

2

**OKTAHEDRAL METAL KARBONİLLER  
VE TÜREVLERİNİN IR SPEKTRUMLARININ  
ÇÖZÜMLENMESİNDE YENİ BİR YÖNTEM**

**DURAN KARAKAŞ**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI  
DOKÜMANİZASYON VE KÜTÜPHANE GENEL MÜDÜRLÜĞÜ**

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAHEDRAL METAL KARBONİLLER VE TÜREVLERİNİN IR  
SPEKTRUMLARININ ÇÖZÜMLENMESİNDE YENİ BİR YÖNTEM

DURAN KARAKAŞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2000

98/06

\_\_\_\_\_  
Cemal Kaya  
(Danışman Adı)

\_\_\_\_\_  
Kimya Prof. Dr.  
(Bölümü Ünvanı)

\_\_\_\_\_  
*Chiyaz*  
(İmzası)

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir

**Başkan:** Prof. Dr. Cemal KAYA

*Cemal Kaya*

**Üye:** Prof. Dr. Refik ÖZKAN

**Üye:** Yard. Doç. Dr. Talat ÖZPOZAN

*Refik Özkan*

*Talat Özpozan*

**ONAY**


Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım

.../.../2000

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

Prof. Dr. Necati ÇELİK

*Necati Çelik*



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C. Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## **TEŐEKKÜR**

Tez konusunun seçiminden sonuçlanmasına kadar bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Cemal KAYA'ya teőekkür ederim

**ÖZET**

Doktora Tezi

**OKTAHEDRAL METAL KARBONİLLER VE TÜREVLERİNİN IR  
SPEKTRUMLARININ ÇÖZÜMLENMESİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM**

Duran KARAKAŞ

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Cemal KAYA

Metal karboniller ve türevlerinin organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi, organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaları nedeniyle yapılarının aydınlatılması çalışmaları önemli bir araştırma konusu olmuştur. Metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme bantlarının sayısı, şiddeti ve frekansı molekülün yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle infrared spektroskopisi metal karbonillerin stereokimyasının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal karbonillerin katalizör olarak kullanıldıkları tepkimelerdeki ara ürünlerin stereokimyası incelenerek mekanizma önerilebilmekte ve başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları organometalik bileşiklerin geometrisi saptanabilmektedir.

Metal karbonillerin titreşim spektrumlarının analizi için gerekli olan kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında deneysel veriler her zaman yeterli değildir. Böyle durumlarda yaklaşık yöntemler kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan yöntem enerji ayırmalı kuvvet alanları yöntemidir ve bu yöntemin metal karbonillere uygulanması CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemin uygulanmasında sadece C-O gerilme kuvvet sabitleri ve CO-CO etkileşim sabitleri göz önüne alınarak seküler denklemler oluşturulur. Bununla

beraber, yöntemin bazı metal karbonillere uygulanmasında iki önemli sorunla karşılaşılır. Bunlardan biri C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesidir. Diğeri ise seküler denklemlerinin çözümünde ortaya çıkmaktadır. Çünkü gözlenen C-O gerilme bantlarının sayısı, bilinmeyen (kuvvet sabitleri) sayısından daha azdır. Böyle bir durumda, matematiksel olarak, seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü olacağı açıktır. Geçerli bir çözümü elde etmek için çeşitli yaklaşık yöntemler önerilmiştir. Ancak bu yöntemlerden bazılarının uygulaması oldukça zor, bazılarının da deneysel verilerle yeterince uyum içinde olmaması gibi dezavantajları vardır.

Bu çalışmada,  $C_{4v}$  nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$ ,  $C_{2v}$  nokta grubundaki  $cis-M(CO)_4$  ve  $cis-M(CO)_4L_2$  tipi moleküllerin kuvvet sabitlerini, gözlenen frekanslardan doğrudan hesaplama olanağı sağlayan bir yöntem geliştirilmiştir. Belirli bir molekül için etkileşim sabitlerinin toplamının maksimum değerinin geçerli bir çözüme götüreceği varsayılarak etkileşim sabitlerinin toplamı,  $k_c$  nin bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir.  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküller için bu fonksiyonu maksimum yapan  $k_c$  değeri

$$k_c = \frac{1}{5\mu}(\lambda_1 - \lambda_2)$$

olarak,  $cis-M(CO)_4$  ve  $cis-M(CO)_4L_2$  tipi moleküller için ise

$$k_c = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 - \lambda_2)$$

olarak bulunmuştur. Bu bağıntılar ilgili moleküllerin seküler denklemlerinde yerine konularak, diğer kuvvet sabitleri için sadece gözlenen frekansları içeren bağıntılar elde edilmiştir.

Kullanılan yöntemin geçerli ve güvenilir bir çözüm verip vermediğini belirlemek amacıyla, elde edilen bağıntılardan bulunan kuvvet sabitleri kullanılarak moleküllerin  $^{13}C$ - izotopomerlerinin frekansları hesaplanmıştır.  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  molekülleri için hesaplanan frekansların deneysel frekanslarla oldukça uyum içinde olduğu bulunmuştur. Bu sonuç etkileşim sabitlerinin toplamının maksimum değeri (ESTMD) üzerine

kurulmuş olan yaklaşımın sözü edilen moleküller için geçerli bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

$C_{2v}$  simetrisindeki cis- $M(CO)_4$ , cis- $M(CO)_4L_2$  molekülleri için etkileşim sabitlerinin toplamını maksimum yapan  $k_c$  değeri  $k_c$  nin maksimum değerine  $k_c(\max)$ , karşılık gelmektedir. Bu nedenle, bu moleküller için geçerli olan  $k_c$  değeri,

$$k_c = \alpha k_c(\max)$$

şeklinde  $k_c$  nin maksimum değerinin bir kesri olacağı varsayılmıştır. İzotopik zenginleştirme incelemelerinden elde edilen  $k_c$  değerleri kullanılarak cis- $M(CO)_4$ , cis- $M(CO)_4L_2$  tipindeki çok sayıda molekül için  $\alpha = 0.90$  olarak bulunmuştur. Bu söz konusu moleküller için

$$k_c = \frac{0.90}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

bağıntısının beşinci bir denklem olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Hesaplamalarımızda bu denklem kullanılmıştır.

Önerilen yöntemler C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesinde de kullanılmış, ve elde edilen sonuçların Cotton-Kraihanzel yöntemiyle elde edilenlerle uyum içinde olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Metal karboniller, İnfrared spektrumu, CO-ayırımı kuvvet alanları, kuvvet sabiti, simetrik etiketleme.

**ABSTRACT**

PhD Thesis

**A NEW METHOD FOR ANALIZING OF INFRARED SPECTRA OF THE  
OCTAHEDRAL METAL CARBONYLS AND THEIR DERIVATIVES**

Duran KARAKAŞ

Cumhuriyet University  
Science Institution Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Cemal KAYA

The structural elucidation of metal carbonyls and their derivatives has become an important research subject, since they are employed as starting material in the synthesis of organometallic compounds and also used as catalyst in organic reactions. The number, intensity and frequency of the C-O stretching bands are directly related to the molecular structure of the metal carbonyls and their derivatives. Therefore, infrared spectroscopy is widely used in the investigating stereo chemistry of metal carbonyls. The mechanism of the reactions in which metal carbonyls are employed as catalyst can be proposed by determining the stereo chemistry of intermediate products produced in the reaction. In addition, the molecular structures of organometallic compounds for which metal carbonyls are used as starting materials can be determined.

Experimental data are always not enough for the calculation of the force constants which are required for the analysis of vibrational spectra of metal carbonyls. In such cases approximate methods have been used. The energy factored force field is employed in common and application of this method to metal carbonyls is known as CO- factored force field. In the application of this method, secular equations are established by considering only C-O stretching force constants and CO-CO interaction constants. However, when the method is

applied to some metal carbonyls, two important problems are encountered: the first is the determination of the symmetry species of the observed C-O stretching bands. The second problem arises from solving the secular equations since the number of the observed C-O stretching frequencies is less than the number of unknowns (force constants). In such a case, it is mathematically evident that an infinite number of solutions to the secular equations will be possible. In order to obtain a valid solution, various approximate methods have been suggested. But application of some methods is quite difficult and some others have disadvantages of not being in accordance with experimental results.

In this study, for  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  and  $\text{M}(\text{CO})_4$  molecules having  $\text{C}_{2v}$  point group, and for  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  and  $\text{M}(\text{CO})_5$  molecules belonging to  $\text{C}_{4v}$  point group a method which allows direct calculation of the force constants from observed C-O stretching frequencies has been developed. For a given molecule the sum of the interaction constants has been obtained as a function of  $k_c$  by assuming that the maximum value of the sum of the interaction constants leads to a valid solution. The value of  $k_c$  which makes the function maximum was obtained as

$$k_c = \frac{1}{5\mu} (\lambda_1 - \lambda_2),$$

for  $\text{M}(\text{CO})_5$  and  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  molecules,

$$k_c = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

for  $\text{cis-M}(\text{CO})_4$  and  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  molecules. By inserting these relations into the secular equations of the mentioned molecules, for the other force constants the equations which contain only observed frequencies were obtained.

In order to test the validity and reliability of the method employed, the frequencies of  $^{13}\text{C}$ -isotopomers of the molecules under study were calculated by using the force constants obtained from the equations derived here. It was found that the calculated frequencies are in excellent agreement with experimental frequencies for  $\text{M}(\text{CO})_5$  and  $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$  molecules with  $\text{C}_{4v}$  symmetry. This means that the approximation based on the maximum value of the sum of the interaction constants is a valid one for these molecules.

For  $\text{cis-M}(\text{CO})_4$  and  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  molecules having  $\text{C}_{2v}$  symmetry, the value of  $k_c$  which makes the sum of the interaction constants maximum corresponds to the maximum value of  $k_c$ ,  $k_c(\text{max})$ . Therefore, the value of  $k_c$  which is valid for these molecules was assumed to be a fraction of the maximum value of  $k_c$  as

$$k_c = \alpha k_c(\text{max})$$

The  $\alpha$  parameter was found to be 0.90 for a number of molecules of the type  $\text{cis-M}(\text{CO})_4$  and  $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  by using the value of  $k_c$  obtained from isotopic enrichment studies. This result shows that the relation

$$k_c = \frac{0.90}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

may be employed as an fifth equation for the mentioned molecules. In our calculations this equation was used.

The methods suggested were also employed for symmetric labelling of the C-O stretching bands of the molecules investigated. It was found that the results obtained are in good agreement with those of Cotton-Kraihanzel.

**Key Words:** Metal carbonyls, Infrared spectra, CO-factored force field, Force constants, Symmetric labelling.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>VII</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>X</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1 GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Metal Karboniller .....	1
1.2 Metal Karbonillerde Bağlanma .....	6
1.3 Metal Karbonillerin Sentezi .....	8
1.4 Metal Karbonillerin Geometrik Yapıları ve Sterokimyası ... ..	9
1.5 İnfrared Spektroskopisi ve Metal Karboniller İçin Önemi .....	11
1.6 Metal Karbonillerin IR Spektrumlarının Analizi .....	14
1.6.1 Metal Karbonillerin Simetri Nokta Gruplarının Saptanması .....	14
1.6.2 Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi .....	16
1.6.3 Karbonil Gerilme Bantlarının Simetrik Etiketlenmesi .....	21
1.6.4 C-O Ayırımı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi .....	23
1.6.5 Seküler Denklemlerin Çözümü ve Kuvvet Sabitlerinin Hesaplanması ....	28
a) Cotton – Kraihanzel Yaklaşımı .....	28
b) Haas – Sheline Yöntemi .....	31
c) <sup>13</sup> C-İzotopomer Yöntemi .....	32
d) Paul ve van der Kellen yaklaşımı .....	33
e) Jernigan Yöntemi .....	33
f) Timney Yöntemi .....	34
g) Analitik Yöntem .....	36
1.7 Amaç .....	37

<b>2</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>38</b>
2.1	M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L Tipi Moleküller	39
2.2	cis-M(CO) <sub>4</sub> ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> Tipi Moleküller	42
<b>3</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>45</b>
3.1	M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin C-O gerilme frekansları	45
3.2	cis-M(CO) <sub>4</sub> ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin C-O gerilme frekansları	53
3.3	M(CO) <sub>5</sub> L ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> Tipi Moleküllerin Bantlarının Etiketlenmesi	66
3.3.1	M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L Tipi Moleküller	66
3.3.2	cis-M(CO) <sub>4</sub> ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> Tipi Moleküller	70
<b>4</b>	<b>SONUÇLAR</b>	<b>74</b>
<b>5</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>78</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b> Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları .....	2
<b>Şekil 1.2</b> Asetilenin metal karbonillerle tepkimesinden oluşan ürünler .....	4
<b>Şekil 1.3</b> CO için moleküler orbital enerji diagramı .....	6
<b>Şekil 1.4</b> Metal karbonil bağlanması a)σ -bağı b)π-bağı oluşumu .....	7
<b>Şekil 1.5</b> Harmoniklikten sapmayı gösteren Morse eğrisi .....	12
<b>Şekil 1.6</b> Simetri nokta gruplarının bulunması .....	15
<b>Şekil 1.7</b> cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler (iç koordinatlar) .....	16
<b>Şekil 1.8</b> cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerde lokal titreşir dipoller ve valans kuvvet alanları gösterimleri .....	22
<b>Şekil 1.9</b> cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları .....	26
<b>Şekil 1.10</b> M(CO) <sub>4</sub> tipi tetrahedral moleküllerin kuvvet sabitleri .....	31
<b>Şekil 1.11</b> (diphos)W(CO) <sub>4</sub> kompleksinin X=0.812 de Y ye karşı Δv grafiği .....	34
<b>Şekil 2.1</b> M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L tipi moleküllerin kuvvet sabitleri .....	39
<b>Şekil 2.2</b> M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L tipi moleküller için k <sub>c</sub> ye karşı f(k <sub>c</sub> ) grafiği .....	41
<b>Şekil 2.3</b> cis-M(CO) <sub>4</sub> ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri .....	42
<b>Şekil 2.4</b> cis-M(CO) <sub>4</sub> ve M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküller için k <sub>c</sub> ye karşı f(k <sub>c</sub> ) grafiği..	44
<b>Şekil 3.1</b> M(CO) <sub>5</sub> ve M(CO) <sub>5</sub> L tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki şematik IR spektrumu .....	66
<b>Şekil 3.2</b> a) kuvvetli π-bağı b) zayıf π-bağı yapan cis-M(CO) <sub>4</sub> ve cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki şematik IR spektrumları ...	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1</b> Bazı ikili metal karbonillerin yapıları ve özellikleri .....	3
<b>Çizelge 1.2</b> Bazı izoelektronik metal karbonillerin C-O gerilme frekansları .....	8
<b>Çizelge 1.3</b> $M(CO)_{6-n}L_n$ ( $n=0,1,2,3,4,5$ ) serisi metal karbonil türevleri ve geometrik izomerleri .....	10
<b>Çizelge 1.4</b> Simetri elemanları, işlemleri ve sembolleri .....	15
<b>Çizelge 1.5</b> Bazı metal karbonil türevlerinin simetri elemanları ve simetri nokta grupları .....	16
<b>Çizelge 1.6</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimleri .....	17
<b>Çizelge 1.7</b> $C_{2v}$ simetri nokta grubunun karakter tablosu .....	18
<b>Çizelge 1.8</b> Oktahedral metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme bantlarının simetri türleri ve IR aktif olanların sayısı .....	20
<b>Çizelge 1.9</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanları ile değişimi .....	25
<b>Çizelge 1.10</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi .....	26
<b>Çizelge 1.11</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin yaklaşık seküler denklemleri .....	29
<b>Çizelge 1.12</b> cis- $W[C_2H_4(PPh_2)]_2(CO)_4$ ün bantlarının simetrik etiketlenmesi ....	29
<b>Çizelge 1.13</b> cis- $Fe(CO)_{4-n}(^{13}CO)_n$ izotopomerlerinin gözlenen ve Cotton Kraihanzel yaklaşımıyla hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	29
<b>Çizelge 1.14</b> Bazı geçiş metalleri için $k_d$ sabitleri .....	35
<b>Çizelge 1.15</b> Bazı ligantların etki sabitleri .....	35
<b>Çizelge 1.16</b> CMC bağ açısına göre A ve B sabitleri .....	36
<b>Çizelge 2.1</b> $C_{4v}$ simetri nokta grubundaki $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin seküler denklemleri .....	39
<b>Çizelge 2.2</b> $C_{2v}$ simetri nokta grubundaki cis- $M(CO)_4$ ve cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin seküler denklemleri .....	42
<b>Çizelge 3.1</b> $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ tipi moleküllerin ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri .....	45

<b>Çizelge 3.2</b> $M(\text{CO})_5$ ve $M(\text{CO})_5L$ tipi moleküllerin $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin seküler denklemleri .....	46
<b>Çizelge 3.3</b> $\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}(^{13}\text{CO})_n$ izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	48
<b>Çizelge 3.4</b> $\text{Mn}(\text{CO})_{5-n}(^{13}\text{CO})_n$ izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD Yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	49
<b>Çizelge 3.5</b> $\text{Mo}(\text{CO})_{5-n}(^{13}\text{CO})_n\text{N}_2$ izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	50
<b>Çizelge 3.6</b> Bazı $M(\text{CO})_5L$ tipi bileşiklerin ekvatoriyel $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .	51
<b>Çizelge 3.7</b> $M(\text{CO})_5$ ve $M(\text{CO})_5L$ tipi moleküllerin $k_c$ , $k_c(\text{max})$ ve $\alpha$ değerleri ...	52
<b>Çizelge 3.8</b> cis- $M(\text{CO})_4$ ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$ tipi moleküllerin ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	53
<b>Çizelge 3.9</b> cis- $M(\text{CO})_4$ ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$ tipi moleküllerin $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin seküler denklemleri .....	54
<b>Çizelge 3.10</b> cis- $\text{Mo}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n$ izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	55
<b>Çizelge 3.11</b> cis- $\text{Cr}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n\text{NBD}$ izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	56
<b>Çizelge 3.12</b> cis- $\text{Mo}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n\text{NBD}$ izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	57
<b>Çizelge 3.13</b> Bazı cis- $M(\text{CO})_4$ ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$ tipi moleküllerin $k_c$ , $k_c(\text{max})$ ve $\alpha$ değerleri .....	58
<b>Çizelge 3.14</b> cis- $M(\text{CO})_4$ ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$ tipi moleküllerin (3.4-3.9) eşitlikleri İle hesaplanan kuvvet sabitleri .....	60
<b>Çizelge 3.15</b> cis- $\text{Mo}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n\text{NBD}$ izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	61
<b>Çizelge 3.16</b> cis- $\text{W}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n\text{NBD}$ izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	62
<b>Çizelge 3.17</b> cis- $\text{Mo}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n$ izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	63

<b>Çizelge 3.18</b> cis-Fe(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	64
<b>Çizelge 3.19</b> Bazı cis-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	65
<b>Çizelge 3.20</b> Mo(CO) <sub>5</sub> N <sub>2</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi .....	66
<b>Çizelge 3.21</b> Cr(CO) <sub>5</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi .....	67
<b>Çizelge 3.22</b> Mo(CO) <sub>5-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> N <sub>2</sub> izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları .....	68
<b>Çizelge 3.23</b> Cr(CO) <sub>5-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları .....	69
<b>Çizelge 3.24</b> cis-Cr(CO) <sub>4</sub> NBD in C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi .....	70
<b>Çizelge 3.25</b> cis-Mo(CO) <sub>4</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi .....	70
<b>Çizelge 3.26</b> cis-Cr(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> NBD izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları .....	71
<b>Çizelge 3.27</b> cis-Mo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları .....	72

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

**aks:** aksiyel

**Diphos:** 1,2-bis(difenilfosfino)etan

**ESTMD:** Etkileşim sabitleri toplamının maksimum değeri

**ek:** ekvatoriyel

**E.N :**Erime noktası

**IR:** İnfrared

**köp:** köprülü

**k<sub>1</sub>:** trans konumunda CO bulunan karbonilin kuvvet sabiti

**k<sub>2</sub>:** trans konumunda CO den başka ligant bulunan karbonilin kuvvet sabiti

**k<sub>t</sub>:** trans konumdaki karbonillerin etkileşim sabiti

**k<sub>c</sub>' :** Aynı düzlemdeki karbonillerin etkileşim sabiti

**k<sub>c</sub>:** Farklı düzlemlerdeki karbonillerin etkileşim sabiti

**μ:** <sup>12</sup>CO in indirgenmiş kütlesi

**μ':** <sup>13</sup>CO in indirgenmiş kütlesi

**max:** maksimum

**NBD:** bisiklo[2.2.1]hepta-2,5dien

**Phen:** O-fenantrolin

**R:** Raman

**TMPA:** N,N,N',N'-tetrametil-1,3-diaminopropan

**Triene:** bisiklo [6.1.0]nona-2,4,6-trien

**tmen:** N,N,N',N'-tetrametiletildiamin

**%T :** Geçirgenlik

**ν<sub>CO</sub>:** CO gerilme titreşim frekansı

## 1 GİRİŞ

### 1.1 Metal Karboniller

Geçiş metallerinin özgün özelliklerinden biri, bazı yüksüz moleküllerle kompleks oluşturmasıdır. Bu moleküllerin en önemlisi karbon monoksittir. Hemen hemen bütün geçiş metalleri ligant olarak karbon monoksit içeren bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin karbon monoksit ile oluşturduğu bileşikler metal karboniller olarak adlandırılır. Metal karboniller geçiş elementlerinin organometalik kimyasında çok önemli bir yer tutarlar. Özellikle organometalik kimyanın tarihsel gelişiminde metal karbonillerin önemi büyüktür. Bu önem hem yapısal araştırmalar için ilgi çekici maddeler olmasından hem de geniş endüstriyel uygulama alanı bulmalarından ileri gelmektedir. Bilinen ilk metal karbonil olan tetrakarbonilnikel(0) 1890 yılında Mond tarafından bulunmasından hemen sonra teknolojiye uygulama alanı bulmuştur. Düşük tenörlü nikel cevherinden nikel elde edilmesi için, cevherin karbon monoksitle tepkimeye girmesi sağlanır. Oluşan uçucu tetrakarbonilnikel(0) kompleksi cevherden kolaylıkla ayrılır. Yaklaşık 180 °C de tetrakarbonilnikel(0) ayrışarak saf nikel metali elde edilir (1)

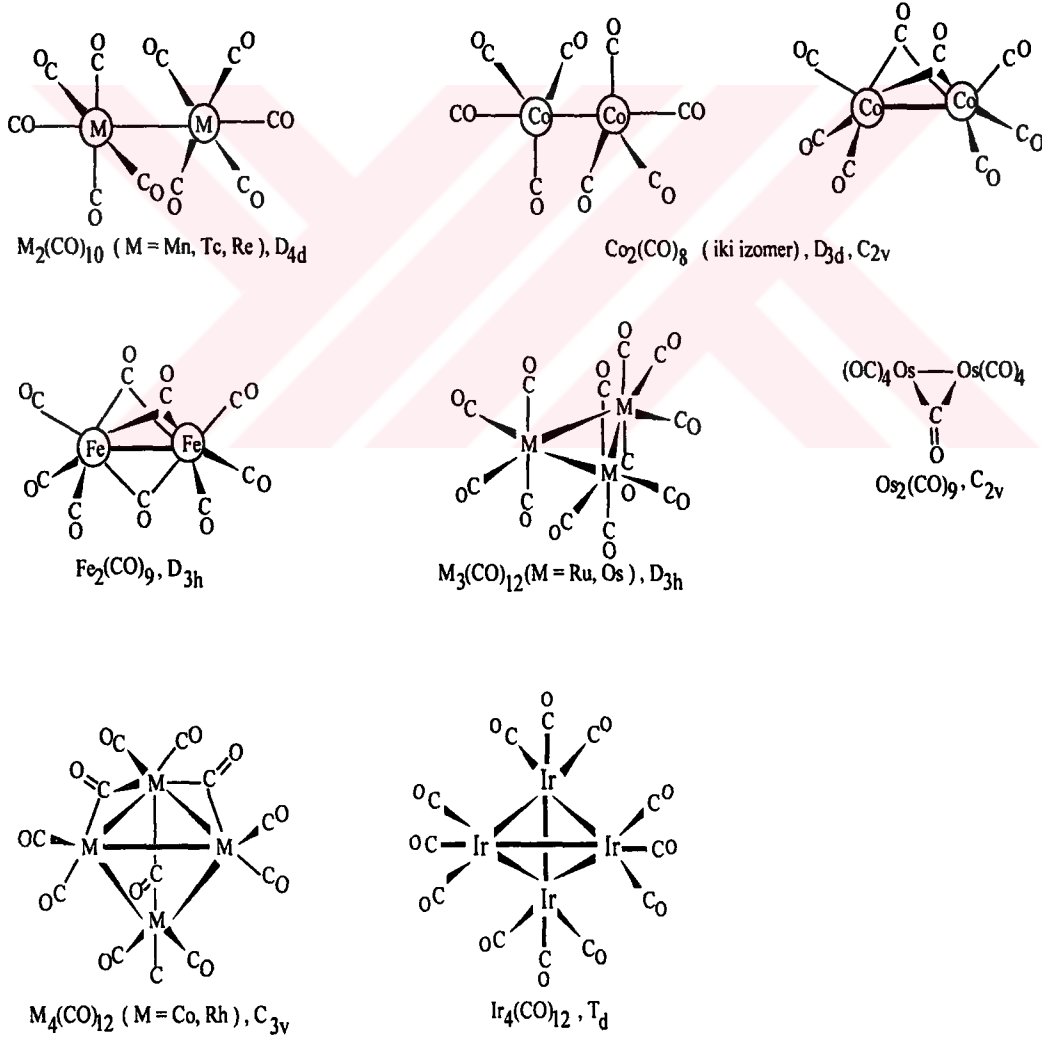


Bu yöntem Mond prosesi olarak bilinir. Ni(CO)<sub>4</sub> kompleksinin hemen endüstriyel uygulama alanı bulması üzerine diğer geçiş metallerinin karbonilleri araştırılmaya başlanmış ve sırasıyla 1891 de Fe(CO)<sub>5</sub>, 1905 te Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, 1907 de Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 1910 da Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> sentezlenmiştir. 1910 yılından sonra uzunca bir süre yeni bir karbonil bulunamamıştır. 1927 yılında Cr(CO)<sub>6</sub> daha sonra 1928 de W(CO)<sub>6</sub> sentezlenmiştir. Bundan sonra yeni karbonillerin bulunmasındaki gelişmeler oldukça yavaş olmuştur.

M<sub>m</sub>(CO)<sub>n</sub> gösterimindeki sadece metal ve CO den oluşan metal karbonillere ikili metal karboniller denir. İkili metal karboniller tek çekirdekli ve çok çekirdekli olabilir. Tek çekirdekli metal karbonillerde M-C-O bağı doğrusaldır. Tek çekirdekli metal karbonillere örnek olarak tetrahedral yapıdaki

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ , trigonal bipramit yapıdaki  $\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) ve oktahedral yapıdaki  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) verilebilir (2).

Çok çekirdekli metal karboniller ise uç ve köprülü metal karboniller olarak sınıflandırılırlar. Çok çekirdekli uç metal karboniller metal-metal bağları içerirler. Bunlara örnek olarak iki çekirdekli  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , üç çekirdekli  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  ve dört çekirdekli  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  verilebilir. Köprülü metal karbonillerde metal-metal bağlarının yanı sıra karbonil köprüleri de bulunmaktadır. Bunlara  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ve  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  örnek verilebilir (3). Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları Şekil 1.1 de verilmiştir.



Şekil 1.1 Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları

Bu tür bileşiklerin yapıları yeni araştırmaların konusu olmuştur (4,5,6). Bu tür bileşiklerin stereokimyasını açıklamak için IR spektroskopisi ve X-ışınları kristaloğrafisi kullanılmaktadır. Örneğin  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ve  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bileşiklerinin katı ve çözelti fazında farklı yapılarda olduğu X-ışınları kristaloğrafisiyle bulunmuştur. Her iki bileşik de katı fazda karbonil köprüleri içerirken, çözelti fazında sadece metal-metal bağları içermektedir.

Hemen hemen bütün geçiş metallerinin CO yanında başka ligantları içeren kompleksleri de vardır. Bu bileşiklere de metal karbonil türevleri denir. Bunlara  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$  cis- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  bileşikleri örnek verilebilir. Bu tür bileşiklerin sayısı oldukça fazladır. Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri Çizelge 1.1 de verilmiştir.

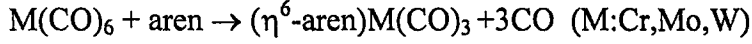
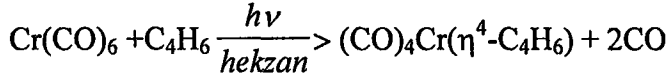
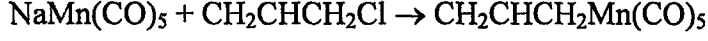
**Çizelge 1.1** Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri

Bileşik	Yapı	Renk	E.N °C	M-C bağı (pm)	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{O}_h$	Siyah-Yeşil	70p	200	1976
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{O}_h$	Renksiz	30p	191	2000
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{O}_h$	Renksiz	-	206	2002
$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{O}_h$	Renksiz	-	207	1998
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{D}_{4d}$	Sarı	154	aks=179, ek=183	2044,2013,1983
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{D}_{4d}$	Beyaz	160	-	2065,2017,1984
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{D}_{4d}$	Beyaz	177	-	2070,2014,1976
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{D}_{3h}$	Renksiz	-20	aks=181, ek=183	2034,2013
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	$\text{D}_{3h}$	Renksiz	-22	-	2035,1999
$\text{Os}(\text{CO})_5$	$\text{D}_{3h}$	Renksiz	-15	-	2034,1991
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{D}_{3h}$	Sarı	-	uç=183, köp=201	2082,2019,1829
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{C}_{2v}$	Turuncu	51p	uç=180, köp=190	2112,2001
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{D}_{3d}$	Çözelti	-	-	2107,1991
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{T}_d$	Renksiz	-25	184	2057

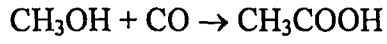
P:Parçalanmayı göstermektedir.



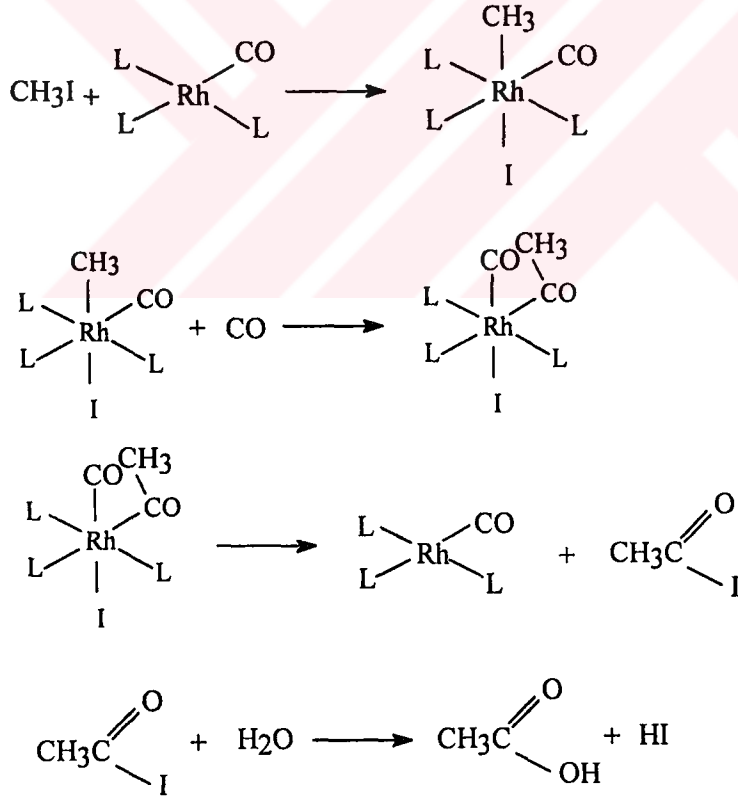
Metal karbonillerin olefinler veya arenlerle oluşturduğu kompleksler de bunların organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldığını göstermektedir (10).



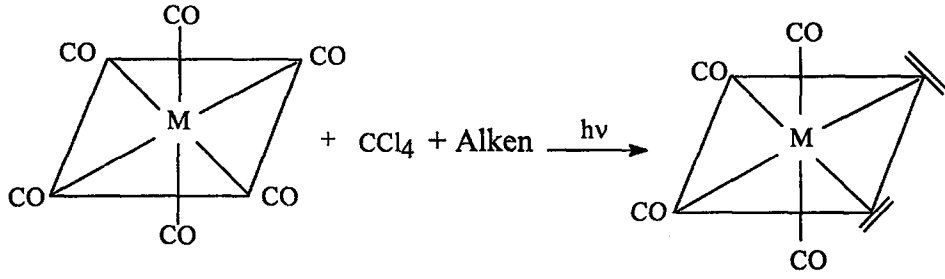
Metal karboniller ve türevleri organik tepkimelerde katalizör olarak da kullanılmaktadır. Örneğin metal karboniller tarafından katalizlenen



tepkimesinin mekanizması aşağıdaki gibidir (11,12).



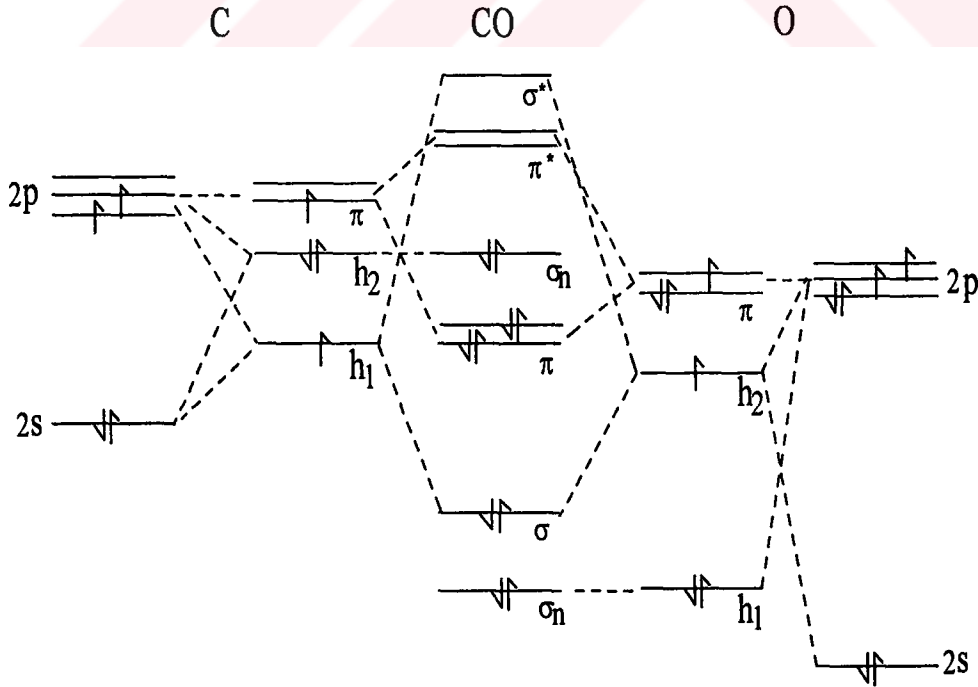
Metal karbonillerden  $\text{W}(\text{CO})_6$  in  $\text{CCl}_4$  deki çözeltisinin fotokimyasal metatez tepkimelerini katalizlediği de bilinmektedir. Bu tepkime aşağıdaki mekanizma üzerinden yürümektedir (13).



Önerilen mekanizmadan görüldüğü üzere alken çift bağ üzerinden metale bağlanarak metal-karbon kompleksi oluşturmakta ve metatez tepkimesi bu ara ürün üzerinden gerçekleşmektedir.

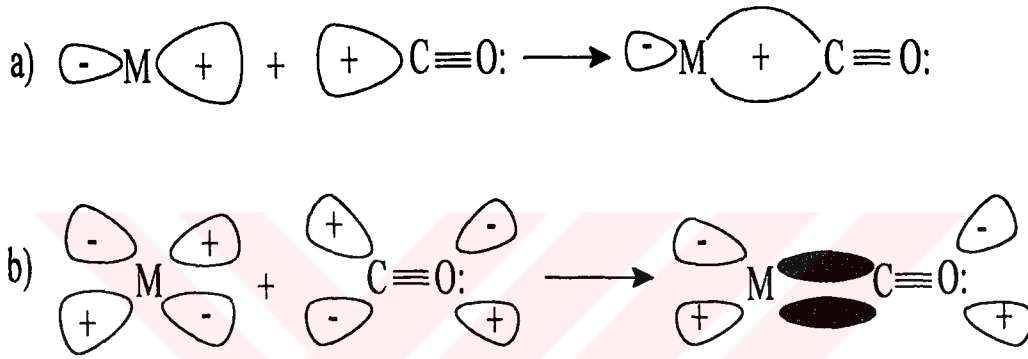
### 1.2 Metal-Karbonillerde Bağlanma

Karbon monoksit, karbon ve oksijen arasında lokalize olmuş iki dolu  $\pi$  ve bir tane dolu  $\sigma$  moleküler orbitaline sahiptir. Ayrıca karbon ve oksijen atomları üzerinde bağ yapmamış elektron çiftleri vardır. Karbon monoksitteki bağ yapmayan en yüksek enerjili elektronların karbon karakterli olduğu karbon monoksidin moleküler orbital enerji diagramından görülmektedir.



Şekil 1.3 CO için moleküler orbital enerji diagramı

Bağlanmaya girmeyen yüksek enerjili elektron çiftleri karbon karakterli olduğundan karbon monoksit, metale karbon tarafından bağlanır. Metal karbonillerde metal-karbon bağı  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarının kombinasyonu olarak bilinir (14,15). Karbonun bağ yapmamış hibrit orbitalinin metalin boş d orbitali ile örtüşmesinden  $\sigma$ -bağı, karbon monoksidin  $\pi$  moleküler orbitalinin metalin dolu  $d\pi$  orbitali ile örtüşmesinden  $\pi$ -bağı oluşur.  $\sigma$  ve  $\pi$  bağlarının oluşumu Şekil 1.4 de gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Metal karbonil bağlanması a)  $\sigma$ -bağı b)  $\pi$ -bağı oluşumu

Karbonil  $\sigma$ -bağı ile metale, metal ise  $\pi$ -bağı ile karbonil grubuna elektron verir. Karbonil elektronlarının metalin boş d orbitaline verilmesiyle metal üzerindeki elektron yoğunluğu artmaktadır. Metal bu elektron yoğunluğunu azaltmak için karbonilin boş olan  $\pi^*$  orbitaline  $d\pi$  elektronlarını vererek  $\pi$  bağlarını oluşturur. Bu olay geri bağlanma olarak bilinir (14). Geri bağlanma sonucu metal- karbon bağı derecesi artarken karbon-oksijen bağı derecesi düşer.

Geri bağlanmaya etki eden faktörlerden en önemlisi metal karboniller üzerindeki yük veya metalin yükseltgenme basamağıdır. Düşük yükseltgenme basamağındaki metal  $\pi$ -bağı yoluyla karbon monoksit üzerindeki yük yoğunluğunu artırır. Böylece metal-karbon bağı kuvvetlenir ve kısalır. Bu etkinin sonucu olarak karbon-oksijen bağı zayıflar ve uzar. Bu sebeple karbonil grubunun gerilme frekansı düşer. İzoelektronik moleküllerde metalin yükseltgenme basamağıyla C-O gerilme frekanslarındaki değişim Çizelge 1.2 de verilmiştir.

**Çizelge 1.2** Bazı izoelektronik metal karbonillerin C-O gerilme frekansları

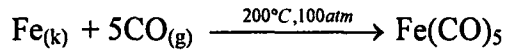
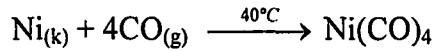
Kompleks	$\nu_{C-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	Kompleks	$\nu_{C-O}$ (cm <sup>-1</sup> )	Kompleks	$\nu_{C-O}$ (cm <sup>-1</sup> )
Ni(CO) <sub>4</sub>	2057	Mn(CO) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	2090	Fe(CO) <sub>5</sub>	2034,2014
Co(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1886	Cr(CO) <sub>6</sub>	1981	Mn(CO) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	1995,1863
Fe(CO) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	1786	V(CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1859		

Metal karbonillerde karbonil grubu başka bir ligantla yer değiştirdiği zaman geriye kalan karbonil gruplarının C-O bağ kuvveti ve buna bağlı olarak C-O gerilme frekansı değişmektedir. Karbonilin trans konumuna giren ligant metalin dπ orbitali için karbonil ile rekabete girer. Eğer bu ligant karbonilden daha zayıf π-bağı yaparsa C-O bağı zayıflayacağından gerilme frekansı düşer. Örneğin (PCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, (φPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>, (φ<sub>2</sub>PCl)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> moleküllerinin C-O gerilme frekansları sırasıyla 1989, 1943 ve 1885 cm<sup>-1</sup> dir. Buna göre en kuvvetli M-C bağı son bileşikte oluşmaktadır (15).

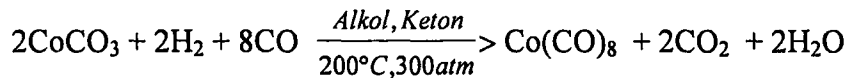
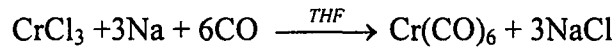
### 1.3 Metal Karbonillerin Sentezi

İkili metal karbonillerin sentezi için başlıca iki yöntem kullanılır (2).

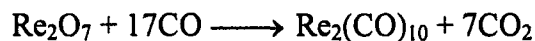
1) Karbon monoksit ile metalin doğrudan tepkimesinden metal karboniller elde edilir.

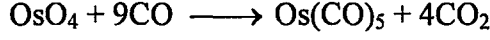


2) Metalin bir tuzu alkali metal veya H<sub>2</sub> ile indirgenerek metal karboniller elde edilir.

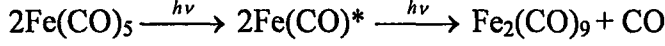


Bazı metal karboniller metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta (300 °C) ve yüksek basınç (300 atm) altında karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir.

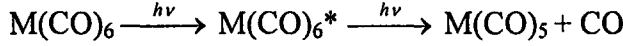




Metal karbonil türevlerinin sentezinde ise fotokimyasal yöntem oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokimyasal tepkimelerin ilk klasik örneği aşağıda verilmiştir (16).

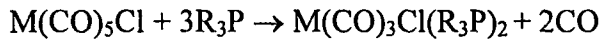


Strohmer ve çalışma arkadaşları  $\text{M}(\text{CO})_6$  (M; Cr, Mo, W) moleküllerinin fotokimyasal tepkimelerinde ilk ara ürünün metal karbonilden bir karbonilin ayrılmasıyla oluşan kare pramidol yapıdaki  $\text{M}(\text{CO})_5$  olduğunu ileri sürmüşlerdir.



Ortamda uygun ligantların bulunması durumunda oldukça reaktif olan  $\text{M}(\text{CO})_5$  üzerinden çeşitli metal karbonil türevleri oluşmaktadır.

Metal karbonil türevleri, metal karbonillerin yer değiştirme tepkimeleriyle de sentezlenmektedir. Bu tür tepkimelerin çoğu ısıl olarak yürümektedir. Karbonille yer değiştiren ligandın sayısı metal-karbon bağının kuvvetine bağlıdır. Eğer yer değiştiren ligant, karbonilden daha zayıf  $\pi$ -alıcı ise kompleksteki karbonillerin trans konumu, giren ligantla doldurulduktan sonra tepkime sonlanır. Buna VI B grubu metal karboniller ve halojenli türevlerinin trimetil fosfin ile yer değiştirme tepkimeleri örnek verilebilir (17,18).



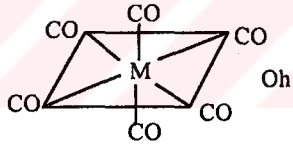
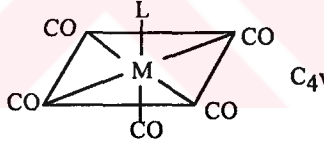
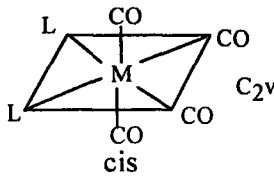
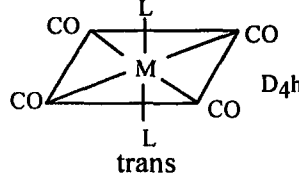
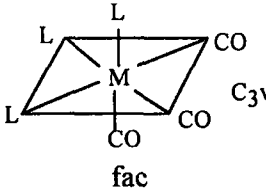
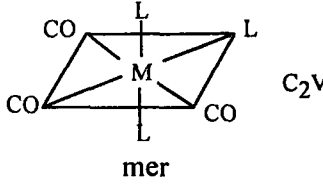
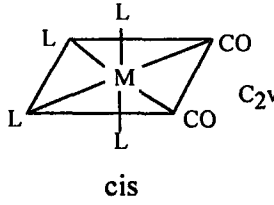
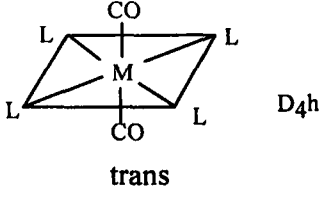
Eğer metal karboniller  $\text{PF}_3$  gibi karbonilden daha kuvvetli  $\pi$ -alıcı ligantla yer değiştirme tepkimesine girerse karbonillerin hepsinin yer değiştirmesi mümkündür.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ve  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ün  $\text{PF}_3$  ile tepkimesinden bu bileşiklerin bütün türevleri sentezlenmiştir.

#### 1.4 Metal Karbonillerin Geometrik Yapıları ve Stereokimyası

Metal karboniller ve türevleri, metalin yapabileceği koordine kovalent bağ sayısına göre değişik geometrik yapılarda olabilirler. Tek çekirdekli metal karbonillerden  $\text{M}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3$ ) serisindeki bileşikler paramagnetik ise  $sp^3$  hibritleşmesi yaparak tetrahedral geometriyi, diamagnetik ise  $dsp^2$  hibritleşmesi

yaparak kare düzlemsel geometriyi oluştururlar.  $M(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3,4$ ) serisindeki bileşikler  $\text{dsp}^3$  hibritleşmesi yaparak ya trigonal bipramit ya da kare pramidal yapıyı oluştururlar. Trigonal bipramit yapıda metalin  $\text{dz}^2$  orbitali kare pramidal yapıda ise metalin  $\text{dx}^2-\text{y}^2$  orbitali hibritleşmeye katılır. Trigonal bipramit yapıda  $\text{dp}$  hibrit orbitalleri aksiyel konumlarda,  $\text{sp}^2$  hibrit orbitalleri ise ekvatoriyel konumlarda yer alır. Kare pramidal yapıda ise taban düzlemi üzerinde  $\text{dsp}^2$  hibrit orbitalleri, düşey doğrultuda ise  $\text{pz}$  orbitali bulunur.  $M(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3,4,5$ ) serisindeki bileşikler ise  $\text{d}^2\text{sp}^3$  hibritleşmesi yapan oktahedral bileşiklerdir. Bu bileşiklerde  $\text{dp}$  hibrit orbitalleri aksiyel konumlarda  $\text{dsp}^2$  hibrit orbitalleri ise ekvatoriyel konumlarda yer alır. Çizelge 1.3 de oktahedral metal karbonillerin türevleri ve geometrik izomerleri verilmiştir.

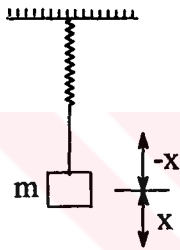
**Çizelge 1.3**  $M(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3,4,5$ ) serisi metal karbonil türevleri ve geometrik izomerleri.

Molekül	Geometrik İzomerleri ve Simetri Nokta Grubu
$M(\text{CO})_6$ $M(\text{CO})_5\text{L}$	 
$M(\text{CO})_4\text{L}_2$	 
$M(\text{CO})_3\text{L}_3$	 
$M(\text{CO})_2\text{L}_4$	 

### 1.5 Infrared Spektroskopisi ve Metal Karboniller için Önemi

İnfrared spektroskopisi (IR) moleküldeki titreşim hareketlerini inceler. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Bu hareketlerin 3 ü dönme, 3 ü ötelenme, geri kalan 3N-6 (lineer moleküllerde 3N-5) tane hareketi ise temel titreşim hareketleridir. Moleküllerdeki titreşim hareketleri klasik mekaniğe göre titreşen bir yaya benzer. Ancak yayın titreşimi harmonik, molekülün titreşimi ise anharmoniktir. Klasik mekaniğe göre titreşim hareketi yapan bir sistemde, sistem dengeden x kadar uzakta iken geri çağırıcı kuvvet Hook yasasıyla verilir.

$$F = -kx \quad (1.1)$$



Burada k yayın sertliğinin bir ölçüsü olan kuvvet sabitidir. Geri çağırıcı  $-kx$  kuvveti, sistemin kütlesi ile ivmesinin çarpımına eşit olan;

$$F = ma \quad (1.2)$$

kuvvetine eşit olmalıdır. Cisim x ve  $-x$  noktaları arasında eş zamanlı hareket yaptığından hareketi sinüsoidaldir. Bu durumda x;

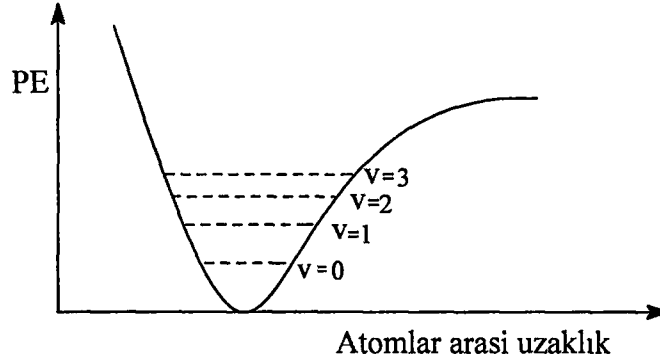
$$x = r \sin \omega t \quad (1.3)$$

$$\omega = 2\pi \nu \quad (1.4)$$

denklemleriyle verilir. Bu denklemler düzenlendiğinde

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k/\mu} \quad (1.5)$$

elde edilir. Eşitlikte  $\nu$ ; titreşim frekansı,  $\mu$  ise indirgenmiş kütleyi göstermektedir. Harmonik titreşici için titreşim frekansının bilinmesi durumunda yayın kuvvet sabiti yukarıdaki (1.5) eşitliğinden hesaplanmaktadır (19). Bu model bir moleküler titreşimi tam olarak tanımlayamaz. Çünkü iki atom birbirine yaklaştıkça iki çekirdek arasındaki Coulomb itme kuvvetleri potansiyel enerjinin harmonik modelde beklenenden daha hızlı artmasına, atomlar birbirinden uzaklaştıkça ise harmoniklikten sapmalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum Şekil 1.5 deki Morse eğrisinde görülmektedir (20).



**Şekil 1.5** Harmoniklikten sapmayı gösteren Morse eğrisi

Harmoniklikten sapmalar seçim kurallarından sapmalara yol açmaktadır.  $\Delta v = \pm 1$  olan titreşimsel geçişler izinlidir. Yüksek titreşim kuantum sayılarında  $\Delta E$  küçüldüğünden  $\Delta v = \pm 2$ ,  $\Delta v = \pm 3$  geçişleri de gözlenir. Bunlar şiddeti düşük olan üstton bantlarıdır. Yine atomik titreşimlerin anharmonikliğinden kaynaklanan ve frekansları iki bantın frekansının toplamına ( $\nu_1 + \nu_2$ ) veya farkına ( $\nu_1 - \nu_2$ ) ( $\nu_1 - \nu_3$ ) eşit olan bantlar da gözlenir. Bunlar da kombinasyon bantları olarak bilinir. Temel titreşim bantlarının şiddeti üstton ve kombinasyon bantlarının şiddetinden oldukça yüksektir. Bu nedenle temel titreşim bantları üstton ve kombinasyon bantlarından kolaylıkla ayırt edilebilir.

Bir molekülün  $v$  nci titreşim düzeyinin enerjisi,

$$E = (v + 1/2)h\nu - (v + 1/2)^2 X_e h\nu + (v + 1/2)^3 Y_e h\nu + \dots \quad (1.6)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki  $X_e$ ,  $Y_e$  ve  $Z_e$  anharmoniklik sabitleri olarak bilinir ve  $X_e > Y_e > Z_e$  dir.  $v = 0, 1, 2, \dots$  değerlerini alabilen titreşim kuantum sayısıdır. Bir molekülü  $v = 0$  dan  $v = 1$  e uyararak için gerekli enerji,

$$\Delta E = h\nu - 2h\nu X_e + 13/4 h\nu Y_e + \dots \quad (1.7)$$

eşitliği ile verilir.  $\Delta E = h\nu_{gözlenen}$  yazılabilir. Bu durumda

$$\nu_{gözlenen} = \nu_{harmonik} (1 - 2X_e + 13/4 Y_e) \quad (1.8)$$

elde edilir. Buna göre gözlenen gerilme frekansı anharmonik titreşim frekansıdır. Bu anharmonik titreşim frekansı, (1.5) eşitliğinde yerine konularak bağın kuvvet sabiti bulunur.

Karbonil ligandının  $\pi$  geri bağlanmasından dolayı C-O bağında ortaya çıkan zayıflama IR spektroskopisinin metal karbonillerin incelenmesinde kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Bundan dolayı IR de gözlenen karbonil gerilme frekanslarından metal karbonillerdeki yapısal ve elektronik değişimler incelenerek aşağıdaki bilgiler edinilebilir.

a) C-O bağının titreşim frekansından  $\pi$  bağının kuvveti hakkında fikir edinilebilir. Karbon monoksitteki C-O gerilme frekansı  $2143 \text{ cm}^{-1}$  dir. Metal karbonildeki C-O gerilme frekansı bunun altında ise  $\pi$  bağı oluşmuş demektir.

b) Metal karbonillerin IR spektrumundan metal karbonilin bir uç metal karbonil mi yoksa köprülü metal karbonil mi olduğu anlaşılabilir. Uç metal karbonil gruplarının titreşim frekansları  $2140-1800 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenirken, iki metal arasında köprü oluşturan karbonil ligandının titreşim frekansı  $1850-1700 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenir. Metal-metal köprüleri içeren karbonillerde ise C-O gerilme frekansı  $1620 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenir (21,22).

c) Metal karbonil türevlerinin geometrisine bağlı olarak spektrumda farklı sayıda C-O gerilme bandı gözleendiğinden metal karbonillerin IR spektrumlarından, başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları tepkimelerden elde edilen ürünlerin stereokimyasının belirlenmesinde önemli bilgiler elde edilir.

d) Metal karbonillerin katalizör olarak kullanıldıkları tepkimelerin ara ürününün geometrisi IR spektrumundan bulunabileceğinden mekanizmalarının önerilmesinde kullanılır.

Sonuç olarak IR spektroskopisi, metal karbonillerin tepkimelerinin izlenmesinde ve yapısal açıklamalarda kolay ve hızlı uygulanabildiğinden vazgeçilmez bir analitik yöntem olarak kullanılmaktadır.

## 1.6 Metal Karbonillerin IR Spektrumlarının Analizi

Metal karbonillerin IR spektrumlarını analiz edebilmek için, simetri nokta gruplarının belirlenmesi, C-O gerilme bantlarının simetri türlerinin saptanması, bantların simetrik etiketlenmesi, seküler denklemlerin türetilmesi ve çözülmesi gerekmektedir.

### 1.6.1 Metal Karbonillerin Simetri Nokta Gruplarının Saptanması

Herhangi bir molekül veya cisim dönme ekseni, simetri merkezi, simetri düzlemi, dönme-yansıma ekseni ve özdeşlik elemanı olmak üzere beş tane temel simetri elemanı içerebilir. Bu simetri elemanlarını moleküllere uygulamaya simetri işlemleri denir. Simetri işlemi belli bir simetri elemanının uygulanması sonucu molekülü başlangıç durumundan ayırt edilmeyecek bir duruma getirme işlemidir.

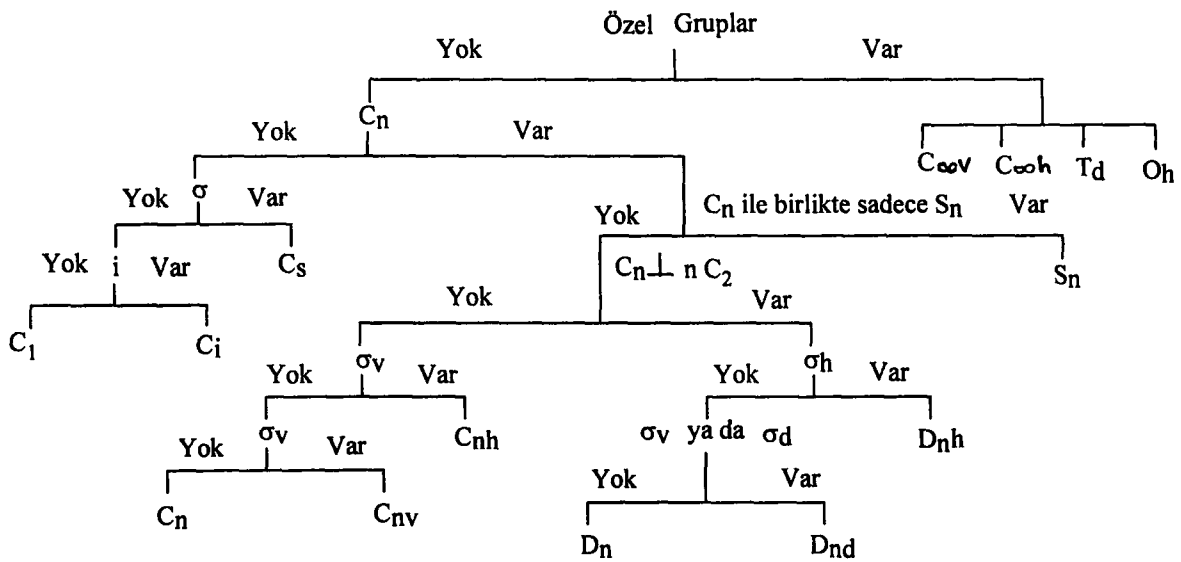
Her molekül simetrisine uygun olan simetri işlemini içerir ve molekül için mümkün simetri işlemlerinin toplamına simetri nokta grubu denir. Simetri nokta grubu bilinen bir molekülün geometrisi ve hangi simetri işlemine sahip olduğu kolaylıkla kestirilebilir. Değişik simetri işlemleri ve bunlarla ilgili semboller Çizelge 1.4 de verilmiştir.

Metal karbonil türevlerinin simetri nokta grupları da ya karbonil gruplarının lokal simetrisi, ya da tüm molekülün simetrisi düşünülerek bulunur. Sadece karbonil gruplarının lokal simetrisi düşünüldüğünde ligantların küresel simetride olduğu kabul edilmiş olur. Pratikte ise ligandın yapısının simetri nokta grubunu etkilediği bilinmektedir. Lokal simetri metodu çok çekirdekli karbonil bileşiklerinin simetri nokta gruplarının bulunmasında da kullanılmıştır. Bunun için yalnızca eşdeğer atomlar çevresindeki karbonil gruplarının simetrisi düşünülmüş ve molekülün tümü düşünülerek elde edilen verilere uygun veriler elde edilmiştir (23,24). Bazı metal karbonil türevlerinin simetri elemanları ve simetri nokta grupları Çizelge 1.5 de verilmiştir.

Bir molekülün simetri nokta grubunun saptanmasında Şekil 1.6 da gösterilen yol izlenir. Şekildeki sembollere Schonflies sembolleri denir.

Çizelge 1.4 Simetri elemanları, işlemleri ve sembolleri

Eleman	Sem	İşlem
Dönme eksenini	$C_n$	Simetri eksenini çevresinde $360^\circ/n$ lik açığı karşılık gelir.
Simetri merkezi	$\dot{I}$	Simetri merkezinden geçen doğru üzerinde ve merkezden aynı uzaklıktaki noktaların izdüşümüdür
Simetri düzlemi	$\sigma$	Molekölü biri diğerinin ayna görüntüsü olan iki parçaya böler
a) Yatay düzlem	$\sigma_v$	Ana simetri eksenini içeren ve bağlardan geçen düzlemdir
b) Dikey düzlem	$\sigma_h$	Ana simetri eksenine dik düzlemdir
c) Diagonal düzlem	$\sigma_d$	Ana simetri eksenine dik iki $C_2$ ekseninin açığı ortayından geçen düzlemdir
Dönme-Yansıma	$S_n$	$C_n$ dönüşünden sonra bu eksene dik düzlemde yansıtmadır
Özdeşlik elemanı	E	İlk konuma getirme veya herhangi bir eksen çevresinde $C_1$ işlemini uygulamadır



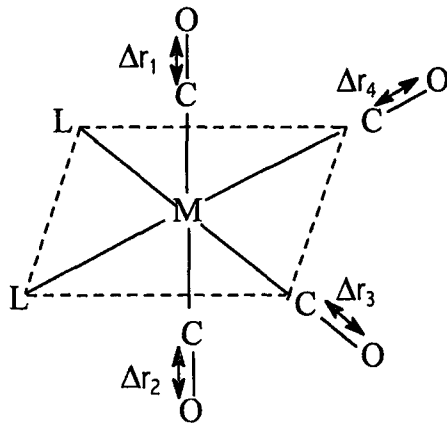
Şekil 1.6 Simetri nokta gruplarının bulunması

**Çizelge 1.5** Bazı metal karbonil türevlerinin simetri elemanları ve nokta grupları

Bileşik	Simetri elemanları	Simetri nokta grubu
$M(CO)_5L$	$E, C_4, C_2, \sigma_v, \sigma_d$	$C_{4v}$
$Cis-M(CO)_4L_2$	$E, C_2, \sigma_v$	$C_{2v}$
$Trans-M(CO)_4L_2$	$E, C_4, C_2, I, S_4, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	$D_{4h}$
$Trans-M(CO)_3L_2$	$E, C_3, C_2, S_3, \sigma_h, \sigma_v$	$D_{3h}$

### 1.6.2 Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi

Bir molekülün IR spektrumunda gözlenen bantların sayısını saptamak için bantların simetri türlerinin belirlenmesi gerekmektedir. IR spektrumunda gözlenen bantların simetri türleri moleküle grup teorisinin uygulanmasıyla bulunur. Ancak moleküldeki atom sayısı arttıkça molekülün temel titreşimlerinin sayısı ve buna bağlı olarak simetri türlerini saptamak için yapılacak matematiksel işlemlerin sayısı da artmaktadır. Bu nedenle molekülde sadece belirli grupların bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerini belirlemede pratik bir yöntem uygulanır (25). Bunun için Şekil 1.7 de görüldüğü gibi bağ gerilme titreşimlerini simgeleyen bir yönsel nicelik temel alınır.



**Şekil 1.7**  $cis-M(CO)_4L_2$  tipi molekülde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler (iç koordinatlar).

Bu yönsel niceliğin uygulanan simetri işlemine göre kendini tekrarlaması +1, tam tersi duruma geçmesi -1, yer değiştirmesi 0 ve bu üç durumdan birine girmeyen yönsel niceliğin karakteri ise dönüşüm matrislerinden bulunarak Çizelge 1.6 da görüldüğü gibi indirgenebilir gösterimler tablosu elde edilir.

**Çizelge 1.6** cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimleri.

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	σ <sub>v</sub> (xz)	σ <sub>v</sub> (yz)
Δr <sub>1</sub>	+1	0	+1	0
Δr <sub>2</sub>	+1	0	+1	0
Δr <sub>3</sub>	+1	0	0	+1
Δr <sub>4</sub>	+1	0	0	+1
X <sub>R</sub>	4	0	2	2

Çizelge 1.6 daki X<sub>R</sub>, indirgenebilir gösterimleri ifade etmektedir. Bu indirgenebilir gösterimler içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve simetri türleri aşağıdaki formülden bulunur (25).

$$n_{(\lambda)} = \frac{1}{h} \sum_{(SO)} g^{(SO)} \cdot X_{IR}^{(SO)} \cdot X_R^{(SO)} \quad (1.9)$$

$n_{(\lambda)}$  : λ simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısı

h: karakter tablosundaki her sınıfın katsayıları toplanarak bulunan simetri nokta grubunun derecesi

$g^{(SO)}$ : simetri işleminin karakter tablosundaki katsayısı

$X_{IR}^{(SO)}$ : simetri işleminin karakter tablosundaki indirgenemez gösteriminin karakteri

$X_R^{(SO)}$ : simetri işleminin indirgenebilir gösterimdeki karakteri

Yukarıdaki formül, Çizelge 1.6 daki indirgenebilir gösterimler ve C<sub>2v</sub> nokta grubunun karakter tablosundan faydalanarak cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> molekülünün C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> olarak bulunur.

Karakter tabloları simetri nokta gruplarının simetri işlemlerini, simetri türlerini, indirgenemez gösterimlerini ve bir simetri türünün IR veya R aktif olup olmadığını gösteren, grup teorisinden yararlanılarak hazırlanmış tablolardır.  $C_{2v}$  simetri nokta grubunun karakter tablosu aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 1.7**  $C_{2v}$  simetri nokta grubunun karakter tablosu

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	+1	+1	+1	+1	z	$\alpha_{xx} \alpha_{yy} \alpha_{zz}$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_z$	$\alpha_{xy}$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	x $R_y$	$\alpha_{xz}$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	y $R_x$	$\alpha_{yz}$
I	II			III	IV	

Karakter tablolarında simetri nokta grubunun altındaki A, B, E, T harfleri simetri türlerini göstermektedir. A ve B harfleri dejenere olmayan indirgenemez gösterimleri, E ve T harfleri ise sırasıyla ikili ve üçlü dejenere gösterimleri ifade etmektedir. Ana simetri eksenine göre simetrik olan indirgenemez gösterimler için A, asimetric olan indirgenemez gösterimler için B simgesi kullanılır. "1" indisi ana simetri eksenine dik  $C_2$  eksenine göre simetrikliği, "2" indisi asimetricliği gösterir. "g" indisi simetri merkezine göre simetrikliği, "u" ise simetri merkezine göre asimetricliği ifade eder. Bazı simetri türlerinde harfler üzerindeki " ' " üssü  $\sigma_h$  a göre simetrikliği " " ise asimetricliği göstermektedir.

Bir titreşimsel geçişin IR spektrumunda gözlenebilmesi için titreşim esnasında molekülün dipol momentinde net bir değişme olmalıdır. Bu koşul simetriye göre,

$$e \int \Psi^0 \Psi^j d\tau = e [\int \Psi^0 x \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 y \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 z \Psi^j d\tau] \quad (1.10)$$

integrali ile verilir. Bu integral soğurma bandının şiddetini verir. Burada  $\Psi^0$  ve  $\Psi^j$  molekülün temel ve uyarılmış durumlarının titreşim dalga fonksiyonlarıdır. Yukarıdaki integralin sağ tarafının sıfırdan farklı olması durumunda bir titreşimsel

geçiş IR spektrumunda gözlenir. İntegralin sağ tarafının sıfırdan farklı olması için ise uyarılmış dalga fonksiyonu  $\Psi^j$  nin x,y,z koordinatlarından en az biriyle aynı simetri türünde olması gerekir. Bu durumda bir simetri türünün IR aktif olup olmadığını karakter tablosundan bulabiliriz. Karakter tablosunun III. cü bölgesi IR aktiflik bölgesidir. IR aktiflik bölgesindeki x, y, z simgeleri simetri türüne ait titreşimlerin bu eksenler yönündeki ötelenme hareketlerini ve  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  ise dönme hareketlerini göstermektedir. Bir simetri türünün karşısında x, y, z simgelerinden birinin bulunması o simetri türünün IR aktif olduğunu gösterir. Buna göre cis- $M(CO)_4L_2$  molekülünün simetri türlerinin dördü de IR aktiftir.

Bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için ise simetri türünün polarizibilite tensörü bileşenlerinden en az biriyle aynı simetri türünde olması gerekir. IR spektroskopisi molekülün dipol momentinin değişmesi üzerine kurulduğu halde Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Molekülün polarlığının değişip değişmediğini polarizibilite tensörü göstermektedir. Karakter tablosunda IV cü bölge Raman aktiflik bölgesidir. Simetri türünün karşısında polarizibilite tensörü bileşenlerinden ( $\alpha_{xx}$   $\alpha_{yy}$   $\alpha_{zz}$   $\alpha_{xy}$   $\alpha_{xz}$   $\alpha_{yz}$ ) en az birinin bulunması o simetri türünün Raman aktif olduğunu gösterir.

Bu yöntemle oktahedral metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme bantlarının simetri türleri ve IR aktif olanlarının sayısı bulunarak Çizelge 1.8 de verilmiştir.

Çizelge 1.8 de görüldüğü gibi metal karbonil türevlerinin IR spektrumlarına bakılarak izomer yapılar kolaylıkla saptanabilmektedir. Örneğin cis- $M(CO)_4L_2$  nin IR spektrumunda dört tane C-O gerilme bandı gözlenirken trans- $M(CO)_4L_2$  molekülünün IR spektrumunda bir tane C-O gerilme bandı gözlenmektedir.  $M(CO)_4L_2$  (M:Cr, Mo, W ve L:PR<sub>3</sub>) (26,27) ve  $Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3Br$  (28) bileşikleri için geometrik izomerler IR spektrumundan faydalanılarak tanımlanmıştır.  $M(CO)_3L_3$  tipi moleküllerin IR spektrumundan ise fac ve mer yapılarının ayırt edilebildiği bilinmektedir.

**Çizelge 1.8** Oktahedral metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme bantlarının simetri türleri ve IR aktif olanlarının sayısı

Molekül	Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$n_{IR}$
$M(CO)_6$	$O_h$	$A_{1g} + E_g + T_{1u}$	1
$M(CO)_5L$	$C_{4v}$	$2A_1 + B_1 + E$	3
$M(CO)_4L_2$	$C_{2v}$	$2A_1 + B_1 + B_2$	4
$M(CO)_4L_2$	$D_{4h}$	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$	1
$M(CO)_3L_3$	$C_{3v}$	$A_1 + E$	2
$M(CO)_3L_3$	$C_{2v}$	$2A_1 + B_1$	3
$M(CO)_2L_4$	$C_{2v}$	$A_1 + B_1$	2
$M(CO)_2L_4$	$D_{4h}$	$A_{1g} + A_{2u}$	1
$M(CO)L_5$	$C_{4v}$	$A_1$	1

Çoğu zaman metal karbonillerin simetri nokta grubunun ve yapısının önerilmesi için IR spektrumunda gözlenen bantların sayısından faydalanılır. Bunun için spektrumda gözlenen bant sayısıyla, grup teorisiyle önerilen bant sayıları karşılaştırılır. Bu bant sayılarının birbirini tutması durumunda molekülün söz konusu simetri nokta grubuna ait olduğuna karar verilir. Ancak bu karşılaştırmada bazı zorluklar vardır. Örneğin  $HCo(CO)_4$  (29,30)  $Fe(CO)_4L$  (31,32,33) bileşiklerinin IR spektrumunda üç tane C-O gerilme bandının gözlenmesi moleküllerin  $C_{3v}$  simetri nokta grubuna ait olduğunu gösterir. Ancak bu nokta grubu hem trigonal hem de bozunmuş tetrahedral yapıları göstermektedir.  $2000\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bantların sayısı birden çok simetri nokta grubuna da uygun olabilir. Örneğin  $[M(CO)_4X]_2$  (M:Mn, Tc, Re ve X:Cl, Br, I) bileşiği  $D_{2h}$  veya  $C_{2h}$  simetri nokta gruplarından hangisinde olursa olsun IR spektrumunda dört tane C-O gerilme bandı gözlenir (34). Karbonil komplekslerinin IR spektrumlarını değerlendirmede bu tür zorluklar olsa bile bantların sayısı yapı belirlemede önemli bilgiler sağlamaktadır.

### 1.6.3 Karbonil Gerilme Bantlarının Simetrik Etiketlenmesi

Metal karbonil komplekslerinin karbonil gerilme bölgesindeki İnfrared spektrumlarının analizindeki temel işlemlerden biri, C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesidir. Metal karbonillerin C-O gerilme bantlarının ait olduğu simetri türlerinin saptanmasına bantların simetrik etiketlenmesi denir. Bantların etiketlenmesi nitel ve nicel olarak çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bir oktahedral alandaki merkezi atomların oluşturduğu karbonil komplekslerinin bantlarının simetrik etiketlenmesi için lokal titreşir dipoller (35), valans kuvvet alanları şiddeti (36), Cotton-Kraihanzel yaklaşımı (27,37) ve  $^{13}\text{C}$ -süstitüsyon gibi (38,39) çeşitli yöntemler önerilmiş olmakla birlikte, son iki yöntem en güvenilir yöntemler olarak kabul edilmektedir. Özellikle basit oluşu nedeniyle yaygın olarak kullanılan yöntem Cotton-Kraihanzel yaklaşımıdır. Burada sadece Lokal titreşir dipoller ve Valans kuvvet alanları şiddeti yöntemleri üzerinde durulacak, diğer yöntemler seküler denklemlerin çözüm yöntemleri bölümünde açıklanacaktır.

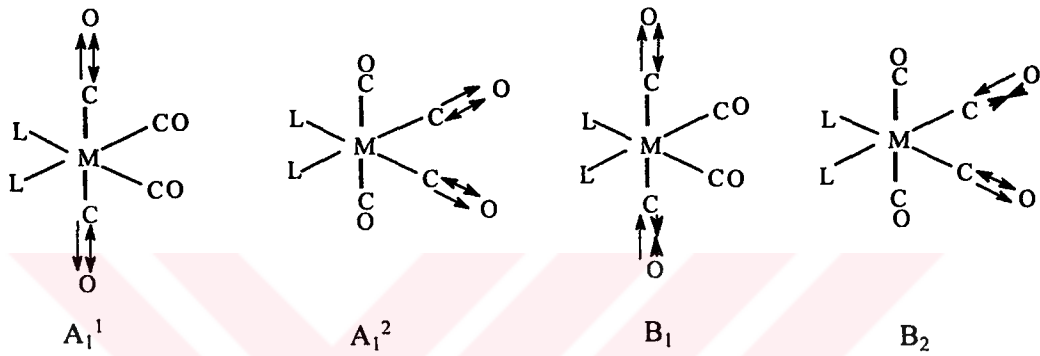
C-O gerilme bantlarını nitel olarak etiketlemede iki yöntem kullanılır. Bunlar Lokal titreşir dipoller yöntemi ve Valans kuvvet alanları şiddeti yöntemleridir. Bu yöntemler moleküldeki kimyasal bağlanma ve etkileşimler temeline dayanır ve genellikle ikisi birlikte kullanılır.

Lokal titreşir dipoller yöntemine göre karbon ve oksijen atomlarının hareketlerinin titreşen bir dipol oluşturduğu kabul edilir. Bu titreşen dipol oklarla gösterilir. Okların birisinin yönelmesi keyfi olarak alınır, diğer karbonil üzerindeki ok ilgili simetri türünü karşılayacak şekilde seçilir. Bu okların yönelmesine göre C-O gerilme bantlarının enerjileri ve şiddetleri önerilir. Lokal titreşir dipollerin yönelmeleri ( $\rightarrow \leftarrow$  veya  $\leftarrow \rightarrow$ ) şeklinde ise bu gösterime karşılık gelen bant yüksek frekansta, ( $\rightarrow \rightarrow$ ) şeklinde ise düşük frekansta gözleneceği kabul edilir. Bir titreşim modunun şiddeti ise lokal dipollerin vektörel toplamının karesi ile orantılıdır.

Valans kuvvet alanları şiddeti yönteminde ise C-O gruplarının gerilmesi ( $\leftrightarrow$ ) şeklinde, sıkışması ise ( $\rightarrow \leftarrow$ ) şeklinde gösterilir. Bu yöntemle göre gerilen bir karbonil grubu aynı metal atomuna bağlı diğer karbonil grubunun

gerilmesini zorlaştırır, sıkışmasını ise kolaylaştırır. Bu etki karbonil grupları birbirine trans olduğu zaman daha belirgindir.

Bu yöntemlerle cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi Şekil 1.8 den yararlanarak yapılabilir. Şekil 1.8 de söz konusu moleküller için lokal titreşir dipoller ve valans kuvvet alanları şiddeti yöntemleri gösterimleri verilmiştir.



Şekil 1.8 cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküller için lokal titreşir dipoller ve valans kuvvet alanları şiddeti yöntemleri gösterimleri

Lokal titreşir dipoller yöntemine göre bu şekiller incelendiğinde en büyük frekansta gözlenen zayıf bandın  $A_1^1$ , en şiddetli bandın  $B_1$  ve en şiddetli banttan biraz daha zayıf olanın  $A_1^2$  simetri türüne ait olduğu anlaşılır. Bu durumda frekans büyüklüğüne göre bantlar;  $\nu_1 A_1^1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_3 B_1 > \nu_4 B_2$  şeklinde etiketlenir.

Valans kuvvet alanları şiddeti yöntemine göre Şekil 1.8 deki titreşim modlarına karşılık gelen kuvvet sabitleri

$$A_1^1: k = k_2 + k_t$$

$$A_1^2: k = k_1 + k_c'$$

$$B_1: k = k_2 - k_t$$

$$B_2: k = k_1 - k_c'$$

şeklinde yazıldığında k sabitlerinin sıralaması bantların etiketlenmesini verir. Buna göre de  $\nu_1 A_1^1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_3 B_1 > \nu_4 B_2$  etiketlenmesi yapılır.

## 2.2 C-O Ayırımı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi

Bir molekülün IR spektrumunda gözlenecek bantların konumlarının belirlenmesi için molekülün seküler denkleminin türetilip çözülmesi gereklidir. Bir molekül için seküler denklemler titreşimin kinetik ve potansiyel enerjisine bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\lambda & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-\lambda & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (1.11)$$

Burada  $\lambda=4\pi^2\nu^2$  eşitliğiyle frekansa bağlı olan grupların özdeğeridir. n ise molekülün iç koordinatlarının sayısını göstermektedir. İç koordinatlar lineer moleküllerde  $3N-5$ , lineer olmayan moleküllerde  $3N-6$  tanedir. Seküler denklemdaki H terimi kinetik ve potansiyel enerjiyi içerir ve

$$H=GF=T+V \quad (1.12)$$

şeklinde tanımlanır. Burada F kuvvet sabitleri matrisini, G ise atomların uzaydaki konumu ve kütleleri matrisini göstermektedir. Bu durumda yukarıdaki seküler denklem sembolik olarak,

$$|FG-E\lambda| = 0 \quad (1.12)$$

şeklinde gösterilir. Eşitlikteki E birim matrisi göstermektedir. Bu yöntem FG matris metodu denir (14,25). FG matris metoduyla oluşturulan seküler denklemlerde bilinmeyen sayısı (kuvvet ve etkileşim sabitleri) gözlenen frekanslardan daha fazla olduğundan denklemleri çözmek için yaklaşık yöntemlere başvurulur. Bu yöntemlerin en yaygın olanı enerji ayırımı kuvvet alanları yöntemidir. Enerji ayırımı kuvvet alanları yönteminin metal karbonillere uygulaması CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi olarak bilinir. Büyük moleküllerdeki tüm temel titreşimlerin frekanslarının hesaplanması oldukça uzun işlemler gerektirmektedir. Bu tür moleküllerde belli bağların enerjileri moleküldeki diğer bağların enerjilerinden yeterince farklı ise enerji ayırımı

kuvvet alanları yöntemiyle seküler denklemler türetilerek molekülün bağ gerilme frekansları hesaplanır (25).

Metal karbonillerdeki C-O gerilme frekansları da diğer bağların gerilme frekanslarından (M-C veya M-L) yeterince farklı olduğundan enerji ayırımı kuvvet alanları yöntemi metal karbonillere de uygulanabilmektedir. Çünkü metal karbonillerde C-O gerilme frekansları 2140-1800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenirken, diğer bağların gerilme frekansları 600-700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenmektedir. İlk olarak Cotton ve Kraihanzel tarafından metal karboniller ve türevlerinin seküler denklemleri CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre türetilmiştir (27). Bu yöntemde moleküldeki CO-CO etkileşimleri hariç diğer etkileşimler ve C-O gerilme titreşimindeki anharmoniklik etkisi ihmal edilmektedir.

Metal karboniller ve türevlerinin seküler denklemlerini CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemiyle türetebilmek için aşağıdaki işlemler yapılır.

- 1) Metal karbonilin simetri nokta grubu saptanır
- 2) C-O gerilme bantlarının simetri türleri bulunur.
- 3) C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen iç koordinatların, simetri işlemlerine göre değişimi incelenerek simetri koordinatları oluşturulur.
- 4) Simetri koordinatlarını C-O gerilmelerini simgeleyen iç koordinatlara dönüştüren dönüşüm matrisi (U) bulunur.
- 5) Moleküldeki CO-CO etkileşimleri ve C-O gerilmelerinden kuvvet sabitleri matrisi (f) oluşturulur.
- 6) Atomların konumları ve kütlelerini içeren (g) matrisi oluşturulur.
- 7)  $F = U f U'$  ,  $G = U g U'$  den F ve G matrisleri bulunup  $|FG - E\lambda| = 0$  eşitliğinde yerine konularak molekülün seküler denklemi bulunur.

Örnek olarak C-O ayırımı kuvvet alanları yöntemiyle cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin seküler denklemlerini türetilim. cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> molekülü C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundadır ve C-O gerilme bantlarının simetri türleri 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> dir. cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> molekülünün simetri koordinatları; Şekil 1.7 de gösterilen iç koordinatlarının, simetri işlemleriyle değişiminden hazırlanan tablodan elde edilir.

**Çizelge 1.9** cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	σ(xz)	σ(yz)
Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>
Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>1</sub>
Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>3</sub>
Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>

A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> simetri türlerinin karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

$$A_1: +1 \ +1 \ +1 \ +1$$

$$B_1: +1 \ -1 \ +1 \ -1$$

$$B_2: +1 \ -1 \ -1 \ +1$$

şeklindedir. 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> simetri türlerinin karakteri ile yukarıdaki tablonun çarpımından elde edilen orbital kombinasyonları ise

$$\psi_{A_1} = 2(\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad \psi_{A_1} = 2(\Delta r_3 + \Delta r_4)$$

$$\psi_{B_1} = 2(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad \psi_{B_2} = 2(\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

şeklindedir. Bu orbital kombinasyonları,

$$N^2 \int \psi^2 d\tau = 1 \quad (1.13)$$

normalizasyon koşuluna göre normalize edilerek aşağıdaki simetri koordinatları bulunur.

$$S_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad S_2^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 + \Delta r_4)$$

$$S_3^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad S_4^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

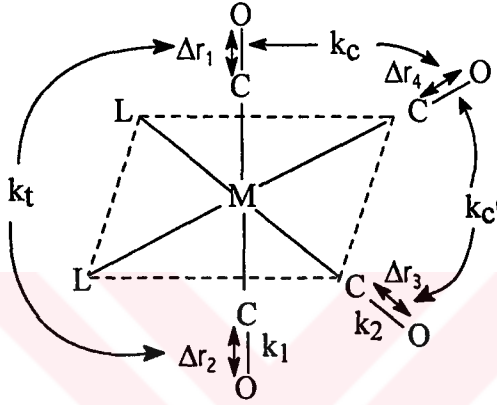
Simetri koordinatlarını iç koordinatlara dönüştüren dönüşüm matrisi ise

$$\begin{bmatrix} S_1^{A_1} \\ S_2^{A_1} \\ S_3^{B_1} \\ S_4^{B_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{bmatrix}$$

Şeklinde bulunur. Buradan U ve U' bulunur.

$$U = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \quad U' = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

Kuvvet sabitleri matrisi (f) ise Şekil 1.9 dan Çizelge 1.10 oluşturularak bulunur.



Şekil 1.9 cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

Çizelge 1.10 cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi

f	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>
Δr <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>t</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>c</sub>
Δr <sub>2</sub>	k <sub>t</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>c</sub>
Δr <sub>3</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>c'</sub>
Δr <sub>4</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>c</sub>	k <sub>c'</sub>	k <sub>1</sub>

$$f = \begin{bmatrix} k_2 & k_t & k_c & k_c \\ k_t & k_2 & k_c & k_c \\ k_c & k_c & k_1 & k_c' \\ k_c & k_c & k_c' & k_1 \end{bmatrix}$$

F = U f U' den F matrisi bulunur.

$$F = \begin{bmatrix} (k_2+k_t) & 2k_c & 0 & 0 \\ 2k_c & (k_1+k_c') & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (k_2-k_t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (k_1-k_c') \end{bmatrix}$$

cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküller için (g) matrisi de  $g_{rr} = {}^u\text{C} + {}^u\text{O} = \mu$ ,  $g_{rr'} = 0$  ve

$G = U g U'$  eşitliklerinden

$$G = \begin{bmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

bulunur. F ve G matrisleri  $|FG - E\lambda| = 0$  denkleminde yerine konulursa cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin seküler denklemleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c & 0 & 0 \\ 2\mu k_c & \mu(k_1+k_{c'})-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu(k_2-k_t)-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu(k_1-k_{c'})-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Bu denklemler düzenlenirse

$$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_1+k_{c'})-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\mu(k_2-k_t)-\lambda = 0$$

$$\mu(k_1-k_{c'})-\lambda = 0$$

elde edilir. Bu denklemler sırasıyla 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> simetri türlerine karşılık gelmektedir. Denklemlerdeki k<sub>1</sub> ve k<sub>2</sub> C-O gerilme kuvvet sabitlerini, k<sub>t</sub>, k<sub>c'</sub> ve k<sub>c</sub> CO-CO etkileşim sabitlerini,  $\mu$  ve  $\mu'$ : <sup>12</sup>CO ve <sup>13</sup>CO grubunun indirgenmiş kütlelerini ( $\mu=0.1458532$ ,  $\mu'=0.139423$ ) ve  $\lambda=(5.891833 \cdot 10^{-2})v^2 \text{ cm}^{-1}$  olarak C-O gerilme frekanslarını göstermektedir.

### 1.6.5 Seküler Denklemlerin Çözümü ve Kuvvet Sabitlerinin

#### Hesaplanması

İki atom arasındaki bağlanmanın nicel bir ölçüsü olan kuvvet sabiti bağ derecesine ve atomların cinsine bağlıdır. İki atomlu bir molekülün kuvvet sabiti

$$k = 4\pi^2 c^2 \nu \mu \quad (1.14)$$

bağıntısından kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Ancak çok atomlu moleküllerde kuvvet sabiti ile gözlenen titreşim frekansları arasındaki ilişkiler bu kadar basit değildir. Çok atomlu moleküllerde kuvvet sabitlerini hesaplamak için molekülün seküler denklemlerinin türetilmesi, ilgili frekansların simetri türlerinin belirlenmesi ve ek olarak ta en az seküler denklemlerdeki bilinmeyen sayısı kadar titreşim verisinin elde edilmesi gerekmektedir.  $M(\text{CO})_5L$  ve  $\text{cis-}M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküllerde seküler denklemlerdeki bilinmeyen sayısı (kuvvet ve etkileşim sabitleri) titreşim verileri sayısından daha fazladır. Bu durumda söz konusu moleküllerin seküler denklemlerinin kesin çözümleri olası değildir. Bu tip bileşiklerin seküler denklemlerini çözerek kuvvet sabitlerini hesaplamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

#### a) Cotton-Kraihanzel Yaklaşımı

Cotton ve Kraihanzel ilk olarak CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre oktahedral metal karboniller ve türevlerinin seküler denklemlerini türetmişlerdir. Bu yaklaşım ilk kez  $\text{cis-}M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküllere uygulanmıştır (27). Grup teoriye göre bu moleküllerin  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  simetri türlerine ait olmak üzere dört tane C-O gerilme bandının gözlenmesi beklenir (40). C-O ayırımı kuvvet alanları yönteminin uygulanmasıyla beş bilinmeyenli dört denklemden oluşan bir cebirik sistem elde edilir. Cotton ve Kraihanzel bu denklemleri çözmek için

$$k_i = k_c = k_c' = k_t/2 \quad (1.15)$$

olduğunu varsayarak bilinmeyen sayısını üçe indirmişlerdir. Bu yaklaşımın kullanılmasıyla elde edilen seküler denklemlere yaklaşık seküler denklemler denir.  $\text{cis-}M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküllerin yaklaşık seküler denklemleri Çizelge 1.11 de verilmiştir.

**Çizelge 1.11** cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin yaklaşık seküler denklemleri

Simetri Türü	Seküler Denklemi
A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+2k_i)-\lambda & 2\mu k_i \\ 2\mu k_i & \mu(k_1+k_i)-\lambda \end{vmatrix} = 0$
A <sub>1</sub> <sup>2</sup>	
B <sub>1</sub>	$\lambda = \mu(k_2 - 2k_i)$
B <sub>2</sub>	$\lambda = \mu(k_1 - k_i)$

Çizelge 1.11 de görülen seküler denklemler üç bilinmeyen ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_i$ ) içermektedir. Böylece elde edilen dört denklem ve üç bilinmeyenli sistemde üç denklem kullanılarak kuvvet sabitleri hesaplanabilir. Hesaplanan bu kuvvet sabitleri dördüncü denklemden yerine konularak frekans hesaplanmıştır. Altı olası etiketleme içinde, ölçülen frekansa en yakın frekans değerini veren ve  $k_2 > k_1$  koşulunu sağlayan etiketlemenin doğru etiketleme olduğu kabul edilmiştir.

Cotton-Kraihanzel yaklaşımı ile W[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](CO)<sub>4</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi için C-O gerilme frekansları Çizelge 1.12 de verildiği gibi sıralanarak kuvvet ve etkileşim sabitleri hesaplanır.

**Çizelge 1.12** cis-W[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](CO)<sub>4</sub> ün bantlarının simetrik etiketlenmesi

Etiket	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>i</sub>	1912 için ν <sub>hesaplanan</sub>
1	2016	1876	1901	-	14.85	14.59	0.38	1893
2	2016	1876	-	1901	15.14	15.16	0.32	1866
3	2016	1901	1876	-	14.72	15.01	0.41	1882
4	2016	1901	-	1876	Sanal Kök			-
5	2016	-	1876	1901	15.01	15.01	0.40	1913
6	2016	-	1901	1876	14.58	15.32	0.36	1900

Çizelge 1.12 ye göre Cotton-Kraihanzel varsayımlarına uyan değerler 6 nolu sıralamada elde edilmiştir. Öyleyse bu bileşiğin IR spektrumunda gözlenen C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesi  $\lambda_1 A_1^1 > \lambda_2 A_1^2 > \lambda_3 B_1 > \lambda_4 B_2$  şeklindedir.

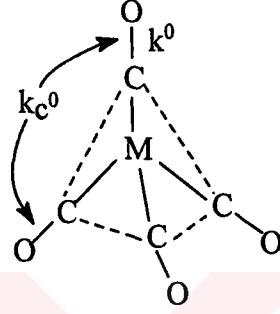
Bu yöntem bantların simetrik etiketlenmesinde başarılı olmakla birlikte,  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin frekanslarını hesaplamada bu kadar başarılı değildir.  $\text{cis-Fe}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin bu yaklaşımla hesaplanan C-O gerilme frekansları Çizelge 1.13 de verilmiştir.

**Çizelge 1.13**  $\text{cis-Fe}(\text{CO})_{4-n}(^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin gözlenen ve Cotton Kraihanzel yaklaşımıyla hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (hesaplanan) $\text{cm}^{-1}$
$\text{M}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})$ $\text{C}_s(\text{aks})$	$a'$	2078.0	2073.4
	$a'$	-	1993.3
	$a'$	1960.7	1962.3
	$a''$	1974.3	1973.8
$\text{M}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})$ $\text{C}_s(\text{ek})$	$a'$	-	2084.1
	$a'$	-	1986.6
	$a'$	-	1939.4
	$a''$	1994.1	1993.6
$\text{M}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_{2v}(\text{aks})$	$a_1$	2064.0	2054.8
	$a_1$	-	1979.7
	$b_1$	1949.7	1949.2
	$b_2$	1974.3	1973.8
$\text{M}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_{2v}(\text{ek})$	$a_1$	-	2080.8
	$a_1$	-	1954.9
	$b_1$	1994.1	1993.6
	$b_2$	1930.6	1929.8
$\text{M}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_1(\text{aks-ek})$	$a$	2070.0	2069.2
	$a$	-	1987.6
	$a$	-	1963.2
	$a$	1942.0	1938.3
$\text{M}(\text{CO})(^{13}\text{CO})_3$ $\text{C}_s(\text{diaks-ek})$	$a'$	2054.0	2048.1
	$a'$	1976.1	1977.8
	$a'$	-	1938.0
	$a''$	1949.7	1949.2
$\text{M}(\text{CO})(^{13}\text{CO})_3$ $\text{C}_s(\text{diek-aks})$	$a'$	2061.0	2065.1
	$a'$	1976.1	1970.2
	$a'$	1953.1	1948.9
	$a''$	1930.6	1929.8
$\text{M}(^{13}\text{CO})_4$ $\text{C}_{2v}$	$a_1$	-	2040.9
	$a_1$	-	1948.8
	$b_1$	1949.7	1949.2
	$b_2$	1930.6	1929.8
S		-	3.42

### b) Haas-Sheline Yöntemi

Haas-Sheline metal karboniller ve türevlerinin CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre türetilen seküler denklemlerini çözmek için bir yöntem önermişlerdir (42). Bu yöntemle göre  $M(\text{CO})_n$  tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri  $k^\circ$ ,  $k_c^\circ$ ,  $k_t^\circ$  olarak alınır. Örneğin tetrahedral  $M(\text{CO})_4$  molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.10  $M(\text{CO})_4$  tipi tetrahedral moleküllerin kuvvet sabitleri

$M(\text{CO})_4$  molekülünde karbonil ligantlarından biri başka bir ligantla yer değiştirirse oluşan  $M(\text{CO})_3\text{L}$  molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri  $k_1$  ve  $k_c$  olarak alınır. Bu durumda  $M(\text{CO})_3\text{L}$  molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitleri,

$$k_1 = k^\circ + k_1^L$$

$$k_c = k_c^\circ + k_c^L$$

şeklinde tanımlanır.  $k_1^L$  ve  $k_c^L$  ligant etki sabitleri olarak tanımlanır. Eşitliklerdeki  $k^\circ$  ve  $k_c^\circ$   $M(\text{CO})_4$  ün,  $k_1$ ,  $k_c$  ise  $M(\text{CO})_3\text{L}$  molekülünün seküler denklemlerinden hesaplanır. Bu durumda  $k_1^L$  ve  $k_c^L$  yukarıdaki eşitliklerden bulunarak  $M(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3$ ) türevlerinin kuvvet ve etkileşim sabitleri hesaplanır. Aynı mantıkla  $M(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$  ( $n=0,1,2,3,4,5$ ) moleküllerinin kuvvet ve etkileşim sabitleri de hesaplanabilmektedir. Örneğin cis- $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri, Haas Sheline ligant etki sabitlerine bağlı olarak

$$k_1 = k^\circ + k^{\text{trans}} + k^{\text{cis}}$$

$$k_2 = k^\circ + 2k^{\text{cis}}$$

$$k_t = k_t^\circ + 2k_t^N$$

$$k_c = k_c^o + k_c^N + k_c^P$$

$$k_c^l = k_c^o + 2k_c^P$$

eşitlikleriyle verilir. Haas Sheline yöntemi ile bir bileşiğin kuvvet ve etkileşim sabitlerinin hesaplanması için yalnız ilgilenilen bileşiğin değil, bu bileşiğin ana molekülünün birçok türevinin C-O gerilme frekansının kullanılması gerekir. Bu nedenle yöntemin uygulama alanı sınırlıdır. Ayrıca yöntemde substitüsyonla bağ açılarının değişiminin ihmali ve molekülün gözlenen frekanslarının yanında ligant etki sabitleri gibi ek parametrelerin kullanılması yöntemin olumsuz noktalarıdır.

### c) <sup>13</sup>C-İzotopomer Yöntemi

Günümüzde sonuçlarına en fazla güvenilen bu yöntemde ana molekülün kuvvet ve etkileşim sabitleri <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin kuvvet ve etkileşim sabitlerinden hesaplanmaktadır. Yönteme göre ana molekülün kuvvet ve etkileşim sabitleri, <sup>13</sup>C-izotopomerlerinininkine eşit kabul edilir. Bu durumda M(CO)<sub>5</sub>L nin kuvvet ve etkileşim sabitleri, M(CO)<sub>5-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>L (n=1,2,3,4,5) molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitlerine eşittir.

Yönteme göre; kuvvet ve etkileşim sabitleri hesaplanacak metal karboniller ve/veya türevlerinin önce <sup>13</sup>C-izotopomerleri sentezlenerek IR spektrumları alınır. İzotopomerlerin IR spektrumunda gözlenen C-O gerilme frekansları kullanılarak seküler denklemlerdeki kuvvet ve etkileşim sabitleri iterasyon işlemiyle hesaplanır. Bu kuvvet ve etkileşim sabitleri ana molekülün seküler denklemlerinde yerine konularak ana molekülün C-O gerilme frekansları hesaplanır. Ana molekülün gözlenen frekansları ile hesaplanan frekansları arasındaki farkı minimum yapan kuvvet ve etkileşim sabitlerinin doğru kuvvet ve etkileşim sabitleri olduğu kabul edilir. Bu doğru kuvvet ve etkileşim sabitlerini veren sıralamanın da doğru etiketleme olduğu kabul edilir.

<sup>13</sup>C-izotopomer yöntemi sonuçlarına en fazla güvenilen yöntem olmasına rağmen uygulaması oldukça zordur. Çünkü herhangi bir molekülün kuvvet sabitlerini hesaplamak için onun <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin sentezlenip, IR spektrumlarının alınması gereklidir. M(CO)<sub>5-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>L tipi molekülleri göz

önüne alacak olursak 11 tane izotopomer sentezlemek gereklidir. Bu izotopomerlerin C-O gerilme frekanslarının etiketlenmesi ve bu verilerden ana molekülün kuvvet sabitlerinin hesaplanması gibi zorluklar yöntemin dezavantajlarıdır.

#### d) Paul ve van der Kellen Yaklaşımı

$M(\text{CO})_5\text{L}$  ve  $\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin C-O ayırımı kuvvet alanları yöntemiyle elde edilen seküler denklemlerini çözmek için Paul ve van der Kellen Cotton-Kraihanzel yaklaşımına oldukça benzeyen bir yaklaşım önermişlerdir (43,44). Bu yaklaşımda;  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(\text{CO})_5\text{L}$  tipi moleküllerin etkileşim sabitleri arasında

$$k_c + k_c' = k_t \quad (1.16)$$

ilişkisinin ve  $C_{2v}$  simetri nokta grubundaki  $\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin etkileşim sabitleri arasında ise;

$$k_t = 2k_c \quad (1.17)$$

ilişkisinin olduğu önerilmiştir. Bu eşitliklerle söz konusu moleküllerin seküler denklemleri cebirsel olarak çözülebilir.

Bu yaklaşımda Cotton–Kraihanzel yaklaşımında olduğu gibi izotopomer frekanslarını hesaplamada yeterli başarı gösterememektedir.

#### e) Jernigan Yöntemi

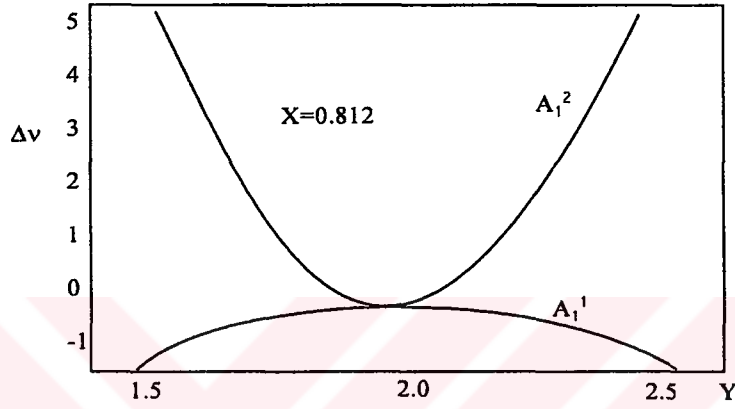
$\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$  molekülünün CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre türetilen seküler denklemlerini çözmek için Jernigan ve çalışma arkadaşları tarafından bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde

$$k_c = X k_c' \quad (1.18)$$

$$k_t = Y k_c' \quad (1.19)$$

yaklaşımı kullanılmıştır. Eşitliklerdeki X in 0.4-1.4 ve Y nin 0.7-3.0 arasındaki değerleri alabileceği öngörülmüştür. Bu durumda seküler denklemlerdeki bilinmeyen sayısı  $k_1$ ,  $k_2$  ve  $k_c'$  olmak üzere üçe indirilmektedir. Üç sabit, X ve Y ye yukarıdaki aralıklarda değerler verilip, C-O gerilme frekanslarının üçü ( $A_1$

lerden biri ve  $B_1$ ,  $B_2$ ) kullanılarak iterasyon işlemiyle hesaplanmıştır. Hesaplanan kuvvet sabitleri seküler denklemlerde yerine konularak kullanılmayan  $A_1$  simetri türüne ait C-O gerilme frekansı hesaplanmıştır. Hesaplanan  $A_1$  frekansını gözlenene eşitleyen değerler doğru kuvvet ve etkileşim sabitleri olarak alınmıştır. Örneğin (diphos)W(CO)<sub>4</sub> bileşiğinin  $X=0.812$  de  $Y$  ye karşı  $\Delta v$  grafiği Şekil 1.11 de verilmiştir.



Şekil 1.11 (diphos)W(CO)<sub>4</sub> kompleksinin  $X=0.812$  de  $Y$  ye karşı  $\Delta v$  grafiği

Şekilde görüldüğü gibi belli bir  $X$  ve  $Y$  değerinde  $A_1^1$  ve  $A_1^2$  için  $\Delta v=0$  olmaktadır. Bu yöntemde  $\Delta v=0$  koşulunu sağlayan sabitler molekülün kuvvet ve etkileşim sabitleri olarak alınır.

Bu yöntemin dezavantajı  $X=0.4-1.4$  ve  $Y=0.7-3.0$  arasındaki sonsuz sayıda değer kullanılarak kuvvet sabiti hesaplanmasıdır.

#### f) Timney Yöntemi

Timney tek çekirdekli metal karboniller ve türevlerinin kuvvet ve etkileşim sabitlerini hesaplamak için deneysel olarak iki bağıntı önermiştir (47,48). Bu yöntemde göre metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme kuvvet sabitleri

$$k_{CO} = k_d + \sum \epsilon_L^\theta \quad (1.20)$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Eşitlikteki  $k_d$  izole metal monokarbonilin  $M(CO)$  kuvvet sabitidir.  $k_d$  değeri metal monokarbonillerin düşük sıcaklık matriksinde

ölçülmüş C-O gerilme frekanslarından bulunur.  $d$  elektronları sayısına bağlı olan bu sabitler bazı geçiş metalleri için Çizelge 1.14 de  $\text{mdyn}/\text{Å}$  olarak verilmiştir.

**Çizelge 1.14** Bazı geçiş metalleri için  $k_d$  sabitleri

Periyot	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
1	13.73	13.87	14.44	14.98	15.54	16.10
2	-	13.89	-	15.06	-	16.36
3	13.53	13.81	14.45	14.98	-	16.13

Eşitlikteki  $\epsilon_L^\theta$  ligant etki sabitleridir. Bazı ligantların girdiği konuma bağlı olarak Timney ligant etki sabitleri  $\text{mdyn}/\text{Å}$  olarak Çizelge 1.15 de verilmiştir.

**Çizelge 1.15** Bazı ligantların etki sabitleri

Ligant	$\epsilon_L^{\text{cis}}$	$\epsilon_L^{\text{trans}}$	$\epsilon_L^{\text{Td}}$	$\epsilon_L^{\text{aks-ek}}$	$\epsilon_L^{\text{ek-ek}}$
CO	0.335	1.261	0.373	0.255	0.514
CS	0.560	1.600	0.650	-	-
NO	0.420	2.320	0.300	0.450	0.220
N <sub>2</sub>	0.140	0.520	0.060	-	-
Cl	1.430	1.060	1.450	-	-
Br	1.34	1.01	1.41	-	-
I	1.12	1.04	1.25	-	-
H	0.75	1.29	-	0.70	-
CH <sub>3</sub>	0.71	0.92	0.71	-	-
PF <sub>3</sub>	0.332	1.416	0.449	0.16	0.446
PCl <sub>3</sub>	0.306	1.093	0.353	0.21	-
PCl <sub>2</sub> Ph	0.14	0.82	0.13	-	-
PClPh <sub>2</sub>	-0.05	0.55	-0.11	-	-
PPh <sub>3</sub>	-0.21	0.29	-0.317	-0.52	-
PMe <sub>3</sub>	-0.277	0.298	-0.387	-0.61	-
P(OMe) <sub>3</sub>	-0.152	0.663	-0.112	-0.30	-

Timney yönteminde CO-CO etkileşim sabitleri ise;

$$k_{12} = A-B (k_1+k_2/2) \quad (1.21)$$

deneysel eşitliğinden hesaplanmaktadır. Eşitlikteki  $k_{12}$  metal karbonillerdeki CO-CO etkileşim sabitlerini, A ve B ise CMC bağ açısına bağlı sabitleri göstermektedir. Çizelge 1.16 da CMC bağ açısına bağlı A ve B sabitleri verilmiştir.

**Çizelge 1.16** CMC Bağ açısına göre A ve B sabitleri

CMC bağ açısı	A(mdyn/Å)	B(birimsiz)
90	1.800	0.0929
109	2.030	0.0983
120	2.210	0.1115
180	2.410	0.1134

Metal monokarbonilin düşük sıcaklık matriksindeki C-O gerilme frekansının ve her ligant için etki sabitlerinin belirlenmesi yöntemin uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

### g) Analitik Yöntem

Oktahedral metal karbonil türevlerinden  $M(CO)_5L$  ve  $cis-M(CO)_4L_2$  moleküllerinin seküler denklemlerini çözmek için C. Kaya tarafından analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Daha önce değinildiği gibi bu moleküllerin IR spektrumunda gözlenen C-O gerilme frekansı sayısı dört seküler denklemlerdeki kuvvet ve etkileşim sabitlerinin sayısı ise beştir. Bu durumda seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü vardır. C. Kaya bu sonsuz çözümden geçerli bir çözümü bulmak için analitik yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemle söz konusu moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri IR spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekansları cinsinden ifade edilmiştir (49,50).  $cis-M(CO)_4L_2$  tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitlerinin;

$$k_1 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \quad (1.22)$$

$$k_2 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (1.23)$$

$$k_t = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (1.24)$$

$$k_{c'} = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta) \quad (1.25)$$

$$k_c = \{(\lambda_1 - \lambda_2)[(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2]^{1/2}\} / 4\mu(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) \quad (1.26)$$

$$\alpha = 1/(4\mu) \text{ ve } \beta = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 / (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)$$

eşitlikleriyle,  $M(\text{CO})_5\text{L}$  molekülünün kuvvet ve etkileşim sabitlerinin ise;

$$k_1 = 4\alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad (1.27)$$

$$k_2 = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + 4\lambda_4 + \beta) \quad (1.28)$$

$$k_t = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - 4\lambda_4 + \beta) \quad (1.29)$$

$$k_{c'} = \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (1.30)$$

$$k_c = \{(\lambda_1 - \lambda_2)[(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2]^{1/2}\} / 4\mu(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4) \quad (1.31)$$

$$\alpha = 1/(8\mu) \text{ ve } \beta = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 / (\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)$$

eşitlikleriyle hesaplanabileceği önerilmiştir. Hem kuvvet ve etkileşim sabitlerinin hesaplanması kolaylığı hem de  $^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemiyle uyumlu sonuçlar vermesi Analitik yöntemin avantajlarındandır.

### 1.7 Amaç

Oktahedral metal karbonillerden  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(\text{CO})_5$  ve  $M(\text{CO})_5\text{L}$  tipindeki moleküller ile  $C_{2v}$  nokta grubundaki  $\text{cis-}M(\text{CO})_4$  ve  $\text{cis-}M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipindeki moleküllerin CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemine göre türetilen seküler denklemlerinin sayısı dört, bilinmeyen sayısı ise beştir. Beş bilinmeyenli ve dört denklemlilik bu cebirlik sistemin çözümü için çeşitli yaklaşımlar ve yöntemler önerilmiştir. Önerilen bu yöntemlerden bazılarının uygulanmasındaki zorluklar, bazılarının da deneysel verilerle yeterince uyum içinde olmaması gibi dezavantajları vardır.

Bu çalışmada sözü edilen moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitlerini sadece gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmasına olanak veren bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2 MATERYAL VE YÖNTEM

$C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$ ,  $M(CO)_5L$  ve  $C_{2v}$  nokta grubundaki  $cis-M(CO)_4$   $cis-M(CO)_4L_2$  tipi moleküllerin İnfrared ve Raman spektrumlarında dört tane C-O gerilme bandı gözlenmektedir (27,46,49,50). Bu tip moleküllerin seküler denklemlerinde ise iki tane C-O gerilme kuvvet sabiti ( $k_1$ ,  $k_2$ ) ve üç tane CO-CO etkileşim sabiti ( $k_t$ ,  $k_c$ ,  $k_c'$ ) olmak üzere toplam beş tane bilinmeyen vardır (46,47). Beş bilinmeyen dört denklemden oluşan böyle bir sistem ya çözümsüzdür, ya da sonsuz sayıda çözüme sahiptir. Bu çalışma da bu sistem için güvenilir ve geçerli bir çözüm bulunması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak söz konusu moleküllerin etkileşim sabitleri toplamının maksimum değerinin güvenilir ve geçerli bir çözüm olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle moleküldeki etkileşim sabitleri toplanarak  $k_c$  ye bağlı bir fonksiyon elde edilmiştir. Bu fonksiyonu maksimum yapan  $k_c$  değeri söz konusu molekülün  $k_c$  si kabul edilerek beşinci bir denklem türetilmiştir. Böylece beş bilinmeyenli beş denklemden, moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri sadece İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslara bağlı olarak ifade edilmiş ve hesaplanmıştır. Bu yöntemle hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitlerinin geçerli kuvvet ve etkileşim sabitleri olup olmadığı  $^{13}C$ -izotopomerlerinin C-O gerilme frekanslarının hesaplanmasıyla denetlenmiştir. Önerilen bu yönteme "Etkileşim Sabitleri Toplamının Maksimum Değeri" (ESTMD) yöntemi adı verilmiştir.

Kuvvet ve etkileşim sabitlerini hesaplamak için gerekli C-O gerilme frekansları literatürden alınmış, hesaplama işlemleri Mathematica 2.0 versiyonlu hesaplama programıyla yapılmıştır. Hesaplanan ve gözlenen veriler arasındaki uyum

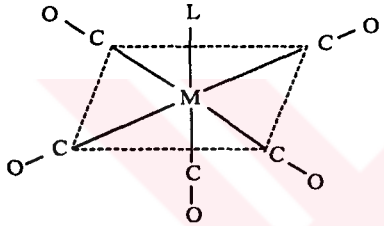
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta v_i^2}{n}} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile incelenmiştir. Burada  $v_i$  i modunun hesaplanan ve gözlenen frekansları arasındaki fark,  $n$  gözlenen bant sayısı,  $S$  ise standart sapmadır.

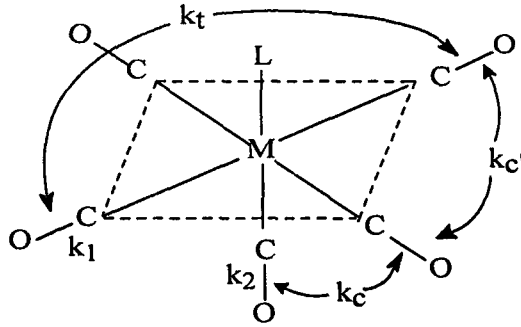
## 2.1 $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ Tipi Moleküller

$C_{4v}$  simetri nokta grubunda olan bu tip moleküllere grup teorisinin uygulanmasından C-O gerilme bantlarının simetri türleri  $2A_1+B_1+E$  olarak bulunur. Molekülün CO ayırmalı kuvvet alanları yöntemiyle türetilen seküler denklemleri Çizelge 2.1 de verilmiştir (27).

**Çizelge 2.1**  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri
	$A_1^1$ $A_1^2$ $B_1$ $E$	$\begin{vmatrix} \mu k_1 - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_2 + k_t + 2k_c') - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 + k_t - 2k_c')$ $\lambda = \mu(k_2 - k_t)$

$C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin seküler denklemlerindeki kuvvet ve etkileşim sabitleri ise Şekil 2.1 de tanımlanmıştır.



**Şekil 2.1**  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri

Çizelge 2.1 deki seküler denklemlerden  $A_1$  simetri türleri için,

$$\lambda^2 - [\mu(k_1 + k_2 + k_t + 2k_c')] \lambda + \mu^2 [k_1(k_2 + k_t + 2k_c') - 4k_c^2] = 0 \quad (2.2)$$

elde edilir.

$$\beta = \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16\mu^2 k_c^2} \quad (2.3)$$

olmak üzere (2.2) denkleminin kökleri farkından (2.4), kökleri toplamından ise (2.5) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{1}{\mu}\beta = k_2 - k_1 + k_t + 2k_c' \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\mu}(\lambda_1 + \lambda_2) = k_1 + k_2 + k_t + 2k_c' \quad (2.5)$$

B<sub>1</sub> simetri türünün seküler denkleminde (2.6), E simetri türünün seküler denkleminde de (2.7) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{1}{\mu}\lambda_3 = k_2 + k_t - 2k_c' \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{\mu}\lambda_4 = k_2 - k_t \quad (2.7)$$

Bu eşitliklerin düzenlenmesinden,

$$k_1 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad (2.8)$$

$$k_2 = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + 4\lambda_4 + \beta) \quad (2.9)$$

$$k_t = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - 4\lambda_4 + \beta) \quad (2.10)$$

$$k_c' = \frac{1}{8\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.11)$$

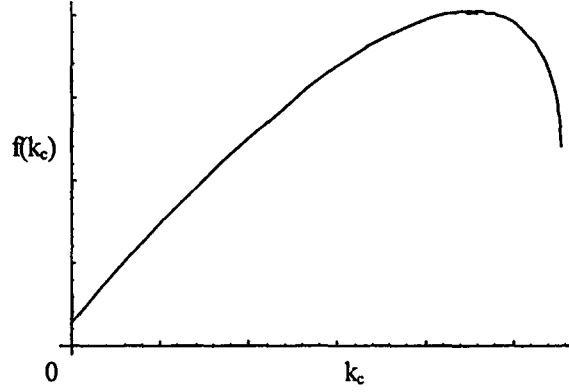
elde edilir. M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L tipi moleküllerin etkileşim sabitlerinin toplamı ise;

$$2k_t + 4k_c' + 4k_c \quad (2.12)$$

dir.  $k_t$  ve  $k_c'$  değerleri (2.12) de yerine yazıldığında aşağıda görüldüğü üzere bu toplam  $k_c$  nin bir fonksiyonu olmaktadır.

$$f_{(k_c)} = \frac{1}{4\mu} \left[ (3\lambda_1 + 3\lambda_2 - 2\lambda_3 - 4\lambda_4) + 3\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16\mu^2 k_c^2} + 16\mu k_c \right] \quad (2.13)$$

(2.13) fonksiyonun  $k_c$  ye karşı  $f_{(k_c)}$  grafiği Şekil 2.2 de görülen maksimuma sahip bir eğridir.



Şekil 2.2  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküller için  $k_c$  ye karşı  $f(k_c)$  grafiği

$f(k_c)$  yi maksimum yapan  $k_c$  değeri  $f(k_c)$  nin  $k_c$  ye göre birinci türevinin alınıp, sıfıra eşitlenmesiyle C-O gerilme frekanslarına bağlı olarak,

$$k_c = \frac{1}{5\mu}(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.14)$$

bulunur. (2.14) eşitliğinin (2.3) de yerine konmasıyla

$$\beta = \frac{3}{5}(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.15)$$

elde edilir.  $\beta$  nın (2.8-2.11) eşitliklerinde yerine konmasıyla  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri IR ve R spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarına bağlı olarak ;

$$k_1 = \frac{1}{5\mu}(\lambda_1 + 4\lambda_2) \quad (2.16)$$

$$k_2 = \frac{1}{20\mu}(4\lambda_1 + \lambda_2 + 5\lambda_3 + 10\lambda_4) \quad (2.17)$$

$$k_t = \frac{1}{20\mu}(4\lambda_1 + \lambda_2 + 5\lambda_3 - 10\lambda_4) \quad (2.18)$$

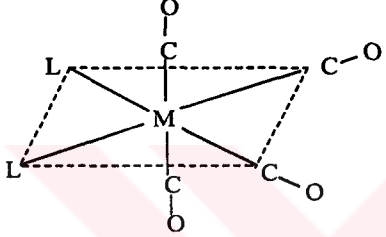
$$k_c' = \frac{1}{20\mu}(4\lambda_1 + \lambda_2 - 10\lambda_3) \quad (2.19)$$

şeklinde bulunur. Bu eşitlikler  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitlerini IR ve R spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplama olanağı vermektedir.

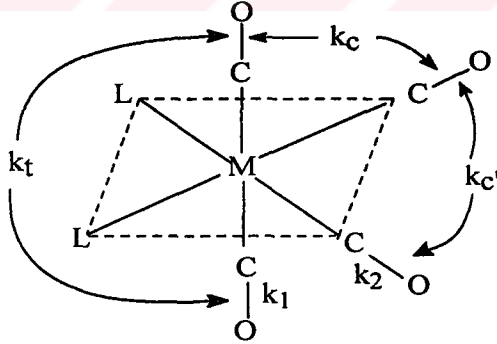
## 2.2 cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> Tipi Moleküller

C<sub>2v</sub> simetri nokta grubunda olan bu tip moleküllere grup teorisinin uygulanmasından C-O gerilme bantlarının simetri türleri 2A<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+B<sub>2</sub> olarak bulunur. Moleküllerin C-O ayırmalı kuvvet alanları yöntemiyle türetilen seküler denklemleri Çizelge 2.2 de verilmiştir.

**Çizelge 2.2** C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri	
	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_1+k_{c'})-\lambda \end{vmatrix} = 0$	
	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>		
	B <sub>1</sub>		$\lambda = \mu(k_2 - k_t)$
	B <sub>2</sub>		$\lambda = \mu(k_1 - k_{c'})$

C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin seküler denklemlerindeki kuvvet ve etkileşim sabitleri Şekil 2.3 de tanımlanmıştır.



**Şekil 2.3** cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri

Moleküllerin A<sub>1</sub> simetri türlerinin seküler denklemlerinden,

$$\lambda^2 - [\mu(k_1 + k_2 + k_t + k_{c'})]\lambda + \mu^2(k_1k_2 + k_2k_{c'} + k_1k_t + k_tk_{c'} - 4k_c^2) = 0 \quad (2.20)$$

$$\beta = \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16\mu^2 k_c^2} \quad (2.21)$$

olmak üzere (2.20) denkleminin kökleri farkından (2.22), kökleri toplamından ise (2.23) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{1}{\mu}\beta = k_2 - k_1 + k_t - k_{c'} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{\mu}(\lambda_1 + \lambda_2) = k_1 + k_2 + k_t + k_{c'} \quad (2.23)$$

B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> simetri türlerinin seküler denklemlerinden de (2.24-2.25) eşitlikleri yazılır

$$\frac{1}{\mu}\lambda_3 = k_2 - k_t \quad (2.24)$$

$$\frac{1}{\mu}\lambda_4 = k_1 - k_{c'} \quad (2.25)$$

Bu eşitliklerin düzenlenmesinden kuvvet ve etkileşim sabitleri  $\lambda$  ve  $\beta$  ya bağlı olarak bulunur.

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.26)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.27)$$

$$k_t = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.28)$$

$$k_{c'} = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.29)$$

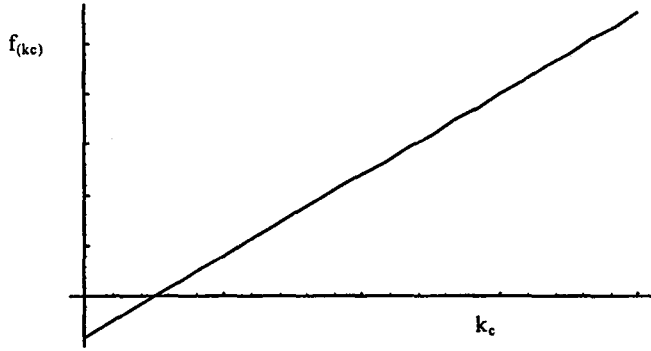
Şekil 2.3 de kuvvet ve etkileşim sabitleri verilen cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin etkileşim sabitlerinin toplamı;

$$k_t + k_{c'} + 4k_c \quad (2.30)$$

dir.  $k_t$  ve  $k_{c'}$  değerleri burada yerine yazıldığında aşağıda görüldüğü üzere bu toplam  $k_c$  nin bir fonksiyonu olmaktadır.

$$f_{(k_c)} = \frac{1}{2\mu}[(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) + 8\mu k_c] \quad (2.31)$$

(2.31) fonksiyonunun  $k_c$  ye karşı  $f_{(k_c)}$  grafiği Şekil 2.4 de görülen doğruyu verir.



**Şekil 2.4** cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin k<sub>c</sub> ye karşı f<sub>(k<sub>c</sub>)</sub> grafiği

cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin f<sub>(k<sub>c</sub>)</sub> fonksiyonunda k<sub>c</sub> dışındaki parametreler sabit olduğundan bu fonksiyonu maksimum yapan k<sub>c</sub> değeri k<sub>c</sub> nin maksimum değerine tekabül eder. k<sub>c</sub> nin maksimum değeri k<sub>c(max)</sub> β parametresinde kök içindeki ifadenin sıfıra eşit olmasıyla (β=0) elde edilir. Bu durumda (2.21) eşitliğinden

$$k_c(\max) = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (2.32)$$

bulunur. β=0 için (2.26-2.29) eşitlikleri düzenlenirse

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4) \quad (2.33)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3) \quad (2.34)$$

$$k_t = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3) \quad (2.35)$$

$$k_c' = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) \quad (2.36)$$

eşitlikleri elde edilir. (2.32-2.36) eşitlikleriyle cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri, sadece IR spektrumlarında gözlenen frekanslarından hesaplanabilir.

### 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

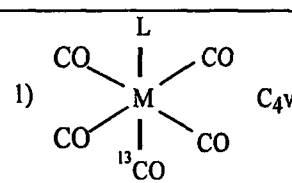
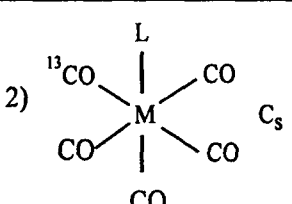
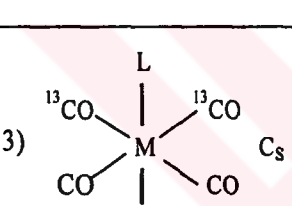
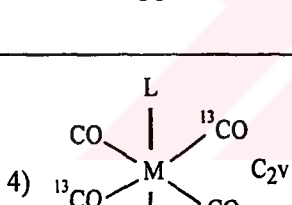
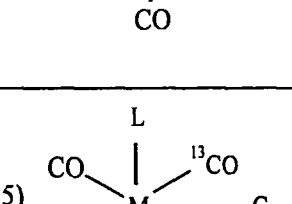
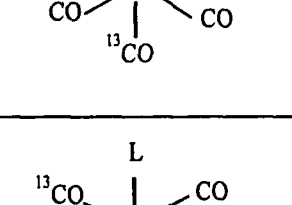
#### 3.1 $M(CO)_5$ ve $M(CO)_5L$ Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve $^{13}C$ -İzotopomerlerinin Frekansları

$C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmış ve Çizelge 3.1 de verilmiştir. Komplekslerin C-O gerilme frekansları çizelgede verilen referanslardan alınmıştır.

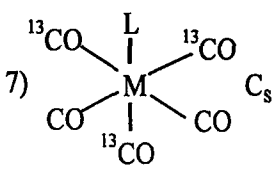
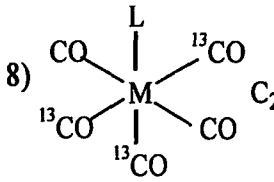
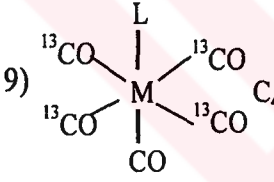
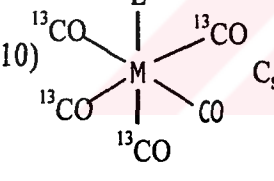
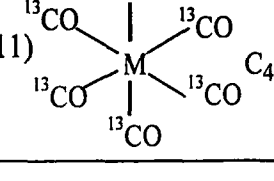
**Çizelge 3.1**  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri

Bileşik	Kuvvet Sabitleri (mdyn/Å)					Referans
	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c'$	$k_c$	
$Cr(CO)_5$ ( $CH_4$ matrix)	15.5817	16.0752	0.5442	0.2411	0.5066	51
$Mn(CO)_5$	16.2250	16.4604	0.5019	0.2592	0.4186	52
$Mo(CO)_5N_2$	16.0090	16.3109	0.5029	0.2290	0.4209	53
$Mn(CO)_5Br$	16.5900	17.3513	0.3585	0.1132	0.4461	54
$Mn(CO)_5H$	16.6415	16.8516	0.4337	0.2330	0.3699	54
$Mn(CO)_5CF_3$	16.8608	17.2739	0.4067	0.1690	0.3859	54
$Mn(CO)_5CH_3$	16.3994	17.7766	0.4238	0.2029	0.4023	38
$Cr(CO)_5CS$	16.8963	16.5985	0.3269	0.3107	0.2168	56
$Re(CO)_5D$	16.5896	16.9215	0.5265	0.2276	0.4378	54
$Re(CO)_5H$	16.6444	16.9354	0.5420	0.2241	0.4204	54
$Mn(CO)_5D$	16.6173	16.8507	0.4540	0.2138	0.3717	54
$W(CO)_5CS$	16.7170	16.6807	0.4254	0.2297	0.2829	56
$Mo(CO)_5PPh_3$	15.7692	15.9236	0.5553	0.2465	0.4009	57
$Mn(CO)_5I$	16.6162	17.2275	0.3621	0.1227	0.4062	38
$Cr(CO)_5H_2$	16.1085	16.2508	0.5052	0.2779	0.4011	58
$Mo(CO)_5H_2$	16.1159	16.3063	0.4904	0.2820	0.4149	58

**Çizelge 3.2**  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin  $^{13}C$ -izotopomerlerinin seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri
1) 	$A_1^1$ $A_1^2$ $B_1$ $E$	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t+2k_c')-\lambda & 2\mu'k_c \\ 2\mu k_c & \mu'k_t-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2+k_t-2k_c')$ $\lambda = \mu(k_2-k_t)$
2) 	$A'$ $A'$ $A'$ $A'$ $A''$	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' & \sqrt{2}\mu'k_c' & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c' & \mu k_2-\lambda & \mu'k_t & \mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c' & \mu k_t & \mu'k_2-\lambda & \mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_c & \mu'k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2-k_t)$
3) 	$A'$ $A'$ $A'$ $A''$ $A''$	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_c')-\lambda & \mu(k_t+k_c') & \sqrt{2}\mu k_c \\ \mu'(k_t+k_c') & \mu(k_2+k_c')-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\begin{vmatrix} \mu'(k_2-k_c')-\lambda & \mu(k_c'-k_t) \\ \mu'(k_c'-k_t) & \mu(k_2-k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$
4) 	$A_1$ $A_1$ $A_1$ $B_1$ $B_2$	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c' & \sqrt{2}\mu k_c \\ 2\mu'k_c' & \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$ $\lambda = \mu(k_2-k_t)$
5) 	$A'$ $A'$ $A'$ $A'$ $A''$	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' & \mu k_t & \mu'k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' & \sqrt{2}\mu'k_c \\ \mu'k_t & \sqrt{2}\mu k_c' & \mu k_2-\lambda & \mu'k_c \\ \mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_c & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2-k_t)$
6) 	$A'$ $A'$ $A'$ $A'$ $A''$	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu k_t & \mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu'(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' & \sqrt{2}\mu k_c \\ \mu'k_t & \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu k_2-\lambda & \mu k_c \\ \mu'k_c & \sqrt{2}\mu'k_c & \mu k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$

Çizelge 3.2 nin devamı

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri
7) 	A' A' A' A'' A''	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_{C'})-\lambda & \mu(k_t+k_{C'}) & \sqrt{2}\mu'k_C \\ \mu'(k_t+k_{C'}) & \mu(k_2+k_{C'})-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_C \\ \sqrt{2}\mu'k_C & \sqrt{2}\mu k_C & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\begin{vmatrix} \mu'(k_2-k_{C'})-\lambda & \mu(k_{C'}-k_t) \\ \mu'(k_{C'}-k_t) & \mu(k_2-k_{C'})-\lambda \end{vmatrix} = 0$
8) 	A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_{C'} & \sqrt{2}\mu'k_C \\ 2\mu k_{C'} & \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_C \\ \sqrt{2}\mu'k_C & \sqrt{2}\mu k_C & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$ $\lambda = \mu(k_2-k_t)$
9) 	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>2</sup> B <sub>1</sub> E	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t+2k_{C'})-\lambda & 2\mu k_C \\ 2\mu'k_C & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2+k_t-2k_{C'})$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$
10) 	A' A' A' A' A''	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_{C'} & \sqrt{2}\mu'k_C & \sqrt{2}\mu'k_C \\ \sqrt{2}\mu'k_C & \mu k_2-\lambda & \mu'k_t & \mu'k_C \\ \sqrt{2}\mu'k_C & \mu k_t & \mu'k_2-\lambda & \mu'k_C \\ \sqrt{2}\mu'k_C & \mu k_C & \mu'k_C & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$
11) 	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>2</sup> B <sub>1</sub> E	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t+2k_{C'})-\lambda & 2\mu'k_C \\ 2\mu'k_C & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2+k_t-2k_{C'})$ $\lambda = \mu'(k_2-k_t)$

Çizelge 3.1 deki ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitlerinin geçerli sabitler olup olmadığı  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerinin  $^{13}C$ -izotopomerlerinin frekanslarının hesaplanmasıyla denetlenmiştir. Bu nedenle izotopomerlerin seküler denklemleri türetilerek Çizelge 3.2 de verilmiştir. ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri bu denklemlerde yerine konularak C-O gerilme frekansları hesaplanmış ve standart sapmalarla birlikte aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

**Çizelge 3.3**  $\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}({}^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (hesaplanan) $\text{cm}^{-1}$
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2080.3
	a <sub>1</sub>	-	1895.6
	b <sub>1</sub>	-	1998.7
	e	1960.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})$ $\text{C}_s$	a'	2079.5	2080.8
	a'	1992.0	1991.2
	a'	1938.1	1939.5
	a'	1926.0	1922.4
	a''	1960.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_s$	a'	2069.9	2072.6
	a'	1941.3	1943.2
	a'	1924.8	1919.7
	a''	1986.5	1986.6
	a''	1929.6	1928.7
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	2073.7
	a <sub>1</sub>	-	1974.8
	a <sub>1</sub>	-	1924.4
	b <sub>1</sub>	1960.8	1960.8
	b <sub>2</sub>	1918.3	1917.1
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2$ $\text{C}_s$	a'	2075.2	2072.8
	a'	1992.0	1991.8
	a'	-	1933.8
	a'	-	1892.9
	a''	1960.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3$ $\text{C}_s$	a'	2059.3	2064.0
	a'	1970.6	1971.8
	a'	1933.6	1933.5
	a'	-	1920.1
	a''	1918.3	1917.1
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3$ $\text{C}_s$	a'	2064.8	2063.8
	a'	1936.8	1937.1
	a'	-	1890.9
	a''	1986.5	1986.6
	a''	1929.6	1928.7
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	2065.3
	a <sub>1</sub>	-	1972.4
	a <sub>1</sub>	-	1891.6
	b <sub>1</sub>	1960.8	1960.8
	b <sub>2</sub>	1918.3	1917.1
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2053.0
	a <sub>1</sub>	-	1920.7
	b <sub>1</sub>	-	1954.1
	e	-	1954.1
		1918.3	1917.1
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4$ $\text{C}_s$	a'	2054.1	2054.2
	a'	1969.5	1970.2
	a'	1932.2	1931.4
	a'	1889.9	1889.8
	a''	1918.3	1917.1
$\text{M}({}^{13}\text{CO})_5$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2041.2
	a <sub>1</sub>	-	1888.7
	b <sub>1</sub>	-	1954.1
	e	1918.3	1917.1
S		-	1.633

**Çizelge 3.4**  $Mn(CO)_{5-n}(^{13}CO)_n$  izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) $cm^{-1}$	$\nu$ (hesaplanan) $cm^{-1}$
$M(CO)_4(^{13}CO)$ $C_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2097.7
	a <sub>1</sub>	-	1940.7
	b <sub>1</sub>	-	2017.6
	e	-	1987.6
$M(CO)_4(^{13}CO)$ $C_s$	a'	2097.6	2098.0
	a'	2011.5	2011.6
	a'	1978.7	1979.2
	a'	1955.7	1954.4
	a''	1987.6	1987.6
$M(CO)_3(^{13}CO)_2$ $C_s$	a'	2088.6	2090.0
	a'	1979.4	1980.1
	a'	1957.6	1955.1
	a''	2007.1	2007.0
	a''	1953.5	1953.5
$M(CO)_3(^{13}CO)_2$ $C_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	2091.0
	a <sub>1</sub>	-	1996.5
	a <sub>1</sub>	-	1967.5
	b <sub>1</sub>	-	1943.3
	b <sub>2</sub>	-	1987.6
$M(CO)_3(^{13}CO)_2$ $C_s$	a'	-	2090.2
	a'	-	2011.4
	a'	-	1959.8
	a'	-	1937.2
	a''	-	1987.6
$M(CO)_2(^{13}CO)_3$ $C_s$	a'	2078.7	2081.5
	a'	1992.7	1994.2
	a'	1971.3	1967.6
	a'	1955.1	1954.3
	a''	1943.2	1943.3
$M(CO)_2(^{13}CO)_3$ $C_s$	a'	2083.7	2081.3
	a'	1962.9	1964.3
	a'	1934.6	1935.1
	a''	2007.1	2007.0
	a''	1953.5	1953.5
$M(CO)_2(^{13}CO)_3$ $C_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	2082.6
	a <sub>1</sub>	-	1991.3
	a <sub>1</sub>	-	1936.5
	b <sub>1</sub>	-	1943.3
	b <sub>2</sub>	-	1987.6
$M(CO)(^{13}CO)_4$ $C_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2070.7
	a <sub>1</sub>	-	1966.0
	b <sub>1</sub>	-	1972.6
	e	-	1943.3
$M(CO)(^{13}CO)_4$ $C_s$	a'	-	2071.5
	a'	-	1990.5
	a'	-	1956.1
	a'	-	1934.6
	a''	-	1943.3
$M(^{13}CO)_5$ $C_{4v}$	a <sub>1</sub>	2058.4	2058.0
	a <sub>1</sub>	1934.0	1934.0
	b <sub>1</sub>	1972.7	1972.6
	e	1943.3	1943.3
S		-	1.345

**Çizelge 3.5**  $\text{Mo}(\text{CO})_{5-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n\text{N}_2$  izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (gözlenen) $\text{cm}^{-1}$	v (hesaplanan) $\text{cm}^{-1}$	
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2085.6	
	a <sub>1</sub>	-	1926.3	
	b <sub>1</sub>	-	2012.2	
	e	1978.2	1978.2	
			2085.0	2086.0
$\text{M}(\text{CO})_4(\text{}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	-	2005.7	
	a'	1965.7	1966.2	
	a'	-	1944.8	
	a''	1978.2	1978.2	
			2075.4	2077.9
$\text{M}(\text{CO})_3(\text{}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	1966.7	1967.8	
	a'	1948.1	1944.5	
	a''	2000.0	2000.8	
	a''	1944.8	1945.0	
			2076.5	2079.2
$\text{M}(\text{CO})_3(\text{}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	1989.6	
	a <sub>1</sub>	1959.8	1955.1	
	b <sub>1</sub>	1978.2	1978.2	
	b <sub>2</sub>	1933.8	1934.1	
			2081.7	2078.2
$\text{M}(\text{CO})_3(\text{}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	-	2005.5	
	a'	1949.4	1950.5	
	a'	1922.2	1924.1	
	a''	1978.2	1978.2	
			2065.4	2069.6
$\text{M}(\text{CO})_2(\text{}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	-	1986.9	
	a'	1959.8	1956.1	
	a'	1947.0	1944.7	
	a''	1933.8	1934.1	
			2070.6	2069.3
$\text{M}(\text{CO})_2(\text{}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	1953.5	1954.6	
	a'	1921.5	1922.0	
	a''	2000.0	2000.8	
	a''	1944.8	1945.0	
			2072.6	2070.9
$\text{M}(\text{CO})_2(\text{}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	-	1985.4	
	a <sub>1</sub>	-	1923.2	
	b <sub>1</sub>	1933.8	1934.1	
	b <sub>2</sub>	1978.2	1978.2	
			2052.5	2058.6
$\text{M}(\text{CO})(\text{}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	1959.3	1952.5	
	b <sub>1</sub>	-	1967.3	
	e	1933.8	1934.1	
			2063.4	2059.7
	$\text{M}(\text{CO})(\text{}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	-	1984.0
a'		-	1947.9	
a''		1921.5	1921.3	
a''		1933.8	1934.1	
			2045.5	2046.1
$\text{M}(\text{}^{13}\text{CO})_5\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	1920.6	1920.6	
	a <sub>1</sub>	-	1967.3	
	b <sub>1</sub>	-	1967.3	
	e	1933.8	1934.1	
			-	2.164
S				

**Çizelge 3.6** Bazı  $M(\text{CO})_5\text{L}$  tipi bileşiklerin ekvatoryel  $^{13}\text{C}$  izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ (hesaplanan) $\text{cm}^{-1}$
$\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{Br}$ $C_s$	$a'$	2126.0	2027.1
	$a'$	2074.0	2074.1
	$a'$	2020.0	2022.7
	$a'$	1999.6	1994.0
	$a''$	2051.0	2051.0
$\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{H}$ $C_s$	$a'$	2111.0	2111.3
	$a'$	2037.0	2035.2
	$a'$	2007.0	2007.9
	$a'$	1981.0	1981.5
	$a''$	2016.0	2016.0
$\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{CF}_3$ $C_s$	$a'$	2025.0	2028.1
	$a'$	2067.5	2066.0
	$a'$	2019.5	2024.0
	$a'$	2008.0	2005.2
	$a''$	2043.4	2043.4
$\text{Mn}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{CH}_3$ $C_s$	$a'$	2104.0	2104.8
	$a'$	2034.0	2033.3
	$a'$	1990.0	1993.9
	$a'$	1975.4	1975.0
	$a''$	2012.0	2012.0
$\text{Re}(\text{CO})_4(^{13}\text{CO})\text{D}$ $C_s$	$a'$	2122.9	2123.9
	$a'$	2043.0	2044.3
	$a'$	-	2001.7
	$a'$	1982.1	1980.5
	$a''$	-	2014.6

$C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin etkileşim sabitleri toplamının maksimum değerinden elde edilen (2.14) denklemleriyle seküler denklemlerinin geçerli bir çözümünün bulunduğu Çizelge 3.3-3.6 daki hesaplanan frekanslardan görülmektedir. Çizelgelerdeki standart sapmalar hesaplanan frekansların uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu tip bileşikler için literatürdeki yöntemler  $S \leq 2$  civarındaki standart sapmayı kabul edilebilir bulmaktadır (27,47,43). Burada önerilen ESTMD yönteminin üstünlüğü ana molekülün gözlenen frekanslarından başka parametreye gereksinim duymadan kuvvet sabitlerini hesaplama olanağı vermesidir.

$M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküller için maksimum  $k_c$  değeri  $k_c(\max)$ , (2.3) eşitliğinin sıfıra eşitlenmesiyle

$$k_c(\max) = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.1)$$

olarak bulunur. Söz konusu bileşikler için (ESTMD) yönteminden elde edilen  $k_c$  değeri ile  $k_c(\max)$  arasında

$$k_c = \alpha k_c(\max) \quad (3.2)$$

eşitliği yazılırsa  $\alpha$  nın değerinin 0.80 olduğu görülmektedir. Teorik olarak önerilen bu oran Çizelge 3.7 de görüldüğü gibi deneysel değerlerle doğrulanmıştır.

**Çizelge 3.7**  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküllerin  $k_c$ ,  $k_c(\max)$  ve  $\alpha$  değerleri

Bileşik	$k_c$	$k_c(\max)$	$\alpha$
$Cr(CO)_5$	0.5066	0.6333	0.799
$Mn(CO)_5$	0.4186	0.5245	0.798
$Mo(CO)_5N_2$	0.4209	0.5261	0.800
$Mn(CO)_5Br$	0.4461	0.5576	0.800
$Re(CO)_5D$	0.4378	0.5473	0.799
$Mo(CO)_5PPh_3$	0.3920	0.4900	0.799
$\alpha$ Ortalama = 0.80			

### 3.2 cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin Frekansları

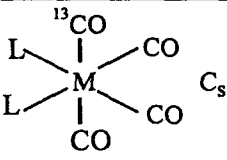
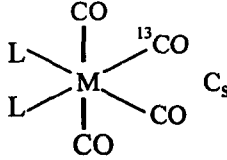
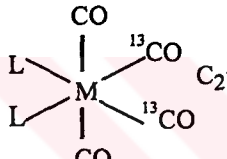
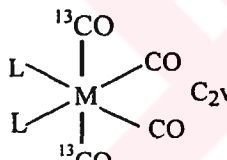
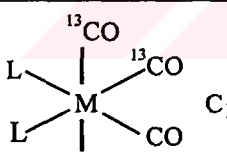
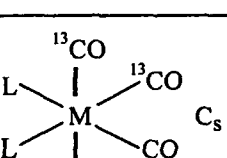
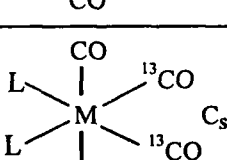
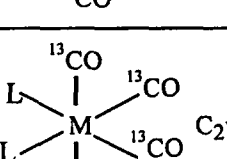
ESTMD yöntemi kullanılarak C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmış ve Çizelge 3.8 de verilmiştir. Komplekslerin C-O gerilme frekansları çizelgede verilen referanslardan alınmıştır.

**Çizelge 3.8** cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri

Kompleks	Kuvvet Sabitleri (mdyn/Å)					Referans
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>t</sub>	k <sub>c'</sub>	k <sub>c</sub>	
Cr(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.4182	15.6597	0.3905	0.6320	0.2999	59
Mo(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.4973	15.8509	0.3420	0.6957	0.3420	59
W(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.4370	15.8024	0.3472	0.7126	0.3472	59
Mo(CO) <sub>4</sub>	15.2183	15.6633	0.3862	0.8318	0.5231	63
Fe(CO) <sub>4</sub>	16.3111	16.4698	0.4068	0.5655	0.3664	60
Cr(CO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15.8248	15.9446	0.4436	0.5634	0.4262	58
Mo(CO) <sub>4</sub> (TMPA)	14.6489	14.8966	0.5309	0.7786	0.4943	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (Diphos)	15.2228	15.3239	0.4774	0.5785	0.3662	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.7321	15.7697	0.4848	0.5225	0.3245	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (Triene)	15.4693	15.8991	0.2378	0.6676	0.3701	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.1901	15.2748	0.5195	0.6042	0.3721	61

Çizelge 3.8 deki ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitlerinin geçerli sabitler olup olmadığı moleküllerinin <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekanslarının hesaplanmasıyla denetlenmiştir. Bu nedenle izotopomerlerin seküler denklemleri türetilerek Çizelge 3.9 da verilmiştir. ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri bu denklemlerde yerine konularak C-O gerilme frekansları hesaplanmış ve standart sapmalarla birlikte Çizelge 3.10-3.12 de verilmiştir.

**Çizelge 3.9** cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemleri
1) 	A' A' A' A''	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \sqrt{2}\mu k_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_1+k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 - k_c')$
2) 	A' A' A' A''	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c & 2\mu'k_c \\ 2\mu k_c & \mu k_1-\lambda & \mu'k_c' \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_c' & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 - k_t)$
3) 	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>2</sup> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu'k_c \\ 2\mu k_c & \mu'(k_1+k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 - k_t)$ $\lambda = \mu'(k_1 - k_c')$
4) 	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>2</sup> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu'k_c & \mu(k_1+k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2 - k_t)$ $\lambda = \mu(k_1 - k_c')$
5) 	A A A A	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \mu k_c & \mu'k_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \mu k_c & \mu'k_c \\ \mu'k_c & \mu k_c & \mu k_1-\lambda & \mu'k_c' \\ \mu'k_c & \mu k_c & \mu k_c' & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$
6) 	A' A' A' A''	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c' & \sqrt{2}\mu k_c \\ 2\mu'k_c' & \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2 - k_t)$
7) 	A' A' A' A''	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \sqrt{2}\mu'k_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_c' \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu'(k_1+k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_1 - k_c')$
8) 	A <sub>1</sub> <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>2</sup> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu'k_c \\ 2\mu'k_c & \mu'(k_1+k_c')-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_2 - k_t)$ $\lambda = \mu'(k_1 - k_c')$

**Çizelge 3.10** cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	$\nu$ (Hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a' a' a' a''	2042.7 1933.0 1909.0 1887.2	2048.3 1935.1 1901.7 1887.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a' a' a' a''	2052.2 1917.7 - 1944.7	2047.8 1920.3 1860.3 1944.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> b <sub>2</sub>	2024.7 - 1903.0 1887.2	2038.0 1902.0 1901.3 1887.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> b <sub>2</sub>	- - 1944.7 1844.7	2038.0 1902.0 1944.7 1845.1
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a a a a	2037.5 1927.9 1906.6 1857.6	2037.8 1931.7 1900.0 1859.6
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a' a' a' a''	2017.3 1907.8 - 1903.0	2025.5 1899.3 1859.1 1901.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a' a' a' a''	2032.4 1922.5 - 1844.7	2026.6 1926.0 1888.2 1845.1
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> b <sub>2</sub>	- - 1903.0 1844.7	2011.3 1884.2 1901.3 1845.1
S			4.88

**Çizelge 3.11** cis-Cr(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	v (Hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2019.1	2022.3
	a'	-	1952.5
	a'	-	1911.3
	a''	1913.2	1913.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2026.0	2022.0
	a'	-	1948.3
	a'	1884.9	1885.4
	a''	1944.2	1944.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	1998.7	2013.7
	a <sub>1</sub>	-	1927.7
	b <sub>1</sub>	1901.0	1900.8
	b <sub>2</sub>	1913.2	1913.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2013.7
	a <sub>1</sub>	-	1927.7
	b <sub>1</sub>	1944.2	1944.2
	b <sub>2</sub>	1871.3	1870.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2012.1	2012.3
	a	-	1947.2
	a	-	1911.4
	a	-	1884.9
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	-	2000.8
	a'	-	1925.7
	a'	-	1884.7
	a''	-	1900.8
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2008.0	2002.0
	a'	1923.4	1932.6
	a'	-	1907.3
	a''	1871.3	1870.5
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	1984.5	1984.5
	a <sub>1</sub>	-	1912.2
	b <sub>1</sub>	1901.0	1900.8
	b <sub>2</sub>	1871.3	1870.5
S		-	4.70

**Çizelge 3.12** cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin ESTMD yöntemiyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	$\nu$ (Hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2031.1	2036.0
	a'	-	1959.4
	a'	1926.2	1923.2
	a''	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2037.0	2035.4
	a'	1950.8	1951.8
	a'	1884.1	1886.7
	a''	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2015.9	2026.8
	a <sub>1</sub>	1937.0	1932.0
	b <sub>1</sub>	-	1915.7
	b <sub>2</sub>	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2026.8
	a <sub>1</sub>	-	1932.0
	b <sub>1</sub>	1959.4	1959.4
	b <sub>2</sub>	1870.2	1871.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2024.8	2025.8
	a	-	1954.3
	a	-	1922.7
	a	-	1886.3
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2006.2	2013.8
	a'	-	1929.4
	a'	-	1886.0
	a''	-	1915.7
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2018.6	2015.4
	a'	-	1942.9
	a'	-	1915.7
	a''	1870.2	1871.5
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	1998.0	1998.4
	a <sub>1</sub>	-	1915.4
	b <sub>1</sub>	-	1915.7
	b <sub>2</sub>	1870.2	1871.5
S		-	3.89

Çizelge 3.10-3.12 de, ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan izotopomer frekanslarının gözlenen frekanslarla yeterince uyum içerisinde olmadığı görülmektedir. Standart sapmanın böylesine yüksek bulunması  $\beta=0$  koşuluyla elde edilen  $k_c(\max)$  ın gerçek  $k_c$  değeri olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlar gerçek  $k_c$  nin  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(\text{CO})_5$  ve  $M(\text{CO})_5L$  tipi moleküllerde olduğu gibi  $k_c(\max)$  ın bir kesri olabileceğini düşündürmüştür. Bu nedenle,

$$k_c = \alpha k_c(\max) \quad (3.3)$$

eşitliği ile yeni bir  $\alpha$  parametresi tanımlanmıştır. (3.3) eşitliğinde  $k_c$  yerine  $^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemiyle elde edilen değerler konulduğunda  $\alpha$  nın cis- $M(\text{CO})_4$  ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküllerde yaklaşık sabit bir değere ( $\alpha=0.90$ ) sahip olduğu bulunmuştur. Bazı cis- $M(\text{CO})_4$  ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküller için  $k_c$ ,  $k_c(\max)$  ve  $\alpha$  değerleri Çizelge 3.13 de verilmiştir

**Çizelge 3.13** Bazı cis- $M(\text{CO})_4$  ve cis- $M(\text{CO})_4L_2$  tipi moleküllerin  $k_c$ ,  $k_c(\max)$  ve  $\alpha$  değerleri

Bileşik	$k_c$	$k_c(\max)$	$\alpha$
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NBD})$	0.309	0.342	0.90
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{NBD})$	0.305	0.347	0.88
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{H}_2)_2$	0.379	0.426	0.89
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Diphos})$	0.341	0.366	0.93
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	0.354	0.366	0.96
$\text{Mo}(\text{CO})_4$	0.437	0.523	0.84
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	0.334	0.372	0.90
Ortalama $\alpha = 0.90$			

Bu durumda (3.3) eşitliği

$$k_c = \frac{\alpha}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. (3.4) eşitliği (2.21) de yerine yazılırsa

$$\beta = (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{1 - \alpha^2} \quad (3.5)$$

bulunur. Bu  $\beta$  değeri (2.26-2.29) eşitliklerinde yerine yazıldığında cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri  $\alpha$  ve  $\lambda$  ya bağlı olarak yazılabilir.

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} [(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4) - (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{1 - \alpha^2}] \quad (3.6)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu} [(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3) + (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{1 - \alpha^2}] \quad (3.7)$$

$$k_3 = \frac{1}{4\mu} [(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3) + (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{1 - \alpha^2}] \quad (3.8)$$

$$k_{c'} = \frac{1}{4\mu} [(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) - (\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{1 - \alpha^2}] \quad (3.9)$$

(3.4-3.9) bağıntılarında  $\alpha = 0.90$  alındığında, cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitlerinin sadece gözlenen frekanslardan hesaplanabileceği görülmektedir.

(3.4-3.9) bağıntılarıyla  $\alpha = 0.90$  alınarak, C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmış ve Çizelge 3.14 de verilmiştir. Komplekslerin C-O gerilme frekansları çizelgede verilen referanslardan alınmıştır.

Çizelge 3.14 deki (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan kuvvet sabitlerinin geçerli sabitler olup olmadığı cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerinin <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekanslarının hesaplanmasıyla denetlenmiştir. Çizelge 3.14 deki kuvvet sabitleri Çizelge 3.9 daki seküler denklemlerde yerine konularak izotopomerlerin C-O gerilme frekansları hesaplanmış ve standart sapmalarla birlikte Çizelge 3.15-3.19 da verilmiştir.

**Çizelge 3.14** cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin (3.4-3.9) eşitlikleri ile hesaplanan kuvvet sabitleri

Kompleks	Kuvvet Sabitleri (mdyn/Å)					Referans
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>t</sub>	k <sub>c</sub> '	k <sub>c</sub>	
Cr(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.2874	15.7904	0.5212	0.5013	0.2699	59
Mo(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.3482	16.0000	0.4911	0.5466	0.3078	59
W(CO) <sub>4</sub> (NBD)	15.2856	15.9337	0.4986	0.5612	0.3125	59
Mo(CO) <sub>4</sub>	14.9903	15.8913	0.6142	0.6032	0.4708	63
Fe(CO) <sub>4</sub>	16.1514	16.6297	0.5666	0.4058	0.3298	60
Cr(CO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15.6390	16.1304	0.6294	0.3777	0.3836	58
Mo(CO) <sub>4</sub> (TMPA)	14.4334	15.1121	0.7464	0.5632	0.4449	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (Diphos)	15.0631	15.4835	0.6370	0.4188	0.3296	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.5906	15.9112	0.6262	0.3811	0.2920	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (Triene)	15.3079	16.0604	0.3991	0.5063	0.3331	61
Mo(CO) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15.0279	15.4370	0.6817	0.4420	0.3349	61
Fe(CO) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	17.7077	18.1845	0.2221	0.3250	0.1930	62
Fe(CO) <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	17.4304	17.8035	0.2678	0.2881	0.1820	62
Cr(CO) <sub>4</sub> (Phen)	14.3544	15.1700	0.5718	0.6186	0.3968	46
Cr(CO) <sub>4</sub> (tmen)	14.2407	14.8887	0.7929	0.5792	0.4448	46
W(CO) <sub>4</sub> (Phen)	14.2817	15.0743	0.6140	0.6054	0.4136	46
W(CO) <sub>4</sub> (tmen)	14.1952	14.8435	0.8081	0.5485	0.4687	46

C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitlerini hesaplamak için önerilen

$$k_c = 0.90 k_c (\text{max})$$

bağıntısının geçerli bir bağıntı olduğu Çizelge 3.15-3.19 daki frekansların standart sapma değerlerinden görülmektedir. Çizelgelerdeki bu standart sapma değerleri deneysel hata sınırları içerisindedir. Bu sonuçlar söz konusu moleküllerin geçerli kuvvet sabitlerinin önerilen yöntemle hesaplanabileceğini göstermektedir.

**Çizelge 3.15** cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	v (hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2031.1	2032.2
	a'	-	1959.4
	a'	1926.2	1926.9
	a''	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2037.0	1939.3
	a'	1950.8	1949.2
	a'	1884.1	1885.6
	a''	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2015.9	2017.1
	a <sub>1</sub>	1937.0	1941.3
	b <sub>1</sub>	-	1915.7
	b <sub>2</sub>	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2034.9
	a <sub>1</sub>	-	1924.3
	b <sub>1</sub>	1959.4	1959.4
	b <sub>2</sub>	1870.2	1871.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2024.8	2026.3
	a	-	1951.4
	a	-	1922.7
	a	-	1886.3
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2006.2	2007.9
	a'	-	1936.0
	a'	-	1885.1
	a''	-	1915.7
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2018.6	2020.7
	a'	-	1937.8
	a'	-	1915.7
	a''	1870.2	1871.5
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	1998.0	1998.4
	a <sub>1</sub>	-	1915.7
	b <sub>1</sub>	-	1915.7
	b <sub>2</sub>	1870.2	1871.5
S		-	1.58

**Çizelge 3.16** cis-W(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	$\nu$ (hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2029.0	2029.4
	a'	-	1955.4
	a'	1924.5	1922.4
	a''	1909.2	1909.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2038.5	2036.3
	a'	1948.0	1945.4
	a'	1879.6	1880.9
	a''	1956.0	1954.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2015.5	2014.4
	a <sub>1</sub>	1939.1	1937.4
	b <sub>1</sub>	1912.6	1911.2
	b <sub>2</sub>	1909.2	1909.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2031.8
	a <sub>1</sub>	-	1920.8
	b <sub>1</sub>	1956.0	1954.7
	b <sub>2</sub>	1866.5	1866.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2024.2	2023.3
	a	-	1947.5
	a	-	1921.7
	a	-	1880.6
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2005.1	2005.3
	a'	1934.8	1932.0
	a'	-	1880.4
	a''	1912.6	1911.2
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2018.5	2017.6
	a'	1934.8	1933.6
	a'	-	1911.8
	a''	1866.5	1866.6
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	1994.3	1995.6
	a <sub>1</sub>	-	1912.9
	b <sub>1</sub>	1912.6	1911.2
	b <sub>2</sub>	1866.5	1866.6
S			1.34

**Çizelge 3.17** Cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	$\nu$ (hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2042.7	2044.2
	a'	1933.0	1933.2
	a'	1909.0	1907.5
	a''	1887.2	1887.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2052.2	2052.0
	a'	1917.7	1917.8
	a'	-	1958.8
	a''	1944.7	1944.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2024.7	2027.8
	a <sub>1</sub>	-	1911.5
	b <sub>1</sub>	1903.0	1901.4
	b <sub>2</sub>	1887.2	1887.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2046.9
	a <sub>1</sub>	-	1893.7
	b <sub>1</sub>	1944.7	1944.7
	b <sub>2</sub>	1844.7	1845.1
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2037.5	2038.2
	a	1927.9	1928.1
	a	1906.6	1904.5
	a	1857.6	1858.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2017.3	2019.8
	a'	1907.8	1905.8
	a'	-	1858.8
	a''	1903.0	1901.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2032.4	2032.1
	a'	1922.5	1922.5
	a'	-	1886.6
	a''	1844.7	1845.1
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	-	2011.3
	a <sub>1</sub>	-	1884.2
	b <sub>1</sub>	1903.0	1901.3
	b <sub>2</sub>	1844.7	1845.1
S			1.32

**Çizelge 3.18** cis-Fe(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	v (hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2078.0	2075.6
	a'	-	1998.1
	a'	1960.7	1962.2
	a''	1974.3	1974.3
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	-	2083.2
	a'	-	1991.8
	a'	-	1941.8
	a''	1994.1	1994.1
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2064.0	2060.2
	a <sub>1</sub>	-	1980.8
	b <sub>1</sub>	1949.7	1949.7
	b <sub>2</sub>	1974.3	1974.3
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2078.5
	a <sub>1</sub>	-	1963.3
	b <sub>1</sub>	1994.1	1994.1
	b <sub>2</sub>	1930.6	1930.3
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2070.0	2069.7
	a	-	1992.2
	a	-	1963.1
	a	1942.0	1940.6
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2054.0	2051.4
	a'	1976.1	2079.0
	a'	-	1940.3
	a''	1949.7	1949.7
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2061.0	2063.7
	a'	1976.1	1973.8
	a'	1953.1	1953.3
	a''	1930.6	1930.3
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	-	2041.4
	a <sub>1</sub>	-	1954.5
	b <sub>1</sub>	1949.7	1949.7
	b <sub>2</sub>	1930.6	1930.3
S		-	1.62

**Çizelge 3.19** Bazı Cis-M(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)L<sub>2</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (gözlenen) cm <sup>-1</sup>	v (hesaplanan) cm <sup>-1</sup>
Cr(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2053.6	2053.2
	a'	1961.4	1960.6
	a'	1930.7	1927.6
	a''	1944.6	1943.7
Cr(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)H <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2060.9	2061.1
	a'	1956.2	1955.5
	a'	1912.4	1910.3
	a''	1958.9	1958.9
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(TMPA) C <sub>s</sub> (aks)	a'	2003.0	2002.8
	a'	1888.7	1889.7
	a'	1858.5	1856.7
	a''	1853.2	1853.0
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(TMPA) C <sub>s</sub> (ek)	a'	2008.0	2010.8
	a'	1881.9	1881.6
	a'	1825.9	1825.0
	a''	1885.8	1885.8
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Diphos) C <sub>s</sub> (aks)	a'	2010.0	2010.7
	a'	1928.3	1929.1
	a'	1889.1	1888.2
	a''	1904.0	1904.0
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Diphos) C <sub>s</sub> (ek)	a'	2017.3	2017.4
	a'	1923.7	1923.7
	a'	1873.5	1873.3
	a''	1917.1	1917.1
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2033.9	2033.4
	a'	1961.6	1962.5
	a'	1918.0	1916.2
	a''	1940.4	1940.4
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2038.6	2041.1
	a'	1958.8	1958.2
	a'	1909.5	1908.5
	a''	1945.2	1945.2
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2011.4	2010.8
	a'	1926.1	1927.4
	a'	1882.9	1883.0
	a''	1900.2	1900.2
Mo(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2020.8	2018.7
	a'	1921.2	1922.1
	a'	1869.3	1870.0
	a''	1911.2	1911.2

### 3.3 M(CO)<sub>5</sub>L ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> Tipi Moleküllerin Bantlarının Simetrik Etiketlenmesi

Bu çalışmada önerilen yöntemlerle M(CO)<sub>5</sub>, M(CO)<sub>5</sub>L ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin IR, R spektrumunda gözlenen C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesi için aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

1- En büyük frekansta gözlenen C-O gerilme bandının A<sub>1</sub><sup>1</sup> simetri türüne ait olduğu (45) kabul edilerek altı olası etiketleme yapılmıştır.

2- Söz konusu moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri, önerilen yaklaşımlarla altı olası etiketlemeye göre hesaplanmıştır.

3- Altı olası etiketlemeye göre hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri sözü edilen moleküllerin <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin seküler denklemlerinde yerine konularak C-O gerilme frekansları hesaplanmıştır.

4- İzotopomerlerin gözlenen frekanslarıyla hesaplanan frekansları arasındaki standart sapmayı minimum yapan kuvvet sabitlerinin geçerli kuvvet ve etkileşim sabitleri olduğu kabul edilmiştir. Bu geçerli kuvvet sabitlerinin hesaplandığı sıralamanın da doğru etiketleme olduğu kabul edilmiştir.

#### 3.3.1 M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L Tipi Moleküller

M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L tipi moleküllerin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi için Çizelge 3.20-3.21 de ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri, Çizelge 3.22-3.23 de ise bu kuvvet sabitleriyle hesaplanan izotopomer frekansları verilmiştir.

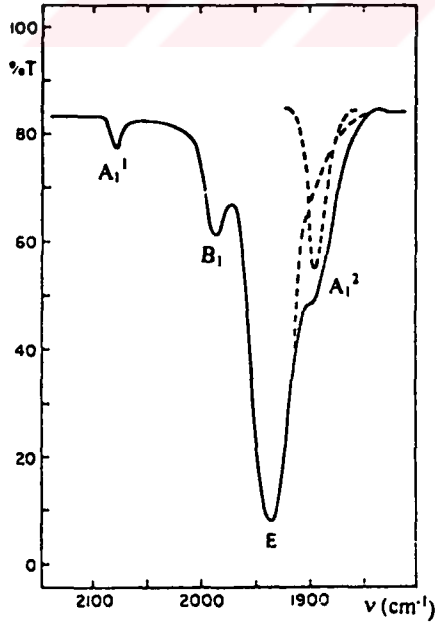
**Çizelge 3.20** Mo(CO)<sub>5</sub>N<sub>2</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi

Etiket No	$\nu_1 A_1^1$	$\nu_2 A_1^2$	$\nu_3 B_1$	$\nu_4 E$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c'$	$k_c$
1	2092.2	1964.4	2012.2	1978.2	16.0070	16.3109	0.5029	0.2290	0.4189
2	2092.2	1964.4	1978.2	2012.2	16.0070	16.4459	0.0899	0.3639	0.4189
3	2092.2	1978.2	1964.4	2012.2	16.1828	16.4019	0.0459	0.4298	0.3749
4	2092.2	1978.2	2012.2	1964.4	16.1828	16.2099	0.6218	0.2379	0.3749
5	2092.2	2012.2	1978.2	1964.4	16.6213	16.1003	0.5122	0.4023	0.2653
6	2092.2	2012.2	1964.4	1978.2	16.6213	16.1553	0.3474	0.4572	0.2653

**Çizelge 3.21** Cr(CO)<sub>5</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi

Etiket No	$\nu_1 A_1^1$	$\nu_2 A_1^2$	$\nu_3 B_1$	$\nu_4 E$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c'$	$k_c$
1	2087.8	1931.8	1998.7	1960.8	15.5817	16.0752	0.5442	0.2411	0.5066
2	2087.8	1931.8	1960.8	1998.7	15.5817	16.2268	0.0895	0.3926	0.5066
3	2087.8	1960.8	1931.8	1998.7	15.9465	16.1356	-0.0017	0.5294	0.4154
4	2087.8	1960.8	1998.7	1931.8	15.9465	15.8700	0.7950	0.2638	0.4154
5	2087.8	1998.7	1960.8	1931.8	16.4314	15.7488	0.6737	0.4457	0.2942
6	2087.8	1998.7	1931.8	1960.8	16.4314	15.8628	0.3317	0.5597	0.2942

Çizelge 22 ve 23 deki bulgulara göre C<sub>4v</sub> nokta grubundaki M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L tipi moleküllerin C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlenmesi  $\nu_1 A_1^1 > \nu_3 B_1 > \nu_4 E > \nu_2 A_1^2$  şeklindedir. Çünkü diğer etiketlemelerde hesaplanan ile gözlenen frekanslar arasındaki sapmalar oldukça yüksektir. Bu etiketleme hem <sup>13</sup>C-İzotopomer yöntemi hem de Cotton-Kraihanzel yöntemiyle uyum içindedir. M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki IR spektrumları şematik olarak Şekil 3.1 de verilmiştir.



**Şekil 3.1** M(CO)<sub>5</sub> ve M(CO)<sub>5</sub>L tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki şematik IR spektrumu

**Çizelge 3.22**  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{-n}({}^{13}\text{CO})_n\text{N}_2$  izotopomerlerinin altı olası etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları

Bileşik Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (göz)	Etiket No 1	Etiket No 2	Etiket No 3	Etiket No 4	Etiket No 5	Etiket No 6
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	-	2085.6	2085.0	2085.2	2085.2	2085.9	2085.9
	a <sub>1</sub>	-	1926.3	1927.2	1940.6	1940.6	1973.3	1973.2
	b <sub>1</sub>	-	2012.2	1978.2	1964.4	2012.2	1978.2	1964.4
	e	1978.2	1978.2	2012.2	2012.2	1964.4	1964.4	1978.2
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2085.0	2086.0	2085.7	2085.6	2085.3	2085.1	2085.2
	a'	-	2005.7	1997.6	1995.9	2004.8	2010.9	2010.9
	a'	1965.7	1966.2	1967.8	1976.4	1977.2	1974.5	1970.2
	a'	-	1944.8	1950.0	1944.2	1935.0	1932.0	1936.1
	a''	1978.2	1978.2	2012.2	2012.2	1964.4	1964.4	1978.2
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2075.4	2077.9	2078.6	2078.7	2077.1	2077.4	2077.7
	a'	1966.7	1967.8	1989.6	1992.3	1976.5	2008.7	2009.2
	a'	1948.1	1944.5	1955.1	1966.1	1936.2	1937.7	1950.5
	a''	2000.0	2000.8	2000.8	1998.5	1998.5	1972.31	1972.3
	a''	1944.8	1945.0	1945.1	1933.7	1933.7	1926.3	1926.3
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	2076.5	2079.2	2077.4	2077.1	2078.7	2077.7	2077.4
	a <sub>1</sub>	-	1989.6	1967.8	1976.5	1992.3	2009.2	2008.7
	a <sub>1</sub>	1959.8	1955.1	1944.4	1936.2	1966.1	1950.5	1937.7
	b <sub>1</sub>	1978.2	1978.2	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1978.1
	b <sub>2</sub>	1933.8	1934.1	2012.2	2012.2	1944.4	1964.4	1934.1
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2081.7	2078.2	2078.0	2078.0	2077.6	2077.8	2077.9
	a'	-	2005.5	1997.1	1994.6	2004.4	1975.0	1973.6
	a'	1949.4	1950.5	1958.0	1949.0	1944.2	1972.7	1969.8
	a'	1922.2	1924.1	1924.6	1935.9	1931.5	1931.7	1935.8
	a''	1978.2	1978.2	2012.2	2012.2	1964.4	1964.4	1978.2
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2065.4	2069.6	2069.5	2069.5	2069.0	2069.4	2069.5
	a'	-	1986.9	1994.1	1994.7	1987.0	2005.4	2005.6
	a'	1959.8	1956.1	1954.2	1965.9	1966.1	1954.5	1958.3
	a'	1947.0	1944.7	1939.2	1927.0	1934.8	1928.0	1923.9
	a''	1933.8	1934.1	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1934.1
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2070.6	2069.3	2070.3	2070.0	2068.4	2068.7	2069.1
	a'	1953.5	1954.6	1985.4	1985.6	1946.7	1972.7	1973.7
	a'	1921.5	1922.0	1923.2	1936.4	1930.2	1937.2	1949.4
	a''	2000.0	2000.8	2000.8	1998.5	1998.5	1972.3	1972.3
	a''	1944.8	1945.0	1945.1	1933.7	1933.7	1926.3	1926.3
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a <sub>1</sub>	2072.6	2070.9	2068.7	2068.3	2070.4	2069.1	2068.7
	a <sub>1</sub>	-	1985.4	1954.6	1946.7	1985.6	1973.7	1972.7
	a <sub>1</sub>	-	1923.2	1922.1	1930.2	1936.4	1949.4	1937.2
	b <sub>1</sub>	1933.8	1934.1	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1934.1
	b <sub>2</sub>	1978.2	1978.2	2012.2	2012.5	1964.4	1964.4	1978.2
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	2052.5	2058.6	2058.1	2058.6	2058.6	2060.7	2060.7
	a <sub>1</sub>	1959.3	1952.5	1952.4	1965.7	1965.7	1997.4	1997.4
	b <sub>1</sub>	-	1967.3	1934.1	1920.6	1967.3	1934.1	1920.6
	e	1933.8	1934.1	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1934.1
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2063.4	2059.7	2059.8	2059.7	2058.9	2058.4	2058.5
	a'	-	1984.0	1991.0	1990.4	1982.3	1972.7	1973.5
	a'	-	1947.9	1940.2	1936.1	1940.0	1953.0	1956.2
	a'	1921.5	1921.3	1921.5	1926.3	1931.0	1928.0	1923.9
	a''	1933.8	1934.1	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1934.1
$\text{M}({}^{13}\text{CO})_5\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a <sub>1</sub>	2045.5	2046.1	2045.6	2045.6	2045.6	2045.6	2045.6
	a <sub>1</sub>	1920.6	1920.6	1920.6	1934.1	1934.1	1967.3	1967.3
	b <sub>1</sub>	-	1967.3	1931.1	1920.6	1967.3	1934.1	1920.6
	e	1933.8	1934.1	1967.4	1967.4	1920.6	1920.6	1934.1
S		-	2.164	22.2	23.3	13.9	20.4	16.7

**Çizelge 3.23**  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-n}({}^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin altı olası etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları

Bileşik Nokta Grubu	Simetri Türü	$\nu$ (göz)	Etiket No 1	Etiket No 2	Etiket No 3	Etiket No 4	Etiket No 5	Etiket No 6
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a1	-	2080.3	2080.2	2080.6	2080.6	2081.3	2081.3
	a1	-	1895.6	1895.61	1923.7	1923.7	1960.2	1960.2
	b1	-	1998.7	960.8	1931.8	1998.7	1960.8	1931.8
	e	1960.8	1960.8	1998.7	1998.7	1931.8	1931.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_4({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2079.5	2080.8	2081.0	2081.0	2080.6	2080.4	2080.5
	a'	1992.0	1991.2	1983.2	1980.8	1990.4	1997.2	1997.3
	a'	1938.1	1939.5	1944.9	1958.0	1959.3	1954.8	1947.1
	a'	1926.0	1922.4	1925.3	1914.8	1904.6	1902.6	1909.9
	a''	1960.8	1960.8	1998.7	1998.7	1931.8	1931.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2069.9	2072.6	2073.8	2073.9	2072.2	2072.5	2073.0
	a'	1941.3	1943.2	1974.9	1978.1	1958.2	1994.8	1995.6
	a'	1924.8	1919.7	1924.5	1950.1	1905.5	1906.4	1933.8
	a''	1986.5	1986.6	1986.6	1983.0	1983.0	1950.6	1950.6
	a''	1929.6	1928.7	1928.7	1903.7	1903.7	1898.6	1898.6
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a1	-	2073.7	2072.6	2072.2	2073.8	2073.0	2072.5
	a1	-	1974.8	1943.3	1958.2	1978.1	1995.6	1994.8
	a1	-	1924.4	1919.7	1905.5	1950.1	1933.8	1906.4
	b1	1960.8	1960.8	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
	b2	1918.3	1917.1	1998.7	1998.7	1931.8	1931.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2075.2	2072.8	2073.1	2073.2	2072.8	2073.0	2073.1
	a'	1992.0	1991.8	1982.7	1979.3	1990.0	1960.3	1960.3
	a'	-	1933.8	1941.5	1925.0	1924.3	1954.4	1946.8
	a'	-	1892.9	1893.2	1912.9	1903.6	1902.5	1909.8
	a''	1960.8	1960.8	1998.7	1998.7	1931.8	1931.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2059.3	2064.0	2064.4	2064.5	2063.9	2064.4	2064.5
	a'	1970.6	1971.8	1979.6	1980.1	1971.2	1991.6	1991.9
	a'	1933.6	1933.5	1926.1	1949.5	1950.0	1933.4	1939.9
	a'	-	1920.1	1919.5	1895.9	1904.5	1900.9	1894.0
	a''	1918.3	1917.1	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2064.8	2063.8	2065.3	2065.4	2063.2	2063.5	2064.2
	a'	1936.8	1937.1	1972.4	1972.8	1924.8	1959.0	1960.3
	a'	-	1890.9	1891.6	1919.5	1903.5	1906.2	1932.9
	a''	1986.5	1986.6	1986.6	1983.0	1983.0	1950.6	1950.6
	a''	1929.6	1928.7	1928.7	1903.7	1903.7	1898.6	1898.6
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{2v}$	a1	-	2065.3	2063.8	2063.3	2065.4	2064.2	2063.5
	a1	-	1972.4	1937.1	1924.8	1972.8	1960.3	1959.0
	a1	-	1891.6	1890.9	1903.5	1919.5	1932.9	1906.2
	b1	1960.8	1960.8	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
	b2	1918.3	1917.1	1998.7	1998.7	1931.8	1931.8	1960.8
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a1	-	2053.0	2053.0	2053.8	2053.8	2055.6	2055.6
	a1	-	1920.7	1920.7	1948.8	1948.9	1984.7	1984.7
	b1	-	1954.1	1917.1	1888.7	1954.2	1917.1	1888.7
	e	1918.3	1917.1	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_s$	a'	2054.1	2054.2	2054.8	2054.6	2053.8	2053.4	2053.6
	a'	1969.5	1970.2	1977.8	1976.7	1967.9	1958.3	1959.2
	a'	1932.2	1931.4	1923.4	1918.7	1920.1	1932.7	1938.6
	a'	1889.9	1889.8	1889.9	1895.7	1903.6	1900.8	1894.0
	a''	1918.3	1917.1	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
$\text{M}({}^{13}\text{CO})_5\text{L}$ $\text{C}_{4v}$	a1	-	2041.2	2041.2	2041.2	2041.2	2041.3	2041.3
	a1	-	1888.7	1888.7	1917.1	1917.1	1954.1	1954.1
	b1	-	1954.1	1917.1	1888.7	1954.1	1917.1	1888.7
	e	1918.3	1917.1	1954.1	1954.1	1888.7	1888.7	1917.1
S		-	1.633	27.7	29.5	24.9	28.4	23.1

### 3.3.2 cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> Tipi Moleküller

cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi için Çizelge 3.24-3.25 de (3.4-3.9) eşitlikleriyle hesaplanan kuvvet sabitleri, Çizelge 3.26-3.27 de ise bu kuvvet sabitleriyle hesaplanan izotopomer frekansları verilmiştir.

**Çizelge 3.24 cis-Cr(CO)<sub>4</sub>NBD bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi**

Etiket No	$\nu_1 A_1^1$	$\nu_2 A_1^2$	$\nu_3 B_1$	$\nu_4 B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c'$	$k_c$
1	2030.2	1955.7	1944.2	1913.2	15.2874	15.7904	0.5212	0.5013	0.2699
2	2030.2	1955.7	1913.2	1944.2	15.5290	15.5489	0.7627	0.2598	0.2699
3	2030.2	1944.2	1955.7	1913.2	15.2224	15.8554	0.4051	0.4362	0.3107
4	2030.2	1944.2	1913.2	1955.7	15.5545	15.5233	0.7372	0.1041	0.3107
5	2030.2	1913.2	1944.2	1955.7	15.3811	15.6967	0.4275	-0.069	0.4193
6	2030.2	1913.2	1955.7	1944.2	15.2905	15.7873	0.3369	0.0213	0.4193

**Çizelge 3.25 cis-Mo(CO)<sub>4</sub> bileşiğinin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesi**

Etiket No	$\nu_1 A_1^1$	$\nu_2 A_1^2$	$\nu_3 B_1$	$\nu_4 B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c'$	$k_c$
1	2057.2	1927.2	1944.2	1887.2	14.9903	15.8913	0.6143	0.6032	0.4708
2	2057.2	1927.2	1887.2	1944.7	15.4353	15.4463	1.0593	0.1582	0.4708
3	2057.2	1944.7	1927.2	1887.2	15.0885	15.7931	0.7897	0.7015	0.4092
4	2057.2	1944.7	1887.2	1927.2	15.3967	15.4849	1.0979	0.3933	0.4092
5	2057.2	1887.2	1944.7	1927.2	15.0772	15.8044	0.5273	0.0738	0.6094
6	2057.2	1887.2	1927.2	1944.7	15.2140	15.6675	0.6642	-0.063	0.6094

C<sub>2v</sub> nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub> ve cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bantlarının etiketlenmesinde literatürde iki farklı etiketleme vardır. Bunlardan birisi  $\nu_1 A_1^1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_3 B_1 > \nu_4 B_2$  etiketlemesi, diğeri ise  $\nu_1 A_1^1 > \nu_3 B_1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_4 B_2$  etiketlemesidir (37,64). Cotton ve Kraihanzel bu iki farklı etiketlemeyi L nin  $\pi$  bağı yapabilme gücüne göre açıklamaktadırlar. Eğer CO grubuna trans konumdaki ligant kuvvetli  $\pi$  bağı oluşturuyorsa birinci etiketleme, zayıf  $\pi$  bağı oluşturuyorsa ikinci etiketlemenin doğru olduğunu belirtmektedirler.

**Çizelge 3.26** cis-Cr(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>(NBD) izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (göz)	Etiket No 1	Etiket No 2	Etiket No 3	Etiket No 4	Etiket No 5	Etiket No 6
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2019.1	2018.5	2017.7	2018.8	2017.6	2018.2	2018.6
	a'	-	1953.7	1951.2	1947.5	1940.4	1927.2	1935.8
	a'	-	1913.8	1886.5	1919.6	1885.9	1898.3	1900.6
	a''	1913.2	1913.2	1944.2	1913.2	1955.7	1955.7	1944.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2026.0	2025.7	2025.9	2025.6	2025.9	2025.8	2025.6
	a'	-	1945.8	1951.6	1935.9	1949.8	1941.0	1931.9
	a'	1884.9	1884.3	1908.9	1882.9	1910.6	1888.9	1886.7
	a''	1944.2	1944.2	1913.2	1955.7	1913.2	1944.2	1955.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	1998.7	2004.3	2004.3	2003.3	2003.3	2001.6	2001.6
	a <sub>1</sub>	-	1936.8	1936.8	1926.4	1926.4	1897.3	1897.3
	b <sub>1</sub>	1901.0	1900.9	1870.6	1912.1	1970.6	1900.9	1912.1
	b <sub>2</sub>	1913.2	1913.2	1944.2	1913.2	1955.7	1955.7	1944.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2021.5	2021.6	2021.1	2021.1	2020.3	2020.3
	a <sub>1</sub>	-	1920.3	1920.3	1909.4	1909.4	1879.7	1879.7
	b <sub>1</sub>	1944.2	1944.2	1913.2	1955.7	1913.2	1944.2	1955.7
	b <sub>2</sub>	1871.3	1870.6	1900.9	1970.6	1912.1	1912.1	1900.9
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2012.1	2012.6	2012.0	2013.2	2012.2	2013.2	2013.5
	a	-	1945.5	1948.8	1941.6	1947.6	1941.2	1937.7
	a	-	1913.8	1909.0	1918.9	1910.8	1919.2	1923.3
	a	-	1883.9	1886.0	1882.3	1885.2	1882.2	1881.3
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	-	1994.9	1995.9	1994.6	1996.0	1995.3	1994.8
	a'	-	1932.3	1939.3	1923.1	1940.9	1936.4	1926.7
	a'	-	1883.8	1906.5	1881.9	1904.7	1879.4	1878.2
	a''	-	1900.9	1870.6	1912.1	1870.6	1900.9	1912.1
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2008.0	2007.2	2005.9	2007.7	2005.7	2006.6	2007.3
	a'	1923.4	1926.4	1919.7	1931.8	1909.9	1920.1	1930.3
	a'	-	1908.4	1885.8	1902.6	1884.4	1873.7	1874.1
	a''	1871.3	1870.6	1900.9	1970.6	1912.1	1912.1	1900.9
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	1984.5	1984.9	1984.9	1984.9	1884.9	1984.9	1984.9
	a <sub>1</sub>	-	1912.1	1912.1	1900.8	1900.8	1870.6	1870.6
	b <sub>1</sub>	1901.0	1900.9	1870.6	1912.1	1870.6	1900.9	1912.1
	b <sub>2</sub>	1871.3	1870.6	1900.9	1870.6	1912.1	1912.1	1900.9
S		-	1.60	22.9	6.0	31.8	22.9	17.4

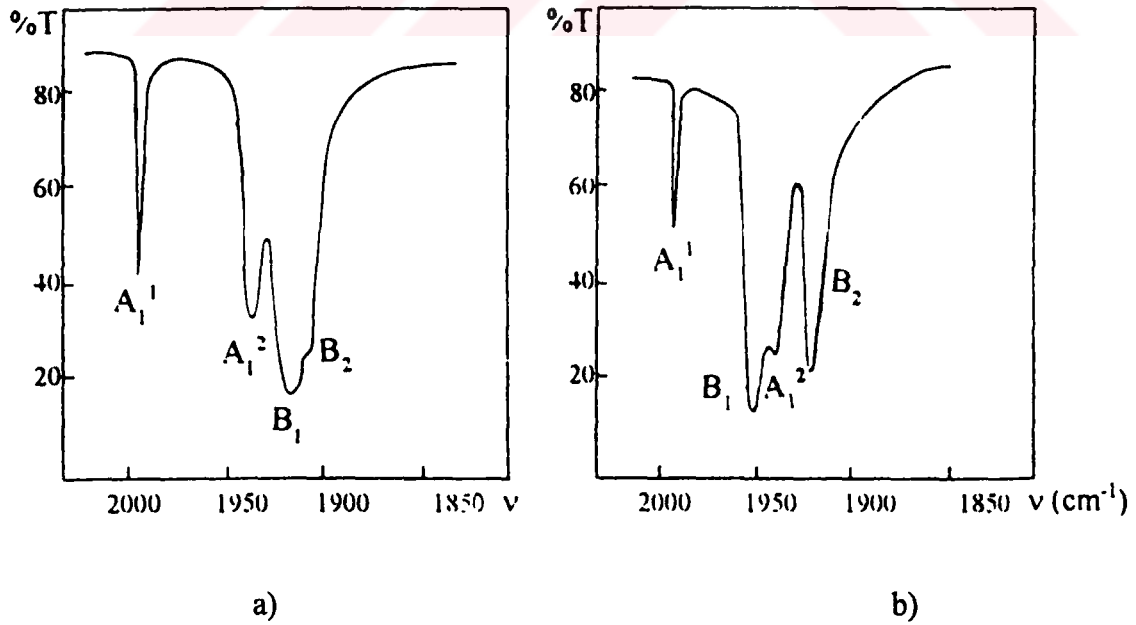
**Çizelge 3.27** cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin altı etiketlemeye göre hesaplanmış C-O gerilme frekansları

Bileşik Simetri Nokta Grubu	Simetri Türü	v (göz)	Etiket No 1	Etiket No 2	Etiket No 3	Etiket No 4	Etiket No 5	Etiket No 6
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (aks)	a'	2042.7	2044.2	2043.3	2044.0	2043.4	2044.1	2043.7
	a'	1933.0	1933.2	1923.0	1942.0	1939.8	1923.8	1908.7
	a'	1909.9	1907.5	1861.6	1899.0	1862.2	1877.1	1875.2
	a''	1887.2	1887.2	1944.7	1887.2	1927.2	1927.2	1944.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	a'	2052.2	2052.0	2052.3	2052.1	2052.3	2052.1	2052.2
	a'	1917.7	1917.8	1936.4	1933.6	1939.1	1913.2	1928.2
	a'	-	1958.8	1896.8	1860.3	1894.2	1863.3	1865.4
	a''	1944.7	1944.7	1887.2	1927.2	1887.2	1944.7	1927.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (aks)	a <sub>1</sub>	2024.7	2027.8	2027.8	2028.5	2028.5	2026.8	2026.8
	a <sub>1</sub>	-	1911.5	1911.5	1928.3	1928.3	1872.8	1872.8
	b <sub>1</sub>	1930.0	1901.4	1845.1	1884.2	1845.1	1901.4	1884.2
	b <sub>2</sub>	1887.2	1887.2	1944.7	1887.2	1927.2	1927.2	1944.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	a <sub>1</sub>	-	2046.9	2046.9	2047.3	2047.3	2046.3	2046.3
	a <sub>1</sub>	-	1893.7	1893.7	1910.6	1910.6	1854.9	1854.9
	b <sub>1</sub>	1944.7	1944.7	1887.2	1927.2	1887.2	1944.7	1927.2
	b <sub>2</sub>	1844.7	1845.1	1901.4	1845.1	1884.2	1884.2	1901.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (aks-ek)	a	2037.5	2038.2	2037.5	2037.7	2037.4	2038.4	2038.2
	a	1927.9	1928.1	1934.5	1932.6	1935.8	1924.2	1928.2
	a	1906.6	1904.5	1896.0	1898.7	1894.1	1909.1	1904.4
	a	1857.6	1858.4	1861.1	1860.1	1861.9	1857.5	1858.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	a'	2017.3	2019.8	2020.5	2020.0	2020.4	2019.9	2020.2
	a'	1907.8	1905.8	1930.4	1920.9	1927.9	1910.1	1925.7
	a'	-	1858.0	1889.6	1860.0	1892.1	1853.8	1855.1
	a''	1903.0	1901.4	1845.1	1884.2	1845.1	1901.4	1884.2
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-aks)	a'	2032.4	2032.1	2030.8	2031.7	2030.9	2031.9	2031.4
	a'	1922.5	1922.5	1892.9	1914.6	1908.7	1921.0	1904.6
	a'	-	1886.6	1860.5	1894.7	1861.8	1849.0	1848.6
	a''	1844.7	1945.1	1901.4	1845.1	1884.2	1884.2	1901.4
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	a <sub>1</sub>	-	2011.3	2011.3	2011.3	2011.3	2011.3	2011.3
	a <sub>1</sub>	-	1884.2	1884.2	1901.3	1901.3	1845.1	1845.1
	b <sub>1</sub>	1903.0	1901.3	1845.1	1884.2	1845.1	1901.4	1884.2
	b <sub>2</sub>	1844.7	1845.1	1901.3	1845.1	1884.2	1884.2	1901.4
S			1.32	38.7	10.2	33.4	13.6	29.2

Bu çalışmada yukarıdaki iki farklı etiketlemeye örnek teşkil ettiği için cis-Cr(CO)<sub>4</sub>(NBD) ve cis-Mo(CO)<sub>4</sub> komplekslerinin bantlarının etiketlemesi yapılmıştır. cis-Cr(CO)<sub>4</sub>(NBD) kompleksinin <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları 1 nolu etiketlemede en düşük standart sapmayla hesaplandığından bantlarının etiketlenmesinin  $\nu_1 A_1^1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_3 B_1 > \nu_4 B_2$  şeklinde olduğu önerilmiştir. Bu kompleksin 3 nolu etiketlemedeki standart sapma değeri (6.0) büyük ise de, diğer etiketlemelerin standart sapmasından oldukça farklı olması, zayıf  $\pi$  bağı oluşturan ligantlar için doğru etiketleme olacağı sinyallerini vermektedir.

Zayıf  $\pi$  bağı yapan cis-Mo(CO)<sub>4</sub> kompleksinin bantlarının etiketlemesi için Çizelge 3.19 ve 3.21 hazırlanmıştır. Çizelge 3.21 e göre standart sapmanın en düşük olduğu 1 nolu  $\nu_1 A_1^1 > \nu_3 B_1 > \nu_2 A_1^2 > \nu_4 B_2$  etiketlemesi önerilmiştir. Bu sonuçlar önerilen yöntemlerin, C-O gerilme bantlarının simetrik etiketlemesi için de kullanılabilceği göstermektedir.

Cis-M(CO)<sub>4</sub> ve Cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki şematik IR spektrumları bantlar etiketlenmiş olarak Şekil 3.2 de verilmiştir



Şekil 3.2 a) kuvvetli  $\pi$  bağı b) zayıf  $\pi$  bağı yapan cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin C-O gerilme bölgesindeki şematik IR spektrumları

#### 4 SONUÇLAR

1-  $C_{4v}$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_5$  ve  $M(CO)_5L$  tipi moleküller için etkileşim sabitleri toplamının maksimum değeri (ESTMD) yöntemi kullanılarak, sözü edilen moleküllerin kuvvet sabitlerini gözlenen C-O gerilme frekanslarından doğrudan hesaplama olanağı sağlayan bağıntılar türetilmiştir.

2-  $C_{2v}$  simetri nokta grubundaki  $cis-M(CO)_4$  ve  $cis-M(CO)_4L_2$  tipi moleküller için beşinci bir denklem olarak önerilen

$$k_c = \frac{0.90}{4\mu} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

bağıntısı kullanılarak, kuvvet sabitleri gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmıştır.

3- Hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak gerek  $C_{4v}$  gerekse  $C_{2v}$  simetri nokta grubundaki moleküllerin izotopik spektrumlarının çözümlenebileceği gösterilmiştir.

4- Önerilen yöntemlerin, CO-ayırımı kuvvet alanları yönteminde temel işlemlerden biri olan simetrik etiketleme için de kullanılabilirliği gösterilmiştir.

**5 KAYNAKLAR**

1. N.K. Tunalı, S. Özkar, 1993, Anorganik Kimya G. Ü. Yay., 185, Ankara.
2. J. E. Huhey, 1978, İnorganic Chemistry, Sec. Ed., New York.
3. K.F. Purcel, J.C. Kotz, 1977, İnorganic Chemistry, Hong Kong.
4. F. A. Cotton, 1966, Inorg. Chem., 5, 1083.
5. H. Haas, R.K. Sheline, 1967, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 693.
6. E. A. C. Lucken, K. Noack, 1967, J Chem. Soc. A., 148.
7. P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, 1977, Organic Synthesis via Metal Carbonyls, New York.
8. B.C. Gates, J. R. Katler, 1977, Chemistry of Catalytic Process, New York.
9. G. E. Coates, M. L. H. Green, et al., 1968, Principles of Organometallic Chem., 224, London.
10. A. Aqupiou, M. Mc. Nelis, 1975, J. Organometallic Chem., 99, 47.
11. F. E. Paulik, J. F. Roth, 1968, Chem. Commun., 1578.
12. D. Forster, 1976, J. Am. Chem. Soc., 98, 846.
13. P. Krausz, F. Garnier, J. E. Dubois, 1976, J. Organometallic Chem, 108, 197.
14. P.S. Braterman, 1975, Metal Carbonyl Spectra, Ac. Press, London, New York.
15. P. S. Braterman, 1972, Structure and Bonding, 10, 57.
16. F. Basolo, R.G. Pearson, 1977, Mechanism of Inorg. React., New York.
17. I. W. Stolz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, 1963, Inorg. Chem., 2, 1264.
18. R. J. Clarck, 1964, Inorg. Chem., 3, 1395.
19. M. Orchin, H. H. Jaffe, 1971, Symmetry Orbitals and Spectra, New York.
20. D. C. Harris, M. D. Bertolucci, 1978, Symmetry and Spectroscopy, New York.
21. J. G. Bullit, F. A. Cotton, T. J. Marks, 1972, Inorg. Chem., 11, 671.
22. R. B. King, 1966, Inorg. Chem., 5, 2227.
23. F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, 1956, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 141.
24. N. Filitcrof, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, 1964, Inorg. Chem., 3, 1123.
25. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, 1975, Molecular Vibrations.
26. M. Bigorgne, R. Poilblanc, 1962, Bull. Soc. Chim. France, 1301.
27. F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, 1962, J. Am. Chem. Soc., 84, 4432.

28. P. W. Jolly, F. G. A. Stone, 1965, *J. Chem. Soc.*, 5259.
29. W. F. Edgell, G. Gallup, 1956, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4185.
30. R. A. Friedel, S. L. Shufler, H. W. Sternberg, 1955, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3951.
31. F. A. Cotton, R. V. Parish, 1960, *J. Chem. Soc.*, 1440.
32. A. A. Hock, O. S. Mills, 1961, *Advan. Chem. Coord. Compds.*, 6<sup>th</sup> I.C. C. C., Detroit, P. 640, MacMillan, 1961, New York.
33. A. Reckziegel, M. B. Gorgne, 1965, *J. Organometal. Chem.*, (Amsterdam) 3, 341.
34. M. A. El-Sayed, H. D. Kaesz, 1963, *Inorg. Chem.*, 158.
35. M. A. El-Sayed, H. D. Kaesz, 1962, *J. Mol. Spectry.*, 9, 310.
36. L. E. Orgell, 1964, *Inorg. Chem.*, 3, 303.
37. C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, 1963, *Inorg. Chem.*, 2, 533.
38. H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson, C. M. Simith, 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2844.
39. M. F. Gregory, M. Poliakoff, J. J. Turner, 1985, *J. Mol. Struct.*, 127, 247.
40. L. E. Orgel, 1962, *Inorg. Chem.*, 1, 25.
41. M. Poliakoff, J. J. Turner, 1974, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2276.
42. H. Haas, R. K. Sheline, 1967, *The Journal of Chem. Physics*, 48, 8, 2996.
43. J. Dalton, I. Paul, F. G. A. Stone, 1968, *J. Chem. Soc. (A)*, P. 212.
44. F. T. Delbeke, E. G. Claeys, G. P. van der kellen, R. M. de Caluwe, 1970, *J. Organometal. Chem.*, 23, 497.
45. L. M. Haines, M. H.B. Stiddard, 1969, *Adv. Inog. Chem. Rdiochem.*, 12, 53.
46. R. T. Jernigan, R. A. Brown, G. R. Dobson, 1972, *J. Coord. Chem.*, 2, 47.
47. J. A. Timney, 1979, *Inorg. Chem.*, 18, 9, 2502.
48. J. A. Timney, 1992, *Spectrochimica Acta*, 48A, 8, 1189.
49. C. Kaya, 1994, *Spectrochimica Acta*, 50A, 6, 1101.
50. C. Kaya, 1996, *Spectrochimica Acta*, 52A, 615.
51. R. N. Perutz, 1975, J. J. Turner, *Inorg. Chem.*, 14, 2:
52. S. P. Church, M. Poliakoff, J.A. Timney, J. J. Turner, 1981, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7515.

53. J. K. Burdett, A. J. Downs, G. P. Gaskill, M. A. Graham, J. J. Turner, R. F. Turner, 1978, *Inorg. Chem.*, 17, 3, 523.
54. P. S. Braterman, R. W. Harrill, H. D. Kaesz, 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2851.
55. F. A. Cotton, A. Musca, G. Yagupsky, *Inorg. Ckhem.*, 6, 1357, 1967.
56. I. S. Buttler, A. G. Rodriquez, K. R. Plowman, C. F. Shaw, 1976, *Inorg. Chem.*, 15, 11, 2602.
57. D. J. Darensbourg, M. A. Murphy, 1978, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 463.
58. R. K. Upmacis, M. Poliakoff, J. J. Turner, 1986, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3645.
59. D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, M. A. Murphy, 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, 993, 896.
60. M. Poliakoff, J. J. Turner, 1974, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2276.
61. D. J. Darensbourg, A. Salzer, 1978, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4119.
62. I. S. Buttler, 1969, *J. Organometallic Chem.*, 18, 145.
63. R. N. Perutz, J. J. Turner, 1975, *J. Am. Chem. Soc.*, 17, 97, 4800.
64. B. J. Brisdon, G. F. Griffin, 1977, *J. Mol. Struct.*, 41, 99.

## ÖZGEÇMİŞ

1966 da Tokat'ın Niksar ilçesi Günebakan köyünde doğdum. 1978 de Günebakan Köyü İlkokulunu, 1985 de Niksar İmam-Hatip Lisesini bitirdim. 1989 da Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinden mezun oldum.

1990 da Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladım. 1991 de Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladım. 1993 de "Fotokimyasal Metatez ile Polimerlerin Degradasyonu" konulu yüksek lisans tezini bitirdim. 1994 de aynı enstitüde doktora programına kayıt yaptırđım. Halen Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve üç çocuk babasıyım.

**Duran Karakaş**