

**ALKİN BİRİMLİ PİRİDİL LİGANTLARI İÇEREN BAZI DİNÜKLEER
METAL KARBONİLLERİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA
YÖNTEMLERİYLE YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Sultan ERKAN KARİPER
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2016**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALKİN BİRİMLİ PİRİDİL LİGANTLARI İÇEREN BAZI
DİNÜKLEER METAL KARBONİLLERİN KUANTUM KİMYASAL
HESAPLAMA YÖNTEMLERİYLE YAPISAL, SPEKTROSKOPİK
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Sultan ERKAN KARİPER
(201292052013)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

**SİVAS
ŞUBAT 2016**

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sultan ERKAN KARİPER, 2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Metal Karboniller	1
1.2 Metal Karbonil Türevleri	2
1.3 Metal Karbonillerde Bağlanma	4
1.4 Titreşim Spektrumları	8
1.5 NMR Spektrumları	10
1.6 Organometalik Katalizörler	11
1.6.1 Homojen kataliz	12
1.6.2 Heterojen kataliz	14
1.7 Fiziksel Özellikleri	15
1.8 Kimyasal Özellikleri	16
1.8.1 Ligand değiştirme tepkimeleri	16
1.8.2 Metalik sodyum ile tepkimesi	16
1.8.3 Sodyum hidroksit ile tepkimesi	17
1.8.4 Halojenler ile tepkimesi	17
1.8.5 Hidrojenler ile tepkimesi	17
1.8.6 Nitrik oksit ile tepkimesi	18
1.9 Karbonil Komplekslerinin Sentezi	18
1.9.1 Doğrudan sentez	18
1.9.2 İndirgeyerek karbonilleme	19
1.9.3 Demir pentakarbonilden mononükleer karbonillerin hazırlanması	20
1.9.4 Mononükleer karbonillerden dinükleer karbonillerin hazırlanması	21
1.9.5 Tuz metatezi ile sentez	21
1.9.6 İki çekirdekli metal karbonil komplekslerinin sentezi	21
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	23
2.1 Schrödinger Denklemi	23
2.1.1 Moleküler Hamiltonian	24
2.1.2 Atomik birimler	25
2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	26
2.3 Dalga fonksiyonları üzerindeki sınırlamalar	27
2.4 Hartree-Fock Yöntemi	27

2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teori	30
2.5.1 Hibrit Fonksiyonelleri	33
2.6 Temel Setler	34
2.6.1 Minimal temel setler	35
2.6.2 Yarılmış (split) değerlik temel setleri.....	35
2.6.3 Polarize temel setler	36
2.6.4 Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler	37
2.6.5 Yüksek açısıl momentumlu temel setler.....	37
3. AMAÇ	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Yöntem ve Temel Set Belirleme	41
4.2 Optimize Yapılar	48
4.3 Termodinamik Parametreler.....	54
4.4 Yapısal Parametreler	60
4.5 Titreşim Spektrumları	69
4.6 NMR Spektrumları	74
4.7 UV-VIS Spektrumları	90
4.8 NLO özellikleri	103
4.9 Elektronik Yapı Tanımlayıcıları	113
4.9.1 HOMO ve LUMO	116
4.9.2 Enerji boşluğu (ΔE)	117
4.9.3 Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (μ)	117
4.9.4 Elektrofilisite (ω) ve nükleofilisite (ϵ) indeksi.....	118
4.9.5 Dipol moment (DM)	118
5. SONUÇLAR	120
6. KAYNAKLAR	122

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

ALKİN BİRİMLİ PİRİDİL LİGANTLARI İÇEREN BAZI DİNÜKLEER METAL KARBONİLLERİN KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİYLE YAPISAL, SPEKTROSKOPİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sultan ERKAN KARİPER

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2016, 130+xv sayfa

Geçiş metal karbonil kompleksleri, lüminesans ve elektron transfer tepkimelerinde ilgi çekmeleri nedeniyle yaygın bir şekilde çalışılır. Metal karbonil kompleksleri katalitik işlemlerde katalizörler olarak ve tıbbi uygulamalarda koenzim, antioksidan ve antikanser ajanlar olarak kullanılır. Metal karbonil komplekslerinin katalitik, antioksidan ve antikanser aktiviteleri moleküler yapılarına bağlıdır. Bu nedenle, metal karbonilllerin yapılarının belirlenmesi kimyada önemli bir rol oynar. Alkin birimleri çoğu dönüşümlere ve ilginç özelliklere sahip olması nedeniyle çok yönlü fonksiyonel gruplardır. Alkin birimleri ve ligandların varlığıyla aynı molekülde iki ya da daha fazla metal merkezler bir arada tutulabilir. Alkin birimli piridil köprü ligandlar dinükleer komplekslerin oluşturulmasında yaygın olarak kullanılır. Bu kompleksler uzun π konjugasyonuna sahip olmaları nedeniyle doğrusal olmayan optik materyal olarak

hizmet verir. Orbital, optik ve yapısal özellikler modern hesaplamalı simülasyon metodları yardımıyla hesaplanabilir.

Bu çalışmada, öncelikle gaz fazda HF, DFT(B3LYP) ve MPn (n=2,3) metodları ile LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri kullanılarak $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin optimize geometrileri elde edildi. Hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki korelasyona göre en uygun seviye B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) olarak belirlendi. $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$ (M=W, Mo, Cr, L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃ ve (P(OPh)₃ L'=DPA, DPB, BPEB) için tüm hesaplamalar B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede yapıldı. Komplekslerin cis ve trans izomerlerinin toplam elektronik ve termal enerjileri, entalpileri ve toplam serbest enerjileri hesaplandı. Tüm kompleksler için yapısal parametreler elde edildi. IR, NMR ve UV-VIS spektrumaları ile optimize yapıların uygunluğu desteklendi. Komplekslerin literatürde mevcut olmayan bağ gerilme frekansları, ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri ve UV-VIS spektrumları elde edildi. Tüm komplekslerin polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) değerleri doğrusal olmayan optik özellikler için hesaplandı. Optimize yapılardan en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), mutlak sertlik (η), mutlak yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilitite indeksi (ω), nükleofilitite indeksi (ϵ) ve dipol moment (DM) hesaplandı.

Sonuç olarak, $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları deneysel değerler ile uyumludur. Termodinamik parametrelere göre, cis izomerlerin trans izomerlerden daha kararlı olduğu bulundu. Hesaplanan bağ gerilme frekansları, ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri ve UV-VIS spektrumları deneysel verilerle uyumu dikkate alınarak $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ [L=CO, PPh₃, P(OPh)₃] ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃] komplekslerine etiketlendi. Hesaplamalardan elde edilen polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) değerlerine göre tüm kompleksler optik materyal olarak kullanılabileceği öngörüldü. Ek olarak, komplekslerin NLO özellikleri en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), mutlak sertlik (η), mutlak yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal

potansiyel (μ), elektrofilisite indeksi (ω), nükleofilisite indeksi (ϵ) ve dipol moment (DM) ile ilişkilendirildi.

Anahtar kelimeler: Alkin birimli piridil ligandları, Dinükleer metal karboniller, Hesaplamalı kimya



ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME DINUCLEAR METAL CARBONYLS CONTAINING PYRIDYL LIGANDS WITH ALKYNE UNIT BY USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Sultan ERKAN KARIPER

Ph.D. Thesis

Chemistry Department

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2016, 130+xv pages

Transition metal carbonyl complexes are widely studied because of attracting attention in luminescence and electron transfer reactions. Metal carbonyl complexes are used as catalyst in catalytic processes and as coenzyme, the antioxidant and anticancer in medical applications. Catalytic, antioxidant and anticancer activities of metal carbonyl complexes are dependent on their molecular structure. Therefore, determination of metal carbonyl structures has an important role in chemistry. Alkyne units are versatile functional groups that cause many transformations and have interesting properties. Two or more metal centers could be held in the same molecule with the presence of alkyne units and ligands. Pyridyl bridging ligands formed by the combination of the alkyne entity have been widely used for the construction of dinuclear complexes. This complexes may serve as nonlinear optical materials because they have a long π conjugation. Orbital, optical and structural properties can be calculated with the help of modern computational simulation methods.

In this study, firstly optimized geometries of $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ and $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ complexes were obtained using HF, DFT(B3LYP) and MPn (n=2,3) methods with LANL2DZ and LANL2DZ/6-31G(d) basis sets in gas phase. The most suitable level were found to be B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) according to

correlation of calculated and experimental data. All calculations for the $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-L}')$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$, $\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 ve P(OPh)_3 $\text{L}'=\text{DPA}$, DPB , BPEB) were performed with the B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) level. Total electronic and thermal energy, enthalpy and total free energy of cis and trans isomers of the complexes were calculated. The structural parameters were obtained for all complexes. Compatibility of the optimized structures was supported with IR, NMR and UV-VIS spectrum. The bond stretching frequencies, ^1H -NMR chemical shift values and UV-VIS spectra are predicted for complexes that some of their experimental data are not available in the literature. Polarizability (α), anisotropic polarizability ($\Delta\alpha$) and the first hyperpolarizability (β_0) values of all complexes were calculated for nonlinear optical properties (NLO). HOMO energy (E_{HOMO}), LUMO energy (E_{LUMO}), LUMO-HOMO energy gap (ΔE), hardness (η), softness (σ), electronegativity (χ), chemical potential (μ), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ϵ) and dipole moment (DM) were calculated from optimized structures.

As a result of these studies, bond lengths and bond angles obtained from calculations for $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ and $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ complexes were found to be agreement with the experimental values. According to thermodynamical parameters, cis isomers were more stable than trans isomers. Calculated bond stretching frequencies, ^1H -NMR chemical shift values and UV-VIS spectra were labelled to $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PPh_3 , P(OPh)_3] and $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3] according to consistent with the experimental values. IR, NMR and UV-VIS spectra of the other complexes were predicted. According to polarizability (α), anisotropic polarizability ($\Delta\alpha$) and the first hyperpolarizability (β_0) values obtained from calculations, all complexes are used as optical material. In addition, NLO properties of complexes were associated with HOMO energy (E_{HOMO}), LUMO energy (E_{LUMO}), LUMO-HOMO energy gap (ΔE), the hardness (η), softness (σ), electronegativity (χ), chemical potential (μ), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ϵ) and dipole moment (DM).

Keywords: Pyridyl ligands with alkyne unit, Dinuclear metal carbonyls, Computational chemistry

TEŞEKKÜR

Tez boyunca emeğini esirgemeyen, bilgi ve birikimleri ile yaptığı katkılardan dolayı Danışmanım Yrd. Doç. Dr. Duran Karakaş'a,

Üzerimde çok emekleri olan babam Garip Erkan annem Ayşe Erkan kardeşlerim Serkan Erkan ile Fatma Erkan ablam Sinem Eker'e

Varlıkları ile yüreğime ışık saçan yeğenlerim Diyar ve Hira Eker, Doğukan, Batıkan ve Eyşan Erkan'a

Sabır ve özveri ile yardımlarını esirgemeyen eşim Engin Kariper'e

Canıma can katan ve gülümsemesi ile bana güç veren kızım ELVİN'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	Bazı uç ve köprü karbonil komplekslerinin yapıları.....	2
Şekil 1.2	Bazı tek ve çok çekirdekli metal karbonil türevleri.....	3
Şekil 1.3	Karbonil ligandının moleküler orbital enerji diyagramı.....	5
Şekil 1.4	Metal karbonil bağlanmasında σ ve π bağının oluşumu.....	6
Şekil 3.1	Alkin birimli piridil ligandlı iki çekirdekli metal karbonil kompleksleri.....	39
Şekil 4.1	(a) $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve (b) $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilen optimize geometrileri (Açıklık için hidrojen atomları gösterilmedi).....	42
Şekil 4.2	$[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin cis izomerlerinin optimize yapıları.....	49
Şekil 4.3	$[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.....	50
Şekil 4.4	$[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin cis izomerlerinin optimize yapıları.....	51
Şekil 4.5	$[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.....	52
Şekil 4.6	$[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin cis izomerlerinin optimize yapıları.....	53
Şekil 4.7	$[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.....	54
Şekil 4.8	$[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, ($M=W$, Mo , Cr , $L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.....	76
Şekil 4.9	$[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$, ($M=W$, Mo , Cr , $L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.....	77
Şekil 4.10	$[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$, ($M=W$, Mo , Cr , $L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.....	78
Şekil 4.11a)	$[(CO)_5W]_2(\mu-DPB)$ ve b) $[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin TD-DFT (B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları..	91
Şekil 4.12a)	$[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPB)$ ve b) $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ komplekslerinin TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları.....	91
Şekil 4.13a)	$[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ b) $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ ve c) $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları.....	91
Şekil 4.14	$[(CO)_5W]_2(\mu-DPB)$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.....	91
Şekil 4.15	$[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPB)$ kompleksi için LUMO+1, LUMO, HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin kontur diyagramları	93
Şekil 4.16	$[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ kompleksi için LUMO+4, LUMO, HOMO, HOMO-3 ve HOMO-18 orbitallerinin kontur diyagramları.....	94
Şekil 4.17	$[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.....	95
Şekil 4.18	$[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.....	96
Şekil 4.19	$[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksi için LUMO, HOMO ve	

HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.....	97
Şekil 4.20 [(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB) kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.....	98
Şekil 4.21 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilitenin (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	107
Şekil 4.22 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilitenin (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	109
Şekil 4.23 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilitenin (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	111



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Bazı ikili karbonil kompleksleri.....	1
Çizelge 1.2 Bazı metal karbonil türevleri.....	3
Çizelge 1.3 Karbonil komplekslerinde IR de gözlenmesi beklenen C-O band sayısı...	10
Çizelge 1.4 Bazı organometalik komplekslerin ¹ H kimyasal kayma değerleri.....	11
Çizelge 4.1 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB) kompleksi için HF yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	43
Çizelge 4.2 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB) kompleksi için DFT/B3LYP yöntemi LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)	44
Çizelge 4.3 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB) kompleksi için HF yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	45
Çizelge 4.4 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB) kompleksi için DFT/B3LYP yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	46
Çizelge 4.5 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB) kompleksi için HF ve B3LYP yöntemleri ve iki temel set ile hesaplanan yapı parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları.....	47
Çizelge 4.6 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB) kompleksi için HF ve B3LYP yöntemleri ve iki temel set ile hesaplanan yapı parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları.....	47
Çizelge 4.7 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-DPA) tipi kompleksler için termodinamik parametreler....	55
Çizelge 4.8 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-DPB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler...	56
Çizelge 4.9 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-BPEB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler..	56
Çizelge 4.10 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-DPA) tipi kompleksler için termodinamik parametreler..	57
Çizelge 4.11 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-DPB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler..	57
Çizelge 4.12 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-BPEB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler.....	58
Çizelge 4.13 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-DPA) tipi kompleksler için termodinamik parametreler.....	58
Çizelge 4.14 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-DPB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler.....	59
Çizelge 4.15 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-BPEB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler.....	59
Çizelge 4.16 [(CO) ₅ W] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	61
Çizelge 4.17 [(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	61
Çizelge 4.18 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	62
Çizelge 4.19 [(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları	

(Å) ve bağ açıları (°).....	62
Çizelge 4.20 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	63
Çizelge 4.21 [(CO) ₅ Mo] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	63
Çizelge 4.22 [(CO) ₄ PMe ₃ Mo] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	64
Çizelge 4.23 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ Mo] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	64
Çizelge 4.24 [(CO) ₄ PPh ₃ Mo] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	65
Çizelge 4.25 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ Mo] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	65
Çizelge 4.26 [(CO) ₅ Cr] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	66
Çizelge 4.27 [(CO) ₄ PMe ₃ Cr] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	66
Çizelge 4.28 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ Cr] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	67
Çizelge 4.29 [(CO) ₄ PPh ₃ Cr] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	67
Çizelge 4.30 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ Cr] ₂ (μ-L) (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	68
Çizelge 4.31 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-DPA), [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-DPB) ve [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-BPEB) [L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃] komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm ⁻¹).....	71
Çizelge 4.32 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-DPA), [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-DPB) ve [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-BPEB) [L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃] komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm ⁻¹).....	72
Çizelge 4.33 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-DPA), [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-DPB) ve [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-BPEB) [L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃] komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm ⁻¹).....	73
Çizelge 4.34 [(CO) ₅ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	79
Çizelge 4.35 [(CO) ₅ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	79

Çizelge 4.36 [(CO) ₄ PMe ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	80
Çizelge 4.37 [(CO) ₄ PMe ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	81
Çizelge 4.38 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	82
Çizelge 4.39 [(CO) ₄ P(OMe) ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	83
Çizelge 4.40 [(CO) ₄ PPh ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	84
Çizelge 4.41 [(CO) ₄ PPh ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	85
Çizelge 4.42 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	86
Çizelge 4.43 [(CO) ₄ P(OPh) ₃ M] ₂ (μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm).....	87
Çizelge 4.44 Çalışılan komplekslerin asetonda TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan elektronik spektrumundaki ana bandlar, hesaplanan ve denel geçiş dalga boyları (nm), osilatör kuvvetleri (f), bandları oluşturan en yüksek katsayılı elektronik geçişler ve geçiş katsayıları.....	92
Çizelge 4.45 Çalışılan komplekslerin asetonda TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan orbitallerin ve geçişlerin türleri.....	99
Çizelge 4.46 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-L') tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f).....	100
Çizelge 4.47 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-L') tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f).....	101
Çizelge 4.48 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-L') tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f).....	102
Çizelge 4.49 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilite (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	106
Çizelge 4.50 [(CO) ₄ LMo] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilite (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	108
Çizelge 4.51 [(CO) ₄ LCr] ₂ (μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizebilite (α), anizotropik polarizebilite (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β ₀).....	110
Çizelge 4.52 [(CO) ₄ LW] ₂ (μ-L') (L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃ , L'=DPA,	

DPB, BPEB) tipi kompleksler için incelen elektronik yapı tanımlayıcıları.....	114
Çizelge 4.53 $[(CO)_4LMo]_2(\mu-L')$ (L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃ , L'=DPA, DPB, BPEB) tipi kompleksler için incelen elektronik yapı tanımlayıcıları.....	115
Çizelge 4.54 $[(CO)_4LCr]_2(\mu-L')$ (L=CO, PMe ₃ , P(OMe) ₃ , PPh ₃ , P(OPh) ₃ , L'=DPA, DPB, BPEB) tipi kompleksler için incelen elektronik yapı tanımlayıcıları.....	115



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SCF	Öz Uyumlu Alan Yöntemi
MP	Moller-Plesset Perturbasyon Teori
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teori
STO	Slater tipi orbitaller
GTO	Gaussian tipi orbitaller
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 double ζ
GEN	For general basis
ρ	Elektron yoğunluğu
ϵ	Dielektirik sabiti
r_s	Yoğunluk parametresi
ζ	Spin polarizasyonu
$\sigma_v(i)$	Spin fonksiyonu
H	Hamiltonian İşlemcisi
c	Işık hızı, 3×10^{-8} m/s
k	Bağ kuvvet sabiti, SI da N/m, CGS de dyn/cm
μ	İndirgenmiş kütle
v	Bağ titreşim frekansı
Ψ	Dalga fonsiyonu
∇	Laplace işlemcisi

1. GİRİŞ

1.1 Metal Karboniller

Karbonun en iyi bilinen iki oksidi karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂), daha az bilinen oksidi ise karbon suboksitdir (C₃O₂). CO, CO₂ ve C₃O₂ de C-O bağ uzunlukları sırasıyla 1.13, 1.16 ve 1.16 Å dır. Bu değerler CO nun üçlü bağ ve diğer oksitlerin ikili bağ uzunlukları ile uyum içindedir. CO nun bağ uzunluğuna uygun olarak bağ kuvvet sabiti 1860 N/m ve bağ gerilme frekansı 2145 cm⁻¹ dir. CO çok zayıf Brönsted bazı ve yok sayılabilecek Lewis asitliğine sahiptir. CO₂ ligant olarak önemsiz olmasına rağmen CO düşük değerlikli metal atomlarına karşı iyi bir ligand olarak davranır. İyi bilinen toksitesi bu davranışın bir sonucudur. Hemoglobindeki demir atomuna bağlanarak O₂ bağlanmasını engeller ve zehirlenmeye neden olur [1].

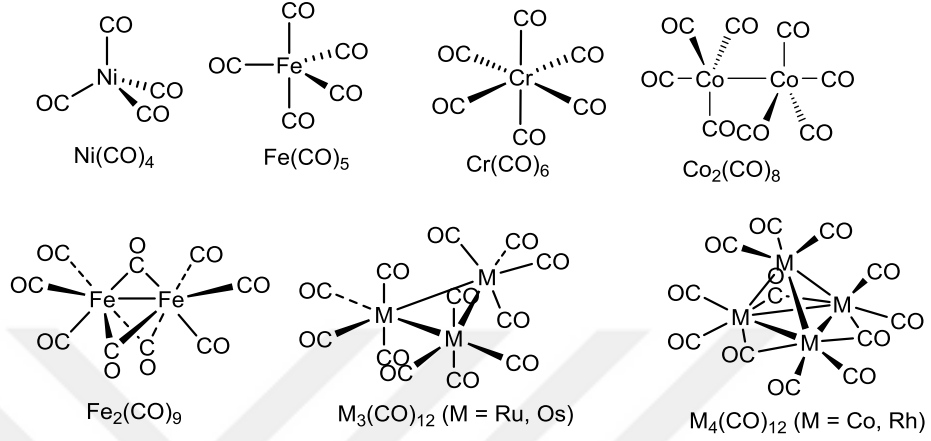
CO grubunun ligand olarak bağlandığı geçiş metal komplekslerine metal karboniller denir. CO geçiş metallerinin çoğu ile kompleks oluşturur ve organometalik kimyada en sık karşılaşılan bir liganttır. Sadece metal ve karbonilden oluşan komplekslere ikili karbonil kompleksleri denir. İkili karbonil kompleksleri tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki grupta toplanır. Bazı ikili karbonil kompleksleri Çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Bazı ikili karbonil kompleksleri

Tek çekirdekli	İki çekirdekli	Üç çekirdekli	Dört çekirdekli
Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₈	Te ₃ (CO) ₁₂	Co ₄ (CO) ₁₂
Mo(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₈	Fe ₃ (CO) ₁₂	Rh ₄ (CO) ₁₂
W(CO) ₆	Fe ₂ (CO) ₈	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ir ₄ (CO) ₁₂
Fe(CO) ₅	Co ₂ (CO) ₈	Os ₃ (CO) ₁₂	
Ru(CO) ₅	Rh ₂ (CO) ₈		
Os(CO) ₅	Ir ₂ (CO) ₈		
Ni(CO) ₄			

Metal karbonil kompleksleri karbonil ligandının bağlanma şekline göre farklı geometrili yapılar oluşturabilirler. Karbonil ligandı tek bir metale bağlanabildiği gibi iki ya da üç metale aynı anda bağlanabilmektedir. Karbonilin tek bir metale bağlı olduğu yapılara uç (terminal) karboniller, birden çok merkezi atoma bağlandığı yapılara ise köprü

karboniller denir. Tek çekirdekli karbonil komplekslerinde CO sadece uç bağlanma yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç (terminal) ve/veya köprü bağlanma yapmaktadır [2]. Bazı tek çekirdekli ve çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları Şekil 1.1 de verilmiştir.



Şekil 1.1 Bazı uç ve köprü karbonil komplekslerinin yapıları.

Şekil 1.1 de görüldüğü gibi Ni(CO)_4 , Fe(CO)_5 ve Cr(CO)_6 tek çekirdekli karbonil kompleksleridir. Bu kompleksler için geometriler sırasıyla tetrahedral, üçgen bipiramidal ve oktahedraldir. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ kompleksinde üç köprü karbonil ve her bir demir atomuna bağlı üç uç karbonil bulunmaktadır. Üç ve dört çekirdekli $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ve $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ gibi komplekslerde M-M bağlarının yanı sıra köprü karbonil grupları da bulunabilir.

1.2 Metal Karbonil Türevleri

Karbonil ligandı ile birlikte başka ligandları içeren karbonil kompleksleri de vardır. Bu komplekslere metal karbonil türevleri denir. Bazı tek ve çok çekirdekli metal karbonil türevleri Çizelge 1.1 de verilmiştir. Bazı tek ve çok çekirdekli metal karbonil türevlerinin geometrik yapıları Şekil 1.2 de verilmiştir.

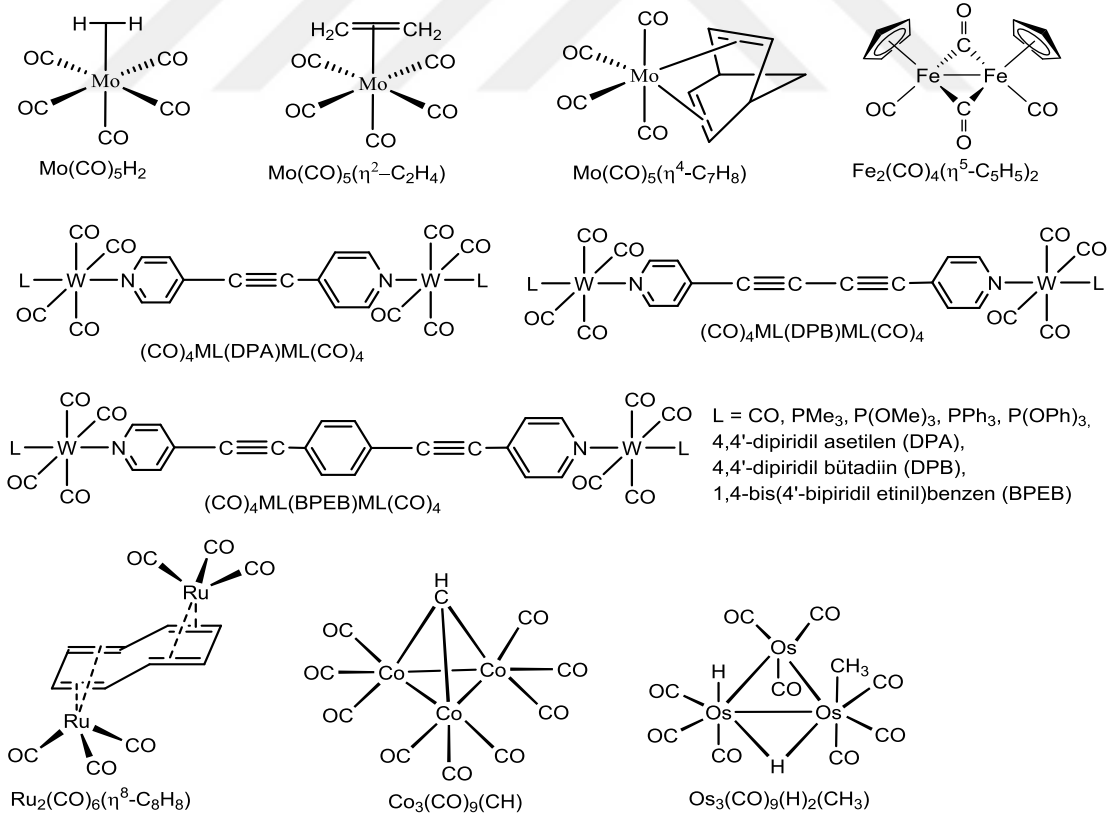
Şekil 1.2 de görüldüğü gibi $\text{Mo(CO)}_5\text{H}_2$ kompleksinde H_2 molekülü bir karbonil kompleksine bağlanmıştır. Bu tür kompleksler ilk kez 1984 yılında Kubas ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Dihidrojen ve geçiş metali arasındaki bağlanmada H_2 nin σ -moleküler orbitaldeki elektronları metalin

uygun boş orbitallerine verilir ve H₂ nin σ* orbitali metalin dolu orbitallerinden elektron alabilir.

Çizelge 1.2 Bazı metal karbonil türevleri

Tek çekirdekli	İki çekirdekli	Üç çekirdekli
Mo(CO) ₅ N ₂	[Fe ₂ (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₄]	Co ₃ (CH)(CO) ₉
Cr(CO) ₅ CS	(CO) ₄ LW(X)WL(CO) ₄ *	Os ₃ (H) ₂ (CH ₃)(CO) ₉
Mn(CO) ₅ CH ₃	Co ₂ (PhC ₂ Ph)(CO) ₆	PtMo ₂ (PPh ₃) ₂ (CO) ₄ (C ₅ H ₅) ₂
Mo(CO) ₅ H ₂	Ru ₂ (CO) ₆ (C ₈ H ₈)	
Cr(CO) ₅ (PPh ₃)	Rh ₂ (C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₂	
Mo(CO) ₅ (η ² -C ₂ H ₄)		
Mo(CO) ₄ [P(OPh) ₃] ₂		
Mo(CO) ₄ (C ₇ H ₈)		
Cr(CO) ₄ (H ₂) ₂		

*X=4,4'-dipiridil asetilen (DPA), 4,4'-dipiridil bütadiin (DPB), 1,4-bis(4'-bipiridil etinil)benzen (BPEB) ve L=CO, PMe₃, PPh₃



Şekil 1.2 Bazı metal karbonil türevlerinin şematik yapıları.

Bu iki etkileşmenin sonucu olarak H-H bağı serbest H_2 ye göre zayıflar ve uzar. Bağlı dihidrojen içeren komplekslerde H-H bağ uzunluğu 82-90 pm iken serbest H_2 de 74 pm civarındadır.

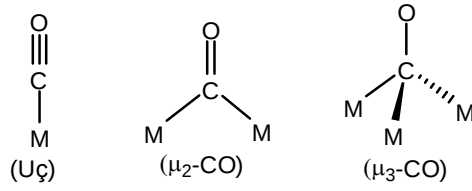
Şekil 1.2 de şematik yapısı verilen $Os_3(H)_2(CH_3)(CO)_9$ kompleksi ise çok çekirdekli metal karbonil türevi hidrür kompleksidir. $Os_3(H)_2(CH_3)(CO)_9$ kompleksinde H^- iyonu bir uç ligand birde köprü ligand olarak bağlanmıştır. H^- en basit ligand olarak göz önüne alınabilir. H^- nin komplekslerine hidrür kompleksleri denir. 1s orbitalindeki iki elektronu metalin uygun simetrik boş değerlik orbitallerine vererek ligand olarak davranır. Köprü bağlanma bir üç merkezli iki elektronlu ($3m, 2e$) bağlanma türüdür. H^- her bir elektronunu bir metale vererek bağlanmıştır.

$[Fe_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4]$ kompleksinde iki karbonil uç, iki karbonil köprü bağlanmıştır. Bu kompleksin cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomeri vardır.

C_2H_4 , C_5H_5 , C_7H_8 ve C_8H_8 ligandları metale farklı şekillerde bağlanarak kompleks oluşturabilmektedir. Şekil 1.2 de C_2H_4 ligandı $\eta^2-C_2H_4$, C_5H_5 ligandı $\eta^5-C_5H_5$, C_7H_8 ligandı $\eta^4-C_7H_8$, C_8H_8 ligandı $\eta^8-C_8H_8$ olarak metale bağlanmaktadır. $(CO)_4LW(X)WL(CO)_4$ tipi kompleksler alkin birimli piridil ligandları içeren iki çekirdekli karbonil türevleridir [3]. Komplekslerde karbonillerin hepsi uç bağlanma yapmıştır. DPA, DPB ve BPEB ile gösterilen ligandlar iki metal atomu arasında köprü işlevi görmektedir. Bu tip komplekslerde alkin birimi çok yönlü bir fonksiyonel gruptur. Alkin birimleri çok faydalı dönüşümlere neden olabilir. Örneğin, katalizde ortak etki için aynı molekülde iki veya daha fazla metal merkezini bir arada tutar. Metal organik polimerler bu ligandları içeren organometalik komplekslerden elde edilebilir. Ayrıca köprülü dinükleer kompleksler metal-metal etkileşimlerini araştırmak için bir model olabilir veya kompleksler doğrusal olmayan optik materyaller (NLO) olarak kullanılabilir [4-11].

1.3 Metal Karbonillerde Bağlanma

Karbonil ligandı geçiş metale çeşitli şekillerde bağlanarak farklı yapılar oluşturabilir. Genel olarak uç ve köprü bağlanma olmak üzere iki şekilde bağlanır. Köprü bağlanan CO iki ya da üç geçiş metale bağlanır. Aşağıdaki ilk bağlanmada C-O bağlantısının bağ derecesi 3, ikincisinde 2, üçüncüsünde ise 1 dir.



Karbonilin bağ derecesi arttıkça bağ kuvvet sabiti artar. Bağ kuvvet sabitinin artması titreşim frekansının artmasına neden olur. Kuvvet sabiti ile titreşim frekansı arasında aşağıdaki eşitlikle verilen bir ilişki vardır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

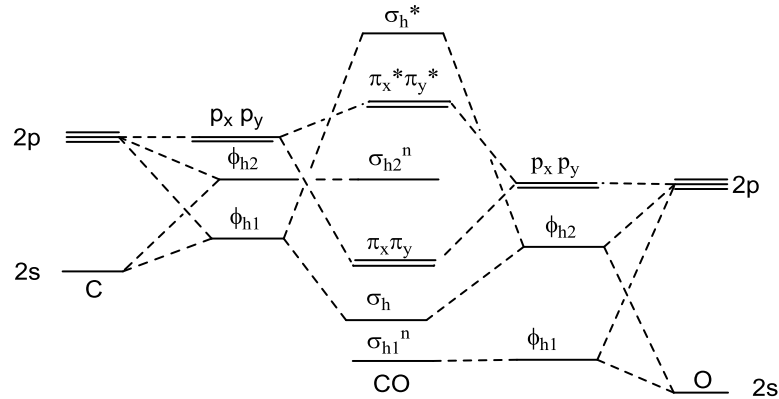
Titreşim (İnfrared ve Raman) spektroskopisinde frekans çoğunlukla dalga sayısı birimi ile ifade edilir. Eşitlikte c ışık hızı, k bağ kuvvet sabiti ve μ indirgenmiş kütledir. Bağ kuvvet sabitinin birimi SI da N/m, CGS de dyn/cm dir. Genellikle bağ kuvvet sabiti için mdyn/A⁰ birimi kullanılır. İndirgenmiş kütle bağıntısı şu şekildedir.

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{1}{N} \quad (1.2)$$

Burada M_1 ve M_2 bağlı elementlerin atom kütleleri ve N Avogadro sayısıdır. Bağ derecesi ile bağ kuvvet sabiti arttığından, $\nu_{\mu 3-CO} < \nu_{\mu 2-CO} < \nu_{u\check{c}-CO}$ yazılabilir. Karbonilin bağlanma türüne göre infrared spektrumlarında gözlenen frekanslar şöyledir [12].

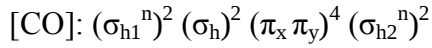
CO bağlanma türü	Uç-CO	μ_2 -CO	μ_3 -CO
Frekans (cm ⁻¹)	1850-2120	1700-1860	1600-1700

Uç bağlanmayı açıklamak için CO molekülünün moleküler orbital enerji diyagramının (MOED) faydalanılabilir. CO için MOED Şekil 1.3 te verilmiştir [13].

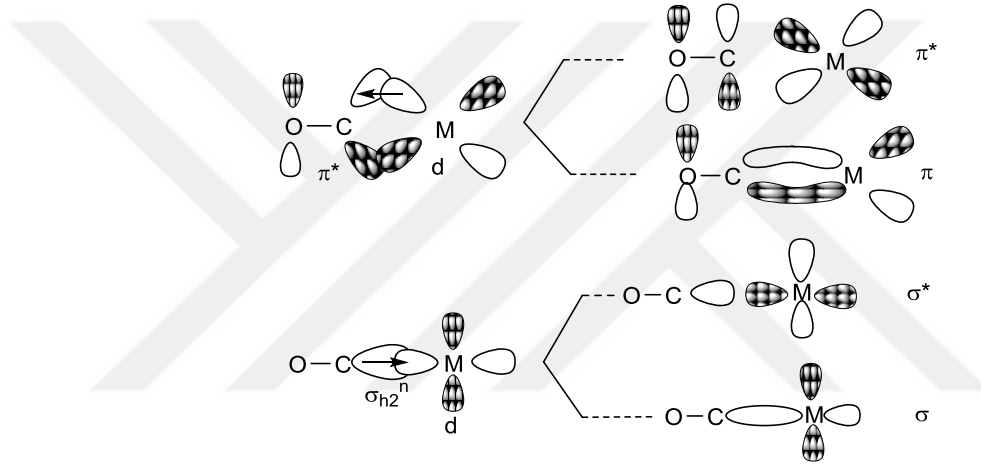


Şekil 1.3 Karbonil ligandının moleküler orbital enerji diyagramı.

Şekil 1.3 te verilen enerji diyagramına göre CO nun elektron konfigürasyonu

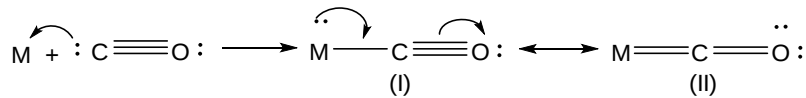


şeklindedir. Konfigürasyonda σ_{h2}^n orbitali, karbon atomunun sp hibrid orbitalidir. CO nun σ vericiliği bu orbitalden kaynaklanır. σ_{h2}^n orbitali ile geçiş metalinin boş d orbitalinin etkileşmesiyle bir bağ ve bir karşı bağ orbitali oluşur. σ_{h2}^n deki elektron çifti bağ moleküler orbitale girerek M-CO σ bağı oluşur. CO molekülü boş π^* moleküler orbitaline merkezi atomdan elektron alarak geri bağlanma yapar. Bu bağlanma ile M-CO bağı π karakteri kazanır. Bu iki bağlanma karşılıklı olarak birbirini kuvvetlendirir. Metal-CO bağlanmasında σ ve π bağı oluşumu Şekil 1.4 teki gibi gösterilebilir.



Şekil 1.4 Metal karbonil bağlanmasında s ve p bağının oluşumu.

Karbonilin uç bağlanması rezonans yöntemi ile aşağıdaki şekilde gösterilir [12].



Rezonans yöntemine göre metal-karbonil bağlanması, (I) ve (II) yapılarının kararlılıkları ölçüsünde katkıda bulunduğu bir melez yapıya tekabül eder.

CO ve metal atomları arasındaki bağlanma deneysel verilerle desteklenebilir. Örneğin İnfrared spektroskopisi ve X-ışınları kristalografisi yöntemlerinden elde edilen verilerden CO nun bağlanma şekli açıklanabilir. IR de serbest C-O gerilme frekansı 2145 cm^{-1} de, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kompleksinde C-O gerilme frekansı 2000 cm^{-1} dir. Bu durum kompleks oluşumunda C-O bağının zayıfladığı anlamına gelir ve önemli ölçüde geri bağlanmanın olduğunu gösterir. CO in hem σ - verici hem de π - alıcı özelliği C-O bağı

zayıflatır. Çünkü verilen σ elektronları bağ moleküler orbitalden verilir, alınan π elektronları ise karşı bağ orbitaline girer. C-O bağının zayıflaması ile bağın uzunluğu artacak gerilme frekansı ise azalacaktır. X-ışınları kristalografisinden elde edilen verilerde, karbon monoksitteki C-O bağ uzunluğu 113 pm iken pek çok karbonil komplekslerinde bu değer 115 pm dir [14].

Bir karbonil kompleksi üzerindeki yük IR de gerilme frekansını oldukça etkiler. İzoelektronik $[V(CO)_6]^-$, $[Cr(CO)_6]$ ve $[Mn(CO)_6]^+$ bileşiklerinde C-O gerilme titreşimleri sırasıyla 1859, 1981, 2001 cm^{-1} de ortaya çıkarken M-C titreşimleri sırasıyla 460, 441 ve 416 cm^{-1} de görülmektedir. Bu üç kompleksten, $[V(CO)_6]^-$ deki merkezi atom çekirdek yükü en az olanıdır. Metalin çekirdek yükünün az olması daha az elektron çekmesine neden olur. Bu nedenle CO in π -alıcı özelliği artar. $[V(CO)_6]^-$ kompleksinde metal üzerindeki negatif formal yük, metalin CO ligandına elektron verme eğilimini artırır. CO elektronları π^* orbitaline girer ve π^* orbitalindeki elektron yoğunluğu artar. Bu da C-O bağ kuvvetini azaltır. C-O bağının kuvvetinin azalması ile M-C bağının kuvveti artar ve bağ uzunluğu azalır, M-C bağ gerilme frekansı artar.

CO ligandı metale tek ucundan bağlanabildiği gibi iki veya daha fazla metal arasında köprü oluşturduğu yapılar da mevcuttur. İki metal atomu arasında köprü oluşturması halinde her iki metal CO in π^* orbitallerine elektron verebilir. CO in π^* orbitallerinde elektron yoğunluğunun artması ile C-O bağı zayıflar. C-O bağının zayıflaması ile CO nun bağ gerilme frekansı azalır. Nötral komplekslerde uç M-CO gerilme frekansı yaklaşık 1850-2120 cm^{-1} iken, μ^2 -M-CO (iki metale köprü karbonil) gerilme frekansı yaklaşık 1700-1860 cm^{-1} aralığındadır.

CS (tiyokarbonil) ve CSe (selenokarbonil) CO ligandına oldukça benzeyen ligandlardır. CS ve CSe serbest halde kararlı olmadıklarından hem ligand olarak kullanıma olanağı yoktur hem de komplekslerinin sentezi CO komplekslerinin sentezine göre oldukça zordur. Bu ligandlar bağlanma yönünden CO ligandı ile oldukça benzerdir. σ -verici ve π -alıcıdır ve tıpkı CO ligandı gibi hem uç hem de köprü bağlanma yaparlar. CS genellikle CO dan daha kuvvetli σ -verici ve π -alıcıdır [15]

CO ligandına benzer bir başka ligand ise PX_3 ($X=F, Cl, Br$) ligandlarıdır. PX_3 ligandları da CO gibi π alıcı bir liganttır. Ancak bir karbonil kompleksinde PX_3 ligandının bulunması kompleksteki CO nun gerilme frekansını etkiler. X in elektronegatifliği arttıkça PX_3 ün geri bağlanması artar ve merkezi atomdan daha fazla elektron çeker. Bu, CO nun geri bağlanmasını azaltır ve CO in bağ gerilme frekansı artar. Örneğin

$\text{Ni(CO)}_3(\text{PF}_3)$ ve $\text{Ni(CO)}_3(\text{PCl}_3)$ komplekslerinde C-O titreşim frekansları sırasıyla, 2110 ve 2103 cm^{-1} dir. İlk komplekste titreşim frekansının yüksektir. Çünkü flor, klordan daha elektronegatiftir.

1.4 Titreşim Spektrumları

Metal karbonillerin geometrilerinin belirlenmesinde IR spektroskopisi oldukça başvurulan bir yöntemdir [16]. Molekülün simetrisine bağlı olarak tayin edilen IR band sayısı ile geometri önerilebilir. IR bandlarının konumu da ligandın uç ya da köprü bağlanma şeklini belirler. Bir metal karbonil kompleksinin titreşim modlarının sayısı grup teorisi ile tespit edilebilir. Molekülün dipol momentinde bir değişim meydana gelir ise titreşim modları IR spektrumunda band verebilir ve gözlenebilecek IR geçişlerinin sayısı tahmin edilebilir [17-19].

Simetri yaklaşımına göre; bir molekülün x, y veya z kartezyen koordinatlarından en az birinin simetrisi ya da bu koordinatların doğrusal bileşimi, titreşim modlarının simetrisi ile aynı ise molekül IR-aktiftir. Başka bir deyişle, titreşim modu ile kartezyen koordinatlar aynı indirgenemez gösterime sahip olmalıdır.

Örneğin $\text{M(CO)}_2\text{L}_2$ formülüne sahip komplekslerde cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomer vardır. cis izomer C_{2v} , trans izomer ise D_{2h} nokta grubundadır. C-O ayırmalı kuvvet alanları yöntemine göre cis izomerin C-O bağ gerilme titreşimlerinin simetri türleri $\text{A}_1 + \text{B}_1$, trans izomerin C-O bağ gerilme titreşimlerinin simetri türleri ise $\text{A}_g + \text{B}_{3u}$ bulunur.

cis izomerin hem A_1 , hem de B_1 simetri türlerine karşılık gelen bağ gerilme titreşimleri IR aktiftir. Aşağıdaki C_{2v} nokta grubunun karakter tablosunda görüldüğü gibi, A_1 indirgenemez gösterimi z kartezyen koordinatı ile aynı simetriye, B_1 titreşim modu ise x kartezyen koordinatı ile aynı simetriye sahiptir. Bu nedenle IR spektrumunda iki tane C-O gerilme titreşimi beklenir.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	x, R_y	yz

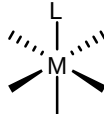
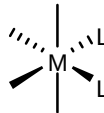
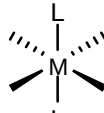
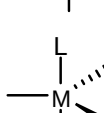
D_{2h} nokta grubundaki trans izomerin A_g simetrisindeki titreşim modu IR aktif değildir. Çünkü x , y veya z kartezyen koordinatları ile aynı simetriye sahip değildir. Ancak B_{3u} simetri modu IR aktiftir, çünkü x ile aynı simetriye sahiptir. Bu nedenle, IR de bir tane C-O gerilme bandı gözlenir.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	I	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Böylece, infrared spektrumu ile cis- ve trans- $ML_2(CO)_2$ komplekslerini ayırt etmek mümkündür. Eğer bir tane C-O gerilme bandı gözlenirse kompleks trans, iki band gözlenirse, kompleks cis yapıdadır.

Bazı metal karbonillerin yapıları ve IR de gözlenmesi beklenen band sayıları arasındaki ilişki Çizelge 1.3 de verilmiştir [12].

Çizelge 1.3 Karbonil komplekslerinde IR de gözlenmesi beklenen CO band sayısı

Formül	Geometri	Nokta Grubu	Simetri türleri	Band Sayısı
$M(CO)_5L$		C_{4v}	$2A_1 + B_1 + E$	3
$cis-M(CO)_4L_2$		C_{2v}	$2A_1 + B_1 + B_2$	4
$trans-M(CO)_4L_2$		D_{4h}	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$	1
$fac-M(CO)_3L_3$		C_{3v}	$A_1 + E$	2
$mer-M(CO)_3L_3$		C_{2v}	$2A_1 + B_2$	3
$ax-M(CO)_4L$		C_{3v}	$2A_1 + E$	3
$eq-M(CO)_4L$		C_{2v}	$2A_1 + B_1 + B_2$	4
$M(CO)_3L_2$		D_{3h}	$A_1' + E'$	1

1.5 NMR Spektrumları

NMR, organometalik komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında önemli bir yöntemdir. Günümüz teknolojisinde 1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F gibi çekirdeklerin yanı sıra, pek çok metal çekirdeğinin NMR spektrumları elde edilmektedir. Sadece NMR spektrumları ile bile birçok bileşiğin yapısı aydınlatılabilir.

NMR verileri organometallik bileşiklerdeki atomların çevresinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [20-22].

^{13}C -NMR, CO, $F_3C-C\equiv C-CF_3$ gibi hidrojen içermeyen organik ligandların tayininde oldukça faydalıdır. Organik ligandların karbon iskeleti doğrudan belirlenebilir. ^{13}C

kimyasal kayma değerleri, ^1H kayma değerlerinden çok daha geniş bir aralığa yayılır. Bu durum farklı organik ligantları içeren bileşiklerde ligandları birbirinden ayırt etmeyi kolaylaştırır. Karbonil komplekslerinde, uç karbonilin kimyasal kayma pikleri genellikle 195 ile 225 ppm aralığında, köprü ligandlar ise 230-280 ppm aralığında gözlenir [23].

Hidrojen içeren organometalik bileşiklerde ^1H -NMR spektrumları da oldukça yararlı bilgiler sağlar. Örneğin, bir hidrojen metale doğrudan bağlı ise bu hidrojen metal tarafından oldukça kuvvetli bir şekilde perdelenir ve kimyasal kayma değerleri, referans $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ e göre -5 ile -20 ppm aralığındadır. Bu bölgede, diğer protonların kimyasal kayma değerleri pek görülmediğinden bu tür protonları tayin etmek kolaydır. Metil komplekslerinde ($\text{M}-\text{CH}_3$) protonların kimyasal kayma değerleri, 1 ile 4 ppm arasındadır. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ gibi aromatik ligandlar, yaklaşık 4 ve 7 ppm arasında ^1H kimyasal kayma değerlerine sahiptirler [24]. Bazı organometalik komplekslerin ^1H kimyasal kayma değerleri Çizelge 1.4 de verilmiştir.

Çizelge 1.4 Bazı organometalik komplekslerin ^1H kimyasal kayma değerleri (ppm)

Kompleks	Kimyasal kayma*
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	-7.5
$\text{W}(\text{CH}_3)_6$	1.80
$\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3$	3.06
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$	4.04
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	4.12
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)(=\text{CH}_2)$	10.22

* $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ e göre

1.6 Organometalik Katalizörler

Metal karboniller bir çok organometalik tepkimede katalizör olarak kullanılır. Karbonil kompleksleri üzerinde yaygın çalışmaların nedenlerinden biri onların katalizör olarak kullanılmasıdır. Organometalik tepkimeler, sanayide ticari önemi olan katalizörlerin geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Kendisi tepkimeden bir değişime uğramadan çıkan, ancak tepkime için daha düşük bir aktifleşme enerjisi sağlayarak tepkimeyi hızlandıran maddelere *katalizör*, katalizörle yürütülen tepkimelere de *kataliz tepkimeleri* denir. Kataliz tepkimeleri, sanayi işlemlerinin bir parçası olarak, oldukça sık kullanılır. Basit

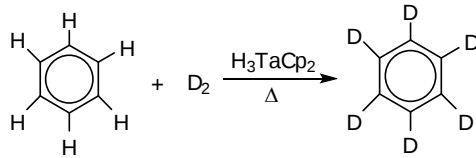
moleküllerin daha karmaşık moleküllere dönüştürülmesi, bir molekülün aynı tip başka bir moleküle dönüştürülmesi veya molekülün özel bir bölgesinde seçimli tepkimelerin oluşturulması başlıca kataliz tepkimeleridir.

Katalizörler *homojen katalizörler* ve *heterojen katalizörler* olmak üzere iki sınıfta incelenir. Homojen katalizörler tepkime ortamında çözünen ve tepkimedeki kimyasallarla aynı fazda bulunan maddelerdir. Heterojen katalizörler ise yüzeylerinde katalitik aktif uçlar bulunan, tepkimeye giren maddelerle aynı fazda olmayan ve yalnızca yüzeyleri temas eden katı maddelerdir.

1.6.1 Homojen kataliz

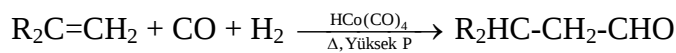
Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Tepkimeye girenler katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizleme de katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir [25]

Homojen katalizörlere $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ karben ve karbin kompleksleri örnek verilebilir. Bu bileşiklerden $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$, NMR çözücüsü olan perđöterobenzen (C_6D_6) elde edilmesinde katalizör olarak kullanılır.



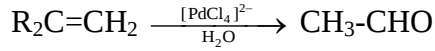
D_2 gazı yüksek sıcaklıkta $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ bileşiğinin benzendeki çözeltisinden geçirilirse benzendeki hidrojen atomları yavaş yavaş döteryum atomları ile yer değiştirir. Tepkime sonunda $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ katalizörü geri kazanılır. Bu işleme katalitik döteryumlama denir.

Uç alkenlerin başka organik moleküllere dönüştürülmesinde $\text{HCo}(\text{CO})_4$ kompleksi katalizör olarak kullanılır. Örneğin bir uç alkenden bir aldehit elde edilmesi ya da bir okso işlemi şöyledir.

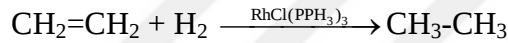


Buradaki okso işlemine hidroformilleme de denir. Hidroformilleme işleminin mekanizması oldukça karmaşıktır. Her basamak bir organometalik tepkimedir. Hidroformilleme sanayide en çok propenden bütanol üretiminde kullanılır.

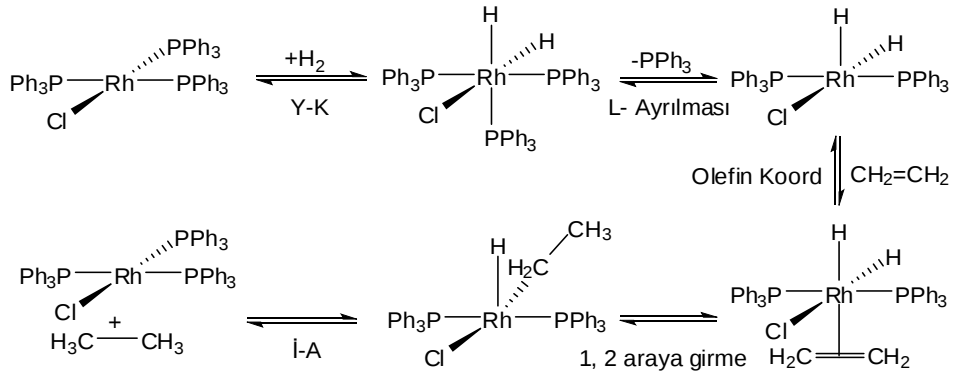
Wacker veya Smidt işlemi de $[PdCl_4]^{2-}$ katalizörlüğünde etilenden asetaldehit elde etme yöntemidir. Bu işlem basit bir gösterimle aşağıdaki gibidir. Bu işlemin en önemli özelliği, palladyum etilenin kimyasal özelliğini değiştirir ve böylece serbest etilenin veremediği tepkimeleri vermesine neden olur.



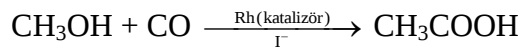
$RhCl(PPh_3)_3$ bileşiği Wilkinson katalizörü olarak bilinir ve Vaska katalizörü olarak bilinen $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ bileşiğinin tepkimelerine benzer tepkimeler verir. Wilkinson katalizörü çok çeşitli katalitik ve katalitik olmayan tepkimelere katılır. Büyük hacimli PPh_3 ligantları seçici kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Örneğin rodyumun koordinasyonunu sınırlayarak sterik engeli az olan alkenlerin bağlanmasını sağlar. Wilkinson katalizörü ile alkenlerin hidrojenlenmesine ait bir örnek şöyledir [14].



Bu tepkimenin aşağıdaki ara basamaklar üzerinden gerçekleştiği önerilmiştir.



Metanol ve asetik asitten karbon monoksit üretiminde CH_3 ve $[RhI_2(CO)_2]^-$ katalizörlerinin kullanıldığı tepkimelere Monsanto asetik asit işlemi denir. Bu işlem hidroformilleme işlemine benzer.



Bir çok organometalik kompleksle katalizlenebilen ve tersinir olan Olefin metatezi, alkenler arasında $:CR_2$ ($R=H$ veya alkil) değişimi demektir. Olefin metatezinde katalizör olarak metal-karben ve metal-siklobütan kompleksleri kullanılabilmektedir [26].

1.6.2. Heterojen kataliz

Heterojen katalizleme, katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, tepkenler katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olur. Heterojen katalizlemede katalizör tepkenlerden ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Bu da katalizörlerin tepkime sonunda ürünlerden kolaylıkla ayrılmasını sağlar. Ancak yüksek sıcaklık ve basınçtaki tepkime koşulları katalizörün seçiciliğini azaltır. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. Metal oksit katalizörleri ise genellikle Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 dir. Asit katalizörlerinden en çok H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikleri tercih edilir. Sülfürik asit üretiminde kükürt dioksit kükürt trioksite yükseltgenir. Katalizör olarak Pt yada V_2O_5 kullanılır. İkincisi molar kütlesi yüksek olan hidrokarbonların benzine dönüşümüdür. Bu işleme kraking adı verilir. Katalizör olarak SiO_2 ve Al_2O_3 kullanılır. Son olarak ise ZnO katalizörü eşliğinde karbon monoksit ile hidrojenden metanol oluşumudur [27].

Katalizörlerin çalışma mekanizması günümüzde de tam olarak bilinmemektedir. Ancak genel olarak bir kataliz tepkimesindeki basamaklar aşağıdaki gibi yürümektedir:

- Reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması
- Katalizör yüzeyi ile reaktif molekülleri arasında birçok etkileşim meydana gelmesi ve bu sayede reaktiflerin aktif hale geçmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması

İyi bir katalizörün reaktifleri kendi yüzeyine, tepkimenin gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürünlerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar [27].

1.7 Fiziksel Özellikleri

Metal karbonillerin çoğu sıvı veya uçucu katılardır. Mononükleer karbonillerin çoğu sarı soluk renksizdir. $V(CO)_6$ mavimsi-siyah bir katıdır. Polinükleer karboniller ise koyu renklidirler.

Metal karboniller buzlu asetik asit, aseton, benzen, karbon tetraklorid ve eter gibi organik çözücüler içinde çözünebilmektedir.

Düşük erime noktalarına ve düşük termal kararlılığa bağlı olarak, toksisite göstermektedir. Metal karbonillere maruz kalındığı takdirde akciğer, karaciğer, beyin ve böbreklere zarar verebilir. Nikel tetrakarbonil bulunduğu zaman toksisitesi gösterir. Bu bileşiklere, uzun süreli maruz kalındığında kansere neden olur.

Vanadyum heksakarbonil dışındaki bütün metal karboniller diyamanyetiktir. Metal atomlarının tüm elektronlar eşleştirilmiştir. Dinükleer metal karboniller eşleşmemiş elektronlarını metal-metal bağlarının oluşumu için kullanılmaktadır.

Metal karbonillerin çoğu düşük sıcaklıklarda erir ya da bozunur. Katı karboniller vakumda süblimleşir ancak bozulma bir dereceye kadar gerçekleşir.

Metal karboniller termodinamik açıdan kararsızdır. Krom ve molibden heksakarboniller ısıtıldığı zaman oksitlenirken, $Co_2(CO)_8$ ve $Fe_2(CO)_9$ oda sıcaklığında oksitlenir [28-29].

Koordinasyon bileşiklerinin endüstrideki önemi giderek artmaktadır. Boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayiinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [30-34].

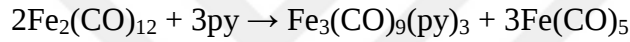
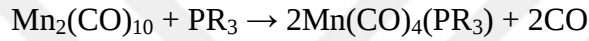
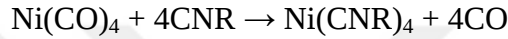
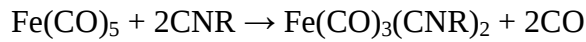
Biyolojik sistemlerde koordinasyon bileşikleri çok büyük öneme sahiptir. Hemoglobin ve klorofil bunun tipik birer örnekleridir [35].

1.8 Kimyasal Özellikleri

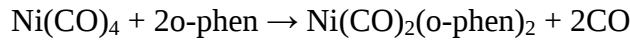
Metal karboniller çeşitli kimyasal tepkimeler verir.

1.8.1 Ligand değiştirme tepkimeleri

Çeşitli tek dişli ve iki dişli ligandlar ile karbon monoksit ligandın değişikliği termal ve fotokimyasal tepkimeler kullanılarak yürütülebilir. Tek dişli izosiyanid (CNR), siyanür (CN), fosfin (PR₃) gibi ligandlar ve eterler kısmen veya tamamen karbonil grubu ile değiştirilebilir. Nikeltetrakarbonil için ayrışma enerjisi 105 kJ/mol, krom hekzakarbonil için 155 kJ/mol dür [36].

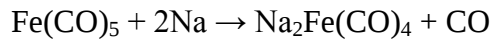
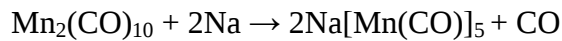
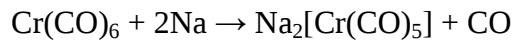


o-fenilen-bis(dimetil arsin) (diars) ve o-fenantrolin(o-phen) gibi iki dişli ligantlar iki karbonil grubunun yerini alabilir.



1.8.2 Metalik sodyum ile tepkimesi

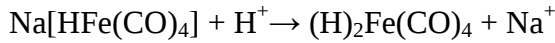
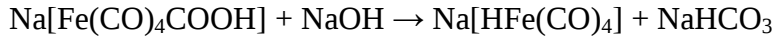
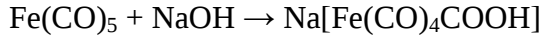
Metalik sodyum ve onun amalgamı metal karbonilleri indirgemek için kullanılır. Tepkime sonunda karbonilmetalat anyonlarını oluştur



Yukarıdaki iki tepkimede, Cr ve Mn atomlarının sıfır yükseltgenme basamağı sırasıyla -2 ve -1 yükseltgenme basamağına indirgenir.

1.8.3 Sodyum hidroksit ile tepkimesi

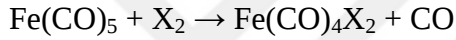
Metal karboniller ile sodyum hidroksit tepkimesi karbonil grubu üzerine hidroksit iyonunun nükleofilik atağı ile sonuçlanır ve bu tepkime sonunda metal karboksilik asit kompleksi oluşur. Metal karboksilli asit ile sodyum hidroksitin etkileşmesi ile metalik karboksilik asit hidrido anyonu oluşturmak üzere karbondioksit verir. Bu anyonun protonlanması sonucunda aşağıda gösterildiği gibi demir tetrakarbonil hidrür oluşur:



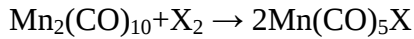
Bu tepkimeye Heiber baz tepkimesi denir.

1.8.4 Halojenler ile tepkimesi

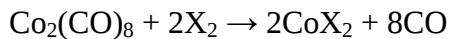
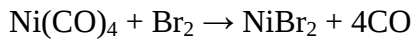
Metal karbonillerin çoğu halojenler ile karbonil halojenürler verir.



Halojenler, polinükleer karbonil olması durumunda, metal-metal bağlarda ayrışmaya neden olabilir.

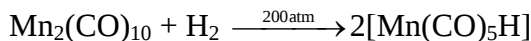
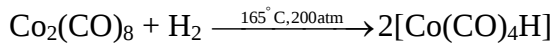


Bazı karboniller halojen ile tepkimesi sonucunda bozunmaya uğrar.

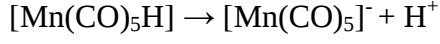
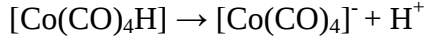


1.8.5 Hidrojenler ile tepkimesi

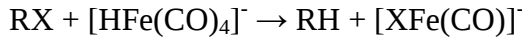
Karbonillerin bazıları karbonil hidrürleri vermek üzere hidrojen ile indirgenebilir.



Bu bileşikler hidrürler olarak adlandırılrsa bile, proton verici olarak davrandığı bilinmektedir. $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$ ve $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ gibi nötral hidrürler aşağıda gösterildiği gibi asit olarak davranırlar.

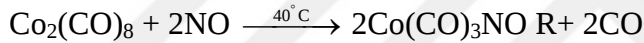
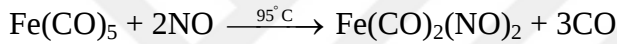


$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ gibi anyonik hidrürler gerçek hidrürlerdir ve aşağıda gösterildiği gibi alkil halojenürler indirgeyici maddeler olarak davranırlar.



1.8.6 Nitrik oksit ile tepkimesi

Metal karbonillerin birçoğu karbonil nitroziller vermek üzere nitrik oksit ile tepkimeye girer.



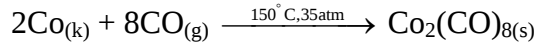
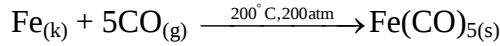
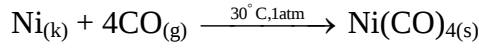
Demir pentakarbonil ve nitrik oksit arasındaki tepkimede iki nitrik oksit molekülü ile üç karbonil grubu değişir.

1.9 Karbonil Komplekslerinin Sentezi

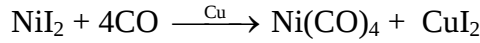
Uzun yıllar boyunca, geçiş metali karbonil bileşikleri çalışmaları organometalik kimyada en aktif araştırma alanları arasında olmuştur [37]. Metal karbonil kimyasının tarihte dönüm noktası 1890 yılında Mond ve arkadaşları tarafından nikel tetrakarbonilin $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kazara sentezidir [38]. Metal karbonil bileşikleri akademik araştırmalarda çeşitli organometalik bileşiklerin sentezi için temel malzemeler olmakla kalmaz, sanayide homojen ve heterojen katalizörler olarak kullanılır [39-43]. Mond ve Hieber'in çalışmalarından bu yana, metal karbonillerin sentezinde birçok yöntem geliştirildi [44]. En çok kullanılan bazı sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

1.9.1 Doğrudan sentez

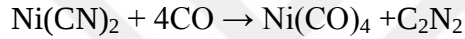
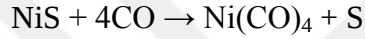
Sadece $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ normal olarak uygun sıcaklık ve basınçta ince bölünmüş metal üzerine karbon monoksit muamele edilmesi ile elde edilir.



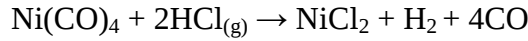
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ uçucu ve oldukça zehirli bir sıvıdır. Yüksek sıcaklıkta tepkime geri yönde gerçekleşir ve saf nikel elde edilir. Ayrıca $\text{Ni}(\text{CO})_4$, bakır varlığında karbon monoksit ile nikel iyodür ısıtılarak elde edilebilir.



Nikel sülfür ya da nikel siyanat alkalın süspansiyonlardan karbon monoksit geçirilmesiyle hazırlanabilir.



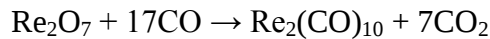
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ renksiz bir sıvıdır. Erime noktası -25 , kaynama noktası 43 derecedir ve yaklaşık 180 - 200 derecede bozulurlar. Suda çözünmezler ancak organik çözücülerde çözünürler. Nikel tetrakarbonil çözeltisinden gaz haldeki hidroklorik asit geçerse ayrışma gerçekleşir.

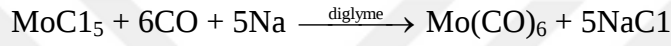
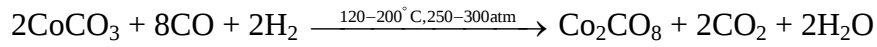
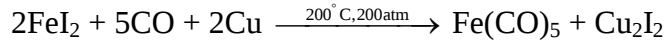
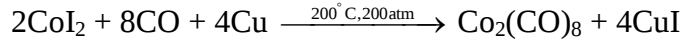
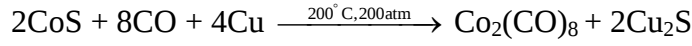
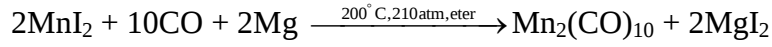
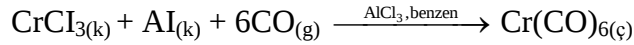
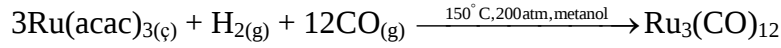


Demir pentakarbonil, demir ve karbonilin 200 atm basınçta 200 dereceye ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Demir pentakarbonil diyetsetel tamamlayıcı pigmentlerin hazırlanmasında [45], hayalet uçak teknolojisinde, radar-absorbsiyon materyallerin üretiminde [46] ve termal püskürtmede kullanılır.

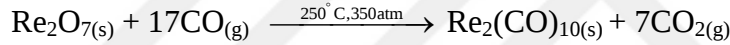
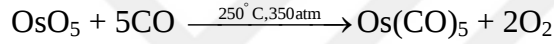
1.9.2 İndirgeyerek karbonilleme

$\text{Ru}(\text{acac})_3$, CrCl_3 , Re_2O_7 , VCl_3 , CoS , $\text{Co}(\text{CO})_3$, CoI_2 gibi tuzlar Mg , Ag , Cu , Na , H_2 , AlLiH_4 gibi uygun bir indirgeyici madde varlığında, karbon monoksit ile muamele edildiğinde pek çok metalik karboniller elde edilir. Bu yolla ilk kez Hieber ve Fuchs direnyum heptaoksitten direnyum dekakarbonil sentezlendi [47]. İndirgen madde olarak bakır, aliminyum, hidrojen, trietilaliminyum gibi maddeler kullanılabilir [48].

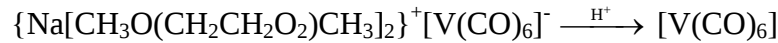




Bazen bir CO, indirgeyici gibi davranır.

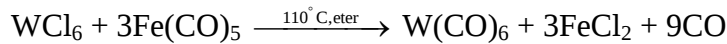
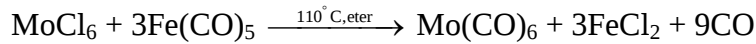


Fosforik asit ile asitleştirilen, dietilen glikol dimetil eter içindeki vanadyum klorür çözeltisi vanadyum hekzakarbonil verir.



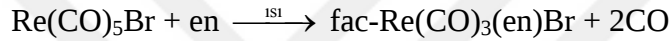
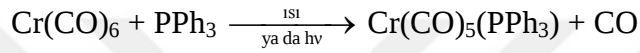
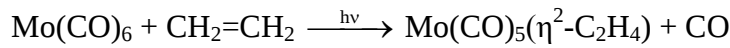
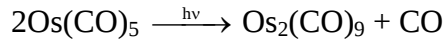
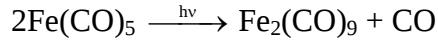
1.9.3 Demir pentakarbonilden mononükleer karbonillerin hazırlanması

Demir pentakarbonildeki labil karbonil grupları farklı bir metal karbonil eldesi için klorid ile değiştirilebilir. Bu reaksiyonlar, yüksek basınçta gerçekleşir.



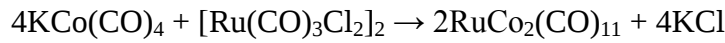
1.9.4 Mononükleer karbonillerden dinükleer karbonillerin hazırlanması

Buzlu CH_3COOH deki $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Os}(\text{CO})_5$ in soğuk çözeltisi ultra viyole ışık ile radyasyona maruz bırakıldığında, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/\text{Os}_2(\text{CO})_9$ elde edilir. CO ligandının ayrılmasına dayanan tepkimeler oldukça yaygındır. Isı ya da UV ışınlarıyla başlatılan tepkimede CO nun ayrılması ile 16-elektronlu bir ara ürün ortamda bulunan bir diğer ligand ile 18-elektronlu kararlı bir kompleks verir.



1.9.5 Tuz metatezi ile sentez

$\text{KCo}(\text{CO})_4$ ile $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ nin metatez tepkimesi ile metal karboniller sentezlenebilir [49].

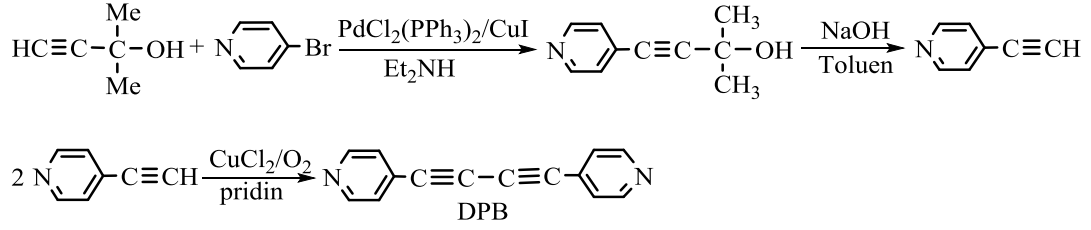


1.9.6 İki çekirdekli metal karbonil komplekslerinin sentezi

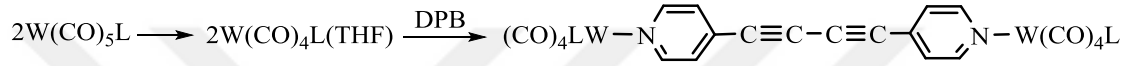
Alkin birimi içeren piridil köprülü ligandlar çift çekirdekli komplekslerin oluşumunda oldukça kullanışlıdır [50-53]. Ayrıca 4,4'-dipiridilasetilen (DPA), 4,4'-dipiridilbütadiin (DPB) ve 1,4-bis(4'-bipiridiletinil)benzen (BPEB) ligandları güneş enerjisi depolamada kullanılır [Ciana]. Sentez tepkimeleri, standart inert N_2 atmosferinde Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilir. Bu ligandların sentezi ve bu ligandların köprü olduğu dinükleer metal karbonillerin sentezi aşağıda şematize edilmiştir [54].

DPB ligandının sentezinde başlangıç maddeleri 2-metil-3-bütin-2-ol ve 4-bromo piridindir. Tepkimelerde ilk olarak, 2-metil-3-bütin-2-ol ile 4-bromopiridin, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ve CuI katalizörleri eşliğinde dietil amin çözücüsü içinde tepkimeye girer ve 2-metil-4-(4-piridil)-3-bütin-2-ol ara ürünü oluşur. Tolüen içindeki 2-metil-4-(4-piridil)-3-bütin-2-ol NaOH ile kaynatılarak 4-etinilpiridin elde edilir. Toulén sayesinde 4-etinilpiridin beyaz kristali elde edilir ve ortamdan kolayca ayrılır. Piridin içine

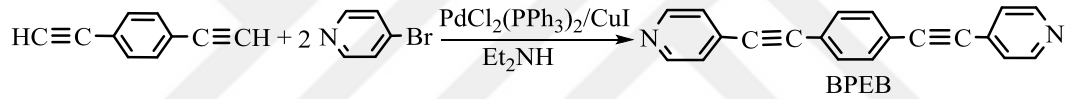
bakır(II) klorür eklenir ve 45 dakika oksijen ile çalkalanır, filtre edilip kurutulduktan sonra DPB ligandı elde edilir.



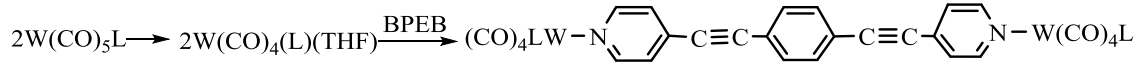
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ den bir CO grubunu ayrılmasıyla THF çözüsünde $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{THF})$ elde edilir. $\text{W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{THF})$ kompleksinin DPB ligandı ile muamelesinden $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksi sentezlenir.



DPA, DPB ve BPEB ligandlarının ve karbonil komplekslerinin sentezi oldukça benzerdir. BPEB de başlangıç maddeleri 1,4-dietinilbenzen ile 4-bromopiridindir.



$\text{W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{THF})$ kompleksinin BPEB ligandı ile muamelesinden $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi sentezlenir.



2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Moleküler özellikler teorik olarak moleküler orbital kuramı ile elde edilir. Moleküler orbital kuramı kuantum mekaniğine dayanır. Bu kuramla moleküler özellikleri tahmin edebilmek için Schrödinger denklemi çözülmelidir. Schrödinger denkleminin çok elektronlu sistemlerde tam çözümü mümkün değildir. Çözüm için Ab initio moleküler orbital teori yöntemleri geliştirilmiştir. Bu teori kuantum mekaniğinin temel yasalarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için çeşitli matematiksel dönüşümler ve yaklaşım teknikleri kullanır. Bu çalışmada Ab initio elektronik yapı metotlarından Hartree-Fock metodu ve yoğunluk fonksiyon teori metotları kullanıldığı için bunlar üzerinde durulacaktır. Önce bu yöntemlere temel oluşturan kavramlar ve yaklaşımlar verilecek daha sonra yöntemler açıklanacaktır.

2.1 Schrödinger Denklemi [55]

Kuantum mekaniği elektron gibi parçacıkların nasıl hem tanecik hem de dalga karakterine sahip olduğunu açıklar. Parçacığın dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi ile verilir.

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \right) \psi(r,t) = E\psi(r,t) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte ψ dalga fonksiyonu, m parçacığın kütlesi, h Planck sabiti ve V parçacığın hareket ettiği potansiyel alandır. ψ^2 parçacığın olasılık yoğunluğu olarak yorumlanır. Eşitliğin sol tarafındaki diferansiyel işlemcisi "del kare" olarak okunur. Del işlemcisi x , y ve z bileşenlerine göre kısmi türeve eşittir.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial_{x^2}} + \frac{\partial^2}{\partial_{y^2}} + \frac{\partial^2}{\partial_{z^2}}$$

Bir molekül gibi, parçacıkların bir bileşimi için Schrödinger denklemi yukarıdaki denkleme çok benzerdir. Bu durumda ψ zamana (t) ek olarak sistemdeki bütün parçacıkların koordinatlarının bir fonksiyonudur.

Parçacığın enerjisi ve diğer birçok özelliği, sınır koşullarına bağlı olarak, Schrödinger eşitliğinin ψ için çözümünden elde edilebilir. Sistemin farklı sabit durumlarına karşılık gelen çok farklı dalga fonksiyonları Schrödinger denkleminin çözümleridir.

Eğer Schrödinger denklemi zamanın bir fonksiyonu değilse değişkenlerin ayırımı olarak bilinen matematiksel teknik kullanılarak basitleştirilebilir. Eğer biz dalga fonksiyonunu uzaysal fonksiyon ve zaman fonksiyonunun bir çarpımı olarak yazarsak

$$\psi(r,t) = \psi(r)\tau(t) \quad (2.2)$$

elde edilir. Bu yeni fonksiyon Schrödinger eşitliği içine sokulduğu zaman iki eşitlik elde edilir. Bu eşitliklerden biri parçacığın konumuna bağlı ve zamandan bağımsız, diğeri sadece zamanın bir fonksiyonu olur. Bizim ilgilendiğimiz problem için bu ayırım geçerlidir ve biz tamamıyla zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde odaklanacağız. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi şu şekilde yazılır.

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.3)$$

Burada E parçacığın enerjisini ve H Hamiltonian işlemcisini göstermektedir. Hamiltonian işlemcisi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.3) için çeşitli çözümler parçacığın (molekülün) farklı sabit durumlarına karşılık gelir. Bu sabit durumlardan en düşük enerjili birisi *temel durum* olarak adlandırılır. Eşitlik (2.3) parçacığın hızı ışık hızına yaklaştığı zaman sistem için göreceli olmayan bir tanımlamadır. Bu nedenle Eşitlik (2.3) büyük çekirdeklerde iç elektronların doğru bir tanımlamasını vermez.

Eşitlik (2.3) bir öz değer eşitliğidir. Bu eşitlikte Hamiltonian işlemcisi dalga fonksiyonu üzerine etki etmektedir. Eşitliğin genel formu şu şekilde verilir.

$$Opt f = c f \quad (2.5)$$

Burada Opt bir işlemci, f bir fonksiyon ve c bir sabittir. Denklemi sağlayan fonksiyonlar kümesi onun öz değerleridir. Bu öz değerlerin her biri c ile ilişkili bir değere sahiptir. Schrödinger eşitliğinde öz değerler moleküler sistemin farklı sabit durumlarına karşılık gelen enerjilerdir.

2.1.1 Moleküler Hamiltonian [55]

Bir moleküler sistem için ψ moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonudur. Biz burada elektronları r ve çekirdekleri R ile göstereceğiz. Bu

semboller her bir parçacığın konumunu tanımlayan vektör bileşenlerinin bir kümesi için bir stenograf (kısaltılmış) gösterimdir. Özel bir elektron veya çekirdeğe karşılık gelen vektörü göstermek için onların alt indisli versiyonlarını (r_i , R_I gibi) kullanacağız. Elektronlar ayrı ayrı ele alınır. Oysa çekirdekler bir bütün olarak göz önüne alınır. Nükleon bileşenleri ayrı ayrı ele alınmaz. Hamiltonian kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden ibarettir. Şu eşitlikle gösterilir.

$$H = T + V \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte kinetik enerji moleküldeki bütün parçacıklar üzerindeki ∇^2 lerin bir toplamıdır.

$$T = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.6) daki potansiyel enerji bileşeni yüklü parçacıkların her biri arasındaki Coulomb kuvvetini gösterir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (2.8)$$

Burada Δr_{jk} iki parçacık arasındaki uzaklık, e_j ve e_k ise j ve k parçacıkları yüklerdir. Bir elektron için yük -e, oysa bir çekirdek için yük Ze dir. Burada Z ilgili atomun atom numarasıdır. Böylelikle potansiyel enerji bileşeni şu eşitlikle verilir.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i^{electrons} \sum_I^{nuclei} \left(\frac{Z_I e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{electrons} \sum_{j < i}^{electrons} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{nuclei} \sum_{J < I}^{nuclei} \left(\frac{Z_I Z_J e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right) \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte ilk terim elektron-çekirdek çekme, ikincisi elektron-elektron itme ve üçüncüsü ise çekirdek-çekirdek itme potansiyel enerjisine karşılık gelir.

2.1.2 Atomik birimler [55]

Kuantum kimyasının temel eşitlikleri genellikle temel sabitleri elimine ederek onları basitleştirmek için düzenlenmiş birimlerde ifade edilir. Uzunluğun atomik birimi Bohr yarıçapıdır ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0.529 \text{ Å} \quad (2.10)$$

Koordinatlar onları a_0 'a bölerek Bohr yarıçapı birimine dönüştürülebilir. Enerjiler hartree biriminde verilir. 1 Hartree 1 Bohr uzaklığında iki elektron arasındaki Coulomb itmesi olarak tanımlanır.

$$1\text{Hartree} = \frac{e^2}{a_0} \quad (2.11)$$

1Hartree =27.204 eV dir. Kütleler elektron kütle birimi vasıtasıyla özelleştirilir. Yani $m_e=1$ alınır. Bütün eşitliklerde bu birimler kullanılır.

2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı [55]

Born-Oppenheimer yaklaşımı Schrödinger eşitliğinin çözümünü basitleştirmek için kullanılan çeşitli yaklaşımların ilkidir. Bu yaklaşım elektronik hareketleri ve çekirdek hareketlerini ayırarak genel moleküler problemi basitleştirir. Bu yaklaşım bir çekirdeğin kütesinin bir elektronun kütesinden binlerce kez büyük olması yüzünden oldukça makuldür. Çekirdekler elektronlara göre çok yavaş hareket eder ve elektronlar çekirdek konumundaki değişmeye anında tepki gösterirler. Böylece bir moleküler sistem içindeki elektron dağılımı çekirdeklerin hızına değil, onların konumuna bağlıdır. Başka bir deyişle çekirdekler elektronlara göre sabittir ve elektronik hareket sabit çekirdeğin alanında ortaya çıkıyormuş gibi tanımlanabilir. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonian şöyle yazılabilir.

$$H = T^{elec}(r) + T^{nucl}(R) + V^{nucl-elec}(R, r) + V^{elec(r)} + V^{nucl}(R) \quad (2.12)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı Hamiltonian'ın iki parçaya ayrılmasına olanak sağlar. Bu yüzden biz çekirdek için kinetik enerji terimini ihmal eden bir elektronik Hamiltonian oluşturabiliriz.

$$H^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elec} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elec} \sum_I^{nuc} \left(\frac{Z_I}{R_I - r_i} \right) + \sum_i^{elec} \sum_{j<i}^{elec} \left(\frac{1}{r_i - r_j} \right) + \sum_I^{nuc} \sum_{J<I}^{nuc} \left(\frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} \right) \quad (2.13)$$

Burada atomik birimlerin kullanımı ile temel fiziksel sabitler devre dışı bırakılmıştır. Bundan sonra sabit çekirdeğin alanında elektronların hareketini tanımlamada bu Hamiltonian kullanılacaktır. Bu Hamiltonian'ın kullanıldığı Schrödinger denklemi aşağıdaki formda verilir.

$$H^{elec} \psi^{elec}(r, R) = E^{eff}(R) \psi^{elec}(r, R) \quad (2.14)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu eşitliğin çözümü E^{eff} etkin çekirdek potansiyel fonksiyonunu üretir. Burada E^{eff} çekirdek koordinatlarına bağlıdır ve sistem için potansiyel enerji yüzeyini tanımlar. Böyle hesaplar kesin olarak bu eşitliği çözmemesine rağmen, çekirdek koordinatlarının verilen bir seti için E^{eff} tekli nokta enerji hesaplamasıyla tahmin edilen toplam enerjiye karşılık gelir. Buna uygun olarak E^{eff} çekirdek Hamiltonian'ı için etkin potansiyel olarak ta kullanılır.

$$H^{\text{nuc}} = T^{\text{nuc}}(R) + E^{\text{eff}}(R) \quad (2.15)$$

Bu Hamiltonian çekirdeklerin titreşim, dönme ve geçiş durumlarını tanımlayan çekirdek hareketleri için Schrödinger eşitliğinde kullanılır. Nükleer Schrödinger eşitliğinin çözümü moleküllerin titreşim spektrumunu tahmin etmek için gereklidir.

2.3 Dalga fonksiyonları üzerindeki sınırlamalar [55]

ψ^2 parçacık için olasılık yoğunluğu olarak tanımlanır. Bu nedenle ψ normalize olmalıdır. Bu, ψ tüm uzayda integre edilirse olasılığın parçacık sayısına eşit olması gerektiği anlamına gelir. Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (c\psi)^2 dv = n_{\text{parçacık}} \quad (2.16)$$

Schrödinger eşitliği bir özdeğer eşitliğidir. Eğer f, bir özdeğer eşitliğine çözüm ise, c nin herhangi bir değeri için cf de bir çözüm olur.

İkincisi ψ antisimetrik olmalıdır. Bu benzer iki parçacık karşılıklı yer değiştirdiği zaman ψ nin işaret değiştirmesi gerektiği anlamına gelir. Basit bir fonksiyon için antisimetriklik şu şekilde gösterilir.

$$f(i, j) = -f(j, i) \quad (2.17)$$

2.4 Hartree-Fock Yöntemi [56]

Hartree-Fock yönteminin başlangıç noktası çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaktır.

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)...\psi_z^\beta(N_e) \quad (2.18)$$

Bu eşitlik N_e elektronlu kapalı kabuk bir molekül için dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonunda α -spinli elektron 1 ψ_a moleküler orbitalinde, β -spinli elektron 2 ψ_a moleküler orbitalinde bulunur ve böyle devam eder. Burada yalnızca kapalı kabuk

sistemleri göz önüne alacağız. Dalga fonksiyonu Pauli ilkesine ve herhangi bir elektron çiftinin permutasyonunda işaret değişimine uymalıdır. Bu durumu sağlamak için, dalga fonksiyonunu uygun işaretli bütün olası permütasyonların toplamı olarak yazacağız.

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)...\psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)...\psi_z^\beta(N_e) + ... \quad (2.19)$$

Bu toplamda N_e tane terim vardır ve tüm toplam aşağıdaki gibi Slater determinant olarak yazılabilir.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \dots & \psi_z^\alpha(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \dots & \psi_z^\beta(N_e) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Burada ilk çarpan moleküler orbital bileşenlerinin normalize olması durumunda dalga fonksiyonunun normalizasyonunu sağlar. Bu determinant dalga fonksiyonu varyasyon ilkesi (Eşitlik 3) ile birleştirildiği zaman

$$f_1 \psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1) \quad (2.21)$$

elde edilir. Varyasyon ilkesi, bir deneme dalga fonksiyonunun enerjisi hesaplamak için kullanılması durumunda, hesaplanan enerjinin gerçek enerjiden asla düşük olamayacağını belirtir. Bu eşitlik Schrödinger eşitliğinin bir modifiye versiyonudur ve Hartree-Fock eşitliği olarak bilinir. Burada f_1 Fock operatörü olarak bilinir ve şöyle bir forma sahiptir.

$$f_1 = h_1 + \sum_m \{2J_m(1) - K_m(1)\} \quad (2.22)$$

Burada toplam tüm dolu orbitalleri kapsar. h , J ve K operatörlerdir. Bunlarda ilki olan h operatörü çekirdek Hamiltonianıdır.

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_I \frac{Z_I}{r_{1i}} \quad (2.23)$$

Burada I moleküldeki çekirdekleri gösteriyor ve $j_0 = e^2/4\pi\epsilon_0$ dir. Coulomb operatörü J şöyle tanımlanır.

$$J_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2) \psi_m(2) d\tau_2 \quad (2.24)$$

Bu operatör ψ_a orbitalindeki elektron 1 ile ψ_m orbitalindeki elektron 2 arasındaki itmeyi temsil eder. Karşılıklı değişim (takas) işlemcisi K ise şu şekilde tanımlanır.

$$K_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2) \psi_a(2) d\tau_2 \quad (2.25)$$

Bu integral spin korelasyonu yüzünden olan elektron-elektron itmesinin modifikasyonunu gösterir. Kısacası Fock operatörü aşağıdaki etkileşimleri göz önüne alır.

- a) ψ_m deki elektronun kinetik enerjisini
- b) ψ_m deki elektron ile moleküldeki çekirdekler arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini
- c) ψ_m deki elektron ile moleküldeki diğer elektronlar arasındaki itme etkileşimlerini
- d) Moleküldeki elektronlar arasındaki spin korelasyonlarının etkilerini

Fock operatörü elektron 1 üzerine diğer bütün elektronların etkilerini dahil eder. Bu yüzden Fock operatörünün detaylı formu bu elektronların dalga fonksiyonlarına bağlıdır. Bu dalga fonksiyonlarının başlangıç formu tahmin edilir, onlar Fock operatörünün tanımında kullanılır ve Hartree-Fock eşitliği çözülür. Ondan sonra bu işlem yeni bulunan dalga fonksiyonlarını kullanarak devam ettirilir ve seçilen bir kriter içinde her hesaplama döngüsü değişmeyen dalga fonksiyonları ve enerjileri elde edene kadar sürdürülür. Bu hesaplama süreci öz uyumlu alan (self-consistent field, SCF) yöntemi olarak bilinir.

Hartree-Fock eşitliğini çözmek için moleküler orbitaller N_b tane χ_0 atomik orbitalinin doğrusal bileşimi olarak ifade edilir.

$$\psi_m = \sum_{\chi_0=1}^{N_b} c_{0m} \chi_0 \quad (2.26)$$

Bu ifadeler temel set denir. Burada N_b temel setin büyüklüğünü, χ_0 atomik orbital dalga fonksiyonunu ve c_{0m} katsayıları gösterir. ψ_m için Hartree-Fock eşitliğinin çözümü c_{0m} katsayılarının değerlerinin belirlenmesine karşılık gelir. Böyle bir doğrusal bileşim yönteminin kullanımı Roothaan eşitlikleri olarak bilinen ve bir matris formda ifade edilebilen eşitliklerin bir setine götürür.

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.27)$$

Burada F Fock operatöründen oluşturulmuş $F_{ab} = \int \chi_a(1) f_1 \chi_b(1) d\tau_1$ elemanlı bir matris, S örtüşme integrallerinden oluşturulmuş $S_{ab} = \int \chi_a(1) \chi_b(1) d\tau_1$ elemanlı bir matris, c ve ε ise, sırasıyla, c_{0m} orbital katsayılarından ve ε_m moleküler orbital enerjilerinden oluşturulmuş matrislerdir.

2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teori [56]

Moleküler yapının hesaplanması için son yıllarda en yaygın olarak kullanılan bir teknik, yoğunluk fonksiyonel teoridir (DFT). Bu yöntem daha az hesapsal çaba, daha düşük hesaplama süresi gerektirir ve bazı durumlarda (özellikle geçiş metal komplekslerinde) bu yöntemle hesaplanan veriler denel verilerle Hartree-Fock yönteminden elde edilen verilerden daha uyumlu olur.

DFT yönteminin odak noktası, ψ dalga fonksiyonundan çok, ρ elektron yoğunluğudur. 'Fonksiyonel' adı şu gerçekten gelir. Molekülün enerjisi, $E(\rho)$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu ve elektron yoğunluğu ise $\rho(r)$ elektronun konumunun bir fonksiyonudur. Matematikte fonksiyonun fonksiyonu, fonksiyonel olarak adlandırılır. Bu nedenle yönteme 'yoğunluk fonksiyonel teori' denir. Yöntemde elektron yoğunluğunu oluşturmak için dolu orbitaller kullanılır ve elektron olasılık yoğunluğu aşağıdaki eşitlikten oluşturulur

$$\rho(r) = \sum_m |\psi_m(r)|^2 \quad (2.28)$$

ve enerjiler aşağıdaki Kohn-Sham eşitliğinden hesaplanır.

$$\left\{ h_1 + j_0 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2 + V_{xc}(1) \right\} \psi_m(1) = \varepsilon_m \psi_m(1) \quad (2.29)$$

Bu eşitlik V_{xc} terimi hariç Hartree-Fock eşitliğine benzerdir. V_{xc} terimi değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak adlandırılır. Bu eşitlikte sol tarafta h_1 ile gösterilen ilk terim her zamanki gibi bir elektron kinetik ve potansiyel enerji katkısını verir. Sol taraftaki ikinci terim elektron 1 ile elektron 2 arasındaki itme potansiyel enerjisidir. DFT deki sorun V_{xc} değiş-tokuş korelasyon potansiyelini oluşturmaktır. Hesaplamalı kimyacılar V_{xc} için çeşitli yaklaşımlar kullanırlar.

Kohn-Sham eşitlikleri iteratif ve öz uyumlu olarak çözülür. Bunun için ilk önce elektron yoğunluğu tahmin edilir. Bu basamak için atomik elektron yoğunluklarının bir

süperpozisyonunu kullanmak yaygındır. Bir sonraki adımda Kohn-Sham eşitlikleri orbitallerin bir başlangıç setini elde etmek için çözülür. Orbitallerin bu seti elektron yoğunluğuna daha iyi bir yaklaşım elde etmek için kullanılır. Bu işlem yoğunluk ve değiş-tokuş potansiyeli belli bir tolerans içinde sabit oluncaya kadar tekrarlanır.

Hesaplamalı kimyacıların V_{XC} için kullandığı bazı yaklaşımlar burada açıklanacaktır [56]. Hohenberg ve Kohn V_{XC} nin tamamıyla elektron yoğunluğundan belirleneceğini gösterdi. Genel olarak pratikte V_{XC} terimi yalnızca spin yoğunlukları ve onun olası bileşenlerini içeren bir integralle verilir.

$$V_{xc} = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) d^3r \quad (2.30)$$

Burada ρ_α α spin yoğunluğunu, ρ_β β spin yoğunluğunu ve ρ toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) gösterir.

V_{XC} genellikle aynı-spin ve karışık-spin etkileşimlerine karşılık gelen *değiş-tokuş* ve *korelasyon* bölümleri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$V_{XC}(\rho) = V_X(\rho) + V_C(\rho) \quad (2.31)$$

Bu eşitlikteki üç terim de elektron yoğunluğuna bağlıdır ve eşitliğin sağ tarafındaki iki terimi tanımlayan fonksiyoneller *değiş-tokuş* fonksiyonelleri ve *korelasyon* fonksiyonelleri olarak adlandırılır. Her bileşen iki farklı tipe sahip olabilir. *Lokal* fonksiyoneller yalnızca elektron yoğunluğu ρ ya bağlıdır. Oysa gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller hem elektron yoğunluğu ρ ya hem de onun değişim ölçüsü olan $\nabla\rho$ ya bağlıdır.

Şimdi bazı örnek fonksiyonellere göz atalım. Lokal *değiş-tokuş* fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$V_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (2.32)$$

Burada ρ , r nin bir fonksiyonudur. Eşitliğin bu şekli uniform bir elektron gazının *değiş-tokuş* enerjisini ifade etmek için geliştirildi. Bununla birlikte o moleküler sistemleri tanımlamada eksikliklere sahiptir.

Becke gradient *değiş-tokuş* fonksiyoneli LDA *değiş-tokuş* fonksiyoneline bağlı olarak aşağıdaki gibi formüle etti.

$$V_{\text{Becke88}}^X = V_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (2.33)$$

Bu formül yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada $x = \rho^{4/3} |\nabla \rho|$, γ inert gaz atomların bilinen değiş-tokuş enerjisine uygun hale getirme parametresidir. Becke onun değerini 0.0042 Hertre olarak tanımlamıştır. Becke fonksiyoneli daha açık bir hale getiren bu eşitlik LDA değiş-tokuş fonksiyoneline bir düzeltme olarak tanımlanır.

Benzer olarak lokal ve gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelleri vardır. Örneğin Perdew ve Wang tarafından lokal korelasyon fonksiyoneli için verilen ifade şöyledir.

$$V_c = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(r)), \zeta) d^3r \quad (2.34)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2}$$

Perdew ve Wang formülü Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) korelasyon fonksiyoneli ile yakından ilişkilidir. Yukarıdaki eşitliklerde r_s yoğunluk parametresi ve ζ spin polarizasyonudur. $\zeta=0$, α ve β yoğunluklarına karşılık gelir. $\zeta=1$ bütün α yoğunluğuna ve $\zeta=-1$ bütün β yoğunluğuna karşılık gelir. $f(0)=0$ ve $f(\pm 1)=1$ olduğuna dikkat ediniz. ε_c için genel ifade hem r_s hem de ζ ya bağlıdır. İfadenin son terimi karışık spin durumları için bir interpolasyon işlevi görür. $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ ve $-a_c(r_s)$ değerlerini hesaplamak için aşağıdaki G fonksiyonu kullanılır.

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) = \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \quad (2.35)$$

Bu eşitlikte r_s hariç G için bütün argümanlar üniform elektron gazı (bulutu) üzerine doğru hesaplamaları üretmek için Perdew ve Wang tarafından çözülen parametrelerdir. Bu parametreler seti $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ ve $-a_c(r_s)$ nin her birini değerlendirmek için kullanıldığında G nin değeri farklı olur.

Daha önce tartıştığımız değiş-tokuş fonksiyoneline benzer tarzda, lokal korelasyon fonksiyonu bir düzeltme gradienti ekleyerek iyileştirilebilir.

Saf DFT yöntemleri bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin eşleşmesinden oluşur. Örneğin iyi bilinen BLYP fonksiyoneline Becke'nin gradient değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr'ın gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli eşleşir.

2.5.1 Hibrit Fonksiyonelleri

Pratikte öz uyumlu Kohn-Sam DFT hesaplamaları SCF hesaplamasına benzer tarzda bir iteratif prosedür ile yapılır. Hartree-Fock teori ile DFT arasında böyle bir benzerlik olduğu Kohn ve Sam tarafından bildirilmiştir.

Hartree-Fock teori formülasyonunun bir parçası olarak bir değiş-tokuş terimi içerir. Son zamanlarda Becke DFT değiş-tokuşu ile HF nin bir karışımını içeren fonksiyonelleri şu şekilde formülledi.

$$V_{\text{hibrit}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} V_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} V_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.36)$$

Burada c ler sabitlerdir. Örneğin bir Becke tarzı üç-parametre fonksiyoneli aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir.

$$V_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = V_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(V_{\text{HF}}^{\text{X}} - V_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta V_{\text{B88}}^{\text{X}} + V_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_C(V_{\text{LYP}}^{\text{C}} - V_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.37)$$

Burada c_0 parametresi HF ve LDA değiş-tokuşunun herhangi bir karışımına izin veren bir sabittir. İlavenen LDA değiş-tokuşuna Becke gradient düzeltmesi olan c_X parametresi de dahil edilir. Benzer olarak VWN3 lokal korelasyon fonksiyoneli kullanılır ve bu fonksiyonel obsiyonel olarak LYP korelasyon düzeltmesi olan c_C parametresiyle düzeltilir. B3LYP fonksiyoneline bu parametre değerleri Becke tarafından özelleştirilmiştir. Becke bu parametre değerlerini atomlaşma enerjisi, iyonlaşma enerjisi, proton ilgisi ve G1 molekül setinde birinci sıra atomik enerjileri uygun hale getirerek $c_0=0.20$, $c_X=0.72$ ve $c_C=0.81$ şeklinde belirledi. Becke'nin çalışmasında VWN3 ve LYP den daha çok Perdew-Wang'ın korelasyon fonksiyoneline kullandığına dikkat ediniz.

LYP için Perdew ve Wang'ın 1991 gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelinin yer değiştirilmesi gibi, aynı tarzda bileşen fonksiyonelleri değiştirerek ve üç parametrenin değerlerini ayarlayarak farklı fonksiyoneller oluşturulabilir.

2.6 Temel Setler

Bir moleküler sistem içindeki atomik orbitallerin matematiksel gösterimine temel setler denir. Moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden elde edilir. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları radyal ve açısal dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olup, şu şekilde gösterilir.

$$\chi_0 = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.38)$$

Atomik orbitaller için temel fonksiyonlar olarak hidrojen benzeri orbitaller, Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) vardır. Ab initio hesaplamaları temel fonksiyon olarak adlandırılan STO ya da GTO kullanılmasıyla yapılır. STO aşağıdaki gibi tanımlanır [57].

$$\chi_{STO} = Y_{l,m_l} f(r)e^{-\alpha r} \quad (2.39)$$

Hesaplamalarda bu tip orbitallerin kullanılması durumunda üç ve dört merkezli integrallerin değerlendirilmesi aşırı zaman alır. Bu nedenle Ab initio ya da elektronik yapı hesaplamaları için temel setler, daha çok GTO doğrusal bileşiminden oluşturulur. Gaussian tipi orbitaller şu formda verilir [57].

$$\chi_{GTO} = Y_{l,m_l} f(r)e^{-\alpha r^2} \quad (2.40)$$

Bu fonksiyonlarda atomik orbitallerin açısal kısmı olan Y_{l,m_l} GTO ve STO için aynıdır. Sadece radyal kısımda farklılık vardır. Burada α radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir. Örneğin s, p_y ve d_{xy} gibi atomik orbitallerin Gaussian fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerle verilir [55].

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, r) &= \left(\frac{2\alpha}{4\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, r) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, r) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned}$$

Bu fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak tanımlanır. Temel fonksiyonları oluşturmak için ilkel Gaussianların doğrusal bileşimi kullanılır. Örneğin ρ tipi temel fonksiyon ρ tipi ilkel Gaussianların doğrusal bileşiminden ibarettir.

$$\phi_p = \sum_p d_{vp} g_p \quad (2.41)$$

Kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak bilinen bu fonksiyonlarda d_{vp} verilen bir temel set içindeki katsayılarıdır ve bu kısaltılmış Gaussianlar normalizedir. Temel fonksiyon ya da temel setleri oluşturmak için kısaltılmış Gaussianların doğrusal bileşimi alınır.

$$\psi_v = \sum_p c_{vp} \phi_p = \sum_p c_{vp} \left(\sum_p d_{vp} g_p \right) \quad (2.42)$$

Atom orbitalleri için birçok temel set önerilmiştir. Temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre temel setler STO-3G, 3-21G, 6-31G, LANL2DZ gibi sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise hesaplamalardan elde edilen sonuçlar doğruya o kadar yakındır. Aşağıda çeşitli temel setler açıklanmıştır [55].

2.6.1 Minimal temel setler

Moleküldeki her atom için minimum sayıda temel fonksiyon kullanan temel setlerdir. Minimal temel setlerde bir molekül için kullanılacak temel fonksiyon sayısı moleküldeki atom sayısına ve atom orbital sayısına bağlıdır. Örneğin STO-3G temel seti bir minimal temel settir. Bu temel setteki STO, temel fonksiyon olarak Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ve 3G terimi ise temel fonksiyon başına üç tane ilkel Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder.

STO-3G temel setine göre CH_4 molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının konfigürasyonları şöyledir.

[H]: 1s

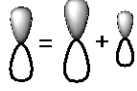
[C]: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Bu konfigürasyonlara göre kullanılacak temel fonksiyon sayısı $4 \times 1(\text{H}) + 1 \times 5(\text{C}) = 9$ bulunur.

2.6.2 Yarılmış (split) değerlik temel setleri

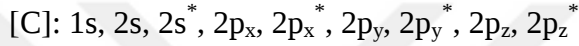
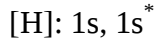
Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, ancak her değerlik orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığını kabul eden temel setlerdir. Bu temel setlere göre orbitalin şekli değişmez ancak büyüklüğü değişir.

Aşağıda gösterildiği gibi karbon atomunun bir p orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığı kabul edilir.



Böylelikle kullanılacak temel fonksiyon sayısı arttığından hesaplamalardan elde edilen sonuçlar daha doğrudur. 3-21G ve 6-31G gibi temel setler yarılmış değerlik temel setleridir.

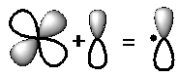
Yarılmış değerlik temel setlerine göre CH₄ molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının yarılmış değerlik temel setlerine göre konfigürasyonları şöyledir.



Bu konfigürasyonlara göre kullanılacak temel fonksiyon sayısı $4 \times 2(H) + 1 \times 9(C) = 17$ bulunur. 3-21G ve 6-31G temel setleri için kullanılacak temel fonksiyon sayıları aynı, ancak temel fonksiyon başına kullanılacak ilkel Gaussian fonksiyonları sayısı farklıdır.

2.6.3 Polarize temel setler

Polarize temel setler hidrojene bazı p fonksiyonlarını, karbon, azot ve oksijen gibi ağır atomlara d fonksiyonlarını ve geçiş metallerine f fonksiyonlarını katan temel setlerdir. Böylelikle hem kullanılan temel fonksiyon sayısı artmakta hem de orbital şekli değişmektedir. Örneğin karbon atomuna d fonksiyonunun katılması ile orbital şekli aşağıdaki gibi değişir.



6-31G(d)=6-31G* ve 6-31G(d,p)=6-31G** temel setleri polarize temel setlerdir. Bunlardan ilki orta büyüklükteki sistemleri içeren hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan ve ağır atomlara d fonksiyonunun katıldığını gösteren bir polarize temel settir. İkinci temel set ise p fonksiyonunu hidrojene ve d fonksiyonunu ağır atomlara katan bir polarize settir.

Temel fonksiyon sayısı daha da artırılarak elde edilen polarize temel setler de vardır. Örneğin 6-31G(2d,2p) temel seti her ağır atom başına bir yerine iki d fonksiyonunun, her bir hidrojen atomu başına iki p fonksiyonunun katıldığını belirtir.

2.6.4 Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler

s ve p tipi orbitallerin uzayın daha büyük bir bölümünü işgal ettiğini varsayan temel setlerdir. Bu tür temel setler genellikle elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için önemlidir. Böyle sistemlere, eşleşmemiş elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan sistemler örnek verilebilir. Temel setlere dağınık fonksiyonların katılması + işaretiyle gösterilir.

6-31+G(d)=6-31+G* ve 6-31++G(d,p)=6-31++G** temel setleri dağınık fonksiyonları içeren temel setlerdir. Bunlardan ilki ağır atomlara d fonksiyonuna ilaveten dağınık fonksiyonların da katıldığını belirtir. İkinci temel set ise ağır atomlara d, hidrojene p fonksiyonunun katıldığını ayrıca ağır atomlara ve hidrojene dağınık fonksiyonların katıldığını gösteren bir temel settir.

2.6.5 Yüksek açısal momentumlu temel setler

Dağınık fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Bu tür temel setler yüksek açısal momentumlu temel setler olarak bilinir.

6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısal momentumlu bir temel settir. Bu temel set her bir ağır atoma iki tane d ve bir tane f fonksiyonunun katıldığını, hidrojen atomlarına ise iki tane p ve bir tane d fonksiyonunun katıldığını, ayrıca ağır atomlara ve hidrojene dağınık fonksiyonların katıldığını da belirtir.

Yüksek açısal momentumlu temel setler, özellikle DFT ve MP2 gibi elektron korelasyon yöntemlerinde tercih edilir. HF hesaplamalarında gerek duyulmaz.

Periyodik tabloda atomların bulundukları periyoda göre bazı büyük temel setler kullanılır. Örneğin yüksek açısal momentumlu 6-311+G(3df,2df,p) temel seti ikinci ve daha yüksek periyotlarda bulunan atomlar için kullanılır. Periyodik tablonun üçüncü periyodundan sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır. Örneğin LANL2DZ seti bunlardan birisidir. Bu temel set belli sayıda iç elektron için etkin iç potansiyel (ECP) kullanır.

3. AMAÇ

Geçiş metal karbonil kompleksleri elektron transfer tepkimeleri ve luminesans olayında ilgi çekmeleri yüzünden yaygın bir şekilde çalışıldı. Bu komplekslerin çeşitli türlerinin katalitik işlemlerde katalizör olarak [58], medikal uygulamalarda koenzim, antioksidan ve antikanser olarak [59-61] etkin olduğu bulundu. Ayrıca metal karbonil kompleksleri diğer organometalik komplekslerin sentezinde başlangıç materyali olarak kullanılır. Çünkü CO ligantları kimyasal veya fotokimyasal tepkimelerde kısmen veya tamamen kolaylıkla yer değiştirebilir [62].

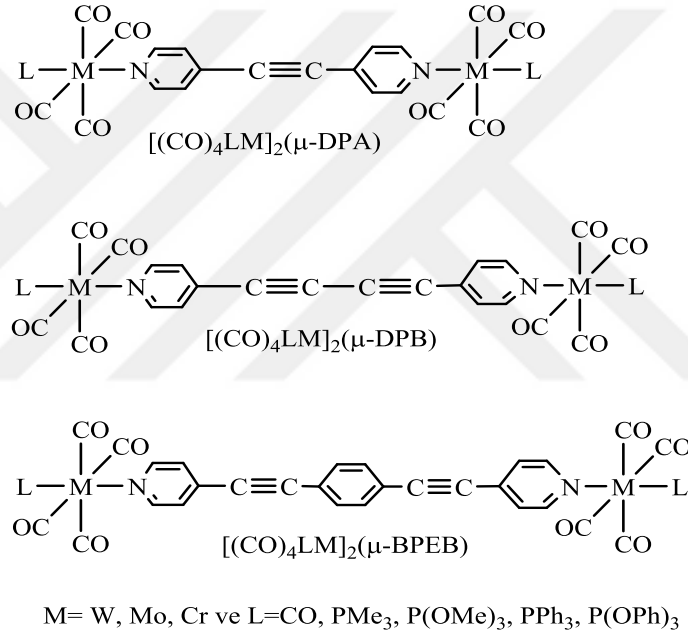
Günümüzde karbonil kompleksleri üzerine hesaplamalı çalışmalar büyük ilgi çekmektedir [59,63-66]. Günümüze kadar karbonil komplekslerinin sentezleri başarılı bir şekilde yapılmasına rağmen moleküler orbital konfigürasyonları gibi bazı temel yönler çözümlenmeden kaldı [67]. Modern hesaplamalı simulasyon metodlarının gelişmesiyle orbital, optiksel ve yapısal özellikler doğru bir şekilde hesaplanabildi ve çoğu durumlarda sonuçlar, deneysel verilerle kıyaslanabilir doğrulukta elde edildi [68,69]. Bu nedenle, kristaller, nano-malzemeler ve yüzey alaşımlar gibi çeşitli formlardaki çeşitli malzemelerin fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri gibi özellikler, deneysel çalışmalar olmadan tahmin edilebilir [70].

Maddelerin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri modern iletişim teknolojisinde sinyal işleminde, optik düğmelerde ve optik bellek dizaynında önemli rol oynar. Moleküllerin NLO özellikleri molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından ortaya çıkar. Konjugasyonun artması ve moleküle alıcı ve verici grupların katılması onun NLO özelliğinin artmasına yol açar. Kuantum kimyasal hesaplamalar NLO özellikleri ile elektronik yapı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılabilir.

$[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ tipi dinükleer tungsten karbonil kompleksleri 1995 te J. T. Lin ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [54]. Şekil 3.1 de şematik yapıları verilen bu komplekslerden $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ [$L=CO$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3] için bazı bağ gerilme frekansları, çeşitli çözücülerde alınan 1H -NMR kimyasal kaymaları ve UV-VIS spektrumları deneysel olarak elde edilmiştir. Sadece $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ için bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Elektronik

spektrumdaki MLCT bandlarından yararlanarak öngörülen NLO özellikleri yorumlanmıştır.

Şematik yapıları Şekil 3.1 de verilen $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ tipi alkin birimli piridil ligantları içeren dinükleer metal karbonil kompleksleri $[M=W, Mo, Cr, L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3 \text{ ve } P(OPh)_3, DPA=4,4'$ -dipiridilasetilen, $DPB=4,4'$ -dipiridilbütadiin $BPEB=1,4$ -bis(4'-pipiridiletinil) benzen] kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile yapısal ve spektroskopik olarak incelenecek ve komplekslerin bazı tanımlayıcıları hesaplanarak NLO özellikleri açıklanacaktır. Hesaplamaların tümü gaz faz ve çözücü fazda yapılacaktır.



Şekil 3.1 Alkin birimli piridil ligandlı iki çekirdekli metal karbonil kompleksleri.

Öncelikle $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin HF, DFT(B3LYP) ve MPn (n=2,3) yöntemleri, LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile optimize yapılar elde edilecek. $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için elde edilen optimize yapılardan hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları mevcut deneysel verilerle karşılaştırılıp, en uygun yöntem ve temel set korelasyon katsayıları göz önüne alınarak belirlenecektir. $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ tipi dinükleer metal karbonil kompleksleri için tüm hesaplamalar en uygun

yöntem ve temel set ile yapılacaktır. Komplekslerin cis ve trans yapıların oluşabilirliğine karar vermek için toplam elektronik ve termal enerjileri, entalpileri ve toplam serbest enerjileri hesaplanacaktır. Yapısal parametreleri literatürde olmayan komplekslerin yapısal parametreleri öngörülecektir.

Hesaplanan yapıların gerçek yapıya uygunluğu IR, NMR ve UV-VIS spektrumları ile desteklenecektir. Deneysel verileri mevcut olmayan $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$ [M=Mo, Cr, L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃ L'= DPA, DPB, BPEB], $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$ [L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃], $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ [L=PMe₃, P(OMe)₃] ve $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-BPEB)$ tipi kompleksler için bağ gerilme frekansları, ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri ve UV-VIS spektrumları öngörülecektir.

Optimize yapılardan elektronik yapı tanımlayıcıları olan HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilitite indeksi (ω), nükleofilitite (ε) indeksi, dipol moment (DM) hesaplanacaktır.

Komplekslerin NLO özellikleri için polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) değerleri hesaplanacak ve optik materyal özellikleri incelenecektir. Hesaplamalarda Gauss view 5.0.8 ve TÜBİTAK TR-Grid linux tabanlı Gaussian 09 paket programları kullanılacaktır.

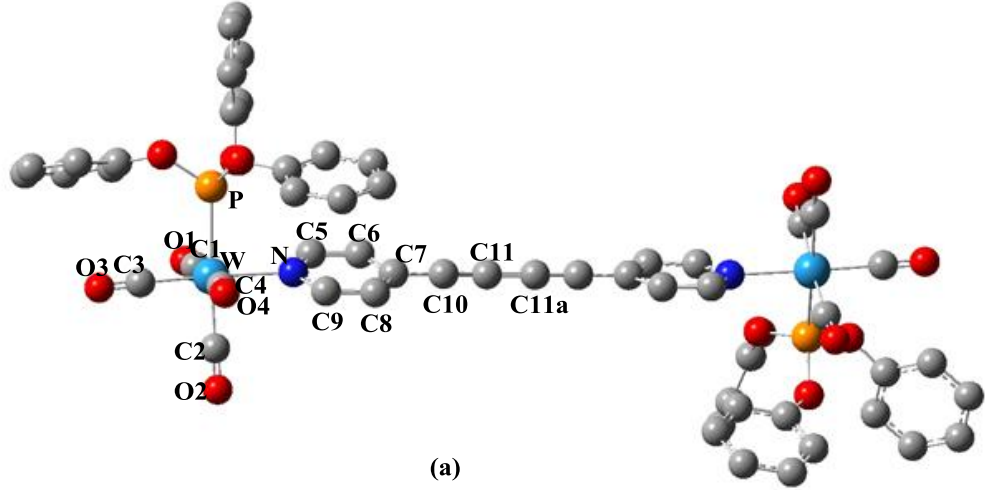
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Yöntem ve Temel Set Belirleme

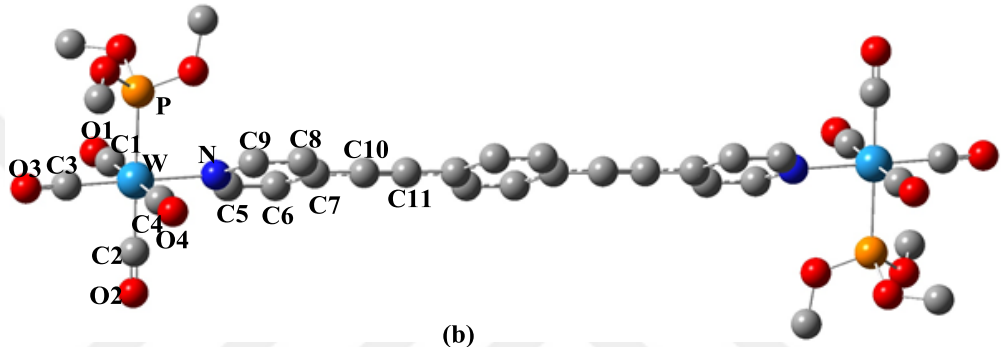
Son zamanlarda geçiş metal komplekslerinin sentez, moleküler özellikleri ve tepkimelerini içeren deneysel çalışmalarda teorik hesaplamalara da yer verilmektedir [71]. Bu hesaplamalarda genel olarak HF ve DFT yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, deneysel verilere uygun yöntem ve temel seti belirlemek için deneysel yapı parametreleri literatürde var olan $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin yapıları Gauss View 5.0.8 [72] programıyla çizildi. Hesaplamalar Gaussian 09 Revision-D.01 [73] paket programında HF ve DFT-B3LYP yöntemleri ile yapıldı. Hesaplamalarda atom orbitallerini modellemek için LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri kullanıldı. LANL2DZ temel seti metal atomlarında etkin çekirdek potansiyelini kullanan bir temel settir [74]. Yani bu temel set bağ oluşumunda iç kabuk elektronları için bir etkin potansiyel kullanır. LANL2DZ/6-31G(d) temel setinin oluşturulmasında GEN anahtar kelimesi kullanıldı. GEN anahtar kelimesi hesaplamalarda belirli bir atom için farklı temel set kullanımına izin verir. Bu çalışmada GEN anahtar kelimesi kapsamında metal atomlarının orbitalleri için LANL2DZ ve uç atomların orbitalleri için 6-31G(d) temel setleri kullanıldı.

HF/LANL2DZ, HF/LANL2DZ/6-31G(d), DFT-B3LYP/LANL2DZ ve DFT-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemleri ile $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için gaz fazda hesaplanan geometriler Şekil 4.1 de, geometrik yapı parametreleri ise Çizelge 4.1-4.4 de verildi. Komplekslerde simetri nedeniyle benzer olan taraflardan sadece bir metale bağlı bölge göz önüne alındı ve etiketlendi.



(a)



(b)

Şekil 4.1 (a) $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ ve (b) $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilen optimize geometrileri (Açıklık için hidrojen atomları gösterilmedi).

Çizelge 4.1 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksi için HF yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(d)	DENEL
W-P	2.555	2.514	2.437
W-N	2.337	2.409	2.285
W-C1	2.063	2.081	2.000
W-C2	2.012	2.055	2.000
W-C3	1.996	2.001	1.940
W-C4	2.047	2.085	2.000
C1-O1	1.150	1.128	1.150
C2-O2	1.156	1.129	1.150
C3-O3	1.159	1.139	1.180
C4-O4	1.153	1.127	1.170
N-C5	1.346	1.333	1.350
N-C9	1.346	1.330	1.320
C10-C11	1.201	1.191	1.190
C11-C11a	1.382	1.383	1.350
Açılar			
C1-W-C2	87.8	89.4	93.9
C1-W-C3	88.3	89.3	88.3
C1-W-C4	174.7	177.9	173.7
C1-W-P	94.9	86.8	87.1
C1-W-N	90.8	90.2	92.2
C2-W-C3	91.1	90.2	88.5
C2-W-C4	88.4	89.3	86.9
C2-W-P	177.2	175.6	176.6
C2-W-N	90.8	87.8	89.7
C3-W-C4	88.1	89.1	85.4
C3-W-P	89.7	91.8	94.8
C3-W-N	177.9	177.9	178.2
C4-W-P	88.9	94.6	92.5
C4-W-N	92.9	91.3	94.1
W-C1-O1	175.7	178.8	173.0
W-C2-O2	179.4	179.7	178.0
W-C3-O3	179.7	179.2	175.0
W-C4-O4	176.6	176.5	175.2
P-W-N	88.4	90.1	87.0
C7-C10-C11	179.9	179.9	172.0

Çizelge 4.2 [(CO)₄P(OPh)₃W]₂(μ-DPB) kompleksi için DFT/B3LYP yöntemi LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(d)	DENEL
W-P	2.548	2.493	2.437
W-N	2.266	2.314	2.285
W-C1	2.024	2.044	2.000
W-C2	1.985	2.017	2.000
W-C3	1.987	1.999	1.940
W-C4	2.032	2.044	2.000
C1-O1	1.188	1.160	1.150
C2-O2	1.188	1.160	1.150
C3-O3	1.188	1.162	1.180
C4-O4	1.186	1.161	1.170
N-C5	1.371	1.354	1.350
N-C9	1.371	1.353	1.320
C10-C11	1.232	1.222	1.190
C11-C11a	1.365	1.357	1.350
Açılar			
C1-W-C2	88.2	90.3	93.9
C1-W-C3	86.7	88.5	88.3
C1-W-C4	172.4	175.6	173.7
C1-W-P	89.6	88.9	87.1
C1-W-N	93.9	91.3	92.2
C2-W-C3	90.8	89.4	88.5
C2-W-C4	88.2	89.7	86.9
C2-W-P	177.5	176.5	176.6
C2-W-N	90.7	88.1	89.7
C3-W-C4	86.7	87.1	85.4
C3-W-P	90.2	93.9	94.8
C3-W-N	178.4	177.5	178.2
C4-W-P	94.2	91.3	92.5
C4-W-N	92.7	93.1	94.1
W-C1-O1	175.4	178.0	173.0
W-C2-O2	179.6	179.6	178.0
W-C3-O3	179.4	177.7	175.0
W-C4-O4	174.5	176.4	175.2
P-W-N	88.3	88.5	87.0
C7-C10-C11	179.4	179.7	172.0

Çizelge 4.3 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için HF yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(d)	DENEL
W-P	2.571	2.515	2.477
W-N	2.341	2.405	2.255
W-C1	2.056	2.078	1.990
W-C2	2.011	2.055	2.000
W-C3	1.982	2.001	1.890
W-C4	2.056	2.080	2.010
C1-O1	1.152	1.129	1.150
C2-O2	1.157	1.130	1.150
C3-O3	1.166	1.139	1.220
C4-O4	1.152	1.128	1.150
N-C5	1.345	1.329	1.330
N-C9	1.347	1.330	1.360
C10-C11	1.201	1.191	1.170
Açılar			
C1-W-C2	89.4	89.4	89.9
C1-W-C3	90.6	90.2	85.9
C1-W-C4	179.2	179.2	170.0
C1-W-P	91.1	92.0	90.7
C1-W-N	89.8	89.6	95.0
C2-W-C3	89.1	90.7	88.3
C2-W-C4	90.2	89.9	91.9
C2-W-P	179.3	177.6	176.1
C2-W-N	90.8	88.6	89.2
C3-W-C4	90.0	90.3	84.3
C3-W-P	90.3	91.3	95.6
C3-W-N	179.7	179.2	177.3
C4-W-P	89.4	88.6	88.2
C4-W-N	90.3	89.8	94.9
W-C1-O1	178.3	179.0	173.2
W-C2-O2	179.3	179.4	176.5
W-C3-O3	179.5	179.3	177.6
W-C4-O4	178.3	178.9	173.0
P-W-N	89.6	89.4	87.0

Çizelge 4.4 [(CO)₄P(OMe)₃W]₂(μ-BPEB) kompleksi için DFT/B3LYP yöntemi ve LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(d)	DENEL
W-P	2.564	2.505	2.477
W-N	2.283	2.322	2.255
W-C1	2.031	2.044	1.990
W-C2	1.982	2.017	2.000
W-C3	1.977	1.987	1.890
W-C4	2.025	2.043	2.010
C1-O1	1.186	1.160	1.150
C2-O2	1.190	1.160	1.150
C3-O3	1.194	1.167	1.220
C4-O4	1.187	1.160	1.150
N-C5	1.369	1.352	1.330
N-C9	1.370	1.353	1.360
C10-C11	1.228	1.217	1.170
Açılar			
C1-W-C2	89.7	89.7	89.9
C1-W-C3	89.9	89.7	85.9
C1-W-C4	178.8	178.8	170.0
C1-W-P	90.3	91.0	90.7
C1-W-N	90.7	90.2	95.0
C2-W-C3	88.9	90.1	88.3
C2-W-C4	89.6	89.4	91.9
C2-W-P	179.5	178.7	176.1
C2-W-N	90.3	89.4	89.2
C3-W-C4	89.0	89.6	84.3
C3-W-P	90.5	90.9	95.6
C3-W-N	179.0	179.5	177.3
C4-W-P	90.3	89.9	88.2
C4-W-N	90.3	90.5	94.9
W-C1-O1	178.1	178.9	173.2
W-C2-O2	179.5	179.5	176.5
W-C3-O3	179.2	179.5	177.6
W-C4-O4	178.0	178.4	173.0
P-W-N	90.2	89.5	87.0

Çizelge 4.1-4.4 den görüldüğü üzere, hesaplanan parametreler ile deneysel parametrelerin bir birine oldukça yakın olduğu görülür. Yöntemlerin ve temel setlerin uygunluğunu ön görmede en çok başvuru alan teknik, deneysel parametreler ile hesaplanan parametrelerin korelasyonunu göz önüne alınmaktır [75]. Deneysel ve hesaplanan parametreler arasındaki korelasyon katsayıları (R^2) hesaplandı ve Çizelge 4.5 ve 4.6 da listelendi.

Çizelge 4.5 $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ kompleksi için HF ve B3LYP yöntemleri ve iki temel set ile hesaplanan yapı parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları

Yöntem	Korelasyon	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(d)
HF	Bağ Uzunlukları R^2	0.998	0.998
	Bağ Açıları R^2	0.994	0.996
DFT/B3LYP	Bağ Uzunlukları R^2	0.996	0.999
	Bağ Açıları R^2	0.996	0.997

Çizelge 4.6 $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksi için HF ve B3LYP yöntemleri ve iki temel set ile hesaplanan yapı parametreleri arasındaki korelasyon katsayıları

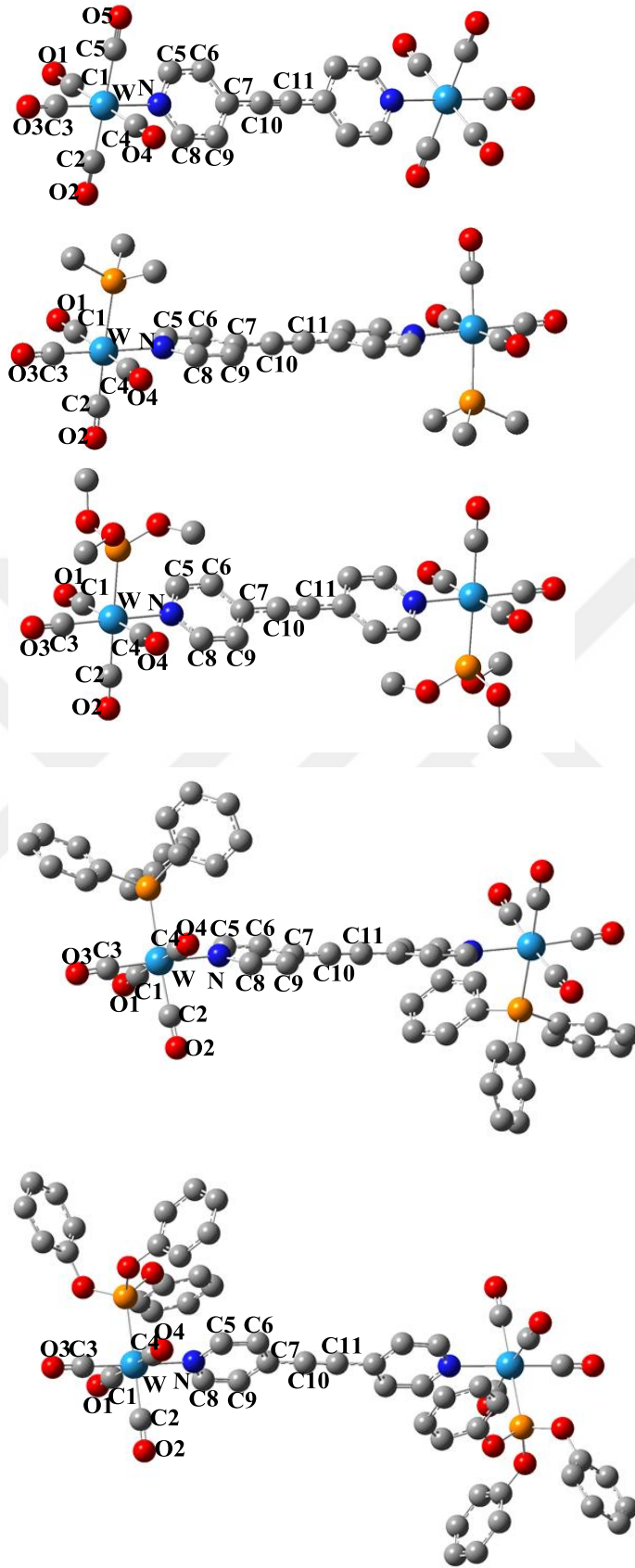
Yöntem	Korelasyon	LANL2DZ	LANL2DZ/6-31G(D)
HF	Bağ Uzunlukları R^2	0.997	0.994
	Bağ Açıları R^2	0.994	0.994
DFT/B3LYP	Bağ Uzunlukları R^2	0.996	0.996
	Bağ Açıları R^2	0.995	0.995

Korelasyon katsayıları, dağılım grafiklerinin R^2 değerlerinden bulundu. Çizelge 4.5 ve 4.6 daki R^2 değerleri incelendiğinde her iki yöntemin ve göz önüne alınan temel setlerin hesaplama yapmada kullanılabileceği söylenebilir. Ancak herhangi birini seçmek gerekirse hem R^2 değerleri hem de hesaplama süreleri göz önüne alınabilir. Genel olarak B3LYP yönteminde hesaplama süresinin daha kısa oluşu ve R^2 değerlerinin de diğer yöntemden az da olsa 1 e daha yakın oluşu bir avantaj olarak düşünülebilir. Bu nedenle, en uygun yöntem B3LYP ve en uygun temel set LANL2DZ/6-31G(d) olarak belirlendi. Bu hesaplamalar MP2/LANL2DZ ve MP2/LANL2DZ/6-31G(d) sistemleri

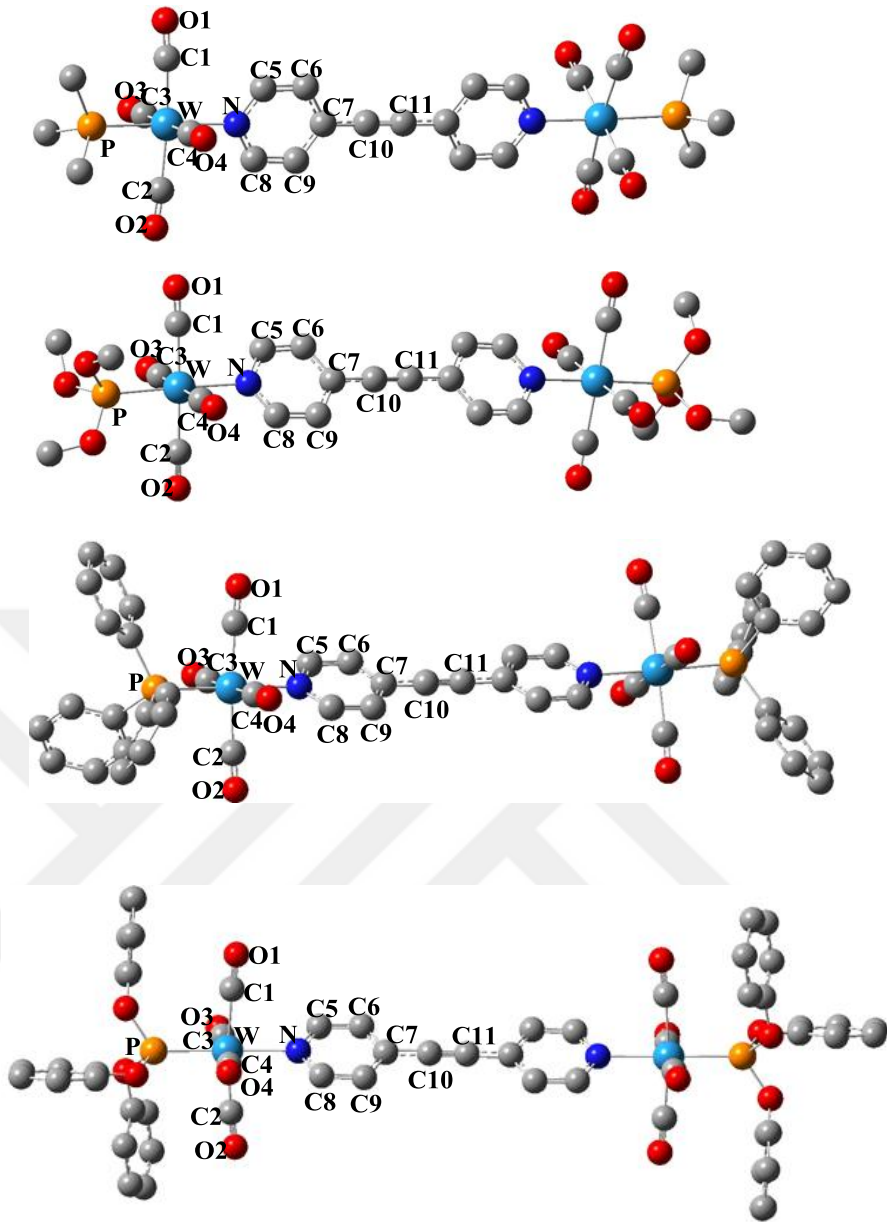
ile de yapıldı. Ancak yapıların oldukça büyük ve çok elektronlu oluşu hesapların çok uzun sürmesine ve belli bir süreden sonra hesapların sonlanmasına neden oldu. Temel set küçültülmesi ise R^2 değerlerinin 1 den uzaklaşmasına neden oldu. HF ve B3LYP yöntemlerinden yeterince uyumlu sonuçlar elde edildiğinden başka bir seviyeye gerek duyulmadı. Bu aşamadan sonra diğer tüm kompleksler B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde çalışıldı. Bazı geçiş metal komplekslerinin moleküler özellikleri ve tepkimelerini içeren çalışmalar DFT yöntemleri ile yapılmaktadır [76,77]. DFT yöntemleri atomik ve moleküler özellikleri etkili bir şekilde öngörebilen bir yöntemdir [78,79]. Deneyimler gösteriyor ki, B3LYP yoğunluk fonksiyonları makul bir temel setle geçiş metallerini içeren bileşikler için tatmin edici sonuçlar sağlar [80,81].

4.2 Optimize Yapılar

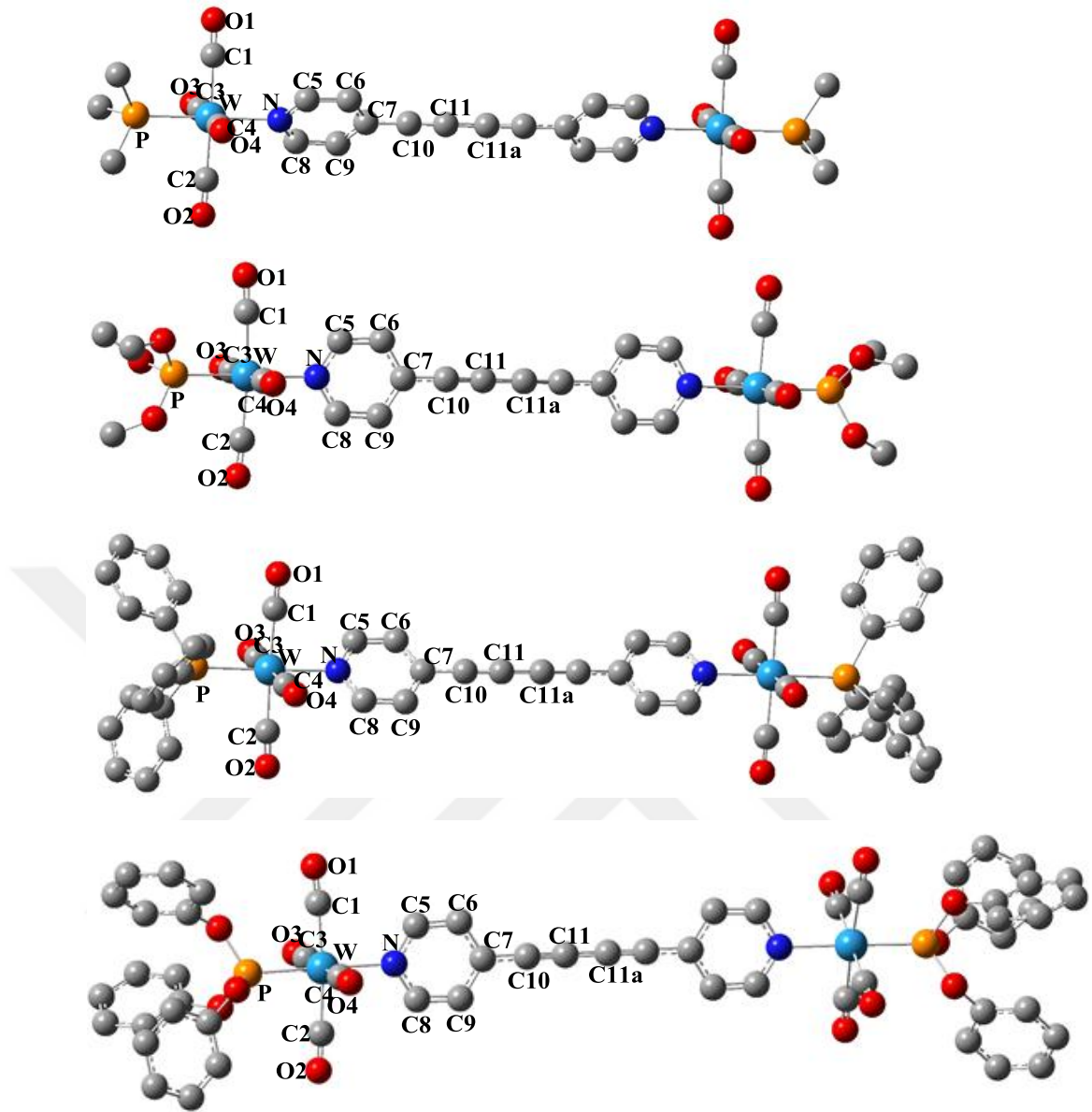
Yukarıda belirlenen B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile çalışmada göz önüne alınan tüm komplekslerin cis ve trans izomerleri gaz fazda optimize edildi. Optimize yapılar ve atom etiketleri Şekil 4.2-4.7 de verildi. Molibden ve krom komplekslerinde sadece merkezi atom değiştiğinden geometrik yapı olarak tungsten kompleksleri ile benzer optimize yapılara sahiptir. Bu nedenle bu komplekslerin optimize yapıları verilmedi. Açıklık için hidrojen atomları gösterilmedi.



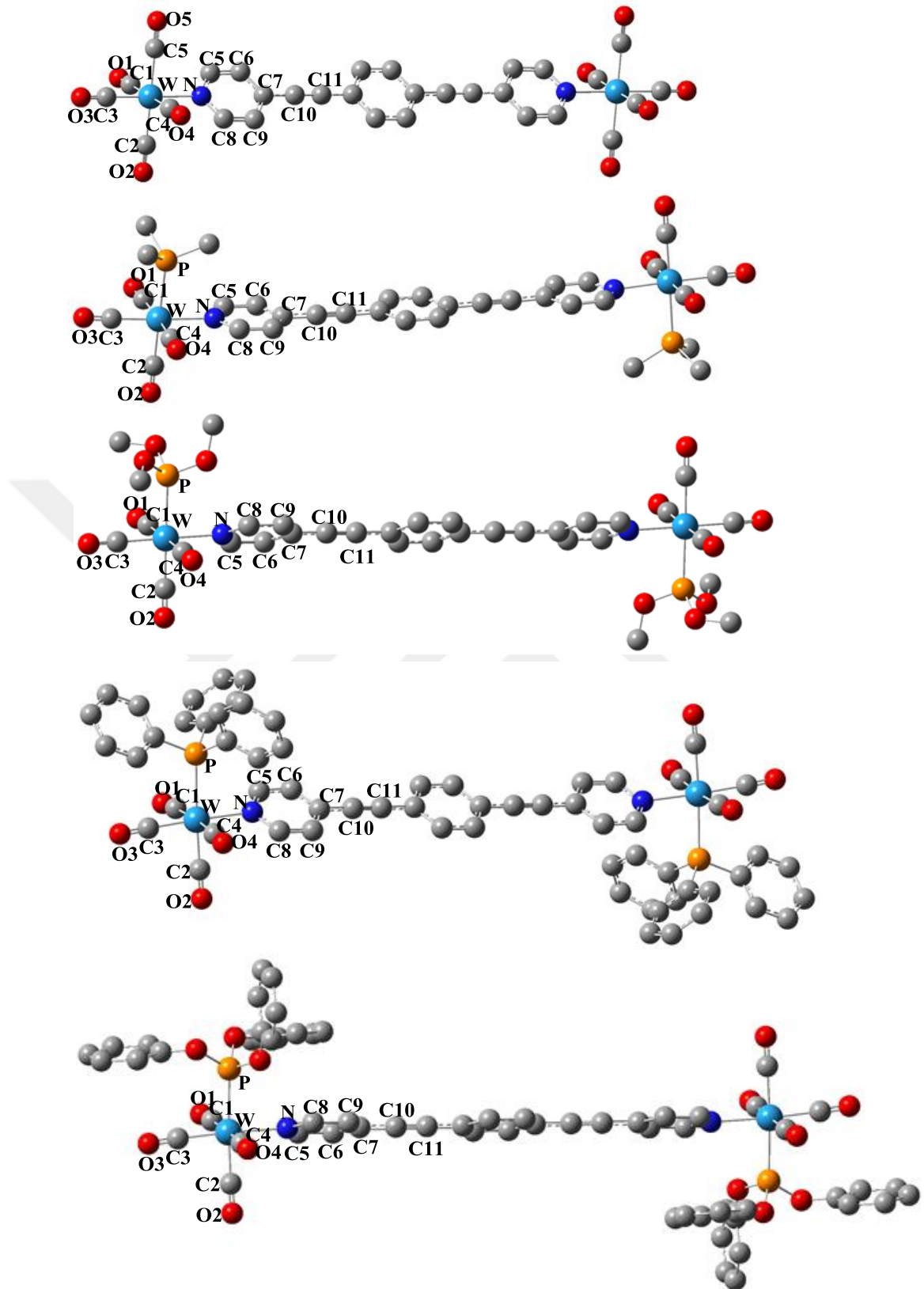
Şekil 4.2 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPA})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3] tipi komplekslerin cis izomerlerinin optimize yapıları.



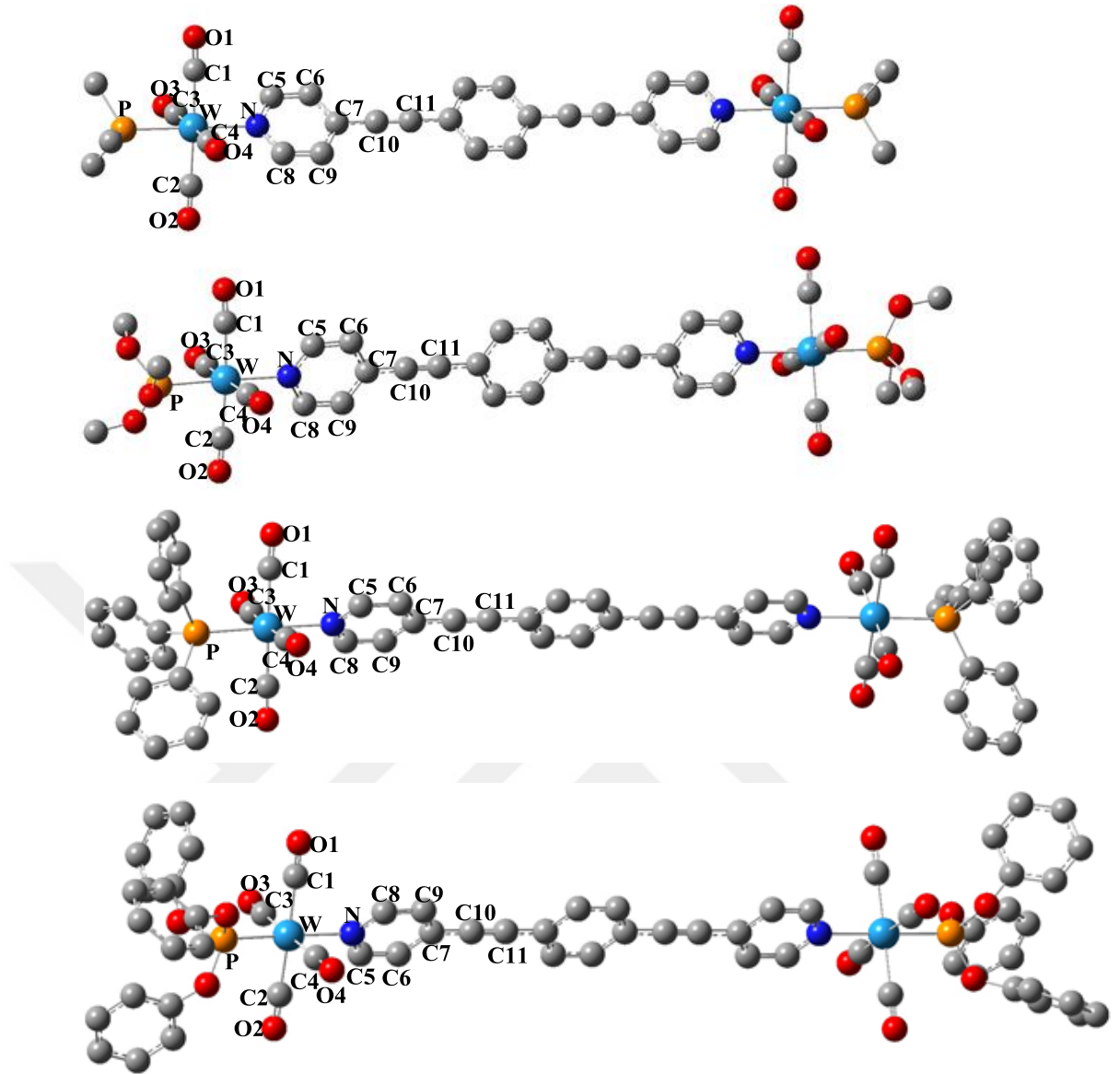
Şekil 4.3 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPA})$ [$\text{L}=\text{CO}, \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3, \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.



Şekil 4.5 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{OPh})_3$] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.



Şekil 4.6 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3] tipi komplekslerin cis izomerlerinin optimize yapıları.



Şekil 4.7 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3] tipi komplekslerin trans izomerlerinin optimize yapıları.

Molibden ve krom kompleksleri geometrik yapı olarak tungsten kompleksleri ile benzer optimize yapıya sahip olması sebebiyle molibden ve krom komplekslerinin optimize yapıları verilmedi.

4.3 Termodinamik Parametreler

Optimizasyon işleminde sistemlerin termokimyasal parametreleri de elde edilir. Hesaplama sürecinde, göz önüne alınan moleküldeki atomların temel izotopları kullanılır [82,83].

Toplam enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler kimyasal türlerin oluşabilirliğini öngörmeye kullanılabilir. Bu parametreler optimize yapılardan elde edilir. J. T. Lin ve arkadaşları tarafından deneysel olarak sentezlenen komplekslerin hepsi cis yapıdadır. Komplekslerin cis izomerlerinin sentezlenmiş olması, onların daha düşük enerjili olduğunu gösterir. Ancak burada dikkati çeken bir durum onların neden trans yapılarının sentezlenmediğidir. Trans izomerlerde sterik itmelerin daha düşük olması beklenir. Bunun için $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [$L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3, P(OPh)_3$] tipi komplekslerin hem cis hem de trans izomerlerinin optimize yapıları Şekil 4.2-4.7 de verildi. Cis ve trans izomerler için termodinamik parametreler B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde 1 atm basınçta ve 298.15 K sıcaklıkta hesaplandı ve Çizelge 4.7-4.15 de verildi.

Çizelge 4.7 $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$ tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E_{Toplam}^*	H^*	G^*	S^{**}
$[(CO)_5W]_2(\mu-DPA)$	-1840.432	-1840.431	-1840.553	255.529
Cis- $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$	-2535.757	-2535.756	-2535.899	301.772
Trans- $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$	-2535.742	-2535.741	-2535.884	302.064
Cis- $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-DPA)$	-2987.078	-2987.077	-2987.236	335.117
Trans- $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-DPA)$	-2987.066	-2987.065	-2987.225	336.639
Cis- $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPA)$	-3685.774	-3685.773	-3685.963	398.938
Trans- $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPA)$	-3685.755	-3685.754	-3685.944	399.581
Cis- $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPA)$	-4137.166	-4137.165	-4137.371	433.467
Trans- $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPA)$	-4137.160	-4137.159	-4137.366	435.660

*Hartree, **Cal/molK

Çizelge 4.8 [(CO)₄LW]₂(μ-DPB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E _{Toplam} [*]	H [*]	G [*]	S ^{**}
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPB)	-1916.576	-1916.575	-1916.701	265.967
Cis-[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-2611.901	-2611.900	-2612.047	310.986
Trans-[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-2611.885	-2611.884	-2612.036	320.120
Cis-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-3063.215	-3063.214	-3063.379	348.140
Trans-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-3063.191	-3063.190	-3063.355	346.747
Cis-[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-3761.919	-3761.918	-3762.108	401.630
Trans-[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-3761.898	-3761.897	-3762.093	411.413
Cis-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-4213.312	-4213.311	-4213.520	440.077
Trans-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-4213.291	-4213.290	-4213.503	447.705

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.9 [(CO)₄LW]₂(μ-BPEB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E _{Toplam} [*]	H [*]	G [*]	S ^{**}
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-BPEB)	-2147.545	-2147.544	-2147.686	297.888
Cis-[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-2842.869	-2842.868	-2843.026	334.380
Trans-[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-2842.853	-2842.852	-2843.014	342.326
Cis-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-3294.191	-3294.190	-3294.371	379.588
Trans-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-3294.178	-3294.177	-3294.351	367.030
Cis-[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-3992.885	-3992.884	-3993.090	432.590
Trans-[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-3992.866	-3992.865	-3993.072	435.544
Cis-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-4444.280	-4444.279	-4444.502	469.354
Trans-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-4444.264	-4444.263	-4444.489	475.549

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.10 $[(CO)_4L Mo]_2(\mu-DPA)$ tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E_{Toplam}^*	H^*	G^*	S^{**}
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$	-1839.833	-1839.832	-1839.952	251.113
Cis- $[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-2535.162	-2535.161	-2535.304	300.772
Trans- $[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-2535.148	-2535.147	-2535.292	305.854
Cis- $[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-2986.484	-2986.483	-2986.643	337.716
Trans- $[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-2986.471	-2986.471	-2986.631	338.019
Cis- $[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-3685.182	-3685.181	-3685.369	396.751
Trans- $[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-3685.162	-3685.161	-3685.354	405.223
Cis- $[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-4136.575	-4136.574	-4136.779	431.094
Trans- $[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-4136.566	-4136.565	-4136.772	435.381

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.11 $[(CO)_4L Mo]_2(\mu-DPB)$ tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E_{Toplam}^*	H^*	G^*	S^{**}
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPB)$	-1915.977	-1915.976	-1916.103	268.019
Cis- $[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-2611.306	-2611.305	-2611.453	311.376
Trans- $[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-2611.291	-2611.290	-2611.442	319.284
Cis- $[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-3062.621	-3062.620	-3062.788	353.010
Trans- $[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-3062.598	-3062.597	-3062.765	353.326
Cis- $[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-3761.3258	-3761.324	-3761.516	403.837
Trans- $[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-3761.3058	-3761.304	-3761.502	415.090
Cis- $[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-4212.718	-4212.717	-4212.926	441.246
Trans- $[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-4212.6978	-4212.696	-4212.911	451.596

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.12 $[(\text{CO})_4\text{LMo}]_2(\mu\text{-BPEB})$ tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E_{Toplam}^*	H^*	G^*	S^{**}
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-2146.946	-2146.945	-2147.085	293.942
Cis- $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-2842.274	-2842.273	-2842.434	339.664
Trans- $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-2842.259	-2842.258	-2842.421	343.597
Cis- $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-3293.597	-3293.596	-3293.776	379.003
Trans- $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-3293.583	-3293.582	-3293.761	377.065
Cis- $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-3992.293	-3992.292	-3992.498	433.491
Trans- $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-3992.272	-3992.272	-3992.479	437.351
Cis- $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-4443.687	-4443.686	-4443.910	471.864
Trans- $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	-4443.674	-4443.674	-4443.899	475.068

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.13 $[(\text{CO})_4\text{LCr}]_2(\mu\text{-DPA})$ tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E_{Toplam}^*	H^*	G^*	S^{**}
$[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-1877.306	-1877.305	-1877.423	247.312
Cis- $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-2572.630	-2572.629	-2572.768	292.798
Trans- $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-2572.617	-2572.616	-2572.757	297.713
Cis- $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-3023.950	-3023.949	-3024.105	328.480
Trans- $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-3023.938	-3023.937	-3024.094	331.959
Cis- $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-3722.646	-3722.645	-3722.830	388.475
Trans- $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-3722.629	-3722.628	-3722.816	394.775
Cis- $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-4174.043	-4174.042	-4174.244	426.185
Trans- $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$	-4174.034	-4174.033	-4174.237	431.032

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.14 [(CO)₄LCr]₂(μ-DPB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E _{Toplam} [*]	H [*]	G [*]	S ^{**}
[(CO) ₅ Cr] ₂ (μ-DPB)	-1953.450	-1953.449	-1953.571	257.995
Cis-[(CO) ₄ PMe ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-2648.773	-2648.772	-2648.918	306.009
Trans-[(CO) ₄ PMe ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-2648.760	-2648.759	-2648.904	305.438
Cis-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-3100.093	-3100.092	-3100.252	336.350
Trans-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-3100.067	-3100.066	-3100.230	346.081
Cis-[(CO) ₄ PPh ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-3798.789	-3798.788	-3798.978	399.907
Trans-[(CO) ₄ PPh ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-3798.773	-3798.772	-3798.964	404.789
Cis-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-4250.186	-4250.185	-4250.391	432.266
Trans-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ Cr] ₂ (μ-DPB)	-4250.167	-4250.166	-4250.377	443.332

*Hartree, ** Cal/molK

Çizelge 4.15 [(CO)₄LCr]₂(μ-BPEB) tipi kompleksler için termodinamik parametreler

Kompleksler	E _{Toplam} [*]	H [*]	G [*]	S ^{**}
[(CO) ₅ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-2184.419	-2184.418	-2184.553	284.967
Cis-[(CO) ₄ PMe ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-2879.741	-2879.740	-2879.895	325.973
Trans-[(CO) ₄ PMe ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-2879.728	-2879.727	-2879.885	333.241
Cis-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-3331.061	-3331.060	-3331.235	364.807
Trans-[(CO) ₄ P(OMe) ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-3331.049	-3331.048	-3331.223	369.487
Cis-[(CO) ₄ PPh ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-4029.757	-4029.756	-4029.957	423.663
Trans-[(CO) ₄ PPh ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-4029.740	-4029.739	-4029.944	430.956
Cis-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-4481.154	-4481.153	-4481.372	459.779
Trans-[(CO) ₄ P(OPh) ₃ Cr] ₂ (μ-BPEB)	-4481.135	-4481.134	-4481.357	471.159

*Hartree, ** Cal/molK

Toplam enerji, entalpi ve Gibbs serbest enerjisi izoelektronik yapıların kararlılığını ön görmede en önemli termodinamik parametrelerdir. Bu enerji değerleri azaldıkça incelenen türün kararlılığı artar. Çizelge 4.7-4.15 de cis ve trans izomerler için toplam enerji, entalpi ve Gibbs serbest enerjileri kıyaslandığında genel olarak cis yapıların enerji değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum fosfor merkezli

ligandların köprü liganda cis konumda olduğu izomerlerin sentezlenmiş olması ile uyumludur.

Genel olarak trans izomerlerin entropisinin daha yüksek olduğu Çizelge 4.7-4.15 den görülmektedir. Bu durum entropi bakımından trans izomerlerin oluşması gerektiğini gösterir. Bir kimyasal olayda enerji azalıp entropi artarsa olay istemlidir. Bu $\Delta G < 0$ olma koşuludur. Çizelge 4.7 de görüldüğü gibi cis- $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$ ve trans- $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$ komplekslerinin H ve S değerleri sırasıyla, cis için -2535.756 Hartree ve 301.772 cal/molK, trans izomer için ise -2535.741 Hartree ve 302.064 cal/molK dir. cis ve trans izomerlerin entalpileri arasındaki fark -0.015 Hartree=-39.3 kJ/mol ve entropiler arasındaki fark 0.292 cal/molK dir. T=298.15 K olduğundan $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ den $\Delta G = -38.9$ kJ/mol bulunur. Bu bulgu cis izomerin trans izomerden -38.9 kJ/mol daha düşük enerjili olduğunu gösterir. Her ne kadar genel olarak trans izomerlerin entropileri daha yüksek ise de tepkimeler enerji kontrollü olduğundan cis izomerler daha düşük enerjilidir. Termodinamik parametrelerden elde edilen bulgular doğrultusunda budan sonraki işlemlerde cis izomerler dikkate alındı.

4.4 Yapısal Parametreler

Çizelge 4.1-4.4 de görüldüğü gibi B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları denel verilerle oldukça uyumludur. O halde, literatürde yapısal parametreleri olmayan alkin birimli piridil köprü ligandlı dinükleer metal karbonil komplekslerinin yapısal parametreleri öngörülebilir. Komplekslerin yapısal parametreleri B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. Literatürde mevcut olmayan bu parametreler Çizelge 4.16-4.30 da veridi.

Çizelge 4.16 $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ
uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
W-N	2.317	2.319	2.320	C1-W-C2	89.9	89.9	89.8
W-C1	2.057	2.054	2.055	C1-W-C3	90.1	89.0	89.7
W-C2	2.056	2.058	2.056	C1-W-C4	179.8	178.0	179.5
W-C3	2.006	2.006	2.005	C1-W-C5	90.1	90.1	90.2
W-C4	2.057	2.054	2.055	C1-W-N	89.9	90.9	90.3
W-C5	2.056	2.058	2.056	C2-W-C3	89.6	90.4	90.0
C1-O1	1.155	1.156	1.156	C2-W-C4	90.1	90.1	90.2
C2-O2	1.156	1.155	1.156	C2-W-C5	179.3	179.1	179.9
C3-O3	1.160	1.160	1.160	C2-W-N	90.4	89.5	90.0
C4-O4	1.155	1.156	1.156	C3-W-C4	90.1	89.0	89.7
C5-O5	1.156	1.155	1.156	C3-W-C5	89.6	90.4	90.0
N-C5	1.353	1.353	1.352	C3-W-N	180.0	180.0	180.0
N-C9	1.353	1.353	1.352	C4-W-C5	89.9	89.5	89.8
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-W-N	89.9	90.9	90.2
C11-C11a	-	1.357	-	C5-W-N	90.4	89.5	90.0

Çizelge 4.17 $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri
için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ
uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
W-P	2.561	2.556	2.556	C1-W-C2	90.9	90.5	90.3
W-N	2.306	2.309	2.314	C1-W-C3	87.8	88.3	88.0
W-C1	2.040	2.040	2.040	C1-W-C4	175.3	176.3	175.9
W-C2	2.013	2.014	2.013	C1-W-P	89.0	89.6	90.3
W-C3	1.993	1.991	1.989	C1-W-N	92.2	91.8	91.9
W-C4	2.040	2.040	2.040	C2-W-C3	90.8	91.3	91.5
C1-O1	1.163	1.162	1.163	C2-W-C4	90.7	90.6	90.3
C2-O2	1.162	1.162	1.162	C2-W-P	177.4	179.8	179.2
C3-O3	1.166	1.166	1.167	C2-W-N	89.9	89.7	90.3
C4-O4	1.163	1.163	1.163	C3-W-C4	87.8	88.1	87.9
N-C5	1.357	1.356	1.356	C3-W-P	91.8	88.8	89.1
N-C9	1.357	1.356	1.355	C3-W-N	179.3	179.0	178.2
C10-C11	1.217	1.222	1.217	C4-W-P	89.5	89.2	89.1
C11-C11a	-	1.356	-	C4-W-N	92.2	91.7	92.1

Çizelge 4.18 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
W-P	2.498	2.526	2.505	C1-W-C2	90.1	89.1	89.7
W-N	2.314	2.318	2.322	C1-W-C3	88.9	88.5	89.7
W-C1	2.054	2.046	2.044	C1-W-C4	178.5	177.5	178.8
W-C2	2.017	2.013	2.017	C1-W-P	88.8	91.2	91.0
W-C3	1.992	1.990	1.987	C1-W-N	90.2	89.8	90.2
W-C4	2.037	2.043	2.043	C2-W-C3	89.9	89.5	90.1
C1-O1	1.157	1.160	1.160	C2-W-C4	90.2	89.5	89.4
C2-O2	1.161	1.161	1.160	C2-W-P	177.9	178.7	178.7
C3-O3	1.166	1.166	1.167	C2-W-N	89.2	89.0	89.4
C4-O4	1.162	1.161	1.160	C3-W-C4	89.6	89.4	89.6
N-C5	1.353	1.354	1.352	C3-W-P	91.7	91.8	90.9
N-C9	1.354	1.354	1.353	C3-W-N	178.8	177.8	179.5
C10-C11	1.217	1.222	1.217	C4-W-P	90.9	90.2	89.9
C11-C11a	-	1.356	-	C4-W-N	91.3	92.2	90.5

Çizelge 4.19 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
W-P	2.626	2.626	2.624	C1-W-C2	88.6	88.8	88.6
W-N	2.314	2.315	2.322	C1-W-C3	87.4	87.2	87.4
W-C1	2.042	2.040	2.042	C1-W-C4	175.3	175.1	175.3
W-C2	1.999	1.999	1.998	C1-W-P	92.7	92.1	92.5
W-C3	1.990	1.990	1.989	C1-W-N	90.6	91.4	90.7
W-C4	2.043	2.045	2.043	C2-W-C3	89.4	89.2	89.2
C1-O1	1.162	1.162	1.162	C2-W-C4	88.9	88.8	88.8
C2-O2	1.164	1.164	1.164	C2-W-P	177.4	177.1	177.2
C3-O3	1.165	1.166	1.166	C2-W-N	88.3	87.9	87.9
C4-O4	1.161	1.161	1.161	C3-W-C4	88.7	88.5	88.6
N-C5	1.354	1.354	1.354	C3-W-P	92.9	93.6	93.4
N-C9	1.356	1.356	1.356	C3-W-N	176.9	176.8	176.6
C10-C11	1.217	1.222	1.217	C4-W-P	89.9	90.5	90.3
C11-C11a	-	1.356	-	C4-W-N	93.2	92.8	93.2

Çizelge 4.20 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
W-P	2.496	2.493	2.488	C1-W-C2	88.9	90.3	90.6
W-N	2.311	2.314	2.319	C1-W-C3	87.7	88.5	87.9
W-C1	2.047	2.044	2.041	C1-W-C4	174.8	175.6	175.9
W-C2	2.017	2.017	2.017	C1-W-P	91.4	88.9	91.4
W-C3	1.998	1.999	1.999	C1-W-N	92.6	91.3	92.8
W-C4	2.039	2.044	2.047	C2-W-C3	90.8	89.4	88.9
C1-O1	1.159	1.160	1.161	C2-W-C4	88.4	89.7	90.7
C2-O2	1.160	1.160	1.160	C2-W-P	179.3	176.5	176.6
C3-O3	1.162	1.162	1.162	C2-W-N	89.9	88.1	87.9
C4-O4	1.161	1.161	1.160	C3-W-C4	87.9	87.1	88.2
N-C5	1.353	1.354	1.353	C3-W-P	88.6	93.9	93.9
N-C9	1.354	1.353	1.353	C3-W-N	179.1	177.5	176.7
C10-C11	1.217	1.222	1.217	C4-W-P	91.2	91.3	176.6
C11-C11a	-	1.357	-	C4-W-N	91.8	93.1	87.9

Çizelge 4.21 $[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Mo-N	2.363	2.353	2.359	C1-Mo-C2	90.0	89.7	89.7
Mo-C1	2.065	2.068	2.070	C1-Mo-C3	87.9	89.5	90.3
Mo-C2	2.072	2.069	2.067	C1-Mo-C4	175.8	179.0	179.3
Mo-C3	2.007	2.008	2.007	C1-Mo-C5	90.0	90.3	90.3
Mo-C4	2.065	2.068	2.070	C1-Mo-N	92.1	90.5	89.7
Mo-C5	2.072	2.069	2.067	C2-Mo-C3	90.7	89.9	88.9
C1-O1	1.155	1.154	1.153	C2-Mo-C4	87.9	90.3	90.3
C2-O2	1.152	1.153	1.154	C2-Mo-C5	178.5	179.7	177.9
C3-O3	1.158	1.158	1.158	C2-Mo-N	89.3	90.1	91.0
C4-O4	1.155	1.154	1.153	C3-W-C4	87.9	89.5	90.3
C5-O5	1.152	1.350	1.154	C3-W-C5	90.7	89.9	88.9
N-C5	1.351	1.350	1.350	C3-Mo-N	180.0	180.0	180.0
N-C9	1.351	1.221	1.350	C4-W-C5	90.0	89.7	89.7
C10-C11	1.216	2.353	1.217	C4-Mo-N	92.1	90.5	89.7
C11-C11a	-	1.357	-	C5-Mo-N	89.3	90.1	91.1

Çizelge 4.22 $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Mo-P	2.578	2.574	2.573	C1-Mo-C2	90.6	90.4	90.5
Mo-N	2.353	2.350	2.358	C1-Mo-C3	87.6	88.0	87.9
Mo-C1	2.052	2.052	2.051	C1-Mo-C4	175.1	176.0	175.9
Mo-C2	2.018	2.020	2.019	C1-Mo-P	89.4	89.7	89.2
Mo-C3	1.993	1.992	1.991	C1-Mo-N	92.4	91.9	92.0
Mo-C4	2.052	2.052	2.052	C2-Mo-C3	90.7	91.1	91.1
C1-O1	1.159	1.160	1.160	C2-Mo-C4	90.6	90.3	90.2
C2-O2	1.159	1.160	1.160	C2-Mo-P	177.6	179.9	179.4
C3-O3	1.163	1.164	1.165	C2-Mo-N	89.6	89.6	89.6
C4-O4	1.160	1.160	1.160	C3-Mo-C4	87.7	88.0	88.1
N-C5	1.353	1.353	1.352	C3-Mo-P	91.7	89.0	89.3
N-C9	1.353	1.353	1.352	C3-Mo-N	179.7	179.3	179.3
C10-C11	1.217	1.222	1.217	C4-Mo-P	89.5	89.6	90.1
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Mo-N	92.2	92.0	91.9

Çizelge 4.23 $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Mo-P	2.516	2.547	2.526	C1-Mo-C2	90.1	88.7	89.3
Mo-N	2.355	2.365	2.363	C1-Mo-C3	89.5	88.9	89.1
Mo-C1	2.048	2.059	2.054	C1-Mo-C4	178.2	177.5	178.2
Mo-C2	2.023	2.017	2.022	C1-Mo-P	91.1	91.2	90.8
Mo-C3	1.993	1.991	1.990	C1-Mo-N	91.5	89.3	90.5
Mo-C4	2.067	2.056	2.058	C2-Mo-C3	89.6	88.9	89.8
C1-O1	1.159	1.157	1.158	C2-Mo-C4	89.9	89.4	89.5
C2-O2	1.159	1.160	1.159	C2-Mo-P	178.1	179.7	178.6
C3-O3	1.163	1.163	1.165	C2-Mo-N	89.2	89.4	89.3
C4-O4	1.154	1.158	1.158	C3-Mo-C4	88.7	89.4	89.6
N-C5	1.351	1.351	1.351	C3-Mo-P	91.8	91.3	91.5
N-C9	1.350	1.351	1.350	C3-Mo-N	178.5	177.6	179.1
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Mo-P	88.9	90.8	90.4
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Mo-N	90.3	92.3	90.7

Çizelge 4.24 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açıları	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Mo-P	2.655	2.634	2.654	C1-Mo-C2	88.6	88.7	88.3
Mo-N	2.361	2.356	2.366	C1-Mo-C3	88.2	88.9	87.2
Mo-C1	2.055	2.055	2.054	C1-Mo-C4	174.4	176.9	174.7
Mo-C2	2.002	2.008	2.001	C1-Mo-P	90.34	90.4	92.7
Mo-C3	1.991	1.988	1.990	C1-Mo-N	93.7	91.0	90.8
Mo-C4	2.054	2.054	2.056	C2-Mo-C3	89.2	89.9	89.0
C1-O1	1.159	1.158	1.159	C2-Mo-C4	88.23	88.5	88.8
C2-O2	1.162	1.161	1.162	C2-Mo-P	177.5	178.6	177.3
C3-O3	1.163	1.165	1.164	C2-Mo-N	88.2	88.2	88.0
C4-O4	1.159	1.159	1.159	C3-Mo-C4	87.1	89.6	88.4
N-C5	1.352	1.352	1.351	C3-Mo-P	93.1	91.2	93.5
N-C9	1.351	1.351	1.352	C3-Mo-N	176.8	178.1	176.5
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Mo-P	92.8	92.4	90.4
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Mo-N	90.9	90.4	93.4

Çizelge 4.25 $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açıları	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Mo-P	2.504	2.513	2.500	C1-Mo-C2	90.3	89.2	90.3
Mo-N	2.356	2.364	2.357	C1-Mo-C3	87.5	88.9	88.1
Mo-C1	2.062	2.059	2.050	C1-Mo-C4	175.5	177.2	175.7
Mo-C2	2.025	2.023	2.025	C1-Mo-P	88.4	88.7	90.9
Mo-C3	2.002	1.993	2.001	C1-Mo-N	91.7	91.4	92.9
Mo-C4	2.049	2.061	2.062	C2-Mo-C3	89.1	89.4	89.1
C1-O1	1.156	1.156	1.159	C2-Mo-C4	90.5	88.6	90.1
C2-O2	1.157	1.158	1.158	C2-Mo-P	177.4	175.1	177.2
C3-O3	1.160	1.163	1.160	C2-Mo-N	87.9	87.7	88.0
C4-O4	1.159	1.156	1.156	C3-Mo-C4	88.1	89.2	87.6
N-C5	1.351	1.350	1.351	C3-Mo-P	93.0	86.1	93.4
N-C9	1.351	1.351	1.351	C3-Mo-N	176.9	177.1	176.9
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Mo-P	90.9	93.3	88.8
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Mo-N	92.7	90.3	91.3

Çizelge 4.26 $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ
uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Cr-N	2.223	2.222	2.226	C1-Cr-C2	89.5	89.5	89.5
Cr-C1	1.908	1.908	1.907	C1-Cr-C3	90.0	90.0	90.1
Cr-C2	1.908	1.908	2.226	C1-Cr-C4	179.9	179.9	179.8
Cr-C3	1.861	1.861	1.907	C1-Cr-C5	90.5	90.5	90.5
Cr-C4	1.908	1.908	1.907	C1-Cr-N	89.9	89.9	89.9
Cr-C5	1.908	1.908	1.907	C2-Cr-C3	90.0	90.0	90.1
C1-O1	1.154	1.154	1.154	C2-Cr-C4	90.0	90.5	90.5
C2-O2	1.154	1.154	1.154	C2-Cr-C5	179.9	179.9	179.8
C3-O3	1.157	1.157	1.158	C2-Cr-N	89.9	90.0	89.9
C4-O4	1.154	1.154	1.154	C3-Cr-C4	90.0	90.0	90.1
C5-O5	1.154	1.154	1.154	C3-Cr-C5	90.0	90.0	90.1
N-C5	1.350	1.350	1.350	C3-Cr-N	180.0	180.0	180.0
N-C9	1.350	1.350	1.350	C4-Cr-C5	89.5	89.5	89.5
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Cr-N	89.9	90.0	89.9
C11-C11a	-	1.357	-	C5-Cr-N	89.9	90.0	89.9

Çizelge 4.27 $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri
için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ
uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açılar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Cr-P	2.429	2.429	2.429	C1-Cr-C2	90.7	90.6	91.1
Cr-N	2.224	2.227	2.228	C1-Cr-C3	87.7	87.7	86.9
Cr-C1	1.890	1.889	1.888	C1-Cr-C4	175.3	175.3	173.6
Cr-C2	1.862	1.863	1.861	C1-Cr-P	90.5	89.6	89.6
Cr-C3	1.845	1.845	1.845	C1-Cr-N	92.1	92.2	92.9
Cr-C4	1.887	1.888	1.887	C2-Cr-C3	91.8	91.8	91.7
C1-O1	1.160	1.161	1.161	C2-Cr-C4	90.9	90.6	91.2
C2-O2	1.160	1.160	1.160	C2-Cr-P	178.3	179.1	175.4
C3-O3	1.164	1.164	1.163	C2-Cr-N	88.6	88.6	88.1
C4-O4	1.161	1.161	1.162	C3-Cr-C4	87.9	87.7	87.1
N-C5	1.352	1.352	1.352	C3-Cr-P	89.5	89.0	92.8
N-C9	1.352	1.352	1.352	C3-Cr-N	179.6	179.5	179.8
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Cr-P	88.0	89.2	88.5
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Cr-N	92.3	92.3	93.1

Çizelge 4.28 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açıları	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Cr-P	2.369	2.369	2.370	C1-Cr-C2	90.4	89.9	89.8
Cr-N	2.229	2.228	2.233	C1-Cr-C3	89.1	88.5	88.6
Cr-C1	1.888	1.900	1.901	C1-Cr-C4	177.5	177.5	177.8
Cr-C2	1.864	1.864	1.863	C1-Cr-P	91.2	88.5	88.7
Cr-C3	1.847	1.847	1.846	C1-Cr-N	92.3	90.2	90.2
Cr-C4	1.901	1.888	1.887	C2-Cr-C3	89.4	89.5	89.6
C1-O1	1.160	1.156	1.156	C2-Cr-C4	89.8	90.4	90.3
C2-O2	1.159	1.159	1.160	C2-Cr-P	178.2	178.1	178.1
C3-O3	1.163	1.163	1.163	C2-Cr-N	88.1	88.2	88.3
C4-O4	1.156	1.160	1.160	C3-Cr-C4	88.4	89.0	89.2
N-C5	1.351	1.351	1.351	C3-Cr-P	91.4	91.4	91.4
N-C9	1.351	1.351	1.351	C3-Cr-N	177.2	177.3	177.6
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Cr-P	88.6	91.2	91.2
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Cr-N	90.1	92.3	92.0

Çizelge 4.29 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açıları	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Cr-P	2.503	2.503	2.504	C1-Cr-C2	89.2	89.2	89.1
Cr-N	2.238	2.234	2.240	C1-Cr-C3	89.6	89.1	89.6
Cr-C1	1.895	1.895	1.894	C1-Cr-C4	177.7	177.6	177.5
Cr-C2	1.854	1.855	1.854	C1-Cr-P	89.1	89.5	89.0
Cr-C3	1.843	1.844	1.843	C1-Cr-N	90.9	91.2	91.0
Cr-C4	1.892	1.893	1.893	C2-Cr-C3	89.6	89.8	89.8
C1-O1	1.158	1.159	1.159	C2-Cr-C4	88.5	88.7	88.5
C2-O2	1.161	1.160	1.161	C2-Cr-P	178.2	178.2	177.9
C3-O3	1.165	1.165	1.165	C2-Cr-N	87.2	87.1	87.3
C4-O4	1.160	1.159	1.160	C3-Cr-C4	90.0	89.7	89.8
N-C5	1.351	1.351	1.351	C3-Cr-P	91.0	91.5	91.2
N-C9	1.350	1.350	1.350	C3-Cr-N	176.8	176.9	177.0
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Cr-P	93.2	92.5	93.4
C11-C11a	-	1.357	-	C4-Cr-N	89.3	89.9	89.4

Çizelge 4.30 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{Cr}]_2(\mu\text{-L})$ (L=DPA, DPB, BPEB) kompleksleri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	L=DPA	L=DPB	L=BPEB	Açıları	L=DPA	L=DPB	L=BPEB
Cr-P	2.356	2.355	2.344	C1-Cr-C2	89.7	89.6	89.9
Cr-N	2.227	2.228	2.227	C1-Cr-C3	86.1	88.1	87.2
Cr-C1	1.901	1.894	1.899	C1-Cr-C4	174.4	176.0	175.5
Cr-C2	1.867	1.868	1.869	C1-Cr-P	95.0	87.2	89.5
Cr-C3	1.857	1.846	1.856	C1-Cr-N	92.5	91.3	91.4
Cr-C4	1.887	1.899	1.887	C2-Cr-C3	89.7	90.0	89.7
C1-O1	1.157	1.157	1.156	C2-Cr-C4	89.4	89.8	90.2
C2-O2	1.158	1.158	1.157	C2-Cr-P	173.8	176.6	176.0
C3-O3	1.160	1.163	1.160	C2-Cr-N	86.6	87.6	87.0
C4-O4	1.160	1.157	1.160	C3-Cr-C4	88.4	87.9	88.2
N-C5	1.351	1.351	1.350	C3-Cr-P	94.6	90.8	94.1
N-C9	1.350	1.351	1.351	C3-Cr-N	176.1	177.6	176.5
C10-C11	1.216	1.221	1.217	C4-Cr-P	86.2	93.5	90.6
C11-C11a	-	1.358	-	C4-Cr-N	92.9	92.5	93.1

Çizelgeler DPA, DPB ve BPEB köprü ligandları farklı, diğer ligandları aynı olacak şekilde listelendi. Çizelge 4.16-4.30 incelendiğinde, komplekslerdeki M-N bağ uzunlukları yaklaşık olarak sırasıyla, tungsten merkezli komplekslerde 2.31 Å, molibden merkezli komplekslerde 2.35 Å, krom merkezli komplekslerde 2.22 Å civarındadır. Tungsten, molibden ve kromun atomik yarıçapları sırasıyla 2.18, 2.17 ve 2.06 Å dır. Lantanit büzülmesi nedeniyle tungsten ve molibdenin atomik yarıçapları birbirine oldukça yakındır. Kromun yarıçapı ise tungsten ve molibden küçüktür. Bu nedenle, krom komplekslerindeki M-N bağ uzunluğu tungsten ve molibden komplekslerindeki M-N bağ uzunluğundan küçüktür. Merkezi atoma bağlı olarak M-N bağ uzunluğu değişmektedir. M-P bağ uzunlukları tungsten komplekslerinde PMe_3 ligandını içerenlerde yaklaşık 2.55 Å, $\text{P}(\text{OMe})_3$ ligandını içerenlerde yaklaşık 2.50 Å, PPh_3 ligandını içerenlerde yaklaşık 2.62 Å, $\text{P}(\text{OPh})_3$ ligandını içerenlerde 2.49 Å dır. Fosfora oksijen bağlanması ile M-P bağının uzunluğu azalmaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü oksijen karbondan daha elektronegatiftir ve fosfordan daha fazla elektron çeker, pozitifleşen fosfor daha fazla geri bağlanma yapar. Bu nedenle M-P bağı kısalır. Aynı durum molibden ve krom kompleksleri için de geçerlidir. M-Cn (n=1,2,3,4,5)

incelendiğinde, köprü ligandın (DPA, DPB ve BPEB) değişimi M-C bağlarının uzunluklarını değiştirmemiştir. Ancak, $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$ [$L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$] komplekslerinde M-C3 (C3 köprü liganda trans konumdadır) bağ uzunluğu diğer M-Cn bağlarından daha kısadır. Bu durumun DPA, DPB ve BPEB ligandlarının π -alıcı özelliğinin olmayışından kaynaklandığı söylenebilir. Molibden ve krom komplekslerinde de benzer uyum vardır. Ayrıca metalin yarıçapı ile uyumlu olarak, M-Cn bağ uzunlukları genel olarak $Cr-Cn < Mo-Cn < W-Cn$ sırasında artmaktadır. Tüm komplekslerde Cn-On (n=1, 2, 3, 4, 5) bağ uzunluğu yaklaşık 1.6 Å'dür. Komplekslerin tamamında köprü ligandlardaki N-C5, N-C9 ve C10-C11 bağlarının uzunlukları sırasıyla yaklaşık 1.35, 1.35 ve 1.2 Å civarındadır. Son olarak, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ [$(M=W, Mo, Cr)$, ($L=CO$, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$)] komplekslerinde C11-C11a bağ uzunluğu 1.357 Å'dür.

$[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ tipi komplekslerde $L=CO$ olması durumunda cis bağ açıları yaklaşık 90° , trans bağ açıları yaklaşık 180° dir. Bu sonuç bu tip komplekslerde merkezi atom çevresinin ideal oktahedrale oldukça yakın olduğunu gösterir. $L= PMe_3$, $P(OMe)_3$, PPh_3 , $P(OPh)_3$ olması durumunda ligandın koni açısına bağlı olarak merkezi atom çevresinde cis açılar 90° den trans açılar ise 180° den biraz sapma göstermektedir. Bu komplekslerde merkezi atom çevresi geometrisinin bozuk oktahedral olduğu söylenebilir [84]. Bu bulgulara göre $[(CO)_5M]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_5M]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_5M]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerin $M(CO)_5L$ ile eş dilimli olup C_{4v} nokta grubunda ve $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin ise $M(CO)_4L_2$ ile eş dilimli olup C_{2v} nokta gurubunda olduğu söylenebilir. Eş dilimli benzeşimi kavramı inorganik kimyada sıklıkla kullanılan bir kavramdır. Hoffman eş dilimli molekül parçalarını şöyle tanımlamıştır. Öncü orbitallerin miktarı, simetri özellikleri, şekli, yaklaşık enerjisi ve bu orbitalerdeki elektron sayıları benzerdir, eşit değildir [85].

4.5 Titreşim Spektrumları

Karbonil komplekslerinin yapılarının öngörülmesinde titreşim spektrumlarından yararlanılmaktadır. Titreşim spektrumundaki band sayısı ve bandların konumu yapı hakkında oldukça bilgi vericidir. Band sayısı molekülün simetrisi ile bandın konumu ise bağın kuvveti ile ilgilidir. Bağın kuvveti artıkça frekans artar.

N atomlu bir molekül $3N-6$ tane titreşim moduna sahiptir. Bu titreşim modları temel titreşim modları olarak bilinir. Ancak her titreşim modu IR spektrumunda band vermeyebilir. IR de gözlenebilen modlara IR aktif modlar denir. Bir titreşim modunun IR de gözlenebilmesi için bu titreşime karşılık gelen bandın yeterince şiddetli olması gerekir. Bir IR bandının şiddetti aşağıdaki integralin karesi ile orantılıdır.

$$\int \psi_0 \mu \psi_j d\tau \quad (4.1)$$

Burada ψ_0 , temel durumdaki molekülün titreşim dalga fonksiyonu ve ψ_j ise titreşimsel olarak uyarılmış molekülün titreşim dalga fonksiyonudur. $\mu = \sum e r$ olup titreşimsel geçiş esnasında yük göçünü temsil eder ve geçiş momenti olarak adlandırılır. Geçiş momentinin x, y ve z eksenleri üzerindeki bileşenleri x, y ve z olmak üzere $\mu = \mu_x + \mu_y + \mu_z$ yazılabilir. Buna göre yukarıdaki integral, aşağıda gösterildiği gibi üç integralin toplamı olarak düşünülür.

$$e \left[\int \psi_0 x \psi_j d\tau + \int \psi_0 y \psi_j d\tau + \int \psi_0 z \psi_j d\tau \right] \quad (4.2)$$

Bir titreşimsel geçişin infraredde gözlenebilmesi için bu integrallerden en az biri sıfırdan farklı olmalıdır. Bunun için titreşim modu x, y ve z koordinatlarından en az biri ile aynı simetri türünde olmalıdır [86].

Metal karbonillerde CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi uygulanarak sadece karboniller için kaç tane band gözleneceğine karar verilebilir. CO ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre $[(CO)_5M]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_5M]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_5M]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerin $M(CO)_5L$ ile eş dilimli olduğu düşünülürse CO bağ gerilmelerinin simetri türleri $2A_1$ ve E olarak bulunur. E ikili dejenere bir simetri türüdür. Bu simetri türlerinin her üçü de IR aktif olduğundan molekülün IR spektrumunda dört band beklenir. $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin ise $M(CO)_4L_2$ ile eş dilimli olduğu göz önüne alınırsa CO bağ gerilmelerinin simetri türleri $2A_1$, B_1 ve B_2 olarak bulunur. Bu simetri türlerinin dördü de IR aktiftir ve dört band beklenir.

Kimyada Ab initio hesaplamaları molekülün yapısal özelliklerini ön görmek ve onların titreşim frekanslarını belirlemek için önemli bir araçtır. Son yıllarda, DFT ve HF yöntemleri düşük hesaplama maliyeti ile orta ve büyük ölçekli moleküllerin moleküler yapı ve titreşim spektrumlarını belirlemek için kullanılmaktadır [87-97]. Bu hesaplama yöntemleri sınırlı temel setler, harmonik yaklaşımlar ve elektron kolerasyonlarındaki ihmalleri nedeniyle sistematik hata verirler [98]. Titreşim frekanslarının Yoğunluk

fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları deneysel IR spektrumlarının analizinde oldukça fayda sağlar.

Bu çalışmada komplekslerin titreşim spektrumları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. CO gerilme bölgesindeki bandlardan şiddeti yüksek olanların frekansları, C≡C, C=C ve M-N gerilme frekansları Çizelge 4.31-4.33 de verildi.

Çizelge 4.31 [(CO)₄LW]₂(μ-DPA), [(CO)₄LW]₂(μ-DPB) ve [(CO)₄LW]₂(μ-BPEB) [L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃] komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm⁻¹)*

DPA	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
vC≡C	2313.2	2301.3	2307.8	2303.9	2308.9
vC-O	2144.1	2083.3	2101.0	2086.9	2099.2
	2037.8	2014.2	2028.9	2010.2	2028.6
	2034.6	1994.2	2003.5	1991.2	2012.7
	2032.8	1982.6	1994.3	1989.5	1995.5
vC=C	1664.5	1660.2	1662.1	1660.5	1663.3
vM-N	1030.8	1024.3	1027.4	1024.5	1028.6
DPB	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
vC≡C	2248.6	2243.3	2245.6	2243.9	2245.9
vC-O	2144.8	2085.2	2095.9	2087.7	2100.9
	2041.4	2015.7	2028.4	2010.9	2030.8
	2034.4	1990.2	1998.9	1990.4	2009.6
	2030.1	1983.7	1992.1	1982.2	1992.1
vC=C	1656.0	1650.1	1652.8	1652.2	1653.2
vM-N	1029.1	1022.2	1025.1	1023.6	1027.2
BPEB	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
vC≡C	2312.1	2308.9	2311.7	2309.5	2311.1
vC-O	2145.4	2086.0	2097.4	2088.1	2101.3
	2035.6	2013.5	2023.8	2008.9	2028.3
	2032.3	1987.4	1998.3	1988.4	2011.4
	2031.4	1982.2	1988.5	1987.5	1996.7
vC=C	1660.3	1654.9	1659.4	1655.2	1659.2
vM-N	1030.7	1025.1	1028.6	1023.7	1028.8

* Deneysel frekanslar italik verildi

Çizelge 4.32 $[(CO)_4LMo]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LMo]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LMo]_2(\mu-BPEB)$ $[L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3, P(OPh)_3]$ komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm^{-1})

DPA	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
$\nu C\equiv C$	2317.6	2308.8	2312.9	2311.1	2314.0
$\nu C-O$	2147.7	2090.6	2107.0	2093.9	2106.0
	2053.6	2020.8	2036.1	2016.7	2037.8
	2038.7	1999.6	2013.1	2000.8	2019.2
	2034.1	1994.1	2000.5	1996.6	2009.0
$\nu C=C$	1663.3	1658.9	1660.8	1659.6	1662.6
$\nu M-N$	1028.6	1023.2	1026.6	1023.9	1027.6
DPB	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
$\nu C\equiv C$	2249.9	2246.2	2248.1	2246.8	2247.9
$\nu C-O$	2147.5	2091.0	2102.0	2094.2	2106.8
	2048.8	2021.9	2035.3	2016.9	2037.8
	2045.6	1996.1	2011.7	2001.5	2019.7
	2038.4	1994.7	1998.5	1988.4	2009.3
$\nu C=C$	1654.5	1649.6	1652.2	1651.8	1653.1
$\nu M-N$	1027.7	1022.4	1024.5	1023.5	1025.7
BPEB	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃
$\nu C\equiv C$	2313.6	2311.6	2313.4	2312.0	2313.0
$\nu C-O$	2148.1	2091.9	2102.6	2094.5	2106.8
	2047.3	2020.2	2030.7	2015.4	2037.4
	2037.9	1993.7	2008.7	2000.5	2018.5
	2035.8	1992.9	1995.0	1993.1	2005.1
$\nu C=C$	1666.1	1654.4	1658.3	1654.6	1665.3
$\nu M-N$	1028.5	1023.8	1027.2	1023.4	1026.8

Çizelge 4.33 $[(\text{CO})_4\text{LCr}]_2(\mu\text{-DPA})$, $[(\text{CO})_4\text{LCr}]_2(\mu\text{-DPB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{LCr}]_2(\mu\text{-BPEB})$ [$\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3] komplekslerinin bazı harmonik gerilme frekansları (cm^{-1})

DPA	CO	PMe_3	P(OMe)_3	PPh_3	P(OPh)_3
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2318.3	2311.6	2313.8	2313.8	2315.4
$\nu\text{C-O}$	2144.5	2085.1	2100.9	2088.1	2101.4
	2050.2	2022.6	2037.2	2020.9	2039.4
	2049.4	1999.6	2015.4	2004.1	2024.3
	2045.8	1995.5	2005.6	1990.8	2010.9
$\nu\text{C=C}$	1663.5	1659.7	1661.0	1661.7	1662.7
$\nu\text{M-N}$	1028.5	1021.8	1023.5	1023.3	1025.3
DPB	CO	PMe_3	P(OMe)_3	PPh_3	P(OPh)_3
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2250.5	2247.3	2248.3	2247.4	2248.7
$\nu\text{C-O}$	2144.5	2085.0	2101.2	2087.9	2102.1
	2050.1	2023.3	2037.8	2021.9	2040.8
	2049.3	1999.2	2015.6	2003.8	2023.1
	2045.6	1994.5	2005.4	1991.4	2006.5
$\nu\text{C=C}$	1655.2	1650.0	1652.3	1652.5	1655.8
$\nu\text{M-N}$	1027.5	1020.1	1023.3	1021.7	1024.6
BPEB	CO	PMe_3	P(OMe)_3	PPh_3	P(OPh)_3
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2314.1	2312.2	2313.0	2313.0	2313.5
$\nu\text{C-O}$	2144.9	2084.9	2101.7	2087.9	2102.7
	2048.4	2020.3	2036.4	2020.6	2040.1
	2047.6	2001.9	2014.1	2003.0	2023.1
	2043.0	1990.5	2003.8	1989.4	2009.2
$\nu\text{C=C}$	1659.6	1654.3	1656.7	1656.9	1658.8
$\nu\text{M-N}$	1028.4	1021.4	1023.9	1023.4	1025.6

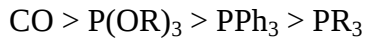
B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan frekanslar harmonik frekanslardır. Harmonik ve deneysel frekanslar arasındaki farklılık beklenen bir durumdur. LANL2DZ/6-31G(d) karışık temel settir. Karışık temel setler için literatürde ölçü faktörlerine pek rastlanmamaktadır. Ancak B3LYP/6-31G(d) seviyesi için ölçü faktörü 0.9613 tür. Metal orbitalleri dışındaki atom orbitalleri bu seviye ile tanımlandığından bu faktör anharmonik frekansları elde etmede kullanılabilir [75]. Harmonik frekanslar bu ölçü faktörü ile çarpıldığında Çizelge 4.31 de her seri için verilen ilk denel frekanslarla

çok uyumlu sonuçlar elde edilir. Ancak her seride ikinci, üçüncü hatta dördüncü frekanslarda sapmalar biraz yükselir. Bu sapmaların nedeni deneysel ve hesapsal olabilir.

Çizelge 4.31-4.33 incelendiğinde, $C\equiv C$ gerilme frekansları, C-O, C=C ve M-N frekanslarından daha yüksektir. Bu bulgu bağ derecesi ile uyumludur. Yardımcı ligandlara bağlı olarak $C\equiv C$, C-O, C=C ve M-N bağlarının gerilme frekansları genelde



sırada azalmaktadır. Bu sonuç PMe_3 ün π -alıcılığının zayıf olması ile uyum içerisindedir. PMe_3 te metil grupları elektron verici olduğundan fosfor üzerinde elektron yoğunluğunu artırır. Fosforun metalden elektron alması zayıflar. Bu öngörüye göre M-P bağı zayıflarken M-C bağları kuvvetlenir. M-C bağının kuvvetlenmesi C-O bağının zayıflamasına ve frekansının azalmasına neden olur. M-C bağlarının kuvvetlenmesi ile M-N bağı zayıflar ve frekansı düşer. Bu sonuç hesapsal sonuçlarla uyum içindedir. Metale PMe_3 bağlanması durumunda $C\equiv C$ ve C=C bağ gerilme frekanslarının azalması, geri bağlanma yapan metal atomunun pozitifleşmesi nedeniyledir. Pozitif formal yüklü metal ile azot arasındaki elektrostatik kuvvetin artması $C\equiv C$ ve C=C bağ elektronlarının metale doğru daha fazla çekilmesine ve bağların zayıflamasına neden olduğu düşünülebilir [75,84]. Lin ve arkadaşları ligandların metal ligand yük transfer (MLCT) geçiş enerjileri ile π -alıcı yeteneklerinin doğru orantılı olduğunu ve ligandların π -alıcı yeteneklerinin



şeklinde sıralandığını önerdiler. Bu sıralama hesaplanan bazı bağ gerilme frekanslarından elde edilen sıralama ile uyum içindedir.

4.6 NMR Spektrumları

Komplekslerin yapısal karakterizasyonu için başvurulan yöntemlerden biri de Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisidir. NMR spektroskopisi atom çekirdeklerinin rezonansına dayanan bir yöntemdir. Çekirdek spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan ($I > 0$) olan çekirdekler NMR aktif çekirdeklerdir ve NMR ile analizleri mümkündür.

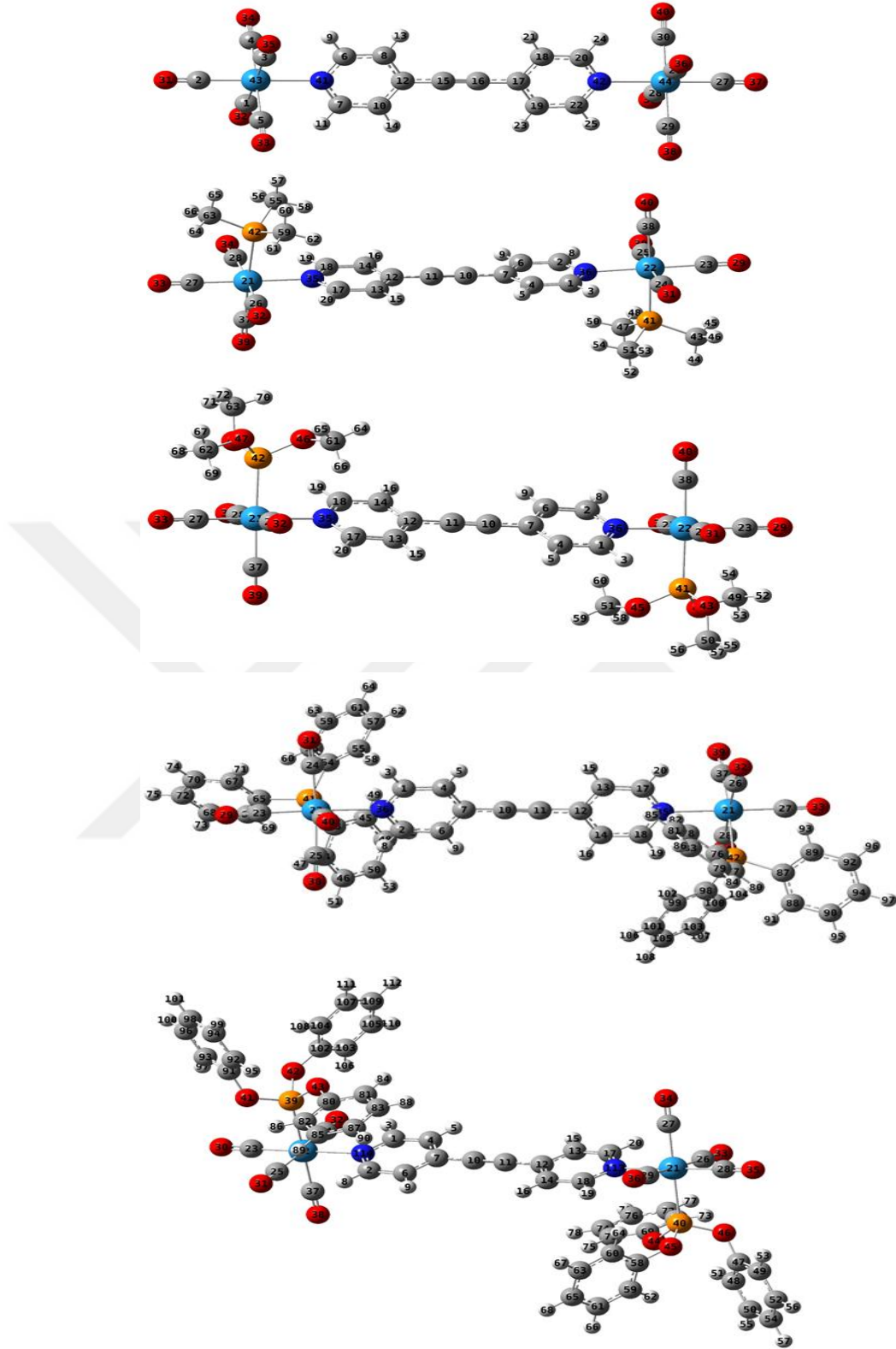
NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Günümüzde yapı aydınlatmada sıklıkla 1H ve ^{13}C -NMR analizleri kullanılır.

NMR analizlerinde bir molekülün yapısında bulunan kimyasal çevreleri farklı (eş değeri olmayan) çekirdekler, dış manyetik alanla farklı şekilde etkileşirler. Bir çekirdeğin rezonans frekansının kimyasal çevresine bağlı olarak değişmesine kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası geliştirilmiştir. ^1H ve ^{13}C NMR da standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır.

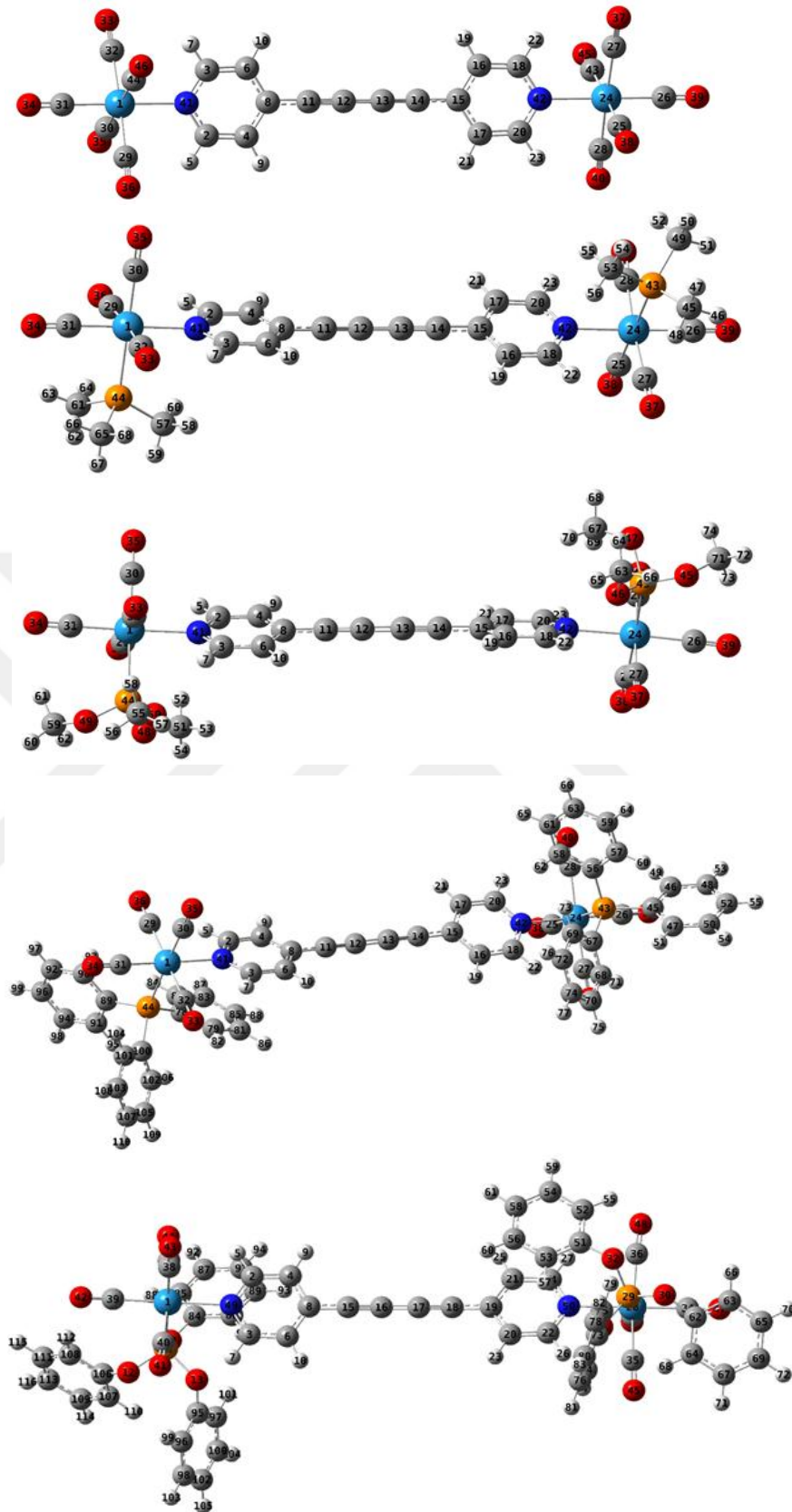
Bir çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu arttıkça, daha yüksek alanda rezonans olur ve NMR sinyali daha düşük ppm değerlerinde kaydedilir. Bir çekirdeğin etrafında elektron verici gruplar çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır ve kimyasal kayma değerini düşürür. Öte yandan elektron çekici gruplar ise bu çekirdeğin kimyasal kayma değerini artırır [99].

Çalışılan komplekslerin atom etiketlemeleri Şekil 4.8-4.10 de gösterildi. $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPB})$, ($\text{L}=\text{CO}$, PPh_3 , P(OPh)_3) ve $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$, ($\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3) komplekslerinin aseton fazda deneysel ^1H -NMR ları mevcuttur [54].

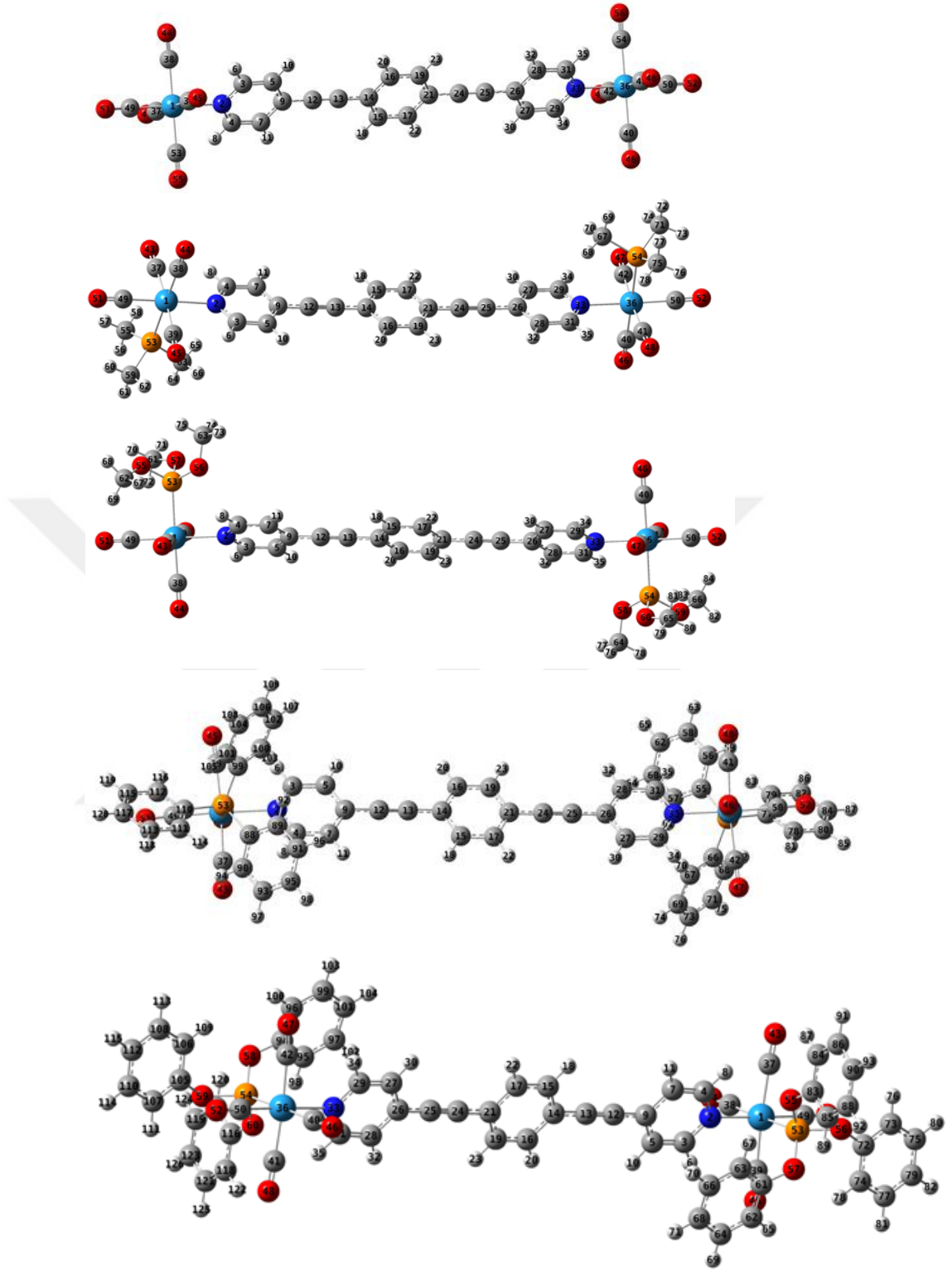
İncelenen komplekslerin gaz ve aseton fazda GIAO metodu ile B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR değerleri Çizelge 4.34-4.43 de listelendi. Dejenerelik toleransı 0.1 olarak alındı.



Şekil 4.8 $[(\text{CO})_4\text{LM}]_2(\mu\text{-DPA})$, ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$, $\text{L}=\text{CO}, \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3, \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.



Şekil 4.9 $[(\text{CO})_4\text{LM}]_2(\mu\text{-DPB})$, ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$, $\text{L}=\text{CO}, \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3, \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.



Şekil 4.10 $[(\text{CO})_4\text{LM}]_2(\mu\text{-BPEB})$, ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$, $\text{L}=\text{CO}, \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3, \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$) tipi komplekslerin atom etiketleri.

Çizelge 4.34 $[(CO)_5M]_2(\mu-L)$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan 1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA			DPB			BPEB					
W	Mo	Cr	W	Mo	Cr	W	Mo	Cr			
δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ			
9	8.46	8.47	8.64	5	8.40	8.43	8.60	6	8.39	8.37	8.54
11	8.46	8.47	8.64	7	8.40	8.43	8.60	8	8.39	8.37	8.54
13	6.74	6.77	6.85	9	6.74	6.78	6.85	10	6.75	6.76	6.84
14	6.74	6.77	6.85	10	6.74	6.78	6.85	11	6.75	6.76	6.84
21	6.74	6.77	6.85	19	6.74	6.79	6.85	18	7.32	7.31	7.34
23	6.74	6.77	6.85	21	6.74	6.79	6.85	20	7.32	7.31	7.34
24	8.46	8.47	8.64	22	8.40	8.44	8.60	22	7.32	7.31	7.34
25	8.46	8.47	8.64	23	8.40	8.44	8.60	23	7.32	7.31	7.34
								30	6.75	6.76	6.84
								32	6.75	6.76	6.84
								34	8.39	8.37	8.54
								35	8.39	8.37	8.54

$$\delta = \Sigma_{H(referans)} - \Sigma, \Sigma_{H(referans)} (gaz) = 32.18, \text{Referans TMS}$$

Çizelge 4.35 $[(CO)_5M]_2(\mu-L)$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan 1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
9	8.43	8.41	8.59	5	8.39	8.41	8.57	6	8.36	8.34	8.51
11	8.43	8.41	8.59	7	8.39	8.41	8.57	8	8.36	8.34	8.51
13	7.08	7.07	7.13	9	7.05	7.06	7.12	10	7.04	7.02	7.09
14	7.08	7.07	7.13	10	7.05	7.06	7.12	11	7.04	7.02	7.09
21	7.08	7.07	7.13	19	7.05	7.06	7.12	18	7.49	7.47	7.50
23	7.08	7.07	7.13	21	7.05	7.06	7.12	20	7.49	7.47	7.50
24	8.43	8.41	8.59	22	8.39	8.42	8.57	22	7.49	7.47	7.50
25	8.43	8.41	8.59	23	8.39	8.42	8.57	23	7.49	7.47	7.50
								30	7.04	7.02	7.09
								32	7.04	7.02	7.09
								34	8.36	8.34	8.51
								35	8.36	8.34	8.51

$$\delta = \Sigma_{H(referans)} - \Sigma, \Sigma_{H(referans)} (aseton) = 32.17, \text{Referans TMS}$$

Çizelge 4.36 $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA			DPB			BPEB					
W	Mo	Cr	W	Mo	Cr	W	Mo	Cr			
δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ			
3	8.53	8.64	8.83	5	8.50	8.57	8.87	6	8.49	8.56	8.89
5	6.53	6.63	6.67	7	8.43	8.57	8.83	8	8.48	8.55	8.89
8	8.53	8.63	8.93	9	6.54	6.62	6.67	10	6.59	6.65	6.71
9	6.52	6.62	6.67	10	6.51	6.63	6.65	11	6.59	6.65	6.68
15	6.53	6.62	6.68	19	6.51	6.63	6.65	18	7.25	7.26	7.29
16	6.53	6.62	6.67	21	6.54	6.62	6.67	20	7.25	7.27	7.29
19	8.53	8.63	8.88	22	8.43	8.57	8.83	22	7.25	7.26	7.29
20	8.53	8.64	8.97	23	8.50	8.56	8.87	23	7.25	7.26	7.30
44	0.96	0.98	0.90	46	1.51	1.45	1.42	30	6.58	6.65	6.69
45	1.54	1.49	1.53	47	0.93	0.91	0.96	32	6.58	6.65	6.73
46	1.50	1.46	1.45	48	1.48	1.45	1.60	34	8.48	8.55	8.85
48	1.47	1.42	0.70	50	0.96	0.99	0.98	35	8.47	8.56	8.94
49	0.84	0.85	0.91	51	1.53	1.47	1.42	56	0.97	0.99	1.06
50	0.79	0.78	0.39	52	1.53	1.46	1.63	57	1.47	1.46	1.64
52	0.81	0.83	1.12	54	0.86	0.91	0.88	58	1.51	1.47	1.27
53	1.25	1.26	1.57	55	0.46	0.47	0.39	60	1.43	1.43	1.43
54	0.76	0.76	1.50	56	0.56	0.58	0.49	61	0.87	0.89	0.91
56	1.27	1.27	1.45	58	0.56	0.47	0.49	62	1.47	1.46	1.33
57	0.78	0.80	1.04	59	0.86	0.90	0.88	64	0.96	0.93	0.94
58	0.63	0.61	1.52	60	0.46	0.57	0.39	65	0.58	0.52	0.42
60	0.82	0.85	0.95	62	0.96	0.91	0.98	66	0.66	0.62	1.10
61	1.40	1.39	0.70	63	1.53	1.45	1.42	68	0.37	0.62	1.16
62	0.85	0.87	0.41	64	1.53	1.42	1.63	69	0.88	0.93	0.92
64	1.56	1.50	1.57	66	1.51	1.47	1.42	70	0.70	0.52	0.30
65	0.97	1.00	0.86	67	0.93	0.96	1.63	72	0.83	0.99	1.06
66	1.46	1.43	1.38	68	1.47	1.49	1.60	73	1.55	1.43	1.60
								74	1.43	1.47	1.27
								76	1.52	1.43	1.46
								77	0.92	0.89	0.88
								78	1.39	1.46	1.36

$\delta = \Sigma_{\text{H(referans)}} - \Sigma_{\text{H(referans) (gaz)}} = 32.18$, Referans TMS

Çizelge 4.37 [(CO)₄PMe₃M]₂(μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm)

DPA			DPB			BPEB					
W	Mo	Cr	W	Mo	Cr	W	Mo	Cr			
δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ			
3	8.51	8.59	8.78	5	8.47	8.54	8.79	6	8.43	8.49	8.80
5	6.95	6.99	7.02	7	8.43	8.53	8.77	8	8.44	8.49	8.80
8	8.50	8.57	8.83	9	6.90	6.95	6.96	10	6.93	6.65	7.00
9	6.93	6.97	6.98	10	6.89	6.96	6.97	11	6.94	6.96	6.97
15	6.94	6.99	7.01	19	6.89	6.95	6.97	18	7.45	7.45	7.47
16	6.94	6.98	7.01	21	6.90	6.96	6.96	20	7.45	7.45	7.48
19	8.50	8.57	8.82	22	8.43	8.53	8.77	22	7.45	7.45	7.46
20	8.51	8.59	8.87	23	8.47	8.53	8.79	23	7.45	7.45	7.48
44	1.18	1.18	1.13	46	1.37	1.31	1.30	30	6.93	6.96	6.99
45	1.43	1.39	1.48	47	1.15	1.12	1.17	32	6.93	6.96	7.01
46	1.41	1.38	1.31	48	1.49	1.44	1.62	34	8.43	6.95	8.78
48	1.39	1.36	0.75	50	1.18	1.19	1.20	35	8.42	8.49	8.83
49	1.02	1.02	1.05	51	1.38	1.36	1.30	56	1.19	1.19	1.24
50	0.93	0.94	0.49	52	1.51	1.50	1.62	57	1.34	1.35	1.55
52	1.00	1.00	1.30	54	0.99	1.03	1.01	58	1.54	1.52	1.41
53	1.24	1.25	1.47	55	0.52	0.56	0.47	60	1.28	1.30	1.29
54	0.89	0.90	1.63	56	0.64	0.67	0.59	61	1.10	1.11	1.14
56	1.23	1.24	1.35	58	0.64	0.56	0.59	62	1.44	1.44	1.29
57	0.96	0.97	1.23	59	0.99	1.03	1.01	64	1.10	1.07	1.11
58	0.74	0.74	1.61	60	0.53	0.66	0.47	65	0.65	0.62	0.51
60	1.01	1.03	1.08	62	1.18	1.11	1.20	66	0.74	0.71	1.15
61	1.35	1.34	0.77	63	1.38	1.32	1.30	68	0.43	0.71	1.17
62	1.00	1.03	0.51	64	1.51	1.43	1.62	69	1.02	1.07	1.10
64	1.45	1.41	1.52	66	1.37	1.35	1.30	70	0.79	0.62	0.42
65	1.19	1.20	1.09	67	1.15	1.16	1.17	72	1.07	1.19	1.25
66	1.38	1.36	1.23	68	1.49	1.51	1.62	73	1.37	1.35	1.53
								74	1.41	1.52	1.43
								76	1.39	1.30	1.32
								77	1.13	1.11	1.12
								78	1.46	1.44	1.32

$$\delta = \Sigma_{H(\text{referans})} - \Sigma_{H(\text{referans}) (\text{aseton})} = 32.17, \text{ Referans TMS}$$

Çizelge 4.38 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
3	8.50	8.62	9.15	5	8.55	8.62	8.85	6	8.52	8.65	9.12
5	6.68	6.76	6.73	7	8.70	8.81	9.14	8	8.56	8.57	8.84
8	8.63	8.68	8.88	9	6.64	6.70	6.71	10	6.69	6.72	6.78
9	6.64	6.71	6.71	10	6.68	6.75	6.75	11	6.69	6.72	6.75
15	6.65	6.71	6.71	19	6.63	6.70	6.75	18	7.30	7.31	7.31
16	6.68	6.76	6.74	21	6.60	6.68	6.71	20	7.31	7.30	7.31
19	8.50	8.62	9.16	22	8.64	8.79	9.14	22	7.31	7.30	7.31
20	8.63	8.68	8.90	23	8.57	8.62	8.85	23	7.30	7.31	7.31
52	3.63	3.58	3.59	52	3.37	3.45	3.60	30	6.69	6.72	6.78
53	3.63	3.64	3.72	53	2.70	2.80	2.60	32	6.69	6.72	6.75
54	3.98	3.94	3.88	54	3.32	3.37	3.42	34	8.52	8.65	9.12
55	3.46	3.44	4.04	56	4.05	4.07	4.02	35	8.56	8.57	8.84
56	3.85	3.87	3.33	57	3.53	3.56	3.87	67	3.70	3.52	2.61
57	3.92	3.95	3.88	58	3.99	4.03	3.32	68	3.61	3.69	3.40
58	3.42	3.41	3.42	60	3.60	3.60	3.60	69	3.97	3.92	3.67
59	2.88	2.88	2.62	61	4.03	3.95	3.90	70	3.70	3.64	3.57
60	2.63	2.62	3.66	62	3.69	3.65	3.72	71	3.53	3.62	3.82
64	2.88	2.88	2.53	64	3.75	3.82	3.87	72	3.88	3.94	3.67
65	3.42	3.42	3.40	65	3.26	3.25	3.32	73	3.16	3.65	2.61
66	2.63	2.62	3.61	66	3.94	3.95	4.02	74	3.69	3.16	3.40
67	3.63	3.64	3.69	68	3.36	3.37	3.42	75	3.92	3.95	3.67
68	3.63	3.58	3.59	69	3.53	3.59	3.60	76	3.69	3.52	2.61
69	3.98	3.94	3.84	70	2.54	2.53	2.60	77	3.16	3.92	3.67
70	3.85	3.87	3.32	72	3.60	3.59	3.60	78	3.92	3.69	3.40
71	3.46	3.44	4.02	73	4.07	3.96	3.90	79	3.53	3.65	3.34
72	3.92	3.95	3.88	74	3.64	3.61	3.72	80	3.70	3.95	4.02
								81	3.88	3.16	3.90
								82	3.61	3.64	3.67
								83	3.70	3.94	3.82
								84	3.97	3.62	3.57

$\delta = \Sigma_{\text{H(referans)}} - \Sigma_{\text{H(referans) (gaz)}} = 32.18$, Referans TMS

Çizelge 4.39 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
3	8.41	8.52	8.99	5	8.53	8.57	8.77	6	8.47	8.58	8.96
5	7.06	7.09	7.07	7	8.63	8.71	9.00	8	8.50	8.52	8.74
8	8.59	8.62	8.79	9	6.99	7.01	7.01	10	6.98	7.01	7.08
9	7.03	7.05	7.05	10	7.04	7.06	7.07	11	7.00	6.99	7.04
15	7.03	7.05	7.05	19	6.99	7.03	7.07	18	7.49	7.49	7.49
16	7.06	7.09	7.08	21	6.96	7.00	7.01	20	7.50	7.49	7.49
19	8.41	8.52	8.99	22	8.54	8.66	9.00	22	7.50	7.49	7.49
20	8.59	8.62	8.81	23	8.54	8.57	8.77	23	7.49	7.49	7.49
52	3.64	3.59	3.69	52	3.40	3.49	3.58	30	6.98	7.01	7.08
53	3.80	3.80	3.79	53	2.81	2.94	2.78	32	7.00	6.99	7.04
54	3.93	3.89	3.82	54	3.42	3.47	3.53	34	8.47	8.58	8.96
55	3.56	3.54	3.97	56	4.00	4.02	3.94	35	8.50	8.52	8.84
56	3.92	3.93	3.54	57	3.73	3.76	3.95	67	3.80	3.66	2.79
57	3.99	4.01	3.95	58	3.98	4.03	3.54	68	3.78	3.71	2.53
58	3.40	3.39	3.53	60	3.73	3.71	3.71	69	3.85	3.89	3.65
59	3.04	3.04	2.80	61	3.97	3.91	3.84	70	3.73	3.80	3.68
60	2.69	2.70	3.64	62	3.74	3.70	3.79	71	3.68	3.74	3.76
64	3.04	3.04	2.71	64	3.83	3.89	3.95	72	3.83	3.82	3.74
65	3.40	3.39	3.51	65	3.48	3.48	3.54	73	3.39	3.63	2.79
66	2.69	2.70	3.60	66	3.87	3.88	3.94	74	3.67	3.39	2.53
67	3.80	3.80	3.75	68	3.47	3.49	3.53	75	3.96	3.99	3.65
68	3.64	3.59	3.68	69	3.50	3.57	3.58	76	3.67	3.66	2.79
69	3.93	3.89	3.78	70	2.72	2.72	2.78	77	3.39	3.89	3.65
70	3.91	3.93	3.53	72	3.72	3.70	3.71	78	3.96	3.71	3.53
71	3.56	3.54	3.95	73	3.97	3.88	3.84	79	3.68	3.63	3.56
72	3.99	4.02	3.95	74	3.70	3.67	3.79	80	3.73	3.99	3.96
								81	3.83	3.39	3.98
								82	3.78	3.80	3.74
								83	3.80	3.82	3.76
								84	3.85	3.74	3.68

$\delta = \sum_{\text{H(referans)}} - \sum_{\text{H(referans) (aseton)}} = 32.17$, Referans TMS

Çizelge 4.40 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
3	8.90	7.49	8.80	5	7.44	7.56	7.87	6	8.84	8.87	8.75
5	6.68	6.07	6.56	7	8.31	8.43	8.77	8	7.34	7.38	7.83
8	7.39	8.92	7.86	9	5.93	6.02	6.1	10	6.70	6.74	6.63
9	6.02	6.71	6.07	10	6.39	6.48	6.57	11	6.10	6.15	6.13
15	6.68	6.07	6.07	19	6.04	6.12	6.31	18	7.17	7.22	7.24
16	6.02	6.71	6.55	21	6.66	6.72	6.85	20	7.22	7.22	7.26
19	7.39	8.92	8.78	22	7.37	7.43	7.94	22	7.22	7.18	7.28
20	8.90	7.49	7.81	23	8.84	8.90	9.22	23	7.17	6.74	7.24
47	8.16	6.71	6.87	49	8.04	8.07	7.78	30	6.70	6.15	6.72
49	5.94	7.35	6.92	51	7.03	6.99	7.19	32	6.10	6.15	6.27
51	7.54	7.04	7.09	53	7.53	7.51	7.35	34	8.84	8.87	8.85
52	6.87	7.07	6.63	54	7.22	7.20	7.18	35	7.34	7.38	8.26
53	7.24	7.14	6.94	55	7.31	7.28	7.24	59	8.18	8.22	6.40
58	7.13	5.98	7.42	60	6.54	6.58	6.78	61	5.98	6.01	8.33
60	6.65	8.23	7.99	62	7.12	7.13	7.34	63	7.57	7.57	7.06
62	7.04	6.89	7.17	64	7.05	7.06	7.07	64	6.89	6.90	7.53
63	7.04	7.52	7.37	65	7.09	7.05	7.04	65	7.23	7.23	7.23
64	7.15	7.22	7.18	66	7.16	7.14	7.14	70	7.26	7.25	7.08
69	7.08	7.07	8.67	71	8.19	8.23	8.33	72	6.58	6.61	7.18
71	7.93	7.93	7.26	73	6.03	6.07	6.27	74	7.07	7.04	7.10
73	7.22	7.20	7.48	75	7.49	7.48	7.62	75	7.08	7.09	6.96
74	7.49	7.46	7.10	76	6.91	6.92	7.05	76	7.17	7.16	6.71
75	7.29	7.27	7.22	77	7.24	7.23	7.31	81	7.99	8.06	6.68
80	6.65	8.23	8.64	82	6.70	6.74	7.02	83	7.02	7.03	8.38
82	7.13	5.98	7.42	84	6.89	6.85	7.09	85	7.50	7.50	7.10
84	7.04	7.52	7.44	86	6.57	6.55	6.69	86	7.22	7.22	7.53
85	7.04	6.89	7.14	87	7.05	7.04	7.14	87	7.40	7.38	7.30
86	7.15	7.22	7.22	88	6.94	6.92	7.00	92	5.98	6.61	7.06
91	7.08	7.07	7.37	93	8.60	8.58	8.55	94	8.18	7.25	7.14
93	7.93	7.93	8.02	95	7.42	7.44	7.46	96	6.89	7.09	7.16
95	7.22	7.20	7.15	97	7.49	7.47	7.45	97	7.57	7.04	6.71
96	7.49	7.46	7.36	98	7.16	7.16	7.14	98	7.23	7.16	6.98
97	7.29	7.27	7.17	99	7.28	7.26	7.24	103	7.26	6.01	7.46
102	5.94	6.71	7.00	104	8.13	8.14	8.04	105	6.58	8.22	7.99
104	8.16	7.35	7.06	106	7.40	7.39	7.48	107	7.07	6.90	7.17
106	6.87	7.04	7.1	108	7.38	7.38	7.33	108	7.08	7.57	7.33
107	7.54	7.07	6.69	109	7.18	7.18	7.19	109	7.17	7.23	7.17
108	7.24	7.14	6.96	110	7.21	7.20	7.17	114	7.02	7.03	7.39
								116	7.99	8.06	8.61
								118	7.22	7.22	7.11
								119	7.50	7.50	7.49
								120	7.40	7.38	7.24

$$\delta = \Sigma_{\text{H(referans)}} - \Sigma_{\text{H(referans) (gaz)}} = 32.18, \text{ Referans TMS}$$

Çizelge 4.41 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
3	8.88	7.39	8.74	5	7.44	7.54	7.83	6	8.79	8.81	8.68
5	7.10	6.41	6.90	7	8.31	8.40	8.72	8	7.24	7.26	7.77
8	7.33	8.88	7.79	9	6.27	6.32	6.39	10	7.06	7.06	6.91
9	6.42	7.08	6.36	10	6.76	6.81	6.88	11	6.43	6.44	6.40
15	7.10	6.41	6.37	19	6.40	6.44	6.63	18	7.39	7.38	7.43
16	6.42	7.08	6.88	21	7.04	7.06	7.18	20	7.43	7.42	7.45
19	7.33	8.88	8.72	22	7.31	7.35	7.82	22	7.43	7.42	7.47
20	8.88	7.39	7.75	23	8.82	8.86	9.15	23	7.39	7.38	7.43
47	8.08	6.70	6.86	49	8.02	8.05	7.76	30	7.06	7.06	7.01
49	5.97	7.42	6.97	51	7.14	7.10	7.30	32	6.43	6.44	6.55
51	7.66	7.19	7.24	53	7.58	7.57	7.43	34	8.79	8.81	8.78
52	7.07	7.24	6.78	54	7.41	7.39	7.37	35	7.24	7.26	8.23
53	7.45	7.31	7.11	55	7.47	7.44	7.40	59	8.09	8.14	6.41
58	7.17	6.00	7.57	60	6.53	6.58	6.77	61	6.01	6.04	8.43
60	6.64	8.16	7.90	62	7.17	7.20	7.39	63	7.69	7.69	7.20
62	7.20	7.08	7.37	64	7.20	7.20	7.22	64	7.09	7.10	7.69
63	7.19	7.64	7.44	65	7.25	7.22	7.20	65	7.45	7.44	7.41
64	7.32	7.43	7.34	66	7.34	7.32	7.31	70	7.31	7.31	7.09
69	7.20	7.18	8.59	71	8.11	8.16	8.28	72	6.57	6.61	7.17
71	7.91	7.91	7.34	73	6.05	6.09	6.32	74	7.24	7.22	7.27
73	7.41	7.38	7.56	75	7.62	7.61	7.73	75	7.24	7.25	7.15
74	7.56	7.53	7.29	76	7.09	7.11	7.25	76	7.36	7.35	6.87
75	7.45	7.42	7.39	77	7.45	7.44	7.50	81	7.96	8.03	6.76
80	6.64	8.16	8.56	82	6.75	6.80	7.05	83	7.14	7.14	8.27
82	7.17	6.00	7.51	84	6.87	6.84	7.08	85	7.56	7.56	7.30
84	7.19	7.64	7.53	86	6.73	6.71	6.84	86	7.41	7.41	7.61
85	7.20	7.08	7.33	87	7.20	7.19	7.30	87	7.57	7.55	7.48
86	7.32	7.43	7.39	88	7.12	7.10	7.17	92	6.01	6.61	7.06
91	7.20	7.18	7.52	93	8.50	8.50	8.46	94	8.09	7.31	7.17
93	7.91	7.91	7.93	95	7.53	7.54	7.56	96	7.09	7.25	7.33
95	7.41	7.38	7.34	97	7.56	7.55	7.53	97	7.69	7.22	6.87
96	7.56	7.53	7.42	98	7.35	7.35	7.32	98	7.45	7.35	7.18
97	7.45	7.42	7.33	99	7.45	7.44	7.42	103	7.31	6.04	7.61
102	5.97	6.70	6.99	104	8.04	8.05	7.95	105	6.57	8.14	7.89
104	8.08	7.41	7.08	106	7.55	7.54	7.64	107	7.24	7.10	7.37
106	7.07	7.19	7.26	108	7.45	7.44	7.40	108	7.24	7.69	7.41
107	7.66	7.24	6.84	109	7.39	7.38	7.39	109	7.36	7.44	7.33
108	7.45	7.31	7.14	110	7.38	7.37	7.33	114	7.14	7.14	7.49
								116	7.96	8.03	8.52
								118	7.41	7.41	7.31
								119	7.56	7.56	7.57
								120	7.57	7.55	7.42

$\delta = \Sigma_{\text{H(referans)}} - \Sigma_{\text{H(referans) (aseton)}} = 32.17$, Referans TMS

Çizelge 4.42 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{M}]_2(\mu\text{-L})$, (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin gaz fazda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^1H -NMR kimyasal kayma değerleri (δ =ppm)

DPA			DPB			BPEB					
W	Mo	Cr	W	Mo	Cr	W	Mo	Cr			
δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ	δ			
3	8.16	8.44	9.10	5	8.17	8.07	8.52	6	7.71	7.74	9.02
5	6.20	6.52	6.68	7	8.78	7.76	9.26	8	8.60	8.50	8.00
8	7.57	7.71	8.11	9	6.62	6.42	6.74	10	6.22	6.16	6.66
9	5.84	6.07	6.27	10	6.67	6.06	6.82	11	6.58	6.64	6.27
15	5.96	6.59	6.74	23	6.57	6.28	6.66	18	7.25	7.26	7.26
16	6.15	6.20	6.74	25	6.17	6.62	6.3	20	7.25	7.23	7.27
19	8.05	7.75	9.16	26	8.59	7.76	8.99	22	7.25	7.24	7.27
20	7.64	8.70	8.60	27	7.66	8.70	8.08	23	7.25	7.24	7.26
51	7.02	6.89	7.48	55	7.38	6.55	7.53	30	6.22	6.15	6.21
53	7.39	7.63	7.29	57	6.32	7.36	6.36	32	6.58	6.57	6.71
55	7.16	7.25	7.20	59	7.22	6.45	7.21	34	7.71	7.73	8.09
56	7.33	7.33	7.27	60	6.43	7.20	6.42	35	8.60	8.38	8.77
57	7.08	7.11	6.99	61	6.78	6.74	6.74	65	7.34	7.70	6.60
62	6.52	7.63	6.89	66	7.11	6.83	7.07	67	6.59	5.74	7.54
64	7.50	6.89	7.39	68	7.05	7.53	7.23	69	7.20	7.23	6.49
66	6.98	7.33	7.03	70	7.32	7.28	7.21	70	6.47	6.67	7.24
67	7.24	7.25	7.25	71	7.17	7.31	7.14	71	6.75	6.77	6.74
68	6.96	7.11	7.01	72	7.05	7.12	6.93	76	6.85	7.09	7.79
73	7.68	6.46	7.18	77	7.05	7.77	7.19	78	7.61	7.29	6.79
75	5.49	7.38	6.55	79	7.90	7.17	8.01	80	7.24	7.25	7.34
77	7.25	6.40	7.02	81	7.27	7.17	7.30	81	7.37	7.39	7.15
78	6.55	7.23	7.39	82	7.18	7.31	7.18	82	7.09	7.18	7.02
79	6.71	6.74	7.06	83	6.99	7.03	6.98	87	7.24	7.13	7.88
84	5.52	5.78	6.65	88	6.54	6.35	6.57	89	7.73	7.94	7.26
86	7.72	7.70	7.53	90	6.12	7.51	6.17	91	7.32	7.31	7.20
88	6.61	6.68	6.53	92	7.15	6.68	7.16	92	7.16	7.18	7.27
89	7.24	7.21	7.24	93	6.62	7.05	6.70	93	7.04	7.02	7.01
90	6.74	6.77	6.78	94	6.89	6.74	6.89	98	6.59	5.76	5.86
95	7.02	7.35	7.74	99	7.38	7.25	7.51	100	7.34	7.71	7.90
97	7.37	7.21	6.82	101	6.85	7.76	6.95	102	6.47	6.68	6.74
99	7.15	7.39	7.30	103	7.37	7.34	7.41	103	7.20	7.19	7.23
100	7.31	7.25	7.17	104	7.17	7.17	7.20	104	6.75	6.72	6.75
101	7.11	7.14	6.98	105	7.17	7.04	7.22	109	7.61	7.43	7.47
106	7.33	7.13	7.31	110	5.73	7.46	7.22	111	6.85	7.14	7.19
108	6.09	7.88	7.84	112	7.55	7.29	7.39	113	7.37	7.45	7.36
110	7.14	7.28	7.33	114	6.86	7.28	6.79	114	7.24	7.26	7.16
111	6.90	7.19	7.20	115	7.27	7.32	7.17	115	7.09	7.14	7.04
112	6.91	7.01	7.04	116	6.95	7.13	6.90	120	7.73	7.89	7.91
								122	7.24	7.19	7.25
								124	7.16	7.16	7.18
								125	7.32	7.31	7.32
								126	7.04	7.00	7.01

$\delta = \Sigma_{\text{H(referans)}} - \Sigma_{\text{H(referans)}(\text{gaz})} = 32.18$, Referans TMS

Çizelge 4.43 [(CO)₄P(OPh)₃M]₂(μ-L), (L=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerin asetonda GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri (δ=ppm)

DPA				DPB				BPEB			
	W	Mo	Cr		W	Mo	Cr		W	Mo	Cr
	δ	δ	δ		δ	δ	δ		δ	δ	δ
3	8.15	8.41	9.00	5	8.12	8.03	8.44	6	7.65	7.66	8.92
5	6.60	6.88	7.03	7	8.64	7.72	9.16	8	8.52	8.44	7.91
8	7.53	7.65	8.03	9	7.00	6.74	7.05	10	6.54	6.43	6.96
9	6.22	6.38	6.58	10	7.02	6.37	7.13	11	6.92	6.95	6.55
15	6.34	6.94	7.10	23	6.94	6.60	6.99	18	7.46	7.45	7.45
16	6.56	6.54	7.05	25	6.51	6.94	6.59	20	7.45	7.42	7.46
19	8.00	7.69	9.07	26	8.56	7.72	8.94	22	7.45	7.43	7.46
20	7.60	8.63	8.51	27	7.62	8.63	8.01	23	7.46	7.43	7.45
51	7.14	6.96	7.59	55	7.33	6.59	7.48	30	6.54	6.42	6.47
53	7.34	7.78	7.36	57	6.36	7.40	6.42	32	6.92	6.88	7.02
55	7.37	7.38	7.38	59	7.36	6.62	7.35	34	7.65	7.66	8.01
56	7.46	7.50	7.41	60	6.60	7.34	6.60	35	8.52	8.33	8.70
57	7.26	7.26	7.15	61	6.99	6.94	6.94	65	7.36	7.68	6.64
62	6.50	7.78	6.96	66	7.20	6.90	7.16	67	6.63	5.84	7.57
64	7.48	6.96	7.50	68	7.15	7.68	7.31	69	7.34	7.36	6.66
66	7.15	7.50	7.19	70	7.47	7.42	7.36	70	6.64	6.86	7.39
67	7.42	7.38	7.41	71	7.32	7.49	7.31	71	6.97	6.98	6.95
68	7.16	7.26	7.18	72	7.21	7.28	7.10	76	6.92	7.14	7.92
73	7.60	6.50	7.27	77	7.24	7.77	7.38	78	7.75	7.43	6.86
75	5.59	7.41	6.66	79	7.83	7.27	7.92	80	7.38	7.39	7.52
77	7.33	6.57	7.27	81	7.46	7.31	7.48	81	7.55	7.55	7.31
78	6.73	7.37	7.51	82	7.30	7.48	7.29	82	7.26	7.33	7.20
79	6.89	6.95	7.23	83	7.15	7.19	7.13	87	7.31	7.19	7.88
84	5.57	5.85	6.69	88	6.52	6.47	6.55	89	7.75	7.93	7.34
86	7.62	7.68	7.56	90	6.25	7.47	6.31	91	7.50	7.49	7.35
88	6.78	6.86	6.70	92	7.26	6.83	7.27	92	7.32	7.34	7.45
89	7.34	7.34	7.38	93	6.86	7.21	6.94	93	7.21	7.21	7.19
90	6.94	6.97	6.97	94	7.07	6.93	7.07	98	6.63	5.87	5.98
95	7.14	7.50	7.88	99	7.37	7.28	7.50	100	7.36	7.69	7.87
97	7.31	7.25	6.89	101	6.94	7.83	7.03	102	6.64	6.86	6.92
99	7.36	7.55	7.48	103	7.50	7.49	7.54	103	7.34	7.32	7.36
100	7.43	7.38	7.31	104	7.35	7.34	7.38	104	6.97	6.92	6.95
101	7.29	7.28	7.15	105	7.35	7.21	7.39	109	7.75	7.57	7.60
106	7.33	7.19	7.39	110	5.76	7.61	5.67	111	6.92	7.18	7.23
108	6.07	7.87	7.85	112	7.44	7.22	7.31	113	7.55	7.60	7.52
110	7.32	7.46	7.50	114	7.06	7.50	6.99	114	7.38	7.40	7.31
111	7.07	7.34	7.35	115	7.40	7.44	7.31	115	7.26	7.29	7.19
112	7.10	7.19	7.21	116	7.15	7.30	7.10	120	7.75	7.88	7.91
								122	7.31	7.25	7.30
								124	7.32	7.32	7.34
								125	7.50	7.50	7.50
								126	7.21	7.18	7.20

δ=Σ_{H(referans)}-Σ, Σ_{H(referans) (aseton)}=32.17, Referans TMS

N-CH için $^1\text{H-NMR}$: Çizelge 4.34-4.43 incelendiğinde tüm komplekslerde köprü liganddaki N-CH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları genelde 6-9 ppm aralığındadır. $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$, $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksleri için Lin ve çalışma grubu tarafından asetonda N-CH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymalarını sırasıyla 9.11, 8.60 ve 8.81 ppm olarak ölçmüştür. Sözü edilen kompleksler için GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde asetonda $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 8.39, 8.82-7.44 ve 8.64-7.62 ppm olarak hesaplandı. $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$, $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$, $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksleri için aseton çözücüsünde N-CH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma denel değerleri sırasıyla, 9.06, 9.02, 8.99 ve 8.57 ppm olarak elde edilmiştir. Aynı şartlarda hesaplanan değerler sırasıyla, 8.36, 8.44-8.42, 8.47 ve 8.50, 8.79 ve 7.24 ppm dir.

N-CHCH için $^1\text{H-NMR}$: Çizelgeler incelendiğinde N-CHCH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymaları 6-7 ppm aralığındadır. Bu değer N-CH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymalarından daha düşüktür. Azot atomuna komşu karbonlar (N-CH) üzerindeki hidrojenlerin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerlerinin N-CHCH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerlerden daha büyük olması beklenen bir durumdur. Çünkü elektronegatif olan azot atomu bağlı olduğu atomlardan daha fazla elektron çeker bu da çekirdeklerin daha az perdelenmesine neden olur. Daha az perdelenen çekirdekler ise daha yüksek kimyasal kayma gösterirler.

$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$, $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksleri için aseton çözücüsünde N-CHCH $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma denel değerleri sırasıyla, 7.66, 7.18 ve 7.46 ppm olarak verilmiştir. GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla, 7.05, 7.04-6.27 ve 7.02-6.51 ppm bulunmuştur.

$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$, $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$, $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksleri için aseton çözücüsünde sırasıyla, 7.61, 7.52, 7.52 ve 7.48-7.39 ppm olarak verilen NCHCH kimyasal kaymaları sırasıyla, 7.04, 6.93, 6.98 ve 7.00, 6.43 ve 7.06 ppm olarak hesaplandı.

Ph için $^1\text{H-NMR}$: Çalışılan komplekslerde iki tür fenil halkası protonları mevcuttur. Bunlar BPEB köprü ligandında ve yardımcı ligandlar olan PPh_3 ve P(OPh)_3 ligandlarında bulunur. BPEB köprü ligandını içeren kompleksler için, BPEB köprü

ligandındaki protonların kimyasal kayması yaklaşık 7 ppm, yardımcı ligandlardaki protonların kimyasal kayması ise 6-8 ppm aralığında hesaplandı.

$[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ komplekslerindeki yardımcı ligandların protonları için kimyasal kaymalar asetonunda denel olarak sırasıyla, 7.48-7.39 ve 7.35-7.23 ppm aralığında ölçülmüştür. Sözü edilen kompleksler için hesaplanan 1H -NMR kimyasal kaymaları sırasıyla, 8.50-6.53 ve 7.83-5.76 ppm aralığında hesaplandı.

$[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için protonlarının aseton fazda deneysel kimyasal kayma değerleri, sırasıyla, 7.73, 7.71 ve 7.72 ppm dir. Bu deneysel veriler 18, 20, 22 ve 23 numaralı protonlara etiketlendi. Bu protonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla, 7.49, 7.45 ve 7.50 ppm olarak hesaplandı.

$[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksinde denel 1H -NMR kimyasal kaymaları BPEB için 7.69 ppm ve PPh_3 için 7.48-7.39 ppm olarak verilmektedir. Hesaplanan değerler ise, BPEB için 7.43 ve 7.39 ppm ve PPh_3 için 8.09-6.01 ppm aralığındadır.

CH_3 için 1H -NMR: PMe_3 ve $P(OMe)_3$ ligandlarındaki CH_3 protonları için GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde farklı kimyasal kaymalar elde edildi. PMe_3 deki hidrojenlerin 1H -NMR kimyasal kayma değerleri $P(OMe)_3$ dekinden daha düşük olduğu bulundu.

$[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksinin deneysel CH_3 kimyasal kaymaları asetonunda 1.48 ppm olarak ölçülmüştür. Bu değer 1.54-0.65 ppm aralığında hesaplandı.

$[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksinde deneysel OCH_3 kimyasal kayması 3.60 ppm dir. Bunun için hesaplanan değer ise 3.96-3.67 ppm aralığındadır.

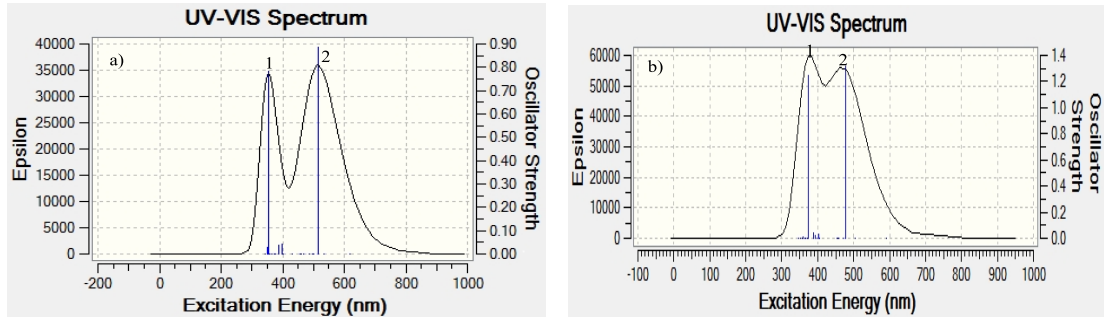
$[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ de oksijene bağlı olan metil gruplarındaki hidrojenler için kimyasal kayma $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksindeki metil gruplarının kimyasal kaymasından büyük olması elektronegatif oksijen atomunun hidrojenlerin çekirdeklerini perdelemesinden kaynaklanır.

Değerlendirmelerden görüldüğü gibi deneysel veriler ile hesaplama sonuçları birbiri ile uyum içindedir. 1H -NMR verileri komplekslerin optimize yapılarının doğruluğunu desteklemektedir.

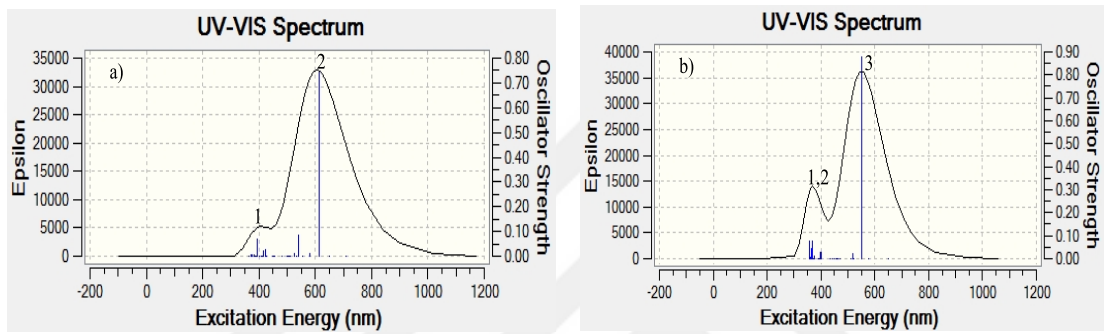
4.7 UV-VIS Spektrumları

Moleküllerde elektronik geçişler sonucu moleküllerin elektronik spektrumlarında bandlar ortaya çıkar. Elektronik geçişleri sağlayacak ışınım dalga boyu mor ötesi (UV) ve görünür bölgeye (VIS) karşılık geldiğinden elde edilen spektruma UV-VIS spektrumu denir. Komplekslerin elektronik spektrumları elektronik durumlar arası uyarma enerjileri hesaplanarak elde edilebilir. Genellikle elektronik durumlar arası uyarma enerjilerini hesaplamak için zaman bağımlı yoğunluk fonksiyon teori (TD-DFT) ve zaman bağımlı Hartree-Fock (TD-HF) teori yöntemleri kullanılır [100].

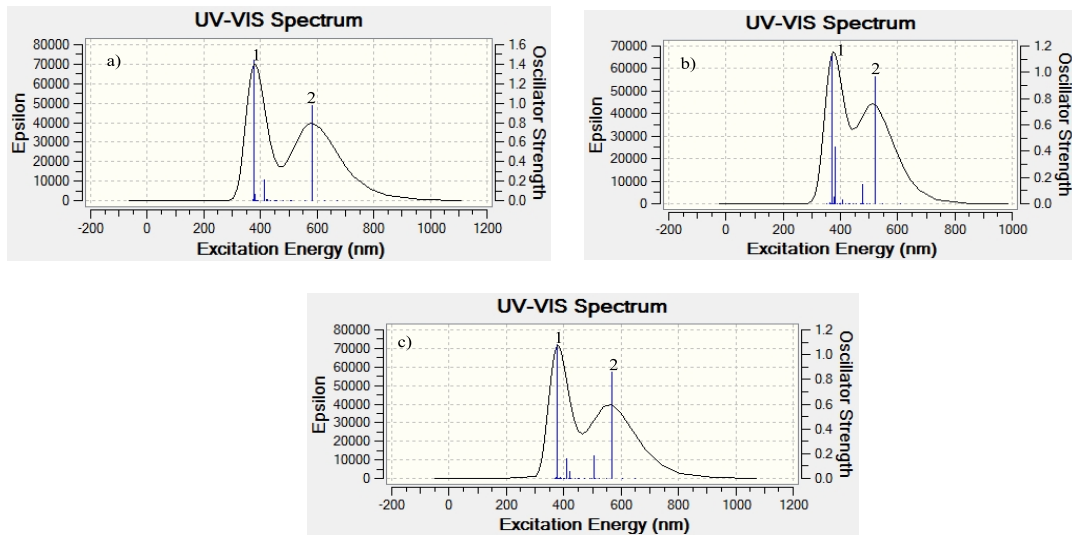
Bir molekülün elektronik spektrumundaki bir band, bir veya daha fazla orbitaller arası elektronik geçişten oluşur. En yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) elektronik spektrumda ve kimyasal tepkimelerde önemli bir işleve sahiptir. Bir moleküler orbital, en fazla katkı yapan atomik orbitalin özelliklerini taşır. Moleküler orbital yöntemleri ile moleküler orbital enerjileri hesaplanabildiğinden ve bir moleküler orbitale en fazla katkı yapan atomik orbitaller belirlenebildiğinden moleküllerin elektronik spektrumları da tahmin edilebilir [75]. Elektronik geçişlerin her biri için dalga fonksiyonu katsayısı Gaussian çıktı dosyalarında verilir. Bu katsayılar elektronik geçiş türünü belirlemede kullanılabilir. Mutlak değerce en büyük olan geçiş katsayısı göz önüne alınabilir. Çünkü her uyarma için dalga fonksiyonu katsayısı en büyük olan geçiş, % geçiş karakterini belirler. % geçiş karakteri ise elektronik geçişin türünün belirlenmesinde kullanılır [84]. Bu çalışmada zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teori (TD-DFT/B3LYP) yöntemi ve LANL2DZ/6-31G(d) temel seti kullanılarak denel verileri mevcut olan $[(CO)_5W]_2(\mu-DPB)$, $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPB)$, $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$, $[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ ve $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksler için asetonda UV-VIS spektrumları hesaplandı ve hesaplanan UV-VIS spektrumları Şekil 4.11-4.13 de verildi. Şekil 4.18-4.20 de tam izinli elektronik geçişlerden oluşan bandlar numaralandırılmıştır.



Şekil 4.11 a) $[(CO)_5W]_2(\mu-DPB)$ ve b) $[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları.



Şekil 4.12 a) $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-DPB)$ ve b) $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ komplekslerinin TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları.



Şekil 4.13 a) $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ b) $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ ve c) $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinin TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesindeki UV-VIS spektrumları.

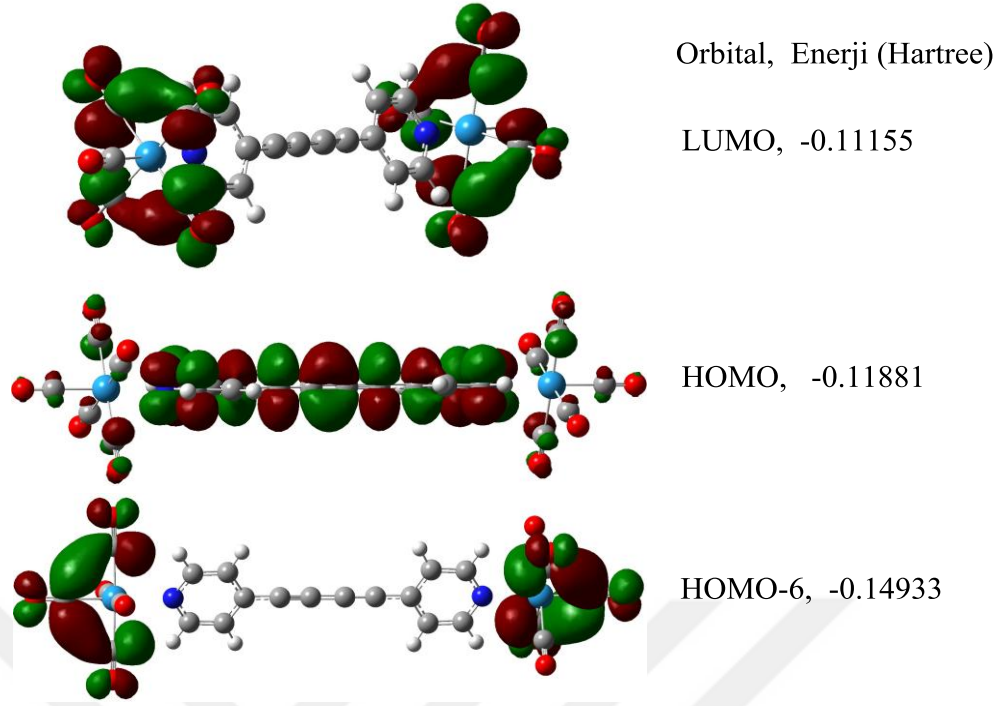
Şekil 4.11-4.13 de görüldüğü gibi elektronik spektrumdaki bir band birden çok pikten oluşabilmektedir. Bu piklerin bazılarının soğurma katsayıları düşük, bazılarınıninki yüksektir. Soğurma katsayısı yüksek olan pik, bandın oluşumuna daha yüksek katkı yapar.

Çalışılan komplekslerin asetonda hesaplanan elektronik spektrumundaki ana bandlar, hesaplanan ve denel geçiş dalga boyları (nm), osilatör kuvvetleri (f), bandları oluşturan en yüksek katsayılı elektronik geçişler ve geçiş katsayıları Çizelge 4.44 de verildi.

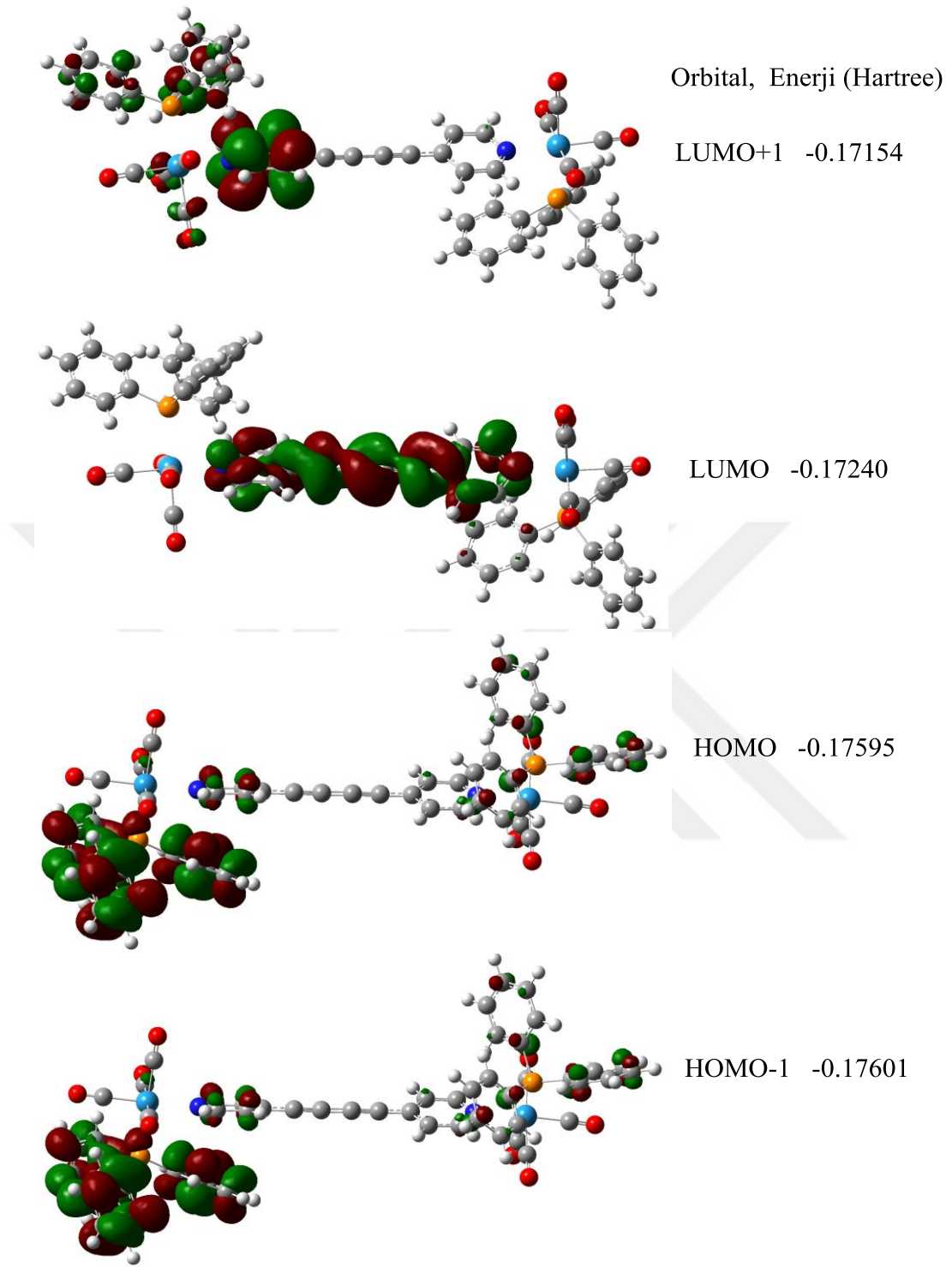
Çizelge 4.44 Çalışılan komplekslerin asetonda TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan elektronik spektrumundaki ana bandlar, hesaplanan ve denel geçiş dalga boyları (nm), osilatör kuvvetleri (f), bandları oluşturan en yüksek katsayılı elektronik geçişler ve geçiş katsayıları

Kompleks	Band	λ (nm)		f	Geçiş	Katsayı
		Hesap	Denel			
[(CO) ₅ W] ₂ (μ -DPB)	1	352.43	401	0.7829	HOMO→LUMO	0.70043
	2	515.35		0.8849	HOMO-6→LUMO	0.65452
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ -DPB)	1	394.09	481	0.0684	HOMO-1→LUMO+1	0.64063
	2	612.88		0.7426	HOMO→LUMO	0.69687
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ -DPB)	1	358.01	454	0.0737	HOMO-3→LUMO+4	0.46928
	2	368.87		0.0788	HOMO-18→LUMO	0.46715
	3	551.23		0.8767	HOMO→LUMO	0.69986
[(CO) ₅ W] ₂ (μ -BPEB)	1	372.67	400	1.2484	HOMO-6→LUMO	0.67071
	2	476.91		1.3131	HOMO→LUMO	0.69160
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ -BPEB)	1	376.95	452	1.4390	HOMO-6→LUMO	0.66359
	2	582.28		0.9732	HOMO→LUMO	0.62506
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ -BPEB)	1	372.00	423	1.1255	HOMO-6→LUMO	0.63056
	2	520.08		0.9640	HOMO→LUMO	0.69119
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ -BPEB)	1	376.07	437	1.0774	HOMO-6→LUMO	0.57665
	2	568.83		0.8584	HOMO→LUMO	0.69100

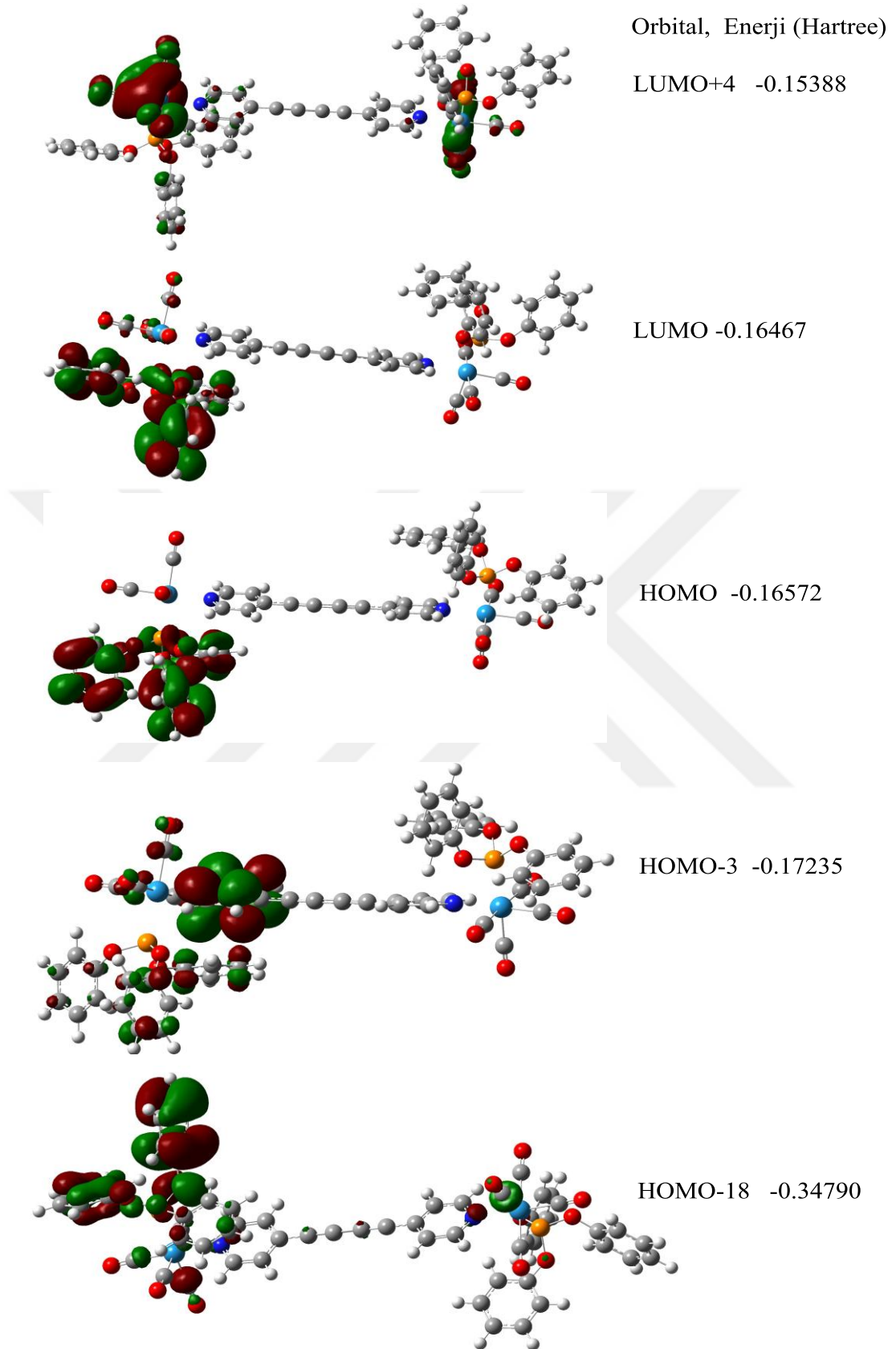
Çizelge 4.44 de genel olarak HOMO→LUMO, HOMO-6→LUMO, HOMO-1→LUMO+1, HOMO-3→LUMO+4 ve HOMO-18→LUMO geçişlerinden bandların oluştuğu görülmektedir. Elektronik geçişlerin olduğu orbitallerin kontur diyagramları Canonical metodu ve LANL2DZ temel seti kullanılarak oluşturuldu ve Şekil 4.14-4.20 de verildi.



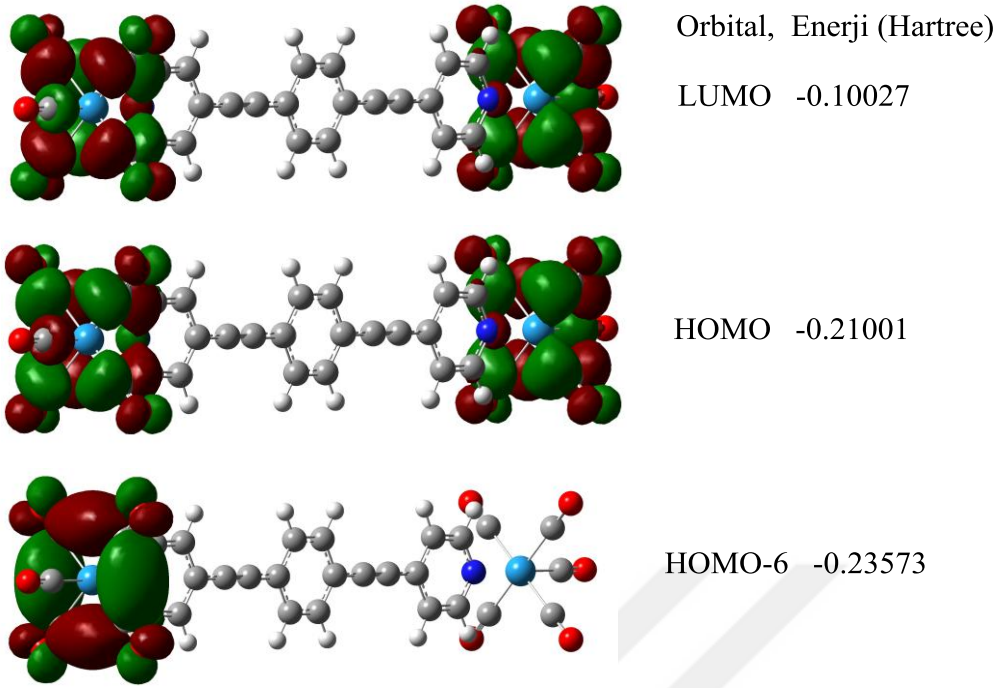
Şekil 4.14 $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.



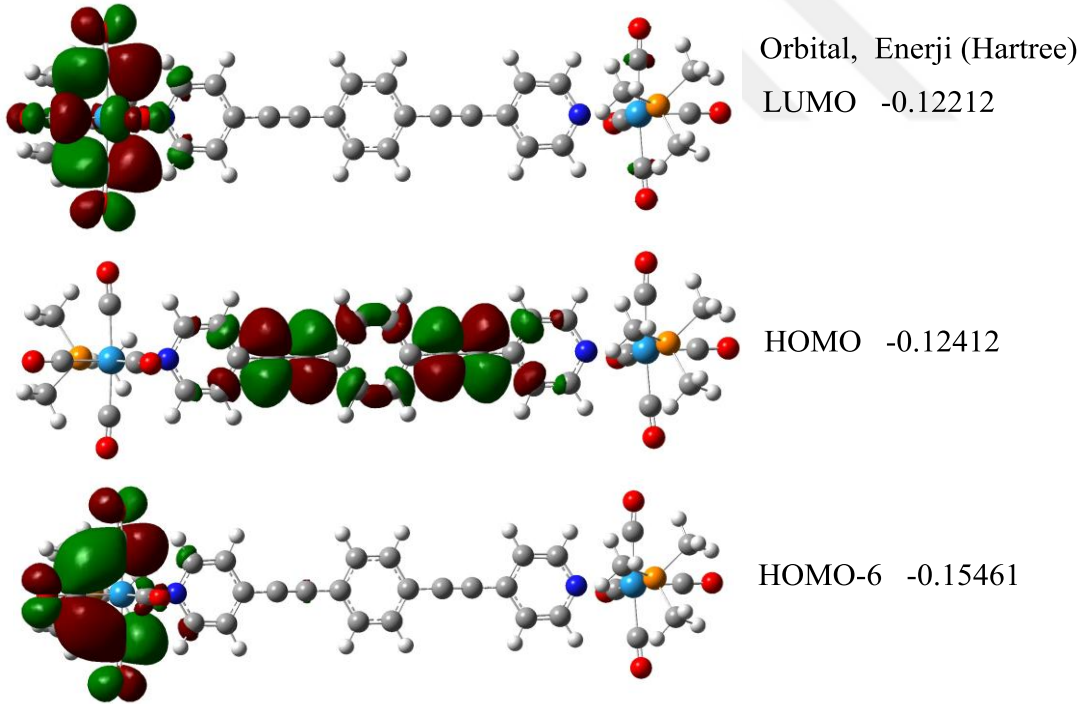
Şekil 4.15 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksi için LUMO+1, LUMO, HOMO ve HOMO-1 orbitallerinin kontur diyagramları.



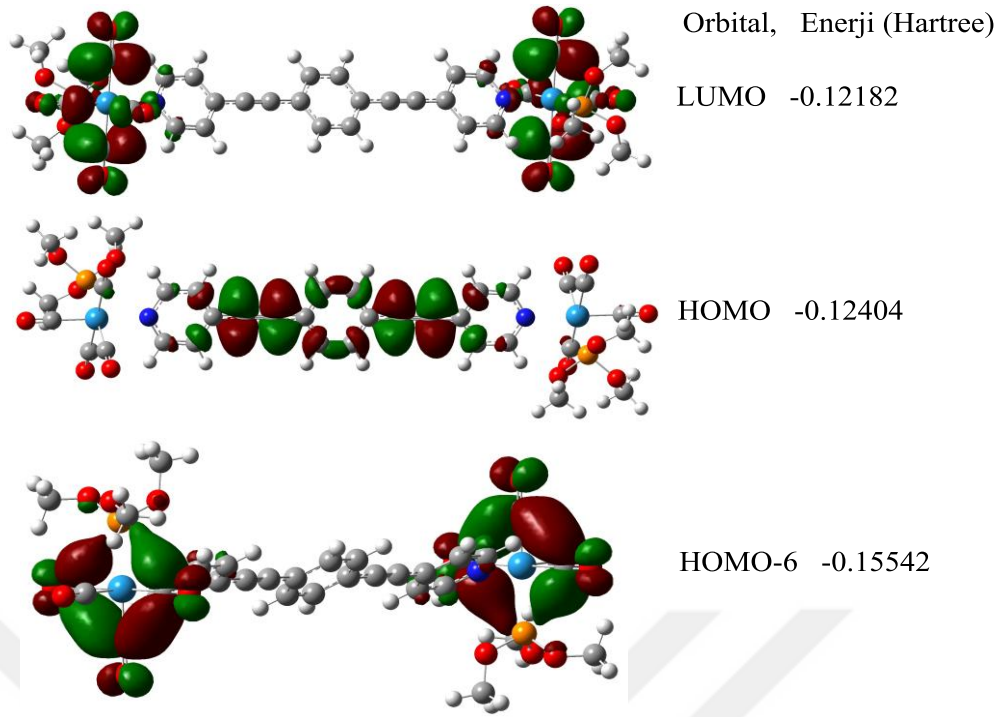
Şekil 4.16 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OPh})_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$ kompleksi için LUMO+4, LUMO, HOMO, HOMO-3 ve HOMO-18 orbitallerinin kontur diyagramları.



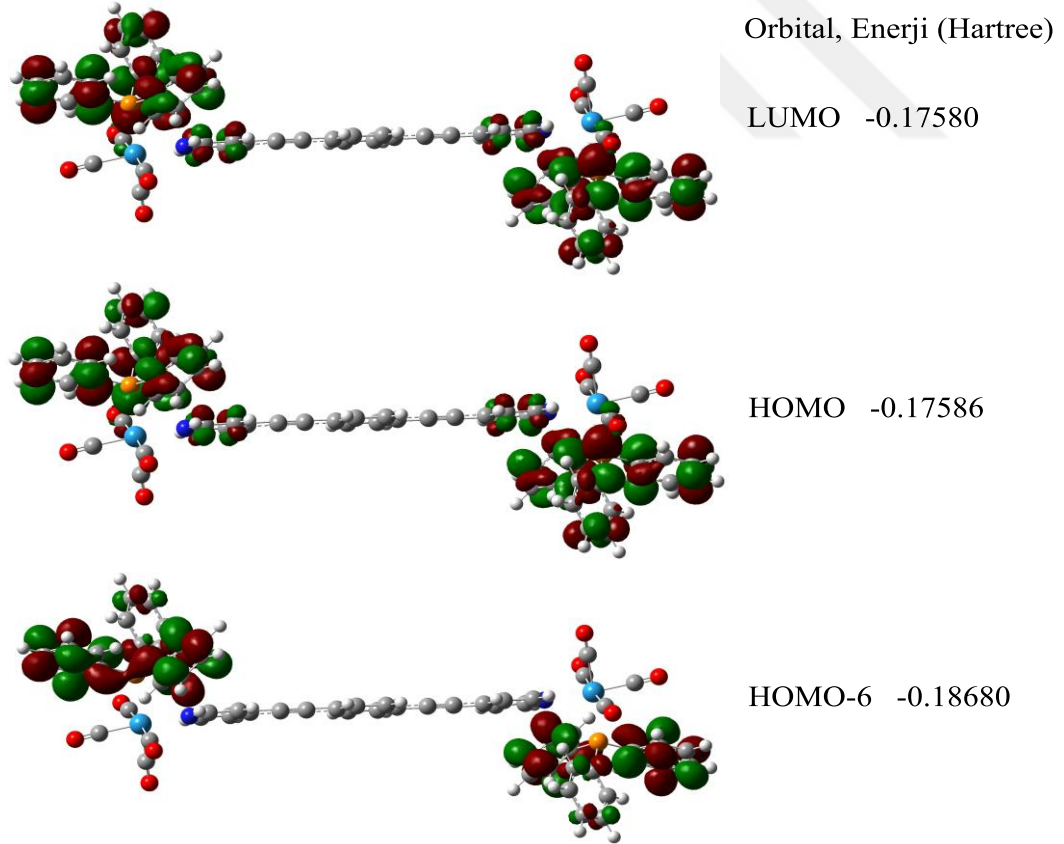
Şekil 4.17 $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.



Şekil 4.18 $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.



Şekil 4.19 $[(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.



Şekil 4.20 $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için LUMO, HOMO ve HOMO-6 orbitallerinin kontur diyagramları.

Çizelge 4.44 de görüldüğü üzere $[(CO)_5W]_2(\mu-DPB)$ kompleksinde ana band 1 ve 2 numaralı piklerden oluşmaktadır. 1 ve 2 numaralı piklerin hesaplanan dalga boyları 372.67 ve 476.91 nm dir. DeneySEL dalga boyu ise 401 nm dir. Denel ve hesaplanan dalga boyları arasında belli farklılıklar vardır. Bu farklılıkların nedeni denel ölçülen band maksimumu ile hesaplanan pik maksimumunun farklı seçilmesindendir. Hesaplanan dalga boyları sırasıyla, HOMO→LUMO ve HOMO-6→LUMO geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu geçişlerin türü kontur diyagramlarından belirlenebilir. Orbitallere ilişkin kontur diyagramları Şekil 4.14 de verildi. Şekil 4.14 den görüldüğü gibi HOMO-6 CO ligandı, HOMO DPB ligandı ve LUMO CO ligandı karakterlidir. O halde, HOMO→LUMO ve HOMO-6→LUMO geçiş türleri intra-ligand yük geçişleridir (ILCT). Aynı değerlendirmeler diğer kompleksler için de yapılabilir. Diğer kompleksler incelendiğinde geçiş türleri genelde ILCT dir. TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Performans ve Grid Hesaplama Merkezi (TR-Grid e-Altyapı) chk uzantılı dosyaları oluşturmadığından, bu dosyalar kişisel bilgisayarda LANL2DZ temel seti ile oluşturuldu ve kontur diyagramları elde edildi. LANL2DZ temel seti uç atomlarının orbitallerini yeterli duyarlılıkta tanımlamadığından kontur diyagramları yeterince hassas olmayabilir. Bu nedenle sözü edilen geçişler orbital karakterleri bakımından incelendi. Moleküler orbitallere en fazla katkı yapan atomik orbitallerin katsayıları belirlendi. İncelenen komplekslerin sözü edilen geçişleri için moleküler orbitallere en fazla katkı yapan atomik orbitallerin ve geçişlerin türleri Çizelge 4.45 de listelendi. Bu çizelgeden görüldüğü gibi genel olarak UV-VIS spektrumunda gözlenen bandlar Metal ligand yük transfer (MLCT), ligand-ligand yük transfer (ILCT) ve ligand alan (LF) geçişlerinden oluşmaktadır.

Çizelge 4.45 Çalışılan komplekslerin asetonda TD-DFT(B3LYP)/LANL2DZ/
6-31G(d) seviyesinde hesaplanan orbitallerin ve geçişlerin türleri

Kompleks	Geçiş	Orbital	Geçiş türü
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPB)	HOMO→LUMO	d _{xz} (W)→P _z (N)	MLCT
	HOMO-6→LUMO	P _z (Calkin)→ P _z (N)	ILCT
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPB)	HOMO-1→LUMO+1	d _{xy} (W)→P _y (C _{köprü})	MLCT
	HOMO→LUMO	d _{xy} (W)→P _y (N)	MLCT
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	HOMO-3→LUMO+4	d _{xz} (W)→P _y (W)	LF
	HOMO-18→LUMO	P _z (Calkin)→ P _y (N)	ILCT
	HOMO→LUMO	d _{xy} (W)→P _y (N)	MLCT
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-BPEB)	HOMO-6→LUMO	P _z (Calkin)→ P _z (N)	ILCT
	HOMO→LUMO	d _{xz} (W)→P _z (N)	MLCT
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	HOMO-6→LUMO	P _y (Calkin)→ P _y (N)	ILCT
	HOMO→LUMO	d _{xy} (W)→P _y (N)	MLCT
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	HOMO-6→LUMO	P _y (Calkin)→ P _y (N)	ILCT
	HOMO→LUMO	d _{xy} (W)→P _y (N)	MLCT
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	HOMO-6→LUMO	P _y (Calkin)→ P _y (N)	ILCT
	HOMO→LUMO	d _{xy} (W)→P _y (N)	MLCT

MLCT=metal ligand yük geçişi, ILCT=intra-ligand yük geçişi, LF=ligand alan yük geçişi

Elektronik spektrumları hesaplanan diğer kompleksler için ana bandları oluşturan piklerin osilatör kuvveti ve geçiş dalga boyları Çizelge 4.46-4.48 de öngörüldü.

Çizelge 4.46 $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-L'})$ tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f)

Kompleks	Gaz faz		Aseton faz	
	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$	399.37	0.0277	339.86	0.0517
	590.16	0.6556	493.5	0.7206
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$	383.52	0.0319	344.74	0.0632
	710.97	0.7800	607.11	0.7681
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$	368.74	0.0222	405.32	0.0372
	630.63	0.4089	551.50	0.5889
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$	722.62	0.4725	528.17	0.6883
	404.41	0.0206	405.2	0.0283
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$	407.72	0.0201	352.36	0.0449
	626.89	0.5157	480.92	0.5641
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$	375.32	0.0868	352.43	0.7829
	608.33	0.7617	515.35	0.8849
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$	449.63	0.0678	400.38	0.0843
	734.09	0.8475	633.71	0.8591
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$	419.08	0.0527	353.19	0.7195
	657.62	0.4429	578.54	0.6551
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$	442.51	0.0529	394.09	0.0684
	730.08	0.5500	612.88	0.7426
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-DPB})$	396.42	0.0894	358.01	0.0737
	653.42	0.6826	551.23	0.8767
$[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$	365.46	1.4633	372.67	1.2484
	561.42	0.8726	476.91	1.3131
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$	475.88	0.1591	376.95	1.4390
	698.56	0.8655	582.28	0.9732
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$	370.41	0.3932	372.00	1.1255
	612.30	0.6436	520.08	0.9640
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$	476.43	0.1143	376.07	1.0774
	704.07	0.6297	568.83	0.8584
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$	425.64	0.1840	377.30	1.0782
	605.38	0.8175	505.95	1.1832

Çizelge 4.47 $[(CO)_4L Mo]_2(\mu-L')$ tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f)

Kompleks	Gaz faz		Aseton faz	
	$\lambda(nm)$	f	$\lambda(nm)$	f
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$	375.84	0.0286	321.50	0.0656
	387.84	0.0289	459.22	0.6202
	543.47	0.5301	-	-
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPA)$	370.80	0.0371	330.52	0.0802
	679.91	0.6028	566.46	0.6118
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	354.90	0.0291	316.30	0.0891
	593.64	0.2807	516.22	0.4878
	628.38	0.2850	-	-
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPA)$	373.73	0.0261	348.36	0.0543
	408.46	0.0239	549.02	0.4878
	671.60	0.3886	-	-
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	367.98	0.0233	348.63	0.0296
	581.35	0.5391	390.48	0.0296
	-	-	492.58	0.6173
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPB)$	345.15	0.6471	350.61	0.8197
	575.70	0.5911	490.53	0.7765
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPB)$	411.52	0.0748	352.31	0.7800
	709.35	0.6987	601.64	0.7239
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	377.71	0.0331	353.99	0.5737
	624.94	0.3150	544.03	0.5147
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPB)$	425.04	0.0476	365.30	0.2075
	688.75	0.4200	571.87	0.5907
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	391.86	0.0648	361.83	0.0951
	608.05	0.6206	518.00	0.7189
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-BPEB)$	363.35	1.4051	369.83	1.3114
	528.25	0.7603	455.26	1.2691
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	453.64	0.1420	373.99	1.5866
	661.56	0.6940	549.32	0.8308
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	362.64	1.5679	372.77	1.6025
	575.36	0.5757	493.88	0.8930
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	380.98	1.041	374.56	1.4759
	659.15	0.5042	532.97	0.7384
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	366.70	0.4420	373.05	1.6519
	576.66	0.6980	485.2	1.0450

Çizelge 4.48 $[(CO)_4LCr]_2(\mu-L')$ tipi komplekslerin TD-DFT-B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) sistemi ile hesaplanan geçiş dalga boyları (nm) ve osilatör kuvveti (f)

Kompleks	Gaz faz		Aseton faz	
	λ (nm)	f	λ (nm)	f
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$	321.4	0.0750	386.07	0.0385
	535.85	0.4735	455.60	0.5610
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPA)$	371.11	0.0216	322.58	0.0559
	664.28	0.4604	555.64	0.5079
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	349.51	0.0273	330.12	0.0787
	615.88	0.2734	506.64	0.4596
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPA)$	427.44	0.0309	346.83	0.0138
	628.26	0.3851	532.54	0.4492
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	403.83	0.0168	352.36	0.0449
	564.86	0.4615	480.92	0.5641
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPB)$	343.85	0.4754	349.86	0.7996
	557.55	0.558	480.24	0.7182
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPB)$	688.08	0.5694	584.58	0.6125
	424.10	0.0371	360.46	0.7819
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	418.38	0.0301	351.61	0.6565
	632.34	0.3332	525.16	0.5421
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPB)$	380.53	0.0551	370.78	0.2498
	686.76	0.3111	572.19	0.5104
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	383.04	0.0371	346.05	0.2472
	584.78	0.4986	498.48	0.6416
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-BPEB)$	361.94	0.8624	368.67	1.2658
	513.67	0.7158	447.90	1.2424
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	448.15	0.1086	374.67	1.6452
	651.77	0.6146	542.43	0.7588
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	366.51	1.4142	373.14	1.6382
	599.4	0.4414	494.44	0.8122
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	436.03	0.0835	373.44	0.6882
	627.56	0.4419	522.03	0.6902
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	377.40	0.9306	373.39	0.7115
	559.04	0.6141	475.10	1.0099

Çizelge 4.46-4.48 incelendiğinde W, Mo ve Cr merkezli komplekslerde benzer sonuçlar elde edilmiştir. $[(CO)_4LMo]_2(\mu-L')$ ($L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3, P(OPh)_3$ $L'=DPA, DPB, BPEB$) komplekslerinin bazıları için gaz faz ve asetonda farklı sayıda pikler olduğu görülmektedir. Bir band birden çok pikten oluşabilir. Bu piklerin bazılarının soğurma katsayıları birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle soğurma katsayıları birbirine yakın olan pikler göz ardı edilmemiştir.

4.8 NLO özellikleri

Doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) modern iletişim teknolojisi malzemelerin tasarımı, sinyal işleme, optik anahtarlar ve optik bellek cihazları için önemli bir rol oynar [101]. NLO özellik gösteren optiksel malzemeler elektro-optik, telekominikasyon, veri toplama ve alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarındaki potansiyel uygulamaları sebebiyle yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. NLO malzemeleri yarı iletken tabakalı yapılar olarak kategorize edilir. Bu nedenle, inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemlerin birçok çeşidi NLO aktivitesi için incelenmektedir.

Moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri molekül boyunca hareket eden delokalize π -elektronlarından kaynaklanır. Molekülde konjugasyonun artması doğrusal olmayan optik özelliklerde bir artışa yol açar. Bir molekülün doğrusal olmayan optik özelliklerini artırmanın başka bir yolu ise moleküle verici ve alıcı grupları eklemektir. Molekül üzerindeki π -elektron bulutunun delokalizasyonu artarsa, moleküllerin polarizibilite ve hiperpolarizibilite değerleri artar [102]. Bir molekülün en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) arasındaki enerji boşluğu polarlanabilirliğini önemli ölçüde etkiler [90]. Verici ve alıcı gruplarının gücündeki artış HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu değerini azaltır bu nedenle moleküllerin doğrusal olmayan optik özelliklerini artırır. Enerji boşluğu küçük olan moleküler, enerji boşluğu büyük olan moleküllerden daha fazla kutuplanabilir. Buna ek olarak, UV-VIS spektrumları polarizibilite ile ilişkilendirilebilir. HOMO-LUMO enerji boşluğunun düşük değeri uyarma için daha az enerji gerektiğini gösterir. Küçük enerji boşluğuna sahip moleküllerin soğurma bandları görünür bölgeye doğru kayar. Kuantum kimyasal hesaplamalar moleküllerin elektronik yapıları ve doğrusal olmayan optik özellikleri arasındaki ilişkiyi tanımlamada kullanılır [103].

Modern hesapsal simulasyon metotları yardımıyla orbital, optiksel ve yapısal özellikler doğru bir şekilde hesaplanabilir ve çoğu durumda sonuçlar deneysel verilerle kıyaslanabilir yakınlıktadır [104,105]. Bu nedenle, kristaller, nano-malzemeler ve yüzey alaşımlar gibi çeşitli formlardaki çeşitli malzemelerin fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri gibi özellikler, deneysel çalışmalar olmadan tahmin edilebilir [106]. Son yıllarda, moleküler sistemlerin elektronik yapısını hesaplamada DFT yöntemleri ve uyarma enerjilerini hesaplamada TD-DFT yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [99]. Bu yöntemler deneysel yöntemlere göre daha düşük maliyetlidir ve tatmin edici sonuçlar vermektedir [107,108].

NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için toplam statik dipol moment (μ_0), ortalama lineer polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$), birincil hiperpolarizibilite (β_0) parametrelerinden faydalanılır.

Toplam statik dipol moment üç boyutta statik dipol momentlerin toplamıdır. Bir boyutta dipol momentlerin hesaplanmasında iyi bir yaklaşım, bütün atomlar üzerindeki kısmi yüklerin büyüklüğünü ve yerlerini göz önüne almayı gerektirir. Çoğu moleküler yapılarda kısmi yükler yazılım programları çıktı dosyasında verilir. Örneğin x koordinatı doğrultusundaki dipol momentini hesaplamak için her atom üzerindeki kısmi yüke ihtiyaç duyulur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\mu_x = \sum_J Q_J x_J \quad (4.4)$$

Eşitlikte Q_J J atomunun kısmi yükü, x_J J atomunun x koordinatıdır ve $\sum$ işareti moleküldeki J atomlarını gösterir. Benzer şekilde μ_y ve μ_z de hesaplanır. Elektriksel olarak nötral bir molekül için koordinatların orijini keyfi seçilir. μ nün büyüklüğü μ_x , μ_y ve μ_z bileşenlerinin büyüklükleri ile ilgilidir ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4.5)$$

Uygulanan bir elektrik alan molekülün sürekli elektrik dipol momentine göre moleküldeki yük dağılımını bozabilir. Buna indüklenmiş dipol moment (μ^*) denir. İndüklenmiş dipol momentin büyüklüğü aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi uygulanan elektrik alan şiddeti (E) ile doğru orantılıdır.

$$\mu^* = \alpha E \quad (4.6)$$

Eşitlikte orantı katsayısı olan α ya ortalama lineer polarizibilite denir. Belli bir elektrik alanda polarizibilitesi büyük olan moleküllerin indüklenmiş dipol momentleri büyüktür. Polarizibilitenin x , y ve z koordinatları doğrultusundaki bileşenleri α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} olmak üzere ortalama lineer polarizibilite hesap programı çıktılarından aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.7)$$

Polarizibilitenin uygulanan elektrik alanın doğrultusuna göre değişmesine anizotropik polarizibilite denir. Çoğu moleküller için polarizibilite, anizotropiktir. Anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) uygulanan elektrik alanına göre molekülün yönelmesine bağlıdır. Örneğin, elektrik alan benzen molekülünün düzlemine dik uygulandığında, benzen

molekölünün polarlanabilir hacmi 0.0067 nm^3 iken molekül düzleminden uygulandığında polarlanabilir hacim 0.0123 nm^3 tür. Anizotropik polarizibilite aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2 \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

Birincil hiperpolarizibilite (β) uygulanan elektrik alana göre polarizibilitenin birinci türevidir. Birincil hiperpolarizibilitenin, moleküllerin statik dipol momenti ile ilişkisi aşağıdaki gibidir.

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2} \beta E^2 + \dots \quad (4.9)$$

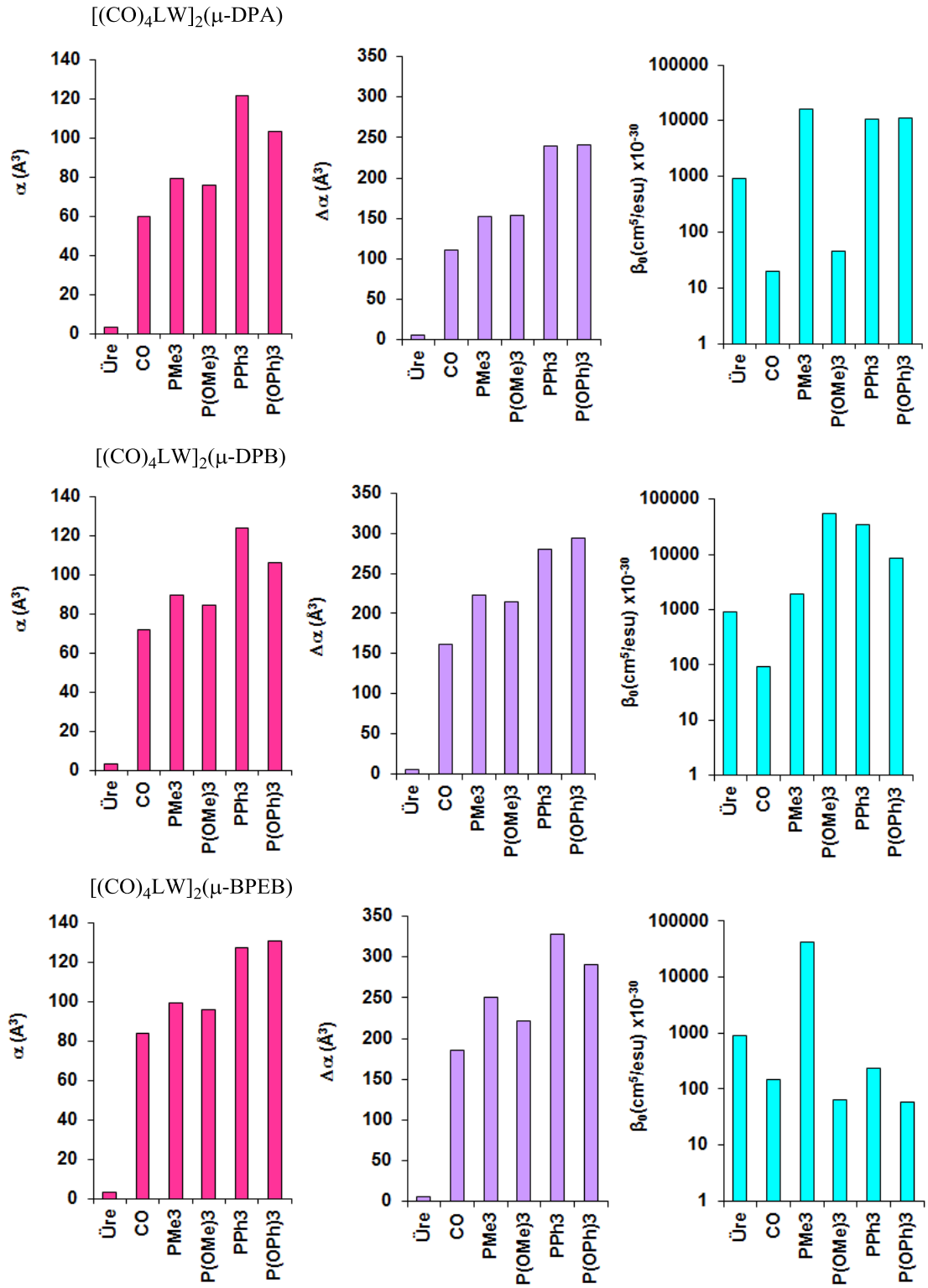
Bu parametre tüm maddelerin elektro-optik katsayılarına katkı yapar. Birincil hiperpolarizibilite, hesaplama yöntemlerinden elde edilen β bileşenlerinden aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\beta_0 = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

Çalışılan komplekslerin ve standart olarak alınan ürenin NLO özellikleri DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplandı. Toplam statik dipol moment (μ_0), polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) Eşitlik 4.7, 4.8 ve 4.10 ile hesaplandı ve değerleri Çizelge 4.49-4.51 de verildi. $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPA})$, $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-DPB})$ ve $[(\text{CO})_4\text{LW}]_2(\mu\text{-BPEB})$ ($\text{L}=\text{CO}$, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3) tipi kompleksler için polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) karşılaştırmalı olarak Şekil 4.21-4.23 de verildi.

Çizelge 4.49 [(CO)₄LW]₂(μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite (Δα) ve birincil hiperpolarizibilite (β₀) değerleri

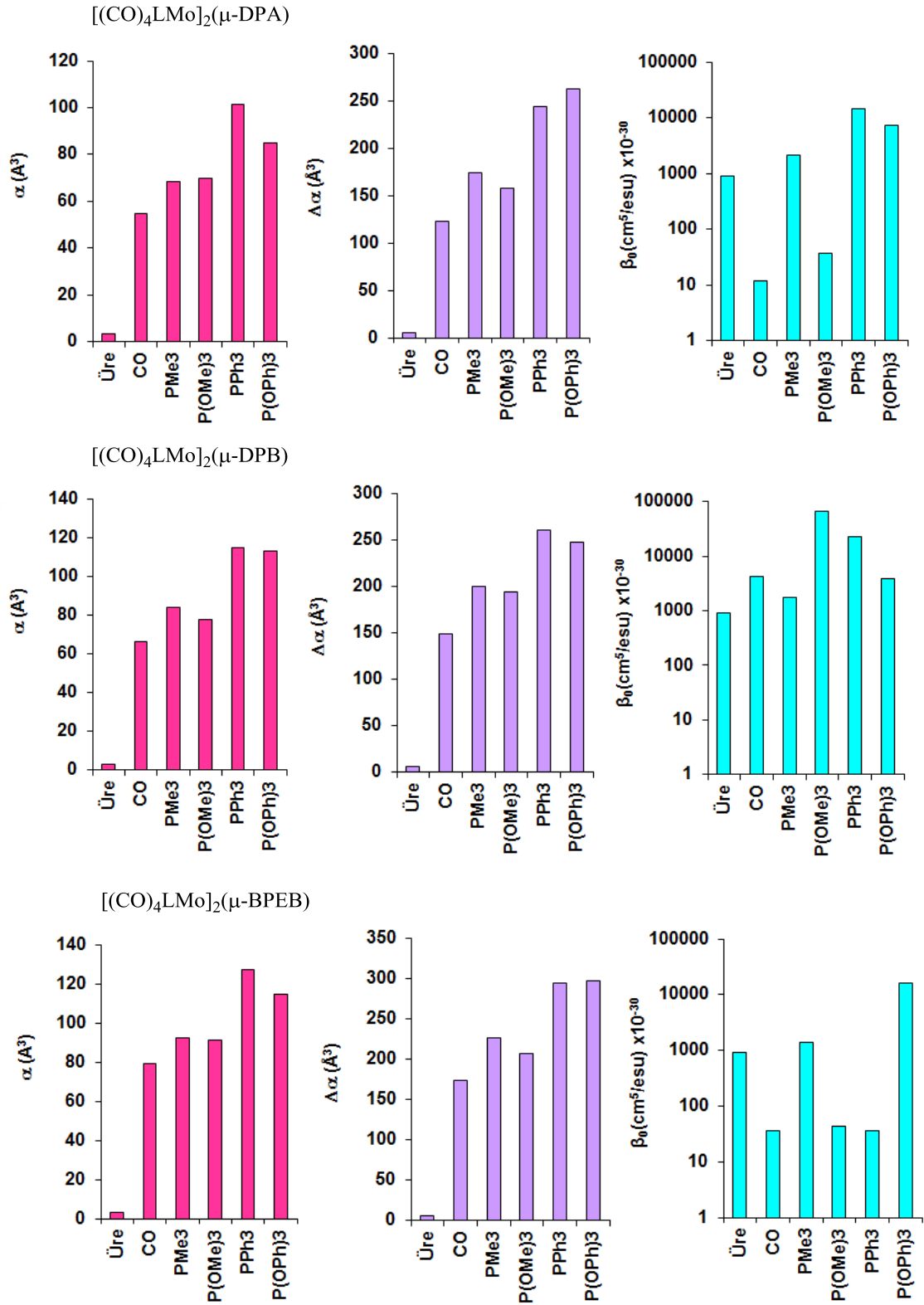
	$\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\Delta\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\beta_0 (\text{cm}^5/\text{esu}) \times 10^{-30}$
Üre	3.1390	5.6537	9.03×10^2
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPA)	59.9394	134.0129	2.01×10^1
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPA)	79.1683	187.6945	1.64×10^4
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPA)	75.7025	170.9914	4.55×10^1
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPA)	121.5169	238.1405	1.08×10^4
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPA)	103.1452	236.141	1.09×10^4
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPB)	71.6620	161.7803	9.12×10^1
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPB)	89.6964	222.9125	1.91×10^3
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	84.0714	214.6315	5.51×10^4
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPB)	123.4748	279.4909	3.39×10^4
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	106.0539	293.6816	8.69×10^3
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-BPEB)	83.8492	185.8644	1.48×10^2
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	99.0341	250.6755	4.27×10^4
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	95.9540	221.2375	6.49×10^1
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	126.9693	328.3765	2.35×10^2
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	130.8360	290.1392	5.82×10^1



Şekil 4.21 $[(CO)_4LW]_2(\mu-L')$ tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0).

Çizelge 4.50 $[(\text{CO})_4\text{LMo}]_2(\mu\text{-L}')$ tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) değerleri

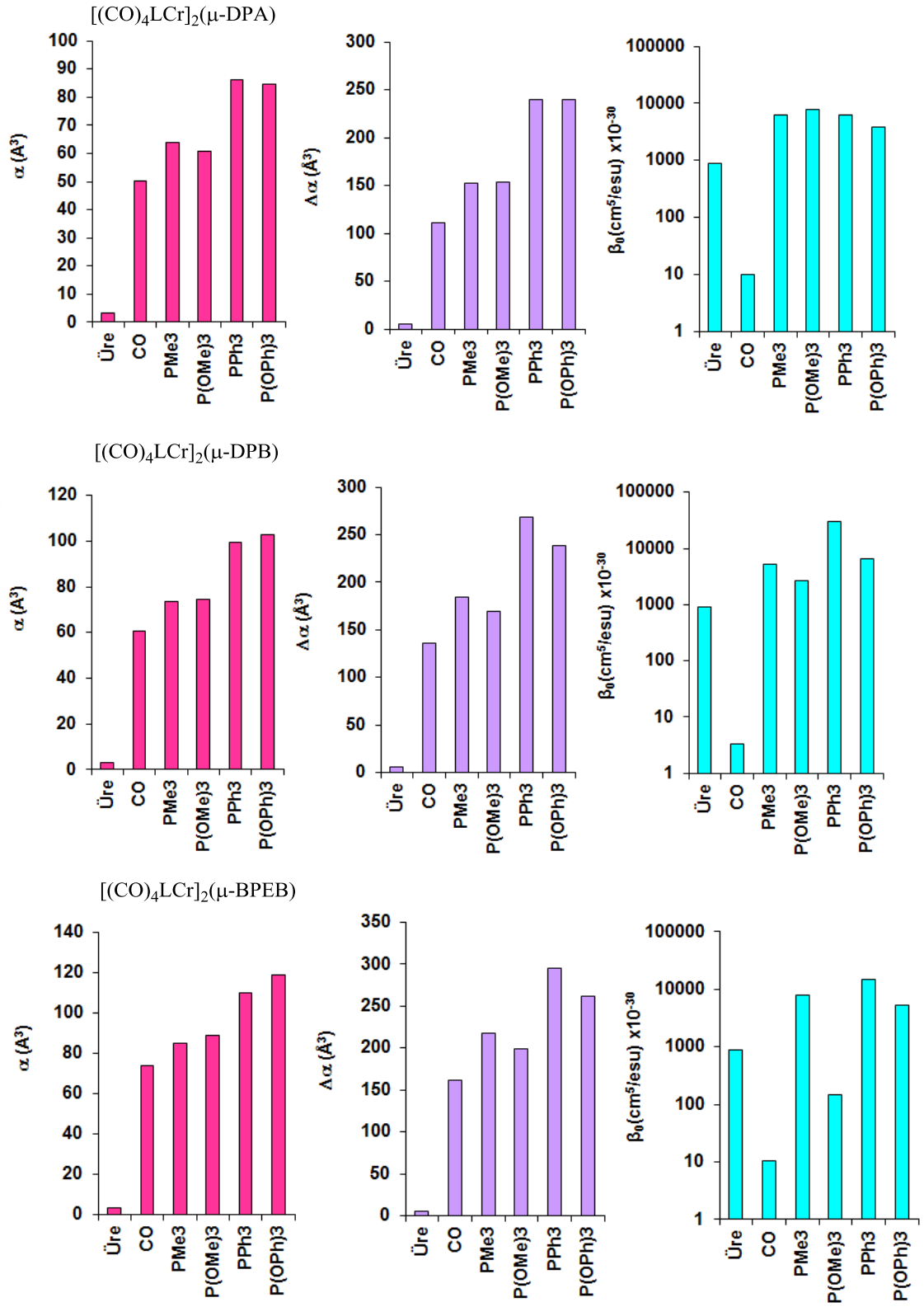
	$\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\Delta\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\beta_0(\text{cm}^5/\text{esu})\times 10^{-30}$
Üre	3.1390	5.6537	9.03×10^2
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$	54.8888	122.2967	1.17×10
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$	68.4703	173.8473	2.18×10^3
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$	69.6791	157.1657	3.72×10^1
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$	101.3612	243.7861	1.43×10^4
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$	84.8268	261.9695	7.27×10^3
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPB})$	66.2843	148.6342	4.24×10^3
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPB})$	84.1258	199.5632	1.77×10^3
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPB})$	77.6385	193.4634	6.51×10^4
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPB})$	114.5124	260.8262	2.24×10^4
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPB})$	112.9923	247.4865	3.82×10^3
$[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	79.1124	173.9590	3.59×10^1
$[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	92.5579	226.8072	1.39×10^3
$[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	90.8756	207.2038	4.38×10^1
$[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	126.9654	293.9735	3.58×10^1
$[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{Mo}]_2(\mu\text{-BPEB})$	114.8108	296.9916	1.64×10^4



Şekil 4.22 $[(CO)_4LMo]_2(\mu-L')$ tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0).

Çizelge 4.51 $[(CO)_4LCr]_2(\mu-L')$ tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) değerleri

	$\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\Delta\alpha/(\text{\AA}^3)$	$\beta_0(\text{cm}^5/\text{esu})\times 10^{-30}$
Üre	3.1390	5.6537	9.03×10^2
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$	50.1333	111.0442	9.77×10
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPA)$	63.7908	152.9739	6.28×10^3
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	60.9759	153.2394	7.93×10^3
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPA)$	86.0360	239.4380	6.35×10^3
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	84.5001	240.2062	3.80×10^3
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPB)$	60.7804	135.6254	3.32×10
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPB)$	73.5851	184.2415	5.19×10^3
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	74.5540	169.2809	2.72×10^3
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPB)$	99.3785	268.9402	3.00×10^4
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	102.6977	238.8486	6.49×10^3
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-BPEB)$	74.0615	162.2830	9.77×10^1
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	84.9833	217.5982	6.28×10^3
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	88.8234	199.4825	7.93×10^2
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	110.0590	294.9937	6.35×10^4
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	118.7543	262.1886	3.80×10^3



Şekil 4.23 [(CO)₄LCr]₂(μ-L') tipi kompleksler için hesaplanan polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0).

NLO değerlendirmede referans madde olarak üre seçilir. Ürenin α , $\Delta\alpha$ ve β_0 değerleri Çizelge 4.49-4.51 de verildi. Çizelge 4.49-4.51 incelendiğinde, tüm komplekslerde α ve $\Delta\alpha$ değerleri referans madde olan ürenin değerlerinden büyük, β_0 değerleri ise genel olarak büyüktür. Çizelgelerde genel olarak merkezi atomun değişmesi ile α , $\Delta\alpha$ ve β_0 değerleri değişmektedir. Örneğin, $[(CO)_5W]_2(\mu-DPA)$ kompleksinde $\alpha=59.9394$, $\Delta\alpha=134.0129$ ve $\beta_0=20.10$ dur. Bu değerler $[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$ kompleksi için sırasıyla, 54.8888, 122.2967 ve 11.87, $[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$ kompleksi için ise sırasıyla 50.1333, 111.0442 ve 9.77 dir. Benzer çevreye sahip diğer metal kompleksleri de genel olarak aynı eğilimi gösterir. Bu bulgular komplekslerin NLO özellikleri için incelenen parametrelerin merkezi atoma göre $W > Mo > Cr$ şeklinde azaldığını gösterir. Bu durum merkezi atom büyüdükçe elektron bulutunun hacmindeki artıştan kaynaklanabilir. Köprü ligandların farklı olduğu $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ komplekslerinde, α ve $\Delta\alpha$ değerlerinde genel bir eğilim vardır. Örneğin, $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPA)$ kompleksi için α ve $\Delta\alpha$ değerleri sırasıyla, 79.1683 ve 187.6945 dir. $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-DPB)$ kompleksine gelince α ve $\Delta\alpha$ değerleri sırasıyla, 89.6964 ve 222.9125 dir. $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksinde ise α ve $\Delta\alpha$ değerleri sırasıyla, 99.0341 ve 250.6755 dir. Bu bulgu α ve $\Delta\alpha$ parametrelerinin $BPEB > DPB > DPA$ sırasına göre azaldığını gösterir. Aynı eğilim diğer komplekslerde de gözlenir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü BPEB köprü ligandında molekül boyunca π -elektron delokalizasyonu daha fazladır. Delokalizasyonun artması moleküllerin NLO özelliklerinin artmasına neden olur. Ayrıca, Çizelge 4.49-4.51 de incelen $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$ ($M=W, Mo, Cr$ $L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3, P(OPh)_3$ $L'=DPA, DPB, BPEB$) tipi komplekslerde α ve $\Delta\alpha$ sıralaması yardımcı ligand türüne göre $PPh_3 > P(OPh)_3 > PMe_3 > P(OMe)_3 > CO$ sırasında azalır. Bu durum söz konusu ligandın π -alıcı kuvveti ile açıklanabilir. $P(OPh)_3$, PPh_3 den daha kuvvetli π -alıcı liganddır. $P(OPh)_3$ deki oksijen atomunun daha elektronegatif olması fosfordan daha fazla elektron çekmesine ve fosforun pozitifleşmesine neden olur. Pozitifleşen fosfor merkezi atomdan daha fazla elektron çekerek daha kuvvetli π bağı oluşturmasına neden olur. Bu durum ise kompleksin genelindeki elektron yoğunluğunu azaltabilir. Bunun sonucu olarak π -elektron delokalizasyonu engellenebilir. $P(OMe)_3$ ve PMe_3 ligandları için de benzer yorum yapılabilir. Komplekslerdeki β_0 değerleri köprü ve yardımcı liganda göre genel bir eğilim sergilemez.

Bir kompleksin NLO özelliğini öngörebilmek için hesaplanan α , $\Delta\alpha$ ve β_0 parametrelerini merkezi atom ve merkezi atoma bağlı ligandlar artırabilir ya da azaltabilir. Ancak bu parametreler negatif ve pozitif katkıların toplamından elde edilir ve NLO özellikleri öngörülür. Sonuç olarak, çalışılan tüm kompleksler optik materyal olarak kullanılabilir.

4.9 Elektronik Yapı Tanımlayıcıları

Elektronik yapıya bağlı olan ve molekülün elektronik yapısından elde edilen tanımlayıcılara elektronik yapı tanımlayıcıları denir [109]. Elektronik yapı tanımlayıcıları yarı deneysel veya ab-initio hesaplamalarından elde edilir. Bunlardan bazıları en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), LUMO-HOMO enerji boşluğu (ΔE), mutlak sertlik (η), mutlak yumuşaklık (σ), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofilité indeksi (ω), nükleofilité indeksi (ϵ) ve dipol momenttir (DM). Bu tanımlayıcılardan HOMO, LUMO ve DM, molekülün Gaussian çıktı dosyasından elde edilir. Diğer tanımlayıcılar ise literatürde mevcut olan eşitlikler ile hesaplanabilir.

Koopman's teoremine göre, eşitlik (4.11) ve (4.12) den görüldüğü gibi, herhangi bir kimyasal türün E_{HOMO} ve E_{LUMO} değeri onun iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi değerleri ile ilişkilidir [109,110].

$$I = -E_{HOMO} \quad (4.11)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (4.12)$$

Enerji boşluğu (ΔE) [111], mutlak sertlik (η) [112], mutlak yumuşaklık (σ) [113] elektronegativite (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) [114] Eşitlik 4.14-4.17 ile hesaplanabilir.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.13)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (4.14)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4.15)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (4.16)$$

$$\mu = -\chi \quad (4.17)$$

R. G. Parr ve arkadaşları elektrofilisite indeksi olarak adlandırılan bir tanımlayıcı önerdiler. Parr ve arkadaşlarına göre elektrofilisite indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsüdür ve eşitlik (4.18) deki gibi verilir [115].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.18)$$

Kiyooka ve çalışma grubu nükleofilisite indeksi (ε) olarak adlandırılan yeni bir moleküler yapı tanımlayıcısı önerdiler [116].

$$\varepsilon = \mu \times \eta \quad (4.19)$$

Çalışılan tungsten, molibden ve krom komplekslerinin elektronik yapı tanımlayıcıları Çizelge 4.52-4.54 de verildi.

Çizelge 4.52 [(CO)₄LW]₂(μ-L') (L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃, L'=DPA, DPB, BPEB) tipi kompleksler için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

Kompleks	E _{HOMO} *	E _{LUMO} *	ΔE	η	σ	χ	μ	ω	ε	DM**
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPA)	-5.905	-3.452	2.453	1.227	0.815	4.678	-4.678	8.922	-5.738	0.0002
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPA)	-5.086	-3.079	2.006	1.003	0.997	4.083	-4.083	8.308	-4.095	0.8993
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPA)	-5.326	-3.110	2.217	1.108	0.902	4.218	-4.218	8.027	-4.675	0.0009
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPA)	-5.016	-2.956	2.059	1.030	0.971	3.986	-3.986	7.716	-4.104	4.6745
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPA)	-5.376	-3.071	2.305	1.152	0.868	4.223	-4.223	7.737	-4.867	1.0436
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-DPB)	-5.892	-3.530	2.362	1.181	0.847	4.711	-4.711	9.397	-5.564	0.0003
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-5.101	-3.155	1.946	0.973	1.028	4.128	-4.128	8.757	-4.017	3.4749
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-5.361	-3.266	2.095	1.047	0.955	4.314	-4.314	8.883	-4.518	3.0470
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-5.040	-3.027	2.013	1.007	0.993	4.034	-4.034	8.082	-4.060	3.9104
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-DPB)	-5.375	-3.159	2.216	1.108	0.902	4.267	-4.267	8.215	-4.728	2.4764
[(CO) ₅ W] ₂ (μ-BPEB)	-5.770	-3.239	2.531	1.265	0.790	4.504	-4.504	8.017	-5.700	0.0128
[(CO) ₄ PMe ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-5.016	-2.976	2.039	1.020	0.981	3.996	-3.996	7.830	-4.074	1.3054
[(CO) ₄ P(OMe) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-5.236	-2.890	2.346	1.173	0.852	4.063	-4.063	7.037	-4.766	0.0012
[(CO) ₄ PPh ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-4.950	-2.885	2.065	1.032	0.968	3.917	-3.917	7.432	-4.045	0.0039
[(CO) ₄ P(OPh) ₃ W] ₂ (μ-BPEB)	-5.298	-2.937	2.361	1.180	0.847	4.117	-4.117	7.180	-4.860	0.0028

*E_{HOMO} ve E_{LUMO} birimi eV, **DM birimi D dir.

Çizelge 4.53 $[(CO)_4LMO]_2(\mu-L')$ (L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃, L'=DPA, DPB, BPEB) tipi kompleksler için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

Kompleks	E _{HOMO} *	E _{LUMO} *	ΔE	η	σ	χ	μ	ω	ε	DM**
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$	-5.972	-3.300	2.672	1.336	0.748	4.636	-4.636	8.043	-6.194	0.0005
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-5.174	-3.021	2.153	1.077	0.929	4.097	-4.097	7.797	-4.411	0.8190
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-5.404	-3.023	2.381	1.191	0.840	4.213	-4.213	7.455	-5.016	0.0029
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-5.124	-2.887	2.237	1.119	0.894	4.006	-4.006	7.172	-4.481	4.7719
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPA)$	-5.449	-2.925	2.525	1.262	0.792	4.187	-4.187	6.945	-5.287	0.4849
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPB)$	-5.935	-3.423	2.512	1.256	0.796	4.679	-4.679	8.715	-5.876	0.0194
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-5.180	-3.129	2.052	1.026	0.975	4.155	-4.155	8.413	-4.262	0.7663
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-5.437	-3.202	2.235	1.118	0.895	4.320	-4.320	8.348	-4.827	3.8230
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-5.138	-2.979	2.159	1.079	0.926	4.058	-4.058	7.629	-4.381	3.7638
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-DPB)$	-5.448	-3.048	2.400	1.200	0.833	4.248	-4.248	7.518	-5.098	1.0566
$[(CO)_5Mo]_2(\mu-BPEB)$	-5.828	-3.138	2.690	1.345	0.743	4.483	-4.483	7.472	-6.030	0.0017
$[(CO)_4PMe_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	-5.096	-2.919	2.176	1.088	0.919	4.008	-4.008	7.382	-4.360	0.7421
$[(CO)_4P(OMe)_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	-5.315	-2.821	2.494	1.247	0.802	4.068	-4.068	6.637	-5.072	0.0015
$[(CO)_4PPh_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	-5.054	-2.842	2.213	1.106	0.904	3.948	-3.948	7.045	-4.368	0.0009
$[(CO)_4P(OPh)_3Mo]_2(\mu-BPEB)$	-5.370	-2.882	2.487	1.244	0.804	4.126	-4.126	6.844	-5.131	0.9496

*E_{HOMO} ve E_{LUMO} birimi eV, **DM birimi D dir.

Çizelge 4.54 $[(CO)_4LCr]_2(\mu-L')$ (L=CO, PMe₃, P(OMe)₃, PPh₃, P(OPh)₃, L'=DPA, DPB, BPEB) tipi kompleksler için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

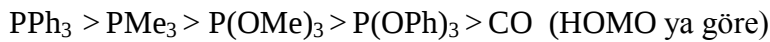
Kompleks	E _{HOMO} *	E _{LUMO} *	ΔE	η	σ	χ	μ	ω	ε	DM**
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$	-6.016	-3.276	2.741	1.370	0.730	4.646	-4.646	7.876	-6.367	0.0005
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPA)$	-5.224	-2.962	2.262	1.131	0.884	4.093	-4.093	7.407	-4.630	0.6717
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	-5.440	-2.990	2.450	1.225	0.816	4.215	-4.215	7.253	-5.163	0.7556
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPA)$	-5.181	-2.767	2.414	1.207	0.828	3.974	-3.974	6.541	-4.797	0.6738
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPA)$	-5.503	-2.878	2.625	1.313	0.762	4.190	-4.190	6.688	-5.501	1.1042
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPB)$	-5.997	-3.385	2.613	1.306	0.765	4.691	-4.691	8.423	-6.128	0.0004
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-DPB)$	-5.232	-3.074	2.157	1.079	0.927	4.153	-4.153	7.995	-4.480	2.8364
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	-5.438	-3.076	2.362	1.181	0.847	4.257	-4.257	7.671	-5.028	5.5921
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-DPB)$	-5.158	-2.949	2.209	1.105	0.905	4.053	-4.053	7.436	-4.477	2.6043
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-DPB)$	-5.514	-2.994	2.519	1.260	0.794	4.254	-4.254	7.183	-5.358	5.3731
$[(CO)_5Cr]_2(\mu-BPEB)$	-5.886	-3.106	2.780	1.390	0.719	4.496	-4.496	7.272	-6.249	0.0009
$[(CO)_4PMe_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	-5.140	-2.909	2.231	1.116	0.896	4.025	-4.025	7.259	-4.490	0.4576
$[(CO)_4P(OMe)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	-5.351	-2.920	2.431	1.216	0.823	4.136	-4.136	7.035	-5.028	0.0050
$[(CO)_4PPh_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	-5.106	-2.764	2.343	1.171	0.854	3.935	-3.935	6.610	-4.609	0.6641
$[(CO)_4P(OPh)_3Cr]_2(\mu-BPEB)$	-5.431	-2.849	2.583	1.291	0.774	4.140	-4.140	6.637	-5.346	1.2181

*E_{HOMO} ve E_{LUMO} birimi eV, **DM birimi D dir.

4.9.1 HOMO ve LUMO

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ile en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) en çok bilinen kuantum kimyasal parametrelerdir. Bu orbitaller, çoğu kimyasal reaksiyonun yürütülmesinde önemli bir rol oynar. HOMO bir elektron verici orbital gibi davranabilmektedir çünkü elektronları taşıyan en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitaldir. LUMO ise bir elektron alıcı orbital olarak rol alabilmektedir. Çünkü elektronların girebileceği en düşük enerjili boş orbitaldir. Koopmans teoremine göre, HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeliyle ve LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkilidir. HOMO yüksek enerjili ise böyle bir molekülün elektron verme eğilimi yüksektir. LUMO düşük enerjili ise böyle bir molekülün elektron alma eğilimi yüksektir. Başka bir deyişle HOMO su yüksek enerjili olan iyi bir Lewis bazı, LUMO su düşük enerjili olan ise iyi bir Lewis asidi olarak değerlendirilebilir [117].

İncelenen kompleksler için Çizelge 4.52-4.54 deki HOMO ve LUMO enerjileri arasında genel bir eğilim söz konusudur. $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-DPA})$, $[(\text{CO})_5\text{Mo}]_2(\mu\text{-DPA})$ ve $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2(\mu\text{-DPA})$ komplekslerinde E_{HOMO} sırasıyla, -5.905, -5.972 ve -6.016 eV, E_{LUMO} ise sırasıyla, -3.452, -3.300 ve -3.276 eV dir. Genel olarak, $[(\text{CO})_4\text{LM}]_2(\mu\text{-L}')$ (L= CO, PMe_3 , P(OMe)_3 , PPh_3 , P(OPh)_3 M= W, Mo, Cr, L'=DPA, DPB, BPEB) tipi komplekslerde merkezi atoma göre E_{HOMO} $\text{W} > \text{Mo} > \text{Cr}$ sırasında azalırken, E_{LUMO} $\text{W} < \text{Mo} < \text{Cr}$ sırasında artar. Ayrıca $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için E_{HOMO} -5.770 ve E_{LUMO} -3.239 eV, $[(\text{CO})_4\text{PMe}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için E_{HOMO} -5.016 ve E_{LUMO} -2.976 eV, $[(\text{CO})_4\text{P(OMe)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için E_{HOMO} -5.236 ve E_{LUMO} -2.890 eV, $[(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için E_{HOMO} -4.950 ve E_{LUMO} -2.885 eV, $[(\text{CO})_4\text{P(OPh)}_3\text{W}]_2(\mu\text{-BPEB})$ kompleksi için E_{HOMO} -5.298 ve E_{LUMO} -2.937 eV dir. Genel olarak W, Mo ve Cr merkezli tüm komplekslerde HOMO ve LUMO enerjisinin yardımcı liganda göre değişimi aşağıda verilmiştir.



LUMO sıralamasının komplekslerin NLO sıralamasıyla aynı olduğu görülmektedir. HOMO sıralamasında ise P(OPh)_3 ve PMe_3 yer değiştirdiğinde NLO sıralaması ile uyumlu sıralama elde edilir.

4.9.2 Enerji boşluğu (ΔE)

Bir molekülün enerji boşluğu molekülün LUMO ve HOMO enerjilerine bağlı olup Eşitlik 4.13 deki bağıntıdan hesaplanır. HOMO-LUMO enerji boşluğu moleküler özellikleri açıklamada önemli bir parametredir [118]. Bir molekülün enerji boşluğu molekülün başka bir moleküle karşı aktivitesinin bir ölçüsüdür. Eğer enerji boşluğu düşük ise elektron dağılımı kolaylıkla bozulabilir. Elektron dağılımının kolay bozulması polarizibilitenin yüksek olmasına neden olur. Bu nedenle düşük enerji boşluğuna sahip moleküller büyük ve çok elektrondur [119].

Çalışılan komplekslerin Çizelge 4.52-4.54 deki ΔE si incelendiğinde, $[(CO)_5W]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$ ve $[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$ komplekslerinde ΔE değerleri sırasıyla, 2.453, 2.672 ve 2.741 eV dir. Genel olarak, $[(CO)_4LM]_2(\mu-L')$ ($L = CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3, P(OPh)_3$ $M = W, Mo, Cr, L' = DPA, DPB, BPEB$) tipi komplekslerde merkezi atoma göre ΔE , $Cr > Mo > W$ sırasında azalmaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü incelenen kimyasal türün büyük ve çok elektronlu olması ΔE yi azaltır. Ayrıca $[(CO)_5W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4PMe_3W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$, $[(CO)_4PPh_3W]_2(\mu-BPEB)$ ve $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için ΔE değerleri sırasıyla, 2.531, 2.039, 2.346, 2.065 ve 2.361 eV dir. Genel olarak tungsten, molibden ve krom merkezli tüm komplekslerde ΔE nin yardımcı liganda göre değişimi aşağıdaki gibidir.

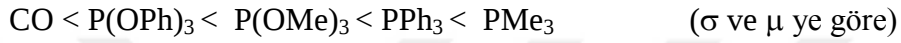
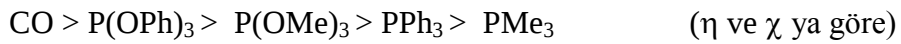


4.9.3 Sertlik (η), Yumuşaklık (σ), Elektronegatiflik (χ) ve Kimyasal Potansiyel (μ)

Sertlik bir kimyasal türün polarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Lewis asitleri ve bazıları sert ya da yumuşak olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal türün elektron bulutu çekirdek tarafından kuvvetle çekiliyor ise sert kuvvetle çekilmiyorsa yumuşaktır. Sert türler küçük ve polarlanabilirliği düşük, yumuşak türler ise büyük ve polarlanabilirliği yüksektir. Sert yumuşak asit baz kavramına (Hard and soft acids and bases, HSAB) göre sert asitler sert bazlarla, yumuşak asitler yumuşak bazlarla daha kuvvetli etkileşir. Mulliken elektronegatifliği kimyasal türün iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin aritmetik ortalamasıdır. Elektronegatifliği küçük olan türler daha çok elektron verme eğilimindedir. Kimyasal potansiyel kısmi molar Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır

ve elektronegatifliğin tam tersidir. O halde kimyasal potansiyeli düşük olan maddenin diğer maddelere karşı etkinliği düşük olur [120].

Bu bilgiler ışığında, Çizelge 4.52-4.54 deki kompleksler incelendiğinde, yardımcı ligandlar arasında genel bir eğilim söz konusudur. Bu eğilim ΔE sıralaması ile oldukça uyumludur. Örneğin $[(CO)_5M]_2(\mu-L)$ ($M=W, Mo, Cr, L=DPA, DPB, BPEB$) komplekslerinde η ve χ en yüksek, σ ve μ en düşük değere sahiptir. $[(CO)_4PMe_3M]_2(\mu-L)$ ($M=W, Mo, Cr, L=DPA, DPB, BPEB$) komplekslerinde η ve χ en düşük, σ ve μ en yüksek değere sahiptir. Sonuç olarak Çizelgelerdeki η, σ, χ ve μ değerlerinin sıralaması aşağıdaki gibidir.



4.9.4 Elektrofilité (ω) ve nükleofilité (ϵ) indeksi

R. G. Parr ve arkadaşları elektrofilité indeksi olarak adlandırılan bir tanımlayıcı önerdiler. Bu tanımlayıcı bir molekülün küresel elektrofilik gücünün sayısal ifadesidir. Molekülün elektrofilité indeksi onun reaktifliğinin kantitatif sınıflandırılmasını sağlar. Parr ve arkadaşlarına göre elektrofilité indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsüdür [116]. Nükleofilité indeksi ise molekülün elektron verme yeteneğinin sayısal bir ifadesidir. O halde bir molekülün azalan elektrofilité indeksi ve artan nükleofilité indeksi onun etkinliğinde önemli rol oynamaktadır [119].

Çizelge 4.52-4.54 incelendiğinde, $[(CO)_5W]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_5Mo]_2(\mu-DPA)$ ve $[(CO)_5Cr]_2(\mu-DPA)$ komplekslerinde ω sırasıyla, 8.922, 8.043 ve 7.876 dır. Sonuç olarak, merkezi atoma göre ω ve ϵ sıralaması genel olarak $W > Mo > Cr$ şeklindedir. Ligand değişimi ile ω ve ϵ için doğrusal bir eğilim yoktur.

4.9.5 Dipol moment (DM)

Dipol moment moleküllerin polarlığının bir ölçüsüdür. Sürekli bir dipol momente sahip olan moleküller polar, sürekli bir dipol momente sahip olmayan moleküller apolar molekül olarak sınıflandırılır. İki atomlu moleküllerde bağ dipol momentleri atomlar üzerindeki yük ile yükler arası uzaklığın çarpımı olup Cm veya Debye (D) birimleri ile verilir. 3.33564×10^{-30} Cm=1D dir. Çok atomlu moleküllerin dipol momentleri bağ

dipollerinin vektörel toplamıdır. Moleküllerin dipol momentleri arttıkça polarlığının arttığı söylenebilir. Dipol momentleri büyük olan moleküller arasında daha güçlü dipol-dipol etkileşimlerinden söz edilebilir.

Çizelge 4.52-4.54 deki komplekslerinin dipol momentleri incelendiğinde, genelde tungsten ve molibden merkezli komplekslerde PPh_3 ligandını içeren, krom merkezli komplekslerde ise $P(OMe)_3$ ligandını içeren komplekslerin dipol momentleri büyüktür. Diğer tüm komplekslerde ise genel olarak CO ligandını içeren komplekslerin dipol momentleri diğer yardımcı ligand içeren komplekslerinkine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Çünkü $[(CO)_5M]_2(\mu-L)$ tipi komplekslerde yardımcı ligandların aynı olması polarlığı azaltır. Komplekslerin dipol momentlerinde geometri oldukça önemlidir. Çizelge 4.16-4.30 da görüldüğü gibi komplekslerde az da olsa ideal oktahedralden sapma vardır. Bu sapma dipol momentin sıfırdan farklı olmasına neden olmaktadır.

Metal karboniller ve türevleri çoğu organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi ve çoğu tepkimelerde katalizör olarak kullanılır. Buna ilaveten geçiş metal karbonil kompleksleri elektron transfer tepkimeleri ve luminesansta ilgi çekmeleri yüzünden yaygın bir şekilde çalışıldı. Bu komplekslerin çeşitli türlerinin katalitik işlemlerde kataliz olarak [121], medikal uygulamalarda koenzim, antioksidan ve antikanser olarak [59,61,122] etkin olabildiği görüldü. Metal karbonil komplekslerinin katalitik, antioksidan ve antikanser etkinlikleri moleküler yapılarına bağlıdır. Moleküler yapının farklılıklarına göre elektronik yapı parametreleri değişir ve bu parametreler ile metal karbonillerin etkinlikleri ilişkilendirilebilir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPA)$, $[(CO)_4LM]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4LM]_2(\mu-BPEB)$ [$M=W, Mo, Cr, L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3$ ve $(P(OPh)_3)$, $DPA=4,4'$ -dipiridilasetilen, $DPB=4,4'$ -dipiridilbütadiin $BPEB=1,4$ -bis(4'-bipiridiletinil)benzen] tipi komplekslerden $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri HF ve DFT(B3LYP) yöntemleri, LANL2DZ ve LANL2DZ/6-31G(d) temel setleri ile optimize yapıları elde edildi. Optimize yapılardan en uygun seviye DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) olarak bulundu. Tüm komplekslerin cis ve trans izomerleri DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviye ile optimize edildi. Optimize yapılardan elde edilen termodinamik parametreler ile izomerlerin kararlılıkları karşılaştırıldı. Tüm komplekslerin kararlı izomerleri için bağ uzunlukları, bağ açıları, IR, NMR ve UV-VIS spektrumları, NLO özelliklerini açıklamak için bazı parametreler ve bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalardan aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. $[(CO)_4P(OPh)_3W]_2(\mu-DPB)$ ve $[(CO)_4P(OMe)_3W]_2(\mu-BPEB)$ kompleksleri için hesaplanan yapısal parametreler ile deneysel bulgular arasındaki uyum en iyi DFT(B3LYP)/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edildi. Bu seviyenin benzer yapıları diğer kompleksler için de geçerli olduğu söylenebilir.
2. Gaz fazda hesaplanan toplam enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerden cis izomerlerin, trans izomerlerden daha düşük enerjili olduğu bulundu.
3. Bağ uzunlukları ve bağ açıları mevcut olmayan kompleksler için yapı parametreleri öngörüldü.
4. Yapıların uygunluğunu denetlemek için komplekslerin IR, NMR ve UV-VIS spektrumları hesaplandı. Hesaplanan IR, NMR ve UV-VIS verileri literatürde mevcut olan değerler ile karşılaştırıldı.
5. $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$, ($L=CO, PPh_3, P(OPh)_3$) ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$, ($L=CO, PMe_3, P(OMe)_3, PPh_3$) komplekslerinin gaz fazda hesaplanan C-O gerilme frekanslarının, deneysel frekanslar ile uyumlu olduğu bulundu. Deneysel frekansları olmayan kompleksler için bazı bağ gerilme frekansları öngörüldü.

6. $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$, (L=CO, PPh_3 , $P(OPh)_3$) ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$, (L=CO, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3) komplekslerinin asetonda alınmış 1H -NMR kimyasal kaymaları hesaplananlar ile oldukça uyumlu bulunmuştur. Diğer kompleksler için 1H -NMR kimyasal kaymaları öngörülmüştür.
7. TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde asetonda $[(CO)_4LW]_2(\mu-DPB)$, (L=CO, PPh_3 , $P(OPh)_3$) ve $[(CO)_4LW]_2(\mu-BPEB)$, (L=CO, PMe_3 , $P(OMe)_3$, PPh_3) kompleksleri için UV-VIS spektrumları hesaplandı. Denel ve hesaplanan dalga boyları arasında belli farklılıklar olduğu bulundu. Bu farklılıkların nedeni denel ölçülen band maksimumu ile hesaplanan pik maksimumunun farklı seçilmesindendir. Diğer kompleksler için UV-VIS spektrumları öngörülmüştür.
8. NLO özelliklerini hesapsal olarak öngörmek için polarizibilite (α), anizotropik polarizibilite ($\Delta\alpha$) ve birincil hiperpolarizibilite (β_0) parametrelerinden faydalanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda NLO nun merkezi atoma, köprü liganda ve yardımcı liganda bağlı olduğu bulunmuştur. İncelenen komplekslerin optik materyal olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.
9. Çalışılan kompleksler için E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , η , σ , χ , μ , ω , ε ve DM moleküler tanımlayıcıları hesaplandı. Bu tanımlayıcılar merkezi atom, köprü ligand ve yardımcı ligand türüne göre NLO özellikleri ile ilişkilendirildi.

6. KAYNAKLAR

- [1] **Atkins P. W., Shriver D. F.** (1999). *Oxford University Press*.
- [2] **Hahn J. E.** (1984). For a selection of recent reviews of carbene complexes. *Prog. Inorg. Chem.*, 31, 205.
- [3] **Handzlik J., Stosur M., Kochel A., Szymańska-Buzar T.** (2008). Norbornadiene complexes of molybdenum(II) and their transformation to a catalyst for ring-opening metathesis polymerization: DFT calculations–X-ray crystal structure of a new norbornadiene complex [MoCl(GeCl₃)(CO)₃(η⁴-nbd)]. *Inorganica Chimica Acta*, 361, 502–512.
- [4] **Bunz U. H., Enkelmann F., Rader V.** (1993). *J. Organometallics*, 12, 4745.
- [5] **Wiegelmann J. E. C., Bunz U. H. F.** (1993). *Organometallics*, 12, 3792.
- [6] **Sterzo C. L., Stille J. K.** (1990). *Organometallics*, 9, 687.
- [7] **Sterzo C. L., Miller M. M., Stille J. K.** (1989). *Organometallics*, 8, 2331.
- [8] **Jia G., Puddephatt R. J., Vinal J. J., Payne N. C.** (1993). *Organometallics*, 12, 263.
- [9] **Zeldih M., Wynne K., Allcock H. R.** (1988). Eds. Inorganic and Organometallic Polymers; Advances in Chemistry Series 224; *American Chemical Society: Washington DC*.
- [10] **Bunel E. E., Valle L., Jones N. L., Carroll P. J., Gonzalez M., Munoz N., Manriquez J. M.** (1988). *Organometallics*, 7, 789.
- [11] **Yuan Z., Stringer G., Jobe I. R., Kreller D. J.** (1993). *Organomet. Chem.*, 452, 115.
- [12] **Kaya C.** (2008). İnorganik Kimya II. *Palme Yayıncılık*, Ankara, 431-441.
- [13] **Kaya C.** (2008). İnorganik Kimya I. *Palme Yayıncılık*, Ankara, 277.
- [14] **Miessler L. G., Tarr A. D.** (2002). *Inorganic Chemistry*, Çeviri Ed., Karacan N., Gürkan P., Palme Yay., Ankara, 506.
- [15] **Molten E. J., Kalabunde K. J.** (1988). *Chem. Rev.*, 88,391.
- [16] **Braterman P. S.** (1975). Metal Carbonyl Spectra. *Academic Press.*, 26, 1-42.
- [17] **Cotton F. A.** (1990). Chemical Applications of Group Theory. *Wiley Interscience*, Chapter 9, 263-264.
- [18] **Carter R. L.** (1997). Molecular Symmetry and Group Theory. *University of Massachusetts Boston*, ISBN 978-0-471-14955-2.

- [19] **Harris D. C., Bertolucci M. D.** (1980). Symmetry and Spectroscopy, Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. *Oxford University Press*, ISBN 978-0-19-855152-2.
- [20] **Mann B. E. (1974).** ^{13}C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds. *Advances in Organometallic Chemistry*, 12, 135.
- [21] **Jolly P. W., Mynott R.** (1981). The Application of ^{13}C NMR Spectroscopy to Organo-Transition Metal Complexes. *Advances in Organometallic Chemistry*, 19, 257.
- [22] **Breitmaier E., Voelter W.** (1987). Carbon 13 NMR Spectroscopy. *VCH Publishers*, New York.
- [23] **Riedel E., Alsfasser R., Janiak C., Klapötke T. M., Meyer H. J.** (2007). Moderne Anorganische Chemie. *De Gruyter*, Berlin, ISBN 3-11-019060-5.
- [24] **Londergan C. H., Kubiak C. P.** (2003). Electron Transfer and Dynamic Infrared-Band Coalescence: It Looks like Dynamic NMR spectroscopy, but a Billion Times Faster. *Department of Chemistry and Biochemistry, University of California*, San Diego, 9, 24, 5962-9.
- [25] **Avşar G.** (2008). Orijinal nitelikte florlanmış fosfin ve rodyum (I) komplekslerinin sentezi ve süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanımı. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*, Adana.
- [26] **R. H. Grubbs.** (1978). *Progr. Inorg. Chem.*, 24, 1.
- [27] **Şişman F.Y.**, (2007). Süperkritik CO_2 Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması. Doktora Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enst., Eskişehir.
- [28] **Holleman A. F., Wiberg E.** (2007). Lehrbuch der Anorganischen Chemie. *Berlin: de Gruyter*, 1780–1822.
- [29] **Elschenbroich C.** (2006). Organometallics. *Weinheim: Wiley-VCH*, ISBN 3-527-29390-6.
- [30] **Zishen W., Huixia W., Zhenhuan Y., Changai H.** (1987). *XXV International Conference on Coordination Chemistry*, Book of Abstracts, p. 663.
- [31] **Metzler D. E., Snell E. E.** (1952). *J. Am. Chem. Soc.*, 74:979.
- [32] **Pesavento M., Soldi T.** (1983). *Analyst.*, 108, 1128-1134.

- [33] **Fay R. C., Howie J. K.** (1979). *J. Am. Chem. Soc.*, 24, 101-115.
- [34] **Meffin P. J., Williams R. L., Blaschke R. F., Rowland M.** (1977). *J. Pharm. Sci.*, 66, 135.
- [35] **Keskin H.** (1975). Gıda Kimyası. *İstanbul Üniv. Yayınları*, 3. Baskı, İstanbul, 1046.
- [36] **Finze M., Bernhardt E., Willner H., Lehmann C. W., Aubke F.** (2005). Homoleptic, σ -Bonded Octahedral Superelectrophilic Metal Carbonyl Cations of Iron (II), Ruthenium(II), and Osmium(II). Part 2: Syntheses and Characterizations of $[M(CO)_6][BF_4]_2$ (M = Fe, Ru, Os). *Inorganic Chemistry*, 44, 12, 4206–4214.
- [37] **Sun Z., Henry F., Xie Y., Liu Y., Zhong R.** (2014). The Reactions of $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, and $Ni(CO)_4$ with O_2 Yield Viable Oxo-Metal Carbonyls. *Journal of Computational Chemistry*, 35, 998–1009.
- [38] **Mond L., Langer C., Quincke F.** (1890). *J. Chem. Soc. Trans.*, 57, 749.
- [39] **Werner H.** (1990). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 29, 1077.
- [40] **Hurlburt P. K., Rack J. J., Luck J. S., Dec S. F., Webb J. D., Anderson O. P., Strauss S. H.** (1994). *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10003.
- [41] **Sen A.** (1993). *Acc. Chem. Res.*, 26, 303.
- [42] **Solomon E. I., Jones P. M., May J. A.** (1993). *Chem. Rev.*, 93, 2623.
- [43] **Xu Q.** (2002). *Coord. Chem. Rev.*, 231, 83.
- [44] **Hileman J.C.** (1964). Metal Carbonyls, Preparative Inorganic Reaktionen. *Interscience*, New York, 77.
- [45] **Richardson D.** (2002). Stealth-Kampfflugzeuge: Täuschen und Tarnen in der Luft. *Zürich: Dietikon*, ISBN 3-7276-7096-7.
- [46] **Wilke G.** (1978). Organo Transition Metal Compounds as Intermediates in Homogenous Catalytic Reactions. *Pure and Applied Chemistry*, 50, 8, 677–690.
- [47] **King R. B.** (1970). Transition-Metal Compounds, Applications of metal carbonyl anions in the synthesis of unusual organometallic compounds. *Acc. Chem. Res.*, 3, 12, 417–427.
- [48] **Ellis J. E.** (2003). Metal Carbonyl Anions: from $[Fe(CO)_4]^{2-}$ to $[Hf(CO)_6]^{2-}$ and Beyond. *Organometallics*, 22, 17, 3322–3338.

- [49] **Pike R. D.** (1995). Disodium Tetracarbonylferrate (-II). In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2299-2301.
- [50] **Grosshenny V., Ziessel R.** (1993). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8 17.
- [51] **Das A., Maher J. P., McCleverty J. A., Badiola J. A. N., Ward M. D.** (1993). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 681.
- [52] **Potts K. T., Honvitz C. P., Fessak A., Keshararz K. M., Nash K. E., Toscano P. J.** (1993). *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10444.
- [53] **Sutton J. E., Taube H.** (1981). *Inorg. Chem.*, 20, 3125.
- [54] **Jiann T. L., Sun S. S., Wu J. J., Lee L., Lin K. J., Huangt Y. F.** (1995). Dinuclear Metal Carbonyls Bridged by Pyridyl Ligands Incorporating an Alkyne Entit, *Inorg. Chem.*, 34, 2323-2333.
- [55] **Foresman J. B., Frisch E.** (1993). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods. Sec. Ed., *Gaussian Inc.*
- [56] **Atkins P., Paula J. D.** (2010). Physical Chemistry, Ninth Ed. *Oxford Üniv. Press*, 10. ed.
- [57] **Orchin M., Jaffe H. H.** (1971). Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S) Wiley-Interscience. *New York, London, Sydney, Toronto.*
- [58] **Kimmich B. F. M., Fagan P. J., Hauptman E., Marshall W. J., Bullock R. M.** (2005). *Organometallics*, 24, 6220–6229.
- [59] **Datta P., Mukhopadhyay A. P., Manna P., Tiekink E. R. T., Sil P. C., Sinha C.** (2011). *J. Inorg. Biochem.*, 105, 577–588.
- [60] **Bandarra D., Lopes M., Lopes T., Almeida J., Saraiva M. S., Vasconcellos-Dias M., Nunes C. D., Felix V., Brandao P., Vaz P. D., Meireles M., Calhorda M. J.** (2010). *J. Inorg. Biochem.*, 104, 1171–1177.
- [61] **Glans L., Taylor D., Kock C., Smith P. J., Haukka M., Moss J. R., Nordlander E.** (2011). *J. Inorg. Biochem.*, 105, 985–990.
- [62] **Arifin K., Daud W. R. W., Kassim M. B.** (2013). *Ceramics Int.*, 39 2699–2707.
- [63] **Seufert K., Bocquet M. L., Auwarter W., Bargioni A. W., Reichert J., Lorente N., Barth J. V.** (2011). *Nat. Chem.*, 3, 114–119.
- [64] **Blake A. J., Champness N. R., Easun T. L., Allan D. R., Nowell H., George M. W., Jia J., Sun X. Z.** (2010). *Nat. Chem.*, 2, 688–694.
- [65] **Makedonas C., Mitsopoulou C. A.** (2006). *Spectrochim. Acta A*, 64, 918–930.

- [66] **Zhou H., Zhang Y., Zhu D.** (2012). *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biom. Spect.*, 86, 20–26.
- [67] **Arifin K., Daud W. R. W., Kassim M. B.** (2014). *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biom. Spect.*, 124, 375–382.
- [68] **Zhou X., Cui J., Li Z. H., Wang G., Liu Z., Zhou M.** (2013). *J. Phys. Chem. A*, 117, 1514–1521.
- [69] **Sebastian S., Sylvestre S., Sundaraganesan N., Amalanathan M., Ayyapan S., Oudayakumar K., Karthikeyan B.** (2013). *Spectrochim. Acta A*, 107, 167–178.
- [70] **Guo P., Ma R., Guo L., Yang L., Liu J., Zhang X., Pan X., Dai S.** (2010). *J. Mol. Graph. Mod.*, 29, 498–505.
- [71] **Baerendsa E. J., Ros P.** (1975). A comparison of Hartree-Fock-Slater calculations with UV photoelectron spectra and IR and Raman data. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 30, 6.
- [72] **Dennington R., Keith T., Millam J.** (2009). GaussView Version 5. Semichem. Inc., Shawnee Mission KS.
- [73] **Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., M. Caricato, Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J.** (2010). Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [74] **Ross R. B., Gayen S., Ermler W. C.** (1994). *J. Chem. Phys.*, 100, 8145.

- [75] **Sayin K., Erkan Kariper S., Alagöz Sayin T., Karakas D.** (2014). Theoretical spectroscopic study of seven zinc(II) complex with macrocyclic Schiff-base ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 348–356.
- [76] **Blaudeau J. P., Brozell S. R., Matsika S., Zhang Z., Pitzer R. M.** (2000). *Int. J. Quantum Chem.*, 77, 516.
- [77] **Christiansen P. A.** (2000). *J. Chem. Phys.*, 112, 10070.
- [78] **Peterson K. A., Puzzarini C.** (2005). *Theor. Chem. Acc.*, 114, 283.
- [79] **Martin J. M. L., Sundermann A.** (2001). *J. Chem. Phys.*, 114, 3408.
- [80] **Becke A. D.** (1993). *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.
- [81] **Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.** (1994). *J. Phys. Chem.*, 98, 11623.
- [82] **Foresman J. B., Frisch E.** (1993). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Sec. Ed., *Gaussian Inc.*
- [83] **Zhao P. S., Li R. O., Song J., Guo M. P.** (2008). *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29, 546.
- [84] **Karakas D., Erkan Kariper S.** (2014). Theoretical investigation on the vibrational and electronic spectra of three isomeric forms of dicobalt octacarbonyl. *Journal of Molecular Structure*, 1062, 77–81.
- [85] **Hoffmann R.** (1982). *Angew. Chem.*, 94, 725-739.
- [86] **C. Kaya, D. Karakaş.** (2010). Moleküler Simetri. *Palme Yayıncılık*, Ankara.
- [87] **Karabacak M., Sahin E., Cinar M., Erol I., Kurt M.** (2008). *J. Mol. Struct.*, 886, 148–157.
- [88] **Xuan X., Wang J., Zhao Y., Zhu J.** (2007). *J. Raman Spectrosc.*, 38 865–872.
- [89] **Karabacak M., Coruh A., Kurt M.** (2008). *J. Mol. Struct.*, 892, 125–131.
- [90] **Sundaraganesen N., Meganathan C., Joshua B. D., Mani P., Jayaprakash A.** (2008). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 71, 1134–1139.
- [91] **Sundaraganesen N., Meganathan C., Joshua B. D.** (2008). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 69, 871–879.
- [92] **Xuan X., Zhai C.** (2011). *Spectrochim. Acta A*, 79, 1663–1668.
- [93] **Anoop M. R., Binil P.S., Suma S., Sudarsnakumar M. R., Mary S., Vaghese Y. H. T., Yohannan Panicker C.** (2010). *J. Mol. Struct.*, 969, 48–54.

- [94] **Atac A., Karabacak M., Karaca C., Köse E.** (2012). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 85, 145–154.
- [95] **M. Karabacak. Cinar Z., Kurt M., Sudha S., Sundaraganesan N.** (2012). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 85, 179–189.
- [96] **Nagabalasubramanian P.B., Karabacak M., Periandy S.** (2012). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 85, 43–52.
- [97] **Kurt M., Sertbakan T.R., Ozduran M., Karabacak M.** (2009). *J. Mol. Struct.*, 921, 178–187.
- [98] **Katsyuba S., Vandyukova E.**, (2003). *Chem. Phys. Lett.*, 377, 658–662.
- [99] **Sayın K., Karakas D.** (2015). Structural, spectral, NLO and MEP analysis of the $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6]$, $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{acac})_4]$ and $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{bzac})_4]$ by DFT method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 144, 176–182.
- [100] **Zhao P. S., Li R. O., Song J., Guo M. P.** (2008). *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29, 546.
- [101] **Xuan X., Wang J., Zhao Y., Zhu J.** (2007). *J. Raman Spectrosc.*, 38, 865–872.
- [102] **Karabacak M., Coruh A., Kurt M.** (2008). *J. Mol. Struct.*, 892, 125–131.
- [103] **Sundaraganesen N., Meganathan C., Joshua B. D.** (2008). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69, 871–879.
- [104] **Zhou X., Cui J., Li Z. H., Wang G., Liu Z., Zhou M.** (2013). *J. Phys. Chem. A*, 117 1514–1521.
- [105] **Sebastian S., Sylvestre S., Sundaraganesan N., Amalanathan M., Ayyapan S., Oudayakumar K., Karthikeyan B.** (2013). *Spectrochim. Acta A*, 107, 167–178.
- [106] **Guo P., Ma R., Guo L., Yang L., Liu J., Zhang X., Pan X., Dai S.** (2010). *J. Mol. Graph. Mod.*, 29, 498–505.
- [107] **Xuan X., Zhai C.** (2011). *Spectrochim. Acta A*, 79, 1663–1668.
- [108] **Anoop M.R., Binil P.S., Suma S., Sudarsnakumar M. R., Mary S., Vaghese Y. H. T., Yohannan Panicker C.** (2010). *J. Mol. Struct.*, 969, 48–54.
- [109] **Koopmans T.** (1933). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms., *Physica (Amsterdam)*, 1, 104.
- [110] **Sastri V. S., Perumareddi J. R.** (1996). *Corrosion*, 53, 671.

- [111] **Jesudason E., Sridhar S. K., Malar E. J., Shanmugapandiyan P., Inayathullah M., Arul V., Selvaraj D., Jayakumar R.** (2009). Synthesis, pharmacological screening, quantum chemical and in vitro permeability studies of N-Mannich bases of benzimidazoles through bovine cornea. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 2307-2312.
- [112] **Gökçe H., Bahçeli S.** (2011). A study on quantum chemical calculations of 3-, 4-nitrobenzaldehyde oximes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 1783-1793.
- [113] **Arivazhagan M., Subhasini V. P.** (2012). Quantum chemical studies on structure of 2-amino-5-nitropyrimidine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 91, 402-410.
- [114] **Masoud M. S., Ali A. E., Shaker M. A., Elasala G. S.** (2012). Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal–urate complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 93-108.
- [115] **Parr R. G., Yang W.** (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. *Oxford Univ. Press. New-York*.
- [116] **Kiyooka S., Kaneno D., Fujiyama R.** (2013). Parr's index to describe both electrophilicity and nucleophilicity. *Tetrahedron Letters*, 54, 339.
- [117] **Sayın K., Karakas D.** (2013). Quantum chemical studies on the some inorganic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 77, 37-45.
- [118] **Lewis D. F. V., Ioannides C., Parke D. V.** (1994). Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450:Computer analysis of structureactivity relationships. *Xenobiotica*, 24, 401-408.
- [119] **Erkan Kariper S., Sayın K., Karakas D.** (2014). Theoretical Studies on Eight Oxovanadium(IV) Complexes with Salicylaldehyde and Aniline Ligands. *Hacettepe J. Biol. and Chem.*, 42 (3), 337–342.
- [120] **Kaya S., Erkan Kariper S., Ungördü A., Kaya C.** (2014). Effect of Some Electron Donor and Electron Acceptor Groups on Stability of Complexes According to the Principle of HSAB. *Journal of New Results in Science*, 4, 82-89.
- [121] **Kimmich B. F. M., Fagan P. J., Hauptman E., Marshall W. J., Bullock R. M.** (2005). *Organometallics*, 24, 6220–6229.

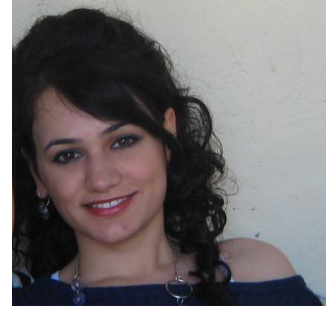
- [122] **Bandarra D., Lopes M., Lopes T., Almeida J., Saraiva M. S., Vasconcellos-Dias M., Nunes C. D., Felix V., Brandao P., Vaz P. D., Meireles M., Calhorda M. J.** (2010). *J. Inorg. Biochem.*, 104, 1171–1177.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Sultan Erkan Kariper
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 29/09/1985
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	C. Ü., Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 58140-Sivas
E-posta Adresi	sultanerkan58@gmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 2000-2004
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2006-2010
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2010-2012
Doktora	Cumhuriyet Üniversitesi, 2012-

Ödüller ve Teşvikler

FEFBÖ	Fen-Edebiyat Fakültesi Birincilik Ödülü, 2010
ÜBÖ	Üniversite Birincilik Ödülü

AKADEMİK ÇALIŞMALAR

A) SCI Expanded Kapsamında Yayımlanan Makaleler

1. D. Karakaş, S. Erkan Kariper, "Theoretical investigation on the vibrational and electronic spectra of three isomeric forms of dicobalt octacarbonyl", *Journal of Molecular Structure*, 77-81 pp., 2014.
2. K. Sayin, S. Erkan Kariper, T. Alagöz Sayin, D. Karakaş, "Theoretical spectroscopic study of seven zinc(II) complex with macrocyclic Schiff-base ligand", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 348-356 pp., 2014.
3. K. Sayin, D. Karakaş, N. Karakuş, T. A. Sayin, Z. Zaim, S. E. Kariper, "Spectroscopic investigation, FMOs and NLO analyses of Zn(II) and Ni(II) phenanthroline complexes: A DFT approach", *Polyhedron*, 139, 146 pp., 2015.

B) SSI/SCI/AHCI Expanded Kapsamı Dışındaki Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. S. Erkan Kariper, K. Sayın, D. Karakaş, "Theoretical studies on eight oxovanadium (IV) complexes with salicylaldehyde and aniline ligands", *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 337-342 pp., 2014.
2. Savaş Kaya, Sultan Erkan Kariper, Ayhan Ungördü, Cemal Kaya. Effect of Some Electron Donor and Electron Acceptor Groups on Stability of Complexes According to the Principle of HSAB. *Journal of New Results in Science*, 4, 82-89, 2014.

C) Uluslararası Toplantılarda Sunulan Bildiriler

1. S. Erkan Kariper, K. Sayın, D. Karakaş, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi 10. Kimyasal Fizik Kongresi (CPC-X) "The investigation of inhibition efficiency some imidazole derivatives against iron with quantum chemical methods", 77 pp., Ankara, Türkiye, 10-12 Ekim 2012.
2. S. Erkan Kariper, K. Sayın, D. Karakaş, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi 10. Kimyasal Fizik Kongresi (CPC-X) "DFT structural studies on copper(II) complexes with symmetric and unsymmetric tripodal tetramine ligands", 78 pp., Ankara, Türkiye, 10-12 Ekim 2012.
3. K. Sayın, S. Erkan Kariper, D. Karakaş, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi 10. Kimyasal Fizik Kongresi (CPC-X) "Theoretical studies on zinc complexes with schiff base ligand", 107 pp., Ankara, Türkiye, 10-12 Ekim 2012.
4. K. Sayın, D. Karakaş, S. Erkan Kariper, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi 10. Kimyasal Fizik Kongresi (CPC-X) "Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} and NO_3^- ", 108 pp., Ankara, Türkiye, 10-12 Ekim 2012.

D) Ulusal Toplantılarda Sunulan Bildiriler

1. S. Erkan Kariper, D. Karakaş, GOP Üniversitesi, IV Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "AB initio moleküler orbital yöntemleri ile $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ izomerlerinin moleküler yapı parametrelerinin ve titreşim frekanslarının hesaplanması", 401 pp., Tokat, Türkiye, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.

2. S. Erkan Kariper, S. Kaya, D. Karakaş, GOP Üniversitesi, IV Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Bazı iki dişli Schiff baz ligandlarının bakır(II) komplekslerinin hesaplamalı yöntemlerle yapısal analizi", 402 pp., Tokat, Türkiye, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.
3. D. Karakaş, S. Erkan Kariper, K. Sayın, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, I. Uluslar Arası Katılımlı Ulusal Hesaplamalı Kimya Çalıştayı "Schiff baz ligantlı oksovanadyum (IV) komplekslerinin antidiabetik aktivitesi üzerine elektronik yapı etkisinin teorik olarak araştırılması", 20 pp., Van, Türkiye, 29-31 Mayıs 2014.
4. D. Karakaş, K. Sayın, S. Erkan Kariper, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, I. Uluslar Arası Katılımlı Ulusal Hesaplamalı Kimya Çalıştayı "Platin(II) oksim kompleksinin ^{13}C -ve ^1H -NMR spektrumlarının hesaplamalı kimya yöntemleriyle incelenmesi", 21 pp., Van, Türkiye, 29-31 Mayıs 2014.
5. K. Sayın, D. Karakaş, S. Erkan Kariper, Pamukkale Üniversitesi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi "Oksimato köprülü trans-platin (II) kompleksi üzerine kuantum kimyasal çalışmalar", 14 pp., Denizli, Türkiye, 05-08 Haziran 2014.
6. K. Sayın, D. Karakaş, S. E. Kariper, Mersin Üniversitesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Yoğunluk fonksiyon teori metoduyla $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6]$, $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{Acac})_4]$ ve $[\text{MgO}_2\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_2(\text{bzac})_4]$ kompleksleri üzerine hesapsal çalışmalar", 65pp., Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.
7. K. Sayın, S. E. Kariper, T. A. Sayın, D. Karakaş, Mersin Üniversitesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Bazı çinko(II) komplekslerinin biyolojik aktiflik sıralamasının hesapsal yöntemlerle belirlenmesi", 90pp, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.
8. D. Karakaş, K. Sayın, S. E. Kariper, Mersin Üniversitesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Bipridin ve pridil-primidin-4-karboksilik asit temelli ligantları içeren Ru(II) komplekslerinin yapısal ve antitümör özellikleri üzerine teorik çalışma", 106pp, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.
9. S. E. Kariper, K. Sayın, D. Karakaş, Mersin Üniversitesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Metansülfonilhidrazon temelli krompentakarbonil kompleksleri üzerine yapısal, spektroskopik ve aktivite hesaplamaları", 147pp, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.

10. S. E. Kariper, K. Sayın, D. Karakaş, Mersin Üniversitesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi "Bazı β -lactam inhibitörleri üzerine kuantum kimyasal çalışmalar", 148pp, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.
11. D. Karakaş, S. E. Kariper, K. Sayın, Kafkas Üniversitesi, 2. Ulusal Hesaplamalı Kimya Kongresi "Alkin birimli pridil ligantlarıyla köprülenmiş iki çekirdekli metal karboniller üzerine kuantum kimyasal çalışmalar" 21pp, Kars, Türkiye, 2-5 Haziran 2015.
12. K. Sayın, D. Karakaş, N. Karakuş, S. E. Kariper, T. A. Sayın, Kafkas Üniversitesi, 2. Ulusal Hesaplamalı Kimya Kongresi "Makrosiklik Schiff-baz ligandlı çinko(II) kompleksleri üzerine hesaplamalı kimya çalışmaları" 47pp, Kars, Türkiye, 2-5 Haziran 2015.