

**NORMAL KOORDİNAT ANALİZİYLE
PİRİDİN ve BAZI TÜREVLERİNİN
TİTREŞİM FREKANSLARININ
SAPTANMASI**

Sibel DİNÇER
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sibel Dinçer'in " Normal Koordinat Analiziyle Piridin ve Bazı Türevlerinin Titreşim Frekanslarının Saptanması" başlıklı Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 11.08.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	:Prof. Dr. MUSTAFA ŞENYEL
Üye	:Yard. Doç. Dr. M. TÜRKAY AYDIN AYTEKİN
Üye	:Yard. Doç. Dr. GÜNEŞ S. KÜRKÇÜOĞLU

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NORMAL KOORDİNAT ANALİZİYLE PİRİDİN ve BAZI TÜREVLERİNİN TİTREŞİM FREKANSLARININ SAPTANMASI

Sibel DİNÇER

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2006, 72 sayfa

Bu tezde piridin, 2-kloropiridin (2-clpy) ve 3-kloropiridin (3-clpy) moleküllerinin normal koordinat analizine dayanan titreşim frekansları hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için optimize edilmiş parametreler kullanılmıştır. Piridin, 2-kloropiridin ve 3-kloropiridin molekülleri için parametre optimizasyonu GAUSSIAN bilgisayar programı kullanılarak yarı deneysel (MNDO, AM1, PM3), DFT (HF) ve ab-initio (B3LYP) kimyasal hesaplama yöntemleriyle yapılmıştır. Bu moleküllerin deneysel verilerden elde edilen titreşim frekansları hem simetri ve grup teoriyle hesaplanan titreşim modlarıyla hem de hesaplamalar sonucunda elde edilen titreşim frekanslarıyla karşılaştırılmıştır. Her bir kimyasal hesaplama yönteminden elde edilen frekanslardan deneysel verilere en yakın frekanslar belirlenip bir tablo halinde sunulmuştur. Bu tablodan da deneysel verilerle en çok paralellik gösteren hesaplama yöntemi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Normal Koordinat Analizi, Piridin, Titreşim Frekansı, Kimyasal Hesaplamalar, Simetri ve Grup Teori.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DETERMINE OF PYRIDINE, 2-CHOLOROPYRIDINE AND 3-CHOLOROPYRIDINE ON THE BASIS OF NORMAL COORDINATE ANALYSIS

Sibel DİNÇER

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program**

**Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
2006, 72 pages**

In this thesis, the vibrational frequencies of pyridine, 2- chloropyridine (2-clpy) and 3-choloropyridine (3-clpy) were calculated on the basis of normal coordinate analysis. Optimized parameters were used for this calculations. The parameter optimization of pyridine, 2- chloropyridine and 3-choloropyridine was performed by chemical calculation methods that include semi-empirical (MNDO, AM1, PM3), DFT (HF) and ab-initio (B3LYP) by using GAUSSIAN program. Experimental vibrational frequencies were compared both vibrational modes that were calculated by using symmetry and group theory and chemical calculation datas. Obtained vibrational frequencies from each calculation methods were presented as a table. By the using the table, vibrational frequencies wich most near experimental frequencies were obtained.

Keywords: Normal Coordinate Analysis, Pyridine, Vibrational Frequence, Chemical Calculations, Symmetry and Group Theory.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlarken bana gösterdikleri manevi destekten dolayı aileme, notlar hazırlanırken bazı bölümlerin yazımına katkıda bulunan ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Matematik Öğretmeni Kadir ALTINTAŞ'a, bilgisayar hesaplamalarını bilgisayarında yaparak vakit ayıran ve çalışmalarımda beni yönlendiren değerli insan Araştırma Görevlisi Cemal PARLAK'a çok teşekkür ediyorum.

En önemlisi de Fen Bilimleri Enstitüsüne ilk adım attığım gün tesadüfen de olsa ilk tanıştığım ve sonra danışmanım olan, çalışmalarım boyunca tüm iyi niyetini kullanarak bana destek veren Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e çok teşekkür ediyorum.

Sibel DİNÇER

Ağustos, 2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜL SİMETRİSİ	2
2.1 Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri.. ..	2
2.1.1 Özdeşlik	3
2.2.1. Temel simetri eksenini	3
2.1.3. Simetri düzlemi	4
2.1.4. Simetri merkezi.....	4
2.1.5. Yedek simetri eksenini.....	5
2.2. Simetri Sınıflandırılması.....	6
2.3. Karakter Tabloları.....	6
2.4. Simetri İşlemleri ve Moleküler Titreşimler.....	7
3. SPEKTROSKOPİ	8
3.1. Spektroskopik Analizin Genel Prensipleri.....	8
3.2. İnfrared Spektroskopisi.....	8
3.2.1. Titreşim modları ve simetrisi.....	11
3.2.2. Moleküler titreşim.....	14
3.2.2.1. Gerilme titreşimi.....	15
3.2.2.2. Bükülme titreşimi	16
3.2.3. Grup frekansları.....	16

3.3. Raman Etkisi ve Normal Raman Saçılması.....	17
3.3.1. Işığın saçılması.....	18
3.3.2. Raman seçme kuralları.....	19
4. KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	21
4.1. Giriş.....	21
4.2. Hesaplamalı Kimya.....	21
4.3. Hesaplama Yöntemleri.....	23
4.3.1. Moleküler mekanik yöntemleri.....	23
4.3.2. Elektronik yapı yöntemleri.....	23
4.3.2.1. Ab-initio yöntemleri.....	23
4.3.2.2. Yarı deneysel yöntemler (AM1, PM3, MNDO).....	24
5. PİRİDİN, 2-KLOROPİRİDİN VE 3-KLOROPİRİDİN.....	26
5.1. Piridin	26
5.1.1. Piridin nedir?.....	26
5.1.2. Çevreye girdiği zaman piridine ne olur?.....	26
5.1.3. Piridine ne şekilde maruz kalınabilir?.....	26
5.1.4. Piridin insan sağlığını nasıl etkiler?.....	27
5.1.5. Piridin kansere sebep olma olasılığı nedir?.....	27
5.1.6. Piridine maruz kalınıp kalınmadığını gösteren medikal bir test var mıdır?.....	27
5.2. Piridin Kimyasal Yapısı.....	28
5.3. Piridin Moleküler Simetrisi.....	28
5.3.1. Piridin moleküler titreşimleri.....	30
5.3.1.1. Normal koordinat analizi.....	30
5.3.2. Piridin C-H gerilme titreşimleri.....	33
5.3.3. Düzlem içi titreşim modu.....	35
5.3.4. Düzlem dışı titreşim modu.....	36
5.4. 2-Kloropiridin (2-Clpy) ve 3-Kloropiridin (3-clpy)'nin Yapısı.....	37
5.5. 2-Clpy ve 3-Clpy'nin Moleküler Titreşimleri.....	37
5.5.1. Normal koordinat analizi.....	38
5.5.2. 2-Clpy'nin C-H gerilme titreşimleri.....	39
5.5.3. 2-Clpy'nin düzlem içi ve düzlem dışı titreşim modu.....	40

6- SONUÇLAR.....	41
6.1. Giriş.....	41
6.2 Piridin, 2-clpy ve 3-clpy Moleküllerinin Hesaplama Sonuçları.....	41
6.2.1. Piridin.....	41
6.2.2. 2-Clpy ve 3-Clpy.....	42
KAYNAKLAR.....	48
Ek-1 Nokta Gruplara Örnekler.....	51
Ek-2 Nokta Grupları Karakter Tabloları.....	55
Ek-3 Bazı band türlerinin gerilme frekansının hesaplanması.....	66
Ek-4 Piridin için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları.....	67
Ek-5 2-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları.....	69
Ek-6 3-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim Frekansları.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1	BF ₃ molekülünde B atomundan geçen C ₃ simetri eksenini.....	4
2.2	H ₂ O için yatay (σ_h) ve dikey (σ_v) simetri düzlemleri.....	4
2.3	Örtüşmeyen konformasyondaki etanın (C ₂ H ₆) simetri merkezi.....	5
2.4	Örtüşmeyen konformasyondaki etanın S ₆ simetri operasyonu.....	5
2.5	Aynı nokta gruba sahip iki farklı madde (a) su (b) piridin.....	6
3.1	Elektromanyetik spektruma ait belli bir bölge (titreşim infrared ile diğer ışınlar arasındaki ilişkiyi gösteriyor.).....	9
3.2	Bir harmonik osilatörün hareketleri,AB.....	11
3.3	İki atomlu bir molekül için model ve gerçek potansiyel enerji eğrisi ve titreşme düzeyleri	14
3.4	(a) lineer olmayan su molekülü (b) lineer karbondioksit molekülü.....	15
3.5	(a) Bir su molekülü için simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri (b) CO ₂ molekülü için simetrik ve asimetric gerilme titreşimleri	15
3.6	Bir CH ₂ grubu için bükülme titreşim modları.....	16
3.7	Raman Saçılması İçin Enerji Seviyeleri (a) Stokes Raman Saçılması (b) Anti-stokes Raman Saçılması	18
4.1	Hesaplamalı kimyada hesaplama yöntemleri	22
5.1	Piridin moleküler yapısı	28
5.2	(a) Piridin C ₂ simetri eksenini (b)C ₂ simetri simetri operasyonundan sonra molekülün durumu.....	29
5.3	Piridin yatay simetri düzlemi σ_h	29
5.4	Piridin dikey simetri düzlemi	29
5.5	Piridin atomlarının x,y,z koordinatlarında vektör olarak gösterimi.....	31
5.6	(a) Piridin halkalı yapısı (b) piridin C-H gruplarının vektörlerle temsili.....	33
5.7	xy düzlemindeki pridin 2 ve 7 nolu atomlarına ait düzlem içi y vektörleri.....	35
5.8	xy düzlemindeki pridin için düzleme dik z eksenini.....	36
5.9	(a) 2-clpy'nin (b) 3-clpy'nin molekül yapısı.....	37
5.10	2-Clpy'nin σ_h simetri düzlemi.....	37
5.11	2- Clpy' nin halkalı yapısı (b) 2-Clpy'ne ait C-H gruplarının vektörlerle temsili.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1 Simetri elemanları ve simetri operasyonları.....	2
2.2 C_{2v} nokta grubu karakter tablosu.....	7
3.1 Elektromanyetik spektrumun her bir bölgesindeki enerji geçiş türleri.....	10
3.2 Dalgaboyu ve dalga sayısına göre infrared bölgeler.....	10
3.3 Grup frekansları.....	16
4.1 Hesaplama yöntemlerinin karşılaştırmalı özellikleri.....	25
6.1 Piridinin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması.....	43
6.2 2-clpy'nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması.....	44
6.2 3-clpy'nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması.....	46

1. GİRİŞ

Simetri ve grup teori gaz ya da sıvı fazdaki küçük moleküllerin yaklaşık analizini bulmada oldukça büyük kullanım kolaylığı sağlar. Böyle durumlarda gözlemlenen spektroskopik frekanslar moleküldeki tüm atomları kapsayan belirli titreşimsel hareketlere uygulanabilir. Bununla beraber simetri moleküldeki titreşimlerin çeşidini ve sayısını teorik olarak hesaplamak için kullanılır.

Ayrıca molekülün yapısı, enerjisi ve etkileşme enerjisi, yükleri, dipolleri ve çok kutuplu momentleri, titreşim frekansları, reaktifliği ya da diğer spektroskopik nicelikleri gibi moleküler özellikler teorik kimyanın sonuçlarını etkili bilgisayar programlarıyla birleştiren kimyasal hesaplamalarla belirlenebilir.

Bu çalışmada öncelikle moleküler simetri ve grup teorisinin ne olduğu açıklanmış, IR ve Raman spektrumlarının molekülün yapısına ve simetrisine nasıl bağlı olduğu, moleküler hareketlerin simetriyi nasıl etkilediği detaylı olarak anlatılmıştır.

Piridin, 2-clpy ve 3-clpy moleküllerinin simetri ve grup teori yardımıyla moleküler titreşim sayıları, C-H gerilme titreşim sayıları ve düzlem içi ve dışı titreşim modlarının sayıları hesaplanmıştır.

Gaussian bilgisayar programında yine bu üç maddenin yarı-deneysel, DFT ve ab-initio hesaplamaları yapılmış, parametre optimizasyonu sağlanmış olan maddelerin titreşim frekans değerleri, IR şiddeti ve Raman aktiviteleri tablolar halinde sunulmuştur.

Daha sonra deneysel elde edilmiş verilerle hem simetri ve grup teoriden hem de bilgisayar hesaplamalarından elde edilen sonuçlar karşılaştırılıp deneysel verilere en yakın değerlere sahip olan hesaplama yöntemi belirlenmiştir.

2. MOLEKÜL SİMETRİSİ

Simetri, modern kimyada ya da fen bilimlerinde bir molekülün içinde bulunan atomların birbirine göre bağıl yönelimlerini inceleyen bir daldır. Atomların denge uzaklıkları ve açılarındaki değişimlerle tanımlanan titreşim ve dönmelerin sayıları ile çeşitleri; yalnız başına simetrinin incelenmesiyle tahmin edilebilmektedir. Çoğu durumlarda simetri, ortaya çıkan problemleri çözmeye temel oluşturan özellikleri basite indirgeyerek yardımcı olur [1].

Simetri, moleküllerin yapısını belirlemede önemli bir rol oynar. Kristal yapılar, infrared ve ultraviyole spektrumu, dipol momentler, optik aktiviteler gibi özelliklerin çoğu moleküler simetriye bağlı olan özelliklerdir [2].

2.1 Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri:

Bazı objeler diğerlerinden daha simetriktir. Mesela bir küre bir küp ile karşılaştırıldığında daha simetriktir. Çünkü küre herhangi bir açıda döndürüldükten sonra öncesiyle aynı görünür [3].

Simetri elemanı; bir molekül türünün bir nokta, bir çizgi ya da bir düzlem gibi temel alınabilecek bir referans özelliğidir ki simetri işlemi bu özellik temel alınarak uygulanır [1]. Beş değişik türde simetri elemanı vardır ve her birisi özel bir simetri işlemine karşılık gelir (Çizelge 2.1) [1].

Çizelge 2.1 Simetri elemanları ve simetri işlemleri [1]

Simetri elemanı	Simgesi	Simetri işlemi
Özdeşlik	E (I)	Atomların hareketi yok
Temel eksen	C_n	Temel eksen etrafında dönme
Simetri düzlemi	σ	Aynaya göre yansıma işlemi
Simetri merkezi	i	Tüm atomların merkez doğrultusunda ve merkeze uzaklıklarının iki katı kadar kaydırılmaları
Yedek eksen	S_n	Gerçek eksen etrafında dönme ve bu eksene dik bir düzlemde yansıma (ya da tersi)

Simetri işlemi ; bir molekül türündeki atomların simetri elemanları yardımıyla hareket ettirilmeleri sonucunda molekülün başlangıç konfigürasyonuna eşdeğer bir konuma getirilmesi olayıdır

Simetri elemanı ve simetri işlemi kavramları birbirinden ayrılmayacak derecede iç içe girmişlerdir [1].

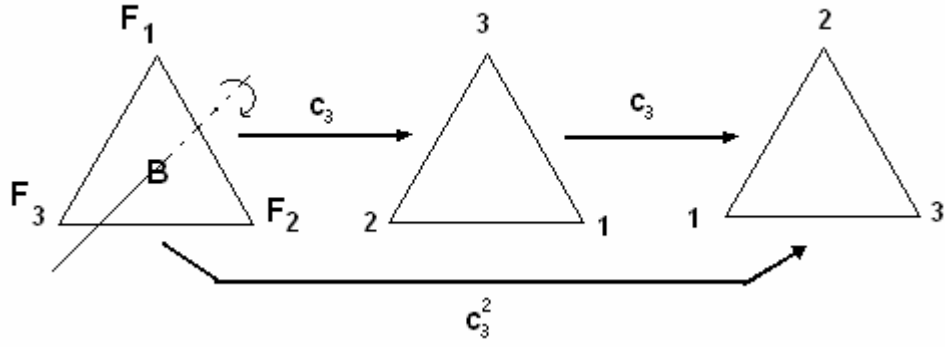
2.1.1. Özdeşlik (Identity):

Özdeşlik işlemi E (ya da I) aslında bir simetri işlemi sayılmaz. Çünkü bu işlemde atomların hareketi yoktur ve bu nedenle yalancı işlem olarak da adlandırılır. Bu elemanın yararı, grup teori yöntemiyle genel olarak, bilimsel ve spektroskopik temelli problemlerin çözümünde kendini gösterir. Tek bir E işlemi ya da son durumu özdeş bir konfigürasyonla sonuçlanan bir dizi işlemler de özdeşlik işlemleri olarak bilinir [1].

2.1.2. Temel (proper) simetri eksen:

Gerçek simetri eksen molekülde ortaya konan hayal ürünü bir eksendir [1]. Simetri eksen etrafında $2\pi/n$ radyanlık bir dönme molekülü orijinal haliyle ayırt edilemez bir duruma getirir. Dönme işlemi C_n ile gösterilir, saat yönünde veya tersi yönde yapılır. Burada n, dönmenin derecesini gösterir [4]. Mesela bir tam dönüşün üçte biri C_3 , yarısı C_2 vs. gibi adlandırılır [5].

B atomundan geçen eksen 3 çevrimlidir. Saat yönü ya da tersine 3 kez dönme ile molekül başlangıç konumuna kavuşur. Bir tek simetri elemanı bulunmasına karşılık 2 simetri işlemi sonucunda farklı eşdeğer konfigürasyonlar ortaya çıkmıştır (şekil 2.1)[1]. Mesela C_3 işlemi arka arkaya üç kez uygulanırsa özdeşlik işlemi elde edilir [4]: $C_3^3 = E$

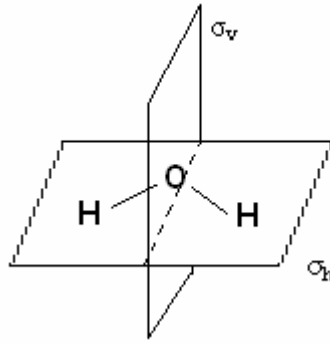


Şekil 2.1 BF₃ molekülünde B atomundan geçen C₃ simetri eksenini [1]

2.1.3. Simetri düzlemi:

σ sembolüyle gösterilir ve düzlemde yansıma olarak adlandırılır. Bu eleman sadece bir işlem olarak uygulanır. Çünkü bir düzlemde yansıma ve bunun tekrar edilmesi bütün noktaları başlangıç durumuna dönüştürür. Bu da özdeşlik işlemine denktir [5].

Şekil 2.2'ye göre σ_h molekül düzlemidir, σ_v ise molekül düzlemine dik bir düzlem olup bir H atomu diğerinin yansıması gibidir[5].



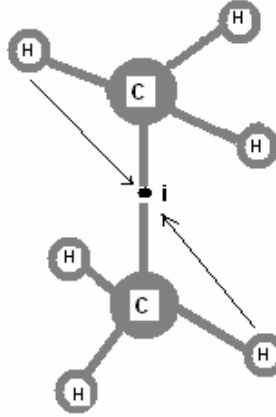
Şekil 2.2 H₂O için yatay (σ_h) ve dikey (σ_v) simetri düzlemleri [5]

2.1.4. Simetri merkezi:

Molekül içinde seçilen bir noktadır ve "i" ile gösterilir. Bu nokta doğrultusunda tüm atomlar hareket ederek bu noktaya göre (x,y,z) koordinatları (-x,-y,-z) değerlerine dönüşür. Moleküldeki bu nokta merkezedir ve işlem

sonunda eşdeğer yönelimli moleküller ortaya çıkar. $O=C=O$, $H-C=C-H$ simetri merkezine sahip moleküllerdir. Simetri düzlemi gibi simetri merkezi de atomların tek bir hareketini içerir. $i^n = E$ koşulu n çift ise sağlanır [1].

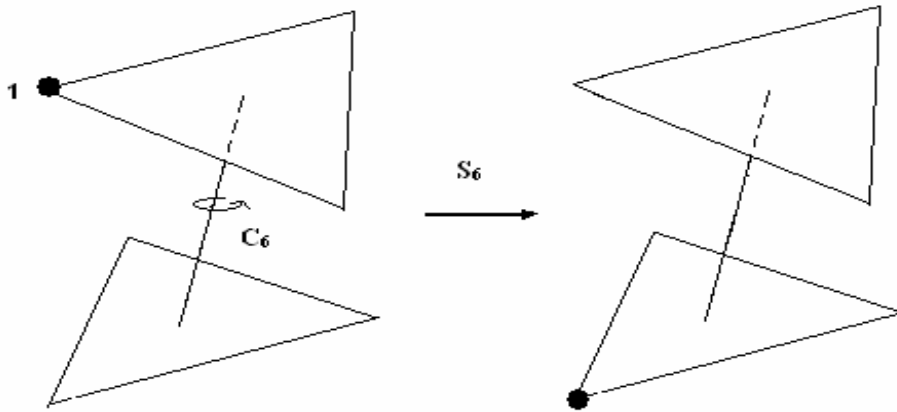
Simetri merkezi molekülün merkezinde bir yer olacağı gibi merkezdeki bir atom da olabilir (Şekil 2.3) [5]. Ayrıca dönme- yansıma ikili işlemi bir simetri merkezini ortaya çıkarmaya denktir ($i=C_2\sigma_h$) [6].



Şekil 2.3 Örtüşmeyen konformasyondaki etanın (C_2H_6) simetri merkezi [4]

2.1.5. Yedek simetri eksenini:

Bu işlem $1/n$ dönmeyi takip eden, dönme eksenine dik düzlemde yansımayı içerir. “S” ile gösterilir [5]. Genellikle $n=$ tek sayılar için $S_n^{2n} \equiv E$ koşulu, $n=$ çift sayılar için $S_n^n \equiv E$ koşulu vardır [1]. Şekil 2.4’te örtüşmeyen konformasyondaki etanın bir atomu işaretlenmiş ve işlem sonucunda işaretli atomun konumu gösterilmiştir.

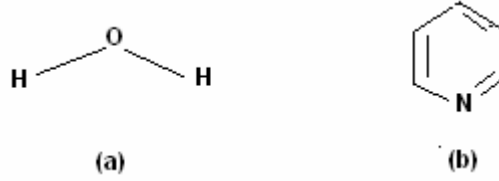


Şekil 2.4 Örtüşmeyen konformasyondaki etanın S_6 simetri işlemi

2.2. Simetri Sınıflandırılması (Nokta Grubu Kavramı)

Molekül türleri içerdikleri simetri elemanları ve işlemlerine göre sistematik olarak sınıflandırılabilir [1]. Nokta grup belirlenirken molekülün kimyasal kompozisyonu, hangi atomlardan meydana geldiği önemsizdir. Önemli olan hangi simetri işlemlerine sahip olduğudur. Aynı işlemlere sahip olan moleküller aynı nokta grubun bir üyesidir.

Mesela hem su hem de piridin E , C_2 , σ_h , σ_v simetri işlemlerine sahiptir ve C_{2v} nokta grubunun üyesidir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Aynı nokta gruba sahip iki farklı madde (a) su (b) piridin

(Ek-1’de tüm nokta grupları için molekül konfigürasyonunu içeren örnekler verilmiştir.)

2.3. Karakter Tabloları

Her bir simetri türüne ait moleküler hareketlerin, molekülün nokta grubuna ait simetri işlemlerine göre karakterlerle belirtilen davranışları; karakter tablosunda gösterilir. Titreşimin ait olduğu simetri türleri indisli A, B, E, T gibi harflerle gösterilir. Bu harflerin indisleriyle birlikte farklı anlamları vardır. Bunlar:

A: C_n eksenine etrafındaki dönmeye göre simetrik olduğunu

B: C_n eksenine etrafındaki dönmeye göre anti-simetrik olduğunu söyler.

Bunlara eklenen indislerden;

g: Simetri merkezine göre simetrik

u: Simetri merkezine göre anti-simetrik

1: Temel eksene dik bir C_2 eksenine göre simetrik

2: Temel eksene dik bir C_2 eksenine göre anti-simetrik

' : Yatay düzleme göre simetrik

" : Yatay düzleme göre asimetrik olduğunu söyler.

A ve B tek boyutlu gösterim için kullanılmasına karşın E iki, T de üç boyutlu gösterimi simgeler [1]. Çizelge 2.2’de C_{2v} nokta grubu karakter tablosu verilmiştir.

Çizelge 2.2 C_{2v} nokta grubu karakter tablosu [1]

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	IR	Raman
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	xy
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz

(Diğer nokta gruplarına ait karakter tabloları Ek-2’de verilmiştir.)

2.4. Simetri İşlemleri ve Moleküler Titreşimler:

Bir nokta grubundaki simetri işlemlerinin benzerlik dönüşümü ile daha küçültülemeyen matris gösterimine “indirgenemez dönüşüm matrisi” denir. Bir nokta grubu için her bir simetri işleminde benzer özellik gösteren karakter setleri bu matrislerden elde edilir ve aynı simetri işlemleri için aynı karaktere sahip bu setlere “indirgenemez gösterim” denir.

Grup teoriye göre verilecek son bağıntı, çeşitli indirgenemez gösterimlere ait titreşim modlarının sayısının bulunmasıdır [1].

Bunun için indirgenemez gösterimler indirgenebilir gösterimler içinde Denklem 1.1’deki gibi kullanılır [5].

$$n = \frac{1}{h} \sum X_R \cdot X_I \cdot N \quad (2.1)$$

Burada n, bir indirgenemez gösterimin oluşum sayısı; h, grubun mertebesi (gruptaki işlemlerin toplam sayısı); X_R , İndirgenebilir gösterim karakteri; X_I , indirgenemez gösterim karakteri; N, aynı sınıftaki simetri işlemlerinin (eşit işlemlerin) sayısıdır [5].

3. SPEKTROSKOPİ

3.1 Spektroskopik Analizin Genel Prensipleri

Bir kimyasal bileşimin molekülleri elektromanyetik ışımaya maruz kalırsa, ışımaya enerjisinin fotonlarını absorblayabilir. Farklı yapılardaki moleküller, absorblanan ışımaya frekansı konusunda seçicidirler. Bir molekülün absorbladığı enerji, bu molekülün yapısı hakkında önemli bir belirteçtir. Moleküllerin elektromanyetik ışımaya absorblanması spektroskopik analizin temelini oluşturur.

Spektrometre ya da spektrofotometre denilen alet, örnek maddenin elektromanyetik ışımaya absorblanmasını ölçer. İçinden ışımaya geçtiği bölme örnek yerleştirilir. Işımanın frekansı değiştirilerek, örnek tarafından elektromanyetik ışımaya absorpsiyonu bir dedektör tarafından algılanılır. Dedektöre gelen ışımaya şiddeti kaynaktakiyle karşılaştırılır: Örneğin absorbladığı ışımaya frekansına ulaşıncaya dedektör, yoğunlukta bir azalma algılar.

Molekülün absorpsiyonunun grafiksel gösterimine spektrum denir. Bir spektrum, belirgin frekanslarda piklerden oluşur. Spektrumun yorumlanması, örneğin molekül yapısı hakkında bilgi sağlayabilir [7].

3.2 İnfrared Spektroskopisi (Titreşim Spektroskopisi)

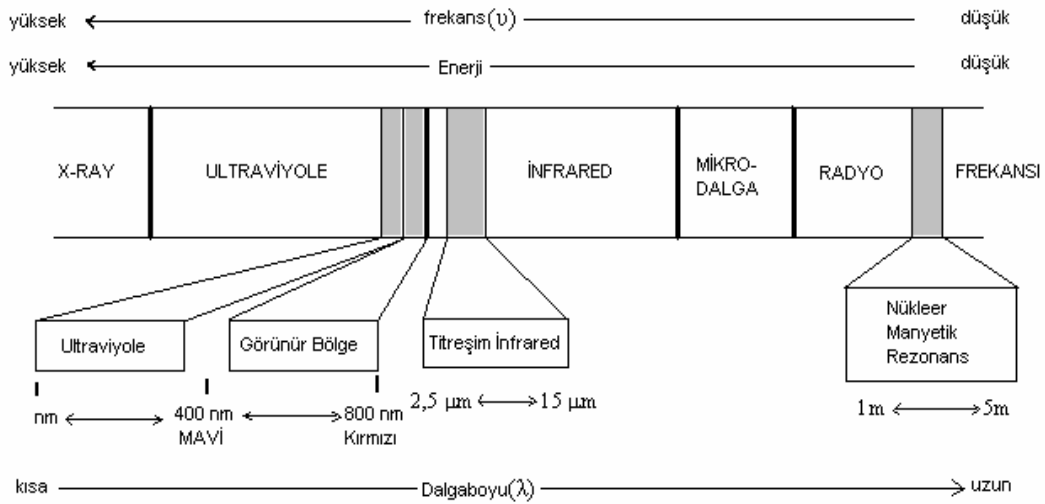
İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopidir. Homonükleer moleküller (N_2, O_2, Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrum verirler. N_2, O_2, Cl_2 gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorblayamazlar [8].

İnfrared ışımaya elektromanyetik ışımaya spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0,8-500 \mu m$ (dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$) olan ışımadır [9].

Organik veya inorganik bileşiklerin hemen hemen bir çoğu kovalent bağa sahiptir ve elektromanyetik spektrumun infrared bölgesinde elektromanyetik

ışımının çeşitli frekanslarını absorblar. Bu bölge, 400 nm'den 800 nm'ye ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) uzanan görünür ışık dalgaboylarından daha uzun , 1mm'den daha uzun dalgaboylu olan mikrodalgalarından daha kısa dalgaboylarındadır (Şekil 3.1).

Şekil 3.1 dalgaboyu ve frekansın ters orantılı olduğunu da göstermektedir. Bu ters orantı $v = c/\lambda$ bağıntısından kaynaklanır (c =ışık hızı). Frekans ise $E=hv$ ($h=$ Plank sabiti) bağıntısına göre enerji ile doğru orantılıdır. Elektromanyetik spektrumun sonunda ise moleküldeki nükleer manyetik rezonans (NMR) ya da elektron spin rezonansından (ESR) kaynaklanan düşük enerjili radyofrekansları yer almıştır[10].



Şekil 3.1 Elektromanyetik spektruma ait belli bir bölge(titreşim infrared ile diğer ışınlar arasındaki ilişkiyi gösteriyor.)[10].

Çizelge 3.1'de spektrum bölgeleri ve bunlara ait enerji geçiş türleri özetlenmiştir. Bu bölgelerin çoğu organik moleküllerin yapısı hakkında çok önemli bilgiler verir.

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalgaboylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $\nu = 1/\lambda$ ile belirtilir ve birimi cm^{-1} 'dir. Dalga sayıları 400 cm^{-1} 'den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin rotasyon enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler [8].

Çizelge 3.1 Elektromanyetik spektrumun her bir bölgesindeki enerji geçiş türleri[10]

Spektrum bölgesi	Enerji Geçişleri
X- Işınları	Band Bükülmesi
Ultraviyole	Elektronik
İnfrared	Titreşim
Mikrodalga	Öteleme
Radyo Frekans	Nükleer Spin (nükleer manyetik rezonans) Elektronik Spin (elektron spin rezonansı)

İnfrared bölgesi dalga sayısına göre üç bölümde incelenir: 0, 78 - 2,5 μm (13000 - 4000 cm^{-1}) bölgesine yakın infrared , 2,5 – 50 μm (4000 – 200 cm^{-1}) bölgesine orta-infrared, 50 – 1000 μm (200 – 10 cm^{-1}) bölgesine de uzak infrared bölge denir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Dalgaboyu ve dalga sayısına göre infrared bölgeler[11]

Bölge	Dalga Boyu (λ) Aralığı, μm	Dalga Sayısı (ν) Aralığı, cm^{-1}
Yakın IR	0, 78 - 2,5	13000 - 4000
Orta-IR	2,5 - 50	4000 – 200
Uzak IR	50 – 1000	200 – 10

Yakın IR ve uzak IR bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir.

İnfrared spektrumları iki türlü bilgi verir :

- (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur.
- (ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

(i) için bilinmeyen maddenin IR spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir.

(ii) için bilinmeyen maddenin , bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin IR spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir.

IR spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir [9].

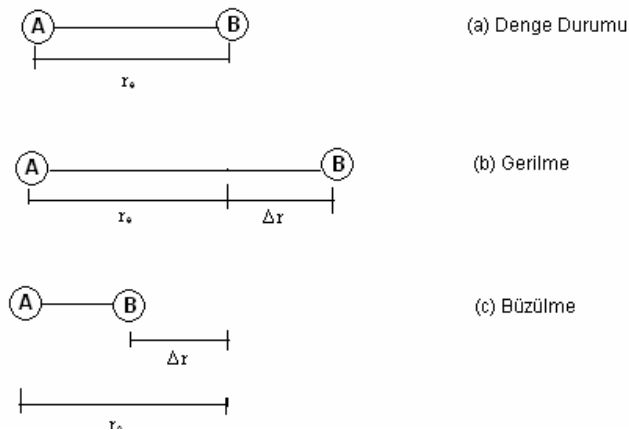
Bir IR spektrumu iki kısma ayrılabilir. İlk bölge (4000-1500 cm^{-1}) daha çok fonksiyonel grupların yer aldığı bölgedir ve absorpsiyon bandlarını gösterir. Bu bölgeye “fonksiyonel grup bölgesi” denir. Spektrumun ikinci bölgesi (1500-600 cm^{-1}) “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılır. Çünkü bu bölge kişisel özelliklerin parmak iziyle belirlenişi gibi bir bütün olarak bileşiğin karakteristiğini belirler. İki farklı bileşik aynı fonksiyonel gruplara sahip olsalar bile bunların IR spektrumları benzer olmayacaktır [12].

3.2.1 Titreşim modları ve simetrileri

İnfrared bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşim ve dönme düzeylerini uyandırır. IR ışığının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır [3].

Klasik fizik genellikle, basit iki atomlu ve üç atomlu moleküllerdeki titreşim enerji seviyelerinin nicel tanımlarını yapabilmek için kullanılır [6].

İlk olarak A ve B atomlarının aralarında r_e mesafesi olacak biçimde birbirlerine bağlandıkları düşünülür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Bir harmonik osilatörün hareketleri, AB [14]

Bir molekülün atomları sürekli hareket halindedir. Bu ferdi atomik hareketler üç çeşit moleküler hareketle sonuçlanır. Bu hareketler; titreşim, öteleme ve dönme hareketleridir. Bunu göstermek için öncelikle atomların en basiti olarak kabul edilen iki atomlu bir AB molekülü olsun [14].

A ve B atomlarının birbirlerine bir yay ile bağlı oldukları farz edilir. Bu yay atomlar arasındaki kimyasal bağı temsil etmektedir [13].

Atomlar denge durumundan Δr kadar uzaklaştıklarında harekete ters yönde geri çağırıcı F kuvvetiyle karşılaşacaklardır. Bu kuvvet Hook Kanununa göre aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F = -k\Delta r \quad (3.1)$$

Şekil 3.2(b) 'de görüldüğü gibi atomlar birbirlerinden Δr kadar uzaklaştıklarında geri çağırıcı kuvvetin etkisiyle denge durumundan yine Δr kadar birbirlerine yaklaşır (Şekil 3.2 c). Hareketin bu periyodik serileri harmonik bir osilatör olarak molekülün titreşim modunun bir salınımını oluşturur. Moleküller klasik mekaniğe uymak zorunda olsalardı sistemin potansiyel enerjisi Δr 'nin bir fonksiyonu olarak değişirdi (Denklemler 3.2).

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta r)^2 \quad (3.2)$$

Buna rağmen klasik mekanik bir sistemin tersine gerçek titreşim molekülünün enerjisi kuantum mekaniği kısıtlamaları ile karşı karşıyadır. Şöyle ki; molekül sadece titreşim enerjisinin belli değerlerinde izinlidir. Schrödinger eşitliğinden harmonik bir osilatör için izin verilen enerji seviyeleri aşağıdaki denklemlerle verilir [14].

$$E_t = (t + 1/2)h\nu \quad (3.3)$$

Burada t titreşim kuantum sayısıdır ve $t = 0,1,2,\dots$ gibi pozitif tamsayı değerlerini alır. h Plank sabiti ve ν titreşim frekansı olup,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (3.4)$$

ile ifade edilir. λ cm olarak dalgaboyu olduğunda $\nu = 1/\lambda$ olarak dalgasayıdır ve birimi cm^{-1} 'dir ($1 \text{ m}^{-1} = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) [9].

Dalgaboyu yerine dalga sayısının kullanılmasının sebebi, dalgasayısının enerji ile doğrudan orantılı oluşudur[10]. Buradan da (3.5) denklemi elde edilir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{ind}}} \quad (3.5)$$

Burada k ; A ve B atomları arasındaki bağın (yayın) esneklik katsayısı olup birimi Nm^{-1} 'dir. k bağa göre değişen bir sabittir. Güçlü bağlar daha yüksek frekanslarda titreşirler. Diğer taraftan büyük kütleli atomlar arasındaki bağlar, küçük kütleli atomlar arasındaki bağlara göre daha düşük frekansta titreşirler. Kuvvet sabiti, k , atomların kütesine, elektronegatifliğine ve bağın uzunluğuna, gücüne dolayısıyla bunları belirleyen hibritleşmeye bağlı olarak değişir. Tek bağlar için $k = 500 \text{ Nm}^{-1}$ olduğu halde ikili ve üçlü bağlarda, sırasıyla, yaklaşık iki ve üç katına çıkar.

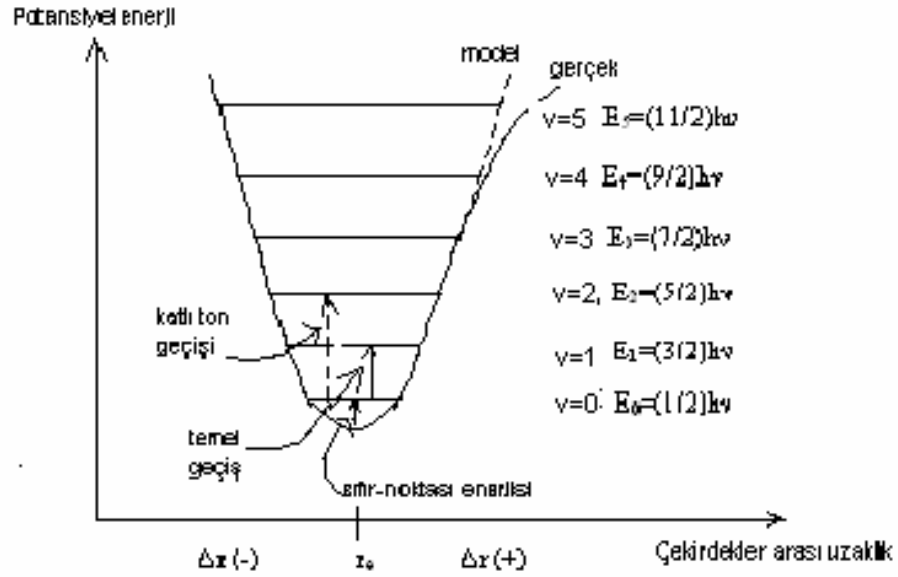
Ek 3'te farklı bandlar için örnek frekanslar hesaplanmıştır. C-C, C=C ve C=C gerilme frekansları, sırasıyla $800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, $1500\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ve $2100\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ dir. C'ye bağlı atomun kütesi arttıkça gerilme frekansı düşer. Örneğin C-H, C-C, C-O, C-Cl, C-Br, C-I için 3000 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , sırasında azalır [9].

μ_{ind} ise atomların indirgenmiş kütesidir ve birimi kg 'dır. Atomların kütleleri μ_A ve μ_B olduğuna göre indirgenmiş kütle $\mu_{ind} = \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{\mu_A + \mu_B}$ bulunur [8].

$1 \text{ akb} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ 'dır.

(3.3) eşitliğine göre molekülün potansiyel enerjisi kesikli değerler alır. $\nu = 0,1,2,\dots$ değerleri için molekülün potansiyel enerji düzeyleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Molekülün titreşim frekansı ve titreşim kuantum sayısı (ν) değişse bile her bir seviye arasındaki enerji değişiminin eşit olduğu görülmektedir. Bu değişim $\Delta E = h\nu$ kadardır[14].

$v=0$ ise $E=(1/2)hv$ olur ki buna molekülün “sıfır noktası enerjisi” denir. (Şekil 3.3)



Şekil 3.3 İki atomlu bir molekül için model ve gerçek potansiyel enerji eğrisi ve titreşme düzeyleri [14]

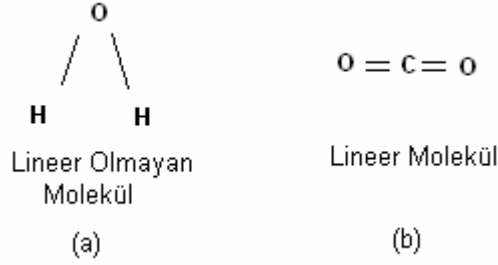
3.2.2 Moleküler titreşim

Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda bir moleküldeki tüm atomlar titreşmeye devam ederler [11].

İki atomlu moleküller üç öteleme serbestlik derecesine ve iki dönme serbestlik derecesine sahiptirler. Moleküldeki atomlar bir diğerine bağlı hareket edebilirler. Band uzunlukları değişebilir ya da bir atom o anki düzlemin dışına hareket edebilir. Bunlar gerilme ve bükülme hareketleri olup titreşim hareketinin çeşitleridir. İki atomlu bir molekül için sadece tek bir titreşim hareketi mümkündür. Bu da band gerilmesi ya da büzülmesi olabilir. Sonuçta iki atomlu molekül için bir titreşim serbestlik derecesi mevcuttur [15].

N atomlu moleküllerin $3N$ serbestlik derecesi olacaktır. Lineer moleküller için bunlardan 5'i, lineer olmayanlar için ise 6 tanesi öteleme ve dönme hareketine aittir. Dolayısıyla, $3N-6$ (Şekil 3.4 a) lineer olmayan moleküller için

$3N-5$ lineer moleküller (Şekil 3.4 b) için titreşim modları sayısını verir. Mesela, su için $3N-6$, karbondioksit için $3N-5$ adet titreşim modu vardır [15].



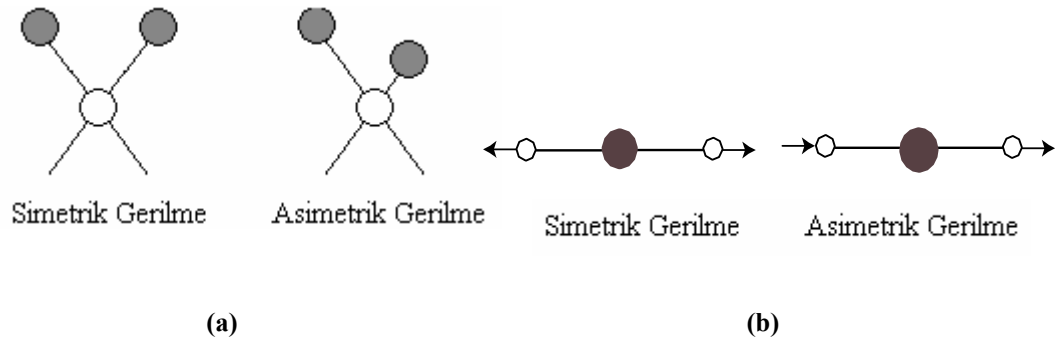
Şekil 3.4 (a) lineer olmayan su molekülü (b) lineer karbondioksit molekülü[15]

Titreşimler, gerilme ve bükülme titreşimleri olmak üzere iki kategoride toplanırlar:

3.2.2.1 Gerilme titreşimi (ν)

Band uzunluklarını değiştiren titreşimlerdir [16]. Molekülün simetrisi titreşim boyunca korunuyorsa simetrik titreşim (ν_s) korunmuyorsa asimetrik titreşim (ν_{as}) adını alır [1].

Şekil 3.5 (a)'da lineer olmayan (b)'de lineer bir molekülün simetrik ve asimetrik gerilmeleri verilmiştir.



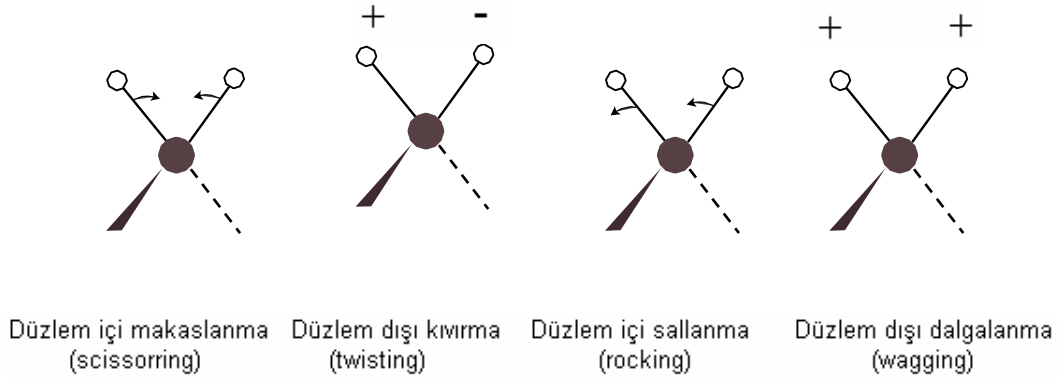
Şekil 3.5 (a) Bir su molekülü için simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri [16]

(b) CO_2 molekülü için simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri [17]

3.2.2.2 Bükülme Titreşimi

İki band arasındaki açıda meydana gelen değişmedir (Şekil 3.6). Bükülmenin dört çeşidi vardır: Sallanma (rocking), makaslanma (scissoring), dalgalanma (wagging), kıvrılma (twisting) [16].

Düzlem içi bükülme titreşimi δ , düzlem dışı bükülme titreşimi γ , burulma (kıvrılma) titreşimi τ ile gösterilir. Bu dört titreşimin frekansları $\nu > \delta > \gamma > \tau$ şeklinde sıralanır. Daha büyük moleküllerde gözlenen özel tip titreşimler bu dört temel tipten türetilebilir. Mesela bükülme titreşimlerinin alt sınıfları olan sallanma ρ ile, kıvrılma t ile, dalgalanma w ile gösterilir [1]



Şekil 3.6 Bir CH₂ grubu için bükülme titreşim modları [17]

3.2.3 Grup frekansları:

Çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında genellikle grup frekanslarından yararlanır. Grup frekansları temel olarak moleküldeki bir grup atomun titreşiminin molekülün geri kalan kısmına ait titreşimlerden nispeten bağımsız olduğu gerçeğine dayanılarak açıklanır.

Temel titreşimlerde molekülün bütün atomları aynı fazda ve aynı frekansta hareket ederler. Genlik ise kütleler ile ters orantılı olduğundan birbirinden farklıdır. Bu genlik farkı bazı atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız hareket etmelerine neden olur. Böylece bazı gruplar molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak, oldukça dar bir frekans aralığında soğurma yaparlar. Bu frekanslara grup frekansları denir [11].

Çizelge 3.3'te bazı önemli grup titreşim frekansları verilmiştir.

Çizelge 3.3 Grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim dalga sayısı aralığı(cm^{-1})
– O – H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
– N – H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
– C – H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
– C – H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
– CH_3 gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 ± 10 - 2972 ± 5
– CH_2 gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 ± 10 - 2853 ± 10
– $\text{C} \equiv \text{C}$ gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
– $\text{C} \equiv \text{N}$ gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
– $\text{C} \equiv \text{O}$ gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
– NH_2 bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
– CH_2 bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
– CH_3 bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C – CH_3 bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
– S = O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
– C = S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050

Bir infrared spektrumunun orta-infrared bölgesi (Çizelge 3.2) grup frekanslarına göre dört bölge olarak ele alınır. Bunlar: X-H gerilme bölgesi, 4000-2500 cm^{-1} ; üçlü band bölgesi, 2500-2000 cm^{-1} ; çift band bölgesi, 2000-1500 cm^{-1} ; parmak izi bölgesi, 1500-600 cm^{-1} [11].

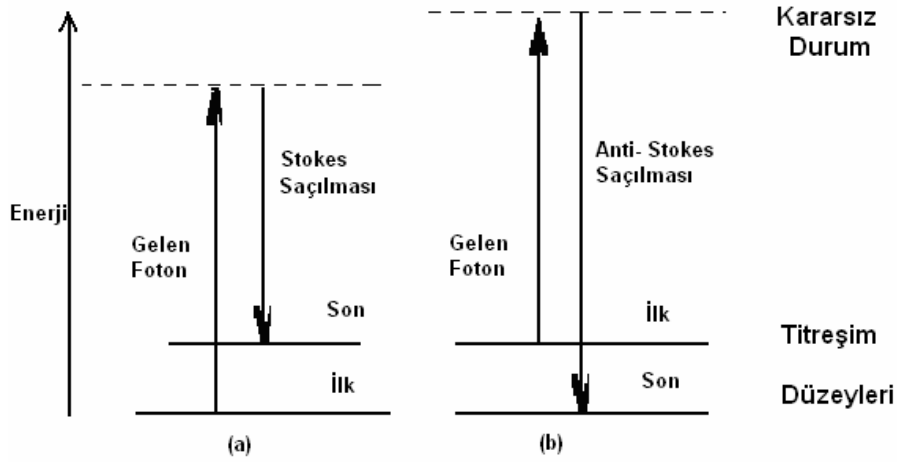
3.3 Raman Etkisi ve Normal Raman Saçılması

Bir molekülden saçılan ışınlar(fotonlar) esnek olarak saçılırlar. Bu saçılan fotonların enerjileri (frekansları) dolayısıyla da dalgaboyları gelen fotonlarla aynıdır. Bununla birlikte ışığın küçük bir kısmı (yaklaşık 10^7 fotondan 1'i) gelen fotonların frekanslarından genelde daha küçük ve gelenlerden farklı görünür frekanslarda saçılırlar. Bu esnek olmayan saçılmanın oluşmasındaki etki Raman Etkisi olarak adlandırılır. Raman saçılması bir molekülün titreşim, öteleme ve elektronik enerjilerinin değişmesiyle meydana gelebilir.

Gelen foton ve saçılan Raman fotonu arasındaki enerji farkı molekülün bir titreşim enerjisine eşittir. Raman Spektrumu enerji farkına karşı saçılan ışığın yoğunluğunu veren bir grafik olacaktır.

3.3.1 Işığın saçılması

Bir foton bir moleküle geldiğinde ve molekülün elektrik dipolüyle etkileştiğinde Raman etkisi meydana gelir. Spektrum, titreşim frekanslarını içermesine rağmen, bu bir elektronik spektroskopi şeklidir. Bu etkileşim molekülün elektrik alanındaki değişimi gibi de görülebilir (Şekil 3.7)



Şekil 3.7 Raman Saçılması İçin Enerji Seviyeleri

(a) Stokes Raman Saçılması

(b) Anti-stokes Raman Saçılması [18]

Kuantum mekaniğinde saçılma, molekülün titreşim enerjisindeki değişme ve tesadüfi bir uyarılmayla gerçek bir elektronik geçişten daha küçük enerjili kararsız bir duruma uyarılması olarak tanımlanır.

Saçılma, 10^{-14} sn veya daha kısa bir zamanda gerçekleşebilir. Bu durum Şekil 3.7 a'da gösterilmiştir.

Şekil 3.7 (a)'da gelen fotonlarla saçılan fotonlar arasındaki enerji farkı farklı uzunluktaki vektörlerle gösterilmiştir. İlke ve son enerji seviyesi arasındaki fark (ν , Raman kayması) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır ve birimi cm^{-1} 'dir.

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{\lambda_{gelen}} - \frac{1}{\lambda_{saçılan}} \quad (3.6)$$

Burada λ_{gelen} ve $\lambda_{saçılan}$ sırasıyla gelen ve saçılan fotonların cm cinsinden dalgaboylarıdır.

Sonuçta titreşim enerjisi, ısı enerjine dönüşmüştür. Ancak Raman saçılma şiddetinin düşük oluşundan dolayı bu ısı enerjisi maddede ölçülebilir bir sıcaklık artışına sebep olmaz. Oda sıcaklığında maddenin uyarılmış halinin termal yoğunluğu sıfır olmasa da düşüktür. Böylece ilk durum temel durumdur ve saçılan fotonların enerjisi uyarılmış fotonların enerjisinden daha düşük olacaktır. Stokes saçılması genellikle Raman spektroskopisinde gözlenen bir saçılmadır. (Şekil 3.7 a)

Moleküllerin çok küçük bir kısmı titreşimsel olarak uyarılmış durumdadır. Titreşimsel uyarılmış moleküllerden kaynaklanan Raman saçılması molekülleri temel durumda bırakır. Uyarılmış fotonlar gelen fotonlara göre daha yüksek enerjilerde görülürler (Şekil 3.7 b). Spektrumda anti-stokes saçılması stokes saçılmasından daha zayıf gözlenir. Fakat oda sıcaklığında yaklaşık 1500 cm^{-1} 'den küçük titreşim frekansları için kullanışlı olabilecek kadar güçlüdür. Stokes ve anti-stokes saçılmaları aynı frekans bilgilerini içerir [18].

3.3.2 Raman seçme kuralları:

Klasik bir elektrik alan Raman band şiddetlerinin özelliklerinden çoğunu açıklamak için kullanılabilir. Dış elektrik alan E , ve bunun sebep olduğu dipol moment p , şu şekilde ilişkilidir:

$$p = \alpha E \quad (3.7)$$

Buradaki orantı sabiti α , molekülün polarizebilitesidir (kutuplanabilirliğidir). Bir moleküler titreşim polazitebilitiyi değiştirebiliyorsa Raman saçılması meydana gelir. Bu değişim polarizebilitenin türeviyle tanımlanır.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \quad (3.8)$$

Burada Q, titreşimin normal koordinatıdır. Raman aktif titreşim için seçme kanunu titreşim esnasında bu türevin sıfırdan farklı olmasıdır (Denklemler 3.9).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (3.9)$$

Bir titreşim polarizebileni büyük oranda değiştirmiyorsa polarizebilenin türevi sıfıra yakındır ve Raman band şiddeti zayıf olacaktır [18].

Sonuç olarak, IR absorpsiyonu titreşimin sebep olduğu, molekülün dipol momentinde bir değişmeyi gerektirir. Raman'ın ortaya çıkması için de molekülün polarizebilitesinde bir değişiklik olması gerekir. Polarizebilite atom ya da molekül etrafındaki elektron bulutunun belirlenmesi için kolay bir ölçümdür [16].

4. KİMYASAL HESAPLAMALAR

4.1. Giriş

Hesaplamalı kimya, teorik kimyanın sonuçlarını moleküllerin ve katıların yapılarını ve özelliklerini hesaplamak için kullanılan etkili bilgisayar programlarıyla birleştiren ve bu programları gerçek kimyasal problemlere uygulayan kimyanın bir dalıdır. Moleküllerin özellikleri arasında molekülün yapısı, enerjisi ve etkileşme enerjisi, yükleri, dipolleri ve çok kutuplu momentleri, titreşim frekansları, reaktivliği ya da diğer spektroskopik nicelikleri sayılabilir.

Hesaplamalı kimya terimi kısmen bilgisayar bilimi ve kimya arasında kalmış olan bilim alanlarının herhangi birisini ifade etmek için de kullanılır[19].

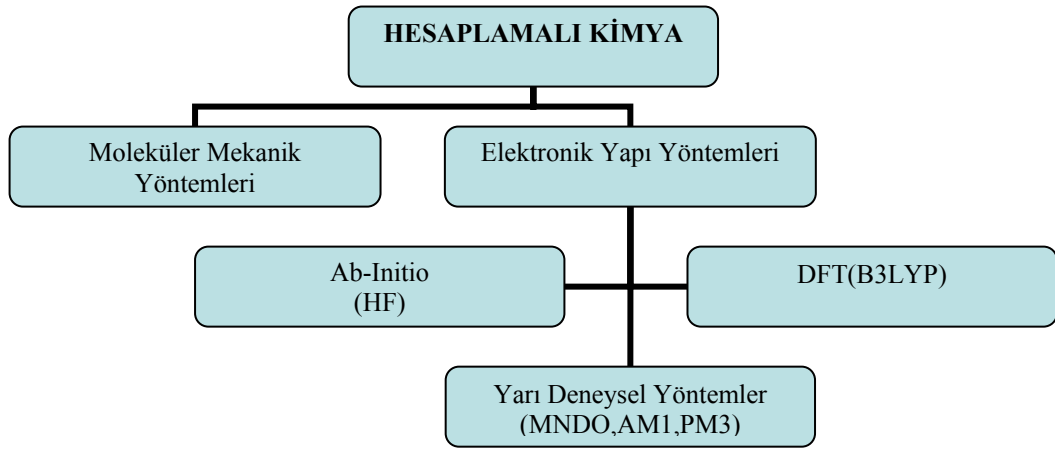
Sayısız hesaplama metodu geliştirilmiştir ve bunların her biri istenilen özelliklerin farklı hesaplamalarını yapar. Bununla birlikte, enerji termodinamik olarak deneysel verilerden farklı olabilir ve bu farklı enerjiler için farklı metodların kullanılması sorun yaratır. Entalpi değişimi, serbest enerji ve entropi termokimyada önemlidir, kimyasal kuantum mekanik elektronların davranışını tanımlar ve elektronik denge enerjilerini belirler. Sonuçta istatistiksel mekanik, termodinamik özellikler ile elektronik denge enerjileri arasında bir geçiş anlamına da gelir [20].

4.2. Hesaplamalı Kimya

Teorik kimya , kimyanın matematiksel bir çeşidi olarak da tanımlanabilir. Oysa hesaplamalı kimya genelde, bir bilgisayarda otomatik olarak yürütülecek derecede iyi geliştirilmiş matematiksel bir yöntem varken kullanılır. Moleküller elektron ve çekirdeklerden oluşmuştur ve bu nedenle kuantum mekaniksel metotlar uygulanır. Hesaplamalı kimyacılar genelde, tamamen rölativistik Schrödinger denkleminin çözümünde gelişme göstermelerine rağmen rölativistik olmayan Schrödinger denklemini çözmeye çalışırlar. Eldeki probleme uygun olarak zamana bağlı ya da zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin yöntem olarak çözümü mümkün olsa da pratikte çok küçük sistemler hariç bu mümkün değildir.

Böylece, metotların büyük bir çoğunluğu kesin değerlerle hesaplanan değerler arasındaki en iyi sonuçları elde etmek için çalışırlar. Şimdiki kimyacılar 10-40 elektrondan fazlasını içermeyen moleküllerin özelliklerini DFT (Density Functional Theory) gibi yöntemlerle oldukça doğru ve rutin olarak hesaplayabilmektedirler.

Şekil 4.1 deki gibi ab-initio, DFT ve yarı-deneysel (semiampirik) yöntemler olarak 3'e ayrılır.



Şekil 4.1 Hesaplamalı kimyada hesaplama yöntemleri

Teorik kimyada; kimyacılar ve fizikçiler atomik ve moleküler özellikleri ve kimyasal reaksiyon yollarını belirlemek için algoritmalar ve bilgisayar programları geliştirmişlerdir. Hesaplamalı kimyada ise kimyacılar diğerlerinin aksine var olan bilgisayar programlarını ve metotları basit bir şekilde kullanabilirler.

Hesaplamalı kimyaya iki farklı bakış vardır:

- 1- Hesaplama çalışmaları, bir laboratuvar çalışması için çıkış noktası belirlemek ya da spektroskopik piklerin sebepleri ve yerleri gibi deneysel verileri anlamaya yardımcı olmak için kullanılabilir.
- 2- Hesaplama çalışmaları, şimdiye kadar tamamen bilinmeyen moleküllerin önceden belirlenmesi için ya da deneysel anlamda kolaylıkla çalışılmamış reaksiyon mekanizmalarını araştırmak için kullanılabilir.

Böylece hesaplamalı kimya deneysel kimyaya yardımcı olabilir ya da tamamen yeni kimyasal objeler bulmak için deneysel kimyaya meydan okuyabilir[19].

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin edebilmek amacıyla hesaplamalı yöntemleri kullanacak olan araştırmacılar için iki farklı seçenek vardır: Moleküler mekanik yöntemi (MM), elektronik yapı yöntemleri. Elektronik yapı yöntemleri

4.3 Hesaplama Yöntemleri

4.3.1 Moleküler mekanik yöntemleri (MM)

Moleküler mekanik hesaplamalar bir molekülü ve atomları arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar[23]. Bir çok durumda kuantum mekaniksel hesaplamalardan uzak durarak, büyük moleküler sistemler modellenabilir. Bir bileşiğin enerjisi için tek bir klasik ifade kullanan harmonik titreşim moleküler mekanik simülasyonuna bir örnektir. Denklemlerde gözükün bütün sabitlerin daha önceden deneysel verilerden veya ab-initio metotlardan elde edilmesi gerekmektedir[19]. AMBER, CHARM VE HYBERCHEM kullanılan programlardır. Bu yöntem oldukça hızlıdır ve temel haldeki sistemin enerjisini hesaplayabilir. Ancak bu yöntemle elektronik yapıya bağlı olan özellikler elde edilemez [21].

4.3.2. Elektronik yapı yöntemleri

4.3.2.1 Ab-initio yöntemleri

Ab-initio terimi latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir[21]. Tartışılan ilk hesaplamalı metod ab-initiodur [22]. Denklemlerinde deneysel ya da yarı deneysel parametre bulundurmayan, direkt olarak teorik yöntemlerden türetilmiş, deneysel veri içermeyen metotlara denir. Bu, çözümün kesin bir çözüm olduğu anlamına gelmez. Tamamen kuantum mekaniksel hesaplamalardır. Belirli bir yaklaşık değer dikkatlice tanımlanır ve mümkün olan en kesin çözüm yapılır.

Sayısal tekrarlı metotların kullanılması gerekiyorsa amaç makineden tam bir doğruluk elde edene kadar devam etmek olmalıdır[19].

Hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre binlerce kere daha uzundur. Gaussian, Gamess, Hyperchem, Cache gibi paket programlar kullanılarak bu hesaplamalar yapılır [21].

Ab initio elektronik yapı hesabının en basit örneği Coulombic elektron elektron itmelerinin belirgin bir şekilde hesaba katılmadığı Hartree-Fock (HF) şemasıdır[18]. Elektron-elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül frekanslarının hesaplanması ve molekül geometrisinin tayini için uygundur[21].

4.3.2.2 Yarı deneysel yöntemler (AM1, PM3, MNDO)

PM3 oldukça büyük ve kompleks sistemleri ele almak için ab initio'dan geliştirilmiş yarı deneysel bir yöntemdir. PM3 “parametrizasyon metodu 3” anlamına gelir ve James J.P.Stewart tarafından geliştirilmiştir [20,22,24-26]. PM3, teoride MNDO (modified neglect of differencial overlap) ve AM1(Austin Model)'e benzer.

4.3.2.3 DFT (B3LYP)

DF yaklaşımı; enerji içeren, elektronik yoğunluktan türetilen, bir kimyasal sistemim tüm elektronik özelliklerine bağlı olan bir hesaplama yöntemidir. Yerel DF teori, elektron ilişkilerini (korelasyon) hesaba katan, kimyasal hesaplama topluluklarında sürekli popülerite kazanan bir teoridir. Ab initio metotlardan daha az bilgisayar zamanı ve disk alanı gerektirir çok daha büyük atomlar ve moleküler sistemlerle ilgilenmeyi mümkün kılar[27].

Hesaplama yöntemlerinin genel özellikleri ve birbirleriyle karşılaştırmaları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Hesaplama yöntemlerinin karşılaştırmalı özellikleri [28]

Method çeşidi	Avantajları		Dezavantajları	
Moleküler mekanik	<ul style="list-style-type: none"> Klasik fizik kullanır. Deneysel parametrelerin bulunduğu kuvvet alanlarına bağlıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> Hesaplama yoğunluğu en azdır. Sınırlı bilgisayar verilerinde hızlı ve kullanışlıdır. Enzimler kadar büyük olan moleküller için kullanılabilir.. 	<ul style="list-style-type: none"> Moleküllerin sadece sınırlı bir sınıfı için özel bir kuvvet alanı uygulanabilir. elektronik özellikleri hesaplamaz. Parametreleri için deneysel veri ya da ab initio metotlardan elde edilmiş veri gerektirir. 	<ul style="list-style-type: none"> büyük sistemler (binlerce atom) sistemler ya da bağ kopması veya oluşumu olmayan
Yarı deneysel	<ul style="list-style-type: none"> kuantum fiziği kullanır. Deneylerden türetilmiş parametreler kullanır. Yaklaşık değerleri kapsamlı bir şekilde kullanır. 	<ul style="list-style-type: none"> Ab initio metotlarından daha az hesaplama gerektirir. Geçiş durumları ve uyarılmış durum hesaplamalarında başarılıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> Parametreleri için deneysel veri (yada an initio dan veri) gerektirir. Ab initio metodları kadar özenli değildir. 	<ul style="list-style-type: none"> Orta boyutlu sistemler (yüzlerce atom) Elektron değişimi içeren sistemler
<i>Ab Initio</i>	<ul style="list-style-type: none"> kuantum fiziği kullanır. Matematiksel olarak daha özenlidir, deneysel veri içermez. Yaklaşık değerleri kapsamlı bir şekilde kullanır. 	<ul style="list-style-type: none"> Sistemlerin geniş bir aralığı için kullanışlıdır deneysel verilere dayanmaz. Geçiş durumları ve uyarılmış durum hesaplamalarında başarılıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> hesaplama işlemi pahalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> Küçük sistemler (onlarca atom) Elektron değişimi içeren sistemler Deneysel veri içermeyen moleküller ya da sistemler Kesin doğruluk gerektiren sistemler

5. PİRİDİN , 2- CLOROPİRİDİN ve 3-Kloropiridin

5.1 Piridin

Herkes havada, suda ve besinlerde bulunan çok düşük seviyedeki piridine maruz kalır. Bu kimyasalı üreten ya da kullanan işçiler daha yüksek seviye de piridine maruz kalabilirler. İnsanlarda ve hayvanlarda yapılan araştırmalar piridinin karaciğeri etkileyebileceğini göstermektedir. Bu kimyasal, Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tanınmış Ulusal Önemlilik Listesinde bulunan 1416 yerden en az 11' inde bulunmaktadır [29].

5.1.1 Piridin nedir?

Piridin, tatsız ve renksiz bir sıvıdır. İşlenmemiş kömür katranından ya da diğer kimyasallardan elde edilebilir. Piridin diğer maddeleri çözmek için kullanılır. Aynı zamanda ilaç, vitamin, gıda tatlandırıcıları, boya maddesi, kauçuk maddeleri , yapıştırıcı, böcek zehiri ve yabancı ot ilacı gibi bir çok farklı maddenin yapımında kullanılır. Piridin, çevrede bulunan bir çok doğal maddenin bozulmasından da elde edilebilir [29].

5.1.2 Çevreye girdiği zaman piridine ne olur?

Piridin öncelikle bu kimyasalı üreten ve kullanan endüstriler tarafından çevreye bırakılır. Piridin buhar haline gelerek havaya kolayca karışır. Havada diğer bileşiklere ayrılması birkaç ay ya da yıl alabilir. Piridin suda kolayca çözülebilir. Suda ya da toprakta mikroskobik organizmalar tarafından çok az günde veya ayda ayrıştırılabilir [29].

5.1.3 Piridine ne şekilde maruz kalınabilir?

Piridini üreten yada diğer maddeleri elde etmek için kullanan endüstrilerde çalışan işçiler havadan soluyarak yada ona dokunarak, piridinin bulunduğu yerlerde veya tehlikeli atık yerlerinin yakında yaşayan insanlar kirlenmiş havayı

soluyarak ya da kirlenmiş suyu içerek piridine maruz kalmış olabilir ve yanan sigaradan ya da sıcak kahveden havaya karışan piridini soluyabilirler [29].

5.1.4 Piridin insan sağlığını nasıl etkiler?

Piridinin sağlık üzerine etkisi konusunda çok az bilgi mevcuttur. Hayvanlar üzerindeki araştırmalar ve insanlarda az sayıda rastlanmış durumlar piridin'e maruz kalan karaciğerin zarar gördüğü ortaya koymaktadır.

Epilepsi hastası olan iki hastada bir miktar piridin aldıktan sonra karaciğer ve böbreklerde hasar oluşmuştur. Hastalar aynı zamanda başka ilaçlar kullandıklarından dolayı bu etkilere piridinin sebep olup olmadığı kesin bilinmemektedir. Üç ay süreyle piridin verilen fare ve şıçanlarda da piridinin zararlı etkileri görülmüştür. Bilinmeyen miktarda ve ölçülmemiş bir sürede piridini soluyan yetişkinlerde baş ağrısı, baş dönmesi,uyku isteği, nabız artışı ve hızlı nefes alma durumları oluşmuştur.

Gözlerine ve derilerine piridin yerleştirilen tavşanlarda iyi huylu göz ve deri tahrişi görülmüştür.

Piridin'in kadın ve erkeklerde çocuk sahibi olmayı etkilediği ya da kusurlu doğumlara sebep olduğu gibi bir bulguya rastlanmamıştır [29].

5.1.5 Piridinin kansere sebep olma olasılığı nedir?

Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bölümü Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı ve Çevresel Koruma Ajansı(EPA), piridini insanlarda kanserojen bir madde olarak sınıflandırmamıştır.

Piridinin insanlarda ve hayvanlarda kanserojen etkisi üzerine herhangi bir çalışma mevcut değildir.

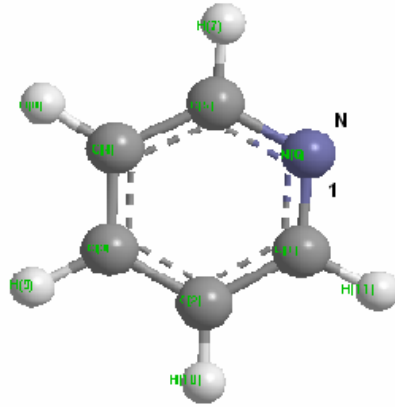
5.1.6 Piridine maruz kalmıp kalmadığını gösteren medikal bir test var mıdır?

İdrarda ve kandaki piridin miktarını ölçebilen medikal testler mevcuttur. Bununla birlikte bu testlerin uygulanması için özel ekipmana ihtiyaç duyulduğundan çoğu doktor tarafından yapılmamaktadır.

Bu testler; ne kadar piridine maruz kaldığı yada maruz kalınan piridinin sağlık üzerinde zararlı etki bırakıp bırakmayacağı konusunda fikir vermez [29].

5.2 Piridinin Kimyasal Yapısı

Piridin (azabenzen ya da azin olarak da bilinir) C_5H_5N , renksiz, yanıcı, zehirli bir sıvıdır. Donma noktası $42^{\circ}C$, kaynama noktası $115.5^{\circ}C$ 'dir. Kimyasal olarak "heterosiklik aromatik üçüncül amin" olarak da adlandırılır. Yapı olarak benzene benzer. Benzen halkasındaki bir karbon-hidrojen grubunun yerini azot (N) almıştır [30]. Siklik bileşikler, heterosiklik bileşikler olarak adlandırılan halkada karbondan başka bir ya da daha fazla atoma sahiptirler [31]. Bir N atomu halkada "1" numara olarak işaretlenir. Eğer halkada birden fazla N varsa bunlar da 1. azotu takip eden en küçük sayılarla gösterilir [32]. (Şekil 5.1).

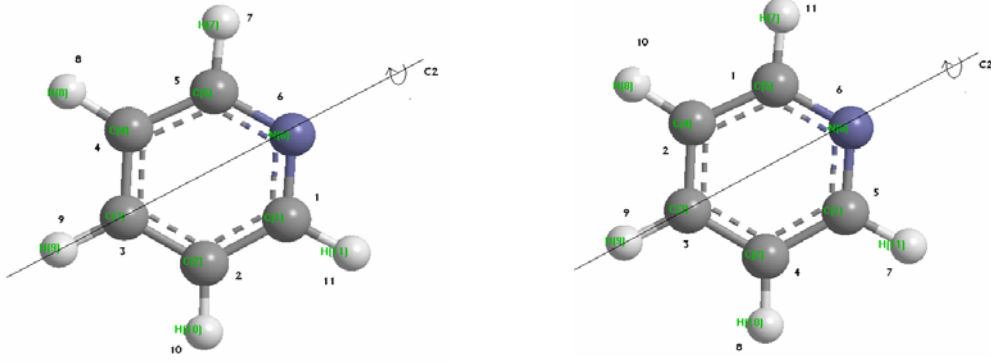


Şekil 5.1 Piridinin moleküler yapısı

5.3 Piridinin Moleküler Simetrisi

Bir molekülün simetrisi o moleküle ait bazı özellikleri verir. Bunlardan birisi de moleküler titreşimdir. Simetri ve grup teorisi kullanarak piridinin moleküler titreşimleri belirlenebilir [5].

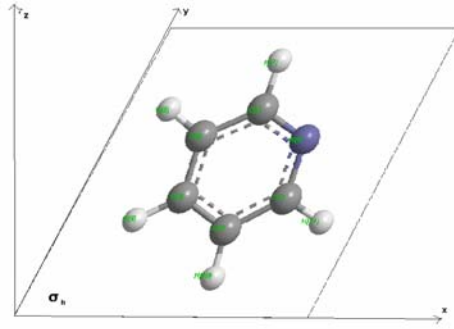
i) Molekül Şekil 5.2 (a)'da görüldüğü gibi 3,6 ve 9 nolu atomlardan geçen eksene göre simetriktir. Bu eksen etrafında 180° 'lik bir dönme moleküldeki atomları Şekil 5.2 (b)'deki hale getirir (bkz. Bölüm 2.1.2).



Şekil 5.2 (a) Piridinin C_2 simetri eksenini

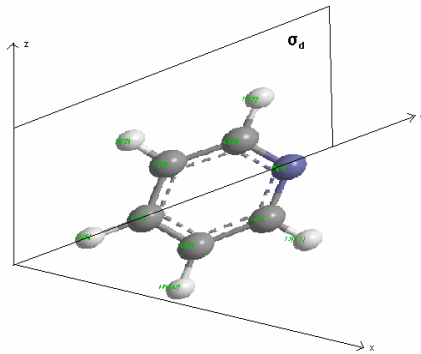
(b) C_2 simetri simetri işleminden sonra molekülün durumu

ii) xy düzleminde düşünülen piridin σ_h yatay simetri düzlemine sahiptir (Şekil 5.3) (bkz Bölüm 2.1.3).



Şekil 5.3 Piridin yatay simetri düzlemi σ_h

iii) Molekül yz düzlemiyle çakışık olan ve molekülün bulunduğu xy düzlemine dik olan σ_d ile gösterilen bir simetri düzlemine sahiptir (Şekil 5.4) (bkz Bölüm 2.1.3).



Şekil 5.4 Piridinin dikey simetri düzlemi

d)Molekül, herhangi bir molekülde olacağı gibi hiçbir şey yapmama işlemi olan E işlemine sahiptir.

Sonuç olarak; Piridin E, C_2 , σ_h , σ_d simetri işlemlerine sahiptir ve bu işlemleri içeren C_{2v} nokta grubunun bir üyesidir. C_{2v} nokta grubunun karakter tablosu şöyleydi (bkz.Ek 2).

C_{2v}	E	C_{2v}	σ_h	σ_d	IR	Raman
A_1	1	1	1	1	z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x; R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y; R_z	yz

Bölüm 2.4'te açıklandığı gibi A_1 , A_2 , B_1 , B_2 gösterimleri indirgenemez gösterimlerdir. Bu gösterimlerden yararlanarak molekül için indirgenebilir gösterimler bulunabilir.

5.3.1 Piridin moleküler titreşimleri

5.3.1.1 Normal koordinat analizi

Grup teorisinin farklı moleküler titreşimlerin IR (infrared) ve Raman aktif olup olmadıklarına karar vermede büyük yardımcı olabilir [5].

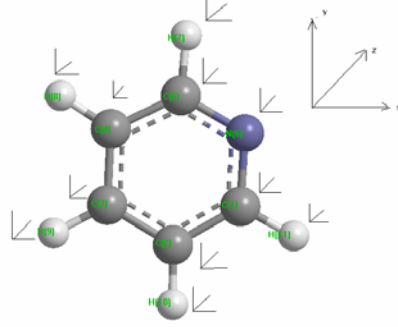
Bir molekülün bir atomunun herhangi bir hareketi x,y,z koordinatlarında vektör olarak gösterilebilir (Şekil 5.5). N atomlu bir molekülün mümkün olan titreşim, öteleme ve dönme hareketlerinin toplam sayısı $3N$ ile ifade edilir ve bunlardan 3 tanesi öteleme ,3 tanesi dönme , $3N-6$ tanesi de titreşim hareketlerine aittir (bkz.Bölüm 3.2.2). Bu bilgilere göre piridin lineer olmayan 11 atomlu bir moleküldür. Yani $N= 11$ alınır.

$$3N = 11 \times 3 = 33 \quad (\text{Toplam titreşim ,öteleme ve dönme hareketlerinin sayısı})$$

$$3 \quad (\text{Öteleme hareketlerinin sayısı})$$

$$3 \quad (\text{Dönme hareketlerinin sayısı})$$

$$3N-6 = 33-6= 27 \quad (\text{titreşim hareketlerinin sayısı})$$



Şekil 5.5 Piridin atomlarının x,y,z koordinatlarında vektör olarak gösterimi

Piridin ait olduğu C_{2v} nokta grubunun indirgenebilir bir gösterimi için temel olarak her bir atom üzerindeki x,y,z vektörlerini kullanarak (Şekil 5.5) mümkün olan tüm moleküler hareketlerin simetrisi bulunabilir. Ancak 11 atomlu molekül için içeriği $3n \times 3n$ (33×33) olan bir matris oluşturmak gerekir. Böyle bir matrisi oluşturmak yerine matrisin karakteristiği daha pratik yollardan bulunabilir. Karakter bir işlemle yer değiştirmeyen vektörlere büyüklük olarak eşittir [5]. 33 vektörlü piridin için;

E ; 33 (Bütün vektörler aynı kalır.)

C_{2v} ; -3 (3,6 ve 9 nolu atomların y'leri aynı kalır +3, x ve z'ler -x ve -z'lerle yer değiştirir -6. +3-6= -3)

σ_h ; +11 (Bütün x ve y'ler aynı kalır +22, bütün z'ler -z olur -11. 22-11=+11)

σ_d ; +3 (3,6,9 nolu atomlarda tüm y ve z'ler aynı kalır +6, diğer vektörler negatifleriyle yer değiştirir -3. +6-3=+3)

Dolayısıyla normal modda piridin için indirgenebilir gösterim şöyle olur:

C_{2v}	E	C_2	σ_h	σ_d
Γ_{3N}	33	-3	11	3

Bu indirgenebilir gösterim karakter tablosu ve Denklem (2.1) kullanılarak indirgenebilir. Denklem (2.1) şöyleydi:

$$n = \frac{1}{h} \sum X_R \cdot X_I \cdot N$$

$$A_1 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.33 + 1.1.(-3) + 1.1.11 + 1.1.3] = 11$$

$$A_2 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.33 + 1.1.(-3) + 1.(-1).11 + 1.(-1).3] = 4$$

$$B_1 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.33 + 1.(-1).(-3) + 1.1.11 + 1.(-1).3] = 11$$

$$B_2 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.33 + 1.(-1).(-3) + 1.(-1).11 + 1.1.3] = 7$$

$$\Gamma_{3N} = 11 A_1 + 4 A_2 + 11 B_1 + 7 B_2 \text{ (Piridin normal moda indirgenemez gösterimi)}$$

C_{2V} nokta grubuna ait olan piridin için 33 adet mümkün moleküler hareketin simetri çeşitleri vardır.

33 hareketten öteleme ve dönme hareketleri çıkarılırsa titreşim hareketleri sayısı bulunur ($3N-6$).

Öteleme hareketi A_1 , B_1 ve B_2 'ye aittir. Çünkü bunlar x,y,z vektörlerindeki grup işlemleri tarafından etkileşir [5]. Öteleme hareketi için indirgenebilir gösterim şu şekilde yazılabilir.

$$\Gamma_T = A_1 + B_1 + B_2 \text{ (Öteleme)}$$

Dönme hareketi ise A_2 , B_1 ve B_2 'ye aittir (karakter tablosunda R_x, R_y, R_z) [5]. Dönme hareketi için indirgenebilir gösterim;

$$\Gamma_R = A_2 + B_1 + B_2 \text{ (Dönme)}$$

Hem öteleme hem de dönme hareketi sayısı 3'er tanedir. Mümkün olan 33 adet moleküler hareketten 3 adet öteleme 3 adet dönme olmak üzere 6 adet hareket ($A_1, A_2, 2 B_1, 2 B_2$) çıkarılırsa geriye kalan titreşim hareketine ait olacaktır. Yani,

Tüm moleküler hareketlerin simetrisi : $11 A_1 + 4 A_2 + 11 B_1 + 7 B_2$
 Öteleme simetrisi : $A_1 + B_1 + B_2$
 Dönme simetrisi : $A_2 + B_1 + B_2$

Titreşim simetrisi (Titreşim) : $\Gamma_v = 10 A_1 + 3 A_2 + 9 B_1 + 5 B_2$

Titreşim simetrisinin $3N-6$ olduğu görülüyor. 11 atomlu piridin (C_5H_5N) için $3 \cdot 11 - 6 = 27$ adet titreşim simetrisi elde edildi ($10+3+9+5=27$).

Şimdi de molekülün IR (infrared) ve Raman spektrumunda bu titreşimlerin aktif olup olmadıklarına bakılırsa şu iki kuralı hatırlamak gerekir.

Bir titreşim, bir dipol moment bileşeni gibi aynı simetri türlerine aitse IR aktif olacaktır (x,y veya z gibi aynı türe aitse) [5].

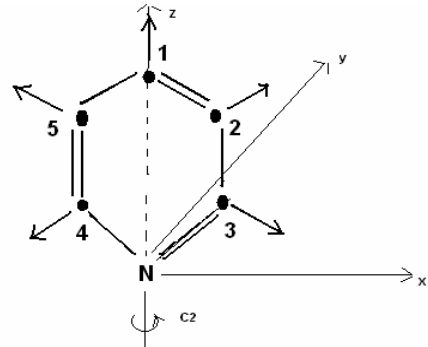
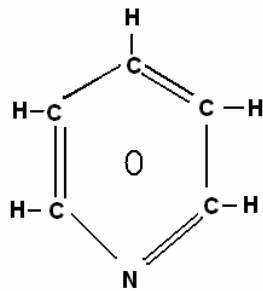
C_5H_5N molekülünün titreşim simetrisi $10 A_1 + 3 A_2 + 9 B_1 + 5 B_2$ idi. 27 titreşimin 24'ü aktiftir. Çünkü z A_1 'e , x B_1 'e , y B_2 'ye aittir. 10 A_1 'de aynı simetrisinin dejenere olmayan 10 farklı titreşimi, 9 B_1 'de aynı şekilde 9 farklı titreşimi , 5 B_2 'de 5 farklı titreşimi vardır.

Bir titreşim polarizebilite bileşeni gibi aynı simetri türlerine aitse Raman aktiftir ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ 'den birine ya da bunların kombinasyonu olan $(x^2 - y^2)$ gibi ürünlere aitse) [5].

C_5H_5N 'in 27 titreşiminden 27'si de Raman aktif titreşimdir.

5.3.2. Piridin C-H gerilme titreşimleri

Piridin için C-H gerilmesi gibi belli bir titreşimi incelemek ve bu belirli bölgedeki aktif bandların sayısını bulmak için grup teori uygulansın. Molekülde C-H gruplarını temsil eden 5 adet vektör (Şekil 5.6) ile gösterimin karakteri bulunabilir.



Şekil 5.6 (a) Piridin halkalı yapısı

(b) piridin C-H gruplarının vektörlerle temsili

Matris karakterini bulmak için daha önce yapıldığı gibi simetri işlemleri sonucunda yer değiştirmeyen vektör sayıları bulunmalıdır.:

- E ; 5 (tüm vektörler aynı kalır)
 C_2 ; 1 (1 nolu vektör aynı kalır)
 σ_{xz} ; 5 (tüm vektörler aynı kalır)
 σ_{xy} ; 1 (1 nolu vektör aynı kalır)

Bunların sonucunda piridin C-H gerilme titreşimleri için Γ_1 indirgenebilir gösterimi elde edilir.

C_{2v}	E	C_2	σ_h	σ_d
Γ_1	5	1	5	1

Γ_1 gösterimi indirgenirse;

$$A_1 \text{ Sayısı : } \frac{1}{4} [1.1.5+1.1.1+1.1.5+1.1.1] = 3$$

$$A_2 \text{ Sayısı : } \frac{1}{4} [1.1.5 +1.1.1+1.(-1).5+ 1.(-1).1] = 0$$

$$B_1 \text{ Sayısı : } \frac{1}{4} [1.1.5+ 1.(-1).1+1.1.5+1.(-1).1] = 2$$

$$B_2 \text{ Sayısı : } \frac{1}{4} [1.1.5+ 1.(-1).1+1.(-1).5+1.1.1] = 0$$

Böylece ; C-H gerilmeleri için indirgenemez gösterim

$$\Gamma_1 = 3 A_1 + 2 B_1$$

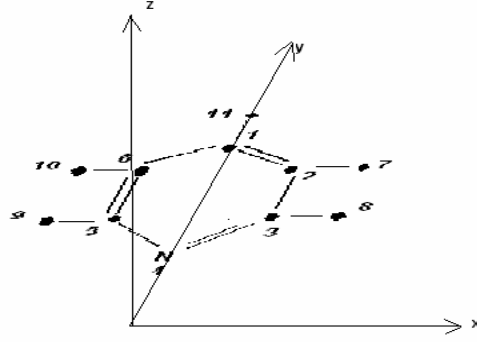
olacaktır.

Bu gösterim sadece C-H gerilmelerini içerir. Yani 5 indirgenemez gösterim de C-H band gerilmesine aittir. Bu durumda basitçe öteleme ya da dönme hareketlerini çıkarmaya gerek yoktur. Çünkü bu gösterim yazılırken onlara yer verilmedi [5].

C-H gerilmesinde 5 adet titreşimin 5'i de hem IR hem de Raman aktiftir.

5.3.4 Düzlem dışı titreşim modu

Molekül xy düzleminde düşünüldüğünde 11 atomun her birine ait z vektörleri düzlemin dışında kalmaktadır. Şekil 5.8'da z ekseninin molekül düzlemine dik olduğu görülüyor.



Şekil 5.8 xy düzlemindeki piridin için düzleme dik z eksenini

Dolayısıyla 11 adet atomun z eksenini doğrultusundaki vektörleri düzlem dışı vektörlerdir.

Bu durumda grup işlemleri uygulanırsa;

E ; 11 (tüm vektörler aynı kalır)

C_2 ; -3 (C_2 eksenini y eksenini kabul edilirse 1,11,ve 4 nolu atomların y vektörleri $-y$ olur.)

σ_{xy} ; -11 (tüm vektörler $-$ olur)

σ_{yz} ; 3 (1,11,4 nolu atomların y vektörleri aynı kalır)

Piridin için düzlem dışı titreşim modu indirgenebilir gösterimi Γ_3 şöyle olur:

	C_{2v}	E	C_2	σ_h	σ_d
Bu	Γ_3	11	-3	-11	3

gösterim indirgenirse;

$$A_1 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.11 + 1.1.(-3) + 1.1.(-11) + 1.1.3] = 0$$

$$A_2 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.11 + 1.1.(-3) + 1.(-1).(-11) + 1.(-1).3] = 4$$

$$B_1 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.11 + 1.(-1).(-3) + 1.1.(-11) + 1.(-1).3] = 0$$

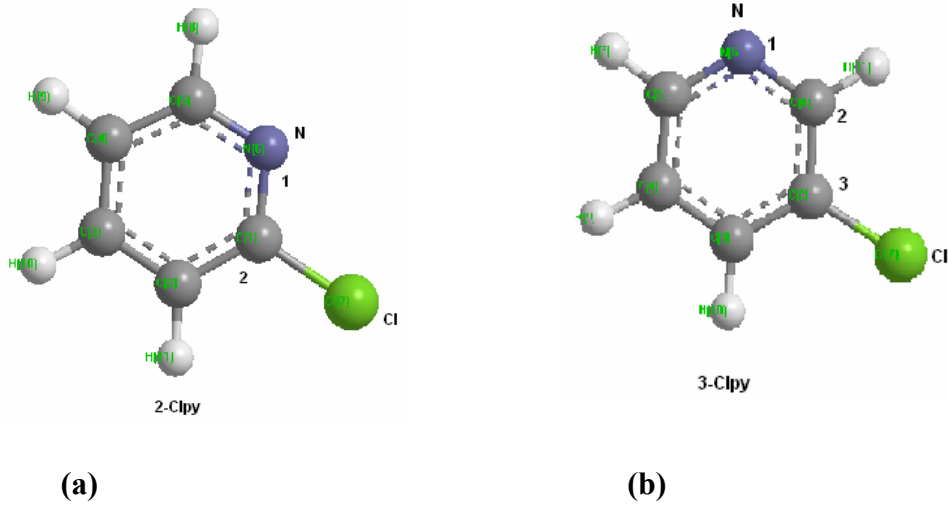
$$B_2 \text{ Sayısı} : \frac{1}{4} [1.1.11 + 1.(-1).(-3) + 1.(-1).(-11) + 1.1.3] = 7$$

$$\Gamma_3 = 4 A_2 + 7 B_2 \text{ elde edilir.}$$

11 adet titreşimin hepsi Raman aktif, 7 tanesi IR aktiftir.

5.4 2- Kloropiridin (2-Clpy) ve 3- Kloropiridin (3-clpy)'nin Yapısı

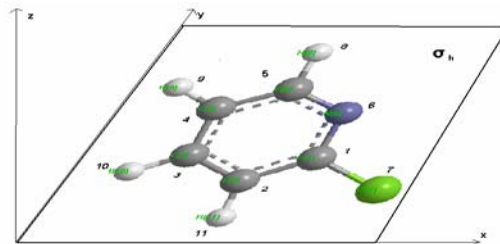
2-clpy ve 3-clpy moleküllerinin kimyasal formülleri aynı olmasına karşın yapı olarak farklıdır. Bölüm 5.2’de bahsedildiği gibi halkadaki azot atomu “1” numaralı atom olarak işaretlendiğinde azotun komşusu olan karbon atomu “2” numaralı bir sonraki karbon atomu “3” numaralı atom olacaktır. Bu nedenle piridinde 2 numaralı karbona bir klor (Cl) atomu bağlandığında 2-Kloropiridin, 3 numaralı karbona bir klor (Cl) atomu bağlandığında 3- Kloropiridin molekülleri elde edilir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9 (a) 2-clpy'nin (b) 3-clpy'nin molekül yapısı

5.5 2-Clpy ve 3-Clpy'nin Moleküler Titreşimleri

Her iki molekülün de simetrik özellikleri aynı olduğundan simetri işlemlerini sadece 2-clpy için uygulamak 3-clpy için de aynılarını kabul etmek yeterli olacaktır(Şekil 5.10).



Şekil 5.10 2-Clpy'nin σ_h simetri düzlemi

2-clpy molekül molekül düzlemi olarak kabul edilen σ_h simetri düzlemine ve herhangi bir moleküldeki gibi E özdeşlik işlemine sahiptir.

2-Clpy molekülünün sahip olduğu başka bir simetri işlemi yoktur. Bu nedenle E ve σ_h işlemlerini içeren C_s nokta grubunun bir üyesidir. Bu nokta grubunun karakter tablosu şöyledir (Ek-2) :

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x,y, R_z	x^2,y^2,z^2,xy
A''	1	-1	z, R_x R_y	yz,xz

5.5.1 Normal Koordinat Analizi

Molekülün normal koordinat analizi için piridin için yapılan işlemlerin aynısı yapılmalıdır.

2-Clpy molekülü 11 atomlu lineer olmayan bir moleküldü ve titreşim hareketi sayısı $33-6=27$ olacaktır (bkz. Bölüm 3.2.2).

Bu 27 adet titreşim hareketinin indirgenebilir gösterimi her bir atoma ait x,y ve z vektörleri çizilerek bulunur (Şekil 5.7). Bu vektörler yardımıyla matris karakteristiği saptanır.

E işlemi sonucu tüm vektörler aynı kalır. (33)

σ_h işlemi sonucu tüm x ve y'ler aynı kalır, z'ler $-z$ olur. (22-11=11)

Böylece normal modda 2-Clpy için indirgenebilir gösterim şu şekilde yazılır:

C_s	E	σ_h
Γ_{3N}	33	11

C_s karakter tablosu kullanılarak Γ_{3N} gösterimi indirgenirse,

$$A' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.33+1.1.11] = 22$$

$$A'' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.33-1.1.11] = 11$$

$$\Gamma_{3N} = 22 A' + 11 A'' \text{ elde edilir.}$$

Γ_{3N} gösterimine göre 33 adet titreşim hareketi vardır. Bunlardan x.y.z'yi içerenler yani, $2 A' + A''$ gösterimi öteleme hareketine; R_x, R_y ve R_z 'yi içerenler yani,

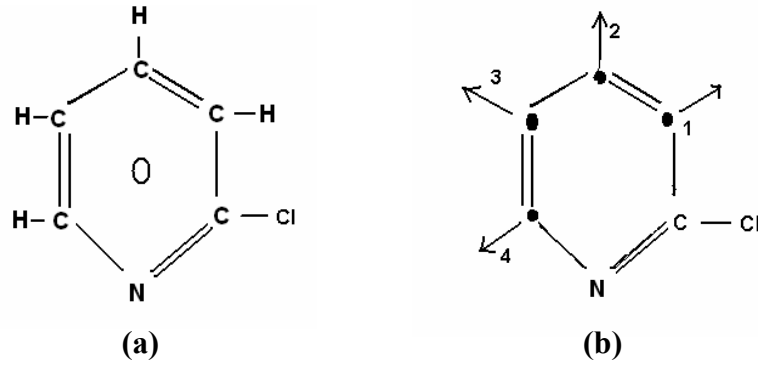
$A' + 2 A''$ gösterimi de dönme hareketine aittir. Γ_{3N} gösteriminden öteleme ve dönme hareketleri çıkarılırsa geriye 27 adet titreşim hareketi kalır (Γ_v).

$$\Gamma_v = 19 A' + 8 A''$$

Bu titreşimlerin hepsi (Bölüm 5.3.1)'de açıklandığı gibi hem IR hem de Raman aktiftir.

5.5.2 2-Clpy'nin C-H gerilme titreşimleri

Halkadaki C-H grupları (Bölüm 5.3.2) de olduğu gibi bir vektör ile temsil edilirse dört adet vektör elde edilir (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 (a) 2-Clpy'nin halkalı yapısı (b) 2-Clpy'ne ait C-H gruplarının vektörlerle temsili

Molekülün matris karakteristiği bulunduğunda

E işlemi sonucu tüm vektörler aynı kalır. (4)

σ_h işlemi sonucu tüm vektörler aynı kalır. (4)

C-H gerilmeleri için indirgenebilir Γ_1 gösterimi şöyle olur:

C_s	E	σ_h
Γ_1	4	4

Bu gösterim indirgenirse;

$$A' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.4+1.1.4] = 4$$

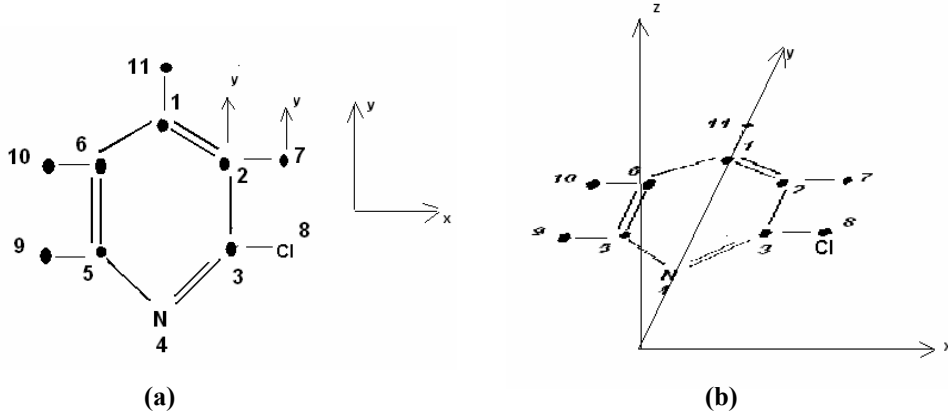
$$A'' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.4-1.1.4] = 0$$

$$\Gamma_1 = 4A' \text{ elde edilir}$$

Bu gösterime göre dört adet C-H gerilmesi vardır (ν -CH). Bunların dördü de IR ve Raman aktiftir.

5.5.3 2-Clpy'nin düzlem içi ve düzlem dışı titreşim modu

Molekülün düzlem içi ve düzlem dışı vektörleri sırasıyla Şekil 5.12 (a) ve (b)' de gösterilmiştir. Şimdiye kadar yapılan işlemler (matris karakteristiği, indirgenebilir ve indirgenmez gösterimler) aynen uygulanırsa şu sonuçlar elde edilir:



Şekil 5.12 2-Clpy için (a) düzlem içi y vektörleri (b) düzlem dışı z vektörleri

a) Düzlem içi titreşim modu indirgenebilir gösterimi Γ_2

C_s	E	σ_h
Γ_2	11	11

Γ_2 gösterimi indirgenirse;

$$A' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.11+1.1.11] = \mathbf{11}$$

$$A'' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.11-1.1.11] = \mathbf{0}$$

$\Gamma_2 = 11 A'$ elde edilir. Bu titreşimlerin 11'i de hem IR hem de Raman aktiftir.

b) Düzlem dışı titreşim modu indirgenebilir gösterimi Γ_3

C_s	E	σ_h
Γ_3	11	-11

Γ_3 gösterimi indirgenirse;

$$A' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.11+1.1.(-11)] = \mathbf{0}$$

$$A'' \text{ Sayısı; } \frac{1}{2} [1.1.11-1.1.(-11)] = \mathbf{11}$$

$\Gamma_3 = 11 A''$ elde edilir. Bu titreşimlerin 11'i de hem IR hem de Raman aktiftir.

6. SONUÇLAR

6.1 Giriş:

Piridinin, 2 Clpy ve 3 Clpy moleküllerinin IR ve Raman spektral özellikleri Gaussian 03⁽¹⁾ programı kullanılarak hesaplandı. Bu program titreşim frekansları, IR ve Raman şiddetleri hesaplamaları için gerekli yöntemleri, kuantum kimyası (yarıdeneysel) moleküler geometri optimizasyonu, kuvvet sabitleri ve diğer özellikleri içermektedir. Moleküllerin geometri optimizasyonu MNDO, AM1, PM3, HF ve B3LYP metodları kullanılarak yapılmıştır (Bkz. Bölüm 3). Hesaplamalar sonucundaki verilerden önce optimize edilmiş parametreler seçilmiş, bu bilgilerden titreşim frekansları, IR şiddetleri ve Raman aktiviteleri tablolar halinde piridin, 2-clpy ve 3-clpy için sırasıyla Ek-4, Ek-5 ve Ek-6'da verilmiştir.

6.2 Piridin, 2-clpy ve 3-clpy Moleküllerinin Hesaplama Sonuçları

6.2.1 Piridin

Piridin için yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar tablo halinde Ek-4'te verilmiştir. Elde edilen bu tabloda görüldüğü gibi piridin için 27 adet titreşim hesaplanmıştır. Bu titreşim sayısı simetri ve grup teori hesaplamaları ve karakter tablosu yardımıyla normal koordinat analizi uygulanarak da bulunmuştu (Bölüm 5.3.1). Hesaplama sonuçları ile deneysel veriler Çizelge 6.1'de karşılaştırılmıştır.

(*) işareti olan frekanslar deneysel verilere en yakın olan frekanslar olarak işaretlenmiştir. Her bir hesaplama için bu işaretler sayılırsa MNDO için 4, AM1 için 3, PM3 için 10, B3LYP için 4 işaret sayılır. HF için ise hiç işaretleme yapılmamıştır.

Bu bilgilere göre PM3 hesaplama metodu piridin için gerçeğe en yakın sonuçları vermiştir.

(1) Gaussian 03 programı moleküler mekanik (MM) kuvvet alanları değiştirilen parametreler için destek sağlar. Bağımsız bir MM optimizasyonunu da içerir [34].

6.2.2 2-Clpy ve 3-Clpy

2-clpy ve 3-clpy için Bölüm 5.5’de simetri ve grup teori uygulanarak 27 adet titreşim elde edilmişti. Bu değer deneysel verilerle örtüşmektedir. Ayrıca moleküller için bulunan C-H gerilme titreşim sayıları da (Bölüm 5.5.1) deneysel sonuçlarla aynıdır. Piridinde yapıldığı gibi 2-clpy ve 3-clpy için de hesaplama sonuçlarından deneysel verilere en yakın olanlar seçilsin. Çizelge (6.2) 2-clpy, çizelge (6.3) 3-clpy için hesaplanan frekansları içermektedir.

Çizelge 6.2’deki işaretlemeler sayılırsa MNDO için 3, AM1 için 4, PM3 için 7, HF için 2, B3LYP için 8 işaret sayılır. Bu bilgilere göre B3LYP hesaplama metodu 2-clpy için gerçeğe en yakın sonuçları vermiştir.

Çizelge 6.3’te ki işaretlemeler sayıldığında MNDO için 1, AM1 için 2, PM3 için 9, HF için 2, B3LYP için 9 işaret sayılır. PM3 ve B3LYP yöntemleri deneysel verilere en yakın sonucu vermiştir.

Çizelge 6.1 Piridin'in deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması

^a İşaretlemeler	^a Piridin	Hesaplanan Titreşim Frekansları (IR şiddeti-R aktivitesi)				
		MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
v (CH)	3079 m	-	-	3076 (52.9)*	-	-
v (CH)	3053 w	-	-	3063 (5.0)*	-	-
v (CH)	3053vw	-	-	3063 (5.0)	-	-
v (CH)	3036 w	-	-	3037 (23.2)*	-	-
v (CH)	3026w	-	-	-	-	-
v _{ring}	1582 vs	1585 (8.9)*	1604 (11.3)	-	1608 (39.0-0.13)	-
v _{ring}	1574 m	1523 (22.6)	1522 (21.5)	1552 (0.2)*	-	1531 (3.03-1.17)
v _{ring}	1488 vs	-	-	1486 (25.2)	1510 (0.77-0.19)	1398 (0.03-0.50) 1487 (26.0-0.06)*
v _{ring}	1482 s	-	-	-	-	-
v _{ring}	1355 w	1362 (0.3)*	1315 (9.8)	-	1348 (5.23-10.0)*	-
δ (CH)	1235 w	1282 (0.4) 1257 (5.0)	1299 (0.2) 1281 (4.0)	1234 (1.0)*	-	-
δ (CH)	1217 s	1223 (0.0)	1222 (0.4)*	1200 (3.8)	1186 (6.31-0.15)	1253 (2.84-12.11)
δ (CH)	1147 s	1157 (5.9)	1149 (0.6)* 1153 (4.0) 1179 (2.8)	1166 (0.1) 1137 (0.7)	1162 (3.30-1.11)	1101 (3.19-1.28) 1181 (1.71-3.72)
v _{ring}	1068 s	1067 (2.5)*	1055 (4.8)	1073 (0.0)	1076 (0.27-1.34)	1051 (4.33-28.24)
v _{ring}	1029 s	1044 (0.0)	-	1028 (0.75)*	-	1010 (0.0-0.0)
Ring breathing	990 s	990 (0.4) 980 (4.4)	992 (0.0) 1008 (0.5)	988 (10.1)* 972 (0.0)	989 (0.0-2.40)*	994 (0.0-1.27)*
γ(CH)	939 m	940 (0.0)*	907 (0.0) 951 (0.4)	913 (0.0)	-	957 (0.03-2.74)
γ (CH)	882 vw	-	-	858 (0.0)	841 (18.16-0.74)	897 (0.0-5.02)*
γ (CH)	746	-	782 (88.7)	747 (59.3)*	779 (56.44-0.0)	763 (7.15-1.04)
γ _{ring}	703 vs	-	-	-	720 (0.32-4.91)	719 (44.11-0.13)*
δ _{ring}	650 w	643 (0.8) 635 (11.3)	662 (17.3) 676 (2.7) 677 (0.7)	644 (11.7)* 632 (0.7) 628 (4.4)	659 (5.36-3.20)	670 (0.33-4.62)
δ _{ring}	604 m	618 (3.3)	-	-	-	614 (4.21-3.32)*
γ _{ring}	405 m	390 (4.2)	400 (3.9)*	377 (3.6)	438 (0.0-0.01)	422 (3.41-0.61)

^a Kaynak [33]'den alınmıştır.

Cizelge 6.2 2-clpy'nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması

^a İşaretleme	^b 2-clpy	Hesaplanan Titreşim Frekansları (IR şiddeti-R aktivitesi)				
		MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
v(CH)	3084 sh			3083(35.6)*		
v(CH)	3075 sh			3074(58.3)*		
v(CH)	3055 vs			3061(3.8) 3035(26.3)*		
v(CH)	3003 m					
v(CC)	1577 vs	1571(53.1)*	1588(35.5)		1591.0(69.78-0.42)	1502.0(51.28-2.0)
v(CC)	1568 vs			1535(7.3)		1502.0(51.28-2.0)
v(CC)	1453 vs			1481(89.09)		1465.0(63.50-0.67)*
v(CC)	1420 vs				1433.0(4.46-3.0)*	
v(CC)	1365 w	1335(14.1)	1342(40.8)*		1320.0(3.31-5.07)	1317.0(2.0-3.50) 1328.0(1.21-2.50)
δ(CH)	1286 s	1259(1.5)	1271(2.1)	1255(17.2)*	1249.0(91.88-3.01)	
δ(CH)	1149 vs			1154(1.2) 1136(0.8)	1148.0(13.32-13.0)	1147(81.42-4.73) *
X _{sens}	1117 vs			1108(2.6)	1105.0(0.12-1.04) 1133.0(0.36-0.40) 1148.0(13.32-13.0)	1112.0(33.0-4.28)*

^b Kaynak [35]'ten alınmıştır

Çizelge 6.2 (devamı) 2-clpy'nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması

^a İşaretlemeler	^b 2-clpy	Hesaplanan Titreşim Frekansları (IR şiddeti-R aktivitesi)				
		MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
$\delta(\text{CH})$	1083 vs	1065(2.4)	1072(23.4)*		1091.0(9.39-20.0)	1072.0(11.50-18.0)
$\delta(\text{CH})$	1045 s	1021(29.4)		1059(8.0)*		
ν_{ring}	991 s				998.0(1.12-1.18)	976.0(0.15-1.50)
X_{sens}	724 vs		709(1.8)	708(24.7)	677.0(3.41-4.45)	738.0(39.38-4.70) * 745.0(0.02-0.50)
δ_{ring}	617 m	629(2.5)		638(3.3)		626.0(2.70-4.53)*
X_{sens}	426 m			412(1.8)	463.0(4.47-0.39)	420.0(9.24-8.73) 421.0(3.65-0.42)*
X_{sens}	312 w		323(0.4)		337.0(0.78-1.08)	312.0(0.51-1.41)*
(Out of plane)						
$\gamma(\text{CH})$	961 m	956(1.3)*	973(2.0)	953(1.2)	998.0(1.12-1.18)*	976.0(0.15-1.50)
$\gamma(\text{CH})$	914 w		920(0.8)*			
$\gamma(\text{CH})$	878 w			884(2.0)*	865.0(65.08-1.13)	899.0(0.26-2.88)
$\gamma(\text{CH})$	767 vs	788(18.8)		778(56.8)*		738.0(39.38-4.70) 745.0(0.02-0.50) 781.0(46.20-2.34)
γ_{ring}	691 w	688(1.5)*	686(1.5)	687(1.3)	677.0(3.41-4.45)	
γ_{ring}	480 s		486(1.6)* 477(3.8)		464.0(5.18-9.27) 463.0(4.47-0.39)	493.0(1.90-0.10)
γ_{ring}	407 m					420.0(9.24-8.73)* 421.0(3.65-0.42)
X_{sens}	-					

^b Kaynak [35]'ten alınmıştır

Çizelge 6.3 3-clpy' nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması

İşaretlemeler	°3-Clpy	Hesaplanan Titreşim Frekansları (IR intensite-R aktivite)				
		MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
v(CH)	3075(sh)	-	-	3080(42.5)*		
v(CH)	3075(sh)	-	-	3080(42.5)*		
v(CH)	3052(sh)	-	-	3063(19.5)*		
v(CH)	3046(vs)	-	-	3036(27.0)* 3031(38.7)		
v(CC)	1572(vs)	1573(33.0)*	1593(23.5)	-	1581(49.05-1.56)	1623(4.08-15.65)
v(CC)	1565(s)	-	-	1543(7.0)		
v(CC)	1468(vs)	-	-	1480(54.1)	1478(2.07-0.50)	1462(33.06-2.04)*
v(CC)	1416(vs)	-	-	-		
v(CC)	1320(m)	1311(34.2)	1316(14.1)*	-	1339(3.0-5.70)	1365(2.77-0.70) 1299(0.21-3.85)
δ(CH)	1228(vw)	1224(8.0)	1212(6.2)	-	1227(43.18-9.72) 1250(6.25-3.22)	1232(1.65-7.52)*
δ(CH)	1189(m)	1183(18.9)	1172(1.9)	1196(7.0)*	1177(21.73-6.54)	1147(7.10-1.0)
δ(CH)	1107(vs)	-	-	-	1113(29.40-7.60)*	1126(52.56-10.13)

^c Kaynak [36]'dan alınmıştır.

Çizelge 6.3 (devamı) 3-clpy' nin deneysel frekansları ile hesaplanan frekanslarının karşılaştırılması

^a İşaretlemeler	^b 3-clpy	Hesaplanan Titreşim Frekansları (IR şiddeti-R aktivitesi)				
		MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
X-sens	1094(s)	-	1078(29.9)	1077(0.6)	1089(1.26-1.70)*	1065(1.56-29.17)
δ(CH)	1036(w)	1057(0.9)		1048(4.3)	1059(0.16-1.1)	
ν_{ring}	1016(vs)	1016(0.3)	-	1005(33.0)		1026(39.07-3.75)
X-sens	729(s)	792(7.0)	-	720(6.4)	775(35.0-0.22)??	717(20.15-0.22)*
δ_{ring}	615(s)	645(22.4) 629(3.0)	683(2.7) 663(38.7)	645(26.3) 635(3.8)	676(6.07-4.38)	625(5.42-4.0)*
X-sens	426(s)	455(2.9) 478(1.3)	471(4.1)?? 490(0.2)	413(2.2) 461(0.2)	459(4.80-8.46)?? 459(3.08-0.16)??	422(6.51-8.64)*
X-sens	293(m)	290(1.6)	303(0.6)	288(0.8)	317(1.40-1.12)	292(1.14-1.40)*
(Out of plane)						
$\gamma(\text{CH})$	990(vw)	988(0.2)	999(0.0)	1000(0.1)		993(0.15-0.11)*
$\gamma(\text{CH})$	944(vw)	-	946(2.0)* 967(2.1)	933(4.2)		935(0.44-2.35) 960(1.24-2.82)
$\gamma(\text{CH})$	916(w)	-	-	908(0.5)	905(25.17-0.96)	
$\gamma(\text{CH})$	796(vs)	792(7.0)	810(11.8)	808(30.0)*	775(35.0-0.22)?? 801(13.01-7.22)	811(23.62-1.84)
γ_{ring}	701(vs)			720(6.4)		717(20.15-0.22)*
γ_{ring}	460(w)	455(2.9) 478(1.3)	471(4.1)??	461(0.2)*	459(4.80-8.46)?? 459(3.08-0.16)??	473(0.01-054)
γ_{ring}	402(s)	-	388(2.6)	413(2.2)		415(2.46-0.17)*
x-sens	-	-	-	-		

^c Kaynak [36]'dan alınmıştır.

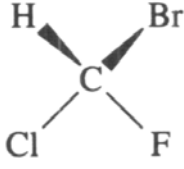
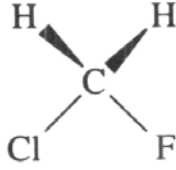
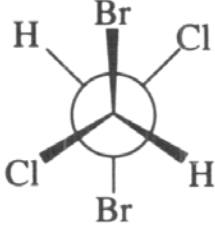
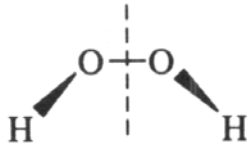
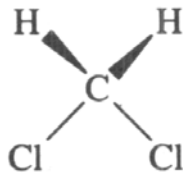
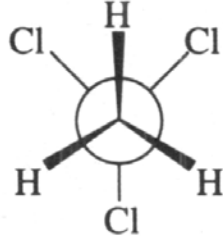
KAYNAKLAR

- [1] Özpozan, T., “Titreşim Spektroskopisi (IR ve Raman) Teori ve uygulamaları”, Erciyes Üniversitesi Yayınları, No: 96, Kayseri, 1996.
- [2] Bishop, D.M., “Group Theory and Chemistry”, Oxford:Clarendon Pres, 1973.
- [3] Atkins, P.W., “Physical Chemistry”, Oxford University Press, Fifth Edition, USA, 1994.
- [4] Alberty, R. A. ve Silbey, R.J., “Physical Chemistry”, John Wiley and Sons, inc., 1 st Ed., Canada, 1992.
- [5] Vincent, A., “Molecular Symmetry and Group Theory”, John Wiley and Sons Ltd., Great Britain, 1977.
- [6] Dimitriev, I.S., “Symmetry in the World of Molecules”, Moscow: Mir, 1979.
- [7] Atkins, R.C., “Organic Chemistry: a brief course, 3 rd ed., Boston: McGraw-Hill, 1944.
- [8] Gündüz, T., “İnstrümental Analiz” 2. bs. Ankara : ilge Yayıncılık, 1990.
- [9] Erdik, E., “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler”, 2. bs., Ankara Gazi Kitabevi, 1998.
- [10] Pavia, D.L., “Introduction to Spectroscopy : a guide for students of organic chemistry”, Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz., 3rd, Australia : Brooks/Cole-Thomson Learning, 2001.
- [11] Settle, F.A., “Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry”, Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall PTR, 1997.
- [12] Bruice, P.Y., “Organic chemistry”, 4th ed., Upper Saddle River, N.J.: Pearson Education, 2004.
- [13] Braun, R. D., “Introduction to instrumental analysis”, New York : McGraw-Hill Book Co., 1987.
- [14] Carter, R.L., “Molecular symmetry and group theory”, New York, N.Y. : J. Wiley, 1998.
- [15] Stuart, B., “Modern Infrared Spectroscopy”, authors Barbara Stuart, William O. George, Peter S. McIntyre ; editor David J. Ando., Chichester : Published on Behalf of ACOL (University of Greenwich) by J. Wiley, 1996.


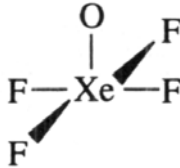
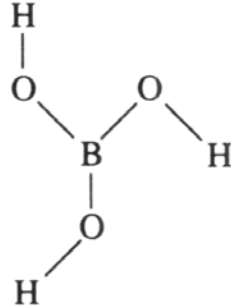
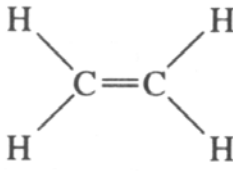
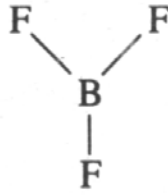
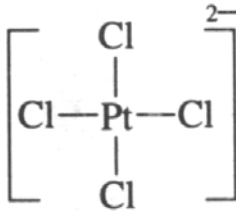
- [16] Hesse, M., Meier, H. ve Zeeh, B., "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", : Stuttgart: George Thieme Verlag, 1997.
- [17] Silversitein, R. M. ve Webster, F. X., "Spectrometric Identification of Organic Chemistry", sixth ed., New York: J. Wiley, 1998.
- [18] Schrader, B. "Infrared and Raman Spectroscopy", Chapter 4, Schrader, B. ed., VCH Publishers Inc.: New York, 1995;
- [19] http://en.wikipedia.org/wiki/Computational_chemistry (13.05.2006) Wikimedia Foundation Inc.
- [20] Young, D.C., "Computational Chemistry", A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems., New York, Chichester, Toronto: A John Wiley & Sons, Inc., 2001
- [21] Karacan, N., "Molekül Modelleme", Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, <http://w3.gazi.edu.tr/web/nkaracan/inorglab/mm.pdf>
- [22] Cramer, C.J., "Essentials of Computational Chemistry, Theories and odels", Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley & S 2002
- [23] Clark, T., "A Hanbook of Computational Chemistry :a practical guide to chemical structure and energy calculations", A Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons, USA, 1985.
- [24] Stewart, J.J.P., "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications", Journal of Computational Chemistry, 10(2): p. 221-64, 1989.
- [25] Stewart, J.J.P., "MOPAC: A Semiempirical Molecular Orbital Program", J.Computer-Aided Mol. Design, 1990.
- [26] Stewart, J.J.P., "Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method", Journal of Computational Chemistry, 10(2): p. 209-20, 1989.
- [27] Labanowski, J.K. ve Andzelm, J.W., "Density Functional Methods in Chemistry", Springer-Verlag, New York, 1991.
- [28] Leszczynski, J., "Computational Chemistry", Volume 8: Reviews of current trends, Singapur, World Scientific, 2003. <http://site.ebrary.com/lib/anadolu/doc?id=10083769>
- [29] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for pyridine. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1992.. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts52.html>

- [30] The Columbia Encyclopedia, sixth ed. c2006, Columbia University press, c2006. <http://www.encyclopedia.com/html/p/pyridine.asp>
- [31] Ouellette, R.J., Rawn, J.D., Organic Chemistry, Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996.
- [32] Ouellette, R.J., Organic Chemistry: a brief introduction, 2 nd ed., Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998.
- [33] Bayarı, S. Topaçlı, A. and Aydınli, A., The Infrared and Raman Spectra of 4-phenylpyridine and Its Hofmann- Type Complexes, Spectroscopy Letters, 27(9) p. 1083- 1096, 1994
- [34] http://www.gaussian.com/g_brochures/g03_new.htm (16 January 2004)
- [35] Bakiler, M., Maslow, I.,V., Akyüz, S., “Teoritical Study of Vibrational Spectra of 2- Chloropyridine Metal Complex. I. Calculation and IR Spectrum of 2- Chloropyridine”, Journal of Molecular Structure, received 19 January 1998; revised 15 May 1998; accepted 15 May 1998.
- [36] Bakiler, M., Maslow, I.,V., Akyüz, S., “ Teoritical Study of The IR Spectra of 3- Chloropyridine and 3- Chloropyridine Metal Complex”, Journal of Molecular Structure, received 24 August 1998; accepted 16 October1998.




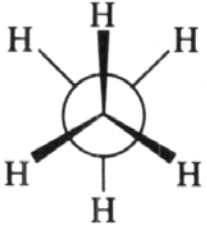
Ek -1 : Nokta Gruplara Örnekler [12]

Nokta Grup	Simetri Elemanları	Molekül Konfigurasyonu
C_1	E	
C_s	E, σ	
C_i	E, i	
C_2	E, C_2	
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma'_v(yz)$	
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	

Ek -1 (Devamı)

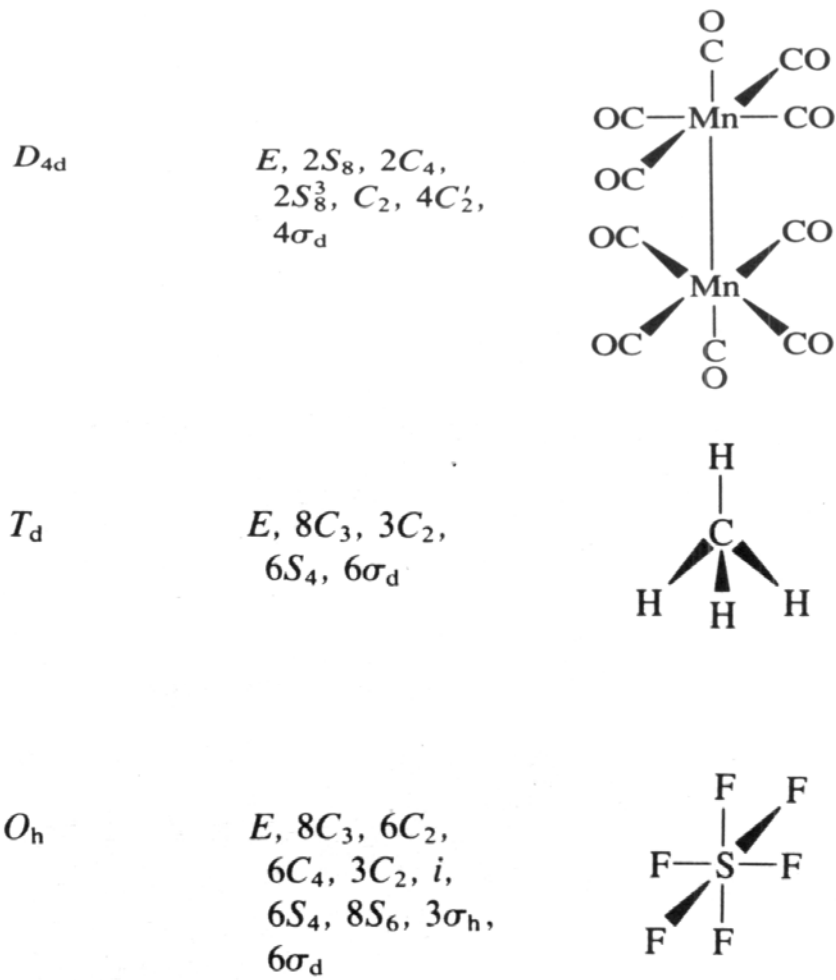
Nokta Grup	Simetri Elemanları	Molekül Konfigurasyonu
$C_{\infty v}$	$E, 2C_{\infty}, \infty\sigma_v$	
C_{4v}	$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	
C_{3h}	$E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5$	
D_{2h}	$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(xz), \sigma(yz)$	
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	

Ek -1 (Devamı)

Nokta Grup	Simetri Elemanları	Molekül Konfigürasyonu
D_{5h}	$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^2, 5\sigma_v$	
D_{6h}	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	
$D_{\infty h}$	$E, 2C_{\infty}, \infty\sigma_v, i, 2S_{\infty}, \infty C_2$	$H-C \equiv C-H$
D_{2d}	$E, 2S_4, C_2, 2C_2', 2\sigma_d$	
D_{3d}	$E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$	

Ek -1 (Devamı)

Nokta Grup	Simetri Elemanları	Molekül Konfigürasyonu
------------	--------------------	------------------------



EK-2 Nokta Grupları Karakter Tabloları[1]

1. Eksensiz Gruplar



A	+1
---	----

C_s	E	σ_h		
A'	+1	+1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	+1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	+1	+1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	+1	-1	x, y, z	-

2.
 C_n
Grupları

C_2	E	C_2		
A	+1	+1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	+1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	$(C_3)^2$		
A	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	+1 +1	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$x+iy, R_x+iR_y$ $x-iy, R_x-iR_y$	(x^2-y^2, xy) (yz, xz)

C_4	E	C_4	C_2	$(C_4)^3$		
A	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	+1	-1	+1	-1	-	x^2-y^2, xy
E	+1 +1	$+i$ $-i$	-1 -1	$-i$ $+i$	$x+iy, R_x+iR_y$ $x-iy, R_x-iR_y$	(yz, xz)

$$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$$

C_5	E	C_5	$(C_5)^2$	$(C_5)^3$	$(C_5)^4$		
A	+1	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	+1 +1	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$+\epsilon^2$ $+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^{2*}$ $+\epsilon^2$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$x+iy, R_x+iR_y$ $x-iy, R_x-iR_y$	(yz, xz)
E_2	+1 +1	$+\epsilon^2$ $+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$+\epsilon^{2*}$ $+\epsilon^2$	-	(x^2-y^2, xy)

$$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	$(C_3)^2$	$(C_6)^5$		
A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E_1	+1 +1	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	-1 -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$x+iy, R_x+iR_y$ $x-iy, R_x-iR_y$	(xz, yz)
E_2	+1 +1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	+1 +1	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	-	(x^2-y^2, xy)

Ek-2 (Devamı)

$$\epsilon = \exp(2\pi i/7)$$

C_7	E	C_7	$(C_7)^2$	$(C_7)^3$	$(C_7)^4$	$(C_7)^5$	$(C_7)^6$		
A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	+1	$+\epsilon$	$+\epsilon^2$	$+\epsilon^3$	$+\epsilon^{3*}$	$+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^*$	$x+iy, R_x+iR_y$	(xz, yz)

	+1	$+\epsilon^*$	$+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^{3*}$	$+\epsilon^3$	$+\epsilon^2$	$+\epsilon$	$x-iy, R_x-iR_y$	
E_2	+1 +1	$+\epsilon^2$ $+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^{3*}$ $+\epsilon^3$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$+\epsilon^3$ $+\epsilon^{3*}$	$+\epsilon^{2*}$ $+\epsilon^2$	-	(x^2-y^2, xy)
E_3	+1 +1	$+\epsilon^3$ $+\epsilon^{3*}$	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$+\epsilon^2$ $+\epsilon^{2*}$	$+\epsilon^{2*}$ $+\epsilon^2$	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	$+\epsilon^{3*}$ $+\epsilon^3$	-	-

$$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$$

C_8	E	C_8	C_4	$(C_8)^3$	C_2	$(C_8)^5$	$(C_4)^3$	$(C_8)^7$	linear functions, rotations	quadratic functions
A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E_1	+1 +1	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	+i -i	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	-1 -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	-i +i	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	$x+iy, R_x+iR_y$ $x-iy, R_x-iR_y$	(xz, yz)
E_2	+1 +1	+i -i	-1 -1	-i +i	+1 +1	+i -i	-1 -1	-i +i	-	(x^2-y^2, xy)
E_3	+1 +1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	+i -i	$+\epsilon^*$ $+\epsilon$	-1 -1	$+\epsilon$ $+\epsilon^*$	-i +i	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	-	-

3. D_n Grupları

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	+1	+1	+1	+1	-	x^2, y^2, z^2
B_1	+1	+1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	+1	-1	+1	-1	y, R_y	xz
B_3	+1	-1	-1	+1	x, R_x	yz
D_3	E	$2C_3(z)$	$3C_2$			
A_1	+1	+1	+1	-		x^2+y^2, z^2
A_2	+1	+1	-1	z, R_z		-
E	+2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$		$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

Ek-2 (Devamı)

D_4	E	$2C_4(z)$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2

A ₂	+1	+1	+1	-1	-1	z, R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	+1	-1	-	x ² -y ²
B ₂	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E	+2	0	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)

D₅	E	2C ₅ (z)	2(C ₅) ²	5C' ₂			
A ₁	+1	+1	+1	+1	-	-	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	-1	z, R _z	-	-
E ₁	+2	+2cos(2π/5)	+2cos(4π/5)	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)	
E ₂	+2	+2cos(4π/5)	+2cos(2π/5)	0	-	-	(x ² -y ² , xy)

D₆	E	2C ₆ (z)	2C ₃ (z)	C ₂ (z)	3C' ₂	3C'' ₂		
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	+1	-1	-1	z, R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
B ₂	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E ₁	+2	+1	-1	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)
E ₂	+2	-1	-1	+2	0	0	-	(x ² -y ² , xy)

4. C_{nv} Grupları

C_{2v}	E	C ₂ (z)	σ _v (xz)	σ _v (yz)		
A ₁	+1	+1	+1	+1	z	x ² , y ² , z ²
A ₂	+1	+1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	+1	-1	+1	-1	x, R _y	xz
B ₂	+1	-1	-1	+1	y, R _x	yz
C_{3v}	E	2C ₃ (z)	3σ _v			
A ₁	+1	+1	+1	z	x ² +y ² , z ²	
A ₂	+1	+1	-1	R _z	-	
E	+2	-1	0	(x, y) (R _x , R _y)	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)	

Ek-2 (devamı)

C_{4v}	E	2C ₄ (z)	C ₂	2σ _v	2σ _d		
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-

B ₁	+1	-1	+1	+1	-1	-	x ² -y ²
B ₂	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E	+2	0	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _v)	(xz, yz)

C _{5v}	E	2C ₅ (z)	2(C ₅) ²	5σ _v		
A ₁	+1	+1	+1	+1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	-1	R _z	-
E ₁	+2	+2cos(2π/5)	+2cos(4π/5)	0	(x, y) (R _x , R _v)	(xz, yz)
E ₂	+2	+2cos(4π/5)	+2cos(2π/5)	0	-	(x ² -y ² , xy)

C _{6v}	E	2C ₆ (z)	2C ₃ (z)	C ₂ (z)	3σ _v	3σ _d		
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
B ₂	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E ₁	+2	+1	-1	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _v)	(xz, yz)
E ₂	+2	-1	-1	+2	0	0	-	(x ² -y ² , xy)

5. C_{nh} Grupları

C _{2h}	E	C ₂ (z)	i	σ _h		
A _g	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² , y ² , z ² , xy
B _g	+1	-1	+1	-1	R _x , R _v	xz, yz
A _u	+1	+1	-1	-1	z	-
B _u	+1	-1	-1	+1	x, y	-

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$$

C _{3h}	E	C ₃ (z)	(C ₃) ²	σ _h	S ₃	(S ₃) ⁵		
A'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
E'	+1	+ε	+ε*	+1	+ε	+ε*	x+iy x-iy	(x ² -y ² , xy)
A''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	z	-
E''	+1	+ε	+ε*	-1	-ε	-ε*	R _x +iR _v R _x -iR _v	(xz, yz)

Ek-2 (devamı)

C _{4h}	E	C ₄ (z)	C ₂	(C ₄) ³	i	(S ₄) ³	σ _h	S ₄		
A _g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²

B _g	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	x ² -y ² , xy
E _g	+1	+i	-1	-i	+1	+i	-1	-i	R _x +iR _y R _x -iR _y	(xz, yz)
A _u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	z	-
B _u	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-	-
E _u	+1	+i	-1	-i	-1	-i	+1	+i	x+iy x-iy	-

$$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$$

C _{5h}	E	C ₅	(C ₅) ²	(C ₅) ³	(C ₅) ⁴	σ _h	S ₅	(S ₅) ⁷	(S ₅) ³	(S ₅) ⁹		
A'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
E' ₁	+1	+ε	+ε ²	+ε ^{2*}	+ε*	+1	+ε	+ε ²	+ε ^{2*}	+ε*	x+iy x-iy	-
E' ₂	+1	+ε ²	+ε*	+ε	+ε ^{2*}	+1	+ε ²	+ε*	+ε	+ε ^{2*}	-	(x ² -y ² , xy)
A''	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	z	-
E'' ₁	+1	+ε	+ε ²	+ε ^{2*}	+ε*	-1	-ε	-ε ²	-ε ^{2*}	-ε*	R _x +iR _y R _x -iR _y	(xz, yz)
E'' ₂	+1	+ε ²	+ε*	+ε	+ε ^{2*}	-1	-ε ²	-ε*	-ε	-ε ^{2*}	-	-

$$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$$

C _{6h}	E	C ₆ (z)	C ₃	C ₂	(C ₃) ²	(C ₆) ⁵	i	(S ₃) ⁵	(S ₆) ⁵	σ _h	S ₆	S ₃		
A _g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
B _g	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E _{1g}	+1	+ε	-ε*	-1	-ε	+ε*	+1	+ε	-ε*	-1	-ε	+ε*	R _x +iR _y R _x -iR _y	(xz, yz)
E _{2g}	+1	-ε*	-ε	+1	-ε*	-ε	+1	-ε*	-ε	+1	-ε*	-ε	-	(x ² -y ² , xy)
A _u	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	-
B _u	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-	-
E _{1u}	+1	+ε	-ε*	-1	-ε	+ε*	-1	-ε	+ε*	+1	+ε	-ε*	x+iy x-iy	-
E _{2u}	+1	-ε*	-ε	+1	-ε*	-ε	-1	+ε*	+ε	-1	+ε*	+ε	-	-

Ek-2 (devamı)

6. D_{nh} Grupları

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	R_y	xz
B_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	R_x	yz
A_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
B_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y	-
B_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	x	-

D_{3h}	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	$\sigma_h(xy)$	$2S_6$	$3\sigma_v$		
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A_2'	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R_z	-
E'	+2	-1	0	+2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A''_2	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E''	+2	-1	0	-2	+1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	R_z	-
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x^2-y^2
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)	-

Ek-2 (devamı)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2(C_5)^2$	$5C_2'$	σ_h	$2S_5$	$2(S_5)^3$	$5\sigma_v$		
----------	---	--------	------------	---------	------------	--------	------------	-------------	--	--

A ₁ '	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A ₂ '	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	R _z	-
E ₁ '	+2	+2cos (2π/5)	+2cos (4π/5)	0	+2	+2cos (2π/5)	+2cos (4π/5)	0	(x, y)	-
E ₂ '	+2	+2cos (4π/5)	+2cos (2π/5)	0	+2	+2cos (4π/5)	+2cos (2π/5)	0	-	(x ² -y ² , xy)
A ₁ ''	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
A ₂ ''	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	z	-
E ₁ ''	+2	+2cos (2π/5)	+2cos (4π/5)	0	-2	-2cos (2π/5)	-2cos (4π/5)	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E ₂ ''	+2	+2cos (4π/5)	+2cos (2π/5)	0	-2	-2cos (4π/5)	-2cos (2π/5)	0	-	-

D _{6h}	E	2C ₆ (z)	2C ₃	C ₂	3C' ₂	3C'' ₂	i	2S ₃	2S ₆	σ _h (xy)	3σ _d	3σ _v		
A _{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A _{2g}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B _{1g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-
B _{2g}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E _{1g}	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E _{2g}	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0	-	(x ² - y ² , xy)
A _{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A _{2u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z	-
B _{1u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-	-
B _{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
E _{1u}	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	(x, y)	-
E _{2u}	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0	-	-

Ek-2 (devami)

7. D_{nd} Grupları

D _{2d}	E	2S ₄	C ₂ (z)	2C' ₂	2σ _d		
-----------------	---	-----------------	--------------------	------------------	-----------------	--	--

A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	+1	-1	-	x ² -y ²
B ₂	+1	-1	+1	-1	+1	z	xy
E	+2	0	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	2C ₃	3C ₂	i	2S ₆	3σ _d	linear functions, rotations	quadratic functions
A _{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A _{2g}	+1	+1	-1	+1	+1	-1	R _z	-
E _g	+2	-1	0	+2	-1	0	(R _x , R _y)	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)
A _{1u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-	-
A _{2u}	+1	+1	-1	-1	-1	+1	z	-
E _u	+2	-1	0	-2	+1	0	(x, y)	-

D_{4d}	E	2S ₈	2C ₄	2(S ₈) ³	C ₂	4C ₂	4σ _d		
A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
B ₂	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	z	-
E ₁	+2	+(2) ^{1/2}	0	-(2) ^{1/2}	-2	0	0	(x, y)	-
E ₂	+2	0	-2	0	+2	0	0	-	(x ² -y ² , xy)
E ₃	+2	-(2) ^{1/2}	0	+(2) ^{1/2}	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	2C ₅	2(C ₅) ²	5C ₂	i	2(S ₁₀) ³	2S ₁₀	5σ _d		
A _{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A _{2g}	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	R _z	-
E _{1g}	+2	+2cos(2π/5)	+2cos(4π/5)	0	+2	+2cos(2π/5)	+2cos(4π/5)	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E _{2g}	+2	+2cos(4π/5)	+2cos(2π/5)	0	+2	+2cos(4π/5)	+2cos(2π/5)	0	-	(x ² -y ² , xy)
A _{1u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
A _{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	z	-
E _{1u}	+2	+2cos(2π/5)	+2cos(4π/5)	0	-2	-2cos(2π/5)	-2cos(4π/5)	0	(x, y)	-
E _{2u}	+2	+2cos(4π/5)	+2cos(2π/5)	0	-2	-2cos(4π/5)	-2cos(2π/5)	0	-	-

Ek-2 (devamı)

D_{6d}	E	2S ₁₂	2C ₆	2S ₄	2C ₃	2(S ₁₂) ⁵	C ₂	6C ₂	6σ _d		
-----------------------	---	------------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------------------------	----------------	-----------------	-----------------	--	--

A ₁	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	x ² +y ² , z ²
A ₂	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	R _z	-
B ₁	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
B ₂	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	z	-
E ₁	+2	+(3) ^{1/2}	+1	0	-1	-(3) ^{1/2}	-2	0	0	(x, y)	-
E ₂	+2	+1	-1	-2	-1	+1	+2	0	0	-	(x ² -y ² , xy)
E ₃	+2	0	-2	0	+2	0	-2	0	0	-	-
E ₄	+2	-1	-1	+2	-1	-1	+2	0	0	-	-
E ₅	+2	-(3) ^{1/2}	+1	0	-1	+(3) ^{1/2}	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)

8-S_n Grupları

S ₄	E	S ₄	C ₂	(S ₄) ³		
A	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
B	+1	-1	+1	-1	z	x ² -y ² , xy
E	+1	+i	-1	-i	x+iy; R _x +iR _y	(xz, yz)
	+1	-i	-1	+i	x-iy; R _x -iR _y	

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$$

S ₆	E	C ₃ (z)	(C ₃) ²	i	(S ₆) ⁵	S ₆		
A _g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
E _g	+1	+ ϵ	+ ϵ^*	+1	+ ϵ	+ ϵ^*	R _x +iR _y	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)
	+1	+ ϵ^*	+ ϵ	+1	+ ϵ^*	+ ϵ	R _x -iR _y	
A _u	+1	+1	+1	-1	-1	-1	z	-
E _u	+1	+ ϵ	+ ϵ^*	-1	- ϵ	- ϵ^*	x+iy	
	+1	+ ϵ^*	+ ϵ	-1	- ϵ^*	- ϵ	x-iy	-

$$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$$

S ₈	E	S ₈	C ₄ (z)	(S ₈) ³	C ₂	(S ₈) ⁵	(C ₄) ³	(S ₈) ⁷		
A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R _z	x ² +y ² , z ²
B	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	z	-
E ₁	+1	+ ϵ	+i	- ϵ^*	-1	- ϵ	-i	+ ϵ^*	x+iy	
	+1	+ ϵ^*	-i	- ϵ	-1	- ϵ^*	+i	+ ϵ	x-iy	-
E ₂	+1	+i	-1	-i	+1	+i	-1	-i	-	(x ² -y ² , xy)
	+1	-i	-1	+i	+1	-i	-1	+i		
E ₃	+1	- ϵ	+i	+ ϵ^*	-1	+ ϵ	-i	- ϵ^*	R _x +iR _y	(xz, yz)
	+1	- ϵ^*	-i	+ ϵ	-1	+ ϵ^*	+i	- ϵ	R _x -iR _y	

Ek-2 (devamı)

9- Kübik Gruplar

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	-	-
E	+2	-1	+2	0	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	-	(xz, yz, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0	-	-
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	-
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1	-	-

$C_{\infty v}, D_{\infty h}$

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}$...	σ_v		
$A_1=\Sigma^+$	+1	+1	...	+1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2=\Sigma^-$	+1	+1	...	-1	R_z	-
$E_1=\Pi$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2=\Delta$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-	(x^2-y^2, xy)
$E_3=\Phi$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	-	-
...	-	-
E_n	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	-	-

Ek-2 (devamı)

$D^{\infty}h$	E	$2C_{\infty}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	$\infty C_2'$		
$A_{1g}=\Sigma_g^+$	+1	+1	...	+1	+1	+1	...	+1	-	x^2+y^2, z^2
$A_{2g}=\Sigma_g^-$	+1	+1	...	-1	+1	+1	...	-1	R_z	-
$E_{1g}=\Pi_g$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	+2	$-2\cos(\phi)$...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_{2g}=\Delta_g$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-	(x^2-y^2, xy)
$E_{3g}=\Phi_g$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	+2	$-2\cos(3\phi)$...	0	-	-
E_{ng}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	+2	$(-1)^n 2\cos(n\phi)$...	0	-	-
...	-	-
$A_{1u}=\Sigma_u^+$	+1	+1	...	+1	-1	-1	...	-1	z	-
$A_{2u}=\Sigma_u^-$	+1	+1	...	-1	-1	-1	...	+1	-	-
$E_{1u}=\Pi_u$	+2	$+2\cos(\phi)$...	0	-2	$+2\cos(\phi)$...	0	(x, y)	-
$E_{2u}=\Delta_u$	+2	$+2\cos(2\phi)$...	0	-2	$-2\cos(2\phi)$...	0	-	-
$E_{3u}=\Phi_u$	+2	$+2\cos(3\phi)$...	0	-2	$2\cos(3\phi)$...	0	-	-
E_{nu}	+2	$+2\cos(n\phi)$...	0	-2	$(-1)^{n+1} 2\cos(n\phi)$...	0	-	-
...	-	-

Ek-3 Bazı band türlerinin gerilme frekansının hesaplanması [4]

C=C bandı:

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{ind}}}}$$

$$\mu_{\text{ind}} = \frac{\mu_{\text{C}} \cdot \mu_{\text{C}}}{\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{C}}} = \frac{12 \cdot 12}{12 + 12} = 6 \text{ akb}$$

$$k = 10 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{10 \cdot 10^5}{6}} = 1682 \text{ cm}^{-1} \text{ (hesaplanan)}$$

$$\nu_{\text{C}} = 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ (deneysel)}$$

C-H bandı:

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{ind}}}}$$

$$\mu_{\text{ind}} = \frac{\mu_{\text{C}} \cdot \mu_{\text{H}}}{\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{H}}} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} = 0.923 \text{ akb}$$

$$k = 5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \cdot 10^5}{0.923}} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (hesaplanan)}$$

$$\nu_{\text{C}} = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (deneysel)}$$

C-D bandı:

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{ind}}}}$$

$$\mu_{\text{ind}} = \frac{\mu_{\text{C}} \cdot \mu_{\text{D}}}{\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{D}}} = \frac{12 \cdot 2}{12 + 2} = 1.71 \text{ akb}$$

$$k = 5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$\nu_{\text{C}} = 4.12 \sqrt{\frac{5 \cdot 10^5}{1.71}} = 2228 \text{ cm}^{-1} \text{ (hesaplanan)}$$

$$\nu_{\text{C}} = 2206 \text{ cm}^{-1} \text{ (deneysel)}$$

Ek-4 Piridin için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (piridin)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
1	351.2 (0.0)	363.0 (0.0)	345.0 (0.0)	438.0 (0.0-0.01)	386.0 (0.0-0.0)
2	390.0 (4.2)	400.0 (3.9)	377.0 (3.6)	464.0 (4.25- 4.47)	422.0 (3.41-0.61)
3	618.0 (3.3)	662.4 (17.3)	628.1 (4.4)	659.0 (5.36-3.20)	614.0 (4.21-3.32)
4	635.1 (11.3)	676.4 (2.7)	632.3 (0.7)	720.0 (0.32-4.91)	670.0 (0.33-4.62)
5	642.5 (0.8)	677.0 (0.7)	644.3 (11.7)	779.0 (56.44-0.0)	719.0 (44.11-0.13)
6	811.2 (26.4)	781.5 (88.7)	747.0 (59.3)	841.0 (18.16-0.74)	763.0 (7.15-1.04)
7	940.0 (0.0)	907.4 (0.0)	858.4 (0.0)	989.0 (0.0-2.40)	897.30 (0.0-5.02)
8	980.1 (4.4)	951.0 (0.4)	913.0 (0.0)	1076.0 (0.27-1.34)	957.0 (0.03-2.74)
9	990.0 (0.4)	992.0 (0.0)	972 (0.0)	1094.0 (6.20-23.50)	994.0 (0.0-1.27)
10	1044.0 (0.0)	1008.0 (0.5)	988.0 (10.1)	1123.0 (6.50-23.22)	1010.0 (0.0-0.0)
11	1067.0 (2.5)	1055.0 (4.8)	1014.0 (0.9)	1127.0 (0.0-1.20)	1012.0 (7.44-16.33)
12	1157.0 (5.9)	1149.0 (0.6)	1042.1 (0.6)	1134.0 (0.41-0.10)	1051.0 (4.33-28.24)
13	1170.4 (0.1)	1153.2 (4.0)	1073.4 (0.0)	1162.0 (3.30-1.11)	1086.0 (0.26-0.51)
14	1172.2 (20.3)	1179.0 (2.8)	1122.0 (0.5)	1183.0 (3.13-1.39)	1101.0 (3.19-1.28)
15	1223.1 (0.0)	1222.0 (0.4)	1137.3 (0.7)	1186.0 (6.31-0.15)	1181.0 (1.71-3.72)

Ek-4 (devamı) Piridin için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (piridin)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
16	1257.0 (5.0)	1281.0 (4.0)	1166.4 (0.1)	1315.0 (0.18-6.53)	1253.0 (2.84-12.11)
17	1282.4 (0.4)	1299.0 (0.2)	1200.0 (3.8)	1348.0 (5.23-10.0)	1308.0 (0.14-3.07)
18	1362.0 (0.3)	1315.0 (9.8)	1234.0 (1.0)	1510.0 (0.77-0.19)	1398.0 (0.03-0.50)
19	1523.0 (22.6)	1522.4 (21.5)	1486.0 (25.2)	1608.0 (39.0-0.13)	1487.0 (26.0-0.06)
20	1585.0 (8.9)	1604.3 (11.3)	1552.4 (0.2)	1662.0 (7.75-0.31)	1531.0 (3.03-1.17)
21	1735.3 (29.3)	1758.0 (16.7)	1753.2 (5.1)	1791.0 (19.31-11.10)	1638.0 (8.64-8.03)
22	1742.0 (17.7)	1771.0 (5.1)	1769.0 (37.0)	1801.0 (40.44-10.55)	1644.0 (23.0-11.04)
23	3389.0 (6.5)	3148.0 (67.4)	3035.0 (23.4)	3361.0 (2.30-46.0)	3170.0 (33.14-108.40)
24	3340.0 (4.9)	3152.0 (40.2)	3038.0 (23.0)	3363.0 (23.67-117.64)	3172.0 (11.40-78.62)
25	3411.5 (0.3)	3191.0 (14.6)	3063.4 (5.0)	3373.0 (27.81-77.31)	3192.0 (9.05-93.04)
26	3423.0 (9.5)	3206.0 (74.6)	3076.0 (52.9)	3390.0 (47.0-11.40)	3209.0 (34.02-32.20)
27	3428.0 (3.8)	3211.0 (32.0)	3086.0 (23.0)	3398.0 (4.62-268.83)	3216.0 (8.12-254.0)

Ek-5 2-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (2-clpy)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
1	169.3 (0.3)	175.1 (1.1)	170.0 (1.1)	204.0 (0.68-2.36)	118.0 (0.41-2.28)
2	290.5 (0.1)	323.0 (0.4)	291.0 (0.2)	337.0 (0.78-1.08)	312.0 (0.51-1.41)
3	383.3 (4.50)	394.1 (4.6)	372.1 (3.6)	463.0 (4.47-0.39)	420.0 (9.24-8.73)
4	463.0 (0.4)	477.0 (3.8)	412.1 (1.8)	464.0 (5.18-9.27)	421.0 (3.65-0.42)
5	463.4 (0.5)	486.0 (1.6)	452.0 (1.8)	545.0 (3.38-0.06)	493.0 (1.90-0.10)
6	629.0 (2.5)	686.0 (1.5)	638.5 (3.3)	677.0 (3.41-4.45)	626.0 (2.70-4.53)
7	688.0 (1.5)	709.0 (1.8)	687.0 (1.3)	801.0 (33.76-6.41)	738.0 (39.38-4.70)
8	788.8 (18.8)	797.0 (30.0)	708.0 (24.7)	821.0 (0.18-0.44)	745.0 (0.02-0.50)
9	845.3 (33.3)	818.2 (83.8)	778.5 (56.8)	865.0 (65.08-1.13)	781.0 (46.20-2.34)
10	956.0 (1.3)	920.5 (0.8)	884.0 (2.0)	998.0 (1.12-1.18)	899.0 (0.26-2.88)
11	1021.1 (0.3)	973.0 (2.0)	953.0 (1.2)	1091.0 (9.39-20.0)	976.0 (0.15-1.50)
12	1021.4 (29.4)	1006.0 (1.0)	1002.0 (28.9)	1105.0 (0.12-1.04)	1004.0 (9.25-17.06)
13	1065.3 (2.4)	1072.0 (23.4)	1011.3 (2.2)	1133.0 (0.36-0.40)	1005.0 (0.01-0.27)
14	1165.3 (2.8)	1163.0 (2.9)	1059.4 (8.0)	1148.0 (13.32-13.0)	1072.0 (11.50-18.0)
15	1177.0 (26.4)	1182.0 (8.7)	1108.0 (2.6)	1182.0 (9.72-3.47)	1112.0 (33.0-4.28)

Ek-5 (devamı) 2-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (2-clpy)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
16	1203.2 (1.8)	1186.0 (4.0)	1136.2 (0.8)	1204.0 (13.53-3.43)	1147 (81.42-4.73)
17	1259.0 (1.5)	1271.0 (2.1)	1154.0 (1.2)	1249.0 (91.88-3.01)	1184.0 (2.60-3.60)
18	1309.0 (50.3)	1305.0 (8.2)	1202.0(1.9)	1320.0 (3.31-5.07)	1317.0 (2.0-3.50)
19	1335.0 (14.1)	1342.0 (40.8)	1255.0 (17.2)	1433.0 (4.46-3.0)	1328.0 (1.21-2.50)
20	1516.1 (71.5)	1516 (74.7)	1481.0 (89.0)	1591.0 (69.78-0.42)	1465.0 (63.50-0.67)
21	1571.0 (53.1)	1588.4 (35.5)	1535.0 (7.3)	1637.0 (65.0-1.33)	1502.0 (51.28-2.0)
22	1722.2 (38.4)	1737.2 (18.9)	1743.2 (28.8)	1781.0 (64.08-12.55)	1629.0 (48.0-12.25)
23	1734.2 (50.6)	1767.0 (34.0)	1761.0 (60.2)	1789.0 (87.04-12.88)	1631.0 (50.0-11.0)
24	3391.1 (10.6)	3145.0 (67.0)	3035.0 (26.3)	3376.0 (2.36-75.0)	3187.0 (15.0-99.30)
25	3411.5 (0.8)	3187.0 (16.9)	3061.5 (3.8)	3384.0 (22.17-81.84)	3202.0 (10.0-84.0)
26	3423.4 (18.9)	3201.0 (84.0)	3074.1 (58.3)	3404.0 (20.0-146.0)	3223.0 (15.0-152.0)
27	3428.1 (10.6)	3209.0 (58.2)	3083.0 (35.6)	3420.0 (1.41-110.30)	3237.0 (1.76-119.73)

Ek-6 3-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (3-clpy)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
1	170.2(0.5)	179.0(0.0)	174.2(0.0)	214(0.08-2.52)	190(0.11-2.62)
2	290.2(1.6)	303.0(0.6)	287.5(0.8)	317(1.40-1.12)	292(1.14-1.40)
3	375.0(2.1)	388.0(2.6)	368.0(2.5)	459(4.80-8.46)	415(2.46-0.17)
4	455.4(2.9)	471.0(4.1)	413.2(2.2)	459(3.08-0.16)	422(6.51-8.64)
5	478.0(1.3)	490.0(0.2)	461.0(0.2)	524(0.08-0.31)	473(0.01-054)
6	629.0(3.0)	663.0(38.7)	635.0(3.8)	676(6.07-4.38)	625(5.42-4.0)
7	645.1(22.4)	683.1(2.7)	645.0(26.3)	775(35.0-0.22)	717(20.15-0.22)
8	792.0(7.0)	810.2(11.8)	720.1(6.4)	801(13.01-7.22)	740(15.44-6.0)
9	873.0(14.6)	844.0(51.5)	808.0(30.0)	905(25.17-0.96)	811(23.62-1.84)
10	988.3(0.2)	946.0(2.0)	908.0(0.5)	1059(0.16-1.1)	935(0.44-2.35)
11	1016.8(0.3)	967.0(2.1)	933.3(4.2)	1089(1.26-1.70)	960(1.24-2.82)
12	1021.1(33.3)	999.4(0.0)	1000.3(0.1)	1113(29.40-7.60)	993(0.15-0.11)
13	1057.0(0.9)	1078.1(29.9)	1005.0(33.0)	1126(0.04-0.75)	1026(39.07-3.75)
14	1160.0(11.6)	1164.0(2.2)	1048.4(4.3)	1145(2.22-24.76)	1065(1.56-29.17)
15	1183.0(18.9)	1172.3(1.9)	1077.0(0.6)	1177(21.73-6.54)	1126(52.56-10.13)

Ek-6 (devamı) 3-clpy için bilgisayar hesaplamaları sonucunda elde edilen titreşim frekansları

FREKANS(sn^{-1}) (IR şiddeti-Raman aktivitesi)					
Titreşim no (3-clpy)	MNDO	AM1	PM3	HF	B3LYP
16	1224.0(8.0)	1212.0(6.2)	1128.0(0.2)	1227(43.18-9.72)	1147(7.10-1.0)
17	1271.3(1.1)	1262.0(6.7)	1157.0(0.4)	1250(6.25-3.22)	1232(1.65-7.52)
18	1311.0(34.2)	1316.0(14.1)	1196.4(7.0)	1339(3.0-5.70)	1299(0.21-3.85)
19	1354.0(0.8)	1346.0(17.0)	1260.0(10.5)	1478(2.07-0.50)	1365(2.77-0.70)
20	1520.1(63.7)	1520.0(63.2)	1480.0(54.1)	1581(49.05-1.56)	1462(33.06-2.04)
21	1573.0(33.0)	1593.4(23.5)	1543.3(7.0)	1644(36.27-0.92)	1512(26.24-1.16)
22	1724.1(23.6)	1745.4(11.0)	1747.0(3.6)	1785(17.84-6.77)	1623(4.08-15.65)
23	1734.2(6.0)	1763.3(1.1)	1760.0(24.0)	1789(10.75-2.71)	1627(8.36-6.56)
24	3389.2(14.4)	3143.5(89.3)	3031.1(38.7)	3374(10.86-83.74)	3184(16.65-103.85)
25	3391.0(13.6)	3150.0(55.6)	3036.2(27.0)	3391(23.0-38.72)	3195(9.74-71.87)
26	3413.3(6.4)	3187.0(33.1)	3063.3(19.5)	3394(5.05-104.04)	3210(12.18-127.75)
27	3425.0(12.7)	3205.0(66.0)	3080.0(42.5)	3406(8.41-163.80)	3227(4.27-128.55)