

**$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$   
KOMPLEKSİNİN  
<sup>13</sup>C-İZOTOPOMERLERİNİN  
KARBONİL GERİLME BÖLGESİNDEKİ  
TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ  
ANALİZİ**

**Ayhan ÜNGÖRDÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2007**

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ KOMPLEKSİNİN  
 $^{13}\text{C}$ -İZOTOPOMERLERİNİN KARBONİL GERİLME BÖLGESİNDEKİ  
TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

Ayhan ÜNGÖRDÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**Danışman:** Prof. Dr. Cemal KAYA

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE**

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

**Başkan:** Prof. Dr. Cemal KAYA

**Üye:** Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

**ONAY**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

..../..../2007

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ**

Prof. Dr. Hasan Hüseyin BAŞIBÜYÜK

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

## İÇİNDEKİLER

<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>i</b>
<b>ÖZET .....</b>	<b>ii</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Metal Karboniller .....</b>	<b>2</b>
1.1.1. Siklopentadienildemir dikarbonil dimeri .....	5
<b>1.2. Metal karbonillerde bağlanma .....</b>	<b>12</b>
1.2.1. C-O gerilme frekansını etkileyen faktörler .....	13
<b>1.3. Simetri Kavramı .....</b>	<b>15</b>
1.3.1. Moleküllerin nokta grubun bulunması .....	16
1.3.2. Karakter tabloları .....	18
<b>1.4. Metal Karbonillerin İnfrared Spektrumlarının Analizi .....</b>	<b>20</b>
<b>1.5. CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi .....</b>	<b>22</b>
<b>1.6. C-O Bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerinin bulunması .....</b>	<b>22</b>
<b>1.7. CO-Ayırımı Seküler Denklemlerin Türetilmesi .....</b>	<b>25</b>
<b>1.8. Kuvvet sabitlerinin hesaplanması ve seküler denklemlerin çözümü ..</b>	<b>26</b>
1.8.1. <sup>13</sup> C-izotopomer yöntemi .....	28
1.8.2. Analitik yöntemler .....	29
1.8.3. $k_{fb} = 0$ yaklaşımı yöntemi .....	29
<b>1.9. Amaç.....</b>	<b>30</b>
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>31</b>
<b>2.1. CO-Ayırımı Seküler Denklemlerin Türetilmesi .....</b>	<b>31</b>
<b>2.2. Kuvvet Sabiti Bağlılarının Türetilmesi.....</b>	<b>58</b>
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>64</b>
<b>4. KAYNAKLAR.....</b>	<b>75</b>
<b>5. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>77</b>

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> KOMPLEKSİNİN <sup>13</sup>C-İZOTOPOMERLERİNİN  
KARBONİL GERİLME BÖLGESİNDEKİ TİTREŞİM SPEKTRUMLARININ  
ANALİZİ**

Ayhan ÜNGÖRDÜ

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 metal karbonillere 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. Diğeri ise seküler denklemlerinin çözümünde ortaya çıkmaktadır. Çünkü gözlenen C-O gerilme bandlarının sayısı, bilinmeyen (kuvvet

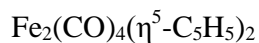
sabitleri) sayısından daha azdır. Böyle bir durumda, matematiksel olarak, seküler denklemlerin sonsuz sayıda çözümü olacağı açıktır. Geçerli bir çözümü elde etmek için çeşitli yaklaşık yöntemler önerilmiştir. Ancak bu yöntemlerden bazılarının uygulaması oldukça zor, bazılarının da deneysel verilerle yeterince uyum içinde olmaması gibi dezavantajları vardır.

Bu çalışmada,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksininin  $^{13}\text{C}$ -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 CARBONYL  
STRETCHING REGION OF  $^{13}\text{C}$ -ISOTOPOMER OF COMPLEX**

Ayhan ÜNGÖRDÜ

Cumhuriyet University

Science Institution Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Cemal KAYA

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

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



bands. The second problem arises from 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 stretching region of  $^{13}\text{C}$ -isotopomer of complex  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , was made.

**Key words:** Metal carbonyls, 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 KARAKAŞ'a teőkükür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.1.</b> Tek çekirdekli bazı metal karboniller .....	3
<b>Şekil 1.2.</b> Çok çekirdekli bazı metal karboniller .....	4
<b>Şekil 1.3.</b> Siklopentadienil ligandı içeren bazı geçiş metal kompleksleri.....	4
<b>Şekil 1.4.</b> $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç dönüşümleri.....	6
<b>Şekil 1.5.</b> $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin fotokimyasal tepkimeleri.....	7
<b>Şekil 1.6.</b> Karbonmonoksitin moleküler orbital enerji diyagramı .....	12
<b>Şekil 1.7.</b> Metal ile karbonil arasındaki bağ oluşumları.....	13
<b>Şekil 1.8.</b> Karbonilin metale bağlanma şekline göre C-O bağ gerilme titreşimi...	15
<b>Şekil 1.9.</b> Nokta gruplarının bulunması ile ilgili şema .....	17
<b>Şekil 1.10.</b> cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatları .....	23
<b>Şekil 1.11.</b> Harmonik (1) ve anharmonik (2) titreşicinin potansiyel enerji eğrisi .	26
<b>Şekil 2.1.</b> cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatları .....	31
<b>Şekil 2.2.</b> cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri.....	32
<b>Şekil 2.3.</b> trans- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatları .....	38
<b>Şekil 2.4.</b> trans- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri.....	38
<b>Şekil 2.5.</b> cis-b- $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin iç koordinatları .....	44
<b>Şekil 2.6.</b> cis-b- $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri .....	44
<b>Şekil 2.7.</b> trans-tb- $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin iç koordinatları...	49
<b>Şekil 2.8.</b> trans-tb- $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri.....	49
<b>Şekil 2.9.</b> cis- $\text{ML}_2(\text{CO})_4$ tipi kompleksler için $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun belirli $\delta_1$ değerleri için $\delta_2$ 'ye karşı model grafiği .....	60
<b>Şekil 2.10.</b> ax- $\text{ML}(\text{CO})_4$ tipi kompleksler için $f(\delta_1, \delta_2)$ fonksiyonunun belirli $\delta_1$ değerleri için $\delta_2$ 'ye karşı model grafiği .....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksi hakkında bazı bilgiler.....	5
<b>Çizelge 1.2.</b> Çözücülerde, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin cis-trans miktarları (%) .....	6
<b>Çizelge 1.3.</b> Geri bağlanmanın C-O gerilme titreşimine etkisi .....	14
<b>Çizelge 1.4.</b> Karbonile trans konumdaki grubun C-O gerilme titreşimine etkisi	14
<b>Çizelge 1.5.</b> Simetri elemanları ve işlemleri .....	16
<b>Çizelge 1.6.</b> $\text{C}_{2v}$ nokta grubunun karakter tablosu.....	18
<b>Çizelge 1.7.</b> $\text{C}_{2v}$ nokta grubundaki cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin C-O gerilme titreşiminin indirgenebilir gösterimi .....	24
<b>Çizelge 2.1.</b> cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu... ..	32
<b>Çizelge 2.2.</b> $\text{C}_{2v}$ nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri.....	33
<b>Çizelge 2.3.</b> cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu .....	35
<b>Çizelge 2.4.</b> trans- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu .....	39
<b>Çizelge 2.5.</b> $\text{C}_{2h}$ nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri.....	39
<b>Çizelge 2.6.</b> trans- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ kompleksinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu .....	41
<b>Çizelge 2.7.</b> cis- ve trans- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ komplekslerinin seküler denklemleri .....	43
<b>Çizelge 2.8.</b> cis-b- $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu .....	45
<b>Çizelge 2.9.</b> $\text{C}_s$ nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri.....	45
<b>Çizelge 2.10.</b> cis-b- $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ izotopomerinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu .....	46

<b>Çizelge 2.11.</b> trans-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> izotopomerinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu .....	50
<b>Çizelge 2.12.</b> C <sub>1</sub> nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimi	50
<b>Çizelge 2.13.</b> trans-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> izotopomerinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu .....	51
<b>Çizelge 2.14.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin ve <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin nokta grupları, C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri, infrared ve raman aktiflikleri ve CO-ayırımı seküler denklemleri .....	54
<b>Çizelge 2.15.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin ve <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin nokta grupları, C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri, infrared ve raman aktiflikleri ve CO-ayırımı seküler denklemleri .....	56
<b>Çizelge 3.1.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-I ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	65
<b>Çizelge 3.2.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-II ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	65
<b>Çizelge 3.3.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	65
<b>Çizelge 3.4.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-I ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	66
<b>Çizelge 3.5.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşımı-II ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	66
<b>Çizelge 3.6.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan kuvvet sabitleri .....	66
<b>Çizelge 3.7.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-I ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	67
<b>Çizelge 3.8.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-II ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	68
<b>Çizelge 3.9.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	69
<b>Çizelge 3.10.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-I ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	70

<b>Çizelge 3.11.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-II ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	71
<b>Çizelge 3.12.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	72
<b>Çizelge 3.13.</b> cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> (Cp) <sub>2</sub> , (n=0,1,2,3,4) komplekslerinin analitik-I, analitik-II ve k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan standart sapmaları.....	73
<b>Çizelge 3.14.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4-n</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>n</sub> (Cp) <sub>2</sub> , (n=0,1,2,3,4) komplekslerinin analitik-I, analitik-II ve k <sub>tb</sub> =0 yaklaşımı ile hesaplanan standart sapmaları.....	73
<b>Çizelge 3.15.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> kompleksinin hesaplanan kuvvet sabitleri. ....	74
<b>Çizelge 3.16.</b> trans-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 'nin hesaplanan <sup>13</sup> C-izotopomerlerinin frekansları .....	74

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

**ax:** Aksiyel

**bkz:** Bakınız

**(BNA)<sub>2</sub>:** 1-benzil-1,4-dihidronikotinamid dimeri

**Cp:** Siklopentadienil (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)

**Fp<sub>2</sub>:** Siklopentadienildemir dikarbonil dimeri

**IR:** İnfrared

**k<sub>1</sub>:** Köprü (bridge) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>2</sub>:** Uç (terminal) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>bb</sub>:** Köprü konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

**k<sub>tt</sub>:** Uç konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

**k<sub>tb</sub>:** Köprü ve uç konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

**μ:** <sup>12</sup>CO'in indirgenmiş kütlelerinin tersi

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

**R:** Raman

## 1. GİRİŞ

Organometalik kimya, en az bir metal - karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanmış, 20. yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası 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 mertebesindedir. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınrsa, 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  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  formülündeki dikakodil (Eski Yunanca'da 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  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  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 parçacıkların 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).

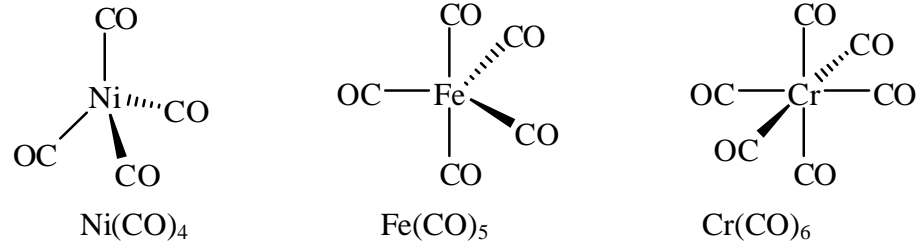
### **1.1. Metal Karboniller**

Metale bağlanan moleküller arasında en basiti karbon monoksittir. Metale bağlanan grupların ligand olarak adlandırılmasına paralel olarak bir metale bağlı karbon monoksit molekülü karbonil adını alır. Karbonilin ligand olarak kullanıldığı organometalik bileşiklere metal karboniller denir. Karbonil ligandı içeren ilk organometalik bileşik  $[Pt(CO)Cl_2]_2$  olmasına karşılık, ilk ikili metal karbonil bileşiği olan  $Ni(CO)_4$ , 1890 yılında L. Mond tarafından sentezlenmiştir. İlk metal karbonil bileşiğinin hemen endüstriyel uygulama bulması, diğer metallerin karbonil bileşiklerinin elde edilmesinde itici güç oluşturdu ve kısa zamanda bugün bilinen ikili metal karbonillerin hemen hemen hepsi bulundu.

Metal karboniller, kolay elde edilebilir ve yeni analiz yöntemlerinden biri olan kızılötesi spektroskopisi ile kolay izlenebilir olmalarından dolayı, kısa zamanda çok ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve geniş uygulama alanı bulmuştur. Bugün hemen hemen bütün geçiş metallerinin karbonil kompleksleri bilinmektedir (Özkar, 1997).

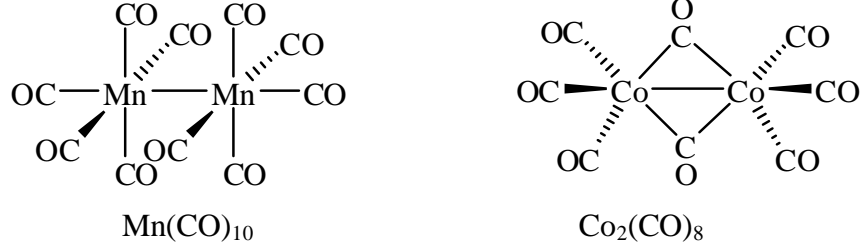
Metal karboniller, tek çekirdekli ve çok çekirdekli metal karboniller olmak üzere iki grupta sınıflandırılır.

$M(CO)_n$  genel formülü ile gösterilebilen tek çekirdekli metal karbonillerde M-C-O grupları daima lineerdir. Bu nedenle  $Ni(CO)_4$  tetrahedral,  $M(CO)_5$  (M: Fe, Os, Ru) trigonal bipramit ve  $M(CO)_6$  (M: Cr, Mo, V, W) oktahedral yapıya sahiptir (Huhey, 1978).



**Şekil 1.1.** Tek çekirdekli bazı metal karboniller

$M_m(CO)_n$  genel formülü ile gösterilebilen çok çekirdekli metal karbonillerde M-CO bağlarının yanı sıra M-M bağları da vardır. Bu tür metal karboniller uç ve köprülü metal karboniller olmak üzere iki gruba ayrılır. Çok çekirdekli uç metal karboniller metal-metal bağları içerirler. Bunlara örnek olarak iki çekirdekli  $Mn_2(CO)_{10}$ , üç çekirdekli  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $Os_3(CO)_{12}$  ve dört çekirdekli  $Ir_4(CO)_{12}$  verilebilir. Köprülü metal karbonillerde metal-metal bağlarının yanı sıra karbonil köprüleri de bulunmaktadır. Bunlara  $Co_2(CO)_8$  ve  $Fe_3(CO)_{12}$  örnek verilebilir (Purcel ve Kotz., 1977).



**Şekil 1.2.** Çok çekirdekli bazı metal karboniller

Geçiş metallerinin çoğunun, karbonil yanında başka ligandları da içeren kompleksleri vardır ve bunlar metal karbonil türevleri olarak adlandırılırlar (Zengin, 1999). Bunlara örnek olarak siklopentadienil ligandı içeren geçiş metal kompleksleri verilebilir.



**Şekil 1.3.** Siklopentadienil ligandı içeren bazı geçiş metal kompleksleri

Siklopentadienil ligandı içeren geçiş metal kompleksleri sentetik organometalik kimyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bunun nedeni; komplekslerin katalitik etkinlikleri, yapısal özellikleri ve metal merkezinin reaksiyona girme kabiliyeti üzerinde bağlı grupların etkilerine, önemli derecede ilginin olduğudur (Hinnawi ve Ark., 1989). Bu nedenle bu bileşikler sentez kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptirler. Dolayısıyla bu tür bileşiklerin yapılarının aydınlatılması önemli bir çalışma konusu olmuştur.

### 1.1.1. Siklopentadienildemir dikarbonil dimeri

Siklopentadienildemir dikarbonil dimeri,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  formülüne sahip organometalik bir komplekstir.  $\text{Fp}_2$  veya fip dimeri olarak da adlandırılır. Koyu mor görünümlü kristal yapıda bulunur. Kompleksle ilgili daha fazla bilgi Çizelge 1.1.'de yer almaktadır (en.wikipedia.org).

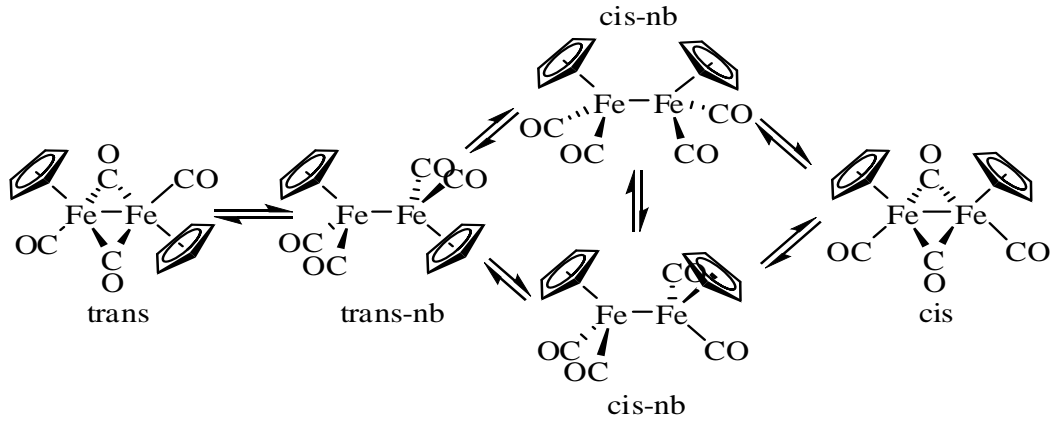
**Çizelge 1.1.**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksi hakkında bazı bilgiler

Sistemik adı	Siklopentadienil demir (II) dikarbonil dimeri
Diğer adları	Bis(siklopentadienil)tetrakarbonil-didemir Di(siklopentadienil)tetrakarbonil-didemir Bis(dikarbonilsiklopentadienildemir)
Molekül formülü	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Molekül kütlesi	$353.925 \text{ gmol}^{-1}$
Görünümü	Koyu mor kristal
CAS numarası	[38117-54-3]
Yoğunluğu ve fazı	$1.77 \text{ gcm}^{-3}$ , katı
Suda çözünürlüğü	Çözünmez
Çözücüleri	Benzen, THF, klorokarbonlar...
Erime noktası	$194 \text{ }^\circ\text{C}$
Kaynama noktası	Bozular
Geometrisi	Bozulmuş oktahedral
Dipol momenti	0 D
İlgili bileşik	$\text{Fe}(\text{CO})_5$

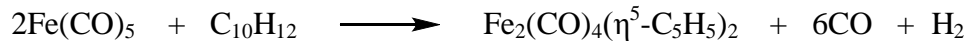
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin C-O bağının IR spektrumun doğru yorumlanması, çözeltide kompleksin cis, trans ve çok az miktarda da köprülü olmayan yapılarının olduğunu göstermiştir (Şekil 1.4). Çözeltideki başat izomerlerin (cis-trans) hızlı iç dönüşümü  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR yöntemleri ile kanıtlanmıştır. Apolar çözücülerde apolar trans yapı, polar çözücülerde polar cis yapı baskındır (Çizelge 1.2.) (McArdle ve Ark., 1997). Ayrıca kompleksin; cis yapısı  $\text{C}_{2v}$ , trans yapısı  $\text{C}_{2h}$  nokta grubundadır.

**Çizelge 1.2.** Çözücülerde,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin cis-trans miktarları (%)

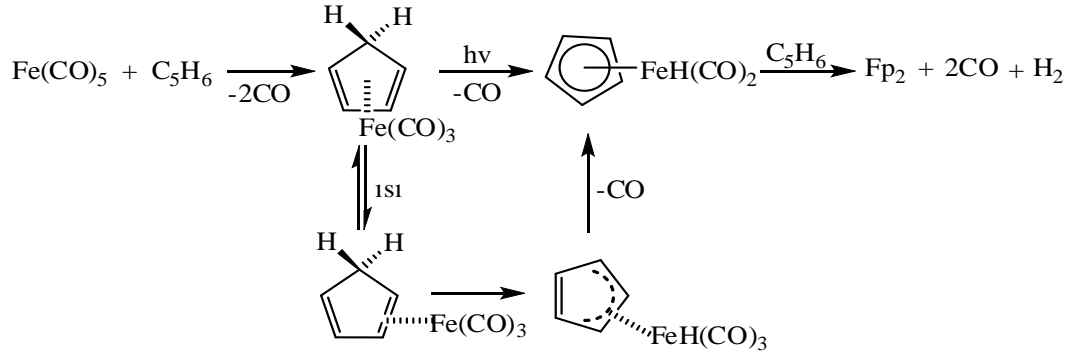
Hekzan		$\text{CH}_3\text{CN}$	
trans	cis	trans	cis
69	31	17	83

**Şekil 1.4.**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin iç dönüşümleri  
**nb:** köprülü olmayan (nonbridge) yapı

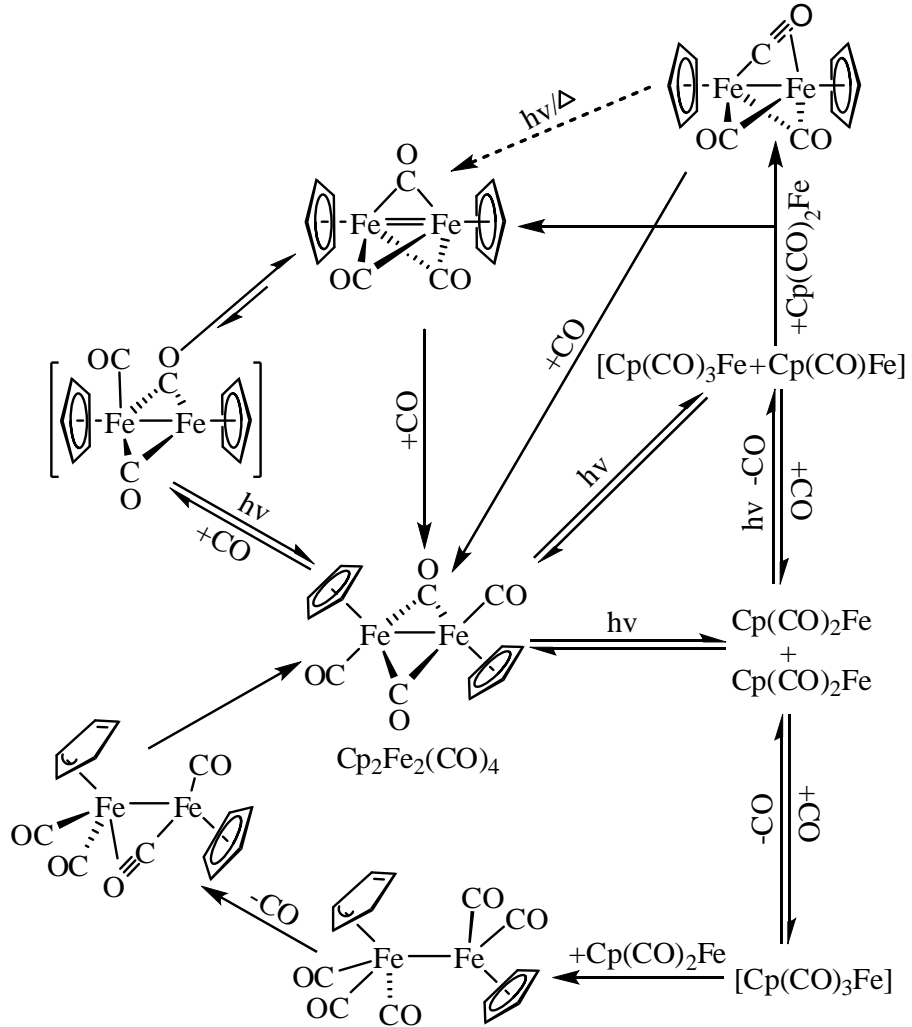
**Sentezi:**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , birçok organodemir reaksiyonunun bir yan ürünü bulunduğu için beri ilk olarak, disiklopentadien ve  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'ten ferrosenin sentezinde ara ürün olarak izole edildi.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , disiklopentadien ve  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'in reaksiyonu ile sentezlenir (Girolami ve Ark., 1999).



$\text{Fe}(\text{CO})_5$  ile reaksiyona giren disiklopentadien parçacıkları siklopentadieni oluşturmaktadır. Siklopentadien,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 'le, CO'nun uzaklaşması ile eşlik eden tepkimeyi verir. Ondan sonra fotokimyasal ve ısısal yollar birbirinden farklıdır, ancak her iki yolunda hidrit ara ürününü oluşturması gereklidir (Wilkinson, 1982).

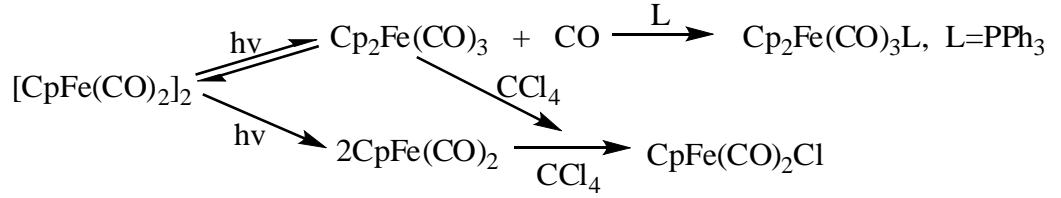


**Fotokimyasal tepkimeleri:**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksine ışın gönderildiğinde, çok ilginç yapılar sentezlenmektedir. Bu yapılardan bazıları Şekil 1.5.'te gösterilmiştir (Zhang ve Brown, 1993).

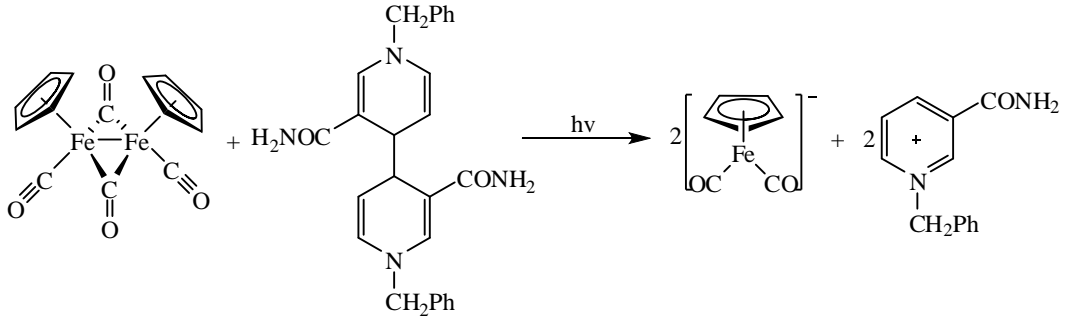


**Şekil 1.5.**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin fotokimyasal tepkimeleri

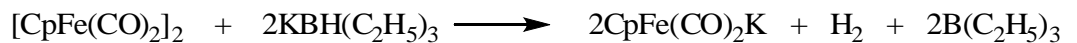
Ayrıca, yukarıdaki tepkimelere ilaveten  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinden aşağıdaki tepkimeler ile de çeşitli kompleksler elde edilmektedir (Dixon ve Ark., 1992)



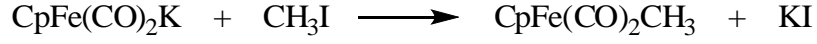
Fotokimyasal koşullar altında  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , 1-benzil-1,4-dihidronikotinamid dimeri,  $(\text{BNA})_2$ , içinde C-C bağıını indirger (Fukuzumi ve Ark., 2001).



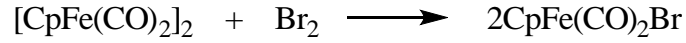
**Fp<sup>-</sup>:**  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  kompleksinin indirgeyerek yarılması,  $\text{Fp}^-$  olarak adlandırılan  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$  anyonundan biçimsel olarak türemiş türevleri meydana getirir. Bu gibi türler aslında kovalenttir ve serbest  $\text{Fp}^-$  varlığı için kanıt yoktur. Tipik bir indirgeyici Na, çoğu kez bir amalgamdır. Bunların dışında Na/K alaşımı veya alkali metal trialkilborhidridler kullanılır.  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^-$ Na, uygun bir elektrofille muamele ile kolayca alkillendiği, açillendiği veya metallendiği için geniş ölçüde üzerinde çalışılmış bir ayıraçtır.



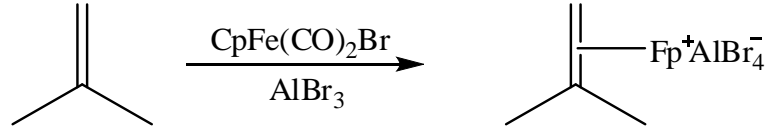
Bir alkilhalojenür (RX, X = Br, I) ile NaFp'nin muamelesi  $\text{FeR}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$  kompleksini meydana getirir.



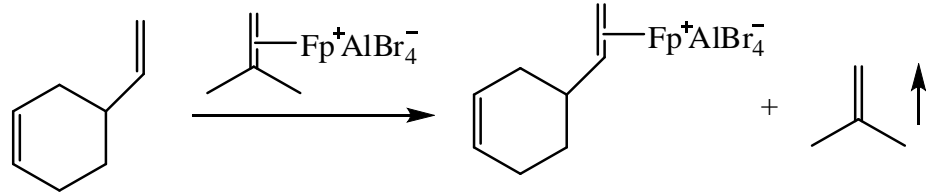
**FpBr:** Brom,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$  kompleksini vermek için  $\text{Fp}_2$  içindeki Fe-Fe bağınyı yükseltgeme ile yarar.



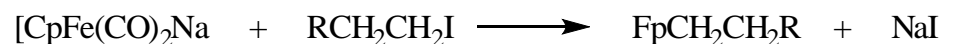
$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ , kationik alken-Fp komplekslerini meydana getirmek için alkenlerle tepkimeye girer (Pearson, 1994). Reaksiyonlar  $\text{AlBr}_3$  gibi bir Lewis asidinin eklenmesine gereksinim duymaktadır.



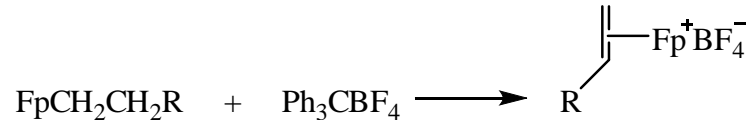
**Fp(alken)<sup>+</sup>:**  $[\text{Fp}(\text{izobutan})]^+$  tuzları, alken değişimi yoluyla Fp-alken komplekslerinin hazırlanması için geniş ölçüde kullanılır. Değişim işlemi, izobütan gazının kaybıyla kolaylaştırılır.



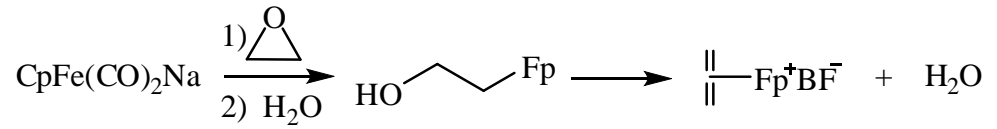
Alken-Fp kompleksleri dolaylı olarak Fp anyonundan da hazırlanabilir. Bunun için trifenilmetil katyonu kullanarak Fp-alkil kompleksinden hidrit ayırımı,  $[\text{Fp}(\text{izobutan})]^+$  kompleksini meydana getirir.



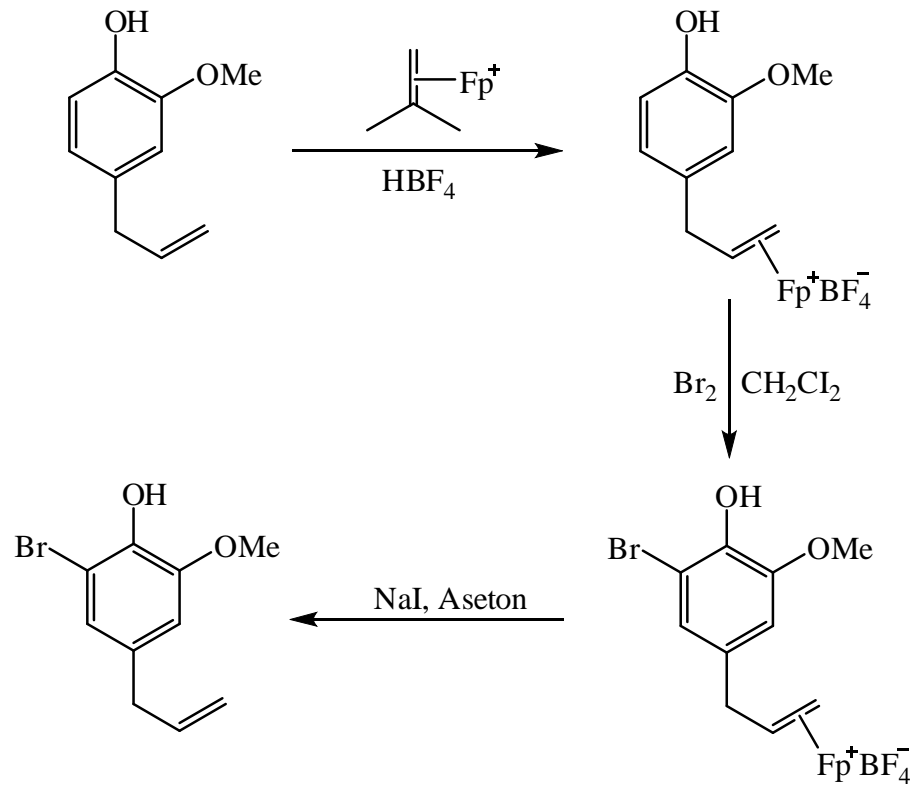




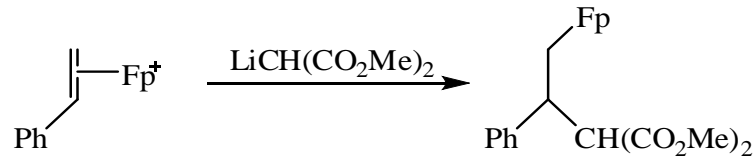
**Fp-temelli siklopropan ayıraçları:** Asit destekli dehidrasyonla, bir epoksitle NaFp'nin reaksiyonu ile de böyle alken kompleksleri meydana gelir.



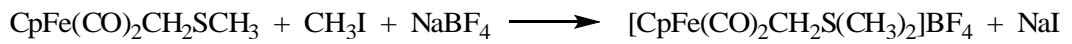
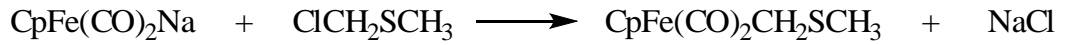
$[\text{CpFe(CO)}_2]^-$  iyi alken koruyan bir gruptur.  $\text{Fp(alken)}^+$  bromlama, hidrojenleme ve asetoksicivalama konusunda kararlıdır, fakat alken asetonitrille ısıtılarak veya aseton içindeki sodyum iyodürle kolayca açığa çıkarılır (Pearson, 1994).



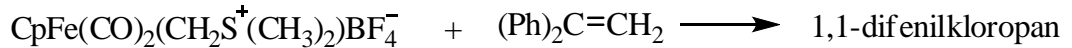
Bununla birlikte, koordine edilmiş alken karbon-karbon bağ oluşum miktarına yol açan nükleofil katılmasına karşı güçlü şekilde etkinleştirilir. Pek çok nükleofil katılması genellikle çok yan gruplara sahip karbonlarda bölgesel seçicilik gösterir. Bu durum, bu pozisyonda yüksek pozitif yük yoğunluğunun olmasından dolayıdır. Ancak, bölgesel kontrol organik sentezlerde dikkate alındığında yeterince iyi olmaz. Nükleofilin katılması, Fp grubuna karşı tamamen stereo seçicidir.



Fp-temelli ayıraçlar siklopropanlar için faydalıdır. Anahtar ayıraç FpNa'dan hazırlanır ve raf ömrü tipik Simmons-Smith araürünleri ve diazoalkanlara göre daha uzundur.



Kullanımının özel koşullar gerektirmemesi  $[\text{FeCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ 'e göre avantajından biridir.



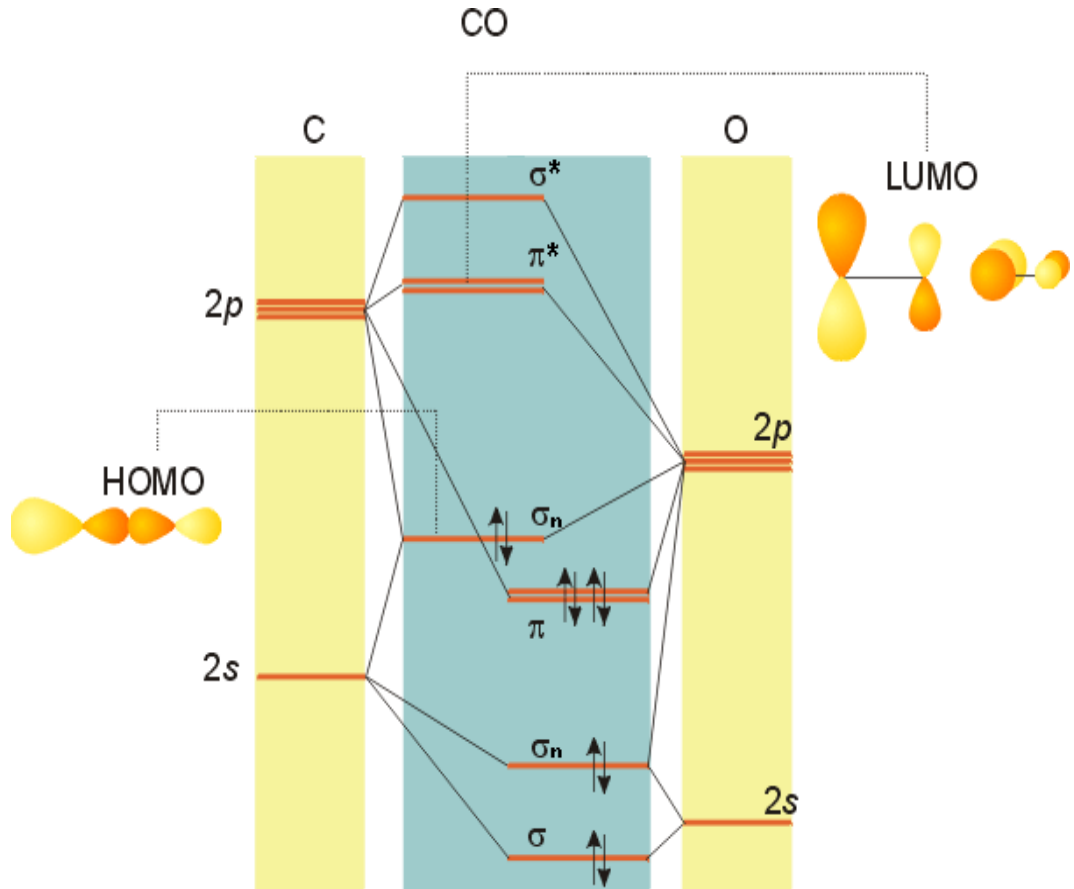
Demir klorit herhangi bir yan ürünü bertaraf etmek için eklenir.

**Önemi:**  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksi, yükseltgenmeye ve ısıl bozunmaya karşı oldukça kararlı olup fotokimyasal veya ısıl yolla çok sayıda kompleks oluşturması nedeniyle organometalik komplekslerin sentezinde başlangıç maddesi, organik tepkimelerde de katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle sentez kimyasında önemli bir yere sahiptir.

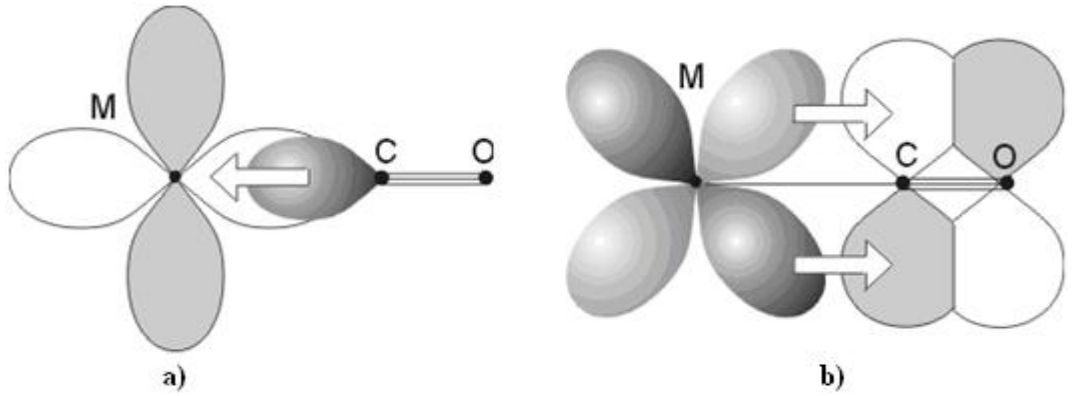
## 1.2. Metal Karbonillerde Bağlanma

Hemen hemen bütün geçiş metallerinin düşük yükseltgenme basamaklarında, yükseltgenme ve ısıl 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 1.6. ve Şekil 1.7.).



Şekil 1.6. Karbonmonoksitin moleküler orbital enerji diyagramı



**Şekil 1.7.** 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.  $\pi$  ve  $\sigma$  etkileşimi sinerjiktir. Yani, biri diğerini bir dereceye kadar kuvvetlendirir. Karbonmonoksit,  $\sigma$  etkileşimi ile metalin elektron yoğunluğunu ne kadar çok artırırsa 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.

### 1.2.1. 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 1.3.'de, izoelektronik bir serideki metal karbonillerin C-O gerilme titreşim frekansları verilmiştir (Nakamoto, 1997).

**Çizelge 1.3.** Geri bağlanmanın C-O gerilme titreşimine etkisi

Bileşik	C-O titreşim frekansı /cm <sup>-1</sup>
[Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	2090
[Cr(CO) <sub>6</sub> ]	2000
[V(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	1860
[Ti(CO) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	1750

[Ti(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> için bilgi, S.R, Frerichs, B.K, Stein ve J.E. Ellis, J. Am. Chem. Soc

Görüldüğü gibi, en kuvvetli  $\pi$  bağı [Ti(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 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 1.4.’de, merkezi atomu aynı olan komplekslerde karbonile trans konumda olan ligandın  $\pi$  bağı yapma gücünün azalmasıyla C-O gerilme bandlarının frekanslarının azaldığı açıkça görülmektedir.

**Çizelge 1.4.** Karbonile trans konumdaki grubun C-O gerilme titreşimine etkisi

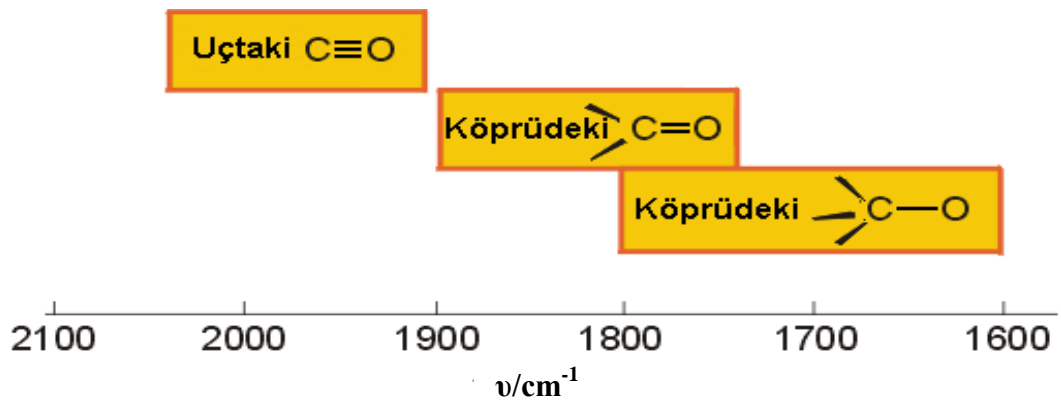
Bileşik	C-O titreşim frekansı /cm <sup>-1</sup>
[Mo(CO) <sub>3</sub> (PCl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	1989
[Mo(CO) <sub>3</sub> (PhPCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	1943
[Mo(CO) <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> PCl) <sub>3</sub> ]	1885
[Mo(CO) <sub>3</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> ]	1835

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 bağı derecesi değişeceğinden, karbonilin metale bağlanma şeklinin C-O bağı gerilme titreşimini değiştireceği beklenir. Bu durum, Şekil 1.8.’de açıkça görülmektedir.



**Şekil 1.8.** Karbonilin metale bağlanma şekline göre C-O bağı gerilme titreşimi

### 1.3. Simetri Kavramı

Simetrik molekül, uzayda birbirinden ayırt edilemeyen iki ya da daha fazla yönelmeye sahip molekül olarak tanımlanır. Birbirinden ayırt edilemeyen bu yönelmelere eşdeğer yönelmeler denir. Eşdeğer yönelmeleri elde etmek için yapılan işleme simetri işlemi, işlemde kullanılan geometrik niceliğe simetri elemanı denir. Simetri elemanı bir düzlem, eksen ya da nokta olabilir. Simetrik molekül bunlardan en az birine sahiptir. Bir simetri elemanının varlığı, ancak uygulanan işlemle eşdeğer bir yönelme elde ediliyorsa söz konusudur. Aksi halde bir simetri elemanından söz edilemez.

Aralarında bazı ilişkiler bulunan elemanlar kümesi bir matematiksel grup oluşturur. Bir molekülün simetri işlemleri de bir gruptur ve bunlar, bir matematiksel grubun tüm özelliklerine sahiptir (Haris ve Bertolucci, 1978).

Bir moleküle grup teorisinin uygulanmasında karşılaşılan simetri elemanları ve işlemleri Çizelge 1.5.'de verilmiştir.

**Çizelge 1.5.** Simetri elemanları ve işlemleri

Simetri elemanı	Simge	Simetri işlemi
Simetri (dönme) eksenini	$C_n$	Dönü (Bir eksen etrafında $\theta^\circ$ dönme, $n=360/\theta$ )
Simetri merkezi	$i$	Terslenme
Simetri (ayna) düzlemi	$\sigma$	Yansıma
Dönme-Yansıma eksenini	$S_n$	Dönü ve yansıma
Özdeşlik	$E$	Orijinal konumu koruma

### 1.3.1. Moleküllerin nokta grubun bulunması

Moleküller sahip oldukları simetri elemanlarına göre gruplandırılır. Bu gruplara nokta grupları denir. Bir molekülün nokta grubu, molekülün tüm simetri işlemlerini tanımlayan bir simetri işlemleri kümesidir. Birkaç istisna dışında nokta gruplarının belirlenmesinde aşağıdaki yollar izlenebilir veya Şekil 1.9.'dan yararlanılabilir.

1. Önce molekülün özel nokta gruplarında olup olmadığı araştırılır. Özel nokta gruplarındaki moleküller şunlardır.

- $A_2$  ve AB tipi iki atomlu moleküller
- Doğrusal (lineer) moleküller
- $AX_4$  tipi tetrahedral moleküller
- $AX_6$  tipi oktahedral moleküller

İlk iki gruba giren moleküllerden  $\sigma_h$  elemanını içerenler  $D_{\infty h}$ , içermeyenler  $C_{\infty v}$  nokta grubundadırlar.

$AX_4$  tipi tetrahedral moleküllerin nokta grubu  $T_d$ ,  $AX_6$  tipi oktahedral moleküllerin nokta grubu  $O_h$ 'dir.





Çizelge 2.14.-15.'de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin geometrik izomerlerinin ve izotopomerlerinin nokta grupları verilmiştir.

### 1.3.2. Karakter tabloları

Karakter tabloları, nokta gruplarının simetri işlemlerini ve indirgenemez gösterimlerini içeren, grup teorisinden yararlanılarak hazırlanmış tablolardır. Bir karakter tablosu dört bölümden oluşur (Çizelge 1.6.).

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

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

**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 ( $X_{(C_2)} = +1$ ) A, simetrik olmayan gösterim için ( $X_{(C_2)} = -1$ ) 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 (i) üssü  $\sigma_h$ 'a göre simetrikliği, (ii) üssü ise  $\sigma_h$ 'a göre antisimetrikliği ifade eder.  $\sigma_h$ 'ın 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:** İnfrared 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.

**IV. Bölüm:** Raman aktiflik bölgesidir. Bu bölgedeki veriler yardımı ile de raman spektrumları çözülmektedir.

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 1.1'de verilen bağıntı ile hesaplanır.

$$\Gamma_{(\lambda)} = \frac{1}{h} \sum_{SO} g_{(SO)} X_{IR}^{SO} X_R^{SO} \quad (1.1)$$

Burada;  $\Gamma_{(\lambda)}$ ,  $\lambda$  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.

#### 1.4. Metal Karbonillerin İnfrared Spektrumlarının Analizi

Bir molekülün infrared spektrumun analizi için iki önemli sorunun yanıtlanması gerekir.

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

2. Her bir absorpsiyon bandı, enerji skalasının neresinde ve hangi frekansta oluşur yani bandların 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 bandlar üç ana grupta toplanır:

• **Temel titreşim bandları:**  $v_i$  titreşim kuantum sayısını simgelemek üzere  $v=0 \rightarrow v=1$  geçişi sonucu gözlenen bandlardır.

• **Üstton bandları:** Atomik sistemlerin hareketinin anharmonik olmasından kaynaklanan bandlardır.  $v=0 \rightarrow v=2$ ,  $v=0 \rightarrow v=3$  titreşimsel geçişleri sonucu gözlenen bandlar olup şiddetleri oldukça düşüktür. Üstton bandlarının frekansları,  $v_i$  titreşim bandlarının frekanslarını göstermek üzere, yaklaşık  $2v_1$ ,  $3v_1$ ,  $2v_2$ ... kadardır.

• **Kombinasyon bandları:** Yine atomik sistemlerin titreşimlerinin anharmonikliğinden kaynaklanan bandlar 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 bandları, 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 bandlarının şiddeti üstton ve kombinasyon bandlarının şiddetinden oldukça yüksektir. Bu nedenle bir temel titreşim bandı üstton ve kombinasyon bandlarından kolaylıkla ayırt edilebilir. Ancak bazı durumlarda üstton ve kombinasyon bandlarının 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 bandlarının frekansları birbirinden çok farklı

olduğundan iki temel titreşim arasında rezonans olmaz. Ancak bir temel titreşim bandı ile üstton veya kombinasyon bandı arasında rezonans oluşabilir. Böyle bir temel titreşim bandı ile üstton bandı arasındaki rezonansa fermi rezonans denir.

Bir molekülün infrared spektrumunda tüm temel titreşimleri gözlenemeyeceği gibi temel titreşim bandlarının yanı sıra üstton ve kombinasyon bandları 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 (bandların sayısı) saptanabilirken, çok atomlu moleküllerde molekülün infrared spektrumunda gözlenen band sayısı, moleküle grup teorisinin uygulanması ile bulunur (Orchin ve Jaffe, 1971).

Bir bağıntı titreşim frekansı (bandın konumu),

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu} \quad (1.2)$$

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.3)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Eşitlik 1.1, iki atomlu moleküllerde oldukça iyi sonuç vermekle birlikte, çok atomlu moleküllerde bandların konumlarının duyarlılıkla belirlenmesi için molekülün seküler denklemlerinin çözülmesi gerekir (bkz. Bölüm 1.8.). Ancak çok atomlu moleküllerde de bir tam titreşimsel analiz için eldeki 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.

### 1.5. CO-Ayrımlı kuvvet alanları yöntemi

Metal karbonillerin infrared spektrumunda gözlenecek bandların 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 bağ gerilme kuvveti, karbon ve metal atomları arasındaki bağ gerilme kuvvetinden çok daha büyüktür. Yine, süstitüe karbonillerde ayrıcalıklı durumlar olmakla birlikte diğer ligand titreşimlerinin frekansları, C-O titreşim frekanslarından ( $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) 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).

### 1.6. C-O Bağ gerilme titreşimlerinin simetri türlerinin bulunması

Bölüm 1.3.1.'de belirtildiği gibi, metal karbonillerin infrared veya raman spektrumlarında gözlenecek band sayısının öngörülebilmesi için, moleküle grup teorisi uygulanır. Bu amaçla moleküldeki C-O gerilmeleri, iç koordinat terimleri ile ifade edilip moleküle ait olduğu nokta grubunun simetri işlemleri uygulanarak dönüşüm matrisi ve buradan da indirgenebilir gösterim elde edilir. İndirgenebilir gösterim ve nokta grubunun karakter tablosundan yararlanarak; indirgenemez gösterimlerin sayısı, simetri türleri, infrared ve raman aktiflikleri bulunur.

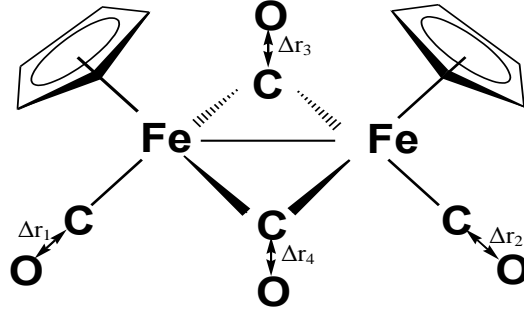
Metal karbonillerin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türlerinin belirlenmesinde; moleküle, sırasıyla aşağıdaki adımlar uygulanır. Örneğin, cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

**1. Nokta grubunun bulunması:**

cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün nokta grubu  $\text{C}_{2v}$ 'dir (bkz. Bölüm 1.3.1.).

**2. C-O gerilme titreşimlerinin iç koordinat terimleri ile ifade edilmesi:**

cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün C-O gerilme titreşimlerinin iç koordinatlar ile ifadesi Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.



**Şekil 1.10.** cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin iç koordinatları

**3. C-O gerilme titreşiminin indirgenebilir gösteriminin elde edilmesi:**

Molekülün iç koordinatlarına, molekülün ait olduğu nokta grubunun simetri işlemleri uygulanır. Simetri işlemi sonucunda iç koordinatlar; kendini tekrarlıyorsa (+1) ile, tam tersi duruma geçiyorsa (-1) ile, birbiri yerine geçiyorsa (0) ile karakterize edilerek C-O gerilme titreşiminin indirgenebilir gösterimi elde edilir. cis- $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün C-O gerilme titreşiminin indirgenebilir gösterimi Çizelge 1.7.'deki gibi elde edilir.

**Çizelge 1.7.**  $C_{2v}$  nokta grubundaki  $cis\text{-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin C-O gerilme titreşiminin indirgenebilir gösterimi

İç Koordinatlar	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Delta r_1$	+1	0	0	+1
$\Delta r_2$	+1	0	0	+1
$\Delta r_3$	+1	0	+1	0
$\Delta r_4$	+1	0	+1	0
$X_R$	+4	0	+2	+2

#### 4. İndirgenemez gösterimlerin sayısının ve simetri türünün bulunması:

Simetri türlerinin söz konusu sistemdeki varlığı ve sayısı (indirgenemez gösterimlerin sayısı), Eşitlik 2.1. kullanılarak bulunur.  $cis\text{-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri ve sayısı aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\Gamma (A_1) = \frac{1}{4} [ 4.1.1 + 0.1.1 + 2.1.1 + 2.1.1 ] = 2 \quad (1.4)$$

$$\Gamma (A_2) = \frac{1}{4} [ 4.1.1 + 0.1.1 + 2.(-1).1 + 2.(-1).1 ] = 0 \quad (1.5)$$

$$\Gamma (B_1) = \frac{1}{4} [ 4.1.1 + 0.(-1).1 + 2.1.1 + 2.(-1).1 ] = 1 \quad (1.6)$$

$$\Gamma (B_2) = \frac{1}{4} [ 4.1.1 + 0.(-1).1 + 2.(-1).1 + 2.1.1 ] = 1 \quad (1.7)$$

Elde edilen indirgenemez gösterimlerin sayısı ve türü,  $C_{2v}$  nokta grubundaki  $cis\text{-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinde; iki tane  $A_1$ , bir tane  $B_1$  ve bir tane de  $B_2$  modunda olmak üzere toplam dört tane C-O gerilme titreşimi olduğunu göstermektedir.

#### 5. İnfrared ve raman aktifliğin bulunması:

Molekülün ait olduğu nokta grubunun karakter tablosundan yararlanarak C-O titreşimlerinin infrared ve raman aktiflikleri bulunur.  $C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosundan  $cis\text{-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün;  $A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$  modundaki titreşimlerinin hem infrared hem de raman aktif oldukları görülür. Dolayısıyla  $cis\text{-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  molekülünün CO gerilme bölgesindeki infrared ve raman spektrumunda;  $A_1$  simetri türünde iki tane,  $B_1$  ve  $B_2$  simetri

türlerinde de birer tane olmak üzere toplam dört tane pik vermesi gerektiği sonucuna varılır.

Çizelge 2.14.-15.'de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin geometrik izomerlerinin ve izotopomerlerinin C-O gerilme titreşimlerinin infrared ve raman aktiflikleri verilmiştir.

### 1.7. CO-Ayrımlı 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 açısıl koordinatlardan daha uygundur. Çünkü:

1. İç koordinat terimleri ile ifade edilen kuvvet sabitleri, açısıl 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 transpozesi olan  $R'$  matrisi kullanılarak potansiyel enerji, Wilson (1939;1941) tarafından,

$$2V = RFR' \quad (1.8)$$

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

$$2T = RG^{-1}R' \quad (1.9)$$

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

$$FG - E\lambda = 0 \quad (1.10)$$



bağıntısı, FG matris yönteminin temel eşitliği olup, Eşitlik 1.4–6'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,

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 v^2 = 5,8990 \cdot 10^{-2} v^2 \quad (1.11)$$

şeklinde frekansa bağlıdır (Wilson, 1941).

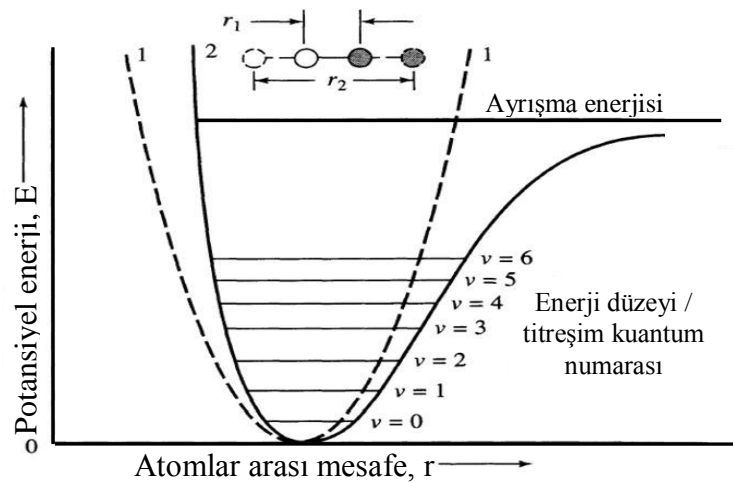
FG matris yöntemi metal karbonillere uygulanırken, C-O titreşimleri dışındaki bütün titreşimler ve CO-CO etkileşimi dışındaki bütün etkileşimler ihmal edilir (CO-ayırımı kuvvet alanları yöntemi).

cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ve onun <sup>13</sup>C-izotopomeri olan cis-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ve onun <sup>13</sup>C-izotopomeri olan trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, komplekslerinin CO-ayırımı seküler denklemleri türetilmiştir (bkz. Bölüm 2.1.).

Çizelge 2.14.-15.'de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin geometrik izomerlerinin ve izotopomerlerinin CO-ayırımı seküler denklemleri verilmiştir.

### 1.8. Kuvvet sabitlerinin hesaplanması ve seküler denklemlerin çözümü

Bir harmonik ve anharmonik titreşicinin potansiyel enerji eğrisi, Şekil 1.11.'de verilmiştir.



Şekil 1.11. 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 bandların 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 bandlarının frekanslarının hesaplanabilmesine olanak sağlamaktadır.

İki atomlu bir molekülün kuvvet sabiti, Eşitlik 1.2'ye bağlı olarak,

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu} \mu \quad (1.12)$$

bağıntısı ile hesaplanır. k sabitin birimi  $\text{mdyn} / \text{\AA}$  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.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin 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.

### 1.8.1. $^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemi

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.

$^{13}\text{C}$ -izotopomer yöntemi sonuçlarına en fazla güvenilen yöntem olmasına rağmen uygulaması oldukça zordur. Çünkü herhangi bir molekülün kuvvet sabitlerini hesaplamak için onun  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin sentezlenip, IR spektrumlarının alınması gereklidir. Bu izotopomerlerin C-O gerilme frekanslarının etiketlenmesi ve verilerden ana molekülün kuvvet sabitlerinin hesaplanması gibi zorluklar yöntemin dezavantajlarıdır.

### 1.8.2. Analitik 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;

$$k_2 - k_1 = \delta k_{tb} \quad (1.13)$$

$$k_{bb} = \delta_1 k_{tb} \quad (1.14)$$

$$k_{tt} = \delta_2 k_{tb} \quad (1.15)$$

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**

ax-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;

$$k_1 + k_{bb} = \delta_1 k_{tb} \quad (1.16)$$

$$k_2 + k_{tt} = \delta_2 k_{tb} \quad (1.17)$$

eşitlikleri kullanılarak çözülmüştür.

### 1.8.3. $k_{tb} = 0$ yaklaşımı yöntemi

Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gerilme ve etkileşim kuvvet sabitleri Vitale ve Ark. (1995) tarafından,  $k_{tb} = 0$  kabul edilerek çözülmüştür.

### 1.9. Amaç

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin 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  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin seküler denklemleri çözülecektir. Bunun için önce, literatürdeki yaklaşımlar  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin seküler denklemlerine uygulanarak kuvvet sabitlerini, gözlenen frekanslardan hesaplama olanağını sağlayacak bağıntılar türetilecektir. C-O gerilme bandlarının altı olası etiketlemesinin her biri için kuvvet sabitleri hesaplanacaktır. Bu kuvvet sabitleri kullanılarak  $^{13}\text{C}$ -izotopomerlerinin frekansları bulunacak ve gözlenen frekanslarla karşılaştırılacaktır. Bu karşılaştırmadan,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  için en uygun kuvvet sabiti seti ve en uygun etiketleme belirlenecektir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada önce  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin ve izotopomerlerinin CO-ayırımı seküler denklemleri türetildi (Çizelge 2.14-15). CO-ayırımı seküler denklemleri çözümsüz olan  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin CO-ayırımı kuvvet sabitlerini yalnız ana molekülün gözlenen frekansları cinsinden veren bağıntılar türetildi (Analitik yaklaşımı I-II ve Literatür yaklaşımı yöntemi). Bu yöntemlerin geçerliliğinin kanıtlanması amacı ile hesaplanan kuvvet sabitleri kullanılarak  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin  $^{13}\text{CO}$  izotopomerlerinin frekansları hesaplandı. Hesaplamalarda, Mathematica 6.0 programı kullanıldı.

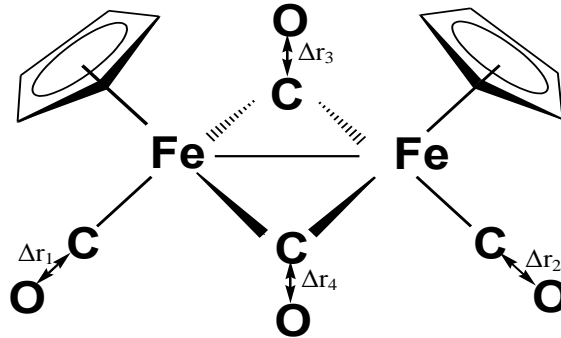
### 2.1. CO-Ayırımı Seküler Denklemlerin Türetilmesi

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin ve izotopomerlerinin CO-ayırımı seküler denklemleri türetildi.

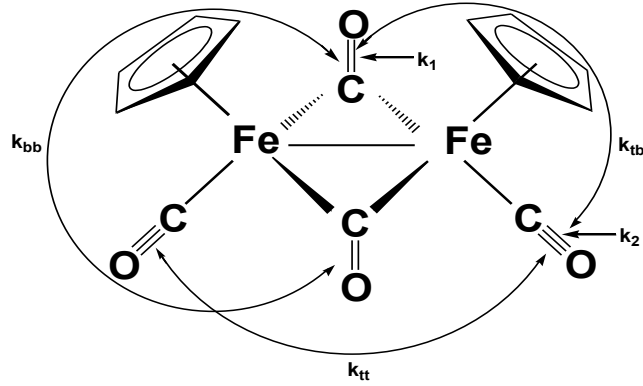
Burada;  $\text{cis-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  komplekslerinin seküler denklemlerinin nasıl türetildiği verilmiştir. Diğer komplekslerin seküler denklemlerinin türetilmesi ise, bu dört kompleksin seküler denklemlerinin türetilmesi esas alınarak yapılabilir.

#### a) $\text{cis-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 'nin seküler denklemlerinin türetilmesi

##### 1. Kuvvet sabitleri ve iç koordinatların belirlenmesi:



Şekil 2.1.  $\text{cis-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin iç koordinatları



**Şekil 2.2.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri

**k<sub>1</sub>** : köprü (bridge) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>2</sub>** : uç (terminal) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>bb</sub>** : köprü konumundaki iki CO'ın etkileşim kuvvet sabiti

**k<sub>tt</sub>** : uç konumundaki iki CO'ın etkileşim kuvvet sabiti

**k<sub>tb</sub>** : köprü ve uç konumundaki iki CO'ın etkileşim kuvvet sabiti

## 2. C-O gerilme titreşim modlarının simetri türlerinin bulunması:

Önce iç koordinatlara, simetri işlemleri uygulanarak indirgenebilir gösterim elde edilir. Daha sonra indirgenabilir gösterimin içerdiği indirgenemez gösterimler yani simetri türleri bulunur. cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri 2A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> şeklinde bulunmuştu (Bölüm 1.6.)

## 3. İç koordinatların dönüşüm tablosun elde edilmesi:

İç koordinatların dönüşüm tablosunun elde edilmesinde Şekil 2.1. den yararlanılır. Bu tablo, iç koordinatlara simetri işlemlerinin bir defa uygulanması sonucu elde edilir (Çizelge 2.1.).

**Çizelge 2.1.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu

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

#### 4. Simetri koordinatların elde edilmesi:

Elde edilen dönüşüm tablosu, molekülün C-O gerilme modlarının ( $A_1$ ,  $B_1$  ve  $B_2$ ) karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri (Çizelge 2.2) ile çarpılır (doğrudan çarpım). Bu çarpım şöyle yapılır. Çizelge 2.1.'deki her bir satır Çizelge 2.2.'deki her bir satır ile ayrı ayrı çarpılıp toplanır. Çarpımın sonucunda aşağıdaki fonksiyonlar ( $\Psi$ 'ler) elde edilir.(Eşitlik 1.8-11)

**Çizelge 2.2.**  $C_{2v}$  nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

$C_{2v}$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

$$\Psi A_1^{(1)} = 2(\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (2.1)$$

$$\Psi A_1^{(2)} = 2(\Delta r_3 + \Delta r_4) \quad (2.2)$$

$$\Psi B_2 = 2(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad (2.3)$$

$$\Psi B_1 = 2(\Delta r_3 - \Delta r_4) \quad (2.4)$$

Bu fonksiyonların normalizasyonu ile her bir fonksiyonun normalizasyon sabiti (N) hesaplanır. Bu,

$$N^2 \int \Psi^2 d\tau = 1 \quad (2.5)$$

eşitliğinin çözümü ile N'nin bulunması demektir. N'ler bulunup fonksiyonları ile çarpılarak her bir simetri türünün simetri koordinatları (S'ler) elde edilir.

$\Psi A_1^{(1)}$  fonksiyonundan  $A_1$  simetri türünün simetri koordinatlarından birincisinin elde edilişi aşağıdaki gibidir.

$$N^2 \int [\Psi A_1^{(1)}]^2 d\tau = 1 \quad (2.6)$$

$$N^2 \int [2(\Delta r_1 + \Delta r_2)]^2 d\tau = 1 \quad (2.7)$$

$$N^2 \int 4[\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + 2\Delta r_1 \Delta r_2] d\tau = 1 \quad (2.8)$$

$$4N^2 \left[ \int \Delta r_1^2 d\tau + \int \Delta r_2^2 d\tau + 2 \int \Delta r_1 \Delta r_2 d\tau \right] = 1 \quad (2.9)$$



$$\int \Delta r^2 d\tau = 1 \quad (2.10)$$

normalizasyon koşulu ve

$$\int \Delta r_1 \Delta r_2 d\tau = 0 \quad (2.11)$$

ortagonallık koşulu olduğundan;  $\Psi_{A_1}^{(1)}$  fonksiyonu için normalizasyon sabiti N,

$$N = \frac{1}{2\sqrt{2}} \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Böylece,  $A_1$  modundaki titreşimin birinci simetri koordinatı  $S_1^{A_1}$ ,

$$S_1^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (2.13)$$

şeklinde elde edilir. Aynı şekilde diğer fonksiyonlar için de  $N = \frac{1}{2\sqrt{2}}$  dir ve

bunların simetri koordinatları da aşağıdaki gibi elde edilir.

$$S_2^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 + \Delta r_4) \quad (2.14)$$

$$S_3^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad (2.15)$$

$$S_4^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4) \quad (2.16)$$

Simetri koordinatları matris biçiminde yazılabilir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_1 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_3 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_4 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_1 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_3 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_4 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

##### 5. U ve U' matrislerinin bulunması:

Eşitlik 2.18.'den simetri koordinatlarını iç koordinatlara dönüştüren U matrisi (Eşitlik 2.19), U matrisinden de U' matrisi (Eşitlik 2.20) elde edilir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad U' = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.19-20)$$

### 3. Kuvvet sabitleri matrisi ve kuvvet potansiyel enerji matrisinin bulunması:

Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'den yararlanarak; iç koordinatları kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu (Çizelge 2.3.) ve bu tablodan da kuvvet sabitleri matrisi (f) elde edilir (Eşitlik 2.21).

**Çizelge 2.3.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu

İç Koordinatlar	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>
Δr <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>
Δr <sub>2</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>
Δr <sub>3</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>bb</sub>
Δr <sub>4</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>1</sub>

$$f = \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Wilson eşitliğinde (Eşitlik 1.6) tanımlanan kuvvet potansiyel enerji matrisi ya da kuvvet matrisi F,

$$F = UfU' \quad (2.22)$$

eşitliği ile bulunur. O halde, cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için F,

$$F = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

$$F = \begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & 2k_{tb} & 0 & 0 \\ 2k_{tb} & k_1 + k_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 - k_{tt} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_1 - k_{bb} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

şeklinde elde edilir.

##### 5. Kinetik enerji matrisinin bulunması:

Kinetik enerji matrisi G,

$$G = U g U' \quad (2.25)$$

eşitliği ile bulunur. cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için g,

$$g = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

şeklinindedir. Burada  $\mu$ , CO'in indirgenemez kütlelerinin tersidir. O halde, cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için G,

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

$$G = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

şeklinde elde edilir. Burada;

$$g = G \quad (2.29)$$

olmuştur. Bu durum her zaman geçerli değildir.

### 7. Seküler denklemlerin türetilmesi:

FG-E $\lambda$  = 0 eşitliğinde; F,G ve E yerine konularak cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin seküler denklemleri Eşitlik 2.31-33'deki gibi elde edilir.

$$\begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & 2k_{tb} & 0 & 0 \\ 2k_{tb} & k_1 + k_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 - k_{tt} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_1 - k_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.30)$$

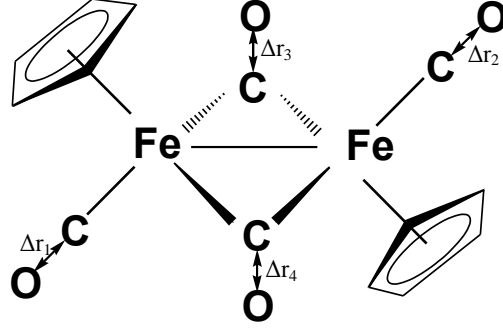
$$A_1 \text{ modu için: } \begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (2.31)$$

$$B_1 \text{ modu için: } \mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0 \quad (2.32)$$

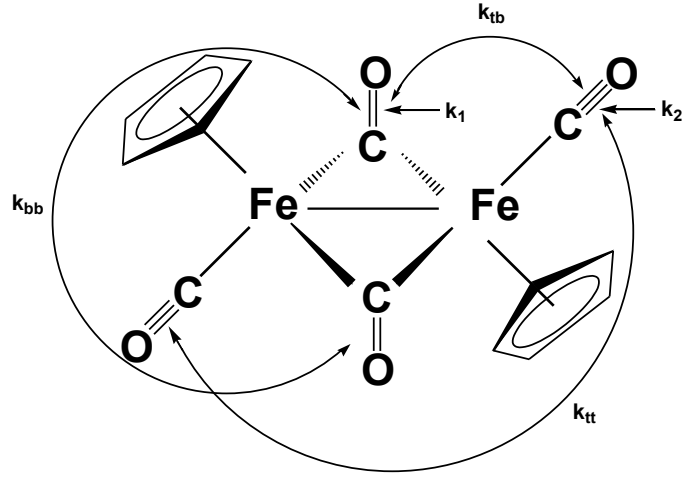
$$B_2 \text{ modu için: } \mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0 \quad (2.33)$$

b)  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 'nin seküler denklemlerinin türetilmesi

1. Kuvvet sabitlerin ve iç koordinatların belirlenmesi:



Şekil 2.3.  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin iç koordinatları



Şekil 2.4.  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri

2. C-O gerilme titreşim modlarının simetri türlerinin bulunması:

Önce iç koordinatlara, simetri işlemleri uygulanarak indirgenebilir gösterim elde edilir. Daha sonra indirgenebilir gösterimin içerdiği indirgenemez gösterimler yani simetri türleri bulunur.  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri  $2A_g + A_u + B_u$  şeklinde bulunur.

### 3. İç koordinatların dönüşüm tablosun elde edilmesi:

trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi C<sub>2h</sub> nokta grubundadır. İç koordinatlara, C<sub>2h</sub> nokta grubunun simetri işlemleri bir defa uygulandığında Çizelge 2.4. elde edilir.

**Çizelge 2.4.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu

C <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	i	σ <sub>h</sub> (xy)
Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>1</sub>
Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>
Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>4</sub>
Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>4</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>3</sub>

### 4. Simetri koordinatların elde edilmesi:

Elde edilen dönüşüm tablosu, molekülün C-O gerilme modlarının (2A<sub>g</sub> + A<sub>u</sub> + B<sub>u</sub>) karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri (Çizelge 2.5) ile çarpılır (doğrudan çarpım). Çarpımın sonucunda aşağıdaki fonksiyonlar (Ψ'ler) elde edilir (Eşitlik 2.34-37).

**Çizelge 2.5.** C<sub>2h</sub> nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	i	σ <sub>h</sub> (xy)
A <sub>g</sub>	1	1	1	1
A <sub>u</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>u</sub>	1	-1	-1	1

$$\Psi A_g^{(1)} = 2(\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (2.34)$$

$$\Psi A_g^{(2)} = 2(\Delta r_3 + \Delta r_4) \quad (2.35)$$

$$\Psi B_u = 2(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad (2.36)$$

$$\Psi A_u = 2(\Delta r_3 - \Delta r_4) \quad (2.37)$$

Bu fonksiyonların normalizasyonu ile her bir fonksiyonun normalizasyon sabiti (N) hesaplanır. Bütün fonksiyonları için  $N = \frac{1}{2\sqrt{2}}$  olarak bulunmuştur.

Simetri koordinatları aşağıdaki gibidir.

$$S_1^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (2.38)$$

$$S_2^{A_g} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 + \Delta r_4) \quad (2.39)$$

$$S_3^{B_u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad (2.40)$$

$$S_4^{A_u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4) \quad (2.41)$$

Simetri koordinatlarının matris biçiminde yazımı da şöyledir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_1 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_3 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_4 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_1 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_3 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \Delta r_4 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

##### 5. U ve U' matrislerinin bulunması:

U ve U' matrisleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{pmatrix} \Rightarrow U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad U' = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.43-44)$$

##### 6. Kuvvet sabitleri matrisi ve kuvvet potansiyel enerji matrisinin bulunması:

Kuvvet sabitleri matrisi, bütün kompleksler ve izotopomerler için aynıdır.

**Çizelge 2.6.**  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu

İç Koordinatlar	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$
$\Delta r_1$	$k_2$	$k_{tt}$	$k_{tb}$	$k_{tb}$
$\Delta r_2$	$k_{tt}$	$k_2$	$k_{tb}$	$k_{tb}$
$\Delta r_3$	$k_{tb}$	$k_{tb}$	$k_1$	$k_{bb}$
$\Delta r_4$	$k_{tb}$	$k_{tb}$	$k_{bb}$	$k_1$

$$f = \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Kuvvet potansiyel enerji matrisi ya da kuvvet matrisi F,

$$F = UfU' \quad (2.46)$$

eşitliğinden bulunur.  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksi için F,

$$F = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

$$F = \begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & 2k_{tb} & 0 & 0 \\ 2k_{tb} & k_1 + k_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 - k_{tt} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_1 - k_{bb} \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

şeklinde elde edilir.



5. Kinetik enerji matrisinin bulunması:

Kinetik enerji matrisi G,

$$G=UgU' \quad (2.49)$$

eşitliği ile bulunur.  $\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksi için g,

$$g = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

şeklindedir.

$\text{trans-Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksi için G,

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

şeklindedir.

$$G = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

şeklinde elde edilir.

### 7. Seküler denklemlerin türetilmesi:

trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin seküler denklemleri, Eşitlik 2.54-56'daki gibi elde edilir.

0

$$\begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & 2k_{tb} & 0 & 0 \\ 2k_{tb} & k_1 + k_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 - k_{tt} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_1 - k_{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.53)$$

$$A_g \text{ modu için: } \begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (2.54)$$

$$B_u \text{ modu için: } \mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0 \quad (2.55)$$

$$A_u \text{ modu için: } \mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0 \quad (2.56)$$

cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ve trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> komplekslerinin seküler denklemlerinin aynı olduğu bulunur (Çizelge 2.7.).

**Çizelge 2.7.** cis- ve trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> komplekslerinin seküler denklemleri

Seküler denklemler	Simetri türleri	
	cis-izomer	trans-izomer
$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$	A <sub>1</sub> <sup>(1)</sup>	A <sub>g</sub> <sup>(1)</sup>
	A <sub>1</sub> <sup>(2)</sup>	A <sub>g</sub> <sup>(2)</sup>
$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$	B <sub>1</sub>	A <sub>u</sub>
$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$	B <sub>2</sub>	B <sub>u</sub>

**k<sub>1</sub>** : köprü (bridge) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>2</sub>** : uç (terminal) konumundaki C-O gerilme kuvvet sabiti

**k<sub>bb</sub>** : köprü konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

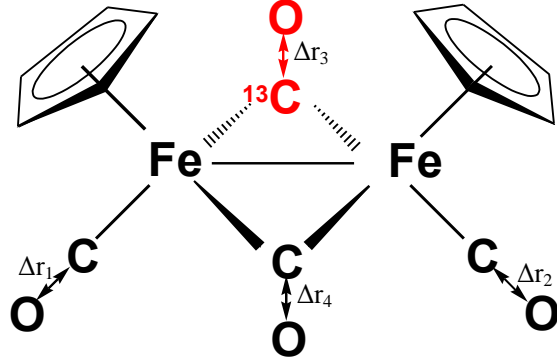
**k<sub>tt</sub>** : uç konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

**k<sub>tb</sub>** : köprü ve uç konumundaki iki CO'in etkileşim kuvvet sabiti

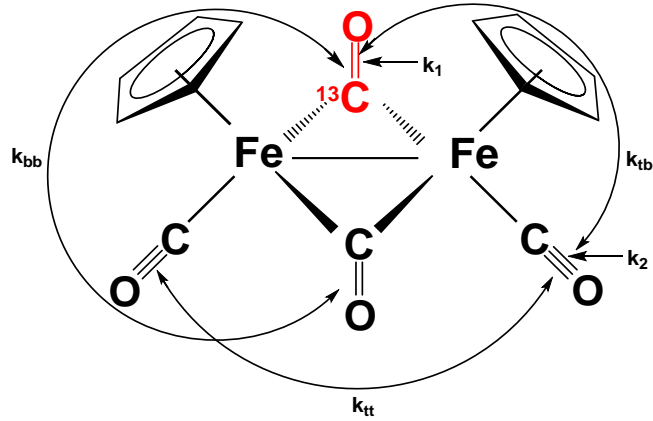
$\lambda = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$

c)  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 'nin seküler denklemlerinin türetilmesi

1. Kuvvet sabitlerin ve iç koordinatların belirlenmesi:



Şekil 2.5.  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin iç koordinatları



Şekil 2.6.  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri

2. C-O gerilme titreşim modlarının simetri türlerinin bulunması:

Önce iç koordinatlara, simetri işlemleri uygulanarak indirgenebilir gösterim elde edilir. Daha sonra indirgenebilir gösterimin içerdiği indirgenemez gösterimler yani simetri türleri bulunur.  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri  $3A' + A''$  şeklinde bulunur.

### 3. İç koordinatların dönüşüm tablosun elde edilmesi:

İzotopomer,  $C_s$  nokta grubundadır. İç koordinatlara,  $C_s$  nokta grubunun simetri işlemleri bir defa uygulandığında Çizelge 2.8 elde edilir.

**Çizelge 2.8.** cis-b- $Fe_2(CO)_3(^{13}CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$  izotopomerinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu

$C_s$	E	$\sigma_h$
$\Delta r_1$	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$
$\Delta r_2$	$\Delta r_2$	$\Delta r_1$
$\Delta r_3$	$\Delta r_3$	$\Delta r_3$
$\Delta r_4$	$\Delta r_4$	$\Delta r_4$

### 4. Simetri koordinatların elde edilmesi:

Elde edilen dönüşüm tablosu, molekülün C-O gerilme modlarının ( $A' + A''$ ) karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri (Çizelge 2.9) ile çarpılır (doğrudan çarpım). Çarpımın sonucunda aşağıdaki fonksiyonlar ( $\Psi$ 'ler) elde edilir.(Eşitlik 2.57-60)

**Çizelge 2.9.**  $C_s$  nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimleri

$C_s$	E	$\sigma_h$
$A'$	1	1
$A''$	1	-1

$$\Psi A'^{(1)} = \Delta r_1 + \Delta r_2 \quad (2.57)$$

$$\Psi A'^{(2)} = 2\Delta r_3 \quad (2.58)$$

$$\Psi A'^{(3)} = 2\Delta r_4 \quad (2.59)$$

$$\Psi A'' = \Delta r_1 - \Delta r_2 \quad (2.60)$$

Bu fonksiyonların normalizasyonu ile her bir fonksiyonun normalizasyon sabiti (N) hesaplanır.  $\Psi A'^{(1)}$  ve  $\Psi A''$  fonksiyonları için  $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $\Psi A'^{(2)}$  ve  $\Psi A'^{(3)}$  fonksiyonları için  $N = 1/2$  olarak bulunmuştur. Simetri koordinatları aşağıdaki gibidir.

$$S_1^{A'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2) \quad (2.61)$$

$$S_2^{A'} = \Delta r_3 \quad (2.62)$$

$$S_3^{A'} = \Delta r_4 \quad (2.63)$$

$$S_4^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \quad (2.64)$$

Simetri koordinatlarının matris biçiminde yazımı da şöyledir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta r_1 & \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta r_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta r_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta r_4 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta r_1 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\Delta r_2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

5. U ve U' matrislerinin bulunması:

U ve U' matrisleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{pmatrix} \Rightarrow U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} U' = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.66-67)$$

3. Kuvvet sabitleri matrisi ve kuvvet potansiyel enerji matrisinin bulunması:

**Çizelge 2.10.** cis-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomerinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu

İç Koordinatlar	Δr <sub>1</sub>	Δr <sub>2</sub>	Δr <sub>3</sub>	Δr <sub>4</sub>
Δr <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>
Δr <sub>2</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>
Δr <sub>3</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>bb</sub>
Δr <sub>4</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>tb</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>1</sub>

$$f = \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

Kuvvet potansiyel enerji matrisi ya da kuvvet matrisi F,

$$F = UfU' \quad (2.69)$$

eşitliğinden bulunur. cis-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomeri için F,

$$F = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.70)$$

$$F = \begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & \sqrt{2}k_{tb} & \sqrt{2}k_{tb} & 0 \\ \sqrt{2}k_{tb} & k_1 & k_{bb} & 0 \\ \sqrt{2}k_{tb} & k_{bb} & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_2 - k_{tt} \end{pmatrix} \quad (2.71)$$

şeklinde elde edilir.

### 5. Kinetik enerji matrisinin bulunması:

Buraya kadar olan basamaklarda uygulanan işlemler, her kompleks/izotopomer için benzerdir. Fakat bu basamakta g matrisi değişebileceğinden dolayı kinetik enerji matrisinin de (G) değişebilmesi söz konusudur. Yani; izotopomerlerin g matrisinde, <sup>12</sup>CO grubunun yerini <sup>13</sup>CO grubunu aldığından dolayı, μ'nün yerini μ' alacaktır. Burada, g matrisi içindeki sıralama iç koordinat sıralaması ile aynıdır.

cis-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomeri için g,

$$g = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

şeklindedir. Burada  $\mu$ ,  $^{12}\text{CO}$ 'in ve  $\mu'$  ise  $^{13}\text{CO}$ 'in indirgenemez kütlelerinin tersidir. O halde,  $\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomeri için G,

$$G = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

$$G = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

şeklinde elde edilir. Dikkat edilirse burada,  $g \neq G$  olduğu görülür.

### 7. Seküler denklemlerin türetilmesi:

$\text{cis-b-Fe}_2(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin seküler denklemleri Eşitlik 2.76-77'deki gibi elde edilir.

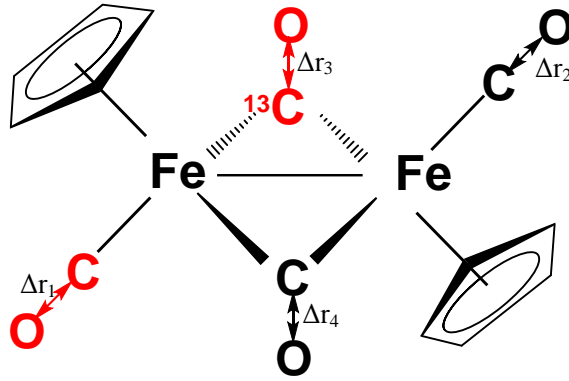
$$\begin{pmatrix} k_2 + k_{tt} & \sqrt{2}k_{tb} & \sqrt{2}k_{tb} & 0 \\ \sqrt{2}k_{tb} & k_1 & k_{bb} & 0 \\ \sqrt{2}k_{tb} & k_{bb} & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_2 - k_{tt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.75)$$

$$\text{A' modu için: } \begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & \mu\sqrt{2}k_{tb} & \mu\sqrt{2}k_{tb} \\ \mu\sqrt{2}k_{tb} & \mu k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \mu\sqrt{2}k_{tb} & \mu k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (2.76)$$

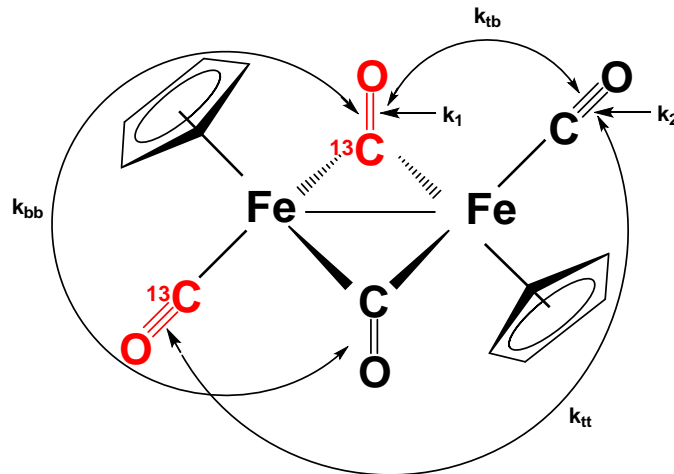
$$\text{A'' modu için: } \mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0 \quad (2.77)$$

#### d) $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 'nin seküler denklemlerinin türetilmesi

##### 1. Kuvvet sabitlerin ve iç koordinatların belirlenmesi:



Şekil 2.7.  $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin iç koordinatları



Şekil 2.8.  $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin C-O gerilme ve CO-CO etkileşim kuvvet sabitleri



## 2. C-O gerilme titreşim modlarının simetri türlerinin bulunması:

Önce iç koordinatlara, simetri işlemleri uygulanarak indirgenebilir gösterim elde edilir. Daha sonra indirgenebilir gösterimin içerdiği indirgenemez gösterimler yani simetri türleri bulunur.  $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin C-O gerilme titreşimlerinin simetri türü 4A şeklinde bulunur.

## 3. İç koordinatların dönüşüm tablosun elde edilmesi:

İzotopomer,  $C_1$  nokta grubundadır. İç koordinatlara,  $C_1$  nokta grubunun simetri işlemleri bir defa uygulandığında Çizelge 2.11. elde edilir.

**Çizelge 2.11.**  $\text{trans-tb-Fe}_2(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  izotopomerinin iç koordinatlarının dönüşüm tablosu

	$C_1$	E
	$\Delta r_1$	$\Delta r_1$
	$\Delta r_2$	$\Delta r_2$
	$\Delta r_3$	$\Delta r_3$

## 4. Simetri koordinatların elde edilmesi:

Elde edilen dönüşüm tablosu, molekülün C-O gerilme modunun (A) karakter tablosundaki indirgenemez gösterimi (Çizelge 2.12.) ile çarpılır (doğrudan çarpım). Çarpımın sonucunda aşağıdaki fonksiyonlar ( $\Psi$ 'ler) elde edilir (Eşitlik 2.78-81).

**Çizelge 2.12.**  $C_1$  nokta grubunun karakter tablosundaki indirgenemez gösterimi

	$C_1$	E
	A	1

$$\Psi A^{(1)} = \Delta r_1 \quad (2.78)$$

$$\Psi A^{(2)} = \Delta r_2 \quad (2.79)$$

$$\Psi A^{(3)} = \Delta r_3 \quad (2.80)$$

$$\Psi A^{(4)} = \Delta r_4 \quad (2.81)$$

Bu fonksiyonların normalizasyonu ile her bir fonksiyonun normalizasyon sabiti (N) hesaplanır. Bütün fonksiyonlar için  $N = 1$  olarak bulunmuştur. Simetri koordinatları aşağıdaki gibidir.

$$S_1^A = \Delta r_1 \quad (2.82)$$

$$S_2^A = \Delta r_2 \quad (2.83)$$

$$S_3^A = \Delta r_3 \quad (2.84)$$

$$S_4^A = \Delta r_4 \quad (2.85)$$

Simetri koordinatlarının matris biçiminde yazımı da şöyledir.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.86)$$

**5.** U ve U' matrislerinin bulunması:

U ve U' matrisleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta r_4 \end{pmatrix} \Rightarrow U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = U' \quad (2.87-88)$$

**3.** Kuvvet sabitleri matrisi ve kuvvet potansiyel enerji matrisinin bulunması:

**Çizelge 2.13.** trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomerinin iç koordinatlarını kuvvet sabitlerine dönüştüren dönüşüm tablosu

İç Koordinatlar	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta r_3$	$\Delta r_4$
$\Delta r_1$	$k_2$	$k_{tt}$	$k_{tb}$	$k_{tb}$
$\Delta r_2$	$k_{tt}$	$k_2$	$k_{tb}$	$k_{tb}$
$\Delta r_3$	$k_{tb}$	$k_{tb}$	$k_1$	$k_{bb}$
$\Delta r_4$	$k_{tb}$	$k_{tb}$	$k_{bb}$	$k_1$

$$f = \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

Kuvvet potansiyel enerji matrisi ya da kuvvet matrisi F,

$$F = UfU' \quad (2.90)$$

eşitliğinden bulunur. cis-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomeri için F,

$$F = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

$$F = \begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

şeklinde elde edilir. Burada f = F olduğu görülmektedir.

### 5. Kinetik enerji matrisinin bulunması:

trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomeri için g,

$$g = \begin{pmatrix} \mu' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.93)$$

şeklinde dir. trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomeri için G,

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.94)$$

$$G = \begin{pmatrix} \mu' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

şeklinde elde edilir.

#### 7. Seküler denklemlerin türetilmesi:

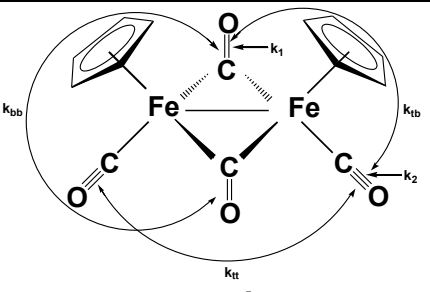
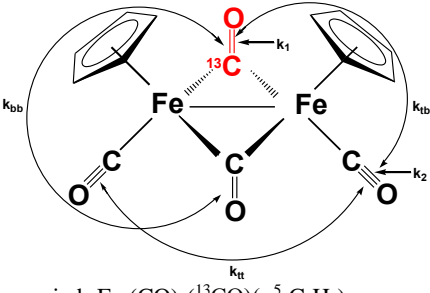
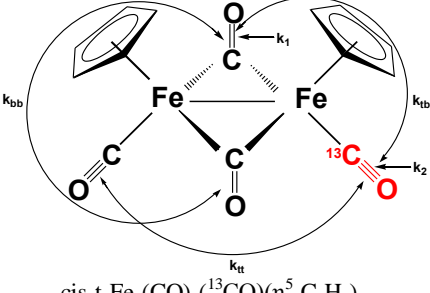
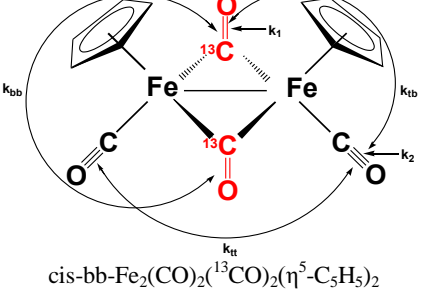
trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> izotopomerinin seküler denklemi Eşitlik 2.97'deki gibi elde edilir.

$$\begin{pmatrix} k_2 & k_{tt} & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tt} & k_2 & k_{tb} & k_{tb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_1 & k_{bb} \\ k_{tb} & k_{tb} & k_{bb} & k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.96)$$

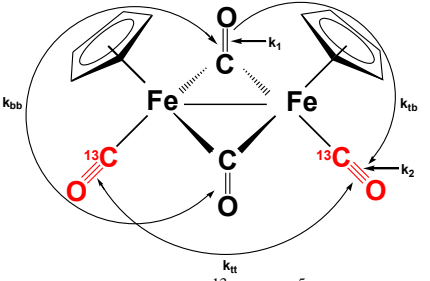
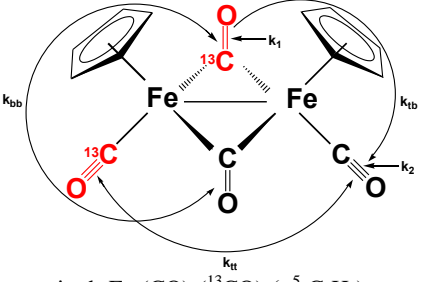
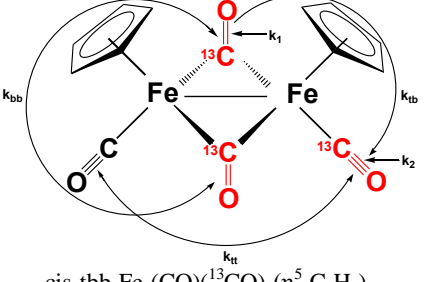
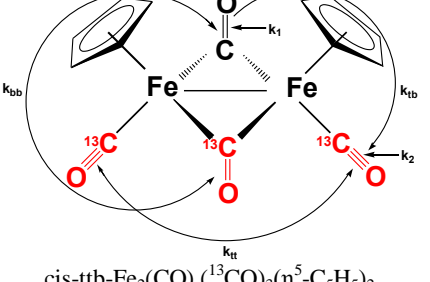
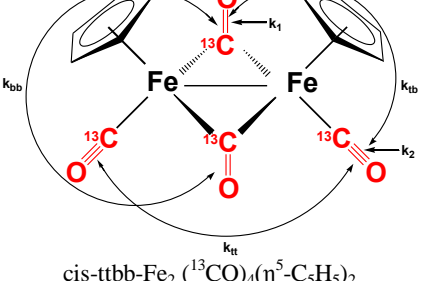
$$\text{A modu için: } \begin{pmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \mu k_{tt} & \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu'k_{tt} & \mu k_2 - \lambda & \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu'k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu'k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (2.97)$$

Çizelge 2.14.-15.'de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin geometrik izomerlerinin ve izotopomerlerinin CO-ayırımı seküler denklemleri verilmiştir.

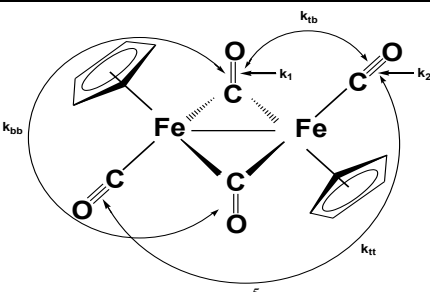
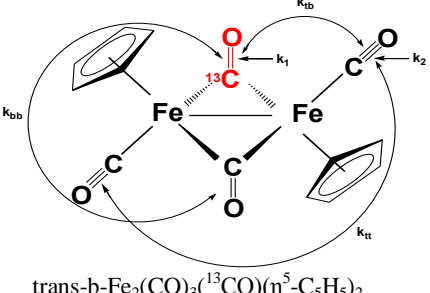
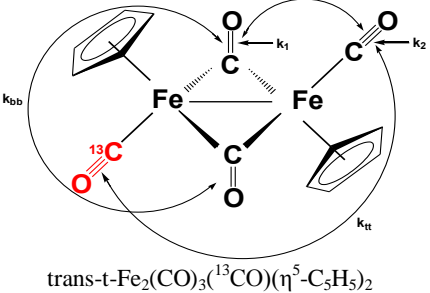
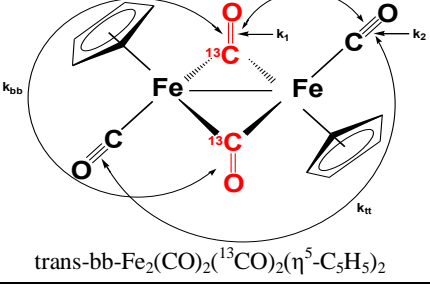
**Çizelge 2.14.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin ve <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin nokta grupları, C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri, infrared ve raman aktiflikleri ve CO-ayırımı seküler denklemleri

Molekül	Nokta grubu	Simetri türü	IR ve R aktifliği	Seküler denklemleri
 cis-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub>	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		B <sub>1</sub>	IR+R	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
		B <sub>2</sub>	IR+R	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$
 cis-b-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	3A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu'k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		A''	IR+R	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$
 cis-t-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	3A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu k_2 - \lambda & \mu'k_{tt} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \mu k_{tt} & \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		A''	IR+R	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
 cis-bb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub>	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu'k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu'(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		B <sub>1</sub>	IR+R	$\mu'(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
		B <sub>2</sub>	IR+R	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$

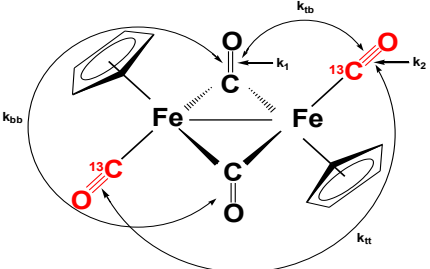
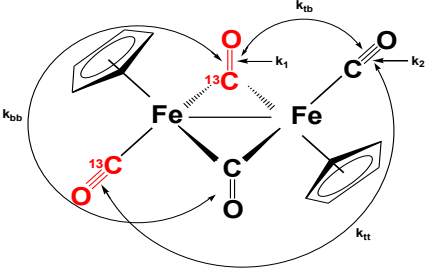
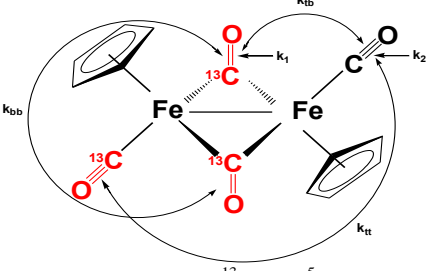
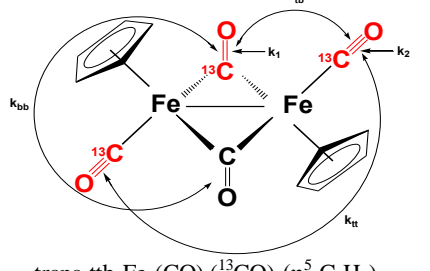
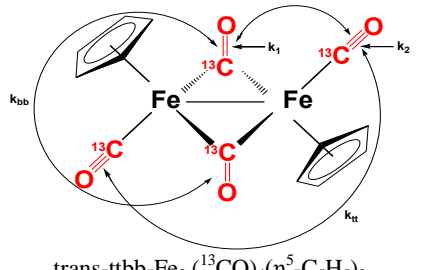
Çizelge 2.14.'ün devamı

Molekül	Nokta grubu	Simetri türü	IR ve R aktifliği	Seküler denklemleri
 cis-tt-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub>	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2+k_{tt})-\lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1+k_{bb})-\lambda \end{pmatrix} = 0$
		B <sub>1</sub>	IR+R	$\mu(k_1-k_{bb})-\lambda = 0$
		B <sub>2</sub>	IR+R	$\mu'(k_2-k_{tt})-\lambda = 0$
 cis-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>i</sub>	4A		$\begin{pmatrix} \mu k_2-\lambda & \mu k_{tt} & \mu k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu k_{tt} & \mu k_2-\lambda & \mu k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu k_1-\lambda & \mu k_{bb} \\ \mu k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu k_{bb} & \mu k_1-\lambda \end{pmatrix} = 0$
 cis-tbb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	3A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu k_2-\lambda & \mu k_{tt} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \mu k_{tt} & \mu k_2-\lambda & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu(k_1+k_{bb})-\lambda \end{pmatrix} = 0$
		A''	IR+R	$\mu(k_1-k_{bb})-\lambda = 0$
 cis-ttb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>	3A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2+k_{tt})-\lambda & \mu\sqrt{2}k_{tb} & \mu'\sqrt{2}k_{tb} \\ \mu'\sqrt{2}k_{tb} & \mu k_1-\lambda & \mu k_{bb} \\ \mu'\sqrt{2}k_{tb} & \mu k_{bb} & \mu k_1-\lambda \end{pmatrix} = 0$
		A''	IR+R	$\mu'(k_2-k_{tt})-\lambda = 0$
 cis-ttbb-Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	2A <sub>1</sub>	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2+k_{tt})-\lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1+k_{bb})-\lambda \end{pmatrix} = 0$
		B <sub>1</sub>	IR+R	$\mu(k_1-k_{bb})-\lambda = 0$
		B <sub>2</sub>	IR+R	$\mu'(k_2-k_{tt})-\lambda = 0$

**Çizelge 2.15.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin ve <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin nokta grupları, C-O gerilme titreşimlerinin simetri türleri, infrared ve raman aktiflikleri ve CO-ayırımı seküler denklemleri

Molekül	Nokta grubu	Simetri türü	IR ve R aktifliği	Seküler denklemleri
 <p>trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2h</sub>	2A <sub>g</sub>	R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
A <sub>u</sub>		IR	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$	
B <sub>u</sub>		IR	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$	
 <p>trans-b-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2</sub>	3A	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0$
B		IR+R	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$	
 <p>trans-t-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(<sup>13</sup>CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>s</sub>	3A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu k_2 - \lambda & \mu k_{tt} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \mu k_{tt} & \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
A''		IR+R	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$	
 <p>trans-bb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2h</sub>	2A <sub>g</sub>	R	$\begin{pmatrix} \mu(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
A <sub>u</sub>		IR	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$	
B <sub>u</sub>		IR	$\mu(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$	

Çizelge 2.15.'in devamı

Molekül	Nokta grubu	Simetri türü	IR ve R aktifliği	Seküler denklemleri
 <p>trans-tt-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2h</sub>	2A <sub>g</sub>	R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu k_{tb} \\ 2\mu'k_{tb} & \mu(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		A <sub>u</sub>	IR	$\mu(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
		B <sub>u</sub>	IR	$\mu'(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$
 <p>trans-tb-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>i</sub>	4A		$\begin{pmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \mu k_{tt} & \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu'k_{tt} & \mu k_2 - \lambda & \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} \\ \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu'k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \mu'k_{tb} & \mu k_{tb} & \mu'k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0$
 <p>trans-tbb-Fe<sub>2</sub>(CO)(<sup>13</sup>CO)<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>s</sub>	A'	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu'k_2 - \lambda & \mu k_{tt} & \sqrt{2}\mu'k_{tb} \\ \mu'k_{tt} & \mu k_2 - \lambda & \sqrt{2}\mu'k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu'k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} & \mu'(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		A''	IR+R	$\mu'(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
 <p>trans-ttb-Fe<sub>2</sub>(CO)(<sup>13</sup>CO)<sub>3</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2</sub>	A	IR+R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2 + k_{tt}) - \lambda & \sqrt{2}\mu'k_{tb} & \sqrt{2}\mu k_{tb} \\ \sqrt{2}\mu'k_{tb} & \mu'k_1 - \lambda & \mu k_{bb} \\ \sqrt{2}\mu'k_{tb} & \mu'k_{bb} & \mu k_1 - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		B	IR+R	$\mu'(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$
 <p>trans-ttbb-Fe<sub>2</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></p>	C <sub>2h</sub>	2A <sub>g</sub>	R	$\begin{pmatrix} \mu'(k_2 + k_{tt}) - \lambda & 2\mu'k_{tb} \\ 2\mu'k_{tb} & \mu'(k_1 + k_{bb}) - \lambda \end{pmatrix} = 0$
		A <sub>u</sub>	IR	$\mu'(k_1 - k_{bb}) - \lambda = 0$
		B <sub>u</sub>	IR	$\mu'(k_2 - k_{tt}) - \lambda = 0$



## 2.2. Kuvvet Sabiti Bağıntılarının Türetilmesi

$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  kompleksinin CO-ayırımı kuvvet sabitlerini yalnız ana molekülün gözlenen frekansları cinsinden veren bağıntılara mevcuttur. Bu aşağıdaki yaklaşımlarla ulaşılabilir.

### a) Analitik yaklaşım-I

$$k_2 - k_1 = \delta k_{tb} \quad (2.98)$$

$$k_{bb} = \delta_1 k_{tb} \quad (2.99)$$

$$k_{tt} = \delta_2 k_{tb} \quad (2.100)$$

Bu bağıntılar, seküler denklemlerinde yerlerine konulduğunda aşağıdaki bağıntılar elde edilir.

$$\lambda_1 = \mu \left\{ k_1 + \left[ \frac{\delta + \delta_1 + \delta_2 + \sqrt{(\delta + \delta_2 - \delta_1)^2 + 16}}{2} \right] \right\} k_{tb} \quad (2.101)$$

$$\lambda_2 = \mu \left\{ k_1 + \left[ \frac{\delta + \delta_1 + \delta_2 - \sqrt{(\delta + \delta_2 - \delta_1)^2 + 16}}{2} \right] \right\} k_{tb} \quad (2.102)$$

$$\lambda_3 = \mu k_1 + (\delta - \delta_2) k_{tb} \quad (2.103)$$

$$\lambda_4 = \mu k_1 - \delta_1 k_{tb} \quad (2.104)$$

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  ve  $\lambda_4$ ; cis- izomer için  $A_1^{(1)}, A_1^{(2)}, B_1$  ve  $B_2$  modlarının, trans- izomer için  $A_g^{(1)}, A_g^{(2)}, A_u$  ve  $B_u$  modlarının  $\lambda$  değerleridir. Eşitlik 2.101 ve 102'den,

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \mu 2k_1 + (\delta + \delta_1 + \delta_2) k_{tb} \quad (2.105)$$

elde edilir. Eşitlik 2.101-104'den,

$$k_1 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \lambda_4)\delta_1 + 2\lambda_4\delta_2}{2\mu(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (2.106)$$

$$k_{tb} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)}{2\mu(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (2.107)$$

$$\delta = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3\lambda_4)\delta_2 - (\lambda_1 + \lambda_2 - 3\lambda_3 + \lambda_4)\delta_1}{(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)} \quad (2.108)$$

bulunur.

Bu son üç bağıntı,  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  biliniyorsa,  $k_1$ ,  $k_{tb}$  ve  $\delta$ 'nın gözlenen frekanslardan hesaplanabileceğini göstermektedir. Ya da,  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  bilindiği takdirde frekanslar, Eşitlik 2.101-104'den bulunabilir. Bu bilgiler doğrultusunda Eşitlik 2.106 ve 107'nin Eşitlik 2.101-104'te yerlerine konulmasıyla, hesaplanan ve gözlenen frekanslar arasında aşağıdaki bağıntılar elde edilir.

$$\lambda_1^c = (\delta_1 + \delta_2 + \Delta)/2 \quad (2.109)$$

$$\lambda_2^c = (\delta_1 + \delta_2 - \Delta)/2 \quad (2.110)$$

$$\lambda_3^c = \lambda_3 \quad (2.111)$$

$$\lambda_4^c = \lambda_4 \quad (2.112)$$

$$\Delta = \frac{\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)\delta_2 - (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)\delta_1^2 + 4(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)^2}}{(\delta_1 + \delta_2)} \quad (2.113)$$

Eşitlik 2.111 ve 112'de;  $\delta$ ,  $k_1$  ve  $k_{tb}$  ne olursa olsun,  $\lambda_3$  ve  $\lambda_4$ 'ün hesaplanan değerlerinin gözlenen değerlerine eşit olduğunu göstermektedir.

$$\lambda_1^c = \lambda_1 \text{ ve } \lambda_2^c = \lambda_2 \text{ için,}$$

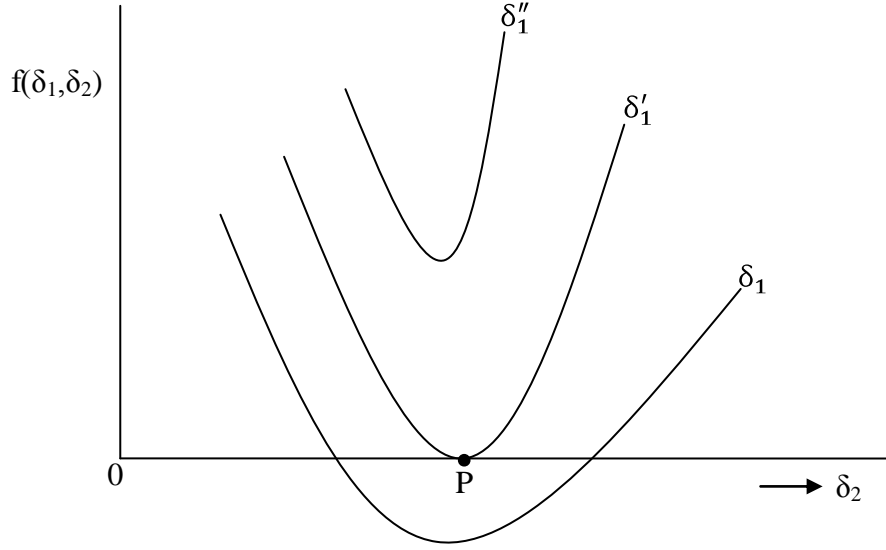
$$\Delta = \lambda_1 - \lambda_2 \quad (2.114)$$

olmalıdır. Bu değer, Eşitlik 2.113'te yerine konulduğunda,

$$\frac{\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)\delta_2 - (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3)\delta_1^2 + 4(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)^2}}{(\delta_1 + \delta_2)} - (\lambda_1 - \lambda_2) = 0 \quad (2.115)$$

elde edilir.

Eşitlik 2.115'in sol tarafı  $\delta_1$  ve  $\delta_2$ 'ye bağlı bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, belirli bir  $\delta_1$  için  $\delta_2$ 'ye karşı grafiğe alındığında, Şekil 2.9.'daki eğriler elde edilir.



**Şekil 2.9.** cis-ML<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub> tipi kompleksler için  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun belirli  $\delta_1$  değerleri için  $\delta_2$ 'ye karşı model grafiği

P noktasında bir  $\delta_2$  değerine bir  $\delta_1$  değeri karşılık gelmektedir. Bu noktada,

$$\frac{\partial f(\delta_1 + \delta_2)}{\partial \delta_2} = 0 \text{ ve } f(\delta_1, \delta_2) = 0 \quad (2.116-117)$$

olduğundan,

$$\delta_1 + \delta_2 = \frac{2(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)}{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad (2.118)$$

dir. Bunun Eşitlik 2.107'de yerine konulmasıyla,

$$k_{tb} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{4\mu(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)} \quad (2.119)$$

bulunur.  $k_{tb}$ 'nin seküler denklemlerinde yerine konulmasıyla aşağıdaki bağıntılar elde edilir.

$$k_1 = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.120)$$

$$k_2 = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.121)$$

$$k_{bb} = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.122)$$

$$k_{tt} = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.123)$$

$$\alpha = \frac{1}{4\mu} \quad (2.124)$$

$$\beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{(\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4)} \quad (2.125)$$

### b) Analitik yaklaşım-II

$$k_1 + k_{bb} = \delta_1 k_{tb}$$

$$k_2 + k_{tt} = \delta_2 k_{tb}$$

Bu eşitlikler, Çizelge 2.7.'deki denklemlerde yerine konulmasıyla,

$$\lambda_1 = \frac{\mu}{2} \left[ (\delta_1 + \delta_2) + \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 16} \right] k_{tb} \quad (2.126)$$

$$\lambda_2 = \frac{\mu}{2} \left[ (\delta_1 + \delta_2) - \sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 16} \right] k_{tb} \quad (2.127)$$

elde edilir. Bu bağıntılardan,

$$k_{tb} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\mu(\delta_1 + \delta_2)} \quad (2.128)$$

$$k_{tb} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\mu \sqrt{(\delta_1 + \delta_2)^2 + 16}} \quad (2.129)$$

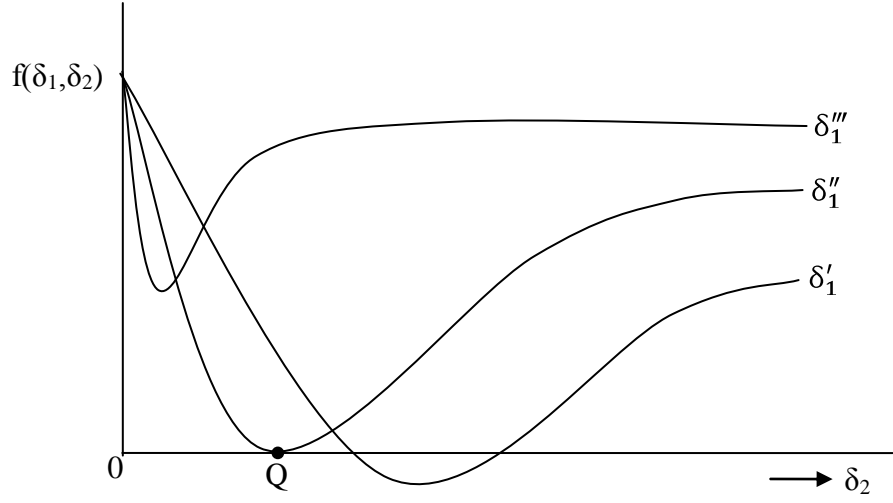
bulunur. Bu iki bağıntıdan,

$$\frac{\sqrt{(\delta_1 - \delta_2)^2 + 16}}{\delta_1 + \delta_2} - \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} = 0 \quad (2.130)$$

elde edilir. Eşitlik 2.130'un sol tarafı  $\delta_1$  ve  $\delta_2$ 'nin bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, belirli bir  $\delta_1$  için  $\delta_2$ 'ye karşı grafiğe alındığında, Şekil 2.10.'daki eğriler elde edilir. Q noktasında,

$$\frac{\partial f(\delta_1 + \delta_2)}{\partial \delta_2} = 0 \text{ ve } f(\delta_1, \delta_2) = 0 \quad (2.131-132)$$

olduğundan,



**Şekil 2.10.**  $ax\text{-ML}(\text{CO})_4$  tipi kompleksler için  $f(\delta_1, \delta_2)$  fonksiyonunun belirli  $\delta_1$  değerleri için  $\delta_2$ 'ye karşı model grafiği

$$\delta_1 = \frac{2\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (2.133)$$

$$\delta_2 = \frac{2[(\lambda_1 + \lambda_2)^2 + (\lambda_1 - \lambda_2)^2]}{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}} \quad (2.134)$$

bulunur.  $\delta_1$  ve  $\delta_2$  değerleri Eşitlik 2.128'de yerine konulursa,

$$k_{tb} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - (\lambda_1 - \lambda_2)^2}}{4\mu(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (2.135)$$

elde edilir. Eşitlik 2.126,127,133,134,135 bağıntılarından aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$k_1 = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.136)$$

$$k_2 = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 + 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.137)$$

$$k_{bb} = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_4 - \beta) \quad (2.138)$$

$$k_{tt} = \alpha (\lambda_1 + \lambda_2 - 2\lambda_3 + \beta) \quad (2.139)$$

$$\alpha = \frac{1}{4\mu}, \quad \beta = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (2.140-41)$$

**c)  $k_{tb} = 0$  yaklaşımı**

Çizelge 2.7.'deki denklemlerde  $k_{tb} = 0$  alındığında,

$$k_1 = \alpha (\lambda_2 + \lambda_4) \quad (2.142)$$

$$k_2 = \alpha (\lambda_1 + \lambda_3) \quad (2.143)$$

$$k_{bb} = \alpha (\lambda_2 - \lambda_4) \quad (2.144)$$

$$k_{tt} = \alpha (\lambda_1 - \lambda_3) \quad (2.145)$$

$$\alpha = \frac{1}{2\mu} \quad (2.146)$$

elde edilir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 3.1-3.'te görüldüğü üzere, cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için analitik-I ve k<sub>tb</sub> = 0 yaklaşımlarında (1), (3) ve (4) etiketlemeleri için, analitik-II yaklaşımında ise (3) ve (4) etiketlemeleri için reel değerler elde edilmiştir. trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için de aynı etiketlemelerde kuvvet sabitlerinin değerleri reeldir. Burada, sanal değerler kabul edilmemekle beraber negatif reel değerler de kabul edilmemiştir. Bunun nedeni, kuvvet sabitleri değerlerinin pozitif reel değerler olmasıdır.

Kuvvet sabitleri için reel değerler veren etiketlemeler kullanılarak cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ve trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> komplekslerinin <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları hesaplanmış ve sonuçlar, gözlenen değerlerle birlikte Çizelge 3.7-12.'de verilmiştir. En uygun kuvvet sabitleri seti, gözlenen frekans değerleri ile en uyumlu sonuçlar veren set olarak kabul edilmektedir. Ele alınan her bir etiketleme için,

$$\Delta S = \sigma^2/n \quad (3.1)$$

bağıntısı ile hesaplanan standart sapma değerleri Çizelge 3.13-14.'te verilmiştir. Burada σ, gözlenen değer ile hesaplanan değer arasındaki fark; n ise gözlenen frekans sayısıdır.

En uygun bir simetrik etiketlemeyi bulmada, standart sapmanın en az olduğu etiketlemeler tercih edilir. Çizelge 3.13-14.'e bakıldığında en uygun etiketlemenin (1) numaralı etiketleme olacağı görülür. Ayrıca buradan kuvvet sabitlerini hesaplama da en uyumlu yaklaşımın da hangi yaklaşım olacağı bulunmaktadır.

Ayrıca Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksi için bulunan uygun etiketleme ve yaklaşımdan yararlanarak; Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksine benzer başka bir kompleks olan Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen frekanslarından kuvvet sabitleri, bu kuvvet sabitlerinden de yararlanarak Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin olası C-izotopomerlerinin C-O bağ gerilme frekansları öngörülebilmektedir (Çizelge 3.16).

**Çizelge 3.1.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-I ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>1</sub> )	λ <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	2004	1818	1960	1792	13.31	15.72	0.34	0.20	0.44
2	2004	1818	1792	1960	16.56	12.47	1.04	-0.50	-1.21i
3	2004	1960	1818	1792	14.40	14.63	1.43	1.28	0.18
4	2004	1960	1792	1818	14.59	14.45	1.24	1.47	0.17
5	2004	1792	1818	1960	16.49	12.54	0.97	-0.81	-1.18i
6	2004	1792	1960	1818	12.91	16.12	-0.44	0.60	+0.68i

**Çizelge 3.2.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-II ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>1</sub> )	λ <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	2004	1818	1960	1792	13.81	15.22	0.84	-0.30	0.72
2	2004	1818	1792	1960	15.08	13.95	-0.44	0.98	0.72
3	2004	1960	1818	1792	14.42	14.62	1.44	1.26	0.18
4	2004	1960	1792	1818	14.61	14.42	1.26	1.45	0.18
5	2004	1792	1818	1960	14.97	14.06	-0.55	0.71	0.81
6	2004	1792	1960	1818	13.88	15.15	0.53	-0.37	0.81

**Çizelge 3.3.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>1</sub> )	λ <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	2004	1818	1960	1792	13.16	15.87	0.19	0.35	0
2	2004	1818	1792	1960	14.44	14.60	-1.08	1.62	0
3	2004	1960	1818	1792	14.24	14.79	1.27	1.44	0
4	2004	1960	1792	1818	14.44	14.60	1.08	1.62	0
5	2004	1792	1818	1960	14.24	14.79	-1.27	1.44	0
6	2004	1792	1960	1818	13.16	15.87	-0.19	0.35	0



**Çizelge 3.4.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşım-I ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>g</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>g</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>u</sub> )	λ <sub>4</sub> (A <sub>u</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	1979	1818	1960	1792	13.31	15.52	0.34	0.01	0.40
2	1979	1818	1792	1960	15.87	12.96	0.35	-0.01	-0.54i
3	1979	1960	1792	1818	14.50	14.33	1.15	1.35	0.08
4	1979	1960	1818	1792	14.32	14.52	1.34	1.16	0.08
5	1979	1792	1960	1818	12.90	15.93	-0.45	0.41	+0.66i
6	1979	1792	1818	1960	15.86	12.97	0.34	-0.38	-0.56i

**Çizelge 3.5.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için analitik yaklaşımı-II ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>g</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>g</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>u</sub> )	λ <sub>4</sub> (A <sub>u</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	1979	1818	1960	1792	13.73	15.10	0.76	-0.41	0.62
2	1979	1818	1792	1960	15.00	13.83	-0.52	0.86	0.62
3	1979	1960	1792	1818	14.51	14.32	1.16	1.35	0.08
4	1979	1960	1818	1792	14.32	14.51	1.35	1.16	0.08
5	1979	1792	1960	1818	13.80	15.03	0.45	-0.49	0.71
6	1979	1792	1818	1960	14.89	13.94	-0.63	0.59	0.71

**Çizelge 3.6.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin altı olası etiketleme için k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan kuvvet sabitleri

	Etiketleme, frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å)				
	λ <sub>1</sub> (A <sub>g</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>g</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>u</sub> )	λ <sub>4</sub> (A <sub>u</sub> )	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1	1979	1818	1960	1792	13.16	15.67	0.19	0.15	0
2	1979	1818	1792	1960	14.44	14.40	-1.08	1.42	0
3	1979	1960	1792	1818	14.44	14.40	1.08	1.42	0
4	1979	1960	1818	1792	14.24	14.59	1.27	1.24	0
5	1979	1792	1960	1818	13.16	15.67	-0.19	0.15	0
6	1979	1792	1818	1960	14.24	14.59	-1.27	1.24	0

**Çizelge 3.7.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-I ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (1)		Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
cis-b- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	2002.0	2004	1997.1	2004	1997.4	2004
	A'	1809.5	1805	1947.2	—	1947.4	—
	A'	1762.0	1758	1769.6	1758	1794.9	—
	A''	1960.	1960	1818.	1818	1792.	1792
cis-t- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1992.2	1990	1995.	1990	1994.7	1990
	A'	1930.7	—	1949.6	1960	1949.5	1960
	A'	1815.2	1818	1795.0	—	1769.7	1758
	A''	1792.	1792	1792.	1792	1818.	1818
cis-bb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2000.1	2004	1992.8	2004	1993.0	2004
	A <sub>1</sub>	1780.9	—	1927.1	1916	1926.8	1916
	B <sub>1</sub>	1960.	1960	1818.	1818	1792.	1792
	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—
cis-tt- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1965.1	1959	1988.9	1990	1988.6	1990
	A <sub>1</sub>	1812.6	1818	1930.8	—	1931.1	—
	B <sub>1</sub>	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1792.	1792	1792.	1792	1818.	1818
cis-tb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	A	1990.3	1990	1984.	1990	1983.9	1990
	A	1930.1	—	1941.	—	1941.0	—
	A	1807.5	1805	1795.0	—	1794.9	—
	A	1761.7	1758	1769.6	1758	1769.7	1758
cis-tbb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1988.4	1990	1976.3	1990	1976.2	1990
	A	1929.5	1916	1924.2	1916	1923.9	1916
	A	1779.1	—	1795.0	—	1769.7	1758
	A''	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—
cis-ttb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1962.2	1959	1973.4	—	1973.5	—
	A	1805.7	1805	1926.6	—	1927.0	—
	A	1761.4	1758	1769.6	1758	1794.9	—
	A''	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
cis-ttbb Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1959.3	1959	1959.3	1959	1959.3	1959
	A <sub>1</sub>	1777.5	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>1</sub>	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—

**Çizelge 3.8.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-II ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
cis-b-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1996.2	2004	1996.3	2004
	A'	1948.0	—	1948.4	—
	A'	1769.7	1758	1795.	—
	A''	1818.	1818	1792.	1792
cis-t-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1995.9	1990	1995.8	1990
	A'	1948.7	1960	1948.4	1960
	A'	1795.	—	1769.7	1758
	A''	1792.	1792	1818.	1818
cis-bb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1991.3	2004	1991.3	2004
	A <sub>1</sub>	1928.6	1916	1928.6	1916
	B <sub>1</sub>	1818.	1818	1792.	1792
	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1777.5	—
cis-tt-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1990.6	1990	1990.6	1990
	A <sub>1</sub>	1929.2	—	1929.2	—
	B <sub>1</sub>	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1792.	1792	1818.	1818
cis-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>i</sub>	A	1983.9	1990	1983.9	1990
	A	1941.	—	1941.	—
	A	1795.	—	1795.	—
	A	1769.7	1758	1769.7	1758
cis-tbb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1975.3	—	1975.	—
	A'	1925.2	1916	1925.1	1916
	A'	1795.	—	1769.7	1758
	A''	1752.0	1753	1777.5	—
cis-ttb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1974.5	—	1974.8	—
	A'	1925.6	—	1925.7	—
	A'	1769.7	1758	1795.	—
	A''	1777.5	—	1752.0	1753
cis-ttbb-Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1959.3	1959	1959.3	1959
	A <sub>1</sub>	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>1</sub>	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1777.5	—

**Çizelge 3.9.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (1)		Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
cis-b- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	2004.	2004	2004.	2004	2004.	2004
	A'	1808.8	1805	1940.8	—	1941.2	—
	A'	1761.0	1758	1769.4	1758	1794.6	—
	A''	1960.	1960	1818.	1818	1792.	1792
cis-t- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1990.9	1990	1984.1	1990	1983.8	1990
	A'	1928.9	—	1960.	1960	1960.	1960
	A'	1818.	1818	1795.3	—	1769.9	1758
	A''	1792.	1792	1792.	1792	1818.	1818
cis-bb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	2004.	2004	2004.	2004	2004.	2004
	A <sub>1</sub>	1777.5	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>1</sub>	1960.	1960	1818.	1818	1792.	1792
cis-tt- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>1</sub>	1959.3	1959	1960.	1959	1960.	1960
	A <sub>1</sub>	1818.	1818	1959.3	1960	1959.3	1959
cis-tb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1792.	1792	1792.	1792	1818.	1818
	A	1990.9	1990	1940.8	—	1983.8	1990
cis-tb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	A	1928.9	—	1795.3	—	1941.2	—
	A	1808.8	1805	1769.4	1758	1769.9	1758
	A	1761.0	1758	1984.1	1990	1794.6	—
cis-tbb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1990.9	1990	1984.1	1990	1983.8	1990
	A'	1928.9	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	A'	1777.5	—	1795.3	—	1769.9	1758
	A''	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—
cis-ttb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1959.3	1959	1959.3	1959	1959.3	1959
	A'	1808.8	1805	1940.8	—	1941.2	—
	A'	1761.0	1758	1769.4	1758	1794.6	—
	A''	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
cis-ttbb Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	1959.3	1959	1916.3	1916	1959.3	1959
	A <sub>1</sub>	1777.5	—	1959.3	1959	1916.3	1916
	B <sub>1</sub>	1916.3	1916	1777.5	—	1752.0	1753
	B <sub>2</sub>	1752.0	1753	1752.0	1753	1777.5	—

**Çizelge 3.10.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-I ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (1)		Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
trans-b- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1976.9	1979	1973.8	1979	1973.8	1979
	A	1809.6	1805	1946.2	—	1945.9	—
	A	1762.1	1758	1794.8	—	1769.6	1758
	B	1960.	1960	1792.	1792	1818.	1818
trans-t- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1972.1	1970	1972.8	1960	1973.	1960
	A'	1926.5	1922	1946.7	1959	1947.	1960
	A'	1814.7	1818	1769.6	1758	1794.8	—
	A''	1792.	1792	1818.	1818	1792.	1792
trans-bb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1974.8	1979	1975.	1979	1971.9	1979
	A <sub>g</sub>	1781.3	—	1923.1	1916	1923.2	1916
	B <sub>u</sub>	1960.	1960	1792.	1792	1818.	1818
	A <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753
trans-tt- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>22</sub>	A <sub>g</sub>	1941.5	—	1970.8	1960	1970.9	1960
	A <sub>g</sub>	1811.8	1818	1924.2	1922	1924.2	1922
	B <sub>u</sub>	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1792.	1792	1818.	1818	1792.	1792
trans-tb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	A	1970.5	1970	1959.5	1959	1959.5	1959
	A	1925.3	1922	1941.0	—	1941.	—
	A	1807.3	1805	1794.8	—	1794.8	—
	A	1761.8	1758	1769.6	1758	1769.5	1758
trans-tbb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1779.3	—	1953.6	—	1922.1	1916
	A'	1924.1	1922	1922.	1916	1794.8	—
	A'	1968.9	1970	1769.6	1758	1954.	—
	A''	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753
trans-ttb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1938.2	—	1923.0	1922	1923.	1922
	A	1805.2	1805	1794.8	—	1769.5	1758
	A	1761.4	1758	1953.0	—	1952.7	—
	B	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
trans-ttbb- Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1934.9	—	1934.9	—	1934.9	—
	A <sub>g</sub>	1777.5	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>u</sub>	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753

**Çizelge 3.11.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve analitik yaklaşım-II ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
trans-b-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1973.4	1979	1973.4	1979
	A	1946.6	—	1946.2	—
	A	1794.8	—	1769.6	1758
	B	1792.	1792	1818.	1818
trans-t-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1973.2	1979	1973.3	1960
	A	1946.3	1959	1946.7	1959
	A	1769.6	1758	1794.8	—
	A''	1818.	1818	1792.	1792
trans-bb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1971.5	1979	1971.5	1975
	A <sub>g</sub>	1923.6	1916	1923.6	1916
	B <sub>u</sub>	1792.	1792	1818.	1818
	A <sub>u</sub>	1777.5	—	1752.0	1753
trans-tt-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1971.3	1960	1971.3	1960
	A <sub>g</sub>	1923.8	—	1923.8	—
	B <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1818.	1818	1792.	1792
trans-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>i</sub>	A	1959.5	1959	1959.5	1959
	A	1941.	—	1941.	—
	A	1794.8	—	1794.8	—
	A	1769.6	1758	1769.6	1758
trans-tbb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1953.2	1959	1953.6	—
	A	1922.4	1916	1922.5	1916
	A	1769.6	1758	1794.8	—
	A''	1777.5	—	1752.0	1753
trans-ttb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1953.5	—	1922.6	1922
	A	1922.6	1922	1769.6	1758
	A	1794.8	—	1953.1	—
	B	1752.0	1753	1777.5	—
trans-ttbb-Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1934.9	—	1916.3	1916
	A <sub>g</sub>	1916.3	1916	1934.9	—
	B <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1777.5	—	1752.0	1753

**Çizelge 3.12.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin gözlenen ve k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Etiket (1)		Etiket (3)		Etiket (4)	
		Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen	Hesaplan	Gözlenen
trans-b- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1979.	1979	1979.	1979	1979.	1979
	A	1808.8	1805	1941.2	—	1940.8	—
	A	1761.0	1758	1794.6	—	1769.4	1758
	B	1960.	1960	1792.	1792	1818.	1818
trans-t- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1971.4	1970	1959.3	1959	1959.7	1959
	A'	1923.7	1922	1769.8	1758	1795.	—
	A'	1818.	1818	1960.	1960	1960.	1960
	A''	1792.	1792	1818.	1818	1792.	1792
trans-bb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1979.	1979	1979.	1979	1979.	1979
	A <sub>g</sub>	1777.5	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>u</sub>	1960.	1960	1792.	1792	1818.	1818
	A <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753
trans-tt- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1934.9	—	1960.	1960	1960.	1960
	A <sub>g</sub>	1818.	1818	1934.9	—	1934.9	—
	B <sub>u</sub>	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1792.	1792	1818.	1818	1792.	1792
trans-tb- Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	A	1971.4	1970	1959.3	1959	1959.7	1959
	A	1923.7	1922	1941.2	—	1940.8	—
	A	1808.8	1805	1794.6	—	1795.	—
	A	1761.0	1758	1769.7	1758	1769.4	1758
trans-tbb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A'	1971.4	1970	1959.3	1959	1959.7	1959
	A'	1923.7	1922	1916.3	1916	1916.3	1916
	A'	1777.5	—	1769.7	1758	1795.	—
	A''	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753
trans-ttb- Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1934.9	—	1941.2	—	1940.8	—
	A	1808.8	1805	1934.9	1922	1934.9	1922
	A	1761.0	1758	1794.7	—	1769.4	1758
	B	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
trans-ttbb- Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (Cp) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1934.9	—	1934.9	—	1934.9	—
	A <sub>g</sub>	1777.5	—	1916.3	1916	1916.3	1916
	B <sub>u</sub>	1916.3	1916	1752.0	1753	1777.5	—
	A <sub>u</sub>	1752.0	1753	1777.5	—	1752.0	1753

**Çizelge 3.13.** cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>(Cp)<sub>2</sub>, (n=0,1,2,3,4) komplekslerinin analitik-I, analitik-II ve k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan standart sapmaları

Yöntem	Etiket (1)	Etiket (3)	Etiket (4)
Analitik-I	0.8	1.6	1.6
Analitik-II	—	1.3	1.7
k <sub>tb</sub> = 0	0.3	1.0	1.0

**Çizelge 3.14.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4-n</sub>(<sup>13</sup>CO)<sub>n</sub>(Cp)<sub>2</sub>, (n=0,1,2,3,4) komplekslerinin analitik-I, analitik-II ve k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan standart sapmaları

Yöntem	Etiket (1)	Etiket (3)	Etiket (4)
Analitik-I	0.5	1.5	1.4
Analitik-II	—	1.4	1.6
k <sub>tb</sub> = 0	0.4	1.0	1.0

Çizelge 3.13-14.'teki verilerden yararlanarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

**a.** Seküler denklemlerin çözümü için en uygun yaklaşım k<sub>tb</sub> = 0 yaklaşımıdır.

**b.** En uygun etiketleme (1) nolu etiketlemedir. Yani, cis-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> için frekans sıralaması

$$\lambda_1(A_1^1) > \lambda_3(B_1) > \lambda_2(A_1^2) > \lambda_4(B_2)$$

trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> için frekans sıralaması

$$\lambda_1(A_g^1) > \lambda_2(B_u) > \lambda_3(A_g^2) > \lambda_4(A_u)$$

şeklindedir.

**c.** Seküler denklemlerin çözümü için analitik-I yaklaşımı da kullanılabilir. Bu yaklaşım trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> için daha iyi sonuçlar vermektedir.

trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin etiketleme (1) için analitik-I ve k<sub>tb</sub> = 0 yaklaşımı ile hesaplanan kuvvet sabitleri Çizelge 3.15.'te sunulmuştur.



**Çizelge 3.15.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin hesaplanan kuvvet sabitleri

Frekans (cm <sup>-1</sup> )				Kuvvet sabitleri (mdyn/Å <sup>2</sup> )					
λ <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> <sup>1</sup> )	λ <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	λ <sub>3</sub> (B <sub>1</sub> )	λ <sub>4</sub> (B <sub>2</sub> )	Yöntem	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>bb</sub>	k <sub>tt</sub>	k <sub>tb</sub>
1948	1788	1929	1761	Analitik-I	12.87	15.03	0.34	0.00	0.39
				k <sub>tb</sub> = 0	12.72	15.18	0.19	0.15	0.00

trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kompleksinin etiketleme (1) için analitik-I ve k<sub>tb</sub>=0 yaklaşımı ile hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları Çizelge 3.16.'dadır.

**Çizelge 3.16.** trans-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>'nin hesaplanan <sup>13</sup>C-izotopomerlerinin frekansları

İzotopomer ve nokta grubu	Simetri türü	Analitik-I	k <sub>tb</sub> = 0
trans-b-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1945.8	1948.
	A	1779.4	1778.6
	A	1731.9	1730.9
	B	1929.	1929.
trans-t-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ( <sup>13</sup> CO)(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1941.2	1940.4
	A	1896.2	1893.3
	A	1784.7	1788.
	A	1761.	1761.
trans-bb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1943.7	1948.
	A <sub>g</sub>	1752.0	1748.1
	B <sub>u</sub>	1929.	1929.
	A <sub>u</sub>	1721.7	1721.7
trans-tt-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1911.3	1904.6
	A <sub>g</sub>	1781.7	1788.
	B <sub>u</sub>	1886.	1886.
	A <sub>u</sub>	1761.	1761.
trans-tb-Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>i</sub>	A	1939.5	1940.4
	A	1895.0	1893.3
	A	1777.1	1778.6
	A	1731.6	1730.9
trans-tbb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>s</sub>	A	1937.9	1940.4
	A	1893.8	1893.3
	A	1750.0	1748.1
	A	1721.7	1721.7
trans-ttb-Fe <sub>2</sub> (CO)( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	A	1907.9	1904.6
	A	1775.	1778.6
	A	1731.3	1730.9
	B	1886.	1886.
trans-ttbb-Fe <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> CO) <sub>4</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2h</sub>	A <sub>g</sub>	1904.6	1904.6
	A <sub>g</sub>	1748.1	1748.1
	B <sub>u</sub>	1886.	1886.
	A <sub>u</sub>	1721.7	1721.7

#### 4. KAYNAKLAR

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.

Dixon, A.J., George, M.W., Hughes, C., Poliakoff, M., Turner, J.J., 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1719-1729.

Fukuzumi, S., Ohkubo, K., Fujitsuka, M., Ito, O., Teichmann, M.C., Maisonhaute, E., Amatore C., 2001, Photochemical Generation of Cyclopentadienyliron Dicarboxyl Anion by a Nicotinamide Adenine Dinucleotide Dimer Analogue, *Inorg. Chem.* 40, 6, 1213-1219.

Girolami, G., Rauchfuss, T., Angelici, R., 1999, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Sausalito: University Science Books, 171-180.

Harris, D.C., Bertolucci, M.D., 1978, *Symmetry and Spectroscopy*, New York.

Hinnavi, M.A., El-Khateeb, M.Y., Jibril, İ., Abu-Orabi, S.T., 1989, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metalorganic Chemistry*, 19, 809-826.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclopentadienyliron\\_dicarbonyl\\_dimer](http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclopentadienyliron_dicarbonyl_dimer).

Huhey, J.E., 1978, *Inorganic Chemistry*, Sec. Ed. New York.

Huggins, D.K., Flitcroft, N., Kaesz, H.D., 1956, *Inorg. Chem.*, 4, 166.

Kaya, C., 1994, *Spectrochimica Acta*, 50A, 6, 1101.

Kaya, C., 1996, *Spectrochimica Acta*, 52A, 615.

McArdle, P., O'Neill, L., Cunningham, D., 1997, *Organometallics*, 16, 1335-1338.

Nakamoto, K., 1978, *Thrd. Ed., Infrared and Raman Spectra*, USA

Nakamoto, K., 1997, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley, New York.

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.

Pearson, A. J., 1994, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, San Diego: Academic Press, 22-35.

Purcel, K.F., Kotz, J.C., 1977, *Inorganic Chemistry*, Hong Kong.

Timney, J.A., 1979, *Inorg. Chem.*, 18, 9, 1502.

Zengin, N., 1999, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üni., Sivas

Zhang, S., Brown, T.L., 1993, J. Am. Chem. Soc., 115, 1779-1789.

Vitale, M., Lee, K.K., Hemann, C.F., Hille, R., Gustafson, T.L., Bursten, B.E., 1995, J. Am. Chem. Soc., 117, 2286-2296.

Wilkinson, G., 1982, Comprehensive Organometallic Chemistry, Volume 4, 513-613.

Wilson, E.B., 1939, J. Chem. Phys., 7, 1047.

Wilson, E.B., 1941, J. Chem. Phys., 9, 76.

## 5. ÖZGEÇMİŞ

12 Eylül 1982’de Sivas’ın Merkez’e bağlı Tahtıkement köyünde doğdu. İlkokulu, ortaokulu ve liseyi Sivas Merkez’de tamamladı. 2004 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.

Ayhan ÜNGÖRDÜ