

W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* Sentezi

H. MARŞAN

Cumhuriyet Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü^{††}

Özet

W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp kompleksinden proton koparılarak anyonik σ -asetilen $[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp*]^-$ kompleksi elde edildi. Proton koparılması oda sıcaklığında, THF içinde n-butil lityum kullanılarak yapıldı. THF içindeki anyonik σ -asetilen $[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp*]^-$ kompleksine Si(Me)₃Cl ilave edildiğinde, W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* kompleksinin oluştuğu infrared spektroskopisi ile belirlendi. Malesef bu kompleks izole edilemedi. Alümina kolonda süzerken ve kromatografi yaparken, viniliden ligandının β -karbonuna bağlı C β -Si(Me)₃ bağı kırıldı ve hidrojen viniliden ligandının β karbonuna bağlandı. Yer değiştirme reaksiyonunun sonucu olarak, tirimetilsilan süstitüe viniliden kompleksinin $[W(CO){=C=C(H)Si(Me)_3}(NO)Tp*]$ yerine, başlangıç maddesi olan ansüstitüe viniliden kompleksi $[W(CO){=C=CH_2}(NO)Tp*]$ elde edildi.*

Anahtar Kelimeler : Viniliden kompleksleri, Yer değiştirme reaksiyonları, IR spektrumları.

Synthesis of W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* complex

Abstract

Deprotonation of W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp complex gave the corresponding anionic σ -acetylide $[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp*]^-$ complex. The deprotonation is performed in THF at ambient temperature using n-butyl lithium. Addition of the Si(Me)₃Cl to the solution of $[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp*]^-$ in THF gave W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* complex. The formation of W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* complex was identified by IR spectrum. Unfortunately this complex could not be isolated. While filtration and chromatography through alumina, C β -Si(Me)₃ bond is broken and hydrogen is bonded to the C β of vinylidene ligand. As a result of substitution reaction, instead of trimethylsilane substituted vinylidene complex $[W(CO){=C=C(H)Si(Me)_3}(NO)Tp*]$, unsubstituted vinylidene complex $[W(CO){=C=CH_2}(NO)Tp*]$ was obtained.*

Keywords: vinylidene complexes, substitution reactions, IR spectrums.

^{††} Halis MARŞAN, hmarsan@cumhuriyet.edu.tr, (Tel: 0543 873 28 98)

1. Giriş

Viniliden, asetilenin kararsız bir izomeri olmasına rağmen, metale koordine olarak kararlı hale gelmekte ve $L_nM=C=CR^1R^2$ şeklinde viniliden kompleksleri oluşturmaktadır [1]. İlk viniliden kompleksi, 1966 yılında difenil keten ile $Fe(CO)_9$ un reaksiyonundan elde edilmiştir [2]. Daha sonraki yıllarda da viniliden kompleksleri sentezlenmiş, fakat bunlar ya uç alkinlerin viniliden komplekslerine dönüşmesi yoluyla [3,4] veya metal σ -asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesi yoluyla oluşturulmuştur [5]. Sentezlenen viniliden komplekslerinin çoğu da katyonik yapıdadır.

Viniliden kompleksleri Fischer-Tropsch prosesinin mekanizmasının açıklanmasında [6] ve alkenlerin polimerleşmesinde [7] kataliz olarak davranmalarından dolayı son yıllarda önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, $W(CO)\{=C=CH_2\}(NO)Tp^*$ kompleksinden başlayarak $W(CO)\{=C=C(H)SiMe_3\}(NO)Tp^*$ viniliden kompleksinin sentezi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve yöntem

Bütün reaksiyonlar inert azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Çözücüler uygun maddeler kullanılarak distilasyon yoluyla kurutuldu. Örneğin, petrol eteri (kaynama noktası: 40-60°C) lityumalüminyumhidratta, tetrahidrofurana sodyumbezofenonda, diklorometan kalsiyum hidrürde ve dietileter sodyumda kurutularak kullanıldı. Lityumlu reaktifler ve Brockmann II alümina satın alındığı şekliyle kullanıldı. IR spektrumları, Perkin Elmer 1600 fourier dönüşümlü IR spektrofotometresinde alındı.

3. $W(CO)\{=C=C(H)Si(Me)_3\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi

$W(CO)\{=C=CH_2\}(NO)Tp^*$ (0.5 g, 0.88 mmol) Schlenk tüpte THF (15 cm³) içinde çözüldü. Oda sıcaklığında bu çözeltiye BuⁿLi (0.6 cm³ 1.6 M) ilave edildiğine hemen renk sarıdan kırmızıya dönüştü. Alınan IR spektrumunda da 1828 cm⁻¹ ve 1921 cm⁻¹ de absorpsiyon bandları gözlemlendi. Bu bulgular Li[W(CO)(C≡CH)(NO)Tp^{*}] kompleksinin oluştuğunu gösterdi. Bu anyonik σ -asetilen kompleksine Si(Me)₃Cl (0.88 cm³, 1.0 M, 0.88 mmol) katıldığında hemen renk kırmızıdan tekrar sarıya döndü. Alınan IR spektrumunda 1921 cm⁻¹ [$\nu_{C=C}(THF) = 1921 \text{ cm}^{-1}$] de gözlenen band kayboldu ve 1977 cm⁻¹ [$\nu_{CO}(THF) = 1977 \text{ cm}^{-1}$] de yeni bir absorpsiyon bandı oluştu. Çözücü uçurularak kolon kromatografisinde diklorometan-petroleteri (1:10) çözücü sistemiyle -80 °C de ürün izole edilmeye çalışıldı fakat başlangıç maddesi izole edildi.

4. Bulgular ve tartışma

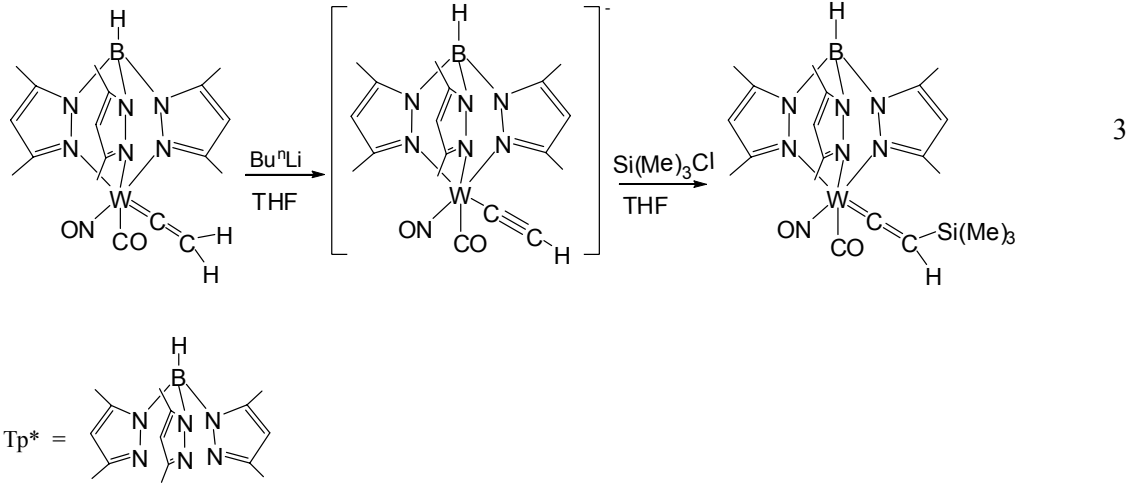
Reaksiyon 1'de görüldüğü üzere katyonik viniliden komplekslerinin viniliden ligandının β karbonuna bağlı hidrojen, baz ile kopararak σ -asetilen komplekslerini oluşturduğu bilinmektedir [8,9]. Diğer taraftan reaksiyon 2'de görüldüğü gibi nötral viniliden komplekslerinin viniliden ligandının β karbonuna bağlı hidrojeninin de aynı şekilde baz ile kopararak anyonik σ -asetilen komplekslerine dönüşümü sağlanmaktadır

[10]. Anyonik σ -asetilen kompleksleri de elektrofillerle tepkimeye girerek nötral viniliden komplekslerini verdiği bilinmektedir [11].



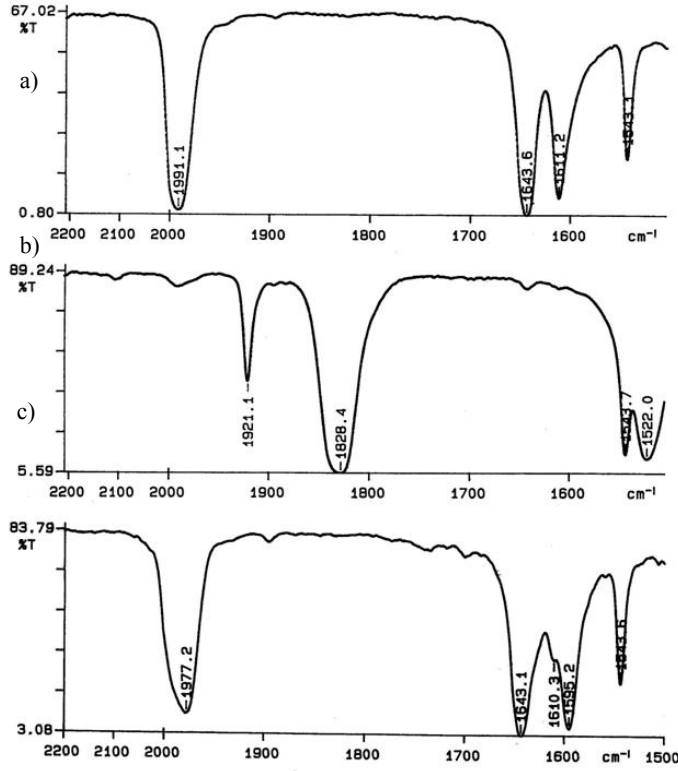
Yukarıdaki tartışmanın ışığı altında $W(CO)\{=C=CH_2\}(NO)Tp^*$ kompleksinden anyonik $[W(CO)\{-C\equiv CH\}(NO)Tp^*]^-$ kompleksi elde edilerek $Si(Me)_3Cl$ ile tepkimesinden nötral $W(CO)\{=C=CH(Si(Me)_3)\}(NO)Tp^*$ viniliden kompleksinin oluşması beklenir.

Reaksiyon 3'te görüldüğü üzere, $W(CO)\{=C=CH_2\}(NO)Tp^*$ kompleksi THF içinde çözülüp oda sıcaklığında üzerine Bu^nl ilave edildiğinde, sarı çözeltinin rengi anında kırmızıya dönüştü.



Eksi yük geri bağlanmayı arttırdığından Şekil 1'de görüldüğü üzere, 1991 cm^{-1} deki metal karbonil bandı 1828 cm^{-1} [$\nu_{(CO)}(THF) = 1828\text{ cm}^{-1}$] bölgesine, 1644 cm^{-1} deki metal nitrosil bandı da 1522 cm^{-1} [$\nu_{(NO)}(THF) = 1522\text{ cm}^{-1}$] bölgesine kaymaktadır. 1611 cm^{-1} bölgesindeki viniliden ligandının $C=C$ bağına ait [$\nu_{(C=C)}(THF) = 1611\text{ cm}^{-1}$] absorpsiyon bandı kaybolmaktadır. Bu da karbonlar arasında ikili bağın yok olduğunun kanıtıdır. Diğer taraftan 1921 cm^{-1} de [$\nu_{C\equiv C}(THF) = 1921\text{ cm}^{-1}$] oluşan keskin band $C\equiv C$ bağına aittir. $Fe(dppe)(C\equiv CH(\eta-C_5H_5))$ kompleksi 1925 cm^{-1} de $C\equiv C$ absorpsiyon bandı vermektedir [$\nu_{C\equiv C}(CH_2Cl_2) = 1925\text{ cm}^{-1}$] [12]. Tp^* ligandının $B-H$ bağının 1543 cm^{-1} [$\nu_{(B-H)}(THF) = 1543\text{ cm}^{-1}$] deki absorpsiyon piki yine aynı bölgede kalmaktadır. Tüm bu veriler $Li[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp^*]$ kompleksinin oluştuğunun kanıtlarıdır. Oluşan bu anyonik kompleks son derece reaktif ve havanın neminden dahi etkilenecek (su ile tepkimeye girerek) tekrar başlangıç kompleksine dönüşmektedir.

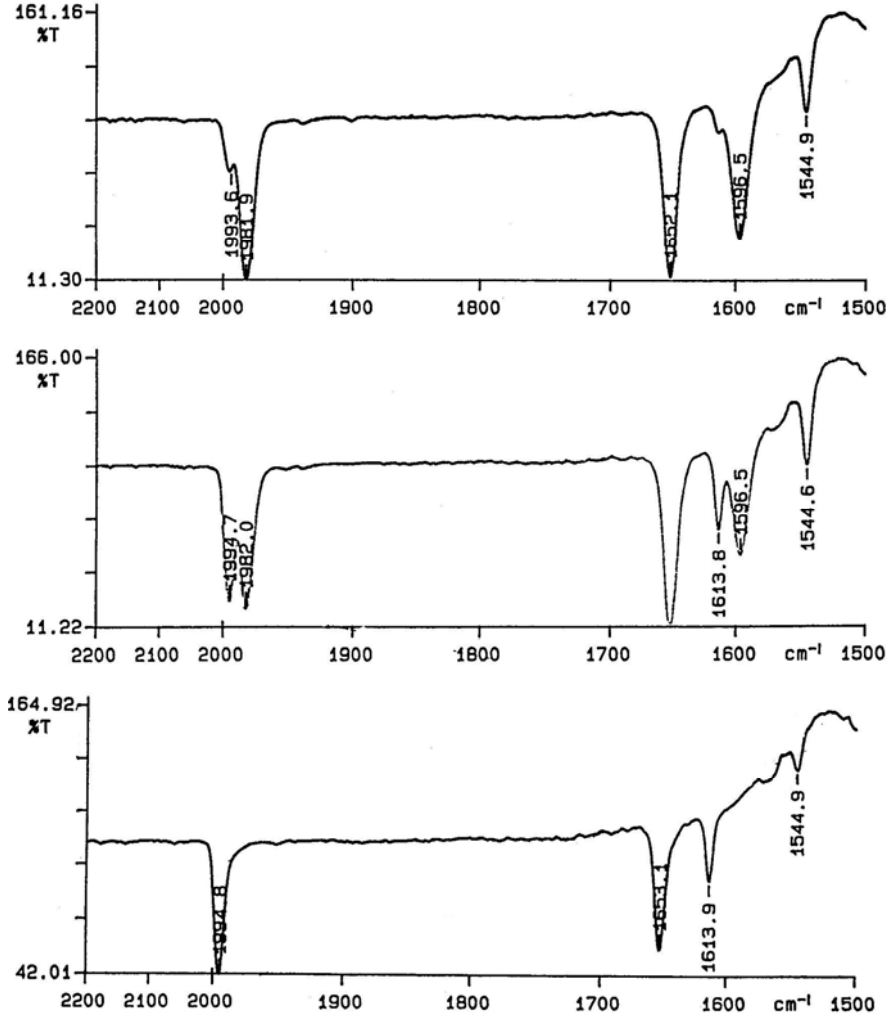
$Li[W(CO)(C\equiv CH)(NO)Tp^*]$ kompleksine $Si(Me)_3Cl$ ilave edilir edilmez çözeltinin rengi tekrar kırmızıdan sarıya dönüştü. Şekil 1 deki IR spektrumlarında 1543 , 1595 , 1643 ve 1977 cm^{-1} bölgelerinde absorpsiyon pikleri görülmektedir.



Şekil 1 a) W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp*, b) W(CO)(C≡CH)(NO)Tp* ve c) W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* komplekslerinin THF de IR spektrumları.

Bu bandlar, nötral W(CO){=C=C(H)Si(Me)₃}(NO)Tp* kompleksinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bu pikler sırasıyla $\nu_{(B-H)}(THF) = 1543 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(C=C)}(THF) = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{(NO)}(THF) = 1643 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_{(CO)}(THF) = 1977 \text{ cm}^{-1}$ bağlarına aittir. 1610 cm⁻¹ de bir omuzun oluşu ve 1977 cm⁻¹ deki karbonil bandının yayvan oluşu, oluşan ürünün yanı sıra bir miktar başlangıç maddesinin de var olduğunu göstermektedir. Oluşan ürün - 80°C de kolon kromatografisinde izole edilmeye çalışılırken Şekil 2' de görüldüğü gibi ürüne ait olan $\nu_{(CO)}(CH_2Cl_2) = 1982 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_{(C=C)}(CH_2Cl_2) = 1596 \text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon pikleri zamanla azalarak yok olmakta ve aynı oranda başlangıç maddesine ait olan $\nu_{(CO)}(CH_2Cl_2) = 1995 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_{(C=C)}(CH_2Cl_2) = 1614 \text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon pikleri artmaktadır. Buda oluşan ürünün tamamen başlangıç maddesine döndüğünün kanıtıdır.

Al₂O₃ kolon dolgu maddesi yerine SiO₂ ve değişik çözücü sistemleri kullanıldı fakat sentezlenen ürün diğer analizler için izole edilemedi.



Şekil 2 CH_2Cl_2 içinde $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Si}(\text{Me})_3\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinden $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksine dönüşümünün IR spektrumu.

KAYNAKLAR

- [1] M. I. Bruce, **Chemical Review**, **91**, 197 (1991).
- [2] O. S. Mills and A. D. Redhouse, **Chemical Communication**, 444, (1966).
- [3] A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova and Y. T. Struchkov, **Journal of Organometallic Chemistry**, **C21**, 117, (1976).
- [4] J. M. Bellerby and M. J. Mays, **Journal of Organometallic Chemistry**, **C**, 117, (1976).
- [5] M. I. Bruce and R. C. Wallis, **Journal of Organometallic Chemistry**, **C1**, 161, (1978).
- [6] L. E. McCandlish, **Journal of Catalist**, **83**, 362, (1983).
- [7] S. J. Landon, P. M. Shulman and G. L. Geoffroy, **Journal of American Chemical Society**, **107**, 6739, (1985).
- [8] A. Wong and J. A. Gladysz, **Journal of American Chemical Society**, **104**, 4948, (1982).
- [9] D. Touchard, P. Haquette, N. Pirio, L. Toupet and P. H. Dixneuf, **Organometallics**, **12**, 3132, (1993).

- [10] J. Ipaktschi, F. Mirzaei, G. J. Demuth-Eberle, J. Beck and M. Serafin, **Organometallics**, **16**, 3965, (1997).
- [11] W. J. Schlietz and J. K. Ruff, **Journal of Chemical Society (A)**, 1139, (1971).
- [12] A. Davison and J. P. Selegue, **Journal of American Chemical Society**, **100**, 7763, (1978).