

T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI MOLİBDEN KARBONİL TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE STEREOKİMYASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halis MARŞAN

ŞUBAT — 1988
S İ V A S

Y. C.
Yükseköğretim Kurumu
Dokümantasyon Merkezi

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seciminden sonuclandırılmasına değin değerli öneri ve katkıları için, Anorganik kimya anabilim dalı başkanı sayın Yrd.Doc.Dr.Cemal KAYA'va teşekkür ederim.

Sentezlediğimiz maddelerin analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsünden sayın Dr. Vefa AHSEN'e, Ortağoğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden sayın Dr.Hüseyin AL'a , sayın Arş.Gör.Talat YALÇIN'a ve sayın Arş.Gör.Hasan GÜL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve tüm personeline teşekkür ederim.

Tezimi yazan sayın Halit YILDIZ'a teşekkür ederim.

H.MARŞAN

ÖZET

VIB Grubu metal karbonillerin fotokimyasal yerdeğiştirme reaksiyonlarında ilk araürün, metal karbonilden bir karbonilin ayrılması ile oluşan kare pramidall yapıdaki $M(CO)_5$ dir. Ortamda uygun ligandların bulunması durumunda, oldukça reaktif olan bu araürün üzerinden çeşitli metal karbonil türevleri oluşmaktadır. Metal karbonil türevinin stereokimyası, reaksiyon koşullarına, ligand ve çözücünün türüne önemli ölçüde bağlıdır. Bu çalışmada molibdenheksakarbonilin asetonitril, izopren ve asetik asid gibi ligandlarla fotokimyasal yerdeğiştirme reaksiyonunda oluşan ürünlerin yapıları ve stereokimyası incelenmiştir.

Metal karbonil türevlerinin ve özellikle fotokimyasal yerdeğiştirme reaksiyonunda oluşan ilk araürünün suya ve oksijene karşı duğarlı olması nedeniyle, kullanılan ligandlar ve çözücülerin saflaştırma işlemleri ve reaksiyon sürekli inert azot atmosferi altında yapılmıştır. n-Hekzan içerisinde çözülmüş molibdenheksakarbonil adı geçen ligandlarla birlikte oda sıcaklığında üçbuçuk saat ultraviyole lambası ile ışınlanmıştır. Elde edilen komplekslerin yapıları ve stereokimyası, elemental analiz ve infrared spektroskopisi bulgularından yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Molibdenheksakarbonil ile asetonitrilin reaksiyonunda $Mo(CO)_5(NCCH_3)$ ve cis- $Mo(CO)_4(NCCH_3)_2$ komplekslerinden ibaret bir karışım elde edilmiştir. Molibden-

heksakarbonil in izopren ve asetik asid ile reaksiyonda ise sırası ile cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ ve Mo₂(CH₃COO)₄ komplekslerinin oluştuğu saptanmıştır. cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ kompleksinin oluşumunda şelat etkinin, karbonilden daha zayıf bir π-bağ vericisi olan izoprenin kendisi ile trans konumdaki karbonil grubunun reaktivitesi üzerindeki etkisinden daha baskın olduğu savuna varılmıştır.

Sentezlenen komplekslerin nem çekici oldukları ve zamanla yapısal bozulmaya uğrayarak molibden mavisine dönüştükleri belirlenmiştir.

SUMMARY

In the photochemical reactions of group VIB metal carbonyls, the first intermediate formed by leaving a carbonyl group from the metal carbonyl is $M(CO)_5$ which has a square pyramidal structure. In the presence of appropriate ligands in the reaction medium, the reactive $M(CO)_5$ react with these ligands to give various metal carbonyl derivatives. Stereochemistry and structures of metal carbonyl derivatives depends on reaction conditions, ligand and solvent. In this research, stereochemistry and structures of the products formed in the photochemical substitution reaction of hexacarbonylmolybdenum with acetonitrile, isoprene and acetic acid were studied.

Metal carbonyl derivatives and especially the first intermediate are sensitive to water and oxygen. For this reason, the purification of ligands and solvent, and the reactions were carried out nitrogen atmosphere. A mixture of hexacarbonylmolybdenum and the ligands in hexane was irradiated by ultraviolet lamp for three and half hours. The stereochemistry and structures of complexes were investigated by means of elemental analysis and infrared spectroscopy.

In the reaction of hexacarbonylmolybdenum with acetonitrile, a mixture which consist of $Mo(CO)_5(NCCH_3)$ and $cis-Mo(CO)_4(NCCH_3)_2$ was obtained. It was determined that the reaction of hexacarbonylmolybdenum with isoprene

and acetic acid gives respectively $\text{cis-Mo(CO)}_2(\text{isoprene})_2$ and $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$. In the formation of $\text{cis-Mo(CO)}_2(\text{isoprene})_2$ complex, it was concluded that the chelate effect is predominant than the effect of isoprene, which is a π -donor weaker than carbonyl group, on the reactivity of the carbonyl groups trans to isoprene.

All the complexes synthesized adsorb water and are not stable in air. These complexes are converted to the molybdenum blue in a short time.

İ Ç İ N D E K İ L E R

TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

İÇİNDEKİLER

I. GİRİŞ	1
I.2. Amaç	2
I.3. Geçiş Metal Karboniller ve Bileşikleri	3
II. METAL LİGAND BAĞLANMASI	9
II.1. Metal Karbonil Bağlanması	9
II.2. Metal Olefin Bağlanması	13
II.3. Metal Dien Bağlanması	14
III. METAL KARBONİLLER ve İNFRARED SPEKTRUMLARI	17
IV. DENEYSEL KISIM	21
IV.1. Temel Teknikler	21
IV.2. Ligandların Saflaştırılması	21
IV.2.1. Asetonitrilin Saflaştırılması	21
IV.2.2. İzoprenin Saflaştırılması	21
IV.2.3. Asetik Asidin Saflaştırılması	21
IV.2.4. Hekzanın Saflaştırılması	22
IV.3. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)$ ve $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$	22
Bileşiklerinin Sentezi	
IV.3.2. $\text{cis-Mo}(\text{CO})_2(\text{izopren})_2$ Kompleksinin Sentezi	23
IV.3.3. $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Kompleksinin Sentezi	23
V. PULGULAR VE TARTIŞMA	24
V.1. Molibden Karbonil Asetonitril Türevleri	24
V.2. $\text{cis-Mo}(\text{CO})_2(\text{izopren})_2$ Kompleksi	29

V.3. $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Kompleksi	31
Sonuç	34
Kaynaklar	35



I- GİRİŞ

Koordinasyon kimyası, geçiş elementlerinin kimyası ile ilgilenen anorganik kimyanın bir dalı olarak tanımlanabilir. Geçiş elementleri, d ve f orbitalleri kısmen dolu olan elementlerdir. Bu tanım, herhangi bir yükseltgenme basamağında bakır, altın ve gümüş elementlerini de içerir.

Geçiş elementleri, ligandlarla koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Koordinasyon bileşikleri, günümüz anorganik kimya araştırmalarının geniş bir kısmını oluştururlar. Son yıllarda anorganik kimyada yayınlanan yayınların % 70'i koordinasyon kimyası ile ilgilidir.

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk çağdaş çalışma, Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgens adlı iki bilim adamı ile başlamıştır(1). Bu bilim adamları, koordinasyon sayısı dörtten büyük olan komplekslerin yapılarını aydınlatmaya çalışmışlardır.

Hernekadar ilk organometalik bileşik olan $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, potasyumtetrakloroplatin (II) ile etilenin reaksiyonundan 1927 yılında Zeise tarafından sentezlenmişse de, organometalik kimyanın farklı bir bilim alanı olarak ortaya çıkışının geçmişi otuzbeş yıldan fazla değildir(2,3). Organometalik bileşiklerin kimyası ile ilgili ilk önemli bilgiler, 1951 yılında sentezlenen ferrosenin üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilmiştir(4,5). Ferrosenin sentezlenmesinden sonra

T. C.

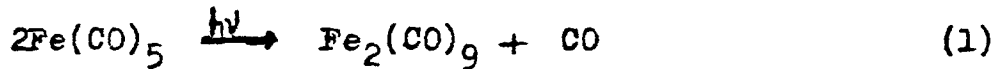
Teknik Öğretim Kurulu

izole edilebilen başka organometalik bileşiklerin de sentezlenebileceği düşünöldü. Aslında ferrosenin sentezlenmesinden önce de geçiş elementleri, organik reaksiyonlarda endüstriyel amaçlarla kullanılıyor ve çok az miktarda organometalik bileşiğin araürün olarak oluştuğu biliniyordu.

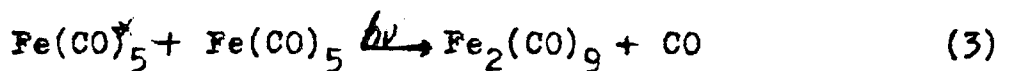
I. 2. Amaç :

Metal karboniller ve türevlerinin, başka organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi, organik reaksiyonlarda ise katalizör olarak kullanılmalarından dolayı kimyada oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. VIB Grubu metal karboniller ile organik ve anorganik ligandlar farklı yöntemlerle reaksiyona sokularak bir çok metal karbonil türevi sentezlenmiştir(6,7).

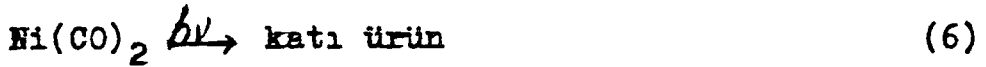
Metal karbonil türevlerinin sentezlenmesinde fotokimyasal yöntem oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fotokimyasal reaksiyonların bilinen ilk klasik örneği, reaksiyon (1) de verilmektedir(8).



Bu reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki ara basamaklardan oluştuğu kabul edilmektedir.



$Ni(CO)_4$ Işınlandığında parçalanma aşağıdaki reaksiyon basamaklarından oluşur(8).



Strohmeir ve çalışma arkadaşları $M(CO)_6$ (M:Cr,Mo ve W) ve $C_5H_5Mn(CO)_3$ ile değişik nükleofilleri reaksiyona sokarak, çeşitli metal karbonil türevleri sentezlemişlerdir(8). Bu çalışmalar sonunda $M(CO)_6$ ışınlandığında oluşan ilk araürün, çözücü ve yerdeğiştirici liganda bağlı olmadığı anlaşılmıştır.

VIB Grubu metal karbonillerinin fotokimyasal yerdeğiştirme reaksiyonlarında ilk araürün metal karbonilden bir karbonilin ayrılmasıyla oluşan kare pramid yapıdaki $M(CO)_5$ dir. Ortamda uygun ligandların bulunması durumunda, oldukça reaktif olan $M(CO)_5$ üzerinden çeşitli metal karbonil türevleri oluşmaktadır.

Bu çalışmada, VIB grubu metal karbonillerinden molibdenheksakarbonil, izopren, asetonitril ve asetik asit gibi ligandlarla fotokimyasal yöntemle reaksiyona sokularak molibdenkarbonil türevlerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması amaçlanmıştır.

1.3. Geçiş Metal Karboniller ve Bileşikleri

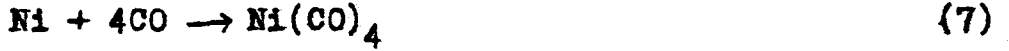
Karbon monoksit tek dişli bir ligandır. Metaller-

le birleşerek metal karbonilleri oluşturur. Metal karboniller, katalitik etkilerinden dolayı önemli kimyasal maddelerdir. İlk metal karbonil olan $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 1890 yılında sentezlendi(9). Daha sonra 1891 yılında Mond ve Berthelot tarafından $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sentezlendi(10,11,12). Metal karbonil ve türevleri üzerinde yapılan çalışmalardan, metal karbonillerin belirli özelliklere sahip oldukları saptandı(13).

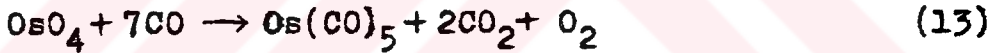
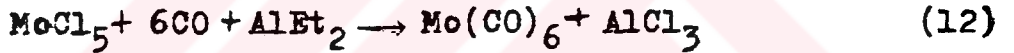
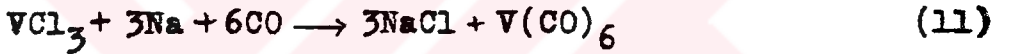
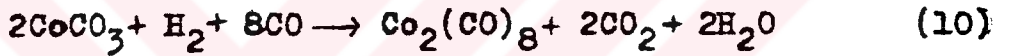
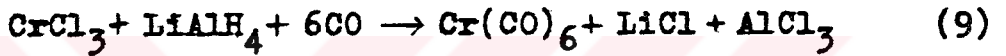
Metal karbonillerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri göz önüne alındığında, geçiş metal karboniller önem kazanmaktadır. Genel olarak bilinen altı koordinasyonlu metal karboniller $\text{M}(\text{CO})_6$ (M:Cr, Mo ve W), metalheksakarbonillerdir. Hekzakarbonilmolibden(0), 1910 yılında Mond tarafından sentezlendi(14). Daha sonra heksakarbonilkrom(0) ve heksakarbonilwolfram(0) Jop ve çalışma arkadaşları tarafından izole edildi(15,16). Bu metal karboniller, son yıllarda endüstriyel amaçlarla yüksek verimle sentezlenmektedir. VIB grubu metal karboniller, beyaz, havada kararlı, diamagnetik kristaller olup, organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler uçucu olduklarından dolayı kolayca sublimleşirler. Bazı metal karboniller ve özellikleri çizelge-I.1. de verilmiştir.

Basit metal karbonillerinin hazırlanmasında başlıca iki yöntem kullanılır(17).

1- Karbon monoksit ile metalin direk reaksiyonu:
Metalin karbon monoksit ile doğrudan reaksiyonundan metal karbonil elde edilir.



2- Karbonilleyerek indirgeme: Metalin bir tuzu alkali metal veya H_2 ile indirgenerek metal karbonil elde edilir.



Bu yöntemlerle birçok metal karbonil elde edilir. Anorganik kimya, reaksiyon mekanizmaları yönünden organik kimya kadar ileri bir düzeye ulaşmamıştır. Anorganik kimya reaksiyon mekanizmaları ile ilgili veriler son otuzbeş yıldan beri yayınlanmaktadır. Organometaller kimyası konusuna ilginin artması, reaksiyon mekanizmalarının önemini artırmış ve organik kimya ile anorganik kimya arasındaki kesin sınırların yumuşamasına neden olmuştur.

Çizelge-I.1. Bazı Metal Karbonillerin Yapıları ve Özellikleri(18).

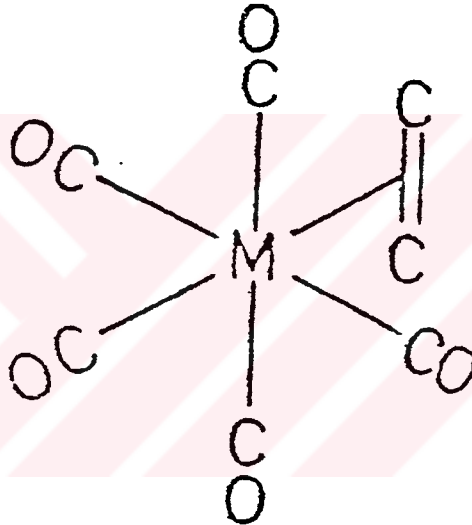
<u>Bileşik</u>	<u>Renk</u>	<u>Simetri Nok- ta Grubu</u>	<u>IRν(CO)cm⁻¹</u>
V(CO) ₆	Koyu Gri	O _h	1976
Cr(CO) ₆	Beyaz	O _h	2000
Mo(CO) ₆	Beyaz	O _h	2004
W(CO) ₆	Beyaz	O _h	1998
Mn ₂ (CO) ₁₀	Altın Sarısı	D _{4d}	2044 2013 1983
Tc ₂ (CO) ₁₀	Beyaz	D _{4d}	2065 2017 1984
Re ₂ (CO) ₁₀	Beyaz	D _{4d}	2070 2014 1976
Fe(CO) ₅	Sarı	D _{3h}	2034 2012
Ru(CO) ₅	Renksiz	D _{3h}	2013 1999
Os(CO) ₅	Renksiz	D _{3h}	2034 1991
Fe ₂ (CO) ₉	Altın Sarısı	D _{3h}	2082 2019 1829
Ni(CO) ₄	Renksiz	T _d	2057
Co ₂ (CO) ₈	Portakal Rengi	C _{2v} (katı)	Çok yayvan
		D _{3d} (sıvı)	Çok yayvan

Organik geçiş metal kimyasında en çok karşılaşılan ligandlara olefin, diolefin ve karbon monoksit gibi metal-karbon bağı yapan ligandlar örnek verilebilir.

Karbonil olefin metal kompleksi ilk defa iki farklı yöntemle sentezlendi. Reihlen ve çalışma arkadaşları 140 °C de bir bomba içinde 1,3- butadien ile pentakarbonildemir(0), reaksiyona sokularak, trikarbonil (η^4 -dien) demir(0) kompleksini sentezlediler(19). Aynı yolla farklı diolefinler, pentakarbonildemir (0) ile reaksiyona sokularak, trikarbonildiendemir (0) kompleksleri sentezlendi. Trikarbonildiendemir (0) komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan diolefinlere, 1,3- sikloheksadien(20), 1,3- sikloheptadien(21), 1,3- pentadien(22), bisiklo [2.2.1.] hepta 2,5- dien(23), bisiklo [5.1.0.] okta 2,4- dien(24) ve 2- metil 1,3- butadien(25) örnek verilebilir. Yukarıda adı geçen dienler kullanılarak VIB grubu metal karbonillerinde çeşitli kompleksleri sentezlenmiştir.

Karbonil monoolefin metal kompleksleri belirli stereokimyasal özelliklere sahiptirler. Karbonil olefin metal komplekslerinin dinamik davranışları ile ilgili ilk çalışma 1964 yılında Cramer tarafından $Rh(CO)_3(C_5H_5)(C_2H_4)$ kompleksi üzerinde yapılmıştır(26, 27). Siklookten ile heksakarbonilkrom(0), fotokimyasal yolla reaksiyona sokularak, pentakarbonil(η^2 -siklookten) krom(0) sentezlenmiş ve n-pentan içerisinde düşük ligand mobilitesine sahip olduğu bulunmuştur(28).

Dinamik nükleer mağnetik rezonans spektroskopisi çalışmalarından olefin ligandının, metal-olefin bağ ek- seninin etrafında döndüğü saptanmıştır(29). Düşük sı- caklıklarda ise olefindeki karbon-karbon çift bağının, molekülün ana eksenine paralel olarak yönelmeyi tercih ettiği gözlenmiştir(30,31). Bu, şekil.I.2 de görülmek- tedir.



Şekil. I.1 Etilenin metal karbonile bağlanması(30, 31).

Konjuge dien kompleksleri ise daha düşük ligand mobilitesine sahiptirler(32). Konjuge olmayan diole- finler, metale birbirinden ayrı çift bağ ile bağlandı- ğından bunların kompleksleri, mono ve konjuge diolefin- lerden farklı özellikler gösterirler(33).

Metal karbonillerin konjuge dienlerle termal reak- sionlarında, konjuge dien metal kompleksleri sentez- lenmektedir. Ancak konjuge olmayan diolefinlerin kul-

lanıldığı reaksiyonlarda ise diolefinler, tekrar düzenlenerek konjuge diolefinlere dönüşür ve konjuge dien metal kompleksi elde edilir. 1,5- siklooktadien, pentakarbonildemir(0) ile kaynatıldığında, 1,3- siklooktadiene dönüşür. Bu reaksiyon koşullarında beklenen, trikarbonil(1,5- siklooktadien)demir (0) kompleksinin oluşturduğu gözlenmiştir(34). 1,5- siklooktadien, pentakarbonildemir(0) ile güneş ışığında ışınlandığında, trikarbonil(1,3- siklooktadien)demir(0) kompleksini oluşturduğu ve termal olarak kararsız olduğu gözlenmiştir(35). Bu kararsızlık, sp^2 hibriti yapan dört karbon atomu aynı düzlemde olduğundan, 1,3- siklooktadien halkasında yapısal gerilmenin olmasına bağlanmaktadır. Bu nedenle konjuge olmayan dien komplekselerinin ısıl olarak sentezlenemeyeceği kabul edilmiştir(36).

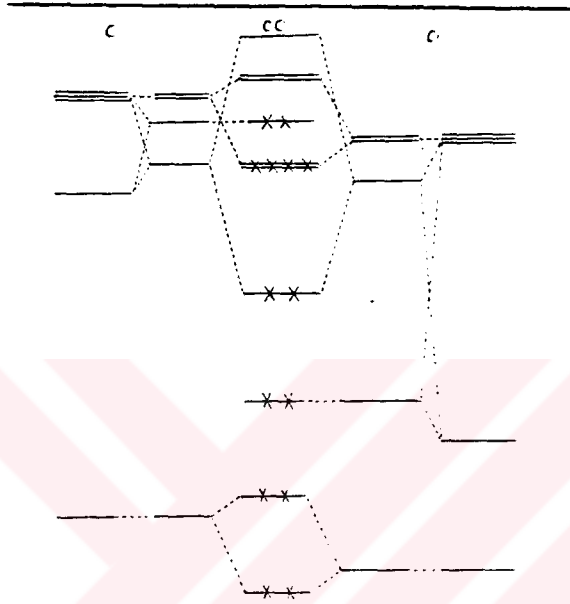
II- METAL LİGAND BAĞLANMASI

II.1. Metal Karbonil Bağlanması

Organometalik kimyada çok karşılaşılan ligand tiplerinden birisi, metallere bileşik yapan ve bileşikler, metal karbonil olarak bilinen karbon monoksittir. Metal karboniller genellikle 18- elektron kuramına uyan bileşiklerdir. Karbonil bir uç grup olması durumunda, metal- karbon monoksit bağı doğrusaldır.

Karbon monoksit, karbon ve oksijen arasında lokalize olmuş iki dolu π -ve birtane dolu σ -moleküler orbitaline sahiptir. Ayrıca karbon ve oksijen atomları üze-

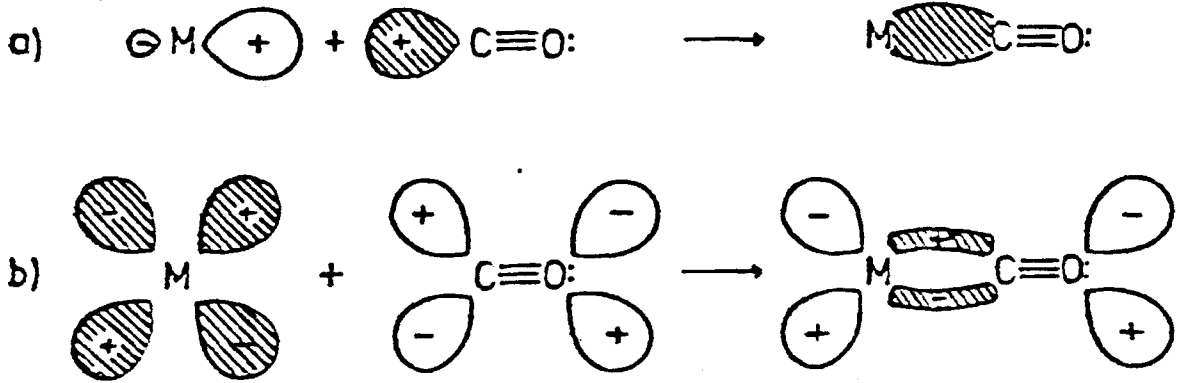
rinde bağ yapmamış elektron çiftleri vardır. Karbon monoksit, metale karbon ucundan bağlanır. Karbon monoksidin metale karbon ucundan bağlanması moleküler orbital enerji diagramı ile açıklanabilir (Şekil. II.1.1).



Şekil. II.1.1. Karbon monoksidin moleküler orbital enerji diagramı.

Şekil. II.1.1 de görüldüğü gibi karbonun bağ yapmayan hibrit orbitali en yüksek enerjili orbitaldir. Karbon monoksit, karbon üzerinde bağa girmemiş hibrit orbitalindeki elektron çiftini metale vererek karbon tarafından metale bağlanır.

Metal karbonillerde metal-karbon bağı σ ve π -bağlarının kombinasyonu olarak bilinir(37). Karbonun bağ yapmamış hibrit orbitalinin metalin boş d orbitali ile örtüşmesinden σ -bağı (şekil. II.1.2a), karbon monoksidin π moleküler orbitalinin metalin dolu $d\pi$ hibrit orbitali ile örtüşmesinden π -bağı oluşur(şekil. II.1.2b).



Şekil. II.1.2 Metal karbonil bağlanması a) σ -bağının oluşumu, b) π -bağının oluşumu (π -geri bağlanma).

σ - ve π -bağları birbirini tamamlarlar. Karbonil σ -bağı ile metale, metal ise π -bağı yoluyla karbonil grubuna elektron verir. Metal elektronlarının π -bağı yoluyla karbonil orbitaline akması, karbonil grubunu negatifleştirerek bazlığını arttıracaktır. Öte yandan elektronların σ -bağı boyunca metal orbitaline akması ise karbonilin negatifliğini azaltacaktır.

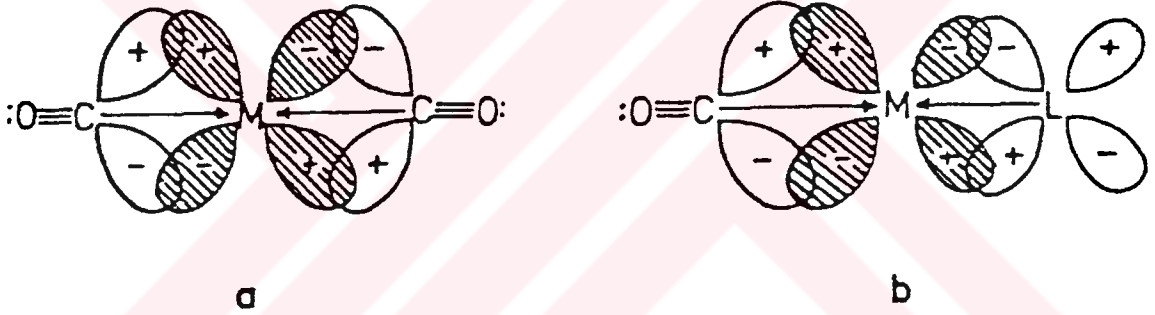
Metal π -bağı yoluyla karbon atomuna elektron vererek karbonun σ -bağı yapma eğilimini artırırken, karbonda σ -bağı yoluyla metale elektron vererek metalin π -bağı yapma eğilimini artırmaktadır. Bu iki tip bağlanmanın arasındaki birlikte ilişkiler veya bu iki yönlü kuvvetin net etkisi çizelge-II.1.1 de görüldüğü gibi C-O gerilme frekansını ve C-O bağ uzunluğunu değiştirir.

Çizelge- II.1.1. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ile Serbest Karbonil Molekülündeki C-O Bağ Uzunluğu ve C-O Gerilme Frekansının Karşılaştırılması(38,39).

Bileşik	Bağ Uzunluğu(pm)		Gerilme Frekansı(cm^{-1})	
	M-C	C-O	C-O	M-C
C=O	-	113	2143	-
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	192±4	165±5	2000	441

Geri bağlanmaya etki eden önemli faktörlerden birisi, metal karboniller üzerindeki yük veya metalin yükseltgenme basamağıdır. Düşük yükseltgenme basamağındaki metal π -bağı yoluyla karbon monokside daha fazla elektron yoğunluğu sağlar. Böylece metal karbon bağı kuvvetlenir ve kısalır. Bu etkinin sonucu olarak, karbon-oksijen bağı zayıflar ve uzar. Bunun sonucu olarak karbonil grubunun gerilme frekansı düşer. Aşağıdaki izoelektronik gruplarda merkezi iyon veya atom üzerinde elektron yoğunluğunun artması ile π -geri bağlanmanın arttığı gözlenmiştir. Karbonil gerilme frekansı $\text{Mo}(\text{CO})_6^+$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ve $\text{V}(\text{CO})_6^-$ için sırasıyla 2090 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} ve 1890 cm^{-1} olarak gözlenmiştir(40). Farklı bir ligand ile karbonil grubunun yer değiştirmesi, komplekste geriye kalan karbonil gruplarının karbon-oksijen ve metal-karbon bağının bağ derecesini etkiler. Bunun sonucu olarak karbonil gerilme frekansında da değişimler olur. Karbonil ile trans konumda bağ yapan ligand, metalin d_{xy} orbitali

için karbonil ile rekabete girer. Eğer bu ligand, karbonil grubundan daha az π -bağı ve daha fazla σ -bağı yapma özelliğine sahip ise, karbonil grubunun gerilme frekansı düşer. π -bağı kabul etme ve σ -bağı verme özelliğine sahip trans ligandlar, karbon-oksijen gerilme frekansında ters bir etki yaratacaktır. Karbonil gerilme frekansında trans ligandların rekabet etkisi Şekil.II.1.3 de görülmektedir(41).



Şekil.II.1.3 Karbonil grubu ile cis ve trans konumda bulunan zayıf π -bağ vericisi ligandların metalin d orbitali ile örtüşmesi a) karbonil L ile cis konumda, b) karbonil L ile trans konumda.

II.2. Metal Olefin Bağlanması

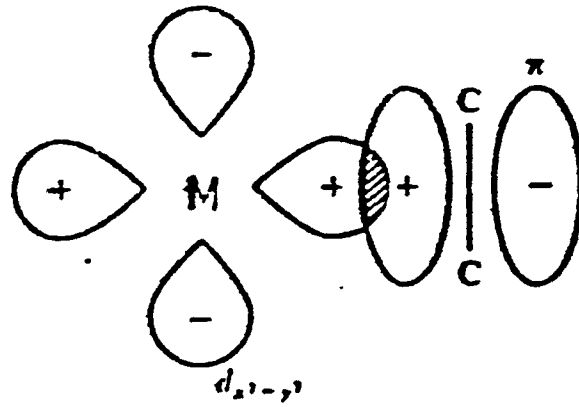
Etilen geçiş metal kompleksinin x- ışınları difraksiyonu çalışmaları, metal olefin bağ ekseninin, etilen molekülünün düzlemine dik olduğunu göstermiş--

tir(42).

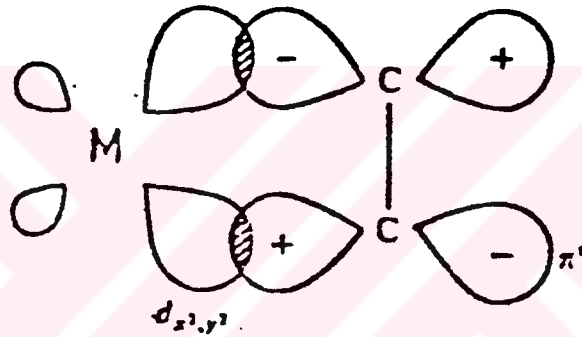
Metal olefin bağlanması, Dewars-Chat-Duncanson'un moleküler orbital yaklaşım ile açıklanmıştır(43). Metal olefin bağlanmasında σ -bağı, metalin boş d orbitali ile olefinin dolu π -orbitalinin örtüşmesinden, π -bağı ise metalin dolu d orbitali ile olefinin π^* orbitalinin örtüşmesinden oluşmaktadır(şekil.II.1.1). Şekil.II.1.1c de olefinin π -bağ orbitalinden metale elektronların verilmesi ve karşı bağ orbitalleri ile geri bağ yapması, olefinde karbon-karbon bağının zayıflamasına yol açar. Bu nedenle geçiş elementleri ile koordine olmuş olefinlerde $C=C$ gerilme frekansında 60 ile 150 cm^{-1} lik bir düşüş olur. Zeises tuzunda $C=C$ gerilme frekansı 1511 cm^{-1} dir. Oysa serbest etilendeki $C=C$ gerilme frekansı 1623 cm^{-1} dir. Ayrıca kompleksdeki diğer ligandların elektron verme eğilimleri, metal olefin bağ derecesini etkiler. Bu etki komplekslerin infrared spektrumlarında gözlenmiştir(44).

II. 3. Metal Dien Bağlanması

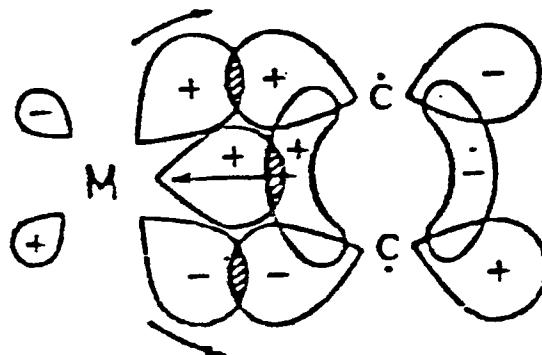
Metal dien bağı, metal olefin bağına benzer. Dien iki ayrı monoolefin ligand gibi metale bağlanır. Butadien molekülünde iki çift bağı bir metal atomuna koordine olması, bunun en bariz örneğidir. Metal atomu, dört karbon atomuna eş uzaklıktadır(şekil. II.3.1). Trikarbonil(η^4 -1,3-butadien)demir(0) kompleksinin x-ışınları analizinden butadien ligandındaki karbon atomlarının aynı düzlemde olduğu bulunmuştur(42,43).



(a)

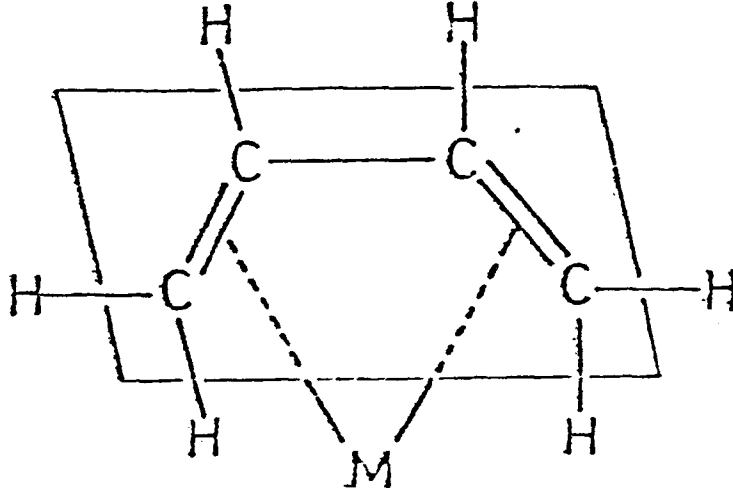


(b)



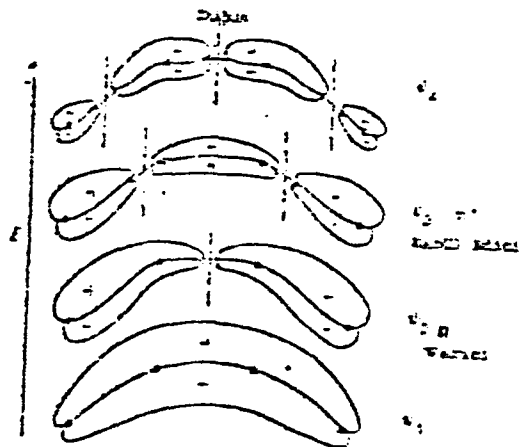
(c)

Şekil. II.2.1 Metal olefin bağlanması a) σ -bağı, b) π -bağı, c) σ ve π -bağının birlikte etkisi.



Şekil.II.3.1 Metal- η^4 -1,3-butadien bağlanması.

Konjuge hidrokarbonlarda, karbon atomları ve karbon hidrojen atomları arasında σ -bağı oluştuktan sonra, her bir karbon atomunda hibritleşmemiş bir tane 2pz orbitali kalır. Karbon üzerinde hibritleşmemiş 2pz orbitali diğer karbon üzerinde hibritleşmemiş 2pz orbitali ile örtüşerek π moleküler orbitali oluştururlar. 1,3-butadiende pz orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan π moleküler orbitalleri şekil.II.3.2 de verilmiştir.



Şekil.II.3.2 Butadien π moleküler orbitalleri.

Konjuge sistemlerin koordine olması durumunda C=C çift bağındaki gerilme frekansı düşecektir. Çizelge-II. 1 de görüldüğü gibi, diene C=C gerilme frekansının düşmesi, konjuge sistemlerin koordinasyonu ile açıklanmıştır.

VIB grubu metallerin karbonil dien kompleksleri, oktahedral yapı gösterirler. Diğer yapılarla kıyaslandığında oktahedral yapının daha düşük enerjiye sahip olduğu gözlenmiştir(47,48).

Çizelge- II.3.1. 1,3- Butadien ve Onun Metal π -Komplekslerinin C=C Gerilme Frekansları(49).

Bileşik	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1})
1,3-Butadien(C_4H_6)	1597
$\text{K}_2 \text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Cl}_3$	1473
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})$	1466
$(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$	1464
$(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}(\text{CO})_2$	1430

III- METAL KARBONİLLER VE İNFRARED SPEKTRUMLARI

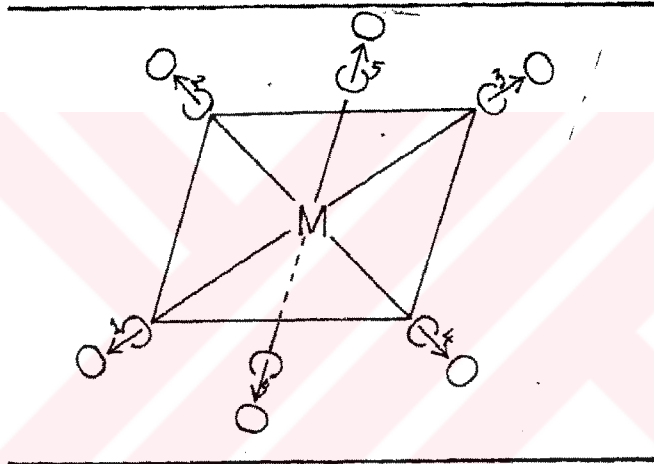
İnfrared spektrumlarında gözlenen CO- gerilme bandı frekansları, moleküler yapı ve bağlanma hakkında önemli bilgiler vermektedir. Uç karbonillerin titreşim frekansları genellikle 2140 ve 1890 cm^{-1} arasında de-

gişirken, köprülü karbonil ligandlarının frekansları daha düşüktür(50). İki metali köprüleyen karbonil grubu için gerilme frekansı $1800-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Üç metali köprüleyen karbonillerin gerilme frekansı ise 1620 cm^{-1} 'e kadar düşer(50).

Son yıllarda çeşitli fiziksel ve kimyasal problemlerin çözümünde simetri, oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(51,52,53). Özellikle ultraviyole-görünür bölge, infrared ve Raman spektroskopilerinde seçim kurallarınının türetilmesinde simetriden yararlanılmaktadır(54,55).

Herhangi bir molekülün infrared spektrumunun simetriden yararlanarak çözümlenmesi, molekülün tüm titreşim hareketlerinin simetri türlerini saptamayı gerektirir(56). Genel olarak N atomlu çizgisel bir molekül $3N-5$, çizgisel olmayan bir molekül ise $3N-6$ temel titreşim hareketlerine sahiptir. Molekülde atom sayısı arttıkça, molekülün temel titreşimlerinin simetri türlerini saptamak için yapılacak matematiksel işlemlerin sayısında artacaktır. Bununla birlikte molekülde sadece belirli grupların bağ gerilme titreşimlerinin infrared spektroskopisinde gözlenen band sayıları incelenerek molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler edinmek mümkündür(57,58,59,60). Bunun için önce bağ gerilme titreşimlerini simgeleyen bir vektörel gösterim temel alınır(şekil.III.1). Daha sonra bu vektörel gösterimin simetri işlemine göre kendini tanımlaması (+1), tam

tersi durumuna geçmesi (-1) ve yer değiştirmesi (0) ile karakterize edilerek indirgenebilir gösterim elde edilir. İndirgenebilir gösterim bulunduğundan sonra karakter tabloları ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak, karbonil grubunun bağ gerilme titreşimlerinin simetri türleri ve infrared aktif karbonil gerilme bantlarının sayısı bulunur.



Şekil. III.1 $M(CO)_6$ Bileşiğindeki karbonil bağ gerilme titreşimlerinin vektörel gösterimi.

$$n(\lambda) = \frac{1}{h} \sum_{(so)} g_{(so)} \chi_I^{(so)} \chi_R^{(so)}$$

$n(\lambda)$: İndirgenemez gösterim içindeki indirgenemez gösterim sayısı.

h : Simetri nokta grubunun derecesi (gruptaki simetri işlemlerinin toplam sayısı).












χ_I : İndirgenemez gösterimdeki (so) simetri işleminin karakteri.

χ_R : İndirgenebilir gösterimdeki (so) simetri iş-

İleminin karakteri.

$\epsilon_{(so)}$: (so) simetri işleminin ait olduğu sınıfın katsayısı (karakter tablosunda her bir simetri işleminin önündeki sayı).

Çizelge-III.1 Bazı Metal Karbonil Komplekslerinin İnfrared Aktif Karbonil Gerilme Bandlarının Simetri Türü ve Sayısı.

Moleküler Yapı	Simetri Nokta Grubu	CO-Gerilme Band Sayısı	Simetri Türü
1.  $M(CO)_5L$	C_{4v}	3	$2a_1 + e$
2. cis- $M(CO)_4L_2$ 	C_{2v}	4	$2a_1 + b_1 + b_2$
3.  trans- $M(CO)_4L_2$	D_{4h}	1	e_u
4. cis- $M(CO)_3L_3$ 	C_{3v}	2	$a_1 + e$
5.  trans- $M(CO)_3L_3$	C_{2v}	3	$2a_1 + b_2$
6. cis- $M(CO)_2L_2X_2$ 	C_{2v}	2	$a_1 + b_2$
7.  trans- $M(CO)_2L_2X_2$	D_{2h}	1	b_{1u}
8. $M(CO)_4L$ 	C_{3v}	3	$2a_1 + e$
9.  $M(CO)_4L$	C_{2v}	4	$2a_1 + b_1 + b_2$
10. $M(CO)_3L_2$ 	D_{3h}	1	e'
11.  $M(CO)_3L_2$	C_s	3	$2a + a''$

IV- DENEYSEL KISIM

IV.1. Temel Teknikler

Organometalik bileşiklerin bir çoğu termodinamik olarak kararsız bileşiklerdir. Organometalik bileşiklerin oksijen ve suya karşı duyarlı olduklarından tüm reaksiyonlar vakumda veya azot atmosferinde gerçekleştirilmelidir. Organometalik kompleksler, sıcaklık yükselmesine karşı duyarlı olduklarından, yüksek sıcaklıklarda sentezlerinin yapılmaması gerekmektedir. Genellikle reaksiyonlar oda sıcaklığında yapılmalıdır. Bu nedenle tüm reaksiyonlar sürekli inert azot atmosferinde yapılmıştır.

IV.2. Ligandların Saflaştırılması

IV.2.1 Asetonitrilin Saflaştırılması

250 ml lik bir balona 20 ml asetonitril alarak çok az miktarda P_2O_5 ilave edildi. Geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Daha sonra destile edildi. Destile edilen asetonitril inert azot atmosferinde saklandı.

IV.2.2. İzoprenin Saflaştırılması

100 ml lik bir balona 10 ml izopren alarak 0.5gr. $CaCl_2$ ilave edildi. Geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldıktan sonra destile edildi. Destile edilen izopren inert azot atmosferinde saklandı.

IV.2.3. Asetik Asidin Saflaştırılması

Galisiyel asetik asit için bir saflaştırma işle-

mi yapılmadı. Satın alındığı hali ile kullanıldı.

IV.2.4. n- Hekzanın Saflaştırılması

250 ml lik bir balona 150 ml n-hekzan alınarak i-
çerisine birkaç parça metalik sodyum kondu. Bir süre
çalkalandıktan sonra metalik sodyum parçaları n-hekzan-
dan alındı. n-hekzan destile edilerek saflaştırıldı.
Destile edilen n-hekzan inert azot atmosferinde saklan-
dı.

IV.3.1. Mo(CO)₅(NCCH₃) ve cis-Mo(CO)₄(NCCH₃)₂ Bileşik- lerinin Sentezi

Sürekli inert azot atmosferi altında yapılan de-
neyde, 100 mg molibdenheksakarbonil, 15 ml n-hekzan i-
çinde çözüldü. 1.42 ml asetonitril, çözeltiliye ilave e-
dilerek ~~Q.S.R-A M-Hg~~ UV lambası ile ışınlandı. Işın-
lamaya başladıktan kısa bir süre sonra renksiz çözelti,
sarı renge dönüştü. Işınlama üç buçuk saat sürdü. Oluşan
ürün, 40 °C de vakum etüve alınarak bir gece bekletildi.
Böylece reaksiyona girmeyen molibdenheksakarbonil sub-
lime edildi ve n-hekzan ortamdan uzaklaştırıldı. Klde
edilen sarı kristaller, beş kez n-hekzan ile yıkandı.
Tekrar vakum etüve alınarak kurutuldu. Oluşan ürünlerin
yapılarını belirlemek amacıyla, elementel analizleri
Perkin Elmer 240C model elementel analiz cihazı ile İn-
frared sipektrumları ise KBr içerisinde Perkin Elmer
983 marka infrared spektrofotometresi ile alındı.

IV.3.2. cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ Kompleksinin Sentezi

İnert azot atmosferinde yapılan deneyde, 100 mg. molibdenheksakarbonil 15 ml n-hekzan içinde çözüldü, 2,75 ml izopren çözeltide ilave edilerek O S R A M Hg UV lambası ile ışınlandı. Işınlamanın başlaması ile renksiz çözelti hemen sarıya dönüştü. Üç buçuk saat ışınlandı. Işınlama süresi boyunca sarı renk kaybolarak maviye dönüştü. Oluşan bileşik 40 °C de Vakum Etüve alınarak bir gece bekletilip tepkimeye girmeyen molibdenheksakarbonil sublime edildi ve n-hekzan ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün n-hekzan ile beş kez yıkanarak saflaştırıldı. Bileşik tekrar vakum etüve alınarak kurutuldu ve mavi kristaller elde edildi. Oluşan ürünün yapısını aydınlatmak amacıyla, elementel analizi Perkin Elmer 240C model elementel analiz cihazı ile yapıldı. İnfrared spektrumu ise KBr de Perkin Elmer 983 marka infrared spektrofotometresi ile alındı.

IV.3.3. Mo₂(CH₃COO)₄ Kompleksinin Sentezi

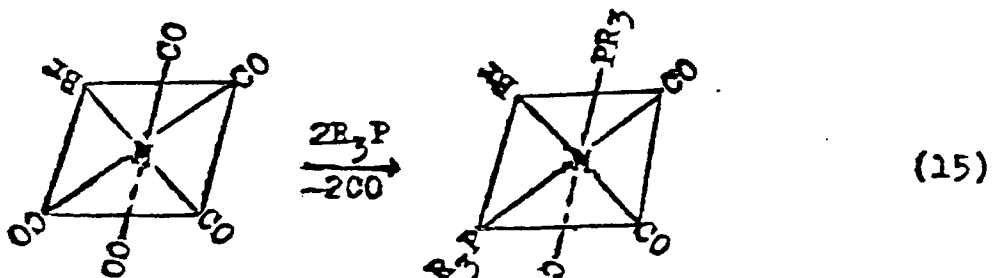
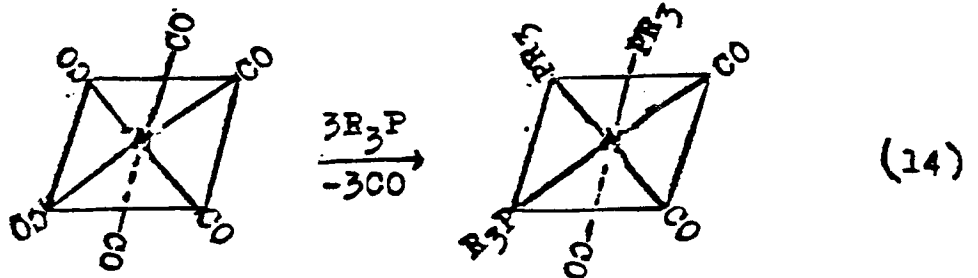
Sürekli azot atmosferi altında yapılan deneyde, 100 mg. molibdenheksakarbonil, 15 ml n-hekzan içerisinde çözüldü. 1.58 ml asetik asit, çözeltiye ilave edilerek O S R A M Hg UV lambası ile ışınlandı. Işınlamanın başlaması ile renksiz çözelti, sarıya dönüştü. Üç buçuk saat ışınlamaya devam edildi. Işınlamadan sonra çözeltide, sarı kristaller oluştu. Oluşan ürün 40 °C de vakum etüve alınarak bir gece bekletildi. Böylece reak-

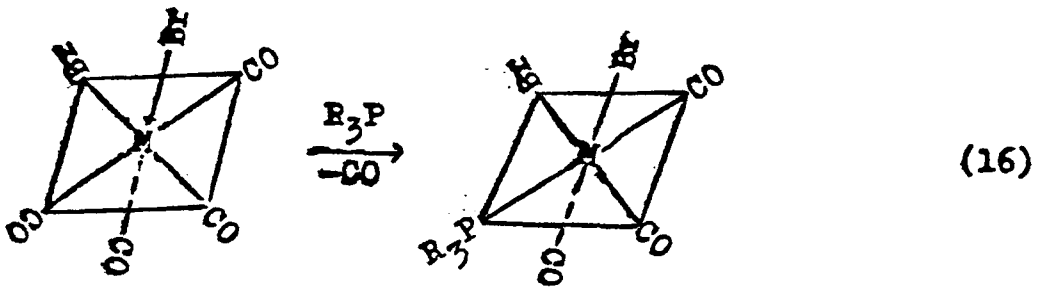
siyona girmeyen molibdenheksakarbonil sublime edildi ve n-hekzan ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı kristaller n-hekzan ile beş kez yıkanarak saflaştırıldı. Ürün tekrar vakum etüve alınarak kurutuldu. Oluşan kompleksin yapısını belirlemek amacıyla elementel analiz; Perkin Elmer 240 C model elementel analiz cihazı ile yapıldı. İnfraröd spektrumu ise KBr de Perkin Elmer 983 marka infrared spektrofotometresi ile alındı.

V- BULGULAR VE TARTIŞMA

V.1. Molibden Karbonil Asetonitril Türevleri

VIB Grubu metal karbonillerin, karbonilden daha zayıf bir π -bağ vericisi olan tek dişli ligandlarla yer değiştirme reaksiyonlarında, üç ligandan daha fazlasının karbonil ile yer değiştiremeyeceği bilinmektedir(17,62). VIB Grubu metal karboniller ve bu metal karbonillerin halojenli türevlerinin, trimetilfosfin ile yer değiştirme reaksiyonları, buna örnek verilebilir(17).





VIB Grubu metal karbonillerde, zayıf bir π -bağ vericisi ligand, karbonil ile yer değiştirdiğinde, kendisi ile trans konumda bulunan karbonilin geri bağ yapmasını artırır ve metal-karbon bağına kuvvetlendirir. İkinci bir ligandın karbonil ile yer değiştirmesinde, ilk yer değiştiren liganda trans konumdaki karbonille yer değiştirmesi, cis konumdaki karbonille yer değiştirmesinden daha zordur. Eğer büyük bir sterik engel yoksa yerdeğiştirme, cis konumdaki karbonil ile olacaktır. Üçüncü ligand da aynı nedenlerden ötürü, cis konumdaki karbonil ile yerdeğiştirecektir. Oktahedral yapıdaki metal karbonillerde, üç tane zayıf π -bağ vericisi ligand karbonil ile cis konumda yerdeğiştirdiğinde, yapıda bu ligandlarla trans konumda üç tane karbonil kалаacaktır. Bu karboniller, metal ile daha fazla geri bağlanma yaptıklarından, ligandlarla yerdeğiştirmeleri zorlaşacaktır. Bu nedenle normal reaksiyon koşullarında oktahedral yapıdaki metal karbonillerde, üçten fazla karbonilin zayıf π -bağ vericisi ligandlarla yerdeğiştirmesi beklenmez.

Yukarıdaki tartışmanın ışığı altında molibdenhekzakarbonil ile asetonitrilin yerdeğiştirme reaksiyo-

nunda, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)$, $\text{cis} - \text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ ve $\text{cis} - \text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$ bileşiklerinin oluşması beklenir.



Şekil.V.1. Molibden karbonil asetonit-
ril türevlerinin infrared
spektrumu.

Şekil.V.1. de görüldüğü gibi, sentezlenen maddenin infrared spektrumunun metal karbonil gerilme frekansı bölgesinde, 2080 cm^{-1} , 2020 cm^{-1} , 1920 cm^{-1} , 1875 cm^{-1} ve 1830 cm^{-1} frekanslarında beştane karbonil gerilme bandı bulunmaktadır.

Oluşumu beklenen bu üç ürünün infrared-aktif karbonil gerilme bandlarının simetri türleri ve sayıları çizelge-V.1. de verilmiştir(61).

Çizelge-V.1. $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)_3$, $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ ve $\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$ Bileşiklerinin Infrared- Aktif Karbonil Gerilme Bandlarının Simetri Türleri ve Sayısı.

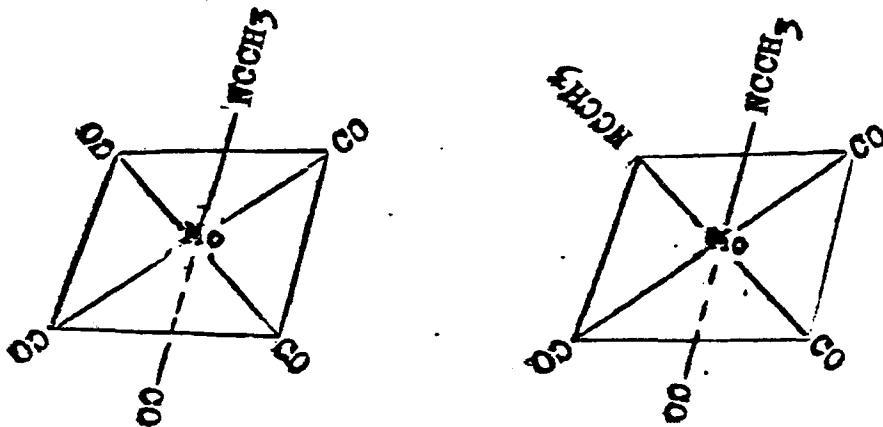
Moleküler Yapı	Simetri Nokta Grubu	CO-Gerilme Band Sayısı	Simetri Türü
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)_3$	C_{4v}	3	$2a_1 - e$
$\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$	C_{2v}	4	$2a_1 + b_1 + b_2$
$\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$	C_{3v}	2	$a_1 + e$

Çizelge- V.1. de görüldüğü gibi, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)_3$, $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ ve $\text{cis-Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$ bileşiklerinin sırasıyla üç, dört ve iki tane infrared-aktif karbonil gerilme bandı vermesi beklenir.

Infrared spektrumunda, bu ürünlerin bir karışım olarak elde edildiği görülmektedir. $\text{W}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)_3$ bileşiği 2085 cm^{-1} , 1948 cm^{-1} ve 1931 cm^{-1} frekansında üç,

cis-Mo(CO)₄(NCCH₃)₂, 2023 cm⁻¹, 1912 cm⁻¹, 1881 cm⁻¹ ve 1833 cm⁻¹ frekansında dört ve cis-W(CO)₃(NCCH₃)₃ bileşiğinde 1913 cm⁻¹ ve 1790 cm⁻¹ frekansında iki karbonil gerilme bandı vermektedirler(63,64).

Sentezlenen maddenin infrared spektrumunda bandların çok yayvan oluşu, aslında var olan fakat yayvan bandlar içerisinde kalarak gözlenemeyen bandların varolabileceği fikrini vermektedir. 2080 cm⁻¹ ve 1920 cm⁻¹ frekansındaki bandlar, Mo(CO)₅(NCCH₃) bileşiğinin, 2020 cm⁻¹, 1875 cm⁻¹ ve 1830 cm⁻¹ frekansındaki bandlarda cis-Mo(CO)₄(NCCH₃)₂ bileşiğinin karbonil gerilme bandlarıdır. Infrared spektrumunda, 1800 cm⁻¹ den daha düşük frekansta bir bandın gözlenememesi, ürün karışımında cis-Mo(CO)₃(NCCH₃)₃ bileşiğinin olmadığını göstermektedir. Zira cis-W(CO)₃(NCCH₃)₃ bileşiğinin 1790 cm⁻¹ frekansında karbonil gerilme bandına sahip olduğu bilinmektedir(63).



Şekil. V.1.2. Mo(CO)₅(NCCH₃) ve cis-Mo(CO)₄(NCCH₃)₂ bileşiklerinin geometrik yapıları.

Sonuç olarak molibdenheksakarbonil ile asetonitrilin fotokimyasal reaksiyonundan, $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)$ ve $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ bileşiklerinden ibaret bir ürün karışımı elde edildiği söylenebilir. Sentezlenen bu maddelerin yapıları şekil.V.1.2.de verilmiştir.

V.2. cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ Kompleksi



Şekil.V.2.1. cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ bileşiğinin infrared spektrumu.

Şekil.V.2.1 de görüldüğü gibi $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ile izoprenin fotokimyasal reaksiyonundan, elde edilen bileşiğin infrared sipektrumunda, 1930 ve 1840 cm^{-1} de iki tane CO-gerilme bandı gözlenmiştir. Bu, oluşan bileşiğin cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ olduğu fikrini vermektedir. Çünkü VIB grubu metal karbonillerin çift dişli ligandlarla reaksiyonundan oluşan ürünün, infrared spektumunda

iki tane karbonil gerilme bandının gözlenmiş olması karbonillerin yapıda, cis konumda olduğunu göstermektedir(62).

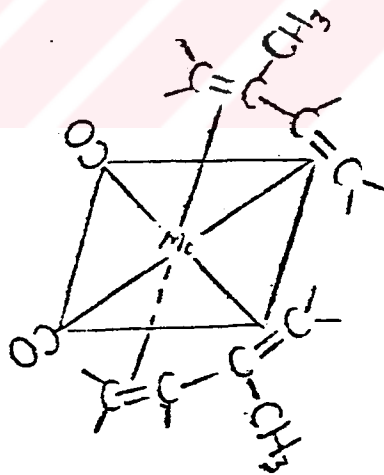
VIB Grubu metal karbonillerin, iki dişli ligandlarla oluşturdukları komplekslerin stereokimyası oldukça ilginçtir. Metal karbonillerin ışınlanması ile, oldukça reaktif olan kare pramidial yapıdaki $M(CO)_5$ oluşur. Ortamda bulunan iki dişli ligand, bu ara ürüne önce tek dişli olarak bağlanır(65). Bağlanan grub genellikle karbonilden daha zayıf bir π -bağ vericisi olduğundan, kendisi ile trans konumdaki karbonilin metale bağlanmasını kuvvetlendirir. cis konumdaki karbonillerinde reaktivitelerini artırır. İkinci bir iki dişli ligand, cis konumdaki karbonillerden biri ile yer değiştirir. Üçüncü bir ligandın şelat etki nedeni ile yapıya girmesi beklenemez(62). Bunun sonucu olarak çift dişli ligandlardan biri, ikinci π -bağından metale koordine olurken, cis konumdaki karbonil ile yer değiştirir. Yapıya tek dişli olarak bağlanan ikinci çift dişli ligand, ikinci π -bağından metale bağlanırken, zorunlu olarak trans konumdaki karbonil ile yer değiştirecektir. Çift dişli ligandlar, metale bu şekilde bağlandığında, yapıda cis konumda iki karbonil kalacaktır.

Çizelge-V.2.1. Elementel Analiz Verileri

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	50.01	49.28
% H	5.59	5.66

Sentezlenen bileşiğin cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ olduğu varsayımından yapılan hesaplama ile, elementel analiz sonucunda bulunan değerler, çizelge-V.2.1. de görüldüğü gibi uyum içindedir. Gerek elementel analiz sonuçları, gerekse infrared spektrumu verileri oluşan bileşiğin, cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ olduğunu göstermektedir.

Bileşiğin moleküler yapısı şekil.V.2.2. de verilmiştir. Moleküler yapının çiziminde, metil grubunun elektron vericisi olması nedeni ile metale ilk bağlanmanın, metil grubuna yakın çift bağ üzerinden olduğu düşünülmüştür.



Şekil. V.2.2. cis-Mo(CO)₂(izopren)₂ nin yapısı.

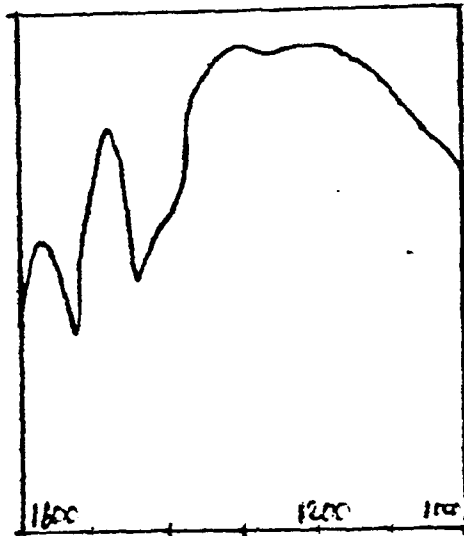
V.3. Mo₂(CH₃COO)₄ Kompleksi

Mo₂(CH₃COO)₄ bileşiğinin elementel analiz sonuçları, çizelge-V.3.1. de verilmektedir.

Çizelge- V.3.1. $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Bileşiğinin Klemen-
tel Analiz Verileri.

<u>Element</u>	<u>Hesaplanan</u>	<u>Bulunan</u>
% C	22.4	19.4
% H	2.8	3.7

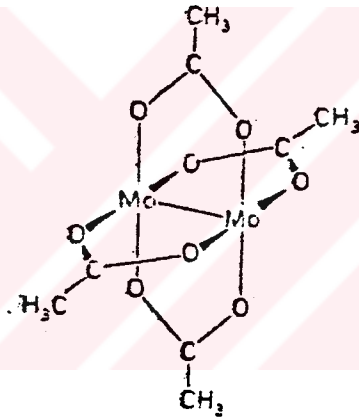
Molibdenheksakarbonil ile asetik asidin fotokimyasal reaksiyonu sonunda oluşan üründe, karbon ve hidrojen yüzdeleri sırayla 19.4 ve 3.7 olarak bulunmuştur. Literatürde, molibdenheksakarbonil ile asetik asidin 1-sisal olarak reaksiyona sokulmasından oluşan ürünün, $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ olduğu verilmiştir(66). Bu bulgudan hareketle hesaplanan karbon ve hidrojen yüzdelerinin, bulunan değerlerle uyum içinde olması, fotokimyasal yollarda aynı ürünün oluştuğunu göstermektedir. Öte yandan



Şekil.V.3.1. $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ Bileşiğinin infrared spektrumu.

infrared spektrumunda 1530 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} frekansında iki bandın gözlenmesi, bileşiğin $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ olduğunu doğrulamaktadır. Zira COO^- grubunun simetrik ve antisimetrik titreşimlerinin bu bölgede iki tane band verdiği bilinmektedir(66).

Isısal olarak sentezlenen bu bileşik üzerinde yapılan x-ışınları analizinden, molibden-molibden bağının üçlü bağ ve bileşiğin yapısının şekil.V.3.2. de görüldüğü gibi olduğu bulunmuştur(67).



Şekil.V.3.2. $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ bileşiğinin yapısı.

Sentezlenen bileşiklerde zamanla renk değişiminin olduğu gözlenmiştir. Yeniden alınan infrared spektrumlarında 3400 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} ve 970 cm^{-1} frekanslarında bandlar elde edilmiştir. 3400 cm^{-1} ve 1620 cm^{-1} deki bandlar bileşiklerin zamanla nem çektiğini göstermektedir(68). 970 cm^{-1} deki bandın molibden mavisinden ileri geldiği bilinmektedir(67). Buna göre bileşiklerin zamanla yapısal bozulmaya uğrayarak molibden mavisine dönüştükleri söylenebilir. Ayrıca elementel a-

naliz sonuçlarında hidrojen oranının beklenen değerden fazla çıkması, bileşiklerin analize hazırlanırken dahi havanın neminden etkilendiklerini göstermektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, n-hekzan içerisinde molibdenheksakarbonil ile asetonitril, izopren ve asetik asit fotokimyasal yolla reaksiyona sokuldu. İnfrared spektroskopisi ve elementel analiz verilerinden yararlanılarak oluşan ürünlerin yapıları önerildi.

Molibdenheksakarbonilin asetonitril ile fotokimyasal reaksiyonundan $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NCCH}_3)$ ve $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4(\text{NCCH}_3)_2$ bileşiklerinin karışımı elde edildi.

Molibdenheksakarbonilin izopren ve asetik asit fotokimyasal reaksiyonlarından ise sırası ile $\text{cis-Mo}(\text{CO})_2(\text{izopren})_2$ ve $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bu bileşiklerin tümünün zamanla yapısal bozulmalar gösterdiği ve fazla miktarda nem çekme özelliğine sahip oldukları bulundu.

KAYNAKLAR

1. Werner, A.Z. Anorg. Chem. 3, 267, 1893.
2. Zeise, W.C. Ann. Phys(leipzig). 9, 632, 1827.
3. Zeise, W.C. Pogg. Annalen. 21, 497, 1831.
4. Kealy, T.J. : Pauson, P.L. Nature 168, 1039, 1951.
5. Wilkinson, G.: Rosenblum, M.: Whiting, M.C.: Woodward, R.B. J. Am.Chem.Soc. 74, 2125, 1952.
6. Cookson, R.C.: Fowles, G.W.A.: Jenkins, D.K. J.Chem.Soc. 76, 6406, 1965.
7. Kolah, D.G.: Hughes, A.N. J.Heterocyclic Chem.15, 1239, 1978.
8. F.Basolo and R.G. Pearson, "Mechanism of Inorganic Reactions, A study of Metal Complexes in Solution" , John Wiley and sons, inc, 1967 New York.
9. Mond, L.C.: Langer, C.L.: Quinke, P. J.Chem. Soc. 57, 749, 1890.
10. Quinke, P. Chem.News. 63, 301, 1891.
11. Malatesta, L.: Angelatta, M. J.Chem.Soc. 65, 1186, 1927.
12. Cotton, F.A.: Wilkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry" 3rd Edt. New York, 683, 1972.
13. Blanchard, A.A. Chem. Rev. 21, 3, 1937.

14. Mond, L.: Hirtz, H.: Cowap, M.D. J.Chem.Soc.
62, 789, 1910.
15. Jop, A.: Cassal, A. Bull. Chem.Soc.France.41, 1641, 1927.
16. Jop, A.: Bouvillois, J. Compt. Rend. 187, 564, 1928.
17. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry Principle of Structure and reactivity, New York, 1975.
18. Ö. Sais, anorganik lecture note of METU , 1983.
19. Reihlen, H.: Gruhl, A.: Hessling, G.: Pfrengle, O.P.
Ann. Chem.482, 161, 1930.
20. Hallam, B.F.: Pauson, P.L. J. Chem. Soc.75, 648, 1958.
21. Daublen, H.J.: Bertelli, D.J. J.Am.Chem.Soc.83, 497, 1961.
22. Piper, T.S.: Cotton, F.A.: Wilkinson, G.J. Inorg.Nucl.
Chem. 1, 165, 1955.
23. Bird, C.W.: Cookson, R.C.: Hudac. J.Chem.Ind.(London).
20, 1960.
24. Marwell, T.A.: Stone, F.G.A. Prog.Chem. Soc.90, 1959.
25. King., R.B.: J.Am.Chem.Soc.84, 4705, 1962.
26. Crader, R. J.Am.Chem.Soc. 86, 214, 1964.
27. Crader, R. J.Am.Chem. Soc. 89, 5377, 1966.
28. Grevels, F.W.: Skibbe, V. J.Chem.Soc.Chem.Comm.,
681, 1984.

29. Faller, J.W.: Johnson, B.V. *J.Organometal. Chem.*
88,101,1975.
30. Kreiter, C.G.: Strack, H. *Z.Naturforsch.*30b,748,1975.
31. Herberhold, M.: Alt, A.: Kreiter, C.G. *Liebigs Ann.*
Chem. 300,1976.
32. Kotzian, M.: Kreiter, C.G.: Özkar, S.*J.Organometal.*
Chem. 29,229,1982.
33. Preston, H.G.: Davies, J.C. *J.Am.Chem.Soc.*88,1583,1966
34. Kruczynki, L.: Takats, J. *Inorg.Chem.*15,3149,1976.
35. Bennet, M.A.: Pratt, L.: Wilkinson, G.J. *Chem.Soc.*
Erdogan, A., M.Sc. Thesis 1983.
36. King, R.E.: Manuel, T.A.: Stone, F.G.A. *J.Inorg.Nucl.*
Chem. 233,1961.
37. Eraterman, P.S. *Structure and Bonding* 10,57,1972.
38. Aibes, S.: Gambino, O.: Milone, L.: Sappa, E.: *Ino-*
rganica Chemica Acta. 15,53,1975.
39. Jones, L.H. *Spectrochim. Acta* 19,329,1963.
40. Edgell, W.F. *J.Am.Chem.Soc.*82,1254,1960.
41. P. Basolo and R.G. Pearson, "Mechanism of Inorganic
Reactions. A study of Metal Complexes in Solution ,"
John Wiley and sons, inc, 1967 New York.

42. Demynck, J. J. Am. Chem. Soc. 100, 2367, 1978.
43. Dewars, M. J. S. Bull. Soc. Chem. France. C79, 1951.
44. Cotton, F. A.; Kraihanzel, C. S. J. Am. Chem. Soc. 84, 4432, 1962.
45. Demirzi, A. J. Organometal. Chem. 76, 65, 1974.
46. Retcofsky, H. L.; Frankel, E. E.; Gutowsky H. S. J. A-
47. Tautsui, M.; Levy, M. N.; Nakamura, A.; Khikava, M.; Mori K. "Introduction to Metal Complexes Chemistry" New York, 65, 1976.
48. Hoffman, R. J. Chem. Phys. 39, 1397, 1963.
49. Hoffman, R.; Lipscomb, W. N. Ibid 36, 2179, 1962.
50. K. F. Purcell and J. C. Kotz "Inorganic Chemistry" Hong Kong. 1977.
51. Cotton, F. A., Chemical Applications of Group Theory, Wiley (Interscience), (New York), 1971.
52. Hatfield, W. E. and Parker, W. E., Symmetry in Chemical Bonding and Structure, (Ohio), 1974.
53. Lewandos, G. S. and Pettit, R., Tetrahedron Letters, 789 (1971).

54. Orchin, M. and Jaffe, H.H., *Symmetry, Orbitals and Spectra*, Wiley (Interscience), (New York) , 1971.
55. Woodward, R.B. and Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, (New York) 1970.
56. Drago, R.S., *Physical Methods in Chemistry*, W.B. Saunders Company, (London), 1971.
57. Adams, D.M., *Metal-Ligand and Related Vibrations*, St Martin's Press, (New York), 1968.
58. Darensbourg, M.Y. and Darensbourg, D.J., *J.Chem. Educ.*, 47.33, (1970).
59. Kaesz, H.D., et al., *J.Amer.Chem.Soc.*, 89,2844, (1967).
60. K.Cezal. *Metal Karbonillerin infrared Spektrumlarının Kurumsal Çözülmesinde Simetrisinin Uygulanması. V. Ulusal Spektroskopi Sempozyumu (23-25 Eylül 1985- Sivas)*
61. K.F. Purcell and J.C. Ketz "Inorganic Chemistry" Hong Kong, 1977.
62. I.W.Stolz, G.R.Dobson, and R.K.Sheline. *Inorganic chem*, 2, 1264, 1963.
63. G.R. Dobson, M.F. Anr Elsayed, I.W. Stolz, and R.K. Sheline, *Inorganic chem*. 1, 526, 1962.

64. F.A. Cotton, Inorganic chem, 3, 702, 1963.
65. Özkar S., IV. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu. 151, 1987.
66. T.A. Stephenson, E. Bannister, and G. Wilkinson, J.Chem Soc., 2538, 1964.
67. F.A. Cotton, W.K. Bratton. Journal of The American Chemical Society, 87:4, 921, 1965.
68. H.W. vander Marel and H.Beutelspacher. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. 31, New York 1976.

T. C.
Yükseköğretim Kurumu
Bekümantasyon Merkezi