

2006-144



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

104T080

**OKSOMOLİBDENTRİSPİRAZOLBORAT  
EŞİKLERİNİN SUSUZ VE SULU ORTAMLARDA  
ANİLİN VE FENOL TÜREVLERİYLE  
REAKSİYONLARI**

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**  
Basic Sciences Research Grant Committee



2006  
A. A.  
Q006-73778

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

1047080

**OKSOMOLİBDENTRİSPİRAZOLBORAT  
BİLEŞİKLERİNİN SUSUZ VE SULU ORTAMLARDA  
ANİLİN VE FENOL TÜREVLERİYLE  
REAKSİYONLARI**

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**

**Natural Sciences Research Group**

**OKSOMOLİBDENTRİSPİRAZOLBORAT BİLEŞİKLERİNİN  
SUSUZ VE SULU ORTAMLARDA ANİLİN VE FENOL  
TÜREVLERİYLE REAKSİYONLARI**

**PROJE NO: (104T080)**

**PROF. DR İŞİL TOPALOĞLU-SÖZÜER  
ARŞ. GÖR. ALEV GÜNYAR**

**EYLÜL 2006  
İZMİR**

**Önsöz:**

Bu proje oxo-molibden bileşiklerinin sulu ve susuz ortamlarda anilin ve fenol türevleriyle reaksiyonlarını içermekte olup TÜBİTAK ve İYTE araştırma fonu tarafından desteklenmiştir. Projenin yürütülmesi esnasında yapmış olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a tesekkürü borç biliriz.

## İçindekiler:

1. Özet.....	1
1.1 Abstract.....	1
2.1. Giriş.....	2
2.2 Genel bilgiler.....	2
2.3 Yöntem.....	3
2.4. Gelişme.....	3
2.4.1 [MoTp*(O)Cl <sub>2</sub> ] Bileşiğinin Anilin Türevleriyle Reaksiyonları.....	3
2.4.1.1 [Tp*Mo(O)Cl](μ-O)[Tp*Mo(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OEt-4)Cl] (1) bileşiğinin sentezi.....	4
2.4.1.2. [Tp*Mo(O)Cl](μ-O)[Tp*Mo(NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OPr <sub>n</sub> -4)Cl] bileşiğinin sentezi .....	4
2.4.2. Mekanistik Çalışmalar.....	7
2.4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	8
2.5. Sulu Ortamdaki reaksiyonlar.....	9
2.6. [MoTp*(O)Cl <sub>2</sub> ] Bileşiğinin Fenol ve Türevleriyle reaksiyonları.....	10
2.7. Okso-molibden (VI) ve okso-molibden (IV) Kimyası.....	10
2.7.1. Çözgen ile Stabilize Edilmiş Bileşiğin Sentezi.....	10
2.7.2. PPh <sub>3</sub> 'ün Yükseltgenmesi.....	11
2.7.3. MoOCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> bileşiğinin halkalı azot donoru ligandlarla reaksiyonları.....	12
2.7.4. MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> Bileşiğinin etilendiamin ile reaksiyonu.....	13
2.7.5. MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> Bileşiğinin bipyridin ile reaksiyonu.....	14
2.7.6. Spektroskopik Veriler.....	15
2.8. Sonuç.....	18
2.6. Yararlanılan Kaynaklar.....	20

## 1. Özet

Bu projenin birinci kısmında oxo-Mo(VI) bileşiğinin,  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  ( $\text{Tp}^* = 3,5\text{-dimetil pirazol borat}$ )  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OEt}, \text{OPr-n}$ ) ve  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  ile hem sulu hemde susuz ortamlarda anilin ve fenol türevleriyle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamdaki reaksiyonların hepsinde daha önceden literatürde verilmiş olan  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  (Miller, 2002) bileşiği elde edilmiştir. Susuz ortamlarda anilin türevleriyle reaksiyonlar sonucu elde edilen bimetalik Mo-O-Mo içeren bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatılmış ve bileşikler üzerinde elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Fenol türevleriyle olan reaksiyonların verimleri çok düşük olduğundan devam edilmemiştir. Projenin ikinci kısmında ise çözgen ile stabilize edilmiş okso-molibden(VI),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ , bileşiğinin önce bir oksijen atomunun  $\text{PPh}_3$  ile oksijen atom transfer (OAT) reaksiyonuyla uzaklaştırılması sonucu elde edilen okso-molibden(IV) bileşiğinin bazı azot donörü ligandlarla reaksiyonları üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bileşikler  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FTIR, spektroskopi yöntemleriyle karakterize edilmeye çalışılmıştır.

### 1.1 Abstract:

In the first part of the Project the reactions of oxo-Mo(VI) compound,  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  ( $\text{Tp}^* = 3,5\text{-dimethyl pyazol borate}$ ) with  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OEt}, \text{OPr-n}$ ) ve  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  in aqueous and non-aqueous media were done. All the reactions in aqueous media were yielded the previously reported compound,  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  (Miller, 2002). Therefore, a new synthetic method for this compound was achieved. The reactions in non-aqueous media were resulted in bimetallic Mo-O-Mo compounds which were characterized by spectroscopic techniques and underwent electrochemical investigations. The reactions with phenol derivates produced compounds with very low yields. In the second part of the project, one oxygen atom in  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  was removed with  $\text{PPh}_3$  by the OAT reaction of the solvent-stabilized oxo-molybdenum(VI) compound to yield the oxo-molybdenum(IV) species  $\text{MoOCl}_2(\text{THF})_2$ . The reactions of the oxo-molybdenum(IV) ompound with some N-donor ligands were investigated. The new compounds obtained by these reactions were examined by using FTIR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy techniques.

## 2.1 Giriş:

Bu proje'nin ilk kısmı oxo-molibden bileşiklerinin sulu ve susuz ortamlarda anilin, fenol türevleriyle reaksiyonlarını ve oxomolibden(VI) bileşiklerinin azot donoru aromatik ligandlarla reaksiyonlarını içermektedir. Bu proje TBAG-AY/255 nolu projenin sonuçlarından yola çıkılarak önerilmiştir. TBAG-AY/255 nolu proje kapsamında  $[MoTp^*(O)Cl_2]$  ( $Tp^* = 3,5$ -dimetil pirazol borat) bileşiğinin substitüye anilin türevleriyle reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve  $[MoTp^*(O)Cl](\mu-O)[MoTp^*(Cl)(=NC_6H_4X)]$  ( $X = NO_2, OMe$  (Sozuer, 2004) ( $p$ -Cl, Br, I, F) (Topaloğlu-Sözüer 2005) yapısındaki bileşikler elde edilerek yapıları hem spektroskopik hem de X-ray difraksiyon methodu ile aydınlatılmıştır. Bu bileşikler literatürde Mo-O-Mo içeren ilk oxo-imido trispirazolborat oxo-Mo(V) bileşikleridir. Bu nedenle hem seriyi genişletmek hemde elektrokimyasal çalışmalar yaparak reaksiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için ve susuz ortamlarda gerçekleştirilen bu reaksiyonların sulu ortamlarda da gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğinin araştırmak amacıyla bu proje önerilmiştir.

## 2.2. Genel Bilgiler:

Geçiş metal okso bileşiklerinin koordinasyon kimyasında çok önemli bir yeri vardır. Yüksek oksidasyon haline sahip grup elementlerinin çoğu bir veya daha fazla sayıda okso gurubu içerebilirler. Bu tip bileşiklerin çok geniş bir yalpaze içinde çeşitli katalitik sistemlerde (metalloenzimler, metal-oksit yüzey reaksiyonları) yer aldıkları bilinmektedir. Genelde bu organik dönüşümlerin ve biyolojik işlemlerin en kritik noktası OAT (oksijen atom transfer) reaksiyonlarıdır. Sentezlenen, karakterize edilen ve katalizör olarak kullanılan çok sayıdaki geçiş metal-okso bileşiği arasında molibden, üzerinde en yaygın olarak çalışılmış olan elementtir. Molibdenin koordinasyon kimyası üzerine çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. (Arzoumavian, 1998 ve 2006, Trofimenko, 1971).

Molibden çok çeşitli oksidasyon hallerine sahip olduğundan, koordinasyon sayısı kolaylıkla değişerek, hem temel bilim hemde çeşitli uygulamaları açısından çok önemli olan tek ve iki çekirdekli okso bileşikleri oluşturabilmektedir. Yüksek oksidasyon hallerine sahip tek veya çok çekirdekli birçok okso bileşiği bilinmektedir. Ayrıca molibden, birçok homojen ve heterojen katalizörün sentezinde yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Molibden'in birçok enzimatik

sistem içinde çok gerekli olduğu bilinmektedir. Molibden kimyası ile ilgili önemli bir hususda özellikle Mo(III), Mo(IV) ve Mo(V) ün oksidasyon halleri ve koordinasyon sayıları arasındaki kolay dönüşümdür. Mo(V)-okso bileşikleri özellikle endüstriyel ve biokimyasal katalizör olarak uygulamaları ile önemlidir. (Kuhn, 1999)

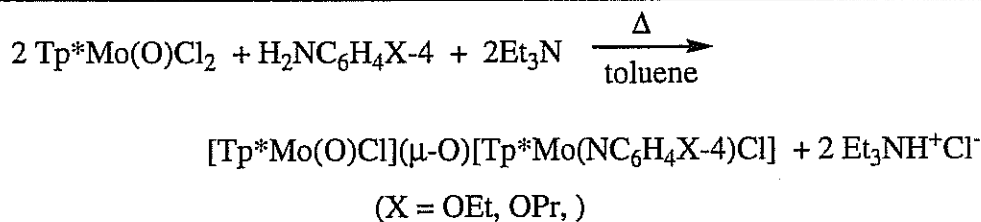
### 2.3 Yöntem:

Bu proje kapsamında gerçekleştirilen bütün sentezler bölümümüz anorganik kimya laboratuvarında bulunan "vakum line-şilenk" tekniği kullanılarak inert gaz atmosferinde yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan bütün çözümler kullanılmadan literatürde belirtilen yöntemler ile kullanılmadan önce kurutulmuştur.

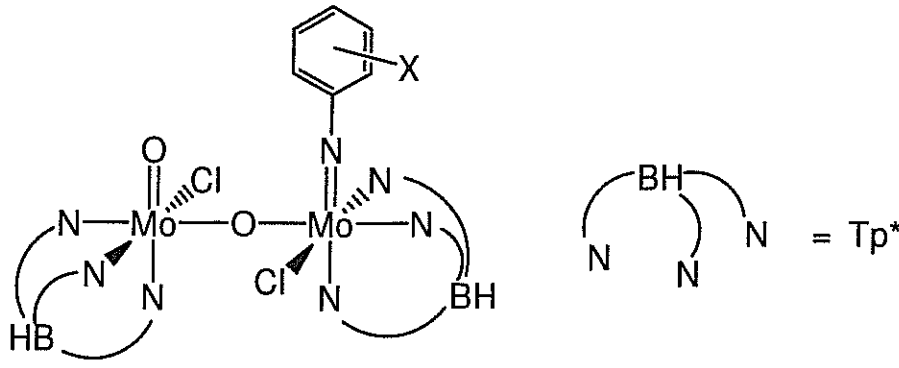
### 2.4 Gelişme:

#### 2.4.1 [MoTp\*(O)Cl<sub>2</sub>] Bileşiğinin Anilin Türevleriyle Reaksiyonları

Projenin Bu kısmında [MoTp\*(O)Cl<sub>2</sub>] (Tp\*= 3,5-dimetil pirazol borat) bileşiğinin substituye anilin türevleriyle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Daha önceden TBAG-AY/255 nolu proje kapsamında elde edilen sonuçların paralelinde [MoTp\*(O)Cl<sub>2</sub>] bileşiğinin H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (X = OEt, OPr-n) ve H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar oda sıcaklığında Et<sub>3</sub>N varlığında gerçekleştirilmiş olup anilin ligandının çifte deprotonasyonu ile [Tp\*Mo(O)Cl(μ-O)][Tp\*Mo(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OX-4)Cl] (X = OEt, (1); OPr, (2)) bileşikleri elde edilmiştir.







Şekil 1.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$ , (1); ve  $\text{OPr}$ , (2) bileşiklerinin yapısı

Bu reaksiyonlarda okso-imido molibden(V) bileşikleri asıl ürün olup kolondan ilk gelen üründür. Çok az miktarda olsa dimerik  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiği ele geçtiği gözlenmiştir.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) bileşikleri diklorometan/hexan karışımı (1:4) ile kristallendirilmiş olup çoğu organik çözümden çözünmektedirler.

#### 2.4.1.1. $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}](\mu\text{-O})[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OEt-4})\text{Cl}]$ (1) bileşiğinin sentezi:

$[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  (0.2 g, 0.40 mmol) bileşiği  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OEt-4}$  (0.051 g, 0.20 mmol) ve kuru  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.6  $\text{cm}^3$ , 0.42 mmol) kuru toluende (20  $\text{cm}^3$ ) azot altında 21 saat ısıtılmışlardır. Karışım diklorometanda çözülmüş ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexane}$  (9:1) karışımında silica gel kullanılarak kolon yapılmıştır. koyu-kırmızı renkli bant  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}](\mu\text{-O})[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OEt-4})\text{Cl}]$  (0.09 g, 50 %) bileşiğini vermiştir.

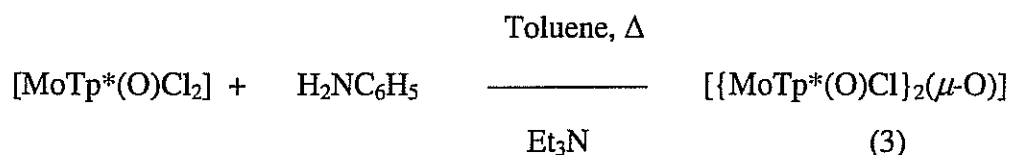
#### 2.4.1.2. $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}](\mu\text{-O})[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OPr}_n\text{-4})\text{Cl}]$ (2) bileşiğinin sentezi:

$[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  (0.2 g, 0.40 mmol) bileşiği  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OPr}_n\text{-4}$  (0.06 g, 0.20 mmol) ve kuru  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.6  $\text{cm}^3$ , 0.42 mmol) kuru toluende (20  $\text{cm}^3$ ) azot altında 19 saat ısıtılmışlardır. Karışım diklorometanda çözülmüş ve  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexane}$  (9:1) karışımında silica gel kullanılarak kolon yapılmıştır. kahverengi renkli bant  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}](\mu\text{-O})[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{OPr}_n\text{-4})\text{Cl}]$  (0.075 g, 55 %) bileşiğini vermiştir.

Tablo 1.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  (X = OEt ve OPr) bileşiklerine ait karakterizasyon verileri

Bileşik	Renk	Verim (%)	Elementel Analiz (Hesaplanan) (%)			FAB-MS
			C	H	N	
X = OEt	Koyu kırmızı	50	44.58(45.01)	5.21(5.52)	17.78(18.22)	1024.9
X = OPr	Kahverengi	55	45.10(45.44)	5.23(5.48)	17.53(17.96)	1038.8

Aynı koşullarda  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  bileşiğinin  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  ile de reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve daha önceden literatürde sentezlenmiş olan  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiği ele geçmiştir.



Elde edilen yeni bileşiklerin yapıları  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR, kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmış ve elementel analiz ile desteklenmiştir (Tablo 1-3).

Tablo 2.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  (X = OEt ve OPr) bileşiklerine ait IR Verileri

Compound	$\nu_{(\text{B-H})}^a$	$\nu_{(\text{Mo=O})}^a$	$\nu_{(\text{C-H})}^a$	$\nu_{(\text{Mo=N})}^a$	$\nu_{(\text{Mo-Cl})}^b$
X = OEt	2547	949	1413	1212	426.5
X = OPr	2547	961	1410	1212	426.5

<sup>a</sup>KBr diski halinde. <sup>b</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de.

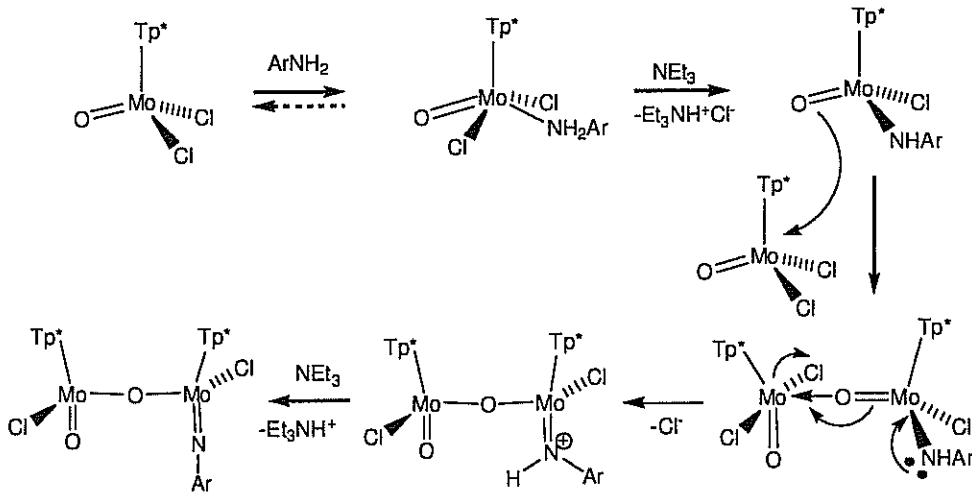
Tablo 3. [Tp\*Mo(O)Cl( $\mu$ -O)][Tp\*Mo(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)Cl] (X = OEt ve OPr)  
bileşiklerine ait <sup>1</sup>H NMR Verileri

$\delta$ /ppm)		Açıklama
X = OEt	X = OPr	
7.48 (d, 9)	7.51 (d, 9)	NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OR
6.74 (d, 9)	6.75 (d, 9)	NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OR
6.02 (s)	6.02 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
5.92 (s)	5.92 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
5.79 (s)	5.80 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
5.77 (s)	5.79 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
5.40 (s)	5.40 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
5.34 (s)	5.35 (s)	Me <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
3.17 (s)	3.19 (s, br)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.75 (s)	2.72 (s, br)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.69 (s)	2.70 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.46 (s)		<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.44 (s)	2.48 (s, br)*	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.41 (s)		<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.34 (s)	2.36 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.33 (s)	2.33 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
2.29 (s)	2.29 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
1.25 (s)	1.55 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
1.11 (s)	1.11 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
1.03 (s)	1.03 (s)	<u>Me</u> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>
4.04 (q, 7)	3.93 (t, 7)	OCH <sub>2</sub>
	1.80	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.41 (t, 7)	1.03 (t, 7)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Bileşiklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları önerilen asimetrik yapı ile uyum içinde olup (altı farklı pirazol halkası için 12 farklı metil rezonansı ve 6 farklı pirazol metil rezonansı gözlenmiştir). O nedenle daha önceden TBAG/Ay-255 kapsamında gurubumuzda sentezlenen ve yapıları X-ray difraksiyon metodu ile aydınlatılan  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}](\mu\text{-O})[\text{MoTp}^*(\text{Cl})(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})]$  ( $\text{X} = \text{NO}_2$ , OMe, Sozuer, 2004;  $\text{X} = p\text{-Cl}$ , Br, I, F, Topaloğlu-Sözuer, 2005) bileşikleriyle aynı yapıya sahip oldukları düşünülmüştür. Zaten kütle spektroskopisi ve elementel analiz verileride bunu tam olarak desteklemektedir.

#### 2.4.2. Mekanistik Çalışmalar:

$[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) bileşiklerinin  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  ve  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$  'den aşağıdaki mekanizma üzerinden elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 2.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) bileşiklerinin sentezleri için önerilen mekanizma.

$[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) bileşiklerinin  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$  ile reaksiyonundan iki kirale molibden atomu için bir imido grubunun yer aldığı dimerik bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyonların ilk basamağında anilin,  $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2$  deki  $\text{Mo}(\text{V})$  atomuna

eklenmektedir.  $\text{NEt}_3$  yardımıyla  $\text{HCl}$  nin eliminasyonu elektron yoğunluğunu artırmakta ve bu bileşik  $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2$  deki ikinci molibden atomuna saldırılmaktadır. Oluşam iki çekirdekli ürün oksomolibden bileşiğinden klor ligandının ve amidomolibden gurubundanda protonun eliminasyonu ile stabilize edilmekte ve aynı zamanda imido grubunun oluşumuna neden olmaktadır. O halde amido ara ürününün Lewis bazlığı ve iki klorür içeren çıkış maddesinin Lewis asitliği iki çekirdekli okso-imido molibden bileşiklerinin oluşumuna neden olmaktadır. Aşırı anilin ligandının oluşan ürüne bisamido bileşiği oluşturmak için tekrar saldırılmamasının nedeni ise üründeki molibden atomlarının, klorür atomunun daha fazla  $\pi$ -donör özelliğe sahip  $\mu$ -okso ligandıyla yer değiştirmesi sebebiyledir.

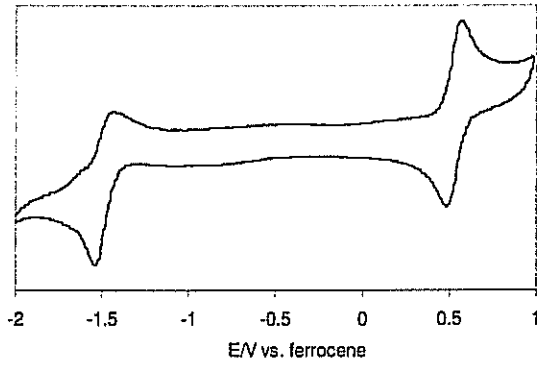
### 2.4.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

$[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) üzerinde Toulouse Üniversitesinden Prof. R. Poli ile işbirliği yapılarak elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşikler ve  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiği  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'de siklik voltametri yöntemiyle incelenmişlerdir. Her iki okso-imido bileşiğide reversibl tek elektron okdidasyonu göstermiş olup hiçbir indirgenme işleminin olmadığı gözlenmiştir. Oksidasyon işlemi her iki bileşik içinde aynı potansiyelde olması aromatik halka üzerindeki substituentin fazla etkisi olmadığını göstermektedir.

Tablo 4.  $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}(\mu\text{-O})][\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{X})\text{Cl}]$  ( $\text{X} = \text{OEt}$  ve  $\text{OPr}$ ) Bileşiklerine ait  $E_{1/2}$  (V) ve  $\Delta E_p$  (mV) değerleri

Bileşik	Ar	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{mV}$	$\Delta E_p/\text{mV}$ of $\text{Cp}_2\text{Fe}$
$\text{X} = \text{OEt}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt-4}$	+0.06	71	126
$\text{X} = \text{OPr}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OPr}^n\text{-4}$	+0.06	81	133

$[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiğinin siklik voltogramı bu iki bileşik için elde edilenden farklı olup okso-imido bileşiklerine kıyasla daha yüksek bir potansiyelde ( $E_{1/2} = 0.53$  V) reversibl oksidasyon içermektedir. Bu bileşik için ayrıca  $E_{1/2} = 1.49$  V da kısmi reversibl indirgenmede tespit edilmiştir.

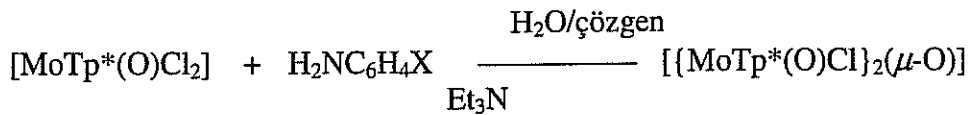


Şekil 3.  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiğinin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisindeki siklik voltogramı

İki katodik pikın şiddeti eşit olup her iki işlemde aynı sayıda elektron içerdiğini göstermektedir. Her iki olayda muhtemelen bir elektron işlemidir çünkü standart ferrosene (145 mV) karşı pik ayrımları sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme için 90 ve 120 mV olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak okso ligandının imido ligandı ile yer değiştirmesinin redoks-aktif dimetal üzerinde büyük etkisi vardır.

## 2.5. Sulu Ortamdaki reaksiyonlar:

$[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  bileşiğinin  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 ( $\text{X} = \text{OEt}, \text{OPr-n}$ ) ve daha önceden TBAG/AY255 kapsamında gerçekleştirilen  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  bileşiğinin  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}, \text{NO}_2$ ) ile reaksiyonları organik çözügen kullanmadan gerek maliyet gerekse çevre faktörleri göz önüne alınarak sulu ortamda da denenmiş ancak bu reaksiyonların hepsinde daha önceden literatürde farklı yöntemlerle (Kassım, 2002; Miller, 2002) sentezi verilmiş olan  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiği %50-70 arasında değişen verimlerle elde edilmiştir.



Elde edilen  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiğinin daha önceden literatürde verilen sentez yöntemleri de sulu ortamlarda veya ıslak organik çözümlerde gerçekleştirilen reaksiyonları içermektedir. Bizim sentezlerimiz daha önceden rapor edilmiş bu bileşik için yeni bir sentez yöntemi olmuştur. Ancak hem daha pahalı hem de daha zararlı olan organik çözümler kullanmadan söz konusu okso-imido Mo(V) bileşiklerinin sentezlerinin mümkün olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

$\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  bileşiklerinden  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiğinin oluşumu da ilginç bir reaksiyon olup böylece söz konusu bileşik için daha önce literatürde verilen yöntemlerden farklı olarak yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Bu bileşik daha önceden  $[\text{MoTp}^*(\text{O})_2\text{Cl}]$  ve  $\text{PPh}_3$  ün 0.03% su içeren ıslak toluenedeki reaksiyonundan elde edilmiştir (Kassım, 2002).  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiği için literatürde mevcut ikinci yöntem ise (Mille, 2002) 1,3-dimetoksi-para-tert-butilkalix[4]arene ve  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  bileşiklerinin toluen'deki reaksiyonu şeklindedir.

Proje'nin buraya kadar elde edilmiş sonuçları *Inorganica Chimica Acta* dergisinde 2005 yılında yayınlanmıştır (Ek 3).

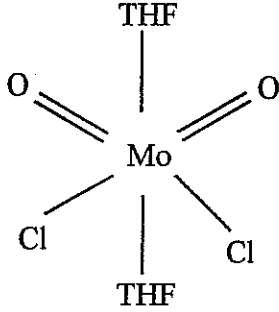
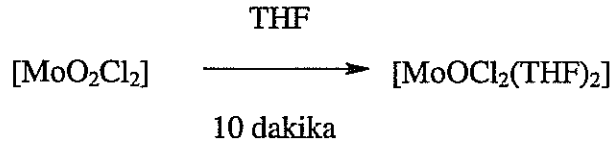
## 2.6. $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$ Bileşiğinin Fenol ve Türevleriyle reaksiyonları:

$[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}_2]$  bileşiğinin fenol ve substitüye fenol türevleriyle olan reaksiyonları da susuz ortamlarda anilin türevleriyle olan reaksiyonlar ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiş ancak saf ve yereli saflıkta ürünler elde edilememesi sebebiyle bu çalışmalara devam edilmemiştir.

## 2.7. Okso-molibden (VI) ve okso-molibden (IV) Kimyası:

### 2.7.1. Çözgen ile Stabilize Edilmiş Bileşiğin Sentezi:

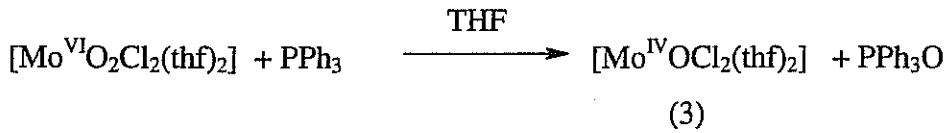
Çözgen ile stabilize edilmiş oksomolibden(VI) bileşiği,  $[\text{MoOCl}_2(\text{THF})_2]$  bileşiği, daha önceden literatürde verilen yöntemle aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir (Herdtweck, 1999).



Şekil 4.  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$  bileşiğinin yapısı

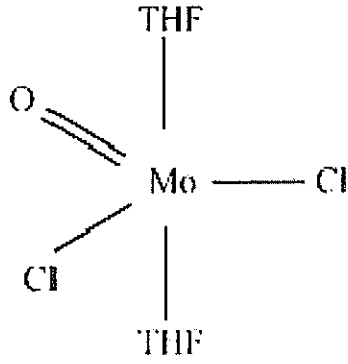
### 2.7.2. $\text{PPh}_3$ 'ün Yükseltgenmesi:

$\text{PPh}_3$  ün yükseltgenmesi çözen ile stabilize edilmiş  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{thf})_2]$  bileşiğinden oksijen atom transfer (OAT) reaksiyonunu ile bir oksijen atomunun  $\text{OPPh}_3$  olarak uzaklaştırılmasını içermektedir.



Reaksiyon başladıktan 4 saat sonra bir çökelek oluşmaya başlamıştır. Oluşan çökeleğin IR spektrumunda  $1180 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pik  $\text{OPPh}_3$  oluşumuna en iyi kanıttır. Ayrıca elde edilen bileşiğin  $^{13}\text{P}$  NMR spektrumu da hiçbir bant içermemekte olup molibdene bağlı bir fosfor atomu olmadığını kanıtlamaktadır.

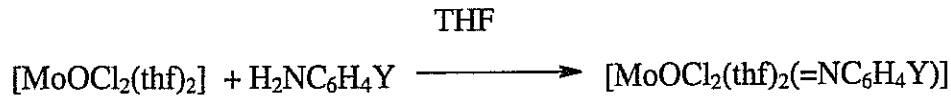




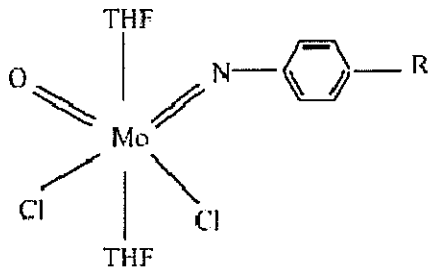
Şekil 5. MoOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> bileşiğinin yapısı

### 2.7.3. MoOCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> bileşiğinin halkalı azot donoru ligandlarla reaksiyonları:

Çözgen ile stabilize edilmiş [MoOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] bileşiğinin XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y (X = NH<sub>2</sub>, Y = CN, (2); X = OH, Y = CN, (4); X = NH<sub>2</sub>, Y = NH<sub>2</sub>, (5); X = NH<sub>2</sub>, Y = OCH<sub>3</sub>, (6) ile THF deki reaksiyonları sonucu tek çekirdekli imido-oksomolibden bileşikleri elde edilmiştir.

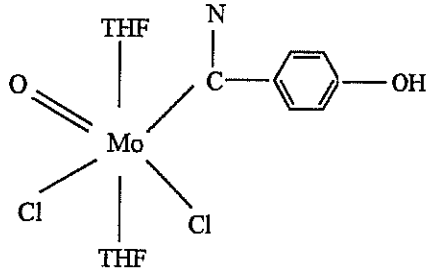
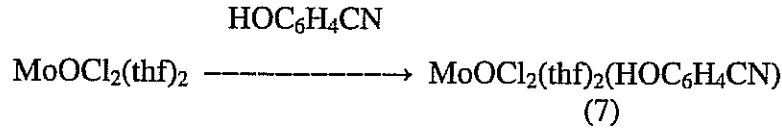


(Y = NH<sub>2</sub>, (4); CN, (5), OCH<sub>3</sub>, (6))



R = OMe, NH<sub>2</sub>, CN

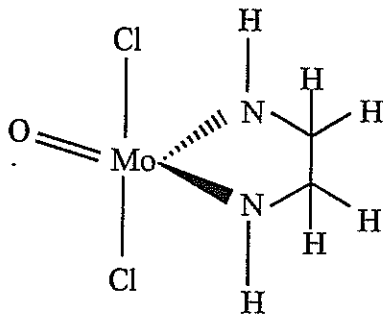
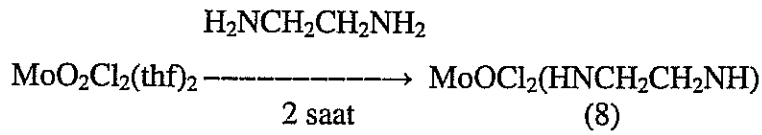
Şekil 6. [MoOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>(=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y)] bileşiklerinin yapısı (Y = NH<sub>2</sub>, (4); CN, (5), OCH<sub>3</sub>, (6))



Şekil 7.  $\text{MoOCl}_2\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$  bileşiğinin yapısı

#### 2.7.4. $\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2$ Bileşiğinin etilendiamin ile reaksiyonu:

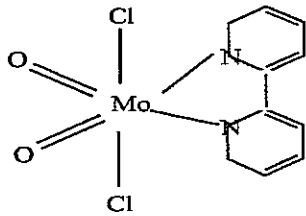
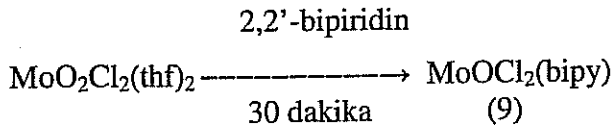
$\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2$  bileşiğinin oda temperaturünde THF içinde etilendiamin ile reaksiyonu sonucu pembe renkli bileşik yüksek verimle ele geçmiştir.



Şekil 8.  $\text{MoOCl}_2(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH})$  bileşiğinin yapısı

### 2.7.5. MoOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> Bileşiğinin bipyridin ile reaksiyonu:

MoOCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> bileşiğinin oda temperaturünde THF içinde bipyridinle reaksiyonu sonucu pembe renkli bileşik yüksek verimle elde edilmiştir.



Şekil 9. MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(bipy) bileşiğinin yapısı

Elde edilen yeni bileşikler havaya ve neme karşı hassas olup gelede kırmızı-kahverengi bir çözelti oluşturmaktadırlar. Genelde polar çözümlerde çözünmektedirler. Bileşiklerin hepsi 139-170<sup>0</sup>C aralığında bozunmaktadır.

Tablo 5. (3)-(9)Bileşikleri için Fiziksel Özellikler

Bileşik	Formülü	Renk	m.p (°C) (Bozunma)	Verim(%)
3	[MoOCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ]	sarı	151-152	50
4	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> )]	Açık kahve	145-146	49
5	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN)]	Açık kahve	139-140	34
6	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> )]	siyah	147-148	54
7	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH)]	Koyu kahve	152-153	35
8	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH)]	pembe	159-160	58
9	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (bipy)]	pembe	167-170	56

### 2.7.6. Spektroskopik Veriler:

Yeni bileşiklere (3-9) ait IR verileri Tablo 6 de verilmiştir. *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> grubuna ait simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimlerinin 900 cm<sup>-1</sup> de gözleendiği bilinmektedir. (Doonan, C.J, 2005). [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] bileşiğinin 940 ve 905 cm<sup>-1</sup> de iki tane piki bulunmaktadır. Bu çalışmada PPh<sub>3</sub> ün oksidasyonu ile elde edilen [MoOCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (3) bileşiğinin IR spektrumu ise 937 cm<sup>-1</sup> de sadece tek bir pik içermektedir. Bu durum oksomolibden(VI) bileşiğinden bir oksijen atomunun uzaklaştırıldığını destekleyen çok önemli bir kanıttır.

Diğer bütün yeni bileşiklere (4-9) ait Mo=O gerilme titreşimleri 960 cm<sup>-1</sup> civarında, aromatik halkanın  $\nu$ (C-H) ve  $\nu$ (C=C) gruplarına ait pikler ise uygun yerlerinde gözlenmiştir (Tablo 6).

Tablo 6. (3-9) Bileşikleri için IR verileri

Bileşik	$\nu_{\text{Mo=O}}$	$\nu_{\text{Mo=N}}$	$\nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{OH}}$
3	937	-	-	-	-	-
4	959	1208	gözlenmedi	gözlenmedi	2237	-
5	969	-	-	-	2233	3294
6	964	1206	gözlenmedi	3329	-	-
7	972	1259	1516	gözlenmedi	-	-
8	956	-	gözlenmedi	-	-	-
9	962	-	-	-	-	-

(4) nolu bileşiğin IR spektrumu NH<sub>2</sub> grubunun varlığını desteklemektedir. 3418 ve 3333 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pikler NH<sub>2</sub> grubuna ait simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimleri olarak yorumlanmıştır. Bileşiğin IR spektrumunda genelde ~ 3200 civarında gözleendiği bilinen  $\nu$ (NH) titreşimine ait bir pik de görülmemektedir. Bu durumda (4) nolu bileşik için 1206 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pikin Mo=N gurubuna ait kabul edilebilir. Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda  $\delta$  7.85 de gözlenen singlet C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> guruna ait olup koordine olmamış amin  $\delta$  3.33 da kendini ortaya çıkarmaktadır. Spektrumda NH gurubuna ait rezonans görülmemeside Mo=N bağının

mevcudiyetini desteklemektedir. Ohalde  $[\text{MoOCl}_2(\text{THF})_2]$  bileşiğinin THF ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu tek çekirdekli  $[\text{MoOCl}_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$  bileşiğinin oluştuğu kabul edilebilir.

$[\text{MoOCl}_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN})]$  (5) bileşiğinin IR spektrumunda  $2237 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik  $\text{C}\equiv\text{N}$  gerilme titreşimi olarak değerlendirilmiş olup serbest liganda göre ( $2216 \text{ cm}^{-1}$ ) yüksek dalga boyuna kaymıştır. Spektrumda NH grubuna ait  $\sim 3070 \text{ cm}^{-1}$  de beklenen ve  $\text{NH}_2$  grubunun simetrik ve antisimetrik titreşimlerine ait  $\sim 3370$  ve  $3450 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmesi beklenen piklerin gözlenmemesi bileşikte  $\text{Mo}=\text{N}$  veya  $\text{Mo}\equiv\text{N}$  tipi bir bağlanmanın olabileceğini düşündürmüştür. Genelde  $\nu_{(\text{Mo}=\text{N})}$  or  $\nu_{(\text{Mo}\equiv\text{N})}$  titreşimlerini saptamak (i)  $\text{Mo}-\text{N}$  bağ derecesinin değişkenliğinden (ii)  $\text{Mo}=\text{N}$  titreşiminin başka titreşimlerle özelliklede komşu imido grubunun  $\text{N}-\text{C}$  titreşimi ile karışabilmesi nedeniyle kolay değildir (Wigley, 1994). Ancak  $\nu_{(\text{Mo}=\text{N})}$  titreşimi için  $1100-1300 \text{ cm}^{-1}$  aralığı önerilmiş olup (Kassım, 2002) daha önceden grubumuzda sentezlenen ve hepsinin yapıları X-Ray difraksiyon metodu ile aydınlatılan  $[\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}](\mu-\text{O})[\text{MoTp}^*(\text{Cl})(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Y})]$  ( $\text{Y} = p\text{-F}, p\text{-Br}, m\text{-I}, m\text{-Cl}, p\text{-OMe}, p\text{-OEt}, p\text{-OPr}, p\text{-OBu}, p\text{-NO}_2$ ) bileşiklerinde  $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pikler  $\nu_{(\text{Mo}=\text{N})}$  titreşimi olarak yorumlanmıştır (Topaloğlu-Sözüer 2004, 2005). Bu değerlendirilmelere göre (5) bileşiği içinde  $1208 \text{ cm}^{-1}$  de görülen bandın  $\nu_{(\text{Mo}=\text{N})}$  titreşimine ait olduğu düşünüülerek, (4) bileşiğinde olduğu gibi (5) bileşiğininde  $\text{Mo}=\text{N}$  bağı içerdiği düşünülmüştür.  $^1\text{H}$  NMR verileride bu düşünceyi desteklemektedir zira NH ve  $\text{NH}_2$  gruplarına ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Aromatik halkanın varlığı  $\delta 7.37$  ve  $\delta 6.60$  de gözlenen iki dublet ile ispatlanmaktadır.

$[\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2]$  bileşiğinin  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  reaksiyonundan elde edilen (6) nolu bileşiğin IR spektrumunda tek bir  $\text{Mo}=\text{O}$  gurubunu ve aromatik halkanın varlığını gösteren pikler olması gereken yerlerde gözlenmiştir.  $\text{NH}_2$  ve  $\text{NH}$  gurubuna ait hiçbir pik gözlenmemiştir. Bu nedenle (4 ve 5) bileşiklerinde olduğu gibi  $1259 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pikin  $\text{Mo}=\text{N}$  gurubuna ait olduğu düşünülmüştür.  $\delta 7.25$  ve  $\delta 7.01$  de gözlenen iki singlet  $\text{C}_6\text{H}_4$  halkasına aittir.  $\delta 3.79$  da gözlenen pik ise aromatik halkaya bağlı  $\text{OCH}_3$  gurubunun varlığını isptlamaktadır. Bu spektroskopik verilere göre (6) nolu bileşik  $[\text{MoOCl}_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$  olarak formüle edilebilir.

(7) bileşiği için  $1175 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik  $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$  olarak değerlendirilmiş olup OH grubunun deprotonasyona uğramadığını ve molibden atomuna bağlanmadığını göstermektedir.  $2233 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen band  $\nu_{\text{CN}}$  olarak yorumlanmıştır. Benzer şekilde daha önceden sentezlenen ve yapısı aydınlatılan  $[\text{MoTp}^*(\text{NO})\text{X}(\text{ZC}_6\text{H}_4\text{CN}-p)]$  [ $\text{Tp}^* = 3,5\text{-dimetillpirazol}$ ;  $\text{X} =$

Cl, Z = O and NH; X = I, Z = CN) bileşiklerindeki *p*-konumunda bağlı CN grubu da IR spektrumlarında ~ 2223 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir (Topaloğlu-Sözüer, 2005). (7) nolu bileşiğe ait <sup>1</sup>H NMR spektrumunda δ 10.5 da gözlenen singlet halkaya bağlı OH grubuna ait olup δ 7.5 ve δ 6.9 da gözlenen iki dubletde aromatik halkaya aittir.

Tablo 7. (4-9) Bileşikleri için <sup>1</sup>H NMR Verileri (400 MHz, 293 K, DMSO)

Bileşik No	Kapalı Formülü	δ <sub>H</sub> <sup>b</sup>	Açıklama
4	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> )]	7.85	(s, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
		3.33	(s, 2H, NH <sub>2</sub> )
5	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN)]	7.37	(d, 2H, J (HH) 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
		6.60	(d, 2H, J (HH) 9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
6	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> )]	7.25	(d, 2H, J (HH) 11, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
		7.01	(d, 2H, J (HH) 11, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
		3.79	(s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
7	[MoOCl <sub>2</sub> (thf) <sub>2</sub> (CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH)]	10.5	(s, 1H, OH)
		7.50	(d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
		6.90	(d, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
8	[MoOCl <sub>2</sub> ((HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH))]	4,7	(s,4H,HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH)
9	[MoOCl <sub>2</sub> (bipy)]	8.8-7.6	(m, bipy)

<sup>b</sup> DMSO'da; <sup>c</sup> J değeri, Hz

Tablo 8. (4-9) Bileşikleri için  $^{13}\text{C}$  NMR Verileri (400 MHz, 293 K, DMSO)

Bileşik No	Kapalı Formülü	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$
4	$[\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$	132.7, 132.2, 129.4, 119.3
5	$[\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN})]$	153.6, 134.1, 132.2, 129.4, 121.3, 114.1, 96.2
6	$[\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]$	155.1, 120.0, 115.3, 56.0
7	$[\text{MoOCl}_2(\text{thf})_2(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OH})]$	162.3, 137.3, 134.8, 132.7, 129.4
8	$[\text{MoOCl}_2(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH})]$	42.2
9	$[\text{MoOCl}_2(\text{bipy})]$	132.7, 132.2, 129.5, 129.4

## 2.8. Sonuç:

Projenin ilk aşamasında susuz ortamda  $\text{Tp}^*\text{MoOCl}_2$  bileşiğinin *p*-substitiye anilinlerle reaksiyonları sonucu elde edilen ve Mo-O-Mo köprüsü içeren yeni okso-Mo(V) bileşiklerinin yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra üzerinde elektrokimyasal çalışmalar yapılmış ve reaksiyon mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin hem Mo-O-Mo köprüsü içeren, hem de trispirazolborat ligandına sahip literatürdeki ilk oxo-imido molibden bileşikleri olmaları bakımından çok ilginç oldukları düşünülmektedir. (Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar "*Inorganica Chimica Acta*" 358 (2005) 3303–3310, sayısında yayınlanmıştır.)

Sulu ortamlarda yapılan reaksiyonlar ise daha önceden literatürde rapor edilmiş olan  $[\{\text{MoTp}^*(\text{O})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-O})]$  bileşiğinin oluşumu ile sonuçlandırılmıştır ve bu bileşiğin elde edilmesi için daha önceden belirtilmiş yöntemlere ek olarak yeni bir sentez yolu önerilmiştir.

Projenin ikinci aşamasında oksomolibden(VI) bileşiğinden,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ , bir oksijen atomunun oksijen atom transfer (OAT) reaksiyonu ile uzaklaşması sonucu elde edilen

oxomolibden(IV),  $[\text{MoOCl}_2(\text{THF})_2]$ , bileşiminin bazı aromatik azot donörleri ile reaksiyonlarıyla reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen bileşiklere ait olarak  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , IR verileri mevcuttur. IR ölçümleri üniversitemiz bünyesinde, NMR ölçümleri ise Ege Üniversitesinde yaptırılmıştır. Üniversitemiz bünyesindeki elementel analiz cihazı bir süredir bozuk olduğundan ve başka bir kurumda yaptırılmaları için maddi destek kalmadığından örnekler yurt dışında iyi ilişkiler içinde bulunduğumuz araştırma kurumlarına gönderilmiştir. Kütle analizleri içinse gerek üniversitemizde gerekse bir başka kurumda olanak bulunamadığından örnekler kendi imkanlarımız ölçüsünde yurt dışındaki bir araştırma kurumuna gönderileceklerdir. Bilindiği gibi bu ve benzeri analizler sentez ve yapı tayini üzerine çalışanlar için çok temel olmasına rağmen hala sorunlar yaşanabilmektedir. Bununla birlikte ikinci kısımda elde edilen yeni bileşikler için önerdiğimiz yapıları mevcut spektroskopik verilerle desteklediğimizi düşünüyoruz. Elde edilen sonuçlar yayın haline getirilmek üzere hazırlanmaktadır.

Sentez çalışan diğer araştırmacılar gibi tabii ki bizde elde ettiğimiz yeni bileşiklerin tek kristalini yaparak X-ray analizlerini gerçekleştirmek isteriz. Bilindiği gibi bu zaman isteyen bir çalışmadır ve bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir.

Giriş kısmında da bahsedildiği gibi, molibdenin endüstriyel ve biyokimyasal uygulamaları çok önemlidir. Son zamanlarda tek çekirdekli molibden bileşiklerinin enzimatik fonksiyonlarının incelenmesi hem biyoinorganik hemde koordinasyon kimyası çalışanların ilgisini çekmiştir. Bu gelişmelere paralel olarak son zamanlarda molibden içeren tek çekirdekli model enzimlerin oksijen atom transfer (OAT) reaksiyonları çok ilgi çekmektedir. Yakın gelecekte bizde bu projenin ikinci kısmında elde ettiğimiz sonuçlardan hareketle elde edeceğimiz oksomolibden bileşiklerinin OAT reaksiyonları ve enzimatik özelliklerinin araştırılması üzerinde yoğunlaşacağız.

Son söz olarak, çok olumlu sonuçlar elde ettiğimiz bu projeyi gerçekleştirebilmemiz için yapmış olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.



**YARARLANILAN KAYNAKLAR**  
**EK 2**

Arzoumajian, H., Coordination Chemistry Chem. Reviews 19, 178-180 (1998).

Arzoumajian, H, Bakhtchadjian R.; Atencio, R., Brienco, A., Verde, G., Agrifoglio, R., Journal of Molecular Catalysis, 260, 197-201 (2006).

Doonan, C.J., Millar, A.J., Young, C.G., Inorg. Chem., 44, 4506-4514 (2005).

Kuhn, F.E. Santos, A.M. Roesky, P.E Herdtweck, E. Scherer, E. Gisdakis, W. Yudanov, I.L. Valentin, C. Rösch, N., Chemistry –A European Journal, 5, 3603-3615 (1999).

Herdtwck, E., Kuhn, F.F., Haider, J.J., Herrmann, W.A., Herdtweck E, Goncalves, I.S., Lopes, A.D., Romao, C.C., J. Organomet. Chem., 583, 3-11 (1999).

Miller, A. Donan, C. Laughlin, E.R.T. Young, C., Inorg. Chim. Acta, 337, 393-406, (2002).

Topaloglu-Sozuer, I. Gunyar, A. Jeffery, J.J. Hamidov, H., Transition Metal Chemistry 29, 780-785. (2004).

Topaloglu-Sozuer, I. Dulger-Irdem, S. Jeffery, J.J. Hamidov, H. Şenturk, O.S. Z. Naturforsch, 60b(1), 15-21., (2005).

Topaloglu-Sozuer, I. Dulger-Irdem, S. Jeffery, J.J. Hamidov, H., Journal of Coordination Chemistry, 58(2), 175-187, (2005).

Trafimenko, S., Inorganic Chemistry. 10, 504-507 , (1971).

10

1-19

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

<b>Proje Kodu:</b> TBAG-2469
<b>Proje Başlığı:</b> Oksomolibdentrispirazolborat bileşiklerinin susuz ve sulu ortamlarda anilin ve fenol türevleriyle reaksiyonları
<b>Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:</b> Prof. Dr. Işıl Topaloğlu-Sözüer Arş. Gör. Alev Günyar
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> İzmir İleri teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Gülahçe Köyü, Urla-İzmir
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK, Atatürk Bulvarı No:221 İYTE, Gülbahçe, Urla-İzmir
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 1.07.2004-30.09.2006
<b>Öz</b> Bu projenin ilk kısmı okso-Mo(VI) bileşiklerinin susuz ve sulu ortamlarda $[MoTp^*(O)Cl_2]$ ( $Tp^*= 3,5$ -dimetil pirazol borat) bileşiğinin anilin ve fenollerle reaksiyonlarını içermektedir. Bu reaksiyonlardan bimetalik Mo-O-Mo köprüsü içeren bileşikler elde edilmiş olup bu bileşikler üzerinde elektrokimyasal çalışmalarda yapılmıştır. İkinci kısımda ise $MoO_2Cl_2$ bileşiğinin N-donoru aromatik ligandlarla reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen yeni bileşiklerin yapısı çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Molibden, okso bileşikleri, okso-molibden, trispirazolborat
<b>Projeden Kaynaklanan Yayınlar:</b> 1) Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Oxo-Bridged (Arylimido)[tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdenum(V) Complexes, I.Topaloglu-Sozuer, A. Gunyar, S. Dulger Irtem, M. Baya, R. Poli, Inorganica Chimica Acta, 2005, 358, 3303. 2) Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Oxo-Bridged (Arylimido)[tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdenum(V) Complexes 1 <sup>st</sup> European Chemistry Congress, I.Topaloglu-Sozuer, A. Gunyar, S. Dulger Irtem, M. Baya, R. Poli, 27-31 August 2006 Budapest. 3) Synthesis and spectroscopic preparation of oxo-molibdenum compounds containing aromatic N-donor ligands. (hazırlanıyor)
<b>Bilim Dalı:</b> Kimya
<b>Doçentlik B. Dalı Kodu:</b> 201