

KOBALT VƏ RODİUMUN METİLTİKLOPENTADİENİLDİKARBONİL KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZ ÜSULLARI VƏ ONLARIN BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ XARAKTERİSTİKALARI

Q.M.Cəfərov, İ.U.Lətifov, R.M.Səlimov, R.M.Ağayeva, S.Q.Məmmədova, E.A.Ağayeva

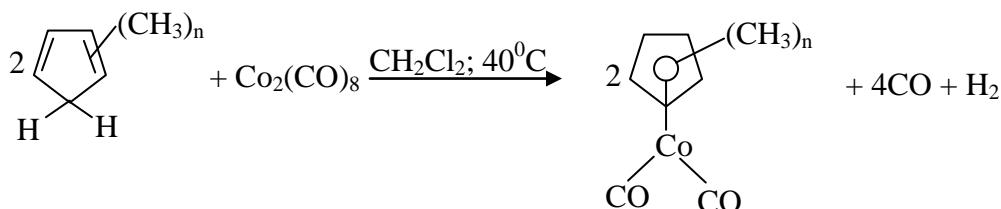
Azərbaycan Milli EA-nın Kimya Problemləri İnstitutu

Kobalt və rodiumun metiltsiklopentadienildikarbonil komplekslərinin iki homoloji sırası – $(CH_3)_n C_5 H_{5-n} M(CO)_2$ ($M=Co, Rh, n=0-5$) sintez edilmiş, alınmış komplekslər ərimə və qaynama temperaturları, həmçinin İQ, 1H və ^{13}C NMR spektroskopik metodlarla xarakterizə edilmişdir.

Keçid metalların tsiklopentadienil və karbonil kompleksləri həm nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyət baxımından böyük maraq kəsb edən birləşmələrdir. Kobalt və rodiumun müxtəlif kompleksləri katalizator, foto- və termohəssas materiallar, metallik örtüklərin alınması üçün ilkin maddələr kimi geniş tətbiq edilir [1]. Fərqli elektron quruluşlu metal atomlarının tsiklopentadienil (Cp) və karbonil qrupları ilə koordinasiyasında metalın müxtəlif valent elektronlarının, həmçinin Cp həlqəsinin alkülləşmə dərəcəsinin komplekslərin quruluş və xassələrinə təsirinin öyrənilməsi və bu amillərin düzgün qiymətləndirilməsi onların praktik tətbiqini daha səmərəli edir. Bu məqsədlə kobalt və

rodiumun tsiklopentadienildikarbonil komplekslərinin metil homoloqları sintez edilmiş, sintezə təsir edən amillər öyrənilmiş, alınmış komplekslər fiziki-kimyəvi xassələrlə xarakterizə edilmiş və onların elektron quruluşları spektroskopik üsullarla tədqiq edilmişdir.

Kobaltın polimetiltsiklopentadienildikarbonil kompleksləri metilənlorid mühitində müvafiq metiltsiklopentadienlərə oktakarbonildikobaltla təsir edilməklə alınmışdır [2]. Metiləvəzli törəmələr havada olduqca davamsız olduğundan bütün əməliyyatlar arqon və ya azot mühitində aparılır, reaksiyanın gedişinə İQ spektroskopik üsulla nəzarət edilir:



Komplekslərin sintez şəraiti və bəzi fiziki xarakteristikaları cədvəl 1-də verilmişdir.

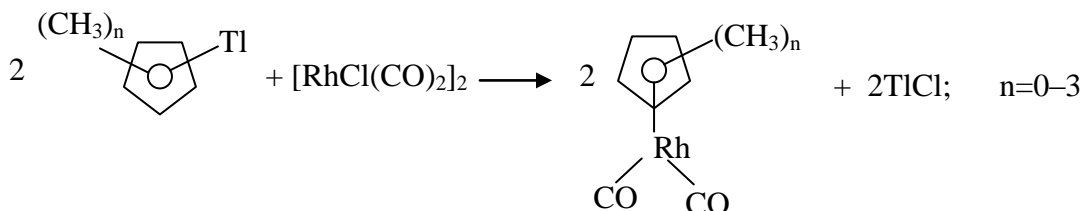
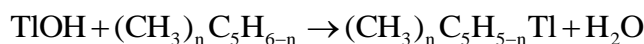
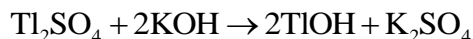
Rodiumun polimetiltsiklopentadienildikarbonil kompleksləri iki üsulla sintez edil

mişdir. Az əvəzli ($n=0-3$) homoloqlar müvafiq talliummetiltsiklopentadienidlərə $\mu-(CO)_2$ -bis(karbonilxloridrodium) dimeri ilə təsir edilməklə alınmışdır [3].

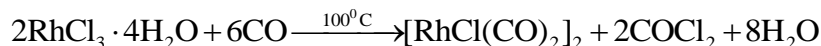
Cədvəl 1. Polimetiltsiklopentadienildikarbonilkobalt homoloqlarının sintezi şəraiti və bəzi fiziki sabitləri

Komplekslər	$Me_n C_5 H_{6-n}$ mol	$Co_2(CO)_8$ mol	CH_2Cl_2 ml	Vaxt, saat	$T_{ar. qay.}$ $^\circ C$	Çı- xım ,%	T, $^\circ C$	$\nu(CO)$ sm^{-1}	1H NMR(δ)	
									H(Cp)	H(CH ₃)
$C_5H_5Co(CO)_2$	0.05	0.009	25	12	29-31	54	20-40	2035 1975	5.044	–
$CH_3C_5H_4Co(CO)_2$	0.032	0.0064	15	12	35-37	48	20-40	2028 1968	5.021 4.853	1.927
$(CH_3)_2C_5H_3Co(CO)_2$	0.026	0.008	20	10	36-40	68	40	2028 1968 2022 1962	4.901	1.910
$(CH_3)_3C_5H_2Co(CO)_2$	0.024	0.01	15	16	40-43	72	40	2025 1965	4.825	1.893(2) 1.772(1)
$(CH_3)_4C_5HCo(CO)_2$	0.014	0.0067	20	10	44-46	83	40	2012 1961	4.861	1.876
$(CH_3)_5C_5Co(CO)_2$	0.016	0.0073	20	9	55-57	85	40	2016 1965	–	1.608

Talliummetilsiklopentadienidlər isə bir valentli tallium-hidroksidlə metilsiklopentadienlərin reaksiyasından alınır:

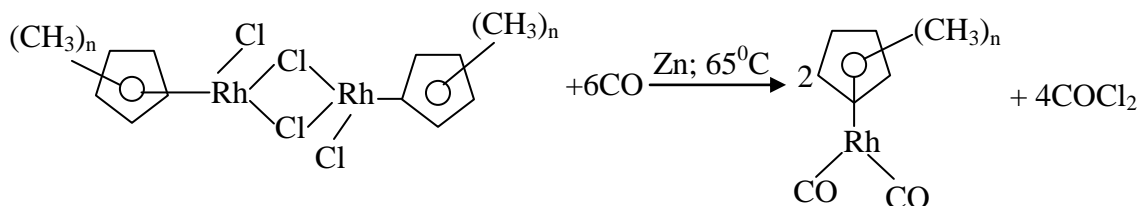


$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ dimeri almaq üçün adi təzyiqdə 100°C -də və həlledicisiz mühitdə rodiumtrixloridtetrahidrat dəm qazı ilə karbonilləşdirilmişdir [4]:



Talliumun tetra- və pentametilsiklopentadienidləri oksidləşməyə yüksək həssaslıq göstərdiklərindən rodiumun müvafiq dimer komplekslərini birinci üsulla almaq mümkün olmamışdır. Bu homoloqlar rodiumun

$[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{RhCl}_2]_2$ ($n=4,5$) dimer komplekslərini metanol mühitində və reduksiyaedici kimi Zn tozunun iştirakı ilə karbon (II) oksidlə karbonilləşdirməklə sintez edilmişdir [5]:



Ədəbiyyatda əvəzolunmamış və pentaəvzli törəmələrin sintezi metodikaları verildiyindən, digər homoloqların hər biri üçün sintez şəraiti

fərdi seçilmiş, komplekslərin çıxımının müxtəlif amillərdən asılılığı tədqiq edilmişdir. Bu məlumatlar cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Polimetilsiklopentadienildikarbonilrodium homoloqlarının sintezi şəraiti və bəzi fiziki sabitləri

Komplekslər	$\text{Me}_n\text{C}_5\text{H}_{6-n}$ mol	$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ mol	CH_2Cl_2 ml	Vaxt, saat	$T_{\text{ar, qay,}}^\circ\text{C}$	Çıxım, %	$T, ^\circ\text{C}$	$\nu(\text{CO})$ sm^{-1}	$^1\text{H NMR}(\delta)$	
									H(Cp)	H(CH ₃)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$	0.018	0.006	100	14	25-27	82	20	2054 1990	5.463	–
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Rh}(\text{CO})_2$	0.01	0.005	80	14	27-30	76	20	2050 1986	5.257 4.859	2.063
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Rh}(\text{CO})_2$	0.007	0.003	60	12	35-37	61	20	2046 1984	5.134	2.054
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Rh}(\text{CO})_2$	0.009	0.005	80	13	53-57 parç.	56	20	2044 1980	5.028	2.041(2) 1.996(1)
$(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HRh}(\text{CO})_2^*$	–	–	120	10	80-85 parç.	47	65	2039 1976	4.985	2.024
$(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Rh}(\text{CO})_2^*$	–	–	120	12	101–107 parç.	43	65	2037 1971	–	2.016

*Tetra- və pentametil homoloqlar üçün həlledici metanol, reduksiyaedici kimi 0,02 mol sink tozu götürülür.

İkinci üsulda başlanğıc maddə kimi istifadə olunan rodiumun dimer kompleksləri – $[(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{RhCl}_2]_2$ ($n=0-5$) metanol mühitində

rodiumtrixloridtetrahidrat duzuna müvafiq metilsiklopentadienillə təsir edilməklə alınmışdır [5].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Bütün əməliyyatlar inert mühitdə aparılır. Komplekslərin sintezində istifadə edilən həlledicilər təcrübə qabağı LiAlH_4 və ya Na metallı üzərində distillə edilir. Alüminium-oksidi, silikagel və florizil 30 dəq ərzində müvafiq həlledicidə əks soyuducu ilə qaynadılır və sonra istifadə edilir.

Komplekslərin ^1H NMR spektrləri Bruker WP 200 SY cihazında CDCl_3 -də 27.13 MQs tezlikdə, infraqırmızı spektrlər UR-20 və İKS-29 cihazlarında çəkilməmişdir.

1,2,4-trimetilsiklopentadienildikarbonilkobaltın sintezi. 2.3 q (0.0067 mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 15 ml metilxloriddə həll edilir, 40°C -yə qədər qızdırılır və qarışdırılmaqla yavaş-yavaş 2.4 q (0.0108 mol) 1,2,4-trimetilsiklopentadien əlavə edilir. Reaksiyanın gedişinə İQ spektroskopik üsulla nəzarət edilir. İlkin oktakarbonildikobalta məxsus udma zolaqlarının itməsi reaksiyanın sona çatdığını bildirir. Bu təcrübədə qarışdırma 16 saat davam etdirilir. Həlledici otaq temperaturunda vakuumda qovulur, reaksiya məhsulu soyudulan qəbulediciyə distillə edilir. Reaksiya məhsulu 1,2,4-trimetilsiklopentadien qarışığından xromatoqrafik üsulla təmizlənir. Adsorbent kimi Al_2O_3 (aktivlik III dər., $120 \times 2\text{sm}$), həlledici heksan istifadə edilir. Trimetilsiklopentadien $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_2$ kompleksinin tünd qırmızı zolağından öndə gedən açıq-sarı zolaq şəklində ayrılır. Həlledici otaq temperaturunda vakuum-da qovularaq, 2.52 q (çıxım–72%) xarakterik karbonil iyli

tünd-qırmızı rəngli məhsul alınır.

Element analizi, %: Tapılmışdır: C – 53.83, H – 5.00, O – 15.1. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Co}$.

Homoloji sıranın digər üzvləri də bu üsulla alınmış, onların sintez şəraiti və fiziki göstəriciləri cədvəl 1-də verilmişdir.

1,2,3,4-**Tetrametilsiklopentadienildikarbonilrodiumun**

sintezi. Kolbada karbon (II) oksidi mühitində 1.0 q (1.7 mmol) $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HRhCl}_2]_2$ tərkibli dimerlə 1.2 q (0.02 mol) sink tozu qarışığının 120 ml metanolda suspenziyası hazırlanır. Qarışıq 65°C -yə qədər qızdırılır və intensiv qarışdırılmaqla içərisindən güclü CO axını keçirilir. 10 saatdan sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturunadək soyudulur, süzülür və həlledici vakuumda qovulur. Qalıq yüksək vakuumda (10^{-3} mm c.st) 50 – 55°C -də sublimə edilərək florizil üzərində kalonkalı xromatoqrafiya yolu ilə təmizlənir. Reaksiya məhsulu pentan-benzol qarışığında narıncı qırmızı təbəqə şəklində digər qarışıqlardan ayrılır. Həlledici vakuumda qovulur, reaksiya məhsulu pentan-efir qarışığından -70°C -də kristallaşdırılır və vakuumda qurudularaq, 47% çıxımla (0.45 q) narıncı-qırmızı rəngli, əksər həlledicilərdə həll olan kristallar şəklində alınır. Son məhsul $[(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{HRh}(\text{CO})_2]_2$ tərkibə malikdir.

Element analizi, %: Tapılmışdır: C – 47.16, H – 4.76, O – 10.9. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Rh}$.

Pentametil homoloq da bu üsulla alınmışdır. Komplekslərin sintez şəraiti cədvəl 2-də verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

- Muller P., Idmoumaz H. // J. Organometal. Chem. 1988. V. 345. P. 187.
- Dudeny N., Green J.C., Grebenik P., Kirchner O.N. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 252. P. 221.
- Herrman W.A., Kruger C., Goddard R., Bernal I. // J. Organometal. Chem. 1977. V. 140. P. 73.
- McCleverty J.A., Wilkinson G., Lipson L.G. və b. // Inorganic synthesis. 1983. V. 3. P. 211.
- Moseley K., Kang J.W., Maitlis P.M. // J.Chem. Soc. (A) 1970. P. 2875.

СПОСОБЫ СИНТЕЗА МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И РОДИЯ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Г.М.Джафаров, И.У.Ляtifов, Р.М.Салимов, Р.М.Агаева, С.Г.Мамедова, Э.А.Агаева

Синтезированы два гомологических ряда полиметилциклопентаденилдикарбонильных комплексов кобальта и родия $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, n=0-5$). Комплексы охарактеризованы температурами плавления и кипения, а также методами ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

METHODS OF SYNTHESIS OF ALKYL CYCLOPENTADIENILDICARBONYL COMPLEXES OF COBALT AND RHODIUM AND THEIR SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS

G.M.Jafarov, I.U.Latifov, R.M.Salimov, R.M.Agayeva, S.G.Mamedova, E.A.Agayeva

Two homological series of polymethylcyclopentadienildicarbonyl complexes of cobalt and rhodium – $(\text{CH}_3)_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{M}(\text{CO})_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, n=0-5$) have been synthesized. Complexes are characterized by boiling and melting temperatures, as well as methods of IR-, ^1H and ^{13}C NMR-spectroscopy.

