

C<sub>s</sub> SİMETRİSİNDEKİ TRİKARBONİL KOMPLEKSLERİNİN SEKÜLER  
DENKLEMLERİNİN ÇÖZÜMÜ İÇİN YENİ YAKLAŞIMLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE CO-GERİLME BÖLGESİNDEKİ İNFRARED  
SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

Elvan ÜSTÜN  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2009

C<sub>s</sub> SİMETRİSİNDEKİ TRİKARBONİL KOMPLEKSLERİNİN SEKÜLER  
DENKLEMLERİNİN ÇÖZÜMÜ İÇİN YENİ YAKLAŞIMLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE CO-GERİLME BÖLGESİNDEKİ İNFRARED  
SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

Elvan ÜSTÜN  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman  
Cemal KAYA

Bölümü, Ünvanı  
Kimya, Prof. Dr.

İmzası

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

Başkan: Prof. Dr. Cemal KAYA  
Üye : Prof. Dr. Refik ÖZKAN  
Üye : Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR  
Üye : Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ  
Üye : Prof. Dr. Hülya YEKELER

### **ONAY**

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

01/06/2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü  
Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihli C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'nce hazırlanan ve yayınlanan "Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu" adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## İÇİNDEKİLER

<b>1.GİRİŞ</b> .....	1
<b>1.1. Metal Karboniller</b> .....	1
<b>1.2. Metal Karbonil Komplekslerinde Bağlanma</b> .....	3
<b>1.3. Metal Karbonil Komplekslerinin Sentezi</b> .....	8
<b>1.4. İnfrared Spektroskopisi ve Metal Karboniller İçin Önemi</b> .....	10
<b>1.5. Simetri Elemanları, İşlemleri ve Nokta Grupları</b> .....	15
<b>1.6. Karakter Tabloları, İnfrared ve Raman Aktiflik</b> .....	17
<b>1.7. Karbonil Gerilme Bandlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi</b> ...	19
<b>1.8. CO-Ayrımlı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin</b> <b>Türetilmesi</b> .....	23
<b>1.9. C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi</b> .....	30
<b>1.9.1. Cotton-Kraihanzel Yöntemi</b> .....	30
<b>1.9.2. Timney Yöntemi</b> .....	32
<b>1.9.3. ESTMD Yöntemi</b> .....	34
<b>1.9.4. Analitik Yaklaşım-1</b> .....	35
<b>1.9.5. Analitik Yaklaşım-2</b> .....	36
<b>1.9.6. <sup>13</sup>C-İzotopomer Yöntemi</b> .....	37
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	39
<b>2.1. Analitik Yaklaşım-1</b> .....	42
<b>2.2. Analitik Yaklaşım-2</b> .....	47
<b>2.3. ESTMD Yöntemi</b> .....	52
<b>3. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	58
<b>4. SONUÇLAR</b> .....	81
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	82
<b>6. ÖZGEÇMİŞ</b> .....	89

**ÖZET****Doktora Tezi****C<sub>s</sub> SİMETRİSİNDEKİ TRİKARBONİL KOMPLEKSLERİNİN SEKÜLER  
DENKLEMLERİNİN ÇÖZÜMÜ İÇİN YENİ YAKLAŞIMLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ VE CO-GERİLME BÖLGESİNDEKİ IR  
SPEKTRUMLARININ ANALİZİ****Elvan ÜSTÜN****Cumhuriyet Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Cemal KAYA**

Metal karboniller ve türevleri, yükseltgenme ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlı olup yapılarındaki karbonil gruplarının değişik ligandlarla yer değiştirebilmeleri nedeniyle organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi ve çok sayıda organik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Söz konusu tepkimelerin özellikle mekanizmalarının açıklanmasında metal karbonil yapılarının aydınlatılması önemli ipuçları vermektedir.

Titreşimsel veriler ve karbonil ayrımlı kuvvet alanları yöntemi ile metal karbonil komplekslerinin geometrik yapıları ve stereokimyası başarılı bir şekilde açıklanabilmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında iki önemli problemle karşılaşmaktadır. Bunlardan ilki karbonil gerilme bandlarının simetrik etiketlenmesi, diğeri ise bazı sistemler için bilinmeyen sayısı denklem sayısından fazla olan seküler denklemler olmasıdır.

$C_s$  simetrisindeki trikarbonil komplekslerinin kuvvet sabitlerinin tespiti için daha önce farklı tipteki moleküller için geliştirilen Analitik-1a, Analitik-1b, Analitik-2a, Analitik-2b ve ESTMD yöntemleri çalışılan tipteki moleküllere uygulandı. Bu yolla uygun yöntem karar verildi.  $M(CO)_3$  tipi moleküller için ESTMD trigonal bipiramit ve oktahedral moleküller için Analitik-2a yönteminin uygun olduğu görüldü. Bu yöntemlerin doğruluğu  $^{13}C$ -izotopomer yöntemi kullanılarak denendi. Sonuçların standart sapmalara göre değerlendirilmesi yöntemlerin uygulanabilir olduğunu gösterdi. Ayrıca bu yöntemler kullanılarak etiketleme yapıldı ve uygun etiketleme olarak  $a^{(1)}\rangle a^{(2)}\rangle a$ " bulundu.

Çalışmada daha önce kuvvet sabitleri hesaplanmamış  $C_s$  simetrisindeki oktahedral ve trigonal bipiramit pek çok trikarbonil kompleksi için kuvvet sabitleri hesaplandı.

**Anahtar kelimeler:** Metal karboniller, İnfrared, Kuvvet sabitleri, CO-ayrımli kuvvet alanları yöntemi

**SUMMARY**

PhD. Thesis

**A NEW APPROACH TO SOLVING THE SECULAR EQUATIONS AND  
TO ANALYSING THE CO-STRETCHING REGION IR SPECTRUM OF  
TRICARBONYL COMPLEXES WITH C<sub>s</sub> SYMMETRY****Elvan ÜSTÜN****Cumhuriyet University****Graduate School of Natural and Applied Science****Chemistry Department****Supervisor : Prof. Dr. Cemal KAYA**

Metal carbonyls and derivatives, which are rather against to reduction and thermal decomposition, were used as an initial substance in synthesis of organometallic compounds and as a catalyst in great number of organic reaction, since the carbonyl groups can be substituted with different ligands. Interpretation of the metal carbonyl structure gives important clues to clarifying the mechanism the reaction questioned.

Geometrical structure and the stereochemistry of metal carbonyl complexes can be explained successfully by CO-factored force fields method and vibrational data. When the method is applied to metal carbonyls, two important problems are encountered. The first is the determination of the symmetry species of the observed CO-stretching bands. The second is that the number of the observed CO stretching frequencies is less than the number of unknown (the number of force constants)



For the determination of the force constants of the tricarbonyl complexes with  $C_s$  symmetry, the approaches of the Analytical-1a, Analytical-1b, Analytical-2a, Analytical-2b and ESMTD methods which were developed for different molecules were used. It was found that, the ESTMD method for  $M(CO)_3$  molecules and the Analytical-2a method for trigonal bipyramidal and octahedral molecules are applicable. The  $^{13}C$ -isotopomer method was used to confirm the validity of the ESTMD and Analytical-2a methods. It was seen the standard deviation that the methods could be use for the determination of the force constants. However, the frequency assignment was done with the methods and the  $a^{(1)}\rangle a^{(2)}\rangle a''$  was found as correct assignment.

Furthermore, the force constants for a lot of octahedral and trigonal bipyramidal complexes with  $C_s$  symmetry were calculated.

**Keywords:** Metal carbonyls, infrared, force constants, CO-factored force fields

## TEŞEKKÜR

Konu seçiminden sonuçlanmasına kadarki aşamalardaki yardımları için danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Cemal KAYA**' ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalar süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR**, Sayın **Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ** ve Sayın **Yrd. Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ**'a, tezin sonuçlanmasındaki katkıları dolayısıyla Sayın **Prof. Dr. Refik ÖZKAN** ve Sayın **Prof. Dr. Hülya YEKELER**'e, destekleri dolayısıyla Sayın **Arş. Gör. Neslihan ŞAHİN**, Sayın **Arş. Gör. Serap ŞAHİN BAŞAK** ve Sayın **Arş. Gör. Goncagül SERDAROĞLU**'na ve Kimya Bölümünün bütün personeline teşekkür ederim.

Sevgi ve anlayışı ile hep yanımda olup destek ve güç veren değerli eşim **Nejat ÜSTÜN**'e teşekkür ederim.

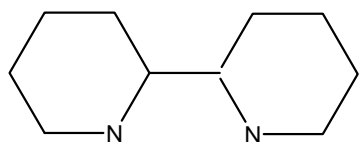
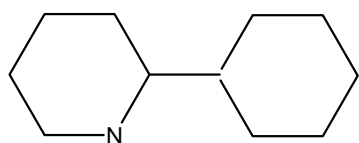
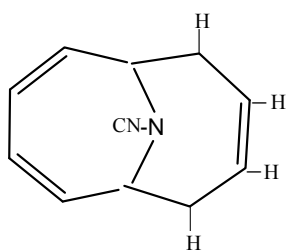
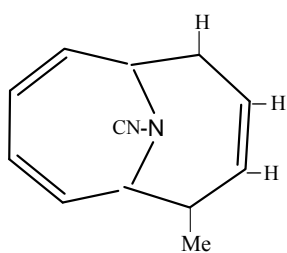
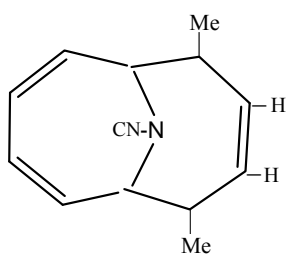
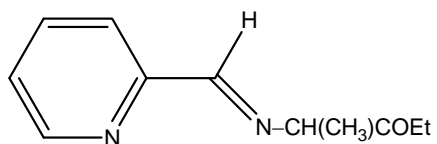
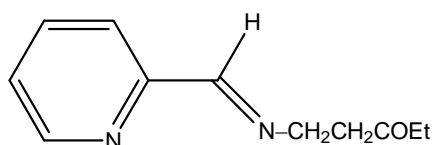
## ŞEKİLLER DİZİNİ

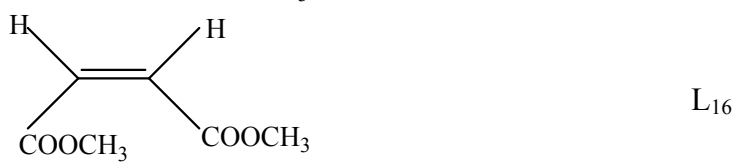
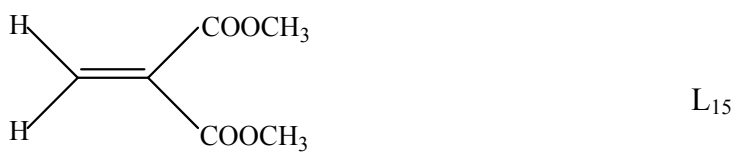
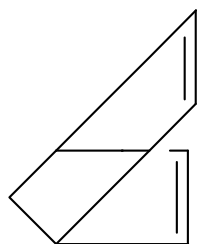
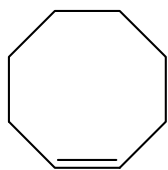
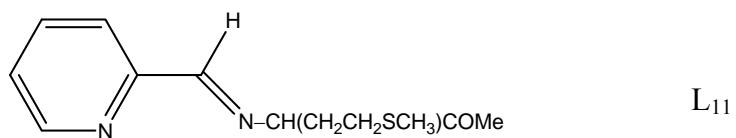
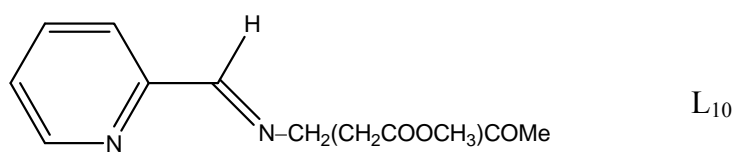
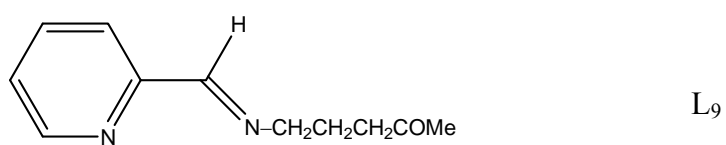
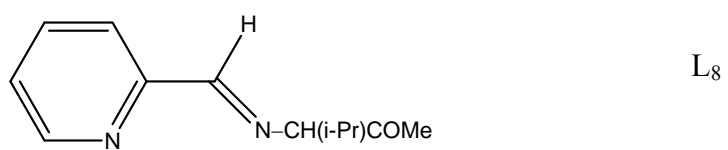
<b>Şekil 1.1.</b> Karbon-oksijen bağının moleküler orbital enerji diyagramı.....	4
<b>Şekil 1.2.</b> Metal karbonil bağlanması ( $\sigma$ -bağı ve $\pi$ -bağı oluşumu).....	5
<b>Şekil 1.3.</b> İki sabit nokta arasında yaylarla tutturulmuş bir top.....	10
<b>Şekil 1.4.</b> Morse eğrisi.....	13
<b>Şekil 1.5.</b> Simetri nokta gruplarının bulunması .....	16
<b>Şekil 1.6.</b> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX yapısındaki bir molekülde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler ( iç koordinatlar).....	20
<b>Şekil 1.7.</b> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları.....	25
<b>Şekil 2.1.</b> $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun farklı $\delta_2$ değerlerine karşı grafiği.....	44
<b>Şekil 2.2.</b> $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun farklı $\delta_1$ değerlerine karşı grafiği...	44
<b>Şekil 2.3.</b> $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun farklı $\delta_2$ değerlerine karşı grafiği.....	49
<b>Şekil 2.4.</b> $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun farklı $\delta_1$ değerlerine karşı grafiği.....	49
<b>Şekil 2.5.</b> $F(k_C)$ fonksiyonunun $k_C$ ye karşı grafiği.....	55

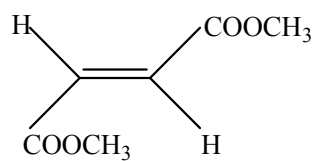
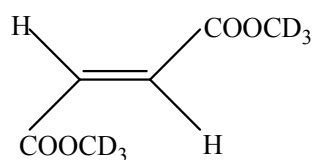
## ÇİZELGELER DİZİNİ

<i>Çizelge 1.1.</i> Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri.....	2
<i>Çizelge 1.2.</i> Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri.....	3
<i>Çizelge 1.3.</i> Metal karbonillerde karbonil harici ligandların frekanslar üzerine etkisi .....	6
<i>Çizelge 1.4.</i> Ligandların $\pi$ -alıcılıklarının IR spektrumu üzerine etkisi.....	7
<i>Çizelge 1.5.</i> Simetri elemanları, işlemleri ve simgeleri.....	17
<i>Çizelge 1.6.</i> $C_{2v}$ simetri nokta grubunun karakter tablosu.....	18
<i>Çizelge 1.7.</i> Yaygın metal karbonil komplekslerinin infraredde gözlenmesi beklenen CO gerilme bandlarının sayıları.....	22
<i>Çizelge 1.8.</i> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimi.....	26
<i>Çizelge 1.9.</i> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri işlemleriyle değişimi.....	26
<i>Çizelge 1.10.</i> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX tipi moleküllerin kuvvet sabiti matrisi.....	28
<i>Çizelge 1.11.</i> Bazı geçiş metalleri için $k_d$ sabitleri.....	32
<i>Çizelge 1.12.</i> CMC bağ açısına göre A ve B sabitleri.....	32
<i>Çizelge 1.13.</i> Bazı ligandların etki sabitleri.....	33
<i>Çizelge 2.1.</i> $C_s$ Simetrisindeki Metal Karbonil Komplekslerinin Şekilleri ve Seküler Denklemleri.....	40
<i>Çizelge 2.2.</i> Kullanılan yöntemlerle geliştirilen bütün kuvvet sabiti eşitlikleri.....	57
<i>Çizelge 3.1.</i> Bazı moleküllerin ESTMD, Analitik-1a, Analitik-1b, Analitik-2a ve Analitik-2b yöntemleri ile hesaplanan kuvvet sabitlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılması.....	59
<i>Çizelge3.2.</i> fac-M(CO) <sub>3</sub> LX yapısındaki moleküllerin <sup>13</sup> C- izotopomerlerinin simetri türleri ve bu moleküllerin CO-ayrımli seküler denklemleri.....	63

<b>Çizelge 3.3.</b> İzotopomer çalışmaları yapılmış moleküller literatürde hesaplı kuvvet sabitlerinin farklı yollarla hesaplanmış kuvvet sabitleri ile karşılaştırılması.....	64
<b>Çizelge 3.4.</b> $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürde hesaplı kuvvet sabitleri ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması.....	67
<b>Çizelge 3.5.</b> $\text{IrI}_2\text{Me}(\text{CO})_3$ molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürden hesaplanan kuvvet sabitleri ve A2a yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması.....	68
<b>Çizelge 3.6.</b> $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürden hesaplanan kuvvet sabitleri ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması.....	69
<b>Çizelge 3.7.</b> Oktahedral geometrideki bazı moleküllerin önerilen etiketleme ile sıralanmış gözlenen frekansları ve A2a yöntemiyle hesaplanmış kuvvet sabitleri.....	70
<b>Çizelge 3.8.</b> Trigonal bipiramidal geometrideki bazı moleküller için önerilen etiketleme ve ESTMD yöntemiyle hesaplanmış kuvvet sabitleri.....	71
<b>Çizelge 3.9.</b> Literatürde farklı etiketleme önerilen moleküller için önerilen yeni etiketlemeler ve yeni etiketlemeye göre önerilen yöntemle hesaplanan kuvvet sabitleri.....	72
<b>Çizelge 3.10.</b> Literatürde geometrisi önerilmemiş moleküller için önerilen etiketleme ve kuvvet sabitleri.....	74
<b>Çizelge 3.11.</b> pKa değerinin kuvvet sabitlerine etkisi.....	75
<b>Çizelge 3.12.</b> Bazı oktahedral komplekslerin Analitik-2a yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan $^{13}\text{C}$ -izotopomer frekansları.....	76

**SİMGELER DİZİNİ**L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L<sub>3</sub>L<sub>4</sub>L<sub>5</sub>L<sub>6</sub>L<sub>7</sub>



L<sub>17</sub>L<sub>18</sub>(m-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>

1a

(p-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>

1b

(m-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>

1c

(p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>

1d

chrysenequinone

ChryQ

o-(diphenylphospino)benzaldehyde

(P∩O)

o-[(diphenylphospino)benzylidene]aniline

(P∩N)

Bis(diphenylphosphino)methane

Dppm

1,1-(diphenylphosphino)ferrocene

Dppf

o-phenanthroline

Phen

2,2-bipyridil

bipy

1,2-bis(di-pitolyphosphino)

dptpe

piridin

py

metil

me

etil

et

fenil

ph



## 1.GİRİŞ

### 1.1.Metal Karboniller

Organometalik kimyada en çok kullanılan ligand karbonmonoksittir. Karbonmonoksit ligand olarak kullanıldığında “karbonil” olarak adlandırılırken, bir geçiş metaline karbonil bağlanmasıyla oluşan koordinasyon bileşiklerine “metal karboniller” ya da “metal karbonil kompleksleri” denir. Metal karboniller, geçiş elementlerinin organometalik kimyasında çok önemli bir yer tutar. 1890 yılında Mond (Tunalı ve Özkar, 1993; Miessler and Tarr, 2002) tarafından ilk metal karbonil olan nikel tetrakarbonil(0) in sentezinden günümüze bu kompleksler bilim insanlarının ilgisini çeker. Her yıl çok ve çeşitli kompleksler sentezlenerek bunların özellikleri incelenir (Chen ve ark., 2001; Pearson ve ark., 2001; Dötz ve ark., 2003; Oh ve ark., 2003; Herrick ve ark., 2004; Dinh ve ark., 2005). Metal karboniller ve türevleri, yükseltgenmeye ve termal bozunmaya karşı oldukça duyarlı olup, yapıdaki karbonil ligandlarının değişik ligandlarla yer değiştirebilmeleri nedeniyle organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırken, pek çok tepkimede de katalizör olarak kullanılır. Hemen hemen bütün geçiş metallerinin CO yanında başka ligandları da içeren kompleksleri vardır (Cotton and Wilkinson, 1980). Fotoliz ile başka bir molekülü sentezlemek (Casey ve ark., 1998), binükleer moleküller sentezlemek için başlangıç maddesi olarak kullanmak (Granifo, 1999), gaz fazında uzak-infrared çalışmaları yapmak (Mahmood ve ark., 1997), uyarılmış durum infrared spektrumlarını inceleyebilmek (Schoover ve ark., 1998), biyolojik olarak aktif molekülleri etiketlemek (Mokhtari ve ark., 2005) metal karbonillerin sentezinin sebeplerinden bazılarıdır. Ayrıca son yıllarda, metal karbonil komplekslerinin polimerleştirilmesi (Morisaki ve ark., 2004; 2004) bilimsel literatürde oldukça fazla yer tutar. Bunlarla birlikte, son yıllarda DFT (Density Functional Theory = Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) çalışmalarının da bu moleküller üstüne yoğunlaştığı görülür (Wüllen, 1997; Ramprasad ve ark., 1997; Rosa ve ark., 1999; Farrell ve ark., 2001; Oprunenko ve ark., 2002). Örneklerinde görüldüğü gibi, bu

komplekslerin çok ve çeşitli alanlarda kullanımının olması, teorik ve bilgisayar hesaplamalı incelemelerin sıklaşmasının sebebidir. Bu nedenle, bu moleküller üzerine deneysel destekli teorik bir çalışma bilime katkı anlamında önemli olacaktır.

Metal karbonil komplekslerini tek çekirdekli ve çok çekirdekli olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür (Kaya, 2008). Çizelge 1.1 de verilen ikili metal karbonillere bakıldığında  $V(CO)_6$ ,  $Cr(CO)_6$  tek çekirdekli;  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$  kompleksler ise çok çekirdekli örnek verilebilir.

**Çizelge 1.1.** Geçiş elementlerinin bilinen ikili metal karbonilleri

5(VB)	6(VIB)	7(VIIB)	8(VIIIB)	9(VIIIB)	10(VIIIB)
$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
			$Fe_2(CO)_9$	$Co_4(CO)_{12}$	
			$Fe_3(CO)_{12}$		
	$Mo(CO)_6$	$Te_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$	$Rh_2(CO)_8$	
		$Te_3(CO)_{12}$	$Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_4(CO)_{12}$	
				$Rh_6(CO)_{16}$	
	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$	$Ir_2(CO)_8$	
			$Os(CO)_{12}$	$Ir_4(CO)_{12}$	

Komplekslerin tek ve çok çekirdekli oluşu merkezi geçiş metaline CO in bağlanmasında ve dolayısıyla özelliklerinde farklılıklara neden olur. Örneğin, tek çekirdekli komplekslerde CO sadece uç bağlanma yaparken, çok çekirdekli komplekslerde uç bağlanmanın yanında köprü bağlanma da olabilir. Benzer şekilde geçiş metalinin türü ve yapısı da ikili karbonillerin pek çok özelliğinde farklılıklara neden olur. Bazı ikili metal karbonil komplekslerinin özellikleri Çizelge 1.2 de verilmiştir.

**Çizelge 1.2.** Bazı metal karbonillerin yapıları ve özellikleri

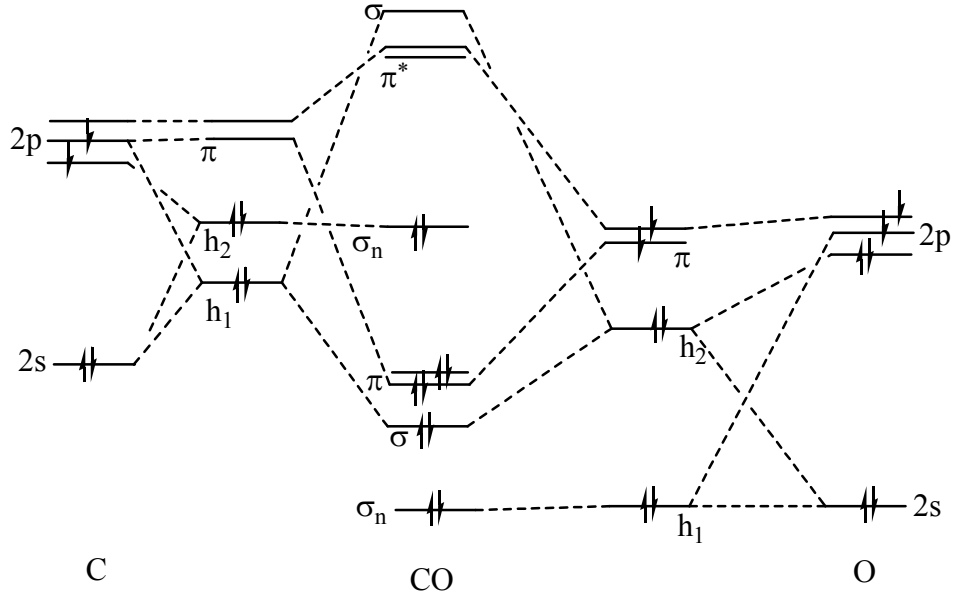
Bileşik	Yapı	Renk	En ( <sup>0</sup> C)	M-C bağı(pm)	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
V(CO) <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	SiyahYeşil	70p	200	1976
Cr(CO) <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	Renksiz	30p	191	2000
Mo(CO) <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	Renksiz	-	206	2002
W(CO) <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	Renksiz	P	207	1998
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	D <sub>4d</sub>	Sarı	154	aks=179,ek=183	2044,2013,1983
Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	D <sub>4d</sub>	Beyaz	160	-	2065,2017,1984
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	D <sub>4d</sub>	Beyaz	177	-	2070,2014,1976
Fe(CO) <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	Renksiz	-20	aks=181,ek=183	2034,2013
Ru(CO) <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	Renksiz	-22	-	2035,1999
Os(CO) <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	Renksiz	-15	-	2034,1991
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	D <sub>3h</sub>	Sarı	-	uç=183,köp=201	2082,2019,1829
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	C <sub>2v</sub>	Turuncu	51p	uç=180,köp=190	2112,2001
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	D <sub>3d</sub>	Çözelti	-	-	2107,1991
Ni(CO) <sub>4</sub>	T <sub>d</sub>	Renksiz	-25	184	2057

P: Parçalanmayı gösterir

## 1.2. Metal Karbonil Komplekslerinde Bağlanma

Metal karbonillerin ilk sentezlendiği 1800'lü yıllardan bu yana bu kadar geniş kullanım alanı bulmasının nedeni, karbonilin metale bağlanma şekli ve bu bağlanmanın karbonilin bağlandığı komplekse spesifik özellikler kazandırmasıdır. Karbonilin metale bağlanmasından önce karbon-oksijen bağının incelenmesi yararlı olacaktır.

Çok farklı sayılarda ve şekillerde bağ yapabilen karbon değerlik kabuğunda dört elektron bulundururken, oksijen karbon ile aynı periyottadır ve değerlik kabuğunda altı elektron bulundurur. Bu iki atomun karbonmonoksiti oluşturması sırasındaki orbital etkileşimlerinden oluşturulan moleküler orbital enerji diyagramı Şekil 1.1 de ana hatları ile verilmiştir.

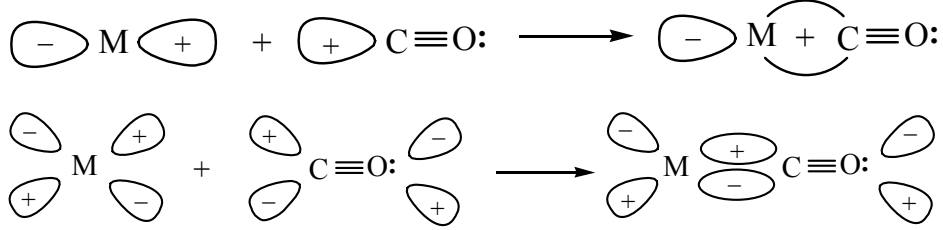


**Şekil 1.1.** Karbon-oksijen bağının moleküler orbital enerji diyagramı

Karbonmonoksit molekülünde karbon ve oksijen arasında 1 $\sigma$  ve 2 $\pi$  olmak üzere 3 bağ vardır. Hem oksijenin hem de karbonun üzerinde bağlanmaya katılmamış birer yalın çift bulunur. Yalın çiftleri bulunduran  $\sigma_n$  orbitallerinden karbon karakterli olanın oksijen karakterli olandan daha yüksek enerjilidir; bu, karbonmonoksitin metale bağlanmasında oksijen yerine karbonun tercih edilmesinin nedenidir.

Metal ve karbonil arasındaki bağlanma bir koordine kovalent bağ olarak düşünülebilir. CO molekülündeki bulunan ve yüksek enerjili  $\sigma_n$  orbitalinde bulunan elektron çifti metalin uygun simetrideki boş d orbitaline aktarılır. Bu etkileşim CO ile metal arasında bir  $\sigma$  bağının oluşmasına neden olur. Bu bağ oluşumu normalde yapısında fazla elektron bulunan merkezi geçiş metalinin elektron yoğunluğunun artmasına neden olduğundan, metal üzerindeki elektronları CO molekülünün boş  $\pi^*$  orbitaline vererek üzerindeki negatif yük yoğunluğunu azaltırken aynı zamanda bir geri bağlanmayla metal ile CO arasında bir  $\pi$  bağı oluşmasına neden olur. Bu geri bağlanma düşük değerlikli metallerde daha etkilidir ve bu sebeple bu metaller daha kararlı kompleksler oluştururlar. Sonuç olarak bileşikler oldukça kovalenttir (Wrighton, 1974). Metal karbonil

komplekslerinin çok ayrıntılı incelenmesini sağlayan M-CO bağı Şekil 1.2 deki gibi ana hatları ile göstermek mümkündür.



**Şekil 1.2** Metal karbonil bağlanması ( $\sigma$ -bağı ve  $\pi$ -bağı oluşumu)

Geri bağlanma metal ile CO arasındaki bağı kuvvetini artırırken,  $\pi^*$  orbitallerine elektron girişi olduğundan karbon ile oksijen arasındaki bağı zayıflamasına neden olur. Metal ile CO arasındaki geri bağlanma ve bunun çok çeşitli etkenlerden etkilenmesi metal karbonillerin bu kadar ayrıntılı incelenemesinin en önemli nedenidir. Metal karboniller yaygın şekilde infrared spektroskopisinde  $1850\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  arasında gelen karbonil pikleri ile incelenirler. İnfrared spektroskopisinin kompleksin gerilme ve titreşimlerini incelediği düşünüldüğünde, geri bağlanma derecesindeki küçük de olsa bir değişim infrared spektroskopisinde kolayca gözlenir.

Merkezi atomun türü ve kompleksteki yükseltgenme basamağı geri bağlanmayı ve infrared bandının yerini çok etkiler. İzoelektronik bir seri olan  $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ve  $\text{V}(\text{CO})_6^-$  nin IR spektroskopisindeki bandları, sırasıyla,  $2090$ ,  $1981$  ve  $1859\text{ cm}^{-1}$  de gözlenir. Merkezi atomun yükü arttıkça üzerindeki eksi yükü karbonilin boş  $\pi^*$  orbitaline vermeye daha istekli olur ve geri bağlanmanın derecesini artırırken C-O bağı zayıflattığından frekansın düşmesine neden olur. Benzer şekilde  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  ve  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  izoelektronik komplekslerinin, sırasıyla,  $2057$ ,  $1886$  ve  $1786\text{ cm}^{-1}$  olan frekanslarındaki azalma da aynı şekilde yorumlanabilir.

**Çizelge 1.3.** Metal karbonillerde karbonil harici ligandların frekanslara etkisi

Molekül	Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )			
	a <sub>1</sub> <sup>1</sup>	a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	b <sub>1</sub>	e
Mn(CO) <sub>5</sub> Cl	2139.1	1998.9	2083.6	2055.1
Mn(CO) <sub>5</sub> Br	2134	2000.8	2079	2050
Mn(CO) <sub>5</sub> I	2125	2003.2	2072	2043.3
Re(CO) <sub>5</sub> Cl	2154.6	1983.4	2085	2046.3
Re(CO) <sub>5</sub> Br	2151	1985.3	2080	2043.8
Re(CO) <sub>5</sub> I	2144.6	1989	2078	2041.2

Diğer taraftan metal karbonil komplekslerine karbonil haricinde bağlı bulunan ligand da IR spektroskopisinde gözlenen bandlarda değişiklik yapar. Örneğin, Çizelge 1.3 de her iki seri metal karbonilde merkezi atom aynı iken ligand olarak farklı halojenler bağlanmıştır (Kaesze ve ark., 1967). Her bir merkezi atoma bağlı halojenlerin yukarıdan aşağıya elektronegatifliği azalır. Aynı simetri türüne ait frekanslar alt alta gelecek şekilde seçilip a<sub>1</sub><sup>1</sup>, b<sub>1</sub> ve e simetri türündeki frekanslara bakıldığında her ne kadar merkezi atom değiştiğindeki kadar büyük frekans farkları olmasa da elektronegatiflik azaldıkça frekans değerlerinde meydana gelen azalma açık şekilde görülür. Elektronegatiflikteki azalma ile birlikte merkezi atom üzerindeki eksi yük artmakta, yük arttıkça daha etkin şekilde CO üzerine aktarılmakta ve bu geri bağlanmayı artırırken C-O bağının zayıflamasından dolayı da frekansı düşürmektedir. Bu yapılan yorumun a<sub>1</sub><sup>2</sup> simetri türüne ait frekans için geçerli olmadığı ve diğer simetri türlerindeki bandların aksine frekansta bir artma olduğu dikkat çekicidir. Çünkü a<sub>1</sub><sup>2</sup> frekansı halojene trans konumdaki CO gerilmesinin frekansıdır ve burada trans etki kendini gösterir. Şöyle ki, halojenlerin  $\sigma$ -vericilik ve  $\pi$ -alıcılık özelliği grupta yukarıdan aşağıya arttığından grupta yukarıdan aşağıya inildikçe hem  $\sigma$  bağının hem de  $\pi$  bağının gücü artmakta bu durum M-C bağını zayıflatırken C-O bağını güçlendirir. Güçlenen C-O bağı ise daha yüksek bir frekans değerinde IR spektrumunda kendini gösterir.

**Çizelge 1.4.** Ligandların  $\pi$ -alıcılıklarının IR spektrumuna etkisi

Molekül	Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )		
	a <sup>I</sup>	a <sup>I</sup>	a <sup>II</sup>
ReCl(CO) <sub>3</sub> (P∩O)	2039	1938	1935
ReBr(CO) <sub>3</sub> (P∩O)	2035	1941	1938
ReCl(CO) <sub>3</sub> (P∩N)	2021	1930	1926
ReBr(CO) <sub>3</sub> (P∩N)	2024	1925	1921

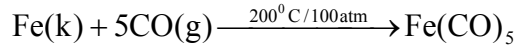
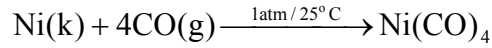
Halojen dışında ligandların da bağlı olduğu karbonil kompleksleri incelendiğinde ise her bir kompleksin ne kadar kendine özgü özelliklerinin olduğu açıkça görülebilir. Çizelge 1.4 te verilen komplekslerde P∩O, o-(difenilfosfino)benzaldehit; P∩N ise o-[(difenilfosfino)benziliden] ligandlarını gösterir. Bu örnek moleküllere asıl etkili olan, ligandların güçlü  $\pi$ -alıcılıkları sayesinde yaptıkları geri bağlanmanın gücüdür ve Çizelge 1.4 de immünofosfin ligandının fosfin aldehite göre zayıf  $\pi$ -alıcı olduğu ve daha etkisiz geri bağlanma yaptığı açıktır.

Örneklerde anlaşılmaktadır ki, halojen dışında bağlı ligandlar, halojenlerin geri bağlanmaya ve frekanslara etkisinin, bir önceki örnekteki gibi, açıkça görünmesini engellemişlerdir.

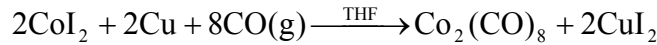
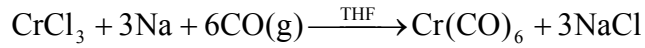
Her kompleks kendi koşullarında çok spesifik özelliklere sahiptir. Bağlı halojenin elektronegatifliği, bağlı ligandın  $\pi$ -alıcılığı üzerine örnekler verilmekle birlikte, bunların dışında çözücünün türü, ortamın pH değeri ve bunun gibi birçok özellik IR spektrumunda karbonil piki üzerinde değişiklik yapabilir.

### 1.3. Metal Karbonillerin Sentezi

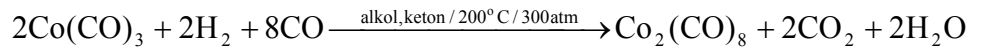
Metal karbonillerin endüstride geniş kullanım alanı bulmasıyla metal karbonillerin sentezi üzerine de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. İkili metal karbonillerin sentezi için en yaygın yöntem karbonmonoksit ile ince öğütülmüş metalin doğrudan tepkimesidir (Purcel and Kotz, 1997).



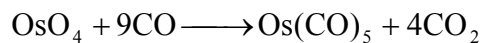
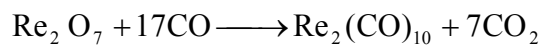
Diğer geçiş metallerinin çoğu karbonmonoksit'e karşı etkin değildir. Bu metallerin karbonilleri metal halojenürlerden elde edilir (Jetz ve ark.,1966). Genel yöntemde metal halojenürlerin tetrahidrofuran (THF) gibi bir organik çözücüdeki süspansiyonu 200–300 atm basınç altında ve 300<sup>0</sup>C'de çok değişik indirgenler kullanılarak karbon monoksit ile tepkimeye sokulur. Yaygın olarak kullanılan indirgenler sodyum, magnezyum ve alüminyum gibi elektropozitif maddelerdir:



Ayrıca, karbon monoksit-hidrojen karışımı hem çok kuvvetli bir indirgen olması hem de CO ligandını içermesi nedeniyle bazı metal karboniller bu yolla elde edilebilir.

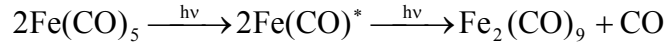


Bazı metal karboniller metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta (300<sup>0</sup>C) ve yüksek basınç (300atm) altında karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir:

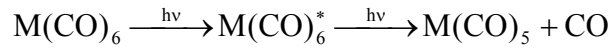




Metal karbonil türevlerinin sentezinde ise fotokimyasal yöntem yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokimyasal tepkimelerin ilk klasik örneği aşağıdaki gibidir:

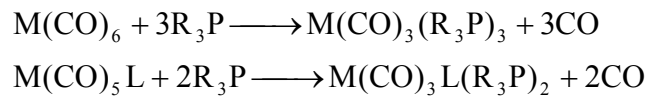


Strohmeier ve arkadaşları  $\text{M}(\text{CO})_6$  (M: Cr, Mo, W) dan yola çıkılarak bir karbonilin ayrılmasıyla  $\text{M}(\text{CO})_5$  ara ürününün elde edildiğini ileri sürmüşlerdir.



Bulunan  $\text{M}(\text{CO})_5$  oldukça reaktif bir üründür ve buradan yola çıkılarak çeşitli metal karbonil türevleri sentezlenebilir.

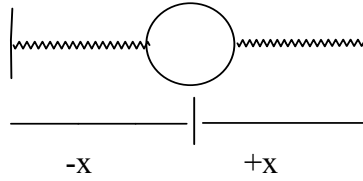
Metal karbonil türevleri, metal karbonillerin yer değiştirme tepkimeleriyle de elde edilmesi yaygın yöntemdir. Bu tepkimeler ısısal ya da fotokimyasal uyarılma ile başlatılarak yürür. Karbonille yer değiştiren ligandın sayısı metal-karbon bağının kuvvetine bağlıdır. Eğer yer değiştiren ligand, karbonilden daha zayıf  $\pi$  alıcı ise kompleksteki karbonillerin trans konumu, giren ligandla doldurulduktan sonra tepkime sonlanır. Buna VIB grubu metal karboniller ve halojenli türevlerinin trimetilfosfin ( $\text{R}_3\text{P}$ ) ile yer değiştirmeleri örnek olarak verilebilir:



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

#### 1.4. İnfared Spektroskopisi ve Metal Karboniller İçin Önemi

Moleküller; çekirdek, elektronik titreşim, dönme ve geçiş enerjilerine sahiptir. Bir molekülün spektrumu bu enerjilerinde emisyon, absorpsiyon ya da elastik olmayan bir ışık saçılması sonucu meydana gelen değişikliklerden kaynaklanır. N atomlu bir molekül  $3N$  serbestlik derecesine sahiptir. Lineer olmayan moleküllerde bu hareketlerin 3'ü dönme, 3'ü ötelenme ve geri kalan  $3N-6$  (lineer moleküllerde 2 tane dönme olduğundan  $3N-5$ ) tane hareketi ise temel titreşim hareketleridir. Molekülün titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler elektromagnetik spektrumun infrared bölgesine denk düşer ve bu nedenle moleküllerin titreşim hareketlerini inceleyen spektroskopi dalına “infrared spektroskopisi” denir.



**Şekil 1.3.** İki sabit nokta arasında yaylarla tutturulmuş bir top

Bir moleküldeki titreşim hareketleri klasik mekanikte bir yayın titreşim hareketlerine benzetilir (Orchin and Jaffe, 1997). Ancak yayın titreşimi harmonik olmasına rağmen moleküldeki titreşimler anharmoniktir. Bununla birlikte, atomlar gibi küçük parçacıklar için kuantum mekaniksel bir yaklaşım gerekir. Bir temel oluşturması amacıyla önce yay hareketinin incelenmesinde yarar vardır. Bir top (ya da herhangi bir küresel cisim) iki sabit nokta arasında bir yay tarafından tutulduğunda, eğer sabit noktalardan birinin yönüne doğru hareket ettirilirse, top doğrusal olarak hareket eder. Topun denge pozisyonundan ayrılması, topu denge pozisyonuna döndürme eğiliminde yeni bir kuvvetin oluşmasına neden olur. Bu yeni kuvvet Hooke Yasası'na göre topun  $x$  ile ifade edilen yer değiştirmesi ile orantılıdır ve

$$F = k.x \quad 1.1$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki k orantı sabiti “kuvvet sabiti” olarak adlandırılır. Kuvvet sabiti yayın sertliğinin bir ölçüsüdür; kuvvetli ve esnek olmayan yaylar daha büyük k değerlerine sahiptir. Topun Hooke Yasası’na uygun olarak yaptığı bu titreşimsel hareketin frekansı

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 1.2$$

eşitliği ile verilir. Burada m; topun kütesini ifade eder. Eğer frekansın dalga sayısı cinsinden ifade edilmesi istenirse;

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 1.3$$

eşitliği elde edilir. Burada c, ışık hızıdır.

Daha öncede belirtildiği gibi söz konusu cisim atomlar gibi küçük parçacıklar ise davranışı incelemek için kuantum mekaniksel yaklaşımlar gerekir. Sisteme kuantum mekaniksel sınırlamalar uygulandığında enerji ifadesi;

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 1.4$$

şeklini alır. Burada  $\nu$ , titreşim kuantum sayısı olup  $\nu=0,1,2,3,\dots$  şeklinde değerler alır.

En basit moleküler sistemlerin titreşimsel hareketlerinin analizi için diatomik moleküller düşünülebilir. Kütleleri  $m_1$  ve  $m_2$  olan iki atom ve iki atomun bir bağ ile bağlı olduğu ve diatomik molekülün harmonik olduğu varsayıldığında;

moleküle gönderilen bir ışın molekülün enerjisinde kısa süreli bir değişikliğe neden olur.

Gönderilen bir ışın temel durumdaki bir molekülden enerji alabilir ya da temel durumdaki moleküle enerji verebilir. Spektroskopik yöntem ile molekülün uyarılma sırasında aldığı ya da uyarılmış molekülün temel duruma geçerken gönderdiği enerji ölçülür. Titreşim seviyelerinde değişikliğe neden olabilecek bu frekansın dalga sayısı aşağıdaki gibi yazılır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 1.5$$

Molekül titreşimleri kütle merkezinin pozisyonunu etkilemediğinden titreşen parçacıklar tek bir parçacık gibi davranır. Bu nedenle Eşitlik 1.5 de indirgenmiş kütlenin kullanılması uygundur. İndirgenmiş kütle,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad 1.6$$

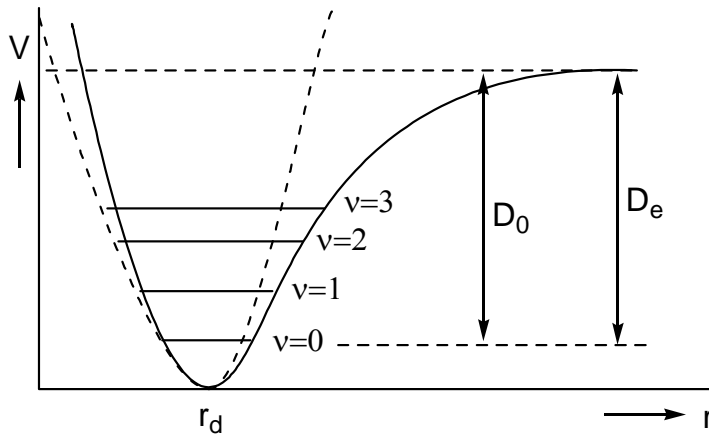
şeklinde tanımlanır.

Diatomik model moleküler titreşimi tam olarak açıklamaz. İdeal durumda (+) ve (-) yüklenmiş iki tanecik bütün uzaklıklarda birbirine bir çekim uygular (Şekil 1.4 e bakınız). Bu nedenle her iki eğride de enerji sonsuzdan gelir. Atomlar birbirlerine yaklaştıklarında bir noktada çekirdekler arası itme etkin hale gelir ve Şekil 1.4 de minimum olarak gösterilen noktadan daha fazla birbirine yanaşamaz. İdeal molekül için durum kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Gerçek molekülde durum farklıdır. Çünkü Coulomb itme kuvvetleri potansiyel enerjinin daha hızlı artmasına neden olacak ve harmoniklikten sapmalar gözlenecektir. Diatomik bir molekülde atomlar arası uzaklığa karşı potansiyel enerjiyi gösteren Şekil 1.4 deki eğriler incelendiğinde her iki eğrinin bir minimum noktası olduğu fakat düz çizgi

ile belirtilen eğride atomlar arası uzaklık arttığında bir sabitlenmenin söz konusu olduğu görülür. Bir anharmonik titreşicinin  $v$ . düzeyinin enerjisi;

$$E_v = \left( V + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left( V + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu X_e + \left( V + \frac{1}{2} \right)^3 h\nu Y_e \dots \quad 1.7$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $X_e$ ,  $Y_e$ ,  $Z_e$ ,... anharmoniklik sabitleridir ve bunların  $|X_e| > |Y_e| > |Z_e|$  şeklinde olduğu da bilinmektedir.



**Şekil 1.4.** Morse eğrisi ( $D_0$ : Kimyasal ayrışma enerjisi,  $D_e$ : Spektroskopik ayrışma enerjisi)

1.7 eşitliği kullanılarak örnek hesaplamalar yapıldığında anharmonik düzeylerin eşit olarak dağılmadıkları ve daha yüksek titreşimsel düzeylerde bir noktada birleştikleri görülür (bakınız Şekil 1.4).

Harmonik bir harekete seçim kuralları uygulandığında,  $\Delta v = \pm 1$  geçişlerine izin verir. Oysa harmoniklikten sapmalar seçim kurallarından sapmalara da neden olur. Yüksek titreşim kuantum sayılarında  $\Delta E$  küçüldüğünde  $\Delta v = \pm 2$  ve  $\Delta v = \pm 3$  gibi geçişlerin gözlenmesi mümkün olur. Bunlara “1. ve 2. üstton bandları” denir. Bunun yanında atomik titreşimlerin anharmonikliğinden iki bandın frekansının farkına  $(v_1 - v_2)$  ve toplamına  $(v_1 + v_2)$  eşit olan bandlar gözlenir. Bunlar ise

“kombinasyon bandı” olarak adlandırılır. Kombinasyon ve üstton bandları temel geçişlerden daha düşük bir gözlenme olasılığına sahip olmaları nedeniyle şiddetleri temel titreşimlerin şiddetlerinden daha düşüktür.

Karbonil ve merkez atom arasındaki bağda etkili  $\pi$  geri bağlanmaları gerçekleşir. Karbon-oksijen bağında,  $\pi$  geri bağlanmasından dolayı ortaya çıkan zayıflama, IR spektroskopisinin metal karbonillerin incelenmesinde kullanılmasını mümkün kılar. CO gerilme titreşim frekansı metal ile karbon monoksit arasındaki  $\pi$  geri bağlanmasına çok duyarlıdır.  $\pi$  geri bağlanmasındaki küçük bir değişiklik CO gerilme titreşim frekansında değişikliğe neden olmaktadır. Böylece IR spektrumlarında CO gerilme titreşimlerine ait soğurma bandlarının frekansları gözlenerek metal karbonildeki yapısal ve elektronik değişimleri izlemek mümkündür.

CO gerilme titreşim frekansı karbon-oksijen bağının kuvvetine bağlı olarak değişir (Nakamoto,1977). Karbon-oksijen bağında metal-karbonil  $\pi$  bağlanmasından etkilendiği için, metal-karbonil bağı üzerindeki yapısal ve elektronik etkiler kendini CO gerilme titreşim frekanslarında gösterir. Örneğin sadece karbonil gerilme titreşim frekanslarına bakarak bir molekülün köprü karboniller içerip içermediğini anlamak çok kolaydır. Çünkü terminal karbonillerin titreşim bantları 2100–1800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülürken, köprü karboniller 1850-1700  $\text{cm}^{-1}$  arasında soğurma bantları verirler.

Simetri ve grup teorisinin uygulanması ile bir metal karbonilin titreşim spektrumundaki verilerden geometrik yapısı ve stereokimyası hakkında önemli bilgiler elde edilir. Titreşim spektrumlarında gözlenen C-O gerilme bandlarının sayısı ve şiddeti molekül simetrisine bağlıdır (Kaya, 2008). Grup teorisinin uygulanmasında, karbonil gruplarının lokal simetrisi göz önüne alınır ve enerji ayrımlı kuvvet alanları yaklaşımı kullanılır.

Sonuç olarak, C-O bağının  $\pi$ -bağ derecesini belirlemede, metal karbonilin bir uç metal karbonil mi, yoksa köprülü metal karbonil mi olduğunu saptamada, metal karbonilin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı tepkimelerde ara ürünün

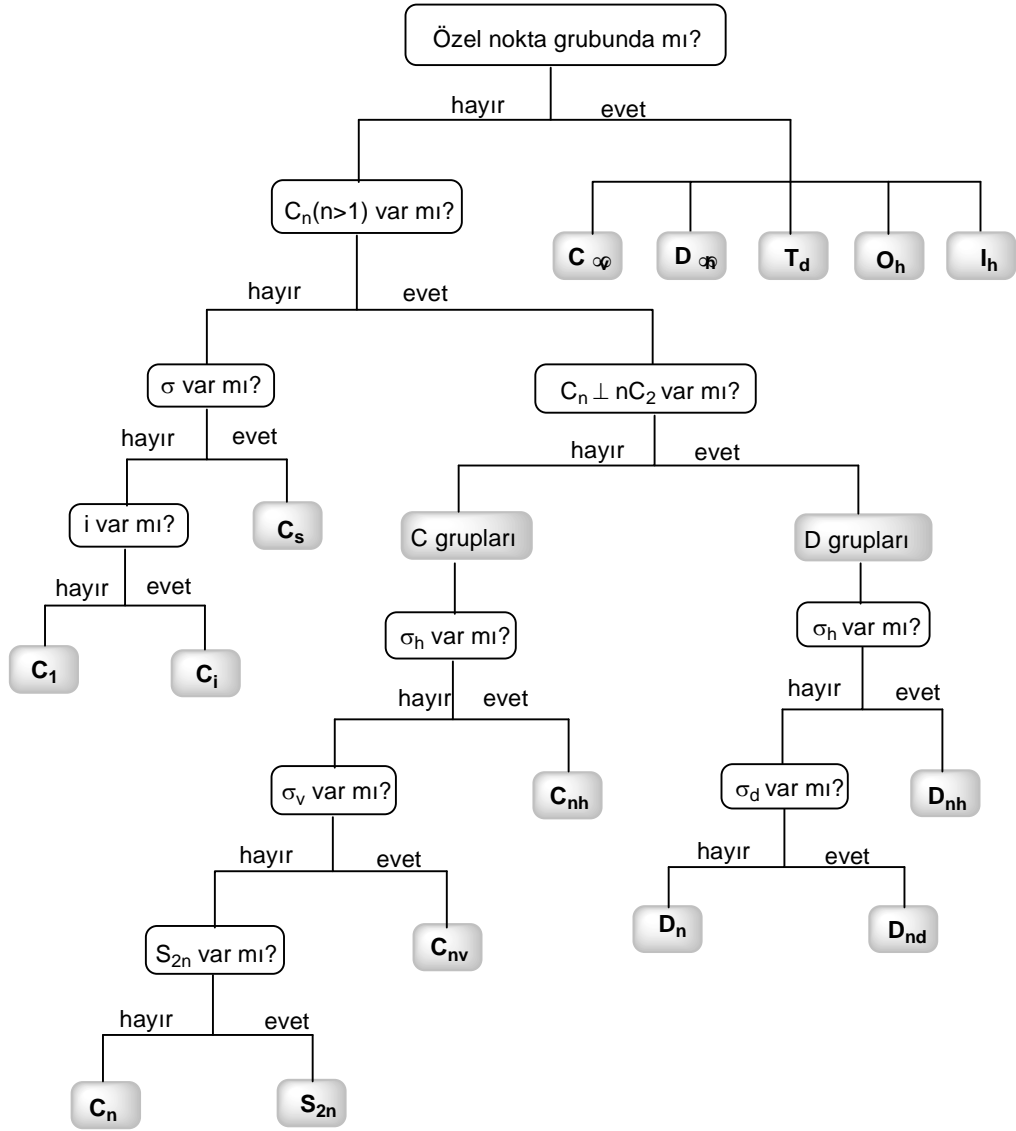
stereokimyasını belirlemede, tepkime mekanizmasının önerilmesinde IR spektrumlarındaki verilerden yararlanır.

### 1.5. Simetri Elemanları, İşlemleri ve Nokta Grupları

Moleküller simetri özelliklerine göre sınıflandırılır. Molekülün simetrisi Çizelge 1.5 de verilen simetri elemanları ile tanımlanır. Simetri işlemi; simetri elemanlarına uygulanan dönü, terslenme ya da yansıma işlemidir. Bu işlem sonucu, molekül eşdeğer bir yönelme alır. Diğer bir ifade ile başlangıçtaki görünümü ile ayırt edilemeyen bir görünüme sahip olur.

Her molekül bir simetri işlemleri kümesine sahiptir. Bu simetri işlemleri kümesine molekülün “nokta grubu” denir. Moleküllerin nokta gruplarının saptanmasında Şekil 1.5 deki şema kullanılır.

Pratikte ligandın yapısının nokta grubunu etkilediği bilinmekle beraber metal karbonillerin nokta gruplarının belirlenmesinde CO'nun dışındaki diğer ligandlar birer nokta olarak göz önüne alınır. Çalışmada ele alınanlardan fac-M(CO)<sub>3</sub>LX tipi bir molekülün simetri nokta grubu Şekil 1.5 deki sıraya göre şöyle bulunur: Molekül özel nokta grubu değildir. C<sub>n</sub> içermiyor. σ<sub>h</sub> içeriyor. Bu durumda molekül C<sub>s</sub> nokta grubundadır.



Şekil 1.5. Simetri nokta gruplarının bulunması



## 1.6. Karakter Tabloları, İnfrared ve Raman Aktiflik

Karakter tabloları, nokta gruplarının simetri işlemlerini, indirgenemez gösterimleri ve simetri türlerini içeren tablolardır. Örnek bir tabloyu ayrıntılı olarak incelemek uygun olacaktır. Çizelge 1.6 da gösterildiği üzere bir karakter tablosu dört kısımdan oluşur.

**Çizelge 1.5. Simetri elemanları, işlemleri ve simgeleri**

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

**İKİSİM:** Simetri nokta grubunu ve indirgenemez gösterimleri belirten simetri türlerinin simgeleri yer alır. Simetri türlerinin gösterilişindeki her bir harf, alt ve üst indisin işaret ettiği bir anlam vardır. Ana simetri eksenine göre simetrik olanlar (A) ile ana simetri eksenine göre simetrik olmayanlar (B) ile gösterilir. Ana simetri eksenine dik  $C_2$  eksenine göre simetrik olanlar için (1), simetrik

olmayanlar için ise (2) alt indisi kullanılır. Ana simetri eksenine dik  $C_2$  eksenine olmayan nokta gruplarında  $\delta_v$  esas alınır. Bunun yanında, eğer molekül  $\delta_h$  eksenine göre simetrik ise (') üst indisi, eğer  $\delta_h$ 'a göre antisimetrik bir molekül ise (") üst indisi kullanılır. Ayrıca (g) alt indisi simetri merkezine göre simetrikliği, (u) ise antisimetrikliği temsil eder. (T) ve (E) karakterleri ikili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterimleri belirtir.

**Çizelge 1.6.**  $C_{2v}$  simetri nokta grubunun karakter tablosu

$C_{2v}$	E	$C_{2(z)}$	$\delta_{v(xz)}$	$\delta_{v(yz)}$		
A <sub>1</sub>	+1	+1	+1	+1	z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A <sub>2</sub>	+1	+1	-1	-1	R <sub>z</sub>	$\alpha_{xy}$
B <sub>1</sub>	+1	-1	+1	-1	x, R <sub>y</sub>	$\alpha_{xz}$
B <sub>2</sub>	+1	-1	-1	+1	y, R <sub>x</sub>	$\alpha_{yz}$
I		II			III	IV

E işlemine göre karakteri (+1) olan indirgenemez gösterimlere, dejenere olmayan indirgenemez gösterim; (+2) ve (+3) olanlara, ikili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterim denir. Dejenere olmayan indirgenemez gösterimler (A) ve (B), ikili dejenere olan (E), üçlü dejenere olan için (T) simgesi kullanılır.

**II.KISIM:** Bu kısımda simetri işlemleri ve indirgenemez gösterimlerin karakterleri yer alır. Her sütun bir sınıf olarak kabul edilir. Simetri işleminin önündeki rakam; sınıfın katsayısıdır. Sınıfların katsayılarının toplamına nokta grubunun derecesi denir ve bu işlemlerde h ile gösterilmiştir.

**III.KISIM:** Molekülün öteleme ve dönme hareketleri yer alır. x, y ve z öteleme hareketlerini, R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub> ve R<sub>z</sub> ise dönme hareketlerini temsil eder. Ayrıca bu kısma; infrared aktiflik bölgesi denir. Bir titreşimsel geçişin IR spektrumunda gözlemlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol momentinde net bir değişim olmalıdır. Bu koşul simetriye göre,

$$e \int \Psi^0 r \Psi^j d\tau = e \left[ \int \Psi^0 x \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 y \Psi^j d\tau + \int \Psi^0 z \Psi^j d\tau \right] \quad 1.8$$

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 olmadığı karakter tablosundan bulunabilir. Bir simetri türünün karşısında x,y,z simgelerinden birinin bulunması o simetri türünün IR aktif olduğunu gösterir.

**IV.KISIM:** Bu bölgeye Raman aktiflik bölgesi denir. Bu kısımda yer alan  $\alpha$  karakterleri polarizibilite tensörünün bileşenleridir. Raman spektroskopisi molekülün polarlığının değişmesi üzerine kurulmuştur. Bir titreşimin Raman aktif olabilmesi için simetri türünün polarizibilite bileşenlerinden en az biriyle aynı simetri türünde olması gerekir. Bu kısımdaki  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$  terimleri polarizibilite tensörünün bileşenlerini temsil eder. Eğer molekülün tespit edilen simetri türlerinin önünde karakter tablosunda bu bileşenlerden biri varsa, o simetri türü Raman aktiftir.

### 1.7. Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi

Bir molekülün 3 tür hareketi olduğu bilinir. Bunlar; molekülün bir bütün olarak bir noktada diğer bir noktaya yapmış olduğu öteleme hareketleri, molekülün x,y,z eksenleri boyunca yapmış olduğu dönme hareketleri olan dönme hareketleri ve moleküldeki atomların bağ uzunluğunu ve bağ açılarını değiştirecek şekilde yapmış olduğu titreşim hareketleridir (Wilson ve ark., 1955).

Bir molekülün x,y,z eksenleri boyunca 3 tane öteleme hareketinin yanında, lineer olmayan moleküller için 3, lineer moleküller için ise 2 dönme hareketi vardır. Bunları N atomlu bir molekülün serbestliği olan  $3N$ 'den çıkarırsak lineer

bir molekül için  $3N-5$  tane, lineer olmayan bir molekül için ise  $3N-6$  tane titreşim hareketi vardır.

Titreşim hareketleri kendi içinde

- a. Bağ Gerilme Titreşimi
  - b. Açık Bükülme Titreşimi
- olmak üzere ikiye ayrılır.

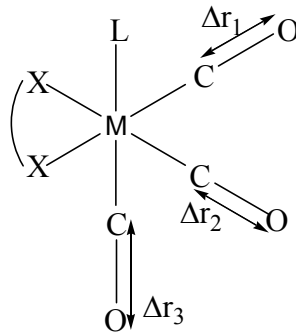
Bir molekülde bağ eksenini boyunca atomların yaptığı titreşim hareketlerine bağ gerilme titreşimi denir ve  $N$  atomlu halkalı olmayan bir molekülde  $N-1$  tane bağ gerilme titreşimi vardır. Bağ gerilme titreşimleri de kendi içinde

- a. Simetrik Bağ Gerilme Titreşimleri
  - b. Asimetrik Bağ Gerilme Titreşimleri
- olmak üzere ikiye ayrılır.

Çoğu zaman bir molekülde belirli bir bağ gerilme titreşimi ya da açı bükülme titreşimi ile ilgilenilir. Bu çalışmada karbonillerin bağ gerilme titreşimlerinden yararlanarak incelemeler yapılmıştır. Sözü edilen bu titreşimlerin enerjileri elektromagnetik spektrumun IR bölgesine denk düşer.

Bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerini bulmada aşağıdaki basamak izlenir:

- a. İlgilenilen bağın gerilmesi bir vektörel nicelik ile karakterize edilir.
- b. Molekülün simetri işlemleri iç koordinatlar haline getirilen bu vektörlere uygulanarak indirgenebilir gösterimler elde edilir.



**Şekil 1.6.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX* yapısındaki bir molekülde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler ( iç koordinatlar)

- c. İndirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türü bulunur. Bu indirgenemez gösterimler ilgili titreşimlerin sayısını ve türünü verir.

İndirgenebilir gösterimlerin elde edilmesinde aşağıdaki yol izlenir:

Molekül içindeki karbonillerin gerilme titreşimlerinin yönsel niceliklerle karakterize edilebileceği ve bu vektörlere simetri işlemlerinin uygulanacağı belirtilmişti. Uygulanan simetri işlemlerinin dönüşüm matrisleri hazırlanır ve böylelikle indirgenebilir gösterimler elde edilebilir. Fakat dönüşüm matrislerinin kullanılmasının zaman ve emek açısından pek pratik olmadığı açıktır. Bu yüzden indirgenebilir gösterimlerin elde edilmesinde şu pratik yöntem kullanılabilir: Kendini tekrarlayan yönsel nicelik +1 ile, tam tersi duruma geçen yönsel nicelik – 1 ile birbirinin yerine geçen yönsel nicelikler 0 ile karakterize edilir. Fakat birbirlerinin lineer kombinasyonu cinsinden ifade edilebilen konumlara geçen yönsel nicelikler için dönüşüm matrisinin esas köşegeni üzerinde yer alan elemanlar kullanılmalıdır.

Bir indirgenebilir gösterim içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türünü bulmak için aşağıdaki formül kullanılır.

$$n(\lambda) = \frac{1}{h} \sum_{so} g_{(so)} \cdot \chi_{IR}^{so} \cdot \chi_R^{so} \quad 1.9$$

$n(\lambda)$ :  $\lambda$  simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısı

$h$ : nokta grubunun derecesi

$g(so)$ : (so) simetri işleminin ait olduğu sınıfın katsayısı

$\chi_{IR}^{(so)}$ : (so) simetri işleminin indirgenemez gösterimindeki karakteri

$\chi_R^{(so)}$ : (so) simetri işleminin indirgenebilir gösterimdeki karakteri

Çizelge 1.7 de oktahedral geometrideki metal karbonil kompleksleri ve türevlerinin karbonil gerilme bandlarının simetri türleri ve bu bandlardan IR-aktif olanlarının sayısı verilmiştir.

**Çizelge 1.7.** Yaygın metal karbonil komplekslerinin infrarede gözlenmesi beklenen CO gerilme bandlarının sayıları

Formül	Kompleks		CO-gerilme bandları	
	Geometri*	Nokta Grubu	Simetri türleri	Sayısı
M(CO) <sub>5</sub> L		C <sub>4v</sub>	2A <sub>1</sub> + E	3
cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub>		C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	4
trans-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub>		D <sub>4h</sub>	E <sub>u</sub>	1
cis-M(CO) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> (face-)		C <sub>3v</sub>	A <sub>1</sub> + E	2
trans-M(CO) <sub>3</sub> L <sub>3</sub> (mer-)		C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	3
ax-M(CO) <sub>4</sub> L		C <sub>3v</sub>	2A <sub>1</sub> + E	3
eq-M(CO) <sub>4</sub> L		C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	4
M(CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub>		D <sub>3h</sub>	E'	1
M(CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub>		C <sub>s</sub>	2A' + A''	3

\* • : CO grubunu göstermektedir.

### 1.8. CO-Ayrımlı Kuvvet Alanları Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi

Bir molekülün IR spektrumunda gözlenmesi beklenen bandların spektrumdaki konumlarının yani frekanslarının belirlenebilmesi için molekülün seküler denkleminin türetilmesi ve bu seküler denklemin çözülmesi gerekir. Bir molekül için seküler denklemler titreşimin kinetik ve potansiyel enerjisine bağlı olarak

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - \lambda & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \lambda & \dots & H_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad 1.10$$

şeklinde verilir. Burada  $\lambda$  değeri frekansa bağlı olarak  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$  şeklinde tanımlanırken, n iç koordinatların sayısını gösterir. Türetilen seküler denklemdeki H ifadeleri

$$H = GF = T + V \quad 1.11$$

şeklinde tanımlanır ve formülden de anlaşılacağı üzere hem kinetik hem de potansiyel enerjiyi içerir. Burada F, kuvvet sabitleri matrisini; G ise atomların kütleleri ve uzaydaki konumları ile ilgili matrisi temsil eder. Bu durumda yukarıdaki seküler denklem, E birim matrisi göstermek üzere,

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

şeklinde gösterilebilir. Bu metoda “FG matris metodu” denir. Fakat çoğu molekül için FG matris metoduyla kurulan seküler denklemlerdeki bilinmeyen (kuvvet ve etkileşim sabitleri) sayısı gözlenen frekans sayısından fazla olduğundan bu

denklemleri çözmek için çeşitli yaklaşımların yapılması gerekir. Bunlardan en önemlisi ve en sık kullanılanı, bir molekülde enerjileri birbirinden çok farklı titreşimlerin birbirleriyle etkileşmelerinin ihmal edilebileceği ve her biri için ayrı seküler denklemlerin kurulabileceği varsayımına dayanan enerji ayrımlı kuvvet alanları yöntemidir. Bu yöntemin metal karbonillerde uygulanmasına ise “CO-ayrımlı kuvvet alanları yöntemi” denir.

Metal karbonillerdeki C-O gerilme frekanslarının moleküldeki diğer bağların (M-L, M-C gibi) gerilme frekanslarından oldukça farklı olması enerji ayrımlı kuvvet alanları yönteminin kullanılmasını mümkün hale getirir. Metal karbonil komplekslerindeki karbonil gerilme frekansları 2150–1800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken, diğer bağların gerilme frekansları 600–700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenir. Karbonil ayrımlı kuvvet alanları yönteminin ilk uygulaması Cotton ve Kraihanzel (1962) tarafından yapılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Metal karboniller ve türevleri için CO-ayrımlı kuvvet alanları yönteminin uygulanarak seküler denklemlerin türetilmesinde aşağıdaki basamaklar izlenir:

- a. Her bir CO bağ gerilmesi birer iç koordinatla gösterilir.
- b. Molekülün simetri nokta grubu bulunur.
- c. Simetri nokta grubuna uygun simetri işlemleri uygulanarak iç koordinatları temel alan indirgenebilir gösterimler ve bu indirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türü bulunur.
- d. İç koordinatlara simetri işlemleri uygulanarak değişim tablosu hazırlanır.
- e. Değişim tablosu yardımıyla belirli bir simetri türü için iç koordinatların lineer kombinasyonu elde edilir ve bu kombinasyonlar normalize edilir. Normalize edilmiş kombinasyonlara “simetri koordinatları” denir.
- f. İç koordinatları simetri koordinatlarına dönüştüren matris bulunur, bu matris U dönüşüm matrisidir. İç koordinatlara göre tanımlanan kuvvet sabitlerinin değişim tablosundan f matrisi bulunur.
- g.  $F = U \times f \times U^{-1}$  eşitliği yardımıyla F matrisi elde edilir.
- h. Atomların konumlarını ve kütlelerini içeren g matrisi oluşturulur. Metal karboniller için bu bir köşegen matristir ve buradaki  $g_{nj}$  değerleri indirgenmiş



kütlelerin tersini ifade eder.

i.  $G = U \times g \times U^{-1}$  eşitliği yardımıyla G matrisi bulunur.

j. İşlemin son basamağında  $|FG - E\lambda| = 0$  denkleminde göre işlem yapılır ve

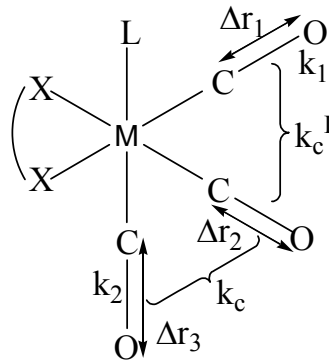
İkili ve üçlü dejenere indirgenemez gösterimlerin olması durumunda, iç koordinatların iki veya üç lineer kombinasyonu elde edilir. Bu kombinasyonlar ortogonal olmadığından ortogonal olduğu kabul edilen yeni bir kombinasyon tanımlanır. Örneğin ikili dejenere durumda elde edilen iç koordinatların lineer kombinasyonları  $\chi_1$  ve  $\chi_2$  olsun.  $\chi_1$  ve  $\chi_2$  ile ortogonal olan  $\chi_2^1$  ;

$$\chi_2^1 = a\chi_1 + b\chi_2 \quad 1.13$$

şeklinde yazılır. Bu yöntemde “Gram-Schmidt Yöntemi” denir.  $\chi_2^1$  için normalizasyon ve ortogonalite koşulu uygulanarak a ve b sabitleri bulunur. Bu sabitler ikili dejenerasyon için  $1/\sqrt{2}$  ve  $2/\sqrt{3}$  dir

Yukarıda verilen yöntem kullanılarak L çift dişli bir ligand olmak üzere  $C_s$  nokta grubundaki oktahedral  $fac-M(CO)_3LX$  tipi molekülün seküler denklemlerinin türetilmesi için yapılacak işlemler aşağıda verilmiştir.

a. Molekülün C-O bağ gerilme titreşimlerini temsil eden iç koordinatlar ve kuvvet sabitleri Şekil 1.7 deki gibi etiketlenir.  $k_1$  ve  $k_2$  karbonların bağ kuvvet sabitleri,  $k_c$  ve  $k'_c$  ise etkileşim sabitleridir.



Şekil 1.7.  $fac-M(CO)_3LX$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

- b.** İç koordinatlar için indirgenebilir gösterim Çizelge 1.8 de verilmiştir. Çizelgede, kendini tekrarlayan iç koordinat (+1) ile tam tersi duruma geçen (-1) ile ve yer değiştiren (0) ile karakterize edilir. Her bir simetri işlemi için bu karakterlerin toplamından elde edilen gösterim, indirgenebilir gösterimdir.

**Çizelge 1.8.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX* tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimi

C <sub>S</sub>	E	$\sigma_{(xy)}$
$\Delta r_1$	+1	0
$\Delta r_2$	+1	0
$\Delta r_3$	+1	+1
$\chi_R$	+3	+1

- c.** İç koordinatların her bir simetri işlemi için değişimi Çizelge 1.9 da verilmiştir.  
**d.** Eşitlik 1.9 kullanılarak, yukarıdaki indirgenebilir gösterimlerin içindeki indirgenemez gösterimler  $2A' + A''$  bulunur.

**Çizelge 1.9.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX* tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri işlemleriyle değişimi

C <sub>S</sub>	E	$\sigma_v(xy)$
$\Delta r_1$	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$
$\Delta r_2$	$\Delta r_2$	$\Delta r_1$
$\Delta r_3$	$\Delta r_3$	$\Delta r_3$
A <sup>I</sup>	+1	+1
A <sup>II</sup>	+1	-1

e. Bulunan indirgenemez gösterimlerin Çizelge 1.9 da verilen karakter tablosundaki değerlerin çarpılmasıyla elde edilen iç koordinatların lineer kombinasyonları aşağıdaki gibidir.

$$A' \text{ için } (\Delta r_1 + \Delta r_2) \text{ ve } 2\Delta r_3$$

$$A'' \text{ için } (\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

Bunların normalize edilmesi ile simetri koordinatları ile iç koordinatlar arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned} S_1 &= 1/\sqrt{2}(\Delta r_1 + \Delta r_2) \\ S_2 &= 2\Delta r_3 \\ S_3 &= 1/\sqrt{2}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \end{aligned} \quad 1.14$$

Yukarıdaki bağıntıların matris gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \end{pmatrix} \quad 1.15$$

Bu bağıntıdan U ve  $U^{-1}$  matrisleri

$$U = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad U^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad 1.16$$

şeklinde elde edilir. Dönüşüm matrisleri ortogonal matrisler olduklarından transpozelerine eşittir.

**Çizelge 1.10.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX tipi moleküllerin kuvvet sabiti matrisi*

	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$
$\Delta r_1$	$k_1$	$k'_c$	$k_c$
$\Delta r_2$	$k'_c$	$k_1$	$k_c$
$\Delta r_3$	$k_c$	$k_c$	$k_2$

**f.** Ele alınan molekül için kuvvet sabiti matrisi (f) Çizelge 1.10 da verilmiştir.

Buradan matris

$$f = \begin{vmatrix} k_1 & k'_c & k_c \\ k'_c & k_1 & k_c \\ k_c & k_c & k_2 \end{vmatrix} \quad 1.17$$

şeklinde yazılır.

**g.**  $F = U \times f \times U^{-1}$  bağıntısından

$$F = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{2}(k_1 + k'_c) & 1/\sqrt{2}(k'_c + k_1) & 2/\sqrt{2}k_c & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ k_c & k_c & k_2 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2}(k_1 - k'_c) & 1/\sqrt{2}(k'_c - k_1) & 2/\sqrt{2}k_c & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

$$F = \begin{vmatrix} k_1 + k'_c & \sqrt{2}k_c & 0 \\ \sqrt{2}k_c & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & k_1 - k'_c \end{vmatrix}$$

**h.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX* için *g* matrisi

$$g = \begin{vmatrix} \mu & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{vmatrix} \quad 1.18$$

şeklindedir.  $G = U \times g \times U^{-1}$  dan

$$G = \begin{vmatrix} \mu & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu \end{vmatrix} \quad 1.19$$

bulunur.

i.  $|FG - E\lambda| = 0$  bağıntısından fac-M(CO)<sub>3</sub>LX için seküler denklemler

$$\begin{vmatrix} \mu(k_1 + k'_C) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C & 0 \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu k_2 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \mu(k_1 - k'_C) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad 1.20$$

şeklinde elde edilir.

Bu denklemler düzenlenirse;

$$\begin{vmatrix} \mu(k_1 + k'_C) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu k_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad 1.21$$

$$\mu(k_1 - k'_C) - \lambda = 0$$

elde edilir. Bu eşitlikler  $2A'$  ve  $A''$  simetri türlerine karşılık gelir. Denklemlerdeki  $k_1$  ve  $k_2$ ; C-O gerilme kuvvet sabitini,  $k_C$  ve  $k'_C$  ise CO-CO etkileşim sabitini temsil eder. Burada  $\lambda$  ifadesinin frekansa  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$  eşitliği ile bağlı olduğu daha önce belirtilmişti. Buradaki sabit değerleri yerine yazarsak  $\text{cm}^{-1}$  cinsinden  $\lambda = (5.891833 \times 10^{-2}) \bar{\nu}^2$  şeklinde bulunur.

Yukarıdaki seküler denklemde görülen  $\mu$  ifadesi <sup>12</sup>CO grubu için indirgenmiş kütleleri ifade eder. <sup>12</sup>CO grubu için  $\mu = 0,1458532$ 'dir. <sup>13</sup>CO grubu için indirgenmiş kütleleri tersi,  $\mu^* = 0,139423$ 'dir.

Eğer üzerinde çalışılan molekülde  $^{13}\text{C}$  izotopu içeren karbonil grubu var ise, molekülün simetri nokta grubu tespit edilirken  $^{13}\text{C}$  içeren karbonil grubu,  $^{12}\text{C}$  içeren karbonil grubundan farklı bir ligand olarak düşünülür, fakat molekülün kuvvet sabitleri tanımlanırken  $^{13}\text{C}$  içeren ligand ile  $^{12}\text{C}$  içeren ligand aynı kuvvet sabitleri ile belirtilir. Bu şekilde simetri nokta grubunun bulunması sonrasında gerekli diğer işlemler izotop ayrımı yapılmadan yürütülür.

### 1.9. C-O Gerilme Bandlarının Simetrik Etiketlenmesi

Bölüm 1.8 de görüldüğü üzere  $C_s$  simetrisindeki  $M(\text{CO})_3L_n$  ( $n=0,1,2,3$ ) tipi molekülün seküler denklemleri bir  $(2 \times 2)$ 'lik determinanttan ve bir eşitlikten oluşmaktadır. Söz konusu bileşiğin C-O gerilme bandı simetri türleri  $2A' + A''$  türüdür. Seküler denklemlerin çözümü için gözlenen her bir bandın hangi simetri türünde olduğunun bilinmesi gerekir. Bu işlem simetrik etiketleme olarak adlandırılır. Simetrik etiketleme için literatürde çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak lokal titreşir dipoller (El-Sayed and Kaesz, 1962), Cotton-Kraihanzel (Cotton and Kraihanzel, 1962), valans kuvvet alanları şiddeti (Orgel, 1964), Timney (Timney, 1979; Timney and Helsop, 1992) ve  $^{13}\text{C}$ -süstitüsyon (Kaesz ve ark., 1967; Gregory ve ark., 1985) yöntemleri gösterilebilir. Seküler denklem çözümü için önerilen her yöntemin aslında simetrik etiketleme içinde bir yol önermesi gerekir. Bu konu ile ilgili ayrıntılara ilerleyen bölümlerde örnek yöntemlerle ilgili kısımlarda değinilecektir.

#### 1.9.1. Cotton-Kraihanzel Yöntemi

Cotton ve Kraihanzel, yarı nicel bir yolla gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerin ve devamında moleküllerin normal titreşim frekanslarının hesaplanmasının mümkün olduğunu öne sürmüşlerdir (Cotton and Kraihanzel, 1962; Kraihanzel and Cotton, 1963). Çalışmada, CO gerilme etkileşimleri dışında molekülde meydana gelen etkileşimlerin dikkate alınmaması ve herhangi bir anharmoniklik düzeltmesi yapılmadan frekansların doğrudan kullanılabilmesi

olmak üzere iki yaklaşım amaçlanan hesaplamalarda bir sorun yaratmayacağı düşüncesi ile benimsenmiştir. Normal titreşim modlarının gözlenen frekansları ile molekülün elektronik yapısı arasında bir bağlantının kurulabilmesi için öncelikle gözlenen bandların etiketlenmesi gerekir. Bunun için yöntemde üç kriter kullanılmışlardır. Birincisi, normal modların tayininde infrared bandlarının bağlı şiddetini kullanmak, ikincisi, Raman çizgilerinin polarizasyon ölçümlerini kullanmak ve üçüncüsü valans teoriden elde edilen bazı çıkarımların kuvvet sabitlerinin bağlı büyüklüklerinin tespitinde ve bu mümkün değilse bile olasılıkların azaltılmasında kullanmaktır. Bu yaklaşım ve kriterlerden yola çıkılarak aşağıda maddeler halinde verilen beş sonuca ulaşılmıştır:

1. Bütün (CO gerilme)-(CO gerilme) etkileşimleri, pozitif sabitleri (etkileşim kuvvet sabitleri) olan potansiyel enerji ifadelerinin oluşmasını sağlar.
2.  $k_c$  ve  $k_t$ , sırasıyla, cis ve trans karbonil grupları arasındaki etkileşim sabitleri olmak üzere,  $k_t \approx 2k_c$  olması beklenir.
3. CO grupları metalin  $d\pi$  elektronlarına ilgisi daha az olan başka ligandlarla yer değiştirdikçe CO gerilme kuvvet sabitleri de azalır.
4. CO grupları yukarıda bahsedilen tipteki süstitüentlere cis konumda iken aynı süstitüentlere trans konumda bulunmasından daha yüksek gerilme kuvvet sabitleri olur.
5. CO grupları daha düşük  $\pi$  bağlanma yeteneğine sahip gruplarla yer değiştirdikçe gerilme-gerilme etkileşim sabitleri de artar.

Yöntemle oldukça basit görünen sonuçlara ulaşılmasına rağmen, deneysel sonuçlarla göz ardı edilemez şekilde iyi uyum sağlamıştır. Ayrıca getirilen yaklaşım özellikle sonraki yıllarda büyük çığır açmış ve benzer pek çok çalışmanın önünü açarken metal karbonil komplekslerinin incelenmesinde oldukça büyük yardımlar sağlamıştır. Fakat günümüzde düşünüldüğünde yöntemin biraz kaba olduğu göz ardı edilmemelidir.

### 1.9.2. Timney Yöntemi

Yöntem (Timney, 1979), kuvvet sabitlerini hesaplamayı ve elbette karbonil frekanslarını tahmin etmeyi amaçlar. Yöntemde Cotton-Kraihanzel kuvvet alanları yönteminde olduğu gibi CO-CO etkileşimleri dışındaki bütün etkileşimler ve anharmoniklik ihmal edilmiştir. Timney, gerilme kuvvet sabitini ( $k_{CO}$ ) hesaplayabilmek için, sadece merkezi atomdaki elektron sayısına bağlı bir  $k_d$  parametresi ve karbonil içeren izole durumdaki bir  $M(CO)$  yapısına  $\theta$  açısı ile bağlanan bir L ligandının  $k_d$  üzerine etkisini ifade eden ligand etki sabitlerini ( $\varepsilon_L^\theta$ ) tanımlamıştır. Ligand etkilerinin toplanabilir olduğu kabulüyle

$$k_{CO} = k_d + \sum_L \varepsilon_L^\theta \quad 1.22$$

*Çizelge 1.11. Bazı geçiş metalleri için  $k_d$  sabitleri*

Periyod	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
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

*Çizelge 1.12 CMC bağ açısına göre A ve B sabitleri*

CMC bağ açısı	A(mdyn/A <sup>o</sup> )	B(birimsiz)
90	180	0.0929
109	203	0.0983
120	221	0.1115
180	241	0.1134



*Çizelge 1.13. Bazı ligandların etki sabitleri*

Ligand	$\epsilon_L^{\text{cis}}$	$\epsilon_L^{\text{trans}}$	$\epsilon_L^{\text{td}}$	$\epsilon_L^{\text{ax,eq}}$	$\epsilon_L^{\text{eq,eq}}$
CO	33.5	126.1	37.3	25.5	5.4
CS	56	160	65	-	-
NO	42	232	30.0	45	22
N <sub>2</sub>	14.0	52.0	6	-	-
Cl	143	106	145	-	-
Br	134	101	141	-	-
I	112	104	125	-	-
H	75	129	-	70	-
CH <sub>3</sub>	71	92	71	-	-
PF <sub>3</sub>	33.2	141.6	44.9	16.0	44.6
PCl <sub>3</sub>	30.6	109.3	35.3	21	-
PCl <sub>2</sub> Ph	14	82	13.0	-	-
PClPh <sub>2</sub>	-5	55	-11.0	-	-
PPh <sub>3</sub>	-21	29	-31.7	-52	-
PMe <sub>3</sub>	-27.7	29.8	-38.7	-61	-
P(OMe) <sub>3</sub>	-15.2	66.3	-11.2	-30	-
P(OPh) <sub>3</sub>	1.3	94	-0.3	-	-
PCl <sub>2</sub> OEt	19.1	96.6	23	-	-
PCy <sub>3</sub>	-35	28	-51	-	-
PEt <sub>3</sub>	-32	26	-	-	-

eşitliği önerilmiştir. Çalışmada pek çok merkezi atom için  $k_d$  parametresinin ve ayrıca fazla sayıda ligand içinde komplekste bulunması olası konumlara göre  $\epsilon_L^0$  sabitinin sayısal değeri önerilmiştir. CO-CO etkileşim sabitlerinin hesaplanabilmesi için, etkileşim sabitleri ile gerilme kuvvet sabitleri arasında basit bir lineer bağıntı olduğu kabul edilerek, A ve B sadece CMC bağ açısına bağlı sabitler olmak üzere, etkileşim ve kuvvet sabitleri arasında

$$k_{12} = A - B \left( \frac{k_1 + k_2}{2} \right) \quad 1.23$$

bağıntısı önerilmiştir. Bu haliyle yöntem kuvvet sabitlerinin hesaplanmasını basit iki matematiksel eşitlik ile sunarken, deneysel değerlerle de oldukça iyi bir uyum yakalamıştır. Ayrıca yöntemin anyon ve katyon halindeki ve sadece karbonil değil yapısında CS, N<sub>2</sub> ve NO bulunduran kompleks bileşiklerde de uygulanabileceği öne sürülmüştür.

Yöntemin, analizi basitleştirmek konusunda oldukça iyi olmasına rağmen, ligand etki sabitlerinin sadece çok kullanılan bazı ligandlar için ve A ve B parametrelerinin ise sadece 90, 120, 109.5 ve 180 dereceler için hesaplanmış olması dolayısıyla, uygulanabilirliği yüksek değildir.

### 1.9.3. ESTMD Yöntemi

Kaya (1999), çalışmasında, seküler denklemlerindeki bilinmeyen sayısı 4 iken IR aktif frekans sayısı 3 olan C<sub>3v</sub> simetrisindeki M(CO)<sub>4</sub> tipi moleküller için çözüm yöntemi önermiştir. Yöntemde, CO-CO Etkileşim Sabitlerinin Toplamının Maksimum Değeri (ESTMD) nin olduğu nokta kullanılarak bütün kuvvet sabitleri için sadece gözlenen frekanslara bağlı eşitlikler türetilmiştir. Etkileşim sabitlerinin toplamının maksimum değeri için seküler denklemlere matematiksel işlemlerin uygulanması ile bulunan

$$3k_c' + 3k_c = \left\{ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \left[ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 12\mu^2 k_c^2 \right]^{1/2} + 6\mu k_c \right\} / (2\mu) \quad 1.24$$

ifadesinin maksimum noktasının bulunması için  $df(k_c)/dk_c = 0$  türevi alındığında bulunan

$$k_c = (\lambda_1 - \lambda_2) / (4\mu) \quad 1.25$$

ifadesi sadece frekansa bağlıdır. Buradan yola çıkılarak diğer kuvvet sabitleri için  $\alpha = 1/(12\mu)$  olmak üzere

$$\begin{aligned} k_1 &= \alpha(3\lambda_1 + \lambda_2 + 8\lambda_3) \\ k_2 &= 3\alpha(\lambda_1 + 3\lambda_2) \\ k'_c &= \alpha(3\lambda_1 + \lambda_2 - 4\lambda_3) \end{aligned} \quad 1.26$$

ifadeleri bulunmuştur. Bu ifadeler kullanılarak özellikle  $^{13}\text{C}$ -izotopomer çalışmaları için geri hesaplamalar yapılmış ve deneysel değerlerle oldukça uyumlu sonuçlar bulunmuştur.

Ayrıntıları yöntem kısmında belirtildiği üzere, bu çalışmanın kapsamı içinde, çalışılan  $C_s$  simetrisindeki moleküller için benzer yolla ifadeler türetilmiş, hesaplamalar yapılmıştır.

#### 1.9.4. Analitik Yaklaşım-1

Kaya (1994),  $C_{2v}$  lokal simetrisindeki cis- $\text{ML}_2(\text{CO})_4$  tipi oktahedral komplekslerin seküler denklemleri için geçerli bir çözüm önermiştir. Bahsedilen molekülün seküler denkleminde 5 tane bilinmeyen var iken molekül infrared spektroskopisinde  $2A_1+B_1+B_2$  gösteriminde 4 band verir. Bu durum seküler denklemin çözümü için bir yaklaşım yapılmasını gerektirir. Kaya, bu noktada seküler denkleme analitik bir çözüm bulma amacına paralel olarak

$$\begin{aligned} k_2 - k_1 &= \delta k_c \\ k'_c &= \delta_1 k_c \\ k_t &= \delta_2 k_c \end{aligned} \quad 1.27$$

yaklaşımlarında bulunmuştur. Bu yaklaşımlara paralel olarak tamamen matematiksel bir dizi işlem sonucunda kuvvet sabitleri için

$$\begin{aligned}
k_1 &= \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \\
k_2 &= \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \\
k'_c &= \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \\
k_t &= \alpha(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \\
k_c &= \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \left[ (\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \right]^{1/2}}{4\mu(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)}
\end{aligned} \tag{1.28}$$

ifadeleri bulunmuştur. Burada  $\alpha = 1/4\mu$  iken  $\beta = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 / (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)$  tür. Aslında bu tip moleküllerin seküler denklemlerine daha önce Jernigan ve ark. (1972) tarafından iteratif bir yöntemle çözüm önerilmiştir. Fakat yöntem zor ve bilgisayar programı gerektirirken; Kaya tarafından önerilen yeni yöntemin hesabı elle yapılacak kadar kolaydır.

Bu çalışmanın kapsamında bu yöntem kullanılmıştır. Bu denemelerin ayrıntıları yöntem ve sonuç kısımlarında ayrıca verilecektir.

### 1.9.5. Analitik Yaklaşım-2

Zengin ve Kaya (2002),  $D_{3h}$  simetri nokta grubunda  $M(CO)_5$  tipi moleküllerin çözümsüz olan seküler denklemlerine analitik bir yaklaşım ile çözüm önermişlerdir. Bu amaçla,

$$\begin{aligned}
k_1 + 2k'_c &= \delta_1 k_c \\
k_2 + k_t &= \delta_2 k_c
\end{aligned} \tag{1.29}$$

yaklaşımlarında bulunmuşlardır. Bu yaklaşımların paralelinde bir dizi matematiksel işlem sonucunda seküler denklemlerdeki kuvvet sabitleri için

$$\begin{aligned}
k_c &= \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{\lambda_1\lambda_2}}{\sqrt{6\mu}(\lambda_1 + \lambda_2)} \\
k_1 &= (\lambda_1 + \lambda_2 + 4\lambda_3 - \beta)/6\mu \\
k_2 &= (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 + \beta)/4\mu \\
k_t &= (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 + \beta)/4\mu \\
k'_c &= (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \beta)/6\mu
\end{aligned}
\tag{1.30}$$

ifadelerini bulmuşlardır. Burada  $\beta = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 / (\lambda_1 + \lambda_2)$  dir. Bu yolla buldukları kuvvet sabitlerini kullanarak geri hesaplamalarda deneysel sonuçlarla oldukça iyi uyum elde etmişlerdir.

Aslında bu tip moleküllerin seküler denklemlerinin çözümü için Dalton ve ark., (1968), Bor (1967) gibi bilim insanları da yöntem geliştirmişlerdir. Fakat geliştirilen diğer yöntemler bir parametrenin hesaplanmasını ya da bir molekül özelliğinin incelenmesini gerektirirken Analitik Yaklaşım-2 sadece IR spektroskopisinde gözlenen bandların frekans değerlerine göre çözüm önermiştir.

Bu yöntem de bu çalışmanın kapsamında kullanılmıştır. Ayrıntılar yöntem ve sonuç kısımlarında incelenebilir.

### 1.9.6. <sup>13</sup>C-İzotopomer Yöntemi:

En güvenilir yöntem olarak kabul edilir. Yöntemde, bir metal karbonil bileşiğinin C- O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitlerinin, karbonil grubu ve/veya gruplarının <sup>13</sup>CO sübtütüsyonu ile elde edilen <sup>13</sup>CO izotopomerlerinin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerine eşit olduğu varsayılır.

Yöntemin uygulanabilmesi için, önce ilgili ana bileşiğin <sup>13</sup>CO izotopomerleri sentezlenerek CO gerilme bölgesindeki infrared spektrumu alınır. Bu spektrumlarda gözlemlenen C-O titreşim frekansları kullanılarak, daha önceden türetilen izotopomerlerin seküler denklemlerinden iterasyon yöntemiyle bileşiğin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri hesaplanır. Bu hesaplamalar sonucu, ana molekülün gözlenen ve hesaplanan frekansları arasındaki farkı en küçük yapan kuvvet sabitleri setinin doğru set olduğu kabul edilir.

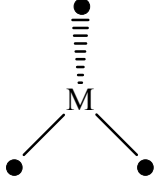
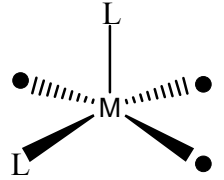
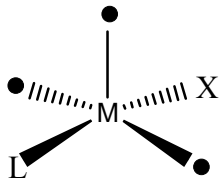
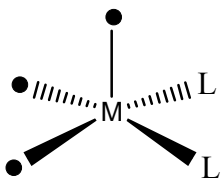
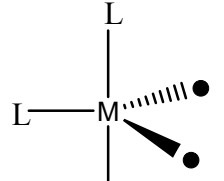
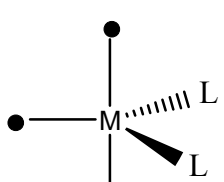
<sup>13</sup>C-izotopomer yöntemi sonuçlarına en çok güvenilen yöntem olmasına rağmen uygulanması oldukça zordur. Çünkü herhangi bir molekülün kuvvet sabitlerini hesaplamak için, ilgili molekülün <sup>13</sup>CO izotopomerlerini sentezlemek ve sentezlenen moleküllerin IR spektrumlarını almak oldukça zahmetli ve uzun bir süreçtir. Örneğin bu çalışmada üzerinde çalışılan M(CO)<sub>3</sub>LX yapısındaki bir molekülün 5 tane <sup>13</sup>C izotopomeri vardır. Bu 5 farklı molekülün sentezlenmesi ve IR spektrumunun alınması ve bu moleküllerin seküler denklemleri üzerinde iterasyon işlemi yapmak ergonomik görünmemektedir

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmanın kapsamında  $C_S$  simetri nokta grubundaki trikarbonil komplekslerinin incelendiği daha önce belirtilmişti. Teorik olarak üç ve daha büyük koordinasyon sayılarındaki bütün metal karbonil komplekslerinin bazı izomerlerinin  $C_S$  simetrisinde olması mümkündür. Literatürde yedi ve daha yüksek koordinasyonlu trikarbonil kompleksleri olmasına rağmen, amacın trikarbonil kompleksleri için kullanılacak genel bir yöntem geliştirmek olması ve bu tür komplekslerin çok az rastlanır olması dolayısıyla çalışmanın kapsamının dışında tutulmuştur. Ayrıca,  $C_S$  yapısındaki üç, beş ve altı koordinasyonlu izomerlerden bazıları, dört koordinasyonlu izomerlerin hiçbiri için literatürde örnek molekül bulunamamıştır. Örnekleri araştırılan üç, beş ve altı koordinasyonlu moleküllerin uygun izomerlerinin şekilleri ve CO-ayrılmış seküler denklemleri Çizelge 2.1 de verilmiştir.

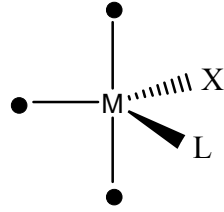
$C_S$  simetri nokta grubundaki  $M(CO)_3LX$  tipi moleküllere grup teorisinin uygulanmasından C-O gerilme bantlarının simetri türleri  $2A' + A''$  bulunur. Molekülün CO-ayrılmış kuvvet alanları yöntemi ile seküler denklemlerinde C-O gerilme ( $k_1, k_2$ ) ve CO-CO etkileşim ( $k_C, k'_C$ ) kuvvet sabitleri olmak üzere dört bilinmeyen ve üç denklemin olduğu görülür. Böyle bir denklem sistemi ya çözümsüzdür ya da sonsuz sayıda çözümü vardır. Bu çalışmanın kapsamı içinde çok çeşitli yöntemlerin yaklaşımları kullanılarak çalışılan molekül tipinin seküler denklemlerine uygun eşitlikler türetilmiştir ve bununla ilgili ayrıntılar aşağıda her bir yöntemin adı altında açıklanmıştır. Bundan önce seküler denklemlerin bulunması ile ilgili kısımda olduğu gibi için X çift dişli bir ligand olmak üzere oktahedral geometride fac- $M(CO)_3LX$  molekülü kullanılacaktır.

**Çizelge 2.1.**  $C_s$  Simetrisindeki Metal Karbonil Komplekslerinin Şekilleri ve Seküler Denklemleri

Molekül*	Seküler Denklemler
	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu(k_1 + k'_C) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 + k'_C)$
	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu(k_1 + k'_C) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 + k'_C)$
	$\begin{vmatrix} \mu(k_2 - k_t) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 + k_t)$
	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu(k_1 + k'_C) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 + k'_C)$
	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu(k_1 + k'_C) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 + k'_C)$
	$\begin{vmatrix} \mu(k_2 - k_t) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_C \\ \sqrt{2}\mu k_C & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_2 + k_t)$

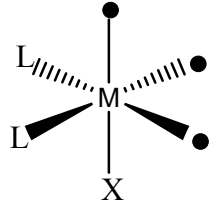


Çizelge 2.1 in devamı



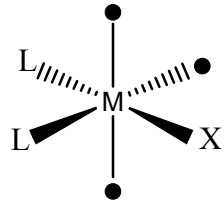
$$\begin{vmatrix} \mu(k_2 - k_t) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = \mu(k_2 + k_t)$$



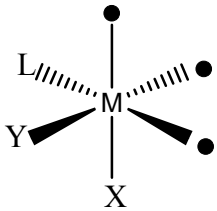
$$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_1 + k'_c) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = \mu(k_1 + k'_c)$$



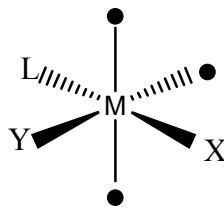
$$\begin{vmatrix} \mu(k_2 - k_t) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = \mu(k_2 + k_t)$$



$$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_1 + k'_c) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda = \mu(k_1 + k'_c)$$



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

$$\lambda = \mu(k_2 + k_t)$$

\* • : CO grubunu göstermektedir.

Çizelge 2.1 de verildiği gibi uygun nokta grubunda 11 tane molekül vardır. Bu moleküllere ait seküler denklemlere bakıldığında bazılarında  $k_c^1$  bazılarında da  $k_t$  şeklinde tanımlanmış kuvvet sabitlerinin olduğu görülür. Bunlar farklı etkileşim sabitleri olmasına rağmen seküler denklemlerde birbirinin yerindedir. Aynı durum farklı izomer tiplerindeki  $k_1$  ve  $k_2$  ler içinde geçerlidir. Dolayısıyla seçilen

herhangi bir seküler denklemin çözümünde bu ikili gruplardan herhangi birisi için bulunan analitik bir eşitliğin diğeri için de geçerli olacağı açıktır.

### 2.1. Analitik Yaklaşım-1

Kaya (1994),  $C_{2v}$  lokal simetrisindeki cis- $ML_2(CO)_4$  tipi oktahedral komplekslerin seküler denklemleri için geçerli bir çözüm önermiştir. Bu çalışmada Kaya'nın önerdiği yaklaşımlar kullanılarak çalışılan tipteki moleküller için eşitlikler türetilmiştir.

Önerilen yaklaşımlardan moleküllerin seküler denklemlerine uygun olarak

$$k_2 - k_1 = \delta_1 k_c \quad 2.1$$

$$k'_c = \delta_2 k_c \quad 2.2$$

şeklindeki iki bağıntı kullanılmıştır. Moleküllere ait seküler denklemlerde yaklaşımlara uygun sadeleştirmeler yapıldığında 2x2 lik seküler determinant için

$$\lambda_{1,2} = \frac{\mu}{2} \left\{ k_1 + \frac{[(\delta_1 + \delta_2) \pm \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 8}] k_c}{2} \right\} \quad 2.3$$

kökleri bulunur. Bu köklerin toplamı ve 1x1 lik seküler determinantın yaklaşımlara uygun olarak düzenlenmiş hali

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \mu[2k_1 + (\delta_2 + \delta_1)k_c] \quad 2.4$$

$$\lambda_3 = \mu[k_1 - \delta_2 k_c] \quad 2.5$$

şeklinde dir. Bu iki eşitlikten  $k_c$  ve  $k_1$  ayrı ayrı çekilirse

$$k_C = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3}{\mu(\delta_1 + 3\delta_2)} \quad 2.6$$

$$k_1 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)\delta_2 + \lambda_3(\delta_1 + \delta_2)}{\mu(\delta_1 + 3\delta_2)} \quad 2.7$$

ifadeleri elde edilir. Bulunan  $k_1$  ve  $k_C$  değerleri  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ve  $\lambda_3$  denklemlerinde yerine konursa hesaplanan değerleri göstermek üzere  $\lambda_1^C$ ,  $\lambda_2^C$  ve  $\lambda_3^C$  ifadeleri için

$$\Delta = \frac{\sqrt{(\delta_2 - \delta_1)^2 + 8(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}}{\delta_1 + 3\delta_2} \quad 2.8$$

olmak üzere

$$\lambda_1^C = (\lambda_1 + \lambda_2 + \Delta)/2 \quad 2.9$$

$$\lambda_2^C = (\lambda_1 + \lambda_2 - \Delta)/2 \quad 2.10$$

$$\lambda_3^C = \lambda_3 \quad 2.11$$

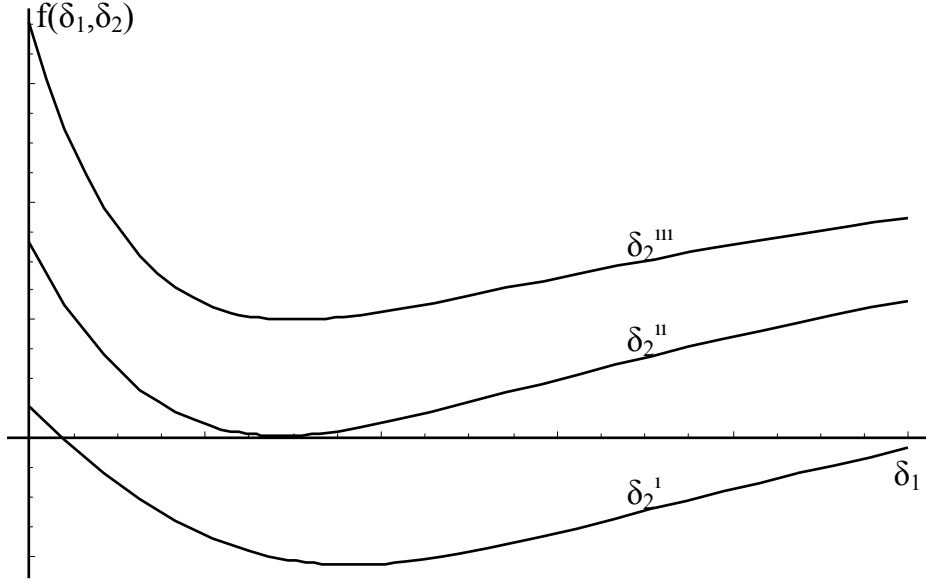
ifadeleri bulunur. Burada  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  değerleri için gözlenen ve hesaplanan değerler arasında fark vardır. Bu farkın giderilmesi için

$$\Delta = \lambda_1 - \lambda_2 \quad 2.12$$

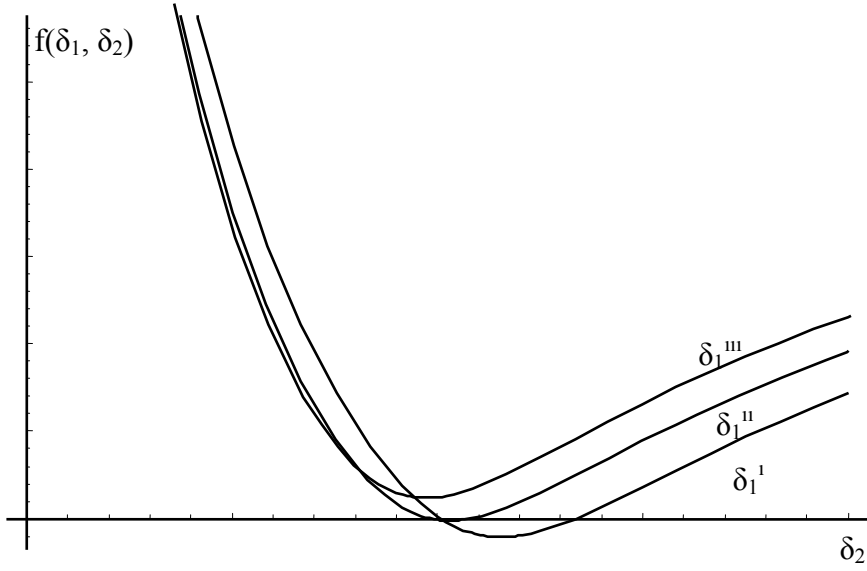
olmalıdır. İki  $\Delta$  değerini birleştirirsek sadece  $\lambda$  ve  $\delta$  değerlerine bağlı bir fonksiyon elde edilir. Bu fonksiyon

$$f(\delta_1, \delta_2) = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)\sqrt{(\delta_2 - \delta_1)^2 + 8}}{\delta_1 + 3\delta_2} - (\lambda_1 - \lambda_2) = 0 \quad 2.13$$

şeklindedir. Fonksiyonun  $\delta_2$  ye göre türevini alıp sıfıra eşitlersek  $\delta$  değerleri için



Şekil 2.1  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun farklı  $\delta_2$  değerlerine karşı grafiği



Şekil 2.2 Şekil 2.1  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun farklı  $\delta_1$  değerlerine karşı grafiği

$$\delta_2 = \delta_1 + \frac{6}{\delta_1} \quad 2.14$$

ifadesi bulunur. Bu ifade f fonksiyonunda kullanılarak uygun düzenlemeler yapıldığında  $\delta_1$  için

$$\delta_1 = \frac{\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - 9(\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad 2.15$$

$\delta_2$  için

$$\delta_2 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 + 3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - 9(\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad 2.16$$

bulunur.  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  için bulunan değerler kuvvet sabitleri için türetilen ifadelerde yerine konursa kuvvet sabitleri için aşağıdaki eşitlikler bulunur:

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \frac{3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.17$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - \frac{3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.18$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \frac{3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.19$$

$$k_C = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - 9(\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\mu 2\sqrt{2}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \quad 2.20$$

Bu eşitliklerde  $\beta = \frac{3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}$  olmak üzere düzenlenirse kuvvet sabitleri için aşağıdaki bağıntılara varılır:

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} ([\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta]) \quad 2.21$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad 2.22$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad 2.23$$

$$k_C = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu} \quad 2.24$$

$f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun türevi  $\delta_1$  e göre alınır

$$\delta_1 = \delta_2 + \frac{2}{\delta_2} \quad 2.25$$

ifadesi bulunur. Benzer işlemler yapıldığında  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerler için

$$\delta_1 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 + 3(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad 2.26$$

$$\delta_2 = \frac{\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\sqrt{2}(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad 2.27$$

ifadeleri bulunur.  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerlerini tekrar kuvvet sabiti ifadelerinde yerine konursa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.28$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.29$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \right] \quad 2.30$$

$$k_C = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\mu 2\sqrt{2}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)} \quad 2.31$$

Bu eşitliklerde  $\beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}$  olmak üzere düzenlenirse kuvvet sabitleri için

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} ([\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \beta]) \quad 2.32$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + \beta) \quad 2.33$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \beta) \quad 2.34$$

$$k_C = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu} \quad 2.35$$

bulunur.

## 2.2. Analitik Yaklaşım-2

Zengin ve Kaya (2002),  $D_{3h}$  simetri nokta grubunda  $M(CO)_5$  tipi moleküllerin çözümsüz olan seküler denklemlerine analitik bir yaklaşım ile çözüm önermişlerdir. Bu çalışmada Zengin'in önerdiği yaklaşımlar kullanılarak çalışılan tipteki moleküller için eşitlikler türetilmiştir. Önerilen yaklaşımlardan moleküllerin seküler denklemlerine uygun olarak

$$k_1 - k_C^I = \delta_1 k_c \quad 2.36$$

$$k_2 = \delta_2 k_c \quad 2.37$$

şeklindeki iki bağıntı kullanıldı. Moleküllere ait seküler denklemlerde yaklaşımlara uygun sadeleştirmeler yapıldığında 2x2 lik seküler determinant için

$$\lambda_{1,2} = \frac{\mu}{2} \left[ (\delta_1 + \delta_2) k_C \pm \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 8k_C} \right] \quad 2.38$$

kökleri bulunur. Bu köklerin toplanarak  $k_C$  nin çekilmesiyle

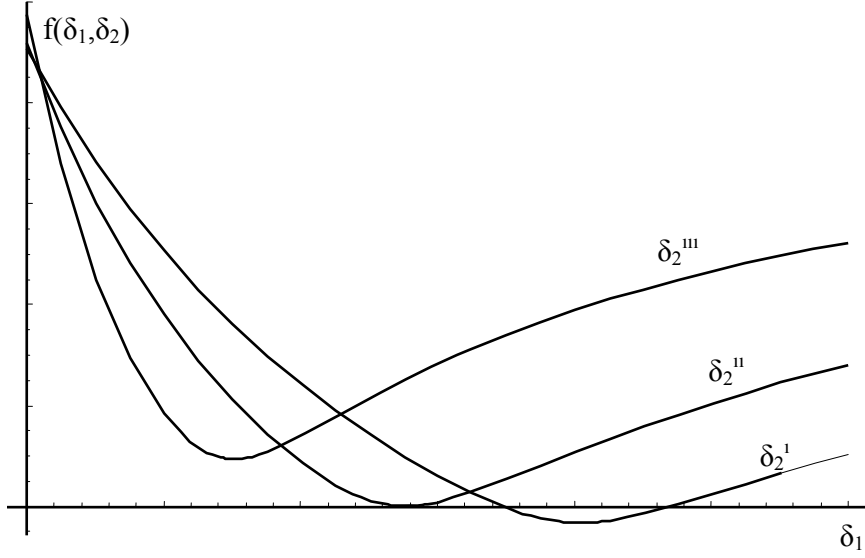
$$k_C = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\mu(\delta_1 + \delta_2)} \quad 2.39$$

$$k_C = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\mu\sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 8}} \quad 2.40$$

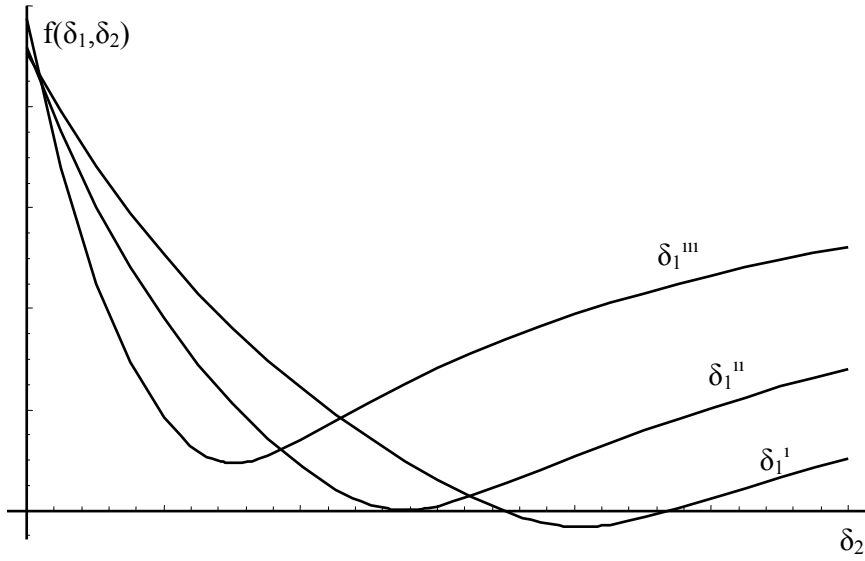
eşitlikleri elde edilir. Bu iki ifadenin eşitlenmesiyle aşağıda gösterilen  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonu elde edilir.

$$f(\delta_1, \delta_2) = \frac{\sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 8}}{\delta_1 + \delta_2} - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)} = 0 \quad 2.41$$





Şekil 2.3  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun farklı  $\delta_2$  değerlerine karşı grafiği



Şekil 2.4  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun farklı  $\delta_1$  değerlerine karşı grafiği

Fonksiyonun  $\delta_1$  ye göre türevini alıp sıfıra eşitlersek  $\delta$  değerleri için

$$\delta_1 = \delta_2 + \frac{4}{\delta_2} \quad 2.42$$

ifadesi bulunur. Bu ifade f fonksiyonunda kullanılarak uygun düzenlemeler yapıldığında  $\delta_1$  için

$$\delta_1 = \frac{\sqrt{2}[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_1 + \lambda_2)^2]}{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad 2.43$$

$\delta_2$  için

$$\delta_2 = \frac{\sqrt{2}\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad 2.44$$

bulunur.  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  için bulunan değerler kuvvet sabitleri için türetilen ifadelerde yerine konursa kuvvet sabitleri için aşağıdaki eşitlikler bulunur:

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.45$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.46$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.47$$

$$k_C = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\mu 2\sqrt{2}(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad 2.48$$

Bu eşitliklerde  $\beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}$  olmak üzere düzenlenirse kuvvet sabitleri için

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad 2.49$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad 2.50$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad 2.51$$

$$k_C = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu} \quad 2.52$$

$f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun türevi  $\delta_2$  e göre alınırsa

$$\delta_2 = \delta_1 + \frac{2}{\delta_1} \quad 2.53$$

ifadesi bulunur. Benzer işlemler yapıldığında  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerler için

$$\delta_1 = \frac{\sqrt{2}\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad 2.54$$

$$\delta_2 = \frac{\sqrt{2}\left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_1 + \lambda_2)^2\right]}{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad 2.55$$

ifadeleri bulunur.  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerlerini tekrar kuvvet sabiti ifadelerinde yerine konursa

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.56$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.57$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \right] \quad 2.58$$

$$k_C = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\mu 2\sqrt{2}(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad 2.59$$

Bu eşitliklerde  $\beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)}$  olmak üzere düzenlenirse kuvvet sabitleri için

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \beta) \quad 2.60$$

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + \beta) \quad 2.61$$

$$k_C^I = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \beta) \quad 2.62$$

$$k_C = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu} \quad 2.63$$

bulunur.

### 2.3. ESTMD

Kaya (1999), çalışmasında, seküler denklemlerindeki bilinmeyen sayısı 4 iken IR aktif frekans sayısı 3 olan  $C_{3V}$  simetrisindeki  $M(CO)_4$  tipi moleküller için çözüm yöntemi önermiştir. Yöntemde, CO-CO Etkileşim Sabitlerinin Toplamının Maksimum Değeri (ESTMD) nin olduğu nokta kullanılarak bütün kuvvet sabitleri için sadece gözlenen frekanslara bağlı eşitlikler türetilmiştir. Bu çalışmada Kaya'nın önerdiği yaklaşımlar kullanılarak çalışılan tipteki moleküller için eşitlikler

türetilmiştir. Moleküllere ait seküler denklemlerde yaklaşımlara uygun sadeleştirmeler yapıldığında 2x2 lik seküler determinant için

$$\lambda_{1,2} = \frac{\mu}{2} \left[ (k_1 + k_C^I + k_2) \pm \sqrt{(k_1 + k_C^I - k_2)^2 + 8k_C^2} \right] \quad 2.64$$

kökleri bulunur.

Köklerin toplanmasından ve çıkarılmasından aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \mu(k_1 + k_C^I + k_2) \quad 2.65$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \mu \sqrt{(k_1 + k_C^I - k_2)^2 + 8k_C^2} \quad 2.66$$

Bu iki eşitliğin  $\beta = \mu \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 8\mu^2 k_C^2}$  olmak üzere düzenlenmesiyle elde edilen

$$k_1 + k_C^I - k_2 = \frac{\beta}{\mu} \quad 2.67$$

$$k_1 + k_C^I - k_2 = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\mu} \quad 2.68$$

iki eşitliğin birbirinden çıkarılmasıyla

$$k_2 = \frac{1}{2\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 - \beta) \quad 2.69$$

bulunur. Toplanmasıyla

$$k_1 + k_C^I = \frac{1}{2\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + \beta) \quad 2.70$$

eşitliği bulunur. Bu ifade ile  $\lambda_3$  için türetilen seküler denklemin birleştirilmesiyle

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad 2.71$$

$$k_C^1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad 2.72$$

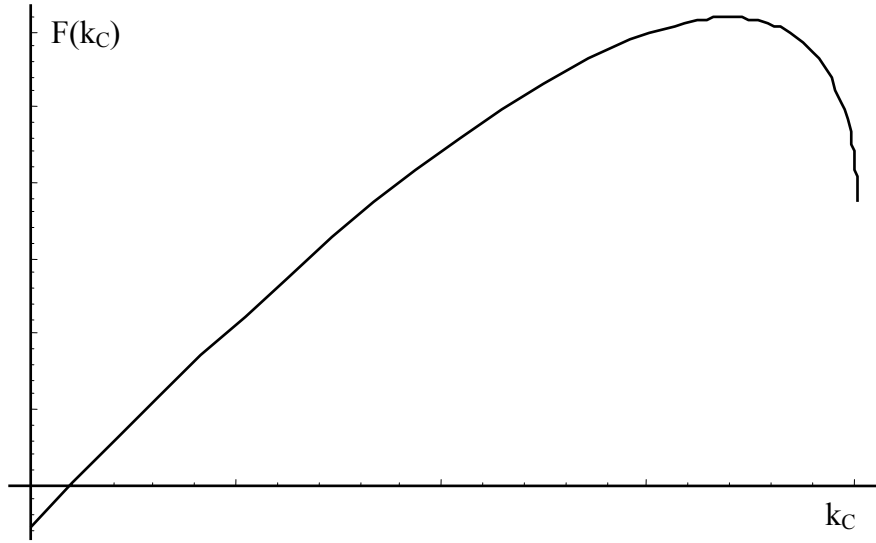
ifadeleri bulunur. Dikkat edilirse kuvvet sabitleri için bulunan ifadeler  $\lambda$  ve  $\beta$  değerlerine bağlıdır ve  $\beta$  değerinin içinde de kuvvet sabiti ifadesi vardır. Bu noktada Kaya tarafından yapılan yaklaşıma göre moleküllerin etkileşim sabitlerinin toplamı bir maksimum değere sahiptir. Çalışılan molekül tipi için etkileşim sabitlerinin toplamı

$$EST = 2k_C + k_C^1 \quad 2.73$$

şeklinde ifade edilebilir. Buradaki kuvvet sabitlerinin yerine daha önceden türetilen ifadeler yazıldığında

$$f(k_C) = \frac{1}{4\mu} \left[ \lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 8\mu^2 k_C^2} + 8\mu k_C \right] \quad 2.74$$

şeklinde  $k_C$  kuvvet sabitine bağlı bir fonksiyon elde edilir. Maksimum değeri olduğuna göre fonksiyonun  $k_C$  kuvvet sabitine göre türevi alınarak sıfıra eşitlenirse,  $k_C$  kuvvet sabiti için



Şekil 2.5  $F(k_C)$  fonksiyonunun  $k_C$  ye karşı grafiği

$$k_C = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{3\mu} \quad 2.75$$

ifadesi bulunur. Bu ifade daha önce tanımlanan  $\beta$  ifadesinde yerine konulursa

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{3} \quad 2.76$$

ifadesi bulunur. Bu ifade de daha önceki türetilmiş kuvvet sabiti ifadelerinde yerine konursa kuvvet sabitleri için sadece frekansa bağlı aşağıdaki ifadeler bulunur:

$$k_1 = \frac{1}{6\mu}(2\lambda_1 + \lambda_2 + 3\lambda_3) \quad 2.77$$

$$k_2 = \frac{1}{3\mu}(\lambda_1 + 2\lambda_2) \quad 2.78$$

$$k'_c = \frac{1}{6\mu}(2\lambda_1 + \lambda_2 - 3\lambda_3) \quad 2.79$$

$$k_c = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{3\mu} \quad 2.80$$

Çizelge 2.2 de çalışma kapsamında türetilen bütün kuvvet sabiti eşitlikleri verilmiştir.



**Çizelge 2.2** Kullanılan yöntemlerle geliştirilen bütün kuvvet sabiti eşitlikleri

Yöntem	$k_1$	$k_2$	$k_c^I$	$k_c$
ESTMD	$k_1 = \frac{1}{6\mu}(2\lambda_1 + \lambda_2 + 3\lambda_3)$	$k_2 = \frac{1}{3\mu}(\lambda_1 + 2\lambda_2)$	$k_c^I = \frac{1}{6\mu}(2\lambda_1 + \lambda_2 - 3\lambda_3)$	$k_c = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{3\mu}$
A1a	$k_1 = \frac{1}{4\mu}([\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta])$	$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta)$	$k_c^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta)$	$k_c = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu}$
A1b	$k_1 = \frac{1}{4\mu}([\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \beta])$	$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + \beta)$	$k_c^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \beta)$	$k_c = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu}$
A2a	$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta)$	$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - \beta)$	$k_c^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta)$	$k_c = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu}$
A2b	$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 - \beta)$	$k_2 = \frac{1}{2\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + \beta)$	$k_c^I = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 - \beta)$	$k_c = \frac{\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - \beta^2}}{2\sqrt{2}\mu}$

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Metal karbonil komplekslerinin IR spektrumları kompleksle ilgili pek çok bilgiyi verir. Bu sebeple bu tür komplekslerin analizinde IR çok kullanılan bir yöntemdir. Bir kompleksin IR spektrumunda vermesi muhtemel frekansların öngörülmesi metal karbonil kompleksleri gibi kullanım alanı çok geniş olan bir molekül grubu için oldukça önemlidir.

Metal karbonil komplekslerinde karbonil pikleri çok spesifik ve bu piklerin öngörülmesi önemlidir. Karbonil komplekslerinde, karbonil ligandları arasındaki etkileşimin ve C-O arasındaki gerilmenin ifadesi olan etkileşim ve gerilme kuvvet sabitlerinin tespiti grup teori yoluyla karbonil frekanslarının hesaplanmasını sağlar. Bu amaçla geliştirilen yöntemlerin ayrıntıları “Materyal ve Yöntem” bölümünde verildi.

$C_s$  simetri nokta grubundaki metal karbonil komplekslerinin kuvvet sabitlerini tespit için daha önce farklı tipteki moleküller için geliştirilen Analitik-1a (A1a), Analitik-1b (A1b), Analitik-2a (A2a), Analitik-2b (A2b) ve ESTMD yöntemleri çalışılan tipteki moleküller için uygulandı. Literatürde etiketlemesi yapılmış ve kuvvet sabitleri hesaplanmış moleküller seçilerek yeni geliştirilen yöntemler bu moleküllerin IR frekansları kullanılarak denendi. Çizelge 3.1 de literatürdeki değerler ile yeni yöntemlerle hesaplanan kuvvet sabitlerinin karşılaştırılması görülebilir.

Çizelge 3.1 incelendiğinde literatür ile ESTMD, A2a ve A2b karşılaştırıldığı görülebilir. Geliştirilen yeni yöntemlerle hesaplanan kuvvet sabitleri ile literatürde hesaplı kuvvet sabitlerinin oldukça iyi uyum gösterdiği görülür. Trigonalbipiramidal yapıdaki kompleksler ve  $Fe(CO)_3^-$  için ESTMD yönteminin, oktahedral moleküller için ise A2a yönteminin çok daha iyi uyum sağladığına dikkat edilmelidir. Çizelge 3.1 de A1a ve A1b yöntemlerinin kullanılmama sebebi daha sonra açıklanacaktır.

**Çizelge 3.1.** Bazı moleküllerin ESTMD, Analitik-1a, Analitik-1b, Analitik-2a ve Analitik-2b yöntemleri ile hesaplanan kuvvet sabitlerinin literatürdeki değerlerle karşılaştırılması

Molekül	Yöntem	$k_1$	$k_2$	$k_C^I$	$k_C$
IrI <sub>2</sub> Me(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>a</sup>	18.10	18.40	0.355	0.246
	ESTMD	18.147	18.317	0.400	0.230
	A1a	18.350	17.911	0.603	sk
	A1b	18.002	18.425	0.256	0.211
	A2a	18.093	18.426	0.346	0.244
	A2b	18.086	18.439	0.339	0.244
Fe(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>b</sup>	16.241	16.389	0.415	0.369
	ESTMD	16.273	16.353	0.438	0.359
	A1a	16.807	15.285	0.972	sk
	A1b	15.976	16.948	0.141	0.242
	A2a	16.193	16.515	0.357	0.380
	A2b	16.175	16.550	0.340	0.380
Fe(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Lit. <sup>c</sup>	14.394	14.568	0.497	0.480
	ESTMD	14.435	14.501	0.539	0.463
	A1a	15.180	13.002	1.283	sk
	A1b	14.025	15.302	0.138	0.280
	A2a	14.331	14.700	0.439	0.490
	A2b	14.299	14.765	0.407	0.490
Cr(Ph <sub>3</sub> P)(dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.50	14.10	0.47	0.61
	ESTMD	13.605	13.882	0.443	0.720
	A1a	14.037	13.018	1.520	sk
	A1b	13.313	14.465	0.428	0.394
	A2a	13.510	14.072	0.469	0.625
	A2b	13.479	14.135	0.469	0.593
Cr(Ph <sub>3</sub> P)(phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.54	14.14	0.48	0.62
	ESTMD	13.645	13.922	0.453	0.731
	A1a	14.094	13.025	1.179	sk
	A1b	13.344	14.524	0.430	0.401
	A2a	13.548	14.116	0.480	0.684
	A2b	13.515	14.182	0.480	0.601
Cr[(EtO) <sub>3</sub> P](dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.58	14.19	0.49	0.69
	ESTMD	13.671	13.993	0.465	0.786
	A1a	14.099	13.137	1.214	sk
	A1b	13.374	14.588	0.488	0.421
	A2a	13.572	14.191	0.492	0.687
	A2b	13.538	14.259	0.492	0.653

*Çizelge 3.1. in devamı*

Cr[(EtO) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.56	14.17	0.49	0.69
	ESTMD	13.657	13.978	0.464	0.786
	A1a	14.084	13.122	1.213	sk
	A1b	13.359	14.572	0.488	0.421
	A2a	13.558	14.176	0.492	0.687
	A2b	13.523	14.244	0.492	0.652
Mo[(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.47	14.00	0.53	0.58
	ESTMD	13.578	13.774	0.496	0.693
	A1a	14.186	12.559	1.300	sk
	A1b	13.210	14.5105	0.325	0.398
	A2a	13.474	13.983	0.526	0.588
	A2b	13.434	14.062	0.526	0.549
Mo(Bu <sub>3</sub> P)(phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.47	14.01	0.53	0.58
	ESTMD	13.583	13.780	0.502	0.698
	A1a	14.200	12.547	1.314	sk
	A1b	13.211	14.525	0.325	0.401
	A2a	13.478	13.990	0.531	0.593
	A2b	13.438	14.071	0.531	0.552
Mo(Ph <sub>3</sub> P)(dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.55	14.08	0.53	0.64
	ESTMD	13.658	13.879	0.489	0.729
	A1a	14.199	12.816	1.271	sk
	A1b	13.315	14.585	0.386	0.413
	A2a	13.555	14.089	0.518	0.626
	A2b	13.517	14.181	0.518	0.588
Mo(Ph <sub>3</sub> P)(phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.55	14.08	0.53	0.64
	ESTMD	13.646	13.879	0.498	0.732
	A1a	14.212	15.747	1.298	sk
	A1b	13.291	14.589	0.377	0.416
	A2a	13.541	14.089	0.528	0.627
	A2b	13.501	14.168	0.528	0.587
Mo[(PrO) <sub>3</sub> P](dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.54	14.21	0.53	0.64
	ESTMD	13.669	13.939	0.499	0.769
	A1a	14.198	12.882	1.298	sk
	A1b	13.326	14.624	0.427	0.431
	A2a	13.564	14.149	0.529	0.664
	A2b	13.524	14.228	0.529	0.625

*Çizelge 3.1. in devamı*

Mo[(PrO) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.54	14.24	0.54	0.65
	ESTMD	13.682	13.959	0.505	0.782
	A1a	14.212	12.900	1.312	sk
	A1b	13.337	14.646	0.437	0.437
	A2a	13.576	14.171	0.535	0.676
	A2b	13.536	14.252	0.535	0.636
Mo[(BuO) <sub>3</sub> P](dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.61	14.22	0.52	0.68
	ESTMD	13.711	14.004	0.490	0.783
	A1a	14.204	13.019	1.275	sk
	A1b	13.384	14.659	0.455	0.432
	A2a	13.608	14.811	0.519	0.679
	A2b	13.570	14.287	0.519	0.641
Mo[(BuO) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.61	14.22	0.53	0.69
	ESTMD	13.717	14.009	0.496	0.788
	A1a	14.217	13.008	1.288	sk
	A1b	13.385	14.673	0.456	0.436
	A2a	13.612	14.218	0.525	0.683
	A2b	13.573	14.295	0.525	0.645
Mo[(EtO) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.64	14.25	0.52	0.68
	ESTMD	13.741	14.034	0.491	0.784
	A1a	14.234	13.048	1.276	sk
	A1b	13.413	14.690	0.456	0.432
	A2a	13.637	14.241	0.520	0.680
	A2b	13.599	14.317	0.520	0.642
Mo(Ph <sub>3</sub> As)(phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.51	14.07	0.54	0.59
	ESTMD	13.626	13.830	0.508	0.711
	A1a	14.243	12.595	1.329	sk
	A1b	13.251	14.579	0.336	0.408
	A2a	13.519	14.042	0.538	0.605
	A2b	13.478	14.125	0.538	0.564
Mo(Ph <sub>3</sub> Sb)(phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.51	14.06	0.53	0.53
	ESTMD	13.634	13.795	0.502	0.662
	A1a	14.301	12.461	1.329	sk
	A1b	13.245	14.574	0.273	0.379
	A2a	13.529	14.005	0.532	0.557
	A2b	13.489	14.086	0.532	0.516

**Çizelge 3.1. in devamı**

W(Ph <sub>3</sub> P)(dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.44	14.05	0.50	0.60
	ESTMD	13.561	13.808	0.472	0.719
	A1a	14.068	12.794	1.226	sk
	A1b	13.235	14.461	0.393	0.404
	A2a	13.461	14.009	0.500	0.619
	A2b	13.425	14.008	0.500	0.583
W[(EtO) <sub>3</sub> P](dipy)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.52	14.12	0.50	0.65
	ESTMD	13.598	13.882	0.443	0.727
	A1a	14.024	13.030	1.153	sk
	A1b	13.308	14.461	0.437	0.395
	A2a	13.503	14.072	0.469	0.632
	A2b	13.472	14.135	0.469	0.601
W[(EtO) <sub>3</sub> P](phen)(CO) <sub>3</sub>	Lit. <sup>d</sup>	13.55	14.21	0.50	0.65
	ESTMD	13.669	13.968	0.469	0.769
	A1a	14.122	13.061	1.222	sk
	A1b	13.361	14.583	0.461	0.419
	A2a	13.569	14.168	0.497	0.669
	A2b	13.534	14.238	0.497	0.634

<sup>a</sup> Ghaffar, T., Adams, H., Maitlis, P. M., Sunley, G. J., Baker, M. J., Haynes, A., 1998, **Spectroscopic Identification and Reactivity of [Ir(CO)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>Me], A Key Reactive Intermediate in Iridium Catalysed Methanol Carbonylation**, Chem. Commun., 1023-1024. <sup>d</sup> Dalton, J., Paul, I., Smith, J. G., Stone, F. G. A., 1968, **Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XIV. Infrared Spectra of Tricarbonylmolybdenum Complexes in The Carbonyl Stretching Region**, J. Chem. Soc.(A), 1208–1211.

**Çizelge 3.2.** *fac-M(CO)<sub>3</sub>LX* yapısındaki moleküllerin <sup>13</sup>C- izotopomerlerinin simetri türleri ve bu moleküllerin CO-ayrılmış seküler denklemleri

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemler
ax-M( <sup>13</sup> CO)( <sup>12</sup> CO) <sub>2</sub> LX	C <sub>s</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \mu(k_1 + k'_c) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu(k_1 + k'_c)$
eq-M( <sup>13</sup> CO)( <sup>12</sup> CO) <sub>2</sub> LX	C <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \mu'k_c & \mu k_c \\ \mu k_c & \mu'k_1 - \lambda & \mu k'_c \\ \mu k_c & \mu'k'_c & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$
ax-eq-M( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> ( <sup>12</sup> CO)LX	C <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \mu'k_c & \mu k_c \\ \mu'k_c & \mu'k_1 - \lambda & \mu k'_c \\ \mu'k_c & \mu'k'_c & \mu k_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$
eq-eq-M( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> ( <sup>12</sup> CO)LX	C <sub>s</sub>	$\begin{vmatrix} \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu'k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu'(k_1 + k'_c) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_1 + k'_c)$
ax-eq-eq-M( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> LX	C <sub>s</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu'k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \mu'(k_1 + k'_c) - \lambda \end{vmatrix} = 0$ $\lambda = \mu'(k_1 + k'_c)$

**Çizelge 3.3.** İzotopomer çalışmaları yapılmış moleküller literatürde hesaplı kuvvet sabitlerinin farklı yollarla hesaplanmış kuvvet sabitleri ile karşılaştırılması

<sup>a</sup> Fe(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )(CO) <sub>3</sub> [ $\lambda_1=2055.7, \lambda_2=1989.8, \lambda_3=1979.9$ ]							
Etiketleme	k	Kaynak	A1a	A1b	A2a	A2b	ESTMD
I. Etiket $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$	k <sub>C</sub>	0.369	sanal kök	0.242	0.380	0.380	0.359
	k' <sub>C</sub>	0.415		0.141	0.357	0.340	0.438
	k <sub>1</sub>	16.241		15.976	16.192	16.175	16.273
	k <sub>2</sub>	16.389		16.948	16.515	16.550	16.353
II. Etiket $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_2$	k <sub>C</sub>		sanal kök	sanal kök	0.436	0.436	0.412
	k' <sub>C</sub>				0.241	0.218	0.332
	k <sub>1</sub>				16.225	16.202	16.317
	k <sub>2</sub>				16.420	16.466	16.237
<sup>b</sup> Ir <sub>2</sub> Me(CO) <sub>3</sub> [ $\lambda_1=2156, \lambda_2=2116, \lambda_3=2096$ ]							
Etiketleme	k	Kaynak	A1a	A1b	A2a	A2b	ESTMD
I. Etiket $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$	k <sub>C</sub>	0.246	sanal kök	0.211	0.244	0.244	0.230
	k' <sub>C</sub>	0.355		0.256	0.346	0.339	0.400
	k <sub>1</sub>	18.10		18.002	18.093	18.086	18.147
	k <sub>2</sub>	18.40		18.606	18.426	18.439	18.31
II. Etiket $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_2$	k <sub>C</sub>		sanal kök	sanal kök	0.992	0.992	0.938
	k' <sub>C</sub>				0.585	0.481	0.767
	k <sub>1</sub>				18.672	18.568	18.854
	k <sub>2</sub>				19.050	19.256	18.684
<sup>c</sup> Fe(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup> [ $\lambda_1=1954.2, \lambda_2=1864.2, \lambda_3=1854.1$ ]							
Etiketleme	k	Kaynak	A1a	A1b	A2a	A2b	ESTMD
I. Etiket $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$	k <sub>C</sub>	0.480	sanal kök	0.280	0.490	0.490	0.463
	k' <sub>C</sub>	0.497		0.138	0.439	0.407	0.539
	k <sub>1</sub>	14.394		14.025	14.326	14.293	14.425
	k <sub>2</sub>	14.568		15.302	14.700	14.765	14.501
II. Etiket $\lambda_1 > \lambda_3 > \lambda_2$	k <sub>C</sub>		sanal kök	sanal kök	0.540	0.540	0.510
	k' <sub>C</sub>				0.332	0.292	0.439
	k <sub>1</sub>				14.370	14.330	14.478
	k <sub>2</sub>				14.622	14.702	14.407

Ghaffar, T., Adams, H., Maitlis, P. M., Sunley, G. J., Baker, M. J., Haynes, A., 1998, **Spectroscopic Identification and Reactivity of [Ir(CO)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>Me], A Key Reactive Intermediate in Iridium Catalysed Methanol Carbonylation**, Chem. Commun., 1023-1024.



$^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemi, metal karbonil komplekslerinin IR spektrumlarının incelenmesinde en güvenilir yöntem olarak bilinir. Fakat yöntemin, deneysel anlamda uygulanması ve IR analizi oldukça zordur. Özellikle  $\text{C}_s$  gibi düşük simetrik moleküllerde çok daha karmaşık hale gelir. Bu bakımdan sayısal anlamda da az alan düşük simetrik moleküllerin izotopomer incelemeleri kıymetlidir. Çalışılan tipteki moleküller için  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerin simetri türleri ve CO-ayrımli seküler denklemleri hazırlanmıştır ve Çizelge 3.2 de görülebilir

Bir metal karbonil kompleksinin IR spektrumunun analizinin grup teori yardımıyla yapılması, molekülün IR spektrumunda gösterdiği bandların simetrik etiketlenmesini gerektirir. Çalışılan tipteki molekülde IR aktif olan 3 bandın en yüksek değere sahip olanının en yüksek simetrik olan  $a'$  frekanslarından birisi olacağı bilinir. Kalan 2 bandın ise hangi simetri türüne ait olması gerektiği ile ilgili çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Literatürde olası iki etiketlemenin de kullanıldığı görülür. Bu noktada  $^{13}\text{C}$ -izotopomer çalışması yapılmış olan moleküllerin hem kuvvet sabitlerinin karşılaştırılması hem de etiketlemeye karar verilmesi için kullanmak mümkündür.

Çizelge 3.3 de  $^{13}\text{C}$ -izotopomer çalışması literatürde bulunan 3 molekül kullanılmıştır. Bu üç molekülün alındığı literatürlerde  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$  etiketlemesi kullanılmış ve buna göre kuvvet sabitleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.3 de olası ikinci etiketlemeye göre de türetilen yöntemler kullanılarak kuvvet sabiti hesaplaması yapılmıştır. II. etiketleme burada uygun görünmez. Çünkü I. etiketleme ile elde edilen sonuçların çok daha iyi uyum sağladığı açıktır. Analitik-1a ve 1b yöntemi II. etiketlemede sanal kök verdiği, I. etiketlemede ise Analitik-1a sanal kök verdiği Analitik-1b nin de sapmasının yüksek olduğu görülür. Bu sebeple de Çizelge 3.1 den çıkarılmış ve hesaplı kuvvet sabitleri ile karşılaştırılmasına gerek görülmemiştir. Burada I. etiketlemenin uygun olduğu, trigonal bipiramidal yapı ve  $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$  için ESTMD yönteminin, oktahedral geometri için ise A2a nın deneysel değerlerle oldukça iyi uyum sağladığı görülür.

Çizelge 3.4-6 da etiketleme ve yöntem kararını destekler niteliktedir. Bu çizelgelerde adı geçen yöntemlerle elde edilen kuvvet sabitleri kullanılarak geri hesaplama yapılmış ve elde edilen frekans değerleri  $^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemi ile

elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Çizelgelerde “literatür” başlığı ile tanımlı sütunlarda verilen değerler literatürde hesaplı kuvvet sabitlerinin seküler denklemlerde yerine konulmasıyla elde edilen frekans değerleridir. Bu çizelgelerde önerilen yöntemlerle hesaplanan kuvvet sabitleri için standart sapmaları

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\Delta v^2}{N}} \quad 3.1$$

formülü ile deneysel frekanslara göre hesaplanmıştır. Standart sapmalar Çizelge 3.4 için 0.843, Çizelge 3.5 için 0.57 ve Çizelge 3.6 için 3.46 bulunmuştur.

Buraya kadar anlatılan kısımdan yola çıkılarak Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8 de literatürde etiketlemesi ve kuvvet sabitlerinin hesabı yapılmamış pek çok molekül için etiketleme ve kuvvet sabitleri önerilmektedir. Ayrıca Çizelge 3.9 da da literatürde farklı etiketleme kullanılan moleküllere yeni etiketlemeler ve kuvvet sabitleri önerilmektedir.

**Çizelge 3.4.**  $Fe(CO)_3(C_4H_6)$  molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürde hesaplı kuvvet sabitleri ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	Simetri Türü	Deneysel	Literatür	ESTMD
$M(^{12}CO)_3L$	$a'$	2055.7	2055.1	2055.7
	$a'$	1989.8	1989.2	1989.8
	$a''$	1979.9	1979.3	1979.9
$ax-M(^{13}CO)(^{12}CO)_2L$	$a'$	2044.3	2043.7	2045.7
	$a'$	1956.3	1955.7	1954.9
	$a''$	1979.9	1979.3	1979.9
$eq-M(^{13}CO)(^{12}CO)_2L$	$a'$	2046.0	2045.5	2045.3
	$a'$	1987.5	1986.9	1987.7
	$a''$	1947.1	1946.5	1947.6
$ax-eq-M(^{13}CO)_2(^{12}CO)L$	$a'$	2034.8	2034.3	2032.9
	$a'$	1965.4	1964.8	1967.2
	$a''$	1935.7	1935.2	1935.8
$eq-eq-M(^{13}CO)_2(^{12}CO)L$	$a'$	2031.2	2030.6	2032.1
	$a'$	1962.7	1962.1	1961.5
	$a''$	1941.9	1941.3	1942.1
$ax-eq-eq-M(^{13}CO)_3L$	$a'$	2009.9	2009.3	2009.9
	$a'$	1945.4	1944.8	1945.4
	$a''$	1935.7	1935.2	1935.8

**Çizelge 3.5.**  $IrI_2Me(CO)_3$  molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürden hesaplanan kuvvet sabitleri ve A2a yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	Simetri Türü	Deneysel	Literatür	A2a
$M(^{12}CO)_3L$	a'	2156	2156	2156
	a'	2116	2116	2116
	a''	2096	2096	2096
ax- $M(^{13}CO)(^{12}CO)_2L$	a'	2142	2144.2	2143.4
	a'	2081	2079.7	2081.0
	a''	2096	2095.9	2096.0
eq- $M(^{13}CO)(^{12}CO)_2L$	a'		2148.6	2149.1
	a'		2110.7	2110.9
	a''		2060.8	2060.7
eq-eq- $M(^{13}CO)_2(^{12}CO)L$	a'		2141.8	2142.8
	a'		2082.0	2081.5
	a''		2049.2	2049.3
ax-eq- $M(^{13}CO)_2(^{12}CO)L$	a'		2131.7	2131.1
	a'		2082.1	2083.2
	a''		2058.9	2058.9
ax-eq-eq- $M(^{13}CO)_3L$	a'		2107.9	2107.9
	a'		2068.3	2068.8
	a''		2049.2	2049.3

**Çizelge 3.6.**  $Fe(CO)_3^-$  molekülünün deneysel frekans değerleri ile literatürden hesaplanan kuvvet sabitleri ve ESTMD yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan frekans değerlerinin karşılaştırılması

Molekül	Simetri Türü	Deneysel	Literatür	ESTMD
$M(^{12}CO)_3$	a'	1854.2	1854.2	1854.2
	a'	1864.2	1864.2	1864.2
	a''	1854.1	1854.1	1854.1
ax- $M(^{13}CO)(^{12}CO)_2$	a'		1941.6	1943.4
	a'	1831.7	1834.0	1832.8
	a''	1854.1	1854.8	1854.1
eq- $M(^{13}CO)(^{12}CO)_2$	a'		1844.2	1843.2
	a'	1862.0	1861.7	1862.2
	a''		1824.9	1825.0
ax-eq- $M(^{13}CO)_2(^{12}CO)$	a'		1932.5	1930.2
	a'	1840.5	1842.7	1845.3
	a''	1819.8	1813.4	1812.8
eq-eq- $M(^{13}CO)_2(^{12}CO)$	a'		1928.7	1929.8
	a'		1840.7	1839.1
	a''	1811.6	1819.1	1819.2
ax-eq-eq- $M(^{13}CO)_3$	a'		1910.7	1910.6
	a'	1821.0	1822.2	1822.6
	a''	1811.6	1813.4	1812.8

**Çizelge 3.7.** Oktahedral geometrideki bazı moleküllerin önerilen etiketleme ile sıralanmış gözlenen frekansları ve A2a yöntemiyle hesaplanmış kuvvet sabitleri

Molekül	Frekanslar			Kuvvet Sabitleri			
	a'	a'	a''	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k' <sub>C</sub>	k <sub>C</sub>
<sup>a</sup> Re(COCH <sub>3</sub> )L <sub>1</sub> (CO) <sub>3</sub>	1999	1899	1889	14.905	15.314	0.490	0.556
<sup>a</sup> Re(COCH <sub>3</sub> )L <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub>	1964	1853	1841	14.233	14.676	0.542	0.604
<sup>b</sup> ReCl(P∩O)(CO) <sub>3</sub>	2039	1938	1935	15.575	15.942	0.450	0.573
<sup>b</sup> ReBr(P∩O)(CO) <sub>3</sub>	2035	1941	1938	15.591	15.938	0.419	0.533
<sup>b</sup> ReCl(P∩N)(CO) <sub>3</sub>	2021	1930	1926	15.396	15.740	0.411	0.513
<sup>b</sup> ReBr(P∩N)(CO) <sub>3</sub>	2024	1925	1921	15.353	15.719	0.446	0.558
<sup>c</sup> Ru(Me <sub>3</sub> Si)(Ph <sub>3</sub> P)I(CO) <sub>3</sub>	2088	2022	1999	16.612	17.046	0.469	0.387
<sup>c</sup> Ru(Me <sub>3</sub> Ge)(Ph <sub>3</sub> P)I(CO) <sub>3</sub>	2088	2023	2001	16.632	17.055	0.457	0.381
<sup>c</sup> Ru(Me <sub>3</sub> Sn)(Ph <sub>3</sub> P)I(CO) <sub>3</sub>	2080	2017	1998	16.549	16.939	0.423	0.368
<sup>c</sup> Os(Me <sub>3</sub> Si)(Ph <sub>3</sub> P)Br(CO) <sub>3</sub>	2092	2016	1986	16.502	17.025	0.569	0.445
<sup>c</sup> Os(Me <sub>3</sub> Si)(Ph <sub>3</sub> P)I(CO) <sub>3</sub>	2088	2014	1989	16.501	16.976	0.520	0.433
<sup>c</sup> Os(Me <sub>3</sub> Ge)(Ph <sub>3</sub> P)Br(CO) <sub>3</sub>	2090	2016	1986	16.493	17.009	0.560	0.434
<sup>c</sup> Ru(Me <sub>3</sub> Si)(Ph <sub>3</sub> P)H(CO) <sub>3</sub>	2068	2009	1991	16.408	16.776	0.395	0.343
<sup>c</sup> Ru(Me <sub>3</sub> Sn)(Ph <sub>3</sub> P)H(CO) <sub>3</sub>	2061	2009	1989	16.362	16.721	0.381	0.302
<sup>d</sup> ReClL <sub>6</sub> (CO) <sub>3</sub>	2027	1926	1905	15.246	15.750	0.586	0.569
<sup>d</sup> ReClL <sub>7</sub> (CO) <sub>3</sub>	2025	1925	1902	15.210	15.727	0.597	0.563
<sup>d</sup> ReClL <sub>8</sub> (CO) <sub>3</sub>	2027	1928	1903	15.238	15.767	0.609	0.558
<sup>d</sup> ReClL <sub>9</sub> (CO) <sub>3</sub>	2025	1925	1901	15.203	15.727	0.604	0.563
<sup>d</sup> ReClL <sub>10</sub> (CO) <sub>3</sub>	2028	1928	1906	15.265	15.774	0.590	0.564
<sup>d</sup> ReClL <sub>11</sub> (CO) <sub>3</sub>	2027	1928	1903	15.238	15.767	0.609	0.558
<sup>e</sup> OsH <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2079	2027	2018	16.784	16.940	0.186	0.357
<sup>e</sup> OsH <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2079	2024	2061	16.930	17.308	0.381	0.106
<sup>e</sup> OsH <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2075	2029	2005	16.630	17.003	0.390	0.269
<sup>e</sup> OsD <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2076	2004	1989	16.409	16.795	0.428	0.419
<sup>e</sup> OsD <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2073	1999	1983	16.329	16.729	0.444	0.430
<sup>e</sup> OsD <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> P(CO) <sub>3</sub>	2070	1994	1978	16.257	16.662	0.452	0.441
<sup>f</sup> fac-[W(η <sup>2</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	1973	1887	1863	14.552	15.025	0.532	0.474
<sup>f</sup> mer-[WH(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>2</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )]	2070	2006	1918	15.830	16.766	0.969	0.372
<sup>f</sup> mer-[WH(η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(η <sup>2</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )]	2050	1934	1913	15.440	15.988	0.657	0.659
<sup>f</sup> mer-[WH(η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> )(η <sup>2</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )]	2052	1935	1913	15.453	16.012	0.670	0.665
<sup>g</sup> W(bpy)(dppm)(CO) <sub>3</sub>	2000	1908	1801	14.284	15.398	1.182	0.513
<sup>g</sup> W(bpy)(dppf)(CO) <sub>3</sub>	1999	1897	1800	14.235	15.297	1.147	0.567
<sup>h</sup> WL <sub>12</sub> L <sub>13</sub> (CO) <sub>3</sub>	2019.5	1942.5	1932	15.484	15.835	0.398	0.435

<sup>a</sup> Scheiring, T., Kaim, W., Fiedler, J., 2000, **Geometrical and Electronic Structures of Acetyl Complex Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(COCH<sub>3</sub>) and of [M(bpy)(CO)<sub>4</sub>(OTf), M=Mn,Re**, J. Organomet. Chem., 598, 136-141. <sup>b</sup> Chen, X., Femia, F. J., Babich, J. W., Zubieta, J., 2001, **Synthesis and Characterization of Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes With The Bidantate Ligands o-(diphenylphosphino)benzaldehyde (P∩O) and o-[(diphenylphosphino)benzylidene]aniline (P∩N)**, Inor. Chim. Acta, 315, 147-152. <sup>c</sup> Ash, M. J., Brookes, A., Knox, S. A. R., 1971, **Chemistry of The Metal Carbonyls. Part LX. Halogeno (organo-group IVB) Carbonyls of Ruthenium and Osmium**, J. Chem. Soc. (A), 458-462. <sup>e</sup> L'eplattenier, F., Calderazzo, F., 1967, **The Pentacarbonyls of Ruthenium and Osmium. II. Dihydridotetracarbonylosmium and Its Substitution Reactions**, Inorg. Chem., 6, 11, 2092-2097. <sup>f</sup> Buzar, T. S., Kern, K., Stufkens, D. J., 1998, **Photochemical Behaviour of trans-[W(CO)<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-alkene)<sub>2</sub>] Complexes in Low Temperatures**, New J. Chem., 1539-1544. <sup>g</sup> Haddad, P. S., Miranda, G., Ananias, S. R., Mauro, A. E., Nogueira, V. M., 2000, **Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tungstencarbonyl Complexes Containing Nitrogen and Phosphorus Ligands**, J. Braz. Chem. Soc., 11, 4, 419-423. <sup>h</sup> Grevels, F. W., Jacke, J., Betz, P., Krüger, C., Tsay, Y. H., 1989, **The First Group 6 (η<sup>2</sup>-olefin)(η<sup>4</sup>-diene)M(CO)<sub>3</sub> Complexes: Photochemical Synthesis and Structure of mer-tricarbonyl(η<sup>2</sup>-olefin)(η<sup>4</sup>-nonbornadiene) Tungsten Compounds**, Organometallics, 8, 293-298.

**Çizelge 3.8.** Trigonal bipiramidal geometrideki bazı moleküller için önerilen etiketleme ve ESTMD yöntemiyle hesaplanmış kuvvet sabitleri

Molekül	Frekanslar			Kuvvet Sabitleri			
	a'	a'	a''	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k' <sub>C</sub>	k <sub>C</sub>
<sup>a</sup> Fe(NO)(Ph <sub>3</sub> Ge)(CO) <sub>3</sub>	2073	2020	1990	16.532	16.775	0.535	0.292
<sup>a</sup> Fe(NO)(Ph <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2068	2014	1982	16.424	16.682	0.555	0.297
<sup>a</sup> Fe(NO)(Ph <sub>3</sub> Pb)(CO) <sub>3</sub>	2062	2010	1981	16.372	16.605	0.519	0.215
<sup>b</sup> Ru(ChryQ)(CO) <sub>3</sub>	2055	1993	1927	15.861	16.383	0.860	0.338
<sup>b</sup> Os(ChryQ)(CO) <sub>3</sub>	2120	2024	1950	16.490	17.084	1.127	0.536
<sup>c</sup> Fe(NO)(Ph <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2065	2010	1980	16.380	16.622	0.543	0.302
<sup>c</sup> Fe(NO)(Bu <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2056	1997	1965	16.176	16.432	0.578	0.322
<sup>c</sup> Fe(NO)(Et <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2056	1998	1967	16.194	16.443	0.565	0.317
<sup>c</sup> Fe(NO)(Cl <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2101	2058	2032	17.135	17.350	0.455	0.241
<sup>c</sup> Fe(NO)(Br <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2098	2054	2028	17.074	17.289	0.460	0.246
<sup>c</sup> Fe(NO)(Ph <sub>3</sub> Pb)(CO) <sub>3</sub>	2060	2006	1978	16.326	16.551	0.521	0.296
<sup>c</sup> Fe(NO)(Me <sub>3</sub> Pb)(CO) <sub>3</sub>	2054	1995	1965	16.159	16.399	0.562	0.322
<sup>c</sup> Fe(NO)(Cl <sub>3</sub> Ge)(CO) <sub>3</sub>	2103	2059	2035	17.174	17.372	0.445	0.246
<sup>d</sup> Co[P(OPh) <sub>3</sub> ](Ph <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2041.2	1974.7	1967.3	16.053	16.112	0.418	0.359
<sup>d</sup> Co[P(OPh) <sub>3</sub> ](Ph <sub>3</sub> Sn)(CO) <sub>3</sub>	2038.3	1971.9	1966.2	16.021	16.066	0.404	0.358
<sup>d</sup> Co[P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> ](Ph <sub>3</sub> Sn)(CO)	2017.4	1949.1	1946.2	15.688	15.711	0.388	0.365

<sup>a</sup> Cleland, A. J., Fieldhouse, S. A., Freeland, B. H., Mann, C. D. M., O'Brien, R., J., 1971, **Tricarbonylnitrosyliron Derivatives of Germanium, Tin and Lead**, J. Chem. Soc. (A), 736–738. <sup>b</sup> Ramadan, R. M., 1997, **Electronic Structure and Bonding in Chrysenquinone Complexes. Synthesis and Characterization of M(CO)<sub>3</sub>(chrysenquinone), M=Ru and Os**, J. Coord. Chem., 42, 181-187. <sup>c</sup> Casey, M., Manning, A. R., 1971, **Preparation and Infrared Spectra of Some Group IV Metal-tricarbonylnitrosyliron Derivatives**, J. Chem. Soc. (A), 256–259. <sup>d</sup> Bower, L. M., Stiddard, M. H. B., 1968, **Vibrational and Electronic Spectra of Transition Metal Carbonyl Complexes. Part III. The Infrared Spectra of Some Carbonyl Complexes Containing Metal-metal Bonds**, J. Chem. Soc. (A), 706–710.

**Çizelge 3.9.** Literatürde farklı etiketleme önerilen moleküller için önerilen yeni etiketlemeler ve yeni etiketlemeye göre önerilen yöntemle hesaplanan kuvvet sabitleri

Molekül	Frekanslar			Kuvvet Sabitleri			
	a'	a'	a''	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k' <sub>C</sub>	k <sub>C</sub>
<sup>a</sup> Cr(py)(1a)(CO) <sub>3</sub>	1917	1833	1815	13.772	14.180	0.465	0.449
<sup>a</sup> Mo(py)(1a)(CO) <sub>3</sub>	1929	1842	1819	13.883	14.338	0.517	0.468
<sup>a</sup> W(py)(1a)(CO) <sub>3</sub>	1923	1836	1813	13.793	14.247	0.515	0.466
<sup>a</sup> Cr(py)(1b)(CO) <sub>3</sub>	1920	1815	1805	13.652	14.055	0.491	0.559
<sup>a</sup> Mo(py)(1b)(CO) <sub>3</sub>	1928	1820	1810	13.740	14.151	0.506	0.577
<sup>a</sup> W(py)(1b)(CO) <sub>3</sub>	1925	1832	1820	13.839	14.228	0.459	0.498
<sup>a</sup> Cr(py)(1c)(CO) <sub>3</sub>	1942	1838	1812	13.874	14.397	0.610	0.561
<sup>a</sup> Mo(py)(1c)(CO) <sub>3</sub>	1936	1826	1808	13.779	14.256	0.574	0.590
<sup>a</sup> W(py)(1c)(CO) <sub>3</sub>	1928	1815	1805	13.687	14.110	0.526	0.603
<sup>b</sup> Cr(dptpe)(1d)(CO) <sub>3</sub>	1950	1842	1820	13.980	14.486	0.600	0.584
<sup>b</sup> Mo(dptpe)(1d)(CO) <sub>3</sub>	1942	1836	1815	13.889	14.380	0.582	0.571
<sup>b</sup> W(dptpe)(1d)(CO) <sub>3</sub>	1938	1830	1810	13.816	14.303	0.581	0.580
<sup>c</sup> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>14</sub> (CO) <sub>3</sub>	1976	1881	1859	14.515	14.996	0.554	0.523
<sup>c</sup> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>15</sub> (CO) <sub>3</sub>	2002	1881	1859	14.630	15.182	0.670	0.670
<sup>c</sup> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>16</sub> (CO) <sub>3</sub>	2002	1910	1874	14.842	15.429	0.656	0.513
<sup>c</sup> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>17</sub> (CO) <sub>3</sub>	2006	1909	1882	14.917	15.450	0.609	0.542
<sup>c</sup> W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>18</sub> (CO) <sub>3</sub>	2007	1910	1882	14.925	15.466	0.617	0.542
<sup>c</sup> mer-W(PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub>	1953	1853	1844	14.208	14.599	0.472	0.543

<sup>a</sup> Kapoor, P. N., Pathak, D. D., Gaur, G., Mercykutty, P. C., 1986, **Group VI Metal Hexacarbonyl Derivatives of Some New Fluorine Substituted Diteriary Phosphines**, J. Organomet. Chem., 311, 103-109. <sup>b</sup> Kapoor, P. N., Mercykutty, P. C., 1988, **1,2-Bis(di-p-toly(phosphino)ethane) Complexes of Group VI Metal Carbonyls**, J. Organomet. Chem., 339, 97-101. <sup>c</sup> Koemm, U., Kreiter, C. G., Strack, H., 1978, **Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen XIII. Oktaedrische Monoolefin Komplexe de Wolframs**, J. Organomet. Chem., 148, 179-200.



Çizelge 3.10 da verilen moleküllerin literatürde ne geometrileri ne de etiketlemeleri önerilmiştir. Bu moleküllerin geometrileri Gaussian 03 programında optimize edilmiş ve  $CrL_n(CO)_3$  ve  $WL_n(CO)_3$  moleküllerinin bozulmuş tetrahedral, halojenli diğer moleküllerin ise bozulmuş kare piramidal geometride olduğu tespit edilmiştir. Bu moleküllerin frekanslarının hesabı içinde Gaussian 03 programı kullanılmıştır. Sonuçta programın frekans hesabı için uygun bir yöntem olmadığı görülmüştür. Diğer yandan, programda da bu çalışma kapsamında önerilen etiketlemeye uygun bir etiketleme görülmüştür. Bu durum, burada önerilen etiketlemeyi destekleyen bir yöntem olarak değerlendirilebilir ve Gaussian 03 gibi teorik temelleri kapsamlı kuantum mekaniksel yaklaşımlara dayanan bir programla uyum önemlidir. Çizelge 3.10 da moleküllerin önerilen etiketlerdeki frekans sıralaması kullanılarak ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri verilmiştir.

Bir kompleksteki karbonillerin IR spektrumunda gösterdiği frekans değerlerinin yerinin tespitinde karbonil harici ligandların  $\pi$ -alıcılıkları önemlidir. Buna bağlı olarak kuvvet sabitleri değerlerinin pKa ya bağlanması üzerine çalışmalar literatürde mevcuttur (Angelici, 1966; Stewart ve ark., 1968). Çizelge 3.11 de kuvvet sabitleri daha önce hesaplanmamış bir molekül grubunun frekansları, pKa değerleri ve çalışma içinde önerilen etiketleme ve her üç yöntemle hesaplanmış kuvvet sabiti değerleri verilmiştir. İlk bakışta değerler arasında bir bağlantı görmek mümkün değildir. Fakat burada CO ve halojen harici ligandların aslında birbirinden farklı ligandlar olduğu ve bir bağlantı kurulabilmesi için daha fazla değerlerin olması gerektiği unutulmamalıdır.

**Çizelge 3.10.** Literatürde geometrisi önerilmemiş moleküller için önerilen etiketleme ve kuvvet sabitleri

Molekül	Frekanslar			Kuvvet Sabitleri			
	a'	a'	a''	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k' <sub>C</sub>	k <sub>C</sub>
<sup>a</sup> W(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )(CO) <sub>3</sub>	1998	1931	1904	15.208	15.417	0.564	0.354
<sup>a</sup> W(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )(CO) <sub>3</sub>	1999	1923	1910	15.239	15.339	0.502	0.401
<sup>a</sup> W(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )(CO) <sub>3</sub>	2006	1944	1913	15.354	15.596	0.571	0.330
<sup>b</sup> CrL <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub>	1980	1901	1745	13.862	15.011	1.562	0.413
<sup>b</sup> CrL <sub>4</sub> (CO) <sub>3</sub>	1982	1895	1752	13.907	14.960	1.507	0.454
<sup>b</sup> CrL <sub>5</sub> (CO) <sub>3</sub>	1979	1897	1750	13.882	14.965	1.511	0.428
<sup>c</sup> WCpCl(CO) <sub>3</sub>	2032	1955	1910	15.501	15.853	0.765	0.413
<sup>c</sup> WCpI(CO) <sub>3</sub>	2022	1945	1920	15.498	15.693	0.606	0.411
<sup>d</sup> MoCpCl(CO) <sub>3</sub>	2055	1980	1960	16.085	16.244	0.567	0.407
<sup>d</sup> MoCpBr(CO) <sub>3</sub>	2049	1977	1958	16.028	16.179	0.541	0.390
<sup>d</sup> MoCpI(CO) <sub>3</sub>	2040	1968	1955	15.931	16.034	0.491	0.388
<sup>d</sup> MoCp(SnCl <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub>	2049	1988	1964	16.105	16.296	0.523	0.331
<sup>d</sup> MoCp[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](CO) <sub>3</sub>	2013	1947	1913	15.400	15.665	0.617	0.352
<sup>d</sup> MoCp(SnPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub>	1997	1922	1895	15.110	15.318	0.604	0.396

<sup>a</sup> King, R. B., Fronzaglia, A., 1966, **Organometallic Chemistry of The Transition Metals. XV. New Olefinic and Acetylenic Derivatives of Tungsten**, Inorg. Chem., 5, 11, 1837-1846. <sup>b</sup> Morkan, İ. A., Morkan, A. U., 2003, **Photoinduced Reactions of Cr(CO)<sub>3</sub>-coordinated N-cyanoazepine: [6+4] Cycloaddition With Conjugated Dienes**, 28, 182-186. <sup>c</sup> Verdonck, L., Bossuyt, A. P., Verpoort, F., Geeraert, J., Van de Vondel, D. V., Van der Kellen, G. P., 1992, **Tungsten Carbonyl Precursors in Catalyzed Olefin Metathesis Part V. The XW(CO)<sub>3</sub>(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (X=Cl, I)/R<sub>n</sub>SnCl<sub>4-n</sub> (R=Me, Ph, n=0-4) Precursor Combination**, J. Mol. Catal., 76, 319-325. <sup>d</sup> Ugo, R., Cenini, S., Bonati, F., 1967, **The Intemetallic Bond in Some Carbonyl Compounds With a Heterogeneous Metal-metal Bond**, Inorg. Chim. Acta, 1, 3, 451-461.

**Çizelge 3.11.** *pKa değerinin kuvvet sabitlerine etkisi*

Molekül	Frekans*	pKa*	Kuvvet Sabitleri		
			ESTMD	A2a	A2b
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2046	2.62	15.702	15.588	15.547
	1946		15.835	16.063	16.144
	1929		0.671	0.556	0.516
			0.537	0.569	0.569
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(3-BrC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub>	2034	2.84	15.592	15.500	15.475
	1956		15.874	16.059	16.108
	1920		0.701	0.608	0.584
			0.419	0.444	0.444
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2037	4.58	15.614	15.508	15.475
	1946		15.785	15.996	16.063
	1924		0.660	0.555	0.521
			0.488	0.517	0.517
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub>	2030	5.17	15.519	15.425	15.400
	1951		15.800	15.986	16.037
	1915		0.705	0.611	0.586
			0.423	0.449	0.449
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2035	5.29	15.577	15.472	15.440
	1945		15.764	15.973	16.038
	1921		0.670	0.565	0.533
			0.482	0.511	0.511
Mn(CO) <sub>3</sub> Br(4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NH) <sub>2</sub>	2026	6.02	15.427	15.335	15.310
	1948		15.746	15.930	15.980
	1907		0.737	0.644	0.620
			0.417	0.442	0.442
Mn(CO) <sub>3</sub> Br[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2028	10.72	15.424	15.311	15.271
	1928		15.548	15.774	15.855
	1912		0.657	0.544	0.503
			0.533	0.564	0.564

\* Angelici, R. J., 1966, **Infrared Studies of Amine, Pyridine and Phosphine Derivatives of Manganese Pentacarbonyl Bromide**, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2627-2635.

**Çizelge 3.12** . Bazı oktahedral komplekslerin Analitik-2a yöntemiyle hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak hesaplanan  $^{13}\text{C}$ -izotopomer frekansları

$\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{dipy})(\text{CO})_3$		$\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{phen})(\text{CO})_3$	
İzotopomer	Frekans	İzotopomer	Frekans
$^{12}(\text{CO})$	1923	$^{12}(\text{CO})$	1922
	1838		1837
	1805		1803
ax-(CO) $_2(^{13}\text{CO})$	1907.4	ax-(CO) $_2(^{13}\text{CO})$	1906.4
	1811.8		1810.8
	1805.0		1803.0
eq-(CO) $_2(^{13}\text{CO})$	1914.5	eq-(CO) $_2(^{13}\text{CO})$	1913.4
	1832.0		1830.9
	1778.5		1776.6
eq-eq-(CO)( $^{13}\text{CO}$ ) $_2$	1905.6	eq-eq-(CO)( $^{13}\text{CO}$ ) $_2$	1904.6
	1813.4		1812.4
	1764.8		1762.8
ax-eq-(CO)( $^{13}\text{CO}$ ) $_2$	1895.1	ax-eq-(CO)( $^{13}\text{CO}$ ) $_2$	1894.1
	1810.6		1809.4
	1777.3		1775.5
$^{13}(\text{CO})$	1880.1	$^{13}(\text{CO})$	1879.1
	1797.0		1796.0
	1764.8		1762.8

*Çizelge 3.12 in devamı*

Mo[P(MeO) <sub>3</sub> ](phen)(CO) <sub>3</sub>		Mo[P(MeO) <sub>3</sub> ](dipy)(CO) <sub>3</sub>	
İzotopomer	Frekans	İzotopomer	Frekans
<sup>12</sup> (CO)	1938	<sup>12</sup> (CO)	1937
	1850		1849
	1813		1809
ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1922.1	ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1921.1
	1823.7		1922.7
	1813.0		1809.0
eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1929.3	eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1928.3
	1843.6		1842.4
	1786.7		1783.1
eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1920.3	eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1919.3
	1825.4		1824.4
	1772.6		1768.7
ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1909.8	ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1908.7
	1821.9		1820.6
	1785.8		1782.2
<sup>13</sup> (CO)	1894.8	<sup>13</sup> (CO)	1893.8
	1808.8		1807.8
	1772.6		

*Çizelge 3.12 in devamı*

Cr(PPh <sub>3</sub> )(dipy)(CO) <sub>3</sub>		Cr(PPh <sub>3</sub> )(phen)(CO) <sub>3</sub>	
İzotopomer	Frekans	İzotopomer	Frekans
<sup>12</sup> (CO)	1912	<sup>12</sup> (CO)	1916
	1824		1826
	1786		1788
ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1896.3	ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1900.2
	1789.1		1800.1
	1786.0		1788.0
eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1903.4	eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1907.3
	1817.6		1819.6
	1760.3		1762.3
eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1894.5	eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1898.3
	1799.8		1801.9
	1746.2		1748.1
ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1884.1	ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1888.0
	1796.2		1798.2
	1759.4		1761.4
<sup>13</sup> (CO)	1869.4	<sup>13</sup> (CO)	1873.3
	1783.3		1785.3
	1746.2		1748.1

**Çizelge 3.12** in devamı

W(PPh <sub>3</sub> )(dipy)(CO) <sub>3</sub>		W(PPh <sub>3</sub> )(phen)(CO) <sub>3</sub>	
İzotopomer	Frekans	İzotopomer	Frekans
<sup>12</sup> (CO)	1911	<sup>12</sup> (CO)	1912
	1817		1818
	1783		1783
ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1895.1	ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1896.1
	1791.4		1792.4
	1783.0		1783.0
eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1902.3	eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1903.2
	1811.0		1811.9
	1757.1		1757.2
eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1893.1	eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1894.1
	1793.2		1794.2
	1743.2		1743.2
ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1883.0	ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1883.9
	1789.9		1790.8
	1755.9		1756.1
<sup>13</sup> (CO)	1868.4	<sup>13</sup> (CO)	1869.4
	1776.5		1777.5
	1743.2		1743.2

*Çizelge 3.12 in devamı*

W[P(EtO) <sub>3</sub> ](phen)(CO) <sub>3</sub>		W[P(EtO) <sub>3</sub> ](dipy)(CO) <sub>3</sub>	
İzotopomer	Frekans	İzotopomer	Frekans
<sup>12</sup> (CO)	1921	<sup>12</sup> (CO)	1912
	1828		1824
	1787		1785
ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1905.1	ax-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1896.3
	1802.2		1789.1
	1787.0		1785.0
eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1912.2	eq-(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO)	1903.3
	1821.4		1817.5
	1761.6		1759.4
eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1903.1	eq-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1894.5
	1804.0		1799.8
	1747.2		1745.2
ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1892.7	ax-eq-(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub>	1884.0
	1799.9		1796.1
	1760.8		1758.5
<sup>13</sup> (CO)	1878.2	<sup>13</sup> (CO)	1869.4
	1787.2		1783.3
	1747.2		1745.2



#### 4. SONUÇLAR

1. Cs simetrisindeki trikarbonil kompleksleri ve bu komplekslerin  $^{13}\text{C}$ -izotopomerleri için seküler denklemler türetilmiştir.

2. Daha önce kaynaklarda önerilen ESTMD, Analitik-I ve Analitik-II yöntemleri ile önerilen yaklaşımlar çalışılan moleküller üzerine uygulanarak eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitlikler “Bulgular ve Tartışma” kısmında ayrıntılı olarak verilmiştir. Türetilen eşitlikler daha önce kuvvet sabiti hesapları yapılmış moleküllerin kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Önerilen yöntemlerle hesaplanan kuvvet sabitleri kaynaklardaki hesaplamalarla oldukça iyi uyum göstermiştir.

3. Kuvvet sabiti hesaplamalarının doğruluğunu kontrol için  $^{13}\text{C}$ -izotopomerleri çalışılmış moleküllerin izotopomer frekanslarının geri hesaplaması yapılmış, bulunan sonuçlar deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve standart sapma hesaplamaları sonucu oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

4. Çalışmalar sonucunda  $\text{M}(\text{CO})_3$  tipi moleküller için ESTMD, trigonal bipiramit ve oktahedral moleküller için Analitik-2a yönteminin uygun olduğu görülmüştür.

5. Yapılan hesaplamalardan yola çıkılarak şimdiye kadar kuvvet sabitleri hesaplanmamış pek çok molekülün kuvvet sabiti değerleri önerilmiştir.

6. Kaynaklarda çalışılan molekül tipleri için olası iki farklı etiketlemede kullanılırken, bu çalışmanın sonuçları  $a^{(1)}\rangle a^{(2)}\rangle a''$  etiketlemesinin uygun olduğunu gösterir.

7. Kuvvet sabitleri ile ligandların pKa değerleri arasında bağlantı olduğuna dair kaynaklar vardır. Bu çalışmanın kapsamında böyle bir deneme yapılmış fakat başarılı olunamamıştır. Çünkü çalışılan molekül tipinin düşük simetrikli oluşu ligand sayısını ve büyüklüğünü artırmaktadır. Bu ligandlara ait sonuca götürecektir sayıda pKa değerine kaynaklarda ulaşamamıştır.

## 5. KAYNAKLAR

- Ash, M. J., Brookes, A., Knox, S. A. R., 1971, **Chemistry of The Metal Carbonyls. Part LX. Halogeno (organo-group IVB) Carbonyls of Ruthenium and Osmium**, J. Chem. Soc. (A), 458–462.
- Angelici, R. J., 1966, **Infrared Studies of Amine, Pyridine and Phosphine Derivatives of Manganese Pentacarbonyl Bromide**, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2627-2635.
- Bailey, R. T., Lippincott, E. R., Steele, D., 1965, **The Vibrational Spectra and Structure of Cyclooctatetraeneiron Tricarbonyl**, J. Am. Chem. Soc., 87:23, 5346-5350.
- Bor, G., 1967, **Infrared Spectroscopic Studies on Metal Carbonyl Compounds IX. Infrared Spectra of <sup>13</sup>CO-enriched Cobalt Nitrosyl Carbonyl and Nickel Tetracarbonyl**, J. Organomet. Chem., 10, 343-359.
- Bower, L. M., Stiddard, M. H. B., 1968, **Vibrational and Electronic Spectra of Transition Metal Carbonyl Complexes. Part III. The Infrared Spectra of Some Carbonyl Complexes Containing Metal-metal Bonds**, J. Chem. Soc. (A), 706–710.
- Buzar, T. S., Kern, K., Stufkens, D. J., 1998, **Photochemical Behaviour of trans-[W(CO)<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-alkene)<sub>2</sub>] Complexes in Low Temperatures**, New J. Chem., 1539-1544.
- Casey, C. P., Czerwinski, C. J., Fralay, M. E., 1998, **Chelated Alkyl Halide Manganese Complexes (η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X)Mn(CO)<sub>2</sub> From Photolysis of (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>X)Mn(CO)<sub>3</sub>**, Inorg. Chim. Acta., 280, 316-321.
- Casey, M., Manning, A. R., 1971, **Preparation and Infrared Spectra of Some Group IV Metal-tricarbonylnitrosyliron Derivatives**, J. Chem. Soc. (A), 256–259.
- Chen, X., Femia, F. J., Babich, J. W., Zubieta, J., 2001, **Synthesis and Characterization of Rhenium(I) Tricarbonyl Complexes With The Bidantate Ligands o-(diphenylphospino)benzaldehyde (P∩O) and o-[(diphenylphospino)benzylidene]aniline (P∩N)**, Inor. Chim. Acta, 315, 147–152.
- Cleland, A. J., Fieldhouse, S. A., Freeland, B. H., Mann, C. D. M., O'Brien, R., J., 1971, **Tricarbonylnitrosyliron Derivatives of Germanium, Tin and Lead**, J. Chem. Soc. (A), 736–738.

- Cotton, F. A., Kraihanzel, C. S., 1962, **Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. I. Infrared Spectra of Phospine-substituted Group VI Carbonyls in The Carbonyl Stretching Region**, J. Am. Chem. Soc., 84, 4432-4438.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., 1980, **Advanced Inorganic Chemistry**, Willy-Interscience, New York.
- Dalton, J., Paul, I., Smith, J. G., Stone, F. G. A., 1968, **Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XII. Infrared Spectra of Tetracarbonylcobalt Complexes in the Carbonyl Stretching Region**, J. Chem. Soc (A), 1199-1202.
- Dalton, J., Paul, I., Smith, J. G., Stone, F. G. A., 1968, **Spectroscopic Studies on Organometallic Compounds. Part XIV. Infrared Spectra of Tricarbonylmolybdenum Complexes in The Carbonyl Stretching Region**, J. Chem. Soc.(A), 1208–1211.
- Dinh, L., Hampel, F., Gladysz, J. A., 2005, **Syntheses and Structure of Missing Links Among Polybromocyclopentadienyl Rhenium and Manganese Tricarbonyl Complexes**, J. Organomet. Chem., 690, 493-503.
- Dötz, K. H., Szesni, N., Nieger, M., Nöttigen, K., 2003, **Reaction of Complex Ligands: Part 95. Chromium Tricarbonyl Complexes of Polysubstituted Naphthohydroquinones: Regioselective Synthesis via [3+2+1]-Benzannulation and Haptotropic Rearrangement**, J. Organomet. Chem., 671, 58-74.
- El-Sayed, M. A., Kaesz, H. D., 1962, **Infrared Spectra and Structure of Tetracarbonyl Halide Dimers of Manganese, Technetium and Rhenium**, J. Mol. Spect., 9, 310.
- Farrell, I. R., Hartl, F., Zalis, S., Wanner, M., Kaim, W., Vleck, A., 2001, **Electrochemical Oxidation of  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{tmp})]$  to Low-spin Cr(I) Species  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{tmp})]^+$  (tmp=3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline): an IR, UV-Vis and EPR Spectroelectrochemical and DFT Computational Study of The Accompanying Changes in Molecular and Electronic Structure**, Inorg. Chim. Acta., 318, 143-151.
- Ghaffer, T., Adams, H., Maitlis, P. M., Sunley, G. J., Baker, M. J., Haynes, A., 1998, **Spectroscopic Identification and Reactivity of  $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_2\text{Me}]$ , A Key Reactive Intermediate in Iridium Catalysed Methanol Carbonylation**, Chem. Commun., 1023-1024.
- Granifo, J., 1999, **Mononuclear and Binuclear Rhenium(I) Carbonyl Complexes of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPT)**,

**[{ReCl(CO)<sub>3</sub>}<sub>n</sub>(TPT)](n=1,2), and The Formation of Mixed-metal Compounds With Re-TPT-M (M=Mn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>) Bonds, Polyhedron, 18, 1061-1066.**

- Gregory, M. F., Poliakoff, M., Turner, J. J., 1985, **Infrared Spectra of <sup>13</sup>CO-Enriched Ru(CO)<sub>5</sub> in Liquid Xenon. The Energy Factor Force Field**, J. Mol. Struct., 127, 247.

- Grevels, F. W., Jacke, J., Betz, P., Krüger, C., Tsay, Y. H., 1989, **The First Group 6 (η<sup>2</sup>-olefin)(η<sup>4</sup>-diene)M(CO)<sub>3</sub> Complexes: Photochemical Synthesis and Structure of mer-tricarbonyl(η<sup>2</sup>-olefin) (η<sup>4</sup>-nonbornadiene) Tungsten Compounds**, Organometallics, 8, 293-298.

- Haddad, P. S., Miranda, G., Ananias, S. R., Mauro, A. E., Nogueira, V. M., 2000, **Electrochemical and Spectroscopic Studies of Tungstencarbonyl Complexes Containing Nitrogen and Phosphorus Ligands**, J. Braz. Chem. Soc., 11, 4, 419-423.

- Herrick, R. S., Wrona, I., McMicken, N., Jones, G., Ziegler C. J., Shew, J., 2004, **Preparation and Characterization of Rhenium(I) Compounds With Amino Ester Derivativated Dimine Ligands. Investigations of Luminescence. Crystal Structures of Re(CO)<sub>3</sub>Cl(pyca-β-Ala-OEt) and Re(CO)<sub>3</sub>Cl(pyca-L-Asp(OMe)-OMe)**, J. Organomet. Chem., 689, 4848-4855.

- Houk, L. W., Dobson, G. R., 1966, **Mixed Complexes of Group VIb Metal Carbonyls**, Inorg. Chem., 5, 12, 2119-2123.

- Houk, L. W., Dobson, G. R., 1966, **Mixed tri- and tetra-substituted Derivatives of Hexacarbonylmolybdenum**, J. Chem. Soc. (A), 317-319.

- Jernigan, R. T., Brown, R. A., Dobson, G. R., 1972, J. Coord. Chem., 2, 47.

- Jetz, W., Simons, P. B., Thompson, J. A. J., Graham, W. A. G., 1966, **Organometallic Compounds with Metal-Metal Bonds. IV. Pentacarbonylmanganese and Pentacarbonylrhenium derivatives of Silicon, Germanium, Tin and Lead. Preparation and Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Studies**, Inorg. Chem., 5, 2217-2221.

- Kaesz, H.D., Bau, R., Hendrickson, D., Smith, J. M., 1967, **Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. I. Vibrational Analysis of Metal Pentacarbonyl Halides**, 89:12, 2844-2850.

- Kapoor, P. N., Mercykutty, P. C., 1988, **1,2-Bis(di-p-toly(phosphino)ethane) Complexes of Group VI Metal Carbonyls**, J. Organomet. Chem., 339, 97-101.

- Kapoor, P. N., Pathak, D. D., Gaur, G., Mercykutty, P. C., 1986, **Group VI Metal Hexacarbonyl Derivatives of Some New Fluorine Substituted Diteriary Phosphines**, J. Organomet. Chem., 311, 103-109.
- Kaya, C., 1994, **An Analytical Approach to Obtaining A Valid Solution to The Secular Equations for cis-disubstituted Octahedral Metal Carbonyls**, Spectrochimica Acta, 50A, 6, 1101-1105.
- Kaya, C., 1996, **A Simple Method for Calculating The Force Fields of  $M(CO_5L$  and Square Pyramidal  $M(CO)_5$  Complexes**, Spectrochimica Acta Part A, 52, 615-618.
- Kaya, C., 1999, **A New Approach to Solving The CO-factored Force Field of  $M(CO)_4$  Molecules Having  $C_{3v}$  Symmetry**, J. Organomet. Chem., 575, 209-213.
- King, R. B., Fronzaglia, A., 1966, **Organometallic Chemistry of The Transition Metals. XV. New Olefinic and Acetylenic Derivatives of Tungsten**, Inorg. Chem., 5, 11, 1837-1846.
- Koemm, U., Kreiter, C. G., Strack, H., 1978, **Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen XIII. Oktaedrische Monoolefin Komplexe de Wolframs**, J. Organomet. Chem., 148, 179-200.
- Kraihanzel, C. S., Cotton, F. A., 1963, **Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. II. Infrared Spectra of Amine-Substituted Group VI Carbonyls in The CO Stretching Region**, Inorg. Chem., 2, 533.
- L'epplattenier, F., Calderazzo, F., 1967, **The Pentacarbonyls of Ruthenium and Osmium. II. Dihydridotetracarbonylosmium and Its Substitution Reactions**, Inorg. Chem., 6, 11, 2092-2097.
- Lichtenberger, D. L., Kellog, G. E., 1986, **Electronic Structure Factors of Carbon-hydrogen Bond Activation. The Photoelectron Spectroscopy of (cyclohexenyl)manganese Tricarbonyl**, J. Am. Chem. Soc., 108, 2560-2567.
- Mahmood, Z., Hussain, I., Ellis, A. M., Russell, D. K., 1997, **Vapour Phase Far-infrared Studies of  $\eta$ -bonded Metal Carbonyls (1,3-butadieneiron Tricarbonyl, Cyclopentadienylmanganese Tricarbonyl and Methylcyclopentadienylmanganese Tricarbonyl)**, Spectrochim. Acta Part A, 53, 995-1003.
- Miessler, G. L., Tarr, D. A., 2002, **İnorganik Kimya**, Palme Yay., Ankara.

- Mokhtari, M., Mousser, A., Salmain, M., Jaouen, G., 2005, **Labelling of Biologically Active Molecules with A Cyclohexadien Tricarbonyl Iron Unit**, *C. R. Chimie*, 8, 85-90.
- Morisaki, Y., Chen, H., Chujo, Y., 2004, **Synthesis and Characterization of Organometallic Conjugated Polymers Containing Tricarbonyl(arene)chromium Unit and Platinum**, *J. Organomet. Chem.*, 689, 2684-2689.
- Morisaki, Y., Chen, H., Chujo, Y., 2004, **Synthesis and Properties of PPE-Type Conjugated Polymers Containing Tricarbonyl(arene)chromium Unit an The Main Chain**, *J. Organomet. Chem.*, 689, 1271-1276.
- Morkan, Í. A., Morkan, A. U., 2003, **Photoinduced Reactions of Cr(CO)<sub>3</sub>-coordinated N-cyanoazepine: [6+4] Cycloaddition With Conjugated Dienes**, 28, 182-186.
- Nakamoto, K., 1977, **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Wiley-Interscience, New York.
- Oh, M., Reingold, J. A., Carpenter, G. B., Sweigart, D. A., 2003, **Hydrogen-Bonded Networks From  $\eta^5$ -semiquinone Complexes of Manganese Tricarbonyl**, *J. Organomet. Chem.*, 687, 78-84.
- Oprunenko, Y., Glariozov, I., Lyssenko, K., Malyugina, S., Mityuk, D., Mstislovsky, V., Günther, H., Firks, G., Ebener, M., 2002, **Chromium Tricarbonyl Complexes With Biphenylene as  $\eta^6$ -Ligand: Synthesis, Structure, Dynamic Behaviour in Solid State and Thermal  $\eta^6, \eta^6$ -Haptotropic Rearrangements. Experimental (NMR) and Theoretical (DFT) Studies**, *J. Organomet. Chem.*, 656, 27-42.
- Orchin, M., Jaffe, H. H., 1971, **Symmetry, Orbitals and Spectra**, Wiley-Interscience, New York.
- Orgel, L. E., 1964, **The Infrared Spectra of Substituted Metal Carbonyls**, *Inorg. Chem.*, 3, 303.
- Pearson, A. J., Alimardanov, A. R., Kerber, W. D., 2001, **Cationic Cyclization of (diene)iron Tricarbonyl Complexes With Pendant Alkenes and Arenes**, *J. Organomet. Chem.*, 630, 23-32.
- Purcel, K. F., Kotz, J. C., 1977, **Inorganic Chemistry**, New York.

- Ramadan, R. M., 1997, **Electronic Structure and Bonding in Chrysenequinone Complexes. Synthesis and Characterization of  $M(\text{CO})_3(\text{chrysenequinone})$ ,  $M=\text{Ru}$  and  $\text{Os}$** , *J. Coord. Chem.*, 42, 181-187.
- Ramprasad, R., Schneider, W. F., Hass, K. C., Adams, J. B., 1997, **Theoretical Study of CO and NO Vibrational Frequencies in Cu-Water Clusters and Implication for Cu-Exchanged Zeolites**, *J. Phys. Chem.*, 101, 1940-1949.
- Rosa, A., Baereds, E. J., Gisbergen, S. J. A., Lenthe, E., Groeneveld, J., Snijders, J., 1999, **Basis Set Effects in Density Functional Calculations on The Metal-Ligand and Metal-Metal Bonds of  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-CO}$  and  $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5$** , *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10356-10365.
- Scheiring, T., Kaim, W., Fiedler, J., 2000, **Geometrical and Electronic Structures of Acetyl Complex  $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{COCH}_3)$  and of  $[\text{M}(\text{bpy})(\text{CO})_4](\text{OTf})$ ,  $M=\text{Mn, Re}$** , *J. Organomet. Chem.*, 598, 136-141.
- Schoover, J. R., Strouse, G. F., 1998, **Vibrational Spectroscopy of Electronically Excited Inorganic Complexes in Solution**, *Chem. Rev.*, 98, 1335-1355.
- Timney, J. A., 1979, **Ligand Effect Constants: A New Method for Predicting The Carbonyl Stretching Frequencies in Transition-Metal Compounds**, *Inorg. Chem.*, 18, 9, 2502-2506.
- Timney, J. A., Helsop, W. C., 1992, **Cotton Durable Force Field Approximation An Explanation**, *Spectrochim. Acta A*, 48, 8, 1189.
- Tunali, N. K., Özkar, S., 1993, **Anorganik Kimya**, G.Ü. Yay., Ankara.
- Ugo, R., Cenini, S., Bonati, F., 1967, **The Intemetallic Bond in Some Carbonyl Compounds With a Heterogeneous Metal-metal Bond**, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 3, 451-461.
- Verdonck, L., Bossuyt, A. P., Verpoort, F., Geeraert, J., Van de Vondel, D. V., Van der Kellen, G. P., 1992, **Tungsten Carbonyl Precursors in Catalyzed Olefin Metathesis Part V. The  $\text{XW}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{X}=\text{Cl, I}$ )/ $\text{R}_n\text{SnCl}_{4-n}$  ( $\text{R}=\text{Me, Ph}$ ,  $n=0-4$ ) Precursor Combination**, *J. Mol. Cataly.*, 76, 319-325.
- Whyman, R., 1971, **Hydridotricarbonyliridium-phosphine Complexes**, *J. Organomet. Chem.*, 29, C36-C38.
- Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., 1955, **Molecular Vibrations-The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**, McGraw-Hill Book Company, New York.

- Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., 1955, **Molecular Vibrations- The Theory Infrared and Raman Vibrational Spectra**, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Wrighton, M., 1974, **The Photochemistry of Metal Carbonyls**, Chemical Reviews, 74, 4, 401-429.
- Wüllen, C., 1997, **Molecular Structure and Binding Energies of Monosubstituted Hexacarbonyls of Chromium, Molybdenum and Tungsten: Relativistic Density Functional Study**, J. Comp. Chem., 18, 16, 1985-1992.
- Zengin, N., Kaya, C., 2002, **A New Method for Calculating The CO-factored Force Constants of Pentacarbonyliron**, J. Organomet. Chem., 658, 176-180.



## ÖZGEÇMİŞ

04.07.1977 tarihinde Samsun'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla Fatsa ve Trabzon'da tamamladı. 1995 yılında girdiğim 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü 1999 yılında bitirdi.

2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2003 yılında bitirdi. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Anorganik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi oldu. Halen bu görevimi sürdürmektedir. Evlidir.