

Smíði og greining á 1,3-dititana-5,7-disilatetraoxocyclooctan komplex

Ester Eyjólfsdóttir og Ingvar H. Árnason

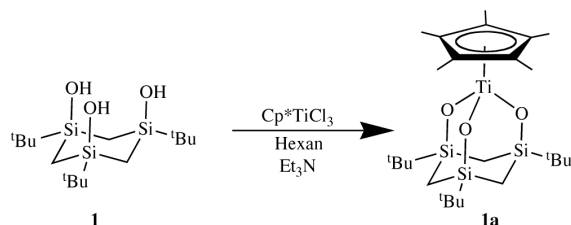
Raunvísindastofnun Háskólans

Vefútgáfa: 8. október 2008

Ágrip – Við tilraunir til að mynda adamantanlaga títanasiloxan komplex með því að hvarfa siloxan sexhring, **2**, við Cp^*TiCl_3 fékkst óvænt titilefni þessarar greinar, **2a**. Efnið, sem er átthringur þar sem siloxanhringurinn hefur rofnað og tvær Cp^*TiCl einingar komið inn í stað $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiOH}$, var greint með NMR, MS og kristallgreiningu. Efnið kristallast í einhalla einingarsellu í rúmgrúpunni $\text{P}2(1)/n$ og hver sellu inniheldur fjórar sameindir. Hornin um súrefni í hringnum eru óvenju gleið, eða $131 - 161^\circ$, sem gerir það að verkum að orkulægsta byggingin er ekki kórónulaga eins og oft er í tilfelli átthringja. Gasfasabygging sameindarinnar var einnig reiknuð skammtafræðilega og bar þeim niðurstöðum ágætlega saman við mældu bygginguna.

1. Inngangur

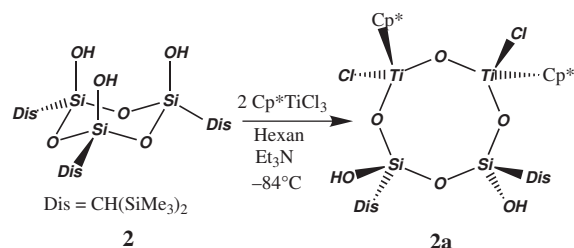
Títankomplexar hafa vakið mikla athygli á undanförunum árum í tengslum við hvötun í lífrænum efna-smíðum, sem og við myndun fjölliða, og þá sérstaklega málsamlukur títans [1, 2]. Málsamluka er efnasamband þar sem hliðarmálmur er tengdur arómatísku π -kerfi, oftast einhverskonar η^5 -cyclopentadiényl (C_5X_5^- , Cp^*) tengli. Hvörf þessara efna einkennast af skiptihvörfum tengihópa á títanatóminu, sem hefur oxunartöluna +4, en þó er sjaldgæft að tengi við Cp^* hópinn rofni nema við kröftugar aðstæður. Í rannsóknarhópi okkar var sýnt fram á að hvarf Cp^*TiCl_3 (Cp^* = pentametyl cyclopentadiényl) við 1,3,5-trisilacyclohexan afleiðuna **1** leiðir



Mynd 1. Hvarf 1,3,5-trisilacyclohexan-afleiðu við Cp^*TiCl_3 þar sem myndast adamantanbúrlaga efnasamband.

til myndunar á adamantanlíku búi, **1a**, sjá mynd 1 [3, 4]. Adamantanlaga búr samanstendur af fjórum sexhringjum sem tengdir eru saman, þannig að tvær hliðar eru sameiginlegar hverjum tveimur þeirra.

Til að útvíkka flóru þessara efna var ákveðið að smíða siloxan sexhring, **2**, og hvarfa hann svo við Cp^*TiCl_3 á sambærilegan hátt og gert hafði verið fyrir **1** [4]. Niðurstöðurnar komu mjög á óvart. Í stað þess að adamantanlaga búr með Cp^*Ti einingu á toppnum myndaðist, hafði sexhringur **2** rofnað og átthringur, **2a**, myndast, þar sem einum $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSiOH}$ hóp hafði verið skipt út fyrir $(\mu\text{-O})(\text{Cp}^*\text{TiCl})_2$ einingu, sjá mynd 2. Í þessari grein verður fjallað um smíði og greiningar á þessu efni.



Mynd 2. Skematísk lýsing á hvarfi siloxan sexhrings (**2**) við Cp^*TiCl_3 .

2. Niðurstöður og umræða

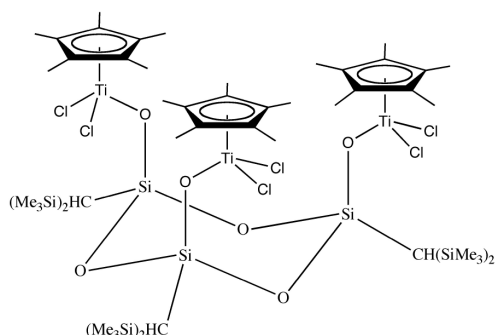
2.1. Efnasmíði

Efnasmíð á upphafsefni **2** er flókið fimm skrefa efna-hvarf [5, 6, 7]. Töluverðan tíma tók að ná tökum á öllum skrefum þess og ná ásættanlegri nýtni. Undir köfnunarefni var **2** hvarfað við Cp^*TiCl_3 í hexani við -84°C , og lausninni leyft að hitna mjög rólega. Við -55°C var basanum triethylamin (Et_3N) bætt út í og blandan látin hitna hægt upp í stofuhita. Eftir sólarhring var lausnin síuð og gulir kristallar felldir út með því að fjarlægja hexanið ofan af í nokkrum skrefum.

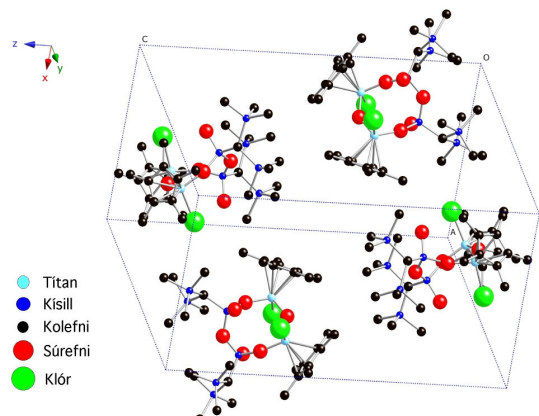
Allir leysar voru vatnsfríir og myndefnið þarf að geyma undir hvarftregu gasi (N_2 eða Ar). Smíði **2a** reyndist erfið, en hvarfið er mjög háð réttum hvarf-aðstæðum eins og vel er þekkt í smíði titanasiloxana [8, 9]. Má nefna að hlutfallið milli Cp^*TiCl_3 og **2** má ekki vera hærra en 2:1, en þá myndast **2a** ekki. Sömu sögu er að segja ef hlutfallið er undir 1,8:1. Ekki hefur tekist að greina flest myndefni þeirra hvarfa sem falla utan þessa ramma, en samkvæmt NMR mælingum eru þau mörg. Hvarfgangurinn er ekki þekktur að svo stöddu.

2.2. NMR og MS greiningar

Grunur um að myndefnið sem fékkst út úr hvarfinu væri annað en það sem stefnt var að vaknaði fyrst þegar $^1\text{H-NMR}$ róf gulu kristallanna var skoðað. Hefði adamantanfkt búr myndast hefðu hlutföllin í prótónurófinu átt að vera 15 (Cp^*) : 54 (SiMe_3) en voru í raun 15 : 18. Var þá sett fram sú tilgáta að hver SiOH hópur hefði hvarfast við Cp^*TiCl_3 , klofið frá HCl og myndað $\text{Si-O-TiCl}_2\text{Cp}^*$ tengingu eins og sýnt er á mynd 3. Sú tilgáta var endanlega hrakin með kristallagreiningu efnisins, sjá kafla 2.3. að neðan.



Mynd 3. Upphafleg tilgáta um myndefni.



Mynd 4. Kristallabygging **2a**. Vetrnisatóm eru ekki sýnd til einföldunar.

Niðurstöður NMR mælinga fyrir **2a** eru teknar saman í töflu 1. Hliðrunargildi **2** og Cp^*TiCl_3 eru einnig í töflunni til samanburðar. Eins og við er að búast breytast hliðrunargildin ekki mikið miðað við **2**, nema fyrir OH hópinn. Hliðrunargildi Cp^* hópsins hefur hins vegar breyst nokkuð miðað við Cp^*TiCl_3 , enda tapar Ti tveimur klóratómum og tengist í staðinn súrefni. Athyglisvert er að sjá hvernig SiMe_3 hóparnir tveir á $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ eru ekki lengur jafngildir í **2a** eins og í **2**, en þeir geta aldrei verið í sama efnafræðilega umhverfi.

Massagreining fékkst af **2a**, sem þó var ófullkomin að því leyti að sameindarjónin (M^+) sást ekki. Niðurbrotsjónirnar og samsætumynstur toppa þeirra benda sterklega til niðurbrots **2a**. Helstu mæligildi voru: m/z (70 eV) = 908,2 (M^+ , 0%); 874,8 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, 12%); 835,8 ($\text{M}^+ - 2\text{HCl}$, 100%); 820,9 ($\text{M}^+ - 2\text{HCl} - \text{CH}_3$, 52%); 754,8 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_5 - \text{H}_2\text{O}$, 35%). m/z reiknað: 908.2128.

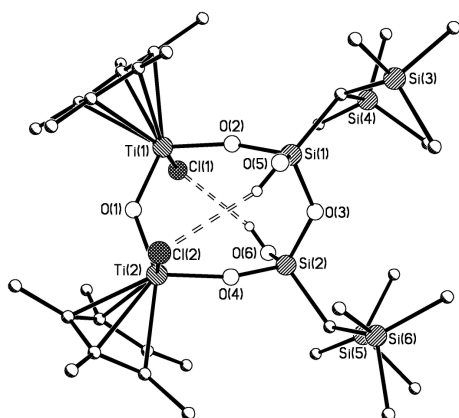
2.3. Kristallagreining og skammtafræðilegir reikningar

Einkristallar af **2a** voru ræktaðir í hexani og sendir erlendis til greiningar. Efnið kristallast í einhalla (monoclinic) einingarsellu í rúmgrúpunni $\text{P2}(1)/n$, og inniheldur hver sellu fjórar sameindir. Á myndum 4 og 5 má sjá einingarselluna og staka sameind. Valdar byggingastærðir má sjá í töflu 2.

Öll atóm í sameindinni eru í fjórflötungslaga umhverfi og eru hornin eftir því, með frávikum sem má skýra með rúmfræðilegum áhrifum nálæggra sethópa.

Tafla 1. NMR hliðrunargildi [ppm] og kúplingsfastar [Hz] fyrir **2a**, **2** og Cp*TiCl₃. Öll sýnin voru mæld í CDCl₃ við 25°.

Kjarni	Hópur	2a	2	Cp*TiCl ₃
¹ H-NMR	SiCH ₃	0.11 / 0.16 ² J _{H-²⁹Si} = 6.4 / 6.4	0.12 ² J _{H-²⁹Si} = 6.4	
	CH(SiMe ₃) ₂	-0.53 ² J _{H-²⁹SiMe₃} = 9.9 ² J _{H-²⁹Si_{cyclic}} = 13.2	-0.51 ² J _{H-²⁹SiMe₃} = 9.5 ² J _{H-²⁹Si_{cyclic}} = 13.0	
	OH	3.59	6.63	
	Cp-CH ₃	2.16		2.38
¹³ C-NMR	SiCH ₃	2.4 / 2.7	2.6	
	CH(SiMe ₃) ₂	3.7	4.2	
	C ₅ Me ₅	129.1		137.9
	C ₅ -(CH ₃) ₅	12.5		14.5
²⁹ Si-NMR	Si _{cyclic}	-51.9	-49.3	
	SiMe ₃	-0.7 / 0.6	-0.4	

**Mynd 5.** Bygging **2a**. Vetrnisatóm á alkyl hópum eru ekki sýnd til einföldunnar.

Undantekning eru hornin um súrefni, sem eru á bilinu 131 – 161°. Þetta má hugsanlega skýra með víxlverkun frjálsra rafeindapara (e. lone pair) súrefnisatómsins við auð d-svigrúm á titani og kísli, eins og þekktist í til dæmis siloxönum [10]. Sambærilegt fyrirbæri sést einnig í kristallgreiningu **2** [7]. Grunnhringurinn er þar af leiðandi ekki kórónulaga eins og algengast er fyrir átthringi heldur líkari flötum hring sem búið er að snúa upp á.

Vetrnisatómin á silanól hópunum vísa inn í hringinn á átt að klór, sem bendir til veikra tengja á milli þeirra. Vert er að benda á að í hvarfefni **2** hafa OH hóparnir allir áslæga stöðu en í **2a** liggur O(5)H hópurinn fyrir

Tafla 2. Valdar tengjalengdir (Å), tengjahorn (°) og tvíflatarhorn (°) fyrir **2a**. Övissumörk eru sýnd í sviga aftan við tölugildi.

	Mæld gildi	B3LYP/3-21G
<i>d</i> (Ti–O(Ti))	1,8085(12) - 1,8234(12)	1,814
<i>d</i> (Ti–O(Si))	1,8089(11) - 1,8178(12)	1,773 - 1,774
<i>d</i> (Ti–Cl)	2,2937(5) - 2,3012(5)	2,356
<i>d</i> (Ti–C(cp))	2,324(14) - 2,395(17)	2,350 - 2,410
<i>d</i> (Si–O(Ti))	1,6369(11) - 1,6392(11)	1,706 - 1,707
<i>d</i> (Si–O(Si))	1,6382(12) - 1,6386(11)	1,686 - 1,687
<i>d</i> (Si–O(H))	1,6280(12) - 1,6324(12)	1,682 - 1,683
<i>d</i> (Si–C)	1,8446(16) - 1,8485(16)	1,863
<i>d</i> (Cl...H)	2,52 - 2,59	2,365
∠(Ti–O–Ti)	141,71(6)	137,09
∠(O–Ti–O)	104,15(5) - 105,78(5)	103,87 - 103,89
∠(Ti–O–Si)	156,60(8) - 161,27(8)	168,59 - 168,65
∠(O–Si–O)	106,98(6) - 107,05(6)	103,92 - 103,94
∠(Si–O–Si)	131,52(7)	135,07
∠(O–Ti–Cl)	100,62(4) - 102,87(4)	101,43 - 101,50
∠(O–Si–O(H))	108,91(6) - 110,11(6)	107,34 - 110,24
∠(O–Si–C)	110,57(7) - 111,68(7)	112,13 - 113,15
φ(Ti–O–Ti–O)	11,44(12) - 21,83(12)	19,10 - 19,11
φ(Si–O–Si–O)	33,66(11) - 36,79(11)	28,57 - 28,48
φ(Ti–O–Si–O)	81,4(2) - 86,62(19)	78,71 - 79,10
φ(Si–O–Ti–O)	18,4(2) - 19,0(2)	14,76 - 15,16

framan plan Si(1)O(3)Si(2) atóma en O(6)H hópurinn bak við það. Þó fátt sé vitað um hvarfgang, er þó ljóst

að sexhringur **2** hefur rofnað og snúningur orðið um Si–O tengi milli Si(1) og Si(2) áður en hringlokun og myndun **2a** átti sér stað. Tengjalengdir eru í samræmi við það sem búast má við út frá svipuðum efnasamböndum [4, 7, 11].

Bygging sameindarinnar í gasfasa var reiknuð skammtafræðilega með DFT aðferðinni, fellinu B3LYP og grunninum 3-21G, og bar reikningunum ágætlega saman við mældu bygginguna (tafla 2). Tengjahorn og tengjalengdir í reiknuðu byggingunni eru þó almennt stærri en í þeirri mældu, enda er ekki gert ráð fyrir pökkunarhrifum og millisameindakröftum í reikningunum. Einnig má sjá að hringurinn er sveigjanlegri í gasfasa en í kristalli. Það lýsir sér í breyttum gildum fyrir tvíflatarhornin og örlítið smærri hornum um Ti og Si. Fjarlægðin á milli Cl og silanól hópsins er einnig mun styttri. Vert er að taka fram að grunnurinn sem notaður var er fremur einfaldur, en sökum stærðar sameindarinnar er erfitt að framkvæma reikninga með betri grunni.

3. Samantekt og horfur

Niðurstöður efnahvarfsins voru mjög óvæntar. Ekki hafði verið búist við að stöðugur siloxan sexhringur gæti rofnað við svo mildar aðstæður og stækkað í átthring. Til að útskýra af hverju fyrirhugað adamantanlaga títanasiloxankomplex myndaðist ekki má leiða líkur að því að miklar fjarlægðir milli súrefnisatómanna í **2** komi í veg fyrir að lítið títan atóm geti myndað brú á milli þeirra og hvarfið leiti því annarra leiða. Til að sannreyna þessa kenningu er fyrirhugað að hvarfa Cp*ZrCl₃ og Cp*HfCl₃ við **2**, en talið er að stærri atóm eigi meiri möguleika á að tengjast öllum þremur súrefnisatómunum í einu. Einnig stendur til að smíða nokkrar afleiður af **2a** með því að skipta út klór- og/eða hydroxyhlópunum.

Þakkarorð

Þakkir fá Dr. Sigríður Jónsdóttir, sem annaðist mælingar á 400 MHz NMR tæki Raunvísindastofnunar, Ragnar Björnsson fyrir skammtafræðilega reikninga og Dr. Már Björgvinsson fyrir leyfi til að nota efni í hans eigu. Einnig fá þakkir Dr. Alexander Rothenberger fyrir kristallagreiningu og Dieter Müller fyrir massamælingar. Þessir tveir síðastnefndu starfa við háskólann í Karlsruhe, Þýskalandi.

Heimildir

- [1] Y. Qian et al. *Chem. rev.* **2003**, 103, 2633 - 2690.
- [2] I. Bytschkov, S. Doye. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935 - 946.
- [3] P.I. Gudnason. *Kísilinnihaldandi sexhringir*. MS ritgerð, Háskóli Íslands, Reykjavík 2003.
- [4] I. Arnason, P.I. Gudnason, D. Fenske. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 951 - 954.
- [5] N. Wilberg, G. Wagner. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1455 - 1466.
- [6] C. Ackerhans, H.W. Roesky et al. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3766 - 3773.
- [7] C. Ackerhans, H.W. Roesky et al. *Organometallics.* **2002**, 21, 3671 - 3674.
- [8] H. Lindemann, M. Schneider et al. *Organometallics.* **2002**, 21, 3009 - 3017.
- [9] J.-O. Nolte, M. Schneider et al. *Organometallics.* **2003**, 22, 1010 - 1017.
- [10] C. Elschenbroich. *Organometallics*, 3. útgáfa, Wiley - VCH: Þýskaland, 2006.
- [11] M. Björgvinsson et al. *J. of Organometallic Chem.* **1997**, 544, 207 - 215.

Summary: With the purpose to synthesize an adamantane shaped titanium-silicon complex, a six-membered siloxane ring **2** was reacted with Cp*TiCl₃ under experimental conditions that had been used to prepare similar compounds. The outcome was a surprise, the product turned out to be an eight-membered ring where two Cp*TiCl units had replaced a (Me₃Si)₂CHSiOH moiety from the siloxane ring. The compound was analysed using NMR, MS and X-ray crystallography. It crystallizes in the monoclinic P2(1)/n space group and contains four molecules per unit cell. The ring is forced to adapt itself to rather large angles around the oxygen atoms which causes it to twist. The gas phase structure was calculated and the calculations are in good agreement with the experimental structure.

Um höfundana: Ingvar Helgi Árnason er prófessor í ólífrænni efnafræði við Háskóla Íslands.

Ester Eyjólfsdóttir hefur lokið meistaranámi í ólífrænni efnafræði við Háskóla Íslands.

Raunvísindastofnun Háskólans
Dunhaga 3, IS-107 Reykjavík
ingvara@raunvis.hi.is

Móttækin: 1. apríl 2008