



**T.C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ TEMELİNDE SCHROCK
TİPİ $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ VE $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ ALKİLİDEN
KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE HESAPSAL ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hasan ÖZÇİFTÇİ
(201292051087)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

**SİVAS
MAYIS 2017**

**CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ TEMELİNDE SCHROCK
TİPİ $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ VE $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ ALKİLİDEN
KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE HESAPSAL ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hasan ÖZÇİFTÇİ
(201292051087)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

**SİVAS
MAYIS 2017**

Hasan ÖZÇİFTÇİ'nin hazırladığı "Yoğunluk Fonksiyonel Teori Temelinde Schrock Tipi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ Alkiliden Kompleksleri Üzerine Hesapsal Çalışmalar" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Duran KARAKAŞ
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Muhammet KÖSE
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Sultan ERKAN KARİPER
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA

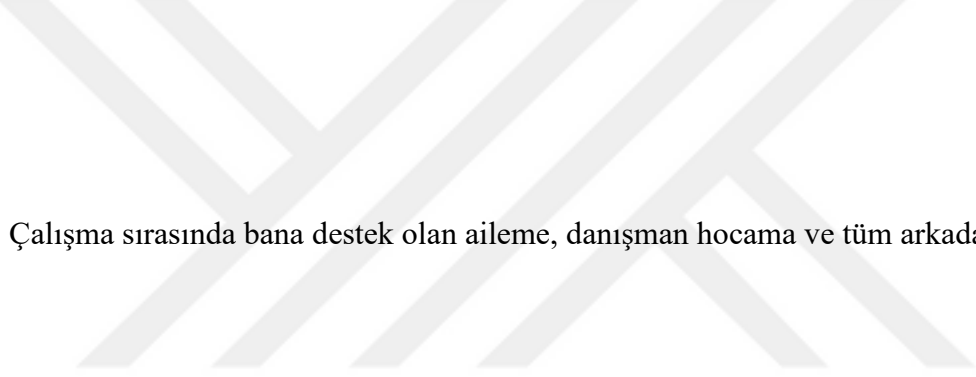
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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.

© Hasan ÖZÇİFTÇİ, 2017



Çalışma sırasında bana destek olan aileme, danışman hocama ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

15.05.2017

Hasan ÖZÇİFTÇİ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Duran KARAKAŞ'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile destek olan Arş. Gör. Koray SAYIN ve Arş. Gör. Ayhan ÜNGÖRDÜ'ye;

Bu tezin her aşamasında çalışmalarımda bana maddi ve manevi destek olan sevgili eşim Nuray ÖZÇİFTÇİ'ye çok teşekkür ederim.

ÖZET

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ TEMELİNDE SCHROCK TİPİ Mo(CO)₅(CMe₂) VE Mo(CO)₅(CMeEt) ALKİLİDEN KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE HESAPSAL ÇALIŞMALAR

Hasan ÖZÇİFTÇİ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2017, 54+XIV sayfa

Schrock tipi alkiliden kompleksleri alkenler ile metatez tepkimesi vererek yeni karben komplekslerini ve alkenleri oluşturduklarından önemli bir çalışma alanı olmuştur.

Bu çalışmada Schrock tipi Mo(CO)₅(CMe₂) ve Mo(CO)₅(CMeEt) komplekslerinin yapısal, elektronik ve moleküler özellikleri gaz fazda yoğunluk fonksiyonel teori temelinde B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde incelendi.

Toplam enerji değerlerine göre Mo(CO)₅(CMe₂) kompleksinin çarpık konformeri, Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksinin ise syn-çakışık konformeri kararlı bulundu. Moleküler yapı parametrelerinden molibden çevresi kompleks geometrisinin uzamış tetragonal olduğu belirlendi. Bu yapısal bulgu IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR verileri ile desteklendi. Aynı seviyede komplekslerin yük dağılımları, MEP haritaları ve HOMO-LUMO kontur diyagramları hesaplandı. Karben karbonu elektronik yükünün pozitif, merkezi molibden atomu elektronik yükünün negatif, HOMO nun molibden ve LUMO nun karben karbonu üzerinde lokalize olduğu bulundu. Komplekslerin nükleofilik özelliğinin molibden üzerine lokalize olmuş HOMO dan kaynaklandığı tahmin edildi. Komplekslerin moleküler özelliklerini öngörmek için bazı moleküler tanımlayıcılar hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Schrock, alkiliden kompleksleri, hesaplamalı çalışmalar

ABSTRACT

COMPUTATIONAL STUDIES ON SCHROCK TYPE $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ AND $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ ALKYLIDEN COMPLEXES BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Hasan ÖZÇİFTÇİ

Master Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

2017, 54+XIV pages

Schrock type alkylidene complexes have been an important field of study since they have produced new carbene complexes and alkenes by metathesis reaction with alkenes.

In this study, structural, electronic and molecular properties of Schrock type $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ and $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ complexes were investigated in the gas phase at the level of density functional theory with B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d).

According to total energy values, the crooked conformation of the $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ complex and the syn-eclipsed conformation of the $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ complex were stable. From the molecular structure parameters, it was determined that the molybdenum surrounding complex geometry is prolonged tetragonal. This structural finding was supported by IR, ^{13}C -NMR and ^1H -NMR data. The charge distributions of the complexes, the MEP maps and the HOMO-LUMO contour diagrams were calculated at the same level. Electronic charge on the carbene carbon was found to be positive, electronic charge of central molybdenum atom was determined to be negative HOMO on molybdenum and LUMO on carbene carbon. The nucleophilic nature of the complexes was estimated to be due to HOMO localized on molybdenum atom. Some molecular descriptors were calculated to predict the molecular properties of the complexes.

Key words: Schrock, alkyliden complexes, computational studies

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Karben Ligandı	3
1.2 Singlet Karben Kompleksleri	4
1.3 Triplet Karben Kompleksleri	5
1.4 Fischer ve Schrock karben kompleksleri arasındaki farklılıklar	6
1.5 Molibden	7
1.6 Literatürde bazı karben kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar	9
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	13
2.1 Moleküler mekanik (MM) yöntemler	13
2.2 Yarı deneysel (SE) yöntemler	13
2.3 Ab initio yöntemler	14
2.4 Moleküler Orbital Kuramı (MOK)	15
a) Moleküler Hamiltonian	15
b) Moleküler orbital dalga fonksiyonu	16
c) Moleküler orbital enerjileri	17
2.5 Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)	19
2.6 Temel Setler	21
a) Minimal temel setler	21
b) Yarılmış değerlik (split valance) temel setler	22
c) Polarize temel setler	22
d) Diffuse fonksiyonları içeren temel setler	23
2.7 Hesaplama Yöntemi	23
3. AMAÇ	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Komplekslerin kararlı konformerlerinin belirlenmesi	28
4.2 Komplekslerin moleküler yapıları	30
4.3 Komplekslerin titreşim spektrumları ve piklerin etiketlenmesi	32
4.4 Komplekslerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	37
4.5 Komplekslerin yük dağılımları	42
4.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları	44
4.7 Moleküler orbital enerjileri ve HOMO-LUMO kontur diyagramları	45
4.8 Bazı elektronik yapı tanımlayıcıları	48
5. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Bazı σ ve π bağlı organometalik bileşikler 2
Şekil 1.2	Singlet ve triplet karbenlerde karbonun elektron dağılımı ve katlılıkları 3
Şekil 1.3	(a) Singlet (b) triplet karbenin hibrit ve hibritleşmeye katılmayan orbitalleri 3
Şekil 1.4	Fischer karben komplekslerde σ ve π bağı oluşumu..... 4
Şekil 1.5	Schrock karben komplekslerde σ ve π bağı oluşumu 6
Şekil 1.6	Metal-singlet karben ve metal-triplet karben kompleksleri 6
Şekil 1.7	Schrock tipi komplekslerin alken metatezi tepkime mekanizması 9
Şekil 1.8	$\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OH})\text{H}]$ kompleksinde atomların yük dağılımları 10
Şekil 1.9	Amin ve fosfin süstitüe karbenlerin bağ uzunlukları (Å) bağ açıları ($^\circ$) ve singlet-triplet enerji farkları 11
Şekil 1.10	$\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ kompleksinin dört konformeri A) Aynı yönlü çakışık B) Aynı yönlü çapraz C) Zıt yönlü çakışık D) Zıt yönlü çapraz 11
Şekil 1.11	Bazı singlet ve triplet karbenlerin H_2O ve CH_3OH kompleksleri 12
Şekil 3.1	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin a) çapraz b) çakışık, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin c) anti-çapraz d) anti-çakışık e) syn-çapraz ve f) syn-çakışık konformerlerinin şematik yapıları 27
Şekil 4.1	(a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda elde edilmiş optimize yapıları 29
Şekil 4.2	(a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan C-O gerilme bölgesi titreşim spektrumları 33
Şekil 4.3	(a) $\text{Mo}(\text{OC})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{OC})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin GIAO/B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları 39
Şekil 4.4	(a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ moleküllerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış MEP haritaları 44
Şekil 4.5	(a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan moleküler orbital enerji diyagramları 45
Şekil 4.6	(a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış HOMO ve LUMO kontur diyagramları 46

ÇİZELGELER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Fischer ve Schrock tipi karben komplekslerinin özellikleri	7
Çizelge 4.1	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış toplam enerjileri	28
Çizelge 4.2	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş bazı bağ uzunlukları ..	30
Çizelge 4.3	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş bazı bağ açıları	31
Çizelge 4.4	Farklı kimyasal çevrelerdeki karbonil grubu için C-O gerilme frekans aralıkları (cm ⁻¹)	33
Çizelge 4.5	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) molekülünün B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan titreşim frekanslarının etiketlenmesi	34
Çizelge 4.6	Mo(CO) ₅ (CMeEt) molekülünün B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan titreşim frekanslarının etiketlenmesi ...	35
Çizelge 4.7	Bazı komplekslerde ¹³ C ve ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	38
Çizelge 4.8	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin GIAO /B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanan ¹³ C ve ¹ H-NMR kaymaları (ppm)	40
Çizelge 4.9	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan MPA ve NPA yükleri	43
Çizelge 4.10	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin HOMO-LUMO orbitallerine katkı yapan atomik orbitaller (AO) ve katsayıları	47
Çizelge 4.11	Mo(CO) ₅ (CMe ₂) ve Mo(CO) ₅ (CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanan bazı elektronik yapı tanımlayıcıları	49

SİMGELER DİZİNİ

R	Alkil
(Å)	Ångström
(°)	Derece
Ph	Fenil
PM3	Yarı denel yöntem
B3LYP	Becke, Lee, Yang ve Parr hibrit yöntemi
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
MM	Moleküler mekanik yöntemleri
SE	Yarı deneysel yöntemler
CNDO, INDO	Yarı deneysel hesaplama yöntemleri
H	Hamiltonian işlemcisi
ψ	Elektronun dalga fonksiyonu
E	Elektronik enerjidir
V	Potansiyel enerji
T	Kinetik enerji
φ	Atomik orbital dalga fonksiyonu
c	Atomik orbital katkı katsayısı
STO	Slater tipi orbital
g	Gaussian tipi orbital
HF	Hartree Fock yöntemi
CI	Konfigürasyon Etkileşimi Yöntemi
ρ	Elektron olasılık yoğunluğu
E_x	Değiş-tokuş enerjisi
E_c	Korelasyon enerjisi
ε_x, ε_c	Tanecik başına düşen enerji
LANL2DZ	Etkin iç potansiyel kullanan çift zetalı bir temel set
E_{HOMO}	HOMO enerjisi
E_{LUMO}	LUMO enerjisi
μ	Dipol moment
I	İyonlaşma enerjisi
A	Elektron ilgisi
ΔE	Enerji boşluğu
η	Kimyasal sertlik
σ	Kimyasal yumuşaklık
χ	Mutlak elektronegatiflik
μ_{ep}	Kimyasal potansiyel
ω	Elektrofilisite indeksi
ε	Nükleofilisite indeksi
C_n	n inci dereceden bir dönme işlemi

KISALTMALAR DİZİNİ

IR	İnfrared (kızıl ötesi)
M	Metal atomu
Me	Metil
Et	Etil
Cp	Siklopentadienil
¹H-NMR	Proton nükleer magnetik rezonans
¹³C-NMR	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans
LCAO	Atomik orbitallerin doğrusal bileşimi
SCF	Öz uyumlu alan teori
MPn	Møller-Plesset Perturbasyon Teori
LDA	Lokal yoğunluk yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı
HA	Hibrit yaklaşımı
TMS	Tetrametilsilan
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MEP	Moleküler elektrostatik potansiyel
MOED	Moleküler orbital enerji diyagramı
NBO	Doğal bağ orbitali
ppm	Past per million: milyonda bir
MPA	Mulliken populasyon analizi
NPA	Natural populasyon analizi
BPA	Breneman populasyon analizi
MKS	Merz-Kollman-Singh şeması

1. GİRİŞ

Kimya madde bilimidir ve maddenin yapısını, özelliklerini, birbirleri ile olan etkileşimlerini ve tepkimelerini inceler. Madde ile ilgilenen bütün bilim dallarına kaynaklık yapmaktadır.

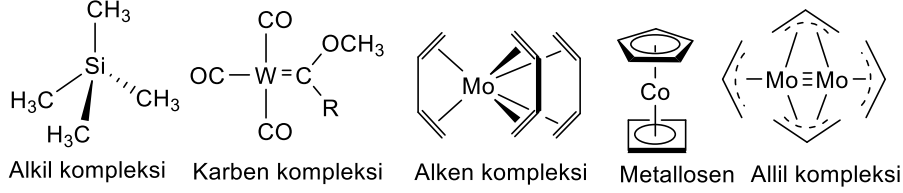
Anorganik kimya ise karbonun organik kimyası dışındaki diğer elementler ve bileşiklerin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlanabilir.

1960 lı yıllara kadar anorganik kimya terimi genel kimya ile eşanlamlı olarak kabul edilmekteydi. 1962 yılında Amerika Kimya Birliği (*American Chemical Society*) tarafından anorganik kimya dergisinin çıkarılmasıyla anorganik kimya alanı resmi bir kimya dalı olarak kabul edildi. Anorganik kimya, anorganik kimyada kuramlar, elementler kimyası, koordinasyon kimyası, organometalik kimya ve biyoorganik kimya gibi alt bilim dallarını kapsamaktadır.

Yukarıda sözü edildiği gibi çağdaş anorganik kimya alanlarından biri de organometalik kimyadır. Organometalik kimya kısaca metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanabilir. Bu bileşiklerde ligant olarak alkil, alken, alkin, aromatik ve heterohalkalı gibi çok çeşitli organik gruplar bulunur. Çoğu kaynaklar merkezi atomları metal olmayan organobor, organosilisyum ve organoarsenik gibi bileşikleri organometalik kimya kapsamına almıştır. Ayrıca O₂, N₂, NO ve PR₃ gibi merkezi atoma O, N, ve P üzerinden bağlı ligantların bileşikleri de organometalik bileşikler olarak kabul edilir. Organometalik bileşikler koordinasyon bileşikleri gibi kompleks bileşikler ya da kısaca kompleksler olarak adlandırılır. s bloğu metallerinin bileşiklerinde metal-karbon bağı (Na⁺C₅H₅⁻ de olduğu gibi) iyoniktir. p ve d bloğu elementlerinin bileşiklerinde ise kovalenttir [1].

Organometalik bileşikler M-L etkileşimine göre σ ve π bağılı kompleksler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi σ bağılı organometalik bileşiklerde ligantlar σ karakterli moleküler orbitallerdeki elektronları vererek metale bağlanır. Böyle komplekslere σ bağılı kompleksler denir. Bunlara karbonil, alkil ve alkiliden kompleksleri örnek verilebilir. Alken, alkin, benzen ve siklopentadienil gibi ligantlar merkezi atom ile

π elektronları üzerinden etkileşime girer. Böyle ligantların kompleksleri π bağlı kompleksler olarak adlandırılır [1].



Şekil 1.1 Bazı σ ve π bağlı organometalik bileşikler

Organometalik bileşiklerin de anorganik kimya disiplini içerisinde incelendiği göz önünde bulundurulursa, karbon atomu da dahil diğer elementler ve bunlardan elde edilen bileşiklerinin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen genel ve oldukça kapsamlı bir bilim dalıdır. Gelişen teknoloji ile birlikte anorganik kimyanın önemi her geçen gün artmaktadır.

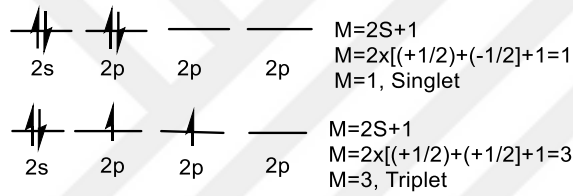
Kimya deneysel olduğu kadar kuramsal bir bilim dalıdır. Maddelerin özelliklerini deney yapmaksızın kuramla hesapsal olarak ta öngörmek olasıdır. 1920 lerde kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Bilgisayar teknolojisinin gelişmesiyle de son zamanlarda hesapsal çalışmalar oldukça yaygınlaştı. Prensipten olarak kuantum teorisi ile bir molekülün bütün kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Hesaplama yolu ile bir öngörünün yapılması birçok bakımdan çok faydalıdır. Örneğin farmakolojide yeni bir ilaç geliştirilmeden önce hesaplama ile ilacın yapısı hakkında ön bilgiye sahip olmak ve ilaçta istenen özellikleri belirlemek zaman ve maddi kayıpları ortadan kaldırır.

Teorik kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilmiş matematiksel yöntemleri uygular ve elde edilen sonuçları yorumlar. Böylece deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı moleküller değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünler ve geçiş halleri de çalışılabilir. Bu şekilde gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir [2].

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı kimya kullanılır. Hesaplamalı kimyada kullanılan üç tür yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM) yöntemleri, yarı denel (semi-emprical) yöntemler ve ab initio yöntemleridir. Bu yöntemlerle moleküllerin geometrileri, izomer yapıları ve enerjileri belirlenebilir. IR, UV, NMR spektrumları çizilebilir. Moleküler orbitalleri ve moleküler orbital enerji diyagramları çizilebilir [3].

1.1 Karben Ligandı

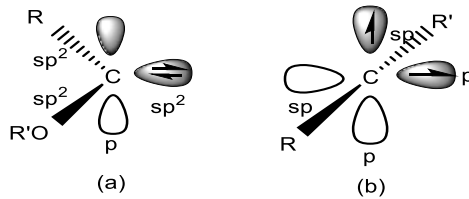
R-C-R' grubuna karben denir. Karben karbonu üzerindeki iki elektron eşleşmiş ise singlet, eşleşmemiş ise triplet karben olarak adlandırılır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Singlet ve triplet karbenlerde karbonun elektron dağılımı ve katlılıkları

Singlet karbenlerde karben karbonuna O, N ve S gibi elektronegatif atomlar bağlıdır [4]. Bu tür karbenlerde karben karbonu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. sp^2 hibritlerinden ikisi R ve R' gruplarıyla bağ yapmış bir tanesi ise yalın çiftleri içermektedir [Şekil 1.3(a)].

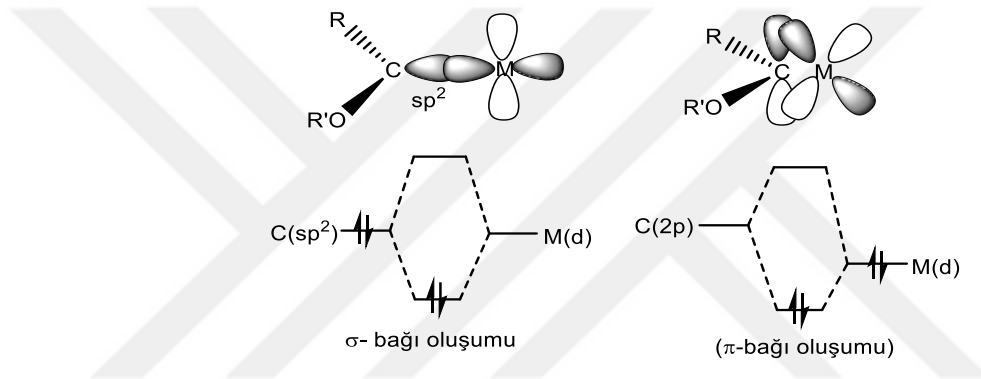
Triplet karbenlerde karbon atomu sp hibritleşmesi yapmıştır. İki tane sp hibrit orbitali R ve R' gruplarıyla bağlanmıştır. Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali birer elektron içerir [Şekil 1.3(b)].



Şekil 1.3 (a) Singlet (b) triplet karbenin hibrit ve hibritleşmeye katılmayan orbitalleri

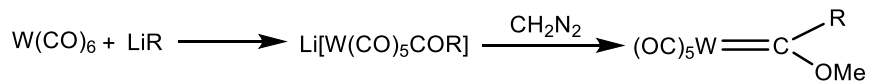
1.2 Singlet karben kompleksleri

Metal karbon (M=C) çift bağı içeren organometalik bileşikler karben kompleksleri olarak bilinir. Singlet karben kompleksleri 1964 yılında ilk defa E. O. Fischer ve A. Maasbol tarafından sentezlendiği için bu karbenlere Fischer karbenler denir [5]. Fischer karben komplekslerinin oluşumunda orbital örtüşmeleri Şekil 1.4 de gösterilmiştir. Şekil 1.4 da görüldüğü gibi Fischer tipi karbenlerde karbenin metale bağlanmasında yalın çift içeren sp^2 hibrid orbitali ile merkezi atomun boş d orbitali örtüşür ve örtüşme sonucu σ -bağı oluşur. Metal-karbon π -bağı oluşumunda ise metalin dolu d orbitali ile karben karbonunun boş p orbitali örtüşür [1].



Şekil 1.4 Fischer karben komplekslerde σ ve π bağı oluşumu.

İlk singlet karben kompleksi 1964'te Fischer ve Maasbol tarafından aşağıdaki tepkimeye göre sentezlenmiştir [5]. Daha sonraki yıllarda karben komplekslerinin sentezi için $W(CO)_6$ yerine $[Cr(CO)_5]^{-2}$ anyonu, diazometan (CH_2N_2) yerine $[R_3O][BF_4]$ ve $MeOSO_2$ kullanılmıştır. Günümüzde yüzlerce karben kompleksi bilinmektedir.

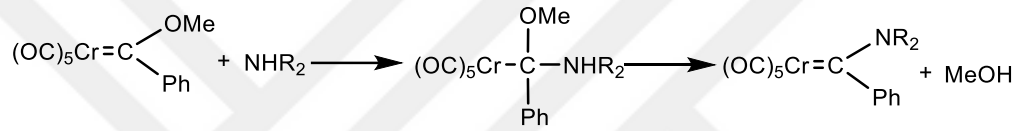


Tepkimede görüldüğü gibi singlet karben kompleksleri karbonil komplekslerinin LiR gibi nükleofillerle tepkimesinden elde edilmektedir. Karbonil kompleksindeki metal atomu elektronca zengin değilse ona bağlı CO nun C atomu nükleofillerin saldırısına duyarlıdır. Başka bir deyişle yüksek gerilme frekanslı uç karboniller nükleofiller tarafından saldırıya açıktır. Nötr veya katyonik metal karbonillerdeki d-elektronları karbonil karbonu

üzerinde fazla odaklanmamıştır. Dolayısıyla bu atom elektronca zengin bileşiklerin saldırısına uğrar [6].

Elektronca zengin metal karbonillerdeki CO ligandı üzerine epeyce elektron yoğunluğu vardır ve kimi bileşiklerde CO ligandının O atomu elektrofillerin saldırısına açıktır. Metal karbonillerin IR verileri saldırının nereden gelebileceğini gösterir. Çünkü düşük C-O gerilme frekansı CO ligandında önemli geri bağlanma, dolayısıyla O atomu üzerinde yüksek elektron yoğunluğu olduğunu belirtir. Bu nedenle köprü karbonili O üzerinden saldırıya özellikle duyarlıdır [6].

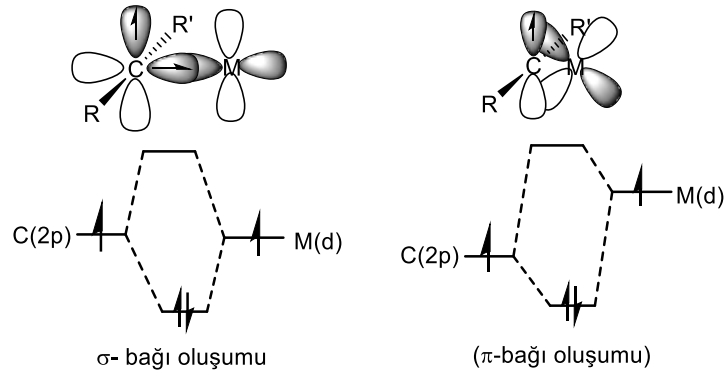
Fischer karben kompleksleri karben karbonu üzerinden nükleofillerin saldırısına uğrar. Aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi NHR_2 gibi bir nükleofil karben karbonuna saldırarak OR grubunun ayrılmasına ve yeni bir karben kompleksinin oluşumuna neden olur [6].



Bu tür tepkimeler değişik Fischer karben komplekslerinin hazırlanmasında önemlidir. Fischer karben kompleksleri ortanın sağındaki d blok metallerince oluşturulur. Fischer karbenlerde karben karbonunun elektrofilliği ortanın sağında kalan d blok metallerinin elektronegatifliğinden kaynaklanır. Şekil 1.4 deki moleküler orbital enerji diyagramına göre ortanın sağındaki d blok metallerinin d orbitalleri karbonun p orbitallerinden daha düşük enerjilidir. Düşük enerjili ve iki elektronla dolu d orbitali metal üzerinde artan elektron yoğunluğuna sahiptir. Boş p orbitali karbon üzerinde yoğunlaştığından karbon atomu nükleofillerin saldırısına duyarlı hale gelir.

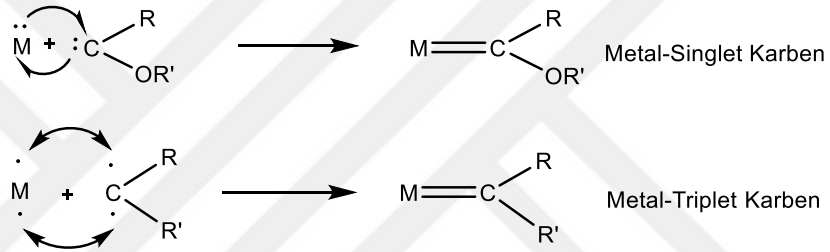
1.3 Triplet karben kompleksleri

Triplet karbenler ise karben karbonuna bağlı hidrojen ve/veya alkil grupları içerirler. Bu tip karbenlerin kompleksleri 1974 yılında R. R. Schrock tarafından sentezlendiği için Schrock karbenler olarak bilinirler [7]. Schrock tipi karben komplekslerinin oluşumunda orbital örtüşmeleri Şekil 1.5 te gösterilmiştir. Şekil 1.5 da görüldüğü gibi merkezi atomun iki yarı dolu d orbitali ile karbenin yarı dolu p orbitallerinin örtüşmesinden σ ve π bağları oluşmaktadır [6].



Şekil 1.5 Schrock karben komplekslerde σ ve π bağı oluşumu.

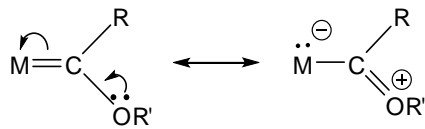
Metal-singlet karben ve metal-triplet karben komplekslerinin oluşumu Şekil 1.6 daki gibi de gösterilebilir [1].



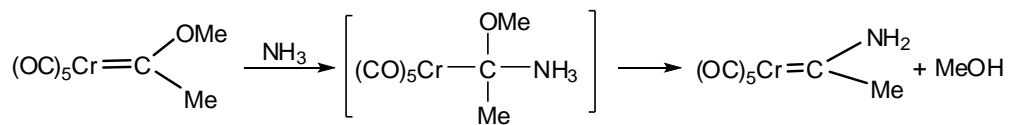
Şekil 1.6 Metal-singlet karben ve metal-triplet karben kompleksleri

1.4 Fischer ve Schrock karben kompleksleri arasındaki farklılıklar

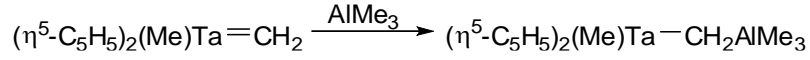
Fischer ve Schrock karben kompleksleri arasında iki önemli fark vardır [1]. Bunlardan biri Fischer karben komplekslerinde aşağıda gösterildiği gibi bir rezonans vardır. Bu rezonans Fischer karbenleri Schrock karbenlerden daha kararlı kılar.



Fischer karbenler elektrofil olarak davranır. Bu özellik aşağıdaki tepkimede açık olarak görülür [1].



Schrock karbenler nükleofil olarak davranırlar. Bu özellik aşağıdaki tepkimede açık olarak gürölür.



Fischer ve Schrock kompleksler arasındaki diğer farklılıklar Çizelge 1.1 de özetlenmiştir [8].

Çizelge 1.1 Fischer ve Schrock tipi karben komplekslerinin özellikleri

Özellik	Fischer karbenler	Schrock karbenler
Metal özelliđi	Geç geçiş metalı, Düşük yükseltgenme basamağı	Erken geçiş metalı, Yüksek yükseltgenme basamağı
Yük	0	-2
Verilen elektron sayısı	2	4
Temel durum	Singlet	Triplet
Karbon üzerindeki yük	Pozitif	Negatif
Kimyasal davranışı	Elektrofilik	Nükleofilik
Örnek	[Cr(CO) ₅ (C(OMe)Ph)], Cr(0), d ⁶	[TaCp ₂ Me(CH ₂)], Ta(V), d ⁰

1.5 Molibden

Molibden gümüş beyazı renginde, atom numarası 42, mol kütlesi 95.95 g/mol ve yoğunluğu 10.2 g/cm³ olan bir metalik elementtir. Molibden, kimyasal özellikleri bakımından krom ve volfram ile benzer özellikler gösterir. Yüksek ergime (2.610 °C) ve kaynama noktası (4.639 °C), yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genişleme gibi üstün özelliklere sahiptir. 10 kadar molibden ihtiva eden mineral bilinmesine rağmen, ekonomik değere sahip tek mineral molibdenittir (MoS₂). Diğer bazı mineraller vulfenit (PbMoO₄), povellitir (CaMoO₄) [9].

Yer altı madenciliğinde, büyük kapasiteli maden üretimi için blok göçertme yöntemi tercih edilmektedir. Zenginleřtirmede cevher ilk olarak gerekli kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçirildikten sonra gerek molibdenit ve gerekse molibdenit ihtiva eden bakır sülfid cevherleri flotasyonla zenginleştirilir.

Molibden özel çeliklerde, pik demirlerde, nikel, kobalt ve titanyum bazlı alaşımlarda kullanılan çok yönlü ve fiyatı etkileyen bir alaşım maddesidir. Molibden bileşiklerinin yaklaşık üçte ikisi molibden oksit, % 20'si ferromolibden, kalan kısmı da amonyum molibdat, kalsiyum molibdat ve sodyum molibdat şeklinde kullanılmaktadır.

Saf metal halindeki molibden, tel, şerit, çubuk veya levha şekline getirilerek, dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında veya karbon ve oksijen etkisiyle bozulduğu için koruyucu bir atmosfer altında, ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı uzay ve askeri endüstrinin önemli girdilerinden biri olarak görülür. Molibden alaşımlı parçalar 1700 °C sıcaklıklara kadar sorunsuz çıkabilirler.

Molibdenli özel çeliklerde ise bu metal, nikel, krom ve vanadyumun dışında mekanik özellikleri (çeliğin sertliğinin ve çekme direncinin artması, kırılma dayanıklılığının azalması) arttırmak ve yapılacak ısıl işlemleri kolaylaştırmak için kullanılır. % 3 Ni ve % 0.7 - 1 Cr içeren çeliklere % 0.3 oranında molibden katılması, su verildikten sonra 500 °C de menevişleme sırasında, bu çeliklerin kırılma dayanıklılıklarını azaltır [10].

Molibden cevherleşmeleri düşük tenörlü olduklarından mutlaka birkaç procesten geçirilmeleri gerekmektedir. Ham cevher üretimi hem yer altı ve hem de yer üstü işletme yöntemleri ile yapılabilmektedir. En uygun madencilik yöntemi, cevherleşmenin büyüklüğü, şekli, tenör ve derinliğine göre belirlenir. Dünya uygulamasında bugün için madenciliğin % 55'i yer altı, % 45'i açık işletme olarak gerçekleştirilmektedir [11].

Dünya molibden rezervleri metal içeriği Kuzey Amerika, Şili, Çin ve Eski Sovyetler Birliği'nde (Kazakistan, Kırgızistan, Moğolistan, Özbekistan vs.) bulunmakta olup metal içeriği yaklaşık 14 milyon tondur. Bu 14 milyon ton molibden rezervinin 5.4 milyon tonu ABD topraklarında yer almaktadır.

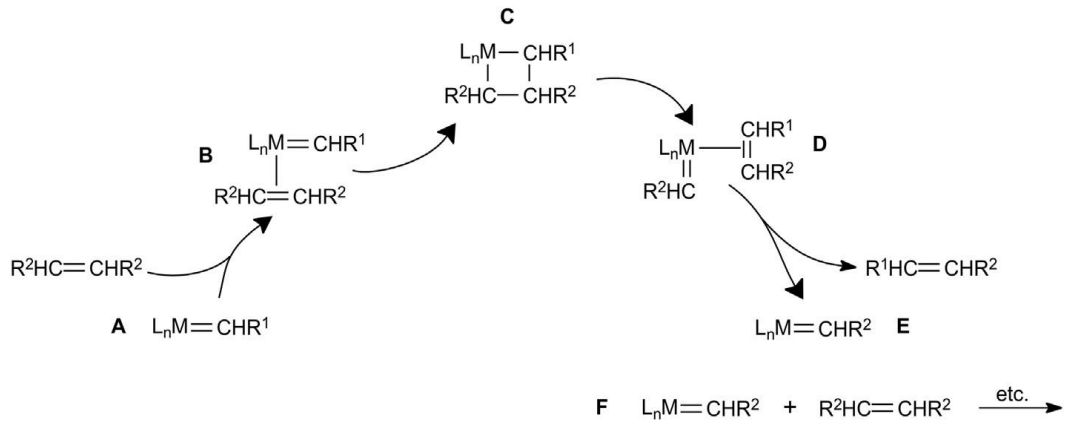
Dünyada molibden üretimi konusunda ilk 10 sırada bulunan şirketler tarafından 2011 yılında 2.2 milyar USD'lik üretim gerçekleştirilmiştir. Bu üreticilerden 4 tanesi birincil molibden üretimi gerçekleştirmiş, geriye kalan 6 tanesi de yan ürün olarak molibden elde etmiştir. 2011 yılında tüm dünyada üretilen cevherin %81'i demir - çelik sanayinde kullanılmıştır [12].

1.6 Literatürde bazı karben kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar

1960 lı yıllardan sonra $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OMe})(\text{Ph})]$ [13], $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{Me})]$ [14], $\text{W}(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OMe})(\text{R})]$ ($\text{R}=\text{Ph}, \text{Me}$) [5,15], $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CPh}_2)$ [16], $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CHPh})$ [17], $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OH})\text{H}]$ [18], $\text{Ta}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$ [7] gibi birçok karben kompleksi sentezlenmiş yapısal olarak karakterize edilmiştir.

Hesapsal metodların ve moleküler modellemenin gelişmesine paralel olarak kimyasal araştırmalarda kullanımı da aynı şekilde artmıştır [19-24]. Moleküler modelleme hem görselleştirmeye yardımcı olması bakımından hem de daha derin bir kavramsal anlayışa öncülük etmesi bakımından önemlidir [25-30]. Karben komplekslerinin organik sentez tepkimelerinde yaygın olarak kullanılması yüzünden son yıllarda karben kompleksleri üzerine yapılmış denel ve hesapsal çalışmalar oldukça fazladır. Bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

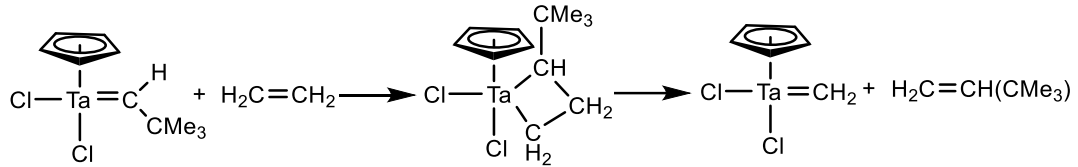
2005 te Schrock tipi karbenlerin alken metatez tepkimeleri verdiği ve tepkime sonucunda yeni bir karben kompleksi ve alken elde edildiği Chauvin, Grubbs ve Schrock tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışma nedeniyle kimya nobel ödülü bu gruba verilmiştir [31,32]. Metatez tepkimesi karşılıklı yer değişim tepkimesidir. Bugün kabul edilen karben mekanizması Şekil 1.7 de verilmiştir.



Şekil 1.7 Schrock tipi komplekslerin alken metatezi tepkime mekanizması

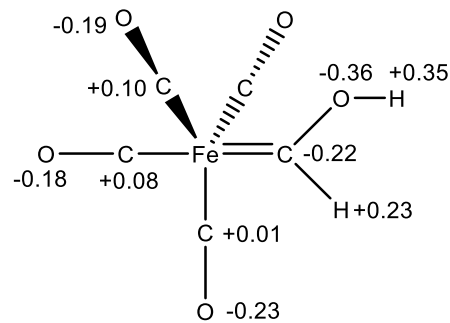
Şekil 1.7 de görüldüğü gibi alkenin R^2 grubu karbenin R^1 grubuyla karşılıklı yer değiştirerek farklı bir alken ve karben sentezine neden olmaktadır. A basamağından B basamağına geçişte metal karbenin metal atomuna bir alkenin koordinasyonu ile bir metal alken kompleksi oluşmaktadır. C basamağında metal karben ile alken arasında [2+2]

siklokatalıma ile bir siklobütan ara ürünü elde edilmektedir. D ve E basamağında karben ve alken oluşturmak üzere metalosiklobütan ara ürününün bozunması söz konusudur. F basamağında ise döngünün yeniden başlaması için yeni bir alkenle koordine alkenin yer değiştirmesi olmaktadır. Bu mekanizmaya göre aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi Schrock tipi karbenler metatez tepkimesi mekanizmasıyla yeni alkenlerin ve karbenlerin sentezinde kullanılmaktadır [6].



Fischer tipi karben kompleksleri ise fotonla oluşturulmuş ketenlere, alkollerin ve aminlerin katılmasına ilaveten siklo katılma tepkimeleri gibi organik sentez tepkimelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [33].

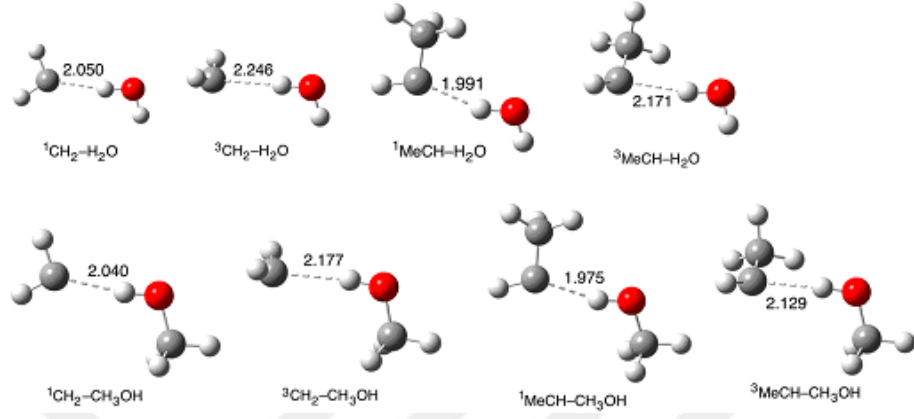
1983 yılında $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OH})\text{H}]$ kompleksi üzerinde yapılan teorik hesaplamalardan Şekil 1.8 üzerinde gösterildiği gibi karben karbonu üzerindeki yükün -0.22 olduğu bulunmuştur [34,35]. Bu sonuca göre karben karbonunun bir nükleofil olarak davranması beklenir. Oysa Çizelge 1.1 de Fischer karbenlerde karben karbonunun elektrofil olarak davrandığı belirtilmiştir. Bu çalışmada Fischer karbenlerde karben karbonunun elektrofilik davranışının yük kaynaklı olmadığı, karben karbonu üzerine lokalize olmuş LUMO dan kaynaklandığı önerilmiştir.



Şekil 1.8 $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{C}(\text{OH})\text{H}]$ kompleksinde atomların yük dağılımları

W. W. Schoeller ve çalışma grubu tarafından 2000 yılında $\text{Cl}_4\text{W}=\text{CRR}'$ Schrock tipi fosfanil ve amin sübstütüe karben kompleksleri üzerine hesaplamalı bir çalışma yapılmıştır [36]. Bu çalışmada yapıları ve Şekil 1.9 da verilen kompleksler incelenmiştir.

yapılmıştır [37]. Bu çalışmada singlet-triplet karben boşluğuna hidrojen bağının ve çözücünün etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada B3LYP, M062X yöntemleri ve 6-31G(d), 6-311++G(d,p), temel setleri kullanılmıştır. Komplekslerin yapıları Şekil 1.11 de verilmiştir.



Şekil 1.11 Bazı singlet ve triplet karbenlerin H₂O ve CH₃OH kompleksleri.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Günümüzde kimyasal olayları açıklamada teorik kimya ve hesaplamalı kimya yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Teorik kimya, kimyayı matematiksel yöntemlerle tanımlar. Kimyasal yapıları ve tepkimeleri kuantum kimyası ilkelerine dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya da teorik kimyacılar tarafından geliştirilen bir çalışma alanıdır. Bu alanda kuantum mekaniğine dayalı yöntemler uygulanır ve hesapsal olarak elde edilen sonuçlar yorumlanarak deneysel ve teorik kimya arasında ilişki kurulmaya çalışılır.

Hesaplamalı kimya ara ürünler, geçiş halleri gibi deneysel olarak elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında öngörülebilir bulunabilir. Aynı zamanda deneysel verilerin analizinde ve deney öncesi moleküler bir model oluşturmak amacıyla kullanılabilir. Bunun yanında deneysel verilerin yetersiz olması ve veri alınmadığı durumlarda moleküler yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikler hakkında teorik hesaplama yöntemleriyle bilgi sahibi olunabilir. Hesaplamalı kimya deneysel çalışmalarını desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek için de kullanılabilir [2,3].

Hesaplamalı kimyada kullanılan üç temel yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM), yarı deneysel (SE) ve ab initio moleküler orbital yöntemleridir.

2.1 Moleküler mekanik (MM) yöntemler

MM yöntemlerinde bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler klasik fizik kuralları ile ifade edilir ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Bu nedenle MM yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda elektronik bağlı özellikler elde edilemez [38]. Bu yöntemlerde hesap süresi oldukça kısadır. Moleküler mekanik yöntemleri içeren değişik MM1, MM2, MM+, CHARM, MMFF gibi paket programları geliştirilmiştir.

2.2 Yarı deneysel (SE) yöntemler

Elektronik yapıya dayalı SE ve ab initio hesaplamaları kuantum mekaniğine dayanır. Bu yöntemlerde hesaplama süresi MM yöntemlerine göre oldukça uzundur. Çözüm matematiksel yaklaşımlarla yapılır. Elektronik yapıya dayalı yöntemlerin her ikisi de aynı

temel hesaplamaları gerçekleştirir. Bu yöntemler vasıtasıyla aşağıdaki hesaplar yapılabilir.

1. Belli bir moleküler yapı için enerji hesaplama
2. Geometri optimizasyonu yapma
3. Molekülün titreşim frekanslarını hesaplama

Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi ve enerji ile ilişkili diğer özellikleri Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilebilir. Yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinde hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel parametreler kullanılır. Başka bir deyişle, bu yöntemde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük moleküler sistemler içinde kullanılabilir. CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3 gibi bir çok yarı deneysel hesaplama yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir [39].

2.3 Ab initio yöntemler

Ab initio moleküler orbital yöntemleri yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden daha ayrıntılı bir yöntemdir. Ab initio terimi Latince baştan, başlangıçtan anlamına gelen bir kelime olup sistemin sahip olduğu tüm elektronların göz önüne alındığını belirtir. Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve hesaplamalarda deneysel parametre kullanılmaz. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre binlerce kat uzundur. Buna karşılık deneysel değerler ile daha uyumlu sonuçlar elde edilir. Ab initio moleküler orbital yöntemleri ile hem gaz fazı hem de çözücü fazı hesaplamaları yapılabilir. En güvenilir sonuçları veren Ab initio yöntemlerinin temeli moleküler orbital kuramına (MOK) dayanır.

2.4 Moleküler Orbital Kuramı (MOK) [40]

Moleküler orbital kuramına (MOK) göre atomlar bir molekül oluşturmak üzere yan yana geldiğinde atomların atomik orbitalleri etkileşerek yeni orbitaller oluştururlar. Oluşan yeni orbitallere moleküler orbitaller denir. Molekülün elektronları oluşan bu yeni moleküler orbitallere yerleşirler. Moleküler orbitallerin sayısı, onları oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Moleküler orbitalleri oluşturan atomik orbitaller özelliklerini

yitirirler. Oluşan moleküler orbitaller farklı şekillere, yeni dalga fonksiyonuna ve enerjilere sahiptir. Teorik olarak bir molekülün özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\psi = E\psi \quad [2.1]$$

Eşitlik [2.1] deki H Hamiltonian işlemcisi, ψ elektronun dalga fonksiyonu ve E elektronik enerjidir.

a) Moleküler Hamiltonian

Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamaz. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü çeşitli ihmallere ve yaklaşımlarla yapılabilmektedir.

Kuantum mekaniğinde çok elektronlu bir moleküler sistem için Schrödinger denklemi çözülürken yapılan yaklaşımlardan biri Hamiltonian işlemcisi üzerinde yapılır. Hamiltonian işlemcisi kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi olup, toplam enerji ile ilgilidir.

$$H = T + V \quad [2.2]$$

Hamiltonian işlemcisi ile ilgili olan yaklaşım M. Born ve J. R. Oppenheimer tarafından ortaya atıldığından Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir [41]. Bu yaklaşıma göre çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı ayrı göz önüne alınır. Çekirdekler elektronlardan daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle Schrödinger denklemi çekirdek koordinatlarına ve elektron koordinatlarına bağlı olarak yazılabilir. Moleküldeki çekirdekler α, β ve elektronlar i, j ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad [2.3]$$

Bu eşitlikteki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji (T_{α}) işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji (T_e) işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası Z_{α} ve Z_{β} ve α, β çekirdekleri arası uzaklık $r_{\alpha\beta}$ olan çekirdekler arası itme potansiyel enerjisi ($V_{\alpha\beta}$) işlemcisidir. Dördüncü terim i elektronu ile α çekirdeği arasındaki uzaklık $r_{i\alpha}$ olmak üzere çekirdek ve

elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji ($V_{eç}$) işlemcisidir. Son terim, i ve j elektronları arasındaki uzaklık r_{ij} , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji (V_{ee}) işlemcisidir. Buna göre tam Hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$H = T_{ç} + T_e + V_{çç} + V_{eç} + V_{ee} \quad [2.4]$$

Çok elektronlu sistemler için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad [2.5]$$

Çok elektronlu sistemler için sadece elektronik Hamiltonian kullanıldığında da Schrödinger eşitliğinin tam çözümü imkansızdır.

b) Moleküler orbital dalga fonksiyonu

Eşitlik [2.1] deki ψ moleküler orbitalin dalga fonksiyonudur. ψ matematiksel olarak atomik orbitallerin (ϕ_{ν}) doğrusal bileşiminden (LCAO) elde edilir. LCAO yöntemine göre ϕ_{μ} atomik orbitallerinden oluşmuş bir moleküler orbital dalga fonksiyonu şu şekilde verilir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [2.6]$$

Bu eşitlikte $c_{\mu i}$ atomik orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını, ϕ_{μ} ise bu atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Bir dalga fonksiyonunda $c_{\mu i}$ katsayısı büyük olan orbital o moleküler orbitale daha fazla katkı yapıyor demektir. Bir başka deyişle oluşan moleküler orbital büyük oranda katsayısı büyük olan orbitalin özelliklerini taşır.

Elektronik yapıya dayalı hesaplamalar yapan programlar moleküler orbitalleri oluşturmada hidrojen benzeri orbitalleri kullanır. Bir molekülün moleküler orbitallerinin dalga fonksiyonlarının (ψ_i) matematiksel gösterimi temel setler olarak tanımlanır. [2.6] eşitliğindeki ϕ_{μ} ile gösterilen atomik orbitaller temel fonksiyonlar olarak bilinir. Elektronik yapıya dayalı hesaplamalarda Slater tipi (STO) ve Gaussian tipi olarak iki

temel fonksiyon kullanılır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar g ile gösterilir ve bu fonksiyonlar da STO gibi normalizedir [3].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad [2.7]$$

Örneğin s , p_y ve d_{xy} orbitallerinin Gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad [2.8]$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2} \quad [2.9]$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xye^{-\alpha r^2} \quad [2.10]$$

Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden oluşur.

$$\phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad [2.11]$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad [2.12]$$

c) Moleküler orbital enerjileri

Eşitlik [2.1] de verilen Schrödinger denkleminde E toplam enerjidir. Bu enerji molekülün kinetik ve potansiyel enerjilerini içerir. Bu enerjiden elektronik enerjiyi ya da moleküler orbital enerjilerini hesaplamak için Schrödinger denkleminin her iki tarafı ψ ile çarpılır ve ondan sonra tüm uzayda integre edilir [41].

$$E = \int \frac{\psi H \psi d\tau}{\psi^2 d\tau} \quad [2.13]$$

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımına ilaveten öz uyumlu alan (SCF) yaklaşımı olarak bilinen yöntem geliştirilmiştir [42]. Yeni literatürde bu yöntem Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde serbest tanecik sistemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronlar ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın uygulanması da çok zordur. Çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının da bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree-Fock bu zorluğu aşmak için varyasyon ilkesini ortaya attı. Bu ilkeye göre Eşitlik [2.12] de verildiği gibi moleküler orbital dalga fonksiyonları atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden elde edilir ve her bir moleküler orbital için uygun $c_{\mu i}$ katsayılarının belirlenmesinde varyasyon ilkesinden yararlanır. Varyasyon ilkesine göre her bir katsayıya göre enerjinin birinci türevi sıfıra eşitlenir.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}} \right)_{c_{\mu j}} = 0 \quad [2.14]$$

Eşitlik [2.5] deki son terim olan elektron-elektron itmesi terimi bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak hesaplanır. Bu hesaplamalar için SCF metodu kullanılarak dögüsel işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, katsayıları her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Ardı ardına yapılan hesaplamalar arasında önemli bir uyumsuzluk yoksa işlem tamamlanmış olur. Eğer bir uyumsuzluk varsa, $c_{\mu i}$ katsayılarına bağlı olarak fonksiyonlar arasında uyumluluk sağlanana kadar işleme devam edilir. Sonuca fonksiyonların uyumuyla ulaşıldığı için bu yönteme öz uyumlu alan (SCF) yöntemi denir.

HF yöntemi SCF ve varyasyon yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir. HF yöntemi ile Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu (ψ) ve Hamiltonian işlemcisi (H) bulunur. Ab initio hesaplamaları yapabilen bilgisayar programları HF yöntemini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler. Eşitlik [2.5] teki elektron-elektron itmesi anlamına gelen son terim başlangıçta göz önüne alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılır. Ab initio hesaplamaları HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra korelasyon yöntemleri olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder [42]. Bu

korelasyon yöntemleri, Møller-Plesset Perturbasyon (MP) Teori, Konfigürasyon Etkileşimi Yöntemi (CI) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) dir.

2.5 Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) [3]

DFT son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılan popüler bir elektron korelasyon yöntemidir. Bu yöntem fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde bir atomun veya molekülün elektronik yapısını incelemede kullanılır. Bu teoride, çok elektronlu sistemlerin özellikleri, fonksiyonellerle tanımlanır. Bu teori özel bir biçimde elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bazı durumlarda HF teoriden daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. DFT ile hesaplama süresi diğer ab initio yöntemlerden daha kısa olduğundan çok fazla sayıda atoma sahip olan sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. HF hesaplamaları elektronlar arasındaki itmeleri sadece ortalama bir etki olarak hesaba katarken DFT hesaplamalarında, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. DFT zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini de hesaba katar. HF yönteminde sistemin elektronik enerjisi dalga fonksiyonu ψ ye bağlı iken DFT yönteminde elektronik enerji elektron olasılık yoğunluğu ρ ya bağlıdır.

1964 yılında Hohenberg ve Kohn toplam elektronik enerjii elektron olasılık yoğunluğu (ρ) nun bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir. Bu ifade Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ia}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [2.15]$$

Bu eşitlikteki birinci terim, birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. İkinci terim, i elektronu ile α çekirdeği arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü terimler elektron korelasyon katkısını içeren terimlerdir ve tüm elektron-elektron etkileşimlerini içerir. Bu terimler 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn-Sham teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Üçüncü terim elektronlar arasındaki etkileşmelerden kaynaklanan Coulomb itme terimidir. Dördüncü terim ise elektronlar arasındaki etkileşmelerin geriye kalan kısmını içerir. Bu etkileşimler elektronların karşılıklı yer değişimi olan değiş-tokuş ve korelasyon terimini ifade eder. Sonuçta [2.15] eşitliğindeki tüm terimler elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden kaynaklanır. E_{XC} terimi değiş-tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) enerjisi şeklinde iki terime ayrılır. Bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_{XC} = E_X + E_C = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] dr \quad [2.16]$$

Bu eşitlikteki ε_X ve ε_C tanecik başına düşen enerjiyi ifade etmektedir. E_{XC} nin tanımlanması için üç yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA), genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA) ve hibrit yaklaşımı (HA) dır.

LDA yaklaşımında bir molekülde elektron yoğunluğunun sabit olduğu ve yük yoğunluğunun son derece yavaş değiştiği kabul edilir. GGA yaklaşımında ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak tanımlanır. Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak da bilinir. Genellikle GGA, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulur. Hibrit yaklaşımında E_{XC} nin tanımlanmasında yine LDA ve GGA daki tanımlamalar göz önüne alınır. Elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşiminden kaynaklanan ve HF yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisi (E_X^{HF}) buna dahil edilir. Böylelikle hibrit yaklaşımında E_{XC} tam olarak ifade edilmiş olur. Bu bilgilere göre E_{XC} , E_X^{HF} ile E_{XC}^{DFT} nin doğrusal bileşiminden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \cong \frac{1}{2} (E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad [2.17]$$

Bu eşitlikteki E_{XC}^{DFT} terimi LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini ifade eder. Hibrit yaklaşımı değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini (E_{XC}) daha doğru hesaplar. Bu nedenle daha doğru enerji değerleri için saf HF veya saf DFT yaklaşımları yerine hibrit DFT yaklaşımlarının kullanılması daha uygundur. Toplam elektronik enerji ifadesinde E_{XC} nin kullanımıyla hibrit yöntemler geliştirilmiştir. Bu modeller kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Örneğin, BLYP sembolü ile gösterilen hibrit yaklaşımında E_{XC} enerjisi, Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş terimi ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon terimlerinin doğrusal bileşiminden oluşur. En popüler hibrit yöntemlerden biri olan B3LYP yönteminde ise E_{XC} enerjisi, Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş terimi ile LYP korelasyon terimlerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad [2.18]$$

Bu eşitlikteki a, b ve c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin B3LYP hibrit yöntemi terimlerine katkılarını ifade eder. Becke a, b ve c parametrelerinin değerini atomlaşma enerjisi, iyonlaşma enerjisi ve proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırayla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Bu bulgular B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkının LYP korelasyon teriminden geldiğini gösterir.

2.6 Temel Setler [3]

Bir sistemdeki atomların atomik orbitallerinden elde edilen moleküler orbital dalga fonksiyonlarına temel setler denir. Eşitlik [2.12] ye göre Slater tipi orbitallerin (STO) ya da Gaussian tipi orbitallerin (GTO) doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Temel setler çeşitli sembollerle ifade edilir. Teorik hesaplamaları yapmak için bir yöntem ve bir temel set seçimi gerekir. Elektronik yapı hesaplamalarında bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için Gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimi kullanılır. Gaussian programı içerdiği fonksiyonların tipine ve sayısına göre bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Temel setler bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bir temel fonksiyon, Gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır.

Temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-311+G(d,p) gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalar o derece doğruya yakın sonuçlar verir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı artıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

a) Minimal temel setler

Minimal temel setler, bir moleküler sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların en az sayısını içerir. STO-2G, STO-3G sembolleriyle gösterilen temel setler minimal temel setlerdir. STO Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. 2G ve 3G ise temel fonksiyon başına iki ve üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını

ifade eder. STO-3G temel seti her bir Slater tipi orbitalin 3 Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu belirtir.

Örneğin metan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 9 tanedir. STO-3G temel setinde, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 27 tanedir.

b) Yarılmış değerlik (split valance) temel setler

Bu temel setler değerlik orbital sayısının iki katı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G, 6-311G....vb) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, değerlik orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valans temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

c) Polarize temel setler

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle oluşturulur. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G**) dir. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı

polarizasyon fonksiyonlarını kullanır. Örneğin 6-311G(3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek periyotlardaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 2d ve 1f fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu eklendiğini belirtir.

d) Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonlaşma enerjili sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi + işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Özellikle polarize temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi + veya ++ işaretleriyle belirtilir. + işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini, ++ işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini gösterir.

Genelde atomik orbitali daha iyi tanımlamak için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Örneğin bir moleküler sistemin dipol moment, polarizibilite gibi elektriksel özellikleri hesaplanırken temel setlere diffuse ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır. Ancak, kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir. Bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca en uygun temel set seçilmelidir.

2.7 Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ Schrock tipi kompleksler için tüm hesaplamalar Gaussian 09W, Rev:A.02 Full serial versiyon paket programı ile gaz fazda yapıldı [43]. Giriş dosyaları GaussView®W, Rev:5.0 programında hazırlandı [44]. Hesaplamalarda Intel® Core(TM) i5-3470 CPU@3,20GHz işlemcili, 4,00GB (RAM) bellekli, 64 bit işletim sistem sürümlü kişisel bilgisayar kullanıldı. Her bir kompleks için olası konformerler oluşturuldu. Hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) temelinde B3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) yöntemiyle yapıldı [45]. Temel set olarak LANL2DZ/6-31G(d) kullanıldı. Bu temel set karışık bir temel set olup GEN anahtar kelimesi ile özelleştirildi. Bu temel sette LANL2DZ merkezi molibden

atomunun orbitallerini tanımlamada, 6-31G(d) ise diğer atomların orbitallerini tanımlamada kullanıldı [41]. LANL2DZ temel seti üçüncü periyot ötesi atomlar için kullanılabilen ve iç kabuk elektronlar için etkin iç potansiyel (ECP) kullanan çift zetalı bir temel settir [45]. Çift zetalı temel set değerlik orbital sayısının iki katı kadar temel fonksiyon kullanır. 6-31G(d) temel seti ise hidrojen dışı ağır atomlara d fonksiyonlarını katan polarize bir temel settir. Çalışılan kompleksler radikal veya iyon olmadığı için kapalı kabuk (restricted) RB3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesi kullanıldı. Optimize yapıların tümü için titreşim frekansları hesaplandı. Bazı konformerlerin sanal frekans içerdiği ve enerjilerinin daha yüksek olduğu bulundu. Enerjisi yüksek olan konformerler geçiş hali olarak göz önüne alındı. Çalışılan komplekslerin GIAO/B3LYP/ LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları hesaplandı [46]. Spektrumları değerlendirmede TMS referans olarak kullanıldı. TMS hidrojeni için $\Sigma_{\text{H(TMS)}} = 32.773$ ve TMS karbonu için $\Sigma_{\text{C(TMS)}} = 194.403$ ppm olarak bulundu. Eşitlik 2.19-2.20 den sırasıyla ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri bulundu [47].

$$\delta_{\text{H}} = \Sigma_{\text{H(TMS)}} - \Sigma_{\text{H}} \quad [2.19]$$

$$\delta_{\text{C}} = \Sigma_{\text{C(TMS)}} - \Sigma_{\text{C}} \quad [2.20]$$

Aynı seviyede moleküler orbital enerjileri ve HOMO-LUMO kontur diyagramları, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları elde edildi. HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), ve dipol moment (μ) hesap dosyasından doğrudan alınarak bazı elektronik yapı tanımlayıcıları hesaplandı. Hesaplanan elektronik yapı tanımlayıcıları iyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), enerji boşluğu (ΔE), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ), mutlak elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_{cp}) ve elektrofilitite indeksi (ω) dir. Bu tanımlayıcıların hesaplanmasında Kopmans teoremi göz önüne alındı ve tanımlayıcılar Eşitlik 2.21-2.29 den hesaplandı [48-51].

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad [2.21]$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad [2.22]$$

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad [2.23]$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad [2.24]$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad [2.25]$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad [2.26]$$

$$\mu_{cp} = -\chi \quad [2.27]$$

$$\omega = \frac{\mu_{cp}^2}{2\eta} \quad [2.28]$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad [2.29]$$

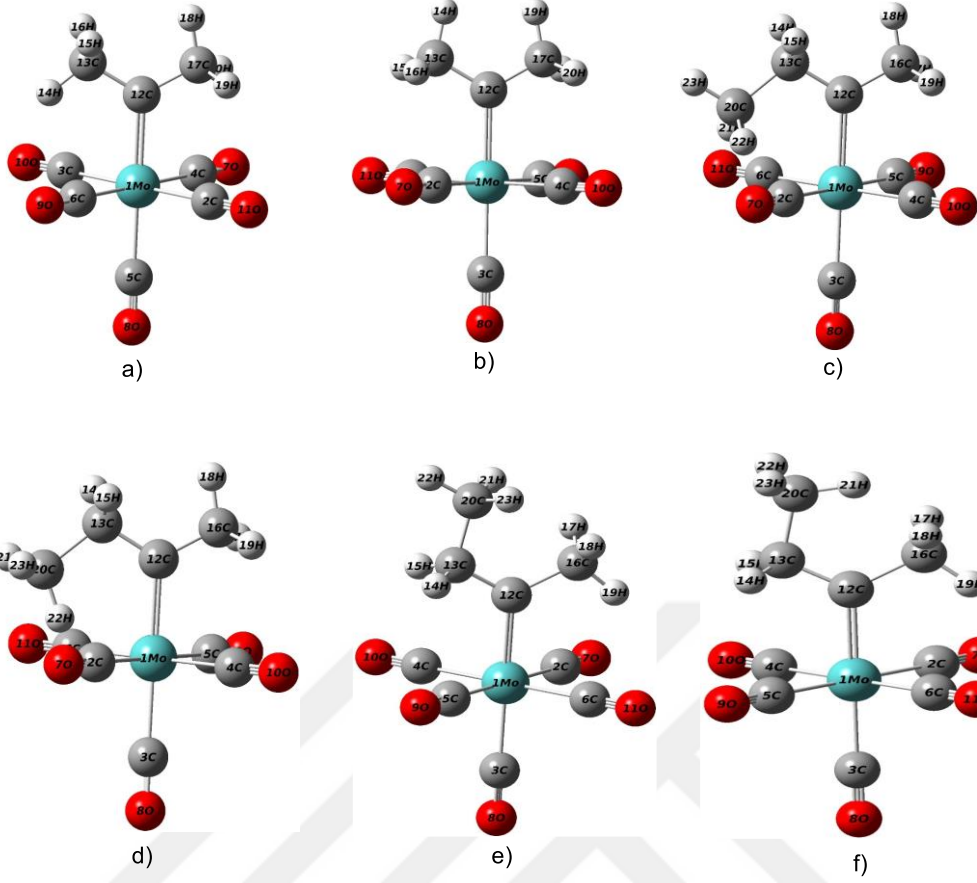


3. AMAÇ

Karben kompleksleri organik sentezde ve olefin metatezinde yaygın olarak kullanılması yüzünden son yıllarda bu kompleksler üzerine deneysel ve hesapsal çalışmalar yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda genel olarak karben komplekslerinin moleküler yapısı, elektronik yapısı, yük dağılımları hesaplamalı olarak incelenmiş ancak spektral çalışmalar (IR, NMR gibi) son derece sınırlıdır. Bu çalışma bu boşluğu doldurmak için planlanmıştır.

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ Schrock tipi karben komplekslerinin yapısal, elektronik ve moleküler özelliklerinin gaz fazda hesapsal olarak açıklanması amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşabilmek için $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin en kararlı konformerleri belirlenmelidir. En kararlı konformerleri belirlemek için $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin çapraz ve çakışık ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin ise anti-çapraz, anti-çakışık, syn-çapraz, syn-çakışık konformerleri göz önüne alındı. Konformerlerin yapıları GaussView 5.0.8 programında çizildi ve bu yapılar Şekil 3.1 de verildi.

Şekil 3.1 de verilen konformerlerin her biri DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde optimize edilip kararlılıkları öngörülecek, kararlı konformerler için moleküler yapı parametreleri (bağ uzunlukları ve bağ açıları), titreşim spektrumları ve yük dağılım analizleri [Mulliken ve doğal bağ orbitali (NBO)] yapılacaktır. Komplekslerin moleküler orbital enerji diyagramları (MOED) hesaplanacak, öncü orbitallerin kontur diyagramları ve komplekslerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları elde edilecektir. Kompleksler için bazı elektronik yapı tanımlayıcıları (HOMO ve LUMO enerjisi, enerji boşluğu, sertlik yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegativite, elektrofilite indeksi, nükleofilite indeksi, dipol moment) verilen seviyede hesaplanacaktır. GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde NMR spektrumları hesaplanıp yorumlanacaktır.



Şekil 3.1 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin a) çapraz b) çakışık, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin c) anti-çapraz d) anti-çakışık e) syn-çapraz ve f) syn-çakışık konformerlerinin şematik yapıları (Me ve Et gruplarının aynı yöne yönelmesi syn, zıt yöne yönelmesi anti ile gösterildi)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Komplekslerin kararlı konformerlerinin belirlenmesi

Aynı elektron sayısına sahip kimyasal türlerin kararlılıklarını öngörmek için hesaplamalı kimyada genellikle toplam enerjiler göz önüne alınır [52]. Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin konformerlerinin kararlılıklarını öngörmek için toplam enerjileri gaz fazda B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı ve değerleri Çizelge 4.1 de verildi.

Çizelge 4.1 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanmış toplam enerjileri

Kompleks	Konformer*	Enerji (Hartree)	Sanal Frekans
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CMe}_2$	a	-752.014217	1
	b	-752.014340	0
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{MeEt})$	c	-791.293440	1
	d	-791.293649	0
	e	-791.294091	1
	f	-791.294864	0

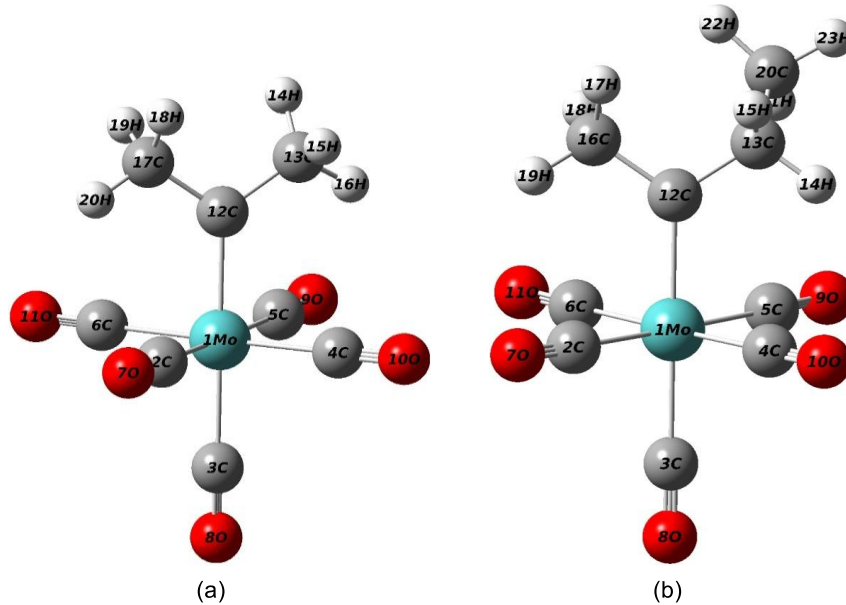
*a, b, c, d, e ve f konformerleri Şekil 3.1 de tanımlandı

Şekil 3.1 de gösterildiği gibi $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CMe}_2$ kompleksinin çapraz ve çakışık olmak üzere iki, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{MeEt})$ kompleksinin ise anti-çapraz, anti-çakışık ve syn-çapraz, syn-çakışık olmak üzere dört konformeri çizilebilir.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksi için iki olası konformer düşünüldü. Bunlardan biri karben karbonuna bağlı CH_3 grubu hidrojenlerinin birbiri üzerine bindiği çakışık yapı, diğeri ise bir CH_3 grubu hidrojenin diğeri açılı ortayına geldiği çapraz yapıdır. Bu yapılar B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde optimize edildi. Çizelge 4.1 den görüldüğü gibi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin çakışık (b) konformerinin hem sanal frekansı sıfır hem de toplam enerjisi daha düşük bulunmuştur. Konformer b nin optimizasyon sonucu çarpık konformer elde edilmiştir. Çapraz konformer optimizasyon sonucu da çapraz olarak elde edildi ancak sanal frekans hesaplandı. Bir tane sanal frekans değerinin

gözlenmesi, çapraz konformer yapısının bir geçiş hali olduğunu gösterir. Bu durum konformerlerin toplam enerji değerleriyle de desteklenmektedir. Bu bulgulara göre böyle bir kompleks sentezlenmek istense, çarpık-Mo(CO)₅(CMe₂) kompleksi sentezlenmesi beklenir. Konformer (b) nin optimizasyon sonucu elde edilen gerçek yapısı Şekil 4.1(a) da verildi.

Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksi için karben karbonuna bağlı CH₂CH₃ grubunda C ve H atomlarının üst üste gelecek şekilde çakışık ve H atomları birbirlerinin açıortayından geçecek şekilde çapraz konformerleri çizildi. Ayrıca CH₂CH₃ grubunda bulunan CH₃ ile karben karbonuna bağlı CH₃ grubunun zıt yöne yönelmesi ile anti konformerler, aynı yöne yönelmesi ile syn konformerler elde edildi. Bu konformerlerin her biri B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde optimize edildi. Konformerlerin her birinin toplam enerjileri ve sanal frekans sayıları Çizelge 4.1 de verildi. Çizelge 4.1 den görüldüğü gibi Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksinin syn-çakışık (f) konformerinin hem toplam enerjisi daha düşük bulunmuştur hem de sanal frekans hesaplanmamıştır. Bu iki nedenden dolayı Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksi için syn-çakışık konformerinin oluşması beklenir [52]. Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksinin syn-çakışık konformerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede optimizasyonu sonucu elde edilen yapısı Şekil 4.1(b) de verildi.



Şekil 4.1 (a) Mo(CO)₅(CMe₂) ve (b) Mo(CO)₅C(MeEt) komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda elde edilmiş optimize yapıları

4.2 Komplekslerin moleküler yapıları

Organometalik bileşiklerin moleküler yapılarını belirlemede yaygın olarak x-ışınları kristalografisi, IR ve NMR spektroskopileri kullanılır. X-ışınları verileri kompleksler uygun seviyede optimize edilerek elde edilebilir. Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin moleküler yapılarını belirlemek için kompleksler B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde optimize edildi. Optimize yapılardan elde edilen bazı bağ uzunlukları ve bazı bağ açıları Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 te de verildi.

Çizelge 4.2 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş bazı bağ uzunlukları

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$		$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$	
Bağ	Å	Bağ	Å
1Mo-2C , 1Mo-5C	2.075	1Mo-2C, 1Mo-5C	2.074
1Mo-4C , 1Mo-6C	2.074	1Mo-4C	2.076
1Mo-3C	2.112	1Mo-6C	2.073
1Mo-12C	2.113	1Mo-3C	2.111
2C-7O, 4C-10O	1.152	1Mo-12C	2.117
5C-9O, 6C-11O	1.152	2C-7O, 4C-10O	1.152
3C-8O	1.151	5C-9O, 6C-11O	1.152
12C-13C, 12C-17C	1.504	3C-8O	1.151
-	-	12C-13C	1.510
-	-	12C-16C	1.506
-	-	13C-20C	1.549

Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi ekvatoriyel Mo-C bağ uzunlukları yaklaşık 2.075 Å civarındadır. Karben ligandı bir R grubu olarak göz önüne alınırsa kompleks C_{4v} simetrisine sahip olur. Bu durumda C_4 dönme işlemiyle 2C, 4C, 5C ve 6C atomları birbiri yerine geçer. Bir dönme işlemiyle birbiri yerine geçen atomlara eşdeğer atomlar denir. Eşdeğer atomlar arasındaki uzunlukların eşit çıkması beklenir. Buradaki kısmi sapma R grubunun tam simetrik olmaması nedeniyle indüktif etkiler yüzündendir.

Aksiyel konumda bulunan 1Mo-3C ve 1Mo-12C bağları ise yaklaşık 2.113 Å civarında olup ekvatoriyel konumda bulunan Mo-C bağlarından daha uzundur. Bunun nedeni Jahn-

Teller etki olabilir [53]. Bir oktahedral komplekste trans konumdaki iki ligandın merkezi atoma yaklaşması ya da merkezi atomdan uzaklaşması sonucu oluşan yapılara tetragonal yapılar, bu olaya da tetragonal bozulma denir. Jahn-Teller etki olarak da bilinen tetragonal bozulma, oktahedral komplekslerin daha düşük enerjili duruma geçmesi nedeniyle olur. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinde gerek merkez metal atomunun ikinci sıra geçiş metali olması gerekse ligandın CO gibi güçlü bir ligand olması nedeniyle düşük spinli komplekslerdir. Jahn-Teller etkiye göre merkez atomu konfigürasyonu d^5 ile bitiyorsa aksiyel konumdaki bağlar uzarken ekvatoryel bağlar bir miktar kısalır. Bu nedenle 1Mo-12C ve 1Mo-3C bağları daha uzundur.

Çizelge 4.3 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede elde edilmiş bazı bağ açıları

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$		$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$	
Bağ Açısı	derece	Bağ Açısı	derece
2C-1Mo-3C	90.7	2C-1Mo-3C	90.5
2C-1Mo-4C	91.6	2C-1Mo-4C	91.5
2C-1Mo-5C	178.7	2C-1Mo-5C	179.0
2C-1Mo-6C	88.4	2C-1Mo-6C	88.4
2C-1Mo-12C	89.3	2C-1Mo-12C	89.6
3C-1Mo-4C	90.4	3C-1Mo-4C	90.2
3C-1Mo-5C	90.7	3C-1Mo-5C	90.6
3C-1Mo-6C	90.4	3C-1Mo-6C	90.7
3C-1Mo-12C	180.0	3C-1Mo-12C	179.9
4C-1Mo-5C	88.4	4C-1Mo-5C	88.6
4C-1Mo-6C	179.2	4C-1Mo-6C	179.1
4C-1Mo-12C	89.6	4C-1Mo-12C	89.7
5C-1Mo-6C	91.6	5C-1Mo-6C	91.4
5C-1Mo-12C	89.3	5C-1Mo-12C	89.4
6C-1Mo-12C	89.6	6C-1Mo-12C	89.4
1Mo-12C-13C	124.9	1Mo-12C-13C	124.4
1Mo-12C-17C	124.9	1Mo-12C-16C	124.1
13C-12C-17C	110.2	13C-12C-16C	111.4
		12C-13C-20C	113.1

Oktahedral çevredeki bir merkez atomun çevresinde cis-açıların 90^0 , trans-açıların 180^0 olması beklenen bir durumdur. Çizelge 4.3 incelendiğinde $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinde cis-C-Mo-C açılarının yaklaşık 90^0 ve trans-C-Mo-C açılarının yaklaşık 180^0 olduğu görülür. Çizelge 4.3 teki bağ açılarına göre merkezi molibden atomu çevresi geometrisinin her iki kompleks için de düzgün oktahedral olduğu söylenebilir. Ancak burada bağ uzunluklarındaki değişim de göz önüne alınmalıdır. Bağ açıları ve bağ uzunlukları birlikte göz önüne alındığında molibden çevresi kompleks geometrisinin uzamış tetragonal olduğu söylenebilir.

Triplet karbenlerde karben karbonu sp hibritleşmesi yapar. Ancak triplet karben bir metale bağlandığında sp^2 hibritleşmesi yaptığı düşünülebilir. sp^2 hibritleşmesi yapan karbon çevresindeki bağ açılarının 120 derece olması ve düzgün üçgen düzlem yapı oluşturması beklenir. Mo-C-C açılarının 125 derece ve C-C-C açılarının 110 derece civarında hesaplanması karben karbonu çevresinin düzgün üçgen düzlem olmadığını gösterir. Düzgün üçgen düzlem olması da beklenmez. Çünkü karben karbonu çevresindeki süstitüentler farklıdır. Süstitüentlerin farklı olması siterik itmelerin farklı olmasına ve çevre açılarının 120 dereceden farklı olmasına neden olmaktadır. Bu itme nedeniyle C-C-C açısı daralmış, Mo-C-C açıları ise genişlemiştir.

4.3 Komplekslerin titreşim spektrumları ve piklerin etiketlenmesi

Organometalik komplekslerin yapılarını belirlemede yaygın olarak kullanılan tekniklerden biriside titreşim spektrumunu elde etmektir. Titreşim spektrumları infrared ışınlar kullanılarak elde edildiğinden tekniğe IR spektroskopisi, elde edilen spektruma ise IR spektrumu denir. IR spektrumundaki piklerin sayısı ve konumundan faydalanarak moleküler yapı hakkında bilgi elde edilir. Piklerin sayısı molekülün simetrisi ile, piklerin konumu ise bağın kuvveti ile ilgilidir [54]. N atomlu doğrusal olmayan bir molekülün $3N-6$ tane temel titreşim modu vardır. Bu titreşim modlarına karşılık gelen pikler ve titreşim frekansları teorik olarak bir moleküler orbital hesaplama programı olan Gaussian ile hesaplanabilir. Gaussian programı ile hesaplanan titreşim frekansları harmonik frekanslardır. Oysa moleküler titreşimler anharmonik olduğundan deneysel olarak ölçülen frekanslar anharmonik frekanslardır. Bu nedenle hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen frekanslar arasında farklılıklar olabilir. Hesaplanan frekanslar hesaplama seviyesi

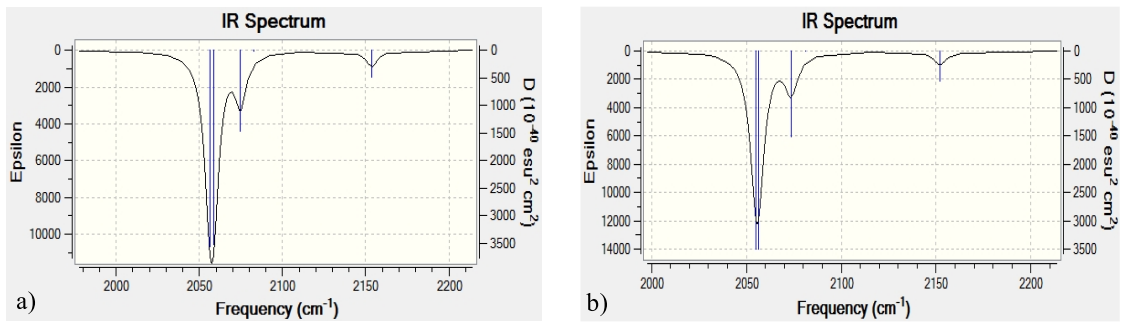
için elde edilmiş bir ölçü faktörü ile çarpılarak deneysel değer ile uyumlu bir değere getirilebilir.

Karbonil grubu içeren komplekslerde C-O gerilme frekansları diğer frekanslardan farklı bölgede gözlenebildiğinden ve oldukça şiddetli pikler verdiği için C-O gerilme frekansları göz önüne alınarak yapısal analiz yapılabilir [55]. CO ligandının gerilme frekansı bileşikteki konumuna göre değişiklik gösterir. Farklı kimyasal çevrelerde bulunan karbonil grubunun C-O gerilme frekans aralıkları Çizelge 4.4 te verilmiştir [4].

Çizelge 4.4 Farklı kimyasal çevrelerdeki karbonil grubu için C-O gerilme frekans aralıkları (cm^{-1})

Sebest CO	2143
Uç CO (μ -CO)	1850-2120
İki metale köprü CO (μ_2 -CO)	1700-1860
Üç metale köprü CO (μ_3 -CO)	1600-1700

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin titreşim spektrumları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplandı. Titreşim spektrumunun CO gerilme bölgesi Şekil 4.2 de verildi.



Şekil 4.2 (a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan C-O gerilme bölgesi titreşim spektrumları

Mo(CO)₅(CMe₂) molekülü 20 atomlu olup 54 temel titreşim moduna sahiptir. Bu titreşim modlarından şiddeti 10 km/mol üzeri olan titreşim modlarının frekansları etiketlenmiş olarak Çizelge 4.5 de verildi.

Çizelge 4.5 Mo(CO)₅(CMe₂) molekülünün B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan titreşim frekanslarının etiketlenmesi

Mod	Frekans (cm ⁻¹)	Etiketleme
17	350.2	$\nu(\text{Mo-3C})$
18	371.3	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-4C} + 1\text{Mo-6C})$
19	371.9	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-2C} + \text{Mo-5C})$
22	413.0	$\alpha(\text{Mo-C-O})$
29	581.8	$\alpha(\text{Mo-C-O ekvatoriyel})$
30	593.3	$\alpha(\text{Mo-C-O ekvatoriyel} + \text{aksiyel})$
31	608.9	$\omega(\text{Mo-C-O ekvatoriyel})$
32	864.1	$\tau(13\text{C-14,15,16H} + 17\text{C-18,19,20H})$
34	958.1	$\nu(\text{Mo-12C}) + \alpha(13\text{C-14,15,16H} + 17\text{C-18,19,20H})$
35	1014.8	$\tau(13\text{C-14H,15H} \text{ ve } 17\text{C-18H, 19H})$
36	1188.8	$\alpha(13\text{C-12C-17C}) + \nu(\text{Mo-C12})$
37	1197.9	$\nu_{\text{as}}(12\text{C-13C} + 12\text{C-17C})$
38	1395.4	$\omega(13\text{C-14,15,16H} + 17\text{C-18,19,20H})$
44	2056.2	$\nu_{\text{as}}(6\text{C-11O} + 4\text{C-10O})$
45	2058.7	$\nu_{\text{as}}(5\text{C-9O} + 2\text{C-7O})$
46	2074.7	$\nu(3\text{C-8O})$
47	2082.8	$\nu_{\text{as}}(\text{Karben karbonuna cis C-O})$
48	2153.6	$\nu_{\text{s}}(\text{karbonil gerilmeleri})$
50	3004.7	$\nu_{\text{s}}(13\text{C-14,15,16H} + 17\text{C-18,18,20H})$
51	3043.8	$\nu_{\text{as}}(13\text{C-14,15H} + 17\text{C-18,19H})$
52	3052.2	$\nu_{\text{as}}(13\text{C-14,15H} + 17\text{C-18,19H})$
53	3146.8	$\nu_{\text{as}}(13\text{C-16H} + 17\text{C-20H})$

ν_{s} : simetrik stretching, ν_{as} : asimetrik stretching, α : bending, ω : wagging, τ : twisting, δ : rocking

Mo(CO)₅(CMeEt) kompleksi 23 atomlu olup 63 temel titreşim moduna sahiptir. Bu titreşim modlarından şiddeti 10 km/mol üzeri olan titreşim modlarının frekansları etiketlenmiş olarak Çizelge 4.6 da verildi.

Çizelge 4.6 Mo(CO)₅(CMeEt) molekülünün B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde gaz fazda hesaplanan titreşim frekanslarının etiketlenmesi

Mod	Frekans (cm ⁻¹)	Etiketleme
19	350.7	$\nu(\text{Mo-3C})$
20	372.6	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-4C} + \text{Mo-6C})$
21	374.4	$\nu_{\text{as}}(\text{Mo-2C} + \text{Mo-5C})$
24	412.1	$\alpha(\text{Mo-C-O})$
30	561.3	$\tau(\text{Karben karbonuna bağlı } 13\text{C-16C})$
31	592.9	$\omega(\text{Mo-C-O ekvatoriyel})$
32	602.4	$\omega(\text{Mo-C-O ekvatoriyel}) + \tau(16\text{C-17,18,19H})$
33	611.5	$\omega(\text{Mo-C-O ekvatoriyel})$
35	872.5	$\nu(1\text{Mo-12C}) + \tau(16\text{C-17,18,19H}) + \tau(20\text{C-21,22,23H})$
36	937.4	$\tau(16\text{C-17,18,19H}) + \tau(20\text{C-21,22,23H})$
37	984.9	$\nu(13\text{C-20C}) + \nu(12\text{C-13C}) \nu(12\text{C-16C}) + \tau(16\text{C-17H,18H,19H})$
38	1015.4	$\tau(13\text{C-14,15H}) + \tau(20\text{C-21,22,23H}) + \tau(16\text{C-17,18,19H})$
40	1171.3	$\nu(1\text{Mo-12C}) + \tau(16\text{C-17H,18H,19H})$
41	1199.9	$\nu_{\text{as}}(12\text{C-13} + 12\text{C-16C}) + \delta(13\text{C-14,15H}) + \delta(20\text{C-21,22,23H})$
44	1403.2	$\nu(12\text{C-16C}) + \omega(16\text{C-17,18,19H})$
51	2055.0	$\nu_{\text{as}}(2\text{C-7O} + 5\text{C-9O})$
52	2056.4	$\nu_{\text{as}}(4\text{C-10O} + 6\text{C-11O})$
53	2073.6	$\nu(3\text{C-8O})$
55	2152.0	$\nu(\text{C-O ekvatoriyel}) + \nu(3\text{C-8O})$
56	2995.7	$\nu(13\text{C-15H})$
57	3007.8	$\nu_{\text{s}}(16\text{C-17H,18H,19H}) + \nu(13\text{C-15H})$
58	3056.9	$\nu_{\text{as}}(16\text{C-17H,18H})$
59	3062.2	$\nu_{\text{s}}(20\text{C-21H,22H,23H})$
61	3131.7	$\nu_{\text{as}}(20\text{C-21H,23H})$
62	3139.8	$\nu_{\text{as}}(16\text{C-17,19H} + 20\text{C-21,22,23H})$
63	3142.3	$\nu(16\text{C-19H}) + \nu_{\text{as}}(20\text{C-21,22,23H}) + \nu(13\text{C-14H})$

ν : simetrik stretching, ν_{as} : asimetrik stretching, α : bending, ω : wagging, τ : twisting, δ : rocking

Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 da görüldüğü gibi Mo-CO bağ gerilme titreşimleri 350-370 cm^{-1} civarında hesaplanmıştır. Bu bulgu metal ligant bağ gerilme titreşimlerini doğrular. Titreşim spektroskopisinin temel bağıntısı olan

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

bağıntısına göre indirgenmiş kütlesi (μ) büyük ve bağ kuvveti (k) zayıf olan titreşimlerin frekansının düşük çıkması gerekir [6]. Metal ligant bağlanmasında genel olarak indirgenmiş kütle büyük ve bağ kuvveti zayıftır. Mo-12C gerilme titreşimi 850-950 cm^{-1} civarında hesaplanmıştır. Bu bağ metal karben bağıdır. Metal karben bağıda her ne kadar metal ligant bağı ise de bu bağın kısmen çoklu bağ karakterine sahip olması kuvvet sabitini artıracığından frekansı diğer M-L frekanslarına göre yüksektir. C-C tekli bağ gerilme frekansları yaklaşık 1200 cm^{-1} de, C \equiv O bağ gerilmeleri yaklaşık 2000-2150 cm^{-1} de ve C-H bağ gerilme titreşimleri de yaklaşık 3000-3150 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. C-C ve C \equiv O bağ gerilme titreşimleri tekli ve üçlü bağ gerilme bölgeleri ile uyumludur. C-H bağları tekli bağlar olmasına rağmen tekli bağ gerilme bölgesinde değil üçlü bağ gerilme bölgesinin de üstünde gözlenmiştir. Bu durum C-H indirgenmiş kütle kaynaklanır. İndirgenmiş kütle

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_H}$$

bağıntısı ile verilir. m_C , m_H dan çok büyük olduğundan $\mu \approx m_H$ olur. İndirgenmiş kütle küçük olması titreşim frekansının yüksek çıkmasını sağlar [6]. Burada elde edilen titreşim verileri moleküler yapıyı doğrulamaktadır. Hesaplanan harmonik frekanslar çalışılan seviyenin ölçü faktörü ile çarpıldığında anharmonik frekanslarla daha uyumlu hale getirilebilir. Ancak çalışılan seviye için literatürde bir ölçü faktörü mevcut değildir. Ayrıca karben karbonuna cis-CO gruplarının piklerinin şiddetli olduğu bulundu. Bu karbonillerin piklerinin şiddetli olması karbonil grubu sayısıyla ve dipol moment büyüklüğü ile ilgilidir.

4.4 Komplekslerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

Çekirdeği spine sahip atom içeren bir kimyasal türün magnetik alanda ortaya çıkan magnetik enerji düzeyleri nedeniyle ışın soğurmasını inceleyen spektroskopik yöntemle nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) denir. NMR de soğurulan ışının dalga boyu 3×10^9 nm ve daha büyük dalga boylarıdır. Bu aralık elektromagnetik spektrumda radyo dalgaları bölgesine tekabül eder.

NMR spektroskopisi organik ve organometalik bileşiklerin yapısını belirlemede kullanılan önemli bir yöntemdir. Süper iletken mıknatısların kullanıldığı NMR cihazlarının geliştirilmesi organometalik bileşiklerin incelenmesinde çığır açmıştır. Günümüzde pek çok metal çekirdeğinin de NMR spektrumu alınabilmektedir. NMR spektroskopisi yönünden en yaygın çekirdekler ^1H , ^{13}C ve ^{19}F çekirdekleridir. NMR spektroskopisinde çekirdekler spinlerine (I) göre iki gruba ayrılabilir.

I=0 olan çekirdekler: Bu tür çekirdekler magnetik momenti olmayan ^{12}C , ^{16}O gibi kütle numarası ve proton sayısı çift olan çekirdeklerdir. Çift protonlu veya kütle numaralı çekirdeklerde proton-proton ve nötron-nötron etkileşimleri sonucu magnetik özellik kaybolur. Bunların protonları kendi eksenini etrafında dönmediğinden spin kuantum sayıları sıfırdır. Bu nedenle böyle çekirdekler NMR spektrumu vermezler.

I>0 olan çekirdekler: Böyle çekirdeklerde proton sayısı ve kütle numarasından en az biri tekdir. Bu nedenle böyle çekirdekler bir magnetik momente sahiptirler ve NMR spektrumu verirler.

NMR spektrumunu değerlendirmede pik sayısı, pik konumu ve pik şiddeti gibi özellikler göz önüne alınabilir. Pik sayısı eşdeğer atom sayısı ile ilgilidir [55]. Eşdeğer atomlar NMR spektrumunda tek pik verirler. Bir molekülde bir dönme (C_n) işlemi ile birbiri yerine geçen atomlara eşdeğer atomlar denir. Eşdeğer atomların kimyasal çevreleri aynıdır. Örneğin C_6H_6 molekülünde altı hidrojen atomu eşdeğerdir ve altı hidrojen atomuna ait olmak üzere bir pik gözlenir. Çünkü bir hidrojeni diğer tüm hidrojenlerin yerine geçirecek C_n elemanları mevcuttur. C_6H_6 molekülünde bir hidrojen atomu bir X sübstitüenti ile yer değiştirdiğinde kalan beş hidrojen atomunun tümü eşdeğer değildir. $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ molekülü sadece C_2 elemanına sahiptir. C_2 işlemi ile orto konumdaki hidrojenler birbiri yerine ve meta konumdakiler birbiri yerine geçerler. Para konumdaki hidrojeni diğer hidrojenler yerine geçirecek bir dönme eksenini mevcut değildir. Bu nedenle orto,

meta ve para konumlardaki hidrojenlere ait olmak üzere C_6H_5X molekülünün 1H -NMR spektrumunda üç pik gözlenir.

Pik konumunu değerlendirmede ise kimyasal kayma göz önüne alınır [56]. Bir çekirdeğin rezonans frekansının kimyasal çevresine bağlı olarak değişmesine kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma değeri kimyasal çevreye bağlıdır. Bir molekülde bulunan NMR aktif çekirdek çevresinde kuvvetli elektron çekiciler varsa NMR aktif çekirdek elektronlar tarafından daha az perdelenir. Daha az perdelenen çekirdek daha yüksek frekansta soğurma yapar. Kimyasal kayma değerleri δ ile gösterilir ve δ ppm olarak ifade edilir. ppm uygulanan radyo dalgaları frekansının milyonda biri olarak tanımlanır. 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında δ değerleri TMS $Si(CH_3)_4$ referansına göre verilir. Bazı komplekslerdeki ^{13}C -NMR ve 1H -NMR kimyasal kayma değerlerinin aralıkları Çizelge 4.7 de verilmiştir [4,57].

Çizelge 4.7 Bazı komplekslerde ^{13}C ve 1H -NMR kimyasal kayma değerleri

Kompleks	$\delta(^{13}C)$ (ppm)	Kompleks	$\delta(^1H)$ (ppm)
M-CH ₃	-28.9 - 23.5	Mn(CO) ₅ H	-7.5
M=CRR'	190 - 450	W(CH ₃) ₆	1.80
M≡C-	235 - 401	Ni(η^2 -C ₂ H ₄) ₃	3.06
L _n M-CO	177 - 275	(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe	4.04
M(CO) _n	183 - 223	(η^6 -C ₆ H ₆) ₂ Cr	4.12

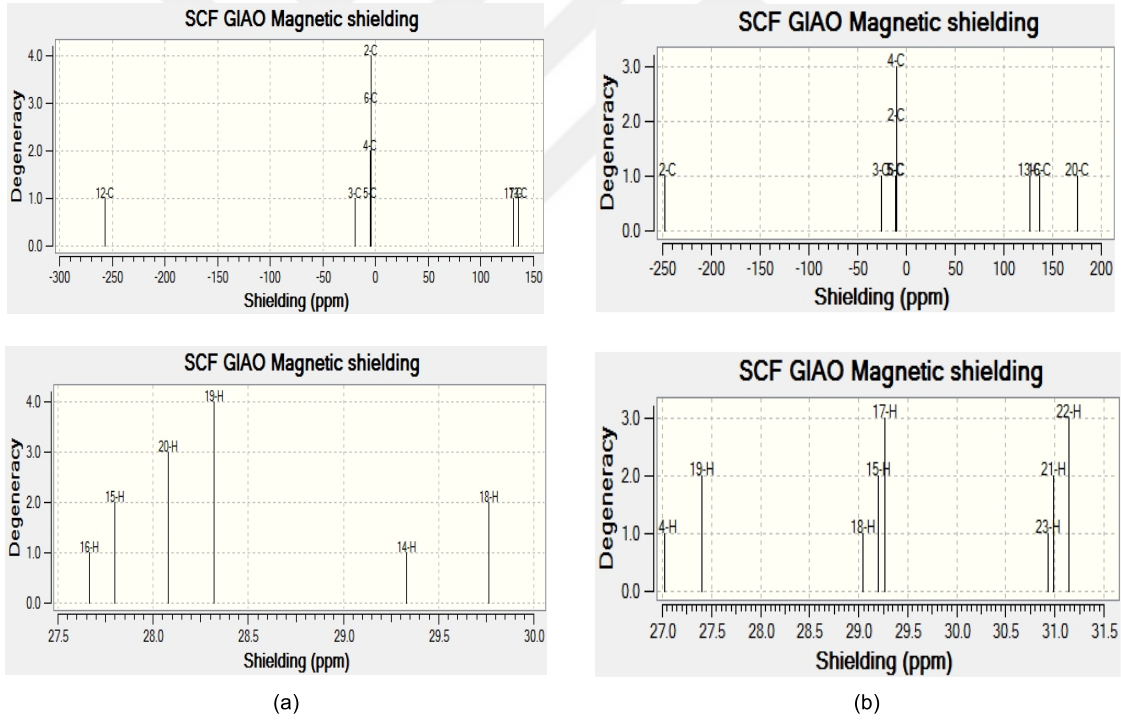
* δ değerleri TMS referansına göre verilmiştir

^{13}C -NMR spektrumlarının bazı yararlı özellikleri şunlardır. CO, F₃C-C≡C-CF₃ gibi hidrojen içermeyen organik türlerin gözlenmelerine imkan verir. Organik ligandların karbon iskeleti doğrudan belirlenebilir. ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri, 1H -NMR kayma değerlerinden çok daha geniş bir aralığa yayılır. Bu durum farklı organik ligandlar içeren bileşiklerde, ligandları birbirinden ayırt etmeyi kolaylaştırır. Ancak ^{13}C -NMR spektrumu almak için fazla zaman gerekmesi hızlı tepkimelerin bu teknik ile incelenmesini zorlaştırır. Ayrıca çözünürlüğün düşük olması ve miktarı az olan bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumunu almanın zor olması gibi dezavantajları da vardır.

1H -NMR spektrumları da yararlı bilgiler vermektedir. Örneğin metallerle doğrudan bağlı protonlar çok kuvvetli perdelenir. TMS ye göre -5 ile -20 ppm arasında gözlenir. Bu

bölgede diğer protonlar görülmediğinden, bu tür protonları belirlemek kolaydır. Metil komplekslerinde ($M-CH_3$) protonların kimyasal kayma değerleri, organik moleküllere benzer şekilde, 1-4 ppm arasındadır. $\eta^5-C_5H_5$ ve $\eta^6-C_6H_6$ ligandları 4-7 ppm arasında 1H -NMR kimyasal kayma değerlerine sahiptirler ve fazla sayıda proton içerdikleri için kolaylıkla tanımlanabilirler. Diğer organik ligandlardaki protonlar da kendine özgü kimyasal kayma değerlerine sahiptir.

Moleküllerin NMR spektrumları ve kimyasal kayma değerleri Gaussian programı ile de hesaplanabilir. Bu çalışmada GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesi kullanılarak $Mo(OC)_5(CMe_2)$ ve $Mo(CO)_5(CMeEt)$ komplekslerinin ^{13}C -NMR ve 1H -NMR spektrumları elde edildi. Dejenerelik toleransı 0.5 alınarak $Mo(OC)_5(CMe_2)$ ve $Mo(CO)_5(CMeEt)$ komplekslerinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları oluşturuldu ve Şekil 4.3 te verildi.



Şekil 4.3 (a) $Mo(OC)_5(CMe_2)$ ve (b) $Mo(CO)_5(CMeEt)$ komplekslerinin GIAO/B3LYP /LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan ^{13}C -NMR ve 1H -NMR spektrumları

Şekil 4.3(a) da ^{13}C -NMR spektrumundan görüldüğü gibi $Mo(OC)_5(CMe_2)$ kompleksinde dört farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomu vardır. Bunlardan 2C, 4C, 5C ve 6C atomları eşdeğerken 13C ile 17C hemen hemen eşdeğer, 3C ve 12C ise farklı

karbonlardır. Şekil 4.3(a) da ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde ise 14H ile 18H atomları ve 15H, 16H, 19H ve 20H atomları hemen hemen eşdeğer olup aynı kimyasal çevreye sahiptir.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin hesaplanan ^{13}C -NMR spektrumundan da yine 2C, 4C, 5C ve 6C atomlarının eşdeğer olduğu görülmektedir. Diğer karbon atomlarını birbiri yerine geçirecek bir dönme eksenini olmadığından bunlar eşdeğer değildir. Bu nedenle farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptirler. ^1H -NMR spektrumundan ise 14H ile 19H, 15H, 17H, 18H atomlarının birbiri ile ve 21H, 22H, 23H atomlarının birbiri ile hemen hemen eşdeğer olduğu görülür.

GIAO/B3LYP/6-31G(d) seviyesinde referans olarak kullanılan TMS molekülünün NMR spektrumu hesaplandı. TMS nin NMR spektrumundan, karbon ve hidrojen atomları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta(^{13}\text{C})=189.73$ ppm ve $\delta(^1\text{H})=32.18$ ppm olarak elde edildi. TMS deki karbon ve hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri göz önüne alınarak kompleksteki karbon ve hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri Eşitlik (2.19-2.20) den hesaplandı. Hesaplanan kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.8 de verildi.

Çizelge 4.8 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin GIAO/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanan ^{13}C ve ^1H -NMR kaymaları (ppm)

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$				$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$			
Atom*	$\delta(\text{C})$	Atom*	$\delta(\text{H})$	Atom*	$\delta(\text{C})$	Atom*	$\delta(\text{H})$
2C	194.3	14H	2.8	2C	199.8	14H	5.2
3C	209.3	15H	4.4	3C	215.0	15H	3.0
4C	194.5	16H	4.5	4C	199.7	17H	2.9
5C	194.5	18H	2.4	5C	200.6	18H	3.1
6C	194.4	19H	3.9	6C	199.9	19H	4.8
12C	446.2	20H	4.1	12C	437.1	21H	1.2
13C	54.0			13C	63.3	22H	1.0
17C	58.9			16C	52.8	23H	1.2
				20C	13.9		

*Atom etiketlemeleri Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.1(b) de verildi

Çizelge 4.8 den görüldüğü gibi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinde ekvatoriyel karbon (2C, 4C, 5C ve 6C) atomlarının kimyasal kayma değerleri 194 ve 199 ppm civarında hesaplanmış olup Çizelge 4.7 de verilen aralıklarla uyumludur.

Karben karbonu (12C) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinde 446 ve 437 ppm civarında hesaplanmıştır. Bunun deneysel aralığı 190-450 ppm dir. Hesaplanan değer bu aralıkta olduğu görülmektedir. Karben karbonuna trans konumdaki karbonun (3C) kimyasal kayması (209 ve 215) diğer karbonillerinkinden daha yüksek hesaplanmıştır. Bu sonuç 3C üzerindeki elektron yoğunluğunun daha fazla azaldığını gösterir. 3C üzerindeki elektron yoğunluğunun daha fazla azalmasının nedeni daha az geri bağlanma olarak düşünülebilir. Daha az geri bağlanma yapan atom metalden daha az elektron alacağından üzerinde elektron yoğunluğu azalır. Elektron yoğunluğu azaldıkça daha yüksek kimyasal kayma değerine sahip olur.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinde 13C ve 17C atomlarının ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinde 13C, 16C ve 20C atomlarının kimyasal kayması 10-60 ppm aralığında hesaplanmıştır. Bu aralık organik türlerdeki alkil karbonları kimyasal kayma aralığıdır [56]. Alkil karbonları oksijen gibi bir elektronegatif atoma bağlı değildir. Karben karbonu ile kovanlet bağ yapmışlardır. Perdeleme etkisi diğer karbonlardan daha fazladır. Bu nedenle metale ve oksijenlere bağlı karbonlardan kayması daha düşük hesaplanmıştır.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinde (15H, 16H 19H, 20H) protonlarının kayması 4 ppm civarında, (14H, 18H) protonlarının kimyasal kayması ise 2.5 ppm civarında hesaplanmıştır. Dejenerelik toleransı 0.5 alındığında (15H, 16H 19H, 20H) protonlarının eşdeğer birbirleriyle, (14H, 18H) protonlarının da birbirleriyle eşdeğer olduğu görülmüştür.

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinde üç farklı kimyasal çevrede hidrojen vardır. (14H, 19H), (15H, 17H, 18H) ve (21H, 22H, 23H) protonları birbirleri ile eşdeğerdir. 1H-NMR için hesaplanan kimyasal kayma değerleri genel olarak 1-10 ppm aralığında olup organik türlerdeki protonların kimyasal kayma değerleriyle uyumludur [56].

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksleri için buraya kadar hesaplanan optimize yapılar, titreşim spektrumları ve NMR spektrumları önerilen yapıları karakterize etmektedir. Bundan sonraki bölümlerde moleküler özellikler araştırılacaktır.

4.5 Komplekslerin yük dağılımları

Kimyada moleküldeki atomların yüklerinin ya da yük yoğunluklarının bilinmesi bağ kuvvetlerinin öngörülmesi, molekülün nükleofilik ve elektrofilik özelliğinin tahmin edilmesi, polarlığının ya da apolarlığının belirlenmesi gibi birçok bakımdan yararlı bilgiler sunar. Moleküldeki atomların yüklerini belirlemek için hesaplamalı kimyada çeşitli yöntemler vardır. Bunlar arasında Mülliken populasyon analizi (MPA), natural populasyon analizi (NPA), Breneman ChelpG şeması kullanılarak türetilmiş populasyon (BPA) analizi, Merz-Kollman-Singh şemasını kullanarak türetilmiş elektrostatik potansiyel (MKS) analizi yöntemleri sayılabilir [3].

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerindeki atomların yükleri MPA ve NPA yöntemleri kullanılarak B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı ve atomik yükler Çizelge 4.9 da verildi.

Çizelge 4.9 da görüldüğü gibi aynı molekülde atomların MPA ve NPA yükleri oldukça farklıdır. Bu sonuç beklenen bir durumdur. Çünkü yöntemler yükleri hesaplamada farklı varsayımlar kullanır. Ayrıca $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerindeki atomların MPA yüklerinin birbirine ve NPA yüklerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum yapıların benzerliği ile ilgilidir. Her iki yönteme göre merkezi molibden atomunun yükü negatif bulunmuştur. Bu negatif yük kompleks oluşumunda merkezi atomun ligantlardan elektron aldığını ve üzerinde elektron yoğunluğunun arttığını gösterir. Ekvatoriyel konumdaki karbonil karbonlarının (2C, 4C, 5C ve 6C) MPA yükleri +0.26 ve NPA yükleri +0.77 civarında iken, aksiyel karbonil karbonunun (3C) MPA yükü +0.27 ve NPA yükü +0.75 civarında bulunmuştur. Burada hesaplanan MPA yükleri komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumuyla da uyumludur.

Bölüm 1.5 de açıklandığı gibi Schrock tipi karben komplekslerinde karben karbonunun negatif yüklü olması ve nükleofilik karakter sergilemesi beklenir. Burada hesaplanan karben karbonu (12C) MPA yükü +0.08 ve NPA yükü +0.22 civarında bulunmuştur. Bu yüke göre karben karbonuna nükleofilik atak beklenmez. Ancak Fischer karbenlerde olduğu gibi [34,35], Schrock tipi karbenlerin nükleofilik davranışının yük kaynaklı olmadığı ve orbital enerjisi kaynaklı olduğu söylenebilir. Bu durum komplekslerin HOMO-LUMO kontur diyagramları ile açıklanabilir. Yine de karben karbonunun hesaplanan MPA atomik yükünün diğer atomik yüklere göre negatife oldukça yakın (12C=0.08) olduğu görülmektedir.

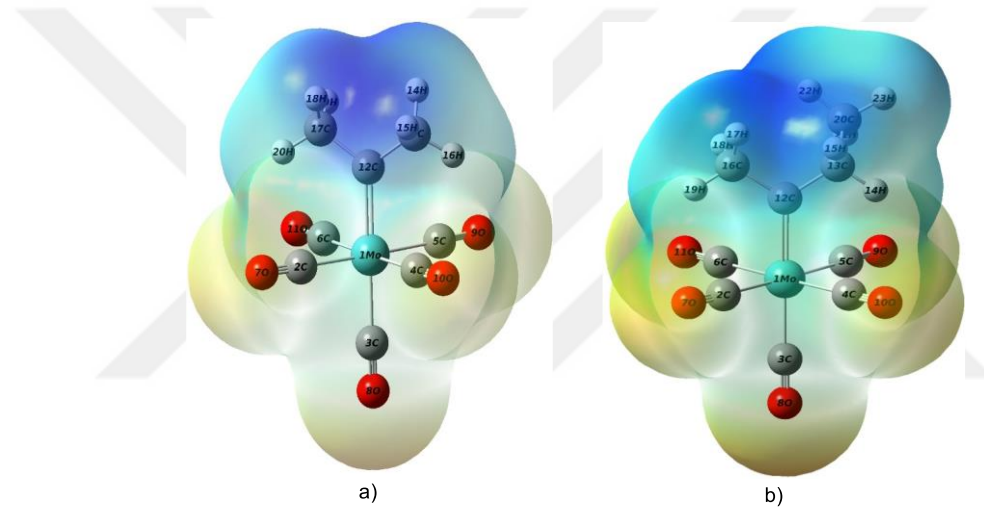
Çizelge 4.9 Mo(CO)₅(CMe₂) ve Mo(CO)₅(CMeEt) komplekslerinin B3LYP /LANL2DZ/ 6-31G(d) seviyesinde hesaplanan MPA ve NPA yükleri

Mo(CO) ₅ (CMe ₂)			Mo(CO) ₅ (CMeEt)		
Atom	MPA	NPA	Atom	MPA	NPA
1Mo	-0.212	-1.938	1Mo	-0.223	-1.939
2C	0.260	0.769	2C	0.261	0.770
3C	0.267	0.747	3C	0.268	0.747
4C	0.257	0.768	4C	0.261	0.769
5C	0.260	0.769	5C	0.258	0.767
6C	0.257	0.768	6C	0.256	0.768
7O	-0.244	-0.432	7O	-0.245	-0.432
8O	-0.240	-0.430	8O	-0.241	-0.431
9O	-0.244	-0.432	9O	-0.248	-0.434
10O	-0.246	-0.433	10O	-0.245	-0.432
11O	-0.246	-0.433	11O	-0.248	-0.434
12C	0.0824	0.219	12C	0.086	0.228
13C	-0.514	-0.730	13C	-0.316	-0.511
14H	0.167	0.246	14H	0.164	0.243
15H	0.189	0.267	15H	0.161	0.254
16H	0.182	0.246	16C	-0.521	-0.735
17C	-0.515	-0.730	17H	0.161	0.238
18H	0.167	0.246	18H	0.195	0.270
19H	0.189	0.267	19H	0.185	0.251
20H	0.182	0.246	20C	-0.467	-0.666
			21H	0.174	0.236
			22H	0.157	0.229
			23H	0.165	0.245

4.6 Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Haritaları

Moleküllerde nükleofilik ve elektrofilik bölgelerin belirlenmesinde moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları da kullanılabilir. MEP haritaları molekülün yük dağılımına bağlı olarak molekülde kırmızıdan maviye kadar değişen renkleri gösteren haritalardır. Mavi bölge elektron yoğunluğunun düşük olduğu, kırmızı bölge ise elektron yoğunluğunun yüksek olduğu yeri gösterir. MEP haritalarından faydalanılarak molekülde elektrofilik ve nükleofilik bölgeler tahmin edilebilir.

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ moleküllerinin MEP haritaları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde elde edildi ve Şekil 4.4 de verildi.



Şekil 4.4 (a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ moleküllerinin B3LYP/LANL2DZ /6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış MEP haritaları

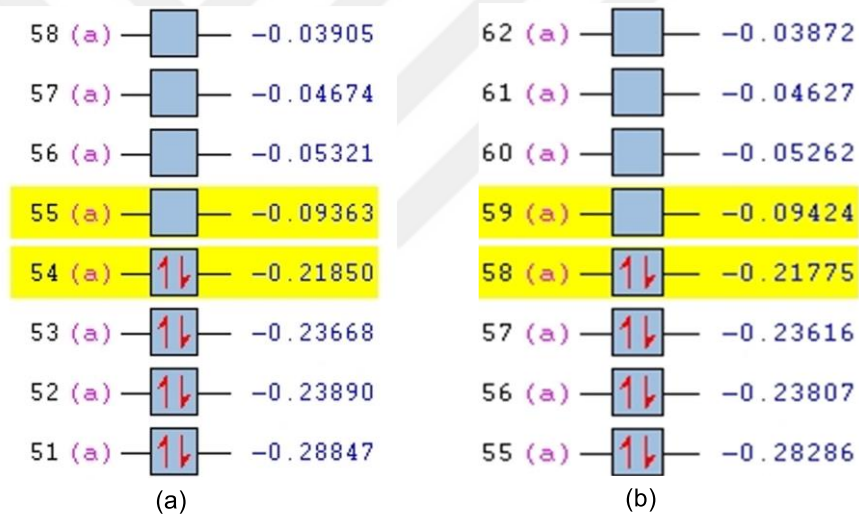
Bu haritada yük aralığı kırmızı, sarı, yeşil, turkuaz ve mavi renkler -2.907 ile +2.907 aralığındaki yükleri temsil etmektedir. Bu haritalara göre karben bölgesi daha koyu mavi olduğundan elektrofil olarak görülmektedir. Oysa kaynak [8] de Schrock tipi karbenlerin karben karbonunun nükleofilik olduğu belirtilmektedir. Çelişki gibi görünen bu durum, Schrock tipi karbenlerin nükleofilik davranışının yük kaynaklı olmadığı ve orbital enerjisi kaynaklı olduğu ile açıklanabilir.

MPA ve NPA yükleri incelendiğinde merkezi atom olan molibdenin negatif yüklendiği görülmektedir. Molibden çevresinin nükleofilliği transparent MEP haritasından da görülmektedir.

4.7 Moleküler orbital enerjileri ve HOMO-LUMO kontur diyagramları

Bölüm 2.4 de açıklandığı gibi moleküler orbitaller ψ dalga fonksiyonuna ve E enerjisine sahiptir. Moleküler orbital enerjileri hesaplamalı kimyada öz uyumlu alan yöntemine göre hesaplanır. Moleküler orbitallerin enerjilerine göre sıralandığı diyagramlara moleküler orbital enerji diyagramı (MOED) denir. Moleküler orbital enerji diyagramları asitlik, bazlık, sertlik, yumuşaklık, optik iletkenlik, elektronegatiflik, elektronik spektrum gibi moleküler özellikleri tahmin etmede oldukça kullanışlıdır.

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin moleküler orbital enerjileri ve moleküler orbital enerji diyagramları B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ için 51-58 ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksi için 55-62 orbitallerinin enerji diyagramları ve enerjileri Şekil 4.5 te verildi.

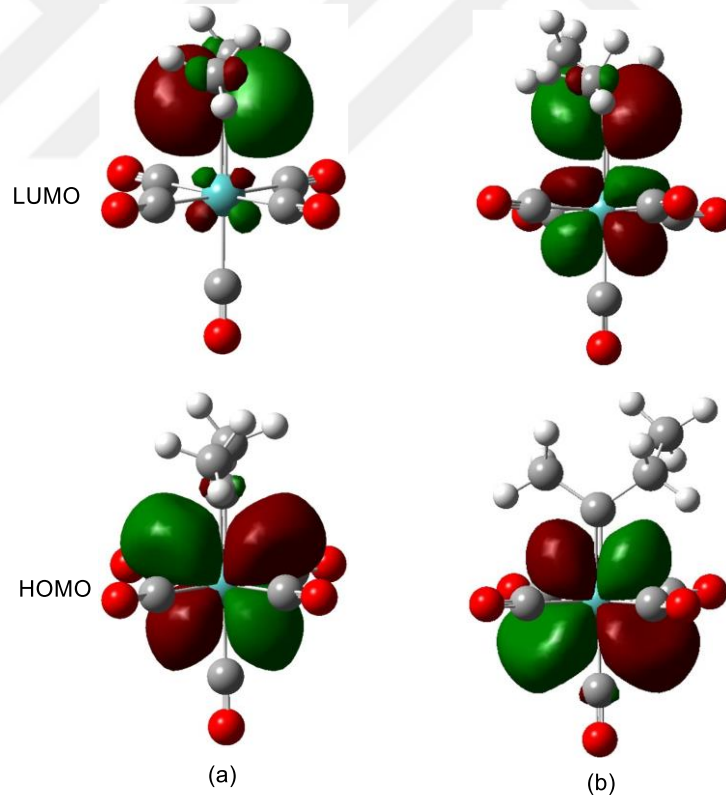


Şekil 4.5 (a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanan moleküler orbital enerji diyagramları

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksi 136, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksi ise 144 elektron içermektedir. Hesaplama seviyesi her bir kompleks için 28 elektronu dondurulmuş iç elektron olarak göz önüne alır. Bu durumda $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin enerji diyagramında sırasıyla 108 ve 116 elektron bulunur. 108 elektron 54 moleküler orbitali, 116 elektron ise 58 moleküler orbitali doldurur. Bu elektronları içeren MOED Şekil 4.5 de verildi. Bu diyagramda sarı renkle renklendirilmiş orbitallere öncü (frontier) orbitaller denir.

Öncü orbitallerden elektron içeren en yüksek enerjili olanına HOMO (highest occupied molecular orbital) ve elektron içermeyen en düşük enerjili olanına ise LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) denir. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksi için HOMO 54. üncü moleküler orbital olup enerjisi -0.21850 Hartree ve LUMO 55. inci moleküler orbital olup enerjisi -0.09363 Hartree dir. $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{MeEt})$ kompleksi içinde benzer bir anlatım yapılabilir. Gaussian hesaplama programı orbital enerjilerini Hartree biriminde verir. $1\text{Hartree}=27.204$ eV dir. HOMO dan daha düşük enerjili orbitaller HOMO-1, HOMO-2 ... şeklinde ve LUMO dan daha yüksek enerjili orbitaller LUMO+1, LUMO+2 ... şeklinde gösterilir.

Moleküler orbitallerin kontur diyagramları ve moleküler orbital dalga fonksiyon katsayıları bir moleküler orbitalin hangi atomun hangi atomik orbitalinin karakterini taşıdığını gösterir [58]. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin HOMO ve LUMO kontur diyagramları Şekil 4.6 da verildi.



Şekil 4.6 (a) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde hesaplanmış HOMO ve LUMO kontur diyagramları

Şekil 4.6 da görüldüğü gibi komplekslerin HOMO orbitalleri ağırlıklı olarak metal karakterli, LUMO orbitalleri ise karben karbonu karakterlidir. Bu diyagramlara göre kompleks elektron verecekse metal ağırlıklı bir orbitalden (HOMO) verebileceğini, elektron alacaksa karben karbonu karakterli bir orbitale (LUMO) alacağını gösterir. Buna göre Schrock tipi karbenlerin nükleofilik karakterinin metal üzerine lokalize olmuş HOMO orbitali kaynaklı olduğu söylenebilir.

Komplekslerin HOMO ve LUMO orbitallerine metal ve karben karbonunun hangi atomik orbitallerinin daha fazla katkı yaptığı moleküler orbital dalga fonksiyon katsayılarından öngörülebilir. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin öncü orbitallerine en fazla katkı yapan atomik orbitaller ve katkıları Çizelge 4.10 da verildi.

Çizelge 4.10 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin HOMO-LUMO orbitallerine katkı yapan atomik orbitaller (AO) ve katsayıları

Kompleks	Orbital	AO	Katsayı
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$	HOMO	$3d_{xy}(1\text{Mo})$	0.61522
		$4d_{xy}(1\text{Mo})$	0.30143
	LUMO	$3p_z(1\text{Mo})$	0.28861
		$3d_{xz}(1\text{Mo})$	0.22501
		$2p_z(12\text{C})$	0.48049
		$3p_z(12\text{C})$	0.44774
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$	HOMO	$3d_x^2-y^2(1\text{Mo})$	0.32600
		$3d_{xy}(1\text{Mo})$	0.49938
		$4d_{xy}(1\text{Mo})$	0.24610
	LUMO	$3p_z(1\text{Mo})$	0.28287
		$2p_z(12\text{C})$	0.46416
		$3p_z(12\text{C})$	0.42021

Çizelge 4.10 da görüldüğü gibi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin HOMO suna en fazla katkı yapan atomik orbital 1Mo atomunun $3d_{xy}$ ve $4d_{xy}$ orbitalleridir. LUMO ya en fazla katkı 12C atomunun $2p_z$ ve $3p_z$ orbitallerindedir. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinde de HOMO ya en fazla katkı 1Mo atomunun $3d_{xy}$, $3d_x^2-y^2$ ve $4d_{xy}$ orbitallerinden, LUMO ya

en fazla katkı 12C atomunun $2p_z$ ve $3p_z$ orbitallerinden gelmektedir. Bu bulgular HOMO ve LUMO kontur diyagramları ile uyumludur.

4.8 Bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

Kuantum kimyasal hesaplamalar ile moleküllerin elektronik yapıları elde edilir. Bu elektronik yapılardan HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), dipol moment (μ), iyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), enerji boşluğu (ΔE), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ), mutlak elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ_{CP}), elektrofilisite indeksi (ω) ve nükleofilisite indeksi (ε) gibi moleküler özellikler hesaplanabilir. Bu gibi özelliklere elektronik yapı tanımlayıcıları denir. Elektronik yapı tanımlayıcıları moleküler özellikleri öngörmeye yaygın olarak kullanılmaktadır [46,59].

Molekülün HOMO ve LUMO enerjileri Kopmans teoremine göre iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisiyle ilgilidir. HOMO enerjisinin zıt işaretlisine iyonlaşma enerjisi, LUMO nun zıt işaretlisine elektron ilgisi denir. Dipol moment molekülün polaritesinin bir ölçüsüdür. Enerji boşluğu molekülün aktivitesinin ölçüsünü gösterir. Enerji boşluğu düşük olanın HOMO ve LUMO su arasında elektronik geçiş daha kolay olur, daha kolay polarize olur. Kimyasal sertlik moleküllerin enerji boşluğu ile ilgilidir. Enerji boşluğu arttıkça sertlik artar. Sert türler küçük ve polarlanabilirliği düşük, yumuşak türler ise büyük ve polarlanabilirliği yüksek olan türlerdir. Sert asitlerin sert bazlarla, yumuşak asitlerin yumuşak bazlarla daha iyi etkileştiği gibi, sert türler birbirleriyle, yumuşak türler ise birbirleriyle daha çok etkileşir. Mutlak elektronegatiflik (Mulliken elektronegatifliği), türün iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin aritmetik ortalamasıdır. Elektronegatifliği daha büyük olan türler, daha çok elektron alıcılar olarak düşünülebilir. Kimyasal potansiyel, kısmi molar Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanır. Kimyasal potansiyeli düşük olan maddenin diğer maddelere karşı etkinliği düşük olur. Elektrofilisite indeksi alıcı-verici arasındaki maksimum elektron akışı nedeniyle enerji azalışının bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Nükleofilisite indeksi nükleofillğin bir ölçüsü olup, elektrofilisite indeksinin tersidir.

Bu çalışmada $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ /6-31G(d) seviyesinde elde edilmiş optimize yapılardan alınan E_{HOMO} , E_{LUMO} , μ den çıkılarak hesaplanan I, A, ΔE , η , σ , χ , μ_{CP} , ω ve ε moleküler tanımlayıcıları eşitlik [2.21]-[2.29] dan hesaplandı ve Çizelge 4.11 de verildi.

Çizelge 4.11 $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyede hesaplanan bazı elektronik yapı tanımlayıcıları

Tanımlayıcı	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$	$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$
E_{HOMO} (eV)	-5.9441	-5.9237
E_{LUMO} (eV)	-2.5471	-2.5637
μ (D)	3.4109	3.5402
I (eV)	5.9441	5.9237
A (eV)	2.5471	2.5637
ΔE (eV)	3.3970	3.3600
η (eV)	1.6985	1.6800
σ (eV ⁻¹)	0.5887	0.5952
χ (eV)	4.2456	4.2437
μ_{cp} (eV)	-4.2456	-4.2437
ω (eV)	5.3062	5.3598
ε (eV ⁻¹)	0.1884	0.1866

$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ komplekslerinin moleküler ve elektronik yapıları birbirine oldukça benzer olduğundan Çizelge 4.11 de görüldüğü gibi moleküler tanımlayıcılarının değerleri de birbirine yakındır. Yine de iki kompleks arasında kıyaslama yapılabilir. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinden bir CH_2 grubu bakımından daha büyük olduğundan ΔE değeri daha küçük bulunmuştur. ΔE değeri küçük olan türler daha yumuşak olduğundan $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksi daha yumuşaktır. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin elektrofilisite indeksi daha yüksektir. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ molekülünün kimyasal potansiyelinin düşük olması reaktivitesinin düşük olduğunu gösterir. Elektronegativite değerleri baz alındığında $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ molekülünün daha düşük elektronegatifliğe sahip olduğu görülür.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Schrock tipi $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ karben kompleksinin çapraz ve çakışık ve $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin ise anti-çapraz, anti-çakışık, syn-çapraz, syn-çakışık konformerleri üzerine DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde kuantum kimyasal hesapsal çalışmalar yapıldı. Yapılan hesapsal çalışmalardan en kararlı konformerler için yapısal, elektronik ve moleküler özellikler elde edildi. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verildi.

- 1) Konformerlerin her biri için B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde toplam enerji değerleri hesaplandı. Enerji değerlerine göre $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMe}_2)$ kompleksinin en kararlı konformeri çarpık yapıda, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{CMeEt})$ kompleksinin en kararlı konformeri ise syn-çakışık yapıda olduğu bulundu.
- 2) En kararlı konformerler için aynı seviyede elde edilen optimize yapıların moleküler yapı parametrelerinden molibden çevresi kompleks geometrisinin uzamış tetragonal olduğu belirlendi. Bu yapısal bulgu IR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR verileri ile desteklendi.
- 3) DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) seviyesinde komplekslerin elektronik yapılarını elde etmek için yük dağılımları, MEP haritaları ve HOMO-LUMO kontur diyagramları hesaplandı.
- 4) Elde edilen elektronik yüklerden ve MEP haritalarından karben karbonu elektronik yükünün pozitif ve merkezi molibden atomunun negatif yüklü olduğu bulundu.
- 5) Kontur diyagramlarından HOMO nun molibden ve LUMO nun karben karbonu üzerinde lokalize olduğu bulundu. Komplekslerin nükleofilik özelliğinin molibden üzerine lokalize olmuş HOMO dan kaynaklanabileceği tahmin edildi.
- 6) Komplekslerin moleküler özelliklerini tahmin etmek için moleküler tanımlayıcılar olarak HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, enerji boşluğu, sertliği, yumuşaklığı, kimyasal potansiyeli, elektronegativitesi, elektrofilitite indeksi, nükleofilitite indeksi, dipol momenti hesaplandı.
- 7) $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CMe}_2$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{MeEt})$ komplekslerinin moleküler ve elektronik yapıları birbirine oldukça benzer olduğundan moleküler tanımlayıcılarının değerlerinin de birbirine oldukça yakın olduğu bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] **Kaya, C.**, (2011), İnorganik Kimya, Cilt 2, Palme Yayıncılık, Ankara
- [2] **Dorsett, H., White, A.**, Defence Science Technology Organization (DSTO) Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 5108 Australia
- [3] **Foresman, J.B. and Frisch, C.**, (1996) , Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd ed. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA
- [4] **Miessler, G. L., Tarr, D. A., Çev. Ed., Karacan, N., Gürkan, P.**, (2002) , İnorganik Kimya, Palme yayıncılık, Ankara
- [5] **Fischer, E. O., Masbol, A.**, (1964) ,Angew. Chem. Int. Ed. 3, 580.
- [6] **Shriver, D. F., Atkins, P. W., Çev. Ed., Özkar, S., Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y.**, (1991), Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık
- [7] **Schrock, R. R.**, (1974) ,J. Am. Chem. Soc. 96, 6796
- [8] **Montgomery, C. D.**, (2015) , J. Chem. Educ. 92, 1653-1660
- [9] tr.wikipedia.org/wiki/Molibden
- [10] DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu (Molibden).
- [11] www.imoa.info/molybdenum/mining_processing/molybdenum_mining.php
- [12] **Polyak, E.**,(2012), Molybdenum, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Haziran.
- [13] **Fischer, E.**, (1976), Adv. Organomet. Chem. 14, 1
- [14] **Connor, J. A., Mills, O. S.**, (1969),J. Chem. Soc. A 334
- [15] **Fischer, E. O., Masböl, A.**, (1967), Chem. Ber. 100, 2445
- [16] **Casey, C. P., Burghardt, T. J.**, (1973), J. Am. Chem. Soc. 95, 5833
- [17] **Casey, C. P., Burghardt, T. J., Bunnell, C. A., Calabrese, J. C.**, (1977), J. Am. Chem. Soc. 99, 2127
- [18] **Nakatsuji, H., Ushio, J., Han, S., Yonezawa, T.**, (1983), J. Am. Chem. Soc. 105, 426
- [19] **Box, V. G. S.**, (2011), J. Chem. Educ. 88, 898-906
- [20] **Clausen, T. P.**, (2011), J. Chem. Educ. 88, 1007-1009
- [21] **Coleman, W. F.**, (2010), J. Chem. Educ. 87, 457-458
- [22] **Coleman, W. F.**, (2010), J. Chem. Educ. 87, 346
- [23] **Linenberger, K. J., Cole, R. S., Sarkar, S.**, (2011), J. Chem. Educ. 88, 962-965

- [24] **Wang, L.**, (2012), *J. Chem. Educ.* 89, 360-364
- [25] **Clauss, A. D., Nelsen, S. F.**, (2009), *J. Chem. Educ.* 86, 955-957
- [26] **Barrows, S. E., Eberlein, T. H.**, (2004), *J. Chem. Educ.* 81, 1529-1532
- [27] **Esselman, B. J., Hill, N. J.**, (2015), *J. Chem. Educ.* 92, 660-663
- [28] **Skonieczny, S., Staikova, M. G., Dicks, A. P.**, (2010), *Chem. Educator* 15, 55-58
- [29] **Montgomery, C. D.**, (2013), *J. Chem. Educ.* 90, 661-664
- [30] **Montgomery, C. D.**, (2013), *J. Chem. Educ.* 90, 1396-1400
- [31] **Casey C.P.**, (2006), *J. Chem. Educ.* 83, 192-195
- [32] **Grubbs, R.H., Trnka, T.M., Sanford, M.S.**, (2003), *Fundamentals of Molecular Catalysis*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam
- [33] **Dötz, K. H., Stendel, J.**, (2009), *Chem. Rev.* 109, 3227-3274
- [34] **Cater, E. A., Goddard, W. A.**, (1986), *J. Am. Chem. Soc.* 108, 4746
- [35] **Taylor, T. E., Hall, M. B.**, (1984), *J. Am. Chem. Soc.* 106, 1576
- [36] **Schoeller, W. W., Rozhenko, A. J. B., Alijah, A.**, (2001), *Journal of Organometallic Chemistry* 435-443
- [37] **Standard, J. M.**, (2017), *J. Phys. Chem. A* 121, 381-393
- [38] **Jensen, F.**, (2007), *Introduction to Computational Chem.*, Second Ed., Wiley
- [39] **Pople, J. A., Beweridge, D. L.**, (1970), *Approximate MO Theory*, Mcgraw-Hill book company New York, San Francisco, Düsseldorf, London, Mexico
- [40] **Lowe, J. P.**, (1978), *Quantum Chemistry*, Academic Press New York, San Francisco, London
- [41] **Atkins, P., Paula, J. D.**, (2010), *Physical Chemistry* Oxford University Press
- [42] **Orchin, M., Jaffe, H. H.**, (1971), *Symmetry, Orbitals and Spectra (SOS)* Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto
- [43] **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., Caricato, M., 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 Jr. J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., 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, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., (2009), Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc, Wallingford CT**
- [44] **Dennington II R.D., Keith, T.A., Millam, J.M., (2009), GaussView 5.0, Wallingford, CT.**
- [45] **Karakaş, D., Kariper, S. E., (2014), Journal of Molecular Structure 1062, 77-81**
- [46] **Sayin, K., Kariper, S. E., Sayin, T. A., Karakaş, D., (2014), Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 133, 348-356**
- [47] **Guveli, Ş., Ozdemir, N., Demirci, T. B., Ulkuseven, B., Dincer. M., Andac, O., (2010), Polyhedron 29, 2393-2403**
- [48] **Sayin, K., Kurtoglu, N., Kose, M., Karakas, D., Kurtoglu, M., (2016), Journal of Molecular Structure 1119, 413**
- [49] **Pearson, R. G., (1988), Inorg. Chem. 27, 734-740**
- [50] **Rawat, P., Singh, R.N., (2015), Journal of Molecular Structure 1084, 326-339**
- [51] **Parthasarathi, R., Subramanian, V., Royb, D. R., Chattaraj, P. K., (2004), Bioorganic and Medicinal Chemistry 12, 5533-5543**
- [52] **Gozel, A., Kose, M., Karakas, D., Atabey, H., McKee, V., Kurtoglu, M., (2014), Journal of Molecular Structure 1074, 449-456**
- [53] **Jahn, H., Teller, E., (1937), Proc. Roy. Soc. A161-220**
- [54] **Karakas, D., Kaya, C., (2001), Journal of Organometallic Chemistry 640, 37-40**
- [55] **Kaya, C., Karakaş, D., (2010), Moleküler Simetri, Palme Yayıncılık Ankara**
- [56] **Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Çev. Ed., Uyar, T., (1992), Organik Kimya Ankara**
- [57] **Erdik, E., (1998), Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 2. Baskı Gazi Kitabevi**
- [58] **Karakaş, D., Sayın, K., (2013), Indian Journal of Chem. Vol 52A, 480-485**
- [59] **Kariper, S. E., Sayın, K., Karakaş, D., (2014), Hacettepe J. Biol. and Chem. 42 (3), 337-342**



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Hasan ÖZÇİFTÇİ
Doğum Yeri ve Tarihi	Adana, 06.02.1983
Medeni Hali	Evli
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Eğriköprü Mahallesi, 75-24 SK. TOKİ Kardeşler Sitesi C-8 Blok No:9 İç Kapı No:4 Merkez/SİVAS
E-posta Adresi	hasanozciftci@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Abdülkadir Paksoy Lisesi, ADANA, 1997-2000
Lisans	Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2000-2005
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı, 2012-2017