

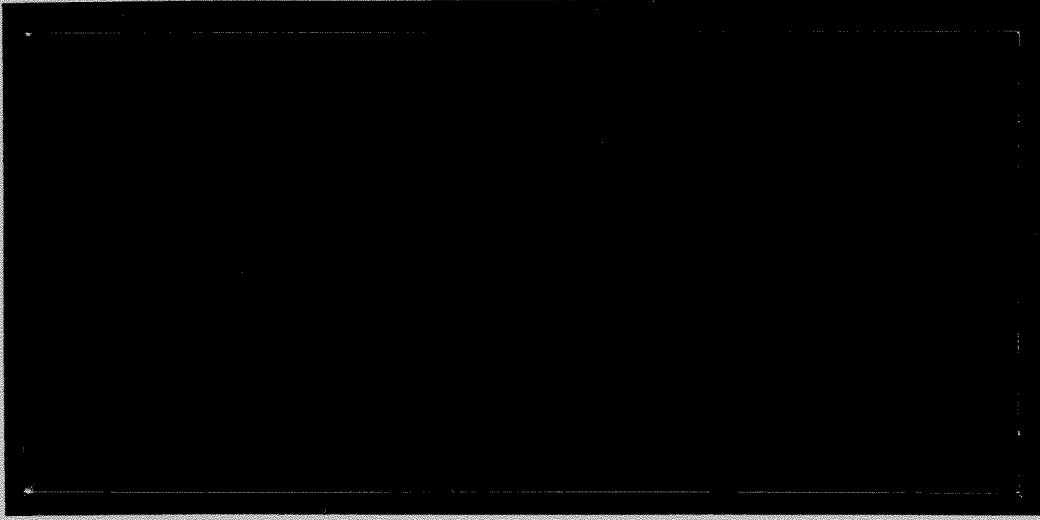


TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

*Duy*

1997-492



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**DİENLERİN KROM-KARBONİL EŞLİĞİNDE  
TRİETİLSİLAN İLE FOTOKATALİTİK  
HİDROSİLİLENMESİNE TRIALKİL FOSFİN  
LİGANDLARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ.**

**PROJE NO: TBAG 1464**

PROF. DR. SAİM ÖZKÂR

ŞUBAT 1997

ANKARA

## ÖNSÖZ

“Dienlerin Krom-karbonil Eşliğinde Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesine Trialkilfosfin Ligandlarının Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Temel Bilimler Araştırma Grubunca sağlanan destek ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yürütülebilmiştir. Proje konusu daha önce yine TÜBİTAK desteği ile yürütülen TBAG 1220 nolu projede elde edilen bilgi ve bulgulara dayanan öneri şeklinde sunulmuş ve çalışmalar sonunda ilk projede dienlerin hidrosilillenmesinde etkin olduğu bulunan katalizör sistemi geliştirilerek tepkime verimi önemli ölçüde artırılmıştır. Proje ilk bakışta temel düzeyde bir araştırma gibi görülmektedir. Ancak organosilisyum bileşiklerinin üretimine yönelik çalışmalar sanayide geniş uygulama bulmaktadır ve bu açıdan bakıldığında yeni karbon-silisyum bağlarının oluşturulması büyük önem taşımaktadır. Hele bu bağların oluşumuna etki eden deneysel parametrelerin optimize edilmesi, endüstriyel üretim için son derece önemlidir. Buna rağmen, bu projenin bir uygulamalı araştırma olmadığını belirtmek isterim. Proje daha çok uygulamalı araştırmalara temel bilgi ve bulgu sağlayan bir temel araştırma niteliğindedir ve uygulamalı araştırma ve geliştirme çalışmaları için gerekli olan bilgi ve bulguların temel bilimlerde yürütülen araştırmalardan üretilebileceğine iyi bir örnek oluşturmaktadır. Bu vesile ile temel bilimlerdeki araştırmalara sağlanan desteğin artırılarak sürdürülmesinin, ülkemizdeki uygulamalı araştırma ve geliştirme çalışmaları için de gerekli olduğunu vurgulamak istiyorum.

Ankara, 30.01.1997

Prof.Dr. Saim Özkâr

## ÖZ

1,3-Butadien, 2-metil-1,3-butadien, 2,3-dimetil-1,3-butadien ve *trans*-1,3-pentadienin krom-karbonil kompleksleri eşliğinde trietilsilan ile verdiği fotokatalitik hidrosililleme tepkimelerine trialkilfosfin türünden donör ligandların etkisi incelendi. Dienlerin  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) eşliğinde gerçekleştirilen fotokatalitik hidrosilillenmesi *cis*-1,4-katılma ürünü olan 1-trietilsilil-2-buten türevlerini oluşturmaktadır. Bu ana ürünler distillenme veya preparatif GC ile izole edilerek NMR spektroskopisi yardımıyla tanımlandı. Tepkime için dienlerin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  eşliğinde gerçekleştirilen fotokatalitik hidrosilillenmesine benzer bir mekanizma önerildi. Mekanizma önce  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  kompleksinin fotolitik olarak *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-1,3-diene})$  kompleksine dönüşümünü içermektedir. Bu komplekste bir CO ligandı trietilsilan ile fotolitik olarak yerdeğiştirerek  $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{SiEt}_3)\text{L}(\eta^4\text{-1,3-diene})$  araürünü oluşturmaktadır. Hidrürün diene tersinir katılmasıyla  $\eta^3$ -enil ligandının oluşumunu organik gruba silil aktarımı izlemektedir. 1,4-hydrosililleme ürünü yeni dien ve trietilsilan ile yerdeğiştirerek katalitik çevrimin tamamlanmasını sağlamaktadır.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  Komplekslerinin oluşturduğu aktif bileşikler,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  eşliğinde oluşanlardan daha kararlı görülmektedir. Böylece aktif komplekse bir donör ligand sokulması ile katalizörün ömrü ve dolayısıyla da tepkimenin verimi artmış olmaktadır. Bu,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  için 30 olan katalitik çevrim sayısını 70-80 civarına çıkarmaktadır.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  or  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) Kompleksleri ise katalitik etkinlik göstermemektedir.

**Anahtar kelimeler:** fotokataliz, hidrosililleme, trietilsilan, krom, trialkilfosfin.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
ÖZ .....	iii
ABSTRACT .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
GİRİŞ .....	1
GELİŞME .....	6
1. MATERYEL VE YÖNTEM .....	6
1.1 Genel .....	6
1.2. Hekzakarbonilkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	7
1.3. Trimetilfosfit ve Hekzakarbonilkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3- Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	8
1.4. Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3- Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	8
1.5. Trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	9
1.6. Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile Dienlerin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	9
1.7. Pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3- Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi .....	11

## ABSTRACT

The effect of donor ligands on the chromium carbonyl photocatalyzed hydrosilylation of 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, *trans*-1,3-pentadiene with triethylsilane was studied. Photocatalytic hydrosilylation of dienes conducted in the presence of  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ) yields the *cis*-1,4-adducts, 1-triethylsilyl-2-butene derivatives, as the main products which have been isolated by distillation or preparative GC and fully characterised by NMR spectroscopy. Similar to the photocatalytic hydrosilylation of dienes in the presence of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  we propose a mechanism which involves the initial conversion of  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  into *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-1,3-diene})$  followed by a further photolytic CO substitution by triethylsilane, forming a  $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{SiEt}_3)\text{L}(\eta^4\text{-1,3-diene})$  intermediate. The addition of hydride to diene occurs reversibly to form an  $\eta^3\text{-enyl}$  ligand prior to the irreversible silyl transfer to the organic moiety. The 1,4-hydrosilylation adduct is then replaced by new substrates to complete the catalytic cycle.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  complexes form active species which are much more stable than the one generated from  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in the absence of any donor ligands. Thus, introduction of an equimolar amount of donor ligand (trimethylphosphine or trimethylphosphite) makes the life of the catalyst longer. This leads to the achievement of larger turn-over number (80 or 70) compared to the value of 30 for the sole  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$  or  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) proved inactive in the attempted photocatalytic hydrosilylation of dienes.

**Key words:** photocatalysis, hydrosilation, triethylsilane, carbonyl, chromium, trialkylphosphine

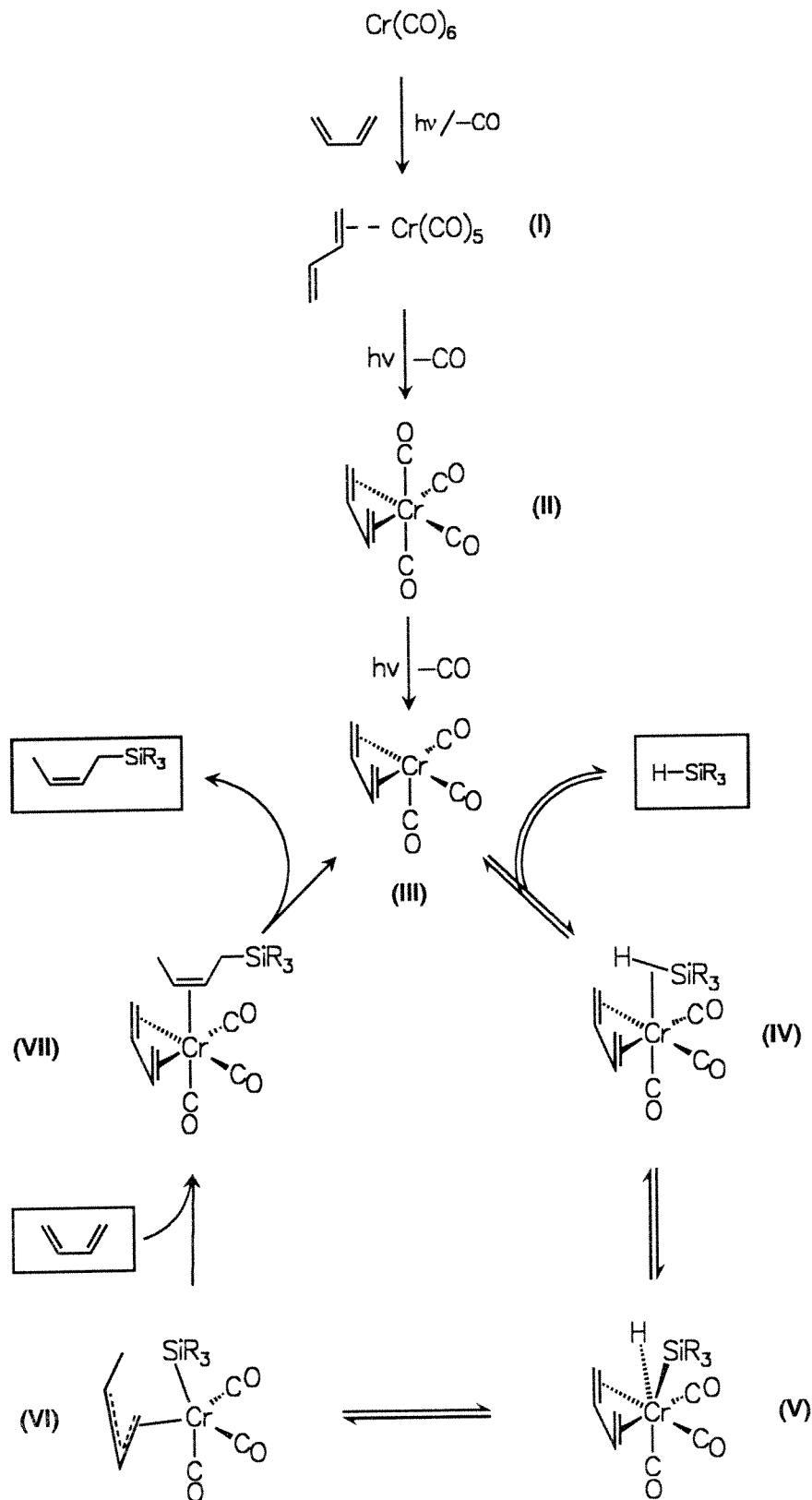
2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	12
2.1. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ve $\text{P}(\text{OMe})_3$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi .....	12
2.2. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi .....	15
2.3. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi .....	16
2.4. $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_5$ Eşliğinde Dienlerin Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesi .....	18
2.5. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ Eşliğinde Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesinin İncelenmesi.....	27
SONUÇ.....	32
REFERANSLAR.....	34

## GİRİŞ

Hidrosilanların karbon-karbon çifte veya üçlü bağlarına katılma tepkimeleri (hidrosililleme) organik bileşiklerin sentezinde ve endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Silisyum içerikli yapıştırıcı, bağlayıcı ve kenetleyicilerin endüstriyel üretiminde ve biyolojik etkinlik gösterebilen organosilisyum bileşiklerinin izolasyonunda bu tepkimelere oldukça sık başvurulmaktadır. Hidrosililleme tepkimeleri, çoğunlukla metaller veya metal kompleksleri katalizörlüğünde termal veya fotolitik olarak gerçekleştirilmektedir.<sup>1</sup> Konjuge dienlerin heksakarbonilkrom(0) kompleksi eşliğinde fotokatalitik olarak hidrosilillenmeye uğradığı uzun zamandan beri bilinmektedir.<sup>2</sup> Literatürdeki bu kısa bildiride bazı konjuge dienlerin, trimetilsilan, trietoksisilan ve difenilsilanla heksakarbonilkrom(0) katalizörlüğünde ışımayla 1,4-katılma ürünleri verdiği bildirilmekle birlikte, bu katılma ürünlerinin tanımlanması ve yalıtılması hakkında ayrıntıya girilmemiş ve tepkimenin yürüyüşünden bahsedilmemiştir. Yine aynı çalışmada, trietilsilandan sadece *trans*-1,3-pentadienle olan tepkimesinden dolayı bahsedilmiş ise de sonuçlar yeterince açık olarak ortaya konmamıştır. Yakın zamanda tamamladığımız bir çalışmada, 1,3-dienlerin heksakarbonilkrom(0) kompleksi eşliğinde ve sürekli UV ışınlaması altında trialkilsilan ile *cis*-1,4-katılması gerektiğini gösterdik.<sup>3</sup> Döterosilanlarla yürütülen tepkimelerden oluşan ürünlerde döteryum dağılımının incelenmesi sonucu, fotokatalitik hidrosilillemenin mekanizması da açıklanmış bulunmaktadır.<sup>4</sup>



**Şema 1:** Dienlerin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  eşliğinde trialkilsilan ile fotokatalitik hidrosilillenmesi için önerilen mekanizma.<sup>4</sup>

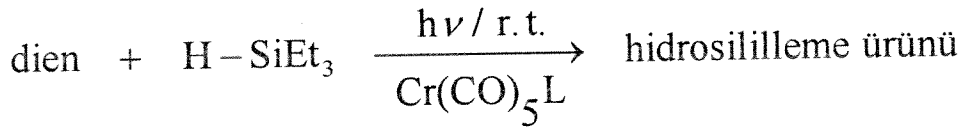


Dienlerin krom-karbonil kompleksleri eşliğinde trialkilsilanlarla verdiği fotokatalitik hidrosililleme tepkimeleri için önerilen mekanizmada<sup>4</sup> (Şema 1), ilk tepkime hegzakarbonilkrom(0) bileşiğinde karbon monoksit ligandlarının fotolitik olarak dienle yerdeğiştirmesidir. Böylece literatürde bilinen  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})$  kompleksleri oluşmaktadır.<sup>5</sup> Bu kompleksler de yine fotolitik olarak bir karbon monoksit grubu çıkararak yerine trialkilsilan, Si-H bağı üzerinden metale bağlanmaktadır. Daha sonra Si-H bağı ayrılarak trialkilsilil ve hidrür grupları ayrı ayrı metale bağlanmaktadır. Önce hidrür ligandı tersinir olarak diene katılarak  $\eta^3\text{-enil}$  grubu oluşturmaktadır. Arkasından da trialkilsilil grubu organik kısma aktarılmaktadır. Hidrosililleme ürünü yeni kompleksten ayrılarak, yeni gelen dien ve trialkilsilan molekülüne katalizör üzerinde yer açmaktadır. Böylece katalitik çevrim tamamlanmış olmaktadır.

Şema 1 de verilen mekanizma dikkatlice incelendiğinde, katalizördeki karbonil ligandlarından üç tanesinin tepkime sürecinde aktif kompleks üzerinde kaldığı ve tepkimeye doğrudan katılmadığı görülmektedir. Ancak bu ligandların varlığı katalizördeki metal-ligand etkileşimlerini etkilemektedir. Belki de ancak bu ligandların varlığı ile bileşik katalitik etkinlik gösterebilmektedir. Özellikle bu ligandların  $\pi$  elektron alıcısı olmaları metalin tepkimeye giren dien ve trialkil silanı bağlama özelliğinde önemli rol oynuyor olabilir. Bu karbonil ligandlarından birinin yerine yine  $\pi$  elektron alıcı özelliğine sahip fakat aynı zamanda  $\sigma$  elektron verme özelliği de olan bir ligand girmesinin katalizörün etkinliğini değiştirmesi beklenir.  $\pi$  Elektron alıcı ve aynı zamanda iyi bir  $\sigma$  elektron verici ligandlara bilinen en iyi örnek trialkilfosfinlerdir.

Dienlerin krom-karbonil kompleksleri eşliğinde trialkilsilanlarla verdiği fotokatalitik hidrosililleme tepkimelerine trialkilfosfin türünden donör ligandların etkisinin araştırılması bu çalışmada amaçlanmıştır. Dienlerin fotokatalitik hidrosilillemesi,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  yerine  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  kompleksleri eşliğinde yürütülecektir. Aktif komplekse bir donör ligand sokulması ile katalizörün kararlılaşacağı ve dolayısıyla da veriminin artacağı beklenmektedir. Ayrıca komplekste bir CO yerine hacimli bir ligandın bulunmasının tepkime ürünlerinin stereokimyasını da etkileyebileceği beklenmektedir.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  Kompleksleri uzun zamandan beri bilinmektedir ve  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  kompleksinin  $\text{PR}_3$  ligandı eşliğinde ışınlanmasıyla fotolitik olarak sentezlenmektedir.<sup>6</sup>

Bu çalışmada dienlerin krom-karbonil kompleksleri eşliğinde trialkilsilanlarla verdiği fotokatalitik hidrosililleme tepkimelerine trialkilfosfin türünden donör ligandların etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Donör ligandın hem kompleksin katalitik etkinliğine, hem de oluşan ürünlerin stereokimyasına etkisi incelenecektir. Bu amaca varmak için, dienlerin fotokatalitik hidrosilillemesi,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  yerine  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$  kompleksleri eşliğinde yürütülecektir. Aktif komplekse bir donör ligand sokulması ile katalizörün kararlılaşacağı ve dolayısıyla da veriminin artacağı beklenmektedir. Ayrıca komplekste bir CO yerine hacimli bir ligandın bulunmasının tepkime ürünlerinin stereokimyasını da etkileyebileceği beklenmektedir. Böylece dienlerin hidrosilillenmesi için etkinliği ve seçiciliği yüksek olan katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmış bulunmaktadır. Bu amaçla çeşitli dienler,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$  komplekslerinin eşliğinde trialkilsilan ile fotokatalitik hidrosilillemeye sokulacaklardır.



Burada

dien = 1,3-butadien

*trans*-1,3-pentadien

2-metil-1,3-butadien

2,3-dimetil-1,3-butadien

L = trimetilfosfit, P(OMe)<sub>3</sub>

trimetilfosfin, PMe<sub>3</sub>

tris(cycloheksil)fosfin, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>

trifenilfosfit, P(OPh)<sub>3</sub>

trifenilfosfin, PPh<sub>3</sub>

piridin

Öngörülen fotokatalitik tepkimeler sırasıyla gerçekleştirilerek, her tepkimede oluşan ürünlerin ayrılması ve tanımlanması hemen yapılacaktır. Tepkimenin gidişi spektroskopik yöntemle izlenerek tepkimenin hızı ve dolayısıyla katalizörün etkinliği ölçülecektir. Ürünlerin analizinden de katalizörün seçiciliği hakkında bilgi edinilecektir.

# GELİŞME

## 1. MATERYEL VE YÖNTEM

### 1.1 Genel

Bütün tepkimeler ve işlemler vakumda veya kuru ve oksijenden arındırılmış azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü sodyum veya fosfor pentoksit üzerinde geri soğutucu altında ve azot atmosferinde üç gün kaynatıldıktan sonra damıtılmıştır. Trietilsilan (Merck), heksakarbonilkrom(0), trimetilfosfin, trimetilfosfit, trifenilfosfin, trisiklohezilfosfin, piridin (Aldrich), bütün dienler (Fluka, 1,3-butadien dışında\* ) ticari olarak temin edilerek kullanılmıştır. Fotokimyasal tepkimeler iç içe geçmiş eş eksenli üç cam borudan oluşan ışınlama reaktöründe yapılmıştır. En içteki borunun içinde Hanau TQ 150 yüksek basınçlı cıva lambası bulunmakta orta bölmeden lambayı ve ışınlama çözeltisini oda sıcaklığında tutan (1,3-butadien'in tepkimesinde  $-10^{\circ}\text{C}$  de) soğutucu geçirilmiştir. En dıştaki bölmede de ışınlanan tepkime karışımı bulunmaktadır.

NMR spektrumları Bruker DPX 400 spektrometresinde (proton için 400,1 MHz ve  $^{13}\text{C}$  için 100,6 MHz) kaydedilmiş ve TMS proton ve  $^{13}\text{C}$  kimyasal kayma değerleri için iç referans olarak kullanılmıştır. Perkin-Elmer 16 PC FTIR spektrofotometresi, tepkimenin yürüyüşünü izlerken  $2100\text{ cm}^{-1}$ deki  $\nu_{\text{Si-H}}$  soğurma bandının kaybolmasını gözlemek için kullanılmıştır. Ayrıca IR spektrumun CO gerilme titreşimi bölgesindeki soğurma bandlarının değişiminden tepkime sırasında katalizörün uğradığı değişiklikler

izlenebilmiştir. Rutin gaz kromatografik (GC) analizler Flame Ionization Detector'lu (FID) ve 6 ft OV-1 kolonlu bir Perkin-Elmer F33 gaz kromatografında yapılmıştır. Gaz kromatograf-kütle spektrumları (GC-MS) 30 inçlik OV-1 kolonlu bir Perkin-Elmer gaz kromatograf cihazı ve Finnigan MAT CH 7A (Elektron İmpakt) kütle spektrometresi cihazında alınmıştır.

## 1.2. Hekzakarbonilkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

-10°C deki 1,3-butadienle doyurulmuş 100 ml hekzan çözeltisine 9 mmol trietilsilan, 0,4 mmol hekzakarbonilkrom(0) katılarak tepkime karışımı 150W lık yüksek basınçlı cıva lambasıyla ışınlanmıştır. Tepkimenin yürüyüşü trietilsilandaki 2103 cm<sup>-1</sup> deki Si-H IR soğurma bandının kayboluşunun gözlenmesiyle izlenmiştir. Tepkime 14 saatte tamamlanmıştır. Bundan sonra tepkime karışımı süzölmüş, çözücü fazla butadienle birlikte düşük basınçta uçurulmuş ve elde edilen sıvı ürünün tek bir bileşikten oluştuğu gaz kromatografisiyle saptanmıştır. Ürün, *cis-1-trietilsilil-2-buten* (11) damıtılmış (80°C, 15 mm Hg, 0,67 g, %44) ve aşağıda belirtilen spektroskopik verilerle tanımlanmıştır. <sup>13</sup>C-NMR (20.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.30 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.27 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.43 (C-1), 12.75 (C-4), 126.41 (C-2), 120.93 (C-3) ppm. <sup>1</sup>H-NMR (80.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, J (Hz)) δ = 0.60 (6H, q, <sup>3</sup>J = 7, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.05 (9H, t, <sup>3</sup>J = 7, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55 (2H, d, <sup>3</sup>J = 5.7, alilik CH<sub>2</sub>), 1.63 (3H, d, <sup>3</sup>J = 3.8, alilik CH<sub>3</sub>), 5.36 (1H, dq, <sup>3</sup>J = 10.6, <sup>3</sup>J = 3.8, CH<sub>3</sub>CH=), 5.46 (1H, dt, <sup>3</sup>J = 10.6, <sup>3</sup>J = 5.7, CH<sub>2</sub>CH=) ppm.

---

\* 1,3-butadieni hibe olarak veren PETKİM – Yarımca'dan, Dr. Tunç Savaşçı'ya teşekkür ediyoruz.

### 1.3. Trimetilfosfit ve Hekzakarbonilkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

-10°C deki 1,3-butadienle doyurulmuş 100 ml hekzan çözeltisine 9 mmol trietilsilan, 0,4 mmol trimetilfosfit ve 0,4 mmol hegzakarbonilkrom(0) katılarak tepkime karışımı 150W lık yüksek basınçlı cıva lambasıyla ışınlanmıştır. Tepkimenin yürüyüşü trietilsilandaki 2103 cm<sup>-1</sup> deki Si-H IR soğurma bandının kayboluşunun gözlenmesiyle izlenmiştir. Tepkime 10 saatte tamamlanmıştır. Bundan sonra tepkime karışımı süzölmüş, çözücü fazla butadienle birlikte düşük basınçta uçurulmuş ve elde edilen sıvı ürünün tek bir bileşikten oluştuğu gaz kromatografisiyle saptanmıştır. Ürün, *cis-1-trietilsilil-2-buten* (11) damıtılmış (80°C, 15 mm Hg) ve yukarıda belirtilen spektroskopik verilerle tanımlanmıştır.

### 1.4. Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

-10°C deki 1,3-butadienle doyurulmuş 100 ml hekzan çözeltisine 9 mmol trietilsilan, 0,4 mmol pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) katılarak tepkime karışımı 150W lık yüksek basınçlı cıva lambasıyla ışınlanmıştır. Tepkimenin yürüyüşü trietilsilandaki 2103 cm<sup>-1</sup> deki Si-H IR soğurma bandının kayboluşunun gözlenmesiyle izlenmiştir. Tepkime 8 saatte tamamlanmıştır. Bundan sonra tepkime karışımı süzölmüş, çözücü fazla butadienle birlikte düşük basınçta uçurulmuş ve elde edilen sıvı ürünün tek bir bileşikten oluştuğu gaz kromatografisiyle saptanmıştır. Ürün, *cis-1-trietilsilil-2-buten* (11) damıtılmış (80°C, 15 mm Hg) ve yukarıda belirtilen spektroskopik verilerle tanımlanmıştır.

### 1.5. Trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

-10°C deki 1,3-butadienle doyurulmuş 100 ml hekzan çözeltisine 9 mmol trietilsilan, 0,4 mmol trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0) katılarak tepkime karışımı 150W lık yüksek basınçlı cıva lambasıyla ışınlanmıştır. Tepkimenin yürüyüşü trietilsilandaki 2103  $\text{cm}^{-1}$  deki Si-H IR soğurma bandının kayboluşunun gözlenmesiyle izlenmiştir. Tepkime 7 saatte tamamlanmıştır. Bundan sonra tepkime karışımı süzülmüş, çözücü fazla butadienle birlikte düşük basınçta uçurulmuş ve elde edilen sıvı ürünün tek bir bileşikten oluştuğu gaz kromatografisiyle saptanmıştır. Ürün, *cis*-1-trietilsilil-2-buten (11) damıtılmış (80°C, 15 mm Hg) ve yukarıda belirtilen spektroskopik verilerle tanımlanmıştır.

### 1.6. Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile Dienlerin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

Dien (10 mmol), pentakarbonilrimetilfosfitkrom(0) (0.50 mmol), ve trietilsilan (10.0 mmol) 60 ml hekzanda oda sıcaklığında karıştırılarak IR spektrumunda 2103  $\text{cm}^{-1}$  deki Si-H soğurma bandı tamamen kayboluncaya kadar ışınlanmıştır. Tepkime karışımı süzülerek çözücü uçurulmuş, geriye kalan kısımdan ürünler distilasyonla veya preparatif GC ile izole edilerek tanımlanmıştır. Başlangıç maddelerine göre ürünler şöyledir:

#### 1,3-Pentadien butadien (2)'in Fotokatalitik Hidrosilillenmesi:

Işınlama sonunda elde edilen renksiz karışım “kugelrohr” cihazı ile yapılan mikro destilasyonla (65-70°C/10-12 Torr) 0.4 g, (25%) renksiz sıvı izole edilerek *cis*-1-trietilsilil-2-penten (12a) olarak tanımlanmıştır.  $^{13}\text{C}$ -NMR (20.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 3.22 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.22 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 13.01 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 14.12 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 20.28 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 124.62 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 128.14 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}$ ) ppm.  $^1\text{H}$ -NMR (80.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , J (Hz))  $\delta$  = 0.55 (6H, m,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95 (12H, m,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 1.50 (2H, d,  $^3\text{J} = 8$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 2.0 (2H, dq,  $^3\text{J} = 3.6$ ,  $^3\text{J} = 8$ ,



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=), 5.2 (1H, dt, <sup>3</sup>J = 10.3, <sup>3</sup>J = 3.6, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH), 5.4 (1H, dt, <sup>3</sup>J = 10.3, <sup>3</sup>J = 8, SiCH<sub>2</sub>CH=CH) ppm.

### 2,3-Dimetil-1,3-butadien (3)'in Fotokatalitik Hidrosilillenmesi

Tepkime karışımı süzülerek çözücü düşük basınçta uçurulmuş ve geriye kalan kısım destillenerek (75-80°C/20 Torr) 0.30 g (33%) renksiz sıvı elde edilmiştir. Bu sıvıdan, OV1 kolonu kullanılarak preparatif gaz kromatografisi ile *1-trietilsilil-2,3-dimetil-2-buten* (**13**) yalıtılmıştır. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.51 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.63 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.46 (SiCH<sub>2</sub>C=), 20.68, 21.09, ve 21.20 (diğer metil grupları), 120.73 and 125.59 (olefinik karbonlar) ppm. <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, J (Hz)) δ = 0.56 (6H, q, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8), 1.0 (9H, t, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 8), 1.553 (1H, s, SiCH<sub>2</sub>C=C), 1.626 (3H, s, metil), 1.634 (3H, s, metil), 1.644 (3H, s, metil) ppm.

### İzopren (4)'in Fotokatalitik Hidrosilillenmesi:

Tepkime karışımı süzülerek çözücü düşük sıcaklıkta uçuruldu ve kalan artık destillenerek (65-70°C/15-16 Torr) 0,51 g (20%) renksiz sıvı elde edildi. GC-MS analizi birbirinin izomeri olan, 3:1 oranında iki ana hidrosililleme ürünü (sırasıyla **14a** ve **14b**) oluştuğunu ortaya koydu. Bu ürünler preparatif GC (OV-1 kolonu) ile yalıtılarak *(Z)-1-trietilsilil-2-metil-2-buten* (**14a**) ve *1-trietilsilil-3-metil-2-buten* (**14b**) olarak tanımlandı. **14a**: <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, J (Hz)) δ = 4.51 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, t, <sup>1</sup>J = 117), 7.62 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, q, <sup>1</sup>J = 126), 14.22 (C-4, qq, <sup>1</sup>J = 125, <sup>3</sup>J = 6), 17.94 (SiCH<sub>2</sub>C=, t, <sup>1</sup>J = 119), 26.63 (2-methyl, q, <sup>1</sup>J = 124), 116.51 (CH=), 134.50 (CH<sub>2</sub>C=)

ppm.  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , J in Hz)  $\delta = 0.58$  (6H, q,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 8$ ), 0.98 (9H, t,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 8$ ), 1.54 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 1.54(3H, dq  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ,  $^3\text{J} = 8$ ,  $^5\text{J} = 1$ ), 1.69 (3H, dq, 2-metil,  $^4\text{J} = 1.6$ ,  $^5\text{J} = 1$ ), 5.07 (1H, olefinik, qq,  $^3\text{J} = 8$ ,  $^4\text{J} = 1.6$ ) ppm.

14b:  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ , J (Hz))  $\delta = 0.46$  (6H, q,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 8$ ), 0.90 (9H, t,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 8$ ), 1.37 (2H, d,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J} = 8.8$ ), 1.51 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$  grubuna *cis*), 1.63 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$  grubuna *trans*), 5.16 (1H, t, olefinik,  $^3\text{J} = 8.8$ ) ppm. 14b 'nin çok düşük verimle yalıtılması bir  $^{13}\text{C-NMR}$  incelemesine olanak vermemiştir.

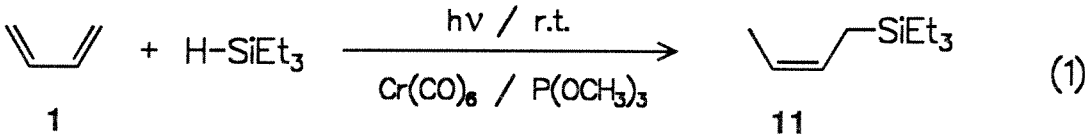
### 1.7. Pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) Kullanılarak Trietilsilan ile 1,3-Butadienin Fotokatalitik Hidrosilillemesi

$-10^\circ\text{C}$  deki 1,3-butadienle doyurulmuş 100 ml hekzan çözeltisine 9 mmol trietilsilan, 0,4 mmol pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) katılarak tepkime karışımı 150W lık yüksek basınçlı cıva lambasıyla ışınlanmıştır. Tepkimenin yürüyüşü trietilsilandaki  $2103\text{ cm}^{-1}$  deki Si-H IR soğurma bandının kayboluşunun gözlenmesiyle izlenmiştir. Tepkime 7 saatte tamamlanmıştır. Bundan sonra tepkime karışımı süzülmüş, çözücü fazla butadienle birlikte düşük basınçta uçurulmuş ve elde edilen sıvı ürünün tek bir bileşikten oluştuğu gaz kromatografisiyle saptanmıştır. Ürün, *cis-1-trietilsilil-2-buten* (11) damıtılmış ( $80^\circ\text{C}$ , 15 mm Hg) ve NMR spektroskopik verilerle tanımlanmıştır.

## 2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 2.1. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ve $\text{P}(\text{OMe})_3$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi

İlk olarak 1,3-butadienin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (1:1 oranında) eşliğinde trietilsilan ile fotolitik tepkimeye sokuldu. IR spektroskopisi ile tepkime izlendi. Tepkimeden elde edilen ürünün NMR spektroskopisi ile incelenmesinden *cis*-1,4-katılmasının gerçekleştiği anlaşılmaktadır. 1,3-butadienin (1) trietilsilan ile  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (1:1 oranında) eşliğinde ışınlanmasından elde edilen ürünün yalnızca  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ile oluşan *cis*-1-triethylsilyl-2-butene (11) katılma ürününün aynısı olduğu görülmektedir (Eş. 1).



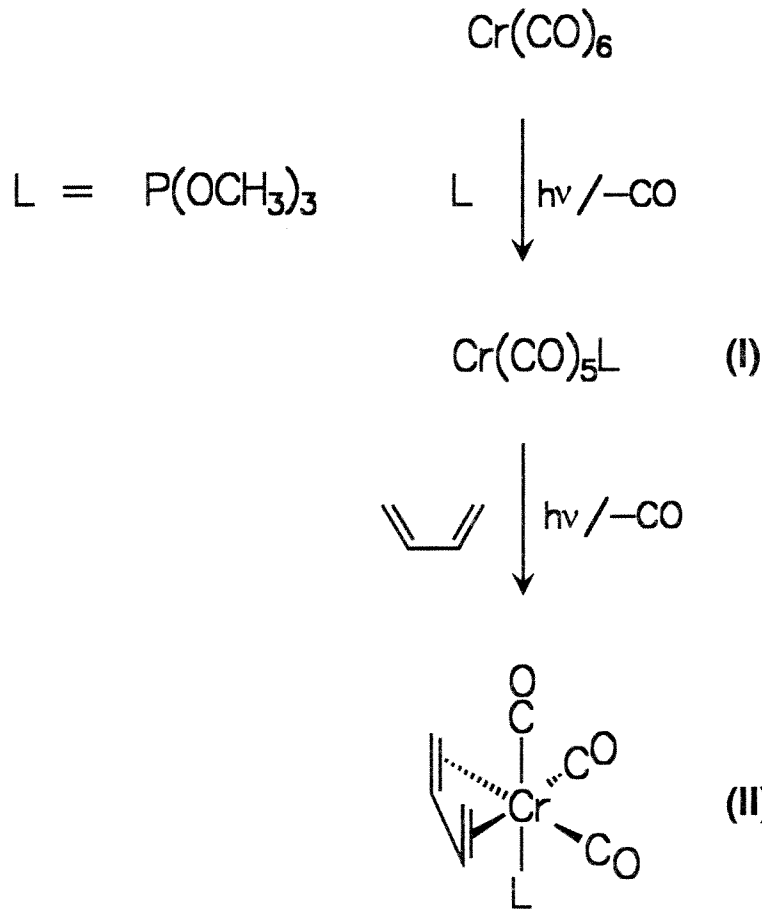
Proton ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri, literatürde<sup>3,7</sup> *cis*-1-triethylsilyl-2-buten ve *cis*-1-trimethylsilyl-2-buten için verilen verilerle uyum içindedir. Olefinik protonlar arasındaki 10.6 Hz lik eşlenme sabiti 11 ürününün *cis* geometrisi olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer, trimethylsilyl analogunda, çözücüye göre, 10.4-12.0 Hz arasında değişmektedir. Genelde olefinik *trans*-visinal eşlenme sabitleri ise 15-18 Hz tir.<sup>7</sup> 11 ürünündeki bu *cis* geometri  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisindeki C-1 (12.43 ppm) ve C-4 (12.75 ppm) kimyasal

kayma değerleri ile de doğrulanmaktadır. Bu değerler birbirlerine *trans* konumunda olan karbon atomları için çok yüksek alandadır. Birbirlerine *cis* konumunda olan karbon atomlarının birbirlerini  $\gamma$ -perdeleme efekti.<sup>8</sup> denen ve birbirlerine  $\gamma$  konumunda olan karbonların üzerindeki protonlardan kaynaklanan bir etkinlikle perdelemektedirler. Örneğin *cis*-buten'in alilik karbonları 10.0 ppm değerinde rezonansa gelirken *trans*-2-buten'inkiler 17.3 ppm de sinyal vermektirler; *cis*-izomerindekilerine göre 7 ppm aşağı alana kaymışlardır.

Tepkime sırasında çözeltiden alınan IR spektrumlarında 2103 cm<sup>-1</sup> deki Si-H gerilme titreşimine ait soğurma bandının azalmasından tepkime rahatlıkla izlenebilmektedir. Ayrıca yine IR spektrumunun CO gerilme titreşim bölgesinde oluşan bandların gözlenmesinden katalizörde meydana gelen değişiklikler izlenebilmektedir. Tepkime sırasında Cr(CO)<sub>6</sub> kompleksinin 1980 cm<sup>-1</sup> deki CO gerilme titreşim bandındaki azalmaya paralel olarak 2073 s, 1985 vw, 1963 s, ve 1949 vs cm<sup>-1</sup> de yeni CO gerilme titreşim soğurma bandları büyümektedir. Bu yeni bandlar bilinen Cr(CO)<sub>5</sub>P(OCH<sub>3</sub>) kompleksinden ileri gelmektedir.<sup>9</sup> Tepkime ilerledikçe bu bandların şiddeti azalmağa başlamaktadır ve bir süre sonra yerlerini 1989, 1917, and 1900 cm<sup>-1</sup> deki  yeni şiddetli CO gerilme titreşimi soğurma bandına bırakmaktadır. Yeni oluşan bu  soğurma bandı *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\eta^4$ -1,3-butadien) kompleksinin CO gerilme titreşimlerine aittir. -20°C de Cr(CO)<sub>5</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve 1,3-butadien n-hezan çözeltisinin ışınlanmasından 15 yıl kadar önce sentezlenen *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\eta^4$ -1,3-butadien) kompleksi,<sup>10</sup> hidrosililleme çözeltisinde ışınlama sırasında oluşmaktadır. Bu kompleksin oluşmasından sonra IR spektrumunun CO gerilme titreşimi bölgesinde hidrosililleme

tepkimesi boyunca artık önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu gözlemlerin ışığında katalizörde olan değişiklikler Şema 2 de verilen tepkimelerle özetlenebilmektedir:

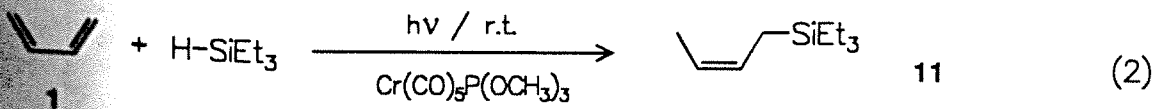
**Şema 2:** 1,3-Butadienin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve  $\text{P}(\text{OMe})_3$  eşliğinde trietilsilan ile fotokatalitik hidrosillenmesi sırasında katalizörde meydana gelen değişiklikler.



Hekzakarbonilkrom(0) kompleksi fotolitik olarak önce pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0),  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$ , (I) ve sonra da *fac*-trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0),  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ , (II) kompleksine dönüşmektedir. Bu dönüşümün gerçekleşmesinden sonra,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$  kompleksinin miktarında tepkime sırasında pek fazla bir değişiklik olmadığına göre, bunun aktif kompleksi oluşturduğu düşünülebilir. Eğer bu gözlemler doğruysa katalitik tepkimenin  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$  veya  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$  ile başlatılması, katalitik tepkimenin sonucunu değiştirmeyecektir. Bu düşünceyle 1,3-butadienin trietilsilan ile hidrosilillenme tepkimesi  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$  veya  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$  ile başlatıldı.

## 2.2. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi

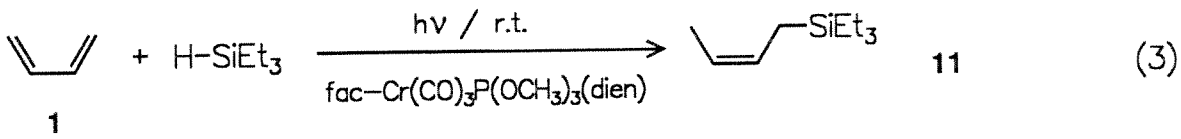
1,3-butadien  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$  eşliğinde n-hekzan çözeltilisinde trietilsilan ile fotolitik tepkimeye sokuldu. IR spektroskopisi ile tepkime izlendi. Tepkimede elde edilen ürünün NMR spektroskopisi ile incelenmesinden aşağıdaki tepkimenin olduğu anlaşıldı:



Burada da tepkime ürünü, *cis*-1-triethylsilyl-2-butene (11) dir. Işınlama sırasında IR spektrumunda 2073 s, 1985 vw, 1963 s, ve 1949 vs  $\text{cm}^{-1}$  deki CO gerilme titreşim soğurma bandları, azalarak yerini 1989, 1917, and 1900  $\text{cm}^{-1}$  deki üç yeni şiddetli CO gerilme titreşimi soğurma bandına bırakmaktadır. Bu gözlem  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  kompleksinin çözeltinin ışınlanması sırasında *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$  kompleksine dönüştüğünü göstermektedir.

### 2.3. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ Eşliğinde Fotokatalitik Hidrosilillenmesi

1,3-butadien  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$  eşliğinde n-hekzan çözeltisinde triethylsilan ile fotolitik tepkimeye sokuldu. IR spektroskopisi ile tepkime izlendi. Tepkime elde edilen ürünün NMR spektroskopisi ile incelenmesinden aşağıdaki tepkimenin olduğu anlaşıldı:



Burada da tepkime ürünü, *cis*-1-triethylsilyl-2-butene (11) dir. Tepkime sırasında çözeltiden alınan IR spektrumlarında 2103  $\text{cm}^{-1}$  deki Si-H gerilme titreşimine ait soğurma bandının azalmasına karşılık, 1989, 1917, and 1900  $\text{cm}^{-1}$  deki CO gerilme titreşimi soğurma bandlarının şiddetinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. 2103  $\text{cm}^{-1}$  deki Si-H gerilme titreşimine ait soğurma bandının tamamen kaybolmasıyla tepkimenin

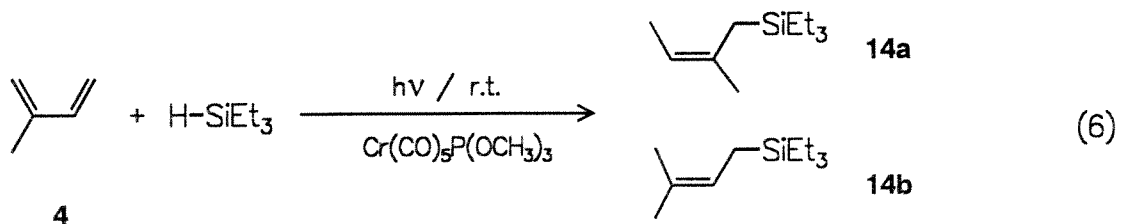
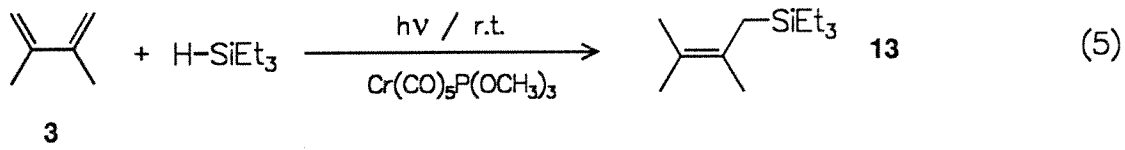
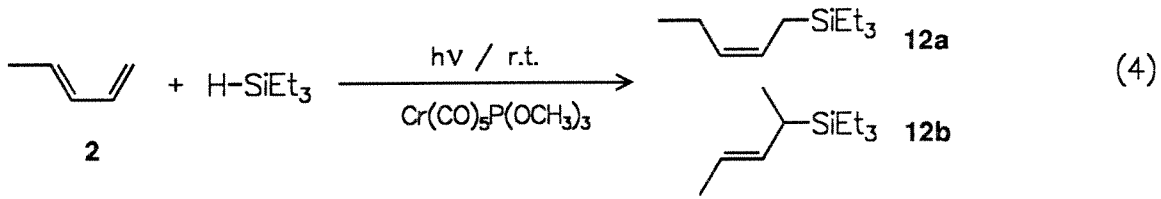
sona erdiği anda CO gerilme titreşimi soğurma bandlarında çok az bir azalma kaydedilmiştir. CO Gerilme titreşim soğurma bandlarındaki bu azalma ölçülerek katalitik tepkimenin çevrim sayısı hesaplanabilmiştir. Bu gözlem, *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(η<sup>4</sup>-1,3-butadien) kompleksinin çözeltinin ışınlanması sırasında katalitik prekürzör olduğunu göstermektedir.

Her üç durumda da oluşan hidrosilillenme ürününün *cis*-1-trietilsilil-2-buten olduğu bulundu. Tepkime hızlarında da pek fazla bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak birinci ve ikinci tepkimede Cr(CO)<sub>3</sub>P(OMe)<sub>3</sub>(η<sup>4</sup>-1,3-butadien) kompleksinin oluşması belirli zaman almakta ve başlangıçta soğurulan fotonların bir kısmını tüketmektedir. Halbuki üçüncü tepkimede Cr(CO)<sub>3</sub>P(OMe)<sub>3</sub>(η<sup>4</sup>-1,3-butadien) kompleksi çözeltiliye doğrudan eklendiğinden, soğurulan foton doğrudan aktif kompleksin oluşmasına, dolayısıyla da katalitik tepkimenin ilerlemesine kullanılmaktadır. Onun için de bir zaman kaybı söz konusu değildir. Fakat Cr(CO)<sub>5</sub>P(OMe)<sub>3</sub> ve Cr(CO)<sub>3</sub>P(OMe)<sub>3</sub>(η<sup>4</sup>-1,3-butadien) komplekslerinin sentezi ve saf halde izole edilmeleri pek de kolay olmadığından fotokatalitik tepkimenin hegzakarbonilkrom(0) ve trimetilfosfit karışımıyla başlatılması daha avantajlı görülmektedir. Cr(CO)<sub>5</sub>PR<sub>3</sub> komplekslerinin sentezi için çok kolay bir sentez yöntemi bulunduğundan <sup>9</sup> bundan sonraki denemelerde fotokatalitik tepkimeler, Cr(CO)<sub>5</sub>PR<sub>3</sub> kompleksinden başlanarak gerçekleştirilmiştir.



## 2.4. $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_5$ Eşliğinde Dienlerin Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesi

Değişik 1,3-dienlerin trietilsilan ve  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  (20:20:1 oranlarında) n-hekzan çözeltisinde sürekli ışınlamasıyla hemen hemen nicel olarak dienlerin hidrosilillenme ürünleri oluşmaktadır. Ürünlerin oluşumu GC ile tesbit edildi. Ürünler izole edilerek NMR spektroskopileri yardımıyla tam olarak karakterize edildiler. Bu tekimenin ürünlerinin yalnızca hegzakarbonilkrom(0) eşliğinde gerçekleştirilen aynı dienlerin fotokatalitik hidrosilillenmesinden elde edilen ürünlerle aynı olduğu görüldü. Hidrosililleme tepkimeleri aşağıdaki eşitliklerle özetlenmektedir.



Eşitlik 2 ve 5 te verilen tepkimeler yalnızca bir 1,4-hidrosililleme ürünü vermektedir. Eşitlik 4 ve 6 da verilen tepkimeler ise birden fazla 1,4-hidrosililleme ürünü vermektedir. *trans*-1,3-Pentadien'in (2) pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) katalizörlüğünde trietilsilanla oda sıcaklığındaki fotokatalitik hidrosilillemesi tıpkı hegzakarbonilkrom(0) katalizörlüğünde olduğu gibi iki ürün vermektedir ve bu ürünler önceki ile aynıdır. *cis*-1-(triethylsilyl)-2-pentene (12a) ve *trans*-4-(triethylsilyl)-2-pentene (12b) ürünlerinin GC-MS ile tayin edilen oranı yaklaşık 25:1 dir. 12a nın proton NMR spektrumu allilik metilen grupları için  $\delta=1.5$  (ikili,  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{}$ ) ve 2.0 ppm (dörtlünün ikilisi) olmak üzere iki sinyal vermektedir. Bu gözlem herhangi 1,2-katılma ürünü oluşması veya 4-trietilsilil-2-penten izomerlerinden birinin oluşması ihtimallerini ortadan kaldırmaktadır. 11 ürününde olduğu gibi,  $\delta = 5.2$  ve 5.4 ppm de gözlenen olefinik protonların eşlenme sabitlerinin 10.3 Hz olması 12a nın *cis*-geometride oluşunun bir kanıtıdır. 12a nın  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu yedi sinyal içermektedir. Bu spektrum, 11 bileşiğinin ki ile karşılaştırıldığında (11 e C-5 metil karbonu eklenerek 12a oluşturulduğunda) 11 deki C-4 sinyalinin 7.5 ppm aşağı alana kaydırıldığı gözlenmektedir. 11 bileşiğinin C-4 karbonu  $\delta = 12.75$  ppm'de, 12a nın C-4 karbonu ise  $\delta = 20.28$  ppm'de sinyal vermektedir. 12a ve 11 C-1 karbonları ise sırasıyla  $\delta = 12.43$  ve 13.01 ppm de, birbirlerine çok yakın kimyasal kayma değerlerinde sinyal vermektedirler. Bu da 12a nın *cis* geometrisinin diğer bir kanıtıdır. 12a nın *trans* izomerinde,  $\gamma$  efekti ortadan kalktığı için, C-1 karbonu sinyalinin yaklaşık 7 ppm aşağı alanda görülmesi beklenirdi. 12b ise daha önceki çalışmadakine benzer şekilde GC-MS ile saptandı.<sup>4</sup> 12b bileşiğinin trietilsilil grubunun 1,3-pentadienin C-2 karbonuna

bağlanmasıyla gerçekleşen bir 1,2-hidrosilillenme ürünü olduğu daha önceki çalışmada belirlenmişti.<sup>4</sup>

2,3-dimetil-1,3-butadienin (3) trietilsilanla pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) katalizörlüğünde oda sıcaklığındaki fotokatalitik hidrosilillemesi tıpkı hegzakarbonilkrom(0) katalizörlüğünde olduğu gibi bir ürün vermektedir ve bu ürün önceki ile aynıdır. Bu ürün preparatif gaz kromatografisi ile yalıtılarak spektroskopik yöntemlerle 1-trietilsilil-2,3-dimetil-2-buten (13) olarak tanımlanmıştır.

13 Bileşiğinin proton NMR spektrumu  $\delta = 1.55$  ppm de alilik metilen protonları için bir tekli sinyal (singlet) ve  $\delta = 1.626, 1.634$  ve  $1.640$  ppm de alilik metil grupları için üç tekli (singlet) sinyal içermektedir. Olefinik bölgede proton NMR sinyali olmaması 1,2-katılma ürününün oluşma ihtimalini ortadan kaldırmaktadır. 13 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu alilik karbonlar için kimyasal kaymaları  $\delta = 20.46, 20.68, 21.09$  ve  $21.20$  ppm de olmak üzere dört sinyal ve olefinik karbonlar için  $\delta = 120.56$  ve  $125.51$  ppm de olmak üzere iki sinyal vermektedir.

2-metil-1,3-butadienin, izoprenin (4) pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) katalizörlüğünde trietilsilanla oda sıcaklığındaki fotokatalitik hidrosilillemesi tıpkı hegzakarbonilkrom(0) katalizörlüğünde olduğu gibi iki ürün vermektedir ve bu ürünler önceki ile aynıdır. Tepkime karışımının GC-MS analizi birbirinin izomeri olan 3:1 oranında iki hidrosililleme ürününün varlığını göstermektedir. Bu izomerler preparatif GC ile yalıtılarak NMR spektroskopisi ile (Z)-1-trietilsilil-2-metil-2-buten (14a) ve 1-trietilsilil-3-metil-2-buten (14b) olarak tanımlanmıştır.

14a nın proton NMR spektrumunda alilik metilen ve alilik metil gruplarından ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ) bir tanesine ait olan protonların, sırasıyla tekli ve çoklu (multiplet) olarak  $\delta = 1.54$  ppm de görülmektedir.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$  grubuna ait olan çoklu, analiz edildiğinde, olefinik protonla eşlenme sonucu  $^3\text{J} = 8$  Hz lik bir ikiliye (doublet) ve bu ikilinin de tekrar, 2-metil grubunun protonlarıyla eşlenmesi sonucu ( $^5\text{J} = 1.0$  Hz), bir dörtlüye (quartet) yarıldığı meydana çıkmaktadır.  $\delta = 1.69$  ppm de gelen 2-metil protonları olefinik protonla eşlenmelerinden dolayı ( $^4\text{J} = 1.6$  Hz) bir ikiliye ve C-4 teki üç protonla eşlenmelerinden ( $^5\text{J} = 1.0$  Hz) tekrar bir dörtlüye yarılmışlardır. Bir protonluk sinyal şiddetindeki  $\delta = 5.07$  ppm deki olefinik proton da yukarıdaki yorumlara uygun olarak dörtlünün dörtlüsü olarak ( $^3\text{J} = 8$  Hz ve  $^4\text{J} = 1.6$  Hz) görülmektedir. Bu sonuçlar, en azından, iki olefinik sinyale ait olabilecek sinyal sistemlerinin olmaması dolayısıyla 1,2-katılma ürünü olasılığını tamamen ortadan kaldırmaktadır. 14a nın  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda C-1 ve C-4 de ait  $\delta = 17.94$  ve  $14.22$  ppm de gelen iki sinyal gözlenmektedir. Yapılan DEPT deneyleri bu sinyallerin tartışmasız olarak sırasıyla  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarına ait olduğunu göstermiştir. 2-Metil karbonunun  $\delta = 26.63$  ppm de (DEPT deneyinde dörtlü olarak) ve C-4 karbonundan daha düşük alanda rezonansa gelmesi C-1 ve C-4 karbonları arasında mevcut olan  $\gamma$ -perdeleme etkisinin 2-metil karbonunda olmamasından kaynaklanmaktadır. Ana katılma ürünü olan 11 deki C-2 karbonuna bir metil grubu takılması (yani 14a bileşiği) C-1 üzerindeki perdeleme etkisini büyük ölçüde ortadan kaldırmakta, 14a nın C-1 karbonu 11 ninkine göre 5 ppm aşağı alana kaymaktadır (deshielding). Buna mukabil 14a nın C-4 karbonunda, 11 deki C-4 de nazaran sadece 1.5 ppm lik bir yukarı alana kayma gözlenmektedir. 14a daki

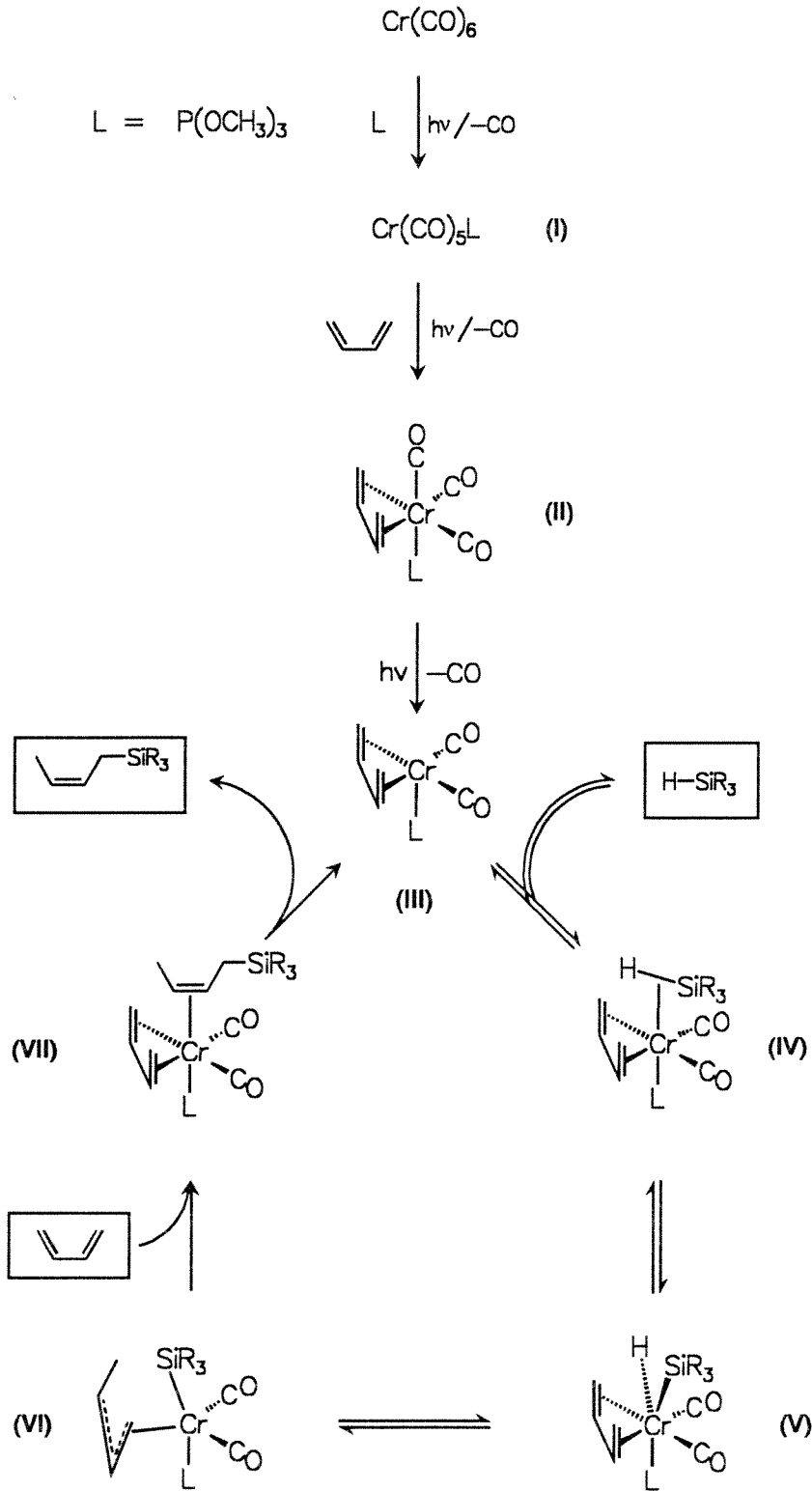
olefinik karbonlar arasındaki kimyasal kayma farkının 11 deki göre daha fazla olması da 14a daki 2-metil grubunun etkisi ile açıklanabilir. Bu 2-metil grubu C-2 sinyalini 11 deki 126.41 ppm değerinden 14a daki 134.50 ppm değerine çıkartmaktadır. Buna karşı, yine 14a daki 2-metil grubunun C-3 kimyasal kayma değerleri üzerindeki etkisi tam terstir. 11 deki C-3 120.93 ppm de sinyal verirken aynı karbon 14a da 116.51 ppm de sinyal vermektedir. 13 bileşiğinin  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda alilik karbonların birbirlerine çok yakın bölgelerde (20.4-21.2) sinyal verdikleri gözlenmektedir. 13 deki 3-metil grubunun bir protonla değiştirilmesi (14a bileşiği) C-4 te 7 ppm lik ve C-1 de 1 ppm lik yukarı alana kaymalar oluşturmaktadır. Buna mukabil 14a daki 2-metil sinyali  $\delta = 26.6$  ppm de gelmektedir ve 13 deki 2-metil karbonuna göre yaklaşık 6 ppm daha aşağı alandadır. Bu gözlem de 14a bileşiğinin Z konfigürasyonuna sahibolması ile açıklanmaktadır. 14a daki 2-metil grubu, bu konfigürasyondan dolayı 13 deki 2-metil grubunda var olan  $\gamma$ -etkisinden yoksundur.

14b Bileşiğinin proton NMR spektrumunda  $\delta = 1.37$  ppm deki sinyal  $\delta = 5.16$  ppm deki olefinik proton tarafından ikiye yarılmıştır ( $^3J = 8.8$  Hz). Olefinik proton da bu duruma uygun olarak üçlü (triplet) ( $^3J = 8.8$  Hz) durumdadır. İki metil grubu  $\delta = 1.51$  ve  $1.63$  ppm değerlerinde iki ayrı tekli sinyal vermektedirler. Bu sinyallerden aşağı alanda olanının,  $\gamma$ -perdeleme efektinin olamaması dolayısıyla metilen grubuna *trans* konumunda olan metil protonlarına ait olduğu belli olmaktadır.

Yukarıda anlatılan dienlerin pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) katalizörlüğünde trietilsilanla hidrosilillenmesi IR spektroskopisi ile izlendiğinde şunlar görülmektedir.

Eğer heksakarbonilkrom(0) kompleksi ile başlanmışsa, bu fotolitik olarak önce pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0),  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$  (I) kompleksine dönüşmektedir. Sonra da I kompleksi, *fac*-trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0),  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3(\eta^4\text{-1,3-butadien})$ , kompleksine dönüşmektedir. Dien eşliğinde çözeltilerin ışınlanması ile ilk olarak  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  (I) kompleksi buna tekabül eden *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-diene})$ , (II), kompleksine dönüşmektedir. Pentakarboniltrimetilfosfitmetal(0) ve dien içeren çözeltilerin düşük sıcaklıkta ışınlanmasından *fac*-trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-dien)metal(0) komplekslerinin oluştuğu uzun zamandan beri bilinmektedir.<sup>11</sup> Bu tür komplekslerin norbornadien gibi olefinlerin fotokatalitik hidrojenlenmelerinde aktif katalizör oluşturulmasında prekürzör olarak kullanıldığı da bilinmektedir.<sup>12</sup> Beklendiği gibi 1,3-butadienin  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  yerine *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$  katalizörlüğünde sürekli ışınlanması aynı ürünü vermektedir. Benzer bir volfram kompleksinin X-ışınları yapısına dayanılarak,<sup>13</sup> *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$  (II) kompleksinde trimetilfosfit ligandının düzgünsekizyüzlü geometride bir facial konumda olacağı ve bu konumun da dienin C-2 ve C-3 karbon atomlarına yakın olacağı varsayılabilir. Şema 1 de verilen mekanizmaya benzer şekilde, fotolitik olarak *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$  kompleksinden bir karbon monoksit ayrılması ile komplekste bir boş koordinasyon konumu oluşmaktadır ve böylece kompleks katalitik çevrime girer (Şema 3).

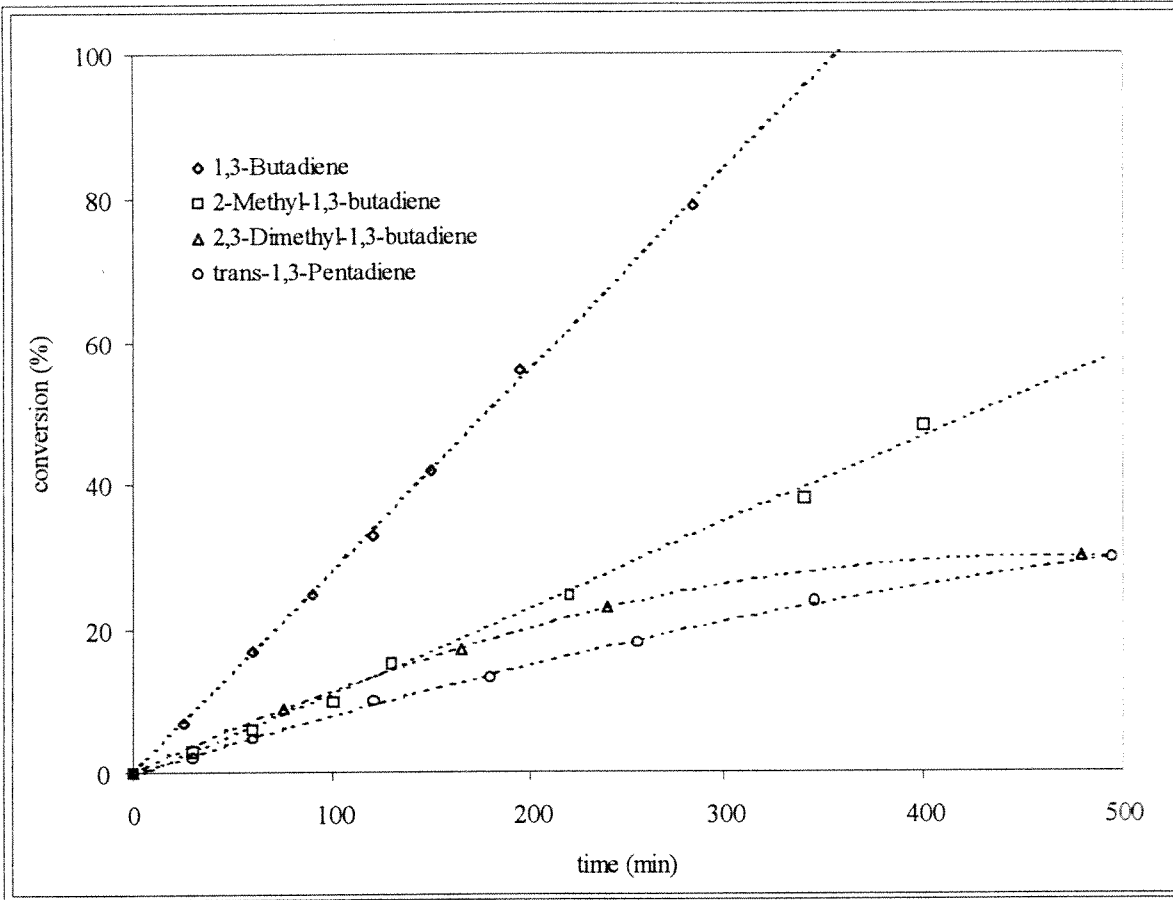
**Şema 3:** Dienlerin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve trimetilfosfit eşliğinde trialkilsilan ile fotokatalitik hidrosilillenmesi için önerilen mekanizma



Bütün dienler yalnız hegzakarbonilkrom(0) ile yapılan fotokatalitik tepkimelere benzer şekilde aynı tür 1,4-hidrosilillenme ürünü verdiklerine göre,  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\eta^4\text{-1,3-butadiene})$  (III) ara kompleksinde koordinasyon boşluğunun bir eksenel konumda olduğu varsayılabilir. Bu konumdaki koordinasyon boşluğuna girecek  $\text{R}_3\text{Si-H}$  molekülü diene 1,4-katılması için uygun durum kazanır. Ancak trimetilfosfit ligandının III ara ürünündeki konumu için herhangi bir ucu yoktur. Daha önceki çalışmada metalin Si-H bağına girmesiyle klasik olmayan  $\eta^2\text{-(H-SiR}_3\text{)}$  kompleksinin oluştuğunu bulmuştuk.<sup>4</sup> Bu kompleksin hidrido ve trialkilsilil ligandları içeren klasik bir komplekse dönüştüğü de belirlenmişti. Şimdi ki durumda ise, bu tür bir metalin Si-H bağına katılma tepkimesi,  $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-1,3-diene})(\text{hydrido})(\text{trialkylsilyl})\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  (V) kompleksinin oluşumunu vermektedir. Böyle ise,  $\text{H}_2$  molekülünün diene katılmasının aksine (PHIP deneyi ile aktarımının  $\eta^2\text{-H}_2$  ligandı üzerinden yürüdüğünü göstermektedir<sup>14</sup>),  $\text{R}_3\text{Si-H}$  molekülünün diene 1,4-katılması aşamalı olarak yürümek durumundadır.  $\text{R}_3\text{Si}$  ligandının organik moleküle aktarımını müteakip yeni bir dien molekülü komplekse bağlanmakta, trialkilsilil-buten ürünü kompleksten ayrılmakta ve  $\text{R}_3\text{Si-H}$  molekülü komplekse koordine olmaktadır. Böylece katalitik çevrim tamamlanmış olmaktadır.

IR spektrumunda  $2103\text{ cm}^{-1}$  deki Si-H gerilme titreşim soğurma bandının şiddetindeki değişim ölçülerek trietilsilanın miktarındaki azalma belirlenebilmektedir. Trietilsilanın dönüşümü değişik dienler için ışınlama zamanına karşı grafiğe geçirildiğinde (Şeki 1) ilginç değişimler gözlenmektedir.





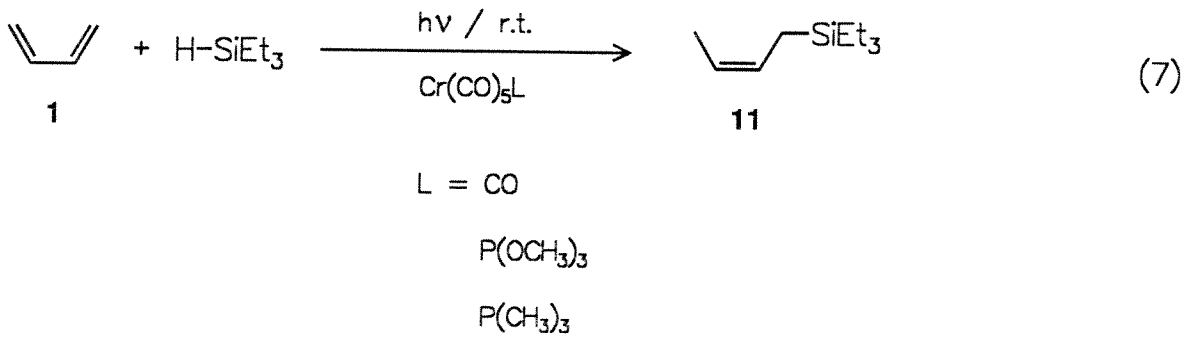
**Şekil 1:** Dienlerin pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) eşliğinde aynı koşullar altında (trietilsilan/dien/kompleks I oranı = 20:20:1, 10 mM dien, 200 mL n-hegzan, oda sıcaklığı, aynı ışınlama kabı) trietilsilan ile fotokatalitik hidrosililmesinde trietilsilanın dönüşümünün zamana karşı değişimi.

Şekil 1 de verilen grafik herşeyden önce dienin pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) eşliğinde aynı koşullar altında (trietilsilan/dien/kompleks I oranı = 20:20:1, 10 mM dien, 200 mL n-hegzan, oda sıcaklığı, aynı ışınlama kabı) fotokatalitik hidrosilillemeye karşı reaktifliğini yansıtmaktadır. İncelenen dienler arasında 1,3-butadien, en hızlı fotokatalitik hidrosililleme tepkimesine giren diolefin olarak görülmektedir. Dien birimi üzerindeki bir metil süstitüenti fotokatalitik hidrosililleme tepkimesini yavaşlatmaktadır. Metil

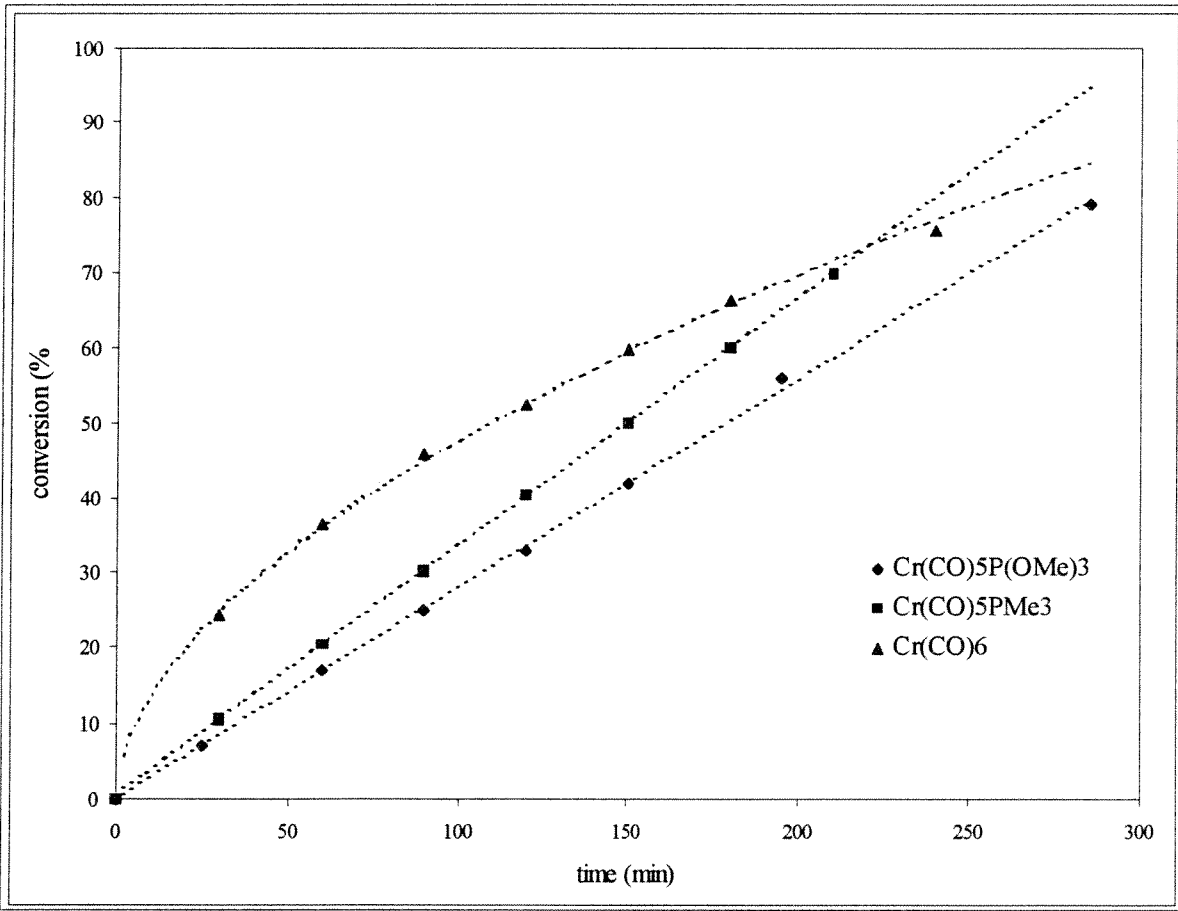
grubunun bu yavaşlatma etkisi, aktif katalizör olarak etkiyen komplekslerde dienin metil grubu ile trimetilfosfit ligandı arasındaki sterik engellemeden ileri gelebilir. Böyle bir sübstitüent etkisi hegzakarbonilkrom(0) ile yapılan hidrosililleme deneylerinde gözlenmemiştir. Ancak butadienden metil sübstitüe dienlere geçildiğinde, ihmal edilebilecek derecede küçük bir fark gözlenebilmiştir.

## 2.5. 1,3-Butadienin $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ Eşliğinde Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesinin İncelenmesi

Değişik donör ligandların dienlerin fotokatalitik hidrosilillenmesine etkisini incelemek için, 1,3-butadienin trietilsilan ile hidrosilillenmesi  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ , ve  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{piridin})$  kompleksleri eşliğinde aynı koşullarda (trietilsilan/dien/kompleks oranı = 20:20:1, 10 mM dien, 200 mL n-hegzan, oda sıcaklığı, aynı ışınlama kabı) gerçekleştirildi. Bu deneylerin sonuçları yalnızca ilk üç kompleksin 1,3-butadienin hidrosilillenmesini katalizlediğini göstermektedir. Her üç kompleks de sürekli ışınma altında aynı hidrosilillenme ürünü, *cis*-1-triethylsilyl-2-butene, **11** vermektedir (Eşitlik 7).



Yukarıdaki Eşitlik 7 de verilen 1,3-butadienin hegzakarbonilkrom(0), pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) komplekslerinden biri eşliğindeki fotokatalitik hidrosilillenmesi tapkimesi sırasında çözültiden alınan IR spektrumlarında  $2103\text{ cm}^{-1}$  deki Si-H gerilme titreşim soğurma bandının şiddetindeki değişim ölçülerek trietilsilanın miktarındaki azalma belirlenebilmektedir.

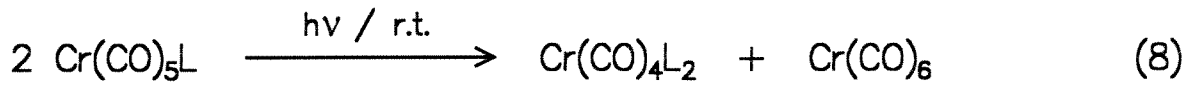


**Şekil 2:** 1,3-butadienin hegzakarbonilkrom(0), pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) ve pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) eşliğinde aynı koşullar altında (trietilsilan /dien/kompleks I oranı = 20:20:1, 10 mM dien, 200 mL n-hegzan, oda sıcaklığı, aynı ışınlama kabı) trietilsilan ile fotokatalitik hidrosilillenmesinde trietilsilanın dönüşümünün zamana karşı değişimi.

Trietilsilanın dönüşümü değişik katalizörler için ışınlama zamanına karşı grafiğe geçirildiğinde (Şeki 2) ilginç değişimler gözlenmektedir. Böyle bir grafik herşeyden önce 1,3-butadienein hegzakarbonilkrom(0), pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) eşliğinde aynı koşullar altında (trietilsilan/dien/kompleks I oranı = 20:20:1, 10 mM dien, 200 mL n-hegzan, oda sıcaklığı, aynı ışınlama kabı) fotokatalitik hidrosilillemesinde kullanılan kompleksin katalitik etkinliğini göstermektedir.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  Kompleksi eşliğinde trietilsilanın dönüşümünün başlangıçta çok hızlı olduğu görülmektedir. Ancak, fotokatalitik hidrosilillenmenin hızı tepkime ilerledikçe azalmaktadır. Bu katalizör olarak etkiyen kompleksin miktarında zamanla bir azalma olmasından ileri gelmektedir. Gerçekten de, IR spektrumların incelenmesinden  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-1,3-diene})$  komplekslerine ait CO gerilme titreşimleri soğurma bandlarının altında kalan toplam alanda tepkime ilerledikçe azalma olduğu gözlenmektedir.  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OCH}_3)_3$  ve  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$  kompleksleri ile yapılan fotokatalitik tepkimelerde ise trietilsilanın dönüşüm hızı hidrosililleme boyunca hemen hemen sabit kalmaktadır. IR Spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde fotokatalitik tepkime süresince  $(\text{CO})_5\text{CrL}$  ve  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})\text{L}$  komplekslerinin toplam derişiminde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir. Hidrosililleme tepkimesinin tamamlanmasından sonra katalizöre ait CO gerilme titreşimleri soğurma bandlarının toplam şiddetindeki azalma ölçülerek hesaplanan katalitik çevrim sayısı  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OCH}_3)_3$  kompleksi için 70 ve  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$  kompleksi için ise 80 dir. Bu değerler yalnızca hegzakarbonilkrom(0) kullanıldığında elde edilen katalitik çevrim sayısından (30) çok daha büyüktür. Bu sonuç, komplekse

1:1 oranında trimetilfosfit veya trimetilfosfin gibi bir donör ligandın sokulmasıyla katalizörün herhangi bir oksitlenmeye veya bozunmaya karşı katalizörün kararlılaştırıldığını göstermektedir. Kararlaşan katalizörün ömrü uzun olmakta ve katalitik etkinliği daha uzun bir süre devam etmektedir.

$(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{OCH}_3)_3$  ve  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$  komplekslerinin aksine, benzer yapıdaki  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ , ve  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{piridin})$  komplekslerinin 1,3-butadienin trietilsilan ile fotokatalitik hidrosilillenmesinde etkin olmadıkları bulundu. Pentakarboniltrifenilfosfinkrom(0) ve pentakarboniltris(siklohegzil)fosfinkrom(0) komplekslerinin her ikisi de, fotokatalitik hidrosililleme koşullarında disproporsiyonlanma tepkimesine uğramaktadır.



L:  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  or  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$

Bu fotolitik tepkime sonucunda oluşan hegzakarbonilkrom(0) 1,3-butadienin 1,4-hidrosilillenmesinde katalizör olarak etki etmektedir. Ancak fotokatalitik tepkimenin hızının oldukça yavaş olduğu gözlenmektedir. Tepkime hızının yavaş olmasının nedeni, ortamda oluşan hegzakarbonilkrom(0) kompleksinin miktarının çok az olmasıdır.

$(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{piridin})$  kompleksini içeren çözeltinin ışınlanması ile, çok sayıda kromkarbonil komplekslerinden oluşan bir karışım oluştuğu IR spektrumun CO gerilme

titreşimleri bölgesindeki soğurma bandlarının çokluğundan anlaşılmaktadır.  $(CO)_5Cr(\text{piridin})$  kompleksini içeren çözeltinin ışınlanmasından oluşan çok sayıda kompleks arasında yalnızca tetrakarbonil( $\eta^4$ -1,3-butadien)krom(0) kompleksinin varlığı, karakteristik CO gerilme titreşimleri soğurma bandlarının gözlenmesinden anlaşılabilmiştir. Bu kompleksin düşük derişimde de olsa çözeltide oluşması, çok az miktarda trietilsilanın (% 3 den az) *cis*-1-trietilsilil-2-buten, 11, bileşğine dönüşmesini açıklayabilmektedir.

## SONUÇ

Bu incelemenin sonuçları şu ana noktalar altında toplanabilir:

- Kojuge dienlerin trietilsilan ile fotokatalitik 1,4-hidrosilillenmesinde hegzakarbonilkrom(0) kompleksi yerine katalizör olarak pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) kompleksi kullanılabilir.
- Hidrosililleme ürünlerinin yapısal analizleri, baskın bir şekilde *cis*-1,4-katılmaya yol açan bir tepkime mekanizmasının işlediğini göstermektedir. Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) kompleksleri eşliğinde dienlerin trietilsilan ile verdiği fotolitik tepkime, yalnızca hegzakarbonilkrom(0) kullanılarak yürütülen fotokatalitik 1,4-hidrosililleme tepkimesine benzer bir mekanizma izlemektedir.
- Fotokatalitik hidrosililleme tepkimesinde pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) kompleksi önce trikarboniltrimetilfosfit( $\eta^4$ -1,3-dien)krom(0) kompleksine dönüşmekte, bu komplekste faciyal konumdaki bir karbonil ligandı çıkararak yerine trietilsilan bağlanmakta ve sonra da aşamalı olarak diene katılmaktadır.
- İncelenen dienler arasında 1,3-butadien, en hızlı fotokatalitik hidrosililleme tepkimesine giren diolefin olarak görülmektedir. Dien birimi üzerindeki bir metil sübstitüenti fotokatalitik hidrosililleme tepkimesini yavaşlatmaktadır. Her iki uçta sübstitüent taşıyan (1,4-disübstitüe) 1,3-butadien türevleri trietilsilanla hidrosililleme ürünleri vermemektedirler. Sadece bir ucunda

sübstitüenti olan (4-pozisyonundan süstitüe edilmiş) 1,3-butadien türevleri süstitüe edilmemiş uç olefinik karbondan sililemeye maruz kalmaktadırlar. 1,3-Butadien türevinin C-2 ve/veya C-3 karbonlarındaki metil süstitüentleri, hidrosililemeyi engellemekle beraber, fotokatalitik tepkimenin hızını azaltmaktadır.

- Pentakarboniltriemtilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltriemtilfosfinkrom(0) kompleksleri eşliğinde dienlerin trietilsilan ile verdiği fotolitik tepkime, yalnızca hegzakarbonilkrom(0) kullanılarak elde edilen 1,4-hhidrosilleme ürünlerinin aynısını oluşturmaktadır.
- Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik tepkimelerde katalizörün ömrününün uzadığı, dolayısıyla ortama donör ligand sokulması ile fotolitik tepkimenin katalitik çevrim sayısının önemli ölçüde arttığı görülmektedir.
- Pentakarboniltrimetilfosfitkrom(0) veya pentakarboniltrimetilfosfinkrom(0) komplekslerinin aksine, benzer yapıdaki pentakarboniltrifenilfosfinkrom(0), pentakarboniltris(siklohegzil)fosfinkrom(0) ve pentakarbonilpiridinkrom(0) komplekslerinin 1,3-butadienin trietilsilan ile fotokatalitik hidrosilillenmesinde etkin olmadıkları bulundu.



## REFERANSLAR

1. Ojima, I., "The Hydrosilation Reactions" in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. ed. Patai S. and Rappoport Z., Vol:2, Wiley, New York, (1961), p. 1479.
2. Wrighton, M.S.; Schroder, M.A. *J.Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 6235.
3. Abdelqader, W.; Özkar, S.; Peynircioglu, B. , "Photocatalytic 1,4-Hydrosilation of 1,3-Butadiene with Triethylsilane", *Z.Naturforsch. Teil B*, **1993**, *48*, 539.
4. Abdelqader, W.; Grevels, F.-W.; Özkar, S.; Peynircioglu, "Photocatalytic Hydrosilation of Conjugated Dienes with Triethylsilane in the Presence of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ", *Organometallics*, **15** (1996) 604.
5. Kotzian, M.; Kreiter C.G. und Özkâr, S. "Das dynamische Verhalten von Tetracarbonyl- $\eta^4$ -dien-chrom(0)-Komplexe", *J.Organomet. Chem.*, **1982**, *229*, 29.
6. W.Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608-3614.
7. Alberts, V., Cuthbertson, M.J., Hawker, D.W., and Wells, P.R., *Org. Magn. Reson.*, **1984**, *22*, 556.
8. Günther H., *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1980**, p. 373.
9. Mathieu, R.; Lenzi, M. and Poilblanc, R., *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 2030.
10. Kotzian, M.; Kreiter, C.G.; Michael, G.; and Özkar, S., *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3637.

11. (a) Kreiter, C.G. and Özkar, S. *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *152*, C13. (b) Wink, D.J.; Wang, N.F. and Creagan, B.T., *Organometallics*, **1989**, *8*, 562.
12. Rietvelde, D. and Wilputte-Steinert, L. *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *118*, 191.
13. Kreiter, C.G.; Kotzian, M.; Özkar, S. und Mour, I.A., *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *431*, 159.
14. Thomas, A.; Haake, M.; Grevels, F.-W.; and Bargon, J., *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 755.

## BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: TBAG 1464

2- Rapor Tarihi: Şubat 1997

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.02.1996 ve 28.02.1997

4- Projenin Adı: Dienlerin Krom-karbonil Eşliğinde Trietilsilan ile Fotokatalitik Hidrosilillenmesine Trialkilfosfin Ligandlarının Etkisinin İncelenmesi

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:  
Prof.Dr. Saim Özkâr, Prof. Dr. Vagif A. Malikoglu (ayrıldı), Goncagül Işıklılar (ayrıldı)

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluşun Adı ve Adresi: ODTÜ Kimya Bölümü, 06531 Ankara

7- Destekleyen Kuruluşun Adı ve Adresi:

8- Öz (Abstract): 1,3-Butadien, 2-metil-1,3-butadien, 2,3-dimetil-1,3-butadien ve *trans*-1,3-pentadienin krom-karbonil kompleksleri eşliğinde trietilsilan ile verdiği fotokatalitik hidrosililleme tepkimelerine trialkilfosfin türünden donör ligandların etkisi incelendi. Dienlerin  $Cr(CO)_5L$  ( $L = P(CH_3)_3$  or  $P(OCH_3)_3$ ) eşliğinde gerçekleştirilen fotokatalitik hidrosilillenmesi *cis*-1,4-katılma ürünü olan 1-trietilsilil-2-buten türevlerini oluşturmaktadır. Bu ana ürünler distillenme veya preparatif GC ile izole edilerek NMR spektroskopisi yardımıyla tanımlandı. Tepkime için dienlerin  $Cr(CO)_6$  eşliğinde gerçekleştirilen fotokatalitik hidrosilillenmesine benzer bir mekanizma önerildi. Mekanizma önce  $Cr(CO)_5L$  kompleksinin fotolitik olarak *fac*- $Cr(CO)_3L(\eta^4-1,3-diene)$  kompleksine dönüşümünü içermektedir. Bu komplekste bir CO ligandı trietilsilan ile fotolitik olarak yer değiştirerek  $Cr(CO)_2(H)(SiEt_3)L(\eta^4-1,3-diene)$  araürünü oluşturmaktadır. Hidrürün diene tersinir katılmasıyla  $\eta^3$ -enil ligandının oluşumunu organik gruba silil aktarımı izlemektedir. 1,4-hidrosililleme ürünü yeni dien ve trietilsilan ile yer değiştirerek katalitik çevrimin tamamlanmasını sağlamaktadır.  $Cr(CO)_5L$  Komplekslerinin oluşturduğu aktif bileşikler,  $Cr(CO)_6$  eşliğinde oluşarlardan daha kararlı görülmektedir. Böylece aktif komplekse bir donör ligand sokulması ile katalizörün ömrü ve dolayısıyla da tepkimenin verimi artmış olmaktadır. Bu,  $Cr(CO)_6$  için 30 olan katalitik çevrim sayısını 70-80 civarına çıkarmaktadır.  $Cr(CO)_5L$  ( $L = P(C_6H_5)_3$ ,  $P(C_6H_{11})_3$  or  $C_5H_5N$ ) Kompleksleri ise katalitik etkinlik göstermemektedir.

Anahtar kelimeler: fotokataliz, hidrosililleme, trietilsilan, krom, trialkilfosfin.

9- Proje İle İlgili Yayın/Tebliğlerle İlgili Bilgiler:

**BİLDİRİ**: S. Özkâr, V.M.Akhmedov, C. Kayran, "Photocatalytic Hydrosilation of Conjugated Dienes in the Presence of  $Cr(CO)_5L$  ( $L=CO, PMe_3, P(OMe)_3$ )", 17th International Conference on Organometallic Chemistry, 7-12 July, 1996, Brisbane, Australia.

**MAKALE**: S.Özkâr, V.M. Akhmedov, and C.Kayran, "Photocatalytic Hydrosilylation of Conjugated Dienes with triethylsilane in the Presence of  $Cr(CO)_5L$  ( $L = CO, P(CH_3)_3, P(OCH_3)_3$ )" J.Organomet. Chem. (1997) in press.

10. Bilim Dalı: Organometalik Kimya

Doçentlik Bilim Dalı Kodu:

Uzmanlık Alanı Kodu:

ISIC Kodu:

11- Dağıtım:  Sınırlı Sınırsız

12- Raporun Gizlilik Durumu:

 Gizli Gizli Değil