



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Tetrakarbonil(4-tert-bütilpiridin)metal(0) Kompleks Bileşiklerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu

 Özlem ÜNLÜ <sup>a</sup>,  İzzet Amour MORKAN <sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: morkan\_i@ibu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.597918

### ÖZET

Hekzakarbonilmetal(0); M:Cr, Mo, W, bileşikleri ile süstitüye piridin (tert-bütilpiridin) arasında, 10 °C de yapılan fotokimyasal tepkimeler, cis-tetrakarbonil(tert-bütilpiridin)metal(0) bileşiklerini oluşturmaktadır. Sentezlenen bu organometalik bileşikler yüksek vakum kullanılarak yeniden kristallendirme yöntemi ile saflaştırılır ve yapıları FTIR-, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileriyle incelenir. Spektroskopik incelemeler sonucunda elde edilen veriler piridin ligand halkasının sp<sup>2</sup> hibritli azotundan zayıf şekilde bağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, piridin halkasının 4-konumu üzerindeki süstitüentinin boyutunun, piridin ile merkezi atomun koordinasyonunu engellemediği gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metal karboniller, Piridin, Fotokimyasal sentez

## Synthesis and Spectroscopic Analysis of Tetracarbonyl(4-tert-butylpyridine)metal(0) Complexes

### ABSTRACT

The photolysis of hexacarbonylmetal(0); M: Cr, Mo, W, complexes in the presence of a substituted pyridine ligand (tert-butylpyridine) at 10 °C yields the corresponding cis-tetracarbonyl(tert-butylpyridine)metal(0) complexes. These synthesized organometallic complexes are purified under high vacuum by recrystallization and their structures are investigated by using IR-, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies. Spectroscopic investigations reveal that the pyridine ligand bonded the central atom weakly through the sp<sup>2</sup> hybridized nitrogen atom of the ring. In addition to that the size of the substituent does not hinder the coordination of the pyridine through the central metal atom.

**Keywords:** Metal carbonyls, Pyridine, Photochemical synthesis

# I. GİRİŞ

Metal karbonil bileşikleri organometalik bileşikler ailesi içerisinde kendine önemli bir yer edinmiştir [1]. Geçiş metallerinin çoğu, organometalik kimyada önemli bir rolü olan karbon monoksit ile birleşir [2]. Karbonil ligandı çok güçlü bir baz olmamasına rağmen koordinasyon komplekslerinde metallerle güçlü bağlar oluşturabilir. Ayrıca, bu tür komplekslerde metalin oksidasyon durumu genellikle sıfırdır ve bazen düşük pozitif ve negatif oksidasyon durumlarında olarak ortaya çıkar. Bunların yanı sıra bu karbonil bileşikleri genellikle 18 elektron kuralına uyarlar [3]. Karbonil ligandlarının fotokimyasal yer değiştirmesi, yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi için en yaygın yöntemlerden biri olarak kullanılmaktadır [4]. Geçiş metali karbonil kompleksleri birçok organometalik bileşiğin sentezi için temel başlangıç maddeleridir [5]. Oktahedral yapıdaki heksakarbonilmetal(0) kompleksleri; M: Cr, Mo, W, vakum altında kolayca süblime edilebilen, ayrıca THF (tetrahidrofuran) ve CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (diklorometan) gibi polar çözücüler içerisinde çözünebilen, havaya karşı kararlı, hidrofobik beyaz kristal halinde katı olan çeşitli sentezler için uygun başlangıç maddeleridir. Fotokimyasal sentez yönteminde heksakarbonil metal(0) bileşikleri yer değiştirme tepkimesi için ışık (UV lamba) ile hızlandırılır [6]. Özellikle, VIB grubu metal karbonillerin fotokimyasal yer değiştirme tepkimesi, tekli ve çoklu yer değiştirme türevleri elde etmek için oldukça etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir [7–11].

Grup 6B piridin ve sübstitüye piridinlerin metal-karbonilleri daha önce bu şekilde izole edilmiştir [12–14]. Piridin ve sübstitüye edilmiş piridin bazlarının kimyası uzun yıllardır ilgi konusudur ve birçok farklı araştırma grubu tarafından incelenmiştir [15,16]. Piridin ligandının genellikle  $\sigma$ -donör ve az miktarda  $\pi$ -alıcı olarak hareket ettiği bilinmektedir [17]. Sonuç olarak, düşük değerliğe sahip metal kompleks bileşiklerindeki metal-azot bağı çok kuvvetli değildir. Bu durum, piridin metal karbonil kompleks bileşiklerinin ligand yer değiştirme tepkimelerinde oldukça değişken davranmasına sebep olmaktadır [16]. Elektron verici gruplar olan alkil sübstitüentlerin varlığı piridin ligandlarının donör kabiliyetini ve bazikliğini arttırması beklenir. Şimdiye kadar, grup VIB elementlerinin metal-karbonil-piridin kompleks bileşiklerinde çok çeşitli piridin türevleri kullanılmıştır [17–20]. Urasil ve timin türevlerinin benzer kompleks bileşikleri de bilinmektedir[21]. Piridin ligandının 4. pozisyonundaki sübstitüentlerin bağlanma modu ve M-N bağının stabilitesi üzerindeki etkisi, piridin koordinasyonunun sterik engelinden dolayı ilgi çekici görünmektedir. Bu sebeple, piridin türevlerinin koordinasyon modlarını açıklamak için grup VIB metal karbonil bileşiklerinin 4-sübstitüye piridin türevleri ile yaptığı bileşiklerin karakterizasyonun incelenmesi literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Daha önce grubumuz tarafından yayınlanan VIB metallerinin pentakarbonil(t-bütil-piridin)metal(0) bileşiklerinin sentezi ve UV, FTIR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ile karakterizasyonu yapılmıştır[11]. Bu çalışmada cis-M(CO)<sub>4</sub>(t-bütilpiridin), M: Cr, Mo, W kompleks bileşiklerinin fotokimyasal sentezi ve izole edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kompleks bileşikleri kolon kromatografi ile saflaştırılarak diklorometan içerisinde tekrar kristallendirilmiştir. Kompleks bileşiklerin karakterizasyonu FTIR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ile yapıldı.

## II. MALZEME VE YÖNTEM

### **A. GENEL AÇIKLAMALAR**

Tüm reaksiyonlar, saflaştırmalar ve manipülasyonlar kuru ve oksijensiz bir azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler, dört ila beş günlük bir süre boyunca saf bir azot atmosferi altında metalik sodyum ile kurutulup süzöldükten sonra damıtılmıştır. Analitik dereceli reaktifler ve çözücüler, heksakarbonilkrom(0), heksakarbonilmolibden(0), heksakarboniltungsten(0) ve 4-tert-butil piridin ve kromatografi için silika jel (230-425 mesh) Merck GmbH, Darmstadt, Almanya'dan alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Fotokimyasal tepkimeler bir daldırma kuyusu aparatında (Solidex cam,  $\lambda > 280$  nm) musluk suyu sirküle edilerek soğutulmuş bir Hanau TQ 150 yüksek basınçlı cıva lambası (Quarzlampen GmbH, Hereaus, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fotokimyasal reaksiyonlar ve diğer tüm organometalik bileşik işlemleri, Perkin-Elmer 16 PC FT-IR

spektrofotometre kullanılarak uygun aralıklarla alınan çözelti numunelerinin FTIR-spektrumları ile takip edilmiştir. NMR spektrumları Bruker Avance DPX 400 ( $^1\text{H}$  için 400.1 MHz ve  $^{13}\text{C}$  spektrometresi için 100.6 MHz) ile kaydedilmiştir. TMS,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kaymaları için referans olarak kullanılmıştır. Kütle spektrumları, Finnigan MAT 8400 Enstrümanında alınmıştır.

## **B. CIS-TETRAKARBONİLLBİS(TERT-BÜTİLPİRİDİN)METAL(0; M: CR (1), MO (2), W (3)**

### **B.1.Bileşiklerin Sentezi ve İzole Edilmesi**

Tolüen (200 ml) içindeki 0,5 g  $\text{M}(\text{CO})_6$  [M: Cr (3.32 mmol), Mo (2.26 mmol), W (1.62 mmol)] ve fazla miktarda 4-tert-bütilpiridin çözeltisi, su soğutmalı cam malzeme içine yerleştirilmiş yüksek basınçlı cıva lambası kullanılarak aydınlatıldı. Aydınlatma işlemine çözelti içerisinde hiç başlangıç materyali kalmayınca dek devam edildi [M: Cr (130 dk.), Mo (100 dk.), W (85 dk.)]. Reaksiyon süresi boyunca aralıklarla alınan IR-spektrumlarına göre, çözelti karışımında tetra (süstitüye edilmiş) ve pentakarbonil-(monosüstitüye edilmiş) komplekslerin bir karışımının mevcut olduğu görüldü. Reaksiyon süresinin sonunda oluşan kırmızı çözelti, havası boşaltılmış kaplara (shlenk) süzülerek alındı ve fazla çözücü yüksek vakum altında buharlaştırıldı. Elde edilen soluk kırmızı renkli katı, aşırı n-hekzan içerisinde 5,0 saat süreyle karıştırıldı ve çözünmeyen kısım dekantasyon yoluyla ayrıldı. Elde edilen soluk kırmızı katı daha sonra diklorometan içinde çözülerek ve Celite'den süzüldü. Son olarak, çözelti yüksek vakum altında kurutuldu ve daha sonra  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de diklorometan: n-hekzan (1:5) çözeltisinden oluşan bir karışımdan yeniden kristalleştirildi. Soluk kırmızı katı, analitik olarak saf sarımsı tozunu  $< \%30$  verimle bırakarak bir gün daha vakum altında kurutuldu.

### **B.2. Spektroskopik Veriler**

Cis-tetrakarbonillbis(tert-butilpiridin)krom(0) (1)

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cr}$  kütle spektroskopisi analizi ( $434\text{ g mol}^{-1}$ ); hesaplanan; C:60.82, H:6.032, N:6.448, bulunan; C:61.36, H:6.083, N:6.531. FTIR (diklorometan):  $\nu(\text{CO})= 2006$  (m), 1876 (vs), 1844 (vw), 1822 (s) $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 8.52 (dd,  $\text{H}_{2,6}$ ), 7.13 (dd,  $\text{H}_{3,5}$ ), 1.22 (s,  $\text{H}_9$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.2 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 153.3 ( $\text{C}_{2,6}$ ), 121.3 ( $\text{C}_{3,5}$ ), 160.8 ( $\text{C}_4$ ), 34.04 ( $\text{C}_7$ ), 29.16 ( $\text{CH}_3$ ), 212.3 (trans-CO), 204.0 (cis-CO) ppm.

Cis-tetrakarbonilbis(4-tert-bütilpiridin)molibden(0) (2)

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mo}$  kütle spektroskopisi analizi ( $479\text{ g mol}^{-1}$ ); hesaplanan; C:55.23, H:5.477, N:5.856, bulunan; C:55.92, H:5.561, N:5.934. FTIR (diklorometan):  $\nu(\text{CO})= 2005$  (m), 1875 (vs), 1845 (vw), 1843 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 8.49 (dd,  $\text{H}_{2,6}$ ), 7.10 (dd,  $\text{H}_{3,5}$ ), 1.21 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.2 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 150.32 ( $\text{C}_{2,6}$ ), 118.81 ( $\text{C}_{3,5}$ ), 151.73 ( $\text{C}_4$ ), 34.021 ( $\text{C}_7$ ), 29.12 ( $\text{CH}_3$ ), 210.73 (trans-CO), 200.16 (cis-CO) ppm.

Cis-tetrakarbonilbis(4-tert-bütilpiridin)tungsten(0) (3)

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$  kütle spektroskopisi analizi ( $566\text{ g mol}^{-1}$ ); hesaplanan; C:46.67, H:4.627, N:4.946, bulunan; C:46.18, H:4.526, N:5.032. FTIR (diklorometan):  $\nu(\text{CO})= 2003$  (m), 1873 (vs), 1842 (vw), 1818 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 8.43 (d,  $\text{H}_{2,6}$ ), 7.08 (d,  $\text{H}_{3,5}$ ), 1.20 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.2 MHz, d-kloroform):  $\delta$  ppm= 148.73 ( $\text{C}_{2,6}$ ), 115.36 ( $\text{C}_{3,5}$ ), 159.10 ( $\text{C}_4$ ), 33.981 ( $\text{C}_7$ ), 29.060 ( $\text{CH}_3$ ), 209.61 (trans-CO), 197.83 (cis-CO) ppm.

### **III. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Hekzakarbonilmetal(0); M: Cr, Mo, W bileşiklerinin fazla miktarda 4-tert-bütülpiridin ile oda sıcaklığındaki tolüen içerisinde fotokimyasal reaksiyonu, pentakarbonil- ve cis-tetrakarbonil- kompleks bileşiklerinin karışımının oluşmasına yol açmaktadır. Saf cis-tetrakarbonilbis(t-bütülpiridin)metal(0) bileşiklerinin elde edilmesindeki en önemli etken, bileşiklerin farklı çözünürlüğe sahip olmalarıdır.  $M(CO)_6$ 'nın cis- $M(CO)_4(tbp)_2$ 'ye fotolitik dönüşümü, reaksiyon boyunca belirli aralıklarla çözeltilerin FTIR-spektrumları alınarak takip edilmiştir.

Cis-tetrakarbonil-bis(t-bütülpirin)metal(0) kompleksleri (1-3) çözeltiden Cilite ile süzöldükten sonra diklorometan içerisinde yeniden kristalleştirilerek izole edilmiş ve MS, FTIR,  $^1H$ -NMR ve  $^{13}C$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile tanımlanmıştır.

#### **A. FTIR SPEKTROSKOPİ VERİLERİ**

1-3 kompleks bileşiklerinin diklorometan içerisindeki çözeltilerinden kaydedilen FTIR-spektrumları,  $C_{2v}$  lokal simetrikli  $M(CO)_4$  fragmanı için uygun yoğunlukta dört absorpsiyon bandı göstermektedir [22].  $C_{2v}$  simetrikli cis- $M(CO)_4L_2$  komplekslerinin  $\nu(CO)$  modunda 2  $A_1$  (IR-aktif),  $B_1$  (IR-aktif) ve  $B_2$  (IR-aktif) olmak üzere dört absorpsiyon bandına sahip olduğu görölmektedir. Kompleks bileşiklerin sentez aşaması aralıklarla çözeltiden alınan numunelerin FTIR spektrumları ile takip edilmiş ve  $M(CO)_6$ 'nın cis- $M(CO)_4(tbp)_2$ 'ye fotolitik dönüşümünün tamamlanması sağlanmıştır. Temel karbonil komplekslerindeki  $1980-1985\text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon bandında görölen CO gerilmesi azalırken eş zamanlı olarak reaksiyon ilerledikçe üründe oluşun dört yeni bant görölmektedir. Ayrıca CO gerilme frekanslarının VIB grubunda aşağı inildikçe azalmaya başladığı gözlemlenmiştir.

#### **B. $^1H$ -NMR SPEKTROSKOPİ VERİLERİ**

1-3 komplekslerinin d-kloroform içerisindeki çözeltilerinden alınan  $^1H$ -NMR spektrumları H-2,6 ve H-3,5 protonları için iki sinyal (genellikle bir dublet) ve metil hidrojen atomları için de bir singlet sinyal göstermiştir. Her bir proton çifti (H-2,6 ve H-3,5) için bir  $^1H$ -NMR sinyalinin görölmesi ve bu aromatik protonların metal koordinasyonundaki serbest ligand sebebiyle manyetik alanı düşürmesiyle dikkate değer bir kayma olması, 4-sübstitüye piridin halkasında bulunan  $sp^2$  hibritli azot atomundan merkez atoma koordinesinde zayıf elektron donör olarak davrandığını göstermektedir.

#### **C. $^{13}C$ -NMR SPEKTROSKOPİ VERİLERİ**

1-3 komplekslerinin d-kloroform içerisindeki çözeltilerinden alınan  $^{13}C$ -NMR spektrumları beklendiği gibi CO-grupları için yaklaşık olarak 2:2 şiddetinde iki  $^{13}C$ -rezonans sinyali göstermiştir. Eşit iki CO-sinyalinin görölmesi cis-komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir ayrıca cis-kompleks oluşumu FTIR verileri ile de desteklenmektedir. Trans-kompleks bileşiklerinde ise sadece bir sinyal bulunmaktadır.  $^{13}C$ - $\{^1H\}$ -NMR spektrumlarında bu komplekslerin piridin halkası  $^{13}C$ -sinyalleri, her bir C-2,6 ve C-3,5 çifti için bir sinyal ve piridin ligandında önemli bir kayma olmadan C-4 atomları için bir sinyal görölmesi piridin halkasındaki azot atomu üzerindeki yalın çift (lone-pair) ile metal-piridin koordinasyonunun bağlandığını göstermektedir. Buna ek olarak, 1-3 kompleks bileşiklerinin  $^{13}C$ -NMR spektrumları metil gruplarına ait fazladan bir sinyal ve tert-bütülpiridin gruplarına ait şiddetli bir sinyal göstermektedir. Her iki durumda da bu sinyallerin serbest piridin ligandlarından kaymaya sebep olmadığı görölmektedir.

### **IV. SONUC**

Nispeten kararsız olan VIB grubu geçiş metallerinin cis-tetrakarbonil-tert-butülpiridin-metal(0) kompleksleri, tolüen çözeltilerinde  $M(CO)_6$ 'nın fazla t-butülpiridin ile fotokimyasal reaksiyonundan

başarılı bir şekilde elde edildi. Fotoliz reaksiyonları sırasında ligand miktarının fazla kullanılması, penta ve tetra-karbonil komplekslerinin oluşumuna yol açabilir. Ancak bu komplekslerin çözünürlüklerinin farklı olması tetra-karbonil bileşiklerin katı halde izole etmemize olanak sağlamıştır. Elde edilen ürünlerin FTIR ve NMR spektroskopisi incelenmeleri sonucunda piridin ligandının piridin halkası üzerindeki sp<sup>2</sup> hibritli azot atomu üzerinden merkez metal atomuna zayıf bir bağ yaptığını ve ürünlerin cis-kompleks yapısında bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca piridin halkasının 4-pozisyonundaki sübstitüent boyutunun piridin merkez atoma koordinasyonunda bir engel teşkil etmediği ortaya koyuldu.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, TBAG-2146) ve Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP 2007.03.03.268) tarafından desteklenmiştir.

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. baskı, Oxford, İngiltere: Elsevier, 1997.
- [2] A.F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, 1. Baskı, Cambridge, İngiltere: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [3] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles Of Structure And Reactivity*, 4. baskı, New York, ABD: HarperCollins College Publishers, 1993.
- [4] T.E. Bitterwolf, "Organometallic photochemistry at the end of its first century" *Journal of Organometallic Chemistry*, c. 689, ss. 3939–3952, 2004.
- [5] Ş.Ö. Yaman, E. Esentürk, C. Kayran, A.M. Önal, "Spectroelectrochemical Investigation of Pentacarbonyl(pyrazine)metal(0) (Metal = Cr, Mo, W) Complexes of Group 6 Elements," *Z. Naturforsch*, c. 57, ss. 92–98, 2002.
- [6] R.H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Connecticut, ABD: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [7] W. Strohmeier, "Photochemische Substitutionen an Metallcarbonylen und deren Derivaten," *Angewandte Chemie* c. 76, ss. 873–881, 1964.
- [8] I.W. Stolz, G.R. Dobson, R.K. Sheline, "Infrared Spectra and Structures of Metal Carbonyl Derivatives. III. Acetylene and Olefin Derivatives of Group VI Metal Carbonyls," *Inorg. Chem.* c. 2, ss. 1264–1267, 1963.
- [9] F.-W. Grevels, V. Skibbe, "Pentacarbonyl ( $\eta^2$ -cis-cyclo-octene)chromium: photochemical synthesis of a useful Cr(CO)<sub>5</sub> transfer reagent," *Angewandte Chemie*, c. 23, s. 11, ss. 681–683, 1984.
- [10] W. Gerhartz, F.-W. Grevels, W.E. Klotzbücher, E.A. Koerner Von Gustorf, R.N. Perutz, "Low-Temperature Matrix Photochemistry of (f/4-Diene)tetracarbonylchromium Complexes," *Z. Naturforsch*, s. 40, ss. 518-523, 1985.
- [11] C. Tuç, İ.A. Morkan, S. Özkar, "Synthesis and spectroscopic characterization of group 6 pentacarbonyl(4-substituted pyridine)metal(0) complexes," *Transition Metal Chemistry*, c. 32, ss. 727–731, 2007.

- [12] M.A. Weiner, A. Gin, M. Lattman, "Ultraviolet photoelectron spectra of 4-substituted pyridine-pentacarbonylchromium complexes," *Inorganica Chimica Acta*, c. 24, ss. 235–238, 1977.
- [13] J. Nasielski, A. Colas, "Quantum yield for photosubstitution of a co group in chromium hexacarbonyl by pyridine," *Journal of Organometallic Chemistry*, c. 101, ss. 215–219, 1975.
- [14] J. Nasielski, A. Colas, "The primary process in the photochemistry of Group 6B metal hexacarbonyls," *Inorganic Chemistry*, c. 17, ss. 237–240, 1978.
- [15] R.J. Dennenberg, D.J. Darensbourg, "Infrared and kinetic studies of Group VI metal pentacarbonyl amine compounds," *Inorganic Chemistry*, c. 11, ss. 72–77, 1972.
- [16] M.J. Aroney, R.M. Clarkson, T.W. Hambley, R.K. Pierens, "A study of polarities, polarisabilities and infrared spectra of LM(CO)<sub>5</sub> complexes (M ; Cr, Mo or W; L = trimethylamine, quinuclidine, pyridine, p-methyl- or p-t-butylpyridine) and of the X-ray crystal structure of quinuclidine-Cr(CO)<sub>5</sub>: Evidence for  $\pi$ -acceptor behaviour of coordinated pyridine," *Journal of Organometallic Chemistry*, c. 426, ss. 331–342, 1992.
- [17] H. Van Dam, G. Boxhoorn, D.J. Stufkens, A. Oskam, " $\pi$ -backbonding in the metal-nitrogen bond in Cr(CO)<sub>5</sub>L type complexes," *Inorganica Chimica Acta*, c. 53, ss. 235-236, 1981.
- [18] R.M. Kolodziej, A.J. Lees, "Photophysics and photochemistry of a series of M(CO)<sub>5</sub>L complexes where M = Cr or Mo and L = pyridine or a substituted pyridine," *Organometallics*, c. 5, ss. 450–455.
- [19] B.S. Creaven, R.A. Howie, C. Long, "Pentacarbonyl(di-2-pyridylamine)tungsten(0)," *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, c. 56, ss. 182-183, 2000.
- [20] B.S. Creaven, R.A. Howie, C. Long, "Pentacarbonyl(4-phenylpyridine)tungsten(0) and pentacarbonyl(2-phenylpyridine)chromium(0)," *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, c. 57, ss. 385–387, 2001.
- [21] D.J. Darensbourg, B.J. Frost, D.L. Larkins, J.H. Reibenspies, "Organometallic Complexes of Uracil and Orotic Acid Derivatives: Coordination Mode, Structure, and Reactivity," *European Journal of Inorganic Chemistry*, c. 2000, ss. 2487–2495, 2000.
- [22] P.S. Braterman, *Metal carbonyl spectra*, Londra, İngiltere: Academic Press, 1975.