

**AB İNİTİO MOLEKÜLER  
ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE  
CO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> İZOMERLERİNİN  
MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİNİN  
VE TİTREŞİM FREKANSLARININ  
HESAPLANMASI**

**Sultan ERKAN KARİPER  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2013**

AB İNİTİO MOLEKÜLER  
ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE  
CO<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> İZOMERLERİNİN  
MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİNİN  
VE TİTREŞİM FREKANSLARININ  
HESAPLANMASI

Sultan ERKAN KARİPER  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2013

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Cemal KAYA

**Üye:** Doç. Dr. İsmail ÇELİK

**Üye:** Y. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

### ONAY

Yukarıda imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

18/01/2013

### FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## ÖZET

### AB İNİTİO MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİ İLE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ İZOMERLERİNİN MOLEKÜLER YAPI PARAMETRELERİNİN VE TİTREŞİM FREKANSLARININ HESAPLANMASI

Sultan Erkan Kariper

Yüksek Lisans Tezi, Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Duran Karakaş

2012, 71 sayfa

Metal karboniller ve türevleri çoğu organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi ve çoğu tepkimelerde katalizör olarak kullanılır. Bu yüzden yapılarının belirlenmesi kimyada önemli bir yere sahiptir. İnfrared spektroskopisi metal karbonillerin sterokimyasını belirlemek için sıkça kullanılır. Metal karboniller ve türevlerinin yapısı C-O bağ gerilme frekansları, band sayıları ve band şiddetleri ile ilişkilidir. Ancak C-O bağ gerilme modlarının etiketlenmesi önemli bir problemdir. Hesaplamalı kimya bu sorunun çözümünde etkili bir yöntem olmuştur.

Bu çalışmada,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  kompleksinin  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2d}$  simetrlili izomerlerinin gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde optimize geometrileri elde edildi. Optimize geometrilerde bağ uzunlukları ve bağ açıları belirlendi. Toplam enerjileri hesaplandı ve izomerlerin kararlılığı tartışıldı. İzomerlerin C-O bağ gerilme titreşim frekansları hesaplandı ve deneysel titreşim frekansları izomerlere etiketlendi. İzomerlerdeki her bir atomun Mulliken yükleri hesaplandı. Üç izomer için elektronik spektrumlar elde edildi.

Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açılarının deneysel değerler ile uyumlu olduğu bulundu. Toplam enerji değerlerine göre izomerlerin kararlılık sıralamasının  $\text{C}_{2v} < \text{D}_{3d} < \text{D}_{2d}$  şeklinde olduğu belirlendi. Hesaplan frekanslar, deneysel frekans uyumuna ve şiddetlerine göre izomerlere etiketlendi. Mulliken populasyon analizine göre geri bağlanmanın  $\text{C}_{2v} < \text{D}_{3d} < \text{D}_{2d}$  sırasına göre arttığı bulundu. Elde edilen elektronik spektrumların deneysel değerler ile uyum içinde olduğu görüldü. Ayrıca izomerlerin gaz faz ve çözücüde farklı spektrumlar verdiği bulundu.

Anahtar kelimeler: Ab initio yöntemleri, Dikobalt oktakarbonil, Çok çekirdekli metal karboniller, Titreşim frekansları

ABSTRACT

THE CALCULATION OF STRUCTURAL PARAMETERS AND STRETCHING  
FREQUENCIES OF DICOBALT OCTACARBONYL ISOMERS BY USING AB  
INITIO MOLECULAR ORBITAL METHODS

Sultan Erkan Kariper

Master's Thesis, Science Faculty, Inorganic Chemistry Department

Adviser: Yrd. Doç. Dr. Duran Karakaş

2012, 71 page

Metal carbonyls and their derivatives are used as starting material in synthesis of the most organometallic compound and as catalyst the most reactions. Therefore, the determination of the structures of metal carbonyls has an important role in chemistry. Infrared spectroscopy is used frequently to determine of stereochemistry of the metal carbonyls. The structures of metal carbonyls and their derivatives associated with the C-O stretching frequencies, band number and band intensities. But labeling of C-O stretching modes is very important problem. Computational chemistry has been an effective method in solving this problem.

In this study, optimized geometries of isomers with  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  and  $D_{2d}$  symmetries of  $Co_2(CO)_8$  complex were obtained in gas phase, cyclohexane and pentane solvents. Bond lengths and bond angles were determined from optimized geometries. Total energies of isomers were calculated and stabilities of isomers were discussed. CO bond stretching frequencies of isomers were calculated and experimental vibrational frequencies were labeled to isomers. Mulliken charges were calculated for each atom in the isomers. Electronic spectra were obtained for the three isomers.

As a result of these studies, bond lengths and bond angles obtained from calculations were found to be agreement with the experimental values. According to total energy values, the stability ranking of isomers was determined that in the form of  $C_{2v} < D_{3d} < D_{2d}$ . Calculated frequencies were labeled to isomers according to consistent with the experimental frequency and intensities. According to the Mulliken population analysis results, back-bonding increases  $C_{2v} < D_{3d} < D_{2d}$  respectively. Values obtained from the electronic spectra were compatible with the experimental values. In addition, different the spectra were found for three isomers in the gas phase and solvent.

Keywords: Ab initio methods, Dicobalt octacarbonyl, Polinuclear metal carbonyls, Stretching frequencies

## TEŞEKKÜR

Tez boyunca yaptığı katkılardan dolayı Danıőmanım Yrd. Doç. Dr. Duran Karakaş'a,

Çalıőmalarım süresince çeviri ve bilgi konusundan yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans arkadaőım Savaő Kaya'ya,

Üzerimde çok emekleri olan babam Garip Erkan annem Ayőe Erkan ve kardeőim Fatma Erkan'a,

Varlıkları ile yüreğime ışık saçan yeğenlerim Diyar M. Eker, Doğukan E. ve Batıkan E. Erkan'a

Her konuda sabırla yardımcı olan eőim Engin Kariper'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xi
1 GİRİŞ .....	1
1.1 Metal Karboniller .....	1
1.2 Metal Karbonillerin Yapıları .....	1
1.3 18-Elektron Kuralı .....	2
1.4 Metal Karbonillerde Bağlanma .....	6
1.5 Titreşim Spektrumları .....	9
1.6 Karbonil Komplekslerinin Sentezi ve Tepkimeleri .....	11
Doğrudan sentez .....	11
İndirgeyerek karbonilleme .....	12
Termal ya da fotokimyasal tepkimeler .....	12
Tuz metatezi ile sentez .....	13
Metal karbonil katyonları ve karbonilatlar ile sentez .....	13
Karbonil ile yerdeğiştirme tepkimeleri .....	13
İndirgenme tepkimeleri .....	13
Karbonile nükleofilik saldırı tepkimeleri .....	14
Elektrofiller ile tepkimeler .....	14
1.7 Organometalik Katalizörler .....	15
1.8 Fiziksel Özellikleri .....	16
1.9 Toksikoloji .....	18
1.10 Tarihçe .....	18
2 YÖNTEM VE TEKNİKLER .....	20
2.1 Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri .....	21
2.2 Yarı Denel (Semi-Emprical) Yöntemler .....	21
Öz Uyumlu Alan (SCF) Yöntemi .....	21
2.3 Ab İnitio Yöntemleri .....	30



Konfigürasyon Etkileşimi (CI) Yöntemi .....	30
Moller-Plesset Perturbasyon (MP) Teori .....	34
Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) .....	35
Hibrit Fonksiyonelleri .....	37
2.4 Temel Setler .....	38
Minimal temel setler .....	40
Yarılmış (split) değerlik temel setleri .....	40
Polarize temel setler .....	41
Dağınık (diffuse) fonksiyonları içeren temel setler .....	41
Yüksek açısal momentumlu temel setler .....	42
2.5 Çözücü Fazı Hesaplamaları .....	43
2.6 Geometri Optimizasyonu .....	44
2.7 Titreşim Frekansları .....	46
2.8 Mulliken Populasyon Analizi (MPA) .....	48
2.9 Toplam Enerji Hesaplamaları .....	49
3 AMAÇ .....	51
4 BULGULAR VE TARTIŞMA .....	52
4.1 Moleküler Yapı Analizi .....	52
4.2 Yapısal Parametreler .....	53
4.3 Toplam Enerjiler ve Kararlılık .....	57
4.4 Karbonil Gerilme Frekansları ve Etiketleme .....	58
4.5 Atomların Mulliken Yükleri .....	62
4.6 Elektronik Spektrumları .....	63
5 SONUÇ.....	66
6 KAYNAKLAR .....	67
7 ÖZGEÇMİŞ .....	71

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bazı uç ve köprü karbonil komplekslerinin yapıları .....	2
Şekil 1.2 $\pi$ -alıcı ligantların oktahedral kompleksleri için MOED .....	4
Şekil 1.3 Karbonil ligandının moleküler orbital enerji diyagramı .....	7
Şekil 1.4 Metal karbonil bağlanmasında $\sigma$ ve $\pi$ bağının oluşumu .....	8
Şekil 2.1 Çözücü fazı hesaplamalarında SCRF yönteminde kullanılan modeller .....	43
Şekil 2.2 Potansiyel enerji yüzey (PEY) grafiği ve bölgelerin tanımı .....	45
Şekil 2.3 Optimizasyon sonucu bulunan frekanslar ile PEY deki noktanın yorumu ....	46
Şekil 3.1 Dikobalt oktakarbonilin $C_{2v}$ , $D_{3d}$ ve $D_{2d}$ simetrik yapıları .....	51
Şekil 4.1 Dikobalt oktakarbonilin üç izomer yapısının DFT-B3LYP/GEN temel seti ile elde edilen optimize geometrileri .....	52
Şekil 4.2 $C_{2v}$ izomeri için a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları .....	64
Şekil 4.3 $D_{3d}$ izomeri için a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları .....	65
Şekil 4.4 $D_{2d}$ izomeri için a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları .....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Bazı ikili karbonil kompleksleri .....	1
Çizelge 1.2 Bazı ligantların merkezi atoma verdikleri elektron sayıları .....	3
Çizelge 1.3 Karbonil komplekslerinde IR de gözlenmesi beklenen C-O band sayısı .....	10
Çizelge 1.4 Metal karbonillerin bazı fiziksel özellikleri ve C-O bağ gerilme frekansları .....	17
Çizelge 2.1 Bazı gerekli integral tipleri .....	29
Çizelge 2.2 Gaussian 09 programında kullanılan bazı temel setler .....	43
Çizelge 4.1 $C_{2v}$ simetrik yapı için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	53
Çizelge 4.2 $D_{3d}$ için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	55
Çizelge 4.3 $D_{2d}$ için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) .....	56
Çizelge 4.4 Dikobalt oktakarbonil izomerleri için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan toplam elektronik enerjileri (Hartree) ...	57
Çizelge 4.5 $C_{2v}$ , $D_{3d}$ ve $D_{2d}$ simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile gaz fazda hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri (km/mol) ve etiketleme .....	59
Çizelge 4.6 $C_{2v}$ , $D_{3d}$ ve $D_{2d}$ simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile sikloheksan çözeltilisinde hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri (km/mol) ve etiketleme .....	60
Çizelge 4.7 $C_{2v}$ , $D_{3d}$ ve $D_{2d}$ simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile pentan çözeltilisinde hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri (km/mol) ve etiketleme .....	61
Çizelge 4.8 Dikobalt oktakarbonil izomerleri için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile hesaplanan Mulliken yükleri .....	62
Çizelge 4.9 Dikobalt oktakarbonil izomerlerinin DFT-B3LYP/GEN sistemi ile hesaplanan uyarma enerjileri (nm) ve molar soğurma katsayıları(f) .....	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NA	Nötr atom
YB	Yükseltgenme basamağı
CNDO	Diferansiyel örtüşmenin tam ihmali
INDO	Diferansiyel örtüşmenin ara yerde ihmali
PM3	Parametrik metot
SCF	Öz Uyumlu Alan Yöntemi
MM	Moleküler Mekanik
MP	Moller-Plesset Perturbasyon Teori
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teori
MPA	Mulliken Populasyon Analizi
NPA	Natural populasyon analizi
STO	Slater tipi orbitaller
GTO	Gaussian tipi orbitaller
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
LANL2DZ	Los Alamos National Laboratory 2 double $\zeta$
GEN	For general basis
E.n	Erime noktası,( $^{\circ}\text{C}$ )
K.n	Kaynama noktası,( $^{\circ}\text{C}$ )
$E^T$	Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji
$E^J$	Elektron-elektron itme terimi
$E^{XC}$	Elektron-elektron etkileşimlerini içine alan değiş-tokuş enerjisi
$P_{ps}$	Sızma (penetration) integrallerinin toplamı
$\Gamma_{pp}$	Bir merkezli Coulomb itme integrali
$\Gamma_{ps}$	İki merkezli Coulomb itme integralini
$\rho$	Elektron yoğunluğu
$\epsilon$	Dielektirik sabiti
$r_s$	Yoğunluk parametresi
$\zeta$	Spin polarizasyonu
$\sigma_v(i)$	Spin fonksiyonu
H	Hamiltonian İşlemcisi
c	Işık hızı, $3 \times 10^8$ m/s
k	Bağ kuvvet sabiti, SI da N/m, CGS de dyn/cm
$\mu$	İndirgenmiş kütle
v	Bağ titreşim frekansı
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\nabla$	Laplace işlemcisi

# 1.GİRİŞ

## 1.1 Metal Karboniller

CO grubunun ligant olarak yer aldığı geçiş metal komplekslerine metal karboniller ya da karbonil kompleksleri denir. CO hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleks oluşturur ve organometalik kimyada en sık rastlanan bir liganttır. Sadece metal ve karbonilden oluşan komplekslere ikili karbonil kompleksleri denir. İkili karbonil kompleksleri tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki grupta toplanır. Bazı ikili karbonil kompleksleri Çizelge 1.1 de verilmiştir.

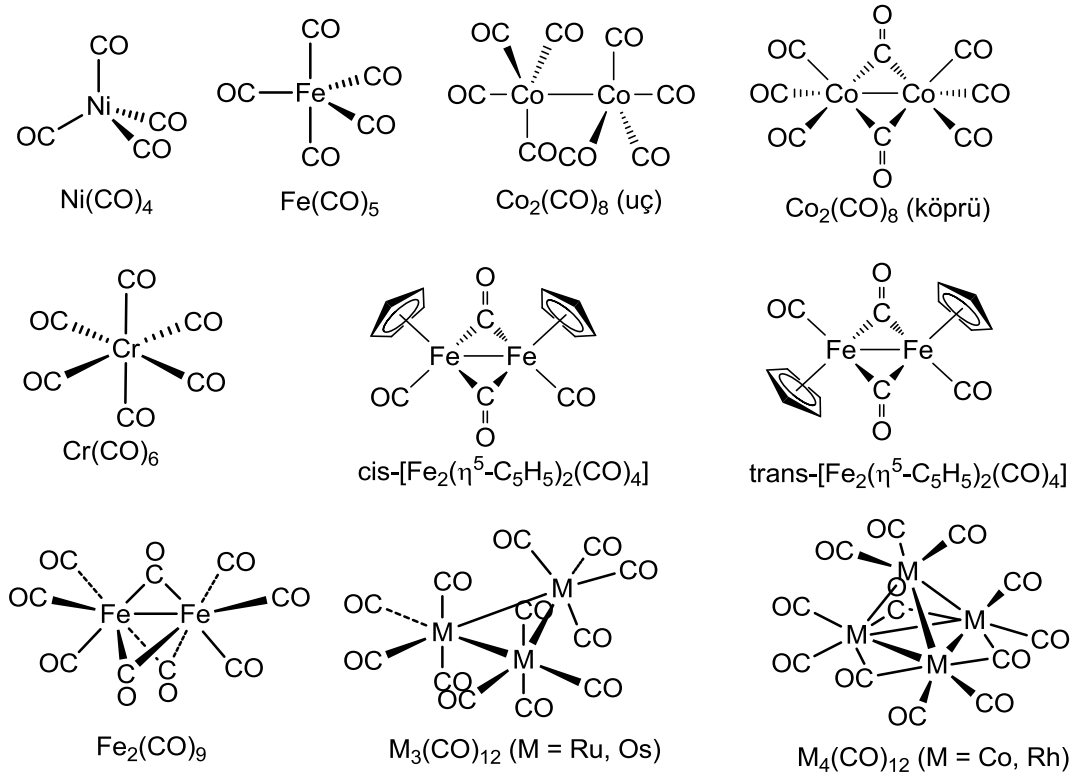
**Çizelge 1.1** Bazı ikili karbonil kompleksleri

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

Karbonilden başka ligantları içeren karbonil kompleksleri de vardır. Bu komplekslere metal karbonil türevleri denir. Bunlara Mo(CO)<sub>5</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Cr(CO)<sub>5</sub>(PPh<sub>3</sub>), Co(CO)<sub>3</sub>(NO), Ir(CO)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gibi kompleksler örnek verilebilir.

## 1.2 Metal Karbonillerin Yapıları

Metal karboniller karbonilin bağlanma şekline göre farklı yapılar oluşturabilirler. Karbonil ligandı tek bir metale bağlanabildiği gibi iki ya da üç metale aynı anda bağlanabilmektedir. Karbonilin tek bir metale bağlı olduğu yapılara uç (terminal) karboniller, birden çok merkezi atoma bağlandığı yapılara ise köprü karboniller denir. Tek çekirdekli karbonil komplekslerinde CO sadece uç bağlanma yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç (terminal) ve/veya köprü bağlanma yapmaktadır [1]. Bazı tek çekirdekli ve çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları Şekil 1.1 de verilmiştir.



**Şekil 1.1** Bazı uç ve köprü karbonil komplekslerinin yapıları

Şekil 1.1 de görüldüğü gibi  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ve  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  tek çekirdekli karbonil kompleksleridir. Bu kompleksler için geometriler sırasıyla tetrahedral, üçgen bipiramidal ve oktahedraldir.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  için uç ve köprü bağlı olmak üzere iki izomerik yapı verilmiştir.  $[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$  kompleksinde iki karbonil uç, iki karbonil köprü bağlanmıştır. Bu kompleksin cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomeri vardır.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  kompleksinde üç köprü karbonil ve her bir demir atomuna bağlı üç uç karbonil bulunmaktadır. Üç ve dört çekirdekli  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$  ve  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$  gibi komplekslerde M-M bağlarının yanı sıra köprü karbonil grupları da bulunabilir.

### 1.3 18-Elektron Kuralı

Etkin atom numarası kuralı olarak da bilinen 18-elektron kuralı, organometalik komplekslerin oluşabilirliğini ve kararlılığını öngörmeye kullanılan bir kuraldır. Kurala göre “ligantlardan aldığı elektronlarla değerlik elektron sayısını 18 e tamamlayan merkezi atomların kompleksleri kararlıdır ve oluşabilir”. Bu kural ile oktet kuralı arasında bir ilişki kurulabilir. Oktet kuralı ile ana elementler değerlik kabuğu olan ns ve np orbitallerini doldurarak kendilerinden sonra gelen soygaz konfigürasyonuna ulaşırlar. Geçiş elementlerinde değerlik kabuğu (n-1)d, ns ve np orbitallerini içerir. Bu

orbitallerin elektron kapasitesi 18 dir. O halde 18-elektron kuralı oktet kuralı gibi, dolu değerlik kabuğuna erişme eğilimine dayanır. Bir ana element olan kalayın  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  şeklindeki bir bileşiği kararsız iken,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  bileşiği kararlıdır. Çünkü ikincisinde kalay, metil gruplarından aldığı elektronlarla değerlik elektron sayısını 8 e çıkarır. Bir organometalik bileşik olan ferrosende  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  demirin değerlik elektron sayısı 18 olduğundan kararlı bir komplekstir.

Merkezi atomun değerlik elektron sayısını belirlemede nötr atom (NA) ya da yükseltgenme basamağı (YB) yöntemleri uygulanır. Nötr atom yöntemi, çoğu komplekslerde merkezi atomunun yükseltgenme basamağının belirlenmesini gerekli kılmadığından, uygulaması daha basittir. Bazı ligantların her iki yonteme göre verdikleri elektron sayıları Çizelge 1.2 de verilmiştir.

**Çizelge 1.2** Bazı ligantların merkezi atoma verdikleri elektron sayıları

Ligant	Bağlanma şekli	Verdiği elektron sayısı	
		NA	YB
CO (karbonil)	$\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ (uç)	2	2
	$\text{M}-\text{CO}-\text{M}$ (köprü)	1	1
NO (nitrosil)	$\text{M}-\text{N}\equiv\text{O}$ (doğrusal)	3 (NO)	2(NO <sup>+</sup> )
	$\text{M}-\text{N}=\text{O}$ (açısal)	1 (NO)	2(NO <sup>-</sup> )
CR <sub>2</sub> (karben)	$\text{M}=\text{CR}_2$	2	2
CR (karbin)	$\text{M}\equiv\text{C}-\text{R}$	3	2
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> R, CH=CR <sub>2</sub>	$\text{M}-\text{X}$	1 (X)	2 (X <sup>-</sup> )
Cl, OH	$\text{M}-\text{X}$ (uç)	1 (X)	2 (X <sup>-</sup> )
	$\text{M}-\text{X}-\text{M}$ (köprü)	1	1
H, Br, I, OR	$\text{M}-\text{X}$	1 (X)	2 (X <sup>-</sup> )
CN	$\text{M}-\text{CN}$	1 (CN)	2 (CN <sup>-</sup> )
H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , PR <sub>3</sub>	$\text{M}-\text{X}$	2	2

18-elektron kuralının uygulanmasında ilk önce nötr atom ya da yükseltgenme basamağı yöntemlerinden biri seçilir. Seçilen yonteme göre ligantların yükleri ve merkezi atomun yükseltgenme basamağı belirlenir. Daha sonra merkezi atomun değerlik elektron sayısı ile ligantların verdikleri elektronlar toplanır. Örneğin

CIMn(CO)<sub>5</sub> ve Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> komplekslerinde merkezi atomların değerlik elektron sayısının bulunmasında iki yöntemin uygulanması şu şekildedir.

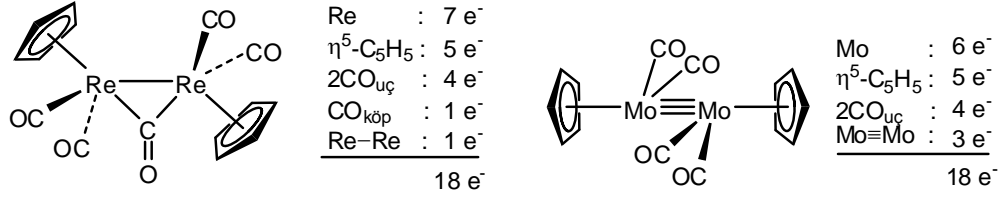
$$\text{CIMn(CO)}_5 \text{ için NA, } n_e = 7e(\text{Mn}^0) + 1e(\text{Cl}) + 5 \times 2e(\text{CO}) = 18e$$

$$\text{CIMn(CO)}_5 \text{ için YB, } n_e = 6e(\text{Mn}^+) + 2e(\text{Cl}^-) + 5 \times 2e(\text{CO}) = 18e$$

$$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \text{ için NA, } n_e = 8e(\text{Fe}^0) + 2 \times 5e(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) = 18e$$

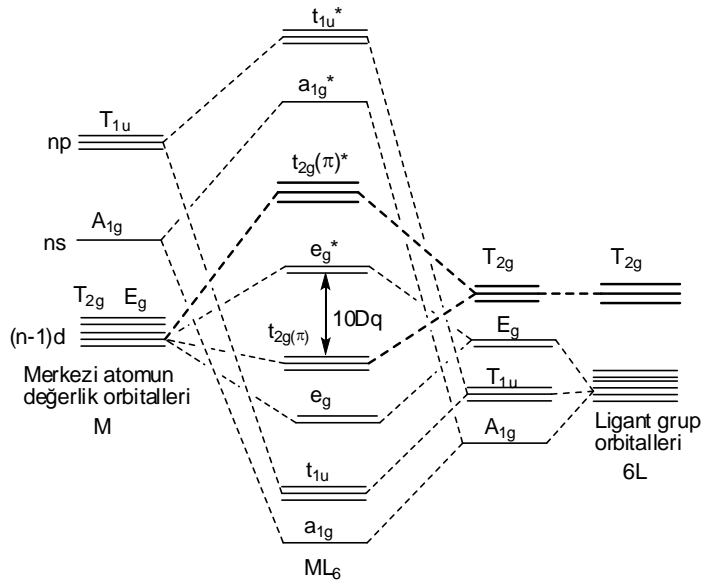
$$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \text{ için YB, } n_e = 6e(\text{Fe}^{2+}) + 2 \times 6e(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-) = 18e$$

Metal-metal bağı ve köprü karbonil içeren iki karbonil kompleksinde nötr atom (NA) yöntemine göre elektron sayımı aşağıda görülmektedir.



Şekildeki verilerden görüleceği gibi merkezi atomun 18-elektron kuralına uyması, köprü karbonil sayısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu, 18-elektron kuralı ile köprü karbonil sayısının belirlenebileceğini gösterir.

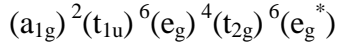
18-elektron kuralına uyan komplekslerin neden kararlı oldukları moleküler orbital kuramı ile açıklanabilir. π alıcı oktahedral komplekslerin moleküler orbital enerji diyagramı (MOED) Şekil 1.2 de verilmiştir.



Şekil 1.2 π-alıcı ligantların oktahedral kompleksleri için MOED



Merkezi atomun değerlik elektronları ile ligantların verdikleri elektronlar MOED na yerleştirildiğinde

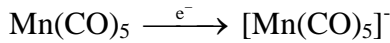
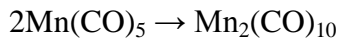
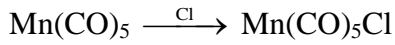


konfigürasyonu elde edilir. Organometalik ligantlar  $\pi$ -alıcı ligantlar olduklarından,  $t_{2g}$   $\pi$  karakterli bağ moleküler orbitaldir. M–L bağlantısının bağ derecesi

$$BD=[(18-0)/2]/6 = 1.5$$

bulunur. Elektron sayısının 18 den az ya da fazla olması bağ derecesini azaltır. O halde en kararlı kompleks, merkezi atomunun değerlik elektron sayısı 18 olan komplekstir.

Mn ve Co gibi değerlik elektron sayısı tek sayı olan elementlerin nötr karbonil kompleksleri 18-elektron kuralına uymadıklarından kararsızdır. Örneğin,  $Mn(CO)_5$  ve  $Co(CO)_4$  te merkezi atom çevresinde 17 elektron bulunur. Böyle yapılar H ve Cl gibi tek elektron vericiler ile birleşerek, elektron alarak ya da dimerleşerek kararlı hale geçer.  $Mn(CO)_5$  için olası tepkimeler aşağıda görülmektedir. Oluşan her üç kompleks 18-elektron kuralına uyar.



Bu kural nötral, anyonik ve kationik karbonil karbonil komplekslerine uygulanabilir. Örneğin  $Ti(CO)_7$  kompleksinin elektron sayımı şöyledir:

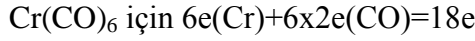
$$4e(Ti)+7 \times 2e(CO)=18e$$

Beş değerlik elektronuna sahip olan V. grup elementlerinin oluşturacağı komplekslerin 18- elektron kuralına uymadığı görülür. Bu kurala uymak için dimer yapı oluşur. Örneğin  $V(CO)_6$  ve  $V_2(CO)_{12}$  komplekslerinin elektron sayımı şöyledir:

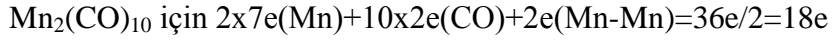
$$V(CO)_6 \text{ için } 5e(V)+6 \times 2e(CO)=17e$$

$$V_2(CO)_{12} \text{ için } 2 \times 5e(V)+12 \times 2e(CO)+2e(V-V)=36e$$

$V_2(CO)_{12}$  deki her bir vanadyum çevresindeki elektron sayısı  $36/2=18e$  olur. Sonuçta dimer oluşturarak 18-elektron kuralına uyar. Altı değerlik elektronuna sahip olan VI. grup elementleri 18-elektron kuralına göre  $Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$  ve  $W(CO)_6$  gibi kompleksleri oluşturarak iki elektron veren altı CO ligandı ile metal karboniller oluşturur.



VII. grup elementleri yedi değerlik elektrona sahip oldukları için  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$  ve  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  gibi karbonil dimeri oluşturarak 18-elektron kuralına uyarlar.



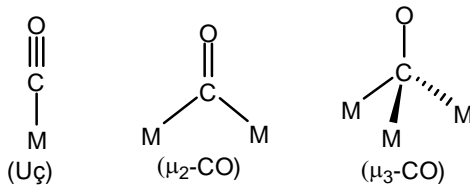
Sekiz değerlik elektronu olan VIII. grup elementleri  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  ve  $\text{Os}(\text{CO})_5$  gibi metal karboniller oluşturarak 18 elektron kuralına uyarlar. VIII. grubun ağır üyeleri olan rutenyum ve osmiyumun  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  ve  $\text{Os}(\text{CO})_5$  kompleksleri kararsız olduklarından  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ve  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  gibi çok çekirdekli karbonilleri oluşturma eğilimindedirler. Dokuz değerlik elektronu olan IX. grup elementlerinin  $\text{M}_2(\text{CO})_8$  tipinde metal karbonil dimerleri oluşturması beklenir. Gerçekte bu oktakarbonillerin sadece kobalt türevleri kararlıdır fakat tetramerlerine de çok sık rastlanır. Örneğin  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , ve  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  kompleksleri 18-elektron kuralına uyar. Yine aynı şekilde X. grup elementler ise  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  gibi on değerlik elektrona sahip olduklarından geri kalan sekiz elektronu iki elektron veren dört CO ligandı ile kompleks oluşturarak tamamlar.

Anyonik metal karboniller karbonilatlar olarak adlandırılır. Yükü -2 olan anyonlar dianyolar, yükü -1 olanlar ise monoanyonlar olarak belirtilir. IV. grup elementler  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  gibi dianyonları [2] V. grup elementler  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  gibi monoanyonları oluşturarak 18-elektron kuralına uyarlar. VII. grup elementlerde  $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$  (M=Mn, Tc, Re) beş koordinasyonlu monoanyonları ile 18-elektron kuralına uyar. Aynı şekilde VIII. grup elementler  $[\text{M}(\text{CO})_4]^{2-}$  (M=Fe, Ru, Os) gibi dianyonları, IX. grup elementler ise  $[\text{M}(\text{CO})_4]^-$  gibi monoanyonları ile 4 CO ligandı ile 18-elektron kuralına uyar.

VII. grup elementler  $[\text{M}(\text{CO})_6]^+$  (M=Mn, Tc, Re) gibi monokatyonları oluşturarak, VIII. grup elementler ise  $[\text{M}(\text{CO})_6]^{2+}$  (M=Fe, Ru, Os) [3] gibi dikatyonları oluşturarak 18-elektron kuralına uyarlar.

#### 1.4 Metal Karbonillerde Bağlanma

Karbonil ligandı geçiş metaline uç ve köprü bağlanma olmak üzere çoğunlukla iki şekilde bağlanır. Köprü bağlanan CO iki ya da üç geçiş metaline bağlanır. Aşağıdaki ilk bağlanmada C-O bağlantısının bağ derecesi 3, ikincisinde 2, üçüncüsünde ise 1 dir.



Bağ derecesi arttıkça bağ kuvvet sabiti artar. Bir bağın kuvvet sabiti infrared (IR) ya da Raman (R) spektroskopisi verilerinden bulunur. Bu spektroskopik yöntemlerle bağ titreşim frekansları ölçülür. Bağ titreşim frekansı

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

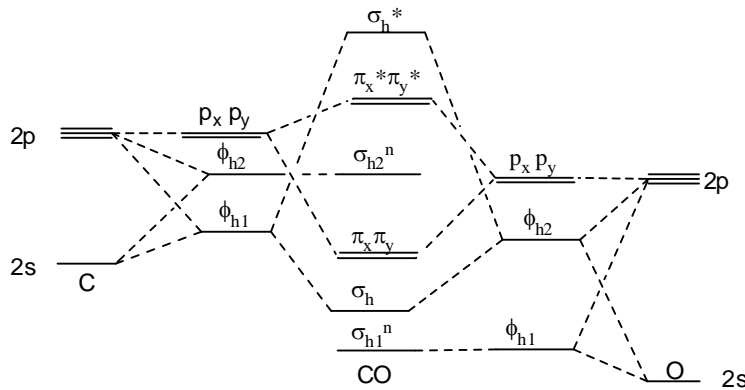
bağıntısı ile verilir. Titreşim (infrared ve Raman) spektroskopisinde frekans çoğunlukla dalga sayısı birimi ile ifade edilir. Burada c ışık hızı, k bağ kuvvet sabiti ve  $\mu$  indirgenmiş kütedir. Bağ kuvvet sabitinin birimi SI da N/m, CGS de dyn/cm dir. Genellikle bağ kuvvet sabiti için mdyn/A<sup>o</sup> birimi kullanılır ve 1 mdyn/A<sup>o</sup>=10<sup>2</sup> N/m dir. İndirgenmiş kütle bağıntısı şu şekildedir.

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

Burada M<sub>1</sub> ve M<sub>2</sub> bağlı elementlerin atom kütleleri ve N Avogadro sayısıdır. Bağ derecesi ile bağ gerilme frekansı arttığından,  $\nu_{\mu_3\text{-CO}} < \nu_{\mu_2\text{-CO}} < \nu_{\text{u}\ddot{\text{C}}\text{-CO}}$  yazılabilir. Karbonilin bağlanma türüne göre infrared spektrumlarında gözlenen frekanslar şöyledir [4].

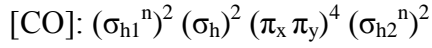
CO bağlanma türü	U $\ddot{\text{C}}$ -CO	$\mu_2$ -CO	$\mu_3$ -CO
Frekans (cm <sup>-1</sup> )	1850-2120	1700-1860	1600-1700

U $\ddot{\text{C}}$  bağlanmayı açıklamak için CO molekülünün moleküler orbital enerji diyagramını (MOED) vermekte fayda vardır. CO için MOED Şekil 1.3 te verilmiştir [5].

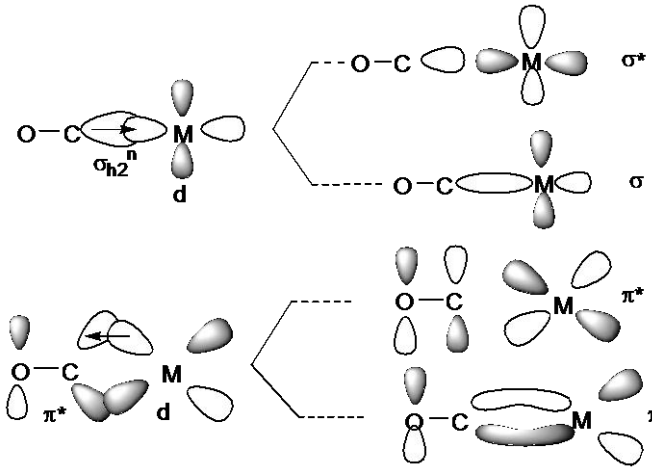


Şekil 1.3 Karbonil ligandının moleküler orbital enerji diyagramı

Şekil 1.4 te verilen enerji diyagramına göre CO nun elektron konfigürasyonu şu şekildedir.

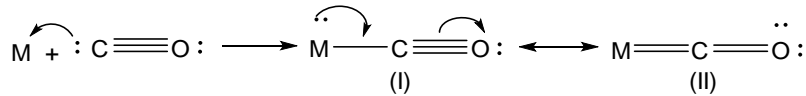


Konfigürasyonda  $\sigma_{h2}^n$  orbitali, karbon atomunun sp hibrid orbitalidir. CO nun  $\sigma$  vericiliği bu orbitalden kaynaklanır.  $\sigma_{h2}^n$  orbitali ile geçiş metalinin boş d orbitalinin etkileşmesiyle bir bağ ve bir karşı bağ moleküler orbital oluşur.  $\sigma_{h2}^n$  deki elektron çifti bağ moleküler orbitale girer. Bu moleküler orbital  $\sigma$  moleküler orbital olduğundan metal-CO bağlantısında bir  $\sigma$  bağı oluşur. CO molekülü boş  $\pi^*$  moleküler orbitaline merkezi atomdan elektron alarak geri bağlanma yapar. Bu bağlanma ile metal-CO bağı  $\pi$  karakteri kazanır. Bu iki bağlanma sinerjik etki yaratır. Diğer bir anlatımla birbirini karşılıklı olarak kuvvetlendirir. Metal-CO bağlanmasında  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı oluşumu Şekil 1.4 te verilmiştir.



**Şekil 1.4 Metal karbonil bağlanmasında  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı oluşumu**

Karbonilin uç bağlanması rezonans yöntemi ile aşağıdaki şekilde gösterilir [4].



Rezonans yöntemine göre metal-karbonil bağlanması, (I) ve (II) yapılarının kararlılıkları ölçüsünde katkıda bulunduğu bir melez yapıya tekabül eder. Diğer bir ifade ile M-C bağlantısının bağ derecesi 1 ile 2, C-O bağlantısının bağ derecesi ise 2 ile 3 arasındadır. (I) yapısından (II) yapısına geçiş geri bağlanma olarak bilinir. O halde geri bağlanma M-C bağı kuvvetlendirirken, C-O bağı zayıflatır. Bunun sonucu olarak C-O bağ frekansı düşer. Serbest CO molekülünün titreşim frekansı  $2143 \text{ cm}^{-1}$  dir. Bu frekanstan daha düşük bir değer geri bağlanmanın olduğunu gösterir. Örneğin  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  kompleksinde CO gerilme frekansı  $1858 \text{ cm}^{-1}$  dir. Bu değer komplekste önemli ölçüde geri bağlanmanın olduğunu gösterir. Merkezi atom pozitifleştikçe CO ya

elektron verme eğilimi azalacağından geri bağlanma daha az olur ve C-O gerilme frekansı artar. Aşağıdaki seride C-O gerilme frekansının soldan sağa doğru artması bu öngörüğü doğrulamaktadır. Çünkü merkezi atom giderek pozitifleşmektedir.



$\text{PX}_3$  ligandı da CO gibi  $\pi$  alıcı bir liganttır. Bir karbonil kompleksinde  $\text{PX}_3$  ün bulunması CO nun gerilme frekansını etkiler. X in elektronegatifliği arttıkça  $\text{PX}_3$  ün geri bağlanması artar ve merkezi atomdan daha fazla elektron çeker. Bu, CO nun geri bağlanmasını azalttığından CO nun titreşim frekansı artar. Örneğin  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$  ve  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)$  komplekslerinde C-O titreşim frekansları sırasıyla, 2110 ve 2103  $\text{cm}^{-1}$  dir. İlk komplekste titreşim frekansının yüksek oluşu, florun klordan daha elektronegatif olmasından ileri gelmektedir.

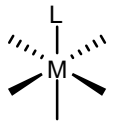
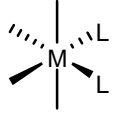
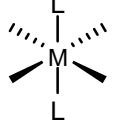
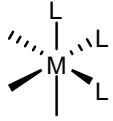
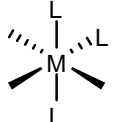
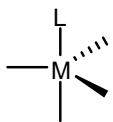
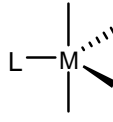
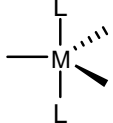
### 1.5 Titreşim Spektrumları

Metal karbonillerin özelliklerinin belirlenmesinde en önemli teknik IR spektroskopisidir [6]. Bir metal karbonil kompleksinin titreşim modlarının sayısı grup teorisi ile tespit edilebilir. Elektriksel dipolleri sıfırdan farklı olan titreşim modları IR spektrumunda band verebilir. Dolayısıyla gözlenebilecek IR geçişlerini sayısı tahmin edilebilir [7-9]. Örneğin  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gibi oktahedral komplekslerin karbonil gerilme titreşimlerinin simetri türleri  $a_{1g}$ ,  $e_g$ , ve  $t_{1u}$  dur. Bu simetri türlerinden sadece  $t_{1u}$  modu IR aktiftir. Bu yüzden oktahedral metal karbonillerin IR spektrumunda sadece bir tane C-O gerilme bandı gözlenir. Düşük simetrik komplekslerin spektrumu daha karmaşıktır. Örneğin  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  un IR spektrumunda 2082, 2019, 1829  $\text{cm}^{-1}$  de CO bandları gözlenir. Karbonil komplekslerinin titreşim spektrumunda gözlenen karbonil gerilme bantlarının sayısından komplekslerin stereokimyası ve izomerleri hakkında önemli ipuçları elde edilmektedir. Bunun için C-O ayırmalı kuvvet alanları yöntemi uygulanır. Bu yöntemde her karbonil bir vektörel nicelik olarak gösterilir. Bu vektörel niceliğe molekülün simetri işlemleri uygulanarak indirgenebilir gösterim bulunur ve indirgenir. Elde edilen titreşimlerin IR ve R aktifliklerinden beklenen band sayıları önerilir.

Örneğin  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  formülüne sahip komplekslerde cis ve trans olmak üzere iki geometrik izomer vardır. cis izomer  $\text{C}_{2v}$ , trans izomer ise  $\text{D}_{4h}$  nokta grubundadır. C-O ayırmalı kuvvet alanları yöntemine göre cis izomerin C-O bağ gerilme titreşimlerinin simetri türleri  $2A_1 + B_1 + B_2$  olarak, trans izomerin C-O bağ gerilme titreşimlerinin simetri türleri ise  $A_{1g} + B_{1g} + E_u$  olarak bulunur. cis izomerin hem  $A_1$ , hem  $B_1$  hem de  $B_2$

simetri türlerine karşılık gelen bağ gerilme titreşimleri IR aktiftir. Çünkü  $C_{2v}$  karakter tablosunda bu simetri türlerinin karşısında x, y ve z koordinatlarından en az biri vardır.  $D_{4h}$  nokta grubundaki trans izomerin ise sadece  $E_u$  simetrisine ait olan titreşim modu IR aktif, diğerleri IR inaktiftir. Bu veriler  $M(CO)_4L_2$  formülüne sahip bir kompleksin infrared spektrumunda dört CO gerilme bandı gözlenmiş ise yapının cis olduğunu, bir CO gerilme bandı gözlenmiş ise yapının trans olduğunu gösterir. Bazı metal karbonillerin yapıları ve IR de gözlenmesi beklenen band sayıları arasındaki ilişki Çizelge 1.3 de verilmiştir [4].

**Çizelge 1.3** Karbonil komplekslerinde IR de gözlenmesi beklenen CO band sayısı

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

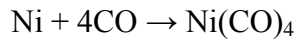
Metal karbonillerin belirlenmesinde önemli tekniklerden biri de karbon-13 nükleer magnetik (<sup>13</sup>C-NMR) spektroskopisidir. İnfrared ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleri iki farklı zaman aralığında yapısal bilgiler sağlar. C-O gerilme titreşimleri molekül içi süreçlere kıyasla daha hızlıdır. NMR geçişleri zaman ortalamalı olarak yapılar üzerinde bilgi sağlarken IR anlıktır. IR spektroskopisi ile dikobalt oktakarbonilin farklı zaman ölçeklerinde araştırılmasında, tek bir bileşik için beklenenden çok daha fazla C-O gerilme bantları oluşur. Bu durum izomerlerinin varlığını yansıtır. Aynı maddenin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu 204 ppm de kimyasal kayma ile tek bir sinyal verir. Bu durum izomerlerin hızlı bir şekilde birbirine dönüştüğünü gösterir. Demir pentakarbonil Berry sözde dönüşümüne göre aksiyel ve ekvatoriyel CO ligandlarının hızlı değişimden dolayı tek bir <sup>13</sup>C-NMR sinyali sergiler.

NMR tekniğinin duyarlılığını artırmak için kompleksler <sup>13</sup>CO açısından zenginleştirilir. Uç bağlı ligantlar için kimyasal kaymanın tipik aralığı 150-200 ppm dir. Köprü ligandlar ise 230-280 ppm aralığında absorplama yaparlar [10]. Merkezi atomun atom numarası arttıkça <sup>13</sup>C sinyalleri kuvvetli alana doğru kayar. NMR spektroskopisi kompleks dinamiğinin deneysel olarak belirlenmesinde kullanılabilir [11].

## 1.6 Karbonil Komplekslerinin Sentezi ve Tepkimeleri

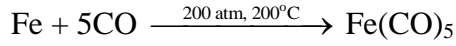
Metal karbonillerin sentezi organometalik araştırmaların konusudur. Mond ve Hieber'in çalışmalarından bu yana, tek ve çok çekirdekli metal karbonillerin hazırlanması için birçok yöntem geliştirildi [12]. En çok kullanılan bazı sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

**Doğrudan sentez:** Geçiş metali CO ile doğrudan tepkimeye sokulur. Doğrudan sentez en kolay nikel ile gerçekleşir. Çünkü nikel CO ile oda sıcaklığında ve 1 atm de tepkime verir.

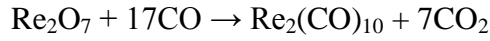


Ni(CO)<sub>4</sub> uçucu ve zehirli bir sıvıdır. Yüksek sıcaklıkta geri yöndeki tepkime gerçekleşir. İleri ve geri yöndeki tepkimelerin bir arada uygulanmasıyla saf nikel elde edilir. Bu tepkime ilk defa Mond tarafından gerçekleştirildi ve saf nikel elde edilmesinde kullanıldı. Benzer bir işlemle son derece saf metal toz olan demirpentakarbonil, demir ve karbonilin 200 atm basınçta 200 dereceye ısıtılmasıyla hazırlanmıştır. Ayrıca demirpentakarbonil diyetsel tamamlayıcı pigmentlerin hazırlanmasında [13], hayalet uçak teknolojisinde, radar-absorbsiyon materyallerin

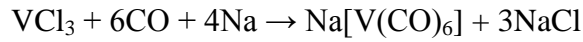
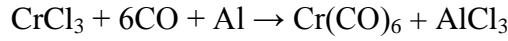
üretiminde [14] ve termal püskürtmede kullanılır. Demir metalinin CO ile tepkimeye girmesi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir.



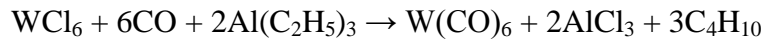
**İndirgeyerek karbonilleme:** Geçiş metal bileşiği, CO ile ya da CO ile birlikte uygun bir indirgen ile tepkimeye sokulur. Çoğu metal karboniller bu yolla sentezlenir. Bazı metal karbonillerin indirgenmesinde indirgen madde olarak CO kullanılır. Bu yolla ilk kez Hieber ve Fuchs direnyumheptaoksitten direnyumdekakarbonil hazırlamıştır [15].



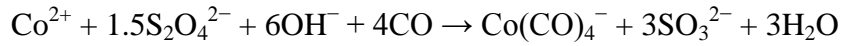
Bazı metal karboniller yüksek basınçta bulunan karbonmonoksit ile metal halojenürün indirgenmesinden hazırlanır.



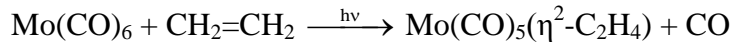
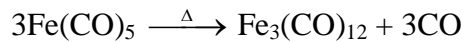
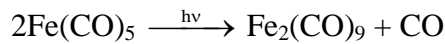
İndirgen madde olarak bakır, aliminyum, hidrojen, trietilaliminyum gibi maddeler kullanılabilir [16].



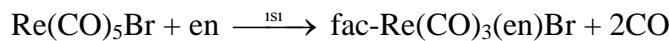
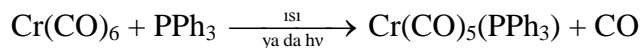
Karbonmonooksit varlığında, kobalt tuzları tetrakarbonilkobalt(-1) anyonuna dönüşür [11].



**Termal ya da fotokimyasal tepkimeler:** Bu yöntemde bir karbonil kompleksinden bir diğer karbonil kompleksi sentezlenir.



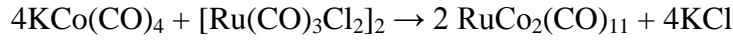
Karbonil komplekslerinin en yaygın tepkimeleri, CO ligandının ayrılmasına dayanır. Isı ya da UV ışınlarıyla başlatılan tepkimede CO nun ayrılması ile 16-elektronlu bir ara ürün oluşur. Bu ara ürün ortamda bulunan bir diğer ligant ile 18-elektronlu kararlı bir kompleks verir.





Bu yolla birçok karbonil kompleksi sentezlenmiştir.

**Tuz metatezi ile sentez:**  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  ile  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  nin metatez tepkimesi metal karbonillerin oluşmasını sağlar [17].

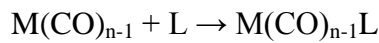


**Metal karbonil katyonları ve karbonilatlar ile sentez:** İyonik karbonil komplekslerinin sentezi nötral komplekslerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile mümkündür.

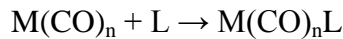


Metal karboniller diğer organometalik komplekslerin sentezi için önemlidir. Başlıca tepkimeler diğer ligantlarla karbonilin yer değiştirmesi, merkezi metal atom ve karbonil ligandının yükseltgenme ya da indirgenme tepkimeleridir.

**Karbonil ile yerdeğiştirme tepkimeleri:** CO ligandının yerdeğiştirmesi verici ligantlar ile termal ya da fotokimyasal olarak gerçekleşebilir. CO ile yer değiştirebilen çok sayıda ligand vardır. Bunlara fosfinler, siyanür, verici atomu azot olanlar ve hatta eterler, özellikle de şelat oluşturan ligandlar örnek verilebilir. 18-elektronlu komplekslerin yer değiştirmesi bir ayrışma mekanizmasıyla devam eder. Bunun sonucunda 16-elektronlu bir ara ürün oluşur. Ayrışmalı mekanizma şöyledir.

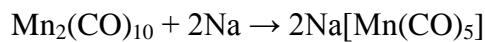


Nikeltetrakarbonil için ayrışma enerjisi 105 kJ/mol iken kromheksakarbonil için 155 kJ/mol dür [2]. Nadiren rastlanan 17-elektronlu komplekslerdeki yer değiştirme, 19-elektronlu bir ara ürün içeren birleşmeli mekanizmayla ilerler.

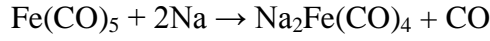


18-elektronlu komplekslerdeki yer değiştirme hızı, yükseltgen miktarıyla, elektron transfer yoluyla katalizlenir [18].

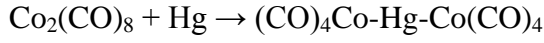
**İndirgenme tepkimeleri:** Metal karboniller karbonilmetalat anyonlarını vermek için metalik sodyum veya sodyum amalgam gibi indirgen maddeler ile tepkimeye girer.



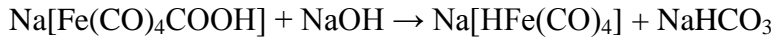
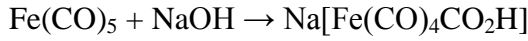
Demirpentakarbonilden CO nun bir tanesinin ayrılmasıyla tetrakarbonilferrat oluşur.



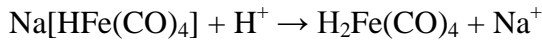
Cıva bazı çok çekirdekli metal karbonillerin metal-metal bağlarının arasına girebilir.



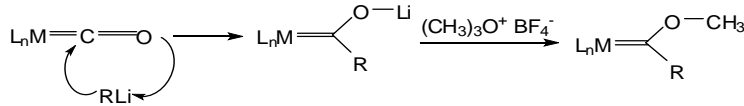
**Karbonile nükleofilik saldırı tepkimeleri:** CO ligandı nükleofiller tarafından saldırıya duyarlıdır. Örneğin trimetilaminoksit ve bistrimetilsililamit sırayla CO ligandını  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CN}^-$  ye çevirir. Hidroksit iyonu metalkarboksilik asit oluşturmak üzere CO ligandına atak yapar. Bu tepkimeyi  $\text{CO}_2$  nin serbest bırakılması ve metal hidrürün veya karbonil metalatın oluşması takip eder. Bu nükleofilik katılma tepkimesinin en iyi bilinen örneği demirpentakarbonilin hidridotetrakarbonil anyonuna dönüşümüdür.



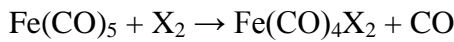
Hidridoanyonun protonlanması nötral demirtetrakarbonilhidrürü verir.



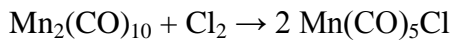
Organolityum reaktifler metal karbonillere açılmetal karbonil anyonlarıyla katılır. Anyonların o-alkillenmesi Meerwein tuzları ile güçlü Fischer karbenleri ile gerçekleşir.



**Elektrofiller ile tepkimeler:** Düşük yükseltgenme basamaklarında olmalarına rağmen metal karboniller çoğu elektrofillere karşı reaktif değildir. Örneğin metal karboniller alkilleyici maddelerin, yumuşak asitlerin, yumuşak oksitleyici maddelerin atağına karşı direnç gösterirler. Çoğu metal karboniller halojenler ile tepkime verirler. Örneğin demirpentakarbonil demir karbonil tuzu oluşturur.



Metal-metal bağları halojenler tarafından kırılır.

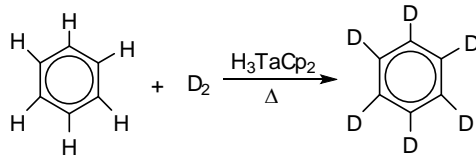


## 1.7 Organometalik Katalizörler

Birçok organometalik bileşik sanayide ticari önemi olan tepkimeler için katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle ticari önemi olan tepkimeler için katalizör geliştirilmesinde organometalik tepkimeler oldukça önemli bir yer tutar. Kendisi tepkimeden bir değişime uğramadan çıkan, ancak tepkime için daha düşük bir aktifleşme enerjisi sağlayarak tepkimeyi hızlandıran maddelere *katalizör*, katalizörle yürütülen tepkimelere de *kataliz* tepkimeleri denir.

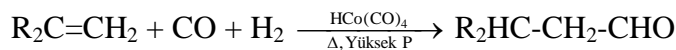
Katalizörler *homojen katalizörler* ve *heterojen katalizörler* olmak üzere iki sınıfta incelenir. Homojen katalizörler tepkime ortamında çözünen ve tepkimedeki kimyasallarla aynı fazda bulunan maddelerdir. Heterojen katalizörler ise tepkimeye giren maddelerle aynı fazda olmayan yüzeylerinde katalitik aktif uçlar bulunan ve yalnızca yüzeyleri temas eden katı maddelerdir. Burada homojen katalizör olarak kullanılan organometalik bileşiklere örnekler verilecek ve kataliz tepkimeleri üzerinde durulacaktır.

Homojen katalizörlere ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, HCo(CO)<sub>4</sub>, HRh(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> karben ve karbin kompleksleri örnek verilebilir. Bu bileşiklerden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub>, NMR çözücüsü olan perđöterobenzen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) elde edilmesinde katalizör olarak kullanılır.



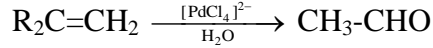
D<sub>2</sub> gazı yüksek sıcaklıkta ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub> bileşiğinin benzendeki çözeltisinden geçirilirse benzendeki hidrojen atomları yavaş yavaş döteryum atomları ile yer değiştirir. Tepkime sonunda ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TaH<sub>3</sub> katalizörü geri kazanılır. Bu işleme katalitik döteryumlama denir.

Uç alkenlerin başka organik moleküllere dönüştürülmesinde HCo(CO)<sub>4</sub> kompleksi katalizör olarak kullanılır. Örneğın bir uç alkenden bir aldehit elde edilmesi ya da bir okso işlemi şöyledir.

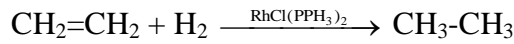


Buradaki okso işlemine hidroformilleme de denir. Hidroformilleme işleminin mekanizması oldukça karmaşıktır. Her basamak bir organometalik tepkimedir.

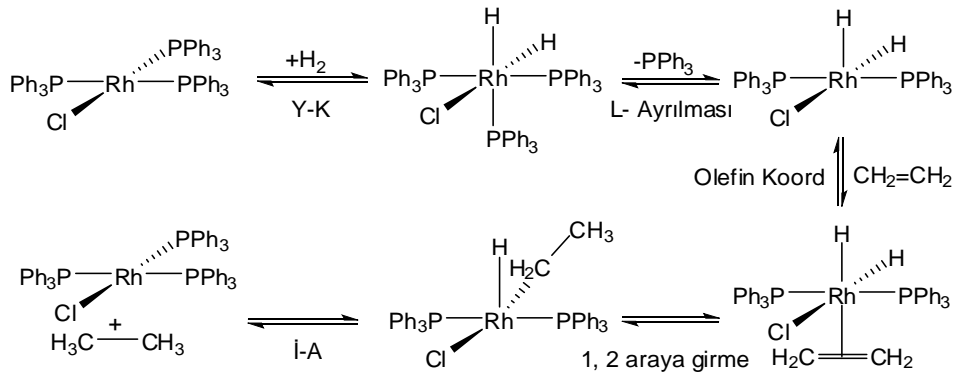
Wacker veya Smidt işleminde  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  katalizörlüğünde etilenden asetaldehit elde etme yöntemidir. Bu işlem için önerilen mekanizma oldukça karmaşık olup pek çok araştırmaya konu olmuştur.



$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  bileşiği Wilkinson katalizörü olarak bilinir ve Vaska katalizörü olarak bilinen  $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  bileşiğinin tepkimelerine benzer tepkimeler verir. Wilkinson katalizörü çok çeşitli katalitik ve katalitik olmayan tepkimelere katılır. Büyük hacimli  $\text{PPh}_3$  ligantları seçici kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Örneğin rodyumun koordinasyonunu sınırlayarak sterik engeli az olan alkenlerin bağlanmasını sağlar. Wilkinson katalizörü ile alkenlerin hidrojenlenmesine ait bir örnek şöyledir [19].



Bu tepkimenin aşağıdaki ara basamaklar üzerinden gerçekleştiği önerilmiştir.



### 1.8 Fiziksel özellikleri

Çoğu tek çekirdekli karbonil kompleksleri yanıcı ve zehirli olan renksiz ya da uçucu mat sarı, uçucu sıvılar ya da katılardır [20]. Kararlı ve 17-elektronlu metal bir karbonil olan vanadyum heksakarbonil mavi siyah bir katıdır [21]. İki çekirdekli ya da çok çekirdekli metal karboniller daha koyu renkli olma eğilimindedirler. Tridemirdodekakarbonil  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  koyu yeşil kristallerden oluşur. Süblimleşme sürecine genellikle bozunma eşlik etmesine rağmen metal karbonil kristalleri vakumda süblimleşebilirler. Metal karboniller benzen, dietiler, aseton, saf asetik asit ve karbontetraklorür gibi polar ve apolar organik çözücülerde çözülebilir. Katyonik ve anyonik metal karbonillerin bazı tuzları örneğin  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ , suda ya da seyreltik alkollerde çözülür. Bazı metal karbonillerin bazı fiziksel özellikleri ve C-O bağ gerilme frekansları Çizelge 1.3 te verilmiştir.

**Çizelge 1.4** Metal karbonillerin bazı fiziksel özellikleri ve C-O bağ gerilme frekansları

Bileşik	Renk	E.n ( <sup>0</sup> C)	N. Grubu	IR νCO (cm <sup>-1</sup> )	Yorumlar	
V(CO) <sub>6</sub>	Gri-siyah	70(d)	O <sub>h</sub>	1976	Paramagnetik	
Cr(CO) <sub>6</sub>	Beyaz	130(d)	O <sub>h</sub>	2000	Süblimleşir, Cr-C=1.92 Å, Δ <sub>0</sub> =32200 cm <sup>-1</sup>	
Mo(CO) <sub>6</sub>	Beyaz	-	O <sub>h</sub>	2004	Süblimleşir, Mo-C=2.06 Å, Δ <sub>0</sub> =32150 cm <sup>-1</sup>	
W(CO) <sub>6</sub>	Beyaz	-	O <sub>h</sub>	1998 <sup>b</sup>	Süblimleşir, W-C=2.07 Å <sup>c</sup> , Δ <sub>0</sub> =32200 cm <sup>-1c</sup>	
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Atın sarı	154	D <sub>4d</sub>	2044(m) <sup>d</sup> 2013(s) 1983	Mn-Mn=2.93 Å, ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup> =-400.9	
Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Sarı	160	D <sub>4d</sub>	2065(m) <sup>d</sup> 2017(s) 1984(m)		
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Beyaz	177	D <sub>4d</sub>	2070(m) <sup>d</sup> 2014(s) 1976(m)		
Fe(CO) <sub>5</sub>	Renksiz	-20	D <sub>3h</sub>	2034(s) <sup>e</sup> 2013	K.n=103°, Fe-C(aksiyel)=1.810 Å, Fe-C(eq)=1.833 Å, ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup> =-182.6	
Ru(CO) <sub>5</sub>	Renksiz	-22	D <sub>3h</sub>	2035(s) <sup>f</sup>		
Os(CO) <sub>5</sub>	Renksiz	-15	D <sub>3h</sub>	2034(s) <sup>f</sup>	Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> açısından çok kararsız	
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	Altın sarı	d	D <sub>3h</sub>	2082(m) 2019(s) 1829(s)	Fe-Fe=2.46 Å	
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	Turuncu kırmızı	51(d)	C <sub>2v</sub> (katı) D <sub>3d</sub> (çözelti) <sup>a</sup>	C <sub>2v</sub> 2112 2071 2059 2044 2031 2001	D <sub>3d</sub> 2107 2069 2042 2031 2023 1991	Co-Co=2.54 Å
Ni(CO) <sub>4</sub>	Renksiz	-25	T <sub>d</sub>	2057	K.n=43°, Fe-C=1.84 Å, Çok toksit	

<sup>a</sup>In cyclohexane, W. Hicker, J. Peterhaus and E. Winter, Chem. Ber, 94, 2572 (1961)

<sup>b</sup>Gas phase, L. H. Jones, Spectrochim. Acta, 19, 329 (1963)

<sup>c</sup>N. A. Beach and H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 90, 5713 (1968)

<sup>d</sup>N. Flitcroft, D. Khuggins and H. D. Kaesz, Inorg. Chem, 3, 1123 (1964)

<sup>e</sup>Gas phase, L. H. Jones and R. S. Mc Dowell, Spectrochim. Acta, 20, 248 (1964)

<sup>f</sup>F. Galderazzo and F. L. Eplattenier, Inorg. Chem., 6, 1220 (1967)

<sup>g</sup>K. Noack, Spectrochim. Acta, 19, 1925 (1963); Helv. Chim. Acta, 47, 1555 (1964)

## 1.9 Toksikoloji

Metal karbonillerin toksitliği karbonmonoksitin ve metalin toksitliğinden ve komplekslerinin uçuculuğu ve kararsızlığından kaynaklanır. Çoğu klinik tecrübeler nikel tetrakarbonil ve demir pentakarbonil ile toksikolojik zehirlenmelerden kazanıldı. Nikel tetrakarbonil en kuvvetli solunma zehirlerinden biri olarak kabul edilir [22]. Nikel tetrakarbonilin solunması mide bulantısı, öksürük, baş ağrısı, ateş ve baş dönmesi gibi karbonmonoksit zehirlenmesine benzer akut spesifik olmayan semptomlara neden olur. Bir süre sonra gastroitestinal kanalda öksürük, taşikardi siyanoz veya başka problemler gibi ciddi pulmoner belirtiler oluşur. Akciğerin patolojik değişikliklerine ek olarak beyin, karaciğer, böbrek ve böbreküstü bezlere zarar verir. Bir metal karbonil zehirlenmesi genellikle uzun süreli bir tedavi gerektirir [23]. Nikel karbonillerin küçük derişimlerde teneffüs edilmesi uykusuzluk, baş ağrısı ve hafıza kaybı gibi nörolojik semptomlara neden olabilir. Nikel karboniller kansorejen olarak kabul edilir fakat kanserin klinik bulguları maruz kaldığı günden itibaren 20 ile 30 yıl sürebilir [24].

## 1.10 Tarihçe

Metaller ile karbonmonoksitin ilk tepkimeleri 1834 yılında Justunvon Liebig tarafından gerçekleştirildi. Erimiş potasyum üzerine karbonmonoksit ekleyerek ampirik formülü  $KCO$  olan madde hazırlandı [25]. İlk sentezlenen karbonil türevi dikarbonildikloroplatindir  $[Pt(CO)_2Cl_2]$ . Bu bileşik platin karası üzerine karbonmonoksit ve klor eklenerek 1868 yılında Paul Schützenberger tarafından sentezlenmiştir ve bilinen ilk metal karbonil türevidir [26]. Bir ingiliz kimya şirketi olan Imperial Chemical Industries (ICI) nin kurucularından biri olan Ludwing Mond, 1890 larda Carl Langer ve Friedric Quincke ile birlikte nikel grubu metalleri, oksitleri ve tuzlarıyla Solvay sürecinde kaybolan klorun geri kazanımı için çeşitli yöntemler araştırdı. Onların deneylerinin bir bölümünde nikel karbonmonoksit ile tepkimeye sokuldu. Böylece Mond ve arkadaşları ilk ikili metal karbonil olan nikel tetrakarbonili  $(Ni(CO)_4)$  keşfetti [27]. Sonraki yıllarda Mond ve Marcellin Berthelot nikel tetrakarbonil gibi benzer bir süreçle demir pentakarbonili sentezledi. Mond bileşiklerin bu sınıfının ekonomik patenti ile tanındı. İlgili bileşikler üzerine araştırmaları ve ilgili işlemleri tamamladıktan sonra ticari olarak Mond sürecinde kullandı. Heinrich Hirtz ve onun meslektaşısı M. Dalton Cowap kobalt, molibden, rutenyum ve didemirnanokarbonil gibi metal karbonilleri sentezledi [28]. 1906 da James Dewar ve H. O. Jones güneş ışığı ile demir pentakarbonilin etkileşmesi sonucu oluşan

didemirnanokarbonilin yapısını açıkladı [29]. 1924 de Alwin Mittasch tarafından geliştirilen bir süreçle demirpentakarbonilin endüstriyel üretimi başladı. Demirpentakarbonil, demirkarbonil ve demiroksit pigmentleri olarak bilinen yüksek saflıkta demirin üretimi için kullanıldı. 1927 ye kadar A. Job ve A. Cassal diğer ikili metal karboniller olan krom hegzakarbonil ve tungesten hegzakarbonilin hazırlanmasında başarılı olamadılar. 1928 de Walter Hieber metal karbonil kimyasının gelişiminde önemli bir rol oynadı. Walter Hieber sistematik olarak diğer türler arasında, Hieber baz tepkimesini, direnyumdekakarbonil gibi metal karbonillerin yapay yollarını ve metal karbonil hidrürlerinin ilk bilinen yolunu araştırdı [30].

## 2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışmada dikobaltoktakarbonil izomerlerinin bazı özelliklerini belirlemek için kuantum kimyasal yöntemleri içeren GAUSSIAN 09 paket programı kullanıldı. Bu programın lisansı kimya bölümü anorganik kimya ana bilim dalında mevcuttur. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Microsoft Windows XP sistemli 1.66 GHz işlemci, 2.0 GB RAM kapasiteli bilgisayar kullanıldı. Gaussian 09 paket programı, John Pople ve arkadaşları tarafından kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve HF (Hartree-Fock), MP (Moller-Plesset) gibi ab initio moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir programdır. Bu programda, atomik orbitaller STO-3G, 6-31G, 6-31G\*, 6-31+G\*\* gibi simgelerle gösterilen temel setlerle tanımlanır moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden oluşturulur ve moleküler orbital dalga fonksiyonları ve moleküler orbital enerjileri için Schrödinger denkleminin çözümü çeşitli yaklaşımlarla gerçekleştirilir. Gaussian 09 paket programıyla yapılan hesaplamalar gaz fazında ve çözücü fazında gerçekleştirilebilir.

Kuantum teorisinin geliştirilmesinden hemen sonra kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Prensip 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 kayıplarını 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.

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-empirical) 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.

## 2.1 Moleküler Mekanik (MM) Yöntemleri

Bir kimyasal sistemde çekirdekler arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Atomik ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanmaz. AMBER, MM3 ve HYPERCHEM moleküler mekanik yöntemlerden bazılarıdır. Bu yöntemler oldukça hızlıdır ve temel durumdaki sistemin enerjisini hesaplamada oldukça başarılıdır. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime entalpisi ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Ancak bu yöntemle elektronik yapıya bağıli olan özellikler elde edilemez.

## 2.2 Yarı Denel (Semi-Emprical) Yöntemler

Bu yöntemler kuantum mekaniğı yasalarını kullanır. Yarı denel yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceğı parametreler mevcuttur. Schrödinger eşitliğinin yaklaşık çözümünü elde etmek için o sisteme uygun parametrelerin kullanılması gerekir. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi kısılır. CNDO (diferansiyel örtüşmenin tam ihmali), INDO (diferansiyel örtüşmenin ara yerde ihmali), AM1 (Austin model), PM3 (Parametrik metot) gibi birçok yarı denel yöntem vardır. MOPAC, HYPERCHEM ve GUSSIAN paket programları kullanılarak bu yöntemlerle hesaplama yapılabilir. Bu yöntemler büyük moleküllere kolaylıkla uygulanabilir.

**Öz Uyumlu Alan (SCF) Yöntemi [31]:** SCF yöntemi hesaplamalı fizik ve kimyada çok elektronlu bir sistemin temel durum dalga fonksiyonunu ve temel durum enerjisini belirlemek için kullanılan yaklaşık bir yöntemdir. Yeni literatürde Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak da bilinen SCF yöntemi ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasıdır. Şimdi biz Schrödinger eşitliğinin Hamiltonian formuna tekrar dönüp, Hamiltonian işlemcisini daha yakından inceleyelim.

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

Buradaki Hamiltonian işlemcisi kinetik ve potansiyel enerji terimlerini içerir.

$$H = T + V \quad (2.2)$$

Kuantum mekaniğinde kinetik enerji bütün elektronların Laplace işlemcilerinin toplamı olarak verilir. Kuantum mekaniğinde atomik birimler kullanılır. Atomik birimlerde enerji birimi Hartree dir. 1Hartree = 27.204 eV dir. Kütle birimi bir elektronun kütlesi ve yük birimi bir elektronun yüküdür.

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

Laplace işlemcisi kartezyen koordinatlarla aşağıdaki gibi verilir

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

Potansiyel enerji V ise çekirdek ile elektronlar arasındaki elektrostatik çekimleri, çekirdekler arası elektrostatik itmeleri ve elektronlar arası elektrostatik itmeleri içerir. Burada elektronlar için i ve j, çekirdekler için r ve s, moleküler orbitaller için  $\mu$  ve  $\nu$ , ve atomik orbitaller için ise  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$  ve  $\upsilon$ , alt indislerini kullanılmıştır.

$$V = \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} - \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Burada  $Z_r$  ve  $Z_s$  r ve s çekirdekleri üzerindeki çekirdek yükleri ve  $r_{xy}$  ise x ve y parçacıkları arasındaki uzaklıktır. Bu x ve y, r ve s çekirdekleri ya da i ve j elektronları olabilir. Bu kinetik ve potansiyel enerji terimleri Schrödinger eşitliğinde yerine konulduğunda eşitlik şu şekilde olur.

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} - E \right\} \Psi = 0 \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte  $1/r_{ij}$  lerin toplamı olan terim kuantum mekaniğinde birçok probleme sebep olur. Elektron-elektron itmeleri anlamına gelen bu terim ihmal edilirse çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu  $\Psi$ , tek elektronun fonksiyonlarının çarpımı olur.

$$\Psi = \prod_i \psi_{\nu}(i) \quad (2.7)$$

Bu yaklaşım Hartree-Fock yaklaşımı olarak bilinir. Bu durumda (2.6) eşitliği bağımsız diferansiyel eşitlikler setine ayrılabilir.

$$\left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \sum_{r,i} \frac{Z_r}{r_{ri}} \right] \psi_{\nu}(i) = \left( E - \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \right) \psi_{\nu}(i) \quad (2.8)$$

Hartree-Fock yaklaşımında  $\psi_v(i)$  bir elektron için uzaysal dalga fonksiyonları ile spin dalga fonksiyonlarının çarpımı olup *spin orbitali* olarak adlandırılır.

$$\psi_v(i) = \psi(x,y,z,\sigma) = \phi(x,y,z)\alpha(\sigma) \text{ veya } \Psi(x,y,z,\sigma) = \phi(x,y,z)\beta(\sigma)$$

Hartree-Fock yaklaşımında  $\psi_v(i)$  antisimetrik dalga fonksiyonudur. Antisimetriklik benzer iki parçacık karşılıklı yer değiştirdiği zaman dalga fonksiyonunun işaretinin değişeceği anlamına gelir.

$$\psi_v(i,j) = -\psi_v(j,i)$$

Dalga fonksiyonlarının antisimetrik davranışı fiziksel sistemlere uygulanabilir ve Pauli ilkesi ile tanımlanır. Bu ilkeye göre bir orbital maksimum iki elektron alır ve bunların spinleri zıttır. İki elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu  $\Psi$  şu şekilde yazılır.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)]$$

Bu dalga fonksiyonu aşağıdaki determinantın genişletilmesiyle elde edilir.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Böyle determinantlar *Slater determinantlar* olarak adlandırılır ve daima Pauli ilkesine uyar. Çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonu olan  $\Psi$ , daima Slater determinantla gösterilir. Bu determinantlarda  $\psi_v$  spin orbitalleridir yani spin fonksiyonu ve uzayın çarpımıdır. N elektronlu bir sistemin Slater determinantı şu şekilde yazılır.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n)| \quad (2.9)$$

Son eşitlik bir determinant yazımının stenograf formudur. Bu eşitlikte barlar arasındaki terime öncü terim denir. Bu terim genişletilerek Slater determinant yazılır.

Şimdi enerji hesaplamada kullanılan (2.6) eşitliğine tekrar dönelim. Enerji hesabı (2.6) eşitliğini  $\Psi$  ile çarpıp, onu tüm uzayda integre ederek yapılır. Hesaplamaları basitleştirmek için Hamiltonianı bölümlere ayırma ve onları ayrı ayrı değerlendirelim. Bölümlere ayrılmış Hamiltonian şu şekilde yazılır.

$$H = \sum_i h^{(i)} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{r < s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikteki ilk terim  $h^{(i)}$  yalnızca tek bir elektronun koordinatlarına bağlı olan tek-elektron Hamiltonianıdır. Kinetik enerji ve elektron-çekirdek çekim terimini içerir.

$$h^{(i)} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_r \frac{Z_r}{r_{ir}} \quad (2.11)$$

Bu terimin  $\psi$  ile çarpılıp integrale edilmesi basittir.

$$\int \psi \sum_i h^{(i)} \psi d\tau$$

Bu terimde (2.9) eşitliği yerine konulduğu zaman

$$\frac{1}{n!} \int |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)| \sum_i h^{(i)} |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)| d\tau \quad (2.12)$$

elde edilir. Böyle bir ifade her zaman Slater determinanta dönüştürülebilir. Bunun için yalnızca onun öncü terimi  $n!$  ile çarpılır. Bu durumda (2.12) eşitliği şu şekilde olur.

$$\int \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) \sum_i h^{(i)} |\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)| d\tau$$

(2.12a)

Şimdi bu son eşitliği terimlerine ayırarak değerlendirelim. Eğer biz toplamın bir teriminden yola çıkarsak, örneğin  $i=2$  olan ve determinanta geri kalan terim öncü terim olsun, bu durumda (2.9) eşitliği bir integral verir. Bu integral bir elektron integralini  $n$  tane ayrı ürüne böler.

$$\begin{aligned} & \int \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) h^{(2)} \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) d\tau \\ &= \int \psi_1(1)\psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2(2) h^{(2)} \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_n(n)\psi_n(n) d\tau_n \end{aligned}$$

Bu son eşitlikteki  $i \neq 2$  olan  $d\tau_i$  integrallerinin hepsi normalizasyon integralleridir ve bu nedenle bire eşittir. Bu durumda eşitlik şu şekilde olur.

$$\int \psi_2(2) h^{(2)} \psi_2(2) d\tau_2 = h_2 \quad (2.13)$$

Şimdi determinantın değişik permütasyonlu terimlerini ele alalım. Böyle bir terim şu şekilde olabilir.

$$-\int \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) h^{(2)} \psi_1(2)\psi_2(1)\dots\psi_n(n) d\tau$$

$$= -\int \psi_1(1)\psi_2(1)d\tau_1 \int \psi_2(2)h^{(2)}\psi_1(2)d\tau_2 \dots \int \psi_n(n)\psi_n(n)d\tau_n$$

Bir elektron çifti değiştiği için burada eksi işareti kullanılmıştır. Son eşitlikte ilk çarpan bir ortogonalite integrali olduğundan tüm terimler yok olur. Bu değişik sıralı terimlerin her biri için doğrudur. Çünkü bu değişik sıralı terimlerin her birinde en azından bir tane ortogonalite integrali vardır. (2.12) eşitliğini tam değerlendirmek için merkez toplamdaki her bir  $i$  için bu işlem tekrarlanırsa her bir integral (2.13) formundaki integrale benzer şekilde indirgenir. Böylece integrasyonun bu parçası aşağıdaki terime götürür.

$$\sum_v h_v = \sum_i \int \psi_v(i)h^{(i)}\psi_v(i)d\tau_i$$

(2.10) eşitliğindeki son terim bütün elektronların koordinatlarından bağımsızdır. Sadece çekirdek koordinatlarına bağlıdır. Bu terim  $\psi$  ile çarpılıp integrale edilirse, aşağıda görüldüğü gibi, çekirdek itmelerini temsil eden sabit terime götürür.

$$\int \psi \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \psi d\tau = \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \int \psi^2 d\tau = \sum_{r<s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \quad (2.14)$$

(2.10) eşitliğinde ortada bulunan terim sinir bozucu bir terimdir. Şimdi bu terimi  $\psi$  ile çarpıp integrale edelim.

$$\int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n) \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} |\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n)| d\tau \quad (2.15)$$

Şimdi tekrar determinantın öncü terimini ve  $i=2, j=3$  olan bir terimini çıkaralım.

$$\begin{aligned} & \int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n) \frac{1}{r_{23}} \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n) d\tau_n \\ &= \int \psi_1(1)\psi_1(1)d\tau_1 \iint \psi_2(2)\psi_3(3) \frac{1}{r_{23}} \psi_2(2)\psi_3(3)d\tau_2 d\tau_3 \dots \int \psi_n(n)\psi_n(n)d\tau_n \end{aligned}$$

Bu eşitlikte yine ilk ve son integrallerin normalizasyon integralleri oldukları ve bunun sonucu olarak birine eşit oldukları açıktır. Ortadaki integral  $j_{23}$  olarak adlandırılır ve  $j_{\mu\nu}$  ile gösterilir.

$$J_{\mu\nu} = \iint \psi_\mu(i)\psi_\nu(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_\mu(i)\psi_\nu(j) d\tau_i d\tau_j \quad (2.16)$$

Eğer eşitlik (2.15) teki öncü terimin özel bir permütasyonu ele alırsak

$$\begin{aligned}
& -\int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n) \frac{1}{r_{23}} \psi_1(1)\psi_2(3)\psi_3(2)\dots\psi_n(n) d\tau \\
& = -\int \psi_1^2(1) d\tau_1 \int \int \psi_2(2)\psi_3(3) \frac{1}{r_{23}} \psi_2(3)\psi_3(2) d\tau_2 d\tau_3 \dots \int \psi_n^2(n) d\tau_n
\end{aligned}$$

merkezdekenden başka bütün integrallerin değerinin bir olduğu görülür. Merkezdeki terim şu şekilde gösterilir

$$K_{\mu\nu} = \int \int \psi_\mu(i)\psi_\nu(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_\mu(j)\psi_\nu(i) d\tau_i d\tau_j \quad (2.17)$$

Bir başka örnek olarak aşağıdaki permütasyonu göz önüne alalım.

$$\begin{aligned}
& -\int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(n) \frac{1}{r_{23}} \psi_1(3)\psi_2(2)\psi_3(1)\dots\psi_n(n) d\tau \\
& = -\int \psi_1(1)\psi_3(1) d\tau_1 \int \int \psi_2(2)\psi_3(3) \frac{1}{r_{23}} \psi_1(3)\psi_2(2) d\tau_2 d\tau_3 \dots \int \psi_n^2(n) d\tau_n
\end{aligned}$$

Bu permütasyonda ilk integral ortogonalite integrali olduğundan bu integrali yok eder. Burada olduğu gibi diğer bütün permütasyonlarda en az bir tane ortogonalite integrali olduğundan bu terimler yok olur. Bu nedenle (2.10) eşitliğindeki orta terimi aşağıdaki şekilde elde ederiz.

$$\sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu})$$

Bu durumda enerji için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = \sum_{\nu} h_{\nu} + \sum_{\mu < \nu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) + \sum_{r < s} \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \quad (2.18)$$

Burada toplam enerji E, moleküler integrallerin üç tipi olan  $h_{\nu}$ ,  $J_{\mu\nu}$  ve  $K_{\mu\nu}$  ile ifade edildi. Şimdi bu integrallerin değerlerini, kullanacağımız temel fonksiyonlar (atomik orbitaller) vasıtasıyla tartışacağız.  $\Psi_{\nu}$  fonksiyonu bir LCAO formülasyonu ile şu şekilde gösterilir.

$$\Psi_{\nu}(i) = \left[ \sum_{\rho} c_{\nu\rho} \phi_{\rho}(i) \right] \sigma_{\nu}(i)$$

Burada  $\Psi_{\nu}(i)$  spin orbitallerini temsil ettiğinden  $\sigma_{\nu}(i)$  ( $\alpha$  veya  $\beta$  ile tanımlanan) spin fonksiyonudur. Bu fonksiyon (2.13) eşitliğinde yerine konulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\begin{aligned}
h_v &= \int \psi_v(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_r \frac{Z_r}{r_{ri}} \right) \psi_v(i) d\tau_i \\
&= \int \sum_\rho c_{v\rho} \phi_\rho(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_r \frac{Z_r}{r_{ri}} \right) \sum_\sigma c_{v\sigma} \phi_\sigma(i) d\tau_i \int \sigma_v^2(i) d\sigma_i
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Bu eşitlikte spin integrali (son çarpan) bire eşittir. Bu durumda aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$h_v = \sum_\rho \sum_\sigma c_{v\rho} c_{v\sigma} \int \phi_\rho(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_r \frac{Z_r}{r_{ri}} \right) \phi_\sigma(i) d\tau_i$$

Şimdi bu üçlü toplamda bulunan integralleri iki farklı tipte sınıflandıralım.

$$(1) H_{\rho\rho} = \iint \phi_\rho(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_r}{r_{ri}} \right) \phi_\rho(i) d\tau_i + \int \phi_\rho(i) \left( -\sum_{s \neq r} \frac{Z_s}{r_{si}} \right) \phi_\rho(i) d\tau_i$$

Burada ikinci terim  $P_{\rho s}$  ile gösterilir ve sızma (penetration) integrallerinin toplamıdır. Bu terim s çekirdeği ile  $\phi_\rho^2$  şeklinde gösterilen (r çekirdeği üzerinde yoğunlaştığı kabul edilen) yük dağılımı arasındaki çekimi temsil eder. Bu terimler küçüktür ve sıklıkla ihmal edilir.  $H_{\rho\rho}$  eşitliğindeki ilk terim bir atomik integraldir. Bu integralin genellikle serbest atomun sahip olduğu aynı değere sahip olduğu kabul edilir.

$$(2) H_{\rho\sigma} = \int \phi_\rho(i) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_r \frac{Z_r}{r_{ri}} \right) \phi_\sigma(i) d\tau_i$$

Eğer  $\rho$  ve  $\sigma$  aynı atom üzerinde merkezlenirse  $H_{\rho\sigma}$  kendi kendini yok eder. Yoksa  $H_{\rho\sigma}$  rezonans integrali olarak bilinir ve bağlayıcı kuvveti sağlar.

Temel fonksiyon  $J_{\mu\nu}$  eşitliğinde yerine konulduğunda şu eşitlik elde edilir.

$$J_{\mu\nu} = \iint \sum_\rho c_{\mu\rho} \phi_\rho(i) \sum_\sigma c_{\nu\sigma} \phi_\sigma(j) \frac{1}{r_{ij}} \sum_\tau c_{\mu\tau} \phi_\tau(i) \sum_\nu c_{\nu\nu} \phi_\nu(j) d\tau_i d\tau_j \int \sigma_\mu^2(i) \sigma_\nu^2(j) d\sigma \tag{2.20}$$

Spin integrasyonu bire eşit olduğundan bu eşitliği yeniden düzenlersek şu eşitlik elde edilir.

$$J_{\mu\nu} = \sum_\rho \sum_\sigma \sum_\tau \sum_\nu c_{\mu\rho} c_{\nu\sigma} c_{\mu\tau} c_{\nu\nu} \iint \phi_\rho(i) \phi_\sigma(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_\tau(i) \phi_\nu(j) d\tau_i d\tau_j \tag{2.21}$$

Burada çeşitli olasılıklar vardır. Eğer  $\rho=\sigma=\tau=\nu$  ise *bir merkezli Coulomb itme integrali* olarak adlandırılır ve  $\Gamma_{\rho\rho}$  ile gösterilir.

$$\Gamma_{\rho\rho} = \iint \phi_{\rho}^2(i)\phi_{\rho}^2(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

Eğer  $\rho=\tau$ ,  $\sigma=v$  ve  $\rho \neq \sigma$  ise  $\Gamma_{\rho\sigma}$  olarak gösterilir ve *Coulomb itme integrali* olarak adlandırılır. Bu integral HMO yöntemindeki Coulomb integrali ile karıştırılmamalıdır.

$$\Gamma_{\rho\sigma} = \iint \phi_{\rho}^2(i)\phi_{\sigma}^2(j) d\tau_i d\tau_j$$

Burada  $\rho$  ve  $\sigma$  farklı atomlar üzerinde merkezlenmişlerse iki merkezi veya aynı atom üzerinde merkezlenmişlerse bir merkezi içerebilirler. Her iki integral fiziksel olarak  $\phi_{\rho}$  daki yük dağılımı ile ya  $\phi_{\rho}$  ya da  $\phi_{\sigma}$  arasındaki itmeyi gösterir. Bir diğer integral  $\rho=\sigma$ ,  $\tau=v$  olduğu zaman ortaya çıkar.

$$\iint \phi_{\rho}(i)\phi_{\sigma}(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\rho}(j)\phi_{\sigma}(i) d\tau_i d\tau_j$$

Bu integral *değişim integrali* olarak adlandırılır ve bir veya iki merkezli olabilir.

Buraya kadar açıklanan integraller için bir stenograf notasyon verilebilir. (2.21) eşitliğindeki her integral için şöyle bir ifade yazılabilir.

$$\langle \rho\tau | \sigma\nu \rangle$$

Bu ifadenin sol tarafı i elektronunun, sağ tarafı ise j elektronunun  $\phi$  lerinin alt indislerini içerir. Aynı zamanda şu şekilde de gösterilebilir.

$$\langle \rho\tau | \sigma\nu \rangle = \langle \tau\rho | \sigma\nu \rangle = \langle \rho\tau | \nu\sigma \rangle = \langle \tau\rho | \nu\sigma \rangle = \langle \sigma\nu | \rho\tau \rangle, v.s$$

Bu notasyona göre, *bir merkezli Coulomb itme integralini*  $\Gamma_{\rho\rho} = \langle \rho\rho | \rho\rho \rangle$  şeklinde, *iki merkezli Coulomb itme integralini*  $\Gamma_{\rho\sigma} = \langle \rho\rho | \sigma\sigma \rangle$  şeklinde ve *değişim integralini*  $\langle \rho\sigma | \rho\sigma \rangle$  şeklinde gösterilebilir. İntegralleri bu şekilde numaralamaya devam edersek iki *üç merkezli integrali*  $\langle \rho\rho | \sigma\tau \rangle$  ve  $\langle \rho\sigma | \rho\tau \rangle$  şeklinde ve *dört merkezli integralin* bir tipini  $\langle \rho\sigma | \tau\nu \rangle$  şeklinde gösterebiliriz. Bu integralleri iki, üç ve dört merkezli integraller olarak göstermemize rağmen, eğer çeşitli atomik orbitaller aynı atom üzerinde merkezlenmiş ise merkezlerin sayısı daha az olabilir.

(2.17) eşitliğindeki  $K_{\mu\nu}$  integralinde temel fonksiyon yerine yazılıp düzenleme yapıldıktan sonra şu eşitlik elde edilir.

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\nu} c_{\mu\rho} c_{\nu\sigma} c_{\mu\tau} c_{\nu\nu} \iint \phi_{\rho}(i)\phi_{\sigma}(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\tau}(j)\phi_{\nu}(i) d\tau_i d\tau_j \int \sigma_{\mu}(i)\sigma_{\nu}(i) d\sigma_i \int \sigma_{\mu}(j)\sigma_{\nu}(j) d\sigma_j$$

(2.22)



Bu eşitlikteki terimler, ikili integraldeki i ve j elektronlarının ters dönmesi hariç,  $J_{\mu\nu}$  eşitliğindeki terimlerle tamamen aynıdır. Ancak yüksek spinlerin integrasyonu her elektron için iki spin orbitalinin spin parçalarının çarpımı olan bir integrasyondur. Eğer  $\psi_{\mu}$  ve  $\psi_{\nu}$  nün spinleri eşitse, her iki spin integralinin integrasyonu da bire eşit olur ve problem oluşmaz. Oysa eğer spinler zıt ise spin integrallerinin integrasyonu sıfıra gider ve  $K_{\mu\nu}$  sıfır olur. Eğer  $\mu$  ve  $\nu$  benzer ise eşitlik bire, benzer değilse sıfıra eşit olur. Bir enerji değerlendirmesi için gerekli AO integralleri Çizelge 2.1 de özetlenmiştir.

SCF yöntemine göre belli yer değiştirmelerle eşitlik (2.18) bir sistemin enerjisini gösterir. En uygun enerjiyi bulmada varyasyon ilkesi kullanılır. Molekülü en iyi tanımlayan Slater determinanttan moleküler orbitallerin  $c_{\mu\sigma}$  katsayıları belirlenir. Ne yazık ki! Herhangi bir elektron için enerjiyi değerlendirmede diğer bütün elektronların dağılımı bilinmek zorundadır. Bu nedenle prosedür moleküler orbitallerin ilk tahmini ile başlar, bütün gerekli integralleri hesaplar, proses yeni bir moleküler orbital seti elde ederek minimum bir enerji bulur. Bu işlemler artık hiçbir değişiklik olmayıncaya kadar devam eder. Uyum kriteri olarak bazı yazarlar enerjiyi, bazıları dalga fonksiyonlarını kullanır. Burada kabaca açıklanan bu yöntem öz uyumlu alan (SCF) yöntemi ya da Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak adlandırılır.

**Çizelge 2.1** Bazı gerekli integral tipleri

$\int \phi_{\rho} \phi_{\sigma} d\tau$	Örtüşme integrali
$\int \phi_{\rho} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_s \frac{Z_s}{r_{si}} \right) \phi_{\rho}(i) d\tau_i = H_{\rho\rho}$	Rezonans integrali
$\int \phi_{\rho}(i) h(i) \phi_{\sigma}(i) d\tau_i = H_{\rho\sigma}$	Rezonans integrali
$\int \phi_{\rho}(i) \frac{Z_s}{r_{si}} \phi_{\rho}(i) d\tau_i = H_{\rho s}$	Penetrasyon integrali
$\langle \rho\rho   \rho\rho \rangle = \Gamma_{\rho\rho}$	Bir merkezli Coulomb itme integrali
$\langle \rho\rho   \sigma\sigma \rangle = \Gamma_{\rho\sigma}$	İki merkezli Coulomb itme integrali
$\langle \rho\sigma   \rho\sigma \rangle$	Değişim integrali
$\langle \rho\rho   \rho\sigma \rangle$	Hibrit integrali
$\langle \rho\sigma   \sigma\tau \rangle$ ve $\langle \rho\sigma   \tau\tau \rangle$	Üç merkezli integraller
$\langle \rho\sigma   \tau\nu \rangle$	Dört merkezli integral

### 2.3 Ab İnitio Yöntemleri

Ab initio baştan başlayarak anlamına gelen bir kelimedir. Ab initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniğine dayanır. Bu yöntemlerde moleküldeki tüm elektronlar göz önüne alınır ve bütün integraller değerlendirilir. Yarı deneysel yöntemlerdeki gibi deneysel veri girişi gerektirmez.

Moleküler Schrödinger eşitliğini çözmek için çeşitli Ab initio yöntemler vardır. Bu yöntemler konfigürasyon etkileşimi (CI), Möller-Plesset perturbasyon (MP) teori ve yoğunluk fonksiyon teori (DFT) gibi yöntemlerdir.

**Konfigürasyon Etkileşimi (CI) Yöntemi [32]:** Çok elektronlu bir sistemin toplam dalga fonksiyonu bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımına ya da bir çarpım determinantına ayrılabilir. Elektron etkileşimleri göz ardı edildiği zaman böyle Slater determinantlar Schrödinger eşitliğinin çözümünü kolaylaştırır, bu terimler katıldığı zaman gerçek çözümler elde edilir. Bu Slater determinantlar uzay orbitallerinden yapılmışsa *konfigürasyonlar*, spin orbitallerinden yapılmışsa *spin konfigürasyonları* olarak adlandırılır.

Temel durumunda bulunan organik moleküllerin çoğunun bağ moleküler orbitalleri tamamen doludur ve bu moleküler orbitaller çift sayıda elektron içerir. Böyle durumlar *kapalı kabuklar* olarak adlandırılır ve tekli bir konfigürasyon veya tekli bir spin konfigürasyonu olarak tanımlanır. Örneğin altı  $\pi$  elektronu olan benzenin temel durumu şöyle tanımlanır.

$\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2$ : konfigürasyon (uzay orbitalleri)

$|\Psi_1(1)\Psi_1(2)\Psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\Psi_3(6)|$ : spin konfigürasyonu (spin orbitalleri)

$(a_{2u})^2 (e_{1g})^4$ : simetri notasyonunda bir konfigürasyon

Bu ifadelerde uzay orbitalleri  $\psi_\mu$  ile, spin orbitalleri ise  $\psi_\mu(1)\alpha(1)$  ve  $\psi_\mu(1)\beta(1)$  şeklinde gösterilmiştir. Burada  $\alpha$ ,  $\psi_\mu$  yü,  $\beta$  ise  $\Psi_\mu$  yü gösterir. Bu durumda  $\psi_\mu(1)\alpha(1)$  ifadesi zıt spini,  $\psi_\mu(1)\beta(1)$  ifadesi ise paralel spini gösterir.

Benzenin birinci uyarılmış durumunun konfigürasyonu  $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1 \psi_4^1$  şeklindedir. Buna göre spin konfigürasyonları şu şekilde yazılabilir.

(a)  $|\Psi_1(1)\Psi_1(2)\Psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\Psi_4(6)|$

(b)  $|\Psi_1(1)\Psi_1(2)\Psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\Psi_4(6)|$

$$(c) |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\psi_4(6)|$$

$$(d) |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\Psi_4(6)|$$

Bu konfigürasyonlardan (a) ve (d) iki eşleşmemiş elektrona sahiptir ve triplet duruma aittir. (b) ve (c) konfigürasyonlarında ise bütün elektronlar eşleşmiştir ve bir singlet duruma aitmiş gibi görünür. Ancak öyle değildir. Bu fonksiyonların her ikisinin yazımı şu bilgiyi ima eder. (b) fonksiyonunda  $\psi_3$  orbitalindeki elektron  $\alpha$  spinine, (c) fonksiyonunun tersinde  $\psi_4$  orbitalindeki elektron  $\beta$  spinine sahiptir. Gerçekte bu bilgiye sahip olmanın bir yolu yoktur. Sonuç olarak her zamanki gibi (b') ve (c') olarak iki doğrusal bileşim oluşturmalıyız.

$$(b') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\psi_3(5)\Psi_4(6)| + |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\psi_4(6)| \}$$

$$(c') \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\psi_3(5)\Psi_4(6)| - |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\Psi_3(5)\psi_4(6)| \}$$

Bu iki fonksiyonun her teriminde ilk dört orbital aynıdır. Eğer biz (b') için yalnızca son ikisini göz önüne alırsak şu şekilde yazabiliriz.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_3(5)\Psi_4(6)| \pm |\Psi_3(5)\psi_4(6)| \} \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_3(5)\Psi_4(6) - \psi_3(6)\Psi_4(5) \pm [\Psi_3(5)\psi_4(6) - \Psi_3(6)\psi_4(5)] \} \end{aligned}$$

Spin fonksiyonlarının çarpımını aşağıdaki ifadeyi verir.

$$\begin{aligned} & \psi_3(5)\alpha(5)\psi_4(6)\beta(6) - \psi_3(6)\alpha(6)\psi_4(5)\beta(5) \pm [\psi_3(5)\beta(5)\psi_4(6)\alpha(6) - \psi_3(6)\beta(6)\psi_4(5)\alpha(5)] \\ & = [\psi_3(5)\psi_4(6) \pm \psi_3(6)\psi_4(5)]\alpha(5)\beta(6) - [\psi_3(6)\psi_4(5) \pm \psi_3(5)\psi_4(6)]\alpha(6)\beta(5) \end{aligned}$$

Bu eşitlikten (b') şu şekilde elde edilir.

$$(b'') [\psi_3(5)\psi_4(6) - \psi_3(6)\psi_4(5)] [\alpha(5)\beta(6) + \alpha(6)\beta(5)]$$

Benzer işlemler (c') için yapılırsa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$(c'') [\psi_3(5)\psi_4(6) - \psi_3(6)\psi_4(5)] [\alpha(5)\beta(6) + \alpha(6)\beta(5)]$$

Eğer elektronların karşılıklı değişimiyle (b'') ve (c'') nün davranışı incelenirse, Pauli ilkesinin gerektirdiği gibi, her işaret değişiminin farklı bir yol olduğuna, her iki durumda uzay fonksiyonu ile spin fonksiyonunun çarpılması gerektiğine dikkat edilmelidir. (b'') ünde elektronların karşılıklı değişimine karşı spin değişimi uzay

teriminden kaynaklanır. Bunun (a) ve (d) tarafından gösterilen aynı davranış olduğu açıktır. (a) ve (d) de spin fonksiyonu 5 ve 6 elektronlarının permütasyonu ile değişmez. Bu davranış bütün triplet dalga fonksiyonlarının genel kriteridir ve böylece tripletin üç bileşeni bulunur. Bu bileşenler (a), (b) ve (b)+(c) den elde edilen (b'') dır. (c'') nün davranışı zıttır. Yani uzay fonksiyonu simetrik, spin fonksiyonu antisimetrik ve bu singlet durumların tipik davranışdır.

Buraya kadar anlatılanlardan görüldü ki tek bir spin konfigürasyonu uyarılmış bir durumu tanımlamada yeterli değildir. Bununla birlikte burada açıklanan problem  $\psi_{\nu}(i)\Psi_{\mu}(j)$  şeklinde tanımlanan singlet durumlar için ciddi değildir. Singlet durumlar için her zaman aşağıdaki ifade geçerlidir.

$$|\psi_{\nu}(i)\Psi_{\mu}(j)| - |\Psi_{\nu}(i)\psi_{\mu}(j)|$$

Bununla birlikte benzende  $\psi_2$  ve  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  ve  $\psi_5$  te olduğu gibi, dejenere olduğu için daha fazla karmaşıklık vardır. Çünkü dejenereliği ortaya çıkaran dört konfigürasyon vardır. Bu spin konfigürasyonları şöyledir.

$$\psi_2 \rightarrow \psi_4: |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_4(4)\psi_3(5)\Psi_3(6)|$$

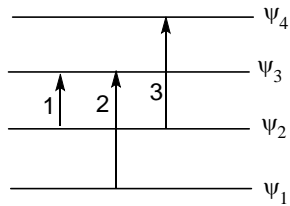
$$\psi_2 \rightarrow \psi_5: |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_5(4)\psi_3(5)\Psi_3(6)|$$

$$\psi_3 \rightarrow \psi_4: |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\psi_3(5)\Psi_4(6)|$$

$$\psi_3 \rightarrow \psi_5: |\psi_1(1)\Psi_1(2)\psi_2(3)\Psi_2(4)\psi_3(5)\Psi_5(6)|$$

Maalesef bu spin konfigürasyonlarının her biri  $D_{6h}$  nokta grubunun tek bir indirgenebilir gösterimine karşılık gelir ve ayrı ayrı değişiklik oluşturmaz.

Yukarıda verilen simetri notasyonundaki konfigürasyonda benzen için uyarılmış durum  $(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$  şeklinde yazılabilir. Bu spin konfigürasyonunun özel bir kombinasyonunu bulmanın en kolay yolu *konfigürasyon etkileşimi* olarak adlandırılan bir yöntem vasıtasıyla olur. Bu yöntemi tanımlamadan önce bütadienin aşağıda verilen enerji diyagramını göz önüne alalım.



Bütadienin temel durumu  $\psi_1^2\psi_2^2$  konfigürasyonuna, ilk uyarılmış durumu ise  $\psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$  konfigürasyonuna sahiptir. Bu geçiş yukarıdaki şekilde 1 ile gösterilmiştir. Bununla

birlikte daha yüksek enerjili durum ya  $\psi_1^1\psi_2^2\psi_3^1$  şeklinde (2 numaralı geçiş) ya da  $\psi_1^2\psi_2^1\psi_4^1$  (3 numaralı geçiş) şeklinde tanımlanır. Enerji skalası üzerinde bu orbitallerin enerjileri eşit olduğundan bu iki konfigürasyon dejeneremiş gibi görünür, ancak dejeneredir. Bu dejenerelik konfigürasyonla bir molekülün durumunu tanımlayabilme kabulüne dayanır ve konfigürasyon etkileşimiyle giderilir.

Konfigürasyon etkileşimi (CI) spin konfigürasyonlarının doğrusal bileşimi alınarak bir molekülün son spektroskopik durumunu ifade etmekten ibarettir. Spin konfigürasyonlarının doğrusal bileşimi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Psi_k = \sum_1 A_{ik} \Psi_i^c \quad (2.23)$$

Burada  $\Psi_i^c$  spin konfigürasyonu dalga fonksiyonu ve  $A_{ik}$  keyfi katsayılarıdır. Bu katsayılar varyasyon ilkesiyle değerlendirilir ve seküler determinantlara götürür. Bu seküler determinantlarda  $H_{im}$  matris elemanları aşağıdaki integrale verilir.

$$H_{im} = \int \Psi_i^c H \Psi_m^c d\tau \quad (2.24)$$

Burada H molekül için Hamiltonian işlemcisidir. Bu integraller SCF hesaplaması için gerekli integrallerin aynı setleri vasıtasıyla ifade edilir ve SCF yönteminde olduğu gibi CI yönteminde de aynı yaklaşımlar yapılır.

Bir spektroskopik bilgi elde etmek için SCF hesaplaması bir CI hesaplamasıyla takip edilmelidir. Bütadiende olduğu gibi, en düşük enerjili durum için CI hesaplaması yapılmaksızın elde edilen sonuçlar oldukça yaklaşık, daha yüksek enerjili uyarılmış durumlar için ise CI sız sonuçlar anlamsızdır.

Uyarılmış spin konfigürasyonlarının sayısı oldukça fazladır ve CI yalnızca sınırlı bir sete kadar genişleyebilir. En yaygın çözümlerden biri temel durumdan tek bir elektronun uyarılmasıyla elde edilen konfigürasyonların hepsini içeren bir settir.

Tam CI yöntemi teorik bir yöntemden istenen özelliklerinin birçoğuna sahiptir. Bununla birlikte çok küçük sistemler dışında pratik olmayan masraflı bir yöntemdir. Daha pratik olan konfigürasyon etkileşim yöntemleri sınırlı konfigürasyon etkileşim yöntemleri olarak bilinir. Sınırlı CI yöntemlerinde HF determinantına yalnızca sınırlı sayıda yer değiştirme eklenir. Örneğin CIS yöntemi HF determinantına tekli (single) bir uyarmayı, CISD yöntemi tekli ve ikili uyarmayı, CISDT ise tekli, ikili ve üçlü uyarmayı ekler

Bütün bu sınırlı CI yöntemlerinin dezavantajı onların büyüklük-uyumlu olmayışdır. Bu boşluğu doldurmak için kuadratik konfigürasyon etkileşimi (QCI)

yöntemleri geliştirildi. QCISD yöntemi büyüklük uyumunu sağlamak için CISD ye terimler ekler ve aynı zamanda yer değiştirme derecesini sonlandırmak için bazı korelasyon etkilerini hesaba katar. QCISDT yöntemi daha büyük doğruluk sağlayan üçlü (triples) yer değiştirmeyi QCISD ye ekler.

**Moller-Plesset Perturbasyon (MP) Teori:** Elektron korelasyonunu göz önüne alan bir başka yaklaşım Moller-Plesset Pertubasyon teoridir. Kalitatif olarak bu teori QCISD nin aksine iteratif bir düzeltme yapmaksızın HF determinantına daha yüksek uyarmaları katar. Perturbasyon teori Hamiltonianı iki kısma ayırmayı temel alır.

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.26)$$

Bu eşitlikteki  $H_0$  bir elektron için Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^{(i)} \quad (2.27)$$

$\lambda V$  terimi ise  $H_0$  a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan perturbasyonu ifade eder ve şu şekilde tanımlanır.

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (2.28)$$

$V$  perturbasyon işlemcisidir ve potansiyel enerjiye bağlı değildir. Bu teoriye göre sistemin dalga fonksiyonu  $\psi$  ve enerjisi  $E$  şu şekilde tanımlanır.

$$\Psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots \lambda^n\psi^{(n)} \quad (2.29)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \lambda^n E^{(n)} \quad (2.30)$$

Bu eşitlikler Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$(H_0 + \lambda V)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots \lambda^n\psi^{(n)}) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \lambda^n E^{(n)})(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots \lambda^n\psi^{(n)})$$

Bu eşitlikteki  $\psi^{(0)}$  HF dalga fonksiyonu,  $E^{(0)}$  ise tek elektron için enerjidir. Bu nedenle birinci dereceden Moller-Plesset enerjisi aynı zamanda HF enerjisine karşılık gelir.  $\lambda$  ya bağlı olarak MP teori MP2, MP3, MP4 şeklinde tanımlanır. MP teori kullanılarak yapılan enerji hesaplamalarında daha güvenilir sonuçlar elde edilir. Ancak bu hesaplamalar daha fazla zaman alır.

**Yoğunluk Fonksiyon Teori (DFT) [33]:** Yoğunluk fonksiyon teori 1920 lerde ortaya konulan kuantum mekaniğinden, özellikle Thomas-Fermi-Dirac modelinden ve 1950

lerde Slater in kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından ortaya çıkan bir yöntemdir. DFT yaklaşımı elektron yoğunluk fonksiyonları yoluyla elektron korelasyonunu modelleme temeline dayanır.

Böyle yöntemler Hohenberg-Kohn teoremine dayanır [34]. Bu teorem temel durum enerjisini ve yoğunluğu kesin olarak belirleyen tek bir fonksiyonun varlığını gösterir. Ancak teorem bu fonksiyonun şeklini ispatlamaz.

Kohn ve Sham'ın çalışmasını takiben ortaya çıkan DFT yöntemleri tarafından kullanılan yaklaşık fonksiyoneller elektronik enerjiyi çeşitli kısımlara ayırır [35].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.31)$$

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji terimi,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisini tanımlayan terimdir.  $E^J$  elektron-elektron itme terimi ve  $E^{XC}$  diğer elektron-elektron etkileşimlerini içine alan değiş-tokuş korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itmeleri hariç bütün terimler elektron yoğunluğu olan  $\rho$  nun bir fonksiyonudur. Bu nedenle fonksiyonel olarak ifade edilir.  $E^J$  aşağıdaki ifade ile verilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.32)$$

$E^T + E^V + E^J$  toplamı yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir.  $E^{XC}$  terimi enerjiye katkı yapan geri kalan terimleri göz önüne alır. Bu enerjiler kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisi ve tekli elektronların hareketindeki dinamik korelasyondan ortaya çıkan enerji olabilir.

Hohenberg ve Kohn  $E^{XC}$  nin tamamıyla elektron yoğunluğundan belirleneceğini gösterdi. Genel olarak pratikte  $E^{XC}$  terimi yalnızca spin yoğunlukları ve onun olası bileşenlerini içeren bir integralle verilir.

$$E^{XC} = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)) d^3r \quad (2.33)$$

Burada  $\rho_\alpha$   $\alpha$  spin yoğunluğunu,  $\rho_\beta$   $\beta$  spin yoğunluğunu ve  $\rho$  toplam elektron yoğunluğunu ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ) gösterir.

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

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.34)$$

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

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

$$E_{\text{LDA}}^x = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (2.35)$$

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

Becke gradient değiş-tokuş fonksiyoneli LDA değiş-tokuş fonksiyoneline bağlı olarak aşağıdaki gibi formüle etti [36].

$$E_{\text{Becke88}}^x = E_{\text{LDA}}^x - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (2.36)$$

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

Benzer olarak lokal ve gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelleri vardır. Örneğin Perdew ve Wang tarafından lokal korelasyon fonksiyoneli için verilen ifade şöyledir [37].

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c(r_s(\rho(r)), \zeta) d^3r \quad (2.37)$$

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

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

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



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

Perdew ve Wang formülü Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) korelasyon fonksiyoneli ile yakından ilişkilidir [38]. Yukarıdaki eşitliklerde  $r_s$  yoğunluk parametresi ve  $\zeta$  spin polarizasyonudur.  $\zeta=0$ ,  $\alpha$  ve  $\beta$  yoğunluklarına karşılık gelir.  $\zeta=1$  bütün  $\alpha$  yoğunluğuna ve  $\zeta=-1$  bütün  $\beta$  yoğunluğuna karşılık gelir.  $f(0)=0$  ve  $f(\pm 1)=1$  olduğuna dikkat ediniz.  $\epsilon_C$  için genel ifade hem  $r_s$  hem de  $\zeta$  ya bağlıdır. İfadenin son terimi karışık spin durumları için bir interpolasyon işlevi görür.  $\epsilon_C(r_s,0)$ ,  $\epsilon_C(r_s,1)$  ve  $-a_C(r_s)$  değerlerini hesaplamak için aşağıdaki G fonksiyonu kullanılır.

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \left( 1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{P+1})} \right) \quad (2.38)$$

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

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

Saf DFT yöntemleri bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin eşleşmesinden oluşur. Örneğin iyi bilinen BLYP fonksiyoneline Becke'nin gradient değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee, Yang ve Parr'ın gradient düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli eşleşir [39].

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

Hartree-Fock teori formülasyonunun bir parçası olarak bir değiş-tokuş terimi içerir. Son zamanlarda Becke DFT değiş-tokuşu ile HF nin bir karışımını içeren fonksiyonelleri şu şekilde formüllestirdi [40].

$$E_{\text{hibrit}}^{\text{XC}} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{X}} + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}} \quad (2.39)$$

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

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 (E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_C (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.40)$$

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

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

## 2.4 Temel Setler

Bir moleküler sistem içindeki atomik orbitallerin matematiksel gösterimine temel setler denir. Moleküler orbitaller atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden elde edilir.  $\psi_v$  moleküler orbitalleri ve  $\phi_p$  de atomik orbitalleri göstermek üzere doğrusal bileşim şu şekilde yazılır.

$$\psi_v(i) = \left[ \sum_p c_{vp} \phi_p(i) \right] \sigma_v(i) \quad (2.41)$$

Burada  $c_{vp}$   $\rho$  atomunun  $\phi_p$  atomik orbitalinin  $v$  üncü moleküler orbitale olan katkısını gösterir. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları radyal ve açısal dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olup, şu şekilde gösterilir.

$$\phi_p = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad (2.42)$$

Atomik orbitaller için temel fonksiyonlar olarak hidrojen benzeri orbitaller, Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) vardır. Ab initio hesaplamaları temel fonksiyon olarak adlandırılan STO ya da GTO kullanılmasıyla yapılır [28] . STO aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\phi_{STO} = Y_{l, m_l} f(r) e^{-\alpha r} \quad (2.43)$$

Hesaplamlarda bu tip orbitallerin kullanılması durumunda üç ve dört merkezli integrallerin değerlendirilmesi aşırı zaman alır. Bu nedenle Ab initio ya da elektronik yapı hesaplamaları için temel setler, daha çok GTO doğrusal bileşiminden oluşturulur. Gaussian tipi orbitaller şu formda verilir [41] .

$$\phi_{\text{GTO}} = Y_{l,m_l} f(r)e^{-\alpha r^2} \quad (2.44)$$

Bu fonksiyonlarda atomik orbitallerin açıl kısmı olan  $Y_{l,m_l}$  GTO ve STO için aynıdır. Sadece radyal kısımda farklılık vardır. Burada  $\alpha$  radyal fonksiyonun büyüklüğünü belirleyen bir sabittir. Örneğin  $s$ ,  $p_y$  ve  $d_{xy}$  gibi atomik orbitallerin Gaussian fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerle verilir [33] .

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

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

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

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

$$\phi_\rho = \sum_p d_{\nu p} g_p \quad (2.45)$$

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

$$\psi_\nu = \sum_p c_{\nu p} \phi_p = \sum_p c_{\nu p} \left( \sum_p d_{\nu p} g_p \right) \quad (2.46)$$

Atom orbitalleri için birçok temel set önerilmiştir. Temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre temel setler STO-3G, 3-21G, 6-31G, LANL2DZ gibi sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise

hesaplamalardan elde edilen sonuçlar doğruya o kadar yakındır. Aşağıda çeşitli temel setler açıklanmıştır [33] .

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

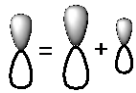
STO-3G temel setine göre CH<sub>4</sub> molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının konfigürasyonları şöyledir.

[H]: 1s

[C]: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

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

**Yarılmış (split) değerlik temel setleri:** Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, ancak her değerlik orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığını kabul eden temel setlerdir. Bu temel setlere göre orbitalin şekli değişmez ancak büyüklüğü değişir. Aşağıda gösterildiği gibi karbon atomunun bir p orbitalinin büyüklükleri farklı olan iki orbitale yarıldığı kabul edilir.



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

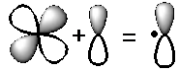
Yarılmış değerlik temel setlerine göre CH<sub>4</sub> molekülü için kullanılacak temel fonksiyon sayısı şu şekilde bulunur. Hidrojen ve karbon atomlarının yarılmış değerlik temel setlerine göre konfigürasyonları şöyledir.

[H]: 1s, 1s\*

[C]: 1s, 2s, 2s\*, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>x</sub>\*, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>y</sub>\*, 2p<sub>z</sub>, 2p<sub>z</sub>\*

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

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



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

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

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

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

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

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

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

Periyodik tabloda atomların buldukları periyoda göre bazı büyük temel setler kullanılır. Örneğin yüksek açısall momentumlu 6-311+G(3df,2df,p) temel seti ikinci ve daha yüksek periyotlarda bulunan atomlar için kullanılır. Periyodik tablonun üçüncü periyodundan sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır. Örneğin LANL2DZ seti bunlardan birisidir. Bu temel set belli sayıda iç elektron için etkin iç potansiyel (ECP) kullanır. Diffuse fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Gaussian programı hem polarize hem de dağınk fonksiyonlarını içeren birçok temel seti bünyesinde bulundurur. Bu tür temel setler yüksek açısall momentumlu temel setler olarak bilinir. Yüksek açısall momentumlu temel setler genellikle üçlü zeta (triple zeta) temel setlere (6-311G gibi) dağınk ve polarize fonksiyonlar eklenerek elde edilir.

**Çizelge 2.2** Gaussian 09 programında kullanılan bazı temel setler

Temel set	Tanımı
STO-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir
6-31G(d,p)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomuna p-fonksiyonlarının eklediğini belirtir
6-31+G(d)	6-31G(d) temel setine dağınk fonksiyonların ilave edildiğini belirtir
6-31++G(d)	Ağır atomlara dağınk fonksiyonlar eklemenin dışında hidrojen

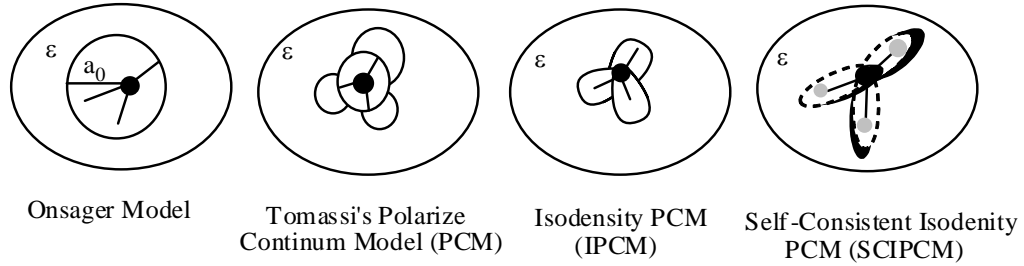
---

	atomlarına dağınk fonksiyonların ilave edildiğini belirtir
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomuna dağınk fonksiyonları ekler
6-311+G(2d,p)	Dağınk fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonunun ve hidrojen atomuna p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir
6-311+G(2df,2p)	Dağınk fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonu ve 1 tane f-fonksiyonu eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonu ilave edildiğini belirtir

---

## 2.5 Çözücü Fazı Hesaplamaları [33]

Gaussain hesaplamalarında, bir çözücü belirtilmediği sürece yapılan hesaplamalar gaz fazındadır. Çözücü fazı hesaplamaları SCRF (self consistent reaction field) yöntemi ve Şekil 2.1 deki modellerden birisi seçilerek yapılır.



**Şekil 2.1** Çözücü fazı hesaplamalarında SCRF yönteminde kullanılan modeller

Şekil 2.1 de görüldüğü gibi her model çözücü ile çözünen arasındaki boşlukları (cavity) farklı bir şekilde göz önüne almaktadır. Bu dört SCRF modelinden en basit olanı Onsager Modelidir (OM). Bu model çözünen ile çözücü arasında  $a_0$  yarıçapına sahip ve molekülleri saran küresel bir boşluk olduğunu varsayar. Moleküldeki bir dipol ortamdaki bir dipolü indükler ve çözücü dipolü yoluyla uygulanan elektrik alan molekülle ait dipol ile etkileşir.

İkinci model polarize continuum model (PCM) dir. Bu model birbiriyle kesişen atomik kürelerden oluşan bir kavite tanımlar. Çözücünün polarizasyon etkisi sayısal olarak verilir. Çözücü ile çözünen arasındaki etkileşim Onsager modelinde kullanılan analitik yaklaşım formundan daha çok sayısal integrasyon yoluyla hesaplanır.

Üçüncü model ise isodensity polarize continuum modeldir (İPCM). Bu model kaviteyi molekülün eş yoğunluklu yüzeyi olarak tanımlanır. Bu eş yoğunluk bir iteratif işlem yoluyla belirlenir. İteratif işlemde SCF döngüsü yapılarak mevcut eş yoğunluk kavitesine yaklaşılr. Bileşke dalga fonksiyon güncelleştirilmiş eş yoğunluk yüzeyini hesaplamak için kullanılır ve döngü, SCF in tamamlandığını gösteren kavite şekli artık değişmeyinceye kadar tekrarlanır.

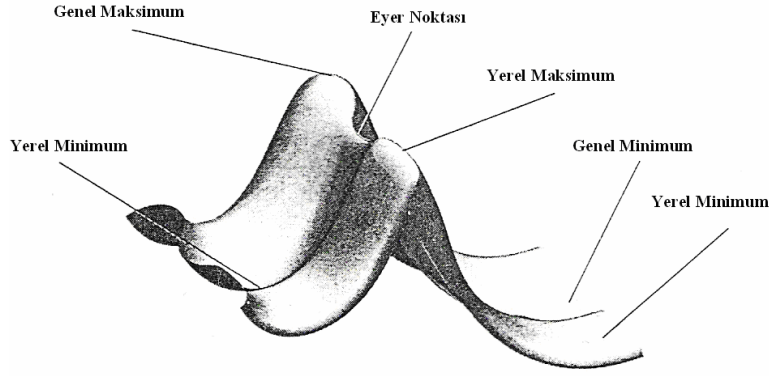
Çözültideki tüm etkileşimleri göz önüne almak için self consistent isodensity polarized continuum model (SCI-PCM) geliştirildi. Bu model SCF probleminin çözültideki solvasyon etkisini göz önüne alır. Bu işlem kaviteye bağlı olan, solvasyon enerjisini içeren, enerjiyi minimize eden, elektron yoğunluğu için SCF problemini çözer. Diğer bir deyişle, solvasyon etkileri bir sonraki adımı içeren daha çok iteratif SCF hesaplaması içine katılır. Bu yüzden SCI-PCM yöntemi elektron yoğunluğu ile kavite ve İPCM nin göz ardı ettiği eşleşme terimleri dahil tüm eşleşmeleri göz önüne alır.

## **2.6 Geometri Optimizasyonu [33]**

Moleküllerde frekans ve enerji hesaplamaları, termodinamik özelliklerin belirlenmesi gibi işlemlerde öncelikle molekülün denge geometrisi belirlenir. Bir molekülün denge geometrisi o molekülün enerjisinin minimum olduğu geometridir ve molekül bu durumda en kararlı haldedir. Molekülün denge geometrisini belirleme işlemine geometri optimizasyonu adı verilir. Molekülleri oluşturan atomların dizilişleri değiştiğinde molekülün enerjisi de değişir. Moleküler konformasyon ile enerji arasındaki ilişki potansiyel enerji yüzeyi (PEY) grafiği ile gösterilir (Şekil 2.2).

PEY grafiğinde en düşük enerjili bölge bir genel minimumu, en yüksek enerjili bölge ise bir genel maksimumu temsil eder. Bir bölgedeki en düşük enerjili nokta yerel minimumu bir bölgedeki en yüksek enerjili nokta ise yerel maksimumu gösterir. Bir molekülün denge geometrisindeki minimumlar tek molekül durumunda farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Bu minimumlar çok bileşenli sistemlerde ise reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan ürün moleküllerini temsil eder.





**Şekil 2.2** Potansiyel enerji yüzey (PEY) grafiği ve bölgelerin tanımı

Eyer nokta ise PEY'in bir doğrultusunda minimum diğer yönde maksimum olan noktadır. Eyer noktası molekülün iki denge geometrisi arasındaki geçiş yapısını gösterir. Geometri optimizasyonun amacı PEY'deki minimumları bulmak ve moleküler sistemin denge geometrisini tahmin etmektir. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi (gradyent) minimumdur. Gradyent aynı zamanda kuvvetlerin negatifine eşit olduğundan buralarda kuvvet de sıfırdır. Bu şekilde PEY'de kuvvetlerin sıfır olduğu noktaya kararlı nokta denir ve tüm başarılı optimizasyonlarda bir kararlı nokta tesbit edilir. Yalnız dikkat edilmesi gereken husus şudur: Bulunan bu kararlı nokta bulunması amaçlanan nokta olmayabilir. Örneğin genel minimum aranırken yerel minimum da bulunabilir. Geometri optimizasyonuna başlarken öncelikle programa molekül için bir giriş geometrisi verilir. Bu geometri PEY'de bir noktayı temsil eder. Bu giriş geometrisi için enerji ve enerjinin bu noktadaki gradyenti hesaplanır ve bir sonraki adımın PEY'de hangi yönde olacağı tesbit edilir. Gradyent, yüzeydeki enerjinin en hızlı azaldığı doğrultuyu gösterir [41]. Gradyentin sıfır olduğu noktaya kadar bu işleme devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta minimum olabildiği gibi eyer nokta da olabilir. Bu durumda molekül için harmonik titreşim frekansları hesaplanır. Molekülün gerçek yapısına ne kadar yakın bir geometri seçilirse (bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açı) işlem o kadar kısa sürer ve başarılı bir optimizasyon yapılabilir. Bu geometri seçimi için bazı referans kartlarından yararlanılabilir. Referans kartlarında atomların birbirleriyle yaptıkları bağların deneysel olarak bulunmuş uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları vardır.



3. Kuvvet sabitlerin matrisinin (Hessian matrisi) elemanları hesaplanır

$$F_{ij}^0 = \frac{1}{m_i m_j^{1/2}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \chi_i \partial \chi_j} \right)_{\text{denge}} \quad (2.49)$$

Burada i ve j, 1 den 3N e kadar gider ve  $m_i$ ,  $\chi_i$  koordinatında bulunan atomun kütlesidir.

4. 3N bilinmeyenli 3N tane lineer denklem seti çözülür

$$\sum_{j=i}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij} \lambda) l_{jk} = 0 \quad i=1, 2, \dots, 3N \quad (2.50)$$

$\delta_{ij}$  kronecker deltası,  $\lambda_k$  ve  $l_{jk}$  bilinmeyen parametrelerdir. Bu homojen denklem setinin 3N tane çözümü vardır ve katsayılar determinanı

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) = 0 \quad (2.51)$$

olmalıdır. Bu determinantın derecesi 3N dir ve açılımında  $\lambda_k$  ların en yüksek derecesi  $\lambda_k^{3N}$  dir. Dolayısıyla seküler determinantın 3N kökü vardır. Moleküler harmonik frekanslar

$$v_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi} \quad (2.52)$$

formülünden hesaplanır. Denklem (2.51) in çözümünden bulunan altı tane  $\lambda_k$  değeri sıfırdır yani altı tane sıfır frekans vardır. Bu frekanslar molekülün dönme ve öteleme serbestlik derecelerine karşılık gelir [42].

Denge durumundaki bir molekülün titreşimi düzenlidir ve tahmin edilebilir. Gaussian programı moleküllerin temel ve uyarılmış durumlarındaki titreşim spektrumlarını hesaplayabilir. Frekans ve çizgi şiddetlerinin tahminine ek olarak program sistemin normal modlarındaki yer değiştirmelerini de hesaplayabilir [43].

Frekans hesaplamaları sadece PEY'in kararlı noktalarında yapılmalıdır. Yani optimize yapı için hesaplanmalıdır. Bu nedenle önce molekülün geometri optimizasyonu yapılmalıdır ya da programa molekülün optimize parametreleri girilmelidir. Frekans hesaplamalarında da geometri optimizasyonunda kullanılan metod ve temel set kullanılmalıdır. Teorik olarak frekans hesaplaması yapılırken frekanslardaki anharmoniklik etkisi göz ardı edilir. Bu nedenle teorik frekanslar deneysel frekanslardan büyük çıkar. Teorik frekanslarla deneysel frekansların uyumunu sağlamak için teorik frekanslar düzeltme çarpanlarıyla (scale factor) yeniden düzenlenir.

Frekansların düzenlenmesi birçok yöntemle yapılabilir. Bunlardan biri en küçük kareler yöntemidir. Bu yönteme göre

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n v_i^{-\text{teo}} v_i^{-\text{den}}}{\sum_{i=1}^n v_i^{-\text{teo}}} \quad (2.53)$$

hesaplanır. Burada  $\lambda$  düzeltme çarpanıdır ve n hesaplama yapılan titreşim frekansı sayısıdır.  $\lambda$  düzeltme çarpanı

$$\Delta = \sum_{i=1}^n (\lambda v_i^{-\text{teo}} - v_i^{-\text{den}})^2 \quad (2.54)$$

ifadesini en küçük yapan değerdir ve

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \lambda} = 0 \quad (2.55)$$

ifadesinden bulunur. Bulunan düzeltme çarpanı tüm teorik frekanslarla çarpılır [44].

## 2.8 Mulliken Populasyon Analizi (MPA)

Hesaplamalı kimya yöntemleri ile hesaplanan Mulliken populasyon analizi atomların kısmi yüklerinin tahmini için bir yol sağlar [45,46]. Özellikle moleküler orbital (MO) yöntemlerinde atomik orbitallerin (AO) doğrusal bileşimi esas alınıp lineer regresyon işlemi (QSAR) değişken olarak kullanılır [47]. i inci bir MO dalga fonksiyonu  $\psi_i$  şu şekilde tanımlanırsa

$$\psi_i = c_{ij} \phi_j + c_{ik} \phi_k$$

bu dalga fonksiyonunun karesi elektron dağılımı hakkında bilgi verir.

$$\psi_i^2 = c_{ij}^2 \phi_j^2 + c_{ik}^2 \phi_k^2 + 2c_{ij}c_{ik} \phi_j \phi_k$$

$\psi_i$ ,  $\phi_j$  ve  $\phi_k$  normalize fonksiyonlar olduğundan bütün elektronik koordinatlara göre integral alınır

$$1 = c_{ij}^2 + c_{ik}^2 + 2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$$

elde edilir. Burada  $S_{jk}$  örtüşme integrali olup

$$S_{jk} = \int \phi_j \phi_k d\tau$$

olarak verilir. Mulliken'e göre  $\psi_i$  moleküler orbitalindeki bir elektron,  $\phi_j$  atomik orbitaline  $c_{ij}^2$  kadar,  $\phi_k$  atomik orbitaline  $c_{ik}^2$  kadar ve  $\phi_j$  ve  $\phi_k$  atomik orbitallerinin örtüşme bölgesine  $2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$  (Overlap popülasyonu) kadar katkıda bulunur. Eğer  $\psi_i$  moleküler orbitali iki elektron varsa bu katkı iki kat olur.  $\phi_i$  atomik orbitalindeki elektron popülasyonu ( $\psi_i$  inci moleküler orbitaldeki bir elektrondan dolayı)  $q_j^i$  sembolü ile tanımlanır ve net atomik orbital popülasyonu denir. Yani  $q_j^i = c_{ij}^2$  dir. Benzer şekilde  $\psi_i$  i inci moleküler orbitaldeki bir elektrondan dolayı  $\phi_j$  ve  $\phi_k$  örtüşmesindeki elektron popülasyonu  $P_{jk}^i$  sembolü ile gösterilir.

$$P_{jk}^i = 2c_{ij}c_{ik}S_{jk}$$

Sistemde bulunan bütün elektronların katkıları toplanarak Mulliken net atomik orbital popülasyonu bulunur [48].

$$q_j = \sum_i^{\text{bütün MO}} n_i c_{ij}^2 = \sum_i^{\text{bütün MO}} n_i q_{ij}$$

$$P_j = 2 \sum_i^{\text{bütün MO}} n_i c_{ij} c_{ik} S_{jk} = \sum_i^{\text{MO}} n_i P_{ij}$$

## 2.9 Toplam Enerji Hesaplamaları[30]

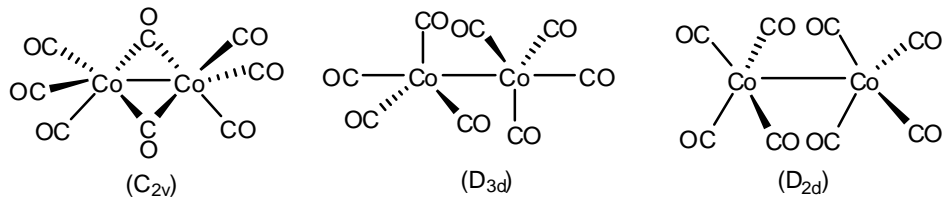
Bir molekülün toplam enerjisi kinetik ve potansiyel enerjinin toplamına eşittir. Potansiyel enerji çekirdekler arası itme, elektronlar arası itme, çekirdek ve elektronlar arası çekme enerjilerinin toplamıdır. Kinetik enerji ise elektronların orbital ve spin hareketlerini, titreşim hareketlerini, dönme ve öteleme hareketlerini içerir. Gaussian toplam enerjisi single point enerji olarak tanımlanır. Single point enerji enerjinin bir tahminidir. Molekülün geometrik yapısıyla ilişkilidir. Molekül için potansiyel enerji yüzeyi üzerinde tek bir sabit noktada hesaplama gerçekleştirildiği için single point enerji denilmektedir. Single point enerji hesaplamaları aşağıdaki amaçlar için yapılabilir.

- a. Molekül hakkında temel bilgi edinmek
- b. Optimizasyon için başlangıç noktası olarak kullanılan geometri üzerinde uyum kontrolü yapmak
- c. Teorinin en düşük seviyesinde optimize edilmiş bir geometri için enerjisini ve diğer özellikler için doğru değerleri hesaplamak

Single point enerji hesaplamaları teörinin herhangi bir seviyesinde küçük ya da büyük temel setlerle yapılabilir. Sonuçta sistemin toplam enerjisi elde edilir. Enerjinin değeri hartree (1hartree=627.51 kcal/mol veya 27.204 eV) cinsindedir.

### **3. AMAÇ**

Dikobalt oktakarbonil endüstriyel önemi fazla olan karbonilasyon ve hidroformilasyon tepkimeleri için bir katalizör başlatıcıdır [49,50]. Bu yüzden dikobalt oktakarbonil kompleksi dengede katalitik aktif türlerin bir karışımını içermelidir [51]. Farklı fazlarda  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in ayrıntılı IR spektrum araştırmaları en az üç izomerik türün varlığını göstermiştir [52,53]. Katı hal, gaz faz ve çözeltilde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in olası izomerik yapıları Şekil 3.1 de verilmiştir [54]. Katı halde  $\text{C}_{2v}$  simetrik yapının  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2d}$  nokta gruplu yapılardan daha kararlı olduğu bilinir [55]. Gaz faz ve çözeltilde ise  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2d}$  simetrik yapılar  $\text{C}_{2v}$  simetrik yapıdan daha kararlıdır [52].  $\text{C}_{2v}$  simetrik dikobalt oktakarbonil iki köprü CO grubu içerir. Oysa  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2d}$  simetrik yapılar köprüsüz türlerdir. Aynı zamanda gaz faz ve çözeltilde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in infrared spektrumlarında köprü karbonil bandları da vardır [65]. Bu durum gaz faz ve çözeltilde  $\text{C}_{2v}$  simetrik izomerin de var olduğunu göstermektedir. Bu durumda C-O gerilme frekanslarını etiketlemek ve izomerlerin kararlılığını öngörmek deneysel olarak çok zordur.



**Şekil 3.1** Dikobalt oktakarbonilin  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{D}_{3d}$  ve  $\text{D}_{2d}$  simetrik yapıları

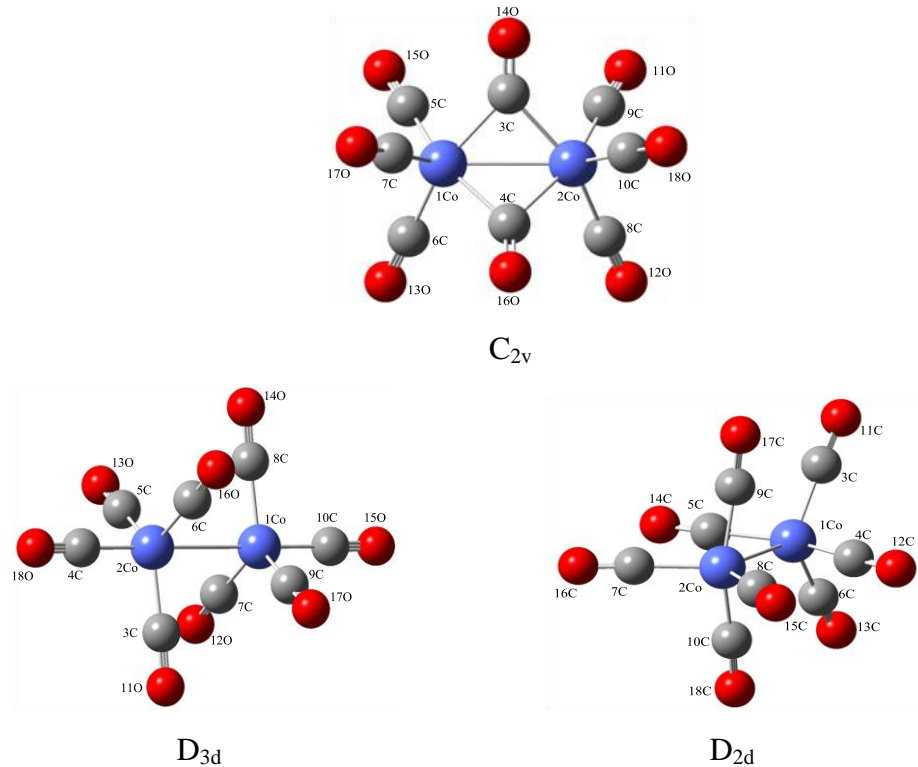
Bu çalışmada gaz faz, sikloheksan ve pentan çözeltilerinde yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT/B3LYP) LANL2DZ ve GEN temel setleri kullanılarak üç izomerik yapı için moleküler yapı parametreleri, izomerlerin kararlılıkları, atomların Mulliken yükleri, C-O titreşim frekanslarının etiketlenmesi ve elektronik enerjileri araştırıldı.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Moleküler Yapı Analizi

Son yıllarda bazı geçiş metal komplekslerinin moleküler özellikleri ve tepkimelerini içeren çalışmalar DFT yöntemleri ile yapılmaktadır [56,57]. DFT yöntemleri atomik ve moleküler özellikleri etkili bir şekilde öngörebilen bir yöntemdir [58,59]. Bu çalışmada dikobalt oktakarbonilin üç izomer yapısı Gauss View 5.0 moleküler yapı görüntüleme programında çizilerek moleküldeki atomların uzaysal yönelmeleri belirlenmiş, teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programında DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile yapılmıştır. LANL2DZ temel seti metal atomlarını modellemek için etkin çekirdek potansiyelini kullanan bir temel settir [60]. Yani bu temel set bağ oluşumunda iç kabuk elektronlarını ihmal eder. GEN anahtar kelimesi kullanıcı tarafından belirlenir. Merkezi atomun ve merkezi atoma bağlı olan grupların atomik orbitalleri ayrı temel setler kullanılarak hesaplanır. Bu çalışmada kobalt atomlarının orbitalleri için LANL2DZ ve uç atomların orbitalleri için 6-31G(d,p) temel setleri kullanıldı.

DFT-B3LYP yöntemi ve GEN temel seti ile hesaplanan optimize yapılar ve atomların numaralandırılmış hali Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Dikobalt oktakarbonilin üç izomer yapısının DFT-B3LYP/GEN temel seti ile elde edilen optimize geometrileri

#### 4.2 Yapısal Parametreler



Üç izomer yapının DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel seti ile gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücüsünde hesaplanan geometrik yapı parametreleri olan bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.1-4.3 te verilmiştir.

**Çizelge 4.1**  $C_{2v}$  simetrik yapı için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	Gaz Faz		Sikloheksan		Pentan	
	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN
1Co-2Co	2.546	2.555	2.544	2.552	2.545	2.553
1Co-3C	1.960	1.958	1.958	1.956	1.959	1.956
1Co-5C	1.820	1.826	1.821	1.827	1.821	1.827
1Co-6C	1.820	1.826	1.821	1.827	1.821	1.827
1Co-7C	1.815	1.813	1.814	1.812	1.814	1.813
7C-17O	1.169	1.146	1.170	1.146	1.170	1.146
4C-16O	1.196	1.169	1.197	1.170	1.197	1.171
Açılar						
4C-1Co-3C	84.1	84.9	84.1	84.9	84.1	84.9
6C-1Co-3C	157.8	157.5	158.0	157.6	157.9	157.6
5C-1Co-3C	87.2	86.8	87.3	86.8	87.3	86.9
7C-1Co-3C	95.5	95.4	95.6	95.4	95.5	95.5
5C-1Co-4C	157.8	157.5	158.0	157.6	157.9	157.6
6C-1Co-4C	87.2	86.8	87.3	86.9	87.3	86.9
7C-1Co-4C	95.5	95.4	95.6	95.4	95.6	95.5
6C-1Co-5C	93.2	92.9	93.2	93.0	93.2	92.9
7C-1Co-5C	105.6	106.1	105.4	106.0	105.5	106.0
7C-1Co-6C	105.6	106.1	105.4	106.0	105.5	106.0
2Co-1Co-7C	126.4	125.1	126.5	125.2	126.5	125.2
1Co-4C-2Co	80.9	81.4	80.9	81.5	81.0	81.5

Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi GEN temel seti ile hesaplanan bağ uzunluklarının LANL2DZ temel seti ile hesaplanan bağ uzunluklarına göre az da olsa uzun olduğu görülür. Bu sonuç optimizasyonda farklı temel setler kullanıldığında farklı bağ uzunlukları ve bağ açıları elde edileceğini gösterir.

$C_{2v}$  simetrlili izomer için Co-Co, Co-C(köprü) ve Co-C(uç) bağ uzunluklarının deneysel değerleri, sırasıyla, 2.54 Å, 2.0 Å ve 1.8 Å olarak verilmiştir [61]. Çizelge 4.1 de verilen DFT-B3LYP/LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan Co-Co, Co-C(köprü) ve Co-C(uç) bağ uzunlukları ise yaklaşık 2.55, 1.96 ve 1.82 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler deneysel değerlerle uyum içerisindedir. Terminal C-O bağ uzunluklarının köprü C-O bağ uzunluklarından daha kısa olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü köprü karbonil bağ derecesi yaklaşık iki, terminal karbonil bağ derecesi ise üçtür. Terminal karbonilde C-O bağında elektron yoğunluğunun yüksek olması terminal karbonilin geri bağlanmasının köprü karbonilin geri bağlanmasından daha yüksek olacağını gösterir. Daha yüksek geri bağlanma Co-C(terminal) bağ uzunluğunu kısaltır. Çizelge 4.1 de her iki temel setle hesaplanan Co-C(terminal) bağ uzunluğunun Co-C(köprü) uzunluğundan daha kısa olduğu görülmektedir.

$C_{2v}$  simetrlili izomere 1Co-4C-2Co bağ açısının deneysel değeri  $80^\circ$  olarak verilmektedir [62]. DFT-B3LYP/LANL2DZ ve GEN temel setleri ile yapılan hesaplama sonuçlarından ise bu bağ açısının değeri yaklaşık 81 derece olarak bulunmuştur. Bu sonuç da bir biri ile oldukça uyumludur.

Ayrıca  $C_{2v}$  simetrlili izomerde yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu köprü karbonillerin Co atomlarının bulunduğu düzlemde olmadığı bulunmuştur. Molekülün merkezine yerleştirilen koordinat sistemine göre Co-Co atomlarından geçen eksenenden köprü karbonil karbonu uzaklığı 0.69 Å olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.2**  $D_{3d}$  simetrik yapı için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	Gaz Faz		Sikloheksan		Pentan	
	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN
1Co-2Co	2.672	2.681	2.671	2.681	2.671	2.685
2Co-3C	1.813	1.815	1.812	1.814	1.813	1.815
2Co-4C	1.789	1.785	1.789	1.785	1.789	1.786
2Co-5C	1.813	1.815	1.813	1.814	1.813	1.815
2Co-6C	1.813	1.815	1.813	1.814	1.813	1.815
4C-180	1.169	1.146	1.169	1.145	1.169	1.146
Açılar						
4C-2Co-3C	94.6	94.9	94.6	94.9	94.6	94.9
6C-2Co-3C	119.3	119.2	119.3	119.2	119.4	119.3
5C-2Co-3C	119.3	119.2	119.3	119.2	119.4	119.3
4C-2Co-6C	94.7	94.9	94.6	94.9	94.6	94.9
5C-2Co-4C	94.7	94.9	94.6	94.9	94.6	94.9
4C-2Co-1Co	179.9	180.0	179.9	179.9	179.9	180.0

$D_{3d}$  simetrik izomer iki üçgen bipiramidal kobalt pentakarbonilin her birinin aksiyel konumunda bulunan bir karbonilinin ayrılıp, birinin 180 derece döndürülerek Co-Co bağı ile bağlanmış bir yapı olarak düşünülebilir. Çizelge 4.2 deki verilerden  $D_{3d}$  simetrik izomerin Co-Co bağ uzunluğunun  $C_{2v}$  simetrik izomere göre daha uzun olduğu görülmektedir. Bu karbonil köprülerinin kobalt atomlarını birbirine yaklaştırdığını ve metal-metal bağını kuvvetlendirdiğini göstermektedir. Ayrıca bu izomerin ekvatoryel Co-C bağ uzunlukları hemen hemen birbirine eşit olup 1.81 Å civarındadır. Aksiyel Co-C bağ uzunlukları ise 1.79 Å civarındadır. Üçgen bipiramidal komplekslerde bu beklenen bir durumdur [63]. Bu yapıda tüm C-O bağ uzunlukları terminal C-O uzunluklarıyla aynı olup 1.15 Å civarındadır.

120 derece olması beklenen ekvatoryel karbonil grupları arasındaki bağ açıları 119.3 derece olarak, 90 derece olması beklenen ekvatoryel ve aksiyel karboniller arasındaki açılar 94.7 derece civarında ve 180 derece olması beklenen aksiyel karboniller arasındaki açılar ise yaklaşık 180 derece olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular teorik öngörüler ile uyum içindedir.

**Çizelge 4.3**  $D_{2d}$  simetrik yapı için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağlar	Gaz Faz		Sikloheksan		Pentan	
	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN	LANL2DZ	GEN
1Co-2Co	2.619	2.632	2.618	2.632	2.618	2.631
1Co-3C	1.795	1.797	1.795	1.797	1.795	1.797
1Co-4C	1.811	1.811	1.810	1.810	1.811	1.811
1Co-5C	1.811	1.811	1.810	1.810	1.811	1.811
1Co-6C	1.795	1.797	1.795	1.796	1.795	1.797
3C-110	1.175	1.150	1.175	1.150	1.175	1.151
4C-120	1.171	1.147	1.171	1.147	1.172	1.148
Açılar						
4C-1Co-3C	97.1	97.1	97.1	97.1	97.1	97.2
6C-1Co-3C	154.3	153.8	154.4	153.9	154.4	154.0
5C-1Co-3C	97.1	97.2	97.1	97.2	97.1	97.2
5C-1Co-4C	112.1	112.8	111.9	112.8	111.9	112.8
6C-1Co-4C	97.1	97.2	97.1	97.2	97.1	97.2
6C-1Co-5C	97.1	97.1	97.0	97.1	97.1	97.2
2Co-1Co-3C	77.1	76.9	77.2	76.9	77.2	77.0
2Co-1Co-4C	123.9	123.5	124.0	123.5	124.0	123.6

Çizelge 4.1-4.3 karşılaştırıldığında  $D_{2d}$  simetrik izomerin Co-Co bağ uzunluğunun  $C_{2v}$  simetrik izomerinkinden uzun  $D_{3d}$  simetrik izomerinkinden kısa olduğu görülür. Bu durum  $D_{2d}$  simetrik yapıda karbonil grupları arasındaki siterik itmelerin  $D_{3d}$  simetrik izomere göre daha düşük olmasına bağlanabilir. Co-C bağ uzunlukları yaklaşık 1.80 Å bulunmuştur. Bu bağ uzunluğu  $C_{2v}$  ve  $D_{3d}$  simetrik yapıları ile uyumludur. Bu izomerin geometrisi ideal geometrilere ya da türevlerine benzememektedir. Molekülde eşdeğer atomların oluşturduğu bağlar ve bağ uzunluklarının birbirine eşit olduğu bulunmuştur.

### 4.3 Toplam Enerjiler ve Kararlılık

Moleküllerin toplam enerjileri kararlılıklarının nicel bir ölçüsünü verir. Dikobalt oktakarbonil izomerlerinin katı faz, gaz fazı ve çözültide kararlılıklarının farklı olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada DFT/B3LYP yöntemi, LANL2DZ ve GEN temel setleri ile izomerlerin toplam enerjileri gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Çözücü-çözünen etkileşimi polarizible continuum model (PCM) kullanılarak göz önüne alınmıştır. Gaz faz, n-pentan ve sikloheksan çözücüsü için dielektrik sabitleri, sırasıyla, 0, 1.8374 ve 2.0165 dir.

**Çizelge 4.4**  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  izomerleri için DFT-B3LYP yöntemi LANL2DZ ve GEN temel setleri ile hesaplanan toplam elektronik enerjiler (Hartree)

Faz	Temel Set	$C_{2v}$	$D_{3d}$	$D_{2d}$
Gaz Faz	LANL2DZ	-1196.694047	-1196.700945	-1196.710194
	GEN	-1196.861331	-1196.874166	-1196.879605
Sikloheksan	LANL2DZ	-1196.706348	-1196.712721	-1196.713321
	GEN	-1196.880278	-1196.880489	-1196.885490
Pentan	LANL2DZ	-1196.711401	-1196.704020	-1196.713321
	GEN	-1196.879427	-1196.879888	-1196.884767

LANL2DZ ve GEN temel setleri ile gaz faz, sikloheksan ve pentan çözültisinde hesaplanan toplam enerji değerlerine göre enerji sıralaması aynı olup artan kararlılık sıralaması  $C_{2v} < D_{3d} < D_{2d}$  şeklindedir. Ayrıca pentan çözücüsünde LANL2DZ temel seti ile yapılan hesaplamalarda bu sıralama değişir. Ancak enerji değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum izomerlerin kolaylıkla birbirine dönüşebileceğinin bir göstergesidir.

#### 4.4 Karbonil Gerilme Frekansları ve Etiketleme

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket halinde olduklarından, bir kimyasal bağın uzunluğu periyodik olarak değişir. N atomlu bir molekül  $3N$  tane serbestlik derecesine sahiptir. Bu hareketlerden üçü öteleme, üçü x, y, z eksenleri etrafında dönme ve geriye kalan  $3N-6$  (doğrusal molekülde  $3N-5$ ) tanesi titreşim hareketlerine aittir. Bu titreşim hareketleri bağ gerilme ve açı bükülme hareketlerinden ibarettir.

Karbonil komplekslerinde karbonil gerilme frekansları moleküler geometri, bağlanma ve yapı gibi birçok moleküler özelliği açıklamada kullanılan faydalı bir deneysel veridir. Karbonillerin infrared aktif band sayılarından molekül yapıları tahmin edilebileceği gibi titreşim frekanslarını değerinden bağın kuvveti hakkında da bilgi edinilebilir. Bunun için karbonil ayırımı kuvvet alanları yöntemi kullanılır [64]. Bu yöntem C-O bağ gerilme frekanslarının diğer frekanslardan çok farklı bölgede ( $1800-2143\text{ cm}^{-1}$ ) ortaya çıkmasına dayanır. Bu nedenle moleküldeki sadece C-O bağ gerilmeleri dikkate alınarak molekül hakkında bilgiler elde edilir.

Hesaplamalı kimya yöntemleri de moleküllerin titreşim frekanslarını hesaplamada kullanılır. Hesaplanan frekanslardan faydalanarak molekülün minimum enerjide olup olmadığı da belirlenebilir. Eğer hesaplanan frekanslarda sanal frekans varsa molekül minimum enerjide olmadığı kabul edilir. Ancak hesaplanan frekanslar harmonik frekanslardır. Gerçek frekansları bulmak için harmonik frekanslar yöntemi ve temel sete bağlı olarak bir düzeltme çarpanı (scale factor) ile çarpılır. Frekansların simetri etiketlemesi molekülün nokta grubu hesaplama programına girilerek yapılır. Bir frekansın hangi titreşim türüne karşılık geldiği hesaplama programındaki animasyon seçeneği ile yapılır.

Dikobalt oktakarbonil izomerleri için frekans hesaplamaları HF ve DFT yöntemleri ve LANL2DZ, GEN temel setleri kullanılarak gaz fazı, sikloheksan ve pentan çözeltilerinde yapıldı. Ancak DFT yöntemi ve GEN temel seti ile yapılan hesaplamalardan elde edilen frekanslar deneysel frekanslarla daha uyumlu olduğundan Çizelge 4.5-4.7 de sadece DFT/GEN hesaplama sonuçları, band şiddetleri ve bandların izomerlere etiketlemesi verildi. Çizelgelerdeki frekanslar DFT/B3LYP-GEN yönteminin düzeltme çarpanı olan 0.9611 ile çarpılarak verilmiştir [65].

**Çizelge 4.5**  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile gaz fazda hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri ( $km/mol$ )<sup>b</sup> ve etiketleme

$C_{2v}$		$D_{3d}$		$D_{2d}$		Denel (Şiddet)	Etiketleme
Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet		
1873.5	782.6	-	-	-	-	1876(orta)	$C_{2v}$
1889.7	259.1	2014.7 <sup>a</sup>	0.0	2004.6 <sup>a</sup>	384.3	2000(omuz)	$D_{2d}$
2039.6	6.6	2018.1	0.61	2017.7	54.0	-	-
2041.2	0.0	2029.5 <sup>a</sup>	1676.8	2026.6	0.0	2037(çok güçlü)	$D_{3d}$
2046.5	1525.4	-	-	2038.7 <sup>a</sup>	1453.3	2037(çok güçlü)	$C_{2v}$ , $D_{2d}$
2048.9	1237.6	2045.0	0.0	-	-	2053(güçlü)	$C_{2v}$
2064.6	1485.0	2060.4	1865.5	2052.6	1553.4	2079(çok güçlü)	$D_{3d}$ , $C_{2v}$ , $D_{2d}$
2103.2	139.9	2102.2	0.0	2100.6	0.0	-	-

<sup>a</sup>Bu frekanstan iki tane hesaplanmıştır. <sup>b</sup>500-1000 zayıf, 1000-1500 orta, 1500-2000 güçlü ve >2500 çok güçlü.

Çizelge 4.5 da dikobalt oktakarbonilin gaz fazda hesaplanan C-O bağ gerilme frekansları, şiddetleri ve deneysel olarak bulunmuş [59] frekanslar verilmiştir. 1876  $cm^{-1}$  de deneysel olarak gözlenmiş olan orta şiddetteki frekans 1873.5  $cm^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu frekansın şiddeti 782.6  $km/mol$  dür. Diğer geometrilerde bu civarda hesaplanan frekanslar düşük şiddetlidir. Bu nedenle bu frekans  $C_{2v}$  simetrik izomerin köprü karbonil frekansına etiketlenmiştir. Aynı mantıkla 2000  $cm^{-1}$  de omuz olarak bulunmuş frekans  $D_{2d}$  simetrik izomere etiketlenebilir. 2037  $cm^{-1}$  deki band her üç izomer de etiketlenebilir. İlk etiketlemede  $C_{2v}$  ve  $D_{2d}$  simetrik izomerlerde soğurma şiddetleri 0.0 olduğundan  $D_{3d}$  simetrik izomere etiketlenmiştir. İkinci etiketlemede ise  $C_{2v}$  ve  $D_{2d}$  simetrik izomerlerin bu frekansa yakın frekansların hesaplanması ve şiddetlerinin de yüksek olması nedeniyle bu frekans  $C_{2v}$  ve  $D_{2d}$  simetrik izomere etiketlenmiştir. 2053  $cm^{-1}$  deki güçlü band  $C_{2v}$  simetrik izomere, 2079  $cm^{-1}$  deki çok güçlü band ise her üç izomere etiketlenmiştir.

**Çizelge 4.6**  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile sikloheksan çözültisinde hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri ( $km/mol$ )<sup>b</sup> ve etiketleme

$C_{2v}$		$D_{3d}$		$D_{2d}$		Denel (Şiddet)	Etiketleme
Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet		
1842.4	1265.7	-	-	-	-	1825(omuz)	$C_{2v}$
1862.8	401.1	1992.7 <sup>a</sup>	0.0	1983.9 <sup>a</sup>	582.6	1860(zayıf)	$C_{2v}$
2020.1	29.9	2000.1	3.0	1996.2	35.6	1992(omuz)	$D_{2d}$
2025.4	0.3	2004.8 <sup>a</sup>	2494.0	2006.5	0.0	2024(çok güçlü)	$D_{3d}, C_{2v}$
2036.2	2130.8	-	-	2015.4 <sup>a</sup>	2145.8	2033(çok güçlü)	$C_{2v}, D_{2d}$
2040.8	1735.1	2026.0	0.0	-	-	2041(çok güçlü)	$C_{2v}$
2050.7	2036.0	2044.5	2681.6	2034.6	2219.1	2068(çok güçlü)	$D_{3d}, C_{2v}, D_{2d}$
2094.9	24.5	2093.3	0.0	2092.3	0.0	2105(omuz)	$C_{2v}$

<sup>a</sup>Bu frekanstan iki tane hesaplanmıştır. <sup>b</sup>500-1000 zayıf, 1000-1500 orta, 1500-2000 güçlü ve >2500 çok güçlü.

Çizelge 4.6 de sikloheksan çözültisinde hesaplanan ve deneysel olarak bulunan [59] titreşim frekansları verilmiştir. 1825  $cm^{-1}$  ve 1860  $cm^{-1}$  deki bandlar  $C_{2v}$  simetrikli izomere etiketlenebilir. Bu frekans köprü karbonil C-O bağ gerilme frekanslarına karşılık gelmektedir. 1992  $cm^{-1}$  deki omuz şiddet ve frekans uyumu bakımından  $D_{2d}$  simetrikli izomere etiketlenebilir. 2024  $cm^{-1}$  de çok güçlü olarak verilen frekans, frekans uyumu bakımından  $C_{2v}$  simetrikli izomere ve şiddet uyumu bakımından  $D_{2d}$  simetrikli izomere etiketlenebilir. 2033  $cm^{-1}$  deki yüksek şiddetli band hem  $C_{2v}$  hemde  $D_{2d}$  simetrikli izomerlerde yüksek şiddettedir. Ancak frekans uyumu bakımından  $C_{2v}$  ye etiketlenebilir. 2041  $cm^{-1}$  deki bandın hem frekans hem de şiddet uyumu bakımından  $C_{2v}$  simetrikli izomere ait olduğu söylenebilir. 2068  $cm^{-1}$  deki şiddetli band her üç izomere etiketlenebilir. Son olarak bir omuz olan 2105  $cm^{-1}$  deki deneysel frekans ise  $C_{2v}$  simetrikli izomere aittir.



**Çizelge 4.7**  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  simetrik yapılar için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile pentan çözeltisinde hesaplanan titreşim frekansları ( $cm^{-1}$ ) şiddetleri ( $km/mol$ )<sup>b</sup> ve etiketleme

$C_{2v}$		$D_{3d}$		$D_{2d}$		Denel (Şiddet)	Etiketleme
Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet	Frekans	Şiddet		
1846.3	1195.0	-	-	1986.4	551.7	1857(güçlü)	$C_{2v}$
1866.0	380.2	1995.2	0.0	-	-	1866(orta)	$C_{2v}$
2022.5	25.6	2003.0	0.9	1998.8	37.8	2001(omuz)	$D_{2d}$
2027.3	0.1	2008.6	2385.6	2008.9	0.0	2022(güçlü)	$D_{3d}$ , $C_{2v}$
2029.0	2052.2	-	-	2018.4	2053.3	2042(güçlü)	$C_{2v}$ , $D_{2d}$
2033.3	1670.3	2028.3	0.0	-	-	2044(omuz)	$C_{2v}$
2052.3	1966.6	2046.3	2590.4	2036.9	2132.8	2069(güçlü)	$D_{3d}$ , $C_{2v}$ , $D_{2d}$
2096.0	23.0	2095.1	0.0	2093.7	0.0	2110(zayıf)	$C_{2v}$

<sup>a</sup>Bu frekanstan iki tane hesaplanmıştır. <sup>b</sup>500-1000 zayıf,1000-1500 orta,1500-2000 güçlü ve >2500 çok güçlü.

Çizelge 4.7 de pentan çözeltisinde hesaplanan ve deneysel olarak bulunan [63] titreşim frekansları verilmiştir. 1857 ve 1866  $cm^{-1}$  deki bandlar şiddet ve frekans uyumu bakımından  $C_{2v}$  simetrik izomere etiketlenebilir. Bu bandlar köprü karbonil C-O bağ gerilme titreşimlerine aittir. 2001  $cm^{-1}$  de omuz olarak verilen deneysel frekans frekans uyumu ve şiddet bakımından  $D_{2d}$  simetrik izomere ait olmalıdır. 2022  $cm^{-1}$  deki yüksek şiddetli band frekans uyumu bakımından  $C_{2v}$  ye ve şiddet uyumu bakımından  $D_{3d}$  simetrik izomere etiketlenebilir. 2042  $cm^{-1}$  deki band  $C_{2v}$  ve  $D_{2d}$  ye, 2044  $cm^{-1}$  deki band  $C_{2v}$  ye, 2069  $cm^{-1}$  deki band her üç izomere ve 2110  $cm^{-1}$  deki zayıf band ise  $C_{2v}$  simetrik izomere etiketlenebilir.

Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7 deki titreşim frekansları birbiriyle karşılaştırıldığında gaz faz verilerinin en yüksek, sikloheksan çözücüsü içindeki verilerin en düşük olduğu görülmektedir. Gaz faz dielektrik sabiti  $\epsilon=0$ , n-pentan için  $\epsilon=1.8371$  ve sikloheksan için  $\epsilon=2.0165$  dir. Bu durumda dielektrik sabiti yüksek çözücülerde dikobalt oktakarbonil izomerlerinin daha düşük C-O gerilme frekanslarına sahip olduğu açıktır. Bu bulgu literatürde verilen deneysel bulgularla uyum içindedir.

#### 4.5 Atomların Mulliken Yükleri

Atomik yükler kuantum mekaniksel olarak Mulliken populasyon analizi (MPA), natural populasyon analizi (NPA) gibi yöntemlerle hesaplanabilir. MPA yöntemi atom yüklerini değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada da atomik yüklerini hesaplamak için MPA yöntemi kullanılmıştır. MPA yöntemi iki atom arasındaki orbital örtüşmesini iki atom üzerine eşit dağıtarak atom yüklerini hesaplar [48]. Dikobalt oktakarbonil izomerlerinin gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde DFT-B3LYP/GEN sistemi ile hesaplanan Mulliken yükleri Çizelge 4.8 da verilmiştir.

**Çizelge 4.8** Dikobalt oktakarbonil izomerleri için DFT-B3LYP/GEN sistemi ile hesaplanan Mulliken yükleri

İzomer	Atomlar	Gaz Faz	Sikloheksan	Pentan
C <sub>2v</sub>	1Co	-0.297	-0.288	-0.289
	3C	0.338	0.350	0.349
	5C	0.309	0.324	0.322
	7C	0.340	0.352	0.351
	11O	-0.230	-0.242	-0.240
	14O	-0.290	-0.315	-0.312
	17O	-0.249	-0.264	-0.262
D <sub>3d</sub>	1Co	-0.380	-0.370	-0.371
	3C	0.327	0.338	0.337
	4C	0.372	0.388	0.386
	11O	-0.244	-0.260	-0.258
	15O	-0.240	-0.252	-0.251
D <sub>2d</sub>	1Co	-0.500	-0.486	-0.488
	3C	0.346	0.356	0.355
	5C	0.404	0.417	0.416
	11O	-0.250	-0.265	-0.264
Serbest CO	C	0.174	0.177	0.177
	O	-0.174	-0.177	-0.177

Mevcut komplekslerde kobalt atomlarının yükseltgenme basamakları sıfırdır. Çizelge 4.8 da görüldüğü gibi kobalt atomları her üç izomerde ve her üç fazda negatif yüke sahip olmuştur. Bu durum kompleks oluşumunda kobalt atomlarının karbonil ligantlarından elektronlar aldığı bir göstergesidir. Ayrıca kobalt atomları üzerindeki yükler  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  sırasına göre artmaktadır. Bu sıralama kompleks kararlılık sıralamasıyla aynıdır. Metal atomu, üzerindeki negatif yükü nötrale etmek için  $\pi$ -alıcı ligandın orbitallerine elektronlar vermekte ve metal-ligand geri bağlanmasını artırmaktadır. Geri bağlanma arttıkça ise metal-ligand bağı kuvvetlenmekte ve kompleks kararlılığı artmaktadır. Bu durum dikobalt oktakarbonil izomerlerinin C-O gerilme frekanslarından da görülmektedir. Geri bağlanmanın artması C-O gerilme frekansını düşürür. Genel olarak Çizelge 4.5-4.7 incelendiğinde  $D_{2d}$  simetrik izomerin karbonil gerilme frekanslarının daha düşük olması bu öngörüğü doğrulamaktadır.

Çizelge 4.8 incelendiğinde genel olarak izomerlerdeki karbon atomlarının atomik yükleri serbest karbonil karbonuna göre daha pozitif, oksijen atomları ise daha negatiftir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü geri bağlanma ile oksijen üzerinde elektron yoğunluğu artmaktadır. Bu durum metal-karbonil bağlanması bölümünde açıklanmıştır.

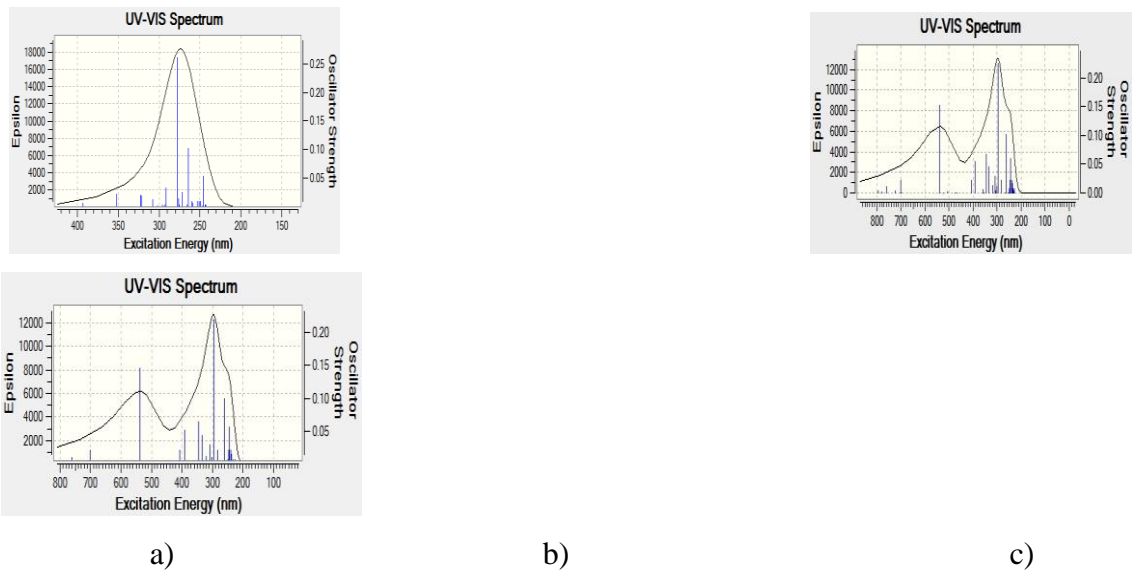
#### 4.6 Elektronik Spektrumları

Bir molekülün elektronik spektrumundaki bir band, bir veya daha fazla orbitaller arası elektronik geçişten oluşur. En yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) elektronik spektrumda ve kimyasal tepkimelerde önemli bir işleve sahiptir. Bir moleküler orbital, en fazla katkı yapan atomik orbitalin özelliklerini taşır. Moleküler orbital yöntemleri ile moleküler orbital enerjileri hesaplanabildiğinden ve bir moleküler orbitale en fazla katkı yapan atomik orbitaller belirlenebildiğinden moleküllerin elektronik spektrumları da tahmin edilebilir. Bu çalışmada zamana bağlı yoğunluk fonksiyon teori (TD-DFT/B3LYP) yöntemi ve GEN temel seti kullanılarak dikobalt oktakarbonilin üç izomerik formu için gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde elektronik spektrumlar hesaplanmış ve soğurma katsayıları ile birlikte bandların dalga boyları belirlenmiştir. Bu bulgular Çizelge 4.9 da verilmiştir.

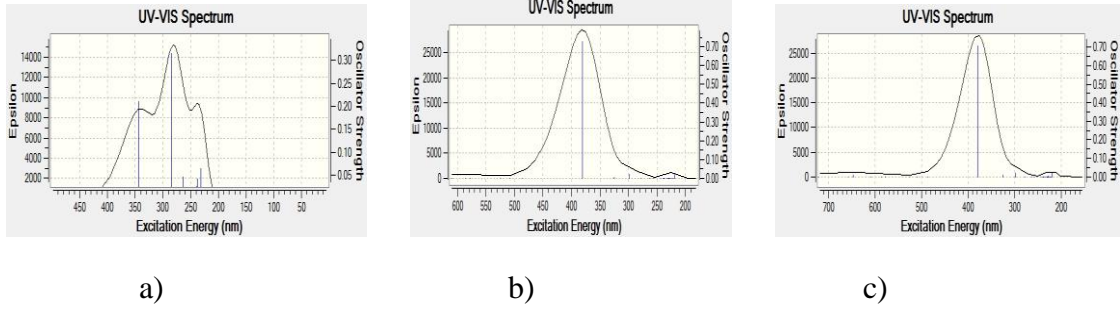
**Çizelge 4.9** Dikobalt oktakarbonil izomerlerinin DFT-B3LYP/GEN sistemi ile hesaplanan uyarma enerjileri (nm) ve molar soğurma katsayıları (f)

İzomer	Gaz faz		Sikloheksan		Pentan	
	$\lambda$ (nm)	f	$\lambda$ (nm)	f	$\lambda$ (nm)	f
$C_{2v}$	352.2	0.022	539.1	0.152	537.8	0.145
	277.9	0.261	294.8	0.225	294.6	0.219
			261.3	0.101	261.4	0.099
$D_{3d}$	344.6	0.210	381.2	0.727	379.2	0.706
	284.1	0.314	-	-	-	-
	237.8	0.043	-	-	-	-
$D_{2d}$	396.1	0.099	344.8	0.519	343.6	0.499
	278.1	0.146	241.6	0.081	241.5	0.778
	245.2	0.185	-	-	-	-

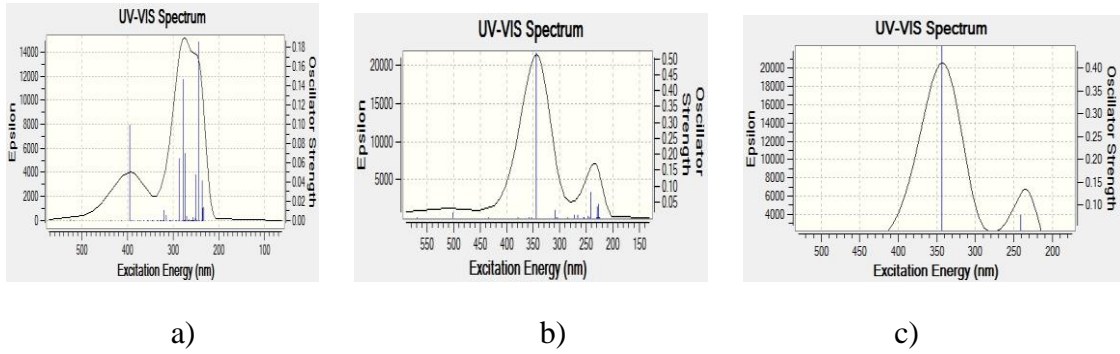
Dikobalt oktakarbonilin gaz faz ve sikloheksan çözeltilisinde 350 ve 280 nm dalga boylarında iki band verdiği literatürde verilmektedir [63]. Bu bandlardan 280 nm deki bandın  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık geldiği bildirilmektedir [62]. Çizelge 3.9 incelendiğinde özellikle gaz faz hesaplamalarından elde edilen bulguların deneysel bulgularla uyumlu olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.2**  $C_{2v}$  izomerinin a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları



**Şekil 4.3**  $D_{3d}$  izomerinin a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları



**Şekil 4.4**  $D_{2d}$  izomerinin a) gaz faz b) sikloheksan c) pentan çözücülerinde hesaplanmış UV-VIS spektrumları

Şekil 4.2-4.4 de üç izomer için gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde hesaplanan UV-VIS spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde gaz fazda  $C_{2v}$  simetrik izomerin bir band bir omuz,  $D_{3d}$  simetrik izomerin bir band iki omuz ve  $D_{2d}$  simetrik izomerin iki band bir omuz verdiği görülmektedir. Her bir izomerin sikloheksan ve pentan çözücülerindeki spektrumları benzerdir. Bu spektrumlara göre dikobalt oktakarbonil izomerleri elektronik spektrumlarından ayırt edilebilir.

## 5 SONUÇLAR

Bu çalışmada, dikobalt oktakarbonilin  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  izomerleri için gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde DFT-B3LYP yöntemi ile bağ uzunlukları, bağ açıları, toplam enerjileri, karbonil gerilme frekansları, bu frekansların şiddetleri, tüm izomerlerdeki her bir atomun Mulliken yükleri ve elektronik spektrumları hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalardan aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

1. İzomerler için hesaplanan yapısal parametreler (bağ uzunlukları ve bağ açıları) deneysel olarak elde edilmiş parametrelerle karşılaştırılmış ve aralarında iyi bir uyum olduğu bulunmuştur. Bu bulgu uygun optimize yapının elde edildiğinin bir göstergesidir.
2. İzomerlerin hesaplanan toplam enerjilerine göre gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerindeki kararlılık sıralamasının  $C_{2v} < D_{3d} < D_{2d}$  şeklinde olduğu bulundu.
3. Hesaplanan C-O gerilme frekansları, deneysel frekans ile uyumu ve band şiddeti göz önüne alınarak izomere etiketlendi.
4. Hesaplanan Mulliken yüklerine göre her üç izomerde kobalt atomlarının negatif yüke sahip olduğu ve  $C_{2v}$ ,  $D_{3d}$  ve  $D_{2d}$  sırasına göre kobalt atomlarının negatif yükünün arttığı bulundu. Merkezi atom üzerindeki negatif yükün artması geri bağlanmanın artmasına neden olur. Aynı durum C-O gerilme frekanslarında da görülür.
5. Her üç izomer için gaz faz, sikloheksan ve pentan çözücülerinde hesaplanan elektronik spektrumlar daha çok gaz faz deneysel değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca her üç izomer için gaz faz ve çözücüde elde edilen spektrumlar birbirinden farklıdır. Bunun sonucunda izomerlerin varlığını ayırt etmede UV-VIS Spektroskopisinin aydınlatıcı bir yöntem olabileceği düşünülmüştür.

## 6 Kaynaklar

- [1] Hahn J. E., (1984). For a selection of recent reviews of carbene complexes, *Prog. Inorg. Chem.*, 31, 205.
- [2] Finze M., Bernhardt E., Willner H., Lehmann C. W., Aubke F., (2005). Homoleptic,  $\sigma$ -Bonded Octahedral Superelectrophilic Metal Carbonyl Cations of Iron(II), Ruthenium(II), and Osmium(II). Part 2: Syntheses and Characterizations of  $[M(CO)_6][BF_4]_2$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ), *Inorganic Chemistry*, 44, 12, 4206–4214.
- [3] Pearson R. G., (1995). The Transition-Metal-Hydrogen Bond, *Chemical Reviews* 85, 1, 41–49.
- [4] Kaya C., (2008). *İnorganik Kimya II*, Palme Yayıncılık, Ankara, 431-441.
- [5] Kaya C., (2008). *İnorganik Kimya I*, Palme Yayıncılık, Ankara, 277.
- [6] Braterman P. S., (1975). *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press., 26, 1-42.
- [7] Cotton F. A., (1990). *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, Chapter 9, 263-264.
- [8] Carter R. L., (1997). *Molecular Symmetry and Group Theory*, University of Massachusetts Boston, ISBN 978-0-471-14955-2.
- [9] Harris D. C., Bertolucci M. D., (1980). *Symmetry and Spectroscopy, Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-855152-2.
- [10] Riedel E., Alsfasser R., Janiak C., Klapötke T. M., Meyer H. J., (2007). *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, ISBN 3-11-019060-5.
- [11] Londergan C. H., Kubiak C. P., (2003). Electron Transfer and Dynamic Infrared-Band Coalescence: It Looks like Dynamic NMR spectroscopy, but a Billion Times Faster", *Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego*, 9, 24, 5962-9.
- [12] Hileman J.C., (1964). *Metal Carbonyls, Preparative Inorganic Reactions*, Interscience, New York, 77.
- [13] Richardson D., (2002). *Stealth-Kampfflugzeuge: Täuschen und Tarnen in der Luft*. Zürich: Dietikon. ISBN 3-7276-7096-7.
- [14] Wilke G. (1978). "Organo Transition Metal Compounds as Intermediates in Homogenous Catalytic Reactions". *Pure and Applied Chemistry* 50, 8, 677–690.

- [15] King R. B., (1970). Transition-Metal Compounds, Applications of metal carbonyl anions in the synthesis of unusual organometallic compounds, *Acc. Chem. Res.*, 3, 12, 417–427.
- [16] Mittasch A., (1928). Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen, *Angewandte Chemie*, 41, 30, 827–833.
- [17] Pike R. D., (1995). Disodium Tetracarbonylferrate (-II), In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2299-2301.
- [18] Ellis J. E., (2003). Metal Carbonyl Anions: from  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  to  $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$  and Beyond, *Organometallics* 22, 17, 3322–3338.
- [19] Miessler L. G., Tarr A. D., (2002). *Inorganic Chemistry*, Çeviri Ed., Karacan N., Gürkan P., Palme Yay., Ankara, 506.
- [20] Holleman A. F., Wiberg E., (2007). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin: de Gruyter, 1780–1822.
- [21] Elschenbroich, C. (2006). *Organometallics*, Weinheim: Wiley-VCH, ISBN 3-527-29390-6.
- [22] Stellman J. M. (1998). International Labour Org, Food industry processes, in *Encyclopedia of occupational health and safety*, International Labour Office, Geneva, 67, 2–7.
- [23] Mehrtens G., Reichenbach M., Höffler D., Mollowitz G. G., (1998). *Der Unfallmann: Begutachtung der Folgen von Arbeitsunfällen, privaten Unfällen und Berufskrankheiten*, Berlin, ISBN 3-540-63538-6.
- [24] Trout W. E. Jr. (1937). The Metal Carbonyls. I. History; II. Preparation, *Journal of Chemical Education*, 14, 10, 453.
- [25] Schützenberger P. (1868). Mémoires sur quelques réactions dominant lieu à la production de l'oxychlorure de carbone, et sur nouveau composé volatil de platine, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, 10, 188–192.
- [26] Mond L., Langer C., Quincke F., (1890). Action of Carbon Monoxide on Nickel, *Journal of the Chemical Society*, 57, 749–753.
- [27] Gratzner W., (2002). Metal Takes Wing in. *Eureka and Euphorias: The Oxford Book of Scientific Anecdotes*, Oxford University Press, 261-263. ISBN 0-19-280403-0.
- [28] Mond L., Hirtz H., Cowap M. D., (1908). Note on a Volatile Compound of Cobalt with Carbon Monoxide, 98, 165–166.



- [29] Roberts H.L., (1989). Ludwig Mond: Vorsprung durch Technik, *Journal of Organometallic Chemistry*, 372, 1, 1–14.
- [30] Basolo F., (2002). *From Coello to Inorganic Chemistry: A Lifetime of Reactions*. Springer, p. 101. ISBN 978-030-646774-5.
- [31] Orchin M., Jaffe H. H., (1971). *Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S)* Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto.
- [32] Cizek J., (1969). *Adv. Chem. Phys.*, 14, 35.
- [33] Foresman J. B., Frisch E., (1993). *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Sec. Ed., Gaussian Inc.
- [34] Hohenberg P., Kohn W., (1964). *Phys. Rev.*, 136, 864.
- [35] Kohn W., Sham L. J., (1965). *Phys. Rev.*, 140, 1133.
- [36] Becke D., (1988). *Phys. Rev.*, 38, 3098.
- [37] Perdew P., Wang Y., (1992). *Phys. Rev.*, 45, 13244.
- [38] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M., (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian J. Phys.*, 58, 8, 1200-1211.
- [39] C. Lee, W. (1988). Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, 37, 785.
- [40] Becke A. D., (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, 98, 2, 1372-1378.
- [41] Keresztury G., Holly S., Sundius T., Lóránd T., (2002). Analysis of vibrational spectra of some new E- and Z-4-arylidene-3-isochromanones, *Vibrational Spectroscopy*, 29, 7, 53-57.
- [42] Levine Ira N., (2000). *Quantum Chemistry*, New Jersey, Upper Saddle River, NJ.
- [43] Scott A.P., Radom L., (1996). Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J.Phys.Chem.*100, 41, 16502-16513.
- [44] Mulliken R. S., (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *The Journal of Chemical Physics*, 23, 101833–1831.
- [45] Csizmadia I. G., (1976). *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam.
- [46] Andrew R. Leach, (2001) *Molecular modelling: Principles and applications*. World Press, Singapore.

- [47] Ohlinger W.S., Klunzinger P. E., Deppmeier B. J., Hehre W. J., (2009). Efficient Calculation of Heats of Formation, *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, 113, 10, 2165–2175.
- [48] Günay N., Pir H., Atalay Y., (2011). L-Asparginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi*.
- [49] Harrod J. F., Chalk A. J., (1965). *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1133-1138.
- [50] Koller K., M., Zakrajsek J., Azman E., *Naturforsch. A. Z.*, (1976). Ab Initio Studies on a Hydrogen Bonded Infinite Formic Acid Chain, *Georgetown University*, 31, 637-638.
- [51] Heck R. F., (1974). *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York, 201-268.
- [52] Noack K., (1964). Über die isomeren Dikobaltoctacarbonyle. II. Die Enthalpie und Entropiedifferenz der beiden isomeren Dikobaltoctacarbonyle, *Helv. Chim. Acta.*, 47, 4, 1064-1067.
- [53] Bor G., Dieter U. K., Noack K., (1976)., *J. Chem. Soc. Commun*, 914.
- [54] Kaya C., Karakaş D., Üstün E., (2007). A new approach to predicting the carbonyl stretching frequencies of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  with symmetry, *Indian Journal of Chemistry*, 46, 1388-1392.
- [55] Purcell K. F., Kotz J. C., (1977). Saunders, Philadelphia, PA., *Inorganic Chemistry*, 859.
- [56] Blaudeau J. P., Brozell S. R., Matsika S., Zhang Z., Pitzer R. M., (2000). *Int. J. Quantum Chem.*, 77, 516.
- [57] Christiansen P. A., (2000). *J. Chem. Phys.*, 112, 10070.
- [58] Peterson K. A., Puzzarini C., (2005). *Theor. Chem. Acc.*, 114, 283.
- [59] Martin J. M. L., Sundermann A., (2001). *J. Chem. Phys.*, 114, 3408.
- [60] Ross R. B., S. Gayen, and W. C. Ermler, (1994). *J. Chem. Phys.* 100, 8145.
- [61] Cable J.W., Nyholm R.S., Sheline R.K., (1954). Spectra and Structure of Dicobaltoctacarbonyl, *J. Am. Chem. Soc.*, 3373.
- [62] Friedel R.A., Wender I., Shufler S.L., Sternberg H. W., (1955). Spectra and Structure of Cobalt Carbonyls, *J. Am. Chem. Soc.*, 3951.
- [63] Bowser J. R., (1993). *Inorganic Chemistry*, Suny College at Fredonia, Cole Publishing Company Pasific Grove, California.

- [64] Cotton F.A., Lukehart C.M., (1971). *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2672.
- [65] Güveli Ş., Özdemir N., Bal-Demirci T. , Ülküseven B. , Dinçer M., Andaç Ö., (2010). Quantum-chemical, spectroscopic and X-ray diffraction studies on nickel complex of 2-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone with triphenylphospine, *Polyhedron*, 29, 2393–2403.
- [66] Noack K., (1963). *Spectrochimica Acta*, Temperature effect on the infrared spectrum of dikobaltoctacarbonyl and evidence for an isomer without carbonyl bridges, 19, 1925-1931.

## 7 ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel bilgiler

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

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Sivas Lisesi, 2004
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2010
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2010-

### Ödüller ve Teşvikler

YOÖ	Yüksek onur öğrencisi, 2006, 2007,
FEFBÖ	Fen-Edebiyat Fakültesi Birincilik Ödülü, 2010
ÜBÖ	Üniversite Birincilik Ödülü
TUBİTAK	Yayın teşvik ödülü, 2012

### Akademik Çalışmalar

1. The Investigation of Inhibition Efficiency Some Imidazole Derivatives Against Iron With Quantum Chemical Methods, Bildiri, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, 2012.
2. DFT Structural Studies on Copper(II) Complexes With Symmetric and Unsymmetric Tripodal Tetramine Ligands, Bildiri, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, 2012.
3. Theoretical Studies on Zinc Complexes with Schiff-Base Ligand, Bildiri, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, 2012.
4. Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ , Bildiri, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, 2012.