

**$M(CO)\{=C=CH(R)\}(NO)Tp^*$
(M = Mo, W, R = H, Me, Pr, Ph)
VİNİLİDEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

HALİS MARŞAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2011**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**$M(CO)\{=C=CH(R)\}(NO)Tp^*$
(M = Mo, W, R = H, Me, Pr, Ph)
VİNİLİDEN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ**

HALİS MARŞAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. CEMAL KAYA**

**SİVAS
2011**

Bu alışma Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Refik ÖZKAN	_____
ye	Prof. Dr. Cemal KAYA	_____
ye	Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR	_____
ye	Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ	_____
ye	Y. Doç. Dr. Duran KARAKAş	_____

ONAY

Bu tez çalışması, / /2011 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri yeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24-09-2008 tarihli ve 9 sayılı toplantısında kabul edilen Fen/Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan sevgili ablam Güngör e...

ÖZET

$M(CO)\{=C=CH(R)\}(NO)Tp^*$ (M = Mo, W, R = H, Me, Pr, Ph) VİNİLİDEN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Halis MARŞAN

Doktora tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Cemal KAYA

2011, 90+xiii sayfa

Bu çalışmanın amacı, tungsten viniliden ve molibden viniliden komplekslerini sentezlemektir. Bu amaçla, uygun ligandlar ve $M(CO)_6$ dan başlanarak $M(CO)_2((NO)Tp^*)$ (M = Mo, W) kompleksleri sentezlendi. Tetrahidrofuran içinde $M(CO)_2(NO)Tp^*$ komplekslerine, RLi (MeLi, EtLi, BuⁿLi, PhCH₂Li) ilave edildiğinde, anyonik $[M(CO)\{CO(R)\}(NO)Tp^*]^-$ komplekslerini vermektedir. Anyonik $[M(CO)\{CO(R)\}(NO)Tp^*]^-$ komplekslerine TMEDA ve Cl₃COOCl ilave edildiğinde beklenen $M(CO)\{=C=CH(R)\}(NO)TP^*$ (R = H, Me, Pr, Ph) kompleksleri elde edilmiştir.

Bu sentezlenen viniliden komplekslerinin yapıları, elemental analiz verileri, IR spektrumları, Kütle spektrumları, ¹H NMR spektrumları ve ¹³C NMR spektrumları kullanılarak belirlendi.

Deneysel sonuçlar, tungsten viniliden komplekslerinin benzerleri molibden viniliden komplekslerinden daha kararlı olduğunu gösterdi. Sentezlenen bu viniliden kompleksleri çözelti fazında havaya karşı çok duyarlı olmasına karşın, katı fazda oldukça kararlıdır. Bu nedenle tüm reaksiyonlar azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

Viniliden, tek ve çok merkezli komplekslerde ligand olarak yaygın olmasına karşın, günümüze dek, nötr viniliden kompleksleri, özellikle de VIB grubu metal viniliden kompleksleri ve viniliden komplekslerinin sentezleme metotları literatürde son derece azdır.

Bu çalışmada, viniliden komplekslerinin sentezlenmesi için yeni bir yol bulundu. Bu yol, açiloksi karben komplekslerinin iki özeliği ile ilgilidir. Birincisi, karben karbon atomuna α-pozisyonundaki bir asidik protonun olmasıdır. İkincisi, karben karbon atomunda açiloksi ayrılan grubun olmasıdır. Sonuçlar ve tartışma bölümünde tartışıldığı

üzere, reaksiyonun mekanizması, α pozisyonundaki asidik protonun baz yoluyla koparılması ve açiloksi ayrılan grubun ayrılmasıyla oluştuğu kabul edilir. Bu viniliden komplekslerinin oluşumu, kabul edilebilir iki farklı yol takip ederek oluşabilir. Birinci yol, ilk olarak baz (TMEDA) yoluyla karben karbonundaki R grubundan asidik protonun koparılmasıyla anyonik σ -vinil kompleksi olur ve ikinciye, anyonik σ -vinil kompleksinden açiloksi ayrılan grubun ayrılmasıyla viniliden kompleksleri olur. İkinci yol, önce karben karbonundan asetat anyonunun ayrılmasıyla katyonik karbinin oluşması ve ikinciye katyonik karbindeki R grubundan asidik protonun baz yoluyla koparılmasıyla sentezlenen viniliden kompleksleri oluşur. Viniliden komplekslerine dönüşüm basamakları o kadar hızlıdır ki, hangi yolu takip ettiğini belirlemek mümkün değildir. Bu deneysel sonuçlar, viniliden komplekslerinin elde edilmesinde, karben karbonundaki açiloksi ayrılan grubun ve karben karbonuna α -konumundaki asidik protonun çok önemli olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: molibden kompleksler, tungsten kompleksler, viniliden kompleksler,

ABSTRACT

SYNTHESIS OF $M(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$

(M = Mo, W, R = H, Me, Pr, Ph)

VINYLIDENE COMPLEXES

Halis MARŞAN

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry,

Supervisor: Prof. Dr. Cemal KAYA

2011, 90+xiii pages

The aim of this study is synthesis of molybdenum vinylidene complexes and tungsten vinylidene complexes. For this purpose, $M(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ (M = Mo, W) complexes were synthesised from $M(\text{CO})_6$ and appropriate ligands. $M(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ was reacted with RLi (MeLi, EtLi, Bu^nLi , PhCH_2Li) in tetrahydrofuran to give the anionic complexes $[M(\text{CO})\{\text{C}=\text{O}(\text{R})\}(\text{NO})\text{Tp}^*]^-$. Addition of TMEDA and Cl_3CCOCl to the anionic complexes $[M(\text{CO})\{\text{C}=\text{O}(\text{R})\}(\text{NO})\text{Tp}^*]^-$ gave the expected vinylidene complexes $M(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{R}^1)\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ ($\text{R}^1 = \text{H, Me, Pr, Ph}$).

The structure of these synthesised vinylidene complexes were identified by using elemental analysis data, IR spectra, Mass spectra, ^1H NMR spectra and ^{13}C NMR spectra.

The experimental results showed that the tungsten vinylidene complexes are more stable than molybdenum vinylidene complexes analogues. These vinylidene complexes are very air-sensitive in solution but very stable at solid state. For this reason, all reactions were performed under a nitrogen atmosphere.

Although vinylidene is now widespread as ligand in mono and poly nuclear complexes, up to now, directly synthesised neutral vinylidene complexes, especially VB metal vinylidene complexes and synthesis methods of vinylidene complexes are still very rare in literature.

In this study a new method was found for synthesis of vinylidene complexes. This method is related to two properties of acyloxy carbene complexes. The first is the presence of an acidic proton at a position α -to the carbene-carbon atom. The second is presence of the acyloxy leaving group at the carbene-carbon atom. As discussed in results and discussion, the reaction mechanism is assumed to be that the α -proton is

deprotonated by the base and acyloxy group is eliminated. The formation of these vinylidene complexes may proceed two different reasonable ways. The first way is that initially loss of the acidic proton from the R group at the carbene-carbon atom by the base (TMEDA) to form an anionic σ -vinyl complex and secondly loss of the acetate from anionic σ -vinyl complex then leads to the vinylidene complexes. The second way is that initially loss of the acetate anion from the carbene-carbon atom to form a cationic carbene and secondly loss of the acidic proton from the R group at the cationic carbene then gives to the synthesised vinylidene complexes. As the rearrangement stage of the reaction to give the vinylidene complexes is so fast, the determination of which path to follow is not possible. These experimental results show that the acyloxy leaving group at the carbene-carbon atom and α -acidic proton at a position α -to the carbene-carbon atom are very important to obtain the vinylidene complexes.

Keywords: molybdenum complexes, tungsten complexes, vinylidene complexes

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım sayın Prof. Dr. Cemal KAYA ya, moleküllerin çiziminde ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ a ve bazı literatür temininde yardımlarını aldığım sayın Doç. Dr. Talat YALCIN a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

İTHAF	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER	ix
ŞEMALAR	x
TABLolar	xii
KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Organometalik bileşikler	1
1.2. Metal karboniller	2
1.3. Nitrosil kompleksleri	3
1.4. Karben kompleksleri	4
1.5. Karbin (alkilidin) kompleksleri	5
1.6. Alken kompleksleri	5
1.7. Alkin kompleksleri	6
1.8. Viniliden kompleksleri	7
1.8.1. Viniliden komplekslerinin sentezleme yolları	9
1.8.1.1. α -Vinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	9
1.8.1.2. Karbin komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	10
1.8.1.3. Açıl komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	10
1.8.1.4. Metal asetilenürlerden viniliden komplekslerinin sentezi	11
1.8.1.5. σ -Vinilmagnezyumbromürden viniliden komplekslerinin sentezi	11
1.8.1.6. Uç alkinlerden viniliden komplekslerinin sentezi	12
1.9. Neden viniliden kompleksleri çalışıldı?	13
1.9.1. Polimerleşmede viniliden komplekslerinin önemi	13
1.9.2. Uç alkinlerin dimerleşmesi	16
1.9.3. Organik moleküllerin sentezi	19
1.9.3.1. Viniliden karbamatlar ve üreaların sentezi	19
1.9.3.2. (Z)-Alkenil esterlerin seçici sentezi	22
1.9.3.3. alk-1-en-1-il eterlerin ve furanların sentezi	24
1.9.3.4. Allilik alkoller ile aklilerin seçici birleşmesi yoluyla doymamış ketonların sentezi	26
1.9.3.5. C-C bağ oluşumu: (nükleofilik karbonların bağ içi katılımı)	28
1.9.4. Fischer-Tropsch eaksiyonlarında ara ürün olarak viniliden kompleksleri	28
1.10. Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) ın bir ligand olarak kullanılma nedeni	32
1.10.1. Sterik faktörler	33
1.10.2. Elektronik faktör	34
1.11. Tezin amacı	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	36
2.1. Genel işlemler	36
2.2. Deneysel kısım	36

Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) sentezi	36
Mo(CO) ₂ (NO)Tp* sentezi	37
W(CO) ₂ (NO)Tp* sentezi	37
Mo(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* sentezi	38
W(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* sentezi	39
Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* sentezi	39
W(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* sentezi	40
Mo(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* sentezi	41
W(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* sentezi	41
Mo(CO)=C=CH(Ph)}(NO)Tp* sentezi	42
W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* sentezi	43
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
3.1. Nötral viniliden kompleksleri	44
3.1.1. Mo(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* (3.3) ve W(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* (3.6)	44
3.1.2. Reaksiyon mekanizması	47
3.1.3. Spektroskopik özellikler	50
3.2. Metil süstitüe viniliden kompleksleri M(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp*, [M = Mo(3.26), M = W(3.27)]	54
3.2.1. Metil süstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri M(CO){=C=CH(Me)}Tp*, [M = Mo(3.26), M = W(3.27)]	55
3.3. Propil süstitüe viniliden kompleksleri, M(CO){=C=CH(Pr)}Tp*, [M = Mo(3.30), M = W(3.31)]	62
3.3.1. Propil süstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri, M(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp*, [M = Mo(3.30), M = W(3.31)]	63
3.4. Fenil süstitüe viniliden kompleksleri, M(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp*, [M = Mo(3.36), M = W(3.37)]	68
3.4.1. Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri, M(CO){=C=CH(Ph)}(NO)TP*, [M = Mo(3.36), M = W(3.37)]	70
3.5. Sonuç	78
KAYNAKLAR	79

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Metal karbonil bağlanmasında σ ve π bağının oluşumu	3
Şekil 1.2. NO ligandının metale bağlanma şekilleri	3
Şekil 1.3. Singlet (Fischer) karben komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu	4
Şekil 1.4. Triplet (Schrock) karbende σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmesi	4
Şekil 1.5. Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmesi	5
Şekil 1.6. Metal-alken σ ve π bağının oluşumu	6
Şekil 1.7. Viniliden komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu	8
Şekil 1.8. Tp ve Tp* ın yapıları	33
Şekil 1.9. Bazı ligandların koni açıları	33
Şekil 3.1. (a) $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$, (b) $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ komplekslerinin ^1H NMR spektrumları	57
Şekil 3.2. Viniliden kompleklerinin olası yönelmeleri	58
Şekil 3.3 $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27) viniliden komplekslerinin izomer yapıları	59
Şekil 3.4. $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.31) Viniliden kompleksinin izomer yapıları	64
Şekil 3.5. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin CH_2Cl_2 içinde IR spektrumu	71
Şekil 3.6. (a) $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ ve (b) $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ komplekslerinin ^1H NMR spektrumları	73
Şekil 3.7. Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin izomer yapıları	74

ŞEMALAR

Şema 1.1. Karbin kompleksinin sentezi	5
Şema 1.2. Viniliden-asetilen dönüşümü	7
Şema 1.3. σ -Vinil-metal komplekslerinden viniliden kompleksi oluşumu	9
Şema 1.4. σ -alkenil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	9
Şema 1.5. Klorovinilsilandan viniliden kompleksinin sentezi	10
Şema 1.6. Karbin komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezlenmesi	10
Şema 1.7. Açıl metal kompleks türevlerinden oksijen koparılması yoluyla viniliden komplekslerinin sentezi	11
Şema 1.8. Alkinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	11
Şema 1.9. Vinilmagnezyumbromürden viniliden komplekslerinin sentezi	11
Şema 1.10. Alkinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi	12
Şema 1.11. Asetilenin polimerleşmesi	14
Şema 1.12. Fonksiyonel gruplar içeren norborenin polimerleşmesi	15
Şema 1.13. Rutenyum katalizleri yoluyla norborenin polimerleşmesi	15
Şema 1.14. Uç alkinlerin dimerleşmesi	16
Şema 1.15. Uç alkinlerin dimerleşmesi ve başlatıcı örnekler	17
Şema 1.16. Uç alkinlerin dimerleşmesi	18
Şema 1.17. Enin ve bütatrienin oluşumu	19
Şema 1.18. Elektrofiller ve nükleofiller ile viniliden kompleksinin reaksiyonu	20
Şema 1.19. Amonyum karbamatlardan fonksiyonel alkenlerin sentezi	21
Şema 1.20. Karbondioksitten fonksiyonel alkenlerin oluşumu	21
Şema 1.21. Karbondioksitten ürea sentezi	22
Şema 1.22. Alk-1-en-il esterlerin sentezi	22
Şema 1.23. Karboksilik asit ve uç alkinlerden (z)-alk-1-en-1-il esterlerin sentezi	23
Şema 1.24. Karboksilik asitler ve uç alkinlerden (E)-enaminler ve α -siyanoesterlerin sentezi	24
Şema 1.25. 2-Fenil-pent-4-en-1-al ve allil β -stiril eter sentezi	25
Şema 1.26. Metal okzakarbenlerin sentezi	25
Şema 1.27. Uç alkinlerden ve alilik alkollerden doymamış ketonların sentezi	26
Şema 1.28. Asetilenler ve alilik alkollerden rozefuranın sentezi	27
Şema 1.29. 1-Buten-3-ol ile fenilasetilenden 3-metil-1-fenil-4-penten-2-on un sentezi	27
Şema 1.30. Benzofuranların sentezi	28
Şema 1.31. Karbit, μ -metin ve metilenin oluşumu	28
Şema 1.32. Metilen ile yüzey karbon atomunun birleşmesinden oluşan yüzey viniliden	29
Şema 1.33. Yüzey viniliden ile metilenin birleşmesinden zincir büyümesi	29
Şema 1.34. Model komplekste vinil-metilen birleşmesi	30
Şema 1.35. Fischer-Tropsch polimerleşme reaksiyonunun postulat mekanizması	31
Şema 1.36. σ -Vinil oluşumu	31
Şema 1.37. Hidridin vinilidene göçüş mekanizması	32
Şema 1.38. KBH_4 ve pz den Tp ligandının sentez	33
Şema 1.39. Sterik etkinin fazla ve az olduğu anyonların alkillenmesi	34
Şema 2.1. Tp^* Ligandının sentezi	36
Şema 2.2. $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	37
Şema 2.3. $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	37

Şema 2.4. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	38
Şema 2.5. $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	39
Şema 2.6. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	39
Şema 2.7. $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	40
Şema 2.8. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	41
Şema 2.9. $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	41
Şema 2.10. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	42
Şema 2.11. $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksinin sentezi	43
Şema 3.1. Sübstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi	45
Şema 3.2. Demir viniliden kompleksinin sentezi	46
Şema 3.3. Renyum viniliden kompleksinin sentezi	46
Şema 3.4. Anyonik karben oluşumu	47
Şema 3.5. Sübstitüe olmamış molibden viniliden kompleksinin sentezi	48
Şema 3.6. Sübstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi	48
Şema 3.7. Sübstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi	49
Şema 3.8. Rutenyumkarben kompleksi ile TMEDA nin reaksiyonu	49
Şema 3.9. Açıloksi karben ve viniliden komplekslerinin sentezi	50
Şema 3.10. Metil sübstitüe viniliden komplekslerinin sentezi	54
Şema 3.11. Propil sübstitüe viniliden komplekslerinin sentezi	62
Şema 3.12. Fenil sübstitüe rutenyum kompleksinin sentezi	68
Şema 3.13. Fenil sübstitüe viniliden komplekslerinin sentezi	69
Şema 3.14. Fenil sübstitüe viniliden komplekslerinin rezonans yapıları	70

TABLOLAR

Tablo 1.1. Organometalik bileşiklerin sınıflandırılması	1
Tablo 3.1. Komplekslerin IR spektrumları	52
Tablo 3.2. Komplekslerin fiziksel verileri	52
Tablo 3.3. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.6) Komplekslerinin NMR spektrumları	53
Tablo 3.4. Komplekslerin IR Spektrumları	60
Tablo 3.5. Komplekslerin fiziksel verileri	60
Tablo 3.6. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27) komplekslerinin NMR spektrumları	61
Tablo 3.7. Komplekslerin IR Spektrumları	65
Tablo 3.8. Komplekslerin fiziksel verileri	65
Tablo 3.9. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.30) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.31) komplekslerinin NMR spektrumları	66
Tablo 3.10. $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ komplekslerinin CH_2Cl_2 içinde IR frekansları	71
Tablo 3.11. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{R})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ komplekslerinin CH_2Cl_2 içinde IR frekansları	71
Tablo 3.12. Komplekslerin IR spektrumları	75
Tablo 3.13. Komplekslerin fiziksel verileri	75
Tablo 3.14. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.36) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.37) komplekslerinin NMR spektrumları	76

KISALTMALAR

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
THF	Tetrahidrafuran
TMEDA	Tetrametiletildiamin
M	Metal
L	Ligand
R	Süstituent
E	Elektrofil
N	Nükleofil
Me	Metil
Et	Etil
Bu	Butil
Ph	Fenil
Pr	Propil
Py	Pridin
dppb	Difenilfosfinobütan
dppe	Difenilfosfinoetan
Cod	Siklooktadien
Cot	Siklooktatrien
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	İnfrared

1. GİRİŞ

1.1 Organometalik bileşikler

Organometalik kimya, birçok tanımı olmasına karşın organometalik bileşiklerin kimyası olarak tanımlanabilir. En az bir metal-karbon (M-C) bağı içeren bileşikler, organometalik bileşikler olarak adlandırılmasına rağmen, merkezi atomları metal olmayan organoarsenik, organosilisyum ve organobor gibi bileşikler de organometalik bileşikler sınıfında kabul edilir. Ayrıca, O₂, N₂, NO ve PR₃ gibi merkezi atoma O, N ve P üzerinden bağlanan ve metal-karbon (M-C) bağı içermeyen bileşikler de organometalik bileşikler olarak kabul edilir. Organometalik bileşikler koordinasyon bileşikleri gibi kompleks bileşikler veya doğrudan kompleksler olarak adlandırılırlar. Bazı organometalik bileşiklerde, ligandlar σ -karakterli moleküler orbitallerdeki elektronları metalin boş orbitaline vererek metale bağlanırlar. Böyle bağlı bileşiklere σ -bağlı kompleksler denir. Bunlara karbonil, nitrozil, alkil ve alkiliden kompleksleri örnek verilebilir. Alken, alkin, siklopentadienil gibi ligandlar merkezi atom ile π -elektronları üzerinden etkileşme yaparlar. Böyle ligandların komplekslerine ise π -bağlı kompleksler denir.

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

Tablo 1.1 Organometalik bileşiklerin sınıflandırılması

σ – bağlı kompleksler	π -bağlı kompleksler
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	

Paris askeri eczacısı Cadet 1760 yılında kobalt tuzlarıyla mürekkep sentezlemeye çalışırken kobalt minerali içinde arsenik içermesi nedeniyle As₂O₃ ile CH₃COOK tepkimesi sonucu Cadet'in sıvı dumanı (Cadet's fuming liquid) olarak adlandırılan ve

ilk organometalik bileşik olarak bilinen $[(CH_3)_2As]_2O$ kompleksini sentezlemiştir [1]. 1827 de Zeise, Zeise tuzu olarak adlandırılan ve $K[PtCl_3(C_2H_4)].H_2O$ formülüne sahip ilk olefin kompleksini sentezlemiştir [2]. 1848 de ise ilk alkil kompleksleri $Zn(C_2H_5)I$ ve $Zn(C_2H_5)_2$ Frankland tarafından sentezlenmiştir [2].

1867 de ilk metal karbonil kompleksi olan $[PtCl_2(CO)_2]$ elde edilmiş, 1890 da Mond tarafından $Ni(CO)_4$ kompleksi sentezlenmiştir [3]. $Ni(CO)_4$ ün endüstride uygulama alanı bulmasından sonra metal karbonil bileşiklerinin sentezi hızlanmıştır.

1900 lü yıllarda Grignard, organik ve organometalik sentezlerde nükleofil olarak kullanılan ve Grignard reaktifleri olarak bilinen alkilmagnezyum bileşiklerini $RMgX$ sentezlemiştir [4].

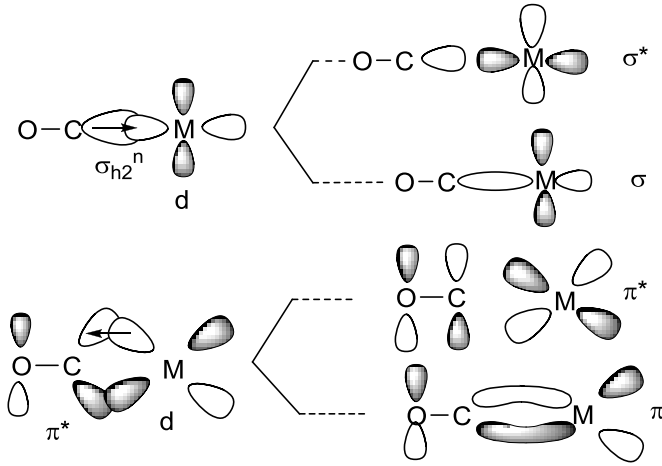
İlk organometalik bileşik olan ‘Cadet’in sıvı dumanı’ nın 1760 yılında sentezinden sonra 1950 li yıllara gelinceye kadar organometalik kimyada gelişmeler son derece yavaş olmuştur. X-ışınları kırınımı, Raman ve NMR spektroskopisi gibi günümüzde yaygın olarak kullanılan analiz tekniklerinin kullanılıyor olmaması buna neden gösterilebilir. Günümüzde ise, analiz tekniklerinin gelişmesi, organometalik bileşiklerin katalizör olarak kullanılması ve bağ kuramının gelişimine katkıda bulunması gibi nedenler organometalik kimyayı önemli kılmakta ve gelişmeye açık olduğunu göstermektedir.

1.2 Metal karboniller

İçinde CO ligandının bulunduğu kompleksler, metal karboniller veya karbonil kompleksleri olarak adlandırılırlar. Karbonil kompleksleri organometalik kimyada çok karşılaşılan bileşiklerdir. Metal karboniller, içerdikleri merkezi atom sayısına göre tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki guruba ayrılırlar. Tek çekirdekli metal karbonillere $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$ ve $W(CO)_6$, çok çekirdeklilere ise $Co_2(CO)_8$, $Fe_2(CO)_9$ ve $Os_4(CO)_{16}$ örnek verilebilir.

Tek çekirdekli karbonil komplekslerinde CO, metale sadece uç bağlama yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç ve/veya köprü bağlanma yapmaktadır.

CO ligandının elektron konfigürasyonu $(\sigma_{h1}^n)^2 (\sigma_h)^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_{h2}^n)^2$ şeklindedir. Şekil 1.1 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].

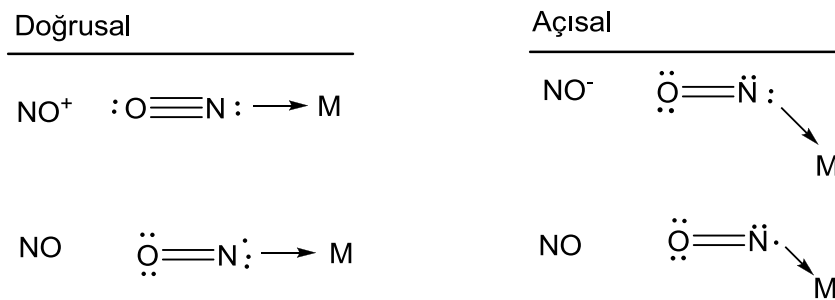


Şekil 1.1 Metal karbonil bağlanmasında σ ve π bağının oluşumu

1.3 Nitrosil kompleksleri

Nitrosonyum iyonu NO^+ 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 bir ligandır. Genellikle nitrosil kompleksleri katılma (associative) mekanizmasıyla reaksiyona girerken, karbonil kompleksleri ayrılma (dissociative) mekanizması yoluyla reaksiyona girerler. Bu, iki kompleks türü arasındaki en belirgin farktır.

Şekil 1.2 de görüldüğü gibi, NO ligandı metale doğrusal ve açısallarda olmak üzere iki şekilde bağlanır [5]. 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. Açısall NO ligandında ise N, sp^2 hibritleşmesi yaparak, NO^- şeklinde iki elektron, NO şeklinde olduğunda da metale bir elektron vererek σ -bağı oluşturur.

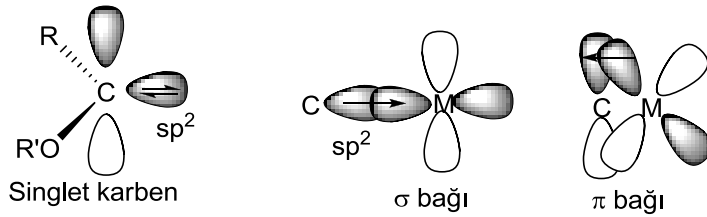


Şekil 1.2 NO ligandının metale bağlanma şekilleri

1.4 Karben kompleksleri

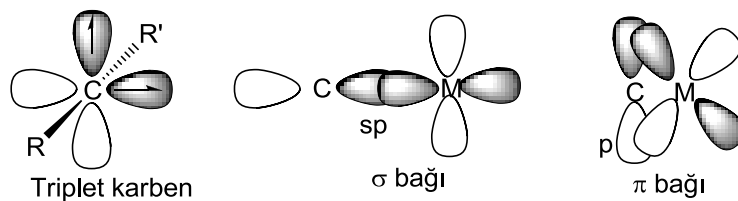
Metale çift bağ ile bağlanan, karbon üzerinde iki süstitüenti olan ve $L_nM=C(R)R'$ formülü ile gösterilen bileşiklere karben kompleksleri adı verilir. İlk karben kompleksi 1964 yılında Fischer ve Maasbör tarafından sentezlenmiştir [6]. Daha sonraki yıllarda karben komplekslerinin sentezi artmış ve günümüze dek çok sayıda karben kompleksleri sentezlenmiştir.

Karben, $R-C-R'$ grubuna verilen addır. Karben karbonunun hibritleşme türüne göre bazen singlet karben, bazende triplet karben oluşur. Singlet karbenlerde karben karbonuna O, N ve S gibi heteroatomlar bağlıdır. İlk defa Fischer tarafından sentezlendiği için Fischer karbenler olarak bilinen karbenler singlet karbenlerdir. Fischer karbeninin karbon atomu sp^2 hibridi yapmıştır. Hibride katılmayan boş bir p orbitali vardır. Fischer karbenin metale bağlanmasında, Şekil 1.3 te görüldüğü üzere elektron çifti içeren sp^2 hibrit orbitali metalin boş d orbitaline elektron çiftini vererek bir σ -bağı oluşturur. Geri bağlanma ise metalin dolu d orbitalinden karben karbonunun boş p orbitaline elektron verilmesinden oluşur.



Şekil 1.3 Singlet(Fischer) karben komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu

Triplet karbende ise karbon atomunun hibritleşmesi sp dir. İki sp hibrit orbitali bağ yapmıştır. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali birer elektron içerir. Şekil 1.4 te görüldüğü gibi metalin iki yarı dolu d orbitali ile karbenin iki yarı dolu p orbitali σ ve π bağlarını oluştururlar.

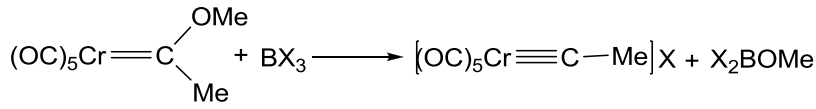


Şekil 1.4 Triplet (Schrock) karbende σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmeleri

İlk triplet karben kompleksi Schrock tarafından 1974 yılında $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)\text{Cl}_2$ ile $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ tepkimesinden elde edilen $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$ kompleksidir [7]. İlk triplet karben kompleksini Schrock sentezlediğinden dolayı triplet karben komplekslerine Schrock karben kompleksleri denir.

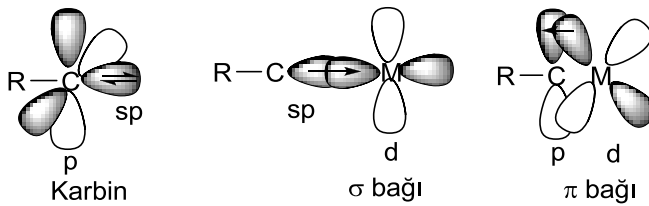
1.5 Karbin (Alkilidin) kompleksleri

En az bir $\text{M}=\text{C}$ üçlü bağı içeren organometalik bileşiklere karbin ya da alkilidin kompleksleri denir. İlk karbin kompleksi 1975 te Fischer ve Schubert tarafından Şema1.1 deki tepkime ile sentezlenmiştir.



Şema 1.1 Karbin kompleksinin sentezi

$:\dot{\text{C}}-\text{R}$ grubuna karbin ya da alkilidin grubu denir. Karbin karbonunun hibritleşme türü sp dir. Karbin komplekslerinde karbin ligandı nötr ya da katyonik vericidir. Katyonik olduğunda karbinin hibrit orbitallerinden biri $\text{C}-\text{R}$ bağı oluşturur, diğeri ise yalın çift bulundurur. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali ise boştur. Metal-karbin bağlanmasında merkezi atomun d orbitali ile sp hibrit orbitalinin örtüşmesinden σ bağı, 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 1.5 te verilmiştir.

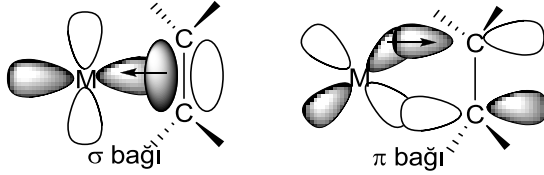


Şekil 1.5 Karbin komplekslerinde σ ve π bağının oluşumunda orbital örtüşmesi

1.6 Alken kompleksleri

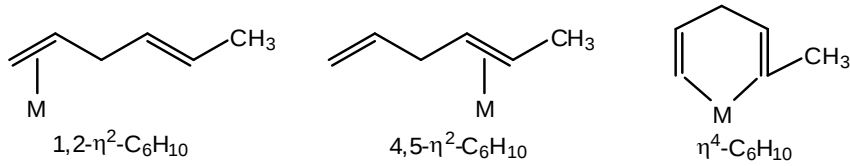
Daha önce belirtildiği gibi ilk alken kompleksi 1827 de Zeise tarafından sentezlenen $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]$ dir[2]. Alkenler π bağ elektronlarını metale vererek kompleks oluştururlar. Bu nedenle alken kompleksleri π bağlı kompleksler sınıfına dahil edilir.

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 ligant olarak davranır. Bu bağlanma Şekil 1.6 da verilmiştir. Bu örtüşme modeli Dewar-Chatt-Duncanson modeli olarak bilinir.



Şekil 1.6 Metal-alken σ ve π bağının oluşumu

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

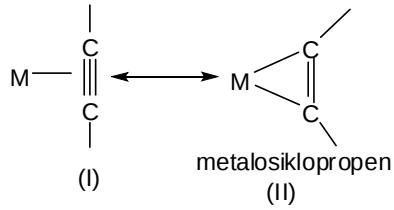


1,3-bütadien molekülünün cis ve trans olmak üzere iki izomeri vardır. 1,3-bütadien genellikle cis yapı ile metale bağlanır ve 4 elektron verici olarak davranır. π elektronlarının delokalizasyonu nedeniyle η^4 -C₄H₆ nın bağlanması iki şekilde gösterilir. İkinci bağlanmada delokalizasyon vurgulanmıştır.



1.7 Alkin kompleksleri

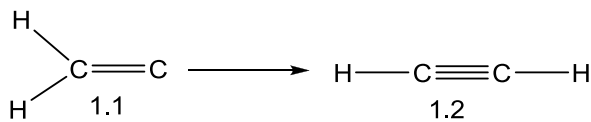
Alkinlerin ligant olarak davranışı alkenlerinkine benzer. Alkin iki π bağı içerir. Kimi komplekslerde bir π bağının elektronlarını kimilerinde ise iki π bağının elektronlarını metale verir. Alkin karbonu alken karbonuna göre daha elektronegatif olduğundan alkin daha güçlü π alıcı ligant olarak davranır. Alkinin bir 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.

1.8 Viniliden kompleksleri

Kararsız geçiş türlerinin, geçiş metallerine koordine olarak kararlı hale geldikleri anlaşılmış ve bunların ara ürün olarak kimyasal davranışları model oluşturmıştır [8]. Araştırmacılar, yıllardır metal kompleksleri kullanarak bu modelleme çalışmalarını yüzey kimyasına genişletmişlerdir. 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 [9]. En basit doymamış karben olan viniliden, Şema 1.2 de görüldüğü gibi 1,2 hidrojen göçü çok hızlı olduğundan hiçbir zaman direk olarak gözlenememiştir [10].

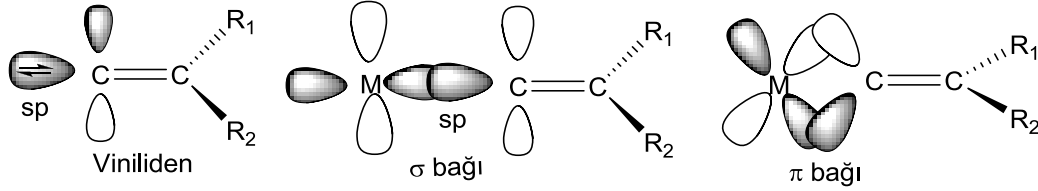


Şema 1.2 Viniliden-asetilen dönüşümü

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 [11]. Viniliden, asetilenin kararsız bir tautomeri olmasına rağmen, metale koordine olarak kararlı hale getirilebilir [8]. İlk viniliden kompleksi, 1966 yılında difenil keten ile $Fe(CO)_9$ un reaksiyonundan elde edilmiştir [12]. Altı yıl sonra da nötral tek çekirdekli $Mo\{(Cl)C=C(CN)_2\}(PPh_3)_2(C_5H_5)$ kompleksi sentezlenmiştir [13]. Daha sonraki yıllarda adım adım viniliden komplekslerinin sentezlenme yolları keşfedilmiştir. Bunlar

uç alkinlerin viniliden komplekslerine dönüşmesi yoluyla [14, 15, 16] veya metal σ -asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesi yoluyla oluşturulmuştur [17].

Viniliden, α -karbonundaki hibrit orbitalinde bulunan bir elektron çiftini metalin boş bir orbitaline vererek bir σ -bağı oluşturur. Şekil 1.7 de görüldüğü gibi metalin dolu orbitalindeki bir elektron çiftini vinilidenin boş p orbitaline vererek π -bağı oluşur [10].



Şekil 1.7 Viniliden komplekslerinde σ ve π bağının oluşumu

$MnL(CO)_2(C_5H_5)$ 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 [10].



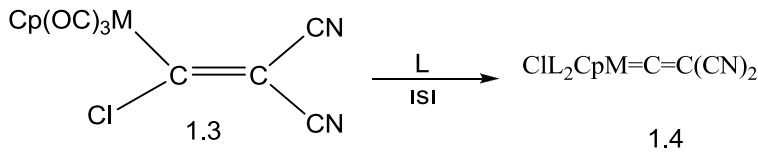
Viniliden ligandının π -alıcı yeteneğinin yüksekliği, metal-karbon bağının kısalmasına neden olmaktadır. Viniliden kompleksindeki metal-karbon bağı metal karbendeki ve metal alkildendeki metal-karbon bağından daha kısadır. Teorik çalışmalar, viniliden komplekslerinde metal-karbon bağının derecesinin iki ile üç arasında olduğunu göstermiştir [18]. Viniliden ligandı ile $[Fe(CO)_2(\eta-C_5H_5)]^+$, $Mn(CO)_2(C_5H_5)$ ve $[Fe(PH_3)_2(C_5H_5)]^+$ kısımları arasındaki orbital etkileşme hesaplamaları, viniliden ligandındaki α -karbonunun boş p orbitali ile metalin a'' simetrlili orbitali arasında maksimum bir etkileşmenin bulunduğunu göstermiştir [19]. 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 $ML_2(\eta-C_5H_5)$ kısmının simetri düzlemi birbirlerine dik olmaktadır. Viniliden ligandının simetri düzlemi, $ML_2(\eta-C_5H_5)$ kısmının simetri düzlemine dik olmasına rağmen teorik çalışmalar, metal-viniliden bağı için rotasyon enerjisinin 15 kJmol^{-1} olduğunu göstermektedir [19]. Bu rotasyon enerji engeli, katı halde sterik etkinin viniliden ligandının yönelmesini engelleyecek büyüklükte olmadığı anlamını taşır.

1.8.1 Viniliden komplekslerini sentezleme yolları

Viniliden kompleksleri değişik yollardan sentezlenebilir. Günümüze kadar viniliden komplekslerinin sentezleniş yolları aşağıda verilmektedir.

1.8.1.1 σ -Vinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

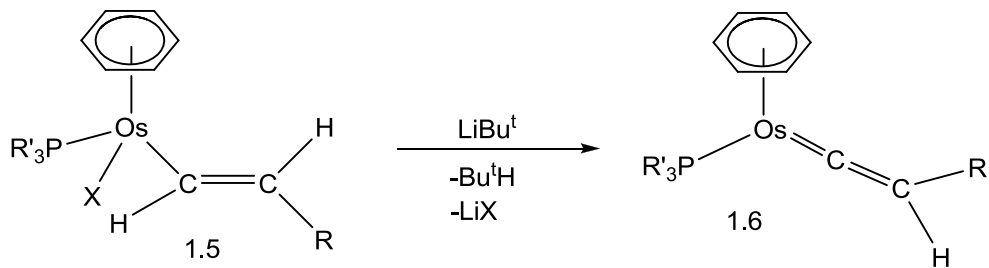
Şema 1.3 de görüldüğü üzere, VIB gurubu metallerinin σ -klorovinil kompleksleri ile tersiyer fosfin, fosfit, arsin veya stilbinlerin ısıtılması yoluyla viniliden kompleksleri sentezlenebilir [13].



M: Mo, W, L: PPh₃, PMe₂Ph, P(OMe)₃, P(OEt)₃, P(OPh)₃, AsPh₃, SbPh₃

Şema 1.3 σ -Vinil-metal komplekslerinden viniliden kompleksi oluşumu

Bu mekanizmada, L₂M(Cl){=C=C(CN)₂}(C₅H₅) viniliden kompleksinin, α -kloroalkenil ligandından klor atomunun metalin merkezine göçmesi ve karbonil ligandlarıyla bir fosfin ligandının yer değiştirmesi sonucu oluştuğunu önerilmiştir. Benzer olarak, şema 1.4 te olduğu gibi alkenil ligandındaki α -hidrojen atomunu kuvvetli baz kullanarak uzaklaştırılması yoluyla da viniliden kompleksi sentezlenmektedir [20].

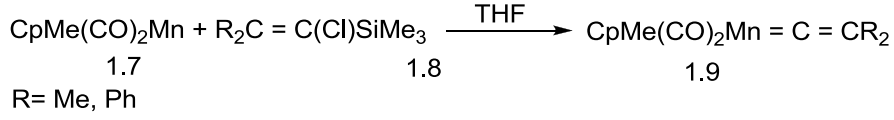


R'₃P = PPr₃, R = Ph, X = Cl
R'₃P = PMeBu^t₂, R = Buⁿ, X = Cl
R'₃P = PMeBu^t₂, R = Ph, X = I
R'₃P = PMeBu^t₂, R = Tol, X = I

Şema 1.4 σ -alkenil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

Bu reaksiyon mekanizmalarıyla ilgili olan bir diğer viniliden sentezi ise, metal karbonil kompleksi ile 1-kloro-1(trimetilsilil) alkenin ısıtılmasıyla yükseltgen katılma mekanizması üzerinden klorovinilsilan, metalin merkezine yerleşir, indirgen ayrılma

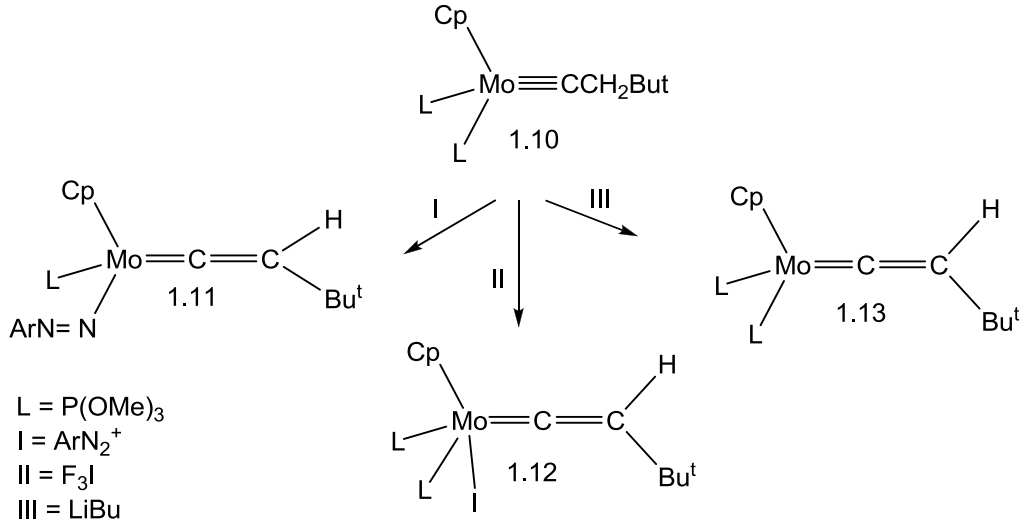
yoluyla Me₃SiCl ayrılarak Şema1.5 te görüldüğü üzere bir viniliden kompleksi oluşur [21].



Şema 1.5 Klorovinilsilandan viniliden kompleksinin sentezi

1.8.1.2 Karbin komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

Bazı molibden karbin komplekslerinden proton koparılmasıyla Şema 1.6 da görüldüğü gibi viniliden kompleksleri sentezlenebilir [22,23]. Bu yol metal asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesinin tersidir. α- protonunun koparılması bir baz kullanılarak yapılmaktadır.

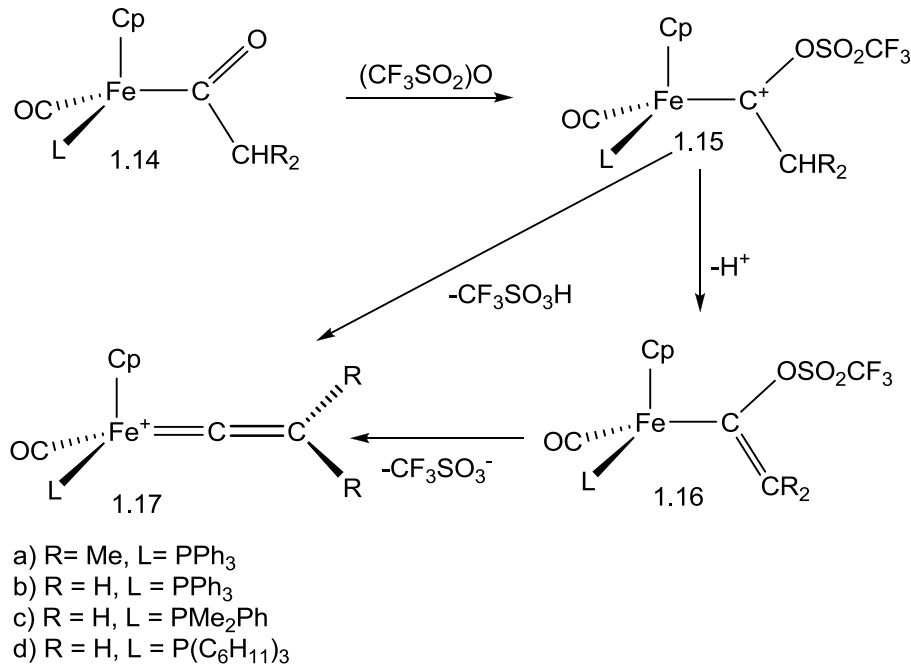


Şema 1.6 Karbin komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezlenmesi

1.8.1.3 Açıl komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

Şema 1.7 de görüldüğü üzere açıl metal türevlerini, (CF₃SO₂)₂O ile tepkimeye sokarak açıl metal kompleksindeki oksijeni koparma yoluyla viniliden kompleksleri sentezlenebilir [24].

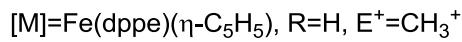
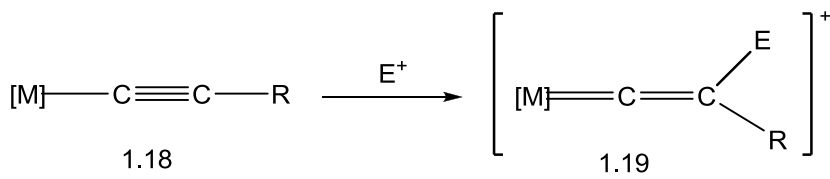
Spektroskopik veriler, katyonik karben kompleksinin (1.15) çok çabuk oluştuğunu göstermektedir. Ancak katyonik karben kompleksinden önce H⁺ nın koparak (1.16) ara ürününü verip, daha sonra CF₃SO₃⁻ nin koparak son ürün olan viniliden kompleksini mi (1.17) verdiği, yoksa karben kompleksinden (1.15), CF₃SO₃H in aynı anda koparak viniliden kompleksine mi (1.17) dönüştüğü kesin olarak belirlenememiştir.



Şema 1.7 Açıl metal kompleks türevlerinden oksijen koparılması yoluyla viniliden komplekslerinin sentezi

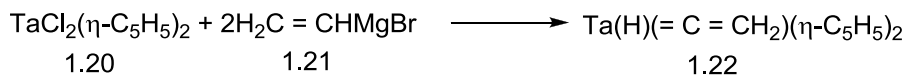
1.8.1.4 Metal asetilenürlerden viniliden komplekslerinin sentezi

Şema 1.8 de olduğu gibi, alkinil ligandının β-karbonuna bir elektrofilin ilavesiyle viniliden kompleksleri sentezlenebilir [17]. Asetilenür anyonu, metalin merkezine koordine olduğunda, nükleofilikliği α-karbonundan β-karbonuna transfer olur [8]. β-karbonuna bir elektrofilin ilavesiyle de viniliden kompleksi oluşur.



Şema 1.8 Alkinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

1.8.1.5 σ- Vinilmagnezyum bromürden viniliden komplekslerinin sentezi

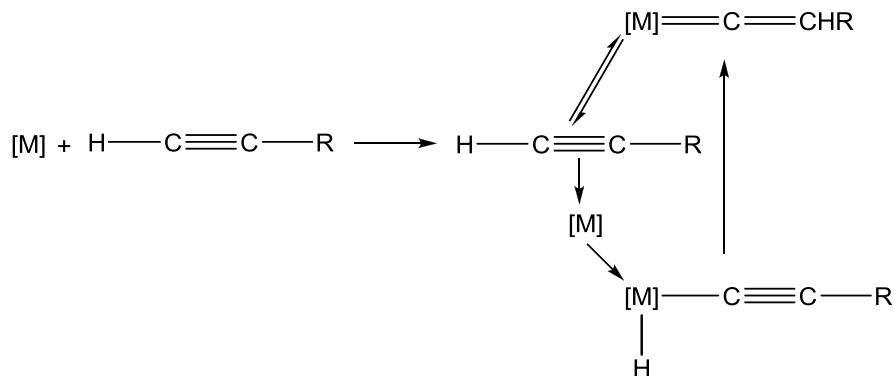


Şema 1.9 Vinilmagnezyum bromürden viniliden komplekslerinin sentezi

Şema 1.9 da görüldüğü üzere, vinilmagnezyum bromür, $\text{TaCl}_2(\eta\text{-C}_2\text{H}_5)_2$ ile tepkimeye girerek viniliden kompleksi oluşturur [25]. 1.22 kompleksi ile CO nun reaksiyonundan yüzey σ -vinil kompleksi $\text{Cp}_2^*\text{Ta}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CO}$ (1.23) oluşturulmuştur. Oluşan bu kompleks, Fischer-Tropsch reaksiyonunda ara ürün olarak viniliden kompleksinin fonksiyonunu açıklamada, model olarak kullanılmıştır. Bu bölüm 1.9.4 de geniş bir şekilde açıklanacaktır.

1.8.1.6 Uç alkinlerden viniliden komplekslerinin sentezi

Şema 1.10 da görüldüğü gibi, viniliden kompleksleri bir uç alkinin aktif hale gelmesiyle oluşur. Uç alkin önce metale η^2 -şeklinde koordine olur, daha sonra ya karbon-karbon üçlü bağı üzerinden 1,2 hidrojen göçü ile [26,27] veya yükseltgen katılma yoluyla C-H bağının metalin merkezine katılması ve daha sonra metalin merkezinden hidrojenin 1,3 alkinil ligandına göçü yoluyla viniliden kompleksi oluşur [28].



Şema 1.10 Alkinil komplekslerinden viniliden komplekslerinin sentezi

Alkin kompleksinden viniliden kompleksine dönüşüm mekanizması hala tamamen anlaşılmış değildir. Bu amaçla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Viniliden kompleksinin oluşumu için, yükseltgen-katılma yoluyla uç alkil ligandının metale bağlanarak bir hidrido-alkinil metal kompleks ara ürün vermesi ve metalden alkinil ligandının β -karbonuna 1,3 hidrojen göçü sonucu viniliden kompleksine dönüşmesi, kabul edilebilir bir yoldur [29]. Buna rağmen, d^6 metal kompleksi $[\text{Mn}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_2\text{Cp}]$ üzerinde yapılan Extended Hückel hesaplamalarında, ara ürün olan $[\text{Mn}(\text{H})\text{-(C}\equiv\text{CH)}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ kompleksinden 1,3 hidrojen göçü için aktivasyon enerjisinin çok yüksek olduğu ve ilk oluşan $[\text{Mn}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{CO})_2\text{Cp}]$ kompleksinden 1,2

hidrojen göçü yoluyla viniliden kompleksine dönüşümün kabul edilebilir bir yol olduğu belirlenmiştir [26]. $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})(\text{PH}_3)_2]$ d^6 metal kompleksinden, $[\text{Ru}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{Cl})_2(\text{PH}_3)_2]$ viniliden kompleksine dönüşüm için de *ab initio* MO hesaplamaları yapılmıştır. Bu çalışmadan da ara ürün olan $[\text{RuCl}_2(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{PH}_3)_2]$ kompleksi için, $[\text{Mn}(\text{H})-(\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ara ürününe olduğu gibi, enerjisinin çok yüksek olduğu bulunmuştur [27]. Bu sonuçlar, d^6 dan d^4 $[\text{Ru}(\text{II})$ den $\text{Ru}(\text{IV})$ de veya $\text{Mn}(\text{I})$ den $\text{Mn}(\text{III})]$ e yükseltgen-katılma yoluyla bu mekanizmanın yürütmesinin zor olduğunu göstermektedir. Ancak d^8 den d^6 ya $[\text{M}(\text{I})$ den $\text{M}(\text{III})$, $\text{M}=\text{Co}$, Rh , $\text{Ir}]$ yükseltgen-katılma olduğunda tepkimenin bu mekanizma üzerinden yürüyebileceği önerilmiştir [26]. $[\text{RhCl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ [30] ve $[\text{IrCl}(\text{PPr}^i_3)_2]$ [31] nin 1-alkinil ile reaksiyonu, $[\text{M}(\text{C}=\text{CHR})(\text{Cl})(\text{PPr}^i_3)_2]$ ve $[\text{M}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{Cl})(\text{PPr}^i_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir) ara ürünleri üzerinden oluşmaktadır. $\text{Ru}(\text{IV})$ ün hidrido-alkinil $[\text{Ru}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{dippe})\text{Cp}^*][\text{BPh}_4]$ kompleksi, $[\text{RuCl}(\text{dippe})\text{Cp}^*]$ ile $\text{HC}\equiv\text{CR}$ reaksiyonundan izole edilmiştir [32]. $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{dippe})]$ yerine $[\text{CpRuCl}(\text{dippe})]$ kullanıldığında, hidrido-alkinil kompleksi $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{dippe})]$ izole edilememiştir. Bu sonuçlar, alkinil kompleksinin, vinil izomer kompleksine dönüşümünün sadece metalin yükseltgenme basamağına değil, aynı zamanda metale bağlı diğer ligandlara ve alkinil grubundaki R ye de bağlı olduğunu göstermektedir [28].

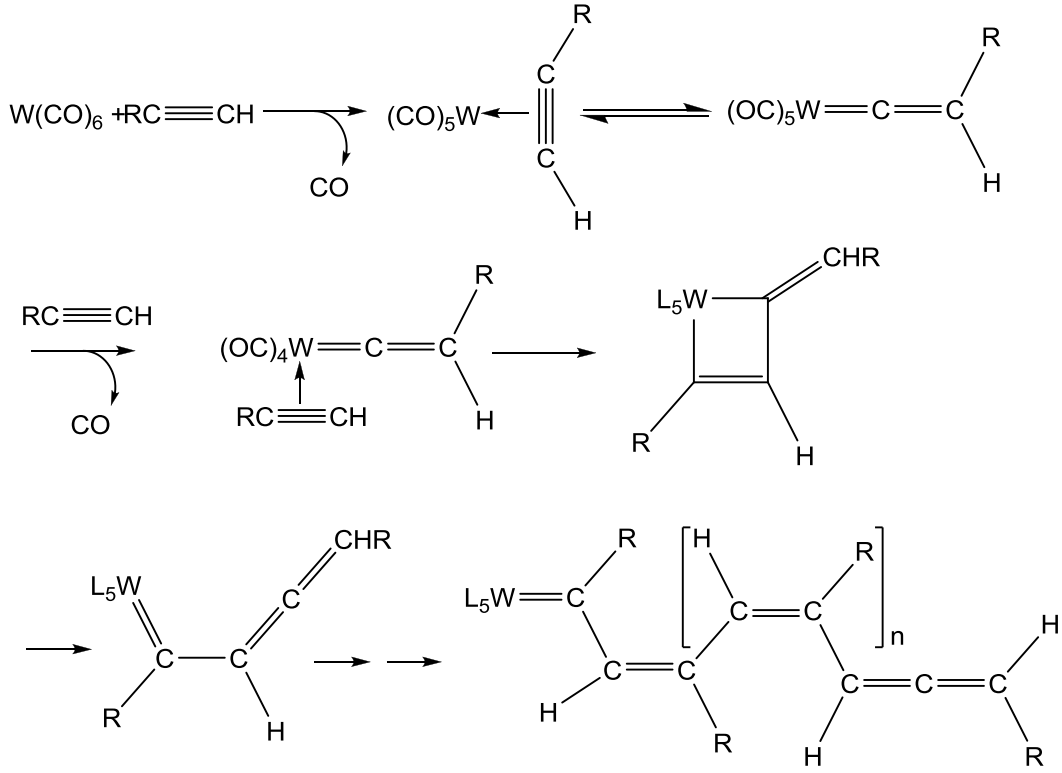
1.9 Neden viniliden kompleksleri çalışıldı?

Modern kimya, çevreyle dost olan, ılımlı koşullarda yeni etkili sentetik metotlar yaratmayı amaçlamaktadır. Viniliden kompleksleri birçok reaksiyonda ara ürün olarak var oldukları biliniyor olmasına rağmen, kararsız oluşları nedeniyle haklarında fazla bilgi yoktur. Son yıllarda uç alkinler ile direk ara ürün viniliden komplekslerinin oluşumu, stokiyometrik reaksiyonlardan katalitik reaksiyonlara yönelmeyi doğurdu. Uç alkinlerin seçici dönüşümlerinin kalbini de viniliden kompleksleri oluşturmaktadır. Bu anlamda, bazı viniliden kompleksleri kataliz başlatıcıları, bazıları ise organik ve katalitik reaksiyonlarda reaktif ara ürün olarak kabul edilmektedir. Bunlar başlıklar halinde aşağıda verilecektir.

1.9.1 Polimerleşmede viniliden komplekslerinin önemi

Şema 1.11 da görüldüğü gibi, 1985 yılında Geoffroy, fenil asetilenin polimerleşmesinin bir metal viniliden kompleksi ile alakasının var olduğunu göstermiştir [33]. $\text{W}(\text{CO})_6$ ile fenilasetilenin 336 nm de ışınlanmasından, önce viniliden

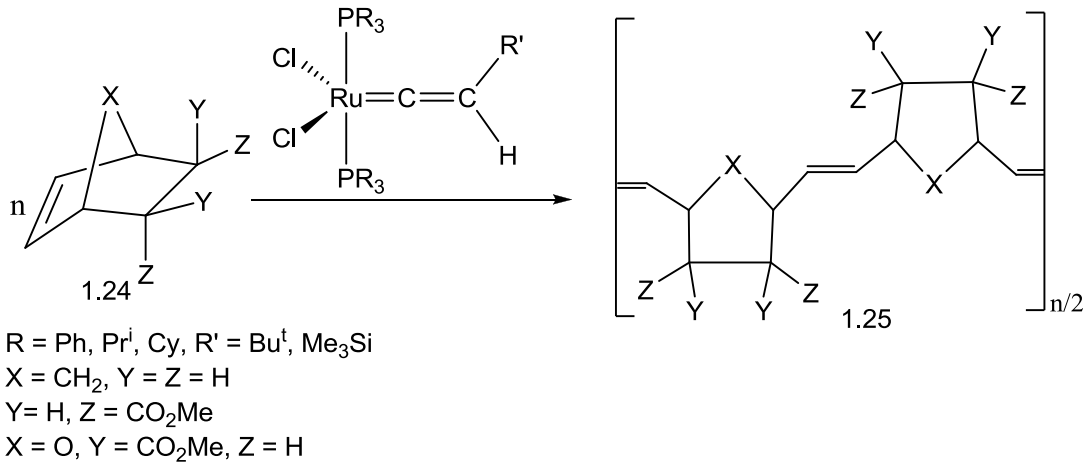
kompleksinin ($[W(CO)_5(=C=CHPh)]$) olduğu ve polimerleşmesinin aktif başlatıcısı olduğu belirlenmiştir. $W(CO)_6$ ile 2-butin ($CH_3C\equiv CCH_3$) in ısıtılmasından polimerleşmenin olmadığı görülmüştür [34]. 2-butin viniliden kompleksine dönüşemediğinden, az miktarda fenilasetilen (<1%) $W(CO)_6$ / $CH_3C\equiv CCH_3$ sistemine katıldığında 2-butinin polimerleştiği gözlenmiştir. Muhtemelen önce $[W(CO)_5(=C=CHPh)]$ kompleksinin olduğu, oluşan bu viniliden kompleksinin de 2-butinin polimerleşmesini gerçekleştirdiği sanılmaktadır [35].



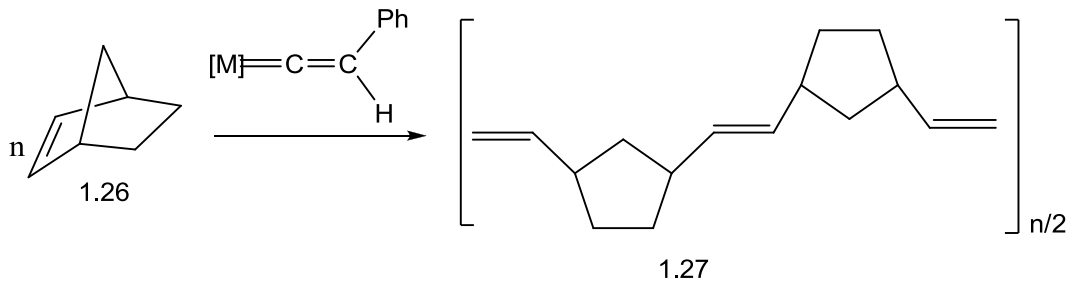
L = CO veya $HC\equiv CR$, R = H, Ph

Şema 1.11 Asetilenin polimerleşmesi

Şema 1.12 de görüldüğü üzere, bir katalizör olarak rutenyum viniliden kompleksi ($[RuCl_2(PR_3)_3(=C=CHBu^t)]$) kullanılarak, oksijenli fonksiyonel gruplar içeren norboren türevlerinin halka açılım polimerleşmesi oluşturulmuştur [36]. Şema 1.13 de görüldüğü gibi, izoelektronik siklopentadienil, pentametilsiklopentadienil ve tris(pirazolil)borat ligandlarını içeren rutenyum kompleksleri, nötral $[Ru(L)(Cl)(PPh_3)(=C=CHPh)]$ veya $[Ru(L)(PPh_3)_2\{=C=CHPh\}]^+$ komplekslerine dönüşür ve norborenin polimerleşmesinde aktif katalizör görevi görürler[37].



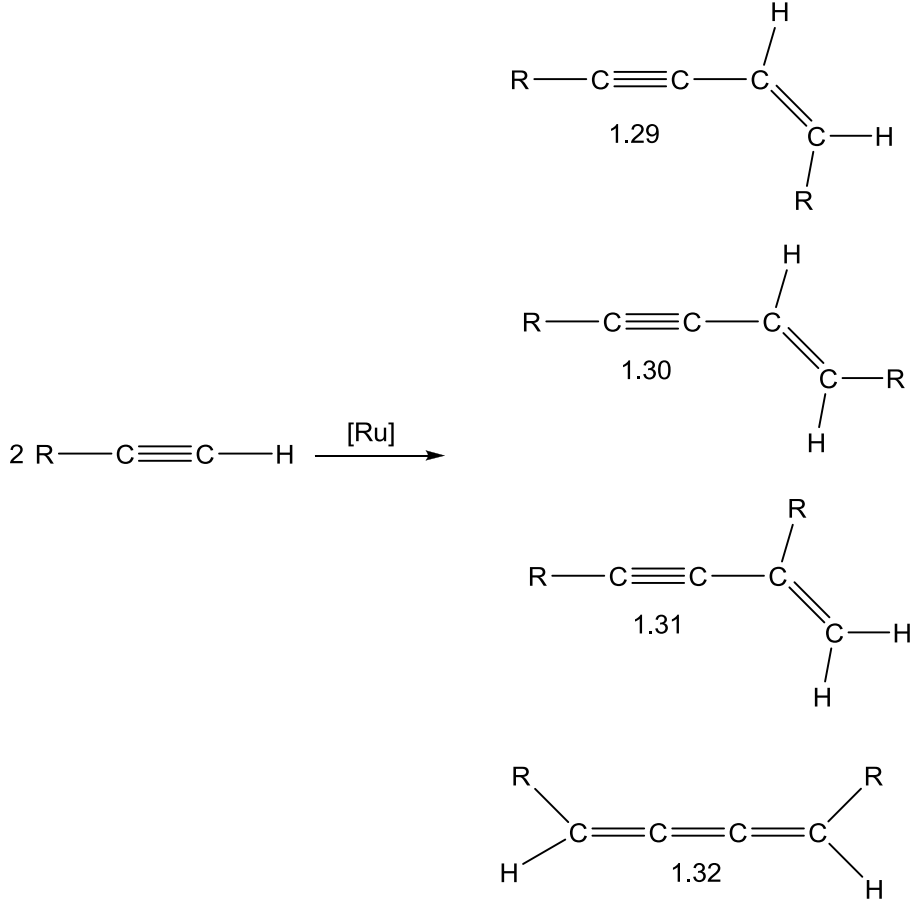
Şema 1.12 Fonksiyonel gruplar içeren norborenin polimerleşmesi



Şema 1.13 Rutenyum katalizleri yoluyla norborenin polimerleşmesi

1.9.2 Uç alkinlerin dimerleşmesi

Çok büyük hacimli ligandlar içeren rutenyum kompleksleri uç alkinleri, Şema 1.14 te görüldüğü gibi alkeninlere (1.29- 1.31) dönüştürür.

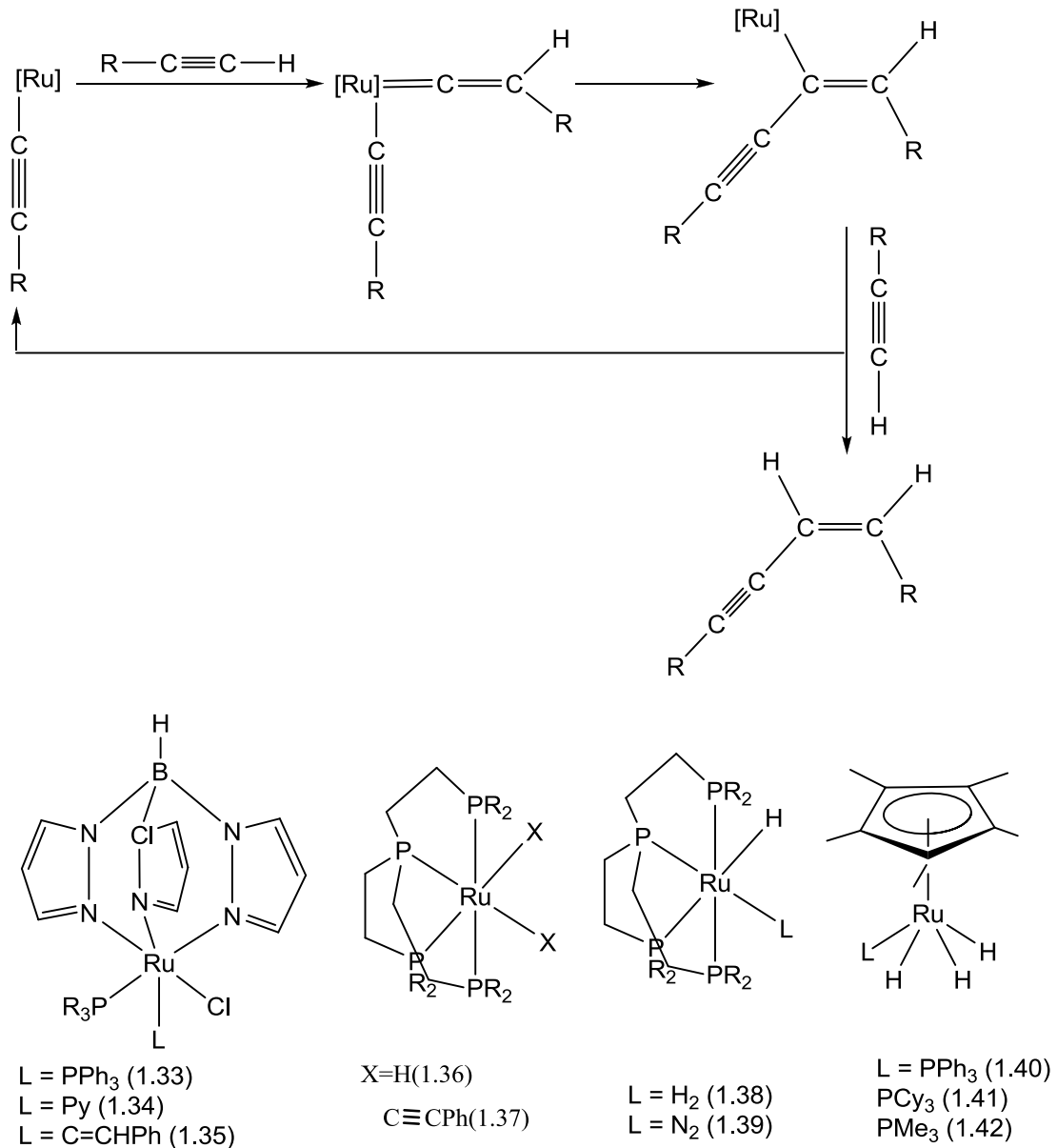


R = Ph, Si Me₃, Buⁿ, Bu^t

[Ru] = Şema 1.4 teki (1.33-1.42) deki kompleksler

Şema 1.14 Uç alkinlerin dimerleşmesi

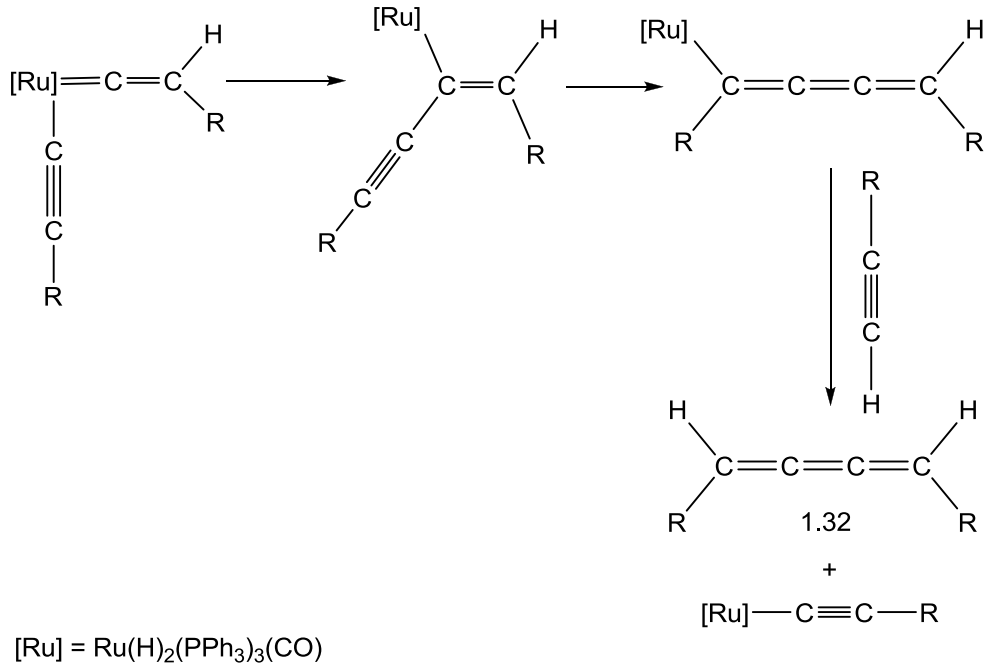
Şema 1.15 te görüldüğü gibi, fenil asetilen varlığında [Ru(Cl)(PPh₃)(Py)(Tp)] (1.33) ve [Ru(Cl)(PPh₃)₂(Tp)] (1.34) kompleksleri viniliden kompleksini [Ru(=C=CHPh)] (1.35) oluşturur ve oluşan viniliden kompleksi de dimerleşme prosesini başlatır [38,39].



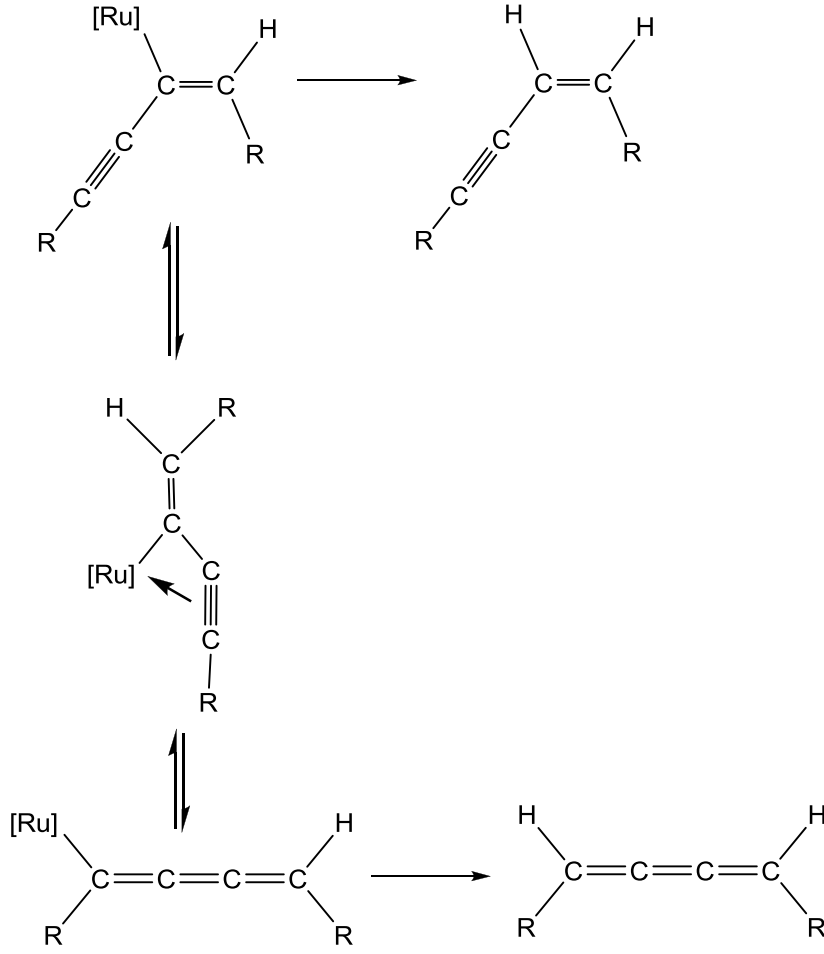
Şema 1.15 Uç alkinlerin dimerleşmesi ve başlatıcı örnekler

$Ru(Cl)(PPh_3)_2(Tp)$ (1.33) kataliz olarak kullanıldığında, fenil asetilen, (E)-1,4 difenilbut-1-en-3-in, E-1.30 a dönüşürken, daha büyük süstitüenli (trimetilsilil) asetilen ve tersiyerbutilaseten, Z-1.29 izomerini vermiştir. Alkinlerin dimerleşmeleri $Ru(II)$ kompleksleri (1.36-1.39) ile serbest bir uç alkinden ara ürün olarak oluşan bir viniliden kompleksi, (1.37) üzerinden oluştuğu kabul edilmiştir [40]. Diğer alkinil ligandlarının, viniliden ligandının α -karbonuna göçmesiyle eninil ligandı oluşturulmuş, bunun da protonlanmasıyla ana ürün olarak (Z)-enin (1.29) oluşmuştur. Oluşan ürünün sterokimyası, metal üzerindeki ligandlarla, vinilik kısım üzerindeki süstitüentlerin sterik etkisine bağlı olduğu gözlenmiştir. $Ru(H)_3(PPh_3)(C_5H_5)$ (1.40), $Ru(H)_3(PCy_3)(C_5Me_5)$ (1.41) ve $Ru(H)_3(PMe_3)(C_5Me_5)$ (1.42) kompleksleri alkinleri

dimerleştirmiştir [41]. Katalizin ve alkinlerin doğal hallerine bağlı olarak, oluşan ana ürünler (Z)- ve (E)- eninler [(1.29) ve (1.30)] veya (1.31) halinde oluşmuştur. [Ru(cod)(cot)] (1.43) kompleksi uç alkinlerin dimerleşmesinde çok az aktiviteye sahip olmasına karşın, tersiyer fosfin ilave edildiğinde katalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir ve Şema 1.14 te görüldüğü gibi baş-baş bağlanması sonucu (Z)- bütatrien oluşmuştur [44]. Şema 1.16 da görüldüğü üzere, tersiyerbutilasetilenden (Z)-1,4- tersiyerbutilbutatrien (1.32) in eldesinde, diğer bir başlatıcı olarak [Ru(CO)(PPh₃)₃(H₂)] (1.44) kompleksi gösterilmiştir. Şemada da görüldüğü gibi ara ürün olarak viniliden kompleksi oluşmuştur [42]. Bir enin veya bir bütatrienin oluşumundaki her iki mekanizmada da eninil ligadının bir ara ürün olduğu önerilmiştir.



Şema 1.16 Uç alkinlerin dimerleşmesi



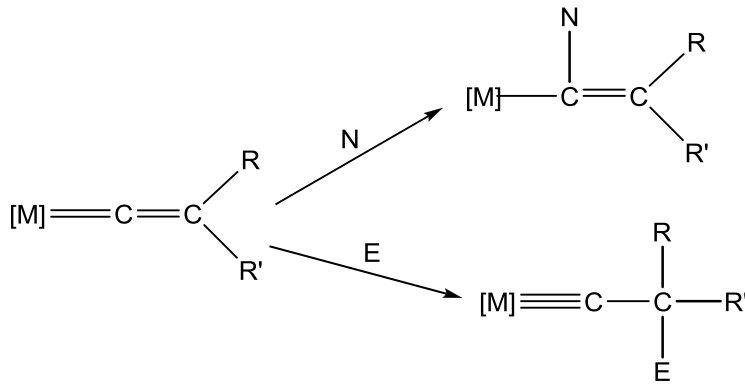
Şema 1.17 Enin ve bütatrienin oluşumu

Şema 1.17 de görüldüğü gibi dengenin, başlangıç alkin ile metalin üzerindeki yardımcı ligandların etkisinde olduğu gözlenmiştir [39].

1.9.3. Organik moleküllerin sentezi

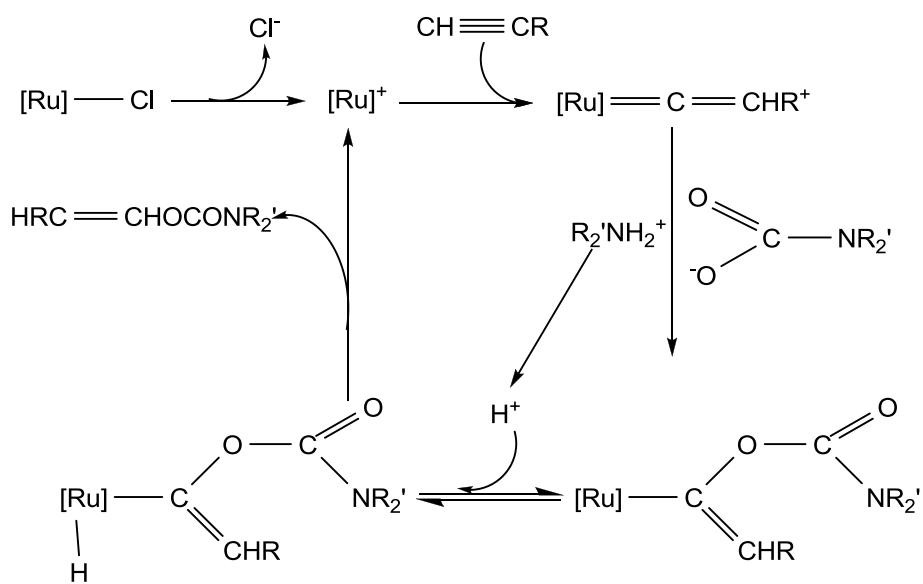
1.9.3.1. Vinil karbamatlar ve üreaların sentezi

Viniliden komplekslerine nükleofilik ve elektrofilik katılmalar üzerinde çok geniş kapsamlı çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki kurallar çıkarılmıştır [43]. Şema 1.18 de görüldüğü gibi nükleofilik saldırı viniliden ligandının α -karbonuna, elektrofilik saldırı ise viniliden ligandının β -karbonuna olur.



Şema 1.18 Elektrofiller ve nükleofiller ile viniliden kompleksinin reaksiyonu

Rutenyum(II) kompleksleri, genellikle Markovnikov katılma reaksiyonu vermek için, alkinlerin elektrofilik aktivasyonunu artırır. Bununla beraber bazı ligandlar içeren rutenyum(II) kompleksleri zayıf nükleofillerin alkinlere anti-Markovnikov kuralına göre katıldığını göstermiştir [44]. Amonyum karbamatların uç alkinlere katalitik katılımı, literatürde ilk örnektir ve bu bir rutenyum katalizörünün varlığında seçici olarak vinil karbamatları oluşturmuştur. Şema 1.19 da görüldüğü gibi reaksiyon uç alkinlerle sınırlanmış ve ara ürün olarak metal viniliden kompleksi oluşmuştur [44]. Bu reaksiyon direk CO_2 den fonksiyonel olefinlerin oluşumunu gerçekleştirmiştir. Şema 1.20 de görüldüğü gibi rutenyum katalizörün varlığında alkinlerle sekonder aminlerin reaksiyonlarında, 1.52, 1.53 ve 1.54 bileşiklerinin Z izomerleri ana ürün olarak elde edilmiştir [39]. Aynı şartlar altında primer aminlerle simetrik ürealar elde edilmiştir. Şema 1.21 deki reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi, önce rutenyum viniliden kompleksi oluşmuş, oluşan bu ara ürün ile amin reaksiyona girerek karbamatoalkenilrutenyum ara ürününü ve ürea vermiştir [45].

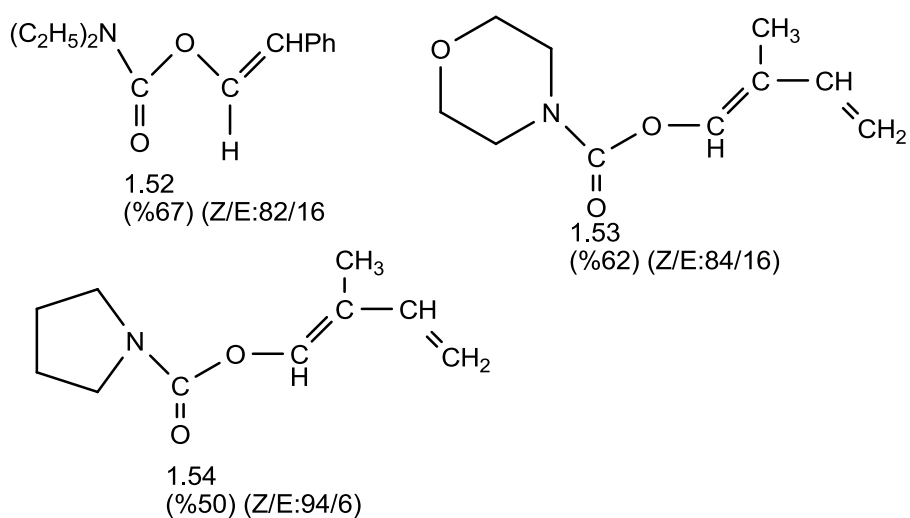


$[\text{Ru}]$: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

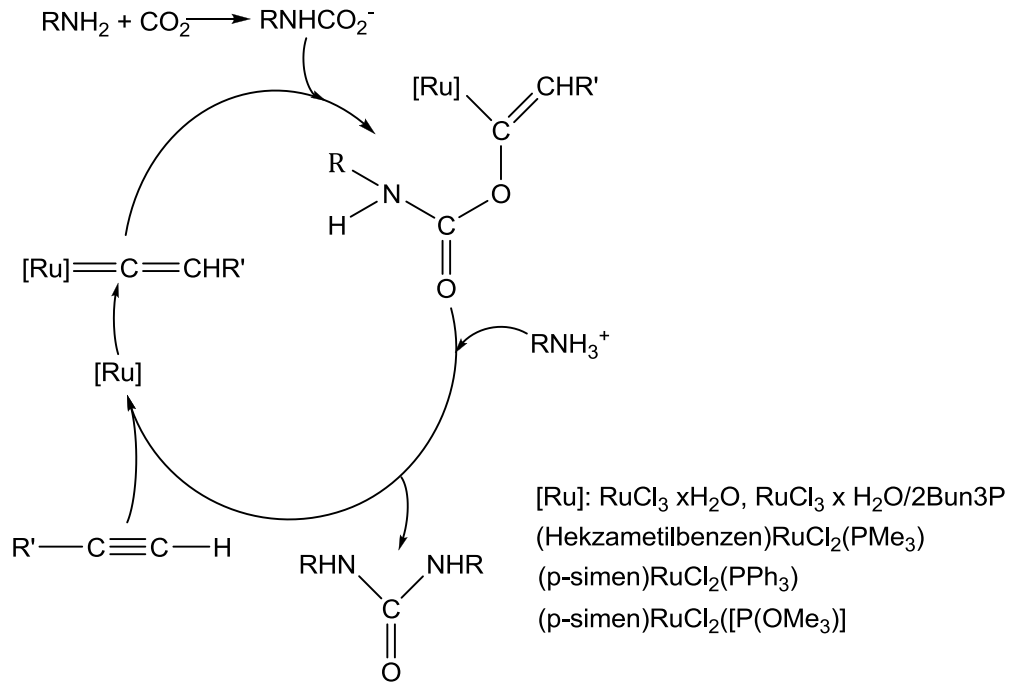
R: Ph, Bu^n

Amin: Et_2NH , Me_2NH , , 

Şema 1.19 Amonyum karbamatlardan fonksiyonel alkenlerin sentezi



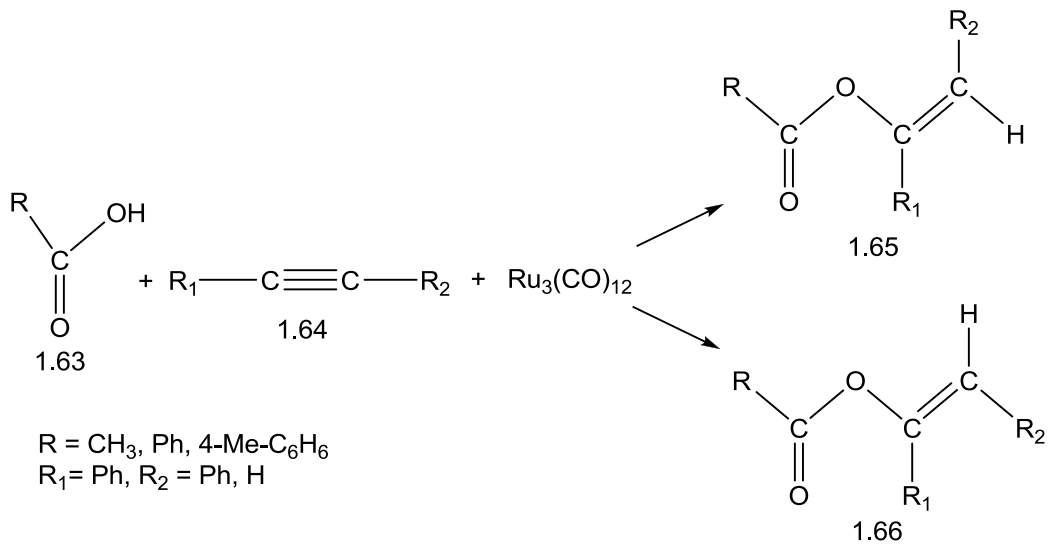
Şema 1.20 Karbondioksitten fonksiyonel alkenlerin oluşumu



Şema 1.21 Karbondioksitten ürea sentezi

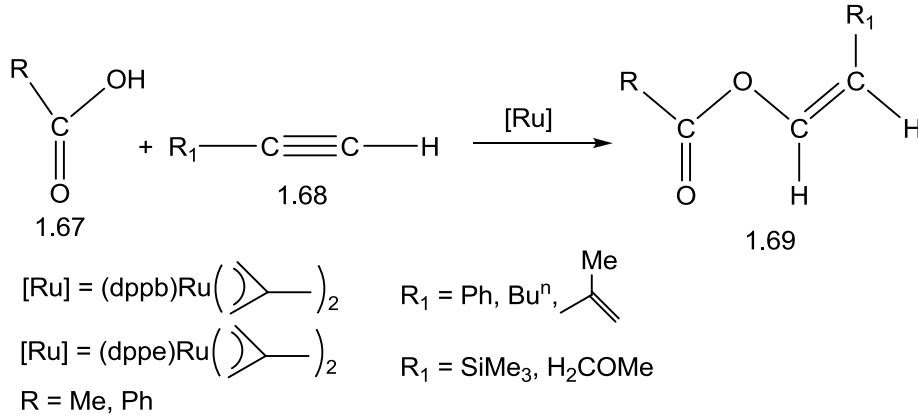
1.9.3.2 (Z)-Alkenil esterlerin seçici sentezi

Şema 1.22 de görüldüğü gibi, civa gibi Lewis asitleri [46, 47] veya $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (1.61) [48] $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})]\text{PR}_3$ (1.62) [49] gibi rutenyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmış, uç alkinleri aktifleştirip karboksilatlar katarak seçici olarak, alk-1-en-2-il esterler elde edilmiştir.



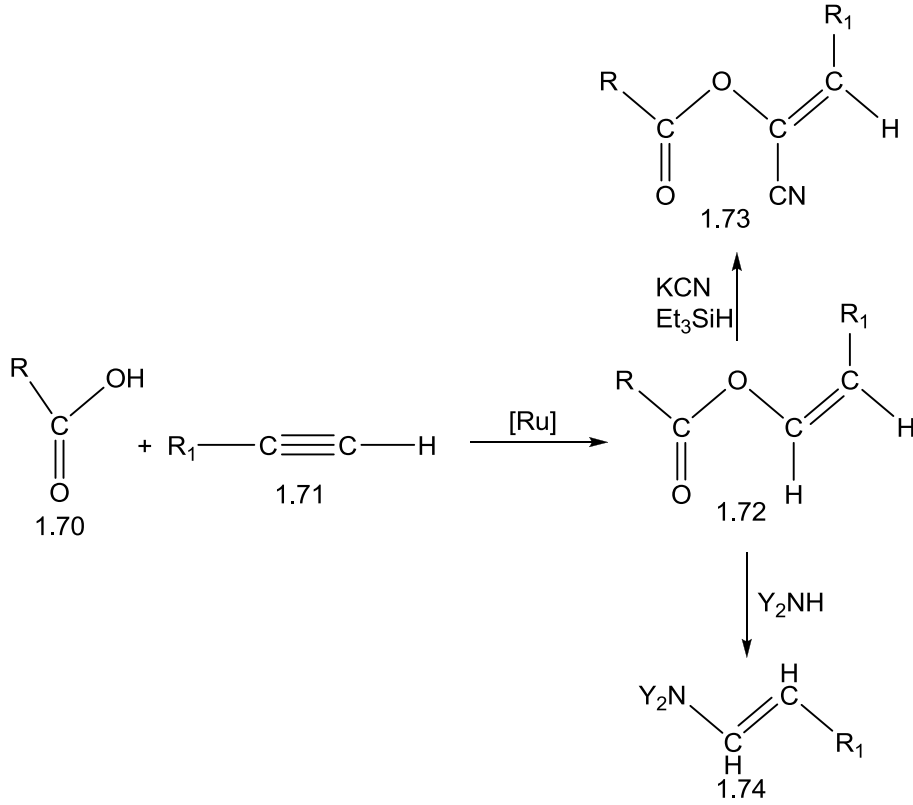
Şema 1.22 Alk-1-en-2-il esterlerin sentezi

Şema 1.23 te görüldüğü gibi, diğer tip rutenyum kompleksleri ise regioselektif katılımın tersine, stereoselektifli (Z)-alk-1-en-1-il esterleri oluştururlar [50, 51, 52]. Seçilen $[\text{Ru}(\text{difosfin})(2\text{-metilpropenil})_2]$ kompleksleri karboksilik asitlerle reaksiyona girerek, aktif katalizör olarak $[\text{Ru}(\text{difosfin})/\text{karboksilat}]_2$ komplekslerini oluşturur [53]. Difosfinin seçilmesi alkenlerin sterik engeline bağlıdır. 1,4-bis(difenilfosfino)-bütan, az sterik engeli olan $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ve $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CH}$ alkenleri için çok iyi çift dişli bir ligandır. $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ veya $\text{HC}\equiv\text{CCR}_2\text{OMe}$ gibi sterik engeli yüksek olan alkinler için 1,4-bis(difenilfosfino)bütan iyi bir kataliz değildir ve aktiflemesi çok düşüktür [52]. Bu sterik engeli büyük olan alkinleri anti-Markovnikov katılımı yoluyla karboksilatlarla katmada, 1,2-bis(difenilfosfino)etan çift dişli bir ligand olarak kâfi miktarda katalizleme görevi görür. Tüm durumlarda reaksiyon stereoselektif ve ana ürün Z izomerlerdir. Rutenyum katalizler kullanılarak, karboksilik asitlerin uç alkinlere trans katılımı yoluyla bu tip alkenil esterlerin sentezlenmesi, literatürde ilktir.



Şema 1.23 Karboksilik asit ve uç alkinlerden (z)-alk-1-en-1-il esterlerin sentezi

Şema 1.24 te görüldüğü gibi alk-1-en-1-il esterlerle, sekonder amin reaksiyona sokularak (E)-enaminler 1.74, potasyum siyanürle reaksiyona sokularak da α -siyano ester 1.73 elde edilmiştir [54]



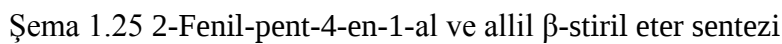
Şema 1.24 Karboksilik asitler ve uç alkinlerden (E)-enaminler ve α -siyanoesterlerin sentezi

$[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CH}_2\text{CMeCH}_2)_2]$ katalizörünün varlığında anti Markovnikov kuralına göre, benzoik asidin propargilik alkollere katılmasıyla hidroksilli alk-1-en-1-il eterler sentezlenebilir [55].

Tam olarak ispatlanmamış olmasına rağmen, Z-enol esterlerin regioselektif oluşumunda bir viniliden kompleksinin ara ürün olduğu genel mekanizma da kabul edilir [51].

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

Alifatik alkolleri, aktive edilmemiş alkinlere katarak enol eterleri sentezlemek günümüze dek mümkün olmamasına rağmen, bazı rutenyum katalizler kullanılarak bu tip reaksiyonları gerçekleştirmek mümkün olmuştur. Şema 1.25 te görüldüğü gibi, $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{Py})_2\text{Tp}$ kompleksinin varlığında, allilik alkol fenil asetilene 1:1 oranında katıldığında allil β -stiril eter ve 2-fenil-pent-4-en-1-al oluşmuştur [56]. Eter türevlerinin oluşumu, OH fonksiyonel grubunun nötral viniliden rutenyum kompleksine seçici katılım yoluyla katılması sonucu, alil β -stiril eter ve 2-fenil-pent-4-en-1-al karışımı olduğu görülmüştür.



Chemical reaction scheme showing the catalytic cycle for the carbonylation of propargyl alcohols, involving five intermediates (1.79 to 1.83) and a catalyst $(\text{Et}_3\text{N})\text{Mo}(\text{CO})_5$.

Intermediates and structures:

- 1.79**: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{X})(\text{H})-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{R}$
- 1.80**: $(\text{Et}_3\text{N})\text{Mo}(\text{CO})_5$ (Catalyst)
- 1.81**: $(\text{OC})_5\text{Mo}^+-\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{R})-\text{H}$
- 1.82**: $(\text{OC})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{X})(\text{H})-\text{O}-\text{C}(\text{H})(\text{R})-\text{H}$
- 1.83**: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{X})(\text{H})-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{R}$

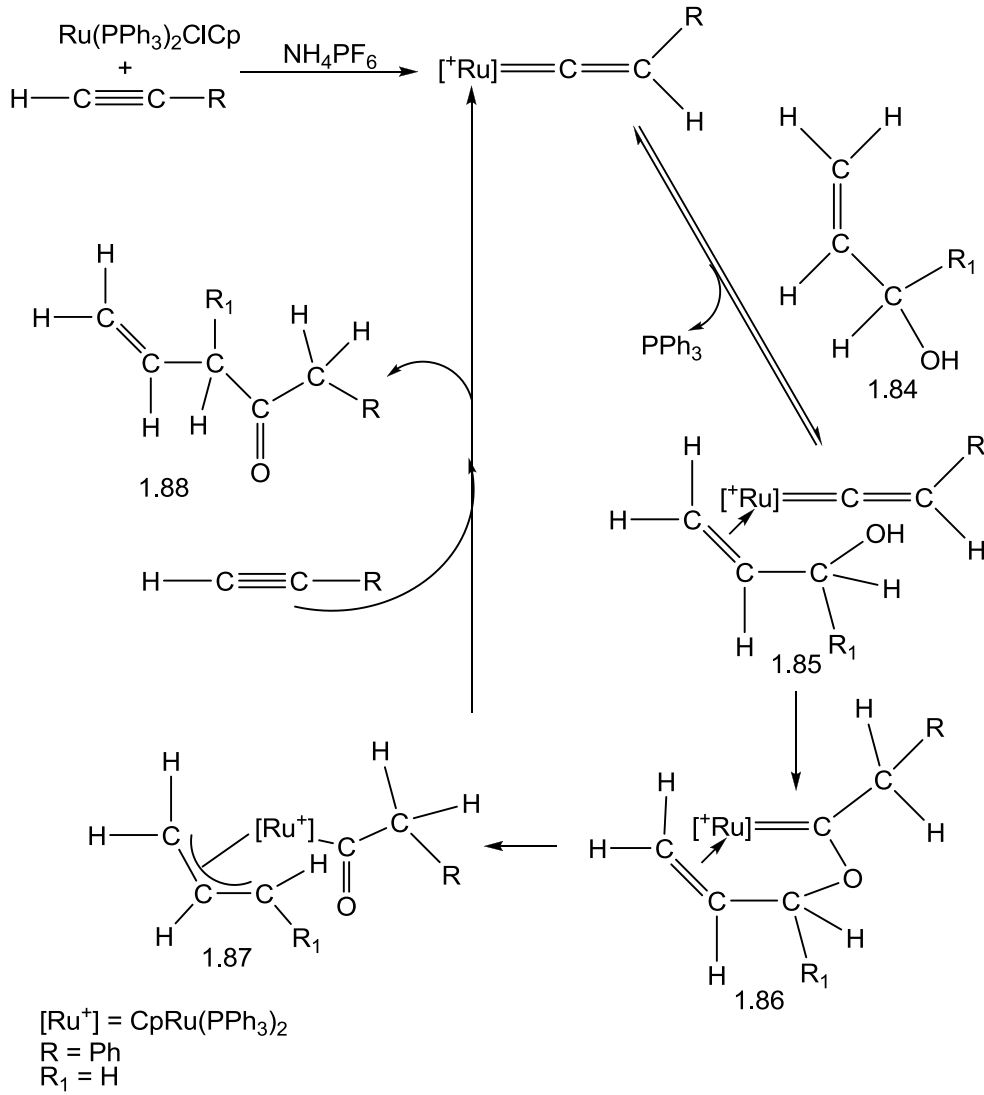
Reaction conditions:

- $\text{X} = \text{H}, \text{NHC}(\text{O})\text{R}$
- $\text{R} = \text{tBuC}(\text{O})\text{OCH}_2, \text{Ph}$

Şema 1.26 Metal okzakarbenlerin sentezi

1.9.3.4 Allilik alkoller ile alkinlerin seçici birleşmesi yoluyla doymamış ketonların sentezi

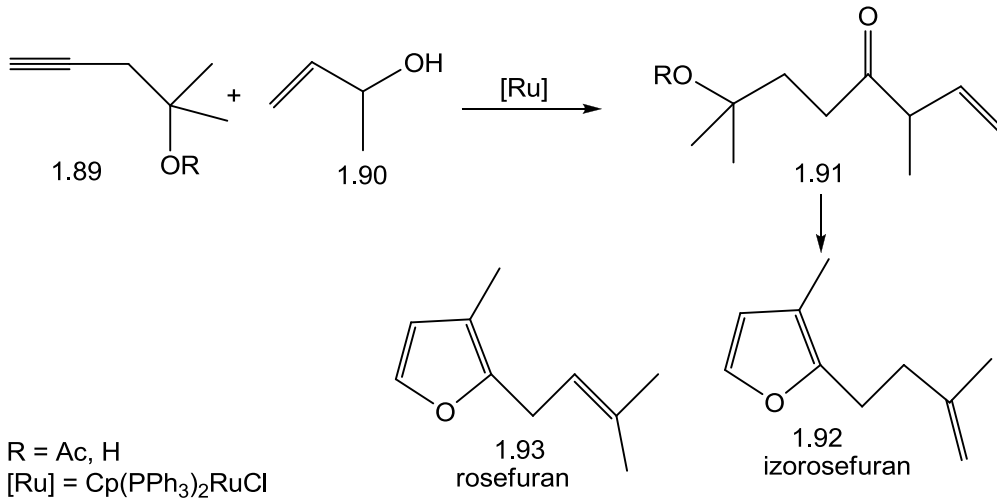
Bir kataliz olarak $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]/\text{NH}_4\text{PF}_6$ nın varlığında, allilik alkollerini uç alkinlere katarak doymamış ketonları sentezlemek bir başka yoldur [60, 61]. Şema 1.27 de görüldüğü üzere bu reaksiyon mekanizmasının anahtarı, allilik alkollerin bir viniliden kompleksine nükleofilik katılmasıdır ve fosfin ligandının ayrılması, katılma reaksiyonunu kolaylaştırmıştır [61]. Bu katalitik dönüşüm, allilik ara ürününün katılıma ve indirgen yer değiştirmesi ile ilgilidir. Uçtaki çift bağın göçmesi, allilik alkolün yer değiştirme biçimine bağlıdır.



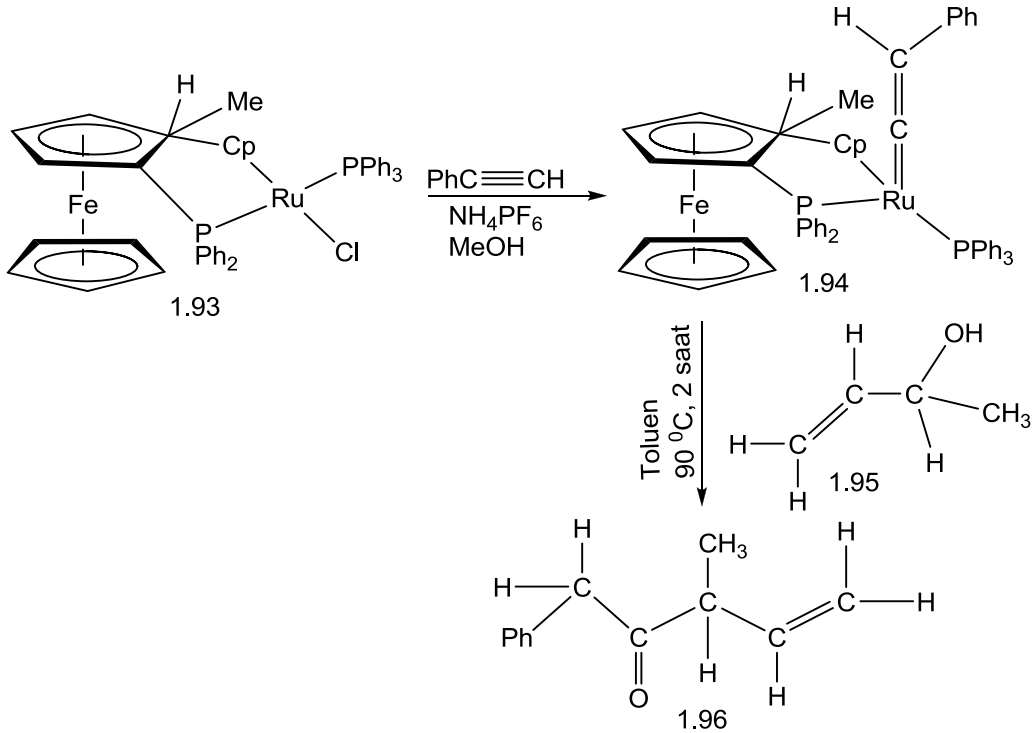
Şema 1.27 Uç alkinlerden ve allilik alkollerden doymamış ketonların sentezi

Şema 1.28 de görüldüğü üzere allilik alkollerden ve asetilenlerden rosefuran elde etmek için de bu katalitik reaksiyon uygulanabilir [62].

Şema 1.29 da görüldüğü üzere, 1-buten-3-ol ile $[\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)(\text{PPFCp})]\text{PF}_6$ (PPFCp: siklopentadienil-ferrosenildifenilfosfin) reaksiyona sokulduğunda, %40 verimle 3-metil-1-fenil-4-penten-2-on un %65 enantiyomerik fazlası elde edilir [63]. Bu, kiral bir kaynak olarak, kiral viniliden kompleks yoluyla başarılan literatürde ilk asimetrik reaksiyondur.



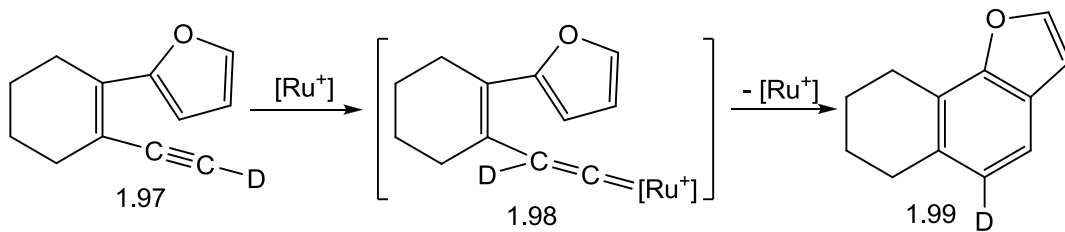
Şema 1.28 Asetilenler ve allilik alkollerden rosefuranın sentezi



Şema 1.29 1-Buten-3-ol ile fenilasetilenden 3-metil-1-fenil-4-penten-2-on un sentezi

1.9.3.5 C-C Bağ oluşumu: (nükleofilik karbonların molekül içi katılımı)

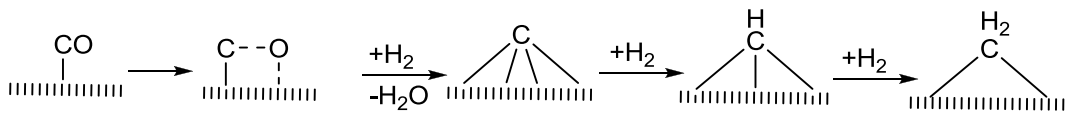
Konjuge dienilalkinlerden başlayarak halkasal aromatik bileşiklerinin oluşumunda, $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)(p\text{-simen})]/\text{NH}_4\text{PF}_6$ kompleksinin çok etkili bir katalizör olduğu bulunmuştur [64]. Şema 1.30 da görüldüğü gibi, bu kataliz sistemi, tropenler ve benzofuranların oluşumunda da etkili olduğu görülmüştür [64]. Reaksiyon mekanizmasını açıklamak için döteryumlu başlangıç maddesi kullanılmış ve döteryumun, oluşan ürünün 1.99 C-5 pozisyonunda olduğu belirlenmiştir. Bu ise, halkasal aromatik bileşiklerin oluşumunda, viniliden kompleksinin ara ürün olduğunun kesin kanıtıdır.



Şema 1.30 Benzofuranların sentezi

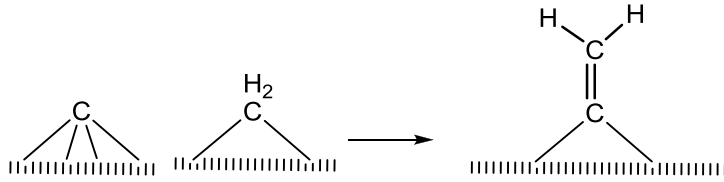
1.9.4 Fischer-Tropsch reaksiyonlarında ara ürün olarak viniliden kompleksleri

Metal katalizörlerin, CO ve H_2 karışımını, alkan, alken ve alkollere dönüştürebildiği bilinmektedir [65]. Bu tip reaksiyonlar, Fischer-Tropsch reaksiyonları olarak bilinir. Bu reaksiyon mekanizmalarını açıklamak için çok sayıda mekanizma önerilmiş olmasına rağmen, bu reaksiyonların gerçek mekanizması bilinmemektedir. Fischer-Tropsch reaksiyonlarında, otoritelerin anlaştığı tek konu, heterojen metal kataliz varlığında metalin yüzeyine tutunan CO nun parçalanarak karbite dönüşmesidir [66]. Şema 1.31 de görüldüğü gibi, oluşan karbit, adım adım hidrojenlenerek μ -metin, μ -metilen ve metile dönüştürülür [66, 67].



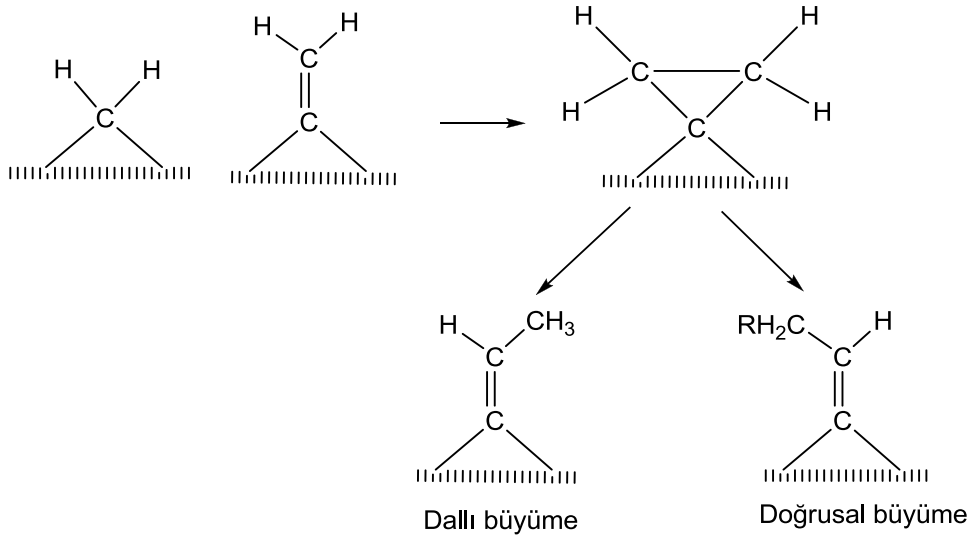
Şema 1.31 Karbit, μ -metin ve metilenin oluşumu

Fischer-Tropsch reaksiyon mekanizmasıyla viniliden kompleksleri arasındaki ilişkiyi ilk defa McCandlish ortaya atmıştır [68]. Şema 1.32 de görüldüğü gibi, yüzey karbon atomu ile metilen biriminin birleşmesinden yüzey viniliden, yüzey vinilidenin metilen ile tekrar birleşmesinden de siklopropilidenin oluştuğu ve bu basamakların da anahtar basamaklar olduğu McCandlish tarafından önermiştir.



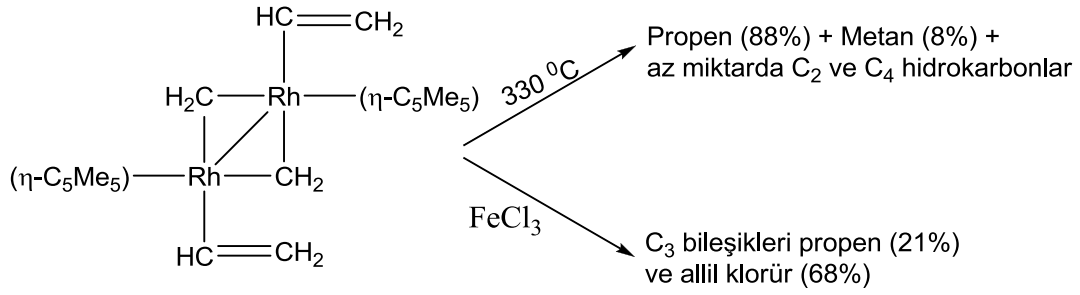
Şema 1.32 Metilen ile yüzey karbon atomunun birleşmesinden oluşan yüzey viniliden

Şema 1.33 te ise siklopropilidenin tekrar düzenlenmesinden de doğrusal ve dallı hidrokarbonların oluştuğu görülmektedir [68].



Şema 1.33 Yüzey viniliden ile metilenin birleşmesinden zincir büyümesi

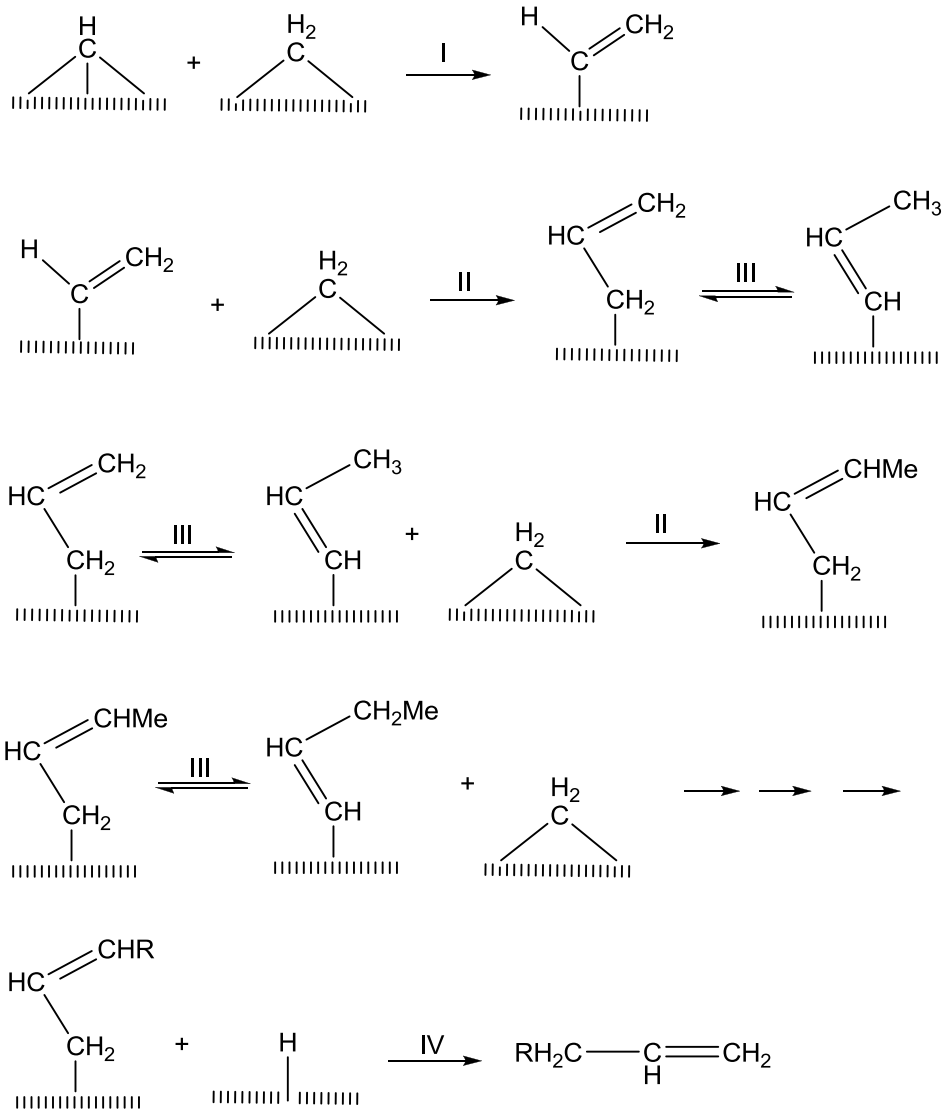
Diğer bir mekanizma modeli de Hole tarafında ileri sürülmüştür [69]. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)](\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)$ (1.100), diazometan ile reaksiyona girerek, didemir μ -siklopropiliden $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_2\text{CHCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (1.101) kompleksini vermiştir [69]. Bu özel model sistemde hidrokarbon zincirinin büyümesi doğrusal büyümenin tersine, dallı olarak oluşmaktadır [70]. Bu tip oluşum da McCandlish'in önerdiği mekanizmayı desteklemektedir. Fischer-Tropsch reaksiyonunda viniliden ara ürününün rolünü, Maitlis ve çalışma arkadaşları, di- μ -metilen $[\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\mu\text{-CH}_2)(\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2]$ (1.102) kompleksinde son derece kolayca vinil ve metilen birleşerek propen ve az miktarda da C_2 ve C_4 hidrokarbonları verdiğini göstererek açıklamışlardır [71]. Bu oluşum Şema 1.34 te görülmektedir.



Şema 1.34 Model komplekste vinil-metilen birleşmesi

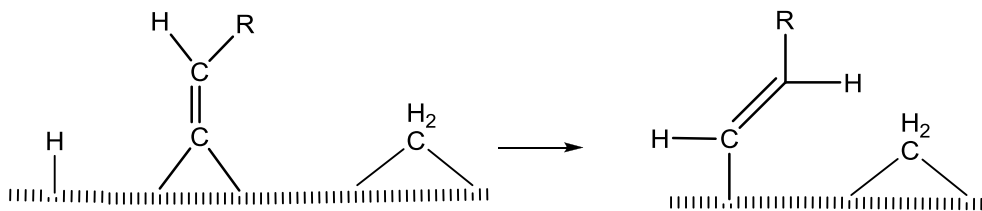
Bu mekanizmada, zincir uzama basamağı için başlangıç türünün bir σ -vinil bileşiği olduğu görülmektedir. Yüzeye bağlı metilen birimlerinin reaksiyonuyla polimerleşme bunu takip eder. Bu polimerleşmenin alkilerden ziyade σ -alkenil yoluyla olduğu kabul edilmektedir.

Şema 1.35 te görüldüğü gibi, bunun için bir μ -metin ile bir μ -metilenden oluşan yüzey σ -vinilidene gereksinim vardır (basamak 1) [72]. Yüzeydeki μ -metilen ile σ -vinilin reaksiyonundan σ -alil oluşmuştur (basamak II) [73]. III. Basamakta ise, σ -allilden σ -alkenile dönüşüm olmakta ve tekrar metilen ile reaksiyona girerek polimerleşmenin olduğu kabul edilmektedir [74]. Bir yüzey hidrid ile bir α -alkenilin reaksiyonundan α -alkenin oluşumu kabul edilmektedir (basamak IV) [71].



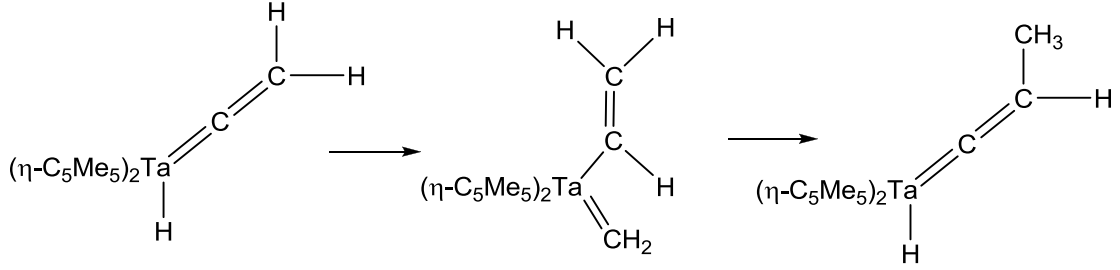
Şema 1.35 Fischer-Tropsch polimerleme reaksiyonunun postulat mekanizması

Şema 1.36 da görüldüğü gibi, σ -vinil, yüzey vinilidene yüzey hidridin göçmesiyle elde edilebilmektedir [75].



Şema 1.36 σ -Vinil oluşumu

Şema 1.37 de görüldüğü gibi tantal kompleksi $[\text{Ta}(\text{H})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ ile CH_2PMe reaksiyona sokularak, metilenin viniliden birimine katılarak zincirin büyüdüğü gözlenmiştir. Mekanizmanın açıklanabilmesi için izotopik etiketleme çalışmaları yapılarak, hidridin vinilidene göçü ve daha sonra da alkenin metilen birimine göçmesiyle zincirin uzadığı belirlenmiştir [75]. Bu sonuçlar da, endüstriyel proseslerde mekanizmaların açıklanmasında viniliden komplekslerinin önemini artırmaktadır.



Şema 1.37 Hidridin vinilidene göçüş mekanizması

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

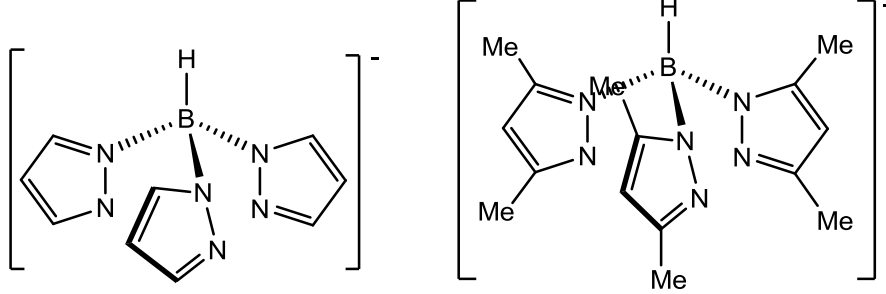
Trofimenko, poly(pirazolil)borat ligandını keşfettikten sonra, yeni bir kimya alanı açıldı [76,77]. Değişik tip pirazolil (pz) molekülleri, BR_n merkezine katılarak çok sayıda metal ile kuvvetli ve kararlı şelatlar oluştururlar. Oluşan bu bileşiklerin $[\text{ML}_n\{\text{R}_2\text{B}(\text{pz})_2\}]$, $[\text{ML}_n\{\text{RB}(\text{pz})_3\}]$ ve $[\text{M}\{\text{RB}(\text{pz})_3\}_2]$, (R: H, alkil, aril, pz: 1-pirazolil, 3 ve 5 pozisyonlarında H, alkil, veya aril) tipleri bilinmektedir.

Bu tezde Şekil 1.8 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.

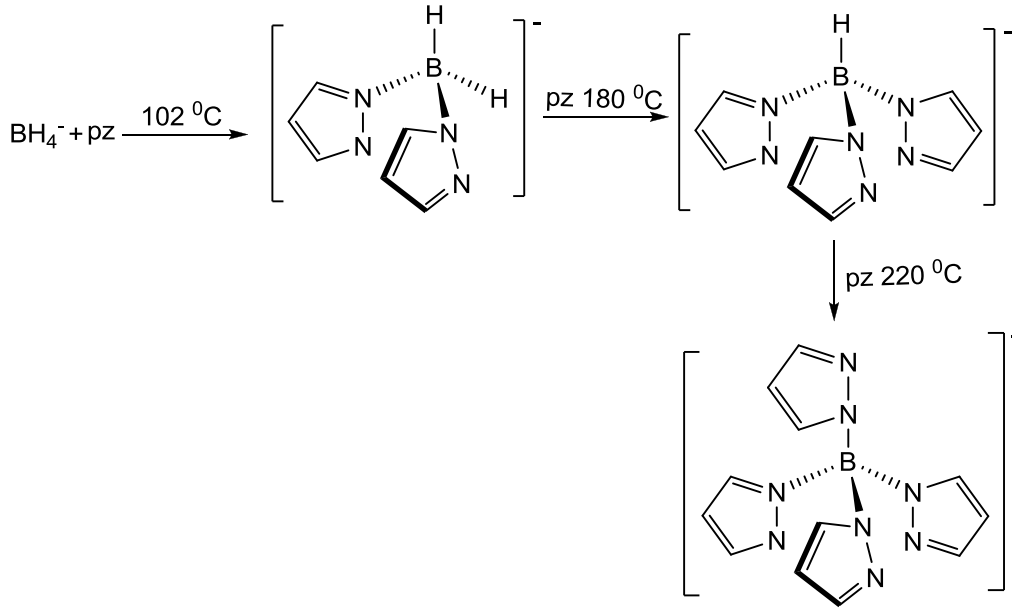
Tp- ve Tp*- ligandları, Şema 1.38 de görüldüğü gibi, alkali metal borahidridür ile pirazol veya 3,5-dimetilpirazolden sentezlenir [78, 79]. 3,5-dimetilpirazol kullanıldığında metil grubundan kaynaklanan sterik etkiden dolayı H ile 3,5-dimetilpirazolun üç tanesi yer değiştirebilir ve reaksiyon sonlanır.

Genelde tris(1-pirazolil)hidridborat (Tp) ve tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)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.



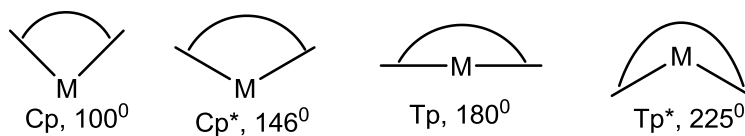
Şekil 1.8 Tp ve Tp* ın yapıları



Şema 1.38 KBH₄ ve pz den Tp ligandının sentezi

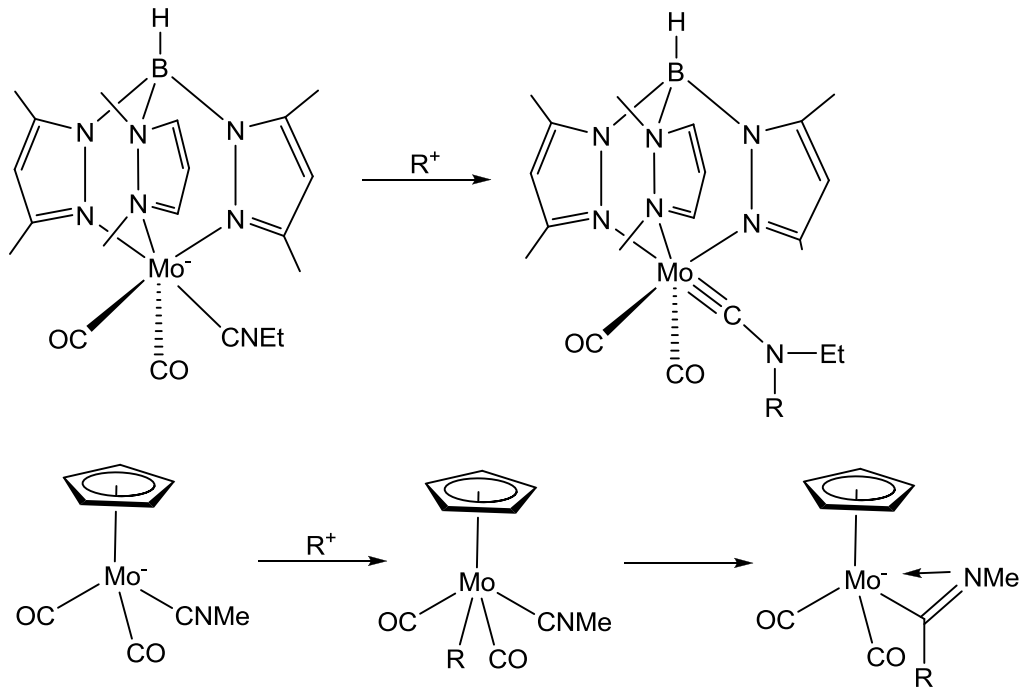
1.10.1 Sterik Faktörler

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 1.9 da görüldüğü gibi, metale koordine olan ligandın, metalin etrafında işgal ettiği hacim olarak tanımlanır [80, 81].



Şekil 1.9 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 1.39 daki reaksiyonlarla açıklanabilir. $[\text{Mo}(\text{CNEt})(\text{CO})_2\text{Tp}^*]^-$ anyonunu alkillediğinde, $\text{Mo}(\text{CO})_2\{\equiv\text{CNEt}(\text{R})\}\text{Tp}^*$ kompleksini verirken, $[\text{Mo}(\text{CNMe})(\text{CO})_2\text{Cp}]^-$ kompleksi alkillediğinde $\text{MoR}(\text{CNMe})(\text{CO})_2\text{Cp}$ kompleksini vermektedir [82,83]. Buda Tp* ligandının metalin merkezinde büyük bir sterik engel yaratarak, R grubunun, metalin merkezine koordine olmasını engellediğini gösterir.



Şema 1.39 sterik etkinin fazla ve az olduğu anyonların alkillenmesi

1.10.2 Elektronik faktör

MoL^- (L: Tp^- , Cp^-) Kısım 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 [84]. 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 $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ 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 viniliden kompleksleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Viniliden kompleksleri Bölüm 1.9 da anlatıldığı gibi katalitik proseslerde ve organik sentezlerde büyük önem taşımaktadır. Tüm bunlar, endüstriyel puroselerde reaksiyon basamaklarının model olması için, viniliden komplekslerinin önemini artırmaktadır.

Viniliden tek ve çok çekirdekli komplekslerde ligand olarak çok yaygın olmasına rağmen, direk sentezlenmiş nötral kompleks, özelliklede VIB Grubu viniliden kompleksler, son derece azdır. Kaynaklarda direk olarak sentezlenmiş VIB Grubu viniliden kompleksleri sadece Cr ve W kompleksleridir [85].

Bir çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{OCOBu}^t\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ kompleksi ile LiOH, TMEDA (tetrametiletilediamin) eşliğinde reaksiyona sokulduğunda $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ viniliden kompleksini verirken, $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{OCOBu}^t\}(\text{NO})\text{Tp}$ aynı şartlarda beklenen $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}$ viniliden kompleksini vermemiştir [86]. Bu da bize viniliden komplekslerinin oluşumunun birçok faktöre bağlı olduğunu göstermektedir.

Viniliden kompleksleri hakkında daha fazla bilgi edinmek için farklı sübstitüentler ve farklı metaller içeren çok sayıda sentezlenmiş viniliden komplekslerine ve farklı sentezleme yollarına ihtiyaç vardır. Şüphesiz ki yeni tip viniliden komplekslerinin sentezi, yeni tip organik moleküllerin sentezlenmesini ve viniliden komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasını artıracaktır. Bunların sonucu olarak da viniliden kompleksleri hakkında fazla bilgi edinmiş olacağız.

2 MATERYAL VE YÖNTEM

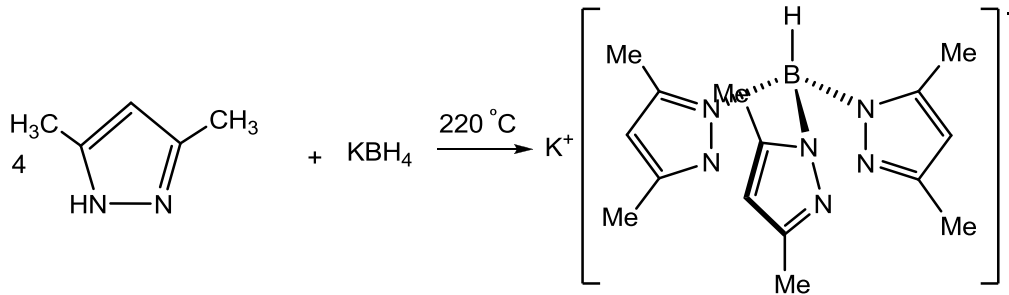
2.1 Genel işlemler

Bütün reaksiyonlar inert azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Çözücüler uygun maddeler kullanılarak distilasyon yoluyla kurutuldu. Örneğin, petrol eteri (kaynama noktası: 40-60°C) lityumalüminyumhidrürde, tetrahidrofuran sodyumbenzofenonda, diklorometan kalsiyum hidrürde ve dietileter sodyumda kurutularak kullanıldı. Lityumlu reaktantlar ve Brockmann activity II alümina satın alındığı şekliyle kullanıldı.

IR spektrumları, Perkin Elmer 1600 Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi kullanılarak alındı. Proton NMR spektrumları, Bruker AM-250 (250 MHz), Bruker AC-250 (250 MHz) ve Bruker WH-400 (400 MHz) spektrometrelerle alındı. Karbon-13 NMR spektrumları, Bruker AM-250 (62.9 MHz) ve AC-250 (62.9 MHz) spektrometrelerinde alındı. Kütle spektrumları Kratos MS 80 [Fast Atom Bombardment (FAB)] model kütle spektrometresi kullanılarak alındı.

2.2 Deneyisel kısım

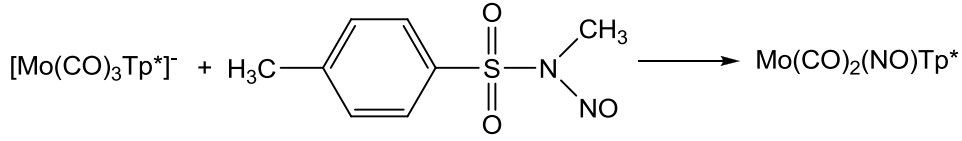
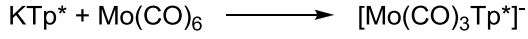
Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)hidridoborat (Tp*) sentezi



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 toluen ilave edilerek oda sıcaklığına düşmesi beklendi. Oda sıcaklığında katılaşan beyaz ürüne biraz (20-30 ml) aseton ilave edilerek ürün sinter huniye konuldu ve sıcak toluenle ($60-70^\circ\text{C}$) 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.

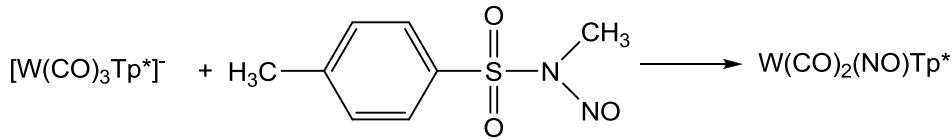
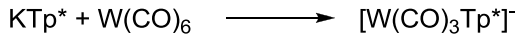
Mo(CO)₂(NO)Tp* sentezi



Şema 2.2 Mo(CO)₂(NO)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.2 de görüldüğü üzere potasyumhidrido-tris(3,5-dimetilpirazol)borat (4 g, 0.011 mol) ve molibdenheksakarbonil (2.9 g, 0.011 mol), THF (40 mL) içinde karıştırılarak azot hattına bağlı geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Oluşan sarı çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığındaki bu çözeltiye N-metil-N-nitrozo-p-toluensülfonamid (Diazald) (2.3 g, 0.011 mol) ilave edildi ve 12 saat karıştırıldı. Ürünün çözücüsü uçurularak oluşan yağimsı katı sinter huniye alındı. Su (5x10 cm³) ve aseton (3x10 cm³) ile yıkandı. Ürün havada kurutuldu ve reaksiyona girmeyen molibdenheksakarbonil süblimleştirilerek (80°C, 0.1 mmHg) uzaklaştırıldı. %80 verimle 4.2 g sarı bir toz olan Mo(CO)₂(NO)Tp* kompleksi elde edildi.

W(CO)₂(NO)Tp* sentezi

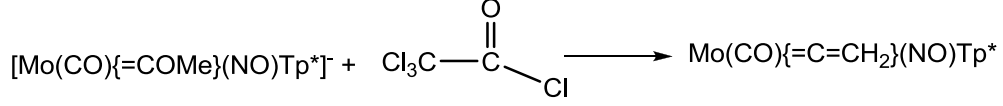
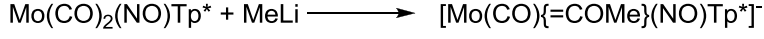


Şema 2.3 W(CO)₂(NO)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.3 te görüldüğü gibi bu bileşiği sentezlemek için, Mo(CO)₂(NO)Tp* bileşiğinde olduğu gibi benzer bir yol izlendi. Tungstenheksakarbonil (10 g, 0.028 mol) asetonitril (500 cm³) içinde geri soğutucu altında üç gün kaynatıldı. Potasyumhidrido-tris(3,5-dimetilpirazol)borat (9.5 g, 0.028 mol), tungstenheksakarbonil çözeltisine ilave edildi ve bir saat kaynatıldı. Oluşan sarı süspansiyonun oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve bu çözeltiye N-metil-N-nitrozo-p-toluensülfonamid (diazald) (6 g, 0.028 mol) ilave edildi. Çözelti oniki saat daha karıştırıldı ve çözücüsü uçuruldu. Oluşan yağimsı sarı katı, sinter hunisine alındı. Su (5x10cm³) ve aseton (3x10cm³) ile yıkandı. Ürün oda sıcaklığında kurutuldu ve reaksiyona girmeyen tungstenheksakarbonil süblimleşme

(100°C, 0.1 mmHg) yoluyla uzaklaştırıldı. %90 verimle 14.47 g sarı bir toz olan $W(CO)_2(NO)Tp^*$ kompleksi elde edildi.

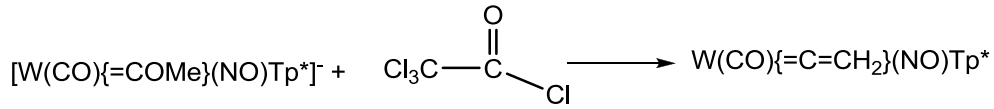
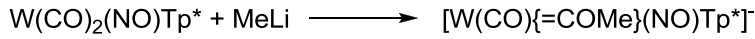
$Mo(CO)\{C=CH_2\}(NO)Tp^*$ sentezi



Şema 2.4 $Mo(CO)\{C=CH_2\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi

Şema 2.4 te görüldüğü üzere $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (0.5 g, 1.04 mmol), THF (15 cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye, dietileter çözücüsünde LiMe (0.6 cm³, 1.92 M) ilave edildi. LiMe ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de [$\nu_{CO}(THF)$: 1887 ve 1875 cm⁻¹] anyonik $[Tp^*Mo(CO)\{C(OMe)O\}(NO)]Li$ kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak (cold trap) yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH_2Cl_2 (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetilklorür (0.15 cm³, 0.24 g, 1.33 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde rengin hemen kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumu da [$\nu_{CO}(DCM)$: 2028 cm⁻¹] ürünün anyonik yapıdan nötrül bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatör de çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yoluyla izole edildi. Kolon kromatografide iki sarı band gözlemlendi. İlk gelen az miktarda başlangıç maddesi, ikinci gelenin ise $Mo(CO)\{C=CH_2\}(NO)Tp^*$ kompleksi olduğu spektroskopik yöntemlerle belirlendi. Sarı renkli bir toz olan bu kompleks %60 verimle 0.30 g olarak elde edildi.

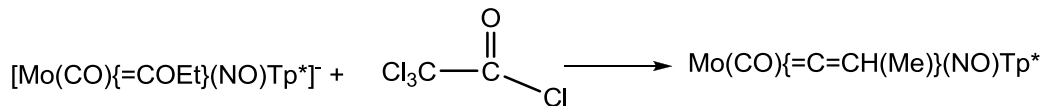
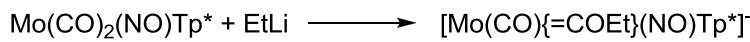
W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* sentezi



Şema 2.5 W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.5 te görüldüğü üzere W(CO)₂(NO)Tp* (0.5 g, 0.88 mmol), THF (15 cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye dietileter çözücüsünde LiMe (0.5 cm³, 1.92 M) ilave edildi. LiMe ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1868ve 1854cm⁻¹] anyonik [Tp*W(CO){=C(Me)O}(NO)]Li kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH₂Cl₂ (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetilklorür (0.13 cm³, 0.21 g, 1.15 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumu da [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 2004 cm⁻¹] ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücüsü sistemi ile kolon kromatografisinde izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelenin az miktarda başlangıç maddesi, ikinciye gelenin ise yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* kompleksinin olduğu görüldü. Bu kompleks %65-70 verimle 0.35 g olarak elde edildi.

Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* sentezi

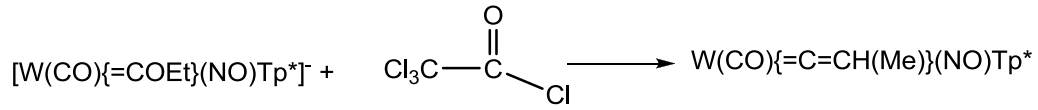
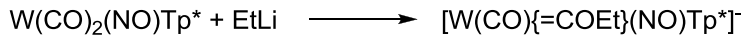


Şema 2.6 Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.6 da görüldüğü üzere Mo(NO)(CO)₂Tp* (0.5 g, 1.04 mmol), THF (15 cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye dietileter çözücüsünde EtLi (1.76 cm³, 0.65 M) ilave edildi. EtLi ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1869ve 1882 cm⁻¹] anyonik

[Tp*Mo(CO){=C(Et)O}(NO)]Li kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH₂Cl₂ (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetiklorür (0.15 cm³, 0.24 g, 1.33 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumu da [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 2018 cm⁻¹] ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğü görüldü. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücüsü ile kolon kromatografisinde izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelenin az miktarda başlangıç maddesi, ikinci gelenin ise yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* kompleksi olduğu görüldü. Bu kompleks %48 verimle 0.245 g olarak elde edildi.

W(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* sentezi

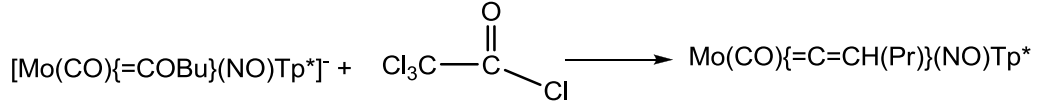
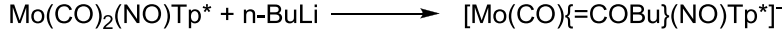


Şema 2.7 W(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* kompleksinin sentezi

Şema 2.7 de görüldüğü gibi W(CO)₂(NO)Tp* (0.5 g, 0.88 mmol), THF (15cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye dietileter çözücüsünde LiEt (1.50 cm³, 0.65M) ilave edildi. EtLi ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1867ve 1855cm⁻¹] anyonik [Tp*W(CO){=C(Et)O}(NO)]Li kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak (cold trap) yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH₂Cl₂ (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetiklorür (0.13 cm³, 0.21 g, 1.15 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumu da [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 1998 cm⁻¹] ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücü sistemi ile kolon kromatografisinde izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelenin az miktarda başlangıç maddesi, ikinci gelenin ise yapısı spektroskopik

yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan $W(CO)\{=C=CH(Me)\}(NO)Tp^*$ kompleksi olduğu görüldü. Bu kompleks %50 verimle 0.255 g olarak elde edildi.

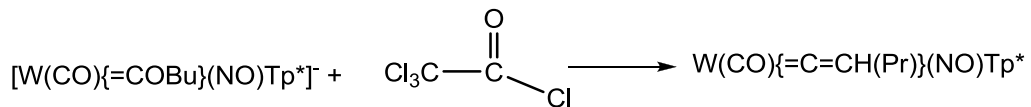
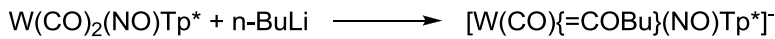
$Mo(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ sentezi



Şema 2.8 $Mo(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi

Şema 2. 8 de görüldüğü üzere $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (0.5 g, 1.04 mmol), THF (15 cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye hegzan içinde $LiBu^n$ (0.72 cm³, 1.65 M) ilave edildi. $LiBu^n$ ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de [$\nu_{CO}(THF)$: 1883 ve 1870 cm⁻¹] anyonik $[Mo(CO)\{=C(Bu)O\}(NO)Tp^*]Li$ kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH_2Cl_2 (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetilklorür (0.15 cm³, 0.24 g, 1.33 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumu [$\nu_{CO}(CH_2Cl_2)$: 2015 cm⁻¹] ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücüsü ile kolon kromatografisinde izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelenin az miktarda başlangıç maddesi, ikinci gelenin ise yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan $Mo(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ kompleksi olduğu görüldü. Bu kompleks %35 verimle 0.190 g olarak elde edildi.

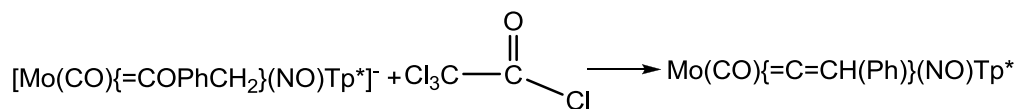
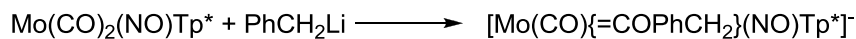
$W(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ sentezi



Şema 2.9 $W(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi

Şema 2.9 da görüldüğü üzere $W(CO)_2(NO)Tp^*$ (0.5 g, 0.88 mmol), THF (15 cm³) da Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye hegzan içinde $LiBu^n$ (0.60 cm³, 1.65 M) ilave edildi. $LiBu^n$ ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle $[v_{CO}(THF): 1867 \text{ ve } 1855 \text{ cm}^{-1}]$ anyonik $[W(CO)\{=C(Bu)O\}(NO)Tp^*]Li$ kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH_2Cl_2 (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80 °C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetiklorür (0.13 cm³, 0.21 g, 1.15 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumunda $[v_{CO}(CH_2Cl_2): 1997 \text{ cm}^{-1}]$ ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yoluyla izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelenin az miktarda başlangıç maddesi ikinci gelenin ise yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan $W(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ kompleksi olduğu görüldü. Bu kompleks %50 verimle 0.267 g olarak elde edildi.

$Mo(CO)\{=C=CH(Ph)\}(NO)Tp^*$ sentezi

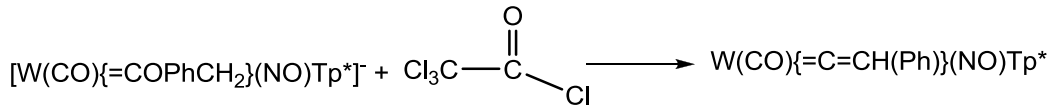
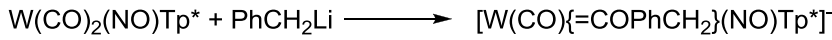


Şema 2.10 $Mo(CO)\{=C=CH(Ph)\}(NO)Tp^*$ kompleksinin sentezi

Şema 2.10 da görüldüğü üzere $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (0.5 g, 1.04 mmol), THF (15 cm³) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye toluen içerisinde $PhCH_2Li$ (3.8 cm³, 0.3 M) ilave edildi. $PhCH_2Li$ ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle $[v_{CO}(THF): 1886 \text{ ve } 1870 \text{ cm}^{-1}]$ anyonik $[Tp^*Mo(CO)\{=C(PhCH_2)O\}(NO)]Li$ kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH_2Cl_2 (15 cm³) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetiklorür (0.15 cm³, 0.24 g, 1.33 mmol) ve TMEDA (0.5 cm³, 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumunda $[v_{CO}(CH_2Cl_2): 2026 \text{ cm}^{-1}]$ ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse

dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yoluyla izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelen başlangıç maddesi, ikinci gelenin ise yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan $\text{Mo(CO)}\{\text{C}=\text{CH(Ph)}\}\text{(NO)Tp}^*$ olduğu görüldü. Bu kompleks 0.185 g, %32 verimle elde edildi.

$\text{W(CO)}\{\text{C}=\text{CH(Ph)}\}\text{(NO)Tp}^*$ sentezi



Şema 2.11 $\text{W(CO)}\{\text{C}=\text{CH(Ph)}\}\text{(NO)Tp}^*$ kompleksinin sentezi

Şema 2.11 de görüldüğü üzere $\text{W(CO)}_2\text{(NO)Tp}^*$ (0.5 g, 0.88 mmol), THF (15 cm^3) de Schlenk tüp içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye toluende PhCH_2Li (3.2 cm^3 , 0.3 M) ilave edildi. PhCH_2Li ilave edilir edilmez çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya döndü. İnfrared spektroskopisiyle de $[\nu_{\text{CO}}(\text{THF}): 1886 \text{ ve } 1870 \text{ cm}^{-1}]$ anyonik $[\text{Tp}^*\text{Mo(CO)}\{\text{C}=\text{CH(Ph)}\}\text{(NO)}]\text{Li}$ kompleksinin oluştuğu görüldü. Anyonun çözücüsü soğutucu tuzak yoluyla uzaklaştırılarak tekrar CH_2Cl_2 (15 cm^3) de çözüldü. Çözelti -80°C ye soğutulduktan sonra bu çözeltiye trikloroasetiklörür (0.13 cm^3 , 0.21 g, 1.15 mmol) ve TMEDA (0.5 cm^3 , 0.38 g, 3.2 mmol) ilave edildiğinde hemen rengin kırmızıdan kahverengimsi sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Alınan İnfrared spektrumunda $[\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2): 2005 \text{ cm}^{-1}]$ ürünün anyonik yapıdan nötral bir komplekse dönüştüğünü kanıtladı. Çözelti -80°C de kolon kromatografisinden (10x2 cm) geçirilerek evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürün, diklorometan-petrol eteri (1:10) çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yoluyla izole edildi. Kolon kromatografisinde iki sarı band gözlemlendi. İlk gelen başlangıç maddesi, ikinci gelenin, yapısı spektroskopik yöntemlerle ispatlanan ve sarı bir toz olan $\text{Mo(CO)}\{\text{C}=\text{CH(Ph)}\}\text{(NO)Tp}^*$ olduğu görüldü. Ürün %40 verimle 0.226 g olarak elde edildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Nötral viniliden kompleksleri

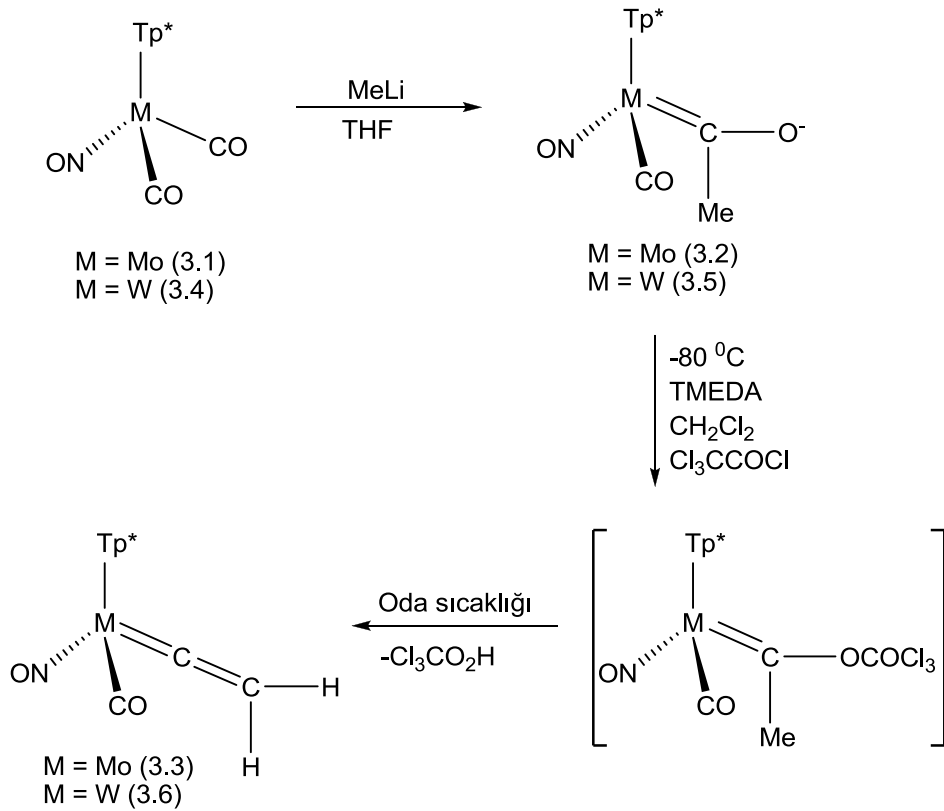
3.1.1 Mo(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* (3.3) ve W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* (3.6)

Şema 3.1 de görüldüğü gibi, tetrahidrofuran (THF) içinde çözülen Mo(CO)₂(NO)TP* (3.1) çözeltisine metil lityum (MeLi) ilave edildiğinde, sarı renkteki çözeltinin rengi kırmızıya döndü. Çözeltiye MeLi ilave etmeden önce çözeltinin infrared (IR) spektrumunda 2009 ve 1918 cm⁻¹ de olmak üzere iki C-O gerilme bandı gözlenirken [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 2009 ve 1918 cm⁻¹], MeLi ilave edildikten sonra bu C-O gerilme bandlarının 1887 ve 1875 cm⁻¹ [$\nu_{\text{CO}}(\text{THF})$: 1887, 1875 cm⁻¹] bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu durum anyonik Li[Mo(CO){=C(Me)O}(NO)TP*] (3.2) kompleksinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Bu monokarbonil kompleksinde iki infrared karbonil bandının gözlenmesi, çözeltideki iyon çifti etkisidir. Çözücünün uzaklaştırılması ve kalıntının diklorometanda (CH₂Cl₂) tekrar çözülmesiyle, 1887 ve 1875 cm⁻¹ deki C-O gerilme bandının 1910 cm⁻¹ e kaydığı gözlenmiştir [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 1910 cm⁻¹]. Bu açılme basamağında kloroform, asetonitril veya dietileter gibi polar çözücüler kullanıldığında, çok az miktarda açılme olduğu gözlendi (çok az miktarda ürün elde edildi). Çözücü değiştirilmediğinde de reaksiyon sonunda çok az ürün ve fazla miktarda başlangıç maddesi elde edildi.

-80°C deki açıl metal çözeltisine (3.2) tetrametiletilendiamin (TMEDA) ve trikloroasetilklörür ilave edildiğinde, çözeltinin rengi koyu kırmızıdan kahvems sarı bir renge dönüştü ve IR spektrumu da 2028 cm⁻¹ de karbonil piki gözlendi [$\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 2028 cm⁻¹]. Bu bölgede karbonil pikinin gözlenmesi, nötral bir metal karbonil kompleksinin oluşumunun kanıtıdır. Bu kompleks Mo(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* (3.3) kolon kromatografisi kullanılarak izole edildi. Kompleksin yeniden kristallendirilmesinde verimin düştüğü gözlendi. Bu ise kompleksin oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğunu göstermektedir.

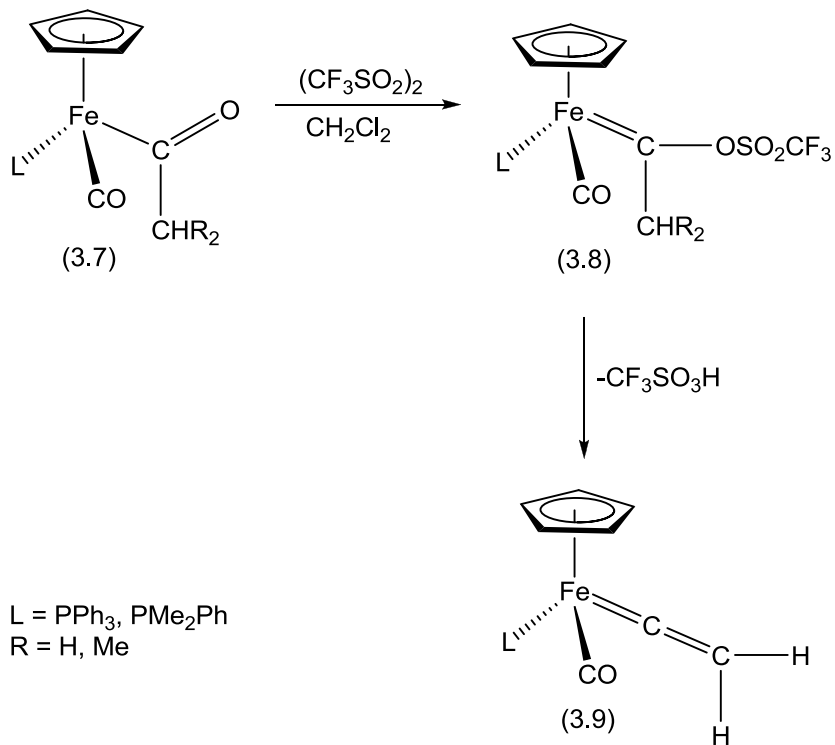
Şema 3.1 de görüldüğü üzere, THF içinde çözülen W(CO)₂(NO)Tp* (3.4) kompleksine MeLi ilave edildiğinde açılmetal kompleksine Li[W(CO){=C(Me)O}(NO)Tp*] (3.5) dönüştüğünü gösteren işaretler mevcuttur. Çözeltinin sarı olan rengi koyu kırmızıya ve 1994 ve 1896 cm⁻¹ bölgesindeki karbonil gerilme bandları da 1868 ve 1854 cm⁻¹ bölgesine kaymaktadır. Bu ara ürün, molibden benzerine göre daha karardır. Çözücü uzaklaştırılıp, kalan madde tekrar CH₂Cl₂de çözüldüğünde IR spektrumu çok az miktarda açiloksimatalin (3.2), başlangıç maddesine (3.4)

dönüştüğünü göstermektedir. TMEDA ve trikloroasetiklorür, $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})\{\text{=C}(\text{Me})\text{O}\}(\text{NO})\text{Tp}^*]$ (3.5) çözeltisine -80°C de ilave edildiğinde kırmızı renk, kahvemsı sarıya dönüştü. CH_2Cl_2 içinde alınan IR spektrumu 2004 cm^{-1} de C-O gerilme bandı vermektedir. Oluşan bu bileşiğin izolasyonundan sonra bölüm 3.1.3 de tartışıldığı üzere spektroskopik verilerinin analizleri sonucu, $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.6), viniliden kompleksinin oluştuğu belirlendi. Çözelti fazında havaya karşı son derece duyarlı olan bu kompleks katı fazda oldukça kararlıdır.

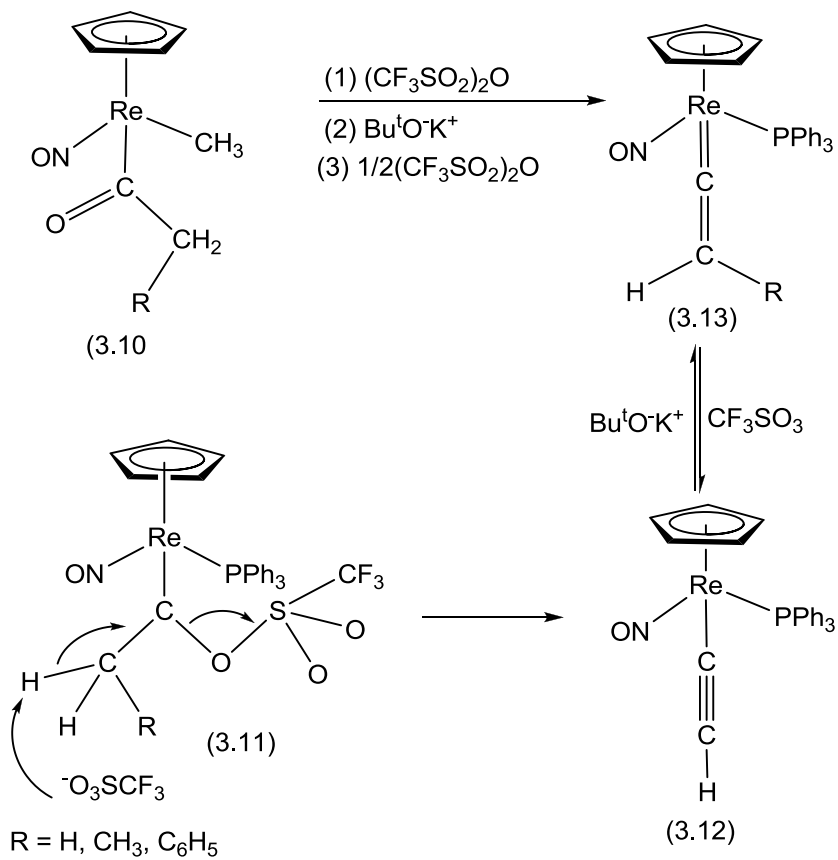


Şema 3.1 Sübstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi

Sentezlenen bu viniliden komplekslerinin mekanizmaları Şema 3.2 de gösterilen mekanizmayla alakalıdır [24,87]. Bu metodu kullanarak Gladysz renyum açıl kompleksi $\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{NO})(\text{COCH}_2\text{R})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ (3.10) ile triflorometansulfonikanhidridi Şema 3.3 te görüldüğü gibi reaksiyona sokarak, renyum viniliden kompleksini $[\text{Re}(\text{PPh}_3)\{\text{=C=CHR}\}(\text{NO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ (3.13) sentezlemiştir [88].



Şema 3.2 Demir viniliden kompleksinin sentezi



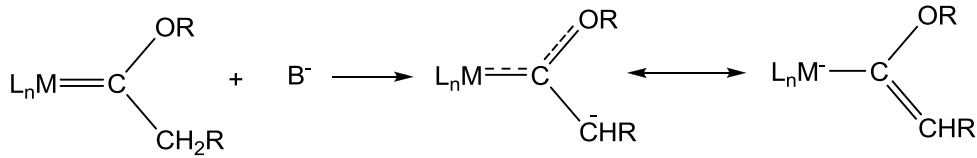
Şema 3.3 Renyum viniliden kompleksinin sentezi

Molibden ve tungstenin mononükleer viniliden kompleksleri literatürde son derece az olmasından dolayı bu tezde sentezlenen viniliden kompleksleri önem kazanmaktadır. Günümüze dek literatürde mevcut olan mononükleer molibden ve tungsten viniliden kompleksleri şunlardır.

$\text{Mo}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\{\text{C}=\text{CH}(\text{Bu}^t)\}\text{Cp}$ [11], $\text{Mo}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2)\{\text{C}=\text{CBu}^t\text{H}\}\text{Cp}$ [18], $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}=\text{CPh}_2)$ [89], $(\text{dppe})(\text{CO})\text{W}(\text{C}=\text{CHPh})$ [90], $\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}\text{Cp}$ [91] ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-tolil}$).

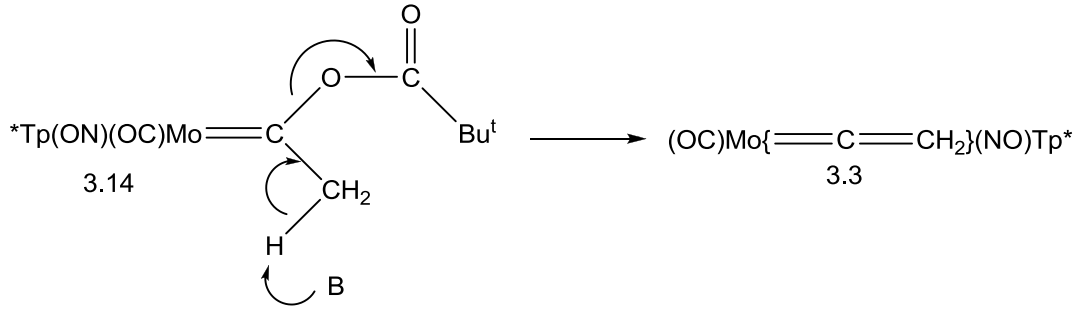
3.1.2 Reaksiyon Mekanizması

$\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{OMe})\text{Et}\}$ gibi alkoksikarben komplekslerinde karbenin karbon atomuna bağlı alkil sübstitüentinin α -protonu asidiktir [92]. Bir baz kullanılarak bu α -protonu koparılabilir. Şema 3.4 te görüldüğü gibi, α -protonunun koparılmasıyla oluşan negatif yük, karben-karbon atomunun boş p orbitaline verilerek kararlı bir anyon oluşur.



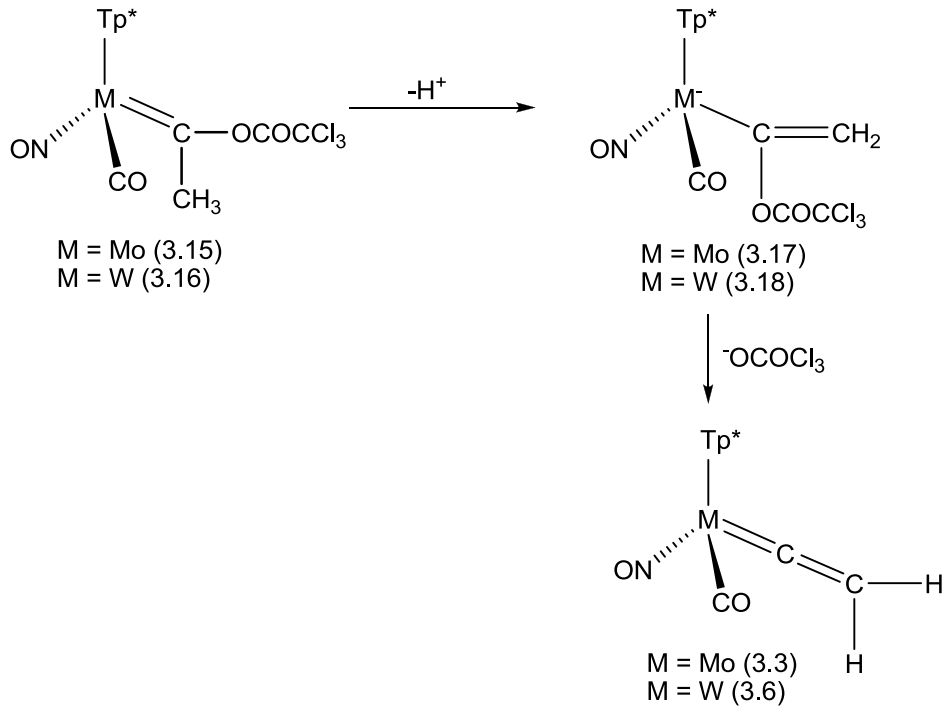
Şema 3.4 Anyonik karben oluşumu

Açıl(oksi) karben komplekslerinin karben-karbonları üzerindeki alkil sübstitüentinin α -protonu da asidik karakter gösterir [86]. $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}(\text{Me})\text{OCOBu}^t\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ açiloksikarben kompleksi LiOH ile TMEDA in varlığında reaksiyona girerek viniliden kompleksi $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ yi vermektedir. Şema 3.5 de görüldüğü gibi metil sübstitüentindeki α -protonu baz vasıtasıyla koparılırken, açiloksi grubuda ayrılır. Şema 3.1 de görüldüğü gibi viniliden kompleksinin sentezinde, ara ürün olan açiloksi karben kompleksinden trikloroasetik asit ayrılmaktadır.



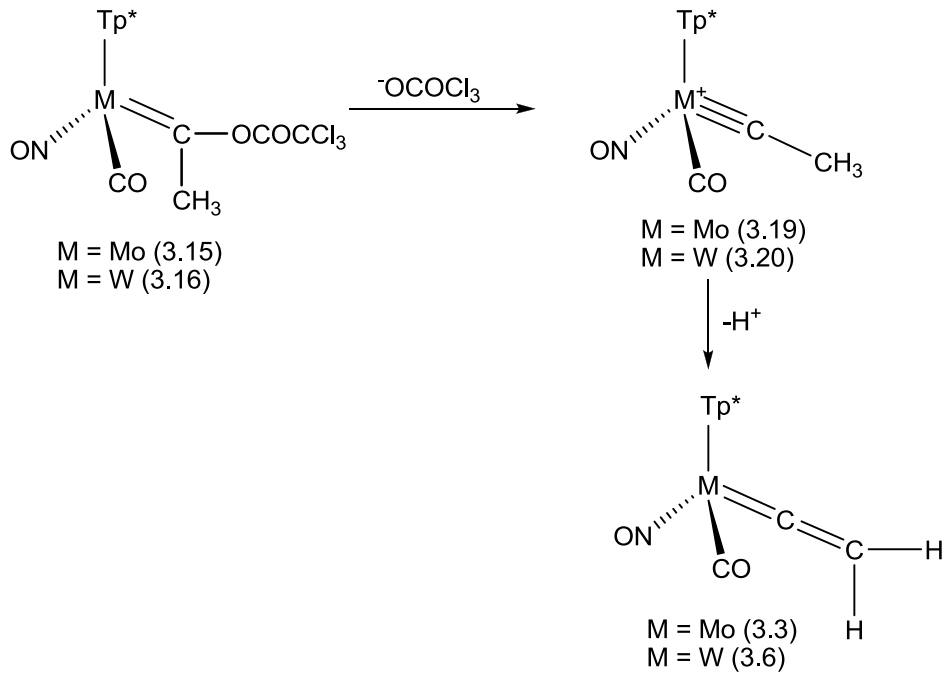
Şema 3.5 Süstitüe olmamış molibden viniliden kompleksinin sentezi

Bu viniliden komplekslerini sentezleme metodu, açiloksi karben ara ürününün iki özelliği ile alakalıdır. Birincisi karben-karbon atomunun α -pozisyonunda asidik protonun olmasıdır. İkincisi ise karben-karbon atomunda açiloksi ayrılan grubunun olmasıdır. Bu viniliden kompleksleri iki farklı yol izleyerek oluşabilir. Birincisi, Şema 3.6 da olduğu gibi metil grubundaki asidik protonun TMEDA bazı kullanılarak koparılıp 3.17 veya 3.18 gibi σ -vinil ara ürünlerinin oluşmasıdır. Daha sonra 3.17 veya 3.18 ara ürünlerinden asetatın kopmasıyla 3.3 veya 3.6 viniliden kompleksleri oluşur.



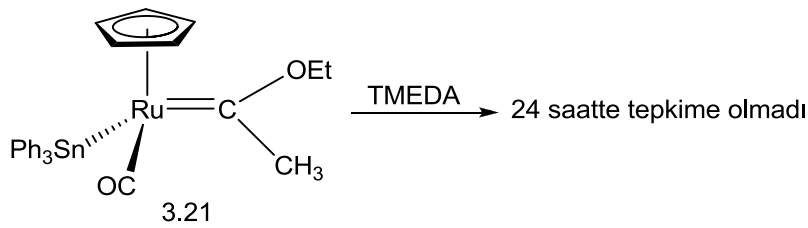
Şema 3.6 Süstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi

İkinci yol ise, Şema 3.7 de görüldüğü gibi, karbenin karbon atomundan önce asetat anyonunun ayrılmasıyla katyonik 3.19 veya 3.20 karbin ara ürünleri oluşur. Daha sonra asidik proton TMEDA vasıtasıyla koparılarak 3.3 ve 3.6 viniliden kompleksleri oluşur.



Şema 3.7 Süstitüe olmamış viniliden komplekslerinin sentezi

Ara ürünlerin viniliden komplekslerine dönüşmesi o kadar hızlıdır ki hangi yolu izlediği ve hangi grubun önce ayrıldığı veya her iki grubunda aynı anda mı ayrıldığını tesbit etmek imkansızdır. Bilinen bir gerçek var ki viniliden komplekslerinin sentezinde ayrılan açiloksi grubu son derece önemlidir. Şema 3.8 de görüldüğü gibi, açiloksi grubundan daha zor ayrılan etoksi ve metil süstitüentlerini içeren rutenyum karben kompleksi $[\text{Ru}(\text{SnPh}_3)(\text{CO})\{\text{C}(\text{OEt})\text{Me}\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$, diklorometan içerisinde TMEDA ile reaksiyona sokularak yirmi dört saat beklenmiş, ancak etoksi karben kompleksinin viniliden kompleksine dönüşmediği gözlenmiştir [93].

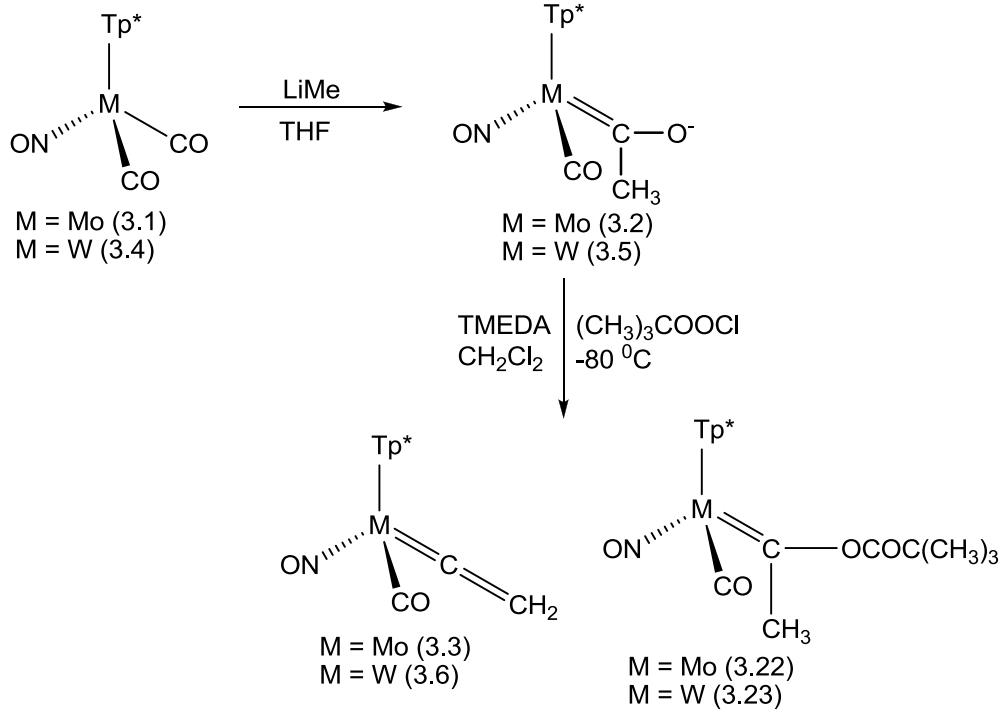


Şema 3.8 Rutenyum karben kompleksi ile TMEDA nin reaksiyonu

Şema 3.9 da görüldüğü gibi, trikloroaçilklörür yerine trimetilaçilklörür kullanıldığında, açiloksi karben ve viniliden kompleksleri birlikte sentezlenmektedir. Asetilklörür kullanıldığında ise ürün tamamen açiloksi karben kompleksine dönüşür. Klor, metil grubundan daha fazla elektron çekme yeteneğine sahip olduğundan, trikloroaçiloksi grubu trimetilaçiloksi grubundan daha kolay ayrılan bir gruptur.

Metilaçiloksi grubu ise zor ayrılan grup olduğundan, oluşan ürünler ile ayrılan gruplar arasında doğrudan bir ilişkinin var olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlara göre viniliden komplekslerinin sentezinde, ayrılan açiloksi gruplarının önemi TMEDA'nın rolünden daha önemlidir.



Şema 3.9 Açiloksi karben ve viniliden komplekslerinin sentezi

3.1.3 Spektroskopik özellikler

Viniliden komplekslerinin (3.3 ve 3.6) her ikisi de, polar ve apolar çözücülerde birer metal karbonil absorpsiyon bandı gösterir. CH_2Cl_2 çözücüsünde 3.3 ve 3.6 viniliden komplekslerinin C-O gerilme frekansları sırasıyla 2028 ve 2004 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. 3.3 ve 3.6 viniliden kompleksleri için aynı çözücüde C=C gerilme frekansları sırasıyla 1612 ve 1610 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bu değerler C=C gerilme frekansları değerlerinin içindedir. Örneğin, $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})\{\text{C}=\text{H}_2\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$ viniliden kompleksinin CH_2Cl_2 çözücüsünde C=C gerilme frekansı 1629 cm^{-1} olarak verilmektedir [10]. Yine aynı çözücüde N-O gerilme frekansları 3.3 viniliden kompleksi için 1657 cm^{-1} ve 3.6 viniliden kompleksi için ise 1636 cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bu değerler kaynaklarla uyumludur [16].

Oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^1H NMR spektrumu oldukça açıktır. Viniliden protonları diastereotopik olmasına rağmen, protonlar keskin bir singlet olarak görülmektedir. Bu da oda sıcaklığında metal viniliden ekseninde rotasyonun çok hızlı

olduğunu göstermektedir. Viniliden protonları 3.3 ve 3.6 viniliden kompleksleri için sırasıyla 5.61 δ ve 5.80 δ de rezonansa gelir. Bu değerler tipik viniliden protonlarının kayma değerleridir [12].

Oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR spektrumu oldukça ayrıntılı bilgiler vermektedir. Viniliden ligandının α -karbonu yüksek frekansta rezonansa gelmektedir. 3.3 ve 3.6 viniliden komplekslerinin α -karbonları sırasıyla 358.6 δ ve 341.9 δ de rezonansa gelmektedirler. Bu değerler $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2\}]$ kompleksinin değerleriyle uyumludur [91]. α -karbonu kuvvetli perdelenmez ve yüksek değerde rezonansa gelir. Yüksek frekansta rezonansa gelişinin nedeni paramagnetik σ_p terimindendir [94].

Viniliden ligandının β -karbonu 3.3 ve 3.6 kompleksleri için sırasıyla 103.4 δ ve 105.3 δ de görülmektedir. Bu değerler viniliden komplekslerinin tipik değerleridir [10,86].

$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.6) komplekslerinin IR spektrumları Tablo 3.1 de, fiziksel verileri Tablo 3.2 de ve NMR spektrumları Tablo 3.3 te görülmektedir.

Tablo 3.1 Komplekslerin IR Spektrumları

Kompleks	Rengi	ν_{CO}	ν_{NO}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{B-H}}$
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3)	Sarı	2028s	1654s	1612m	1542m
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.6)	Sarı	2004s	1636s	1610m	1542m

Not: Çözücü: CCl_2H_2 , s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf

Tablo 3.2 Komplekslerin fiziksel verileri

Kompleks	EN/°C	Kütle spektrumu	Elementel analiz		
			C	H	N
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3)	260- 262	477[M] ⁺ (477)	45.07(45.31)	5.09(5.07)	20.74(20.55)
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}_2\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.6)	290-292 ^d	565[M] ⁺ (565)	38.11(38.26)	4.32(4.28)	17.49(17.35)

Not: Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. d: parçalanma. EN: Erime noktası

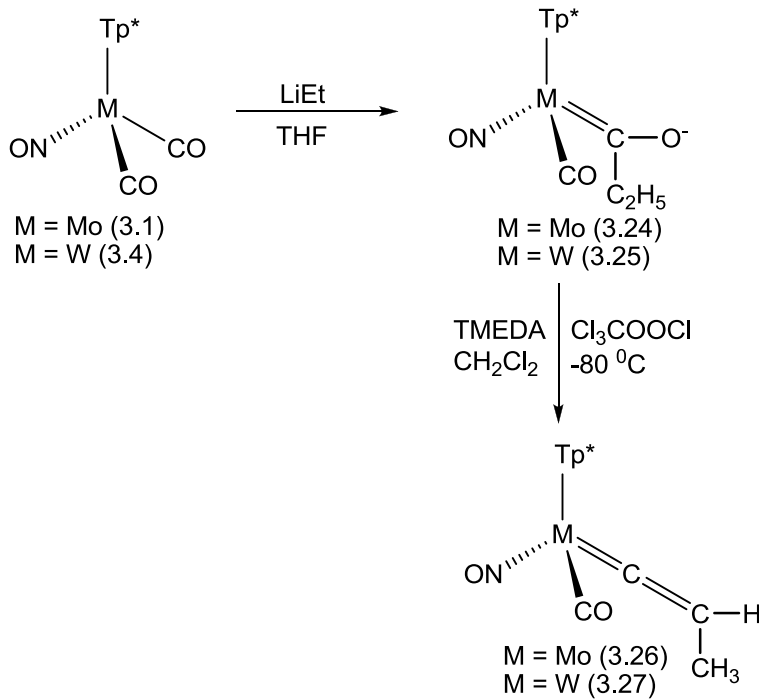
Tablo 3.3 Mo(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* (3.3) ve W(CO){=C=CH₂}(NO)Tp* (3.6) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* (3.3)	W(CO){=C=CH ₂ }(NO)Tp* (3.6)
¹ H NMR/δ	2.48 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.44 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.38 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.35 (s, 6H, Tp*'in 2CH ₃), 2.34 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 5.61 (s, 2H, Mo=C=CH ₂ 'nin CH ₂), 5.82 (s, 1H, Tp*'in C _β -H), 5.81 (s, 1H, Tp*'in C _β -H), 5.76 (s, 1H, Tp*'in C _β -H).	2.50 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.48 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.45 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.36 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.35 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 2.34 (s, 3H, Tp*'in CH ₃), 5.80 (s, 2H, W=C=CH ₂ 'nin CH ₂), 5.87 (s, 1H, Tp*'in C _β -H), 5.86 (s, 1H, Tp*'in C _β -H), 5.84 (s, 1H, Tp*'in C _β -H).
¹³ C NMR/δ	358.6 (Mo = C), 211.8 (Mo-CO), 152.1, 152, 151.6, 144.8, 144.6, (Tp*'in C _α ve C _γ), 106.9, 106.3, 106.2 (Tp*'in C _β), 103.4 (Mo=C=CH ₂ 'nin C _β), 15.5, 14.8, 14.2, 12.9, 12.7, 12.5 (Tp*'in CH ₃).	341.9 (W = C), 211.9 (W-CO), 152.9, 152.8, 152.6, 145.0, 144.9, 144.6 (Tp*'in C _α ve C _γ), 107.2, 106.6, 106.5 (Tp*'in C _β), 105.4 (W=C=CH ₂ 'nin C _β), 16.0, 15.2, 14.5, 12.8, 12.5, 12.4 (Tp*'in CH ₃).

3.2 Metil sübtitüe viniliden kompleksleri $M(CO)\{=C=CH(CH_3)\}(NO)Tp^*$,

[M = Mo (3.26), M = W (3.27)]

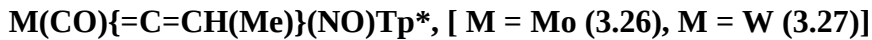
Şema 3.10 da görüldüğü gibi bölüm 3.2.1 de geliştirilen yöntemle nükleofil olarak EtLi kullanılarak doğrudan metil sübtitüe viniliden kompleksleri sentezlendi. THF içinde $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (3.1) çözeltisine EtLi ilave edildiğinde, sarıdan koyu kırmızıya renk değişimi gözlemlendi. EtLi ilave edilmeden önce IR spektrumu 1918 ve 2009 cm^{-1} iken $[v_{CO}(THF): 1918, 2009\text{ cm}^{-1}]$ EtLi ilave edildiğinde, IR spektrumu 1869 ve 1882 cm^{-1} $[v_{CO}(THF): 1869, 1882\text{ cm}^{-1}]$ bölgesine kaymıştır. Bu da anyonik $Li[Mo(CO)\{=C(Et)O\}(NO)TP^*]$ (3.24) kompleksinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Çözücü uzaklaştırılıp kalıntı diklorometanda tekrar çözülerek, $-80^\circ C$ de TMEDA ve trikloroasetiklorür ilave edildiğinde koyu kırmızı renk kahvemsı sarıya dönüştü. CH_2Cl_2 içinde alınan IR spektrumu 2018 cm^{-1} de C-O gerilme frekansı vermektedir. Bu da nötral bir kompleksin oluştuğunun kanıtıdır. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra kolon kromatografisi kullanılarak $Mo(CO)\{=C=CH(Me)\}(NO)Tp^*$ (3.26) kompleksi izole edildi.



Şema 3.10 Metil sübtitüe viniliden komplekslerinin sentezi

Tungsten viniliden kompleksi $W(CO)\{=C=CH(Me)\}(NO)Tp^*$ (3.27) aynı yöntemle elde edildi. Tungsten viniliden kompleksinin (3.27), molibden viniliden kompleksinden (3.26) daha kararlı olduğu gözlemlendi.

3.2.1 Metil sübstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri



Her iki viniliden kompleksi de diklorometan içinde metale bağlı tek bir metal karbonil absorpsiyon bandı gözlenir. Bu bandlar 3.26 kompleksi için 2018 cm^{-1} ve 3.27 kompleksi için ise 1998 cm^{-1} bölgelerinde gözlenmektedir. Bu frekanslar, 3.3 ve 3.6 komplekslerinin metale bağlı karbonil gerilme frekanslarıyla karşılaştırıldığında daha düşük frekanslarda olduğu görülmektedir. CH_2Cl_2 içinde 3.26 kompleksinin $\text{C}=\text{C}$ gerilme frekansı 1616 cm^{-1} ve 3.27 kompleksinin $\text{C}=\text{C}$ gerilme frekansı ise 1612 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bu değerler 3.3 ve 3.6 viniliden komplekslerinin $\text{C}=\text{C}$ gerilme frekanslarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek frekans değerlerindedir. Metil grubu $\text{C}=\text{C}$ bağına hidrojeninden daha fazla elektron verdiği için $\text{C}=\text{C}$ bağı daha kuvvetli olur ve daha yüksek frekansta gözlenir. $\text{C}=\text{C}$ bağı kanalıyla da metale metil grubu daha fazla elektron vererek geri bağlanmayı artırır ve metale bağlı karbonilin $\text{C}-\text{O}$ gerilme frekansı azalır ve daha düşük bir frekansta gözlenir. CH_2Cl_2 içinde 3.26 için nitrosil gerilme bandı 1654 cm^{-1} ve 3.27 kompleksi için ise 1643 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Bu değerler 3.3 ve 3.6 komplekslerinin değerlerine çok yakın ve uyum içersindedir.

Şekil 3.1 de görüldüğü üzere, oda sıcaklığında CDCl_3 içinde 3.26 ve 3.27 viniliden komplekslerinin ^1H NMR spektrumlarında ikişer izomerik halde oldukları görülmektedir. 3.26 Molibden viniliden kompleksinin viniliden ligandının β -karbonu üzerindeki metil grubunun keskin iki dublet sinyali 1.56δ ve 1.71δ de gözlenmektedir. Benzer olarak viniliden ligandının β -karbonu üzerindeki hidrojen için 5.89δ ve 5.96δ de iki tane kvartet sinyaller gözlenmektedir. Sinyallerin alan integralinden izomerlerin yaklaşık oranları 5:3 olarak ölçüldü. İki izomer arasındaki enerji farkı $\Delta G^\circ = RT \ln K$ eşitliği ile belirlenebilir [95].

$$\Delta G^\circ = \text{Enerji farkı}$$

$$R = \text{Gaz sabiti } (8.314 \text{ JK}^{-1}\text{Mol}^{-1})$$

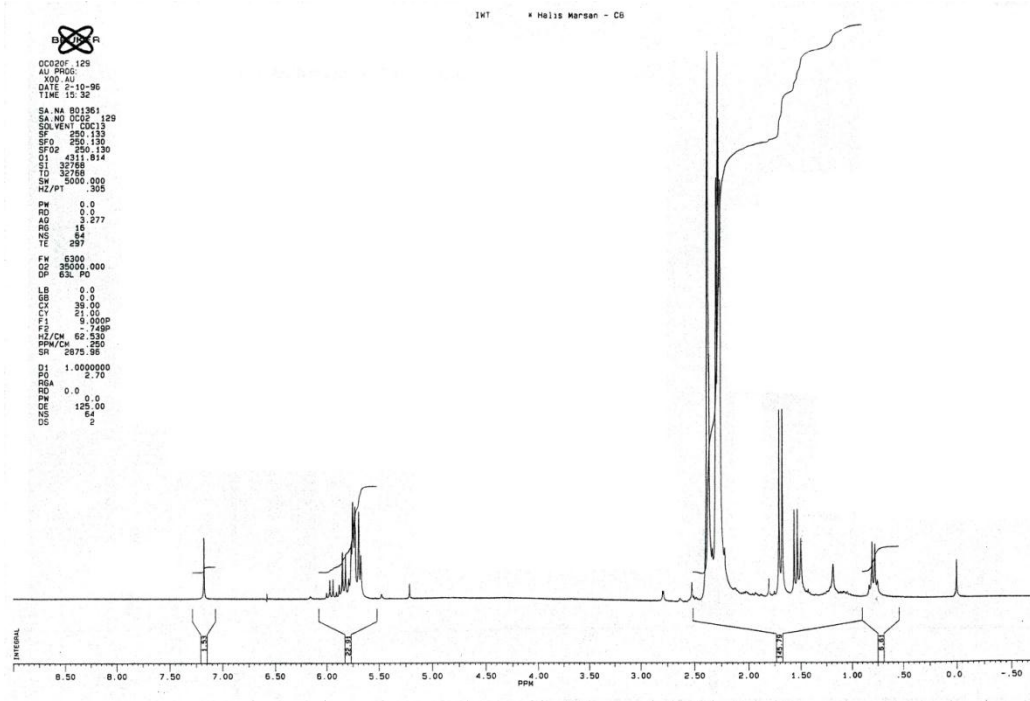
$$T = \text{Sıcaklık (K)}$$

$$K = \text{Denge sabiti}$$

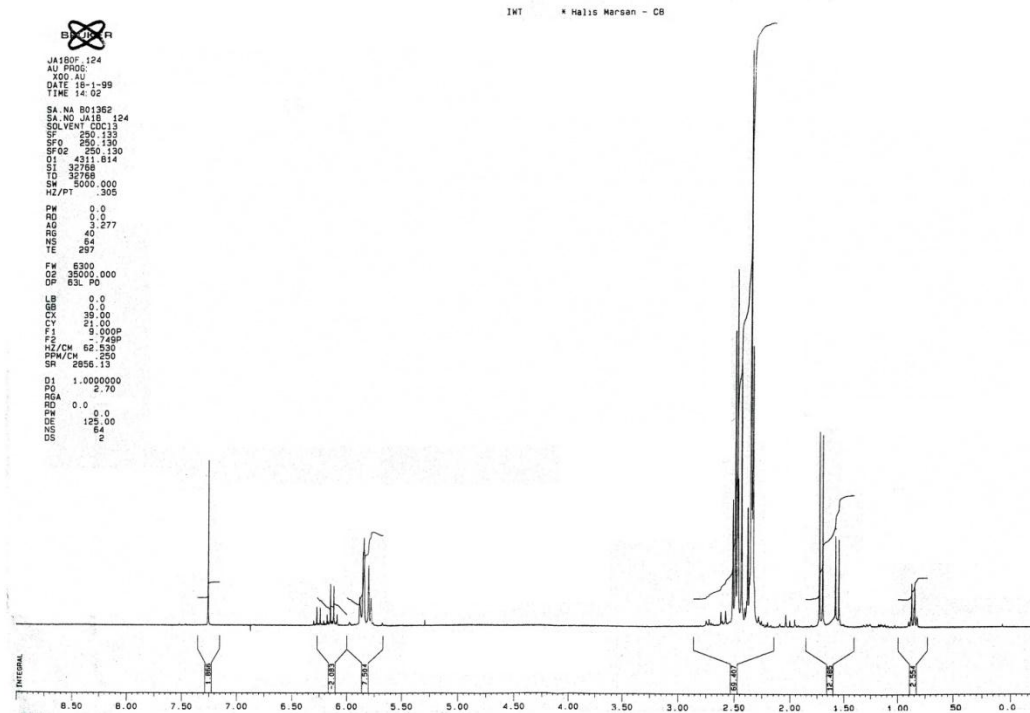
298 K de, 5:3 izomer oranı kullanılarak yapılan hesaplamada $\Delta G^\circ = 1.26 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulundu. ^1H NMR integrali, CH_3 ün 1.71δ de sinyal veren izomerinin termodinamik olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Oda sıcaklığında, CDCl_3 içinde ^{13}C NMR spektrumunda da 3.26 kompleksi için iki izomer yapının olduğu görülmektedir. Viniliden ligandının ($\text{Mo}=\text{C}=\text{C}$) β -karbonu 113.1 δ ve 114.1 δ de, α -karbonu ($\text{Mo}=\text{C}=\text{C}$) 357.2 δ ve 357.8 δ de ve molibdene bağlı karbonil karbonu da 212.4 δ ve 213.1 δ olmak üzere ikişer sinyal vermektedir. Bu veriler iki tip izomer yapının olduğunun kanıtlarıdır.

Tungsten viniliden kompleksi (3.27) için de aynı şeyleri söyleyebiliriz. Oda sıcaklığında, CDCl_3 içinde ^1H NMR spektrumunda viniliden ligandının β -karbonuna bağlı metil sübstitüenti 1.62 δ ve 1.67 δ de iki keskin dublet sinyali, viniliden ligandının β -karbonuna bağlı H ise 6.13 δ ve 6.20 δ de iki tane kuvartet sinyali vermektedir. Molibden benzeriyle karşılaştırıldığında bu kompleksin de 5:3 oranında iki izomerden oluştuğu görülmektedir. İki izomer arasındaki enerji farkı hesaplandığında $\Delta G^\circ = 1.26$ kJ mol^{-1} olarak bulunur. İzomer oranlarından CH_3 için 1.67 δ de sinyal veren izomerin termodinamik olarak daha kararlı izomer olduğunu söyleyebiliriz.



a



b

Şekil 3.1 (a) $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ ve

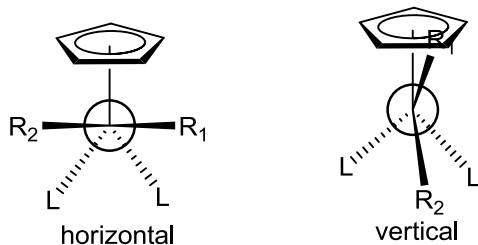
(b) $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ komplekslerinin ^1H NMR spektrumları

Oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR dan da iki izomer yapının olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Viniliden ligandının β -karbonu 115.4 δ ve 116.4 δ de, viniliden ligandının α -karbonu 339.2 δ ve 339.5 δ de ve metale bağlı karbonil karbonu da 212.5 δ ve 213.1 δ de olmak üzere ikişer sinyal vermektedir.

3.26 ve 3.27 komplekslerinin viniliden ligandında α ve β karbonlarının kimyasal kaymalarıyla 3.3 ve 3.6 komplekslerinin viniliden ligandındaki α ve β karbonlarının kimyasal kayma sinyalleri karşılaştırıldığında, α -karbonları benzerleriyle çok yakın bölgelerde sinyal verirken, 3.26 ve 3.27 komplekslerinin β -karbonları benzerlerinininkinden daha yüksek frekanslarda sinyal vermektedirler.

^{13}C NMR spektrumunda, 3.26 ve 3.27 viniliden komplekslerinin viniliden ligandlarının β -karbonlarına bağlı metil süstitüentleriyle Tp^* dan gelen metil grupları yaklaşık 12 ile 15 δ arasında sinyaller veriyorlar. Bu nedenle β -karbonuna bağlı metil süstitüentlerden gelen sinyallerin belirlenmesi son derece zordur.

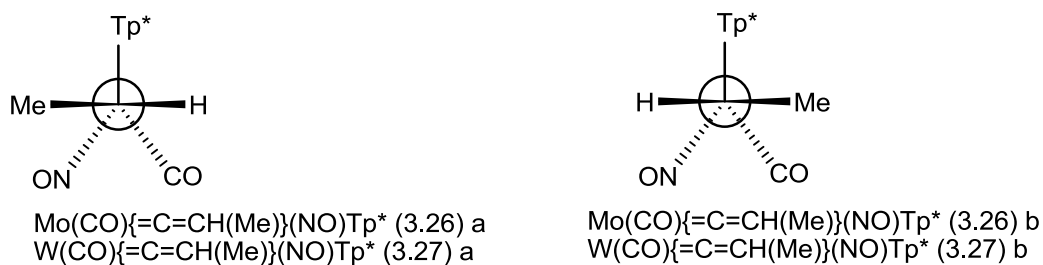
Viniliden ligandının tercih ettiği yönelme birçok çalışma gruplarının konularıdır. Şekil 3.2 de görüldüğü gibi, $\text{ML}_2\{=\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ viniliden kompleksinde viniliden ligandının iki tür yönelmesi mümkündür. Teorik çalışmalar yatay (horizontal) yönelmenin dikey (vertical) yönelmeden 15 kJ mol^{-1} daha düşük enerjide olduğunu ve yatay yönelmeyi tercih ettiğini göstermektedir [19].



Şekil 3.2 Viniliden komplekslerinin olası yönelmeleri

Şekil 3.3 te görüldüğü gibi, $\text{Mo}(\text{CO})\{=\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26) ve $\text{W}(\text{CO})\{=\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27) viniliden komplekslerinin izomer yapıları teorik çalışmalarla da uyumlu olan yatay yönelme olabilir. Cp yerine bu çalışmada kullanılan Tp^* ligandı daha büyük koni açısına sahip olduğundan daha fazla sterik engel oluşturacak ve viniliden ligandının dikey yönelmesi daha zor olacaktır.

Sterik engel a ve b izomerleri için yaklaşık aynıdır. İzomerler arasındaki enerji farkı da çok düşük olduğundan hangi izomerin daha kararlı olduğunu belirlemek oldukça zordur.



Şekil 3.3 $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27) Viniliden komplekslerinin izomer yapıları

$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27) komplekslerinin IR spektrumları Tablo 3.4 te, fiziksel verileri Tablo 3.5 te ve NMR spektrumları Tablo 3.6 da görülmektedir.

Tablo 3.4 Komplekslerin IR Spektrumları

Kompleks	Rengi	ν_{CO}	ν_{NO}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{B-H}}$
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26)	Sarı	2018s	1654s	1616m	1542m
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27)	Sarı	1998s	1643s	1612m	1542m

Not: Çözücü: CCl_2H_2 , s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf

Tablo 3.5 Komplekslerin fiziksel verileri

Kompleks	EN/ $^{\circ}\text{C}$	Kütle spektrumu	Elementel analiz		
			C	H	N
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.26)	190-193 ^d	493[M] ⁺ (493)	46.02(46.46)	5.44(5.34)	20.01(19.96)
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Me})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.27)	222-225	579[M] ⁺ (579)	39.95(39.41)	4.63(4.53)	16.47(16.93)

Not: Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. d: parçalanma, EN: Erime noktası

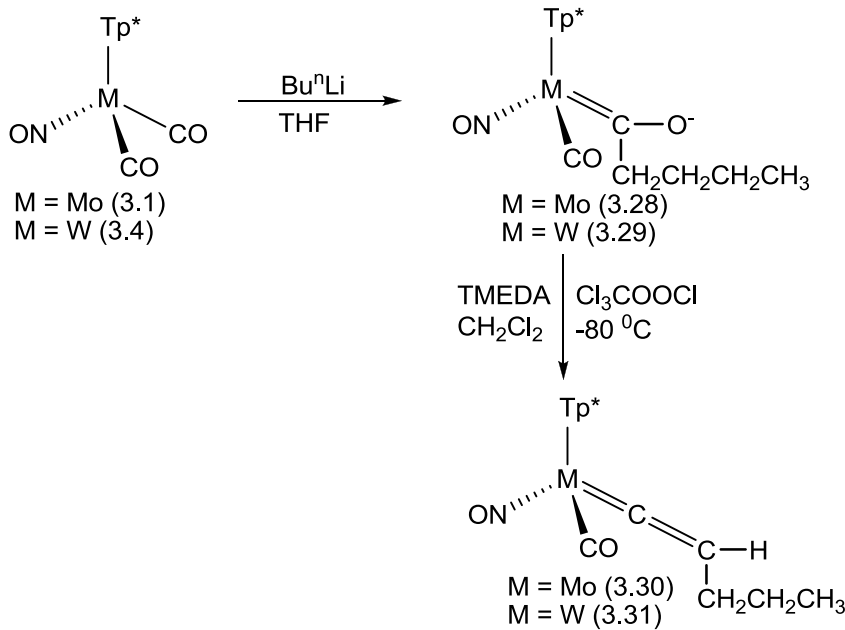
Tablo 3.6 Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* (3.26) ve W(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* (3.27) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* (3.26)	W(CO){=C=CH(Me)}(NO)Tp* (3.27)
¹ H NMR/δ	Her iki izomer: 2.46 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.4 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.39 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.36 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.34 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.33 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 5.75 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.72 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.68 (s, 1H, Tp*'in C_β-H). Major izomer: 1.71(d, 3H, J_{HH}= 7.5, Mo=C=CHMe'nin CH₃), 5.88 (q, 1H, J_{HH} = 7.5, Mo=C=CHMe'in H). Minor izomer: 1.57 (d, 3H, J_{HH} = 7.5, Mo=C=CHMe'nin CH₃), 5.95 (q, 1H, J_{HH} = 7.5, Mo=C=CHMe'nin H).	Her iki izomer: 2.44 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.41 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.35 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.30 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.28 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.27 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 5.80 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.77 (s, 1H, Tp*'in C_β-H C), 5.71 (s, 1H, Tp*'in C_β-H). Major izomer: 1.67 (d, 3H, J_{HH} = 7, 6 (W=C=CHMe'nin CH₃), 6.15 (q, 1H, J_{HH} = 7.6, W=C=CHMe'nin H). Minor izomer: 1.62 (d, 3H, J_{HH} = 7.6, W=C=CHMe'nin CH₃), 6.20 (q, 1H, J_{HH} = 7.6, W=C=CHMe'nin H).
¹³ C NMR/δ	Her iki izomer: 152.1, 152.0, 151.8, 151.7, 151.6, 144.8, 144.7, 144.5 (Tp*'in C_α ve C_γ), 106.8, 106.3, 106.2 (Tp*'in C_β), 15.4, 15.3, 15.2, 14.8, 14.2, 12.9, 12.7, 12.6, 12.5, 11.5, 11.1 (Tp*'in ve Mo=C=C(H)Me'nin CH₃). Major izomer: 357.8 (Mo = C), 213.1 (Mo-CO), 114.1 (Mo=C=C(H)Me'nin C_β). Minor izomer: 357.1 (Mo = C), 212.4 (Mo-CO), 113.1 (Mo=C=C(H)Me'nin C_β).	Her iki izomer: 152.9, 152.8, 152.7, 152.6, 152.5, 144.9, 144.7, 144.5 (Tp*'in C_α ve C_γ), 107.0, 106.6, 106.5 (Tp*'in C_β), 22.5 (W=C=C(H)Me'nin CH₃), 15.9, 15.8, 15.7, 15.2, , 14.4, 12.9, 12.8, 12.6, 12.5, 12.4, 12.3 (Tp*'in CH₃). Major izomer: 339.5 (W = C), 213.1 (W-CO), 115.4 (W=C=C(H)Me'nin C_β). Minor izomer: 338 (W = C), 212.4 (W-CO), 116.4 (W=C=C(H)Me'nin C_β).

3.3 Propil sübstitüe viniliden kompleksleri $M(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$,

[$M=Mo(3.30)$, $M=W(3.31)$]

Şema 3.11 de görüldüğü gibi, Bölüm 3.1 de geliştirilen sentez yöntemi takip edilip, Bu^nLi nükleofil olarak kullanılıp propil sübstitüe viniliden kompleksleri sentezlendi. THF içinde $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (3.1) çözeltisine Bu^nLi ilave edildiğinde sarıdan koyu kırmızıya anlık renk değişimi gözlemlendi. 1870 ve 1883 cm^{-1} de metale bağlı karbonil absorpsiyon piki gözlemlendi. Bu da açıl metalat $Li[Mo(CO)\{=CBu^n(O)\}(NO)Tp^*]$ (3.28) anyonunun oluştuğunu göstermektedir. Çözücü uçurulup açıl metalat (2.28) tekrar CH_2Cl_2 de çözülürken az miktarda başlangıç maddesi (3.1) oluştuğu gözlemlendi. Çözelti $-80^\circ C$ ye getirilerek TMEDA ve trikloroasetiklorür ilave edildiğinde, hemen kırmızıdan kahvemsî sarıya renk değişiminin olduğu gözlemlendi. Metale bağlı karbonilin IR absorpsiyon piki 2015 cm^{-1} de gözlemlendi. Bu da yeni nötral bir kompleksin oluştuğunun kanıtıdır. Kolon kromatografisi kullanılarak $Mo(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ (3.30) kompleksi % 35 verimle sarı bir toz olarak izole edildi. Verimin düşüklüğünün, 3.3 kompleksi ile karşılaştırıldığında, çözünürlüğünün artmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şema 3.11 Propil sübstitüe viniliden komplekslerinin sentezi

Tungsten viniliden kompleksi $W(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ (3.31), aynı yöntemle %50 verimle sarı bir toz olarak elde edildi. Tungsten viniliden kompleksinin $W(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ (3.31), benzeri molibden viniliden kompleksinden $Mo(CO)\{=C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$ (3.30) daha kararlı olduğu gözlemlendi.

3.3.1 Propil süstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri

$M(CO)\{C=CH(Pr)\}(NO)Tp^*$, $[M=Mo (3.30), M=W (3.31)]$

3.30 ve 3.31 viniliden komplekslerinin CH_2Cl_2 içinde C-O gerilme frekansları sırasıyla 2015 ve 1997 cm^{-1} de gözlenmektedir. Bu değerlerin, benzerleri olan 3.3 ve 3.6 viniliden komplekslerinin değerleri ile karşılaştırıldığında, daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat metil süstitüe benzerleri ile (3.26 ve 3.27) çok yakındır. Bu, propil grubunun hidrojenden daha fazla elektron verici olmasından kaynaklanır. Propil grubu hemen hemen metil grubuna eşdeğer elektron vericisidir. Bu nedenle C=C bağına ve bu bağ yoluyla da metale daha fazla elektron vermesi sonucu metil süstitüe viniliden komplekslerine yakın frekanslarda absorpsiyon pikleri gözlenir. Aynı çözeltide C=C gerilme frekansları 3.30 viniliden kompleksi için 1614 cm^{-1} ve 3.31 viniliden kompleksi için ise 1611 cm^{-1} de gözlenmiştir. Bu değerler metil süstitüe (3.26 ve 3.27) viniliden komplekslerinin C=C bağ gerilme frekanslarına çok yakındır. N-O gerilme frekansı (3.30) viniliden kompleksi için 1653 cm^{-1} ve (2.31) viniliden kompleksi için ise 1648 cm^{-1} olarak gözlenmiştir.

Molibden viniliden kompleksinin (3.30) oda sıcaklığında $CDCl_3$ içinde alınan 1H NMR spektrumu oldukça açıktır. Viniliden ligandının β -karbonundaki proton 6.3 δ de keskin bir triplet sinyal vermektedir. İkinci bir keskin triplet sinyal ise 1.1 δ de propil süstitüentin metiline aittir. Propil süstitüentinin β -karbonu üzerindeki protonlar için 2 ile 1.8 δ arasında geniş çoklu sinyal gözlenmiştir. Propil süstitüentinin α -karbonundaki protonlar için ise 3.1 δ de çoklu (multiplet) sinyal gözlenmiştir. Bu spektrum verileri izomer bir yapının olmadığını veya izomer yapılar varsa da rotasyonun çok hızlı olduğunu göstermektedir.

Molibden viniliden kompleksinin (3.30) ^{13}C NMR spektrumu da izomer bir yapının olmadığını veya varsa dahi viniliden-metal ekseninde çok hızlı bir dönmenin olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığında, $CDCl_3$ içinde alınan ^{13}C NMR spektrumunda viniliden ligandının α -karbonu için 350 δ de bir sinyal, β -karbonu için 111.5 δ de bir sinyal ve metale bağlı karbonilin karbonu için ise 225.2 δ de bir sinyal gözlenmiştir.

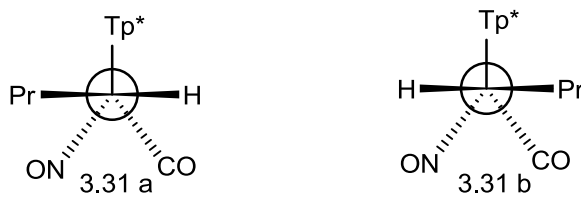
Tungsten viniliden kompleksinin (3.31) oda sıcaklığında, $CDCl_3$ içinde alınan 1H NMR spektrumu iki izomer yapının olduğunu göstermektedir. Viniliden ligandının β -karbonundaki proton için 6.2 δ ve 6.1 δ de iki tane triplet sinyal gözlenmiştir. Propil süstitüentinin metili için 0.9 δ ve 1.1 δ de iki ayrı triplet sinyal gözlenmektedir. Propil süstitüentinin β -karbonundaki protonlar için 1.4 ile 1.6 δ arasında genişlemiş multiplet

sinyal gözlenmiştir. Propil sübstitüentinin α -karbonundaki protonlar içinde 1.9 ile 2 δ arasında genişlemiş multipler bir pik gözlenmiştir.

Pik alanlarından izomerik oranlar 2:1 olarak bulundu. İki izomer arasındaki enerji farkı $\Delta G^\circ = RT \ln K$ eşitliğinden hesaplandığında $\Delta G^\circ = 1.71 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunur. ^1H NMR pik alanlarından 6.1 δ de sinyal veren izomerin termodinamik olarak daha kararlı olduğu görülür.

3.31 Viniliden kompleksinin oda sıcaklığında, CDCl_3 çözücüsünde alınan ^{13}C NMR spektrumu da iki izomer yapının varlığını göstermektedir. Viniliden ligandının α -karbonu için 338.1 δ ve 338.7 δ de iki, β -karbonu için de 120.6 δ ve 122.0 δ de iki ve metale bağlı karbonilin karbonu için ise 212.8 δ ve 213.4 δ de iki sinyal gözlemlendi. Bu değerler, 3.6 viniliden kompleksinin ^{13}C NMR değerleriyle karşılaştırıldığında, viniliden ligandının α -karbonunun ve metale bağlı karbonil karbonunun kimyasal kayma değerlerinin yaklaşık aynı bölgelerde olmasına rağmen β -karbonunun kimyasal kayması daha yüksek frekans değerlerindedir. Bu değerler 3.27 viniliden kompleksinin ^{13}C NMR değerleriyle de karşılaştırılırsa, kimyasal kayma değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülür. Bu da metil ile propil sübstitüentlerinin her ikisinin de viniliden ligandına hidrojeninden daha fazla olmakla birlikte, yaklaşık eşit miktarlarda elektron pompaladıklarının göstergesidir.

Şekil 3.4 te görüldüğü üzere, sterik engelin yaklaşık aynı olması ve enerji farkının da çok düşük olması sebebiyle hangi izomer (a, b) yapının daha kararlı olduğunu söylemek son derece zordur.



Şekil 3.4 $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*(3.31)$ Viniliden kompleksinin izomer yapıları

$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.30) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.31) komplekslerinin IR spektrumları Tablo 3.7 de, fiziksel verileri Tablo 3.8 de ve NMR spektrumları Tablo 3.9 da görülmektedir.

Tablo 3.7 Komplekslerin IR Spektrumları

Kompleks	Rengi	ν_{CO}	ν_{NO}	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{B-H}}$
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.30)	Sarı	2015s	1653w	1614s	1542m
$\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.31)	Sarı	1997s	1648w	1611s	1542m

Not: Çözücü: CCl_2H_2 , s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf

Tablo 3.8 Komplekslerin fiziksel verileri

Kompleks	EN/ $^{\circ}\text{C}$	Kütle spektrumu	Elementel analiz		
			C	H	N
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.30)	150-152	$521[\text{M}]^+(521)$	49.13(48.57)	5.93(5.82)	18.82(18.88)
$\text{W}(\text{CO})\{\text{=C=CH}(\text{Pr})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.31)	200-203	$607[\text{M}]^+(607)$	41.99(41.54)	5.15(4.98)	16.15(16.15)

Not: Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. d: parçalanma, EN: Erime noktası

Tablo 3.9 Mo(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.30) ve W(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.31) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.30)	W(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.31)
¹ H NMR/δ	1.10 (t, 3H, J_{HH} = 7.32, Mo=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin CH₃), 1.88 (m, 2H, J_{HH} = 7.32, J_{HH} = 6.72, Mo=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin C_β-H₂), 3.04 (m, 2H, J_{HH} = 2.16, Mo=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin C_α-H₂), 6.25 (t, 1H, J_{HH} = 1.85, Mo=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin H), 5.91 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.85 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.54 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 2.59 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.40 (s, 3H, Tp*'CH₃), 2.34 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.31 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.29 (s, 3H, Tp*'in CH₃).	Her iki izomer: 2.50 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.48 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.45 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.38 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 2.33 (s, 3H, Tp*'in CH₃), 5.87 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.85 (s, 1H, Tp*'in C_β-H), 5.80 (s, 1H, of Tp*'in C_β-H), 5.77 (s, 1H, Tp*'in C_β-H). Major izomer: 1.03 (t, 3H, J_{HH} = 7.32, Me W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin CH₃), 1.42 (m, 2H, J_{HH} = 7.32, W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin C_β-H₂), 2.09 (m, 2H, J_{HH} = 7.62, W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin C_α-H₂), 6.09 (t, 1H, J_{HH} = 7.95, W=C=C(H)Pr'nin H). Minor izomer: 0.89 (t, 3H, J_{HH} = 7.3, W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin CH₃), 1.51 (m, 2H, J_{HH} = 7.62, W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'inin C_β-H₂), 2.2 (m, 2H, J_{HH} = 7.95, W=C=C(H)CH₂CH₂CH₃'nin C_α-H₂), 6.23 (t, 1H, J_{HH} = 8.25, W=C=C(H)Pr'nin H).

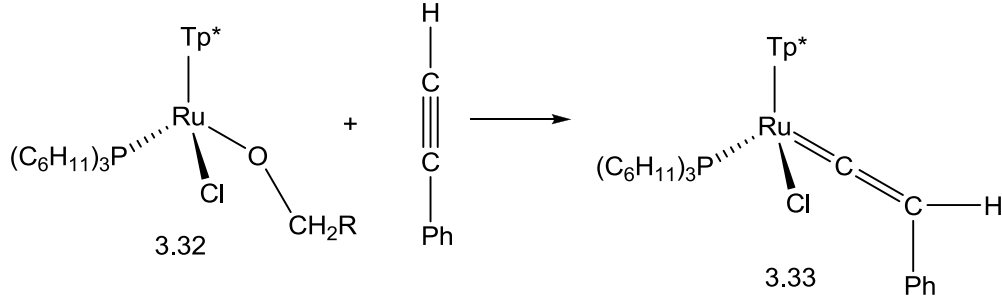
Tablo 3.9 Mo(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.30) ve W(CO){=C=CH(Pr)}(NO)Tp* (3.31) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=C(H)Pr}(NO)Tp* (3.30)	W(CO){=C=C(H)Pr}(NO)Tp* (3.31)
¹³ C NMR/δ	350. (Mo = C), 225.1 (Mo-CO), 152.4, 151.5, 150.6, 144.6, 144.5, 144 (Tp*'ın C _α ve C _γ), 96.5 (Mo=C=C(H)Pr' nin C _β), 111.5, 107, 106.5 (Tp*'ın C _β), 31 (Mo=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _α), 24.1 (Mo=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _β), 114.5, 14.4, 13.8, 12.8, 12.7,12.7 (Tp*'ın ve Mo=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ 'nin CH ₃).	Her iki izomer: 152.9, 152.7, 152.6, 152.5, 144.9, 144.8,144.7,144.6, 144.4 (Tp*'ın C _α ve C _γ), 107, 106.6, 106.5, 106.5,106.4 (Tp*'ın C _β), 16, 15.9, 15.7, 15.2, 14.6, 14.5, 13.7, 12.8, 12.6, 12.5,12.4 (Tp*'ın ve W=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ 'nin CH ₃). Major izomer: 338.7 (W=C), 213.4 (W-CO), 120.7 (W=C=C(H)Pr'nin C _β), 29.8 (W=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _α), 23.1 (W=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _β). Minor izomer: 338 (W=C), 212.7 (W-CO), 121.9 (W=C=C(H)Pr'nin C _β), 30.2 (W=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _α), 23.7 (W=C=C(H)CH ₂ CH ₂ CH ₃ deki Pr'nin C _β).

3.4 Fenil sübstitüe viniliden kompleksleri

$M(CO)\{=C=CH(Ph)\}(NO)Tp^*$, $[M=Mo (3.36), M = W (3.37)]$

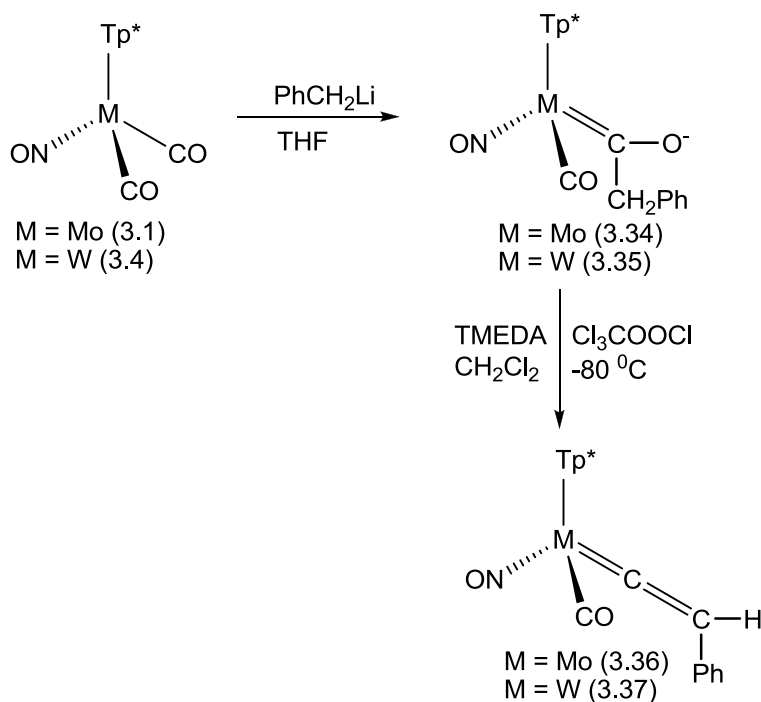
Bir veya iki fenil sübstitüe viniliden kompleksleri, genellikle fenilasetilenin metalin merkezinde düzenlenmesiyle sentezlenir [96, 97, 98, 99]. Örneğin, fenil sübstitüe rutenyum viniliden kompleksinin sentezi Şema 3.12 de görülmektedir [96].



Şema 3.12 Fenil sübstitüe rutenyum kompleksinin sentezi

Bu tezde geliştirilen yöntemle fenil sübstitüe viniliden kompleksini sentezlemek için $PhCH_2Li$ ihtiyaç vardır. $PhCH_2Li$, TMEDA in varlığında toluen ile Bu^nLi un reaksiyonundan hazırlandı [100].

Şema 3.13 te görüldüğü gibi fenil sübstitüe viniliden kompleksler sentezlenir. THF içinde $Mo(CO)_2(NO)Tp^*$ (3.1) çözeltisine $PhCH_2Li$ ilave edildiğinde sarıdan koyu kırmızıya renk değişimi gözlemlendi. Metale bağlı karbonilin 1870 ve 1886 cm^{-1} de absorpsiyon pikleri gözlemlendi. Bu değerler $Li[Mo(CO)\{=C(CH_2Ph)O\}(NO)Tp^*]$ (3.34) açıl metal kompleksinin oluştuğunun kanıtıdır. Bu açıl metal kompleksi (3.34) benzerleri, $Li[Mo(CO)\{=C(Me)O\}(NO)Tp^*]$ (3.2) ve $Li[Mo(CO)\{=C(Et)O\}(NO)Tp^*]$ (3.24) açıl metal kompleksleriyle karşılaştırıldığında daha kararlıdır.



Şema 3.13 Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin sentezi

Çözücüsü uçurulup kalan kırmızı, yağımsı açıl metal kompleksi (3.34) tekrar diklorometanda çözüldü. -80°C de bu açıl metal komplekse $\text{Li}[\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{O}\}(\text{NO})\text{Tp}^*]$ (3.34) TMEDA ve trikloroasetiklorür ilave edildiğinde, hemen kırmızıdan kahvemsı sarıya renk değişimi gözlemlendi. IR spektrumunda 2029 ve 1920 cm^{-1} de iki karbonil piki gözlemlendi. 1920 cm^{-1} deki pik başlangıç maddesine, 2029 cm^{-1} deki pik ise oluşan yeni nötral komplekse aittir. Çözelti oda sıcaklığına geldiğinde kromatografik yöntemle sarı bir toz olarak %35 verimle $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.36) viniliden kompleksi izole edildi.

Viniliden komplekslerinin ara basamaklarındaki reaksiyonlar esnasında başlangıç maddesine dönüşüm, kristallendirirken çözünürlüğünün yüksekliği ve molekülün bozunması gibi sebepler verimin düşüklüğüne neden olabilir.

THF içinde tungsten dikarbonil kompleksine $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3), PhCH_2Li ilave edildiğinde, açıl metal kompleksi $\text{Li}[\text{W}(\text{CO})\{\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{O}\}(\text{NO})\text{Tp}^*]$ (3.35) oluşur. IR spektrumunda 1870 cm^{-1} de iki tane karbonil pikinin gözlenmesi açıl metal kompleksinin oluştuğunun kanıtıdır. Bu tezde sentezlenen açıl metal komplekslerinde iki karbonil pikinin gözlenmesi, iyon çifti etkisinden kaynaklanmaktadır.

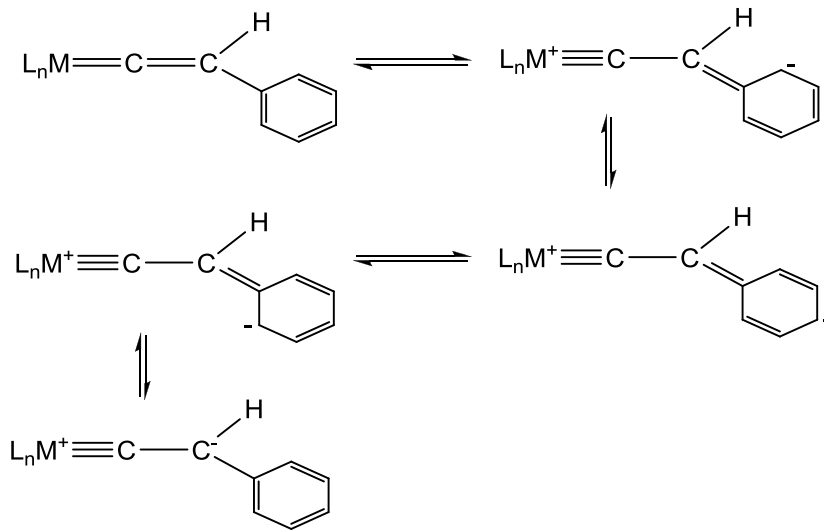
Açıl metal kompleksinin (3.35) çözücüsü uçurulup, diklorometanda tekrar çözüldükten sonra, -80°C de TMEDA ve trikloroasetiklorür ilave edildiğinde, anında kırmızıdan kahvemsı sarıya renk değişimi gözlemlendi. CH_2Cl_2 çözücüsünde alınan IR

spektrumu 2005 ve 1898 cm^{-1} de iki karbonil bandı verir. 1898 cm^{-1} deki band az bir miktar başlangıç $\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.3) kompleksine aittir. 2005 cm^{-1} de gözlenen band oluşan $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.37) kompleksinin karbonil bandıdır. Kolon kromatografisi kullanılarak %40 verimle sarı bir toz elde edildi. Spektroskopik verileri analiz edildiğinde, sentezlenen ürünün amaca uygun olarak $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.37) kompleksi olduğu belirlendi. Bu viniliden kompleksinin, benzeri olan $\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.36) viniliden kompleksi ile karşılaştırıldığında daha kararlı olduğu görülmektedir.

3.4.1 Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin spektroskopik özellikleri

$\text{M}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ [M = Mo (3.36), M = W (3.37)]

Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin (3.36 ve 3.37) IR spektrumlarını hidrojen, metil ve propil süstitüentleri içeren benzer viniliden kompleksleri ile karşılaştırsak yüksek C-O ve düşük C=C gerilme frekanslarının olduğunu görürüz. Bu önemli özellik fenil süstitüe Fischer karben komplekslerinde de görülür [101]. Viniliden ligandının β -karbonu ile fenil halkası Şema 3.14 te görüldüğü gibi rezonansa girer [86].



Şema 3.14 Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin rezonans yapıları

Bu tezde sentezlenen viniliden komplekslerinin gerilme frekanslarını karşılaştırmak için CH_2Cl_2 içinde alınan IR spektrumunun gerilme frekans değerleri Tablo 3.10 ve 3.11 de verilmektedir. Fenil süstitüenti ile viniliden ligandının β -karbonunun konjugasyonu, metalden ve C=C sisteminden elektronların çekilmesini sağlar ve bunun sonucu olarak da Tablo 3.10 ve 3.11 de görüldüğü üzere düşük

frekansta C=C ve yüksek frekansta C-O gerilme frekansları izlenir. Tablo 3.10 ve 3.11 de ve Şekil 3.5 te görüldüğü gibi molibden (3.36) ve tungsten (3.37) komplekslerinin IR spektrumunda viniliden C=C gerilme frekansı ile fenil C=C gerilme frekansları aynı bölgede olduğundan, C=C gerilme bölgesinde birkaç tane C=C gerilme frekansı gözlenir. Trans-[FeCl(depe)₂]{=C=CH(Ph)}⁺ [depe =bis(dietilfosfino)etan] kompleksinin C=C gerilme frekansı 1069, 1595, 1588 ve 1572 cm⁻¹ de gözlenmiştir [102].

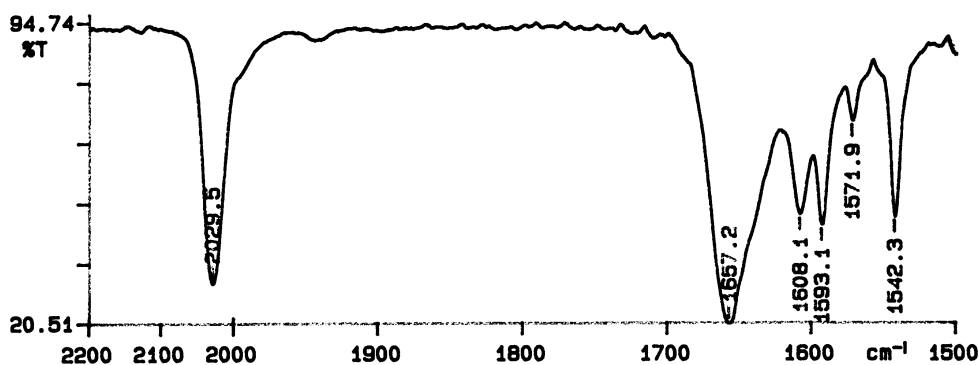
Tablo 3.10 W(CO){=C=CH(R)}(NO)Tp* komplekslerinin CH₂Cl₂ içinde IR frekansları

R	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ν_{NO} (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=C}}$ (cm ⁻¹)
H	2004	1636	1610
Me	1998	1643	1612
Pr	1997	1648	1611
Ph	2005	1634	1607,1592, 1572

Tablo 3.11 Mo(CO){=C=CH(R)}(NO)Tp* komplekslerinin CH₂Cl₂ içinde IR frekansları

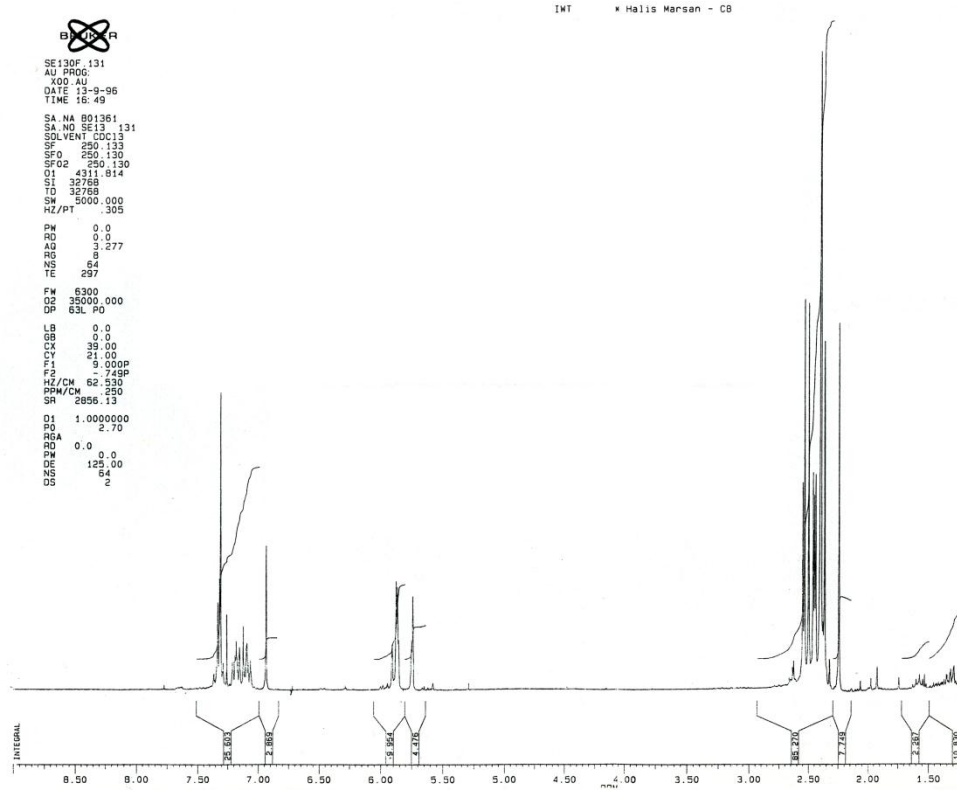
R	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ν_{NO} (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=C}}$ (cm ⁻¹)
H	2028	1654	1612
Me	2018	1654	1616
Pr	2015	1653	1614
Ph	2029	1657	1608,1593, 1572

PERKIN ELMER

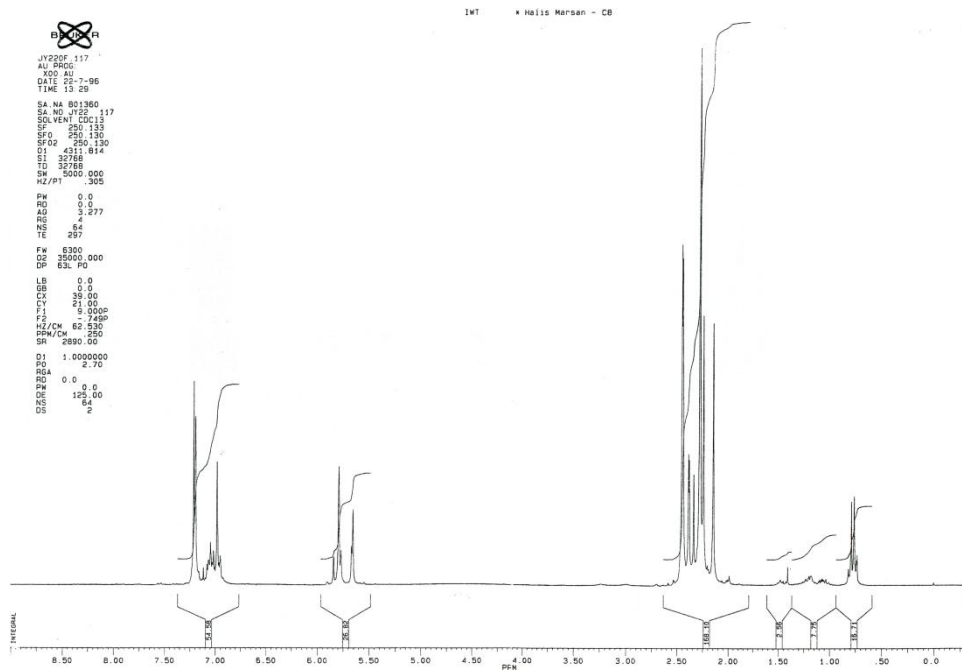


Şekil 3.5 Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* kompleksinin CH₂Cl₂ içinde IR spektrumu

Şekil 3.6 da görüldüğü gibi, oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^1H NMR spektrumunda molibden (3.36) ve tungsten (3.37) komplekslerinin viniliden ligandındaki protonlar için genişlemiş sinyaller gözlemlendi. 3.36 kompleksi için 6.93 δ de 3.37 kompleksi için ise 7.04 δ de singlet sinyaller gözlemlendi. Bu değerler bu çalışmada sentezlenen benzerleri viniliden kompleksinin değerleriyle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Fenil sübstitüe viniliden komplekslerde geniş singlet sinyallerinin olması, ya viniliden ligandının hızlı dönmesi veya iki izomer yapının var oluşuyla açıklanabilir. Fenil protonları 3.36 kompleksi için 7.31 δ ve 7.32 δ de 3.37 kompleksi için ise 7.28 δ ve 7.30 δ de ikişer sinyal vermektedir. Bu sinyaller fenilin verdiği sinyallerin bölgesindedir [103]. İki sinyalin var olması, iki izomer yapının olduğunu gösterir. 3.36 kompleksi için izomer oranı 24:9 ve 3.37 kompleksi için izomer oranı 29:18 olarak ölçülmüştür. 298 K de $\Delta G^\circ = RT \ln K$ eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalarda, izomerler arası enerji farkı 3.36 kompleksi için 1.18 kJmol^{-1} ve 3.37 kompleksi için ise 2.43 kJmol^{-1} olarak hesaplanmıştır. 3.37 kompleksinin fenil protonları için 7.31 δ de sinyal veren izomeri ile 3.36 kompleksinin fenil protonları için 7.28 δ de sinyal veren izomerleri termodinamik olarak daha karardır.



a



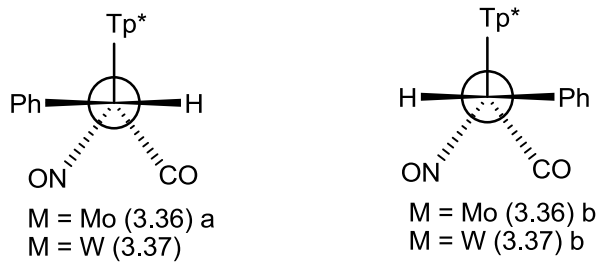
b

Şekil 3.6 (a) Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* ve

(b) W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* komplekslerinin ¹H NMR spektrumu

Oda sıcaklığında CDCl_3 içinde alınan ^{13}C NMR spektrumu da iki izomer yapının olduğunu desteklemektedir. 3.36 kompleksinin viniliden ligandının α -karbonu 363.2 δ ve 361.1 δ de iki, 3.37 kompleksinin viniliden ligandının α -karbonu için de 344.2 δ ve 342.1 δ de olmak üzere ikişer sinyal gözlenir. Bu değerler hidrojen süstitüe 3.3 ve 3.6 benzeri komplekslerle karşılaştırıldığında 5 ppm daha yüksek frekanslarda oldukları görülmektedir. 3.36 viniliden kompleksinin viniliden ligandının β -karbonu için 122.1 δ ve 124.0 δ de ve 3.37 viniliden kompleksinin viniliden ligandının β -karbonu için ise 123.6 δ ve 123.7 δ de sinyaller gözlenir. Bu değerler hidrojen süstitüe benzerleri 3.3 ve 3.6 komplekslerinin değerleriyle karşılaştırılırsa kayda değer yüksek frekanslarda rezonansa geldikleri görülür. 3.36 viniliden kompleksinin metale bağlı karbonilin karbonu 212.8 δ ve 210.9 δ ve 3.37 viniliden kompleksininki ise 213.1 δ ve 211.0 δ de ikişer sinyal verirler.

Şekil 3.7 de görüldüğü gibi ^{13}C NMR her iki (3.36 ve 3.37) viniliden kompleksi için iki izomer yapının olduğunu rotasyonun olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.7 Fenil süstitüe viniliden komplekslerinin izomer yapıları

$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (**3.36**) ve $\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (**3.37**) komplekslerinin IR spektrumları Tablo 3.12 de, fiziksel verileri Tablo 3.13 te ve NMR spektrumları Tablo 3.14 te görülmektedir.

Tablo 3.12 Komplekslerin IR Spektrumları

Kompleks	Rengi	ν_{CO}	ν_{NO}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{B-H}}$
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.36)	Sarı	2029s	1657s	1608m, 1593m, 1572w	1542m
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.37)	Sarı	2005s	1634s	1606m, 1592m, 1572w	1542m

Not: Çözücü: CCl_2H_2 , s: Kuvvetli, m: Orta, w: Zayıf

Tablo 3.13 Komplekslerin fiziksel verileri

Kompleks	EN/ $^{\circ}\text{C}$	Kütle spektrumu	Elementel analiz		
			C	H	N
$\text{Mo}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.36)	160-161 ^d	555[M] ⁺ (555)	52.25(52.10)	5.46(5.11)	16.99(17.42)
$\text{W}(\text{CO})\{\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (3.37)	192-194	641[M] ⁺ (641)	44.99(44.90)	4.50(4.40)	15.11(15.29)

Not: Hesaplanan değerler parantez içinde verilmiştir. d: parçalanma, EN: Erime noktası

Tablo 3.14 Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.36) ve W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.37) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.36)	W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.37)
¹ H NMR/δ	Her iki izomer: 2.52 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.49 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.43 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.39 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.35 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.23 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 5.87 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 5.86 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 5.74 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 6.93 (s, 1H, Mo=C=C(H)Ph'nin H). Major izomer: 7.31 (s, 5H, Mo=C=C(H)Ph'nin Ph). Minor izomer: 7.32 (s, 5H, Mo=C=C(H)Ph'nin Ph).	Her iki izomer: 2.53 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.52 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.46 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.42 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.36 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 2.32 (s, 3H, Tp*'ın CH₃), 5.92 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 5.88 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 5.74 (s, 1H, Tp*'ın C_β-H), 7.06 (s, 1H, W=C=C(H)Ph'nin H). Major izomer: 7.28 (s, 5H, W=C=C(H)Ph'nin Ph). Minor izomer: 7.28 (s, 5H, W=C=C(H)Ph'nin Ph).

Tablo 3.14 Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.36) ve W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.37) komplekslerinin NMR spektrumları

	Mo(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.36)	W(CO){=C=CH(Ph)}(NO)Tp* (3.37)
¹³ C NMR/δ	Her iki izomer: 22.6, 19.4, 15.6, 15.4, 15.1, 14.7, 14.8, 14.2, 13.0, 12.9, 12.8, 12.7, 12.5 (Tp*'in CH₃), 106.8, 106.5, 106.4 (TP*'in C_β), 152.4, 152.2, 151.8, 150.5, 144.9, 144.7 (Tp*'in C_α ve C_γ), 135.5, 135.4, 128.7, 128.4, 126.6, 126.5, 126.0, 125.8 (Mo=C=C(H)Ph'nin Ph). Major izomer: 363.2 (Mo = C), 212.8 (Mo-CO), 122.0 (Mo=C=C(H)Ph'nin C_β). Minor izomer: 361.1 (Mo = C), 210.9 (Mo-CO), 124.0 (Mo=C=C(H)Ph'nin C_β).	Her iki izomer: 153.3, 153.1, 153.0, 152.6, 152.3, 145.0, 144.9, 144.7 (Tp* 'in C_α ve C_γ), 136.9, 136.4, 128.5, 128.3, 126.4, 126.2, 125.7, 125.6, 125.4 (W=C=C(H)Ph'nin Ph), 107.2, 107.1, 106.8, 106.7, 106.6 (Tp*' C_β), 22.6, 16.1, 16.0, 15.5, 15.1, 14.5, 14.4, 12.9, 12.8, 12.7, 12.6, 12.4 (Tp*'in Me). Major izomer: 344.2 (W = C), 213.1(W-CO), 123.6 (W=C=C(H)Ph'in C_β). Minor izomer: 342.8 (W = C), 211.0 (W-CO), 123.7 (W=C=C(H)Ph'in C_β).

3.5 SONUÇ

Giriş bölümünde belirtildiği üzere, günümüze dek viniliden komplekslerinin sentezi altı farklı yoldan sentezlenmiş, bunların çoğunda ya uç alkinlerin metale koordine olarak viniliden kompleksine dönüşmesi veya σ -asetilenlerin protonlanması veya alkillenmesi yoluyla viniliden komplekslerine dönüşmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada sonuç ve tartışma bölümünde görüldüğü üzere Mo(CO)_6 ve W(CO)_6 komplekslerinden başlanarak $\text{Mo(CO)}\{\text{=C=CH(R)}\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ ve $\text{W(CO)}\{\text{=C=CH(R)}\}(\text{NO})\text{Tp}^*$ (R: H, Me, Pr, Ph) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuç ve tartışma kısmında, sentezlenen moleküllerin viniliden kompleksleri olduğunu kanıtlayan spektroskopik veriler tartışılmış, her bir molekül için alınan spektroskopik değerler yorumlanarak tablolar halinde verilmiştir.

Bu çalışmada, viniliden komplekslerinin sentezi için yeni bir yol bulunmuştur. Bu viniliden komplekslerini sentezleme yolu, Şema 3.6 ve 3.7 de görüldüğü ve tartışıldığı gibi, viniliden kompleksleri oluşurken hangi yolu izlediği reaksiyonun çok hızlı oluşundan dolayı belirlenememiştir. Fakat açiloksi karben ara ürününün iki özelliği ile ilgili olduğu belirlenmiştir. İlki açiloksi karben kompleksinin karben-karbon atomunun α -konumundaki asidik hidrojenin olması, ikincisi ise açiloksi ayrılan grubunun olmasıdır.

Trikloroaçilklorür yerine trimetilaçilklorür kullanıldığında, viniliden ve açiloksikarben kompleksleri birlikte sentezlenmiştir. Trikloroaçilklorür yerine asetilklorür kullanıldığında da ürün tamamen açiloksikarben kompleksine dönüşmüş ve viniliden kompleksi oluşmamıştır. Bu sonuçlar da ayrılan açiloksi grubunun önemini artırmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Elschenbroich, Ch., Salzer, A. (1992). Organometallics, Second Revised Addition, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- [2] Kaya, C. (2008). İnorganik Kimya 2, Palme Yayınevi, Ankara.
- [3] Hileman, J. C. (1964). Metal Carbonyls in 'Preparative Inorganic Reactions', Voll, W. L., Jly, ed., Interscience, New York.
- [4] Paul, R. Southwick, J. E. (1970). Grignard: Concerning Organomagnesium Compounds in Solution and their Application to the Synthesis of Acids, Alcohols, and Hydrocarbons, J. Chem. Educ., 47 (4), 290-292.
- [5] Miesler, G. L., Tarr, D. A., Çev. Ed., Karacan, N., Gürkan, P. (2002). İnorganik Kimya, İkinci Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [6] Fischer, E. O., Maasböl, A. (1964). On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex, Angew. Chem. Int. Ed., 3, 580-581.
- [7] Schrock, R. R. (1974). Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular .alpha.-Hydrogen Abstraction, J. Am. Chem. Soc., 96, 6796
- [8] Bruce, M. I. (1991). Organometallic Chemistry of Vinylidene and Related Unsaturated Carbenes. Chem. Rev., 91, 197-257.
- [9] Stang, P. J. (1978). Unsaturated Carbenes, Chem. Rev., vol 78, No. 4, 338-405.
- [10] Bruneau, C., Dixneuf, P. (2008). Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: Reactivity to Applications in Synthesis, Wiley-vch Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
- [11] 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.
- [12] Mills, O. S. and Redhouse, A. D. (1966). The Structure of Diphenylvinylideneoctacarbonyl-di-iron, Chem. Comm., 1966, 444-445.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] Bellerby, J. M. and Mays, M. J. (1976). A Stable Cationic Complex of Iron Containing the Phenylvinylidene Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 117, C21-C22.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Kostic, N. M. and Fenski, R. F. (1982). Molecular Orbital Study of Bonding, Conformations, and Reactivity of Transition-Metal Complexes Containing Unsaturated Organic Ligands. Electrophilic and Nucleophilic Additions to Acetylide, Vinylidene, Vinyl, and Carbene Ligands, *Organometallics*, 1, 974-982.
- [19] Schilling, B. E. R., Hoffmann, R. and Lichtenberger, D. L. (1979). $\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{Ligand})$ Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 585-591.
- [20] Helmut, W., Rudolf, W. and Wolfgang, K. (1991). (Arene)osmium Complexes Containing Alkynyl, Vinyl, Vinylidene, and Thio- and Selenoketene Units as Ligands: A Series of Organometallic Compounds Built Up from 1-Alkynes, *Organometallics*, 10, 3967-3977.
- [21] Schubert, U. and Gröner, J. (1987). Vinylidene Complexes from 1-Chloro-1-(trimethylsilyl)alkenes and the Coupling of Vinylidene Units at a Transition-Metal Centre, *Organometallics*, 6, 2458-2459.
- [22] Turner, H. W., Fellmann, J. D., Rocklage, S. M., Sroock, R. R., Churchill, M. R. and Wasserman, H. J. (1980). Transformation of Molybdenum-Alkylidyne Complex into Molecules Containing Vinylalkylidene and Alkylidene Ligands. Crystal and Molecular Structure of $[\text{Mo}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Bu-t})\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7811-7812.

- [23] Gill, D. S. and Green, M. (1981). Evidence for the Base- Promoted Conversion of Alkyl-Substituted Molybdenum and Tungsten Alkyldyne Complexes into Anionic Vinylalkylidene Species, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1037-1038.
- [24] 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 $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{CH}_2\}]^+\text{BF}_4^-$, *Organometallics*, 1, 628-634.
- [25] Van.Asselt, A., Burger, B. J., Gibson, V. C. and Bercaw, J. E. (1986). Hydrido Methylidene, Hydrido Vinylidene, Hydrido Oxo, and Hydrido Formaldehyde Derivatives of Bis(pentamethylcyclopentadienyl)tantalum, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5347-5349.
- [26] a) Silvestra, J. and Hoffmann, R. (1985). Hydrogen Migration in Transition Metal Alkyne and Related Complexes, *Helv. Chim. Acta*, 68, 1461-1475. b) Mutoh, Y., Ikedal, Y., Kimura, Y. and Ishii, Y. (2009). Internal Alkyne-to-vinylidene Isomerization at Ruthenium and Iron Complexes, *Chemistr Letters*, 38, 534-535.
- [27] Wakatsuki, Y., Koga, N., Yamazaki, H. and Morokuma, K. (1994). Acetylene π -Coordination, Slippage to σ -Coordination, and 1,2-Hydrogen Migration Taking Place on a Transition Metal. The Case of a Ru(II)Complex As Studied by Experiment and ab Initio Molecular Orbital Simulations, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 8105-8111.
- [28] Lynman, J. M., (2010). Recent Mechanistic and Synthetic Developments in Chemistry of Transition-Metal Vinylidene Complexes, *Chem. Eur. J.*, 16, 8238-8247.
- [29] Antonova, A. B., Kolobova, N. E., Petrovsky P. V., Lokshin, B. V. and Obezyuk, N. S. (1977). Vinylidene Complexes of Transition Metals, *J. Organomet. Chem.*, 137, 55-67.
- [30] Wolf, J., Werner, H., Serhadli, O. And Ziegler, M. L. (1983). Synthesis of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PhC}\equiv\text{CH})\text{P}(\text{iPr})_3]$ and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(=\text{C}=\text{CHPh})\text{P}(\text{iPr})_3]$: Mechanism of

- the Conversion of an Alkyne Ligand into a Vinylidene Ligand, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 414-416.
- [31] Höhn, A., Otto, H., Dziallas, M. and Werner, H. (1987). Novel Routes to Alkynyl and Vinylidene Iridium Complexes. The First Exmple of C=CH₂ Ligand Transfer from a 4d to a 5d Transition Metal Atom, *J. Chem. Soc., Chem.Comm.*, 852-654.
- [32] de Los. Rios, I., Jimenez-Tenorio, M., Padilla, J., Puerta, M. C. and Valega, P. (1997). Synthesis and Properties of Five-Co-ordinate Complexes of Ruthenium and Osmium Containing the Bulky Phosphine 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethane (dippe). Crystal Structure of [Ru(SPh)(dippe)₂][BPh₄]⁺, *J. Chem.Soc.,Dalton Trans*, 4619-4624.
- [33] 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.
- [34] Foley, H., Strubinger, L. M., Targos, T. S. and Geoffroy, G. L. (1983). Photochemistry of [W(CO)₅{C(OMe)Ph}]. Formation of Alkyne-Carbene Complexes and Studies of their Decomposition Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3064-3073.
- [35] Desbois, M. H. and Astruc, D. (1989). Coupling Electron Chain Catalysis with Organometallic Catalysis Principle and Application to the Carbenic Polymerization of Terminal Alkynes, *New. J. Chem.*, 13, 595-600.
- [36] Katayama, H. and Ozawa, F. (1998). The New Possibility of Vinylideneruthenium(II) Complexes Derived From Therminal Alkynes: Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Derivatives, *Chem. Lett.*, 67-68.
- [37] Katayama, H., Yoshida, T. and Ozawa, F. (1998). Ring-opening Metathesis Polymerization of Norbornene Catalyzed by a [Hydridotris(pyrazolyl)borato]vinylideneruthenium Complex, *J. Organomet. Chem.*, 562, 203-206.

- [38] Slugovc, C., Mereiter, E., Zobetz, E., Schmid, R. and Kirchner, K. (1996). Ruthenium-Catalyzed Dimerization of Terminal Alkynes Initiated by a Neutral Vinylidene Complex, *Organometallics*, 15, 5275-5277.
- [39] Bruneau, C. and Dixneuf, P. H. (1999). Metal Vinylidenes in Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, 32, 311-323.
- [40] Bianchini, C., Frediani, P., Masi, D., Peruzzini, M. and Zanolini, F. (1994). Regio- and Stereoselective Dimerization of Phenylacetylene to (Z)-1,4-Diphenylbut-3-en-1-yne by Ruthenium(II) Catalysis. Reaction Mechanism Involving Intermolecular Protonation of σ -Alkynyl by 1-Alkyne, *Organometallics*, 13, 4616-4632.
- [41] Yi, C.S. and Liu, N. (1996). Homogeneous Catalytic Dimerization of Terminal Alkynes by $C_5Me_5Ru(L)H_3$ ($L = PPh_3, PCy_3, PMe_3$), *Organometallics*, 15, 3968-3971.
- [42] 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.
- [43] Delbecq, F. (1991). Peculiar Nucleophilic Behavior of Some Vinylidene Complexes: A Theoretical Study, *J. Organometallic Chem.*, 406, 171-182.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.

- [48] Rotem, M. and Shvo, Y. (1983). Addition of Carboxylic Acids to Alkynes Catalyzed by Ruthenium Complexes. Vinyl Ester Formation, *Organometallics*, 2, 1689-1691.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Doucet, H., Martin-Vaca, B., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H. (1995). General Synthesis of (Z)-Alk-1-yl Esters via Ruthenium-Catalyzed anti-Markovnikov trans-Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, *J. Org. Chem.*, 60, 7247-7255.
- [52] 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.
- [53] Doucet, H., Höfer, J., Derrien, N., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H. (1996). Preparation of Tuneable $(Ph_2P(CH_2)_n PPh_2)Ru(2\text{-methylpropenyl})_2$ Catalysts and Their Use for the Stereoselective Synthesis of Dienyl Esters, *Bull. Soc. Chim. France*, 133, 939-944.
- [54] Bruneau, C. and Dixneuf, P. H. (1997). Selective Transformations of Alkynes with Ruthenium catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 507-512.
- [55] Picquet, M., Bruneau, C. and Dixneuf, P. H. (1997). Selective isomerisation of prop-2-yn-1-ols into α,β -unsaturated aldehydes catalysed by $Ru[\eta^3\text{-CH}_2\text{C(Me)CH}_2]_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1201-1202.
- [56] Gemal, C., Trimmel, G., Slugovc, C., Kremel, S., Mereiter, K., Schmid, R. and Kirchner, K. (1996). Ruthenium Tris(pyrazolyl)borate Complexes. 1. Synthesis and Reactivity of $Ru(HB(pz)_3)(CO)X$ ($X = Cl, Br$) and $Ru(HB(pz)_3)(L_2)Cl$ ($L =$ Nitrogen and Phosphorus Donor Ligands), *Organometallics*, 15, 3998-4004.

- [57] Oji, W. S. Et al. (2007). Activation of Propargylic Alcohols by Dimolybdenumtris(mu-thiolate) Complexes: Influence of The Substituents R in $\text{HC} \equiv \text{CCR}_2(\text{OH})$ -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] Trost, B. M., Dyker, G. and Kulawiec, R. J. (1990). A Ruthenium-Catalyzed Reconstitutive Condensation of Acetylenes and Allyl alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7809-7811.
- [61] Trost, B. M. and Kulawiec, R. J. (1992). On the Mechanism of the Ruthenium-Catalyzed Reconstitutive Condensation of Allylic Alcohols and Terminal alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5579-5584.
- [62] Trost, B. M. and Flygare, J. A. (1994). A Practical Synthesis of Rosefuran. Furans from Acetylenes and Allyl alcohols. *J. Org. Chem.*, 59, 1078-1082.
- [63] Nishibayashi, Y., Takei, I. and Hidai, M. (1997). Synthesis, Structures, and Reactivities of Rhodium and Ruthenium Complexes with a Novel Chiral Cyclopentadienyl-Ferrocenyldiphenylphosphine Bidentate Ligand, *Organometallics*, 16, 3091-3093.
- [64] a) Merlic, C. A. and Pauly, M. E. (1996). Ruthenium-Catalyzed Cyclization of Dienylalkynes via Vinylidene Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11319-11320. b) Chang, W-C., Cheng, C-W., Ma, H-W., Lin, Y-C. and Lui, Y-H. (2011). Tandem Cyclization in Ruthenium Vinylidene Complexes with Two Ester Groups, *Organometallics*, 30 (10), 2747-2754.
- [65] Herrmann, W. A. (1982). Organometallic aspects of the Fischer-Tropsch Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 117-130.
- [66] Anderson, R. B. (1984). *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, London.

- [67] 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.
- [68] McCandlish, L. E. (1983). On the Mechanism of Carbon-Carbon Bond Formation in the CO Hydrogenation Reaction, *J. Catal.*, 83, 362-370.
- [69] Hoel, E. L., Ansell, G. B. and Leta, S. (1984). Synthesis and Characterization of (μ -cyclopropylidene)diiron Complexes[cyclic] cis- and trans-(η -5-C₅H₅)₂Fe₂(CO)₂(μ -CO)(μ -CCH₂CH₂). Models for Intermediates in Hydrocarbation and Fischer-Tropsch Mechanisms, *Organometallics*, 3, 1633-1637.
- [70] a) Hoel, E. L. (1986). Protonation/deprotonation Rearrangements of Bridging Cyclopropylidene Ligands in Diiron Complexes. Stepwise Hydrocarbon Chain Growth via Cyclopropylidene Intermediates, *Organometallics*, 5, 587-588.
b) Hoel, E. L. Ansell, G. B. and Leta, S. (1986). Thermal and Photochemical Rearrangements of a Bridging Cyclopropylidene Ligand to llene in a Diiron Complex, 5, 585-587.
- [71] Martinez, J. M., Adams, H., Bailey, N. A. and Maitlis, P. M. (1989). The Coupling of Vinyl and μ -Methylene Ligands: A New View of the Mechanism of the Fischer-Tropsch Polymerisation Reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 286-287.
- [72] Davies, D. L., Parrott, M. J., Sherwood, P. and Stone, F. G. A. (1987). Chemistry of Polynuclear Metal Complexes with Bridging Carbene or Carbyne Ligands. Part55. Coupling of Methylene and Alkylidyne Groups at a Trimetal Centre; Crystal Structures of [Ru₂W{ μ - σ : η -trans-CH=C(H)R}(μ -CO)(CO)₃(η -C₅H₅)₂(η -C₅Me₅)]·CH₂Cl₂ and [Ru₂W(μ -3-CCH₂R)(μ -CO)₃(CO)(η -C₅H₅)₃] (R = C₆H₄Me-4), *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1201-1208.
- [73] Casey, C. P., Austin, E. A. and Rheingold, A. L. (1987). Reaction of diiron μ -Alkyidyne Complexes with Diazo Compounds, *Organometallics*, 6, 2157-2164.
- [74] Deeming, A. J., Shaw, B. L. and Stainbank, R. E. (1971). Transition Metal-Carbon Bonds. PartXXII. The Hydrogen ChlorideCatalysed Isomerization of

- σ -2-Methylallyl-to σ -2-Methylprop-1-Enyl Iridium(III) Complexes, *J. Chem. Soc. A.*, 374-376.
- [75] Gibson, V. C., Parkin, G. and Bercaw, J. E. (1991). Synthesis and Reactivity of Permethyltantallocene Derivatives Possessing η^3 -Allyl, η^2 -Methylallene, and η^1 -Alkenylidene Ligands. Model Studies for the Role of Surface Vinylidenes in the Fischer-Tropsch Hydrocarbon-Chain-Lengthening Process, *Organometallics*, 10, 220-231.
- [76] Trofimenko, S. (1966). Boron-Pyrazole Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1842-1844.
- [77] Trofimenko, S. (1993). Recent Advances in Poly(pyrazolyl) borate (Scorpionate) Chemistry, *Chem.Rev.*, 1993, 93, 943-980.
- [78] Trofimenko, S. (1967). Boron-Pyrazole Chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)borates, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3170-3177.
- [79] Trofimenko, S. (1970). Molybdenum Complexes with Noninert-Gas Configuration, *Inorg. Chem.*, vol. 9, No. 11, 2493-2499.
- [80] Curtis, M. D., Shiu, K. B., Butler, W. M. and Huffman, J. C. (1986). Syntheses, Structures, and Molecular Orbital Analysis of Hydridotris(pyrazolyl)borate (Tp) Molybdenum Carbonyls: Paramagnetic $\text{TpMo}(\text{CO})_3$ and Triply Bonded $\text{Tp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo}\equiv\text{Mo}$). *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3335-3343.
- [81] Philipp, C. C., White, P. S. and Templeton, J. L. (1992). Seven-Coordinate Tungsten(II) Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl) borate Tricarbonyl Phosphine Complexes with a Capped Octahedral Geometry, *Inorg. Chem.*, 31, 3825-3830.
- [82] Filippou, A. C., Wager, C., Fischer, E. O. and Völkl, C. (1992). Übergangsmetall-carbin-Komplexe. Cill. Aktivierung von Ethylisocyanid an Elektronenreichen Metallzentren; Synthese von Einkernigen Wolfram-Aminocarbin-Komplexen des Typs $\text{Tp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{CN}(\text{R})\text{Et}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), *J. Organomet. Chem.*, 438, C15-C22.
- [83] Adams, R. D. and Chodosh, D. F. (1977). Isocyanide Insertion Reactions. 1. The Importance of η^2 -Iminoacyl Ligands as Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6544-6550.

- [84] Curtis, M. D. and Shiu, K. B.(1985). Synthesis, Structure, and Fluxional Behavior of 7-Coordinate Complexes: $\text{TpMo(CO)}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{H, Br, I}$; $\text{Tp} = \text{Hydridotrispyrazolylborato}$), *Inorg. Chem.*, 24, 1213-1218.
- [85] Ficher, H., Leroux, F., Roth, G. and Stumpf, R. (1996). Synthesis and Crystal Structure of Novel 1,3-Heterobinuclear Complexes with an Unusual Cyclic C_4R_3 bridging Ligand, *Organometallics*, 15, 3723-3731.
- [86] Williamson, A. (1996). PhD Thesis, University of Sheffield.
- [87] 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.
- [88] Wong, A. and Gladysz, J. A. (1982). Syntheses and Reactions of Rhenium Vinylidene and Acetylide Complexes. Unprecedented Chirality Transfer through a $\text{C}\equiv\text{C}$ Triple Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4948-4950.
- [89] Fischer, H., Schlageter, A., Bidell, W. and Früh, A. (1991). Vinylidene Complexes by $\text{M}=\text{C}/\text{N}=\text{C}$ Metathesis from Benzyldiene Complexes and Ketenimines, *Organometallics*, 10, 389-391.
- [90] Birdwhistell, K. R., Tonker, T. L. and Templeton, J. L. (1983). Transformation of a Tungsten(0) Alkyne to a Tungsten(II) Alkyne via Vinylidene, Carbyne, and Ketenyl Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 4474-4483.
- [91] Ipaktschi, J., Muller, B. G. and Glaum, R. (1994). An Unusual Reaction in the Course of Fischer Carbene Synthesis-Preparation and Structure of Vinylidenemolybdenum Complexes, *Organometallics*, 13, 1044-1046.
- [92] Kreite, C. G. (1968). Hydrogen-Deuterium Exchange in Alkoxyalkylcarbene-Transition Metal Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 390-391.
- [93] Walter, S. J. (1996). Ph.D Thesis, University of Sheffield.
- [94] Czech, P. T., Ye, X.-Q. and Fenske, R. F. (1990). Application of the Fenske-Hall Molecular Orbital Method to the calculation of ^{13}C NMR Shifts in organometallic Compounds: Correlation between Calculated σ_p Values and the Observed Chemical Shift δ , *Organometallics*, 9, 2016-2022.
- [95] Atkins, P. W. (1982). *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2nd Edition.

- [96] Gemel C., Kickelbick, G., Schmid, R. and Kirchner, K. (1997). Synthesis and Reactivity of $[\text{Ru}\{\text{HB}(\text{pz})\}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}\text{CLOCH}_2\text{R}]$, (pz = pyrazolyl, R = H, Me). *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2113-2117.
- [97] Bianchini, C., Peruzzini, M., Vacca, A. and Zanolini, F. (1991). Metal-Hydride Alkynyl→Metal-Vinylidene Rearrangements Occurring in both Solid State and Solution. Role of the 1-alkyne substituent in Determining the Relative Stability of π -Alkyne, Hydride Alkynyl, and Vinylidene Forms at Cobalt. *Organometallics*, 10, 3697-3707.
- [98] Burrell, A. K., Bryan, J. C. and Kubas, G. J. (1994). Technetium-Carbon Multiple Bonds: Synthesis and Structure of $\text{Te}(=\text{C}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{dppe})_2$ and $[\text{Te}(\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{t-Bu})\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ *Organometallics*, 13, 1067-1069.
- [99] Alonso, F. J. G., Riera, V., Ruiz, M. A., Tiripicchio, A. and Camellini, M. T. (1992). Reactivity of 1-Alkynes at Dimanganese Carbonyl Centers. Synthesis and Structural Characterization of Alkenyl-, Alkenylidene-, Alkynyl-, and 5-Oxo-2-furanylidene-Bridged Dimanganese Compounds, *Organometallics*, 11, 370-386.
- [100] Chalk, A. J. and Hoogboom, T. J. (1968). Ring Metalation of Toluene by Butyllithium in the Presence of N,N,N,N-Tetramethylethylenediamine, *J. Organomet. Chem.*, 11, 615-618.
- [101] Kreiter C. G. and Formacek, V. (1972). Unusual ^{13}C Chemical Shifts of Transition Metal-Carbene Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 11, 141-142.
- [102] Bellerby, J. B. and Mays, M. J. (1976). A Stable Cationic Complex of Iron Containing the Phenylvinylidene Ligand, *J. Organomet. Chem.*, 117, C21-C22.
- [103] Bruce, M. I., Hall, B. C., Zaitseva, N. N., Skelton B. W. and White, A. H. (1998). Preparation and Reactions of Some Neutral Pentamethylcyclopentadienylruthenium Vinylidene Complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1793-1804.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Halis Marşan
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 30/10/1954
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	hmarsan@cumhuriyet.edu.tr

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 1972
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1983
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 1988

İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi	Araştırma görevlisi 1985-2000
Cumhuriyet Üniversitesi	Öğretim görevlisi, 2000-