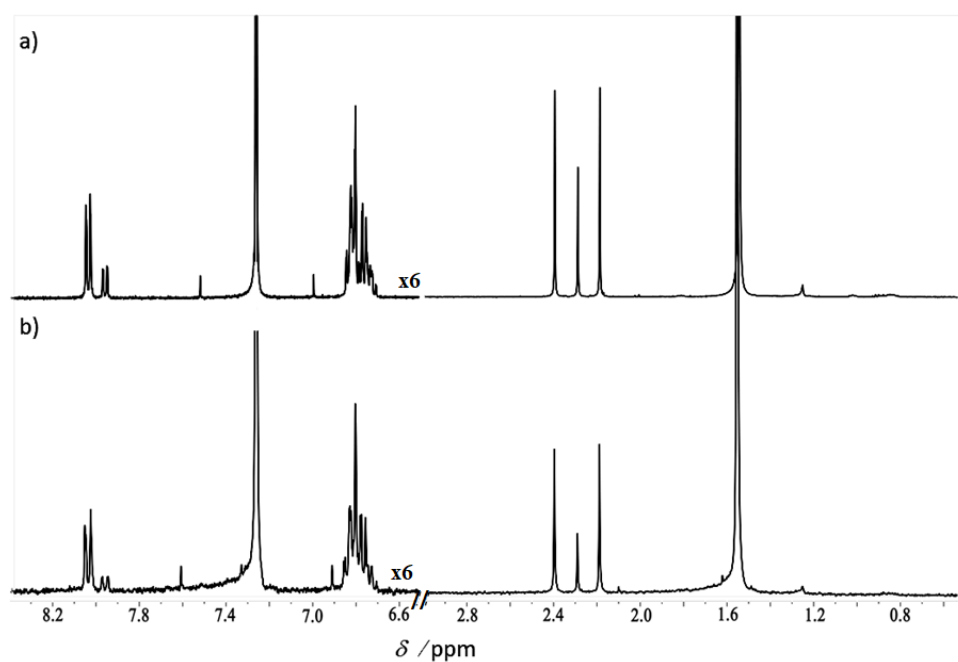




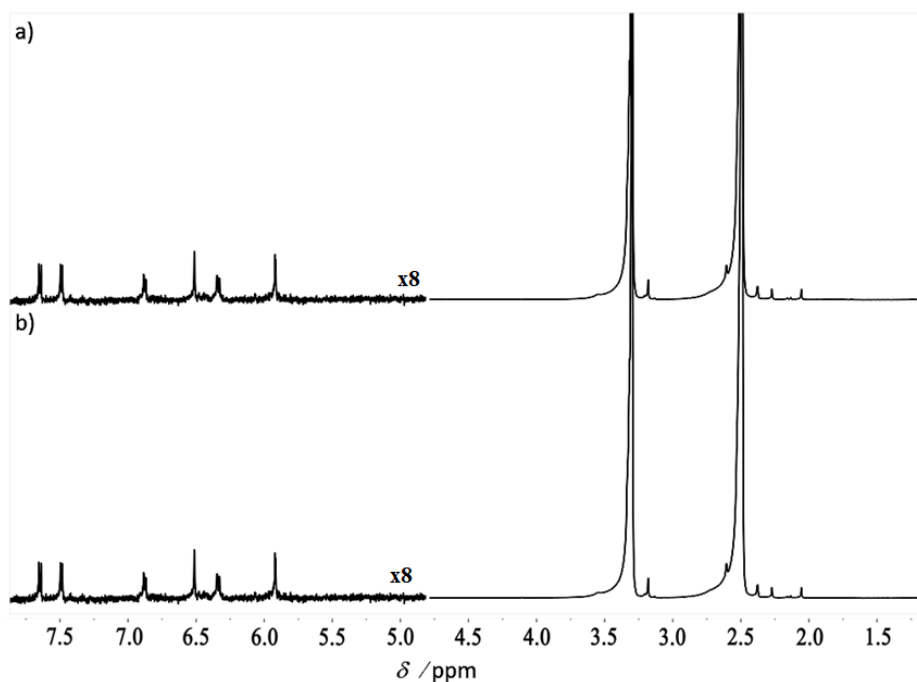
Slika 8.32: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H}$ -NMR spektara produkta **M1-IIa** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem NaOAc iz **a) M1-IIb** **b) M1-Ic** i **c) M1-Id** Spektari su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ .



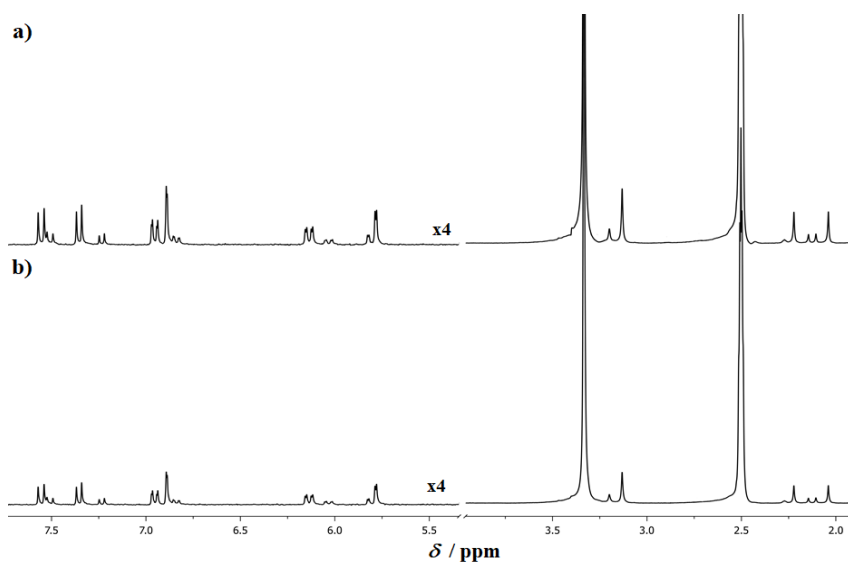
Slika 8.33: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H}$ -NMR spektara produkta **M2 $\alpha$ -IIa** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem NaOAc iz **a) M2 $\alpha$ -IIb** **b) M2 $\alpha$ -Ic** i **c) M2 $\alpha$ -Id** Spektari su snimljeni u  $\text{CDCl}_3$ .



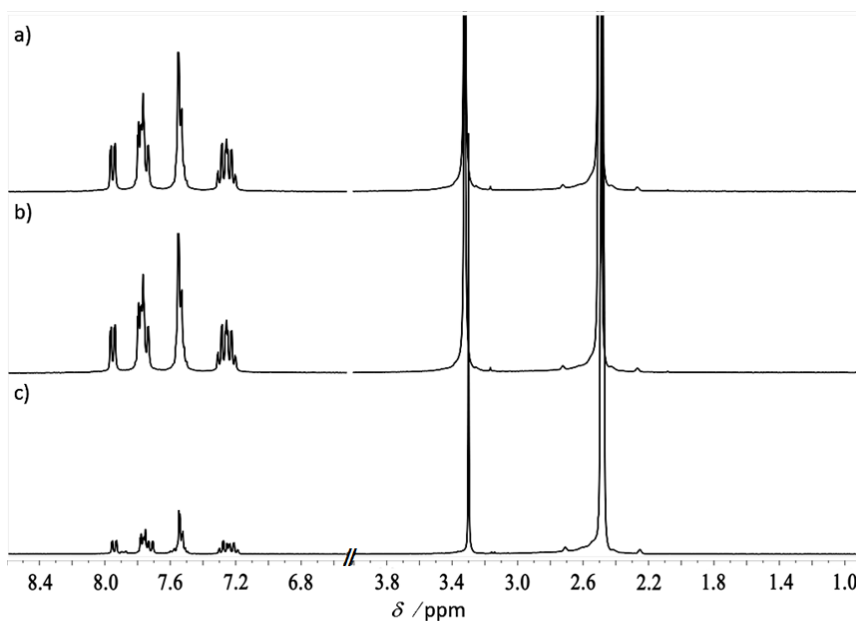
Slika 8.34: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D1-Ia** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem NaOAc iz a) **D1-IIIb** i b) **D1-Id**. Spektri su snimljeni u CDCl<sub>3</sub>.



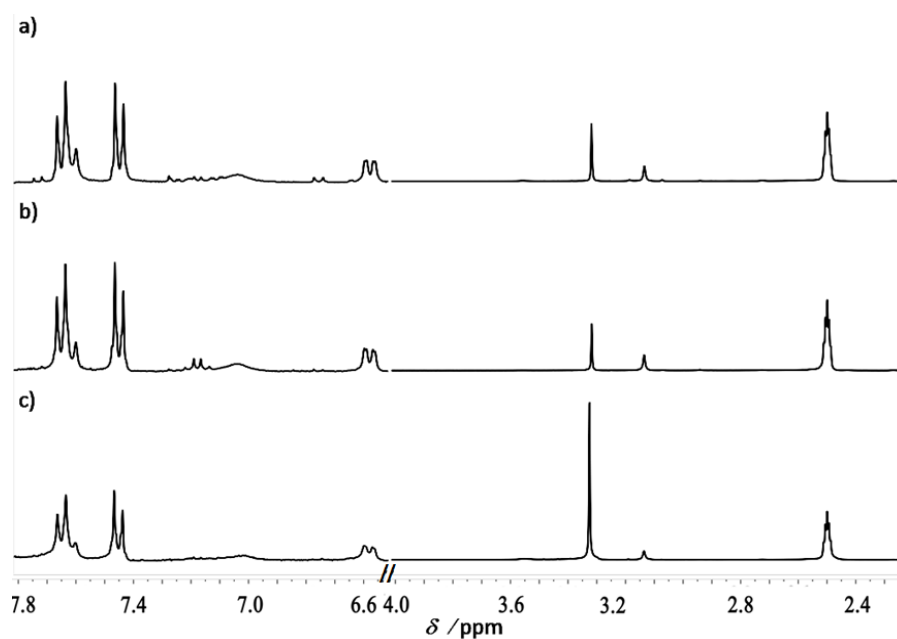
Slika 8.35: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D2-IIa** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem NaOAc iz a) **D2-IIB** i b) **D2-Id**. Spektri su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.



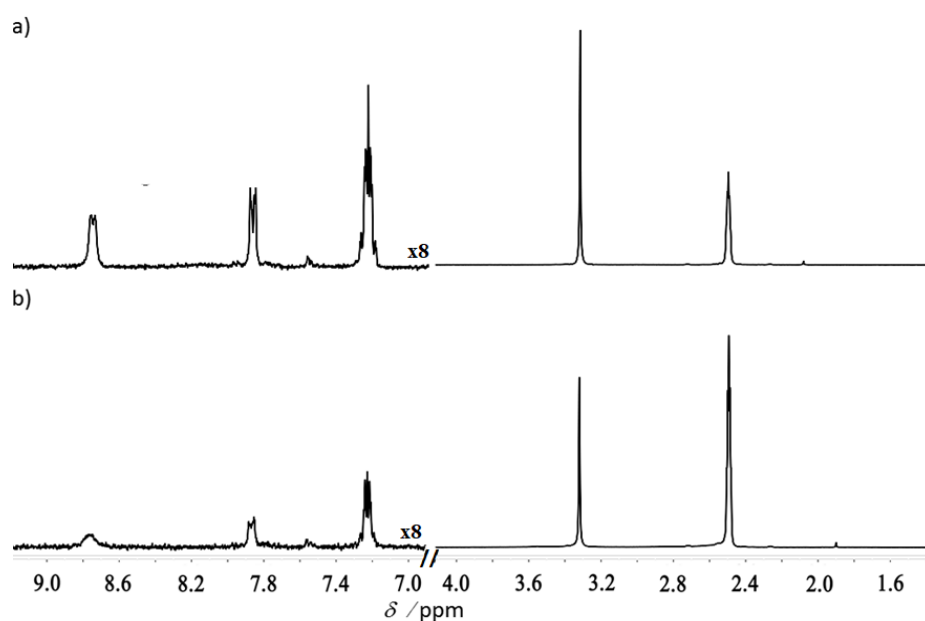
Slika 8.36: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D3-IIa** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem NaOAc iz a) **D3-IIIb** i b) **D3-Id**. Spektri su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.



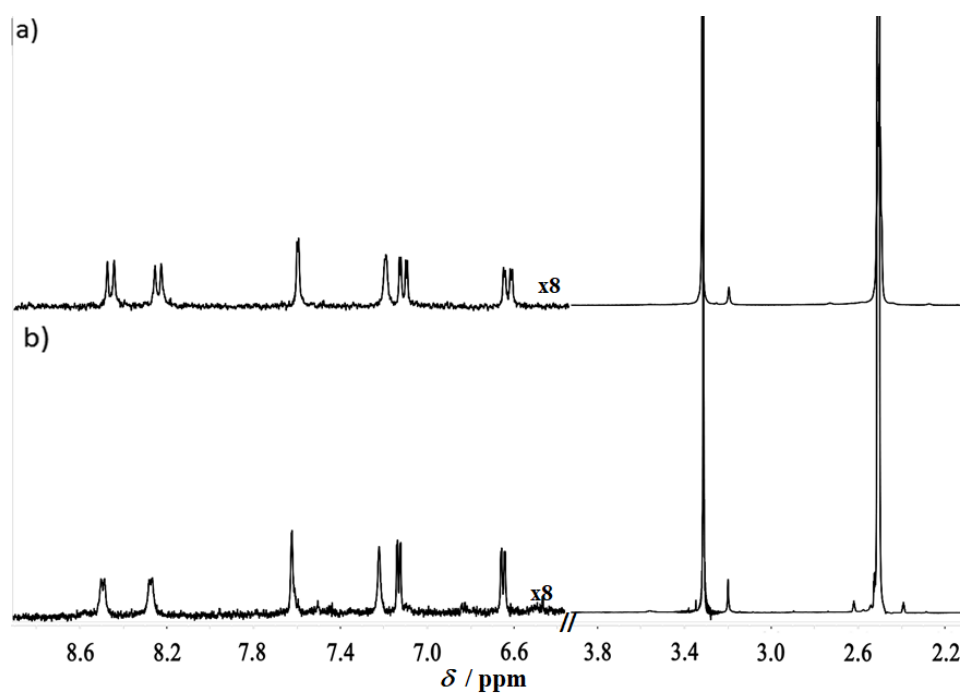
Slika 8.37: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektar produkta **M1-IIb** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem LiCl iz a) **M1-IIa** b) **M1-Ic** i c) **M1-Id**. Spektri su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.



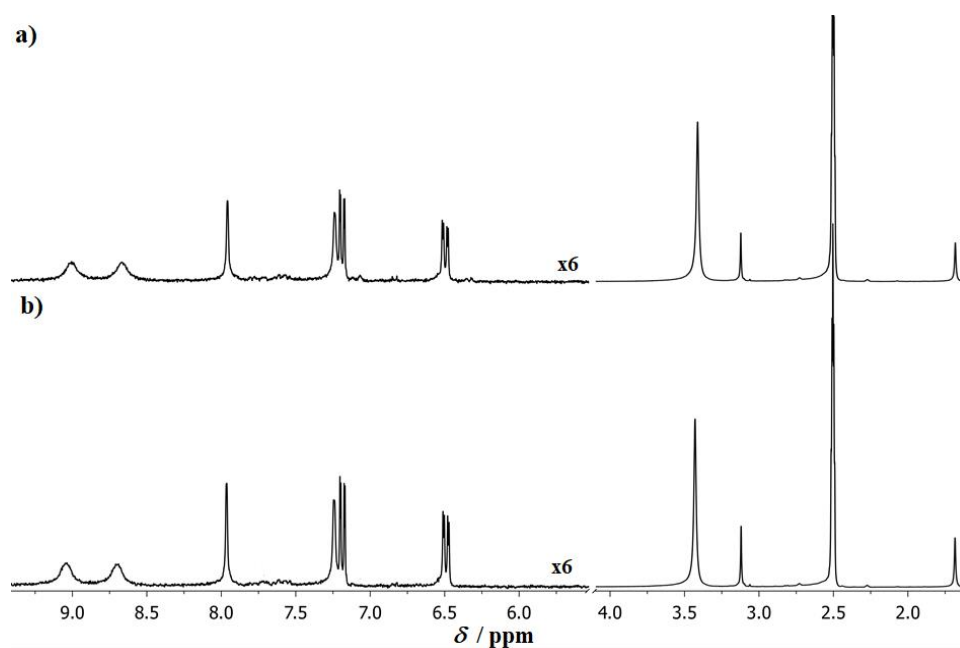
Slika 8.38: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H}$ -NMR spektara produkta **M2 $\alpha$ -IIIb** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem LiCl iz **a) M2 $\alpha$ -IIa b) M2 $\alpha$ -Ic i c) M2 $\alpha$ -Ib** Spektri su snimljeni u  $\text{DMSO-}d_6$ .



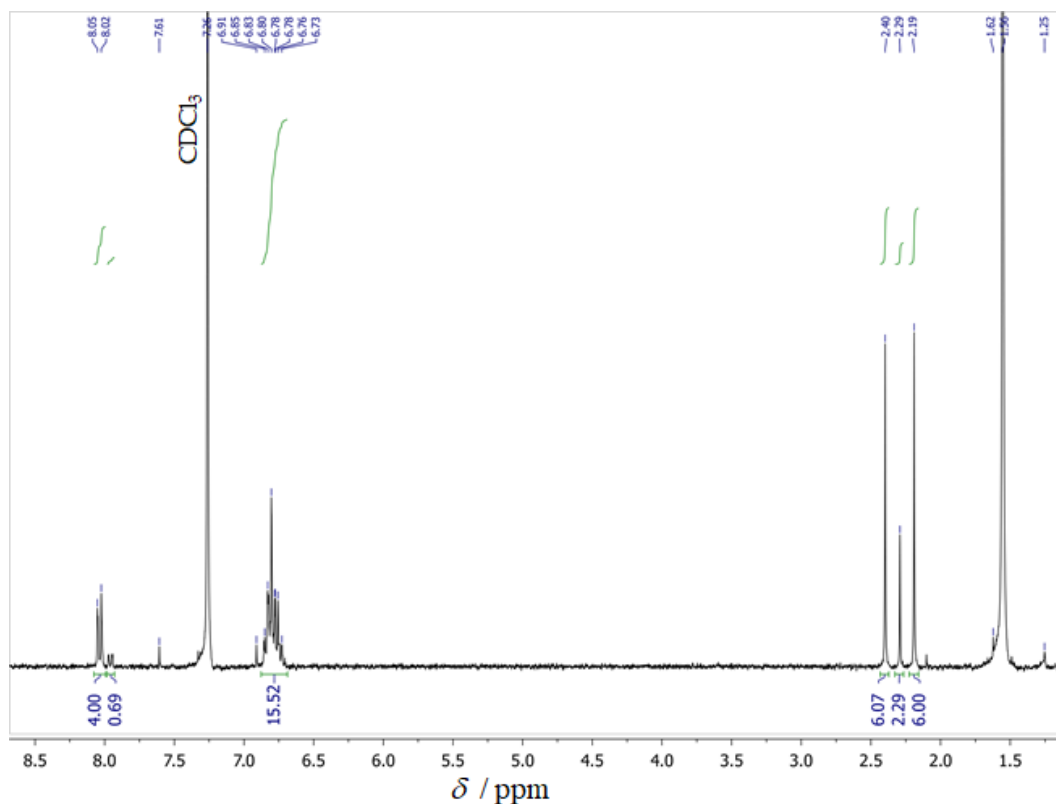
Slika 8.39: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**)  $^1\text{H}$ -NMR spektara produkta **D1-IIIb** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem LiCl iz **a) D1-IIa b) D1-Id**. Spektri su snimljeni u  $\text{DMSO-}d_6$ .



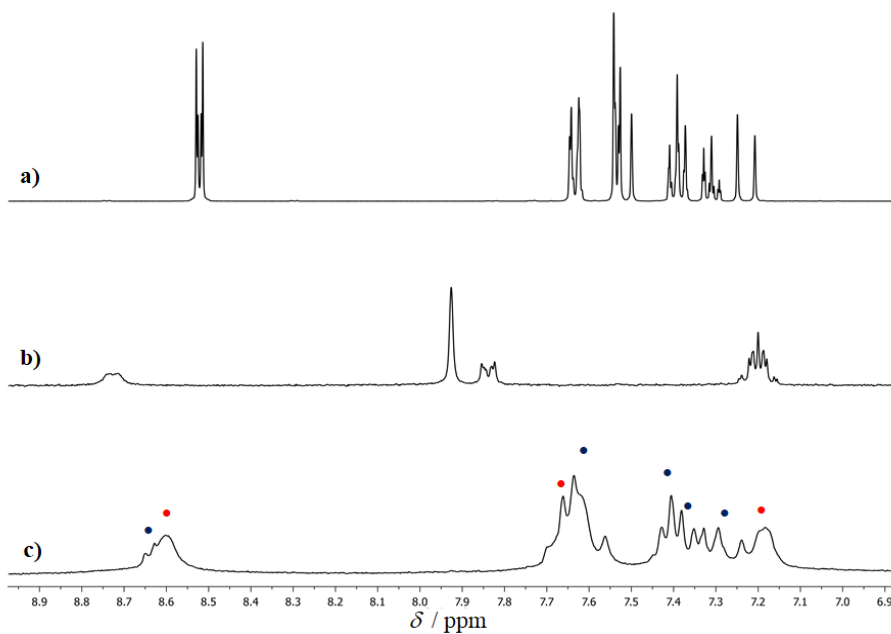
Slika 8.40: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D2-IIIb** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem LiCl iz **a) D2-IIa b) D2-Id**. Spektri su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.



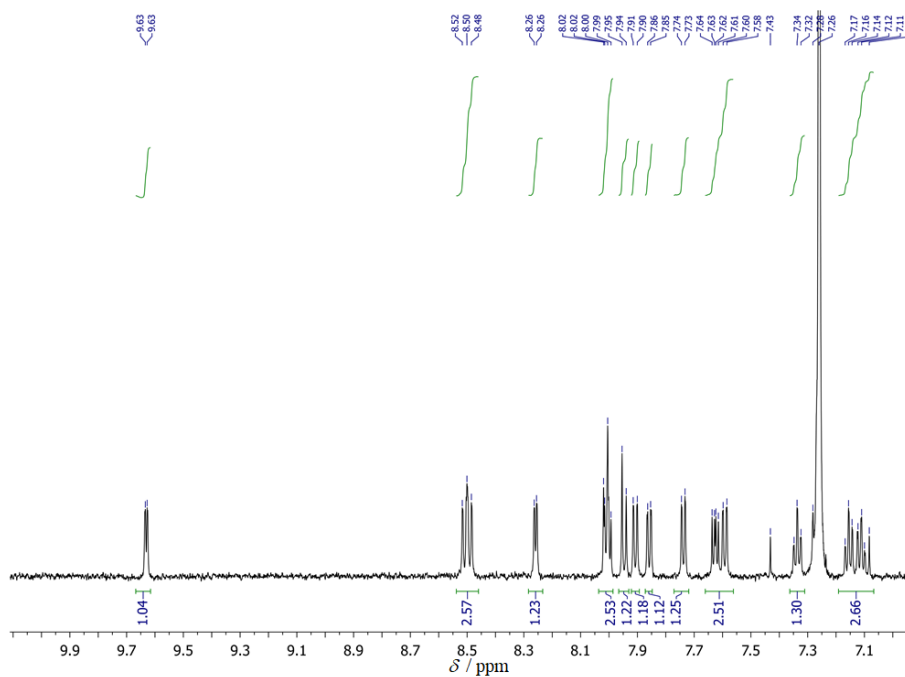
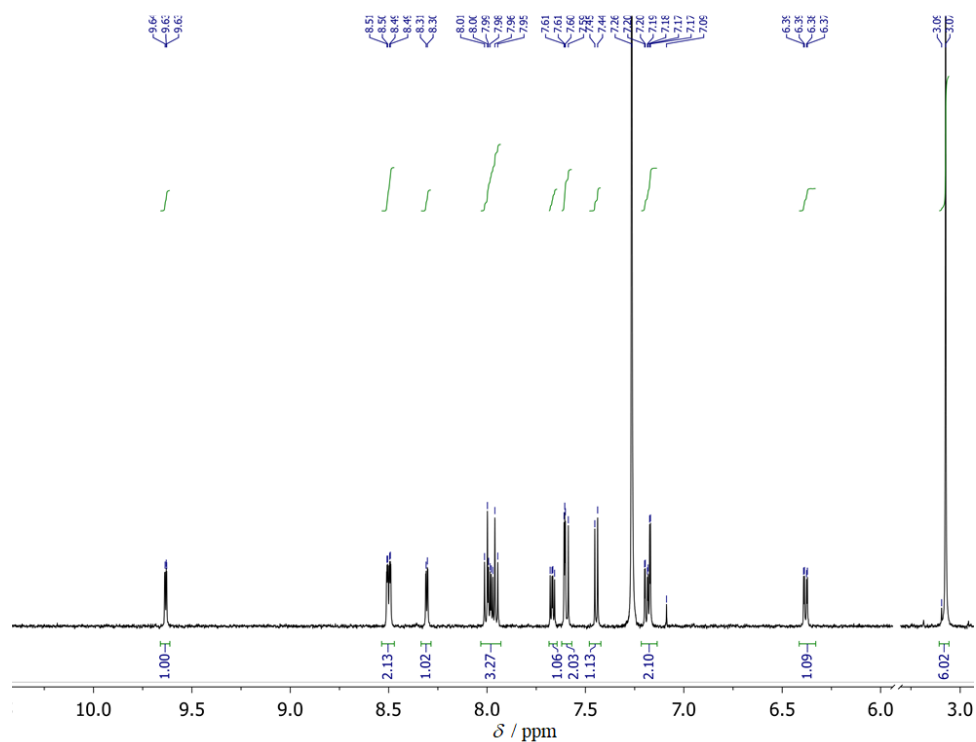
Slika 8.41: Aromatski dio (**lijevo**) i alifatski dio (**desno**) <sup>1</sup>H-NMR spektara produkta **D3-IIIb** dobivenog reakcijom izmjene korištenjem LiCl iz **a) D3-IIa b) D3-Id**. Spektri su snimljeni u DMSO-*d*<sub>6</sub>.

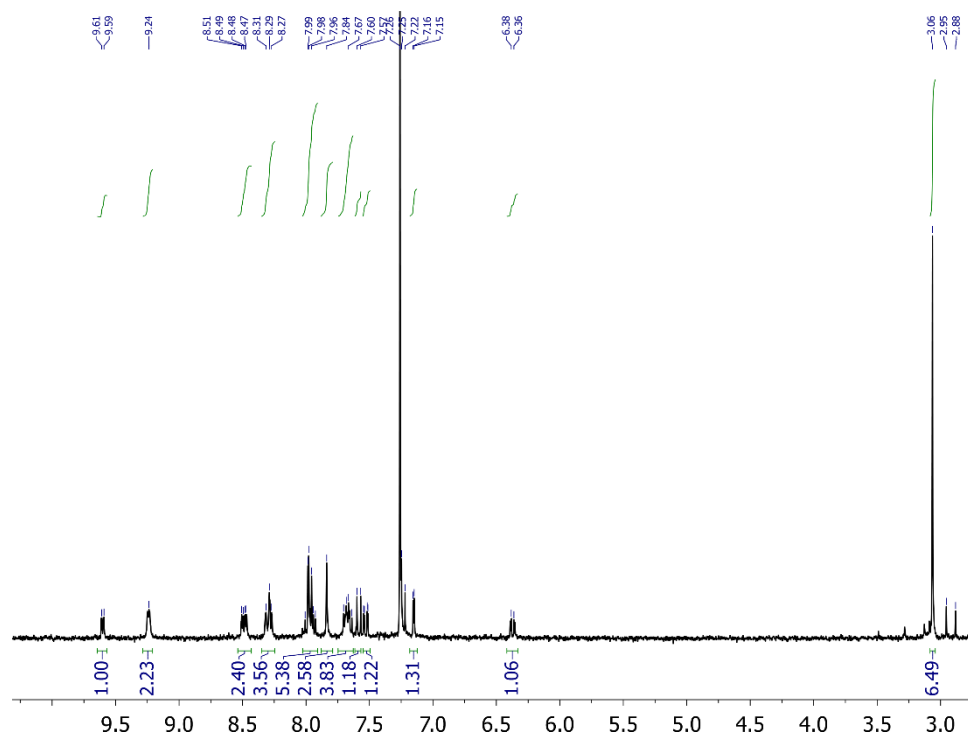


Slika 8.42:  $^1\text{H}$ -NMR spektar produkta **D2-IIa** snimljen u  $\text{CDCl}_3$ .



Slika 8.43: Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektara snimljeni u  $\text{DMSO}-d_6$ : a) 4-stirilpiridin, b) **D1-Ib** i c) **D1-Ie**. Crvenim krugovima označeni su signali liganda **L1**, a plavim 4-stirilpiridina.

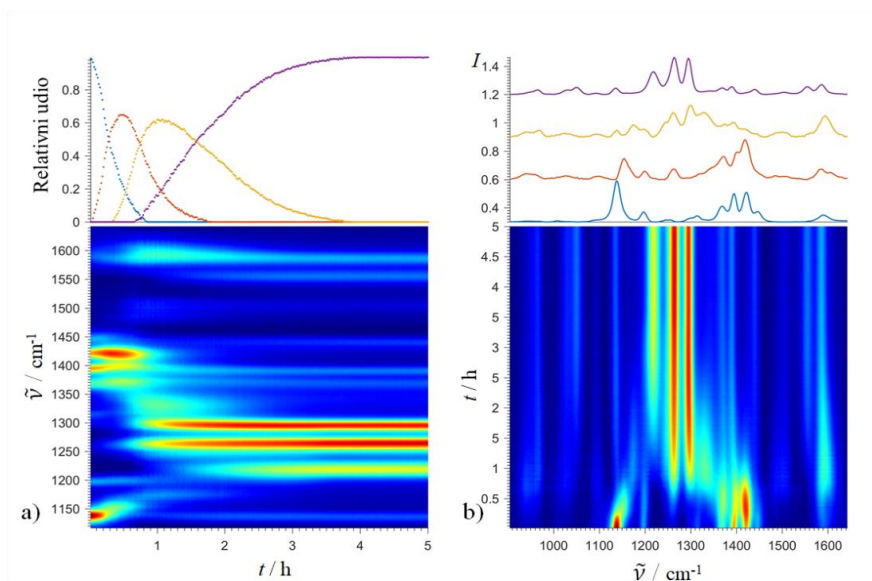
Slika 8.44: Aromatski dio  $^1\text{H}$ -NMR spektra produkta **D1-If** snimljen u  $\text{CDCl}_3$ .Slika 8.45:  $^1\text{H}$ -NMR spektar produkta **D2-If** snimljen u  $\text{CDCl}_3$ .



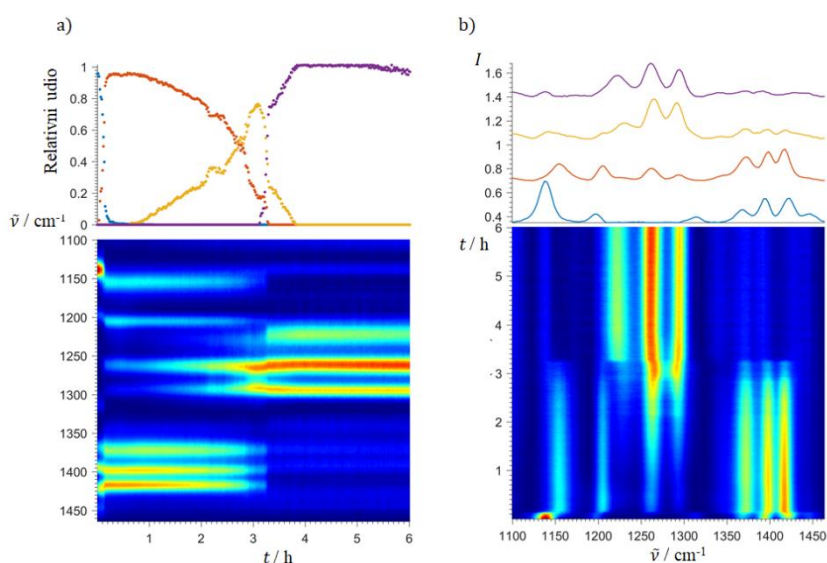
Slika 8.46:  $^1\text{H-NMR}$  spektar produkta **D3-If** snimljen u  $\text{CDCl}_3$ .



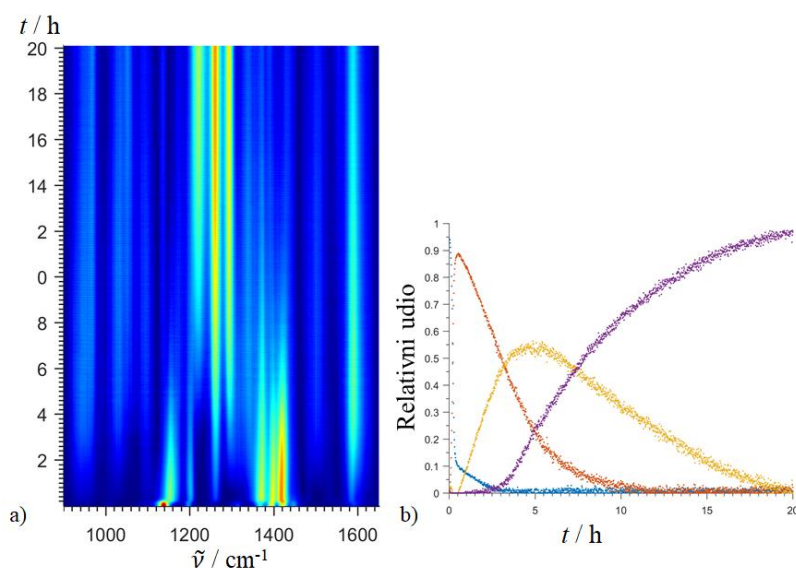
## 8.5. Raman spektri



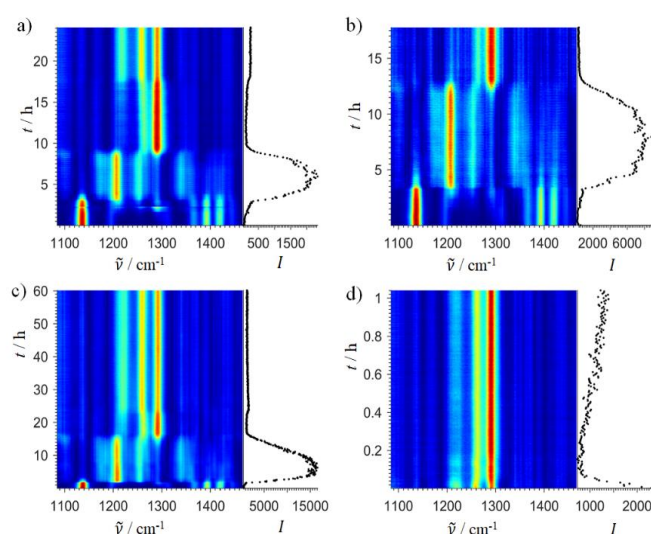
Slika 8.47: *In situ* praćenje ILAG reakcije **L2** s PdCl<sub>2</sub> u množinskom omjeru 1:4 uz NaOAc i DMF kao aditive. Za mljevenje je korištena jedna čelična kuglica. Iznad 2D prikaza praćenja reakcije prikazani su **a)** doprinosi pojedinih spektralnih vrsta u vremenu i **b)** prikaz prisutnih spektralnih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize. Produkt **D2-IIIb** dobiven je za 4,5 h.



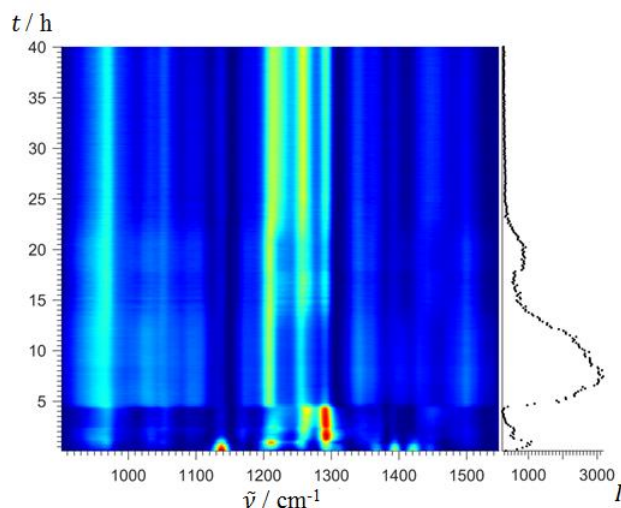
Slika 8.48: *In situ* praćenje ILAG reakcije **L2** s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u množinskom omjeru 1:4 uz NaOAc i DMF kao aditive. Za mljevenje je korištena jedna ZrO<sub>2</sub> kuglica. Iznad 2D prikaza praćenja reakcije prikazani su **a)** doprinosi pojedinih spektralnih vrsta u vremenu i **b)** prikaz prisutnih spektralnih vrsta dobiveni pomoću MCR-ALS analize.



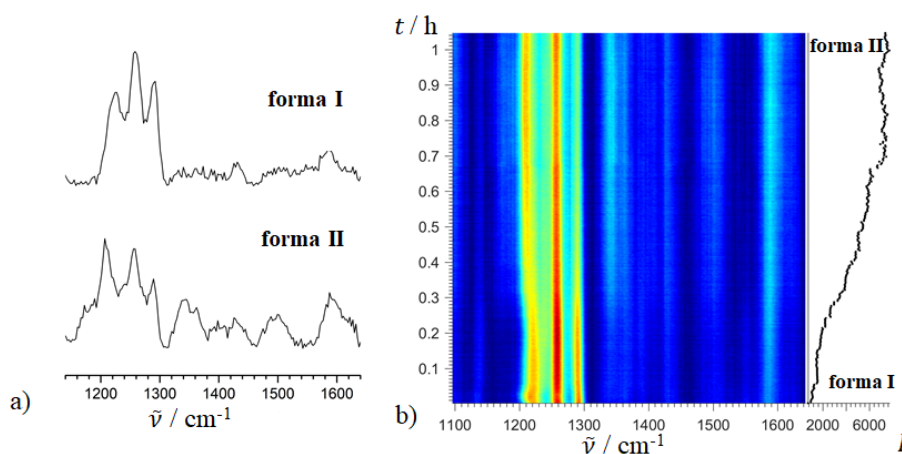
Slika 8.49: *In situ* praćenje ILAG reakcije **L2** s *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] u množinskom omjeru 1:4 uz NaOAc i DMF kao aditive. Za mljevenje je korištena jedna čelična kuglica: **a)** 2D prikaz praćenja reakcije i **b)** doprinosi pojedinih spektralnih vrsta u vremenu. Za dovršetak reakcije bilo je potrebno 20 sati.



Slika 8.50: 2D prikaz *in situ* Raman spektara prikupljenih prilikom tri odvojene reakcije **L2** s [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> u množinskom omjeru 3:1 uz dodatak DMF-a (**a-c**), **d)** brza transformacija **M2-IIa (II)** priređenog u reakciji (**c**) u **M2-IIa (I)** nakon dodatka 15  $\mu$ L DMF-a u reakcijsku smjesu. Intenziteti fluorescencije u čvrstom stanju za vrijeme mjerenja pri 1700 cm<sup>-1</sup> pokazuju jaku fluorescenciju **M2-IIa (III)**.

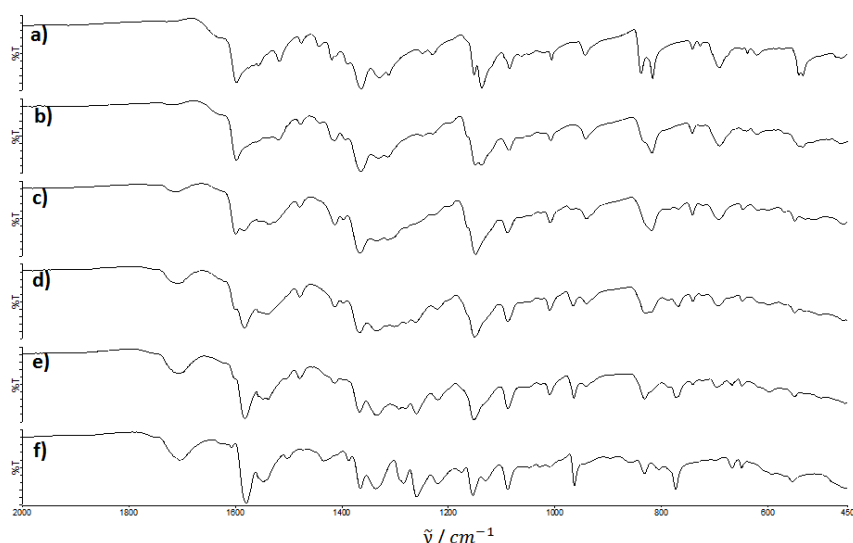


Slika 8.51: 2D prikaz praćenja sinteze spoja **D2-IIa** ILAG-DMF reakcijom **L2** s  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 2:3 (lijevo) i intenziteti fluorescencije u čvrstom stanju za vrijeme mjerenja pri  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

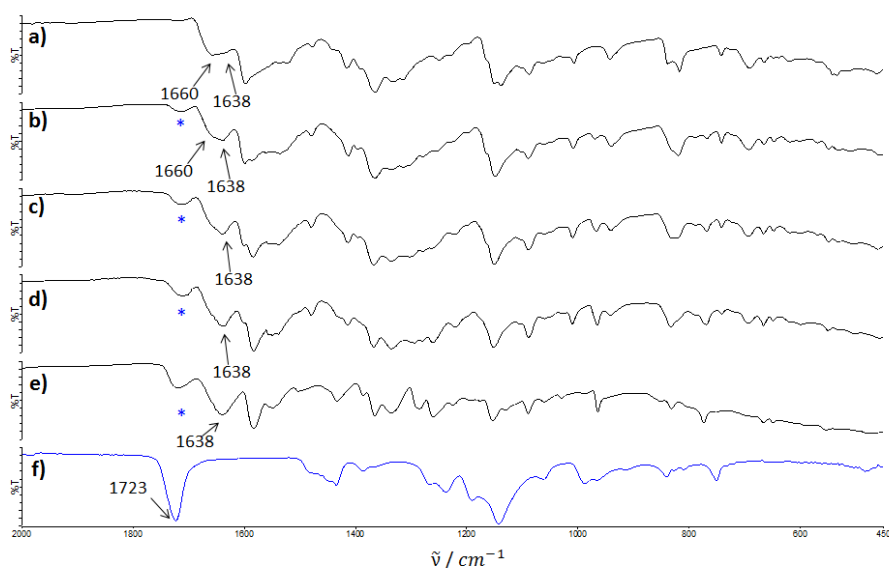


Slika 8.52: a) Raman spektri različitih formi kompleksa **D2-IIa**, b) 2D prikaz praćenja transformacije **forme I** kompleksa **D2-IIa** dobivenog ILAG- $\text{H}_2\text{O}$  metodom u **formu II** nakon dodatka  $15\ \mu\text{L}$  DMF-a u reakcijsku smjesu (lijevo). Intenziteti fluorescencije u čvrstom stanju za vrijeme mjerenja pri  $1700\text{ cm}^{-1}$  pokazuju da **forma II** fluorescira jače od **forme I**.

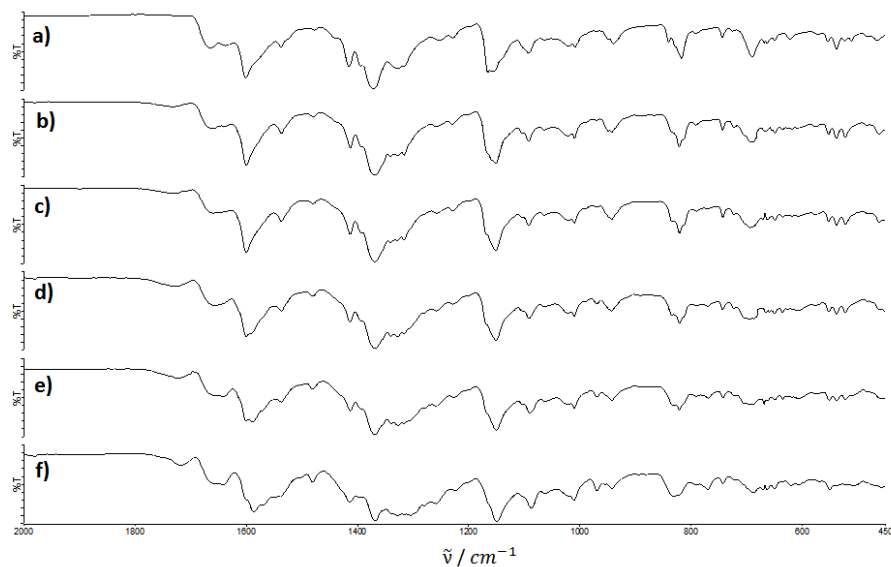
## 8.6. IR spektri



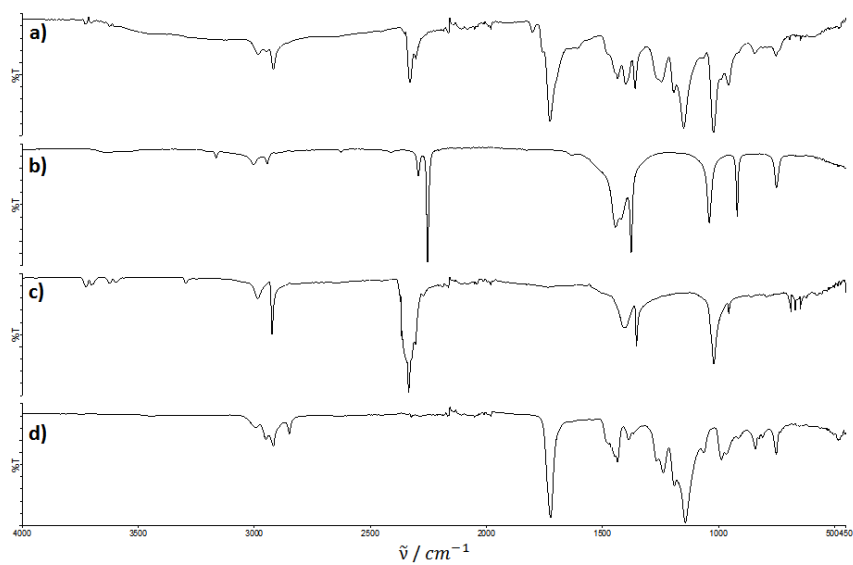
Slika 8.53: IR spektri <sup>1</sup>IAG reakcije **L2** i PdCl<sub>2</sub> s NaOAc kao aditivom u množinskom omjeru 1:4:2 nakon: **a)** 15 min, **b)** 30 min, **c)** 1 h, **d)** 2 h, **e)** 4 h i **f)** 6 h. Reakcijske smjese sadrže malu količinu PMMA od kojeg je izrađena reakcijska posuda, a kojem je pripisana vrpca pri 1723  $\text{cm}^{-1}$ .



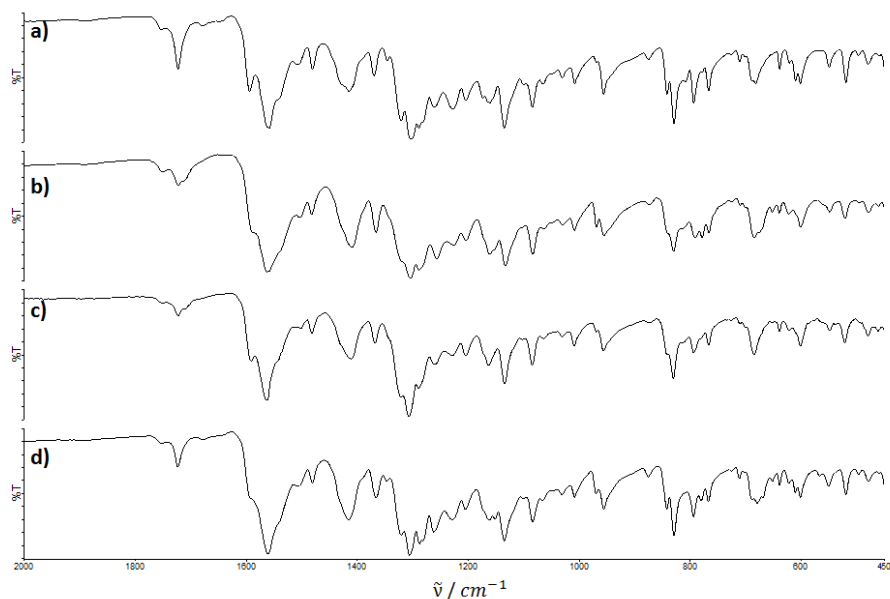
Slika 8.54: IR spektri praćenja ILAG reakcije **L2** i PdCl<sub>2</sub> s NaOAc (u množinskom omjeru 1:4:2) i 15  $\mu\text{L}$  DMF nakon: **a)** 15 min, **b)** 45 min, **c)** 90, **d)** 2 h, **e)** 4 h i **f)** PMMA, materijal od kojeg je izrađena reakcijska posuda. Vrpca pri 1723  $\text{cm}^{-1}$  po kojoj određena prisutnost PMMA u reakcijskim smjesama označena je plavom zvjezdicom.



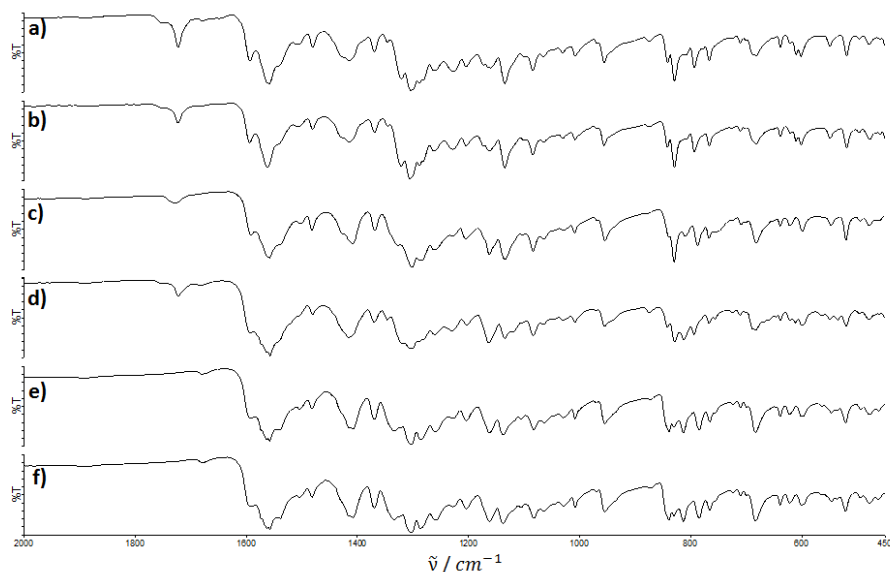
Slika 8.55: IR spektri praćenja ILAG reakcije **L2** i  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  s NaOAc (u množinskom omjeru 1:4:2) i 15  $\mu\text{L}$  DMF nakon: **a)** 15 min, **b)** 30 min, **c)** 1h, **d)** 2 h, **e)** 4 h i **f)** 6 h mljevenja.



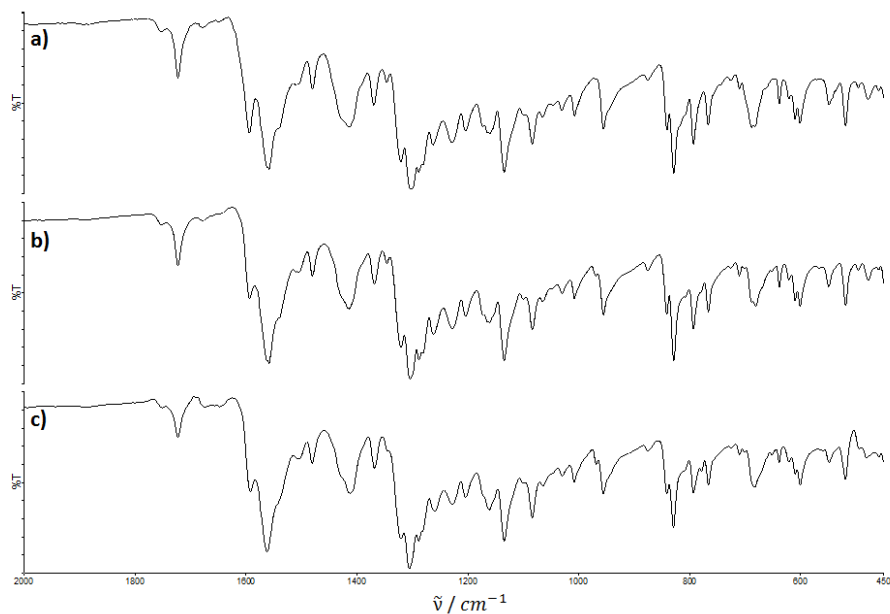
Slika 8.56: IR spektri: **a)** reakcijske smjese nakon 2 sata mljevenja  $\text{PdCl}_2$  uz dodatak MeCN, **b)** MeCN, **c)**  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{DMF})_2]$  i **d)** PMMA od kojeg je izrađena reakcijska posuda.



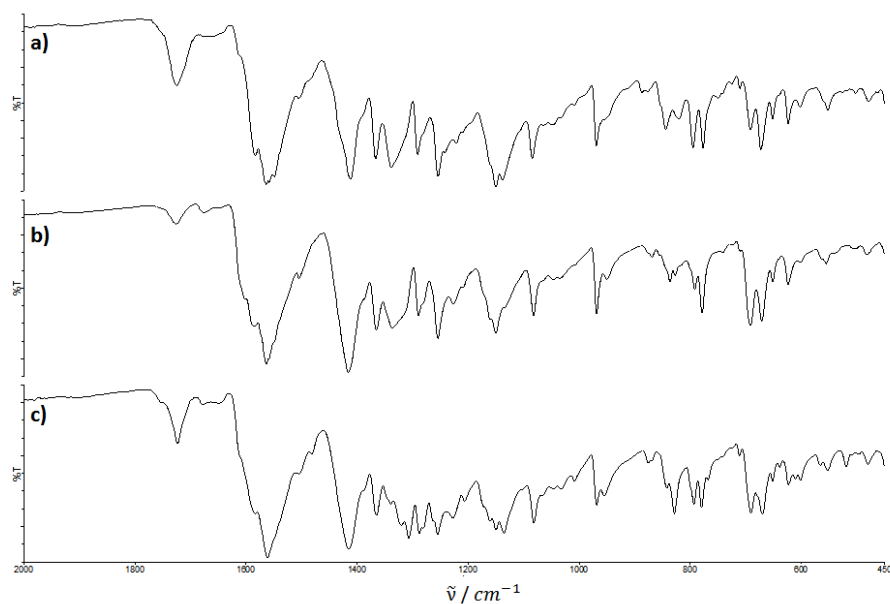
Slika 8.57: IR spektri: monociklopaladiranog produkta **M2-IIa** dobivenog reakcijom mljevenja uz dodatak **a)** DMF-a (**forma III**), **b)** MeCN **c)** HOAc i **d)** H<sub>2</sub>O. Vrpca pri 1723  $\text{cm}^{-1}$  pripisana je materijalu od kojeg je izrađena reakcijska posudica, PMMA.



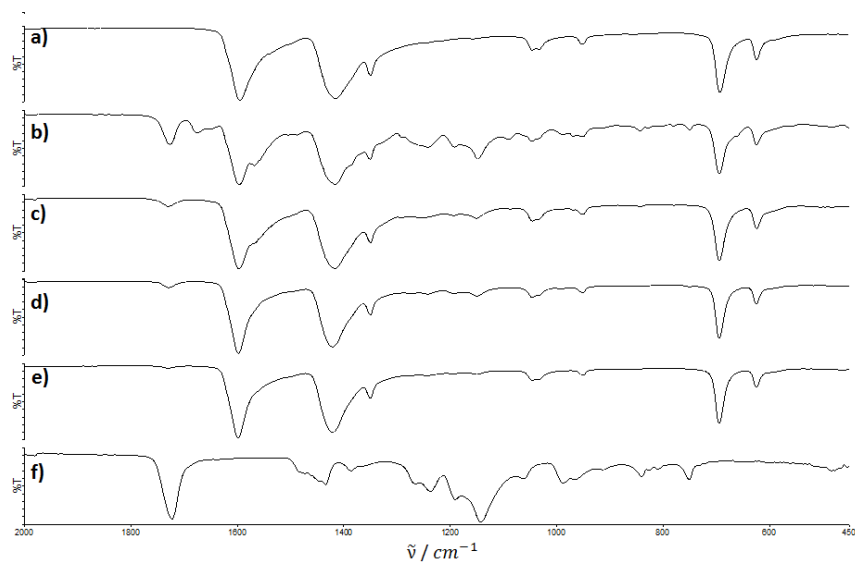
Slika 8.58: IR spektri **M2-IIa** dobivenog ILAG-DMF reakcijom: **a)** produkt (**forma III**), **b)** produkt ispran vodom, **c)** isprani produkt prekrizaliziran iz kloroforma, **d)** isprani produkt prekrizaliziran iz ledene octene kiseline, **e)** isprani produkt prekrizaliziran iz DMF i **f)** **M2-IIa** dobiven sintezom u otopini.



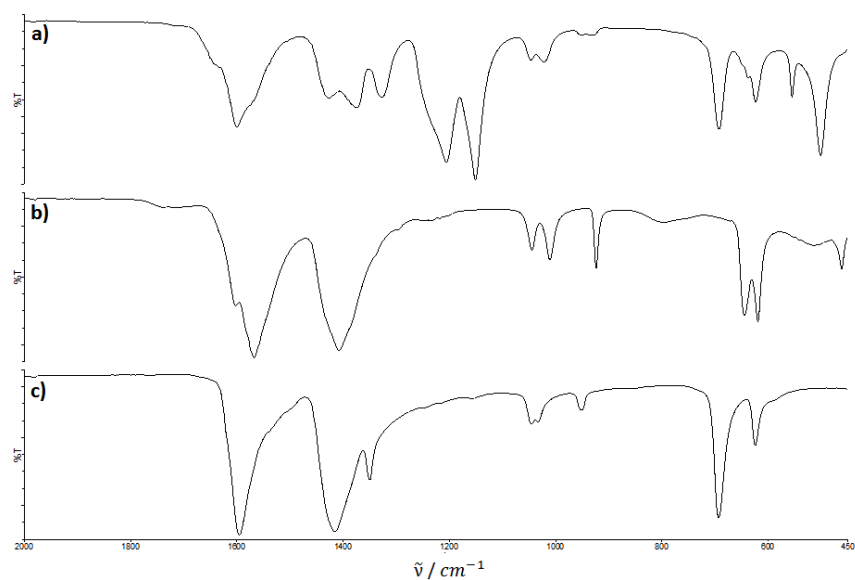
Slika 8.59: IR spektri produkta **M2-IIa** dobivenog mljevenjem **L2** s  $[\text{P}(\text{OAc})_2]_3$  u množinskom omjeru 3:1 uz dodatak DMF-a nakon **a)** 7 h (prisutna **forma III**), **b)** nakon 12 h (prisutna **forma I**) i **c)** nakon 20 h (prisutna **forma II**).



Slika 8.60: IR spektri **D2-IIa** dobivenog mehanokemijskom reakcijom uz dodatak **a)** DMF-a nakon 21 h (**forma II**), **b)** dodatka DMF-a nakon 30 h (**forma I**) i **c)** dodatka vode nakon 22 h (smjesa formi).

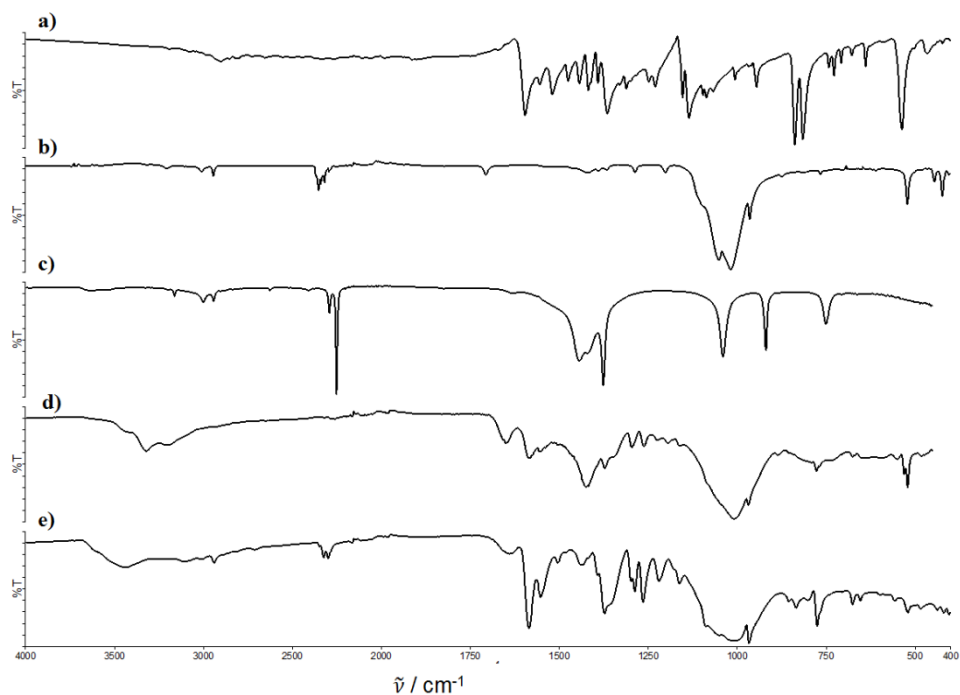


Slika 8.61: IR spektri: **a)**  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ , te produkata nakon 2 sata mljevenja  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  s **b)** DMF-om, **c)** H<sub>2</sub>O, **d)** HOAc, **e)** MeCN te **f)** spekter PMMA (materijal od kojeg je izrađena reakcijska posudica).

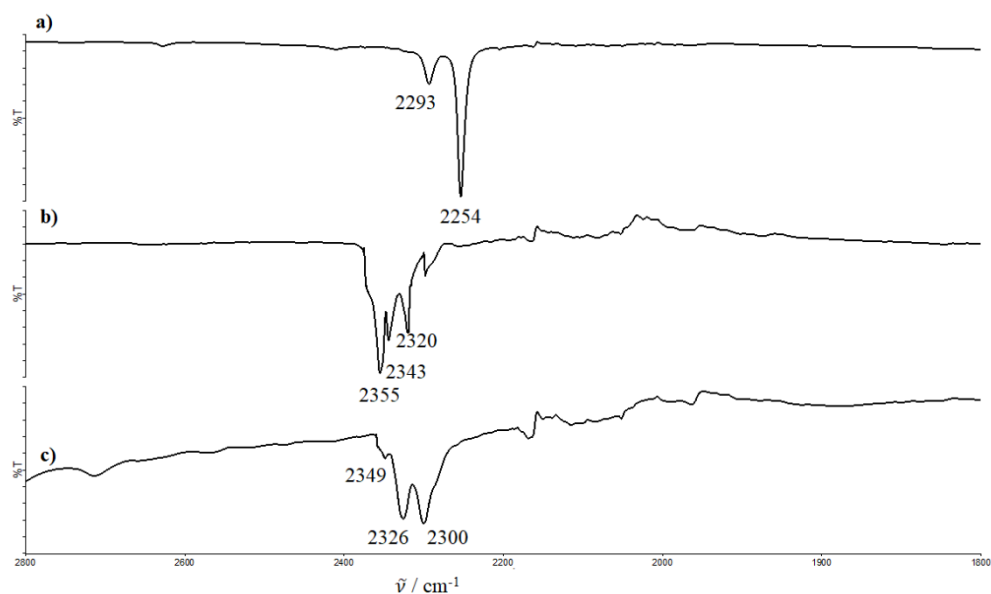


Slika 8.62: IR spektri :**a)** reakcijske smjese  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  i NaOAc mljevene dva sata, **b)** NaOAc i **c)**  $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_2]_3$ .

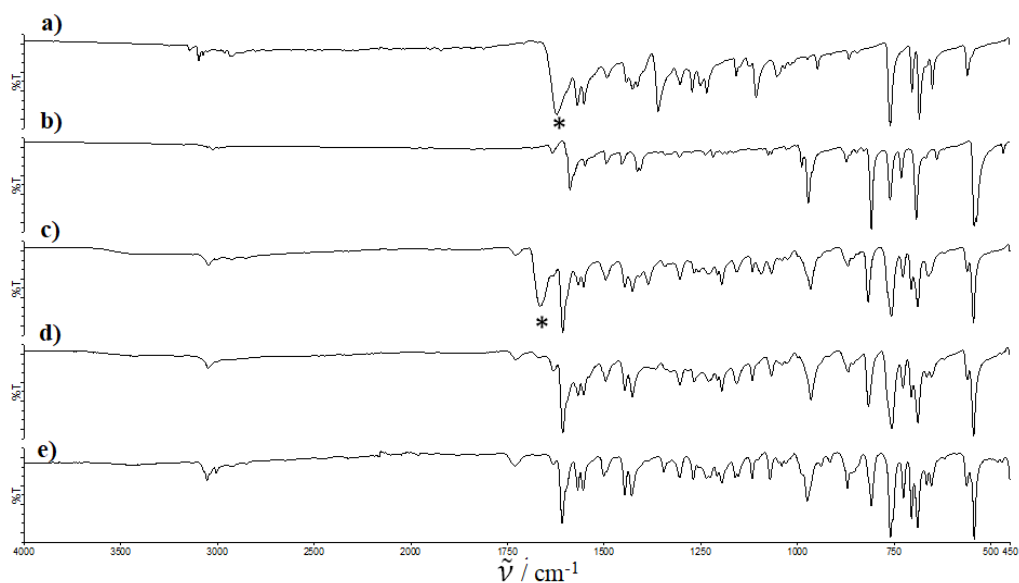




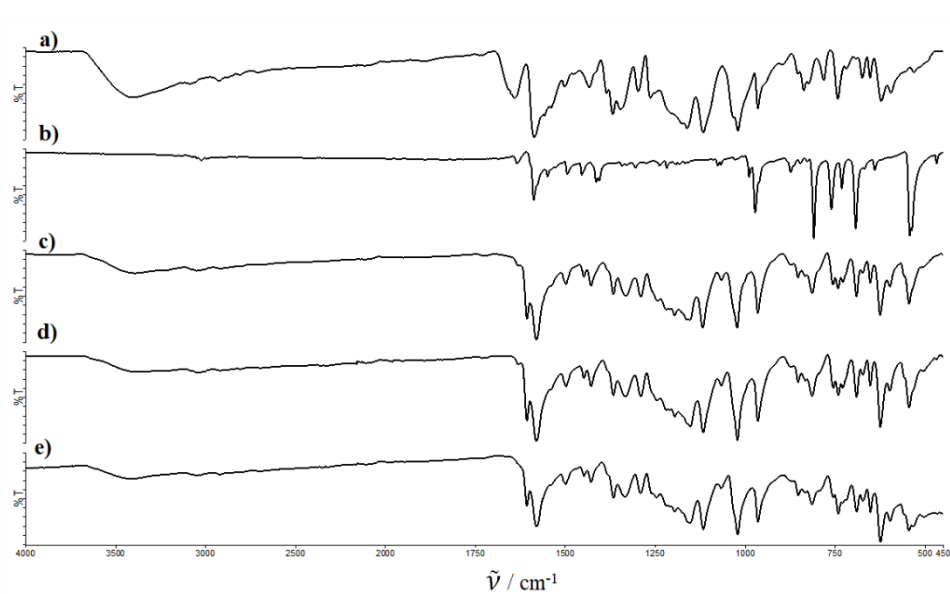
Slika 8.63: IR spektri: a) L2, b)  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ , c) acetonitrila d) produkta D2-Ic, e) prekrizaliziranog produkta D2-Ic iz iste reakcije.



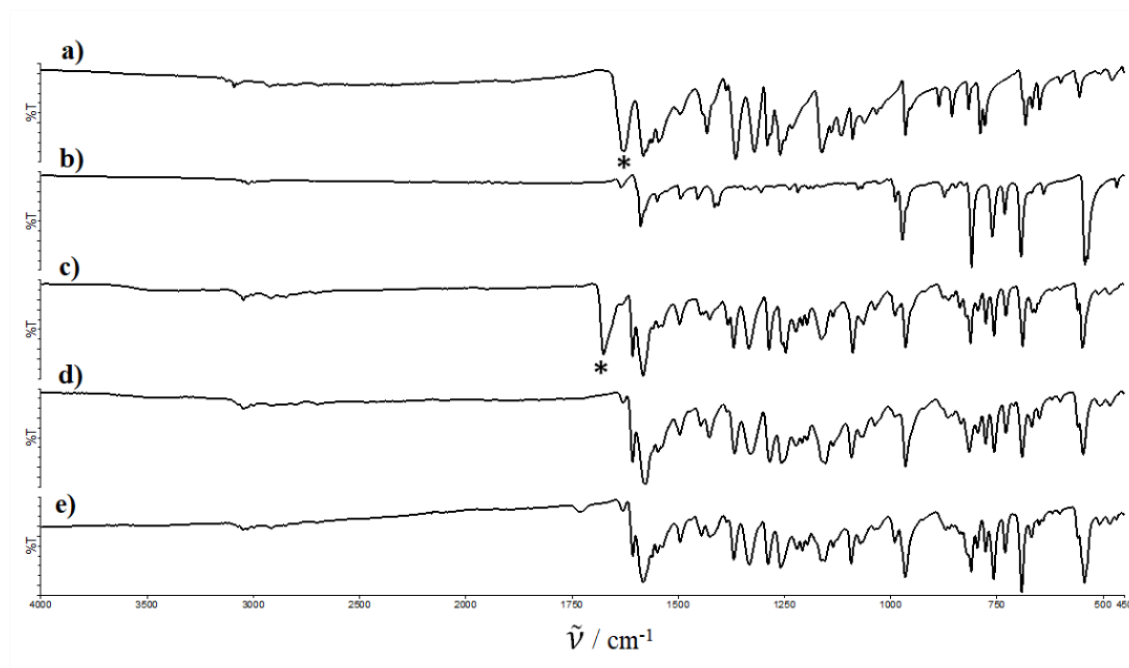
Slika 8.64: IR spektri: a) acetonitrila, b)  $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  i c) produkta D2-Ic prekrizaliziranog iz acetonitrila.



Slika 8.65: IR spektri: **a)** prekursor **D1-Ib**, **b)** 4-stirilpiridina, **c)** produkt **D1-Ie**, **d)** produkt ispran vodom, **e)** produkt prekrizaliziran iz MeOH. Zvezdice u spektrima a) i c) ukazuju na vrpcu pripisanu vibraciji istezanja karbonilne skupine *N,N*-dimetilformamida.

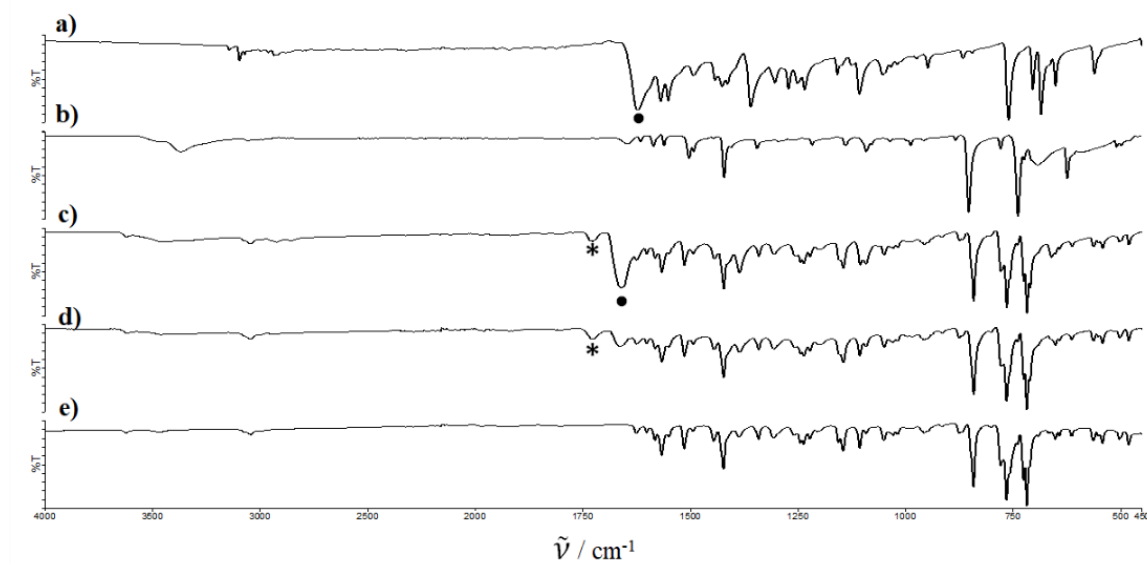


Slika 8.66: IR spektri: **a)** prekursora **D2-Ib**, **b)** 4-stirilpiridina, **c)** produkta **D1-Ie**, **d)** produkta ispranog vodom, **e)** produkta prekrizaliziranog iz MeOH.

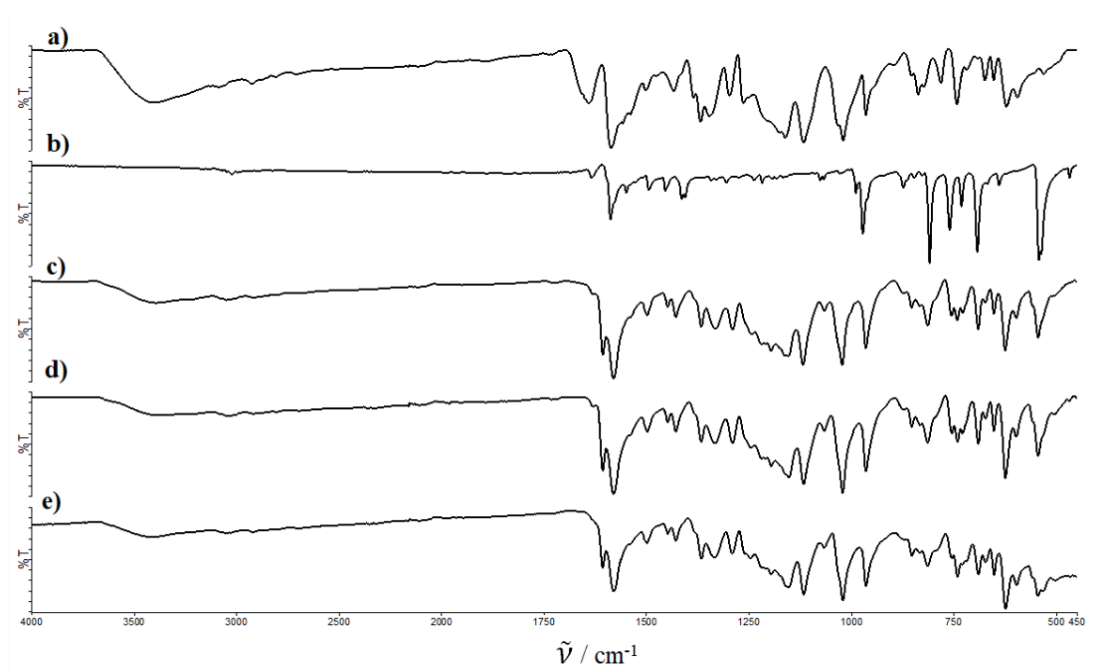


Slika 8.67: IR spektri: **a)** prekursora **D3-Ib**, **b)** 4-stirilpiridina **c)** produkta **D3-Ie**, **d)** produkta ispranog vodom, **e)** produkta prekrizaliziranog iz MeOH. Zvezdice u spektrima a) i c) ukazuju na vrpcu pripisanu vibraciji istezanja karbonilne skupine *N,N*-dimetilformamida.

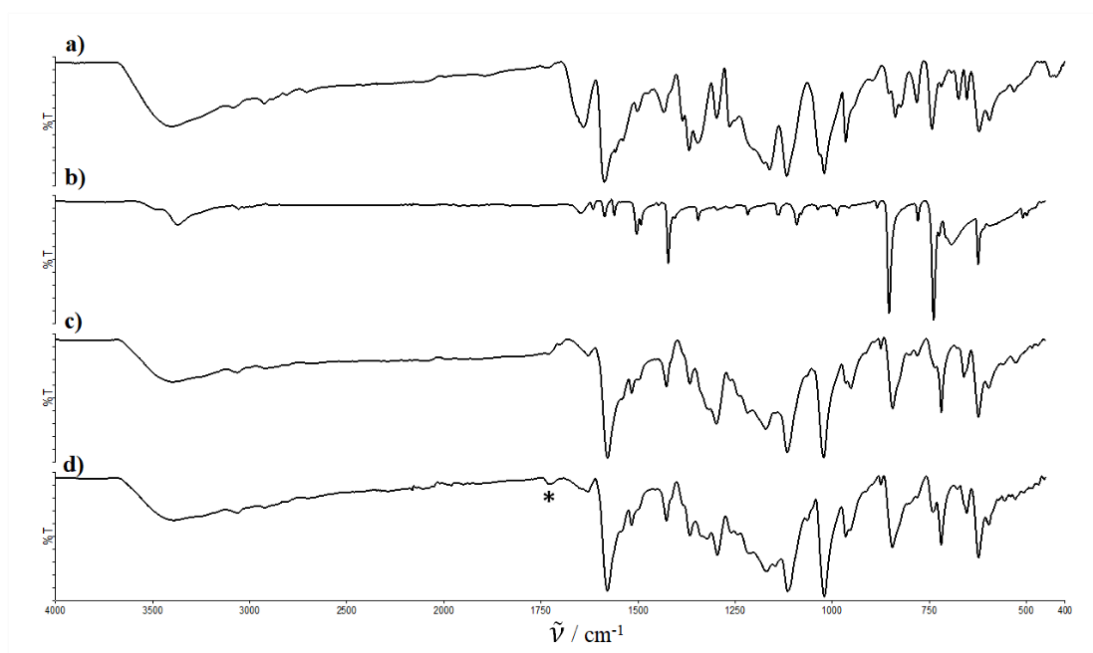
Slika 8.68: IR spektri: **a)** prekursora **D1-Ib**, **b)** 1,10-fenantrolina, **c)** produkta **D1-If**, **d)** produkta ispranog vodom, **e)** produkta prekrizaliziranog iz MeOH.



Slika 8.68: IR spektri: **a)** prekursora **D1-Ib**, **b)** 1,10-fenantrolina, **c)** produkta **D1-If**, **d)** produkta ispranog vodom, **e)** produkta prekrizaliziranog iz MeOH.



Slika 8.69: IR spektri: a) prekursora **D2-Ib**, b) 4-stirilpiridina, c) produkta **D2-If**, d) produkta ispranog vodom, e) produkta prekrizaliziranog iz MeOH.



Slika 8.70: IR spektri: a) prekursora **D3-Ib**, b) 1,10-fenantrolina, c) produkta **D3-If**, d) produkta ispranog vodom. Zvezdice u spektru pod d) ukazuju na vrpcu pri 1773  $\text{cm}^{-1}$  koja je pripisana PMMA, materijalu od kojeg je izrađena reakcijska posuda.

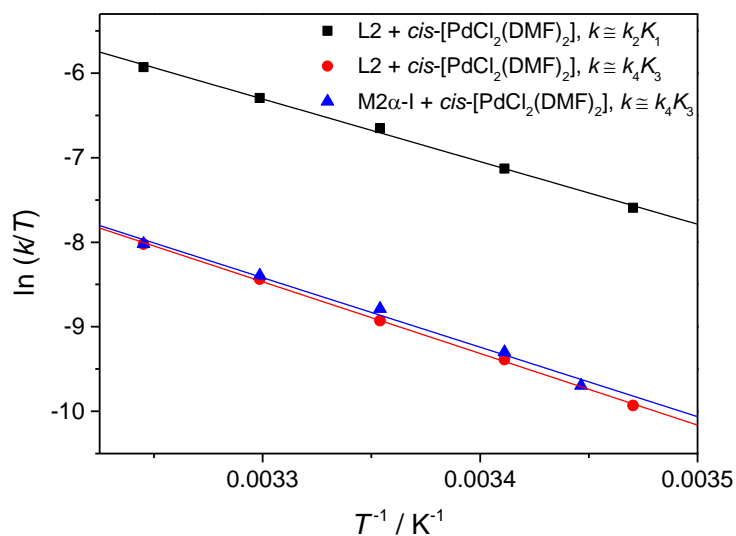
### 8.7. Praćenje reakcija 4'-(dimetilamino)-4-kloroazobenzen (**L2**) i njegovog monopaladiranog derivata (**M2 $\alpha$ -Ib**) s *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] u otopini spektroskopijom UV-Vis

Tablica 8.3: Temperaturna ovisnost umnoška  $k_2K_1$  i  $k_4K_3$  koji odgovaraju prvoj, odnosno drugoj reakciji ciklopaladacije **L2** i drugoj ciklopaladaciji monopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ib**.

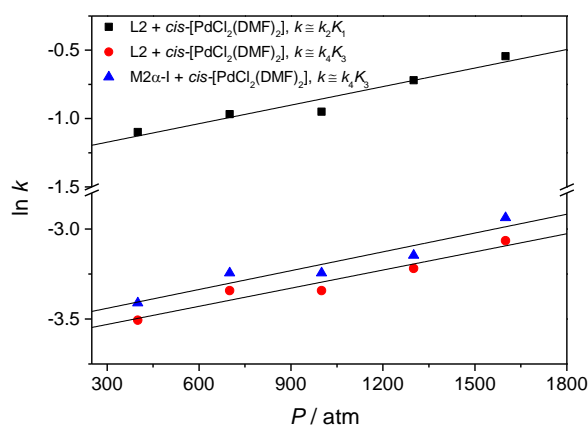
	$T$ (K)	$k_2K_1 / M^{-1} s^{-1}$	$k_4K_3 / M^{-1} s^{-1}$		$T$ (K)	$k_4K_3 / M^{-1} s^{-1}$
<b>L2</b>	288,15	0,15	0,014	<b>M2<math>\alpha</math>-Ib</b>	290,15	0,018
	293,15	0,24	0,025		293,15	0,027
	298,15	0,39	0,04		298,15	0,046
	303,15	0,56	0,07		303,15	0,069
	308,15	0,82	0,10		308,15	0,10

Tablica 8.4: Tlačna ovisnost umnoška  $k_2K_1$  i  $k_4K_3$  koji odgovaraju prvoj, odnosno drugoj reakciji ciklopaladacije **L2** i drugoj ciklopaladaciji monopaladiranog **M2 $\alpha$ -Ib**.

P/atm	<b>L2</b>	
	$k_2K_1/M^{-1} s^{-1}$	$k_4K_3/M^{-1} s^{-1}$
400	0,33	0,030
700	0,38	0,035
1000	0,39	0,035
1300	0,49	0,040
1600	0,58	0,047
	<b>M2<math>\alpha</math>-Ib</b>	
400		0,033
700		0,039
1000		0,039
1300		0,043
1600		0,053



Slika 8.71: Eyringov prikaz temperaturne ovisnosti konstanti drugog reda za reakcije ciklopaladacije **L2** i drugoj ciklopaladaciji monopaladiranog **M2α-Ib**.



Slika 8.72: Eyringov prikaz tlačne ovisnosti konstanti drugog reda za reakcije ciklopaladacije **L2** i drugoj ciklopaladaciji monopaladiranog **M2α-Ib**.



## § 9. ŽIVOTOPIS

**Alen Bjelopetrović**

### Osobne informacije

Datum rođenja: 2.5.1991.  
Mjesto rođenja: Pula, Hrvatska  
Državljanstvo: Hrvatsko

### Zaposlenje

21. listopada 2016.-  
20. travnja 2021. Asistent, Institut Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju  
Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska  
Doktorand Hrvatske zaklade za znanost na istraživačkom projektu "Zelena sinteza organopaladijevih fotoosjetljivih spojeva" (IP-2014-09-7984),  
voditelj projekta: dr. sc. Manda Čurić, v. zn. sur.

### Obrazovanje

2016.-2021. **Sveučilišni poslijediplomski/doktorski studij kemije**  
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu  
Smjer: Anorganska i strukturna kemija

2016 **Magistar kemije**  
Diplomski rad: „Mononuklearni kompleksi molibdena(VI): *trans*-utjecaj kisikovih atoma“, voditelj prof. dr. sc. Marina Čindrić

2014-2016 **Diplomski studij kemije**  
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu  
Grane: anorganska i organska kemija

2014 **Sveučilišni prvostupnik kemije**

2010-2014 **Sveučilišni preddiplomski studij**  
Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu

2006-2010 **Gimnazija Pula**, Pula, Hrvatska

### Nagrade i stipendije

Prosinac 2019. Godišnja nagrada Instituta Ruđer Bošković za rad objavljen 2018. u  
*Chemistry-A European Journal*



- 
- Rujan 2014.-srpanj 2016.      Stipendija Istarske županije
21. rujna 2014.                Nagrada Kemijskog odsjeka za znanstveni rad studenta
- 13.lipnja 2013.                Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje na 6. Otvorenom danu Kemijskog odsjeka

### Publikacije

1. A. Bjelopetrović, D. Barišić, Z. Duvnjak, I. Džajić, M. Juribašić Kulcsar, I. Halasz, M. Martinez, A. Budimir, D. Babić, M. Ćurić, *A Detailed Kinetic-Mechanistic Investigation on the Palladium C–H Bond Activation in Azobenzenes and Their Monopalladated Derivatives*, *Inorg.Chem.*, **59** (2020) 17123-17133.
2. A. Bjelopetrović, M. Robić, I., Halasz, D. Babić, M. Juribašić Kulcsár, M., Ćurić, *Facile Mechanochemical Anion Substitution in Cyclopalladated Azo-Benzenes*, *Organometallics*, **38** (2019), 22; 4479-4482.
3. A. Bjelopetrović, S. Lukin, I. Halasz, K. Užarević, I. Đilović, D. Barišić, A. Budimir, M. Juribašić Kulcsár, M., Ćurić, *Mechanism of Mechanochemical C–H Bond Activation in an Azobenzene Substrate by Pd(II) Catalysts*, *Chem. Eur. J.* **24** (2018), 42; 10672-10682.
4. M. Cindrić, A. Bjelopetrović, G. Pavlović, V. Damjanović, J. Lovrić, D. Matković-Čalোগović, V. Vrdoljak., *Copper(II) complexes with benzhydrazone-related ligands: synthesis, structural studies and cytotoxicity assay*, *New Journal of Chemistry*, **41** (2017), 2425-2435.

### Stručni radovi

1. A. Bjelopetrović, M. Ćurić, *Mehanokemijske metode aktivacije veze ugljik-vodik, Rektorova ideja – službeno glasilo Studentske sekcije HDKI-ja*, 2019.
2. A. Bjelopetrović, *Kristalizacija – kako „uzgojiti“ veliki kristal, Priroda*, ISSN 0351-0662, 104., 1037.

### Sudjelovanje na znanstvenim skupovima (usmena izlaganja)

- Veljača 2018.      **12. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska**  
“Activation of carbon-hydrogen bond by various palladium precursors in solid state”
- Lipanj 2016.      **26. Hrvatsko-Slovenski susret kristalografa, Poreč, Hrvatska**  
„X-Ray Analysis of Intermediates and Products Involved in Solid-State C–H Bond Activation by Pd(II) Chloride Precursors“
- 26. Hrvatsko-Slovenski susret kristalografa, Poreč, Hrvatska**

---

*„X-Ray Identification and Characterization of Azobenzene Palladacycles Obtained by Solid-State C–H Bond Activation“*

- Lipanj 2016. **25. Susret kemijskih inženjera i tehnologa, Poreč, Hrvatska**  
*„Beauty of Crystal Faces: The Story of Growing Single Crystals“*
- Listopad 2015. **1. Simpozij studenata kemije, Zagreb, Hrvatska** *„Mononuklearni kompleksi molibdena(VI): trans-utjecaj kisikovih atoma“*

### Sudjelovanje na znanstvenim skupovima (posterska priopćenja)

- Svibanj 2019. **Solid-State Science & Research Meeting 27-29 June 2019, Zagreb**  
A. Bjelopetrović, S. Lukin, D. Barišić, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić  
*„Effect of Different Additives on the Rates of Mechanochemical C–H Bond Activation“*
- Svibanj 2019. **Adriatic NMR Conference 2019, Ston**  
D. Barišić, A. Bjelopetrović, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić  
*„Insight into the second cyclopalladation of monopalladated azobenzene by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy“*
- Travanj 2019. **26. Susret kemijskih inženjera i tehnologa, Poreč, Hrvatska**  
Z. Duvnjak, A. Bjelopetrović, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić, A. Budimir  
*„Effect of Temperature on Dicyclopalladation of 4-dimethylaminoazobenzenes“*
- 26. Susret kemijskih inženjera i tehnologa, Poreč, Hrvatska**  
A. Bjelopetrović, D. Babić, M. Robić, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić  
*„One-Step Mechanochemistry of Organopalladium Compounds Via Anion Replacement,“*
- Srpanj 2018. **XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry, Florence, Italy**  
A. Bjelopetrović, S. Lukin, I. Halasz, K. Užarević, D. Barišić, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić  
*„Mechanism of Solid-State C–H Bond Activation by Different Pd(II) Catalysts“*
- Srpanj 2017. **XXII European Conference on Organometallic Chemistry, Amsterdam, The Netherlands**  
A. Bjelopetrović, S. Lukin, I. Halasz, K. Užarević, M. Juribašić Kulcsár, M. Ćurić  
*„Effect of Different Pd(II) precursors on Rates of Solid-State C–H bond Activation“*
- Lipanj 2017. **Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Croatia**

- A. Bjelopetrović, D. Barišić, S. Lukin, I. Halasz, K. Užarević, M. Juribašić Kulcsár, M. Čurić  
*„Mechanosynthesis of 4,4'-Bis(N,N-Dimethylamino)-Azobenzene and its Dicyclopalladated Complex“*
- Listopad 2016. **3<sup>rd</sup> European Crystallographic School, 2016. Bol, Hrvatska**  
A. Bjelopetrović, K. Nakić, M. Rubčić, M. Cindrić  
*„Polymorphism of Novel Complex Salt  
[CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O“*
- Veljača 2016. **11. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska** M. Tuksar, A. Bjelopetrović, M. Juribašić Kulcsár, M. Lovković, E. Meštrović  
*„Preparation and characterization of novel pharmaceutically acceptable memantine salts“*
- 11. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska Croatia**  
K. Nakić, A. Bjelopetrović, M. Rubčić, M. Cindrić  
*„Sinteza i karakterizacija kompleksnih soli [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] i  
[CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]“*
- Listopad 2015. **29. European Crystallographers Meeting, Rovinj, Croatia**  
A. Bjelopetrović, M. Cindrić, V. Vrdoljak, G. Pavlović  
*„Novel complexes of copper(II) tridentate hydrazone ligands“*
- Travanj. 2015 **24. Susret kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska**  
E. Meštrović, A. Bjelopetrović, L. Papa, K. Meglič, T. Lež, Z. Matutinović, A. Višnjevac, K. Molčanov, V. Stilinović  
*„The Beauty of Crystal Faces“*
- Svibanj 2014 **10. Susret mladih kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, Hrvatska**  
A. Bjelopetrović, V. Vrdoljak, G. Pavlović, M. Cindrić  
*“Mononuclear Complexes of Molybdenum(VI): trans—influence of oxygen atoms”*
- Pohađane škole**
- Studeni 2018. **Green Chemistry Train-The-Facilitators**  
(according to program of the Center for Green Chemistry & Green Engineering, Yale University), Beograd, Srbija
- Srpanj 2017. **The Zürich School of Crystallography (Bring Your Own Crystals), University of Zürich, Switzerland**
- Listopad 2016. **3<sup>rd</sup> European Crystallographic School, 2016. Bol, Hrvatska**