

**C<sub>2v</sub> VE C<sub>3v</sub> SİMETRİSİNDEKİ  
TEK ÇEKİRDEKLİ TETRA  
KARBONİLLERİN <sup>13</sup>C İZOTOPOMERLERİNİN  
KARBONİL GERİLME BÖLGESİNDEKİ  
TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ  
ANALİZİ**

**Mustafa KILIÇ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİMDALI  
2009**

**C<sub>2v</sub> VE C<sub>3v</sub> SİMETRİSİNDEKİ TEK ÇEKİRDEKLİ TETRA  
KARBONİLLERİN <sup>13</sup>C İZOTOPOMERLERİNİN KARBONİL  
GERİLME BÖLGESİNDEKİ TİTREŞİM  
SPEKTRUMLARININ ANALİZİ**

**Mustafa KILIÇ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİMDALİ**

**Danışman:** Prof. Dr. Cemal KAYA

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

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	I
ÖZET	II
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1.GİRİŞ	1
1.1. METAL KARBONİLLER	2
1.1.1. Metal Karbonillerde Bağlanma	7
1.1.2. C-O Gerilme Frekansını Etkileyen Faktörler	8
2.1. SİMETRİ	10
2.1.1 Simetri Elemanları Ve İşlemleri	11
2.1.2. Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi	18
2.1.3. Karakter Tablosu	19
2.1.4. Metal Karbonillerin IR Spektrumlarının Analizi	21
2.2. CO-AYIRIMLI KUVVET ALANLARI YÖNTEMİ	22
2.2.1. C-O Ayrımlı Kuvvet Yöntemi ve Seküler Denklemlerin	23
2.2.2. Kuvvet Sabitlerinin Hesaplanması ve Seküler Denklemlerin Çözümü	37
2.3. <sup>13</sup> C - İZOTOPOMER YÖNTEMİ	38
2.4. ANALİTİK YÖNTEMLER	39
2.5. AMAÇ	40
3.1. METERYAL VE YÖNTEM	40
3.1.1. Kuvvet Sabiti Bağlılarının Türetilmesi	41
4.1. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	46
4.1.1. cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> , ek-M(CO) <sub>4</sub> L ve ak-M(CO) <sub>4</sub> L Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve <sup>13</sup> C-İzotopomerlerin Frekansları	46
5.SONUÇLAR	78
6.KAYNAKLAR	79
7.ÖZGEÇMİŞ	80

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# $C_{2V}$ VE $C_{3V}$ SİMETRİSİNDEKİ TEK ÇEKİRDEKLİ TETRA KARBONİLLERİN $^{13}C$ İZOTOPOMERLERİNİN KARBONİL GERİLME BÖLGESİNDEKİ TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

Mustafa KILIÇ

Cumhuriyet Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Cemal KAYA

Metal karboniller ve türevlerinin organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi, organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaları nedeniyle yapılarının aydınlatılması çalışmaları önemli bir araştırma konusu olmuştur. Metal karboniller ve türevlerinin C-O gerilme bandlarının sayısı, şiddeti ve frekansı molekülün yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle infrared spektroskopisi metal karbonillerin stereokimyasının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal karbonillerin katalizör olarak kullanıldıkları tepkimelerdeki ara ürünlerin stereokimyası incelenerek mekanizmalar önerilebilmekte ve başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları organometalik bileşiklerin geometrisi saptanabilmektedir. Metal karbonillerin titreşim spektrumlarının analizi için gerekli olan kuvvet sabitlerinin hesaplanmasında deneysel veriler her zaman yeterli değildir. Böyle durumlarda yaklaşık yöntemler kullanılmıştır. Yaygın olarak kullanılan yöntem enerji ayırmalı kuvvet alanları yöntemidir ve bu yöntemin metalkarbonillere uygulanması CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemin uygulanmasında sadece C-O gerilme kuvvet sabitleri ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri göz önüne alınarak seküler denklemler oluşturulur. Bununla birlikte, yöntemin bazı metal karbonillere uygulanmasında iki önemli sorunla karşılaşılır. Bunlardan biri C-O gerilme bandlarının simetrik etiketlenmesidir. Diğer ise seküler denklemlerinin çözümünde ortaya çıkmaktadır. Çünkü gözlenen C-O gerilme bandlarının sayısı, bilinmeyen (kuvvet sabitleri) sayısından daha azdır. Böyle bir durumda, matematiksel olarak, seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü olacağı açıktır. Geçerli bir çözümü elde etmek için çeşitli yaklaşık yöntemler önerilmiştir.

Ancak bu yöntemlerden bazılarının uygulaması oldukça zor, bazılarının da deneysel verilerle yeterince uyum içinde olmaması gibi dezavantajları vardır.

Bu çalışmada,  $C_{2v}$  ve  $C_{3v}$  simetrisindeki tek çekirdekli cis- $M(CO)_4L_2$ , ek- $M(CO)_4L$  ve ak- $M(CO)_4L$   $^{13}C$  izotopomerlerinin karbonil gerilme bölgesindeki titreşim spektrumlarının analizi yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Metal karboniller, infrared spektrumu, CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi, kuvvet sabiti.

## SUMMARY

MsC Thesis

### ANALYSIS OF VIBRATIONAL SPECTRA AT THE ONE - CORE TETRA CARBONYL HAVING $C_{2v}$ AND $C_{3v}$ POINT GROUP STRETCHING REGION OF $^{13}\text{C}$ -ISOTOPOMER OF COMPLEX

Mustafa KILIÇ

Cumhuriyet University

Science Institution Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Cemal KAYA

The structural elucidation of metal carbonyls and their derivatives has become an important research subject, since they are employed as starting material in the synthesis of organometallic compounds and also used as catalyst in inorganic reactions. The number, intensity and frequency of the C-O stretching bands are directly related to the molecular structure of the metal carbonyls and their derivatives. Therefore, infrared spectroscopy is widely used in the investigating stereo chemistry of metal carbonyls. The mechanism of the reactions in which metal carbonyls are employed as catalyst can be proposed by determining the stereo chemistry of intermediate products produced in the reaction. In addition, the molecular structures of organometallic compounds for which metal carbonyls are used as starting materials can be determined. Experimental data are always not enough for the calculation of the force constants which are required for the analysis of vibrational spectra of metal carbonyls. In such cases approximate methods have been used. The energy factored force field is employed in common and application of this method to metal carbonyls is known as CO-factored force field. In the application of this method, secular equations are established by considering only C-O stretching force constants and CO-CO interaction constants. However, when the method is applied to some metal carbonyls, two important problems are encountered; the first is the determination of the symmetry species of the observed C-O stretching bands. The second problem arises from the solving the secular equations since the number of the observed C-O stretching frequencies is less than the number of unknowns (force

constants). In such a case, it is mathematically evident that an infinite number of solutions to the secular equations will be possible. In order to obtain a valid solution, various approximate methods have been suggested. But application of some methods is quite difficult and some others have disadvantage of not being in accordance with experimental results.

In this study, analysis of vibrational spectras at the carbonyl stretchin region of  $^{13}\text{C}$ -isotopomer of complex for single core cis- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ , ek-  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$  and ak-  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$  molecules having  $\text{C}_{2v}$  and  $\text{C}_{3v}$  point group, was made.

**Key words:** Metal carbonlys, infrared spectra, CO-factored force field, force constants.



## **TEŞEKKÜR**

Tez konusunun seçiminden sonuçlanmasına değin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Cemal KAYA' ya ve çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŐ' a ve Ayhan ÜNGÖRDÜ' ye teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1</b> Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları.....	4
<b>Şekil 1.2</b> Asetilenin metal karbonillerle tepkimesinden oluşan ürünler.....	5
<b>Şekil 1.3</b> Karbon monoksitin moleküler orbital enerji diyagramı.....	7
<b>Şekil 1.4</b> Metal ile karbonil arasındaki bağ oluşumları.....	8
<b>Şekil 1.5.</b> karbonilin metale bağlanma şekline göre C-O bağ gerilme titreşimi.....	10
<b>Şekil 2.1</b> Doğada, Sanatta ve Mimaride simetri.....	11
<b>Şekil 2-2</b> Dönmeler.....	13
<b>Şekil 2.3</b> Yansımalar.....	14
<b>Şekil 2.4</b> Evirme .....	14
<b>Şekil 2.5</b> Yansımalı Dönme Veya Dönme Yansıma.....	15
<b>Şekil 2.6.</b> ek- $M(CO)_4L$ tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler ( iç koordinatlar) .....	18
<b>Şekil 2.7</b> ek- $M(CO)_4L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları.....	26
<b>Şekil 2.8</b> ak- $M(CO)_4L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları.....	29
<b>Şekil 2.9</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları.....	32
<b>Şekil 2.10</b> Harmonik (1) ve anharmonik (2) titreşicinin potansiyel enerji eğrisi.....	37
<b>Şekil 3.1</b> cis - $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri.....	42
<b>Şekil 3.2</b> cis- $M(CO)_4L_2$ tipi moleküllerin $k_c$ ye karşı $f_{(k_c)}$ grafiği.....	43
<b>Şekil 3.3</b> ak - $M(CO)_4L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri.....	44
<b>Şekil 3.4</b> ek - $M(CO)_4L$ tipi moleküllerin kuvvet sabitleri.....	45

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1</b> Geri bağlanmanın C-O gerilme titreşimine Etkisi.....	9
<b>Çizelge 1.2</b> Karbonile trans konumdaki grubun C-O gerilme titreşimine etkisi.....	9
<b>Çizelge 2.1</b> Simetri İşlemleri Ve Elemanları.....	16
<b>Çizelge 2.2</b> Nokta gruplarının bulunması ile ilgili çizelge.....	17
<b>Çizelge 2.3</b> ek-M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimleri.....	18
<b>Çizelge 2.4</b> C <sub>2v</sub> simetri nokta grubunun karakter tablosu.....	19
<b>Çizelge 2.5</b> ile ek- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi.....	25
<b>Çizelge 2.6</b> ek- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi.....	27
<b>Çizelge 2.7</b> ile ak- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi.....	28
<b>Çizelge 2.8</b> ak- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi.....	29
<b>Çizelge 2.9</b> ile cis- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi.....	31
<b>Çizelge 2.10</b> cis- M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi.....	32
<b>Çizelge 2.11</b> cis- M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküller ve <sup>13</sup> C izotopomerlerinin seküler denklemleri.....	34
<b>Çizelge 2.12</b> ak- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküller ve <sup>13</sup> C izotopomerlerinin seküler denklemleri.....	35
<b>Çizelge 2.13</b> ek- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküller ve <sup>13</sup> C izotopomerlerinin seküler denklemleri.....	36
<b>Çizelge 3.1.</b> C <sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis - M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin seküler denklemleri.....	41
<b>Çizelge 3.2.</b> C <sub>3v</sub> simetri nokta grubundaki ak - M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin seküler denklemleri.....	44
<b>Çizelge 3.3.</b> C <sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki ek - M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin seküler denklemleri.....	45
<b>Çizelge 4.1</b> Bazı cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ve ek- M(CO) <sub>4</sub> L tipi moleküllerin ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri.....	46
<b>Çizelge 4.2</b> Bazı M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> tipi moleküllerin ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	47

<b>Çizelge 4.3</b> $C_{2v}$ nokta grubundaki Cis-Mo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> NBD izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	48
<b>Çizelge 4.4</b> $C_{3v}$ nokta grubundaki ak-Co(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	49
<b>Çizelge 4.5</b> $C_{3v}$ nokta grubundaki ak-Co(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi ve kuvvet sabitleri.....	50
<b>Çizelge 4.6</b> $C_{3v}$ nokta grubundaki ak-Co(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin olası iki etiketlemeye göre hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	50
<b>Çizelge 4.7</b> ak-Et <sub>3</sub> SiCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	51
<b>Çizelge 4.8</b> ak-Et <sub>3</sub> SiCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	51
<b>Çizelge 4.9</b> ak-Et <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	51
<b>Çizelge 4.10</b> ak-Et <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri.....	51
<b>Çizelge 4.11</b> ak-Ph <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	52
<b>Çizelge 4.12</b> ak-Ph <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	52
<b>Çizelge 4.13</b> ak-Ph <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	52
<b>Çizelge 4.14</b> ak-Cl <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	52
<b>Çizelge 4.15</b> ak-Cl <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri.....	52
<b>Çizelge 4.16</b> ak-Br <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	53
<b>Çizelge 4.17</b> ak-Br <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	53
<b>Çizelge 4.18</b> ak-I <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	53
<b>Çizelge 4.19</b> ak-I <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	53

<b>Çizelge 4.20</b> ak-Et <sub>3</sub> SiCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanann C-O gerilme frekansları .....	54
<b>Çizelge 4.21</b> ak-Et <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanann C-O gerilme frekanslar .....	55
<b>Çizelge 4.22</b> ak- Et <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar .....	56
<b>Çizelge 4.23</b> ak-Et <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar .....	57
<b>Çizelge 4.24</b> ak-Ph <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar .....	58
<b>Çizelge 4.25</b> ak-Ph <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar .....	59
<b>Çizelge 4.26</b> ak-Ph <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar .....	60
<b>Çizelge 4.27</b> ak- Cl <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	61
<b>Çizelge 4.28</b> ak- Cl <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	62
<b>Çizelge 4.29</b> ak-Br <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	63
<b>Çizelge 4.30</b> ak- Br <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	64
<b>Çizelge 4.31</b> ak- I <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları. ....	65
<b>Çizelge 4.32</b> ak- I <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	66
<b>Çizelge 4.33</b> cis-Mo(CO) <sub>4</sub> (NBD) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri.....	67
<b>Çizelge 4.34</b> C <sub>2v</sub> nokta grubundaki Cis-Mo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> NBD izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	67
<b>Çizelge 4.35</b> cis-Cr(CO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri. ....	68
<b>Çizelge 4.36</b> cis-Cr(CO) <sub>4</sub> (NBD)molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	68

<b>Çizelge 4.37</b> cis-Fe(CO) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	68
<b>Çizelge 4.38</b> cis-Fe(CO) <sub>4</sub> I <sub>2</sub> molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	68
<b>Çizelge 4.39</b> cis-Mo(CO) <sub>4</sub> (diphos) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri. ....	69
<b>Çizelge 4.40</b> cis-Mo(CO) <sub>4</sub> (TPMA) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	69
<b>Çizelge 4.41</b> cis-W(CO) <sub>4</sub> (NBD) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri .....	69
<b>Çizelge 4.42</b> cis-Cr(CO) <sub>4-n</sub> (CO) <sub>n</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları. ....	70
<b>Çizelge 4.43</b> cis-Cr(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> NBD izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	71
<b>Çizelge 4.44</b> cis-Fe(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> Br <sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	72
<b>Çizelge 4.45</b> cis-Fe(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> I <sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları .....	73
<b>Çizelge 4.46</b> cis-Mo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> (Diphos) izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	74
<b>Çizelge 4.47</b> cis-Mo(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> TMPA izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	75
<b>Çizelge 4.48</b> cis-W(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> NBD izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	76
<b>Çizelge 4.49</b> ek-Fe(CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> PF <sub>3</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları.....	77

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

**ESTMD;** Etkileşim sabitleri toplamının maksimum değeri

**ek;** Ekvatoriyel

**ak;** Aksiyel

**IR;** İnfrared

**k<sub>1</sub>;** Trans konumunda CO bulunan karbonilin kuvvet sabiti

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

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

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

**k<sub>c</sub><sup>1</sup>;** aynı düzlemdeki karbonillerin etkileşim sabiti

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

**μ<sup>1</sup>;** <sup>13</sup>CO in indirgenmiş kütlesi

**NBD;** bisikso[2.2.1]hepta-2,5dien

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

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

## 1.GİRİŞ

Organometalik kimya, en az bir metal - karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmış, 20. yüzyılın ikinci yarısında disiplinler arası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Organometalik bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Bugün kesin olarak bilinmemekle birlikte, organik bileşiklerin sayısı milyonlar mertebesinde. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınır, olası organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte organometalik bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bilinen organometalik bileşiklerin sayısı büyük bir hızla artmaktadır.

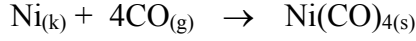
Organometalik kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmişti. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L. C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etti. Daha sonra bu sıvının  $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$  formülündeki dikakodil (Eski Yunancada kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşıldı. Benzer şekilde, element - karbon bağı içeren çok sayıda alkilmetal bileşiği 19. yüzyılın ikinci yarısında sentezlendi. Bunlar arasında Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen  $Zn(C_2H_5)_2$  bileşiğini, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunması nedeniyle belirtmek gerekir. İlerleyen yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikleri sentezlendi ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların kullanılması üzerinde yoğun arayışlara girildi. Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar hemen hemen yalnızca temel araştırmaların yapıldığı, her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alandı. Daha çok yeni organometalik bileşik sentezleniyor ve bunların yapıları NMR (çekirdek manyetik rezonans) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılıyordu. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazandı ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başladı. 1980'lerin sonuna doğru organometalik bileşikler kullanılarak çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmeye başlandı. Bugün yeni malzemeler



geliştirilmesinde ve işlenmesinde organometalik kimya çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Organometalik kimya kullanılarak geliştirilen yeni malzemelere şu örnekler verilebilir: Yarı-iletken aygıtların üretilmesi, anorganik membranların geliştirilmesi, metal karbür gibi seramik malzemelerin üretilmesi, nanoyapılar oluşturulması, ince film üretilmesi, silisyum bazlı malzemelerin geliştirilmesi, moleküler magnet üretilmesi gibi. Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Organometalik kimyada uzun yıllar boyu sürdürülen temel düzeydeki araştırmalardan sağlanan bilgi ve veri birikiminden ileri malzemeler geliştirilmesinde geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Burada özellikle vurgulanması gereken nokta şudur: Uygulama çalışmalarına hız verilmesi organometalik kimyadaki temel araştırmaları azaltmamış, tam tersine, sonuçların uygulamaya geçirilebilir olması temel araştırmaları daha da artırmıştır (Özkar, 1997).

### **1.1. METAL KARBONİLLER**

Geçiş metallerinin özgün özelliklerinden biri, bazı yüksüz moleküllerle kompleks oluşturmasıdır. Bu moleküllerin en önemlisi karbonmonoksittir. Hemen hemen bütün geçiş metalleri ligant olarak karbon monoksit içeren bileşikler oluştururlar. Geçiş metallerinin karbonmonoksit ile oluşturduğu bileşikler metal karboniller olarak adlandırılır. Metal karboniller geçiş elementlerinin organometalik kimyasında çok önemli bir yer tutarlar. Özellikle organometalik kimyanın tarihsel gelişiminde metal karbonillerin önemi büyüktür. Bu önem hem yapısal araştırmalar için ilgi çekici maddeler olmasından hem de geniş endüstriyel uygulama alanı bulmalarından ileri gelmektedir. Bilinen ilk metal karbonil olan tetrakarbonilnikel(0) 1890 yılında Mond tarafından bulunmasından hemen sonra teknolojiye uygulama alanı bulmuştur. Düşük tenörlü nikel cevherinden nikel elde edilmesi için, cevherin karbonmonoksitle tepkimeye girmesi sağlanır. Oluşan uçucu tetrakarbonilnikel(0) kompleksi cevherden kolaylıkla ayrılır. Yaklaşık 180 °C de tetrakarbonilnikel(0) ayrışarak saf nikel metali elde edilir (N.K. Tunalı, S. Özkar, 1993)

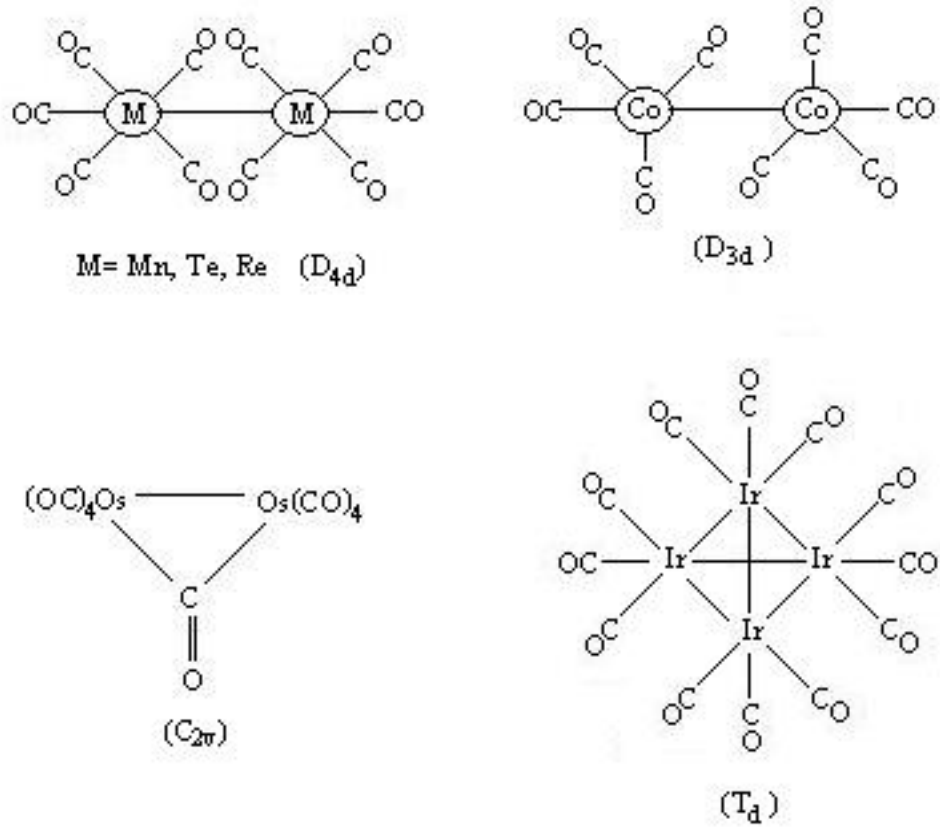


Bu yöntem Mond prosesi olarak bilinir.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  kompleksinin hemen endüstriyel uygulama alanı bulması üzerine diğer geçiş metallere karbonilleri araştırılmaya başlanmış ve sırasıyla 1891 de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 1905 te  $\text{Fe}(\text{CO})_9$ , 1907 de  $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ , 1910 da ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$   $\text{Mo}(\text{CO})_6$  sentezlenmiştir. 1910 yılından sonra uzunca bir süre yeni bir karbonil bulunamamıştır. 1927 yılında  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  daha sonra 1928 de  $\text{W}(\text{CO})_6$  sentezlenmiştir. Bundan sonra yeni karbonillerin bulunmasındaki gelişmeler oldukça yavaş olmuştur.

$\text{M}(\text{CO})_n$  gösterimindeki sadece metal ve CO den oluşan metal karbonillere ikili metal karboniller denir. İkili metal karboniller tek çekirdekli ve çok çekirdekli olabilir. Tek çekirdekli metal karbonillerde M-C-O bağı doğrusaldır. Tek çekirdekli metal karbonillere örnek olarak tetrahedral yapıdaki  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , trigonal bipiramit yapıdaki  $\text{M}(\text{CO})_5$  (M= Fe, Ru, Os) ve oktahedral yapıdaki  $\text{M}(\text{CO})_6$  (M V, Cr, Mo, W) verilebilir (J. E. Huhey, 1978). Çok çekirdekli metal karboniller ise uç ve köprülü metal karboniller olarak sınıflandırılırlar. Çok çekirdekli uç metal karboniller metal-metal bağları içerirler. Bunlara örnek olarak iki çekirdekli  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , üç çekirdekli  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  ve dört çekirdekli  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  verilebilir. Köprülü metal karbonillerde metal-metal bağlarının yanı sıra karbonil köprüleri de bulunmaktadır. Bunlara  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ve  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  örnek verilebilir (K. F. Purcel, J. C. Kotz, 1977 3). Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları Şekil 1. 1 de verilmiştir.

Bu tür bileşiklerin stereokimyasını açıklamak için IR spektroskopisi ve X-ışınları kristalografisi (F.A. Cotton, H. Haas ve E. A. C. Lucken ) kullanılmaktadır. Örneğin  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ve  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bileşiklerinin katı ve çözelti fazında farklı yapılarda olduğu X-ışınları kristalografisiyle bulunmuştur. Her iki bileşik de katı fazda karbonil köprüleri içerirken, çözelti fazında sadece metal-metal bağları içermektedir.

Hemen hemen bütün geçiş metallere CO yanında başka ligantlar içeren kompleksleri de vardır. Bu bileşiklere de metal karbonil türevleri denir. Bunlara  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PCl}_3$  cis- $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$  bileşikleri örnek verilebilir. Bu tür bileşiklerin sayısı oldukça fazladır.

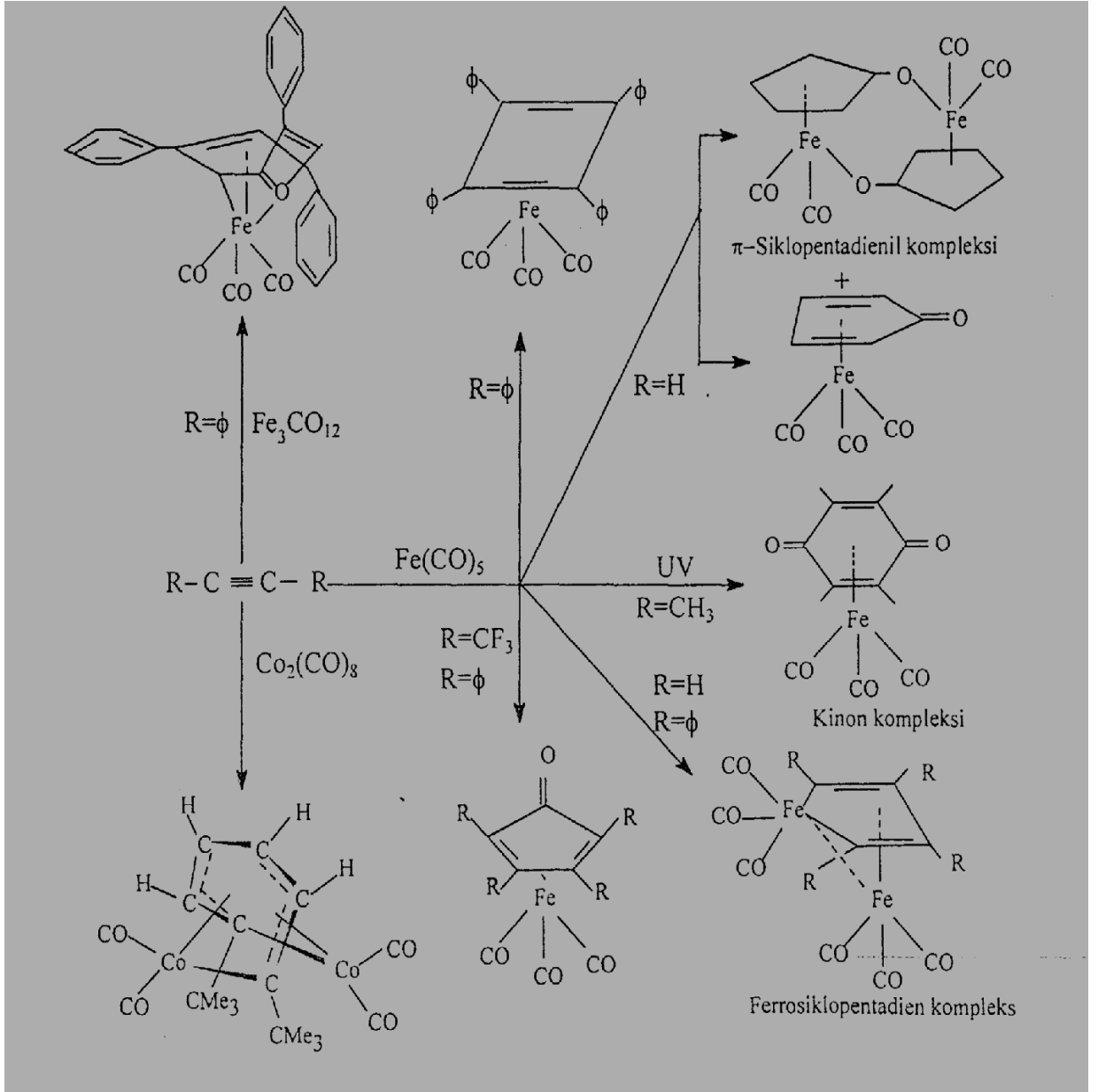


**Şekil 1.1 Bazı çok çekirdekli metal karbonillerin yapıları**

Metall karbonilleri çoğu erime ve kaynama noktaları oldukça düşük uçucu bileşiklerdir ve vakumda kolaylıkla süblimleşirler. Özellikle tetrakarbonilnikel(0) ve pentakarbonildemir(0) gibi uçucu olan sıvı metall karboniller kolaylıkla parçalanarak karbonmonoksit gazı oluşturduklarından son derece zehirlidirler

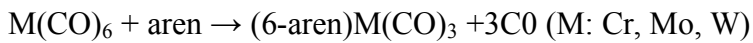
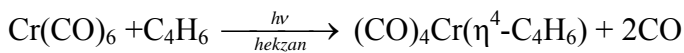
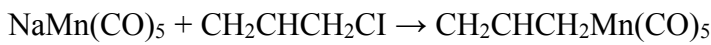
Bazı metall karboniller ve türevleri yükseltgenme ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlıdır. Bu sebeple organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar (P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi 1977, B. C. Gates, J. R. Katler). Buna çeşitli metall karboniller ve türevlerinin asetilenle verdiği tepkimeler örnek verilebilir (G. E. Coates, M. L. H. Gren, et al.h, 1968). Şekil 1.2 de metall

karbonillerin halkasal ketonlar, kinonlar ve çeşitli kompleks yapılan oluşturmak üzere tepkimeye girdiği görülmektedir.

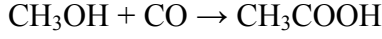


Şekil 1.2 Asetilenin metal karbonillerle tepkimesinden oluşan ürünler

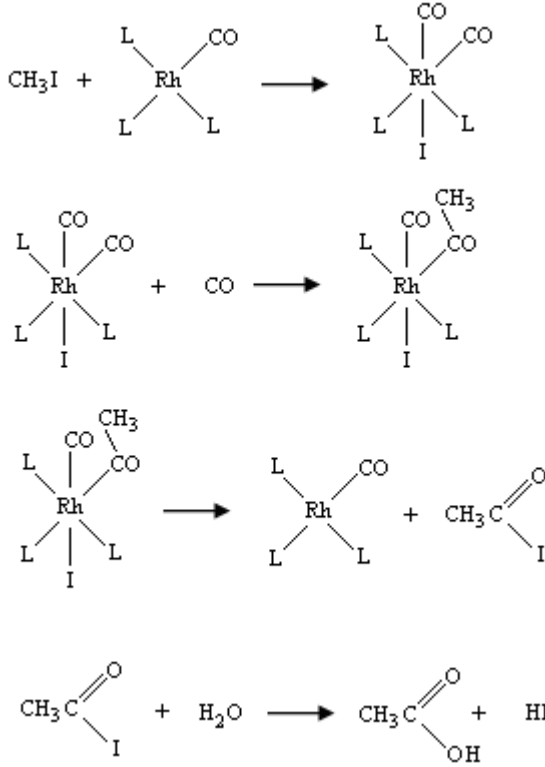
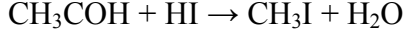
Metal karbonillerin olefinler veya arenlerle oluşturduğu kompleksler de bunların organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldığını göstermektedir (A. Aqupiou, M. Mc. Nelis).



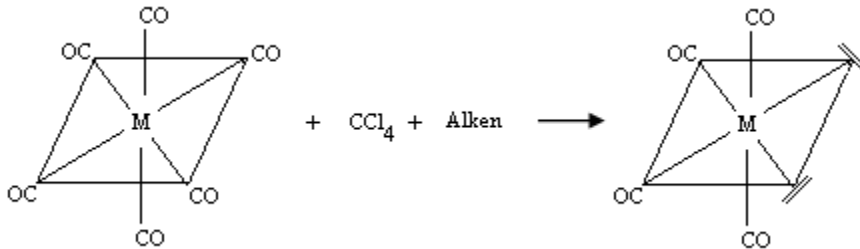
Metal karboniller ve türevleri organik tepkimelerde katalizör olarak da kullanılmaktadır. Örneğin metal karboniller tarafından katalizlenen



tepkimesinin mekanizması aşağıdaki gibidir (F. E. Paulik, J.F. Roth ve D. Foster).



Metal karbonillerden  $\text{W}(\text{CO})_6$  in  $\text{CCl}_4$  deki çözeltisinin fotokimyasal metatez tepkimelerini katalizlediği de bilinmektedir. Bu tepkime aşağıdaki mekanizma üzerinden yürümektedir (P. Krausz, F. Garnier, J. E. Dubois, 1976).

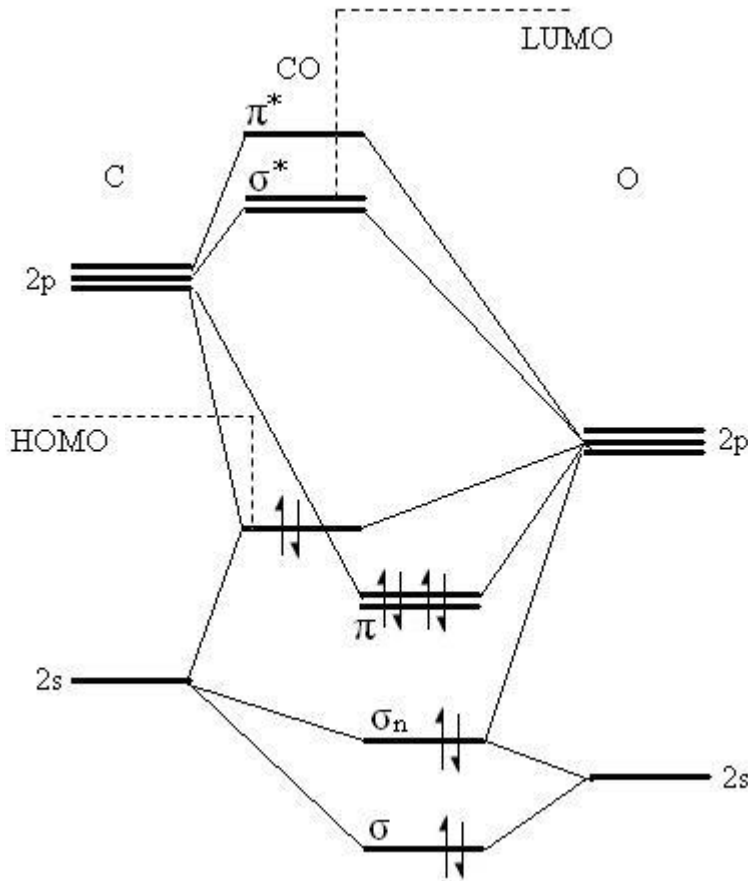


Önerilen mekanizmadan görüldüğü üzere alken çift bağ üzerinden metale bağlanarak metal-karben kompleksi oluşturmakta ve metatez tepkimesi bu ara ürün üzerinden gerçekleşmektedir.

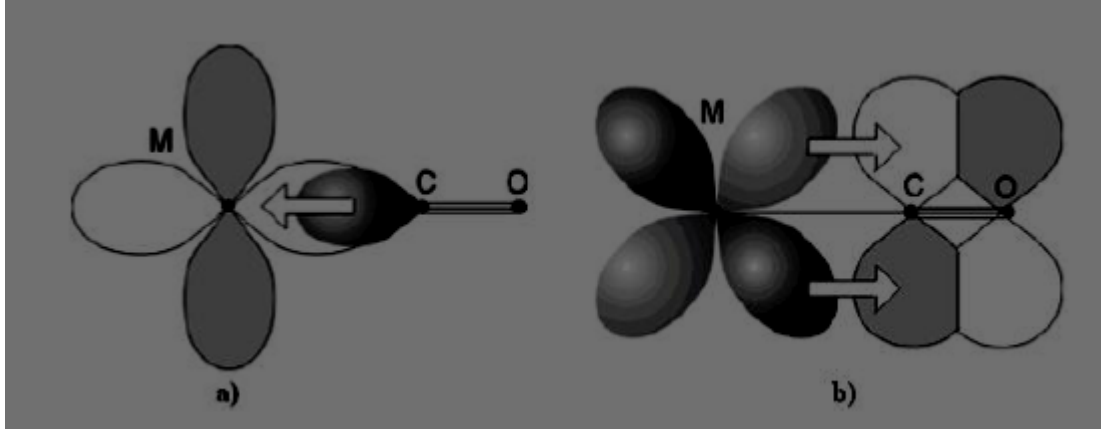
### 1.1.1. Metal Karbonillerde Bağlanma

Hemen hemen bütün geçiş metallerinin düşük yükseltgenme basamaklarında, yükseltgenme ve ısısal bozunmaya karşı kararlı karbonil bileşikleri vardır. Metal karbonillerdeki bu kararlılık yapıdaki bağlanma ile açıklanabilir.

Metal ile karbonil arasındaki bağlanmanın oluşumunun iki aşamada gerçekleştiği düşünülebilir. Birinci aşamada; karbonil, en yüksek enerjili orbitalindeki (HOMO) elektron çiftini, ki bu elektronlar C karakterli  $sp$  ( $\sigma_n$ ) hibrit orbitalindedir, metalin uygun simetrisindeki boş orbitaline vererek bir  $\sigma$  bağı oluşturur (koordine kovalent bağı). İkinci aşamada ise metal, elektronlarını karbonilin en düşük enerjili (LUMO) boş orbitaline verir, ki bu orbital  $\pi^*$  orbitalidir, bir  $\pi$  bağı oluşturur (geri bağlanma) (Şekil 1.3. ve Şekil 1.4).



Şekil 1.3 Karbon monoksitin moleküler orbital enerji diyagramı



Şekil 1.4 Metal ile karbonil arasındaki bağ oluşumları

- a)  $\sigma$  bağı oluşumu (koordine kovalent bağı)  
b)  $\pi$  bağı oluşumu (geri bağlanma)

$\pi$  etkileşimi ile metal, bir anlamda  $\sigma$  etkileşimi ile artan elektron yoğunluğunu liganda geri vermektedir.  $\sigma$  ve  $\pi$  etkileşimi sinerjiktir. Yani, biri diğerini bir dereceye kadar kuvvetlendirir. Karbonmonoksit,  $\sigma$  etkileşimi ile metalin elektron yoğunluğunu ne kadar çok artırırorsa metal de fazla elektron yoğunluğunu azaltmak üzere o ölçüde  $\pi$  etkileşimi yapar. Öte yandan karbonmonoksit geri bağlanma ile metalden ne kadar çok elektron alırsa o oranda fazla elektron verir ve sinerjik etkiden dolayı metal-karbon bağı kuvvetlenir. Sonuç olarak  $\pi$  bağı oluşumu (geri bağlanma) ile M-C bağı derecesi artarken C-O bağı derecesi ve frekansı azalır. Bu durumu infrared spektroskopisi verileri de desteklemektedir.

### 1.1.2. C-O gerilme frekansını etkileyen faktörler

#### a) Metalin yükü

Metalin yükü arttıkça üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmak için o derecede liganda elektron verir. Sinerjik etkiden dolayı M-C bağı derecesi artarken C-O bağı derecesi azalır. Çizelge 1.1.'de, izoelektronik bir serideki metal karbonillerin C-O gerilme titreşim frekansları verilmiştir (Nakamoto, 1997).

**Çizelge 1.1 Geri bağlanmanın C-O gerilme titreşimine etkisi**

Bileşik	C-O titreşim frekansı $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4]^+$	2090
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$	1750

Görüldüğü gibi, en kuvvetli  $\pi$  bağı  $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$  kompleks iyonunda oluşmuştur. Çünkü merkezi atom üzerindeki negatif yük arttıkça  $\pi$  bağı oluşumu artar, C-O bağı derecesi azalır. Sonuç olarak “metalin yükü arttıkça C-O bağı gerilme titreşimi azalır” diyebiliriz.

**b) Karbonile trans konumdaki ligandın  $\pi$  bağı oluşturma yeteneği**

Karbonile trans konumda bulunan bir L ligandının  $\pi$  bağı verme yeteneği, karbonilin geri bağlanma yapmasını önemli ölçüde etkilemektedir. L, karbonile göre zayıf  $\pi$  bağı yapan bir ligand ise karbonilin titreşim frekansı azalacak, daha kuvvetli  $\pi$  bağı yapan bir ligand ise karbonilin titreşim frekansı artacaktır. Çizelge 1.2.’de, merkezi atomu aynı olan komplekslerde karbonile trans konumda olan ligandın  $\pi$  bağı yapma gücünün azalmasıyla C-O gerilme bantlarının frekanslarının azaldığı açıkça görülmektedir.

**Çizelge 1.2 Karbonile trans konumdaki grubun C-O gerilme titreşimine etkisi**

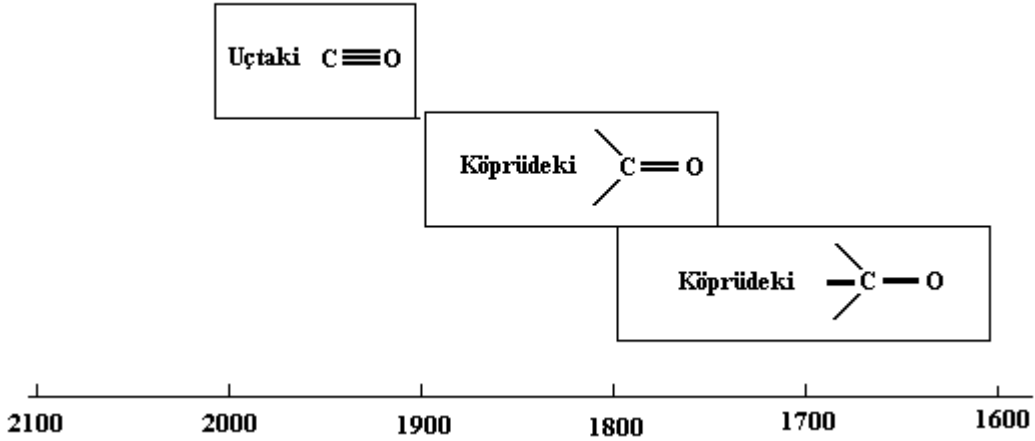
Bileşik	C-O titreşim frekansı $\text{cm}^{-1}$
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$	1989
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PhCl}_2)_3]$	1943
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{Cl})_3]$	1885
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_3]$	1835

Görüldüğü gibi,  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3]$  kompleksinde C-O gerilme titreşim frekansı daha fazladır. Bunun nedeni, bu komplekste trans konumda bulunan grubun  $(\text{PCl}_3)$   $\pi$  bağı verme yeteneğinin, diğer bileşiklerdeki gruplarınkinden daha fazla olmasıdır. Sonuç olarak “karbonile trans konumdaki grubun  $\pi$  bağı verme yeteneği ile C-O bağı gerilme titreşimi doğru orantılıdır” diyebiliriz.



### c) Karbonilin Metale Bağlanma Şekli

Karbonilin metale bağlanma şekliyle C-O bağ derecesi değişeceğinden, karbonilin metale bağlanma şeklinin C-O bağ gerilme titreşimini değiştireceği beklenir. Bu durum, Şekil 1.5’da açıkça görülmektedir.

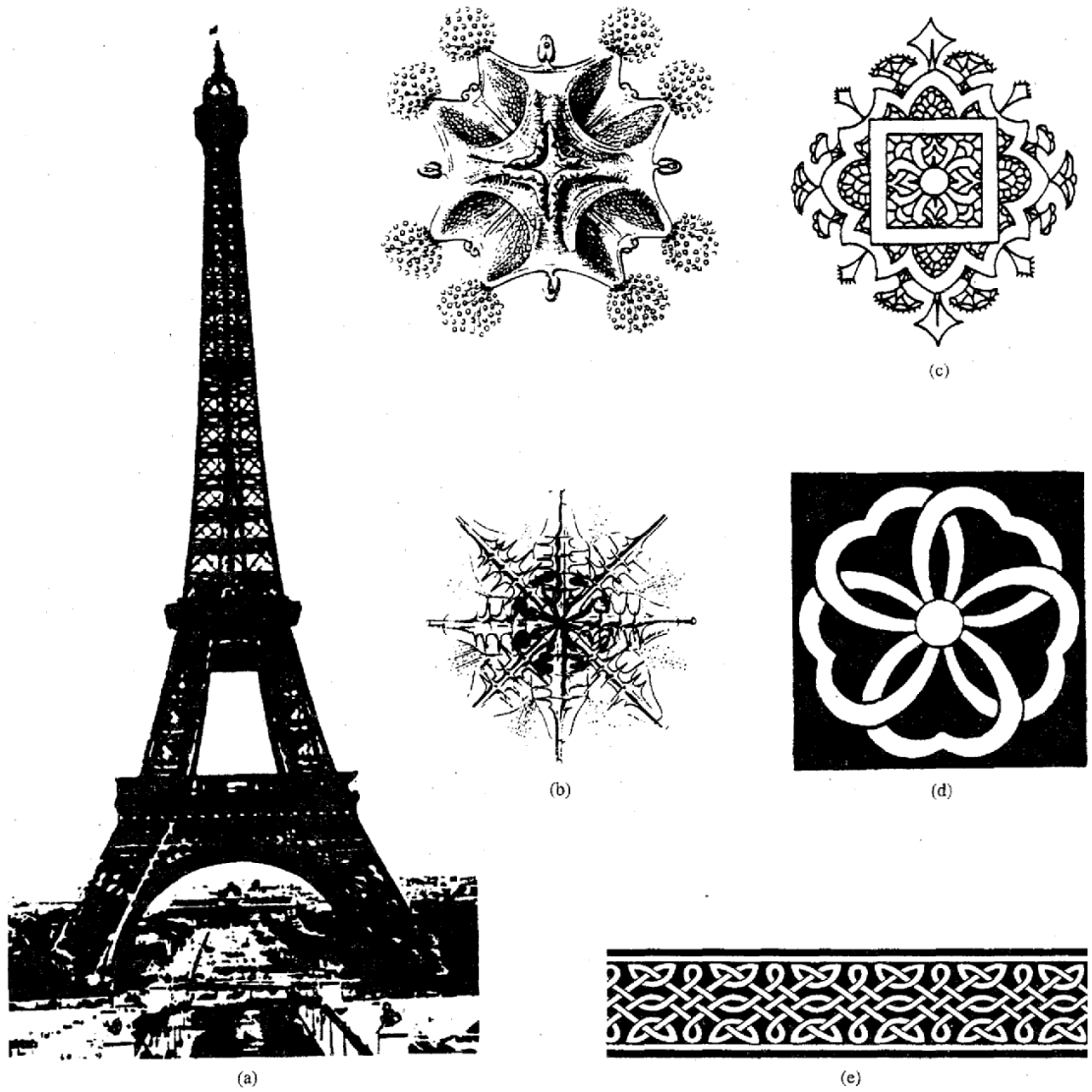


Şekil 1.5 Karbonilin metale bağlanma şekline göre C-O bağ gerilme titreşimi

### 2.1. SİMETRİ

Simetri, hem insana ait buluşlarda hem de doğal dünyada mevcut olan tabii bir hâdisedir. Doğada pek çok tür çiçek, bitki, kar tanesi, böcek, bazı meyve ve sebzeler, çok çeşitli mikroskobik bitki ve hayvanlar kendilerine has simetrilere sahiptirler. Çoğu mühendislik eserlerinde, bir miktar simetrinin mevcudiyeti onun estetik çekiciliğine katkıda bulunur. Buna örnek olarak yonca yaprağı kesiti, kadim Mısır piramitleri ve Eiffel kulesi verilebilir.

Simetri kavramı kimyada çok faydalı olabilir. Moleküllerin simetri özellikleri analiz edilerek, kızılaltı spektrumları önceden tahmin edilebilir, bir bağda kullanılan orbital tipleri tanımlanabilir, optikçe aktiflik önceden tayin edilebilir, elektronik spektrumlar yorumlanabilir ve ayrıca moleküle ait çok sayıda özellik incelenebilir. Bu bölümde simetri kavramı, önce dört temel simetri işlemine göre, basitçe tanımlanacaktır. Sonra moleküllerin sahip oldukları simetri türleri esas alınarak nasıl sınıflandırıldığı gösterilecektir. Bölüm sonunda, moleküllerin optikçe aktifliğinin önceden nasıl tahmin edildiği ve IR aktif gerilme titreşim türlerinin nasıl tayin edildiğine dair örnekler verilecektir.



**Şekil 2.1 Doğada, Sanatta ve Mimaride simetri.** (a) Eiffel Kulesi, E.B. Feldman, Varieties of Visual Experience, Prentice-Hall/Abrams, NY, 1973, s. 398. (b) Saplı Denizanası ve radiolaria, E. Haeckel, Art Forms in Nature, Dover, NY, 1974, p.21,48. (c) Pers madalyonu, G. Mirow, A Treasury of Design for Artists and Craftsmen, Dover, NY, 1969, levha 34. (d) Japon sorgucu, C. Hornung, Traditionol Japanese Crest Designs, Dover, NY, 1986, s. 5; (e) Keit kenar süsü, halk malı. Hepsini izindikten sonra kopyalanmıştır.

### 2.1.1 Simetri Elemanları Ve İşlemleri

Bütün moleküller, simetrik olmayanlar dahi, simetrilerine göre tanımlanabilirler. Moleküller veya diğer nesnelere simetri düzlemi, dönme açısı ve evirme (inversion) merkezi gibi **simetri elemanlarına** sahiptirler. Yansıma, dönme veya evirme işlemleri **simetri işlemleri** olarak adlandırılır. Bu kavramların çoğu bizim için yeni değildir, ama yine de doğru kullanabilmek için tam olarak öğrenilmelidir. Bir molekülün simetri

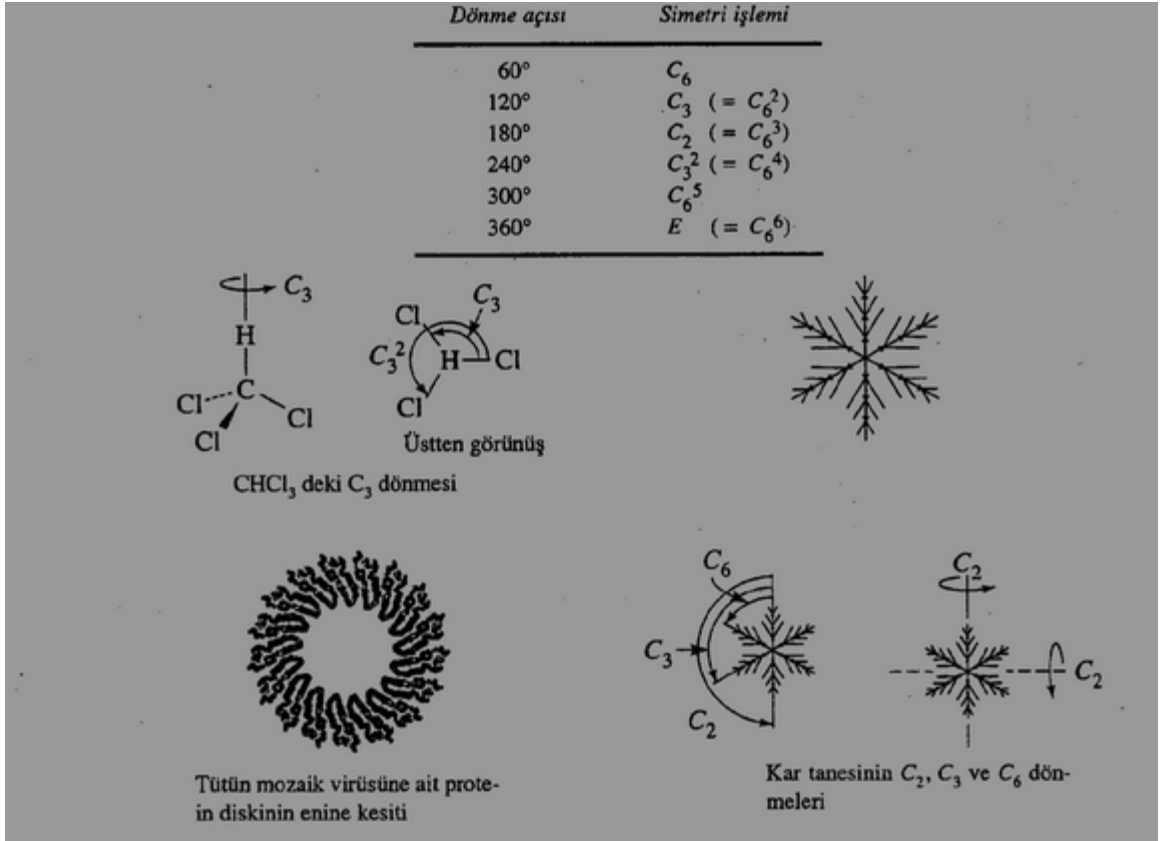
elemanı içermesi için, simetri işleminden önce ve sonra tam olarak aynı görünüşe sahip olması gerekir.

**Özdeşlik işlemi (E)**, bir molekülde hiç bir değişim göstermez. Değişmezlik ifadesinin matematiksel gösterimidir. Özdeşlik işlemi her molekülde bulunur. Hiçbir simetri elemanı bulunmayan molekülün en azından bir özdeşlik işlemi vardır.

**Dönme işlemi (C)**, (tam dönme de denir) bir dönme eksenini etrafında  $360/n$  derece dönmedir. Burada dönme yönü olarak saat yönünün tersi alınmıştır. Örneğin  $\text{CHCl}_3$  molekülünde üç katlı dönme eksenini ( $C_3$ ) bulunur. Bu molekülde dönme eksenini C-H bağ eksenini ile çakışır ve dönme  $360^\circ/3 = 120^\circ$  dir.  $240^\circ$  lik yeni bir dönme işlemi oluşturmak için iki  $C_3$  işlemi ard arda uygulanmalıdır. Bu işlem  $C_3^2$  şeklinde gösterilir ve aynı zamanda molekülün diğer bir simetri işlemidir.  $C_3$  işleminin ard arda üç kez uygulanması ile bütün molekülde bulunan özdeşlik işlemi ( $C_3^3 = E$ ) elde edilir.

Pek çok molekül ve nesnede bir eksen, birden çok dönme eksenini olabilir. Buna iyi bir örnek yaklaşık olarak düzlemsel ve altıgen şeklinde olan kar tanesidir. Kar tanesinin merkezinden geçen ve kar tanesi düzlemine dik doğru hem iki katlı ( $C_2$ ), hem üç katlı ( $C_3$ ) ve hem de altı katlı ( $C_6$ ) dönme eksenidir.

Kar tanesinin bunlara ilaveten  $240^\circ$  ( $C_3^2$ ) ve  $300^\circ$  ( $C_6^5$ ) dönme işlemleri mevcuttur. Kar tanesinin ayrıca kar tanesi düzleminde bulunan 6 tane  $C_2$  eksenini vardır ve bunlar üçer üçer iki kümede toplanırlar. Birinci kümede bulunan  $C_2$  eksenleri kar tanesinin uçlarından geçen eksenlerdir, ikinci kümedekiler ise kar tanesi eksenlerinin arasından geçerler. Bu eksenler Şekil 2.2 de (sağda) görülmektedir. Birden çok dönme eksenine sahip molekülde, en büyük n değerine sahip  $C_n$  eksenine **en yüksek dereceli dönme eksenini** veya **baş eksen** denir. Kar tanesinde en yüksek dereceli dönme eksenini  $C_6$  eksenidir (Kartezyen koordinatlarda en yüksek dereceli dönme eksenini genellikle z eksenini olarak seçilir.) Gerekirse, baş eksene dik  $C_2$  eksenlerine üs ilave edilir; tek üs ( $C_2'$ ) atomlar üzerinden geçtiğini, iki üs ( $C_2''$ ) atomlar arasından geçtiğini gösterir.



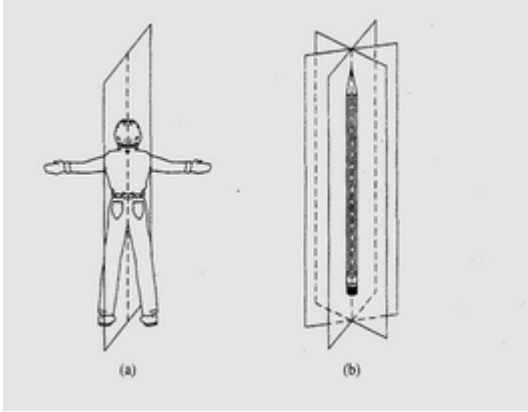
Şekil 2-2 Dönmeler

**Yansıma işlemi** ( $\sigma$ ) molekülde bir ayna düzlemi bulunur. İnsan vücudunda, saç şekli ve iç organlar gibi ayrıntılar dikkate alınmazsa, Şekil 2.3 de gösterildiği gibi bir ayna düzlemi vardır. İlk bakışta görünmese de, pek çok molekülde ayna düzlemi mevcuttur. Yansıma işlemi sağı sola veya solu sağa taşır, başlangıçtaki nokta ayna düzlemine dik ve eşit uzaklıkta başka bir noktaya hareket etmiş gibi olur. Yuvarlak kurşun kalem gibi doğrusal nesnelere veya asetilen, karbondioksit gibi doğrusal moleküller sonsuz sayıda ayna düzlemine sahiptir. Doğrusal nesnelere veya moleküller bunların kesişme eksenleri üzerinde bulunurlar.

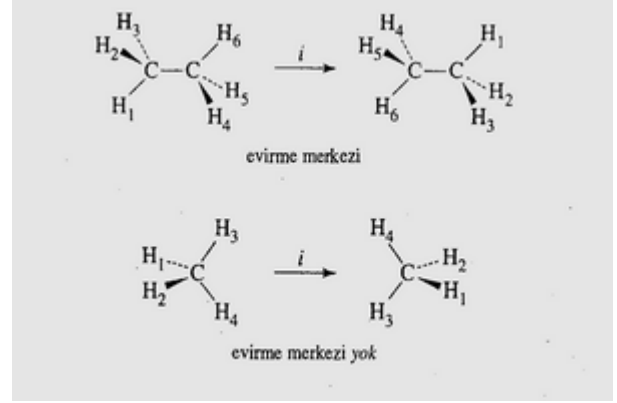
Bir düzlem, baş dönme eksenine dikse  $\sigma_h$ , yatay (horizontal); baş dönme eksenini içerirse  $\sigma_v$ , düşey (vertical); bir düzlem açılımlardan geçiyorsa  $\sigma_d$  (dihedral) şeklinde işaretlenir.  $D_{nd}$  ve  $T_d$  gruplarında bütün düzlemler  $\sigma_d$  olarak belirtilir

**Evirme (i)** karmaşık bir işlemdir. Her bir nokta molekül merkezi temel alınarak ilk konumunun zıddı olan konuma doğru hareket eder. A(x, y, z) noktası evirme işlemi ile

A(-x, -y, -z) noktasına gider. <sup>1</sup> Şekil 2.4 de evirme merkezine sahip çapraz biçimdeki etan molekülüne ait evirme işlemi görülmektedir. İlk bakışta evirme merkezine sahipmiş gibi görünen pek çok molekülde bu merkez bulunmaz. Örneğin, metan ve diğer dörtyüzlü moleküllerde evirme merkezi yoktur.



Şekil 2.3 Yansımalar



Şekil 2.4 Evirme

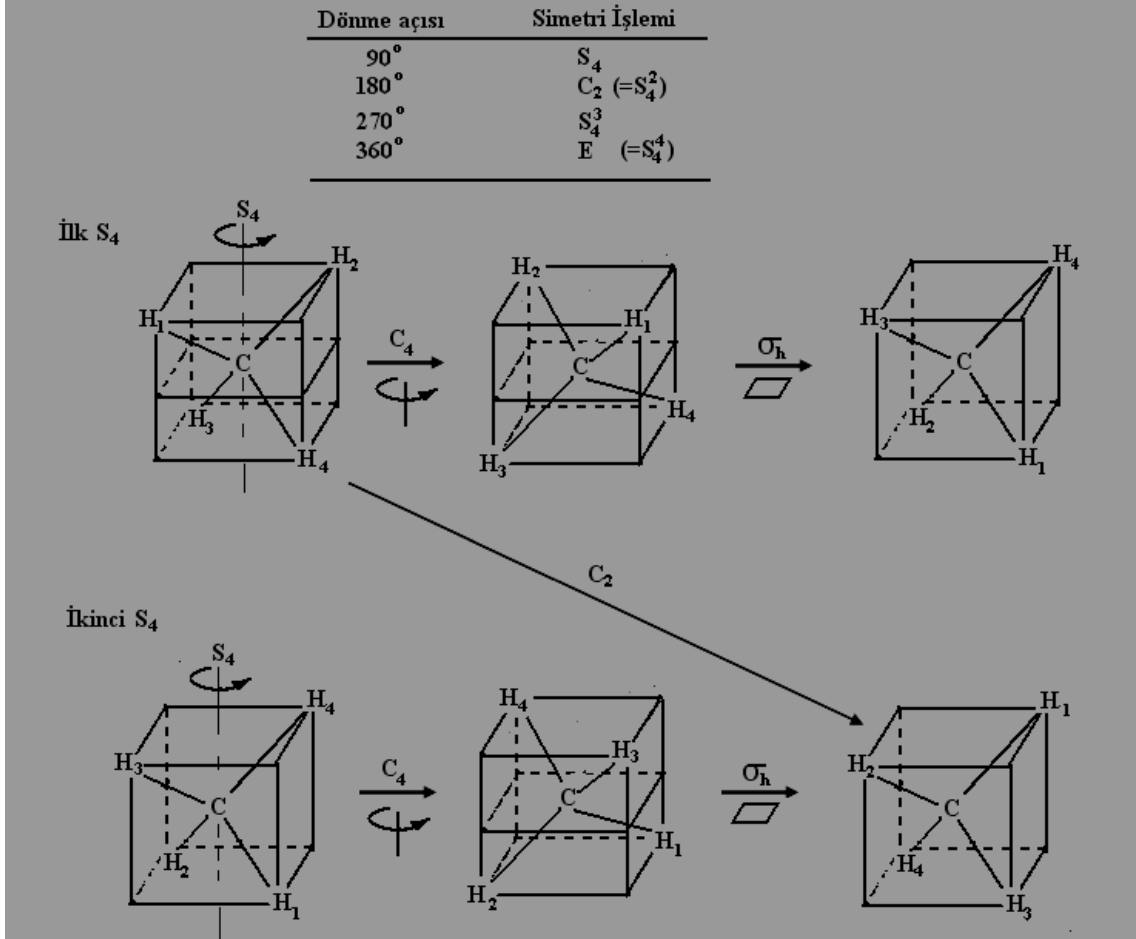
Bunu görebilmek için bir metan modeli alınır, düşey düzlemdeki iki hidrojen atomu sağ tarafa, yatay düzlemdeki iki hidrojen atomu sol tarafa koyulur. Evirme sonunda Şekil 2.4 de görüldüğü gibi, yatay düzlemdeki iki hidrojen atomu sağ tarafa ve düşey düzlemdeki iki hidrojen atomu sol tarafa geçecektir. *i* işlemi sonunda molekül başlangıçtaki durumundan ayırt edilebilen bir duruma geldiğinden metanda evirme işlemi mevcut olamaz.

Dörtyüzlü, üçgen ve beşgen geometrilere evirme merkezi bulunmaz; kare, paralelkenar, dikdörtgen, sekizyüzlü geometrilere ve kar tanesinde evirme merkezi vardır.

**Dönme-yansıma işlemi (S<sub>n</sub>)** (bazen yansımali dönme denir) 360/n derece dönmeden sonra dönme eksenine dik bir düzlemde yansıma işlemidir. Örneğin, metanda karbondan geçen ve her bir kenardaki iki hidrojen atomu arasındaki açıyı ikiye bölen doğru S<sub>4</sub> eksenidir. Bu nedenle metanda üç tane (x, y, z doğrultulan) S<sub>4</sub> eksenidir. S<sub>4</sub> işlemi için önce eksen etrafında 90<sup>0</sup> döndürme, sonra dönme eksenine dik düzlemde yansıma işlemi uygulanır. Ard arda uygulanan iki S<sub>n</sub>, işlemi ile C<sub>n/2</sub> işlemi aynıdır.

<sup>1</sup> Bu işlem iki molekülle tepkimelerdeki dörtyüzlü karbonun evirilmesinden farklıdır. Buradaki işlem rüzgarlı havadaki bir şemsiyenin ters dönmesine benzer.

Örneğin metanda, iki  $S_4$  işleminin ard arda uygulanması bir  $C_2$  işlemine eşittir ve bunun nasıl olduğu Şekil 2.5 de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Yansımali Dönme Veya Dönme Yansıma

Moleküllerde bazen  $S_n$  eksenini ile  $C_n$  eksenini çakışır. Mesela, kar tanesine, daha önce tarif edilen dönme eksenlerine ilaveten,  $C_6$  eksenini ile  $S_2 (= i)$ ,  $S_3$  ve  $S_6$  eksenleri çakışmaktadır. Molekül ayrıca  $C_n$  eksenini ile çakışan  $S_{2n}$  eksenine de sahip olabilir; Örneğin metanda  $C_2$  eksenini ile  $S_4$  eksenini aynı eksendir ve bu durum Şekil 2.5 de görülmektedir.

$S_2$  işlemi ile evirme işlemi ve  $S_1$  işlemi ile yansıma düzlemi aynıdır. Bu durumlarda  $i$  ve  $\sigma$  gösterimleri tercih edilir. Simetri elemanları ve işlemleri topluca Çizelge 2.1 de özetlenmiştir.

Özel nokta grubundaki gruplarındaki moleküller şunlardır.

—A<sub>2</sub> ve AB tipi iki atomlu moleküller

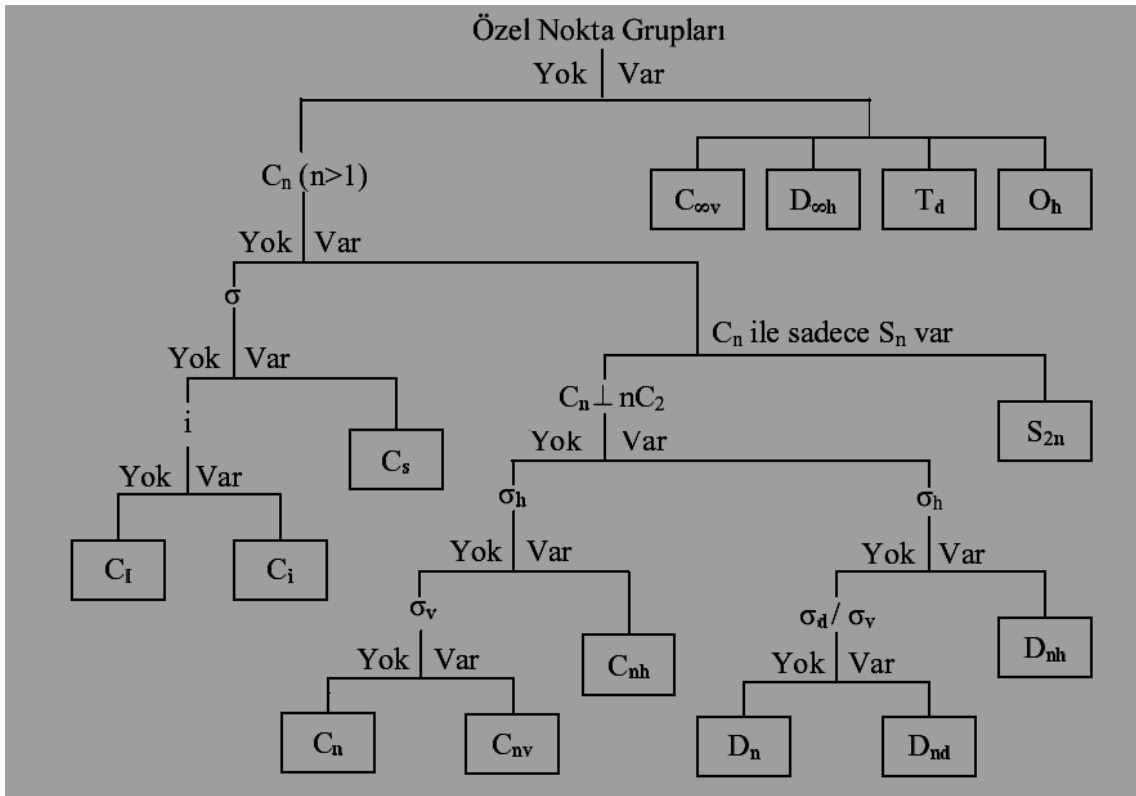
—Doğrusal (linear) moleküller

—AX<sub>4</sub> tipi tetrahedral moleküller

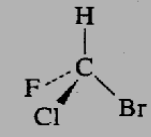
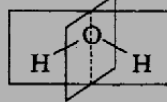
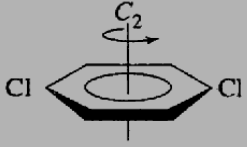
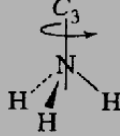
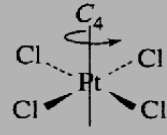

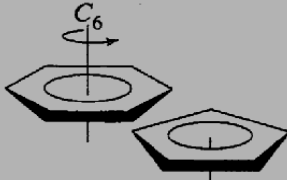
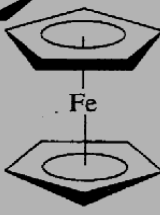
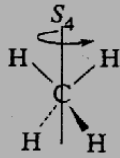
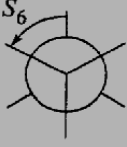
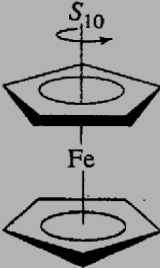
—AX<sub>6</sub> tipi oktahedral moleküller

İlk iki gruba giren moleküllerden  $\sigma_h$  elemanını içerenler  $D_{\infty h}$ , içermeyenler  $C_{\infty v}$  nokta grubundadırlar. AX<sub>4</sub> tipi tetrahedral moleküllerin nokta grubu T<sub>d</sub>, AX<sub>6</sub> tipi oktahedral moleküllerin nokta grubu O<sub>h</sub>'dir. Verilen bir molekülün nokta grubu bulunurken aşağıdaki Çizelge 2.2 den yararlanılır.

Çizelge 2.1 nokta gruplarının bulunması ile ilgili çizelge



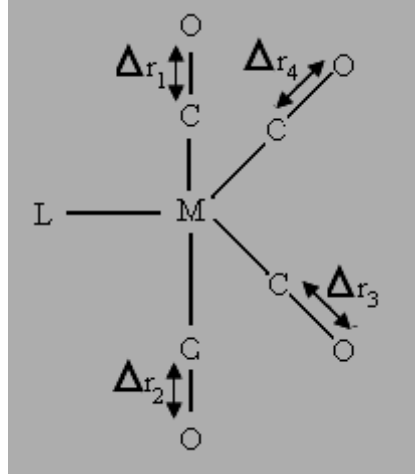
**Çizelge 2.2 Simetri İşlemleri Ve Elemanları**

Simetri işlemi	Simetri elemanı	Örnekler
Özdeşlik, $E$	Yok	CHFCIBr 
Yansıma, $\sigma$	Ayna düzlemi	H <sub>2</sub> O 
Dönme, $C_2$	Dönme eksenini	<i>p</i> -diklorobenzen 
$C_3$		NH <sub>3</sub> 
$C_4$		[PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 
$C_5$		Siklopentadienil grubu 
$C_6$		Benzen 
Evirme, $i$	Evirme merkezi (noktası)	Ferrosen (çapraz) 
Dönme-yansıma, $S_4$	Dönme-yansıma eksenini (yansımali dönme eksenini)	CH <sub>4</sub> 
$S_6$		Etan (çapraz) 
$S_{10}$		Ferrosen (çapraz) 



### 2.1.2. Karbonil Gerilme Bantlarının Simetri Türlerinin Belirlenmesi

Bir molekülün IR spektrumunda gözlenen bantların sayısını saptamak için bantların simetri türlerinin belirlenmesi gerekmektedir. IR spektrumunda gözlenen bantların simetri türleri moleküle grup teorisinin uygulanmasıyla bulunur.



Şekil 2.6. ek-  $M(CO)_4L$  tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerini simgeleyen yönsel nicelikler ( iç koordinatlar)

Ancak moleküldeki atom sayısı arttıkça molekülün temel titreşimlerinin sayısı ve buna bağlı olarak simetri türlerini saptamak için yapılacak matematiksel işlemlerin sayısı da artmaktadır. Bu nedenle molekülde sadece belirli grupların bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerini belirlemede pratik bir yöntem uygulanır. Bunun için Şekil 2.6 da görüldüğü gibi bağ gerilme titreşimlerini simgeleyen bir yönsel nicelik temel alınır.

Bu yönsel niceliğin uygulanan simetri işlemine göre kendini tekrarlaması +1 , tam tersi durumuna geçmesi -1, yer değiştirmesi 0 ve bu üç durumdan birine girmeyen yönsel niceliğin karakteri ise dönüşüm matrislerinden bulunarak Çizelge 2.3 de görüldüğü gibi indirgenebilir gösterimler elde edilir.

Çizelge 2.3 ek- $M(CO)_4L$  tipi moleküllerde C-O gerilme titreşimlerinin indirgenebilir gösterimleri

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Delta r_1$	+1	0	+1	0
$\Delta r_2$	+1	0	+1	0
$\Delta r_3$	+1	0	0	+1
$\Delta r_4$	+1	0	0	+1
$X_R$	4	0	2	2

Çizelge 2.3 deki  $X_R$ , indirgenebilir gösterimleri ifade etmektedir. Bu indirgenebilir gösterimler içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve simetri türleri aşağıdaki formülden bulunur.

$$n_{(\lambda)} = \frac{1}{h} \sum_{SO} g_{(SO)} X_{IR}^{SO} X_R^{SO} \quad (2.1)$$

Burada;  $n_{(\lambda)}$ , simetri türündeki indirgenemez gösterimlerin sayısını;  $h$ , nokta grubunun derecesini;  $g_{(SO)}$ , SO simetri işleminin ait olduğu sınıfın katsayısını;  $X_{IR}^{(SO)}$ , SO simetri işleminin indirgenemez gösterimdeki karakterini ve  $X_R^{(SO)}$ , SO simetri işleminin indirgenebilir gösterimdeki karakterini simgelemektedir.

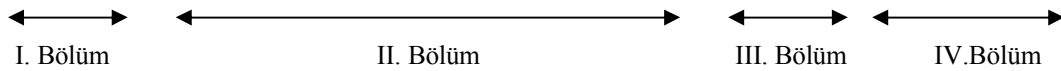
Yukarıdaki formül çizelge 2.3 deki indirgenebilir gösterimler ve  $C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosundan yararlanılarak ek-  $M(CO)_4L$  molekülünün C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  olarak bulunur.

### 2.1.3. Karakter Tablosu

Karakter tabloları, nokta gruplarının simetri işlemlerini ve indirgenemez gösterimlerini içeren, grup teorisinden yararlanılarak hazırlanmış tablolardır. Bir karakter tablosu dört bölümden oluşur.

Çizelge 2.4  $C_{2v}$  simetri nokta grubunun karakter tablosu

$C_{2v}$	$C_2(z)$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$		
$A_1$	1	1	1	1	z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	Rz	$\alpha_{xy}$
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$	$\alpha_{xz}$
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$	$\alpha_{yz}$



**I. Bölüm:** Üst köşesinde nokta grubunun simgesi yer almaktadır. Alfabetik simgeler ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ , E, T vs.) simetri türlerini göstermektedir. Her indirgenemez gösterim, bu simetri türlerinden birine karşılık gelir.

a. A ve B simgeleri dejenere olmayan indirgenemez gösterimleri, E ikili dejenere ve T ise üçlü dejenere gösterimleri belirtir. E işleminin karakteri; dejenere olmayan gösterimlerde +1, ikili dejenere de +2, üçlü dejenere de +3'tür.

b. Ana simetri eksenine göre simetrik olan gösterim için ( $X_{(C_n)} = +1$ ) A, ( $X_{(C_n)} = -1$ ) B simgesi kullanılır.

c. (1) alt indisi ana simetri eksenine dik  $C_2$  eksenine göre simetrikliği, (2) alt indisi ise antisimetrikliği ifade eder. Ana simetri eksenine dik  $C_2$  olmayan gruplarda,  $\sigma_v$  işlemi esas alınır.

d. Harfler üzerindeki (1) üssü  $\sigma_h$ 'a göre simetrikliği, (11) üssü ise  $\sigma_h$ 'a göre antisimetrikliği ifade eder.  $\sigma_h$ 'in olmadığı gruplarda bu indisleme kullanılmaz.

e. g ve u alt indisleri sırasıyla i işlemine göre simetrikliği ve antisimetrikliği ifade etmektedir. Bu indisleme simetri merkezi olan gruplarda kullanılır.

**II. Bölüm:** Simetri işlemleri ve indirgenemez gösterimler bölgesidir. Her sütun bir sınıf oluşturur. Bir sınıftaki simetri işleminin önündeki katsayıya sınıf katsayısı denir. Sınıf katsayılarının toplamı grubun derecesine eşittir.  $C_{2v}$  grubunun derecesi  $1 + 1 + 1 + 1 = 4$  tür.

**III. Bölüm:** Infrared aktiflik bölgesidir. Bu bölgedeki veriler yardımı ile infrared spektrumları çözülmektedir. Bu bölgede yer alan x, y ve z sırasıyla x, y ve z eksenleri yönündeki öteleme hareketlerini veya molekülün merkezi atomunun  $P_x$ ,  $P_y$  ve  $P_z$  orbitallerini temsil etmektedir. Ayrıca x, y ve z infrared aktiflik için de bir kıstastır.  $R_x$ ,  $R_y$  ve  $R_z$  ise sırasıyla molekülün x, y ve z eksenleri etrafındaki dönme hareketlerini gösterir. Bu bölgedeki verilerden yararlanarak; bir titreşimin infrared aktif olup olmadığı, bir molekülün öteleme ve dönme hareketlerinin simetri türleri, molekülün merkezi atomunun p orbitallerinin simetri türleri belirlenebilir. Raman aktiflik bölgesidir. Bu bölgedeki veriler yardımı ile de raman spektrumları çözülmektedir.

**IV. Bölüm:** Bu bölgede yer alan  $\alpha_{ij}$ 'ye polarizibilite tensörü denir. Bu tensör, raman aktiflik için bir kıstastır ve aynı zamanda d orbitallerini de temsil eder. Bu bölgedeki verilerden yararlanarak bir titreşimin raman aktif olup olmadığı ve molekülün merkezi atomunu d orbitallerinin simetri türleri belirlenebilir. Bir indirgenebilir gösterim içindeki indirgenemez gösterimlerin sayısı ve simetri türleri, Eşitlik 2.1'de verilen bağıntı ile hesaplanır.

#### 2.1.4. Metal Karbonillerin İnfrared Spektrumlarının Analizi

Molekülün IR spektrumun analizi için iki önemli sorunun yanıtlanması gerekir.

1. Kuramsal olarak hangi geçişler görülür ve bunların kaç tanesinin uygun şiddette gözlenmesi beklenir yani bantların sayısı nedir?

2. Her bir absorpsiyon bantı, enerji skalasının neresinde ve hangi frekansta oluşur yani bantların konumları nasıldır?

Bu sorular, iki veya üç atomlu moleküller için temel spektroskopi bilgileri ile yanıtlanabilirken, poliatomik moleküllerde temel spektroskopi bilgileri yetersiz kalır. Bir molekülün infrared spektrumunda gözlenen bantlar üç ana grupta toplanır.

**Temel titreşim bantları:**  $V_i$  titreşim kuantum sayısını simgelemek üzere  $V=0 \rightarrow V=1$  geçişi sonucu gözlenen bantlarıdır.

**Üstton bantları:** Atomik sistemlerin hareketinin anharmonik olmasından kaynaklanan bantlardır.  $V=0 \rightarrow V=2$ ,  $V=0 \rightarrow V=3$  titreşimsel geçişleri sonucu gözlenen bantlar olup şiddetleri oldukça düşüktür. Üstton bantlarının frekansları,  $V_i$  titreşim bantlarının frekanslarını göstermek üzere, yaklaşık  $2V_1$ ,  $3V_1$ ,  $2V_2$ ... kadardır.

**Kombinasyon bantları:** Yine atomik sistemlerin titreşimlerinin anharmonikliğinden kaynaklanan bantlar olup frekansları  $V_1+V_2$ ,  $V_1-V_2$ ,  $V_1-V_3$  gibi iki temel titreşim frekansının toplamına ya da farkına eşittir. Moleküllerin üstton ve kombinasyon bantları, genellikle  $12000-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığını kapsayan orta IR bölgesinde ve ağır moleküllerin temel titreşimleri de  $200-10 \text{ cm}^{-1}$  aralığını kapsayan uzak IR bölgesinde gözlenir. Temel titreşim bantlarının şiddeti üstton ve kombinasyon bantlarının şiddetinden oldukça yüksektir. Bu nedenle bir temel titreşim bantı üstton ve kombinasyon bantlarından kolaylıkla ayırt edilebilir. Ancak bazı durumlarda üstton ve kombinasyon bantlarının şiddeti beklenenden daha yüksek olabilir. Eğer iki titreşim aynı simetri türünde ve frekansları birbirine yakınsa bu iki titreşim arasında, rezonans oluşumu ile titreşimlerin şiddeti artar ve frekansları değişir. Temel titreşim bantlarının frekansları birbirinden çok farklı olduğundan iki temel titreşim arasında rezonans olmaz. Ancak bir temel titreşim bantı ile üstton veya kombinasyon bantı arasında rezonans oluşabilir. Böyle bir temel titreşim bantı ile üstton bantı arasındaki rezonansa fermi rezonans denir.

Bir molekülün infrared spektrumunda tüm temel titreşimleri gözlenemeyeceği gibi temel titreşim bantlarının yanı sıra üstton ve kombinasyon bantları da gözlenebilir. Bir titreşimin infraredde gözlenebilmesi için titreşim esnasında molekülün dipol momentinde yönsel ya da büyüklük bakımından net bir değişimin olması gerekir. Kuantum mekaniksel olarak m ve n titreşim enerji düzeyleri arasındaki bir titreşime karşılık gelen soğurma bandının şiddeti, geçiş dipol momentini  $\mu_{nm}$  ile orantılıdır. Bu nedenle bir titreşim sırasında  $\mu_{nm} \neq 0$  oluyorsa bu titreşim infraredde gözlenir. Bu yolla basit moleküllerin infrared aktifliği (bantların sayısı) saptanabilirken, çok atomlu moleküllerde molekülün infrared spektrumunda gözlenen bant sayısı, moleküle grup teorisinin uygulanması ile bulunur (Orchin ve Jaffe, 1971). Bir bantın titreşim frekansı (bantın konumu)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

Bağıntısı ile hesaplanır. Burada,  $\bar{\nu}$  dalga sayısı; k, kuvvet sabiti ve  $\mu$ , indirgenmiş kütle olup,  $m_1$  ve  $m_2$  bağı oluşturan atomların akb cinsinden kütlesi olmak üzere,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Eşitlik 2.1, iki atomlu moleküllerde oldukça iyi sonuç vermekle birlikte, çok atomlu moleküllerde bantların konumlarının duyarlılıkla belirlenmesi için molekülün seküler denklemlerinin çözülmesi gerekir. Ancak çok atomlu moleküllerde de bir tam titreşimsel analiz için elde edilen deneysel verilerin her zaman yeterli olmaması nedeniyle infrared spektrumlarının analizinde yaklaşık yöntemlere başvurulur. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılanı, Enerji Ayırımı Kuvvet Alanları Yöntemi olup (Cotton ve Lukehart, 1971) yöntemin metal karbonillere uygulanması CO-Ayırımı Kuvvet Alanları Yöntemi olarak adlandırılır.

## 2.2. CO-AYIRIMLI KUVVET ALANLARI YÖNTEMİ

Metal karbonillerin infrared spektrumunda gözlenecek bantların konumlarının belirlenebilmesi için çözülmesi gereken seküler denklemler, CO ayırımı kuvvet alanları yönteminin temel varsayımları ve yaklaşımları üzerinde matematiksel olarak FG Matris

Yöntemi (Cotton ve Marks, 1969) ile türetilir. CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi, iki temel yaklaşım kullanılarak geliştirilmiştir.

1. Bilindiği gibi, atomların titreşim hareketi anharmoniktir. CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi uygulanırken titreşimlerin anharmonikliği ihmal edilir.
2. Bir moleküle FG matris yöntemi uygulanırken moleküldeki bütün titreşimler göz önüne alınır. CO-ayırımı kuvvet alanları yönteminde ise CO-CO etkileşimi dışındaki bütün etkileşimler ihmal edilerek sadece C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri göz önünde bulundurulur. Çünkü bir metal karbonilde karbon ve oksijen atomları arasındaki bant gerilme kuvveti, karbon ve metal atomları arasındaki bant gerilme kuvvetinden çok daha büyüktür. Yine, süstitüe karbonillerde ayrıcalıklı durumlar olmakla birlikte diğer ligand titreşimlerinin frekansları, C-O titreşim frekanslarından ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) oldukça farklı değerlere sahiptir ve bu nedenle girişimler çok zayıftır. Bu iki temel yaklaşımla metal karbonillerin titreşim spektrumlarının analizindeki sorunlar en aza iner (Timney, 1979).

### 2.2.1. C-O Ayırımı Kuvvet Yöntemi ve Seküler Denklemlerin Türetilmesi

Bir titreşici sistemin normal titreşimlerinin frekansını, sistemin kinetik ve potansiyel enerjisi belirler. Kinetik enerji, tek tek atomların kütleleri ve onların moleküldeki konumları ile belirlenirken potansiyel enerji, tek tek atomlar arasındaki etkileşimden doğar ve kuvvet sabitleri terimleri ile ifade edilir. Molekülde titreşimsel frekansların hesaplanması için kullanılacak seküler denklemler, normal koordinat analizi (Nakamoto, 1978) kapsamında FG matris yöntemi ile türetilir (Wilson, 1939;1941). Bu amaçla ilk olarak, potansiyel ve kinetik enerjilerin her ikisini genel koordinat terimleri ile ifade etmek gerekir. Bunun için iç koordinatlar açısız koordinatlardan daha uygundur. Çünkü:

1. İç koordinat terimleri ile ifade edilen kuvvet sabitleri, açısız koordinat terimleri ile ifade edilenlerden daha açık bir fiziksel anlama sahiptir.
2. İç koordinatların seti, molekülün dönme ve ötelenme hareketlerinin tamamını içermeyip, sistemin ilgilenilen bölümünün hareketlerini içerir. Böylece karmaşık işlemlerden uzaklaşmış olunur. İç koordinatlar matrisi R ve bunun transpozitesi olan R' matrisi kullanılarak potansiyel enerji, Wilson (1939;1941) tarafından,

$$2V = RFR' \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Kinetik enerji de yine Wilson (1939;1941) tarafından

$$2T = RG^{-1}R' \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Bu temel eşitliklere çeşitli matematiksel işlemlerin uygulanması ile elde edilen,

$$FG - E\lambda = 0 \quad (2.6)$$

bağıntısı, FG matris yönteminin temel eşitliği olup, Eşitlik 2.4-6 'da yer alan terimlerden F, kuvvet matrisidir ve eşitliğe titreşimlerin potansiyel enerjisini katar. G, atomların uzaydaki konumlarını ve kütlelerini içeren matristir ve eşitliğe titreşimlerin kinetik enerjilerini katar. E, birim matristir ve  $\lambda$  grupların özdeğeri olup,

$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 = 5,8990 \cdot 10^{-2} \nu^{-2}$  şeklinde frekansa bağlıdır (Wilson, 1941). FG matris yöntemi metal karbonillere uygulanırken, C-O titreşimleri dışındaki bütün titreşimler ve CO-CO etkileşimi dışındaki bütün etkileşimler ihmal edilir (CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi).

Metal karbonillerin ve türevlerinin seküler denklemlerini CO ayırımı alanları yöntemiyle türetebilmek için aşağıdaki işlemler yapılır.

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

Örnek olarak C-O ayırımı kuvvet alanları yöntemi ile ek-  $M(\text{CO})_4\text{L}$ , ak-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  ve cis-  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin seküler denklemlerini türetelim.

**ek -  $M(\text{CO})_4\text{L}$**  molekülü  $C_{2v}$  nokta grubundadır ve C-O gerilme bantlarının simetri türleri  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  dir. ek-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  molekülünün simetri koordinatları şekil

2.7 da gösterilen iç koordinatlarının, simetri işlemleriyle değişiminden hazırlana çizelgeden elde edilir.

**Çizelge 2.5 ile ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi**

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Delta r_1$	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$
$\Delta r_2$	$\Delta r_2$	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_1$
$\Delta r_3$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$	$\Delta r_4$	$\Delta r_3$
$\Delta r_4$	$\Delta r_4$	$\Delta r_3$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$

$A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  simetri türlerinin karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

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

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

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

şeklindedir.  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  simetri türlerinin karakteri ile yukarıdaki tablonun çarpımından elde edilen orbital kombinasyonları ise

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

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

$$\psi_{B_1} = 2(\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$\psi_{B_2} = 2(\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

şeklindedir. Bu orbital kombinasyonları

$$N^2 \int \psi^2 d\tau = 1 \quad (2.7)$$

normalizasyon koşuluna göre normalize edilerek aşağıdaki koordinatlar bulunur.

$$( \text{Normalizasyon sonucunda } N = \frac{1}{2\sqrt{2}} \text{ bulunur } )$$



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

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

$$S_3^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$S_4^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

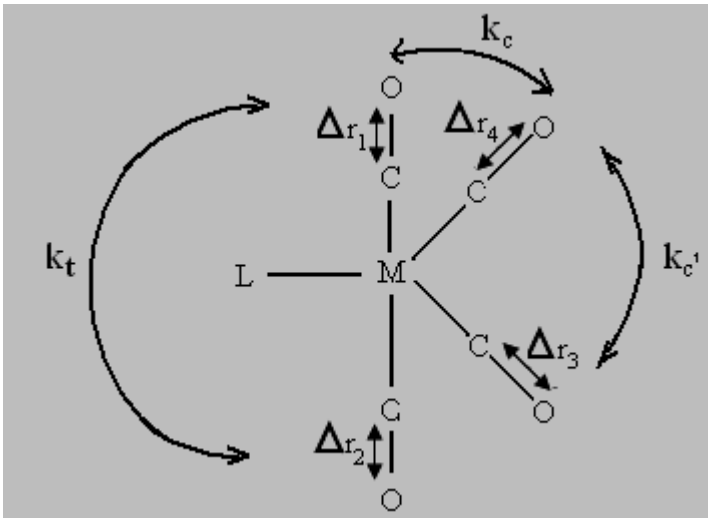
Simetri koordinatlarını iç koordinatlara dönüştüren dönüşüm matrisi ise

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

Şeklinde bulunur. Buradan  $U$  ve  $U'$  bulunur.

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

Kuvvet sabitleri matrisi ( $f$ ) ise Şekil 2.7 den Çizelge 2.6 oluşturularak bulunur.



Şekil 2.7 ek-  $M(CO)_4L$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

**Çizelge 2.6 ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi**

<b>F</b>	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$
$\Delta r_1$	$k_1$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
$\Delta r_2$	$k_t$	$k_1$	$k_c$	$k_c$
$\Delta r_3$	$k_c$	$k_c$	$k_2$	$k_c'$
$\Delta r_4$	$k_c$	$k_c$	$k_c'$	$k_2$

$$f = \begin{pmatrix} k_1 & k_t & k_c & k_c \\ k_t & k_1 & k_c & k_c \\ k_c & k_c & k_2 & k_c' \\ k_c & k_c & k_c' & k_2 \end{pmatrix}_{4 \times 4}$$

$F = UfU'$  dan F matrisi bulunur.

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

ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküller için (g) matrisi  $g_{rr} = {}^mC + {}^mO = \mu$ ,  $g_{rr}' = 0$  ve  $G = UgU'$  eşitliklerinden

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

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

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

Bu denklemler düzenlenirse

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

$$\mu(k_1 - k_t) - \lambda = 0$$

$$\mu(k_2 - k_c') - \lambda = 0$$

elde edilir. Bu denklemler 2A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> ve B<sub>2</sub> simetri türlerine karşılık gelmektedir.

**ak - M(CO)<sub>4</sub>L** molekülü C<sub>3v</sub> nokta grubundadır ve C-O gerilme bantlarının simetri türleri 2A<sub>1</sub> ve E dir. ak- M(CO)<sub>4</sub>L molekülünün simetri koordinatları şekil 2.8 da gösterilen iç koordinatlarının, simetri işlemleriyle değişiminden hazırlana tablodan elde edilir.

**Çizelge 2.7 ile ak- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi**

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

A<sub>1</sub> ve E simetri türlerinin karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

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

$$B_1: \quad +2 \quad -1 \quad 0$$

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

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

$$\psi_{A_1} = 6\Delta r_4$$

$$\psi_E = 2(\Delta r_1 - (\Delta r_2 + \Delta r_3))$$

$$\psi_E = 2(\Delta r_2 - (\Delta r_1 + \Delta r_3))$$

şeklindedir. Bu orbital kombinasyonları

$$N^2 \int \psi^2 d\tau = 1$$

normalizasyon koşuluna göre normalize edilerek aşağıdaki koordinatlar bulunur.

$$S_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$S_2^{A_1} = \Delta r_4$$

$$S_3^E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$$

Bu molekülde bulunan A ve E simetri türlerinden E ikili dejenere olduğundan E simetri türünün ikinci koordinatı Gram-Schmidt yöntemi ile bulunur.

$$S_4^E = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

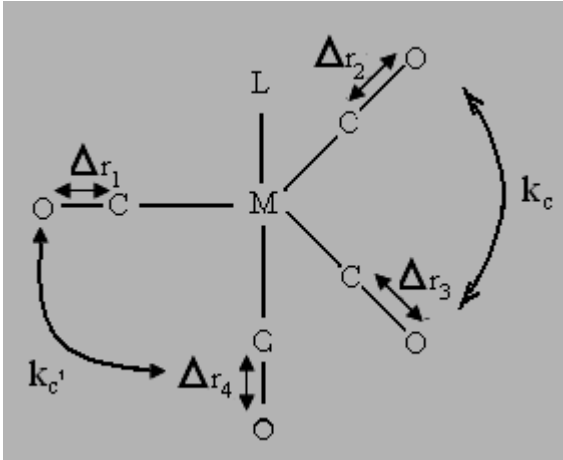
Simetri koordinatlarını iç koordinatlara dönüştüren dönüşüm matrisi ise

$$\begin{bmatrix} S_1^{A_1} \\ S_2^{A_1} \\ S_3^E \\ S_4^E \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{bmatrix}$$

Şeklinde bulunur. Buradan  $U$  ve  $U'$  bulunur.

$$U = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad U' = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 0 & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Kuvvet sabitleri matrisi ( $f$ ) ise Şekil 2.8 den Çizelge 2.8 oluşturularak bulunur.



Şekil 2.8 ak-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

Çizelge 2.8 ak-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi

<b>F</b>	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$
$\Delta r_1$	$k_1$	$k_c$	$k_c$	$k_c'$
$\Delta r_2$	$k_c$	$k_1$	$k_c$	$k_c'$
$\Delta r_3$	$k_c$	$k_c$	$k_1$	$k_c'$
$\Delta r_4$	$k_c'$	$k_c'$	$k_c'$	$k_2$

$$f = \begin{pmatrix} k_1 & k_c & k_c & k_c' \\ k_c & k_1 & k_c & k_c' \\ k_c & k_c & k_1 & k_c' \\ k_c' & k_c' & k_c' & k_2 \end{pmatrix}_{4 \times 4}$$

$F = UfU'$  dan F matrisi bulunur.

$$F = \begin{pmatrix} (k_1+2k_c) & 3k'_c & 0 & 0 \\ k'_c & 3k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (k_1-k_c) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (k_1-k_c) \end{pmatrix}$$

ak-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküller için (g) matrisi  $g_{rr} = {}^u\text{C} + {}^u\text{O} = \mu$ ,  $g_{rr}' = 0$  ve  $G = UgU'$  eşitliklerinden

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

bulunur. F ve G matrisleri  $|FG - E\lambda| = 0$  denkleminde yerine konulursa ak- $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin seküler denklemleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{vmatrix} \mu(k_1+2k_c)-\lambda & 3\mu k'_c & 0 & 0 \\ \mu k'_c & 3\mu k_2-\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu(k_1-k_c)-\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu(k_1-k_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Bu denklemler düzenlenirse

$$\begin{vmatrix} \mu(k_1+2k_c)-\lambda & 3\mu k'_c \\ \mu k'_c & 3\mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\mu(k_1-k_c)-\lambda = 0$$

$$\mu(k_1-k_c)-\lambda = 0$$

elde edilir. Bu denklemler  $2A_1$ , ve E simetri türlerine karşılık gelmektedir.

**cis -  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$**  molekülü  $C_{2v}$  nokta grubundadır ve C-O gerilme bantlarının simetri türleri  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  dir. cis -  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  molekülünün simetri koordinatları şekil 2.9 da gösterilen iç koordinatlarının, simetri işlemleriyle değişiminden hazırlanan tablodan elde edilir.

**Çizelge 2.9 ile cis- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin iç koordinatlarının simetri elemanlarıyla değişimi**

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\psi_{B_1} = 2(\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$\psi_{B_2} = 2(\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

şeklinde. Bu orbital kombinasyonları

$$N^2 \int \psi^2 d\tau = 1$$

normalizasyon koşuluna göre normalize edilerek aşağıdaki koordinatlar bulunur.

( Normalizasyon sonucunda  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$  bulunur )

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

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

$$S_3^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$S_4^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

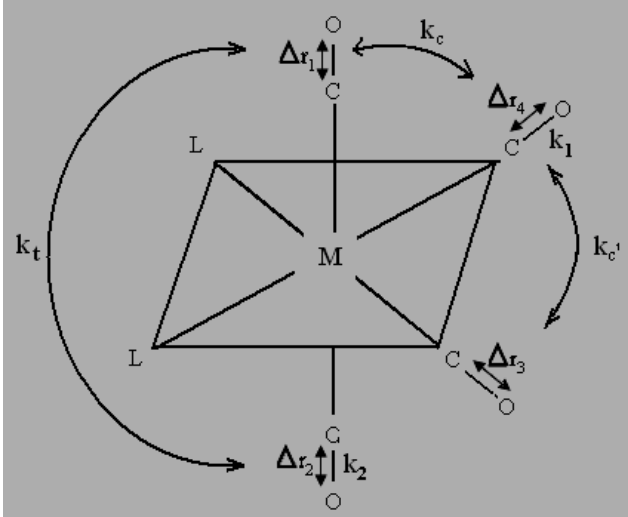
Simetri koordinatlarını iç koordinatlara dönüştüren dönüşüm matrisi ise

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

Şeklinde bulunur. Buradan  $U$  ve  $U'$  bulunur.

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

Kuvvet sabitleri matrisi ( $f$ ) ise Şekil 2.9 den Çizelge 2.10 oluşturularak bulunur.



Şekil 2.9 cis-  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve iç koordinatları

Çizelge 2.10 cis-  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri matrisi

<b>F</b>	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$
$\Delta r_1$	$k_1$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
$\Delta r_2$	$k_t$	$k_1$	$k_c$	$k_c$
$\Delta r_3$	$k_c$	$k_c$	$k_2$	$k_c^1$
$\Delta r_4$	$k_c$	$k_c$	$k_c^1$	$k_2$

$$f = \begin{pmatrix} k_1 & k_t & k_c & k_c \\ k_t & k_1 & k_c & k_c \\ k_c & k_c & k_2 & k_c^1 \\ k_c & k_c & k_c^1 & k_2 \end{pmatrix}_{4 \times 4}$$

$F = UfU'$  dan F matrisi bulunur.

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

ek-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküller için (g) matrisi  $g_{rr} = {}^{12}\text{C} + {}^{16}\text{O} = \mu$ ,  $g_{rr}' = 0$  ve  $G = U g U'$  eşitliklerinden

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

bulunur. F ve G matrisleri  $|FG - E\lambda| = 0$  denkleminde yerine konulursa ek- $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin seküler denklemleri aşağıdaki gibi bulunur.

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

Bu denklemler düzenlenirse

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

$$\mu(k_1 - k_t) - \lambda = 0$$

$$\mu(k_2 - k'_c) - \lambda = 0$$

elde edilir. Bu denklemler  $2A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  simetri türlerine karşılık gelmektedir.

Denklemlerdeki  $k_1$  ve  $k_2$  C-O gerilme kuvvet sabitlerini,  $k_t$ ,  $k_c$  ve  $k'_c$  CO – CO etkileşim sabitlerini,  $\mu$  ve  $\mu'$ :  ${}^{12}\text{CO}$  ve  ${}^{13}\text{CO}$  grubunun indirgenmiş kütlelerini ( $\mu = 0.1458532$ ,  $\mu' = 0.139423$ ) ve  $\lambda = (5.891833 \cdot 10^{-2})\text{v}^{-2}\text{cm}^{-1}$  olarak C-O gerilme frekanslarını göstermektedir. Bu yöntemden yararlanılarak cis-  $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ , ak-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  ve ek-  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin ve bunların  ${}^{13}\text{C}$  izotopomerlerinin seküler denklemleri bulunmuş Çizelge 2.11, Çizelge 2.12 ve Çizelge 2.13 deki gösterilmiştir.



**Çizelge 2.11 cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküller ve <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemleri**

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklem
cis-M(CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_2-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_1-k'_c)-\lambda=0$
	A <sub>1</sub>	
	B <sub>1</sub>	
	B <sub>2</sub>	
cis-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \sqrt{2}\mu k_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k'_c)-\lambda=0$
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>II</sup>	
	A <sup>II</sup>	
cis-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c & 2\mu'k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1-\lambda & \mu'k'_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu'k'_c & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_2-k_t)-\lambda=0$
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>II</sup>	
	A <sup>II</sup>	
cis-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu'k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_2-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_1-k'_c)-\lambda=0$
	A <sub>1</sub>	
	B <sub>1</sub>	
	B <sub>2</sub>	
cis-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu'k_c & \mu(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_2-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_1-k'_c)-\lambda=0$
	A <sub>1</sub>	
	B <sub>1</sub>	
	B <sub>2</sub>	
cis-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ek-aks)	A	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \mu k_c & \mu'k'_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \mu k_c & \mu'k'_c \\ \mu'k'_c & \mu k_c & \mu k_1-\lambda & \mu'k'_c \\ \mu'k'_c & \mu k_c & \mu k'_c & \mu'k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$
	A	
	A	
	A	
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diaks-ek)	A <sup>I</sup>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu k_t & \sqrt{2}\mu k_c \\ 2\mu'k_t & \mu(k_2+k_t)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_2-k_t)-\lambda=0$
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>II</sup>	
cis-M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	$\begin{vmatrix} \mu'k_2-\lambda & \mu k_t & \sqrt{2}\mu'k_c \\ \mu'k_t & \mu k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu'k'_c \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu'(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_2-k'_c)-\lambda=0$
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>I</sup>	
	A <sup>II</sup>	
cis-M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_2+k_t)-\lambda & 2\mu'k_c \\ 2\mu'k_c & \mu'(k_1+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_2-k_t)-\lambda=0$ $\mu'(k_1-k'_c)-\lambda=0$
	A <sub>1</sub>	
	B <sub>1</sub>	
	B <sub>2</sub>	

**Çizelge 2.12 ak- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküller ve <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemleri**

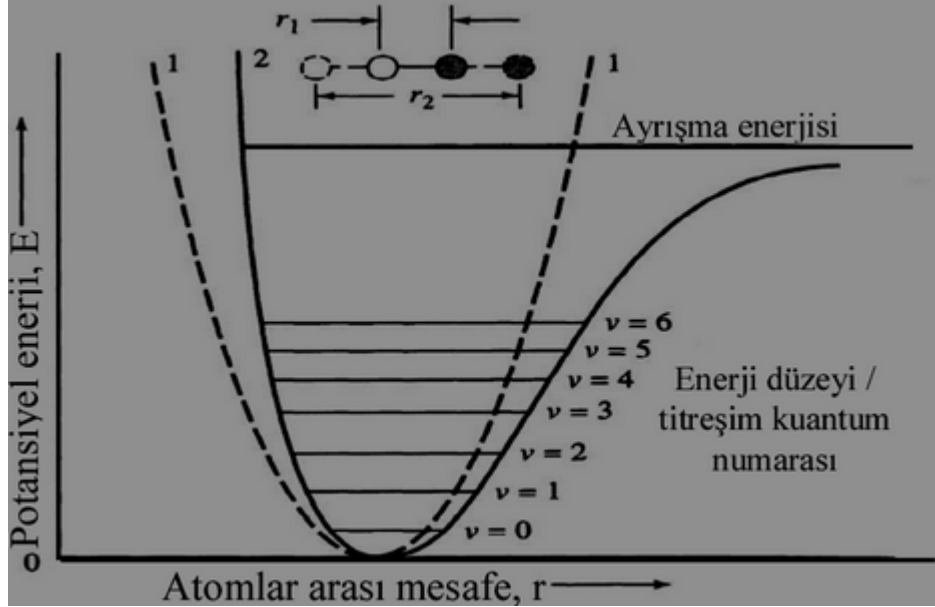
Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklem
ak-M(CO)L C <sub>3v</sub>	A A E E	$\begin{vmatrix} \mu(k_1+2k_c)-\lambda & \sqrt{3}\mu k_c' \\ \sqrt{3}\mu k_c' & \mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>II</sup>	$\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_c & \mu k_c' \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu'(k_1+k_c)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' \\ \mu k_c' & \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A A E E	$\begin{vmatrix} \mu(k_1+2k_c)-\lambda & \sqrt{3}\mu'k_c' \\ \sqrt{3}\mu k_c' & \mu'k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek)	A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>II</sup>	$\begin{vmatrix} \mu'k_1-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c & \mu k_c' \\ \sqrt{2}\mu'k_c & \mu(k_1+k_c)-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c' \\ \mu'k_c' & \sqrt{2}\mu k_c' & \mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>II</sup>	$\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_c & \mu'k_c' \\ \sqrt{2}\mu k_c & \mu'(k_1+k_c)-\lambda & \sqrt{2}\mu'k_c' \\ \mu k_c' & \sqrt{2}\mu'k_c' & \mu'k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb)	A A E E	$\begin{vmatrix} \mu'(k_1+2k_c)-\lambda & \sqrt{3}\mu k_c' \\ \sqrt{3}\mu'k_c' & \mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_1-k_c)-\lambda=0$ $\mu'(k_1-k_c)-\lambda=0$
ak-M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub>	A A E E	$\begin{vmatrix} \mu'(k_1+2k_c)-\lambda & \sqrt{3}\mu'k_c' \\ \sqrt{3}\mu'k_c' & \mu'k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_1-k_c)-\lambda=0$ $\mu'(k_1-k_c)-\lambda=0$

**Çizelge 2.13 ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküller ve <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemleri**

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklemler
ek-M(CO) <sub>4</sub> L C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_1+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_2-k'_c)-\lambda=0$
ek-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>II</sup>	$\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & \mu' k_t & \frac{1}{\sqrt{2}}\mu k_c \\ \mu k_t & \mu' k_1-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu k_c & \sqrt{2}\mu' k_c & \mu(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_2-k'_c)-\lambda=0$
ek-M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>I</sup> A <sup>II</sup>	$\begin{vmatrix} \mu' k_1-\lambda & \mu k_t & \frac{1}{\sqrt{2}}\mu k_c \\ \mu' k_t & \mu k_1-\lambda & \sqrt{2}\mu k_c \\ \sqrt{2}\mu' k_c & \sqrt{2}\mu k_c & \mu(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_2-k'_c)-\lambda=0$
ek-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>2v</sub> (diek)	A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu(k_1+k_t)-\lambda & 2\mu' k_c \\ 2\mu k_c & \mu'(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu(k_1-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_2-k'_c)-\lambda=0$
ek-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>2v</sub> (diak)	A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_1+k_t)-\lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu' k_c & \mu(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_1-k_t)-\lambda=0$ $\mu(k_2-k'_c)-\lambda=0$
ek-M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>1</sub> (ek-ak)	A A A A	$\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & \mu' k_t & \mu' k_c & \mu k_c \\ \mu k_t & \mu' k_1-\lambda & \mu' k_c & \mu k_c \\ \mu k_c & \mu' k_c & \mu' k_2-\lambda & \mu k_c \\ \mu k_c & \mu' k_c & \mu' k_c & \mu k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$
ek-M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>1</sub> (diek-ak)	A A A A	$\begin{vmatrix} \mu' k_1-\lambda & \mu k_t & \mu' k_c & \mu' k_c \\ \mu' k_t & \mu k_1-\lambda & \mu' k_c & \mu' k_c \\ \mu' k_c & \mu k_c & \mu' k_2-\lambda & \mu' k_2 \\ \mu' k_c & \mu k_c & \mu' k_c & \mu' k_2-\lambda \end{vmatrix} = 0$
ek-M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	$\begin{vmatrix} \mu'(k_1+k_t)-\lambda & 2\mu' k_c \\ 2\mu' k_t & \mu'(k_2+k'_c)-\lambda \end{vmatrix} = 0$ $\mu'(k_1-k_t)-\lambda=0$ $\mu'(k_2-k'_c)-\lambda=0$

## 2.2.2. Kuvvet Sabitlerinin Hesaplanması ve Seküler Denklemlerin Çözümü

Bir harmonik ve anharmonik titreşicinin potansiyel enerji eğrisi, Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Harmonik (1) ve anharmonik (2) titreşicinin potansiyel enerji eğrisi

Potansiyel enerji eğrisinde kuvvet sabiti, potansiyel kuyusunun denge konumunun çok yakınındaki eğriliğin ölçüsüdür (Orchin ve Jaffe, 1971). Büyük bir kuvvet sabiti dibe yakın keskin bir eğriliği ifade eder. Bu da, iki atom arasındaki bağın kuvvetine dolayısıyla bağ derecesine bağlıdır. Yani, kuvvet sabitleri iki atom arasındaki bağlanmanın gücü ile ilgilidir. Bu nedenle, kuvvet sabitlerinin hesaplanabilmesinin en önemli sonucu, bir bileşikteki kimyasal bağlanmanın nicel tartışmasına olanak sağlamasıdır. Konu, metal karboniller bazına indirgenecek olursa; metal karbonillerin stereokimyası ile infrared spektrumları arasında ilişki kurmanın bir yolu da kuvvet sabitlerinin hesaplanmasıdır. Çünkü bileşiklerin infrared spektrumlarında gözlenen bantların frekansları ancak kuvvet sabitlerinin hesaplanması ile öngörülebilir. Örneğin, yalnız C-O gerilme frekanslarına bakılarak bir bileşiğin uç ya da köprülü karbonil grupları içerip içermediğine karar verilebilir (Huggins ve Ark., 1956).

Yine metal karboniller; organometalik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi, organik tepkimelerde de katalizör olarak kullanıldığını biliyoruz. Kuvvet sabitlerinin hesaplanması ile hem metal karbonillerin katalizör olarak kullanıldıkları tepkimelerin

ara ürünlerinin stereokimyası saptanarak mekanizmaları öngörülebilme, hem de başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları organometalik bileşiklerin geometrisi saptanabilmektedir.

Ayrıca, bir metal karbonilin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitlerinin, bu bileşikteki CO grubu ya da gruplarının  $^{13}\text{C}_{16}\text{O}$  ya da  $^{13}\text{C}_{18}\text{O}$  ile yer değiştirmesi ile elde edilen izotopomerlerinin kuvvet sabitlerine eşit olduğu varsayımı ile; ana molekülün gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerinin hesaplanabilmesi, izotopomerlerinin CO gerilme bölgesindeki bantlarının frekanslarının hesaplanabilmesine olanak sağlamaktadır. İki atomlu bir molekülün kuvvet sabiti, Eşitlik 1.2'ye bağlı olarak,

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu} \mu \quad (2.8)$$

bağıntısı ile hesaplanır. k sabitin birimi  $\text{mdyn}/\text{Å}$  olarak verilir. Ancak çok atomlu moleküllerin titreşimsel frekansları ile kuvvet sabitleri arasındaki ilişki bu kadar basit değildir. Çok atomlu moleküllerde kuvvet sabitlerini hesaplamak için molekülün seküler denkleminin türetilmesi, ilgili türlerin simetri türlerinin belirlenmesi ve ek olarak en az seküler denklemlerdeki bilinmeyen sayısı kadar titreşim verisinin elde edilmesi gerekmektedir.

$\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ,  $\text{ek-M}(\text{CO})_4\text{L}$  ve  $\text{ak-M}(\text{CO})_4\text{L}$  komplekslerinin seküler denklemlerindeki bilinmeyenlerin sayısı (gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri) titreşim verileri sayısından daha fazladır. Bu durumda söz konusu molekülün seküler denklemlerinin kesin çözümü yoktur. Bu molekülün seküler denklemlerini çözerek kuvvet sabitlerini hesaplamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır.

### 2.3. $^{13}\text{C}$ - İZOTOPOMER YÖNTEMİ

Günümüzde sonuçlarına en fazla güvenilen bu yöntemde ana molekülün gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri,  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerinden hesaplanmaktadır. Yönteme göre ana molekülün gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri,  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinininkine eşit olduğu kabul edilir. Yönteme göre; gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri hesaplanacak metal karboniller veya türevlerinin önce  $^{13}\text{C}$ -izotopomerleri sentezlenerek IR spektrumları alınır. İzotopomerlerin IR spektrumunda gözlenen C-O gerilme frekansları kullanılarak seküler denklemlerdeki

gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri iterasyon işlemiyle hesaplanır. Bu gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri ana molekülün seküler denklemlerinde yerine konularak ana molekülün C-O gerilme frekansları hesaplanır. Ana molekülün gözlenen frekansları ile hesaplanan frekansları arasındaki farkı en az yapan gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerinin doğru gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri olduğu kabul edilir. Bu doğru gerilme ve etkileşim kuvvet sabitlerini veren sıralamanın da doğru etiketleme olduğu kabul edilir. <sup>13</sup>C-izotopomer yöntemi sonuçlarına en fazla güvenilen yöntem olmasına rağmen uygulaması oldukça zordur. Çünkü herhangi bir molekülün kuvvet sabitlerini hesaplamak için onun <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin sentezlenip, IR spektrumlarının alınması gereklidir. Bu izotopomerlerin C-O gerilme frekanslarının etiketlenmesi ve verilerden ana molekülün kuvvet sabitlerinin hesaplanması gibi zorluklar yöntemin dezavantajlarıdır.

## 2.4. ANALİTİK YÖNTEMLER

**a) cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküller için  $f(\delta_1, \delta_2) = 0$  ve  $\partial f(\delta_1, \delta_2) / \partial \delta_1 = 0$**

### **yaklaşımı**

cis-ML<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> tipi komplekslerin seküler denklemlerini çözmek için C. Kaya tarafından analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Daha önce de değinildiği gibi bu tip moleküllerin IR spektrumunda gözlenen C-O gerilme frekans sayısı, seküler denklemlerindeki gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri sayısından daha azdır. Bu durumda seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü vardır. C. Kaya bu sonsuz çözümden geçerli bir çözümü bulmak için Analitik Yaklaşımı Yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde söz konusu moleküllerin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri IR spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekansları cinsinden ifade edilmiştir (Kaya, 1994;1996).

cis-ML<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> tipi kompleksler için gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri;

$$k_2 - k_1 = \delta k_{tb} \quad (2.9)$$

$$k_{bb} = \delta_1 k_{tb} \quad (2.10)$$

$$k_{tt} = \delta_2 k_{tb} \quad (2.11)$$

eşitlikleri kullanılarak çözülmüştür.

**b) ax-M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküller için  $f(\delta_1, \delta_2) = 0$  ve  $\partial f(\delta_1, \delta_2) / \partial \delta_1 = 0$**

### **yaklaşımı**

ak-ML(CO)<sub>4</sub> tipi komplekslerin seküler denklemlerini çözmek için de C. Kaya ve N. Zengin tarafından analitik bir yöntem geliştirilmiştir.

ax-ML(CO)<sub>4</sub> tipi kompleksler için gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri;

$$k_1 + k_{bb} = \delta_1 k_{tb} \quad (2.12)$$

$$k_2 + k_{tt} = \delta_2 k_{tb} \quad (2.13)$$

eşitlikleri kullanılarak çözülmüştür.

## **2.5. AMAÇ**

cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> , ak- M(CO)<sub>4</sub>L ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin seküler denklemlerinde bilinmeyen sayısı (gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri) denklem sayısından daha fazladır. Böyle sistemlerin seküler denklemlerinin çözümü için literatürde çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada, daha önceki bölümde anlatılan yaklaşımlar kullanılarak cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> , ak- M(CO)<sub>4</sub>L ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin seküler denklemleri çözülecektir. Bunun için literatürdeki yaklaşımlar cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> , ak- M(CO)<sub>4</sub>L ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin seküler denklemlerine uygulanarak kuvvet sabitlerini, gözlenen frekanslardan hesaplama olanağını sağlayacak bağıntılar ile kuvvet sabitleri hesaplanacaktır. C-O gerilme bandlarının altı olası etiketlenmesinin her biri için kuvvet sabitleri hesaplanacaktır. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları bulunacak ve gözlenen frekanslarla karşılaştırılacaktır. Bu karşılaştırmadan, cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> , ak- M(CO)<sub>4</sub>L ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi molekülleri için en uygun kuvvet sabiti seti ve en uygun etiketleme belirlenecektir.

## **3.1. METERYAL VE YÖNTEM**

C<sub>2v</sub> nokta grubundaki cis- M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin İnfrared ve Raman spektrumlarında dört tane C-O gerilme bandı gözlenmektedir. Bu tip moleküllerin seküler denklemlerinde ise iki tane C-O gerilme kuvvet sabiti (k<sub>1</sub> ve k<sub>2</sub>) ve üç tane CO-CO etkileşim sabiti (k<sub>t</sub>, k<sub>c</sub> k<sub>c</sub>' ) olmak üzere toplam beş tane bilinmeyen vardır. Beş bilinmeyen dört denklemden oluşan böylesi bir sistem ya çözümsüzdür ya da sonsuz çözüm sayıda çözüme sahiptir. Bu çalışmada bu sistem için geçerli ve güvenilir bir çözüm bulunması amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak söz konusu

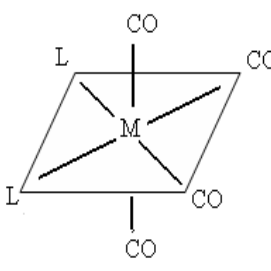
moleküllerin etkileşim sabitleri toplamının maksimum değerinin güvenilir ve geçerli bir çözüm olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle moleküldeki etkileşim sabitleri toplanarak  $k_c$  ye bağlı bir fonksiyon elde edilmiştir. Bu fonksiyonu maksimum yapan  $k_c$  değeri söz konusu molekülün  $k_c$  si kabul edilerek beşinci bir denklem türetilmiştir. Böylece beş bilinmeyenli beş denklemden, moleküllerin etkileşim ve kuvvet sabitleri sadece İnfrared ve Raman spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarına bağlı olarak ifade edilmiş ve hesaplanmıştır. Bu yöntemle hesaplanann kuvvet ve etkileşim sabitlerinin geçerli etkileşim sabitleri olup olmadığı  $^{13}\text{C}$ - izotopomerlerinin C-O gerilme frekanslarının hesaplanmasıyla denetlenmiştir.

Kuvvet sabitlerini hesaplamak için gerekli C-O frekansları literatürden alınmış, hesaplama işlemleri Mathematica 6.0 versiyonu hesaplama programı ile yapılmıştır.

### 3.1.1. Kuvvet Sabiti Bağlılarının Türetilmesi

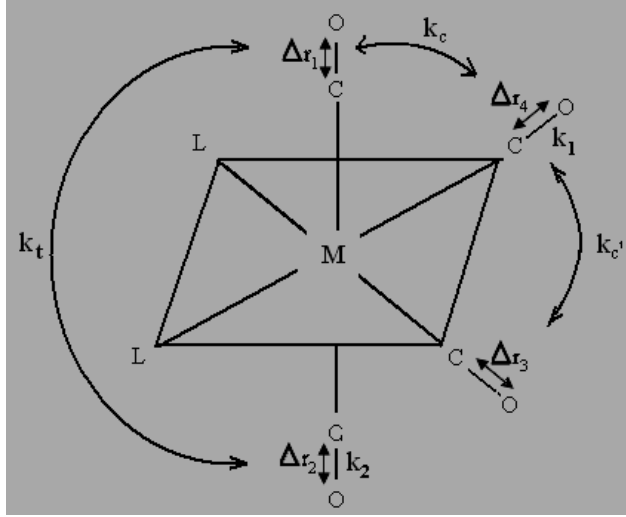
**cis** -  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküller  $\text{C}_{2v}$  nokta grubundadır.  $\text{C}_{2v}$  nokta grubunda olan bu tip moleküllere drup teorisinin uygulanmasından C-O gerilme bantlarından simetri türleri  $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$  olarak bulunur. Molekülün C-O ayırmalı kuvvet alanları yöntemiyle türetilen seküler denklemi Çizelge 3.1 de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.  $\text{C}_{2v}$  simetri nokta grubundaki cis -  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin seküler denklemleri**

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklem
	$\text{A}_1$	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_t) - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_1 + k'_c) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
	$\text{A}_1$	
	$\text{B}_1$	$\mu(k_1 - k_t) - \lambda = 0$
	$\text{B}_2$	$\mu(k_2 - k'_c) - \lambda = 0$

$\text{C}_{2v}$  simetri nokta grubundaki cis -  $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$  tipi moleküllerin seküler denklemlerindeki kuvvet ve etkileşim sabitleri şekil 3.1 de tanımlanmıştır.





Şekil 3.1 cis -  $M(CO)_4L_2$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri

Molekülün  $A_1$  simetri türlerinin seküler denkleminde

$$\lambda^2 - [\mu(k_1 + k_2 + k_t + k'_c)] + \mu^2(k_1k_2 + k_2k'_c + k_1k_t + k_tk'_c - 4k_c^2) = 0 \quad (3.1)$$

$$\beta = \sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 - 16\mu^2k_c^2} \quad (3.2)$$

olmak üzere (3.1) denkleminin kökleri farkından (3.3), kökleri toplamından ise (3.4) eşitlikleri elde edilir.

$$\frac{1}{\mu} \beta = k_2 - k_1 + k_t - k'_c \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{\mu} (\lambda_1 + \lambda_2) = k_1 + k_2 + k_t + k'_c \quad (3.4)$$

$B_1$  ve  $B_2$  simetri türlerinin seküler denklemlerinden (3.5 ve 3.6) eşitlikleri yazılır.

$$\frac{1}{\mu} \lambda_3 = k_2 - k_t \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{\mu} \lambda_4 = k_1 - k'_c \quad (3.6)$$

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

$$k_1 = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \quad (3.7)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu} (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (3.8)$$

$$k_t = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (3.9)$$

$$k'_c = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta) \quad (3.10)$$

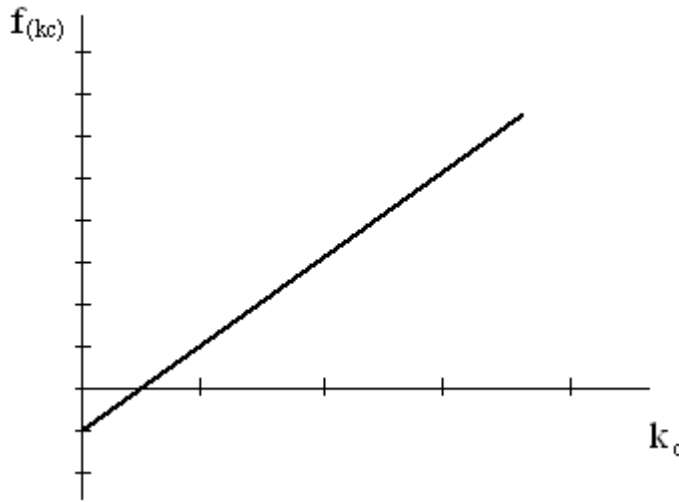
Şekil 3.1 de kuvvet etkileşim sabitleri verilen cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin etkileşim sabitleri toplamı;

$$k_t + k'_c + 4k_c \quad (3.11)$$

dir.  $k_t$  ve  $k'_c$  değerleri burada yerine yazıldığında aşağıda görüldüğü üzere bu toplam  $k_c$  nin bir fonksiyonu olmaktadır.

$$f_{(k_c)} = \frac{1}{2\mu}[(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4) + 8\mu k_c] \quad (3.12)$$

(3.12) fonksiyonunun  $k_c$  ye karşı  $f_{(k_c)}$  grafiği şekil 3.2 de görülen doğruyu verir.



Şekil 3.2 cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin  $k_c$  ye karşı  $f_{(k_c)}$  grafiği

cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin  $f_{(k_c)}$  fonksiyonunda  $k_c$  dışındaki parametreler sabit olduğundan bu fonksiyonu maksimum yapan  $k_c$  değeri  $k_c$  nin maksimum değerine tekabül eder .  $k_c$  nin maksimum değeri  $k_c(\max)$   $\beta$  parametresinde kök içindeki ifadenin sıfıra eşit olmasıyla ( $\beta = 0$ ) elde edilir. Bu durumda (3.2) eşitliğinden

$$k_c(\max) = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.13)$$

bulunur.  $\beta = 0$  için ( 3.7 – 3.10)eşitlikleri düzenlenirse

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4) \quad (3.14)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3) \quad (3.15)$$

$$k_t = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3) \quad (3.16)$$

$$k'_c = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) \quad (3.17)$$

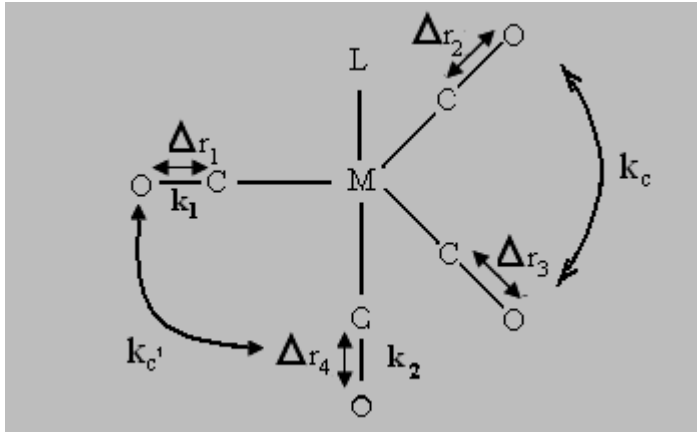
Eşitlikleri elde edilir. (3.13 – 3.17) eşitlikleriyle cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküllerin kuvvet ve etkileşim sabitleri, sadece IR spektrumlarında gözlenen frekanslarından hesaplanabilir.

Benzer işlemler yapılarak ek-M(CO)<sub>4</sub>L ve ak-M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerinin de etkileşim ve kuvvet sabitlerinin hesaplandığı eşitlikler aşağıdaki gibi türetilmiştir.

**Çizelge 3.2. C<sub>3v</sub> simetri nokta grubundaki ak - M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin seküler denklemleri**

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklem
	A <sub>1</sub>	$\begin{pmatrix} \mu(k_1 + 2k_c) - \lambda & \sqrt{3}\mu k'_c \\ \sqrt{3}\mu k'_c & \mu k_2 - \lambda \end{pmatrix} = 0$
	A <sub>1</sub>	
	E	$\mu(k_1 - k_c) - \lambda = 0$ $\mu(k_1 - k_c) - \lambda = 0$

C<sub>3v</sub> simetri nokta grubundaki ak - M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin seküler denklemlerindeki kuvvet ve etkileşim sabitleri şekil 3.3 de tanımlanmıştır.



**Şekil 3.3 ak - M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin kuvvet sabitleri**

ak -  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri ve etkileşimleri;

$$k_1 = \frac{1}{12\mu}(3\lambda_1 + \lambda_2 + 8\lambda_3) \quad (3.18)$$

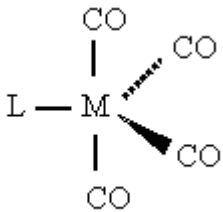
$$k_2 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + 3\lambda_2) \quad (3.19)$$

$$k'_c = \frac{1}{12\mu}(3\lambda_1 + \lambda_2 - 4\lambda_3) \quad (3.20)$$

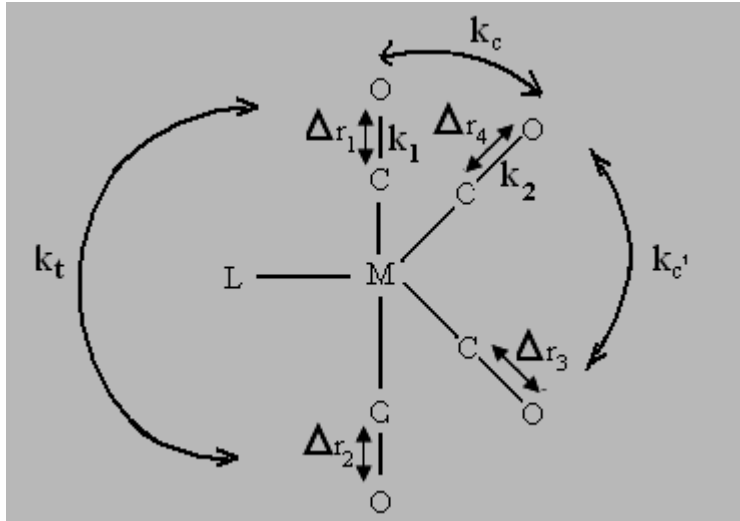
$$k_c = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 - \lambda_2) \quad (3.21)$$

şeklindedir.

**Çizelge 3.3.  $C_{2v}$  simetri nokta grubundaki ek -  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin seküler denklemleri**

Molekül	Simetri Türü	Seküler Denklem
	$A_1$	$\begin{pmatrix} \mu(k_1 + k_t) - \lambda & 2\mu k_c \\ 2\mu k_c & \mu(k_2 + k'_c) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
	$A_2$	
	$B_1$	$\mu(k_1 - k_t) - \lambda = 0$
	$B_2$	$\mu(k_1 - k'_c) - \lambda = 0$

$C_{2v}$  simetri nokta grubundaki ek -  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin seküler denklemlerindeki kuvvet ve etkileşim sabitleri şekil 3.4 de tanımlanmıştır.



**Şekil 3.4 ek -  $M(\text{CO})_4\text{L}$  tipi moleküllerin kuvvet sabitleri**

$$k_1 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4) \quad (3.22)$$

$$k_2 = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3) \quad (3.23)$$

$$k_t = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3) \quad (3.24)$$

$$k'_c = \frac{1}{4\mu}(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4) \quad (3.25)$$

şeklindedir.

#### 4.1. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

##### 4.1.1. cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, ek-M(CO)<sub>4</sub>L ve ak-M(CO)<sub>4</sub>L Tipi Moleküllerin Kuvvet Sabitleri ve <sup>13</sup>C-İzotopomerlerin Frekansları

C<sub>2v</sub> simetri nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, ek-M(CO)<sub>4</sub>L ve C<sub>3v</sub> simetri nokta grubundaki ak-M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin Etkileşim Sabitleri Toplamının Maksimum Değeri yöntemiyle hesaplanan kuvvet ve etkileşim sabitleri İnfrared spektrumlarında gözlenen C-O gerilme frekanslarından hesaplanmış ve çizelge 4.1-4.2 de verilmiştir.

**Çizelge 4.1 Bazı cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> ve ek- M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri**

Bileşik	Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>t</sub>	k <sub>c</sub> <sup>1</sup>	k <sub>c</sub>
cis-Cr(CO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	15.8248	17.9446	0.4436	0.5634	0.4262
cis-Cr(CO) <sub>4</sub> NBD	15.4182	15.6597	0.3905	0.6320	0.2999
cis-Fe(CO) <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	17.4304	17.8035	0.2678	0.2881	0.1820
cis-Fe(CO) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	17.7077	18.1845	0.2221	0.3250	0.1930
cis-Mo(CO) <sub>4</sub> NBD	15.4973	15.8509	0.3420	0.6957	0.3420
cis-Mo(CO) <sub>4</sub> TMPA	14.6489	14.8966	0.5309	0.7786	0.4943
cis-Mo(CO) <sub>4</sub> (Diphos)	15.2228	15.3239	0.4774	0.5785	0.3662
cis-W(CO) <sub>4</sub> NBD	15.4370	15.8024	0.3472	0.7126	0.3472
ek-Fe(CO) <sub>4</sub> PF <sub>3</sub>	16.8653	16.8059	0.4743	0.4149	0.3266

**Çizelge 4.2 Bazı ak-M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküllerin ESTMD yöntemi ile hesaplanan kuvvet sabitleri**

Bileşik	Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)			
	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>c</sub> <sup>1</sup>	k <sub>c</sub>
Et <sub>3</sub> SiCo(CO) <sub>4</sub>	16.4992	16.8294	0.4297	0.2646
Et <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub>	16.4368	16.7577	0.4236	0.2632
Et <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub>	16.3470	16.6756	0.4286	0.2642
Et <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4</sub>	16.2257	16.5261	0.4129	0.2627
Ph <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub>	16.6397	16.9005	0.3843	0.2539
Ph <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub>	16.5432	16.8468	0.4011	0.2493
Ph <sub>3</sub> PbCo(CO) <sub>4</sub>	16.4896	16.7602	0.3798	0.2445
Cl <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub>	17.3060	17.5168	0.3297	0.2243
Cl <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub>	17.2740	17.4956	0.3308	0.2199
Br <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub>	17.2626	17.4620	0.3194	0.2197
Br <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub>	17.1948	17.4160	0.3343	0.2237
I <sub>3</sub> GeCo(CO) <sub>4</sub>	17.1696	17.3906	0.3256	0.2150
I <sub>3</sub> SnCo(CO) <sub>4</sub>	17.0921	17.3237	0.3304	0.2146

**Çizelge 4.3**  $C_{2v}$  nokta grubundaki Cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik	Simetri Türü	Gözlenen Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Hesaplanan Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2035.1	2032.2
	A <sup>1</sup>	-	1959.4
	A <sup>1</sup>	1926.2	1926.9
	A <sup>u</sup>	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2037.0	2035.4
	A <sup>1</sup>	1950.8	1951.8
	A <sup>1</sup>	1884.1	1886.7
	A <sup>u</sup>	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2015.9	2017.1
	A <sub>1</sub>	1937.0	1941.3
	B <sub>1</sub>	-	1915.7
	B <sub>1</sub>	1914.2	1914.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	-	2026.8
	A <sub>1</sub>	-	1932.0
	B <sub>1</sub>	1959.4	1959.4
	B <sub>1</sub>	1870.2	1871.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2024.8	2025.8
	A	-	1954.3
	A	-	1922.7
	A	-	1886.3
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2006.2	2007.9
	A <sup>1</sup>	-	1936.0
	A <sup>1</sup>	-	1885.1
	A <sup>u</sup>	-	1915.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2018.6	2015.4
	A <sup>1</sup>	-	1942.9
	A <sup>1</sup>	-	1915.7
	A <sup>u</sup>	1870.2	1871.5
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1998.0	1998.4
	A <sub>1</sub>	-	1915.7
	B <sub>1</sub>	-	1915.7
	B <sub>1</sub>	1870.2	1871.5

**Çizelge 4.4 C<sub>3v</sub> nokta grubundaki ak-Co(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Gözlenen Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Hesaplanan Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO) C <sub>3v</sub> (ak)	A	-	2099.1
	A	1991.3	1991.1
	E	2010.7	2010.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO) C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup>	-	2098.6
	A <sup>I</sup>	2026.4	2027.4
	A <sup>I</sup>	1974.6	1975.2
	A <sup>II</sup>	2010.7	2010.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	-	2089.1
	A <sup>I</sup>	1992.7	1993.0
	A <sup>I</sup>	1973.3	1973.3
	A <sup>I</sup>	2010.7	2010.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek-ek)	A <sup>I</sup>	-	2089.2
	A <sup>I</sup>	2024.6	2024.6
	A <sup>I</sup>	1986.8	1986.8
	A <sup>II</sup>	1965.7	1965.9
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> C <sub>3v</sub> (ek-ek-ek)	A	-	2078.3
	A	2010.7	2010.9
	E	1965.7	1965.9
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	-	2077.0
	A <sup>I</sup>	1997.9	1998.0
	A <sup>I</sup>	1979.6	1979.8
	A <sup>II</sup>	1965.7	1965.9
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> C <sub>3v</sub>	A	-	2060.0
	A	1983.6	1983.6
	E	1965.7	1965.9
	E	1965.7	1965.9

C<sub>2v</sub> nokta grubundaki Cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin ve C<sub>3v</sub> nokta grubundaki ak-Co(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları Çizelge 4.3 ve 4.4 de görüldüğü gibi uyum içerisindedir.



**Çizelge 4.5**  $C_{3v}$  nokta grubundaki ak-Co(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi ve kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans( $cm^{-1}$ )			Kuvvet sabitleri( $mdyn/\text{Å}$ )			
	$\nu_1 A_1^{(1)}$	$\nu_2 A_1^{(2)}$	$\nu_3 E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2107	2028.8	2010.7	16.7567	16.9536	0.3266	0.4251
2	2107	2010.7	2028.8	16.9290	16.7321	0.4005	0.3020

**Çizelge 4.6**  $C_{3v}$  nokta grubundaki ak-Co(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin olası iki etiketlemeye göre hesaplanan C-O gerilme frekansları

Bileşik	Simetri Türü	Gözlenen Frekans ( $cm^{-1}$ )	1 nolu etiket Frekans ( $cm^{-1}$ )	2 nolu etiket Frekans ( $cm^{-1}$ )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO) C <sub>3v</sub> (ak)	A	-	2099.1	2103.2
	A	1991.3	1991.1	1981.1
	E	2010.7	2010.7	2022.8
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO) C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup>	-	2098.6	2098.9
	A <sup>I</sup>	2026.4	2027.4	2021.6
	A <sup>I</sup>	1974.6	1975.2	1986.4
	A <sup>II</sup>	2010.7	2010.7	2022.8
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	-	2089.1	2093.1
	A <sup>I</sup>	1992.7	1993.0	1991.7
	A <sup>I</sup>	1973.3	1973.3	1976.7
	A <sup>I</sup>	2010.7	2010.7	2022.8
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek-ek)	A <sup>I</sup>	-	2089.2	2087.8
	A <sup>I</sup>	2024.6	2024.6	2021.8
	A <sup>I</sup>	1986.8	1986.8	1996.7
	A <sup>II</sup>	1965.7	1965.9	1977.7
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> C <sub>3v</sub> (ek-ek-ek)	A	-	2078.3	2073.2
	A	2010.7	2010.9	2009.8
	E	1965.7	1965.9	1977.7
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	-	2077.0	2080.5
	A <sup>I</sup>	1997.9	1998.0	2003.9
	A <sup>I</sup>	1979.6	1979.8	1976.6
	A <sup>II</sup>	1965.7	1965.9	1977.7
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> C <sub>3v</sub>	A	-	2060.0	2061.7
	A	1983.6	1983.6	1976.0
	E	1965.7	1965.9	1977.7

$C_{3v}$  nokta grubundaki  $ak-Co(CO)_{4-n}(^{13}CO)_n$  izotopomerlerinin olası iki etiketlemeye göre hesaplanan C-O gerilme frekansları Çizelge 4.6 incelendiğinde sapmanın daha az olduğu 1 nolu  $\nu_1A_1^{(1)} > \nu_2A_1^{(2)} > \nu_3E$  etiketlenmesi önerilmiştir.

**Çizelge 4.7 ak-Et<sub>3</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans( $cm^{-1}$ )			Kuvvet sabitleri( $mdyn/\text{\AA}$ )			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2088.7	2025.0	1994.5	16.499	16.829	0.430	0.265
2	2088.7	1994.5	2025.0	16.788	16.458	0.223	0.388

**Çizelge 4.8 ak-Et<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans( $cm^{-1}$ )			Kuvvet sabitleri( $mdyn/\text{\AA}$ )			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2084.2	2020.7	1991.0	16.437	16.758	0.424	0.263
2	2084.2	1991.0	2020.7	16.718	16.397	0.223	0.384

**Çizelge 4.9 ak-Et<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans( $cm^{-1}$ )			Kuvvet sabitleri( $mdyn/\text{\AA}$ )			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2079.5	2015.6	1985.1	16.437	16.676	0.429	0.264
2	2079.5	1985.1	2015.6	16.635	16.306	0.223	0.387

**Çizelge 4.10 ak-Et<sub>3</sub>PbCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans( $cm^{-1}$ )			Kuvvet sabitleri( $mdyn/\text{\AA}$ )			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2070.3	2006.5	1978.5	16.227	16.526	0.412	0.263
2	2070.3	1978.5	2006.5	16.527	16.227	0.264	0.414

**Çizelge 4.11 ak-Ph<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2091.0	2030.0	2006.0	16.640	16.901	0.384	0.254
2	2091.0	2006.0	2030.0	16.868	16.607	0.221	0.352

**Çizelge 4.12 ak-Ph<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2087.0	2027.0	1999.0	16.543	16.847	0.401	0.249
2	2087.0	1999.0	2027.0	16.809	16.505	0.211	0.363

**Çizelge 4.13 ak-Ph<sub>3</sub>PbCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2081.0	2022.0	1997.0	16.390	16.760	0.380	0.245
2	2081.0	1997.0	2022.0	16.726	16.456	0.211	0.346

**Çizelge 4.14 ak-Cl<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2122.0	2069.0	2050.0	17.306	17.517	0.330	0.224
2	2122.0	2050.0	2069.0	17.490	17.280	0.198	0.303

**Çizelge 4.15 ak-Cl<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2120.0	2068.0	2048.0	17.274	17.496	0.331	0.220
2	2120.0	2048.0	2068.0	17.468	17.246	0.192	0.303

**Çizelge 4.16 ak-Br<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2118.0	2066.0	2048.0	17.263	17.462	0.319	0.220
2	2118.0	2048.0	2066.0	17.437	17.238	0.195	0.295

**Çizelge 4.17 ak-Br<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2116.0	2063.0	2043.0	17.195	17.416	0.334	0.224
2	2116.0	2043.0	2063.0	17.388	17.167	0.196	0.307

**Çizelge 4.18 ak-I<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2113.0	2062.0	2042.0	17.170	17.391	0.326	0.215
2	2113.0	2042.0	2062.0	17.363	17.142	0.187	0.298

**Çizelge 4.19 ak-I<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )			Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)			
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3E$	$k_1$	$k_2$	$k_c$	$k_c$
1	2109.0	2058.0	2037.0	17.092	17.323	0.330	0.215
2	2109.0	2037.0	2058.0	17.295	17.063	0.186	0.301

C<sub>3v</sub> nokta grubundaki ak-M(CO)<sub>4</sub>L tipi moleküller için 1. etiketlemedeki kuvvet sabitleri <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemlerinde yerine konularak Mathematica 6.0 versiyonu programı yardımıyla C-O gerilme frekansları hesaplanarak Çizelge 4.20-4.32 de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.20 ak-Et<sub>3</sub>SiCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Et <sub>3</sub> SiCo(CO) <sub>4</sub>	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2085.95
	A	2001.89
	E	1965.11
	E	2004.72
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2076.89
	A <sup>I</sup>	1970.90
	A <sup>I</sup>	2004.72
	A <sup>II</sup>	2004.72
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2079.16
	A	2002.93
	E	1970.50
	E	1960.03
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2068.94
	A <sup>I</sup>	1980.44
	A <sup>I</sup>	1958.08
	A <sup>II</sup>	2004.72
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb)	A	2071.35
	A	1976.16
	E	1960.03
	E	1960.03
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2059.24
	A <sup>I</sup>	1990.69
	A <sup>I</sup>	1957.17
	A <sup>I</sup>	1960.03
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb-ak)	A	2046.39
	A	1955.60
	E	1960.03
	E	1960.03

**Çizelge 4.21 ak-Et<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanann C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2072.44
	A	1967.17
	E	2000.95
	E	2000.95
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2081.30
	A <sup>I</sup>	1998.24
	A <sup>I</sup>	1961.46
	A <sup>II</sup>	2000.95
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2064.50
	A	1976.64
	E	1954.47
	E	2000.95
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2074.50
	A <sup>I</sup>	1999.23
	A <sup>I</sup>	1966.91
	A <sup>II</sup>	1956.35
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2066.68
	A	1972.67
	E	1956.35
	E	1956.35
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2054.79
	A <sup>I</sup>	1986.86
	A <sup>I</sup>	1953.61
	A <sup>I</sup>	1956.35
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2041.84
	A	1952.07
	E	1956.35
	E	1956.35

**Çizelge 4.22 ak-Et<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2067.74
	A	1961.66
	E	1995.32
	E	1995.32
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2076.70
	A <sup>I</sup>	1992.50
	A <sup>I</sup>	1955.91
	A <sup>II</sup>	1995.32
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2059.81
	A	1971.18
	E	1948.89
	E	1995.32
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2069.97
	A <sup>I</sup>	1993.54
	A <sup>I</sup>	1961.29
	A <sup>II</sup>	1950.84
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2062.18
	A	1966.94
	E	1950.84
	E	1950.84
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2050.14
	A <sup>I</sup>	1981.39
	A <sup>I</sup>	1947.99
	A <sup>I</sup>	1950.84
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2037.39
	A	1946.41
	E	1950.84
	E	1950.84

**Çizelge 4.23 ak-Et<sub>3</sub>PbCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2058.69
	A	1954.28
	E	1987.88
	E	1987.88
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2067.05
	A <sup>I</sup>	1985.42
	A <sup>I</sup>	1948.79
	A <sup>II</sup>	1987.88
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2050.74
	A	1963.57
	E	1941.87
	E	1987.88
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2060.20
	A <sup>I</sup>	1986.31
	A <sup>I</sup>	1954.40
	A <sup>II</sup>	1943.57
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2052.29
	A	1960.38
	E	1943.57
	E	1943.57
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2041.00
	A <sup>I</sup>	1973.74
	A <sup>I</sup>	1941.09
	A <sup>I</sup>	1943.57
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2027.92
	A	1939.63
	E	1943.57
	E	1943.57



**Çizelge 4.24 ak-  $\text{Ph}_3\text{GeCo}(\text{CO})_{4-n}({}^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_s$ (ek)	A	2079.58
	A	1979.78
	E	2014.03
	E	2014.03
$\text{M}(\text{CO})_3({}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (ak)	$\text{A}^I$	2087.13
	$\text{A}^I$	2012.07
	$\text{A}^I$	1974.54
	$\text{A}^{II}$	2014.03
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$ (diek)	A	2071.58
	A	1988.78
	E	1967.79
	E	2014.03
$\text{M}(\text{CO})_2({}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$ (ak-ek)	$\text{A}^I$	2111.00
	$\text{A}^I$	2055.39
	$\text{A}^I$	2021.83
	$\text{A}^{II}$	2010.51
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (triek)	A	2072.13
	A	1986.89
	E	1969.14
	E	1969.14
$\text{M}(\text{CO})({}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (diek-ak)	$\text{A}^I$	2061.66
	$\text{A}^I$	1998.98
	$\text{A}^I$	1967.18
	$\text{A}^I$	1969.14
$\text{M}({}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (triek-ak)	A	2047.50
	A	1965.91
	E	1969.14
	E	1969.14

**Çizelge 4.25 ak-Ph<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2075.32
	A	1974.42
	E	2008.38
	E	2008.38
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2084.04
	A <sup>I</sup>	2005.82
	A <sup>I</sup>	1968.67
	A <sup>II</sup>	2008.38
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2067.46
	A	1983.70
	E	1961.85
	E	2008.38
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2077.35
	A <sup>I</sup>	2006.75
	A <sup>I</sup>	1974.09
	A <sup>II</sup>	1963.61
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2069.61
	A	1979.87
	E	1963.61
	E	1963.61
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2057.77
	A <sup>I</sup>	1993.87
	A <sup>I</sup>	1961.03
	A <sup>I</sup>	1963.61
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2044.35
	A	1959.58
	E	1963.61
	E	1963.61

**Çizelge 4.26 ak-  $\text{Ph}_3\text{PbCo}(\text{CO})_{4-n}(\text{}^{13}\text{CO})_n$  izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekanslar**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{M}(\text{CO})_3(\text{}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_s$ (ek)	A	2069.55
	A	1971.33
	E	2005.37
	E	2005.37
$\text{M}(\text{CO})_3(\text{}^{13}\text{CO})\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (ak)	$\text{A}^I$	2077.51
	$\text{A}^I$	2003.22
	$\text{A}^I$	1965.88
	$\text{A}^{II}$	2005.37
$\text{M}(\text{CO})_2(\text{}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$ (diek)	A	2061.69
	A	1980.33
	E	1959.19
	E	2005.37
$\text{M}(\text{CO})_2(\text{}^{13}\text{CO})_2\text{L}$ $\text{C}_s$ (ak-ek)	$\text{A}^I$	2070.76
	$\text{A}^I$	2003.99
	$\text{A}^I$	1971.53
	$\text{A}^{II}$	1960.67
$\text{M}(\text{CO})(\text{}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (triek)	A	2062.91
	A	1977.67
	E	1960.67
	E	1960.67
$\text{M}(\text{CO})(\text{}^{13}\text{CO})_3\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (diek-ak)	$\text{A}^I$	2051.92
	$\text{A}^I$	1990.44
	$\text{A}^I$	1958.51
	$\text{A}^I$	1960.67
$\text{M}(\text{}^{13}\text{CO})_4\text{L}$ $\text{C}_{3v}$ (triek-ak)	A	2037.94
	A	1957.20
	E	1960.67
	E	1960.67

**Çizelge 4.27 ak-Cl<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2111.05
	A	2020.84
	E	2056.35
	E	2056.35
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2117.75
	A <sup>I</sup>	2054.89
	A <sup>I</sup>	2015.87
	A <sup>II</sup>	2056.35
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2103.26
	A	2029.33
	E	2009.52
	E	2056.35
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2111.00
	A <sup>I</sup>	2055.39
	A <sup>I</sup>	2021.83
	A <sup>II</sup>	2010.51
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2103.01
	A	2028.56
	E	2010.51
	E	2010.51
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2093.35
	A <sup>I</sup>	2039.39
	A <sup>I</sup>	2009.06
	A <sup>I</sup>	2010.51
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2077.09
	A	2008.04
	E	2010.51
	E	2010.51

**Çizelge 4.28 ak-Cl<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2108.94
	A	2019.31
	E	2054.69
	E	2054.69
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2116.03
	A <sup>I</sup>	2053.07
	A <sup>I</sup>	2014.12
	A <sup>II</sup>	2054.69
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2101.22
	A	2027.83
	E	2007.79
	E	2054.69
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2109.40
	A <sup>I</sup>	2053.63
	A <sup>I</sup>	2019.90
	A <sup>II</sup>	2008.89
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2101.57
	A	2026.38
	E	2008.89
	E	2008.89
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2091.41
	A <sup>I</sup>	2037.86
	A <sup>I</sup>	2007.28
	A <sup>I</sup>	2008.89
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2075.33
	A	2006.21
	E	2008.89
	E	2008.89

**Çizelge 4.29 ak-Br<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2107.21
	A	2018.41
	E	2054.02
	E	2054.02
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2113.65
	A <sup>I</sup>	2052.67
	A <sup>I</sup>	2013.59
	A <sup>II</sup>	2054.02
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2099.47
	A	2026.78
	E	2007.31
	E	2054.02
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2106.93
	A <sup>I</sup>	2053.12
	A <sup>I</sup>	2019.57
	A <sup>II</sup>	2008.23
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb)	A	2098.94
	A	2026.37
	E	2008.23
	E	2008.23
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2089.61
	A <sup>I</sup>	2036.78
	A <sup>I</sup>	2006.89
	A <sup>I</sup>	2008.23
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb-ak)	A	2073.03
	A	2005.91
	E	2008.23
	E	2008.23

**Çizelge 4.30 ak-Br<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2104.94
	A	2014.41
	E	2049.69
	E	2049.69
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2111.95
	A <sup>I</sup>	2048.09
	A <sup>I</sup>	2009.28
	A <sup>II</sup>	2049.69
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2097.18
	A	2022.96
	E	2002.91
	E	2049.69
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2105.27
	A <sup>I</sup>	2048.64
	A <sup>I</sup>	2015.12
	A <sup>II</sup>	2004.00
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb)	A	2097.37
	A	2021.68
	E	2004.00
	E	2004.00
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2087.34
	A <sup>I</sup>	2033.01
	A <sup>I</sup>	2002.41
	A <sup>I</sup>	2004.00
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (trieb-ak)	A	2071.40
	A	2001.34
	E	2004.00
	E	2004.00

**Çizelge 4.31 ak-I<sub>3</sub>GeCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2109.13
	A	2047.05
	E	2008.18
	E	2048.69
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2101.97
	A <sup>I</sup>	2013.41
	A <sup>I</sup>	2048.69
	A <sup>II</sup>	2048.69
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2102.58
	A	2047.62
	E	2013.87
	E	2003.02
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2094.33
	A <sup>I</sup>	2021.88
	A <sup>I</sup>	2001.91
	A <sup>II</sup>	2048.69
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2094.84
	A	2020.26
	E	2003.02
	E	2003.02
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2084.60
	A <sup>I</sup>	2031.84
	A <sup>I</sup>	2001.39
	A <sup>I</sup>	2003.02
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2068.51
	A	2000.33
	E	2003.02
	E	2003.02



**Çizelge 4.32 ak-I<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A	2097.86
	A	2008.93
	E	2044.02
	E	2044.02
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>3v</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2105.34
	A <sup>I</sup>	2042.25
	A <sup>I</sup>	2003.54
	A <sup>II</sup>	2044.02
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (diek)	A	2090.24
	A	2017.48
	E	1997.25
	E	2044.02
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>s</sub> (ak-ek)	A <sup>I</sup>	2098.84
	A <sup>I</sup>	2042.87
	A <sup>I</sup>	2009.13
	A <sup>II</sup>	1998.46
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (triek)	A	2091.19
	A	2015.35
	E	1998.46
	E	1998.46
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>3v</sub> (diek-ak)	A <sup>I</sup>	2080.57
	A <sup>I</sup>	2027.43
	A <sup>I</sup>	1996.69
	A <sup>I</sup>	1998.46
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L C <sub>3v</sub> (triek-ak)	A	2064.77
	A	1995.58
	E	1998.46
	E	1998.46

**Çizelge 4.33 cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(NBD) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)				
	$\nu_1 A_1^{(1)}$	$\nu_2 A_1^{(2)}$	$\nu_3 B_1$	$\nu_4 B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2043.99	1959.40	1959.39	1914.20	15.4973	15.8509	0.3420	0.6957	0.3420
2	2043.99	1959.40	1914.20	1959.39	15.4973	15.8509	0.3420	0.6957	0.3420
3	2043.99	1959.39	1959.40	1914.20	15.4973	15.8509	0.3420	0.6957	0.3420
4	2043.99	1959.39	1914.20	1959.40	15.8509	15.4973	0.6957	0.3419	0.3420
5	2043.99	1914.20	1959.40	1959.39	15.6741	15.6741	0.1652	0.1652	0.5188
6	2043.99	1914.20	1959.39	1959.40	15.6741	15.6741	0.1652	0.1652	0.5188

**Çizelge 4.34 C<sub>2v</sub> nokta grubundaki Cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin gözlenen ve ESTMD yöntemi ile hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Gözlenen Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Etiketleme / Frekans (cm <sup>-1</sup> )					
			1	2	3	4	5	6
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>i</sup>	2031.1	2032.2	2036.0	2036.0	2045.08	2035.7	2035.7
	A <sup>i</sup>	-	1959.4	1959.4	1959.4	1964.11	1942.2	1942.2
	A <sup>i</sup>	1926.2	1926.9	1923.2	1923.2	1908.76	1895.8	1895.8
	A <sup>ii</sup>	1914.2	1914.2	1914.2	1914.2	1959.4	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>i</sup>	2037.0	2035.4	2035.4	2035.4	2049.94	2035.7	2035.7
	A <sup>i</sup>	1950.8	1951.8	1951.8	1951.8	1965.91	1942.19	1942.19
	A <sup>i</sup>	1884.1	1886.7	1886.7	1886.7	1924.56	1895.8	1895.8
	A <sup>ii</sup>	1959.4	1959.4	1959.4	1959.4	1936.93	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2015.9	2017.1	2026.8	2026.8	2043.48	2024.9	2024.9
	A <sub>1</sub>	1937.0	1941.3	1932.0	1932.0	1937.05	1889.18	1889.18
	B <sub>1</sub>	-	1915.7	1959.4	1959.4	1936.93	1959.4	1959.4
	B <sub>1</sub>	1914.2	1914.2	1871.5	1871.5	1915.73	1915.72	1915.72
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	-	2026.8	2026.8	2026.8	2033.23	2024.9	2024.9
	A <sub>1</sub>	-	1932.0	1932.0	1932.0	1946.82	1889.18	1889.18
	B <sub>1</sub>	1959.4	1959.4	1915.7	1915.7	1893.76	1915.73	1915.73
	B <sub>1</sub>	1870.2	1871.5	1914.2	1914.2	1959.4	1959.4	1959.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2024.8	2025.8	2025.8	2025.9	2037.53	2026.79	2026.79
	A	-	1954.3	1954.3	1954.3	1962.64	1946.29	1946.29
	A	-	1922.7	1922.7	1922.7	1925.38	1931.98	1931.98
	A	-	1886.3	1886.3	1886.3	1907.65	1884.14	1884.14
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>i</sup>	2006.2	2007.9	2059.5	2079.7	2067.52	2040.22	2067.52
	A <sup>i</sup>	-	1936.0	1940.8	1944.6	1948.65	1941.44	1948.65
	A <sup>i</sup>	-	1885.1	1915.36	1889.6	1910.16	1902.01	1910.16
	A <sup>ii</sup>	-	1915.7	1959.4	1959.4	1914.2	1959.4	1914.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ak)	A <sup>i</sup>	2018.6	2015.4	2026.0	2026.0	2029.02	1999.42	1999.42
	A <sup>i</sup>	-	1942.9	1931.8	1931.8	1937.03	1946.32	1946.32
	A <sup>i</sup>	-	1915.7	1915.7	1915.7	1907.27	1884.56	1884.56
	A <sup>ii</sup>	1870.2	1871.5	1915.7	1915.7	1893.76	1915.73	1915.73
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1998.0	1998.4	1998.4	1998.4	2010.2	1998.43	1998.43
	A <sub>1</sub>	-	1915.7	1915.7	1915.7	1925.23	1871.53	1871.53
	B <sub>1</sub>	-	1915.7	1915.7	1915.7	1893.76	1915.73	1915.73
	B <sub>1</sub>	1870.2	1871.5	1871.5	1871.5	1915.73	1915.72	1915.72

Çizelge 4.34 de  $C_{2v}$  nokta grubundaki cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>L izotopomerlerinin olası altı etiketlemeye göre hesaplanan C-O gerilme frekansları Çizelge 4.34 incelendiğinde sapmanın daha az olduğu 1 nolu  $\nu_1A_1^{(1)} > \nu_2A_1^{(2)} > \nu_3B_1 > \nu_4B_2$  etiketlenmesi önerilmiştir.

**Çizelge 4.35 cis-Cr(CO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)				
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2151.69	1994.79	2081.44	1943.7	15.8248	17.9446	0.4436	0.5634	0.4262
2	2151.69	1994.79	1943.7	2081.44	17.4446	16.3248	1.0634	-0.0564	0.6570

**Tablo 4.36 cis-Cr(CO)<sub>4</sub>(NBD)molekülünün olası iki etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)				
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2030.2	1955.7	1944.2	1913.2	15.4182	15.6597	0.3905	0.6320	0.2999
2	2030.2	1955.7	1913.2	1944.2	15.6597	15.4182	0.632	0.3905	0.2999

**Tablo 4.37 cis-Fe(CO)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)				
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2148.6	2098.6	2108.7	2074.39	17.7077	18.1845	0.2221	0.3250	0.1930
2	2148.6	2098.6	2074.39	2108.7	18.091	17.8012	0.4185	0.1286	0.2144

**Tablo 4.38 cis-Fe(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

	Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)				
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2128.39	2080.81	2083.5	2060.0	17.4304	17.8035	0.2678	0.2881	0.1820
2	2128.39	2080.81	2060.0	2083.5	17.3597	17.163	0.0207	-0.1760	-0.1533

**Tablo 4.39 cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(diphos) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)					
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2023.1	1931.4	1917.1	1904.0	15.2228	15.3239	0.4774	0.5785	0.3662
2	2023.1	1931.4	1904.0	1917.1	15.3239	15.2228	0.5785	0.4774	0.3662

**Tablo 4.40 cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(TPMA) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet abitleri**

Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)					
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2015.89	1890.6	1885.8	1853.0	14.6489	14.8966	0.5309	0.7786	0.4943
2	2015.89	1890.6	1853.0	1885.8	14.8966	14.6489	0.7786	0.5309	0.4943

**Tablo 4.41 cis-W(CO)<sub>4</sub>(NBD) molekülünün olası altı etiketlemesi için hesaplanan kuvvet sabitleri**

Etiketleme, frekans(cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri(mdyn/Å)					
	$\nu_1A_1^{(1)}$	$\nu_2A_1^{(2)}$	$\nu_3B_1$	$\nu_4B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_t$	$k_c$	$k_c$
1	2042.0	1956.0	1956.0	1909.2	15.4370	15.8024	0.3472	0.7126	0.3472
2	2042.0	1956.0	1909.2	1956.0	15.8024	15.437	0.7126	0.3472	0.3472

C<sub>2v</sub> nokta grubundaki cis-M(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> tipi moleküller için 1. etiketlemedeki kuvvet sabitleri <sup>13</sup>C izotopomerlerinin seküler denklemlerinde yerine konularak Mathematica 6.0 versiyonu programı yardımıyla C-O gerilme frekansları hesaplanarak Çizelge 4.42-4.49 gösterilmiştir.

**Çizelge 4.42 cis-Cr(CO)<sub>4-n</sub>(CO)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Hesaplanann Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2137.0
	A <sup>1</sup>	2053.5
	A <sup>1</sup>	1990.5
	A <sup>u</sup>	1943.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2149.4
	A <sup>1</sup>	1982.1
	A <sup>1</sup>	1914.6
	A <sup>u</sup>	2081.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2147.1
	A <sub>1</sub>	1954.5
	B <sub>1</sub>	2081.4
	B <sub>1</sub>	1900.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2147.7
	A <sub>1</sub>	1953.8
	B <sub>1</sub>	2081.4
	B <sub>1</sub>	1900.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2134.4
	A	2052.6
	A	1979.0
	A	1914.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2179.2
	A <sup>1</sup>	2053.4
	A <sup>1</sup>	1963.5
	A <sup>u</sup>	2081.4
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2134.6
	A <sup>1</sup>	2051.0
	A <sup>1</sup>	1950.2
	A <sup>u</sup>	2035.0
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2103.7
	A <sub>1</sub>	1950.3
	B <sub>1</sub>	2035.0
	B <sub>1</sub>	1900.4

**Çizelge 4.43 Cis-Cr(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2022.4
	A <sup>1</sup>	1952.5
	A <sup>1</sup>	1911.3
	A <sup>u</sup>	1913.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2021.9
	A <sup>1</sup>	1948.3
	A <sup>1</sup>	1885.4
	A <sup>u</sup>	1944.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2013.8
	A <sub>1</sub>	1927.7
	B <sub>1</sub>	1944.2
	B <sub>1</sub>	1870.6
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2013.8
	A <sub>1</sub>	1927.8
	B <sub>1</sub>	1900.9
	B <sub>1</sub>	1913.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2012.3
	A	1947.3
	A	1911.4
	A	1884.9
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2041.0
	A <sup>1</sup>	1939.2
	A <sup>1</sup>	1916.9
	A <sup>u</sup>	1958.9
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2011.8
	A <sup>1</sup>	1917.9
	A <sup>1</sup>	1911.7
	A <sup>u</sup>	1900.9
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1985.0
	A <sub>1</sub>	1912.1
	B <sub>1</sub>	1900.9
	B <sub>1</sub>	1870.6

**Çizelge 4.44 cis-Fe(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>Br<sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2139.6
	A <sup>1</sup>	2101.2
	A <sup>1</sup>	2067.7
	A <sup>u</sup>	2074.4
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2144.6
	A <sup>1</sup>	2091.2
	A <sup>1</sup>	2039.1
	A <sup>u</sup>	2108.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2141.1
	A <sub>1</sub>	2059.1
	B <sub>1</sub>	2108.7
	B <sub>1</sub>	2028.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2125.5
	A <sub>1</sub>	2074.1
	B <sub>1</sub>	2061.7
	B <sub>1</sub>	2102.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2134.8
	A	2094.8
	A	2068.3
	A	2038.5
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2155.8
	A <sup>1</sup>	2085.8
	A <sup>1</sup>	2073.2
	A <sup>u</sup>	2108.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2133.3
	A <sup>1</sup>	2075.6
	A <sup>1</sup>	2052.6
	A <sup>u</sup>	2061.7
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2100.7
	A <sub>1</sub>	2051.8
	B <sub>1</sub>	2061.7
	B <sub>1</sub>	2028.2

**Çizelge 4.45 cis-Fe(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>L<sub>2</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2119.1
	A <sup>1</sup>	2081.4
	A <sup>1</sup>	2045.4
	A <sup>u</sup>	2060.0
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2124.5
	A <sup>1</sup>	2074.2
	A <sup>1</sup>	2024.2
	A <sup>u</sup>	2083.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2121.1
	A <sub>1</sub>	2041.5
	B <sub>1</sub>	2083.5
	B <sub>1</sub>	2014.1
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2106.0
	A <sub>1</sub>	2056.1
	B <sub>1</sub>	2037.1
	B <sub>1</sub>	2082.3
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2114.1
	A	2075.7
	A	2046.4
	A	2023.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2139.2
	A <sup>1</sup>	2068.9
	A <sup>1</sup>	2051.4
	A <sup>u</sup>	2083.5
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2111.9
	A <sup>1</sup>	2052.6
	A <sup>1</sup>	2034.8
	A <sup>u</sup>	2037.1
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2080.9
	A <sub>1</sub>	2034.4
	B <sub>1</sub>	2037.1
	B <sub>1</sub>	2014.1



**Çizelge 4.46 cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub> (Diphos) izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2014.7
	A <sup>1</sup>	1927.7
	A <sup>1</sup>	1885.8
	A <sup>u</sup>	1904.0
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2014.6
	A <sup>1</sup>	1925.6
	A <sup>1</sup>	1875.1
	A <sup>u</sup>	1917.1
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2005.6
	A <sub>1</sub>	1904.8
	B <sub>1</sub>	1917.1
	B <sub>1</sub>	1861.6
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2005.6
	A <sub>1</sub>	1904.8
	B <sub>1</sub>	1874.4
	B <sub>1</sub>	1910.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2004.7
	A	1923.6
	A	1887.3
	A	1873.3
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2043.4
	A <sup>1</sup>	1913.5
	A <sup>1</sup>	1892.8
	A <sup>u</sup>	1917.1
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2000.4
	A <sup>1</sup>	1899.1
	A <sup>1</sup>	1884.3
	A <sup>u</sup>	1874.4
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1978.0
	A <sub>1</sub>	1888.4
	B <sub>1</sub>	1874.4
	B <sub>1</sub>	1861.6

**Çizelge 4.47 Cis-Mo(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>TMPA izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2007.0
	A <sup>1</sup>	1889.1
	A <sup>1</sup>	1853.4
	A <sup>''</sup>	1853.0
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2006.7
	A <sup>1</sup>	1883.9
	A <sup>1</sup>	1826.4
	A <sup>''</sup>	1885.8
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	1997.1
	A <sub>1</sub>	1865.8
	B <sub>1</sub>	1885.8
	B <sub>1</sub>	1811.7
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	1997.1
	A <sub>1</sub>	1865.8
	B <sub>1</sub>	1843.8
	B <sub>1</sub>	1869.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	1996.6
	A	1884.5
	A	1853.3
	A	1825.6
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2054.0
	A <sup>1</sup>	1879.1
	A <sup>1</sup>	1829.2
	A <sup>''</sup>	1885.8
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	1994.5
	A <sup>1</sup>	1862.8
	A <sup>1</sup>	1848.2
	A <sup>''</sup>	1843.8
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1971.0
	A <sub>1</sub>	1848.5
	B <sub>1</sub>	1843.8
	B <sub>1</sub>	1812.0

**Çizelge 4.48 Cis-W(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>NBD izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Hesaplanan Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>1</sup>	2034.0
	A <sup>1</sup>	1956.0
	A <sup>1</sup>	1919.9
	A <sup>u</sup>	1909.2
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>1</sup>	2033.3
	A <sup>1</sup>	1948.3
	A <sup>1</sup>	1882.0
	A <sup>u</sup>	1956.0
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ak)	A <sub>1</sub>	2024.7
	A <sub>1</sub>	1928.7
	B <sub>1</sub>	1956.0
	B <sub>1</sub>	1866.6
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (ek)	A <sub>1</sub>	2024.7
	A <sub>1</sub>	1928.7
	B <sub>1</sub>	1912.4
	B <sub>1</sub>	1909.2
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2023.8
	A	1950.8
	A	1919.3
	A	1881.6
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diak-ek)	A <sup>1</sup>	2161.4
	A <sup>1</sup>	2088.4
	A <sup>1</sup>	2064.7
	A <sup>u</sup>	2108.7
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (diek-ak)	A <sup>1</sup>	2026.0
	A <sup>1</sup>	1931.8
	A <sup>1</sup>	1915.7
	A <sup>u</sup>	1915.7
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1996.5
	A <sub>1</sub>	1912.4
	B <sub>1</sub>	1912.4
	B <sub>1</sub>	1866.6

**Çizelge 4.49 ek-Fe(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>PF<sub>3</sub> izotopomerlerinin hesaplanan C-O gerilme frekansları**

Bileşik	Simetri Türü	Hesaplanan Frekans (cm <sup>-1</sup> )
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ek)	A <sup>I</sup>	2099.7
	A <sup>I</sup>	2024.6
	A <sup>I</sup>	1980.4
	A <sup>II</sup>	2014.4
M(CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)L C <sub>s</sub> (ak)	A <sup>I</sup>	2098.1
	A <sup>I</sup>	2025.1
	A <sup>I</sup>	1981.4
	A <sup>II</sup>	2014.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>2v</sub> (diek)	A <sub>1</sub>	2091.8
	A <sub>1</sub>	1998.0
	B <sub>1</sub>	2014.4
	B <sub>2</sub>	1969.5
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>2v</sub> (diak)	A <sub>1</sub>	2001.5
	A <sub>1</sub>	2088.1
	B <sub>1</sub>	1969.5
	B <sub>2</sub>	2014.4
M(CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> L C <sub>1</sub> (ak-ek)	A	2089.1
	A	2022.6
	A	1986.5
	A	1975.4
M(CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> L C <sub>s</sub> (diek-ak)	A	2078.8
	A	2002.4
	A	1977.3
	A	1969.5
M( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2060.2
	A <sub>1</sub>	1983.4
	B <sub>1</sub>	1969.5
	B <sub>2</sub>	1969.5

## 5.SONUÇLAR

1)  $C_{2v}$  simetri nokta grubundaki cis- $M(CO)_4L_2$  , ek- $M(CO)_4L$  ve  $C_{3v}$  simetri nokta grubundaki ak- $M(CO)_4L$  tipi moleküller için etkileşim sabitleri toplamının maksimum değeri (EDTMD) yöntemi kullanılarak, sözü edilen moleküllerin kuvvet sabitlerini gözlenen C-O gerilme frekanslarından doğrudan hesaplama olanağı sağlayan bağıntılar türetilmiştir.

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

## 6.KAYNAKLAR

- A.Aqupiou, M. Mc. Nelis, 1975, J. Organometallic Chem, 99, 47.
- B. C. Gates, J. R. Katler, 1977, Chemistry of Catalytic Process, New York. Compounds. Wiley, New York.
- Cotton, F.A., Lukehart, C.M., 1971, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2672.
- Cotton, F.A., Marks, T.J., 1969, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7523.
- D. Foster, 1976, J. Am. Chem. Soc.,98, 846
- E. A. C. Lucken, K. Noack, 1967, J Chem. Soc. A, 148.
- F.A. Cotton, 1966, Inorg. Chem.,5,1083.
- F. E. Paulik, J.F. Roth, 1968, Chem. Commun.,1578
- G. E. Coates, M. L. H. Gren, et al., 1968,Principles of Organometallic Chem., 224, London
- Gram-Schmidt.,C. KAYA İnorganik Kimya.,300
- H. Haas, R. K .Sheline, 1967, J. Inorg. Nucl. Chem.,29,693.
- Huggins, D. K., Flitcroft, N., Kaesz, H.D., 1956, Inorg. Chem., 4, 166.
- J:E. Huhey, 1978, İnorganik Chemistry, Sec. Ed., New Yook.
- Kaya, C., 1994, Spectrochimica Acta, 50A, 6, 1101.
- Kaya, C., 1996, Spectrochimica Acta, 52A, 615.
- K. F. Purcel, J. C. Kotz, 1977 İnorganik Chemistry, Hong Kong.
- Nakamoto, K., 1978, Thrd. Ed., Infrared and Raman Spectra, USA.
- Nakamoto, K., 1997, Infrared and Raman Spectra of İnorganic and Coordination
- N.K. Tunalı, S. Özkar, 1993, Anorganik Kimya G.Ü. Yay.,185, Ankara.
- Orchin, M., Jaffe, H.H., 1971, Symmetry, Orbitals and Spectra, Canada.
- Özkar, S., 1997, Zeolitin Gözeneklerinde Organometalik Kimya: Kuantum Noktaları, Bilim ve Teknik, 350, 38.
- P. Pino, F. Piacenti, M.Bianchi 1977, Organic Synthesis via Metal Carbonyls, New York.
- P. Krausz, F. Garnier, J. E. Dubois, 1976, J. Organometallic Chem. 108, 197.
- Timney, J. A., 1979, Inorg. Chem., 18, 9, 1502.
- Wilson, E. B., 1939, J. Chem. Phys., 7, 1047.
- Wilson, E. B., 1941, J. Chem. Phys., 9, 76.

## **7.ÖZGEÇMİŞ**

19 Nisan 1982’de Sivas Merkez’de doğdu. İlkokulu, ortaokulu ve liseyi Sivas Merkez’de tamamladı. 2005 yılında C.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.

Mustafa KILIÇ