



**$\text{W(CO)}_2(\text{COC}_2\text{H}_5)$ Tp* KOMPLEKSİNİN
SENTEZİ**

Serpil KAYA

Kimya Anabilim Dalı

2016

T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$W(CO)_2(COC_2H_5)$ Tp* KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serpil KAYA
(201292051034)

Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Halis MARŞAN

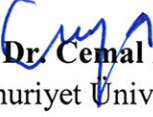
SİVAS
2016

Serpil KAYA'nın hazırladığı ve “ $W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$ KOMPLEKSİNİN SENTEZİ” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Halis MARŞAN
Cumhuriyet Üniversitesi



Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cemal KAYA
Cumhuriyet Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Efdal ÇİMEN
Kafkas Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



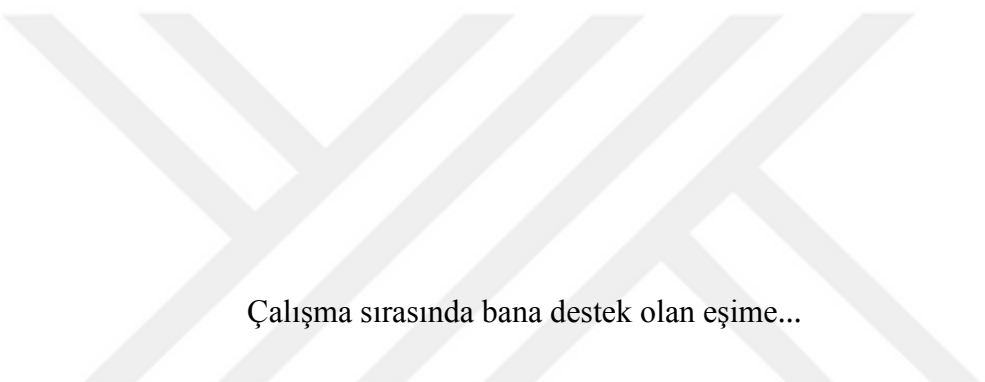
Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından F-428 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Serpil KAYA, 2016



Çalışma sırasında bana destek olan eşime...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

23.09.2016

Serpil KAYA

TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Halis MARŞAN'a çok teşekkür ederim.



ÖZET

W(CO)₂(COC₂H₅)Tp* KOMPLEKSİNİN SENTEZİ

Serpil KAYA

Yüksek Lisans Tezi,

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Halis MARŞAN

2016, 46+ix sayfa

Bu çalışmanın amacı W(CO)₂(COC₂H₅) Tp* kompleksini sentezlemektir. Birçok metal karbonil kompleksi sentezlenmiş olmasına rağmen Tp* ligandını içeren metal karbonil kompleksleri literatürde son derece nadirdir. Bu nedenle W(CO)₆ ve uygun ligandlar ile W(CO)₂(COC₂H₅)Tp* kompleksi sentezlendi.

W(CO)₆, asetonitril içinde asetonitril ile tepkimeye girerek W(CO)₂(MeCN)₃ bileşiğini verdi. KTp*, W(CO)₃(MeCN)₃ bileşiğine ilave edildiğinde [W(CO)₃Tp*]⁻ kompleksini verdi. (C₂H₅)₃OBF₄'ü [W(CO)₃Tp*]⁻ ye ilave ettiğimizde beklenen W(CO)₂(COC₂H₅)Tp* kompleksini vermektedir.

Deneysel sonuçlar bu karbonil kompleksinin çözelti fazında havaya karşı duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu sebepten ötürü bütün reaksiyonlar inert azot atmosferi altında oluşturuldu.

Bu sentezlenen karbonil kompleksinin yapısı, elementel analiz verileri, kütle spektrumu, IR spektrumu, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumu kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar kelimeler: Metal karboniller, karbonil, Tp*, tungsten karbonil kompleks

ABSTRACT

SYNTHESIS OF $W(CO)_2(COEt)Tp^*$ COMPLEX

Serpil KAYA

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Yrd.Doç. Dr. Halis MARŞAN

2016, 46+ix pages

The aim of this study is synthesis of tungsten carbonyl complex. There are a lot of synthesized carbonyl complexes but complexes including Tp^* -metal carbonyl are very rare in literature. For this purpose $W(CO)_2(COEt)Tp^*$ complex was synthesized from $W(CO)_6$ and appropriate ligands.

$W(CO)_6$ was reacted with acetonitrile in acetonitrile to give the $W(CO)_3(MeCN)_3$. Addition of KTp^* to the $W(CO)_3(MeCN)_3$ complex gives the anionic complex $[W(CO)_3Tp^*]^-$. Addition of $(C_2H_5)_3OBF_4$ to the $[W(CO)_3Tp^*]^-$ has given the expected carbonyl complex $W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$.

Experimental results show that this carbonyl complex is air-sensitive in solution. For this reason all reactions have been performed under a nitrogen atmosphere.

The structure of this synthesized carbonyl complex was identified by using elemental analysis data, Mass spectra, IR spectra, 1H NMR spectra and ^{13}C NMR spectra.

Key Words: Metal carbonyls, carbonyl, Tp^* , tungsten carbonyl complex

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ŞEMALAR DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Organometalik Bileşikler	1
1.2 Nitrosil Kompleksleri	3
1.2 Nitrosil Kompleksleri	3
1.3 Karbin (Alkilidin) kompleksleri.....	4
1.4 Alken Kompleksleri	4
1.5 Alkin Kompleksleri	6
1.6 Viniliden Kompleksleri	6
1.7 Karben Kompleksleri	8
1.8 Metal Karboniller	10
1.8.1 Karbonil komplekslerinin sentezi ve tepkimeleri.....	18
1.8.1.1. Karbonil komplekslerinin doğrudan sentezi	18
1.8.1.2 İndirgeyerek karbonilleme.....	18
1.8.1.3 Termal ya da fotokimyasal tepkimeler	19
1.9 Neden Metal Karboniller Çalışıldı?	20
1.9.1 Polimerleşmede metal karbonillerin önemi.....	22
1.9.2 Fischer-Tropsch reaksiyonlarında metal karboniller.....	22
1.9.3. Organik moleküllerin sentezinde metal karboniller	24
1.9.3.1 (Z)-Alkenil esterlerin seçici sentezi.....	24
1.9.3.2 Alk-1-en-1-il eterlerin ve furanların sentezi	24
1.9.4 Uç Alkinlerin dimerleşmesinde metal karboniller	25
1.9.5 Viniliden komplekslerinin sentezlenmesinde metal karboniller	26
1.10 Tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) ın bir ligand olarak kullanılma nedeni	28
1.10.1 Sterik Faktörler.....	29
1.10.2 Elektronik faktör	30
1.11 Tezin amacı	31
2 MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1 Genel işlemler.....	32
2.2 Deneyisel kısım	32
2.2.1.Tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) sentezi	32
2.2.2 W(CO) ₂ (COEt)Tp* kompleksinin sentezi.....	33
3.TARTIŞMA VE SONUÇLAR	34
3.1.W(CO) ₂ (COEt)Tp* Kompleksi.....	34
3.2.Spektroskopik özellikler.....	36

4.SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 NO ligandının metale bağlanma şekilleri.....	3
Şekil 1.2 Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmesi ...	4
Şekil 1.3 Metal-alken σ ve π bağının oluşumu.....	5
Şekil 1.4 Viniliden komplekslerinde σ ve π bağı oluşumu	7
Şekil 1.5 Singlet(Fischer) karben komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu.....	9
Şekil 1.6 Triplet (Schrock) karbende σ ve π bağının oluşumu.....	9
Şekil 1.7 Karben komplekslerinin reaktivitesinde, metal ve karben arasındaki elektronik etkileşimin fonksiyonel olarak gösterimi	10
Şekil 1.8 Metal karbonil bağlanmasında σ ve π bağının oluşumu	11
Şekil 1.9 Uç ve köprü karbonil bileşikleri.....	13
Şekil 1.10 O-bağlı karbonil kompleksleri	14
Şekil 1.11 Tp ve Tp* ın yapıları.....	28
Şekil 1.12 Bazı ligandların koni açıları.....	29

ŞEMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şema 1.1 Karbin kompleksinin sentezi.....	4
Şema 1.2 Viniliden-asetilen dönüşümü	7
Şema 1.3 $Mn(CO)_5$ kararlı hale geçmesi için olası tepkimeler	15
Şema 1.4 $Ni(CO)_4$ ün CO ile doğrudan sentezi.....	18
Şema 1.5 Demir metale CO ilavesi ile $Fe(CO)_5$ eldesi.....	18
Şema 1.6 İndirgeyerek metal karbonil sentezi	18
Şema 1.7 Termal yada fotokimyasal yolla karbonil sentezi	19
Şema 1.8 CO ligandının ayrılmasına dayalı karbonil kompleksi.....	19
Şema 1.9 Demir elementinin organometalik kimyası.....	20
Şema 1.10 Asetilenin polimerleşmesi.....	22
Şema 1.11 Karbit, μ -metin ve metilenin oluşumu	23
Şema 1.12 Karben kompleksi sentezi	23
Şema 1.13 Alk-1-en-2-il esterlerin sentezi	24
Şema 1.14 Metal okzakarbenlerin sentezi.....	25
Şema 1.15 Uç alkinlerin dimerleşmesi	25
Şema 1.16 Enin ve Bütatrien oluşumu.....	26
Şema 1.17 $W(CO)\{=C=H_2\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi.....	27
Şema 1.18 Klorovinilsilandan viniliden kompleksinin sentezi.....	27
Şema 1.19 Demir viniliden kompleksinin sentezi	27
Şema 1.20 KBH_4 ve pz den Tp ligandının sentezi	29
Şema 1.21 Sterik etkinin fazla ve az olduğu anyonların alkillenmesi	30
Şema 2.1 Tp^* ligandının sentezi.....	32
Şema 2.2 $W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$ sentezi.....	33
Şema 3.2 Göçüp içine yerleşme reaksiyonu	36

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1	Organometalik bileşiklerin sınıflandırılması.....	1
Tablo 1.2	Karbonil komplekslerinde gerilme frekansları.....	122
Tablo 1.3	C-O gerilme modlarının simetri türleri ve infraredde gözlenen CO gerilme bandlarının sayısı.....	16
Tablo 1.3	C-O gerilme modlarının simetri türleri ve infraredde gözlenen CO gerilme bandlarının sayısı.....	17
Tablo.3.1	$W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$ Kompleksinin 1H NMR spektrumları.....	38
Tablo.3.2	$W(CO)_2(COC_2H_5) Tp^*$ Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumları.....	39
Tablo 3.3	Kompleksin IR Spektrumları.....	39
Tablo 3.4	Kompleksin fiziksel verileri	39

KISALTMALAR DİZİNİ

Tp*	: Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat
Tp	: Tris(1-pirazolil)hidridoborat
Cp	: Siklopentadienil
Cp*	: Pentametilsiklopentadienil
Cy	: Siklooksil
FMO	: Fragment Moleküler Orbital
DCM	: Diklorometan
M	: Metal
L	: Ligand
R	: Sübstitüent
Me	: Metil
Et	: Etil
Bu	: Butil
Ph	: Fenil
Pr	: Propil
Pz	: Pirazol
Cod	: Siklooktadien
Cot	: Siklooktatrien
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
IR	: İnfrared

1.GİRİŞ

1.1 Organometalik Bileşikler

Organometalik kimya organometalik bileşiklerin kimyası olarak tanımlanır. Organometalik bileşikler en az bir metal-karbon (M–C) bağı içerir. Bu bileşiklerde alkil, alken, alkin, aromatik ve heterohalkalı gibi çok çeşitli organik süstitüentler bulunur. Merkezi atomları metal olmayan organobor, organosilisyum ve organoarsenik gibi bileşiklerde organometalik kimya kapsamına alınmıştır. Ayrıca, O₂, N₂, NO ve PR₃ gibi merkezi atoma O, N ve P üzerinden bağlı ligandların bileşikleride organometalik bileşikler olarak kabul edilir. Organometalik bileşikler, koordinasyon bileşikleri gibi kompleks bileşikler ya da kompleksler olarak adlandırılır. Bazı organometalik bileşiklerde, ligandlar σ karakterli moleküler orbitallerdeki elektronları vererek metale bağlanır. Böyle bileşiklere σ -bağlı kompleksler denir. Bunlara karbonil, alkil ve alkiliden (karben) kompleksleri örnek verilebilir. Alken, alkin, benzen ve siklopentadienil gibi ligandlar merkezi atom ile π elektronları üzerinden etkileşime girer. Böyle ligandların komplekslerine ise π -bağlı komplekslerdenir.

Tablo 1.1’de görüldüğü gibi organometalik bileşikler, metale bağlanan ligandlara göre sınıflandırılırlar. Bu gruptaki komplekslerin sayıları arttırılabilir.

Tablo 1.1 Organometalik bileşiklerin sınıflandırılması

<u>σ-bağlı kompleksler</u>	<u>π-bağlı kompleksler</u>
Karbonil kompleksleri	Alken kompleksleri
Nitrosil kompleksleri	Alkin kompleksleri
Dinitrojen kompleksleri	Allil kompleksleri
Dioksijen kompleksleri	Siklopentadien kompleksleri
Alkil kompleksleri	Aren kompleksleri
Alkiliden kompleksleri	
Alkilidin kompleksleri	
Viniliden kompleksleri	

Bilinen ilk organometalik bileşik Zeise tarafından 1827 yılında keşfedilen Zeise tuzudur $K[PtCl_3(C_2H_4)]$. Zeise bu bileşiği potasyum tetrakloroplatinat(II) çözeltisinden etilen gazı geçirerek elde etmiştir. [1]



Zeise tuzu iyonik bir komplekstir. Metale, π elektronları ile bağlı olan bir organik molekül içeren ilk bileşik olarak bilinir.

1848'de ise ilk alkil kompleksleri $Zn(C_2H_5)I$ ve $Zn(C_2H_5)_2$ Frankland tarafından sentezlenmiştir [1]. 1867' de ilk metal karbonil kompleksi olan $[PtCl_2(CO)]_2$ elde edilmiş, 1890'da Mond tarafından $Ni(CO)_4$ kompleksi sentezlenmiştir [2]. $Ni(CO)_4$ ün endüstride uygulama alanı bulması üzerine, karbonil komplekslerini sentezleme çalışmaları hızlandırılmış, 1891'de $Fe(CO)_5$, 1907 de $Mo(CO)_6$ ve $Co_2(CO)_8$, 1927'de $Cr(CO)_6$ ve 1928 de $W(CO)_6$ sentezlenmiştir [2].

1900'lü yıllarda Grignard, organik ve organometalik sentezlerde nükleofil olarak kullanılan ve Grignard reaktifleri olarak bilinen alkilmagnezyum bileşiklerini ($RMgX$) sentezlemiştir [3].

Zeise tuzunun keşfedildiği 1827'den 1950 li yıllara kadar organometalik kimya oldukça yavaş gelişmiştir. Bunun nedeni, o yıllarda yapısal analiz tekniklerinin örnekleri için yeterli olmamasıydı. 1951 yılında Ferrosenin $[Fe(C_5H_5)_2]$ keşfi, bu tekniklerin yaygın hale geldiği zamana rastlar. Kealy ve Pauson [4], fulvalen sentezlemek amacıyla $FeCl_3$ ile Grignard reaktifi C_5H_5MgBr yi tepkimeye sokmuşlardır. Bu tepkimede fulvalen yerine ferrosen elde edilmiştir. 1956 da X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak, ferrosenin yapısı incelenmiş, birbirine paralel C_5H_5 halkaları arasında Fe atomunun bulunduğu ve yapının sandviç benzediği öne sürülmüştür [5].

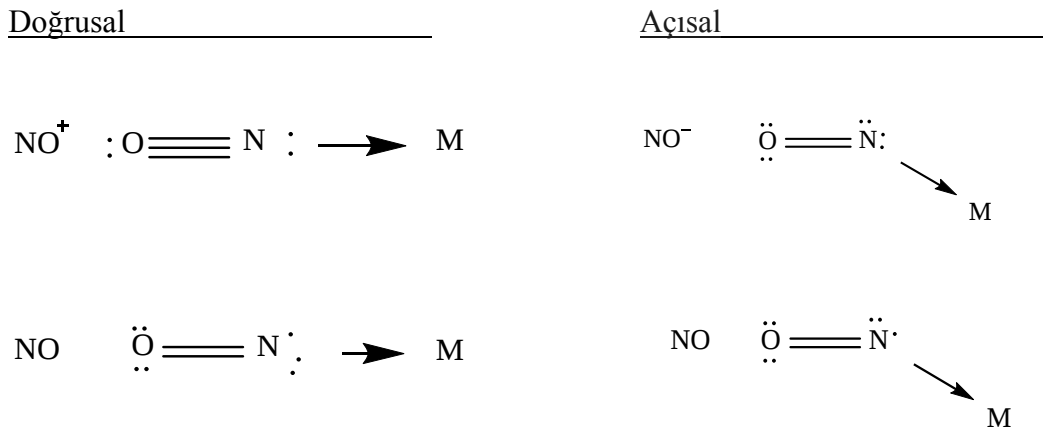
İlk metalosen (sandviç) bileşiği olan ferrosenin keşfinden sonra C_5H_5 halkaları arasında farklı metal atomlarının bulunduğu çok sayıda bileşik sentezlenmiştir. Ferrosendeki bağlanmayı açıklamak için mevcut bağ kuramları yeniden gözden geçirilmiş ve organometalik bileşikleri için kuramsal temeller geliştirilmiştir. Bu nedenledir ki, organometalik kimyanın, ferrosenin keşfi ile başladığı kabul edilir.

Organometalik komplekslerin alken polimerizasyonu, alken metatezi ve Wacker prosesi gibi birçok endüstriyel proste katalizör olarak kullanılması, bağ kuramlarının gelişmesine katkıda bulunması, canlı kimyasında yaşamsal işlevleri olan klorofil, hemoglobin ve vitamin B₁₂-koenzimi gibi bileşiklerin birer organometalik bileşik olması, organometalik kimyayı önemli kılan etkenlerdendir.

1.2 Nitrosil Kompleksleri

Nitrosil kompleksleri, NO grubunun ligand olarak yer aldığı geçiş metal kompleksleridir. Nitrosonyum iyonu NO⁺ ligandı karbonil ligandı ile izoelektroniktir. Bundan dolayı, birçok geçiş metal karbonil kompleksleri nitrosil içeren benzer komplekslerle yakından ilişkilidir. NO⁺ ligandı CO ligandından daha iyi π -alıcı ligandır. Genellikle nitrosil kompleksleri ayrılma mekanizması yoluyla reaksiyona girerler.

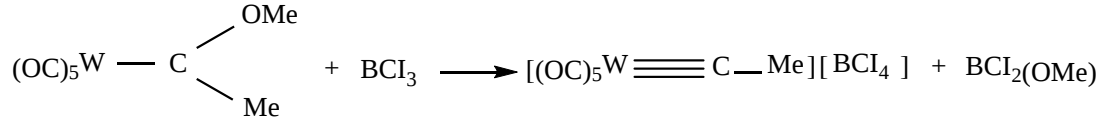
Şekil 1.1’de görüldüğü gibi, NO ligandı metale doğrusal ve açısıl olmak üzere iki şekilde bağlanır [7]. Her iki yapıdaki nitrosil ligandı, karbonil ligandı gibi davranır ve metalin dolu orbitalinden NO nun π^* orbitaline elektron alarak geri bağlanma yapar. Doğrusal NO ligandında N, sp hibritleşmesi yaparak, NO⁺ durumunda metale bir çift elektron, NO durumunda metale üç elektron vererek σ -bağı oluşturur. Açısıl NO ligandında ise N, sp² hibritleşmesi yaparak, NO⁻ şeklinde iki elektron, NO şeklinde olduğunda da metale bir elektron vererek σ -bağı oluşturur.



Şekil 1.1 NO ligandının metale bağlanma şekilleri.

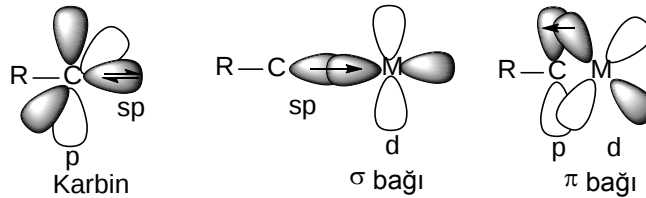
1.3 Karbin (Alkilidin) kompleksleri

Alkilidin kompleksleri olarak da bilinen karbin kompleksleri en az bir $M \equiv C$ bağı içeren organometalik bileşiklerdir. İlk karbin kompleksi, 1975'te Fischer ve Schubert tarafından Şema 1.1'deki tepkime ile sentezlenmiştir [8].



Şema 1.1 Karbin kompleksinin sentezi.

$:\dot{C} - R$ grubuna karbin ya da alkilidin grubu denir. Karbin karbonunun hibritleşme türü sp dir. Karbin komplekslerinde karbin ligandı nötr yada katyonik vericidir. Katyonik olduğunda karbinin hibrit orbitallerinden biri C-R bağı oluşturur, diğeri ise yalın çift bulundurur. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali boştur. Metal karbin bağlanmasında merkezi atomun dolu d orbitalleri ile karbinin boş p orbitallerinin örtüşmesinden iki π bağı oluşur. Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmeleri Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



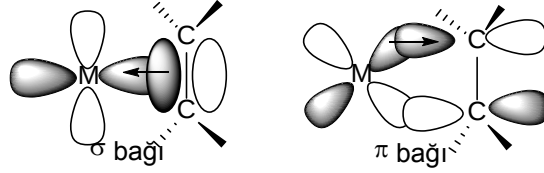
Şekil 1.2 Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmesi.

1.4 Alken Kompleksleri

Daha önce belirtildiği gibi ilk alken kompleksi 1827' de Zeise tarafından sentezlenen $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ dir [1]. Alkenler π -bağ elektronlarını metale vererek kompleks oluştururlar. Bu nedenle alken kompleksleri π -bağlı kompleksler sınıfına dahil edilir.

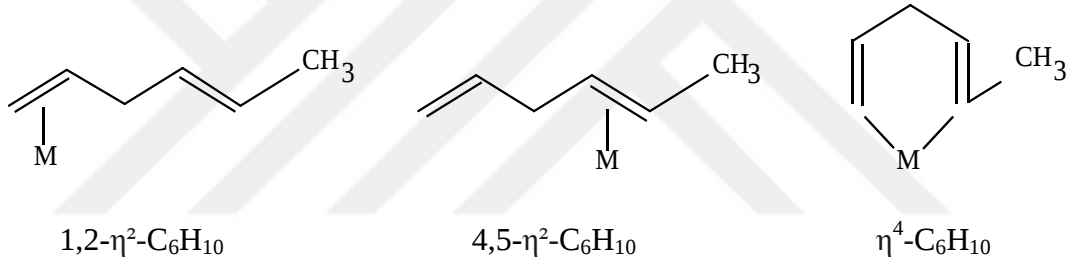
Alken ligandı, π moleküler orbitalindeki elektronları metale vererek σ -bağı, π^* moleküler orbitaline, metalden elektron alarak π -bağı oluşturur. Diğer bir anlatımla

geri bağlanma yapar. Bu nedenle alkenler bir π -alıcı ligand olarak davranır. Bu bağlanma Şekil 1.3'de verilmiştir. Bu örtüşme modeli Dewar- Chatt-Duncanson modeli olarak bilinir [9]



Şekil 1.3 Metal-alken σ ve π bağının oluşumu.

İki π bağı içeren ve konjuge olmayan alkenler dien olarak bilinir. Bunlar bir veya iki π bağının elektronlarını metale verirler. Örneğin 1,4-hekzadien aşağıda görüldüğü gibi üç şekilde metale bağlanabilir.

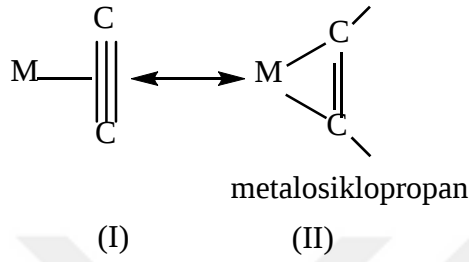


1,3-bütadien molekülünün cis ve trans olmak üzere iki izomeri vardır. 1,3-bütadien genellikle cis yapı ile metale bağlanır ve 4 elektron verici olarak davranır. π elektronlarının delokalizasyonu nedeniyle η^4 -C₄H₆ nın bağlanması iki şekilde gösterilir. İkinci bağlanmada delokalizasyon vurgulanmıştır.



1.5 Alkin Kompleksleri

Alkinlerin ligand olarak davranışı alkenlerinkine benzer. Alkin iki π -bağı içerir. Kimi komplekslerde bir π -bağının elektronlarını kimilerinde ise iki π -bağının elektronlarını metale verir. Alkin karbonu alken karbonuna göre daha elektropozitif olduğundan alkin daha güçlü π -bağının elektronları ile metale bağlanması rezonans modelinde aşağıdaki yapılar ile açıklanır.

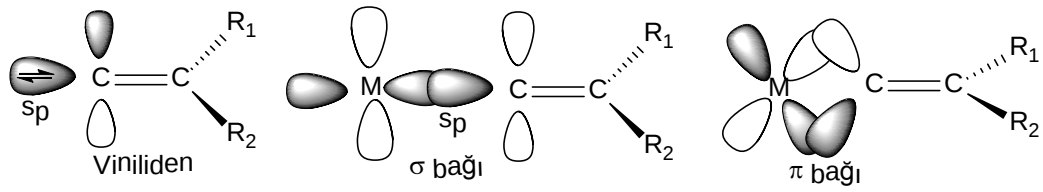


(I) yapısından (II) yapısına geçiş geri bağlanma ile olur. Diğer bir anlatımla alkende olduğu gibi, alkinin π moleküler orbitali ile metalin boş d orbitalinin örtüşmesinden σ -bağı, metalin dolu d orbitali ile alkinin π^* moleküler orbitalinin örtüşmesinden π -bağı oluşur.

1.6 Viniliden Kompleksleri

Viniliden, asetilenin kararsız bir izomeri olmasına rağmen, metale koordine olarak kararlı hale gelmekte ve $L_nM=C=CR_1R_2$ ($R_1 = R_2$ veya $R_1 \neq R_2$) şeklinde viniliden kompleksleri oluşturmaktadır [10]. İlk viniliden kompleksi, 1966 yılında difenil keten ile $Fe(CO)_9$ un reaksiyonundan elde edilmiştir [11]. Daha sonraki yıllarda da viniliden kompleksleri sentezlenmiş, fakat bunlar ya uç alkinlerin viniliden komplekslerine dönüşmesi yoluyla [12, 13] veya metal σ -asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesi yoluyla oluşturulmuştur [14].

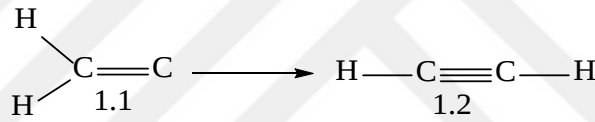
Viniliden, α -karbonundaki hibrit orbitalinde bulunan bir elektron çiftini metalin boş bir orbitaline vererek bir σ -bağı oluşturur. Şekil 1.4'de görüldüğü gibi metalin dolu orbitalindeki bir elektron çiftini vinilidenin boş p orbitaline vererek π -bağı oluşur[15].



Şekil 1.4 Viniliden komplekslerinde σ ve π bağı oluşumu.

Kararsız geçiş türlerinin, geçiş metallerine koordine olarak kararlı hale geldikleri anlaşılmış ve bunların ara ürün olarak kimyasal davranışları model oluşturmuştur [16]. Bu tür çalışmalar, reaksiyonların izlediği yolları ve mekanizmaları açıklamak içindir. Belirli organik reaksiyonlarda ara ürün olarak doymamış karbenlerin varlığı, onların kimyasal davranışları yoluyla açık bir şekilde belirlenmiştir [17].

En basit doymamış karben olan viniliden, Şema 1.2’de görüldüğü gibi 1,2 hidrojen göçü çok hızlı olduğundan hiçbir zaman direk olarak gözlenememiştir [18].



Şema 1.2 Viniliden-asetilen dönüşümü.

Viniliden/asetilen dönüşümü üzerine teorik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan C_2H_2 (asetilen) molekülündeki iki hidrojen atomunun yer değiştirmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 188 kJmol^{-1} , CCH_2 (viniliden) den C_2H_2 (asetilen) e dönüşümdeki bariyer (engel) enerjisi ise 4 ile 21 kJmol^{-1} olarak bulunmuştur [19]. Viniliden, asetilenin kararsız bir tautomeri olmasına rağmen, metale koordine olarak kararlı hale getirilebilir [16]. İlk viniliden kompleksi, 1966 yılında difenil keten ile $Fe(CO)_9$ un reaksiyonundan elde edilmiştir [20]. Altı yıl sonra da nötral tek çekirdekli $Mo\{(Cl)C=C(CN)_2\}(PPh_3)_2(C_5H_5)$ kompleksi sentezlenmiştir [21]. Daha sonraki yıllarda adım adım viniliden komplekslerinin sentezlenme yolları keşfedilmiştir. Bunlar uç alkinlerin viniliden komplekslerine dönüşmesi yoluyla [22, 23, 24] veya metal σ -asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesi yoluyla oluşturulmuştur [25].

$\text{MnL}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ kompleksindeki CO nun bağ kuvvet sabitinden, viniliden ligandının çok iyi bir π -alıcı olduğu ve diğer ligandlarla karşılaştırıldığında, π - alıcı yeteneği sırasının aşağıdaki gibi olduğu bulunmuştur [18].



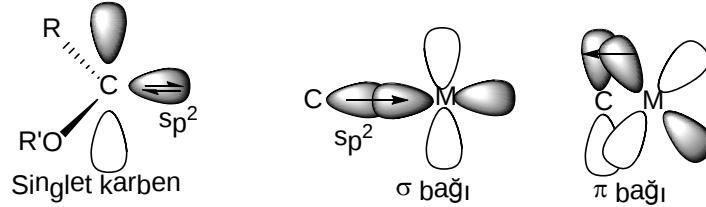
Viniliden ligandının π -alıcı yeteneğinin yüksekliği, metal-karbon bağının kısılmasına neden olmaktadır. Viniliden kompleksindeki metal-karbon bağı metal karbendeki ve metal alkildendeki metal-karbon bağından daha kısadır. Teorik çalışmalar, viniliden komplekslerinde metal-karbon bağının derecesinin iki ile üç arasında olduğunu göstermiştir [26]. Viniliden ligandı ile $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ ve $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ kısımları arasındaki orbital etkileşme hesaplamaları, viniliden ligandındaki α -karbonunun boş p orbitali ile metalin a" simetrikli orbitali arasında maksimum bir etkileşmenin bulunduğunu göstermiştir [27]. Viniliden ligandının α -karbonunun boş p orbitali, β -karbonu üzerindeki sübsütientlerle aynı düzlemde olmaya zorlanır. Bu orbital ilişkilerinin bir sonucu olarak viniliden ligandının simetri düzlemi ile $\text{ML}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ kısmının simetri düzlemi birbirlerine dik olmaktadır. Viniliden ligandının simetri düzlemi, $\text{ML}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ kısmının simetri düzlemine dik olmasına rağmen teorik çalışmalar, metal-viniliden bağı için rotasyon enerjisinin 15 kJmol^{-1} olduğunu göstermektedir [27]. Bu rotasyon enerji engeli, katı halde sterik etkinin viniliden ligandının yönelmesini engelleyecek büyüklükte olmadığı anlamını taşır.

1.7 Karben Kompleksleri

Metale çift bağ ile bağlanan, karbon üzerinde iki sübstitüenti olan ve $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{R}'$ formülü ile gösterilen bileşiklere karben kompleksleri adı verilir. Burada L_n karben dışındaki ligandları, M geçiş metalini, R ve/veya R' aril, alkil veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. İlk karben kompleksi 1964 yılında Fischer ve Maasböl tarafından sentezlenmiştir [28]. Daha sonraki yıllarda karben komplekslerinin sayısı artmış ve yüzlerce karben kompleksi sentezlenmiştir [29,30].

Karben, $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ grubuna verilen addır. Karben karbonunun hibritleşme türüne göre singlet karben veya triplet karben olarak sınıflandırılır. Singlet karbenlerde karben karbonuna O, N ve S gibi heteroatomlar bağlıdır. İlk defa Fischer tarafından sentezlendiği için Fischer karbenler olarak bilinirler. Fischer karbeninin karbon atomu

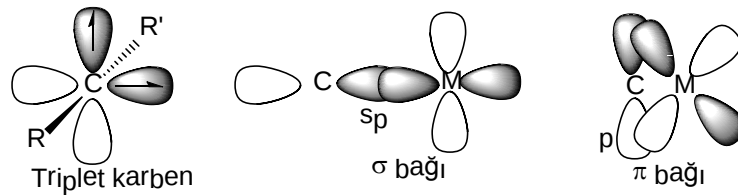
sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Hibrite katılmayan boş bir p orbitali vardır. Fischer karbenin metale bağlanmasında, Şekil 1.5’ te görüldüğü üzere elektron çifti içeren sp^2 hibrit orbitali metalin boş d orbitaline elektron vererek bir σ -bağı oluşturur. Geri bağlanma ise metalin dolu d orbitalinden karbonun boş p orbitaline elektron verilmesinden oluşur.



Şekil 1.5 Singlet(Fischer) karben komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu.

Fischer türü karben kompleksleri heteroatomların elektronegativitelerinden dolayı elektrofilik karben kompleksleri olarak bilinir [31]

Triplet karbende ise karbon atomu sp hibritleşmesi yapar. İki sp hibrit orbitali bağ yapmıştır. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali birer elektron içerir. Şekil 1.6 da görüldüğü gibi metalin iki yarı d orbitali ile karbenin iki yarı dolu p orbitali σ ve π bağlarını oluştururlar.

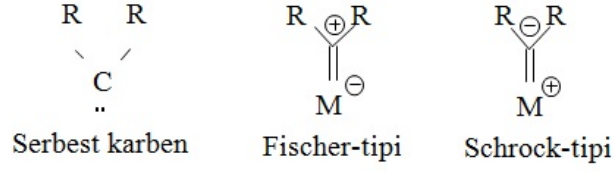


Şekil 1.6 Triplet (Schrock) karbende σ ve π bağının oluşumu.

İlk triplet karben kompleksi Schrock tarafından 1974 yılında $Ta(CH_2CMe_3)Cl_2$ ile $LiCH_2CMe_3$ tepkimesinden elde edilen $(Me_3CH_2)_3Ta=C(CH_3)H$ kompleksidir [32]. İlk triplet karben kompleksini Schrock sentezlediğinden dolayı triplet karben komplekslerine Schrock karben kompleksleri denir.

Schrock türü karbenler H ve R gruplarının varlığından dolayı nükleofilik karben türleri olarak da bilinir [31].

Şekil 1.7’de görüldüğü gibi bir karben kompleksinin reaktivitesi, temel olarak süstitüentlerin (R) elektronik, sterik özelliklerine ve metal atomundan karben karbon atomunun boş p orbitaline elektron vermesine bağlı olabilir.



Metalden-Karbene π -geri bağı artar
 Karben karbon atomunun nükleofilik özelliği artar.

Şekil 1.7 Karben komplekslerinin reaktivitesinde, metal ve karben arasındaki elektronik etkileşimin fonksiyonel olarak gösterimi.

Karben komplekslerinin, koordinasyon kimyasında geniş bir yeri vardır ve bu kompleksler birçok organik tepkimede yer alır [33,34] Olefin dismütasyonu [35], olefin siklopropanasyonu [36], hidrosinasyon [37], furanizasyon [38] ve Fischer-Tropsch sentezi [39] söz konusu tepkimelere örnek verilebilir. Karben komplekslerinin, özellikle Fischer komplekslerinin organik sentezlerdeki uygulaması gün geçtikçe genişlemektedir[40].

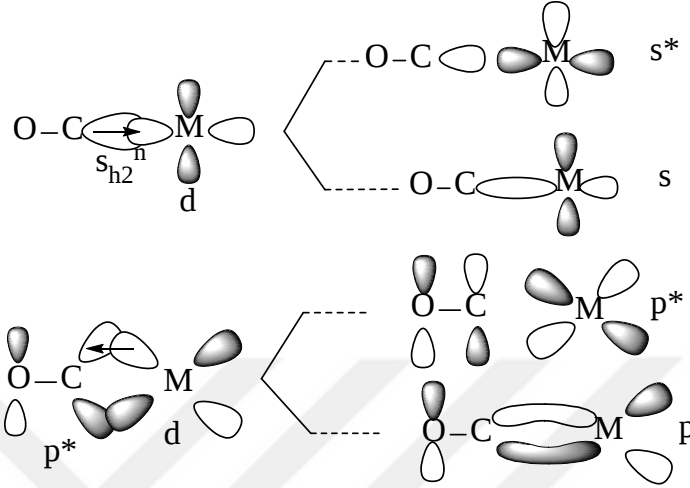
2005 yılında Richard R. Schrock çoklu metal karbon bağlarının, katalitik metatez reaksiyonlarının mekanizmasını açıklayarak nobel ödülü kazanmıştır [41]

1.8 Metal Karboniller

İçinde CO grubunun ligand olarak yer aldığı kompleksler metal karboniller ya da karbonil kompleksleri olarak adlandırılır. CO, hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleks oluşturur ve organometalik kimyada en sık rastlanan liganddır. Karbonil kompleksleri tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki grupta toplanır. Tek çekirdekli karbonil komplekslerine $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Cr}(\text{CO})_6$, çok çekirdeklilere ise $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ve $\text{Os}_4(\text{CO})_{16}$ örnek verilebilir.

Tek çekirdekli karbonil komplekslerinde CO uç bağlanma yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç (terminal) ve/veya köprü bağlanma yapmaktadır [6].

CO ligandının elektron konfigürasyonu $(\sigma_{h1}^n)^2 (\sigma_h)^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_{h2}^n)^2$ şeklindedir. Şekil 1.8’de görüldüğü gibi CO ligandı σ_{h2}^n deki elektron çiftini metalin boş d orbitaline vererek σ bağı oluşur. CO ligandı boş π^* moleküler orbitaline metalden elektron alarak geri bağlanma yapar[2].



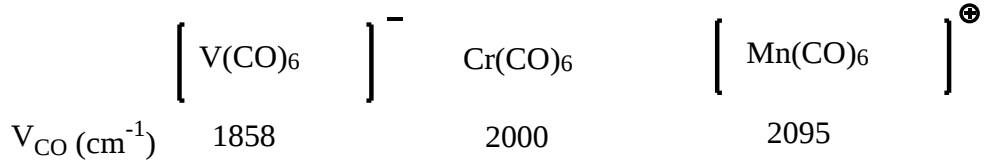
Şekil 1.8 Metal karbonil bağlanmasında σ ve π bağının oluşumu.

Karbonilin metale bağlanması, rezonans yöntemi ile aşağıdaki şekilde gösterilir



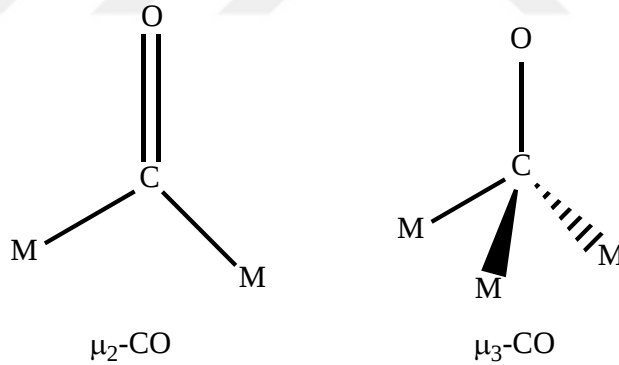
Rezonans yöntemine göre, metal-karbonil bağlanması, (I) ve (II) yapılarının kararlılıkları ölçüsünde katkıda bulunduğu melez bir yapıya tekabül eder. Diğer bir ifade ile, M-C bağlantısının bağ derecesi 1 ile 2, C-O bağlantısının bağ derecesi ise 2 ile 3 arasındadır. (I) yapısından (II) yapısına geri bağlanma ile geçilmektedir. O halde geri bağlanma M-C bağına güçlendirirken, C-O bağına zayıflatmaktadır. Bunun sonucu olarak, C-O bağ frekansı düşmektedir. Serbest CO molekülünün titreşim frekansı 2143 cm^{-1} dir. Bu frekanstan daha düşük bir değer, geri bağlanmanın olduğunu gösterir. Örneğin, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ kompleksinde CO gerilme frekansı 1858 cm^{-1} dir. Bu değerden komplekste önemli ölçüde geri bağlanmanın olduğu söylenebilir. Merkezi atom pozitifleştikçe karbonile elektron verme eğilimi azalacağından geri bağlanma da daha az olur ve C-O bağının gerilme frekansı artar.

Aşağıdaki seride CO gerilme frekansının soldan sağa doğru artması, bu öngörüü doğrulamaktadır. Çünkü merkezi atom giderek pozitifleşmektedir.



PX₃ ligandı, CO gibi bir π -alıcı liganddır. Bir karbonil kompleksinde PX₃'ün bulunması CO'nun frekansını etkiler. X'in elektronegatifliği arttıkça PX₃'ün geri bağlanması artar ve merkezi atomdan daha fazla elektron çeker. Bu CO'nun geri bağlanmasını azalttığından, CO'nun titreşim frekansını artırır. Örneğin, (F₃P)Ni(CO)₃ ve (Cl₃P)Ni(CO)₃ komplekslerinde CO'nun titreşim frekansları sırasıyla, 2110 ve 2103 cm⁻¹ dir. İlk komplekste titreşim frekansının yüksek oluşu, florun klordan daha elektronegatif olmasından ileri gelmektedir.

CO, iki ya da üç geçiş metaline köprü olarak bağlanabilir. Aşağıda verilen ilk bağlanmada C-O bağının bağ derecesi 2, ikincisinde ise 1 dir.

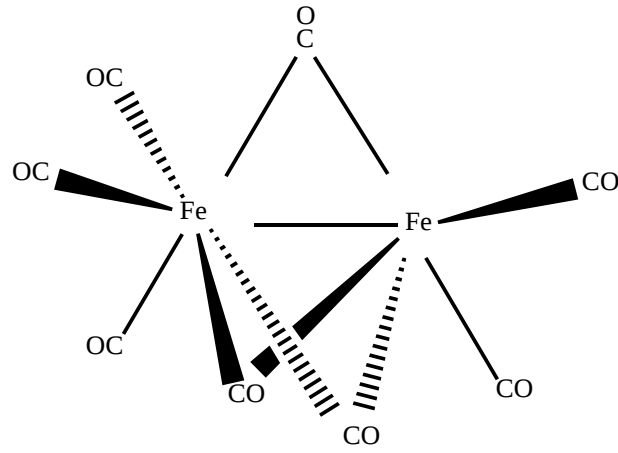


Bağ derecesi ile frekans arttığından, $\nu(\mu_3\text{-CO}) < \nu(\mu_2\text{-CO}) < \nu(\text{uç-CO})$ yazılabilir. Karbonilin bağlanma türüne göre gözlenen frekans değerleri tablo 1.2'de verilmiştir. CO'nun uç ve köprü bağlandığı bazı komplekslerin yapıları şekil 1.9'da görülmektedir.

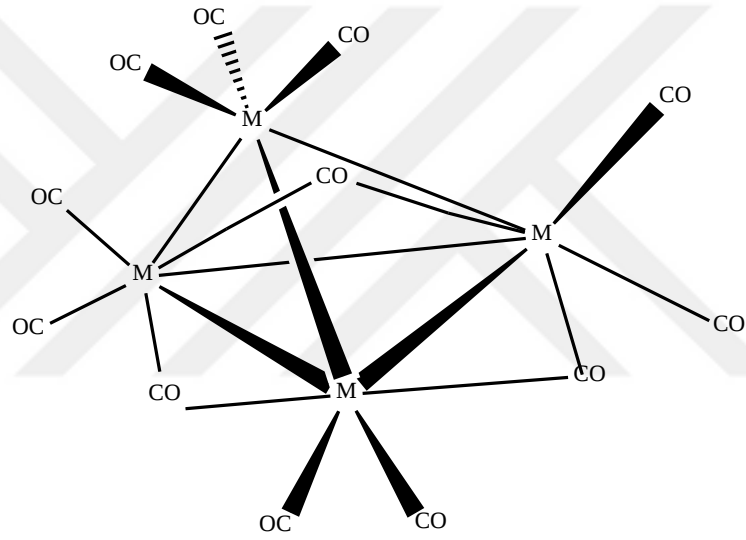
Tablo 1.2 Karbonil komplekslerinde gerilme frekansları

CO bağlanma türü	Uç-CO	$\mu_2\text{-CO}$	$\mu_3\text{-CO}$
Frekans (cm ⁻¹)	1850-2120	1700-1860	1600-1700

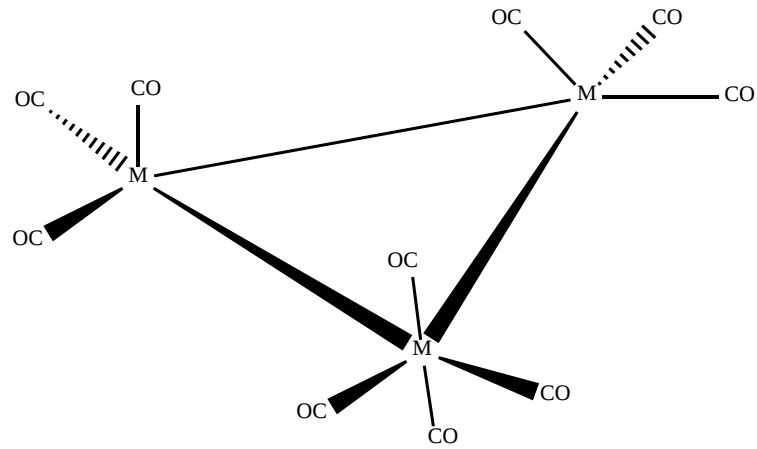
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Köprü karbonil kompleksi)



$\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}$ (köprü karbonil kompleksi)



$\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$ (uç karbonil kompleksi)



Şekil 1.9 Uç ve köprü karbonil bileşikleri.

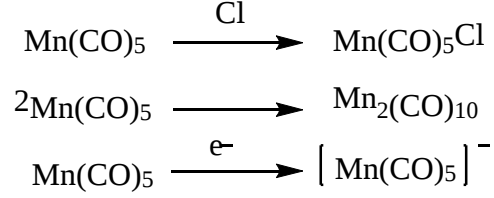
CO karbon tarafından bağlandığı gibi bazı durumlarda oksijen tarafından da bağlanabilir. O-bağlı kompleksler, ilk olarak bir köprü karbonil kompleksinin AlCl_3 gibi Lewis asitleri ile etkileşiminden elde edilmiştir. Günümüzde karbonilin oksijen tarafından geçiş metale bağlandığı çok sayıda kompleks bilinmektedir. Bir Lewis asitinin oksijene bağlanması ile C-O bağı önemli ölçüde uzar ve frekansı düşer. Frekanstaki kayma $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ gibi belirgin bir değerdedir. O-bağlı karbonil kompleksleri izokarboniller olarak da adlandırılır. İki O-bağlı kompleksin yapısı şekil 1.10'da verilmiştir



Şekil 1.10 O-bağlı karbonil kompleksleri.

Hemen hemen tüm karbonil kompleksleri 18-elektron kuralına uymaktadır. Bu kuraldan yararlanarak tek çekirdekli karbonil komplekslerinde metale bağlanan CO sayısı ve çok çekirdekli komplekslerde köprü karbonil sayısı belirlenebilir. Elektron sayımında uç karbonil 2, köprü karbonil 1 ve metal-metal bağı 1 elektron verici olarak göz önüne alınır. Tek çekirdekli ikili karbonil komplekslerinde CO, uç bağlanma yaptığından metale iki elektron verir. Cr, Fe ve Ni elementlerinin değerlik elektron sayıları sırasıyla 6, 8 ve 10 dur. 18-elektron kuralına göre bu elementlerin, sırasıyla 6, 5 ve 4 karbonil ile kararlı kompleks oluşturmaları beklenir. Denel veriler bu öngörüğü doğrulamaktadır. Zira bu elementlerin karbonil komplekslerinin formülleri Cr(CO)_6 , Fe(CO)_5 ve Ni(CO)_4 şeklindedir. Mn ve Co gibi değerlik elektron sayısı tek sayı olan elementlerin nötr karbonil kompleksleri kararsızdır. Örneğin Mn(CO)_5 ve Co(CO)_4 'te merkezi atom çevresinde 17 elektron bulunur. Böyle yapılar H ve Cl gibi tek elektron vericiler ile birleşerek, elektron alarak ya da dimerleşerek kararlı hale geçer.

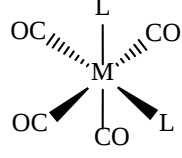
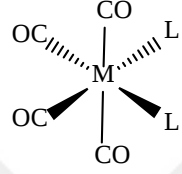
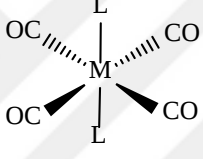
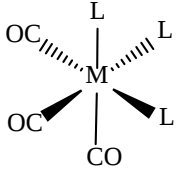
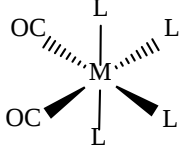
Mn(CO)_5 için olası tepkimeler aşağıda görülmektedir. Oluşan her üç kompleks 18-elektron kuralına uymaktadır.



Şema 1.3 Mn(CO)_5 kararlı hale geçmesi için olası tepkimeler.

Bir karbonil kompleksinin spektrumunda gözlenen karbonil gerilme bandlarının sayısı, molekülün simetrisine ve dolayısıyla yapısına bağlıdır. İnfrared spektrumlarının analizi ile karbonil komplekslerinin yapıları hakkında önemli ipuçları elde edilmektedir [42,43]. İnfrared-inaktif titreşim modları için Raman spektroskopisi kullanılır. Bu yöntemle özellikle metal-metal bağlarının frekansları ölçülür. Bazı metal karbonillerin yapıları, nokta grupları, C-O gerilme modlarının simetri türleri ve infraredde gözlenen CO gerilme bandlarının sayısı tablo 1.3’de verilmiştir. İnfrared spektrumlarında gözlenen band sayısından, geometrik izomerler birbirinden ayırt edilebilir.

Tablo 1.3 C-O gerilme modlarının simetri türleri ve infraredde gözlenen CO gerilme bandlarının sayısı

Formül	Kompleks Geometri	Nokta Grubu	C-O gerilme bantları	
			Simetri Türleri	Sayısı
$M(CO)_5L$		C_{4v}	$2A_1 + E$	3
cis- $M(CO)_4L_2$		C_{2v}	$2A_1 + B_1 + B_2$	4
trans- $M(CO)_4L_2$		D_{4h}	E_u	1
cis- $M(CO)_3L_3$ face		C_{3v}	$A_1 + E$	2
trans- $M(CO)_3L_3$ mer		C_{2v}	$2A_1 + B_2$	3

Tablo 1.3 C-O gerilme modlarının simetri türleri ve infraredde gözlenen CO gerilme bandlarının sayısı

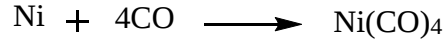
ax-M(CO) ₄ L		C _{3v}	2A ₁ +E	3
eq-M(CO) ₄ L		C _{2v}	2A ₁ +B ₁ +B ₂	4
M(CO) ₃ L ₂		D _{3h}	E ⁱ	1
M(CO) ₃ L ₂		C _s	2A ⁱ +A ⁱⁱ	3

1.8.1 Karbonil komplekslerinin sentezi ve tepkimeleri

Karbonil kompleksleri birçok yolla sentezlenebilir. En çok kullanılan bazı sentez yöntemleri aşağıda verilmektedir.

1.8.1.1. Karbonil komplekslerinin doğrudan sentezi

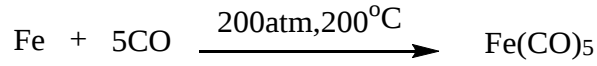
Şema 1.4'te görüldüğü gibi geçiş metali doğrudan CO ile tepkimeye sokulur. Doğrudan sentez , en kolay nikel ile gerçekleşir. Çünkü nikel, CO ile oda sıcaklığında ve 1 atm de tepkime verir.



Şema 1.4 Ni(CO)₄ ün CO ile doğrudan sentezi.

Ni(CO)₄ uçucu ve zehirli bir sıvıdır. Yüksek sıcaklıkta geri yöndeki tepkime gerçekleşir. İleri ve geri yöndeki tepkimelerin bir arada uygulanmasıyla saf nikel elde edilir.

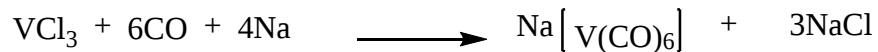
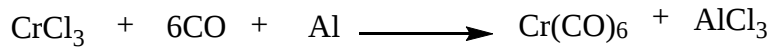
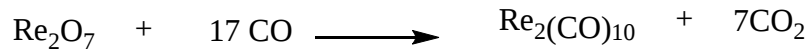
Şema 1.5'te görüldüğü gibi demir metalinin CO ile tepkimeye girmesi, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektirmektedir:



Şema 1.5 Demir metaline CO ilavesi ile Fe(CO)₅ eldesi.

1.8.1.2 İndirgeyerek karbonilleme

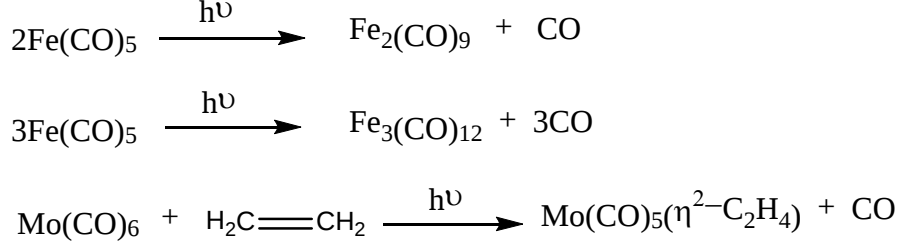
Şema 1.6'da görüldüğü gibi geçiş metal bileşiği, CO ya da CO ve uygun bir indirgen ile tepkimeye sokularak metal karboniller sentezlenebilir.



Şema 1.6 İndirgeyerek metal karbonil sentezi.

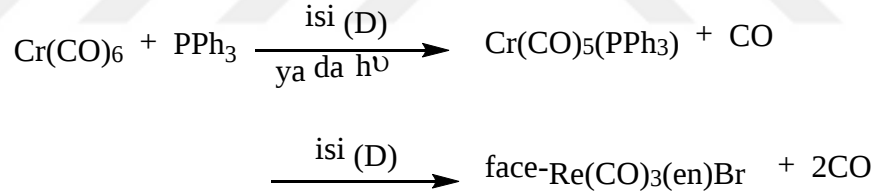
1.8.1.3 Termal ya da fotokimyasal tepkimeler

Şema 1.7’de görülen bu yöntemle, bir karbonil kompleksinden bir diğer karbonil kompleksi sentezlenir:



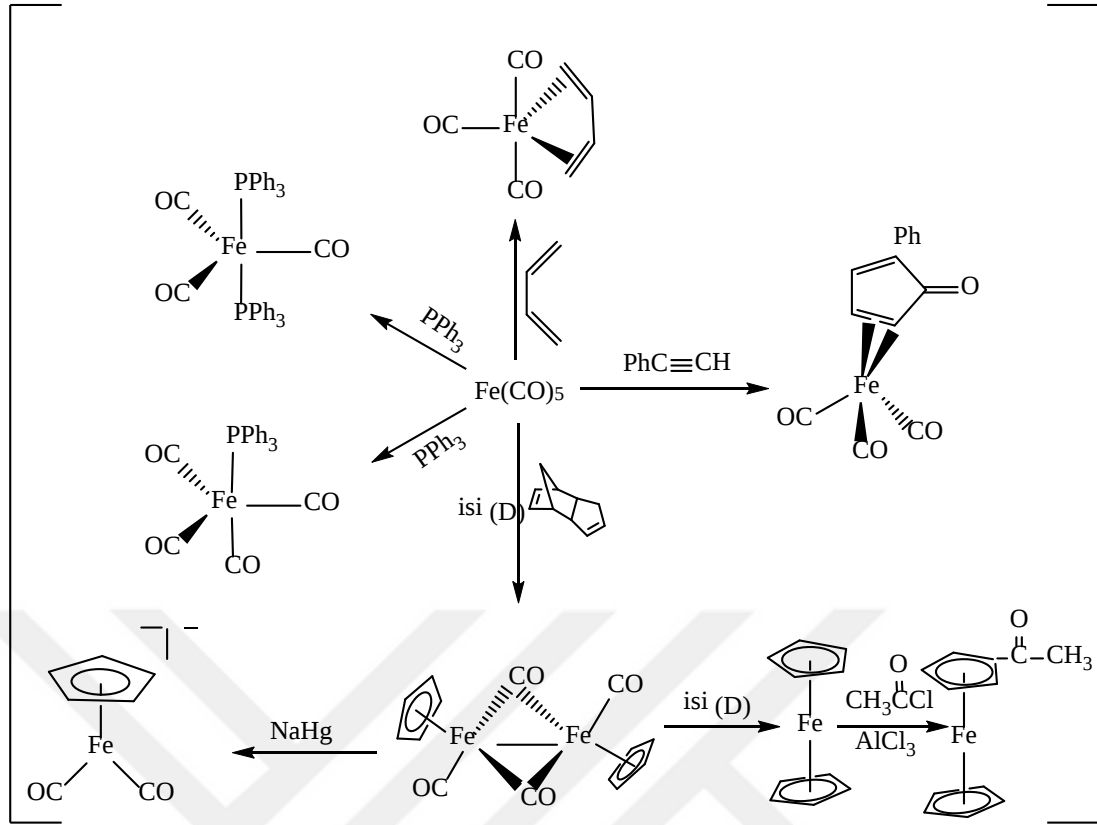
Şema 1.7 Termal yada fotokimyasal yolla karbonil sentezi.

Şema 1.8’de görüldüğü üzere karbonil komplekslerinin en yaygın tepkimeleri CO ligandının ayrılmasına dayanır. Isı ya da mor ötesi ışınlarla başlatılan aşağıdaki tepkimede CO’nun ayrılması ile 16-elektronlu bir ara ürün oluşur. Bu ara ürün ortamda bulunan bir diğer ligand ile 18-elektronlu bir kompleks verir.



Şema 1.8 CO ligandının ayrılmasına dayalı karbonil kompleksi.

Bazı karbonil komplekslerinde CO’nun başka bir ligandla yer değiştirmesi oldukça kolay gerçekleşir. Örneğin, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ’teki dört karbonil de R_3P ile yer değiştirir, sırasıyla, $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$, $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ ve $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ oluşur. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ’ten sentezlenen bazı bileşikler Şema 1.9’da şematize edilmiştir [44].



Şema 1.9 Demir elementinin organometalik kimyası.

1.9 Neden Metal Karboniller Çalışıldı?

Metal karboniller, kolay elde edilebilir ve yeni analiz yöntemlerinden biri olan İnfrared spektroskopisi ile kolay izlenebilir olmalarından dolayı, kısa zamanda çok ayrıntılı bir şekilde incelendi ve geniş uygulama alanı buldu. Bugün hemen hemen bütün geçiş metallerinin karbonil kompleksleri bilinmektedir. En iyi bilinen üç metal karbonil bileşiğinin yapısı sırasıyla $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bileşiklerinin tetrahedral, trigonalbipiramit, oktahedral yapılarıdır.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bileşiklerinde metal atomlarının sıfır yükseltgenme basamağına sahip olduğu görülmektedir. Karbon monoksit molekülü karbon atomu üzerindeki bir elektron çiftini kullanarak metal ile bir σ -bağı yapmaktadır. Bu bağlanmayla karbon monoksit molekülü sıfır değerlikteki metal atomuna elektron vermektedir. Elektropozitif olan metal atomu ligandlardan aldığı elektronları liganda geri vermek için ligandlarla ikinci bir etkileşime girer. Bu ikincisi bir π etkileşimidir. Bu etkileşimde metal, karbon monoksit ligandlarına elektron verir. π etkileşimi ile karbon monoksitin karbon-oksijen bağı zayıflar. Bu bağı zayıflaması molekülün

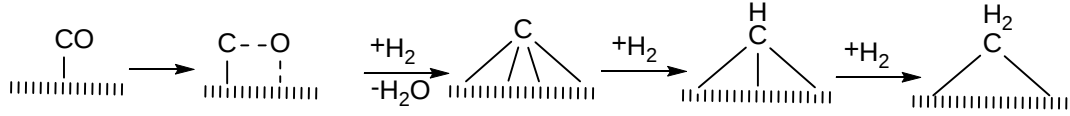
tepkimelere girme yatkınlığını artırır. Diğer bir değişle metale bağlı karbonil ligandı, karbon monoksit oranla kimyasal tepkimelere daha yatkındır. Aslında bu, geçiş metal bileşiklerinin katalizör olarak kullanılmasının sırrıdır. Geçiş metale bağlanan moleküllerde bazı bağlar zayıflar ve molekülün o bağlar üzerinden yürüyen tepkimelere yatkınlığı artar. Böylece tepkimenin hızı artar. Tepkimenin geçiş metal bileşiği tarafından katalizlendiği söylenir.

Metal karbonil bileşiklerinin önemli bir özelliği de, moleküldeki karbonil ligandlarının başka ligandalarla yer değiştirebilir olmasıdır. Moleküldeki karbonil ligandları ısı veya ışığın etkisinde ayrılmakta ve oluşan boşluklar yeni ligandlar tarafından doldurulmaktadır. Metale ve koşullara bağlı olarak değişik moleküller ligand olarak metal karbonillere girebilmektedir. Bu ligand yer değiştirme tepkimeleri ile çok sayıda yeni kompleksler elde edilebilmekte ve özel amaçlar için yeni bileşikler tasarlanabilmekte ve sentezlenebilmektedir. Özellikle katalizör tasarımında bu şekilde hazırlanan bileşiklerden yararlanılmaktadır.

Metal karboniller ısı ve ışığın etkisinde karbon monoksit vererek yerine başka ligandlar alabilirler. Karbon monoksit yerine giren ligandlar oksijen, azot, su, amonyak, fosfin, etilen ve asetilen gibi küçük moleküller olduğu gibi, aromatik halkalar içeren büyük moleküller de olabilir. Böyle karmaşık moleküller, metal atomuna birden fazla konumda bağlanabilir ve bu nedenle de komplekste birden fazla karbon monoksit molekülünün yerine geçebilir. Bir örnek olarak benzen halkası içeren büyük bir molekül, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kompleksindeki üç karbon monoksit ligandını çıkararak metale bağlanmıştır. Bu tür kompleksler son derece kararlıdır. Metale bağlanan karmaşık molekül değişik kimyasal tepkimelere sokulabilmektedir. Molekül metale belirli konumda bağlandığından, tepkimelere girme serbestliği sınırlanmıştır. Bu nedenle de sınırlı tepkimelere girmektedir. Bu özelliğinden yararlanılarak molekülün bir tepkimesi arzu edilen bir ürünü vermek üzere seçili olarak gerçekleştirilebilir. Bu olgu, metal karbonillerin organik sentezlerde kullanılmasının nedenlerinden biridir.

Çok miktarda atmosfere salınan CO_2 çevre için hayati önem taşımaktadır. CO_2 in değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve fosil yakıtlarının kıtlığında göz önüne alındığında karbon temelli yakıt olarak kullanılması çok önemlidir. Bazı metal karbonil kompleksleri CO_2 in elektrokimyasal indirgenmesinde son derece önemlidir.

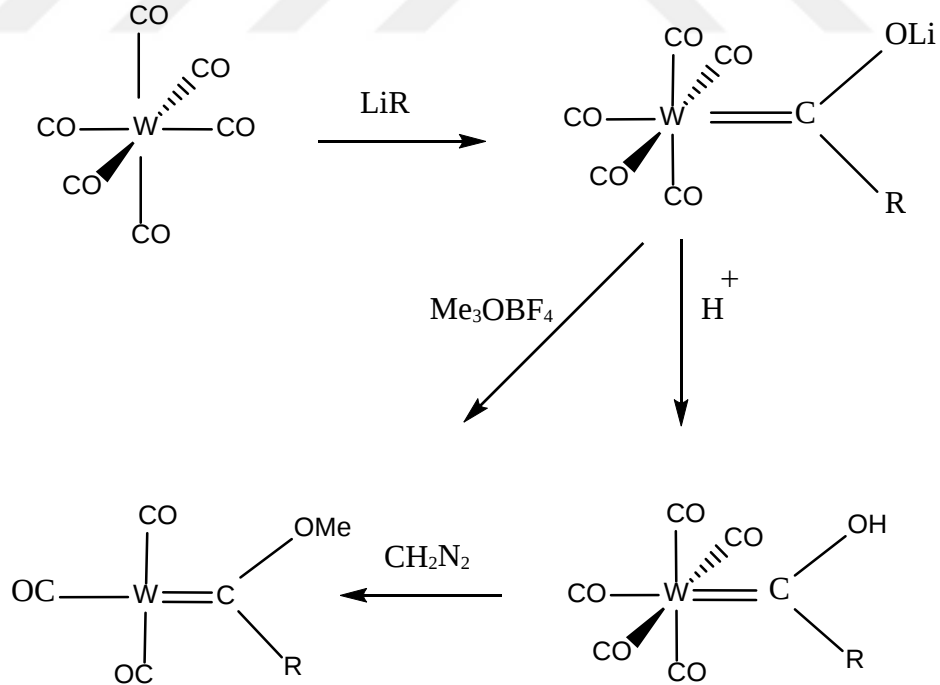
Şema 1.11’ de görüldüğü gibi, oluşan karbit, adım adım hidrojenlenerek μ -metin, μ -metilen ve metile dönüştürülür [49, 50].



Şema 1.11 Karbit, μ -metin ve metilenin oluşumu.

Şema 1.12’de görüldüğü gibi 1964 yılında Fischer ve Maasböl tarafından sentezlenen ilk kararlı geçiş metal-karben kompleksinde başlangıç maddesi olarak $W(CO)_6$ kullanılmıştır[51,52].

R^- nükleofili tarafından karbonil ligandı üzerine nükleofilik atak yapılarak açıl metalli bileşik meydana gelir. $Li[W(COR)(CO)_5]$ bu ürüne proton katılarak kararlı hidroksi karben kompleksi meydana gelir. Bu bileşik yalnız düşük sıcaklıkta izole edilebilir, bu hidroksi karben kompleksi CH_2N_2 ile tepkimeye sokulursa hızlı bir şekilde reaksiyon vererek metoksi karben bileşiği oluşur. $Li[W(COR)(CO)_5]$ bileşiği Me_3OBF_4 ile tepkimeye sokulursa %80 verimle karben kompleksi oluşur.

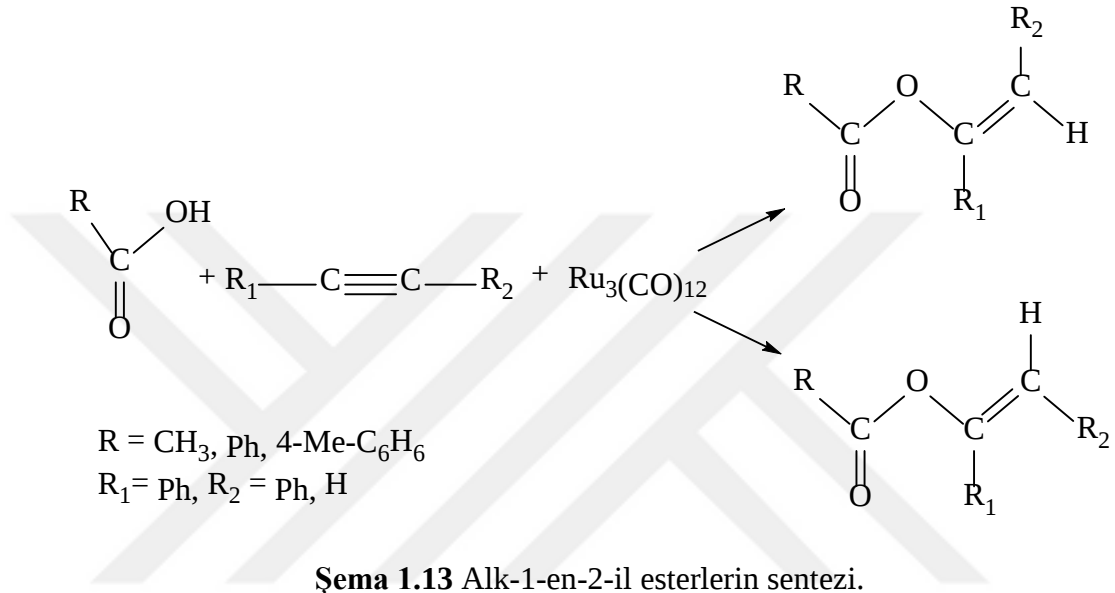


Şema 1.12 Karben kompleksi sentezi.

1.9.3. Organik moleküllerin sentezinde metal karboniller

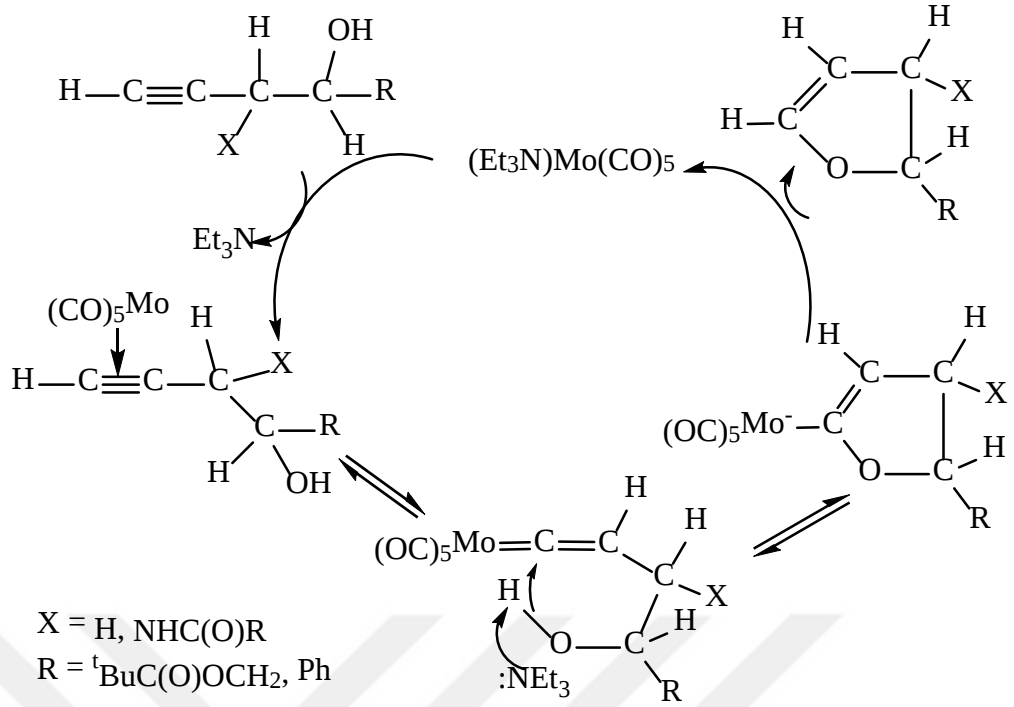
1.9.3.1 (Z)-Alkenil esterlerin seçici sentezi

Şema 1.13’de görüldüğü gibi, civa gibi Lewis asitleri [53, 54] veya $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [55] $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]\text{PR}_3$ [56] gibi rutenyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmış, uç alkinleri aktifleştirip karboksilatlarla katarak seçici olarak, alk-1-en-2-il esterler elde edilmiştir



1.9.3.2 Alk-1-en-1-il eterlerin ve furanların sentezi

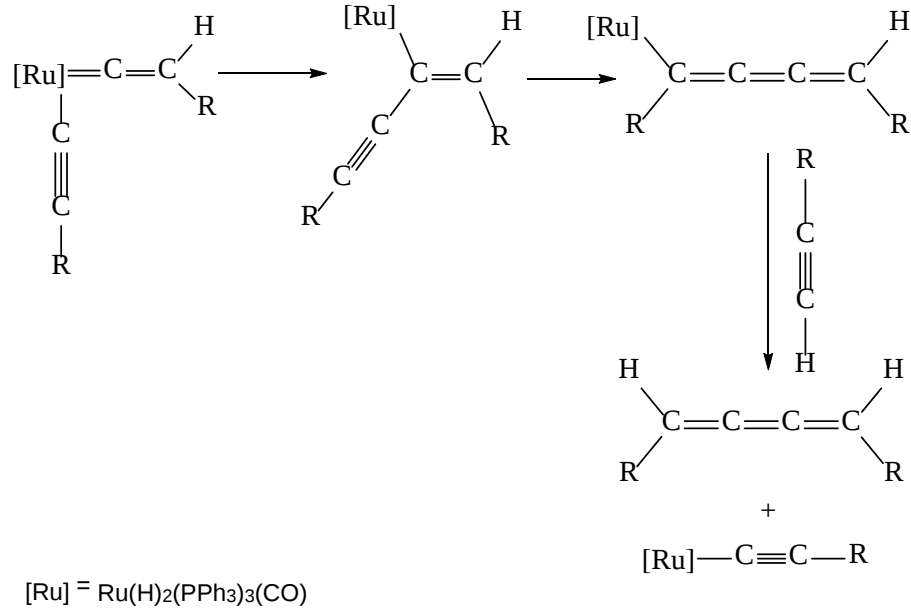
Şema 1.14’da görüldüğü gibi VIB Grubu metal karboniller ile uç asetilenik alkollerden oluşan viniliden türü, metal okzakarbenler verir. Bu oluşumun, hidroksil grubunun, aktive edilmiş $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağının uç karbonuna iç katılım yoluyla olduğu kabul edilmektedir [57,58]. Asetilenik alkoller veya asetilenik epoksitler ile molibden karbonil katalizler kullanılarak aynı yöntemle furanlar sentezlenmiştir [59].



Şema 1.14 Metal okzakarbonların sentezi.

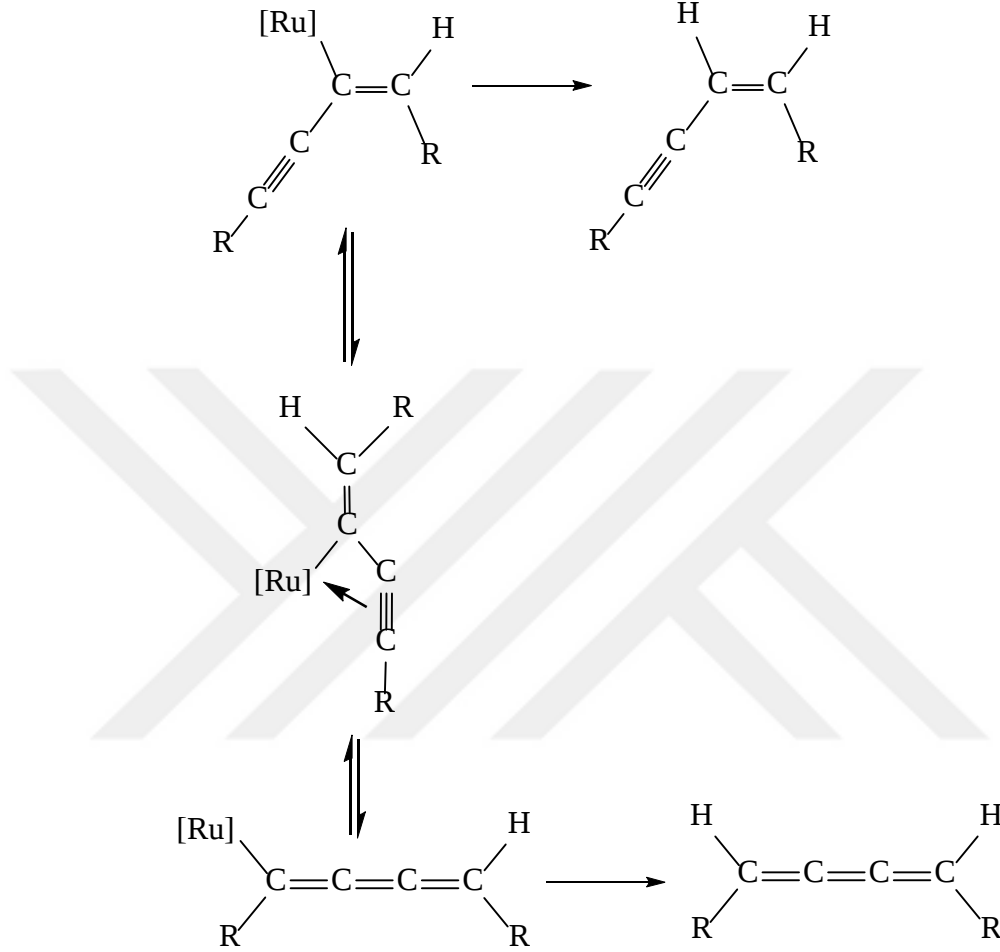
1.9.4 Uç Alkinlerin dimerleşmesinde metal karboniller

Şema 1.15’de görüldüğü üzere, tersiyerbutilasetilenden (Z)-1,4-tertiyerbutilbutatrien in eldesinde, başlatıcı olarak $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2)]$ kompleksi kullanılmıştır[60].



Şema 1.15 Uç alkinlerin dimerleşmesi.

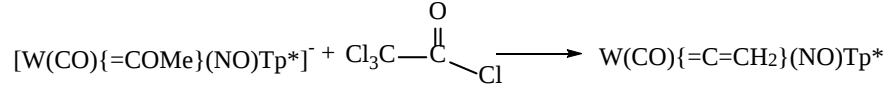
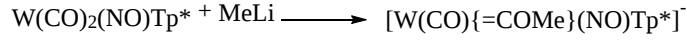
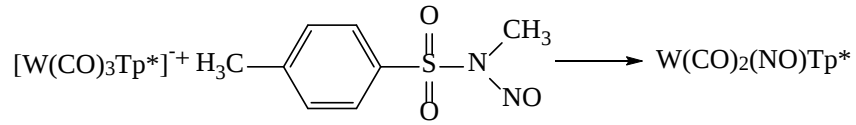
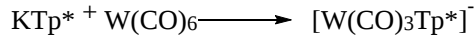
Şema 1.16’de görüldüğü gibi dengenin, başlangıç alkin ile metalin üzerindeki yardımcı ligandların etkisinde olduğu gözlenmiştir [61].



Şema 1.16 Enin ve Bütatrien oluşumu.

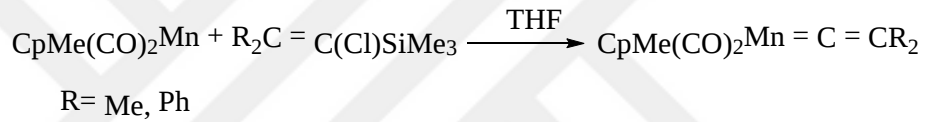
1.9.5 Viniliden komplekslerinin sentezlenmesinde metal karboniller

Şema 1.17’ te görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak metal karbonil kullanılarak viniliden kompleksi de sentezlenmiştir [62].



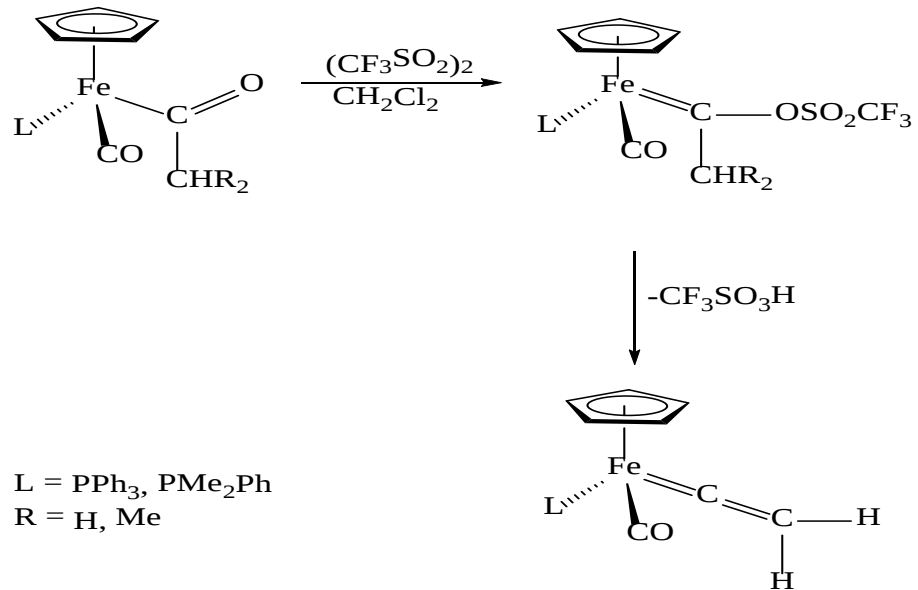
Şema 1.17 $\text{W(CO)}\{\text{=C=H}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi.

Bir diğer viniliden sentezi ise, metal karbonil kompleksi ile 1-kloro-1(trimetilsilil) alkenin ışınlanmasıyla yükseltgen katılma mekanizması üzerinden klorovinilsilan, metalin merkezine yerleşir, indirgen ayrılma yoluyla Me_3SiCl ayrılarak Şema1.18’te görüldüğü üzere bir viniliden kompleksi oluşur [63].



Şema 1.18 Klorovinilsilandan viniliden kompleksinin sentezi.

Şema 1.19’ de gösterilen tepkimede de metal karboniller yine başlangıç maddesi olarak rol oynar [64,65]

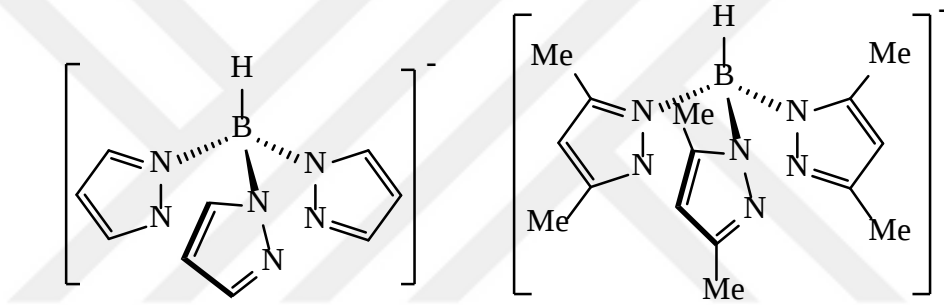


Şema 1.19 Demir viniliden kompleksinin sentezi.

1.10 Tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) ın bir ligand olarak kullanılma nedeni

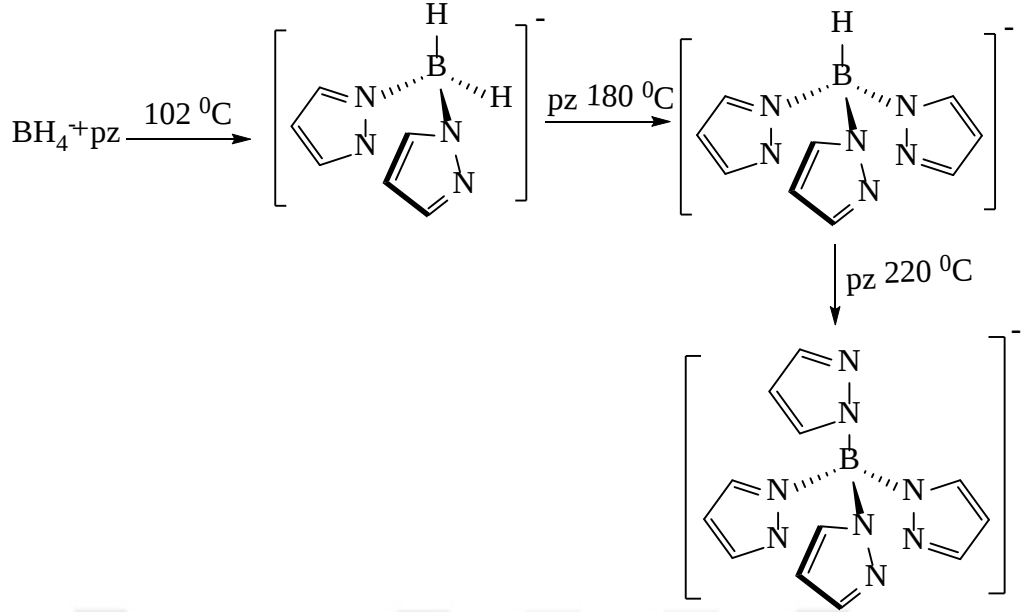
Trofimenko, poly(pirazolil)borat ligandını keşfettikten sonra, yeni bir kimya alanı açıldı [66,67]. Değişik tip pirazolil (pz) molekülleri, BR_n merkezine katılarak çok sayıda metal ile kuvvetli ve kararlı şelatlar oluştururlar. Oluşanbu bileşiklerin $[ML_n\{R_2B(pz)_2\}]$, $[ML_n\{RB(pz)_3\}]$ ve $[M\{RB(pz)_3\}_2]$, (R: H, alkil, aril, pz: 1-pirazolil, 3 ve 5 pozisyonlarında H, alkil, veya aril) tipleri bilinmektedir.

Bu tezde Şekil 1.11’ de görüldüğü ve tüm kaynaklarda olduğu gibi, pirazolun 3 ve 5 pozisyonunda H içeren tris(1-pirazolil)hidridoborat ligandı için Tp, pirazolun 3 ve 5 pozisyonunda CH_3 içeren tris(1-pirazolil)hidridoborat ligandı içinde Tp* kısaltmaları kullanılmıştır.



Şekil 1.11 Tp ve Tp* ın yapıları.

Tp⁻ ve Tp*⁻ ligandları, Şema 1.20’de görüldüğü gibi, alkali metal borahidrür ile pirazol veya 5-dimetilpirazolden sentezlenir [68,69]. 3,5-dimetilpirazol kullanıldığında metil grubundan kaynaklanan sterik etkiden dolayı H ile 3,5-dimetilpirazolun üç tanesi yer değiştirebilir ve reaksiyon sonlanır.

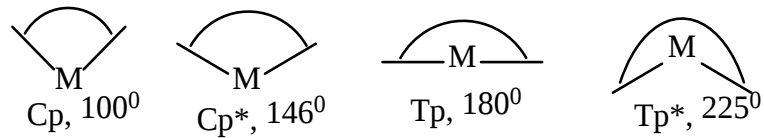


Şema 1.20 KBH_4 ve pz den Tp ligandının sentezi.

Genelde tris(1-pirazolil)hidridoborat (Tp) ve tris(3,5-dimetilpirazolil)hidridoborat (Tp^*) ligandları, siklopentadienil (Cp) ve pentametilsiklopentadienil (Cp^*) ligadlarıyla karşılaştırılır. Bu ligandların hepsi eksi bir yüklü ve üç dişli ligandlardır. Bu çalışmada Tp^* ligandı seçildi. Tp^* ligandı metal ile sterik ve elektronk etkisinden dolayı oldukça kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Kararlı komplekslerin oluşumu, oluşan kompleksin izalasyonunu ve yapısının aydınlatılmasını mümkün kılmaktadır. Tp ve Tp^* ligandlarının sterik ve elektronik etkileri bölüm 1.10.1 ve 1.10.2 te tartışılacaktır.

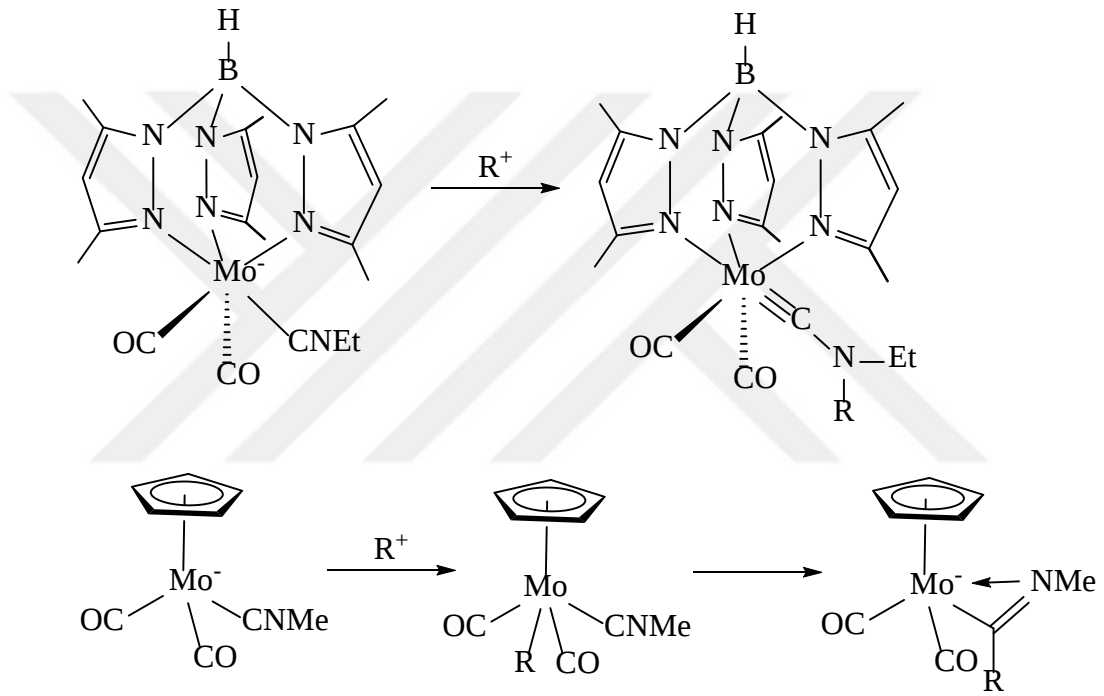
1.10.1 Sterik Faktörler

Tp ve Tp^* ligandları, Cp ve Cp^* ligandlarından daha büyük hacim işgal ederler. Bunların işgal ettikleri büyüklük, koni açısıyla ölçülür. Bir ligandın koni açısı, Şekil 1.12'de görüldüğü gibi, metale koordine olan ligandın, metalin etrafında işgal ettiği hacim olarak tanımlanır [70,71].



Şekil 1.12 Bazı ligandların koni açıları.

Tp* ligandı, metalin reaksiyona girme eğilimini sınırlar. Bu da çoğu zaman kompleksin kararlılığını artırır. Çok büyük hacim işgal eden Tp* ligandı, metalin merkezini doldurarak, reaksiyonun metalin merkezi yerine, daha ziyade koordinasyon küresinin dışında oluşmasını sağlar. Bu olay Şema 1.21 deki reaksiyonlarla açıklanabilir. $[\text{Mo}(\text{CNet})(\text{CO})_2\text{Tp}^*]^-$ anyonunu alkillediğinde, $\text{Mo}(\text{CO})_2\{\equiv\text{CNet}(\text{R})\}\text{Tp}^*$ kopleksini verirken, $[\text{Mo}(\text{CNMe})(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ kopleksi alkillediğinde $\text{MoR}(\text{CNMe})(\text{CO})_2\text{Cp}$ kompleksini vermektedir [72,73]. Buda Tp* ligandının metalin merkezinde büyük bir sterik engel yaratarak, R grubunun, metalin merkezine koordine olmasını engellediğini gösterir.



Şema 1.21 sterik etkinin fazla ve az olduğu anyonların alkillenmesi.

1.10.2 Elektronik faktör

MoL^- (L: Tp^- , Cp^-) Kısmı üzerinde, Extended Hückel Moleküler Orbital Hesaplama Yöntemi kullanılarak Tp^- ve Cp^- ligandlarının metalin d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine verdikleri π -elektronları araştırılmış ve Tp^- ligandının daha iyi bir π -elektron vericisi olduğu ortaya konulmuştur. Tp^- ligandı metalin σ -orbitali ile kuvvetli π -bağı oluşturur. Cp^- ligandında π -elektronları delokalize olduğundan, Tp^- ye göre metale daha az π -elektronu verir [74]. Fragment Moleküler Orbital (FMO) popilasyon analiz sonuçları da Tp^- ligandının Cp^- ligandından daha fazla metal parçasına elektron verdiğini ortaya çıkarmıştır. Tp^- ve Cp^- ligandlarını içeren benzer

komplekslerin karbonil gerilme frekansları karşılaştırıldığında, Tp^- ligandını içeren komplekslerin karbonil gerilme frekanslarının, Cp^- ligandı içerenlerinkinden $10-20\text{ cm}^{-1}$ daha düşük olduğu bilinmektedir. Hidrojen yerine metil gruplarının gelmesiyle Tp^{*-} ligandı, Tp^- ligandına göre metale daha fazla elektron verir ve Tp^{*-} ligandı içeren komplekslerin karbonil gerilme frekansları, Tp^- ligandı içeren benzer komplekslerin karbonil gerilme frekanslarından yaklaşık 10 cm^{-1} daha düşük olur. Budan dolayı Tp^{*-} , üç dişli ligandlar içerisinde metale en fazla elektron veren ligadlardan biri olarak kabul edilir.

1.11 Tezin amacı

Son yıllarda, organometalik kimyada metal karboniller üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Karbonil kompleksleri Bölüm 1.9’da anlatıldığı gibi katalitik proseslerde ve organik sentezlerde büyük önem taşımaktadır. Tüm bunlar, endüstriyel proseslerde reaksiyon basamaklarının model olması için, karbonil komplekslerinin önemini artırmaktadır.

Metal karbonillerin katalitik etkileri metale, metale bağlı olan diğer ligandlara bağlıdır. Karbonil kompleksleri hakkında daha fazla bilgi edinmek için farklı sübstitüentler ve farklı metaller içeren çok sayıda sentezlenmiş karbonil komplekslerine ve farklı sentezleme yollarına ihtiyaç vardır. Şüphesiz ki yeni karbonil komplekslerinin sentezi, farklı katalitik etkiler göstererek birçok organik moleküllerin sentezlenmesini sağlayacaktır ve karbonil komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasını artıracaktır. Bunların sonucu olarak da karbonil kompleksleri hakkında fazla bilgi edinmiş olacağız.

Ne kadar çok sayıda metal karbonil sentezlenir ve katalitik etkileri araştırılırsa, metal karbonillerin katalitik etkilerinin mekanizmasının açıklanmasına o denli katkı sağlayacaktır.

VI B grubu metal karboniller farklı yöntemlerle reaksiyona sokularak bir çok metal karbonil türevi sentezlenmiş olmasına rağmen, Tp^* ligandını içeren metal karboniller, literatürde son derece azdır.

Bu çalışmada VI B grubu metal karbonillerinden $W(CO)_6$, ile uygun ligandlar kullanılarak $W(CO)_2(COEt)Tp^*$ kompleksini sentezlemek ve sentezlenen kompleksin yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır.

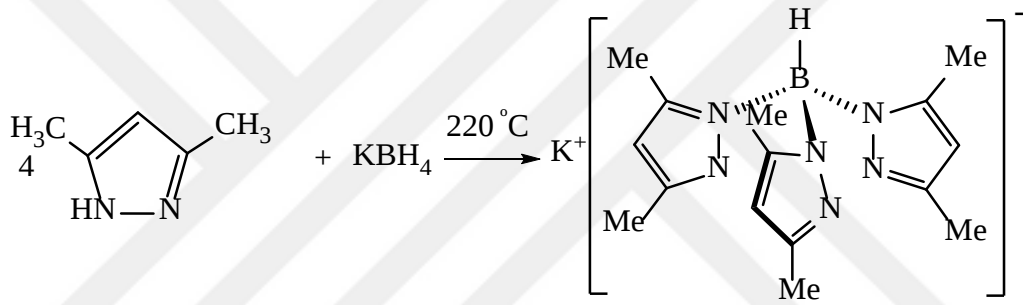
2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Genel işlemler

Bütün reaksiyonlar inert azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Çözücüler uygun kurutucular kullanılarak distilasyon yoluyla saflaştırıldı. Örneğin, petrol eteri (kaynama noktası: 40-60°C) lityumalüminyumhidrürde, tetrahidrofuran sodyumbenzofenonda, diklorometan kalsiyum hidrürde ve dietileter sodyumda kurutulurak kullanıldı.

2.2 Deneysel kısım

2.2.1. Tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) sentezi

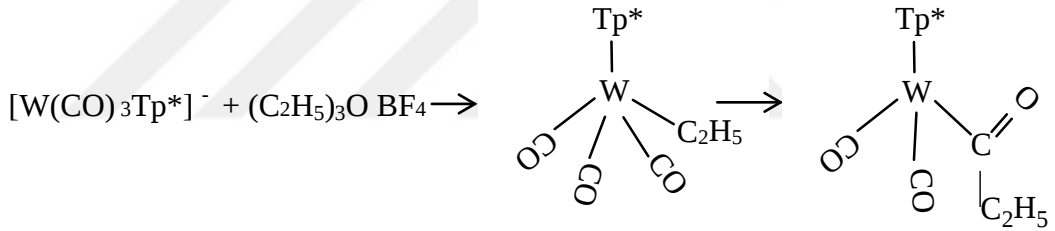
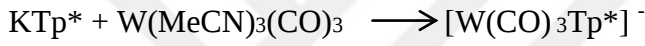


Şema 2.1 Tp^* ligandının sentezi.

Şema 2.1’de görüldüğü üzere 3,5-dimetilpirazol (25 g, 0.26 mol) ve KBH_4 (3.44 g, 0.064 mol) azot hattına bağlı geri soğutucunun bağlandığı iki boyunlu balon içine konuldu. Bu karışım karıştırılarak 6 saat 220°C de silikon yağ banyosunda ısıtıldı. Gaz çıkışının sona erdiği görüldükten sonra, oluşan eriyik 120°C ye soğutuldu ve 100 mL tolüen ilave edilerek oda sıcaklığına düşmesi beklendi. Oda sıcaklığında katılaşan beyaz ürüne biraz (20-30 ml) aseton ilave edilerek ürün sinter huniye konuldu ve sıcak tolüenle ($60-70^\circ\text{C}$) dört defa yıkanarak temizlendi. Oluşan katı, süblimleştirme cihazına konarak tepkimeye girmeyen pirazol süblimleştirilerek (0.1 mmHg ve 100°C) saflaştırıldı. 15.25 g KTp^* ligandı beyaz toz olarak %70 verimle elde edildi.

2.2.2 W(CO)₂(COEt)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.2’de görüldüğü gibi 5 gram W(CO)₆, 100mL MeCN içinde karıştırılarak azot hattına bağlı geri soğutucu altında üç gün kaynatıldı. Koyu sarı renkte çözelti elde edildi. Elde ettiğimiz çözeltinin 80°C’ye kadar gelmesi beklenildi. Bu çözeltiye 4.2 gram Tp* ilave edildi. 120°C’ de geri soğutucu altında bir gün boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına getirildikten sonra çözücü MeCN vakum yoluyla uzaklaştırıldı. Kalıntı suda çözülerek, ortam asidik oluncaya kadar (C₂H₅)₃OBF₄ ilave edilerek çökelek oluşturuldu. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı. Schlenk tüp içerisine konulan katı vakum hattına bağlanıp beher içerisindeki sıcak suya daldırılarak kurutuldu. Önce gri renkte olan katının ısıtıldıkça rengi açılarak krem rengine döndüğü gözlemlendi.

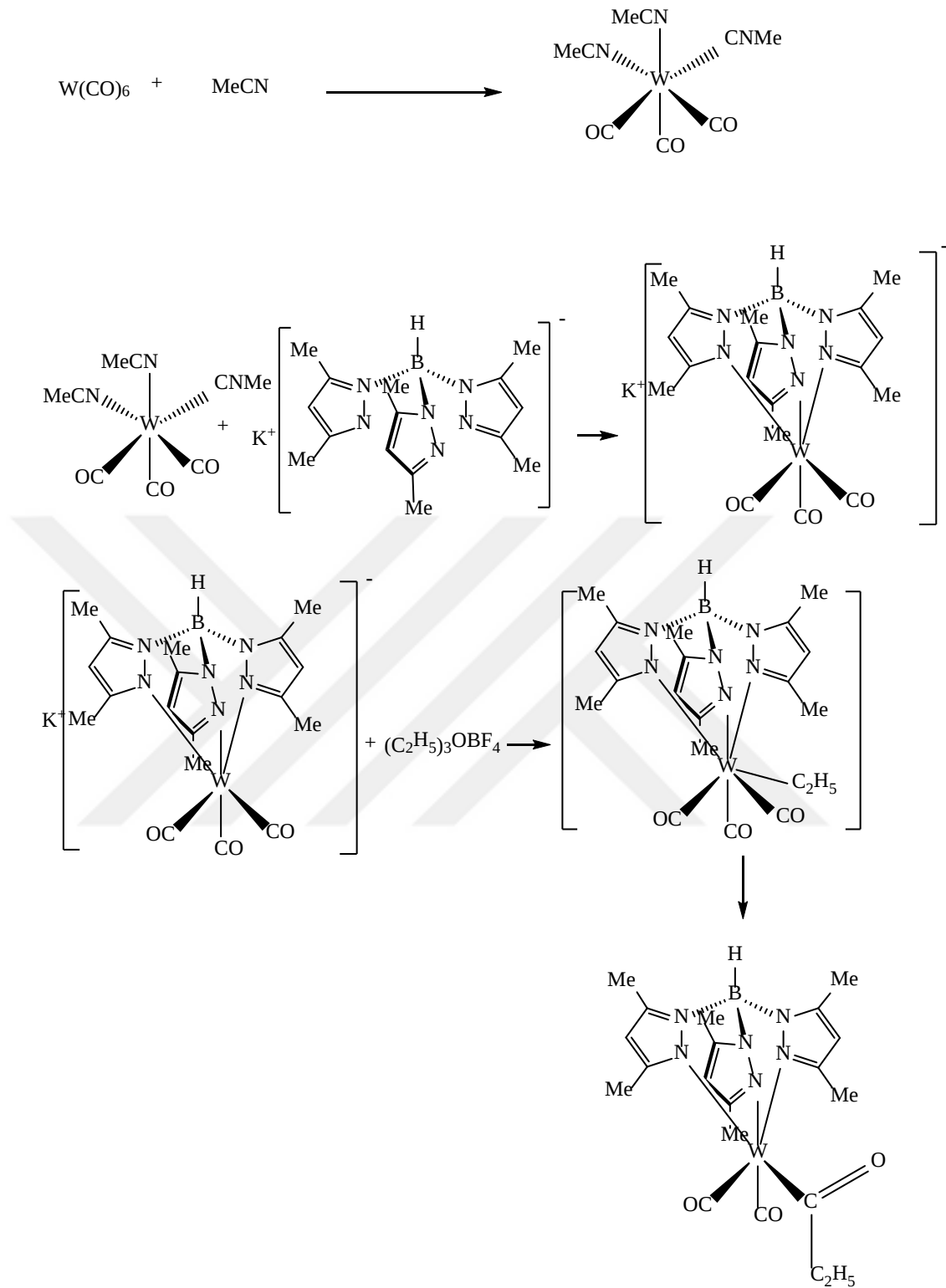


Şema 2.2 W(CO)₂(COC₂H₅)Tp* sentezi.

3.TARTIŞMA VE SONUÇLAR

3.1.W(CO)₂(COEt)Tp* Kompleksi

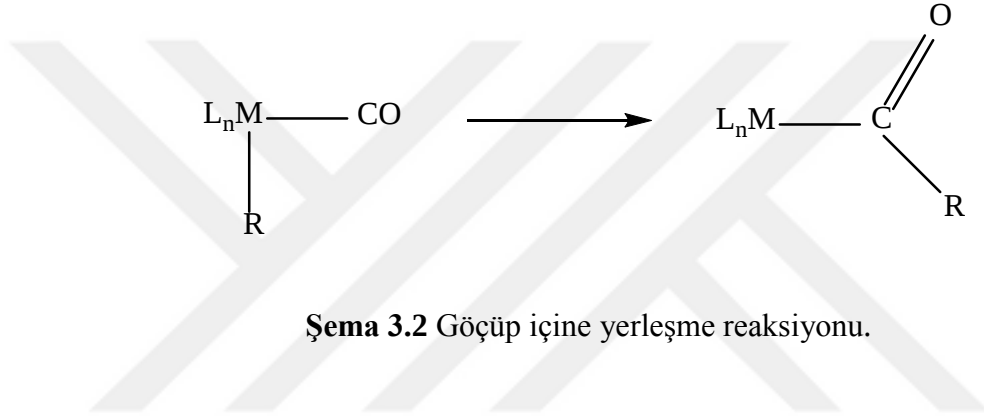
Şema 3.1’de görüldüğü üzere asetonitril içinde W(CO)₆ üç gün geri soğutucu altında kaynatıldığında, başlangıçta beyaz olan rengin sarıya döndüğü gözlemlendi. Çözeltinin infrared (IR) spektrumunda 1910 ve 1789 cm⁻¹ de iki C-O gerilme bandı gözlemlendi[νCO (CH₃CN): 1910 ve 1789 cm⁻¹]. Bu piklerin kayması, cis-W(CO)₃(CH₃CN)₃ kompleksinin oluştuğunun işaretidir. Çözeltiye Tp* ilave edilip geri soğutucu altında iki saat kaynatıldığında, rengin koyu sarıya dönüştüğü görüldü. Alınan infrared spektrumunda, C-O gerilme bandlarının 1876 ve 1740 cm⁻¹ bölgelerine kaydığı gözlenmiştir. Bu durum metilsiyaniür liğandlarıyla üç dişli Tp* ligandının yer değiştirerek, anyonik [W(CO)₃Tp*]⁻ kompleksinin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca 1542.5 cm⁻¹ de B-H bağ gerilme frekansı gözlenmiştir. [νBH(MeCN):1542.5cm⁻¹]. Çözelti oda sıcaklığına düşürülüp, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra, shlenk tüp içindeki kalıntı suda çözüldü. Çözeltiye ortam asidik oluncaya kadar (C₂H₅)₃OBF₄ ilave edildi. (C₂H₅)₃OBF₄ ilavesinden sonra gri renkte bir çökelek oluştu. Çökelek bunch honisinde süzülüp kurutuldu. Kurutulurken gri renk, açık krem rengine dönüştü.



Şema.3.1 $\text{W(CO)}_2(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{Tp}^*$ sentezi.

Bu renk değişimi oluşan ürünün yapısının değiştiğinin bir işaretidir. Göçüp içine yerleşme (migratory insertion) reaksiyonları olarak bilinen reaksiyonlar organometalik kimyada temel reaksiyon basamaklarıdır [75]. Bu reaksiyon tiplerine örnek şema 3.1’de görülmektedir. Bu reaksiyonun temeli, alkil grubunun metal merkezinden geçerek komşu karbonil grubuna bağlanmasıdır [76].

Oluşan ürünün çözücüsü su olmasından ve kurutmadan IR spektrumunu alamadığımızdan dolayı reaksiyon basamağını belirleme şansımız olmamıştır. Ancak oluşan ürü kurutulurken renk değişimi, Şema 3.2’de görüldüğü üzere C₂H₅ in önce metal merkezine bağlanıp sonradan karbonil grubuna göçtüğünü göstermektedir.



Oluşan kompleksin yapısını aydınlatmak için spektroskopik veriler değerlendirilerek ürünün, W(CO)₂(COC₂H₅)Tp* olduğu belirlenmiştir.

3.2.Spektroskopik özellikler

Tablo 3.3’te görüldüğü gibi sentezlenen kompleksin infrared spektrumu alındığında, 2023, 1895 ve 1838 cm⁻¹ metal karbonil bandları gözlenmiştir.[ν(CO)(KBr)]: 2023, 1895 ve 1838 cm⁻¹]. 2023 ve 1895 cm⁻¹ deki bandlar, metale bağlı karbonillerin C-O gerilme frekanslarına karşılık gelirken, 1838 cm⁻¹ deki band ise C₂H₅ in bağlı olduğu açıl karbonilin C-O gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Ayrıca 1521 cm⁻¹ de gözlenen band B-H gerilme frekansına aittir.[νB-H(KBr)] :1521 cm⁻¹ [62].

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi oda sıcaklığında CDCl₃ içinde alınan ¹H NMR spektrumu oldukça açıktır. Tp* in CH₃ pikleri 2.267, 2.333, 2.359, 2.387, 2.585 ve 2.704 ppm de pikler vermektedir.

Tp* ın β hidrojenleri 5.871, 5.870 ve 5.844 ppm de pik vermektedir. Bu ^1H NMR değerleri literatür deęerleriyle uyumludur [62].

Karbonile bağlı etilen grubunun CH_3 ü 1.702, 1.688 ve 1.672 ppm de triplet, CH_2 si ise 4.236, 4.221, 4.206 ve 4.194 ppm de quartet pikler vermektedir.

Oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR değerleri de kompleksin yapısını doğrular niteliktedir.

214.732 ppm de metale bağlı karbonilin piki gözlenmektedir. Bu değer literatür ile uyumludur. Örneğin $\text{CpRu}=\text{C}(\text{Ph})\text{OCOCH}_3\{\text{SnPh}_3\}(\text{CO})$ kompleksinin metale bağlı karbonilin karbonu 202.4 ppm de, $\text{CpFe}(=\text{C}(\text{Ph})(\text{OCOPh}))(\text{CO})$ kompleksinin metale bağlı karbonilin karbonu ise 217.9 ppm de pik vermektedir [77]. Açıl karbonilin karbonu 68.146 ppm de pik vermektedir. Açıl karbonile bağlı C_2H_5 in CH_2 karbonu 38.721 ppm de pik vermektedir. Tp* a bağlı CH_3 ler ve C_2H_5 in CH_3 karbonları 30.350, 28.915, 23.736, 22.971, 16.244, 14.031, 12.565 12.419 ppm de pikler vermektedir.

Tp* ların α ve γ karbonları 167.750, 153.240, 144.363, 132.445, 130.865 ve 128.785 ppm de pikler vermektedir.

Tp* ların β karbonları 107.421 ve 107.182 ve 108 ppm de pik vermektedir. Bu ^{13}C NMR pikleri literatürle uyum içindedir [62].

Kütle ve elementel analiz sonuçları, tablo 3.4’de görüldüğü üzere oluşan ürünün $\text{W}(\text{CO})_2(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{Tp}^*$ bu yapıda olduğunu desteklemektedir.

Tablo.3.1 $W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$ Kompleksinin 1H NMR spektrumları

	$W(CO)_2COC_2H_5 Tp^*$
1H NMR/ δ	2.267 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 2.333 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 2.359 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 2.387 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 2.585 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 2.704 (s, 3H, Tp^*'in CH_3), 5.871 (s, 1H, Tp^*'in $C_{\beta}-H$), 5.870 (s, 1H, Tp^*'in $C_{\beta}-H$), 5.844 (s, 1H, Tp^*'in $C_{\beta}-H$). 1.702, 1.688, 1.672 (t, 3H $W-\overset{O}{\parallel}C-CH_2-CH_3$ 'ün CH_3 leri 4.236, 4.221, 4.206, 4.194 (q, 2H $W-\overset{O}{\parallel}C-CH_2-CH_3$ 'ün CH_2 leri

Tablo.3.2 $W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$ Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumları

	$W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$
$^{13}CNMR/\delta$	214.732 Metale bağlı CO nun karbonu ($W-CO$), 68.146 C_2H_5 in bağlı olduğu açıl karbonilin karbonu (COC_2H_5), 167.75, 153.243, 144.363, 132.425, 130.865, 128.785, (TP^*'in C_α ve C_γ), 108, 107.421, 107.181, (TP^*'in C_β), 30.350, 28.925, 23.736, 22.971, 16.244, (TP^*'in CH_3). 38.121 Açıl karbonile bağlı C_2H_5 in α karbonu ($W-CO-CH_2-CH_3$ C_α) 30.350 Açıl karbonile bağlı C_2H_5 in β karbonu ($W-CO-CH_2-CH_3$ C_β)

Tablo 3.3 Kompleksin IR Spektrumları

Kompleks	Rengi	$W-C=O$ ν_{CO}	$W-COC_2H_5$ ν_{CO}	$B-H$ ν_{B-H}
$W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$	Krem	2023-1895	1838	1521

Tablo 3.4 Kompleksin fiziksel verileri

Kompleks	Kütle spektrumu	Elementel analiz		
		C	H	N
$W(CO)_2(COC_2H_5)Tp^*$	(594)[M] ⁺ (594)	44.26(40.4)	4.53(4.54)	13.20(14.14)

Not: Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir.

4. SONUÇ

Giriş bölümünde belirtildiği üzere, günümüze dek metal karbonil komplekslerinin sentezi üç farklı yoldan sentezlenmiştir. Bu çalışmada sonuç ve tartışma bölümünde görüldüğü üzere $W(CO)_6$ komplekslerinden başlanarak $W(CO)_2(COEt)Tp^*$ kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksin yapısı, spektroskopik veriler yorumlanarak aydınlatılmıştır. Sonuç ve tartışma kısmında, sentezlenen molekülün karbonil kompleksi olduğunu kanıtlayan spektroskopik veriler tartışılmış, molekül için alınan spektroskopik değerler yorumlanarak tablolar halinde verilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Kaya, C.** (2008). İnorganik Kimya 2, Palme Yayınevi, Ankara.
- [2] **Hileman, J. C.** (1964). Metal Carbonyls in 'Preparative Inorganic Reactions'
Voll, W. L., ed., Interscience, New York.
- [3] **Paul, R. Southwick, J. E.** (1970). Grignard: Concerning Organomagnesium
Compounds in and their Application to the Synthesis of Acids, Alcohols, and
Hydrocarbons, *J. Chem. Educ.*, 47(4), 290-292.
- [4] **Kealy, T. J., Pauson, P. L.** (1951). *Nature*, 168, 1039.
- [5] **Dunitz, J. D., Orgel, L. E., Rich, R. A.,** (1956) *Acta Crystallgr.*, 9, 373.
- [6] **Hahn, J.E.** , (1984) *Prog, Inorg. Chem.*, 31, 205.
- [7] **Meisler, G. L., Tarr, D. A.,** Çev. Ed., Karacan, N., Gürkan, P. (2002). İnorganik
Kimya, İkinci Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [8] **Fischer, E. O., Schubert, U.** , (1975). *J. Organometal. Chem.*, 100, 59.
- [9] **Dewar, J. S.** , (1951) *Bull. Soc. Chim-Fr.*, 18, C79; **Chatt, J.** , **Duncanson,**
L. A. , (1953). *J. Chem. Soc.*, 2939.
- [10] **Bruce, M. I.** , (1991). *Chemical Review*, 91, 197.
- [11] **Mills O. S. and Redhouse, A. D.** , (1966). *Chemical Communication*, 444.
- [12] **Nesmeyanov, A. N., Aleksandrov, G. G., Antonova, A. B., Anisimov, K. N.,**
Kolobova N. E. And Struchkov, Y. T. ,(1976) . *Journal of*
Organometallic Chemistry, C21, 117.
- [13] **Bellerby, J. M. and Mays, M. J.** , (1976). *Journal of Organometallic*
Chemistry, C, 117.
- [14] **Bruce M. I. and Wallis, R. C.** , (1978). *Journal of Organometallic Chemistry*,
C1, 161.
- [15] **Bruneau, C., Dixneuf, P.** (2008). Metal Vinylidenes and Allenylidenes in
Catalysis: Reactivity to Applications in Synthesis, Wiley-vch Verlag GmbH
and Co. KGaA, Weinheim.
- [16] **Bruce, M. I.** (1991). Organometallic Chemistry of Vinylidene and Related
Unsaturated Carbenes. *Chem. Rev.*, 91, 197-257.
- [17] **Stang, P. J.** (1978). Unsaturated Carbenes, *Chem. Rev.*, vol 78, No. 4, 338-405.
- [18] **Bruneau, C., Dixneuf, P.** (2008). Metal Vinylidenes and Allenylidenes in
Catalysis: Reactivity to Applications in Synthesis, Wiley-vch Verlag GmbH
and Co. KGaA, Weinheim.

- [19] a) **Dyksta, C.E., III Schaeter, H. F.** (1978). The Vinylidene-Acetylene Rearrangement a Self-Consistent Electron Pair Study of a Model Unimolecular Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1378-1382. b) **Rosiak, A., Kadyrov, R.** (2011). Synthesis of Ru Alkylidene Complexes, *J. Org. Chem.*, 7, 104-110.
- [20] **Mills, O. S. and Redhouse, A. D.** (1966). The Structure of Diphenylvinylideneoctacarbonyldi-iron, *Chem. Comm.*, 1966, 444-445.
- [21] **King, R. B. and Saran, M. S.** (1972). Metal Complexes with Terminal Dicyanomethylenecarbene Ligands Formed by Chlorine Migrations, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1053-1054.
- [22] **Nesmeyanov, A. N., Aleksandrov, G. G., Antonova, A. B., Anisimov, K. N., Kolobova, N. E. and Struchkov, Y. T.** (1976). Novel Complexes of Manganese with Phenylvinylidene as a Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 110, C36-C38.
- [23] **Bellerby, J. M. and Mays, M. J.** (1976). A Stable Cationic Complex of Iron Containing the Phenylvinylidene Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 117, C21-C22.
- [24] **Davison, A. and Solar, J. P.** (1978). The Reactivity of Cyclopentadienylcarbonyliron Acetylides with Electrophiles: The Isolation of a 1,3-Dimetall-Stabilized Cyclobutenium Ion and a Cationic "Vinylidene", *J. Organomet.Chem.*, 158, C8-C12.
- [25] **Bruce, M. I. and Wallis, R. C.** (1978). Cyclopentadienyl-Ruthenium and-Osmium Chemistry. Syntheses and Deprotonation of Some Vinylidene-Ruthenium Complexes, *J. Organomet. Chem.*, 161, C1-C4.
- [26] **Kostic, N. M. and Fensk, R. F.** (1982). Molecular Orbital Study of Bonding, Conformations, and Reactiity of Transition-Metal Complexes Containing Unsaturated Organic Ligands. Electrophilic and Nucleophilic Additions to Acetylide, Vinylidene, Vinyl, and Carbene Ligands, *Organometallics*, 1, 974-982.
- [27] **Schilling, B. E. R., Hoffmann, R. and Lichtenberger, D. L.** (1979). CpM(CO)₂(Ligand) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 585-591.
- [28] **Hanks, T.W. , Ekeland, R.A. , Emerson, K. , Larsen, R.D. , Jennings, P.W. Jennings,** (1987). Reactions of diazomethane derivatives with

- platinum(II): a facile method for platinum ylide pre-ption, *Organometallics*, 6, 28-32.
- [29] **Schrock, R. R.** (1974). Alkylcarbene Complex of Tantalum by intramolecular. alpha. Hydrogen Abstraction, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6796.
- [30] **Dörwald, F.Z.**, (1999). Metal carbenes in organic synthesis. Wiley-Vc/1 Verlag, 1-5
- [31] **Fischer, E.O.**, (1970). *Pure Appl. Chem.*, 24,407.
- [32] **Lappert, M.F.**, (1988). *J. Organomet Chem.*, 358,185.
- [33] **Fu, G.C.**, **Grubbs, R.H.**, (1993). *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 380.
- [34] **Stumpf, A.W.**, **Saive, E.**, **Demonceau, A.**, **Noels, A.F.**, (1995). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1127.
- [35] **LapPert M.F.**, **Maskell, R.K.**, (1984). *J. Organomet Chem.*, 264,217.
- [36] **B. Cetinkaya, H. Küçükbaykbay, P.D.** Dixneuf, Yayınlanmamış çalışma.
- [37] **Muetterties, E.L.**, **Stain, r.**, (1979). *Chem. Rev.*, 79, 479.
- [38] **Dotz, K.H.**, (1984) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 587.
- [39] **Kealy, T. J.**, **Pauson, P. L.**, (1951). *Nature*, 168, 1039.
- [40] **Dunitz, J. D.**, **Orgel, L. E.**, **Rich, R. A.**, (1956). *Acta Crystallgr.*, 9, 373.
- [41] **Schrock, Richard R.** *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349,41-53.
- [42] **Haines, L. M.**, **Stiddard, M. H. B.**, (1969). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12, 53.
- [43] **Braterman, P. S.**, (1975). *Metal Carbonyl Spectra* Akademik Pres, London.
- [44] **Purcell, K.F.**, **Kotz, J.C.**, **inorganik chemistry, Saunders W.B.**, (1977) New York.
- [45] **Bourrez, M.**, **Molton, F.**, **Chardon-Noblat, S.**, and **Deronzier,** A. (2011), *Angew. Chem.* 123,10077-10080.
- [46] a) **M. Aresta, A. Dibenedetto, Dalton Trans.** 2007, 2975-2992; b) C. Oleman, H. Li *ChemSusChem* 2008, 1, 385-391; c) M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 43-81.
- [47] **Landon, S. J.**, **Shulman, P. M.** and **Geoffroy, G. L.** (1985). Photoassisted Polymerization of Terminal Alkynes by W(CO)₆ Involving Catalyst Generation by an Alkyne to Vinylidene Ligand Rearrangment. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6739-6740.
- [48] **Herrmann, W. A.** (1982). Organometallic aspects of the Fischer-Tropsch Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 117-130.

- [49] **Anderson, R. B.** (1984). The Fischer-Tropsch Synthesis, *Academic Press*, London.
- [50] **Kaminsky, M. P., Winograd, N., Geoffroy, G. L. and Vannice, M. A.** (1986) Direct SIMS Observation of Methylidyne, Methylene, and Methyl Intermediates on a Nickel(III) Methanation Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1315-1316.
- [51] **Fischer, E. O. And Maasböl, A.**, 1964. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3, 580.
- [52] **Fischer, E. O. And Maasböl, A.**, 1967 *Chem. Ber.*, 100, 2445.
- [53] **Rothman, E. S., Hecht, S. S., Pfeffer, P. E. and Silbert, L. S.** (1972). Enol Ester XV. Synthesis of Highly Hindered Ester via Isopropenyl Ester Intermediates, *J. Org. Chem.*, 37, 3551-3552.
- [54] **Hudrlic, P. F. and Hudrlic, A. M.** (1973). Enol Acetates, Enol Ethers, and Amines by Mercuration of Acetylenes, *J. Org. Chem.*, 38, No.25, 4254-4258.
- [55] **Rotem, M. and Shvo, Y.** (1983). Addition of Carboxylic Acids to Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes. Vinyl Ester Formation, *Organometallics*, 2, 1689-1691.
- [56] **Mitsudo, T., Hori, Y., Yamakawa, Y. and Watanabe, Y.** (1987). Ruthenium-Catalyzed Selective addition of Carboxylic Acids to Alkynes. A Novel Synthesis of Enol Esters, *J. Org. Chem.*, 52, 2230-2239.
- [57] **Oji, W. S. Et al.** (2007). Activation of Propargylic Alcohols by Dimolybdenumtris(mu-thiolate) Complexes: Influence of The Substituents R in $\text{HC CCR}_2(\text{OH})$ -Vinylidene/Allenylidene transformation. Reactivity of Allenylidene Complexes, *Organometallic Chemistry*, 692 (24), 5351-5367.
- [58] **McDonald, F.E. and Gleason, M. M.** (1996). Asymmetric Synthesis of Nucleosides via Molybdenum-Catalyzed Alkynol Cycloisomerization Coupled with Stereoselective Glycosylations of Deoxyfuranose Glycals and 3-Amidofuranose Glycals. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6648-6659.
- [59] **McDonald, F. E. and Schultz, C. C.** (1994). Mechanism of Molybdenum Pentacarbonyl-Catalyzed Cyclization of Alkynols and Epoxyalkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9363-9364.
- [60] **Wakatsuki, Y., Yamazaki, H., Kumegawa, N., Satoh, T. and Satoh, J.** (1991). Regio- and Stereoselective Dimerization of Phenylacetylene to (Z)-1,4-Di-tert-butylbutatriene by Ruthenium(II) Catalysis Reaction Mechanism

- Involving Alkynyl-Vinylidene Coupling and Rearrangement of the Metal-Bound C4 Unit, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9604-9610.
- [61] **Bruneau, C. and Dixneuf, P. H.** (1999). Metal Vinylidenes in Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, 32, 311-323.
- [62] **Marşan H.** (2011) $M(CO)\{=C=CH(R)\}(NO)Tp^*$ ($M = Mo, W, R = H, Me, Pr, Ph$) Viniliden Komplekslerinin sentezi. *C.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü. (Doktora Tezi)*. 88s Sivas
- [63] **Schubert, U. and Grönen, J.** (1987). Vinylidene Complexes from 1-Chloro-1-(trimethylsilyl)alkenes and the Coupling of To Vinylidene Units at a Transition-Metal Centre, *Organometallics.*, 6, 2458-2459.
- [64] **Boland-Lussier, B. E., Churchill, M. R., Hughes, R. P. and Rheingold, A. L.** (1982). Synthesis and Characterization of Cationic Iron Vinylidene Compounds. Formation of C-H, C-N, and C-P Bonds and the X-ray Crystal Structure of $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)(PPh_3)\{C(PPh_3)=CH_2\}]^+BF_4^-$, *Organometallics*, 1, 628-634.
- [65] **Boland, B. E., Fam, S. A. and Hughes, R. P. Hughes.** (1979). Activation of Metal-Acyl Oxygen Aoms by Triflic anhydride: A Simple Synthetic Route to Reactive Cationic Vinylidene Complexes. *J. Organomet. Chem.*, 172, C29-C32.
- [66] **Mahe, R. and Dixneuf, P. H.** (1986). One-Step Synthesis of Vinyl Carbamates Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes via Addition of Carbon Dioxide and Amine to Terminal Alkynes, *Tetrahedron Letter*, 27, 6333-6336.
- [67] **Fournier, J., Bruneau, C., Dixneuf, P. H., Lecolier, S.** (1991). Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Symmetrical N,N^1 -Dialkylureas Directly from Carbon Dioxide and Amines, *J. Org. Chem.*, 56, 4456-4458.
- [68] **Rothman, E. S., Hecht, S. S., Pfeffer, P. E. and Silbert, L. S.** (1972). Enol Ester XV. Synthesis of Highly Hindered Ester via Isopropenyl Ester Intermediates, *J. Org. Chem.*, 37, 3551-3552.
- [69] **Hudrlic, P. F. and Hudrlic, A. M.** (1973). Enol Acetates, Enol Ethers, and Amines by Mercuration of Acetylenes, *J. Org. Chem.*, 38, No.25, 4254-4258.

- [70] **Rotem, M. and Shvo, Y.** (1983). Addition of Carboxylic Acids to Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes. Vinyl Ester Formation, *Organometallics*, 2, 1689-1691.
- [71] **Mitsudo, T., Hori, Y., Yamakawa, Y. and Watanabe, Y.** (1987). Ruthenium-Catalyzed Selective addition of Carboxylic Acids to Alkynes. A Novel Synthesis of Enol Esters, *J. Org. Chem.*, 52, 2230-2239.
- [72] **Doucet, H., Hofer, J., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H.** (1993). Stereoselective Synthesis of Z-Enol Ester Catalysed by [Bis (diphenylphosphino) alkane]bis (2-methylpropenyl) ruthenium Complexes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 850-851.
- [73] **Doucet, H., Martin-Vaca, B., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H.** (1995). General Synthesis of (Z)-Alk-1-ynyl Esters via Ruthenium-Catalyzed anti-Markovnikov trans-Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, *J. Org. Chem.*, 60, 7247-7255.
- [74] **Doucet, H., Derrien, N., Kabouche, Z., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H.** (1997). Powerful Control by Organoruthenium Catalysts of the Regioselective Addition to C1 or C2 of the Prop-2-ynyl ethers $C\equiv C$ Triple Bond, *J. Organomet. Chem.*, 551, 151-157.
- [75] **Collman, J. P. , Hegedus, L. S , Horton and Finke J.R. ,** 1987. in Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, 2ndn., University Science Books, Mill Valley, CA, and references therein.
- [76] **Butler, I. S. , Basolo F. And Pearson, R.G.** 1967, *Inorg. Chem.*, 6, 2074.
- [77] **Stephen J.W.** (September 1996) Acyl (Oxy) Carbene and Vinylidene Chemistry of Iron and Ruthenium Half-Sandwich Complexes *University of Sheffield Thesis* , 300s.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Serpil KAYA
Doğum Yeri ve Tarihi	Zara, 02.05.1975
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	H.M. Sabancı Anadolu Lisesi 58010 Sivas
E-posta Adresi	sersude@hotmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 1992
Lisans	Gazi Üniversitesi, 1996
Yüksek Lisans	

İş Tecrübesi

MEB 'de Öğretmenlik 1996 -