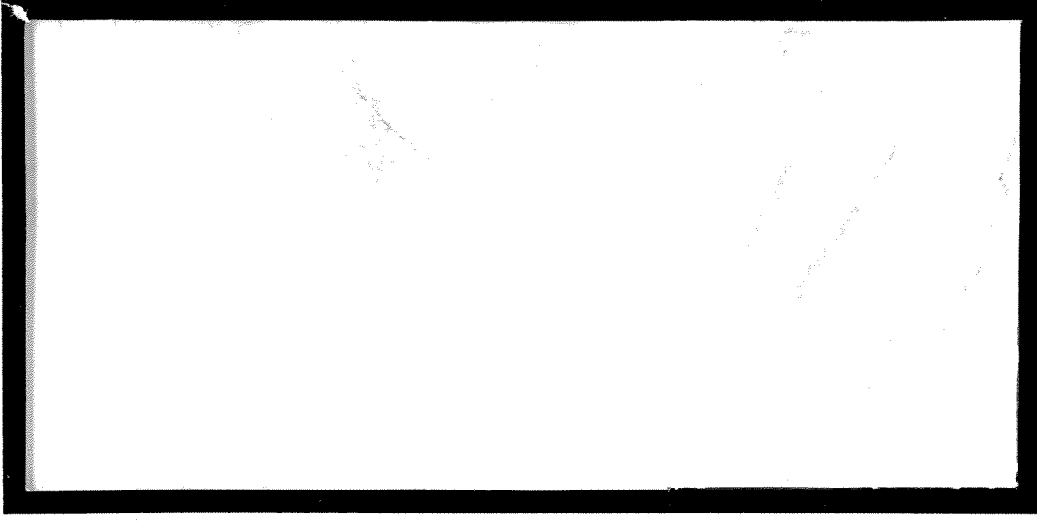


1997-408



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**TETRAKARBONİL(NORBORNADİEN)MOLİBDEN(0)
KOMPLEKSİNDEKİ NORBORNADİEN LİGANDININ
2,2'-BİPİRİDİN İLE YERDEĞİŞTİRME KİNETİĞİ**

PROJE NO: TBAG 1528

**Doç.Dr.CEYHAN KAYRAN
Arş.Gör.ESER OKAN**

**ARALIK 1997
ANKARA**

ÖNSÖZ

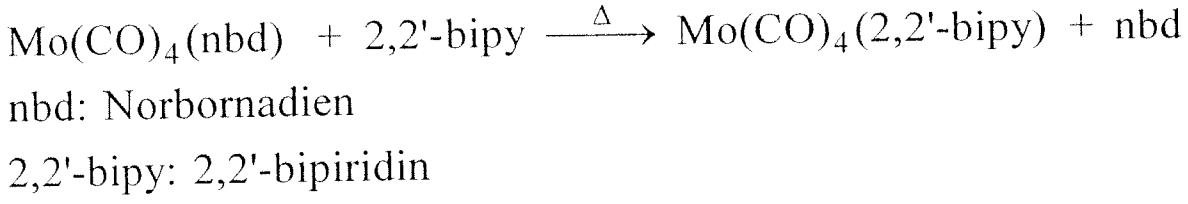
“ Tetrakarbonil(norbornadien)molibden(0) Kompleksindeki Norbornadien Ligandının 2,2'-Bipiridin ile Yerdeğiştirme Kinetiği “ konulu bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından sağlanan destek ile yürütülebilmektedir. Araştırma konusu ilk bakışta sırf temel düzeyde bir araştırma gibi görülmektedir. Fakat Grup 6 elementlerinin karbonil-olefin-metal(0) kompleksleri, olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme ve polimerleşme tepkimelerinde homejen katalizör olarak kullanılabilir. Bu komplekslerin katalitik etkinlikleri ortama konulan donör /akseptör ligandlarla modifiye edilebilmektedir(özellikle fosfor). Olefin komplekslerinin yanında son yıllarda azot atomu içeren diimin ligandlarının oluşturduğu metal kompleksleri ilgi odağı olmuş komplekslerdir.Diiminkarbonilmetal(0) komplekslerinin de katalitik proseslerde ara ürün olup olmadıkları ortaya çıkarmak ve katalitik tepkimenin mekanizmasını aydınlatmak aydınlatmak amacıyla şelat $Mo(CO)_4(nbd)$ ' de norbornadien ligandının 2,2-bipiridin ligandı ile yerdeğiştirme kinetiğinin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi amaçlanmıştır.Bu tip bir çalışma hetero atom olarak fosfor yerine azot içeren bir ligand kullanıldığında komplekslerin katalitik aktivitelerinin nasıl değişeceği konusunda bizi aydınlatmış olacak ve literatürde bu konudaki boşluğu dolduracaktır. Tabii ki bu tip temel bilim araştırmalarının istenilen düzeye gelebilmesi için temel bilimlerde yapılan araştırmalara ayrılan desteğin giderek artması gerekmektedir. Ayrıca uygulamalı araştırma ve geliştirme çalışmaları için gerekli olan bilgi ve bulguların büyük çoğunluğu da yine temel bilimlerde yürütülen araştırmalarla üretilebilmektedir.

Ankara, 26-12-97

Doç.Dr. Ceyhan Kayran

ÖZET

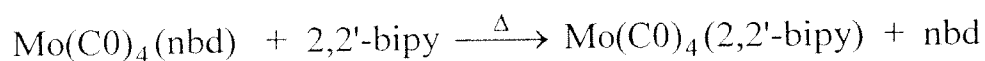
Bu projede tetrakarbonil(norbornadiene)molibden(0), $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$, kompleksindeki Norbornadiene(nbd) ligandının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme kinetiği FT-IR spektroskopisi ile aşağıdaki tepkimeye göre incelendi.



Süstitüsyon kinetiği çalışılacak kompleksin, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$, elde edilmesinden sonra bu kompleks ile kinetik çalışmalar önce nitel olarak denendi ve yerdeğiştirme tepkimesinin hangi sıcaklık aralığında yürüdüğü belirlendi. Ürün $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ izole edilerek spektroskopik yöntemlerle tanımlandı (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). Nitel çalışmalardan sonra kinetik tepkime nicel olarak çalışıldı. Tepkime hızının başlangıç maddesinin derişimine birinci dereceden bağlı olduğu gözlemlendi.. Daha sonra farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik deneylerden tepkime aktivasyon parametreleri (ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger) hesaplandı ve tepkime için bir mekanizma önerildi. Tüm bunların yanında tepkime hız sabitleri hesaplanıp, hızın giren ve çıkan ligand konsantrasyonuna bağımlılığı incelendi.

ABSTRACT

The substitution kinetics of norbornadiene from tetracarbonyl(norbornadiene)-molybdenum(O), $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$, (nbd: Norbornadiene) by 2,2'-bipyridine is studied by means of quantitative FT-IR spectroscopy according to the following reaction.



nbd: Norbornadiene

2,2'-bipy: 2,2'-bipyridine

First of all, the kinetic reaction was studied qualitatively as to settle down temperature range for which the reaction rate is reasonable. Later on, the product $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ was identified by means of FT-IR, ^1H and ^{13}C -NMR. After qualitative works, the substitution kinetics was studied quantitatively. The reaction rate exhibits first-order dependence on the concentration of starting complex. The kinetic reaction was performed at different temperatures as to obtain the activation parameters (ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger) and a reaction mechanism was proposed. Later on, the dependence of the reaction rate on the concentration of entering ligand (2,2'-bipyridine) and the leaving group (norbornadiene) was studied.

İÇİNDEKİLER

| | |
|----------------------|-----|
| Özet | i |
| Abstract | ii |
| İçindekiler | iii |
| Şekillerin listesi | iv |
| Çizelgelerin listesi | v |
| Giriş | 1 |
| Gelişmeler | 3 |
| Sonuç | 11 |
| Referanslar | 13 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ:

| | | |
|---------|---|----|
| Şekil 1 | MoCO) ₄ (nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2'-bipy ligandı ile yerdeğiştirme tepkimesi | 4 |
| Şekil 2 | a) MoCO) ₄ (nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2'-bipy ile yerdeğiştirme kinetiğinin mol fraksiyonuna karşı zaman grafiği b) MoCO) ₄ (nbd) kompleksinin birinci derece zaman harcanma grafiği (45°C) | 5 |
| Şekil 3 | c) Görünür hız sabitinin giren ligand 2,2'-bipy derişimine göre değişim grafiği (45°C) | 6 |
| Şekil 4 | Görünür hız sabitinin çıkan ligand nbd derişimine göre değişim grafiği (45°C) | 7 |
| Şekil 5 | Yerdeğiştirme tepkimesi için önerilen mekanizması | 8 |
| Şekil 6 | MoCO) ₄ (nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2'-bipy ligandı ile yerdeğiştirme kinetiği (35-50°C) | 9 |
| Şekil 7 | MoCO) ₄ (nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2'-bipy ligandı ile yerdeğiştirme tepkimesi için Eyring grafiği (10 kat fazla 2,2'-bipy eşliğinde) | 10 |
| Şekil 8 | MoCO) ₄ (nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2'-bipy ligandı ile yerdeğiştirme tepkimesi için Eyring grafiği (60 kat fazla 2,2'-bipy eşliğinde) | 11 |

TABLULARIN LİSTESİ:

| | | |
|---------|--|----|
| Tablo 1 | Mo(CO) ₄ (nbd) ve Mo(CO) ₄ (2,2'-bipy) komplekslerinin CO titreşim frekansları | 3 |
| Tablo 2 | 2,2'-bipiridin derişimine bağlı görünür hız sabiti değerleri (k_{obs}) | 6 |
| Tablo 3 | Norbornadien derişimine bağlı görünür hız sabitleri (k_{obs}) | 7 |
| Tablo 4 | Dört farklı sıcaklıktaki görünür hız sabitleri (10 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde) | 9 |
| Tablo 5 | Dört farklı sıcaklıktaki görünür hız sabitleri (60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde) | 11 |
| Tablo 6 | Mo(CO) ₄ (nbd) kompleksindeki norbornadien ligandının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme tepkimesinin aktivasyon parametreleri (10 ve 60 kat fazla 2,2'bipiridin eşliğinde) | 11 |

GİRİŞ

6B Grubu elementlerinin karbonil-olefin-metal(0) kompleksleri, olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme ve polimerleşme tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılmaktadır (1). Bu komplekslerin katalitik etkinlikleri, ortama konulan donör/akseptör ligandlarla modifiye edilebilmekte (2). Komplekslere bu tür ligandların sokulması ile katalitik tepkimenin hızı ve katalizörün seçiciliği kontrol edilebilmektedir. Endüstriyel önemi nedeniyle bu tür komplekslerin katalitik proseslerde ara ürün olduklarını ortaya çıkarmak ve katalitik tepkimenin mekanizmasını aydınlatmak amacıyla oldukça fazla sayıda donör/akseptör ligand içeren karbonil-olefin-metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları incelenmiştir (3,4). Olefin-karbonilmetal komplekslerinin yanında diiminekarbonilmetal kompleksleride son zamanlarda ilgi odağı olmuş komplekslerdir. 6B grubu metallerinin potensiyel olarak iki dişli bir ligand olarak davranan diimine ligandları (N-N) (1,4-diazabutadien, 2,2'-bipiridin veya piridin-2-carbaldehit) ile fotolizi sonucunda şelat $M(CO)_4(N-N)$ kompleksleri oluşmaktadır (6). Şelat kompleks oluşumunda kararsız ara ürün $M(CO)_5(N-N)$ (N-N: 1,4-diazabutadien) izole edilip halka kapanma kinetiği ilk kez çalışılıp mekanizmasına aydınlatılmıştır (6). Ama bunun yanında diimin ligandının 2,2'-bipiridin ligandı olması durumunda şelat kompleksin, $M(CO)_4(2,2'-bipiridin), ara ürün $M(CO)_5(2,2'-bipiridin)' den halka kapanma tepkimesi ile oluşması oldukça hızlı olmakta ve bu da kinetik bir çalışmayı mümkün kılmamaktadır (7). Bu yüzden kinetik bir çalışmayı mümkün kılacak başka bir başlangıç maddesi düşünüldü ve bunun için $Mo(CO)_4(nbd)$ (nbd: Norbornadien)$$

GELİŞMELER:

Projenin amacı $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ kompleksindeki norbornadienin (nbd) ligandının, 2,2'-bipiridin (2,2'-bipy) ile yerdeğiştirme kinetiğinin FT-IR spektroskopisi yardımıyla incelenmesi.



Bu amaç doğrultusunda öncedende planlandığı gibi başlangıç maddesi $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ ve ürün $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ elde edildi ve IR, NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Her iki kompleks için CO titreşim frekansları aşağıda verilmektedir. Table 1.

Table 1 $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ ve $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ komplekslerinin CO titreşim frekansları

| | CO-titreşim frekansları (cm^{-1}) | | | |
|---------------------------------------|--|--------|--------|--------|
| $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ | 2043.0 | 1959.0 | 1913.0 | |
| $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})$ | 2014.4 | 1905.0 | 1876.8 | 1831.8 |

Komplekslerin Sentezi:

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ Sentezi

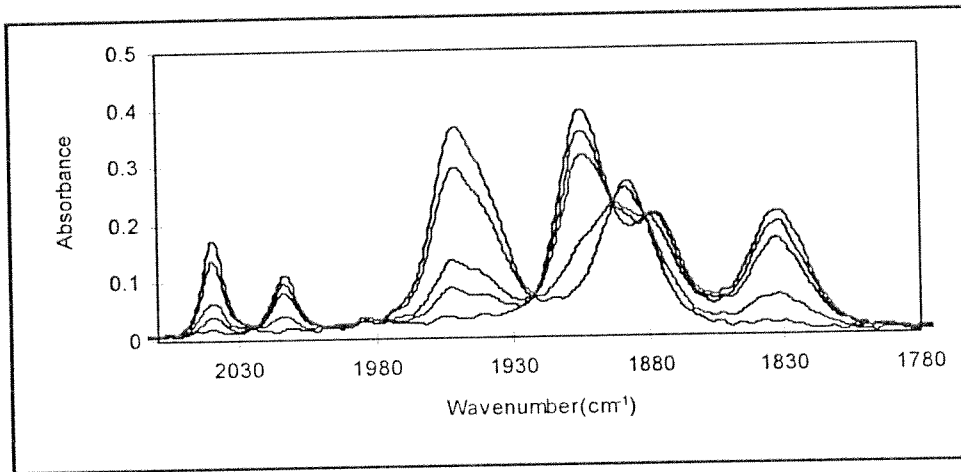
6.00g (22.7mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 70ml isooktanda çözüldü ve 8ml nbd eklenerek isooktanın kaynama noktasında (98-99°C) 3 saat reflux edildi. Elde edilen sarı çözeltili kurutulduktan sonra tepkimeye girmemiş başlangıç maddesini ortamdaki uzaklaştırmak için n-hexan ile yıkandı. Kristalleştirme sonucunda sarı kristaller elde edildi (% 60 verim).

Mo(CO)₄(2,2'-bipy) Sentezi

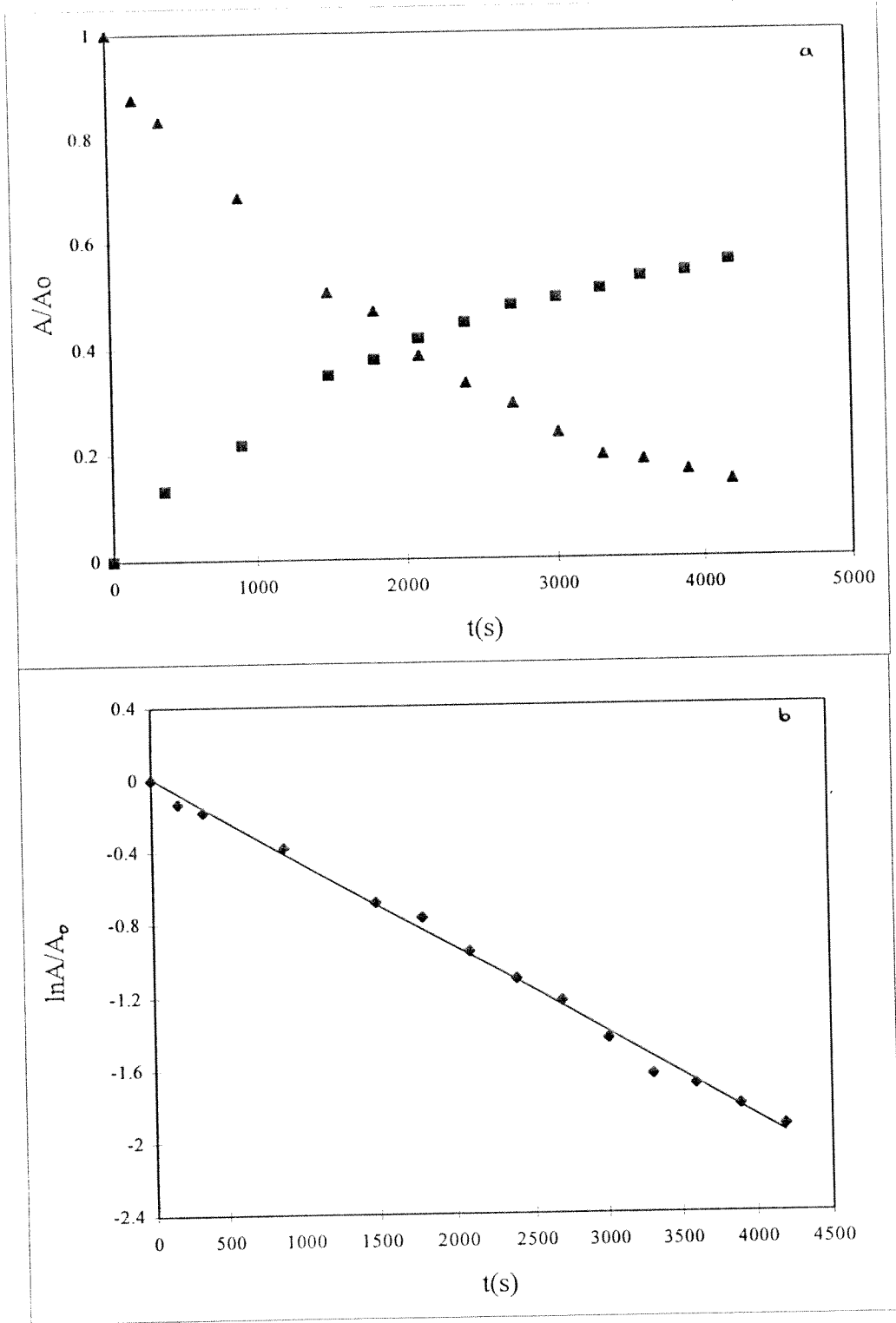
2.4g (8mmol) Mo(CO)₄(nbd), 10ml dikloroetan' da çözüldü ve 0.37 g (2.36 mmole) bipyridin eklenerek dikloroetanda 2 saat reflux edildi. Bu işlem sonunda solüsyonun rengi kırmızıya dönüştü. Çözeltinin buharlaştırılmasından sonra ürün n-hexan ile birkaç yıkandı. Kristalleştirme sonucunda kırmızı kristaller elde edildi (% 70 verim).

KİNETİK ÇALIŞMALAR:

Daha sonra Mo(CO)₄(nbd) kompleksindeki norbornadien (nbd) ligandının 2,2'-bipyridin, (2,2'-bipy) ligandı ile yerdeğiştirme kinetiği FT-IR spektrometresi ile çalışıldı. Bu kinetik çalışma sabit sıcaklık hücresi içinde gerçekleşti ve belirli zaman aralıklarında IR spektrumları alınıp soğurma bantlarındaki değişimler incelenerek takip edildi. Şekil 1. Mo(CO)₄(nbd) kompleksinin soğurmasında exponansiyel bir azalma görülmektedir. Aynı zamanda üründe ise bir artış görülmektedir (Şekil 2). Ln A/A₀ karşı zaman grafiği ise düz bir çizgi vermektedir ki bu çizginin eğimi görünür hız sabitini vermektedir



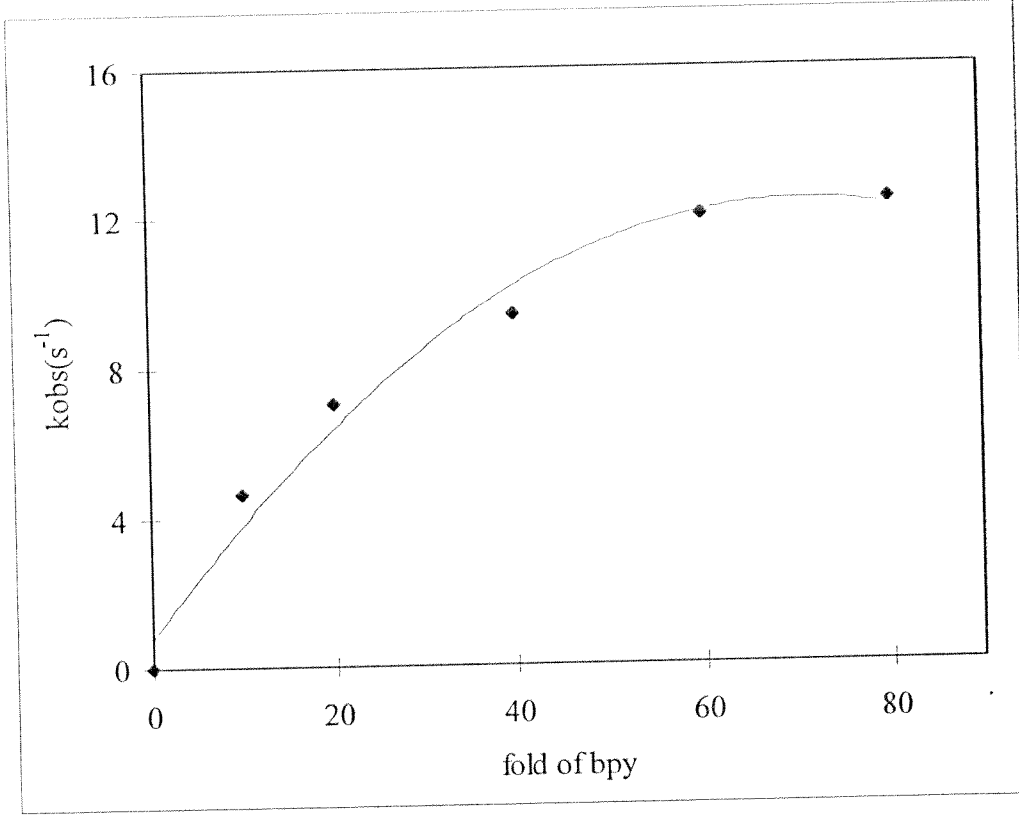
Şekil11 Mo(CO)₄(nbd) kompleksindeki nbd ligandının 2,2-bipy ligandı ile yerdeğiştirme tepkimesi



Şekil 2 a) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ kompleksindeki nbd ligandının 2-2'-bipy ile yerdeğiştirme kinetiğinin mol fraksiyonuna karşı zaman grafiği (45 °C)

b) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ kompleksinin birinci derece harcanma grafiği

Yer değiştirme kinetiği giren ligand 2,2'-bipy ve çıkan ligand nbd derişimine göre incelendi. Görünür hız sabitinin (k_{obs}) giren ligand 2,2'-bipy derişimi ile arttığı gözlendi. (şekil 3, Tablo 2).

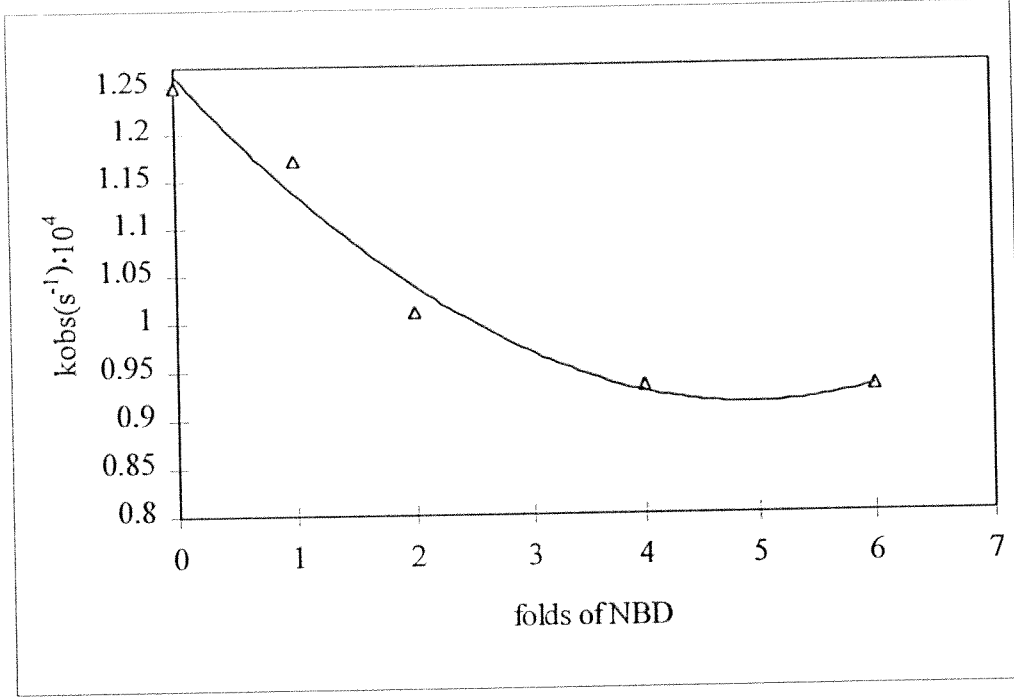


şekil 3 Görünür hız sabitinin giren ligand 2-2'-bipy derişimine göre değişim grafiği

Tablo 2 2,2'-bipy derişimine bağlı görünür hız sabiti değerleri

| 2,2-bipy katları | 2,2'-bipy konsantrasyonu (mM) | $k_{obs} \cdot 10^4 (s^{-1})$ |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 10 | 80 | 4.62 |
| 20 | 160 | 7.04 |
| 40 | 320 | 9.38 |
| 60 | 480 | 10.1 |
| 80 | 640 | 12.0 |

Görünür hız sabitinin çıkan ligand nbd ile azaldığı gözlenmiştir. (Şekil 4, Tablo3)

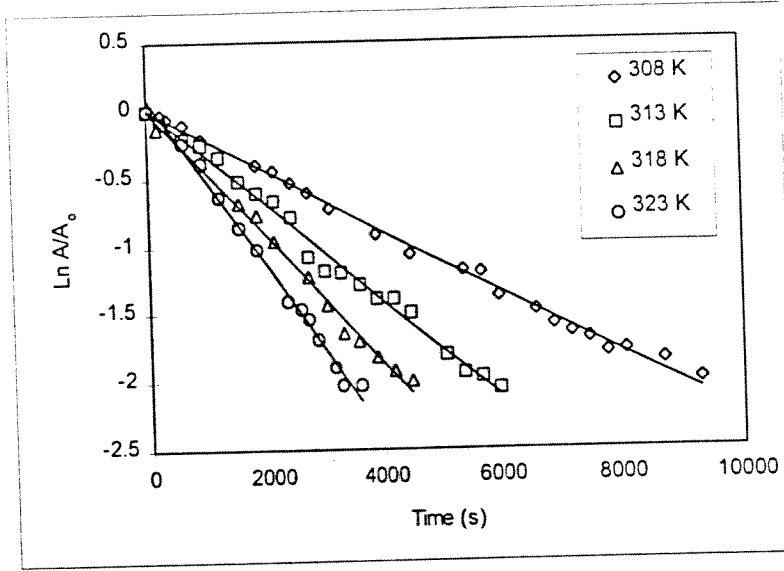


Şekil 4 Görünür hız sabitinin (k_{obs}) çıkan ligand (nbd) derişimine göre değişimi(45°C)

Tablo 3 Norbornadien derişimine bağlı görünür hız sabitleri (k_{obs})

| nbd katları | nbd konsantrasyonu (mM) | $k_{obs} \times 10^4 (s^{-1})$ |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 1.25 |
| 1 | 8.35 | 1.17 |
| 2 | 15.80 | 1.01 |
| 4 | 32.45 | 0.93 |
| 6 | 45.40 | 0.93 |

Kinetik çalışma dört farklı sıcaklıkta (35, 40, 45, 50 °C) denendi ve görünür hız sabitleri hesaplandı (Şekil 6). Görünür hız sabitlerinin sıcaklık artıkça artmakta olduğu açıkça görülmektedir (Tablo 4).



Şekil 6 Mo(CO)₄(NBD) kompleksindeki NBD ligandının 2,2'-bipy ligandı ile yerdeğiştirme kinetiği (35-50°C)

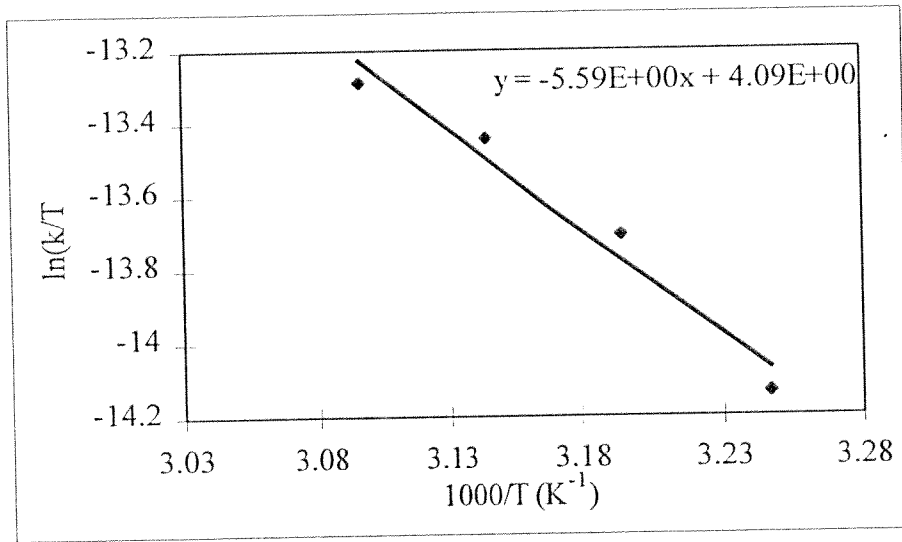
Tablo 4 Dört farklı sıcaklıktaki görünür hız sabitleri (10 kat fazla 2,2'-bipy eşliğinde)

| T (K) | $k_{obs} \times 10^4$ (s ⁻¹) |
|-------|--|
| 308 | 2.24 |
| 313 | 3.48 |
| 318 | 4.62 |
| 323 | 5.62 |

Mo(CO)₄(NBD)'nin IR soğurma katsayısı hesaplandı ($\nu(\text{CO})$: 2039 cm⁻¹; ϵ : 1834 L.mol⁻¹cm⁻¹). Bununla beraber ürün Mo(CO)₄(2,2'-bipy) izole edildi ve saflandırılması

tamamlandıktan sonra IR soğurma katsayısı (ϵ) hesaplandı. $\nu(\text{CO})$: 2015 cm^{-1} ; ϵ : $2115 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ Böylelikle kinetik tepkimenin herhangi bir anında başlangıç kompleksinin ne kadarının son ürüne dönüştüğü hesaplanabilecek ve tepkime sırasında yan ürün oluşumu olup olmadığı açığa kavuşacaktır.

Bunun yanında kinetik tepkimenin aktivasyon parametreleri aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) ve aktivasyon entropisi (ΔS^\ddagger) ligandın 10 kat ve 60 kat fazla olduğu ortamlarda hesaplandı.. Böylelikle tepkimenin mekanizması ve karakteri hakkında bilgi edinilecektir. 10 kat fazla bipiridin ortamında tepkime aktivasyon entalpisi (ΔH^\ddagger) 46.5 kJ/mol ve aktivasyon entropisi ise (ΔS^\ddagger) -164 J/mol.K olarak bulunmuştur. Bu açıkça tepkimenin geçiş durumunda asosiyatif bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 7.



Şekil 7 $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NBD})$ kompleksinde nbd ligandının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme tepkimesi için Eyring Grafiği (10 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde)

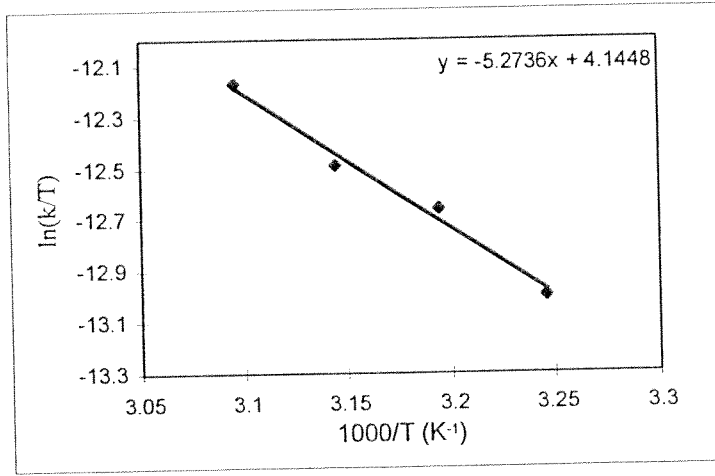
Aynı termal tepkime saturasyona ulaşılan 60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde de yapıldı.

Dört farklı sıcaklıkta saptanan k_{obs} değerleri Tablo 3' ve Şekil 5' de verilmektedir.

Tablo 5. Dört farklı sıcaklıktaki görünür hız sabitleri (60 fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde)

| T (K) | $k_{obs} \times 10^4$ |
|-------|-----------------------|
| 308 | 7.00 |
| 313 | 10.0 |
| 318 | 12.0 |
| 323 | 16.8 |

Tablo 4 ve 5 mukayese edildiğinde 60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde yapılan kinetik çalışmalarda görünür hız sabitleri (k_{obs}) beklendiği gibi artmıştır.



Şekil 8 $Mo(CO)_4(NBD)$ kompleksinde nbd ligandının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme tepkimesi için Eyring Grafiği (60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde)

Tepkime aktivasyon parametreleri Tablo 4' de verilmektedir.

Tablo 6. $Mo(CO)_4(NBD)$ kompleksindeki norbornadien ligandının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme tepkimesinin aktivasyon parametreleri (10 ve 60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde)

| | 10 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde | 60 kat fazla 2,2'-bipiridin eşliğinde |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| ΔG^\ddagger (kJ/mol) | 97.9 | 95.2 |
| ΔH^\ddagger (kJ/mol) | 46.5 | 43.8 |
| ΔS^\ddagger (J/mol.K) | -164 | -163.0 |

SONUÇLAR:

- 1) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$ kompleksinde norbornadien (nbd) ligandının 2,2'-bipiridin (2,2'-bipy) ile yerdeğiştirme kinetiği görünürde birinci derece kinetiğine uyması için tepkime giren ligandın 10 kat (80 mM) fazla olduğu ortamda gerçekleştirildi. Gerektede $\ln A/A_0$ ' ya karşı zaman grafiği düz çizildiğinde düz bir çizgi elde edilmekte ve çizginin eğimi tepkime görünür hız sabitini (k_{obs}) vermektedir. Şekil 2a, 2b.
- 2) Kinetik tepkimede görünür hız sabitinin giren ligand 2,2'-bipiridin derişimine bağımlılığının incelenmesi için 45°C optimum sıcaklık olarak seçildi ve görünür hız sabitinin 2,2'-bipiridin derişimi ile arttığı gözlendi. (Şekil 3; Tablo 2).
- 3) Aynı tepkime hızı çıkan ligand norbornadien (nbd) derişimin artması ile azalmaktadır. Bu açıkça norbornadien derişiminin artmasının başlangıç maddesini ($\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})$), kararlı hale getirdiğini göstermektedir. (Şekil 4; Tablo 3).
- 4) Tüm bu deneysel sonuçlara göre bir tepkime mekanizması önerildi ve tepkimenin hız belirleyen basamđının iki dişli bir ligand olarak davranan norbornadien ligandının tek dişli olarak bağlandığı basamak olduğu belirlendi. (Şekil 5).
- 5) Tepkime aktivasyon parametrelerini saptamak için, (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger), kinetik tepkime giren ligand 2,2'-bipiridin'in 10 kat fazla olduğu ortamda dört farklı sıcaklıkta (35, 40, 45, 50 °C) gerçekleştirildi. Görünür hız sabitlerinin sıcaklık artıkça artmakta olduğu görölmektedir. (Şekil 6; Tablo 4).
- 6) Eyring denklemi kullanılarak tepkime aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 46.5 \text{ kJ/mol}$) ve tepkime aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = -164 \text{ J/mol.K}$) bulundu. Bu açıkça tepkimenin geçiş durumunda asosiyatif bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. (Şekil 7; Tablo 5).
- 7) Tepkime aktivasyon parametreleri 2,2'-bipiridin ligandının 60 kat fazla olduğu ortamda da hesaplandı. Tepkime aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 43.8 \text{ kJ/mol}$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = -163 \text{ J/mol.K}$) olarak bulundu. Tepkime aktivasyon entalpisinin ortama konulan 2,2'-bipiridin derişimin artmasıyla azaldığı gözlendi. (Şekil 8; Tablo 6).

REFERANSLAR

1. Tayim A.H. ve Bailor J.C. J.Am.Chem.Soc., 89,4430(1967)
- 2) Itatani H, ve Bailor, J.C.J.Am.Chem.Soc., 89, 1600(1967)
- 3) Henrici G.O. Olive S., Coordination and Catalysis, Newyork, 1977.
- 4) Wrighton, M., Hammond, G.S., Gray, H.B. J.Organomet. Chem. 70, 283(1974).
- 5) Stufkens, D.J., Coordination Chemistry Reviews, 104,39(1990); Stufkens, D.J., Oskam, A; Inorganica Chimica Acta, 28,133(1978); Bock, H., tom Dieck, H., Chem. Ber.100,228(1967). Brunner, H. Hermann, W.A., Chem. Ber. 105,770(1972)
- 6) Grevels, F.W, Kayran, C, Özkar, S., Organometallics., 13, 2937(1994).
- 7) Manuta, D.M. Lees, A.J., J.Chem.Education, 64,637(1987); Dieck tom, H. Hohmann, F, Franz, K.D., Chem.Ber., 108,163(1975); Schadt, M.J. Gresalfi, A.J.Lees, A.J., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 506(1984).

YOĞRAFİK BİLGİ FORMU

e No: TBAG-1528

2- Rapor Tarihi: Ocak

Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1-09-96 -31-12-97

Deneyin Adı: Tetrakarbonil(norbornadien)molibden(0) Kompleksindeki norbornadien 11-tünün 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme kinetiği

Deneyi Yürüten ve Yardımcı Araştırmacılar:

Doç.Dr.Ceyhan Kayran
Doç.Görev. Eser Okan

Deneyin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

ODTÜ, Kimya Bölümü, 06531, Ankara

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

(Abstract): Bu projede tetrakarbonil(norbornadien)molibden(0), Mo(CO)₄(nbd) kompleksindeki norbornadien(nbd) liganının 2,2'-bipiridin ile yerdeğiştirme kinetiği FT-IR spektroskopisi yardımı ile çalışıldı. Substitüsyon kinetiği çalışılacak kompleksi ilkinin kinetik çalışmaları önce nitel olarak denendi ve yerdeğiştirme tepkimesinin hangi sıcaklık aralığında yürüdüğü belirlendi. Bununla beraber ürün Mo(CO)₄(2,2'-bipiridin) elde edilip spektroskopik yöntemlerle tanımlandı. Nitel çalışmalardan sonra nicel çalışmalara geçildi ve başlangıç ve son ürünün kırmızıöttesi molar soğurma katsayıları hesaplandı. Daha sonra farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik deneylerden tepkime aktivasyon parametreleri hesaplandı ve tepkime için bir mekanizma önerildi. Tüm bunların yanında tepkime hız sabitleri hesaplanıp, hızın giren ve çıkan ligan derişimine bağımlılığı incelendi.

Anahtar Kelimeler: Kinetik, substitüsyon, karbonil, diimine

Deneyle ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler
Deneyle ilgili yayın hazırlanmaktadır.

Bilim Dalı:405

Doçentlik B. Dalı Kodu: 405.01.00
Uzmanlık Alanı Kodu: 405.01.01

ISIC Kodu:

Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Deneyin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz