

1-HEPTİLAMİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ  
VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE YAPISAL ANALİZİ

Mahir TURSUN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Kasım – 2015

1-HEPTİLAMİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ  
VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE YAPISAL ANALİZİ

Mahir TURSUN

Dumlupınar Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca  
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Cemal PARLAK

Kasım – 2015

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Mahir TURSUN'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı 1-HEPTİLAMİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE YAPISAL ANALİZİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

03/11/2015

Üye : Doç. Dr. Özgür ALVER

Üye : Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Üye : Doç. Dr. Cemal PARLAK (danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 9 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı

Öğrenci Adı Soyadı

İmzası

İmza

# 1-HEPTİLAMİN MOLEKÜLÜNÜN TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE YAPISAL ANALİZİ

Mahir TURSUN

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemal PARLAK

## ÖZET

1-heptilamin (1-ha) molekülünün sırasıyla  $4000-10\text{ cm}^{-1}$  ve  $4000-50\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında FT-IR ve Raman spektrumları deneysel olarak kaydedilmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisine (YFT) ait B3LYP fonksiyoneli ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak 1-ha ( $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ ) molekülünün konformasyon analizi, optimize edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları), normal mod frekansları ve bunlara karşılık gelen titreşim işaretlemeleri teorik olarak incelenmiştir. Bununla birlikte titreşim işaretlemelerine ait potansiyel enerji dağılımları (PED), termodinamik parametreler, en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbitallerin hesaplamaları ele alınmıştır. Hesaplamalar molekülün olası on farklı konformasyonu (TT, TG, GT,  $\text{GT}_1$ ,  $\text{GG}_1$ ,  $\text{GG}_2$ ,  $\text{GG}_3$ ,  $\text{GG}_4$ ,  $\text{GG}_5$ ,  $\text{GG}_6$ ; T; trans ve G; gauche) için hem gaz fazında hem çözücü içinde varsayılarak yürütülmüştür. Çözücü etkisi apolar çözücü olarak benzen ve polar çözücü olarak metanol kullanılarak incelenmiştir.

Tüm sonuçlar B3LYP fonksiyonelinin titreşim frekanslarının tahmini için güvenilir veriler verdiğini ve molekülün her ortamda en kararlı konformasyonunun TT formu olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 1-heptilamin, Titreşim Spektrumu, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.

**STRUCTURAL ANALYSIS OF 1-HEPTYLAMINE BY VIBRATIONAL  
SPECTROSCOPY AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Mahir TURSUN

Physics Department, M.S Thesis, 2015

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemal PARLAK

**SUMMARY**

FT-IR and Raman spectra of 1-heptylamine (1-ha) have been recorded in the region of 4000-10  $\text{cm}^{-1}$  and 4000-50  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The conformational analysis, optimized geometric parameters (bond lengths, bond and dihedral angles), normal mode frequencies and corresponding vibrational assignments of 1-ha ( $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ ) were theoretically examined by means of the density functional theory (DFT) together with the B3LYP functional and 6-31++G(d,p) basis set. Furthermore, reliable vibrational assignments have been made on the basis of potential energy distribution (PED) and some thermodynamics functions, highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) of 1-ha were predicted. Calculations were carried out with the possible ten conformational isomers (TT, TG, GT,  $\text{GT}_1$ ,  $\text{GG}_1$ ,  $\text{GG}_2$ ,  $\text{GG}_3$ ,  $\text{GG}_4$ ,  $\text{GG}_5$ ,  $\text{GG}_6$ ; T and G denote trans and gauge) of 1-ha, both gas phase and solution. Solvent effect was investigated by apolar benzene and polar methanol.

All results indicate that the B3LYP functional provides satisfactory evidence for the prediction of vibrational frequencies and the TT isomer is the most stable form of 1-ha in all medium.

**Keywords:** 1-heptylamine, Density Functional Theory, Vibrational spectra.

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca akademik, bilimsel ve insani hiçbir bilgi ve yardımını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım ve gelecekte de bu tecrübelerden ve bilgilerden istifade edeceğim, değerli danışman hocam Doç. Dr. Cemal PARLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın tüm aşamalarında sorunların aşılmasında yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Gürkan KEŞAN'a, Mehmet Fatih KAYA ve Esmâ GÜNEŞ'e, sekiz yıl boyunca aynı çatı altında kaldığım değerli dostum Mürsel ŞEN'e, çalışmalarım sırasında çeşitli katkılarda bulunan değerli arkadaşlarım Nurullah TAŞDEMİR ve Tuğba ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Deneysel spektrumların alınmasında yardımcı olan Araş. Gör. Özge BAĞLAYAN'a, imkanlarından yararlandığım Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvar'ına ve teorik hesapların yapılmasında kullandığım HP DL380G7 E bilgisayar sistemi için Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Teorik Fizik Araştırma Laboratuvarına teşekkür ederim.

Son olarak, karşılaştığım her sıkıntıda maddi ve manevi olarak benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli anneme, babama ve kardeşlerime yürekten teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---|---------------------|
| ÖZET .....                                      | v                   |
| SUMMARY .....                                   | vi                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                            | x                   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                         | xi                  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                    | xii                 |
| <br>  |                     |
| 1. GİRİŞ .....                                  | 1                   |
| 2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....       | 3                   |
| 2.1. Moleküler Titreşimler .....                | 5                   |
| 2.2. Moleküler Titreşim Türleri .....           | 8                   |
| 2.3. Grup Frekansları .....                     | 11                  |
| 2.4. İnfrared Spektroskopisi .....              | 13                  |
| 2.5. Raman Spektroskopisi.....                  | 14                  |
| 2.6. Katıların Titreşim Spektrumları .....      | 15                  |
| 3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR.....           | 17                  |
| 3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler.....           | 17                  |
| 3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....            | 18                  |
| 3.2.1. Yarı-deneysel yöntemler .....            | 18                  |
| 3.2.2. Ab-initio yöntemler .....                | 18                  |
| 3.2.3. DFT yöntemleri.....                      | 19                  |
| 3.3. Baz Setleri.....                           | 20                  |
| 3.3.1. Minimum baz setleri .....                | 21                  |
| 3.3.2. Yarılmış valans baz setleri .....        | 21                  |
| 3.3.3. Polarize baz setleri .....               | 21                  |
| 3.3.4. Difüze baz setleri.....                  | 22                  |
| 3.3.5. Yüksek açısız momentum baz setleri ..... | 22                  |
| 3.4. Moleküler Sınır Orbitaleri.....            | 22                  |
| 3.5. Normal Koordinat Analizi.....              | 23                  |



## İÇİNDEKİLER(devam)

|   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---|---------------------|
| 4.TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA .....   | 24                  |
| 4.1. Teorik Çalışma .....   | 24                  |
| 4.1.1 Tautomerik ve konformasyonel yapılara ait denge sabiti ve mol kesri hesabı..... | 24                  |
| 4.1.2 Raman aktivitelerin şiddete dönüşümü .....                                      | 26                  |
| 4.2. Deneysel Çalışma.....  | 29                  |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....   | 30                  |
| 5.1. Konformasyon Analizi .....   | 30                  |
| 5.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....   | 35                  |
| 5.3. Sınır Orbitalleri .....  | 88                  |
| 5.4 Genel Sonuçlar .....  | 89                  |
| KAYNAKLAR DİZİNİ .....  | 91                  |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u>   | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 1.1. 1-ha molekülü .....   | 1            |
| 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri .....     | 5            |
| 2.2. Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri .....            | 7            |
| 2.3. Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri.....           | 8            |
| 2.4. Molekül titreşim türleri .....  | 10           |
| 2.5. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı ..... | 15           |
| 4.1. 1-ha molekülünün konformasyonları .....                                       | 27           |
| 5.1. (a) Deneysel (b) Teorik (TT) IR Spektrumları .....                            | 42           |
| 5.2. (a) Deneysel (b) Teorik (TT) Raman Spektrumları.....                          | 43           |
| 5.3. GG <sub>1</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 78           |
| 5.4. GG <sub>2</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 79           |
| 5.5. GG <sub>3</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 80           |
| 5.6. GG <sub>4</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 81           |
| 5.7. GG <sub>5</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 82           |
| 5.8. GG <sub>6</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....            | 83           |
| 5.9. GT konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....                         | 84           |
| 5.10. GT <sub>1</sub> konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları.....            | 85           |
| 5.11. TG konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları. ....                        | 86           |
| 5.12. TT konformasyonun (a) IR (b) Raman Spektrumları.....                         | 87           |
| 5.13. Gaz fazındaki TT formu için sınır orbitalleri. ....                          | 88           |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u>  | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.1. Grup frekansları .....   | 12           |
| 2.2. İnfrared spektrum bölgeleri.....   | 14           |
| 3.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması .....   | 19           |
| 5.1. 1-ha molekülünün enerji parametreleri .....  | 31           |
| 5.2. TT formunun çeşitli ortamlardaki geometrik parametreleri.....  | 33           |
| 5.3. Gaz fazındaki TT formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....  | 36           |
| 5.4. Benzen içindeki TT formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....  | 38           |
| 5.5. Metanol içindeki TT formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....                                     | 40           |
| 5.6. Gaz fazındaki TG formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....  | 46           |
| 5.7. Benzen içindeki TG formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....                                      | 48           |
| 5.8. Metanol içindeki TG formu için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....                                       | 50           |
| 5.9. Gaz fazındaki GG <sub>1</sub> ve GG <sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....       | 52           |
| 5.10. Gaz fazındaki GG <sub>3</sub> ve GG <sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....      | 54           |
| 5.11. Gaz fazındaki GG <sub>5</sub> ve GG <sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....      | 56           |
| 5.12. Gaz fazındaki GT ve GT <sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....                 | 58           |
| 5.13. Benzen içindeki GG <sub>1</sub> ve GG <sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....  | 60           |
| 5.14. Benzen içindeki GG <sub>3</sub> ve GG <sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....  | 62           |
| 5.15. Benzen içindeki GG <sub>5</sub> ve GG <sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....  | 64           |
| 5.16. Benzen içindeki GT ve GT <sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....                 | 66           |
| 5.17. Metanol içindeki GG <sub>1</sub> ve GG <sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....   | 68           |
| 5.18. Metanol içindeki GG <sub>3</sub> ve GG <sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ).....   | 70           |
| 5.19. Metanol içindeki GG <sub>5</sub> ve GG <sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). ..... | 72           |
| 5.20. Metanol içindeki GT ve GT <sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm <sup>-1</sup> ). .....              | 74           |
| 5.21. Deneysel ve teorik titreşim frekansları için MSD ve R <sup>2</sup> değerleri .....                                | 77           |
| 5.22. 1-ha molekülünün sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı.....   | 89           |

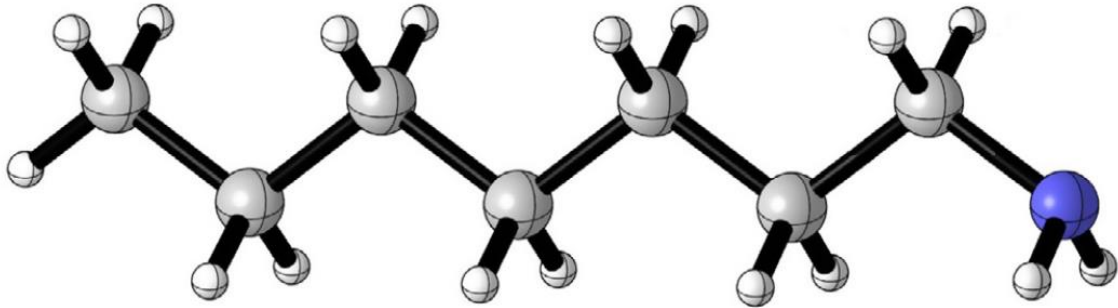
**SİMGELER VE KISALTMALAR**

| <b><u>Simgeler</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b> |
|------------------------|------------------------|
| h                      | Planck sabiti          |
| k                      | Kuvvet sabiti          |
| N                      | Atom sayısı            |
| $\bar{\nu}$            | Dalga sayısı           |
| $\nu$                  | Frekans                |
| $\lambda$              | Dalga boyu             |
| $\mu$                  | İndirgenmiş kütle      |
| $\Psi$                 | Dalga fonksiyonu       |

| <b><u>Kısaltmalar</u></b> | <b><u>Açıklama</u></b>            |
|---------------------------|-----------------------------------|
| IR                        | İnfrared                          |
| R                         | Raman                             |
| FT-IR                     | Fourier Transform Infrared        |
| YFT                       | Yoğunluk Fonksiyon Teorisi        |
| HF                        | Hartree-Fock                      |
| 1-ha                      | 1-Heptilamin                      |
| PED                       | Potansiyel Enerji Dağılımı        |
| B3LYP                     | Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr |
| NMR                       | Nükleer Manyetik Rezonans         |
| R                         | Regresyon                         |
| MSD                       | Mutlak Sapma Değeri               |

## 1. GİRİŞ

Kimyasal formülü  $C_7H_{17}N$ , moleküler ağırlığı 115,22 g/mol, sudaki çözünürlüğü 1,7 g/L (10°C), kaynama noktası 154-156°C, yoğunluğu 0,777 g/mL olan 1-heptilamin (1-ha) molekülü literatürde toz veya kristal yapıda bulunur.



Şekil 1.1. 1-ha molekülü.

Literatürde 1-aminoheptan veya 1-heptanamın olarak da isimlendirilen ve bir lineer alifatik amin üyesi olan 1-heptilamin çok amaçlı bir moleküldür. Bu molekül değişik bir çok bilimsel çalışmanın içerisinde yer almaktadır. Örneğin bazı hibrit bio-materyallerin (McLean, vd., 2000) floresant tokoferollerin (E vitamini) (Nava, vd., 2006), lityum dialkaliamidlerin (Seki, vd., 2004), amin komplekslerinin (M'thiruaine, vd., 2011; M'thiruaine, vd., 2012), sperminin okza analoglarının (Khomutov, vd., 2005), zirkonyum benzilamino-N,N-dimetilfosfonat fosfor materyallerin (Zeng, vd., 2008), (2R,3R,4S)-4,7-diamino-2,3-dihidroksi heptanoik asitin (Chandrasekhar, vd., 2001), benzillidenemalononitrile ait heptilamin bileşiğinin (Binev, vd., 1997) ve nafta-anilin içeren organik gelator (Nayak, 2011) sentezlerinde kullanılmaktadır.

Bununla birlikte bu molekül FePt nano parçacıklarının manyetik özelliklerinin belirlenmesinde (Aslam, vd., 2005), nano yapıdaki materyallerin bio-arayüzlü etkileşimler üzerine etkisi çalışmalarında (Kogler, vd., 2012), insan idrarındaki biogenik aminlerin belirlenmesinde (Gosetti, vd., 2013), doğal su ve atık sulardaki alifatik aminlerin analizinde (Kuz'mina, vd., 2008), normal insan keratinoasitlerinin kimyasal tahriş analizlerinde (Raoux, vd., 2013), farklı alkanolik asit-alkilamin komplekslerinin incelenmesinde (Paivarinta, 2000, 2001) ve karartmayan kaplama üretiminde (Abys, vd., 2012) kullanılmaktadır. 1-ha molekülü piezo-elektrik kuartz kristal mikro-balans sensör (Zhou, vd., 1997), protein de-pozisyon (Ye ve

Qi, 2011), amin içeren ince filmlerin plazma polimerizasyon (Hartley , vd., 2002; Vasilev, vd., 2008), karbon nano tüplerinin kontrollü büyütülmesi veya modifikasyonu (Chen, vd., 2010) ve hassas amperometrik biosensör (Wimmerova ve Macholan, 1999) çalışmalarında da önemli bir yer tutmaktadır.

Literatüre bakıldığında sentezinde 1-ha molekülü kullanılan bazı amin komplekslerine ait çok sayıda deneysel ve teorik çalışma vardır (M'thiruaine, vd., 2011; M'thiruaine, vd., 2012; Zeng, vd., 2008; Binev, vd., 1997). Bu çalışmalarda sentezlenen yapıların infrared ve Raman spektrumları alınmış ve yapı gereği değinilmesi gereken özel pikler ile 1-ha molekülüne ait olan NH gerilme titreşimlerine odaklanılmıştır. Bunlara ek olarak, heptanoik asit-heptilamin ve buna ait bir çok kompleksin deneysel ve teorik infrared ve Raman çalışmaları yapılmıştır (Paivarinta, 2000, 2001). Bu çalışmalarda da ilgili komplekslerin özel ve seçilen bazı titreşim bandları üzerinde durulmuştur. 1-ha molekülünün deneysel ve kuramsal NMR (Sanz, vd., 2011) ile kütle spektroskopisi (Rodriguez-Cruz, vd., 1999) çalışmaları da yapılmıştır. Literatürde 1-ha molekülünün deneysel olarak kristal yapısına ve geometrik parametrelerine ise rastlanmamaktadır. Fakat, Asadi ve arkadaşları 2007 yılında içerisinde kısmen 1-ha molekülünün de bulunduğu bazı heterosiklik bileşiklere ait (Asadi, vd., 2007), Arderne 2011 yılında heptan-1,7-diaminium dinitrat bileşiğine ait (Arderne, 2011) ve Reiss ise yine 2011 yılında 7-Aminoheptylazanium iodide molekülüne ait (Reiss, 2011) kristal yapı raporları sunmuşlardır.

Bu çalışmada 1-ha molekülünün yapısı deneysel olarak titreşim spektroskopisi ve teorik olarak ise yoğunluk fonksiyon teorisi ile aydınlatılmıştır. Teorik çalışmada B3LYP fonksiyoneli 6-31++G(d,p) baz seti ile YFT uygulanmıştır. Molekülün farklı konformasyonları hem gaz fazında hem çözücü içerisinde varsayılarak hesaplamalar yürütülmüştür. Apolar çözücü olarak benzen ve polar çözücü ise olarak metanol kullanılarak çözücü etkisi incelenmiştir. Yapılan teorik çalışma deneysel veriler ile desteklenerek başarılı bir yapı analizi gerçekleştirilmiştir.

## 2. MOLEKÜLER TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

İki veya daha fazla atomun bir araya gelerek kararlı bir düzen (atomların çekirdek ve elektronları arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin dengelendiği durum) kurmaları molekül ve molekül sistemlerini meydana getirir. Atomların molekül içindeki düzen ve kararlılığı, moleküller arası etkileşimler ve benzeri araştırmalar için “Moleküler Spektroskopi” den faydalanılır.

Moleküler spektroskopi elektromanyetik dalganın molekül ile olan etkileşimini inceler. Spektroskopi metodunun uygulanması ile molekülün yapısı (molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arasındaki açılar) ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (elektronik dağılım, bağ kuvvetleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler) ile ilgili bilgiler elde edilebilir (Chang, 1971).

Bir elektromanyetik ışın demeti bir madde içerisinden geçirildiği zaman, frekansına ve karşılaştığı moleküllerin yapılarına bağlı olarak, ya madde tarafından soğurular ya da geçmesine izin verilir. Elektromanyetik ışınım bir enerji olduğu için bir molekül bir elektromanyetik ışınımı soğurduğu zaman enerji kazanır. Kazanılan enerji soğurulan ışınımın frekansına (veya dalga boyuna) bağlıdır. Bu durum  $E' \rightarrow E''$  enerji geçişi olarak tanımlanır. Molekül, elektromanyetik alan etkisinde kaldığında Bohr kuralına göre alandan,

$$\Delta E = E'' - E' = hc/\lambda = hv \quad (2.1)$$

enerjisini soğurabilir veya yayımlayabilir.

Moleküllerde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler spektroskopi atomik spektroskopiye göre daha karmaşıktır. Çünkü, molekül içinde bulunan ve birbirine bağlı atomların yaptıkları ortak titreşim ve dönme hareketlerinin yanında elektronik uyarılmalar da vardır. Dolayısıyla, bir molekülün hareketini tanımlarken molekülün ötelenme, dönme, titreşim ve elektronik hareketlerini tanımlamak gerekir. Fakat, molekülün ötelenme enerjisi kuantumlu olmadığı için spektroskopide gözlenmez. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre bir molekülün toplam enerjisi,

$$E_{\text{toplam}} = E_d + E_t + E_e \quad (2.2)$$

şeklindedir (Banwell , 1983). Bir moleküldeki toplam enerji değişimi,

$$\Delta E_{\text{toplam}} = \Delta E_d + \Delta E_t + \Delta E_e \quad (2.3)$$

ifadesi ile belirlenir. Bu ifadede toplam enerjiyi oluşturan elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin birbirlerine göre oranları,

$$\Delta E_e = \Delta E_t \times 10^3 = \Delta E_d \times 10^6 \quad (2.4)$$

şeklindedir.

Dönme enerjisi ( $E_d$ ) molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesiyle oluşur. Titreşim enerjisi ( $E_t$ ) molekülün kararlı durumları arasında gerilme veya iç bağları etrafında dönme hareketi sonucunda molekülü oluşturan atomların denge konumlarından ayrılarak periyodik olarak yer değiştirmesinden kaynaklanır. Elektronik enerji ( $E_e$ ) ise moleküldeki elektronların sürekli hareketinden kaynaklanır.

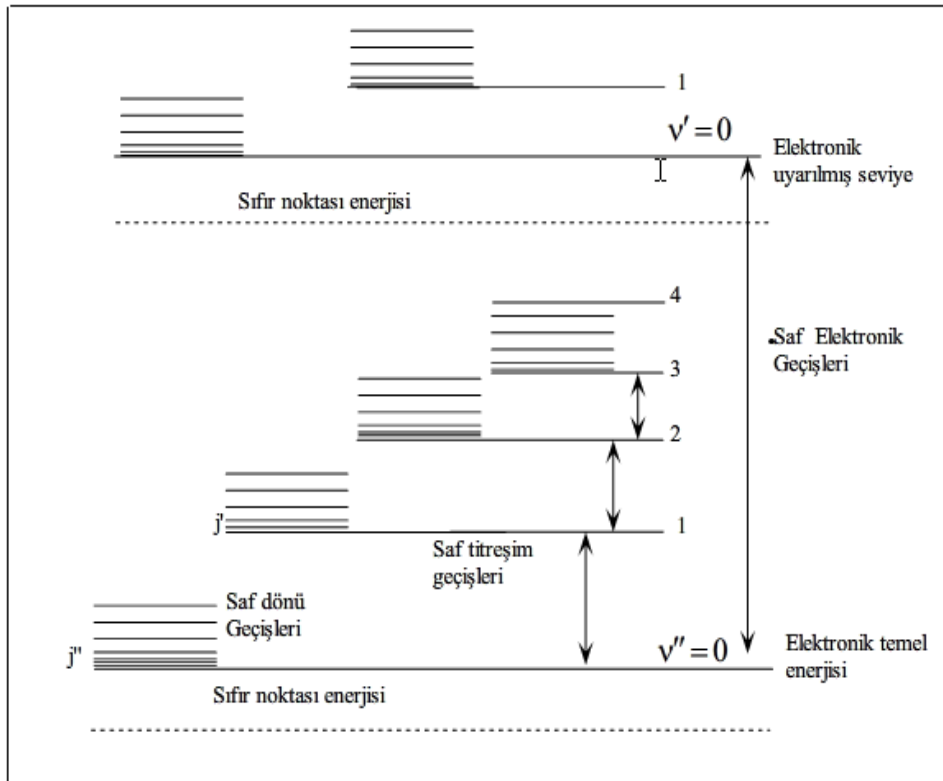
Molekülün dönme enerji seviyelerinin elektronik ve titreşim enerji düzeylerine göre birbirine çok yakın olmasından dolayı bu seviyeler arasındaki geçişler daha düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) gözlenir.

Bir molekül yeteri kadar uyarılması durumunda dönme hareketinin yanı sıra titreşim hareketi de yapar. Molekülün bağ açıları ve uzunlukları değiştiğinden titreşim enerji düzeyleri arasında büyük enerji farkları meydana gelir. Bunun sonucu olarak geçişler daha yüksek frekanslarda (daha kısa dalga boylarında) gözlenir. Titreşim enerji düzeyleri kimyasal bağın kuvvetine, kütlelerine, açılara ve titreşimin şiddetine bağlıdır.

Atomlarda olduğu gibi moleküllerde de elektronlar çekirdeğe olan uzaklıklarına göre farklı enerji seviyelerinde yer alırlar. Elektronların enerji seviyeleri moleküler orbital yapısına, dolu veya boş olma durumuna göre değişkenlik gösterir. Moleküldeki elektronların uyarılmasından kaynaklanan elektronik enerji düzeyleri arasında çok büyük enerji farkları vardır.

Bir moleküle ait enerji seviyelerindeki geçişler Şekil 2.1'de görülmektedir (Skoog , vd., 1998). Her geçişte bir elektronik düzeye ait pek çok titreşim ve bir titreşim düzeyine ait birçok dönme düzeyi meydana gelir.





Şekil 2.1. İki atomlu bir molekül için elektronik, titreşim ve dönme geçişleri.

## 2.1. Moleküler Titreşimler

N atom sayısına sahip serbest bir molekülün her bir atomunun uzaydaki konumu x, y, z ile belirtildiğinde toplam  $3N$  serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi molekülün ötelenme, 3 tanesi dönme geri kalan  $3N-6$  tanesi titreşim serbestliğine karşılık gelmektedir. Molekülün lineer (doğrusal) olması durumunda bağ etrafındaki dönme ihmal edildiği için, lineer moleküller 2 dönme serbestliğine ve  $3N-5$  titreşim serbestliğine sahip olurlar. Bu temel titreşimler titreşim spektroskopisi ile incelenir. Titreşim spektroskopisi infrared (IR) soğurma ve Raman (R) saçılma spektroskopileri olmak üzere iki kısımda incelenmektedir.

### 2.1.1. Harmonik osilatör

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. Yani herhangi bir molekülün bir bağı için kütle-yay sistemi olarak bilinen ve Hooke kanununa uyan bir modelleme önerilebilir. Bu model temel olarak kimyasal bağ boyunca atomların titreşim hareketinin tanımlanmasında kullanılır.

Kütle-yay sisteminde yay kuvveti,

$$\vec{F} = -k.\vec{x} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, k: kuvvet sabiti ve x: denge konumundan olan uzaklıktır.

Bu sistemin potansiyel enerjisi,

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.6)$$

olarak yazılabilir. Böyle bir potansiyel enerji eğrisi Şekil 2.2'de görüldüğü gibi paraboliktir.

Burada kuvvet sabiti,

$$k = d^2V/dx^2 \quad (2.7)$$

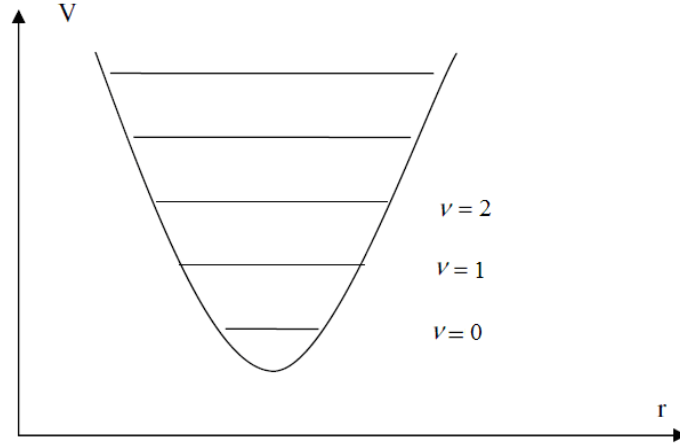
titreşim frekansı,

$$w_{tit} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.8)$$

basit harmonik titreştiricinin titreşim enerjileri ise,

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar w_{tit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \text{ (titreşim kuantum sayısı)} \quad (2.9)$$

Bu ifadeden görüldüğü gibi moleküllerin hiçbir zaman titreşim enerjisi sıfır olamaz. Bunun nedeni atomlar birbirlerine bağlı oldukları için tamamen durgun olamazlar. Moleküller mutlak sıfır sıcaklığında (0°K) bile minimum enerji olan  $1/2\hbar w_{tit}$  sıfır nokta enerjisi ile titreşecektir. Molekül titreşimlerinin basit harmonik hareket gibi incelenmesi bir yaklaşıklıkla doğrudur. Çünkü potansiyel fonksiyon gerçekte basit harmonik potansiyel fonksiyonundan biraz farklıdır. Harmonik yaklaşıklıkla enerji seviyeleri aralığı birbirine eşittir ve değeri  $h\nu$  kadardır. Buna bağlı olarak da molekülün sonsuz uzunluklu bir potansiyel kuyusunda olduğu düşünülür (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Harmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (Erdoğan, 2007).

### 2.1.2. Anharmonik osilatör

Gerçek bir molekül basit harmonik hareket kurallarına tam olarak uymaz. Gerçek bağlar elastik olmasına rağmen, Hooke kanununa uyacak kadar homojen değildirler. Bu yaklaşımda enerji seviyeleri aralıkları birbirine eşit değildir ve yüksek uyarılma seviyelerinde bu aralıklar gittikçe azalır. Böylece bağlar kırılacak bir noktaya gelebilir yani molekül atomlarına ayrılabilir. Bu nedenle küçük titreşimler için basit harmonik salıncı modeli kullanılabilir. Ancak büyük sıkışma ve gerilmeler için hareket ifadeleri çok karışıktır. Bu durumda gerçek bir sistem Morse potansiyeli ile açıklanır.

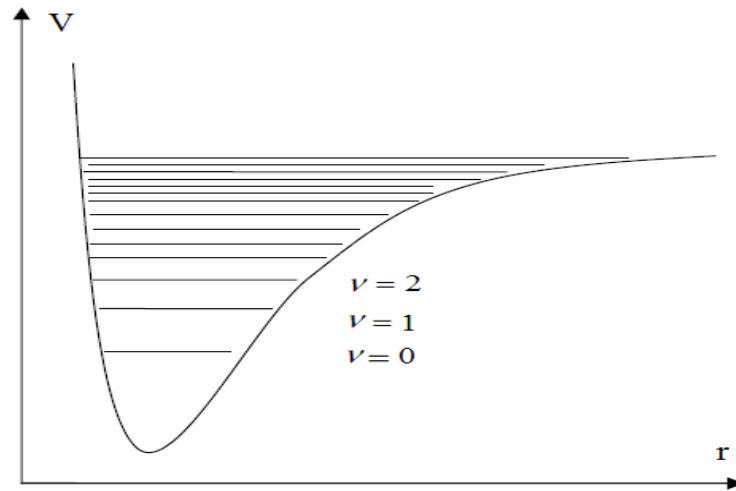
$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2 \quad a = \sqrt{\frac{k}{2hcD_e}} \quad (2.10)$$

$D_e$  spektroskopik ayrışma enerjisi,  $a$  ise moleküle bağlı bir sabittir. Schrödinger denklemi Morse potansiyel enerjisi ile çözülür ve kuantize enerji seviyeleri,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega\chi_e \quad (2.11)$$

bulunur.

$\chi_e$  anharmoniklik sabiti olarak bilinir. Kuantum sayısı ( $v$ ) büyüdükçe enerji düzeyleri arasındaki aralıkların azaldığı görülür ve enerji düzeyleri sınırlıdır ( $v = 0, 1, 2, \dots, v_{\max}$ ) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Anharmonik titreşen iki atomlu bir molekülün enerji seviyeleri (Erdoğan, 2007).

## 2.2. Moleküler Titreşim Türleri

Bir molekülün herhangi bir moduna ait titreşim hareketinin belirlenmesine işaretleme adı verilir. Bir molekülün yapabileceği temel titreşim hareketleri aşağıda özetlenmektedir.

**a) Gerilme titreşimi:** Bağ eksenini doğrultusunda atomlar arası bağların periyodik olarak uzama ve kısalma hareketine neden olan titreşimlerdir. Bu titreşim hareketlerinde bağ açısı değişmez ve sembolik olarak  $\nu$  ile gösterilir. Bu titreşimler simetrik ve asimetrik gerilme olmak üzere ikiye ayrılır. Molekülün bütün bağlarının uzaması veya kısalması şeklinde ise simetrik gerilme titreşimidir. Bağlardan bir veya birkaçı uzarken diğerlerinin kısalması da asimetrik gerilme titreşimidir. Simetrik gerilme titreşimleri  $\nu_s$  ve asimetrik gerilme titreşimleri  $\nu_a$  ile temsil edilir. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi (frekansı) genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden (frekansından) büyüktür (Şekil 2.4 a-b).

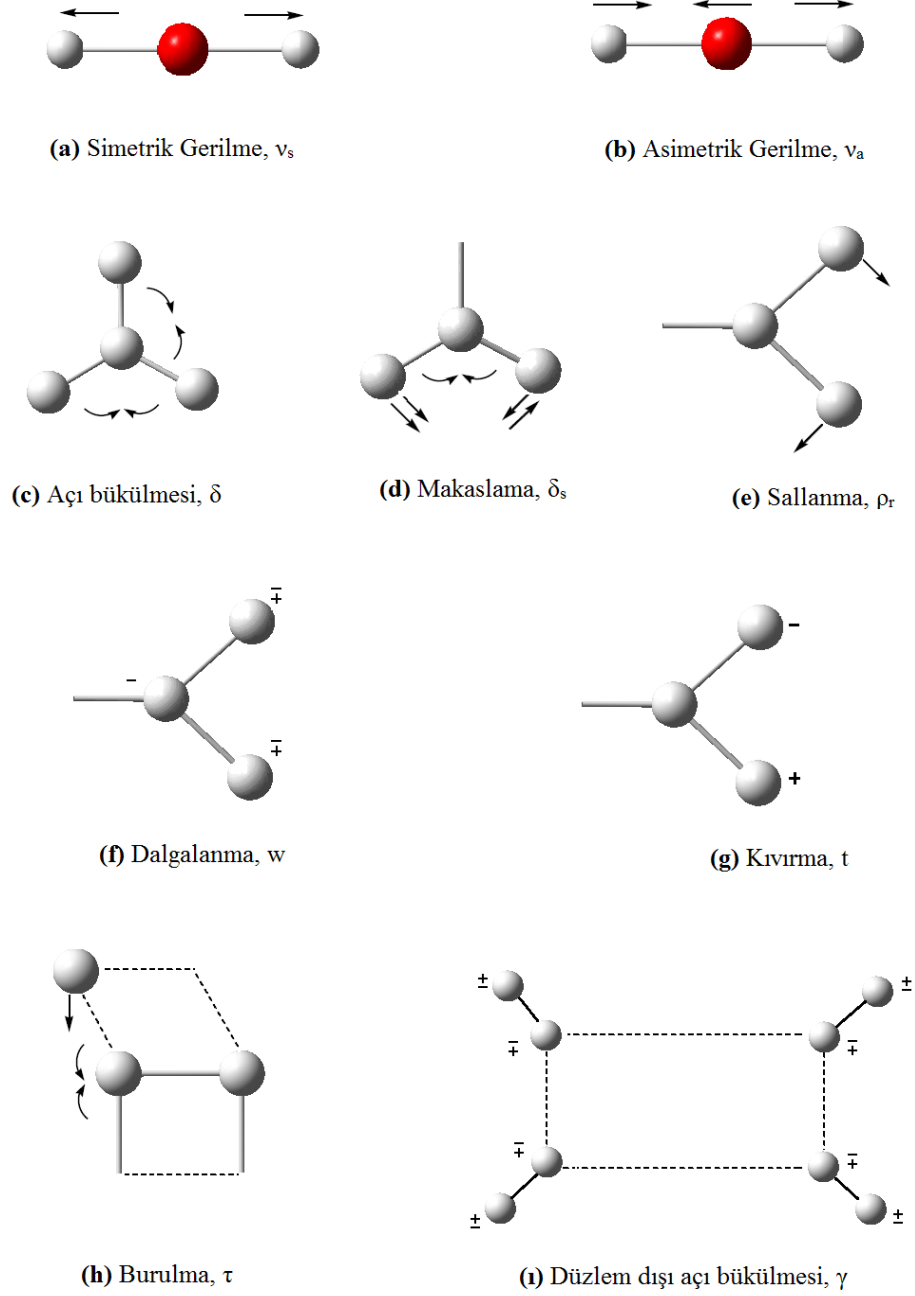
**b) Açık bükülme titreşimi:** İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşimlerdir ve  $\delta$  ile gösterilir. Açık bükülme titreşimlerini tanımlamak için kullanılan terimler şunlardır.

- **Makaslama:** İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\delta_s$  ile gösterilir. Düzlem içi açık bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve aynı noktaya doğrudur.

- **Sallanma:** Atomlar arasındaki açı değişmeden iki bağ arasındaki veya bir grup atomla bir bağ arasındaki açının bükülmesine neden olan titreşim hareketidir. Düzlem içi açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir ve  $\rho_r$  ile gösterilir.
- **Dalgalanma:** Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $w$  ile gösterilir. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin simetrik bir türüdür. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken bir atomu bu düzleme dik hareket eder.
- **Kıvrıma:** Bir bağ ile düzlem arasındaki açının değişimine neden olan titreşim hareketidir ve  $t$  ile gösterilir. Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesine neden olur. Düzlem dışı açı bükülme titreşiminin asimetrik bir türüdür. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik ve zıt yöndedir.

**c) Burulma titreşimi:** İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme edecek şekilde değişimine neden olan titreşimlerdir ve  $\tau$  ile gösterilir.

**d) Düzlem dışı açı bükülme titreşimi:** Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçiminden dolayı şemsiye (umbrella) titreşimi adını alır (Parlak, 2009). Bu titreşim hareketi  $\gamma$  ile gösterilir.



Şekil 2.4. Molekül titreşim türleri.

### 2.3. Grup Frekansları

Ortak atom gruplarına sahip bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde, bu atom gruplarının molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettikleri ve dar bir frekans bölgesini absorpladıkları saptanmıştır. Aslında normal titreşimde molekülün tamamı bir salınım ortaya koyar. Bu durumda da çok atomlu moleküllerde bağımsız bir titreşim olduğu düşünülemez. Eğer bir grup, (OH, NH, NH<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub> vb.) hidrojen gibi nispeten hafif veya halojen (Cl, Br, F vb.) gibi nispeten ağır atomlara sahipse, bağımsız bir hareketten söz etme imkanı doğar. Çünkü daha hafif veya daha ağır olan bu atomların titreşim genlikleri (veya hızları) aynı molekül içindeki diğer atomlarla karşılaştırıldığında, yine nispeten daha küçük veya daha büyük olacaktır. Bundan dolayı bu frekanslara grup frekansları denir (Nakamoto, 1970).

Harmonik titreşicinin frekansı,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.12)$$

ifadesi ile verilir. Burada k:kuvvet sabiti,  $\mu$ :indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına neden olacağından, ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları tekli bağlardan daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır (Gündüz , 1999).

Moleküllerin normal titreşimleri iskelet ve karakteristik grup titreşimleri olarak ikiye ayrılır. İnfrared soğurma bölgesinin (1400-700) cm<sup>-1</sup> iskelet titreşim bölgesindeki bandlar molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede bandların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu bölgeye parmak izi bölgesi denir. Kompleks bir molekülün bir dizi karakteristik grup frekansından oluşan infrared spektrumunun incelenmesinden sonucunda molekülün yapısı hakkında önemli bilgiler elde edilir.

**Çizelge 2.1.** Grup frekansları.

| Grup                               | Gösterim                           | Dalga Sayısı Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|------------------------------------|--|
| -O-H gerilme                       | v(OH)                              | 3640-3600                                |
| -N-H gerilme                       | v(NH)                              | 3500-3380                                |
| -C-H gerilme (aromatik halkalarda) | v(CH)                              | 3100-3000                                |
| -C-H gerilme                       | v(CH)                              | 3000-2900                                |
| -CH <sub>3</sub> gerilme           | v(CH <sub>3</sub> )                | 3962±10 ve 2872±5                        |
| -CH <sub>2</sub> gerilme           | v(CH <sub>2</sub> )                | 2926±10 ve 2853±10                       |
| -C≡C gerilme                       | v(CC)                              | 2260-2100                                |
| -C≡N gerilme                       | v(CN)                              | 2200-2000                                |
| -C≡O gerilme                       | v(CO)                              | 1800-1600                                |
| -NH <sub>2</sub> bükülme           | δ(NH <sub>2</sub> )                | 1600-1540                                |
| -CH <sub>2</sub> bükülme           | δ(CH <sub>2</sub> )                | 1465-1450                                |
| -CH <sub>3</sub> bükülme           | δ(CH <sub>3</sub> )                | 1450-1375                                |
| C-CH <sub>3</sub> bükülme          | ρ <sub>r</sub> (CCH <sub>3</sub> ) | 1150-850                                 |
| -S=O gerilme                       | v(SO)                              | 1080-1000                                |
| -C=S gerilme                       | v(CS)                              | 1200-1050                                |
| -C-H düzlem dışı açı bükülme       | γ(CH)                              | 650-800                                  |

Grup frekansları buldukları spektral bölgeye göre belirlenmektedirler. Bu spektral bölgeler aşağıda verilmektedir (Gündüz , 1999).

- 3700-2700 cm<sup>-1</sup> (X-H) bölgesi: Bu bölgedeki soğurma pikleri genellikle H titreşimlerinden ileri gelir. H çok hafif olduğundan karşısındaki atom duruyor ve H titreşiyor gibi düşünülebilir. Bu nedenle molekülün kalan kısmı absorpsiyonda o kadar önemli olmayabilir. Hidrojenin taraf olduğu bağ titreşim frekansları diğer bağ titreşim frekanslarından daha büyüktür.
- 2700-1850 cm<sup>-1</sup> (üçlü bağlar) bölgesi: Üçlü bağ gerilme titreşimleri bağların büyük kuvvet sabitlerine sahip olması sebebiyle yüksek frekans aralığında meydana gelen titreşimlerdir.
- 1950-1550 cm<sup>-1</sup> (çift bağlar) bölgesi: Bu bölgedeki temel titreşimler C=C ve C=O bağ gerilme titreşimleridir. Bu bölgeye karbonil çifte bağları bölgesi de denir.
- 1500-700 cm<sup>-1</sup> (X-H hariç tek bağlar) bölgesi: Bu bölgeye parmak izi bölgesi de denir. Tek bağ soğurma piklerinin çoğu bu bölgede toplanır. Bu yüzden bu bölgedeki piklerin açıklanması daha da güçtür.



## 2.4. İnfrared Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını soğurması üzerine kurulmuş olan ve daha çok yapı analizinde kullanılan bir spektroskopi dalıdır. IR spektroskopisinde genellikle dalga boyları (2500-25000) nm arasında olan ışınlardan yararlanır. Bir madde IR ışınını soğurduğunda titreşim enerji seviyeleri uyarılır. Titreşme sırasında dipol moment değişikliği varsa bu titreşme uyarması IR ışınını soğurmasına yol açar. Bu durum şu şekilde açıklanabilir:

Hooke yasasına göre nokta yükler olarak düşündüğümüz atomların etkileşmesi sonucu molekülün bir dipol momenti vardır. Elektromanyetik ışımaya bu yükleri polarize eder ve titreşme sırasında nokta yükler denge durumundan uzaklaştıkça sistemin polarizasyonu ve dipol momenti de değişir. Dipol momentin değişmesi yeni bir alternatif elektriksel alan doğurur. Bu alanın değeri, belli bir frekans ile periyodik olarak değişir ve bu alan elektromanyetik ışımaya elektriksel alanı ile etkileşir. Eğer elektromanyetik ışımaya frekansı, sistemdeki (atom grubu veya molekülün bir bölümü veya tümü) dipol moment değişikliğine yol açtığı alternatif elektriksel alanın frekansına eşit olursa, titreşme kuantum düzeyi uyarılır ve ışımaya soğurulur. Yani ışımaya sistemde dipol moment değişikliğine yol açmazsa soğurulamaz. Bu yüzden  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi homonükleer ve  $CCl_4$  gibi simetrik moleküller hariç tüm moleküller IR ışınlarını soğurur. IR ışınlarını soğuran maddelere “IR aktif maddeler” denir.

IR spektroskopisinde ışınlar dalga sayısı ile verilir. Dalga sayısı ( $1/\lambda$ ), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan IR spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır.

Hem cihaz hem de uygulama açısından IR spektroskopisi üç kısımda incelenmektedir (Skoog , vd., 1998). İnfrared spektrum bölgeleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

- **Yakın infrared:** Bir molekülün temel titreşim bandlarının üst tonları ve harmoniklerinin gözlendiği bölgedir. Bu bölgede gözlenen soğurma bandlarının hemen hepsi H atomu içeren fonksiyonel grupların titreşimlerinden meydana gelir.
- **Orta infrared:** Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge kendi içinde ikiye ayrılabilir.  $1350\text{ cm}^{-1}$ ’in üzerindeki bölge bir çok gerilme titreşiminin gözlendiği bölgedir.  $1350\text{ cm}^{-1}$ ’in altındaki bölge ise bazı gerilme titreşimlerini içermesine rağmen parmak izi bölgesi olarak adlandırılır.
- **Uzak infrared:** Bu bölgede örgü titreşimleri ve ağır atomların titreşimleri incelenir. Ayrıca bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir. Maddelerin örgü dinamiği ve konformasyonu, fonksiyonel grup analizi ve nicel analiz gibi yapısal bilgiler elde edilebilir.

**Çizelge 2.2.** İnfrared spektrum bölgeleri (Skoog , vd., 1998).

| Bölge    | Dalga boyu ( $\mu\text{m}$ ) | Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Frekans (Hz)                                |
|----------|------------------------------|-----------------------------------|---|
| Yakın IR | 0.78 - 2.5                   | 12800 - 4000                      | $3.8 \times 10^{14}$ - $1.2 \times 10^{14}$ |
| Orta IR  | 2.5 - 5.0                    | 4000 - 400                        | $1.2 \times 10^{14}$ - $6 \times 10^{14}$   |
| Uzak IR  | 50 - 1000                    | 400 - 10                          | $6 \times 10^{14}$ - $3 \times 10^{14}$     |

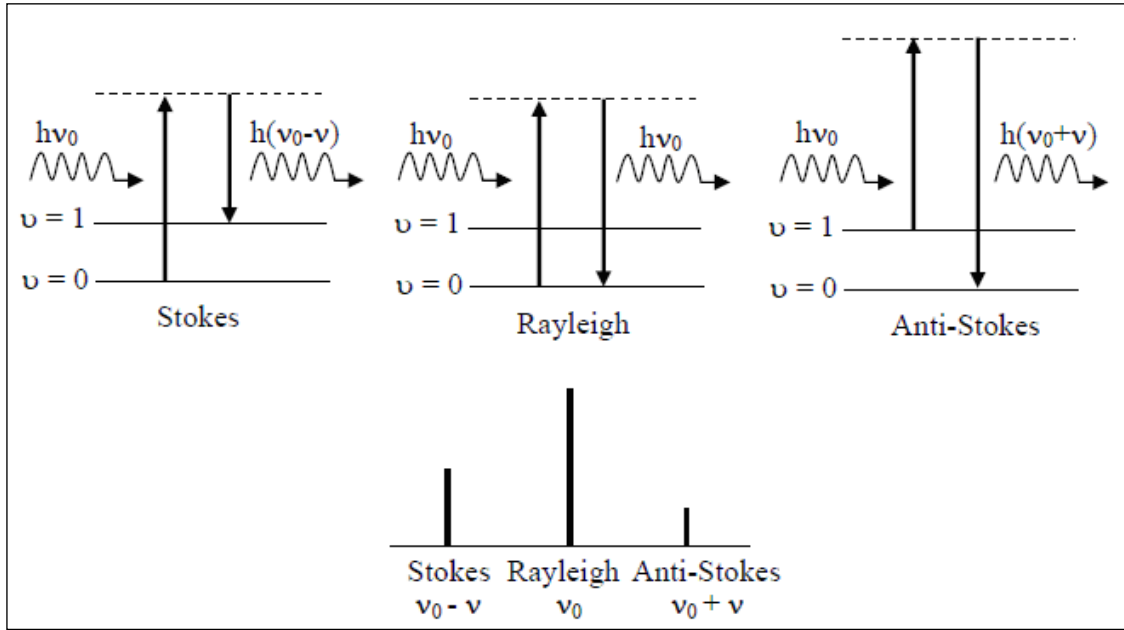
## 2.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi ile molekül üzerine görünür bölgede monokromatik (tek frekanslı) bir elektromanyetik dalga gönderilerek saçılan ışınım incelenir.

Işık madde ile etkileştiğinde fotonlar soğurulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, molekülün taban ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton soğurulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapar. Bu, gelen ışınımın enerjisinde oluşan kaybın belirlenmesi sonucunda soğurulma spektroskopisinde ölçülen değişimdir (Bağlayan, 2008). Fotonun molekül ile etkileşip, molekül tarafından saçılıma uğraması da mümkündür. Bir molekülden ışık saçıldığı zaman frekansta değişme olur. Frekanstaki bu değişme titreşim frekansı ile eşittir.

Raman tekniği soğurmayı içermediği için IR spektroskopisinde yasaklanan geçişler gözlenebilir. Bu nedenle bu iki metot birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir. Her iki metot da moleküllerdeki atomların titreşim frekanslarının belirlenmesinde kullanıldığı halde, temel dayanakları farklıdır. IR spektroskopisi uyarıcı ışınla molekülün dipol momentinin değişmesine, Raman spektroskopisi ise bir ışınım sonucu molekülün kutuplanabilme yatkınlığının (polarizebilitesinin) değişmesine dayanır.

Moleküllerle fotonların esnek çarpışma yapmaları durumunda gelen fotonun frekansıyla saçılan fotonun frekansı birbirine eşit olur bu tür saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Molekülle fotonların inelastik saçılma yapmaları durumunda saçılan fotonun frekansının, gelen fotonun frekansından küçük olduğu saçılmaya Stokes saçılması, saçılan fotonun frekansının gelen fotonun frekansından büyük olduğu durumdaki saçılmaya Anti-Stokes saçılması denir. Şekil 2.5'te Raman saçılma olayının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.



Şekil 2.5. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes saçılmaları için enerji seviye diagramı.

IR spektrumunda olduğu gibi Raman saçılması için de seçicilik kuralı  $\Delta v = \pm 1$ 'dir. Yani Raman saçılması, titreşim kuantum sayısının birer değişmesi durumunda gerçekleşir. Stokes geçişleri  $\Delta v = +1$  Anti-Stokes geçişleri ise  $\Delta v = -1$  olması durumunda meydana gelir. Normal koşullarda taban enerji seviyesinde bulunan molekül sayısı bir üst enerji seviyesinde bulunan molekül sayısından daha fazladır. Bu yüzden Stokes saçılmaları Anti-Stokes saçılmalarından daha şiddetlidir.

İnfrared ve Raman aktiflik şartlarının farklı olmasından dolayı, molekülün simetrisine bağlı olarak infrared spektrumunda gözlenmeyen bir titreşim frekansı Raman spektrumunda gözlenebilir. Bunun tersi de söz konusu olabilir. Bazı titreşim frekansları ise her ikisinde de gözlenmeyebilir. Eğer bir molekülün simetri merkezi varsa, infrared spektrumunda gözlenen titreşimler Raman spektrumunda, Raman spektrumunda gözlenen titreşimler de infrared spektrumunda gözlenmez. Bu kural "karşılıklı dışlama kuralı" olarak bilinir (Nakamoto, 1970).

## 2.6. Katıların Titreşim Spektrumları

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazında alınan IR ve Raman spektrumları farklıdır. Moleküller gaz fazında serbestçe dönebilirler ve dönme enerji seviyeleri moleküller arası etkileşmeden çok az etkilendiği için en iyi spektrum gaz fazından alınır. Sıvı veya katı fazda moleküllerin serbest dönme hareketleri kısmen veya tamamen engellendiği için IR veya Raman

spektrumlarında dönme enerji seviyelerine ait bandlar gözlenmez, titreşim bandları ise keskinleşir. Faz değişimi molekülün titreşim frekanslarında ve şiddetlerinde küçük değişikliklere neden olabilir. Bunun sonucunda titreşim frekanslarında kayma ve inceyapı gözlenir.

Serbest halden kristal yapıya geçişte potansiyel enerji, dolayısıyla kuvvet sabitleri de değişir. Böylece titreşim frekanslarında küçük kaymalar meydana gelir. Bu tür kaymalara statik kaymalar denir. Ayrıca, molekülün simetrisinde değişiklik olması nedeniyle dejenere titreşimler yarılabılır ve aktif olmayan titreşimler IR ve Raman aktif hale gelebilir (Turrell , 1972).

### 3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Kuantum kimyasal hesaplama problemleri çözmek için matematiksel ve teorik prensiplerin uygulaması olarak tanımlanabilir. Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem, Quanta, Alchemy ve benzer bir çok yazılımla yapılabilen kimyasal hesaplamalar sonucunda moleküllerin veya reaksiyonların bir çok özellikleri teorik olarak belirlenebilmektedir. Bu özelliklerden bazıları; moleküler enerjiler ve yapılar, geçiş durumlarının enerjileri ve bunların yapıları, bağ ve reaksiyon enerjileri, moleküler orbitaller, çok-kutuplu momentler, atomik yükler, elektrostatik potansiyeller, elektronik geçişler (UV-spektrumu), titreşim frekansları (IR/R-spektrumları), magnetik perdeleme etkisi (NMR-spektrumu ve NMR özellikler), kutuplanabilme yetkinlikleri ve termokimyasal özellikler (entropi, entalpi gibi) şeklindedir.

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Her iki yöntem de benzer temel işlemler üzerine kurulmuştur. Bu temel işlemlerden biri moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için yapılan geometri optimizasyonudur. Geometri optimizasyonları atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine bağlıdır. Bir diğeri işlem molekül içindeki atomların hareketlerini göz önünde tutarak moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanmasıdır. Titreşim frekansları ise enerjinin ikinci türevine bağlıdır ve tüm yöntemlerde frekans hesaplamasını yapmak mümkün değildir (Parlak, 2009).

#### 3.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Bu yöntemlerde atomlar arasındaki etkileşimler klasik mekanik kuralları ile tanımlanır. Amber, Hyperchem, Quanta, Charm, Alchemy gibi programlar moleküler mekanik yöntemler kullanan programlardır. Bu yöntemler ile yapılan hesaplamalarda çekirdek etkileşimleri esas alınırken, moleküler sistemdeki elektronlar hesaba katılmaz. Ama bazı moleküler yöntemlerde elektronların etkileri dolaylı olarak kuvvet alanlarında parametre olarak alınır. Bu nedenle bu yönteme “kuvvet alanı yöntemi” de denir. Bu yöntemdeki programlar hızlı ve ucuz hesaplamayı sağlar ve temel haldeki bir sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilirler. Binlerce atom içeren protein, enzim, polimer gibi çok büyük sistemlerin incelenmesini sağlar. Bu yöntemlerde elektronlar ihmal edildiğinden, elektronik etkilerin baskın olduğu kimyasal problemler bu yöntemlerle incelenemez (Foresman ve Frisch , 1996).

### 3.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum kimyasal hesaplamaları klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekanik yasalarını kullanmaktadır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisinin ve diğer bir çok özelliğinin Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilir. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

ile verilir. Ancak Schrödinger denkleminin büyük moleküller için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, bu yöntemler bazı yaklaşımlar yaparak bu denklemin yaklaşık çözümünü bulurlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel, ab-initio ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) yöntemleri olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise ab-initio ve YFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemlerdir (Parlak, 2009).

#### 3.2.1. Yarı-deneysel yöntemler

Bu yöntemler Hartree-Fock teorisinin basit versiyonlarıdır. HF teorisi Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanır. Bu yöntemler HF teorisindeki Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini ihmal eder veya bunların deneysel parametrelerini kullanır. Hesaplamalarda kullanılan parametreler, incelenen moleküler sistem için uygun olduğunda, bu yöntemle yapılan hesaplamalarda Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü ile iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Ayrıca, yarı-deneysel hesaplamalarda moleküler sistemdeki tüm orbitaller küresel simetrik kabul edilir ve sadece valans elektronları göz önüne alındığından, hesaplama süresi ab-initio yöntemlere göre daha kısadır (Parlak, 2009).

#### 3.2.2. Ab-initio yöntemler

Ab-initio Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Bu yöntem moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarında ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri gibi temel fizik sabitlerini kullanır, deneysel parametrelere ihtiyaç duymaz (Jensen, 1999).

HF teorisi kullanan ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değer olarak hesaba katılmaktadır. Bu yöntemler kuantum mekanik temellere dayandığından, moleküler yapı ve özellikler hesaplanabilir. Bu yüzden hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı-deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar.

Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının ab-initio yöntemler ile hesaplanması Pulay'ın 1969'daki çalışmasıyla başlar (Pulay, 1969). Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab-initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar "kuvvet" ya da "gradyent" metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab-initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır (Pulay, 1987). Bu yöntem HF metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra 1. ve 2. analitik türevleri kullanılarak ab-initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Bu yöntem ile 1. türevin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır, 2. türevler ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. Titreşim şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanır. Çizelge 3.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması (Erdoğan, 2007).

| Enerji Türevleri   | Hesaplanan Büyüklükler  |
|--|---|
| $\frac{\partial E_e}{\partial R}$  | Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar                     |
| $\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$                                     | Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, IR ve Raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$                         | Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda IR şiddetleri                                   |
| $\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda Raman şiddeti                              |

$E_e$  : Toplam enerji,  $R$ : Atomik koordinatlar,  $\epsilon$ : Elektrik alan bileşeni

### 3.2.3. YFT yöntemleri

YFT'de esas olarak etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir. Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerinden çok büyük olması

nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir (Becke, 1993).

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.2)$$

Burada,  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi,  $E^V$  çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjidir.  $E^J$  elektron-elektron itme terimi,  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise  $E^X$  değiş tokuş ve  $E^C$  korelasyon terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını içerir. Değiş tokuş enerjisi zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Eğer enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$ 'ye bağımlı ise bu, HF modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve YFT ile tanımlanır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve YFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan hibrit yöntemlerdir. Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili YFT kullanmaktadır (Becke, 1993).

### 3.3. Baz Setleri

Bir baz seti, bir çok elektronik yapı hesaplama yöntemlerinde, sistemin bilinmeyen moleküler orbitallerini (MO) temsil etmek için kullanılır. Her bir MO, temel baz set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin lineer kombinasyonları ile ifade edilir ve bu setler orbitallerin şekline göre Gaussian-tip fonksiyonların lineer kombinasyonlarını kullanırlar. Bu yöntemlerde, molekülün dalga fonksiyonu molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.3)$$

Burada  $\Psi_i$  : moleküler orbital,  $c_{\mu i}$  : moleküler orbital açılım katsayıları ve  $\phi_{\mu}$  : atomik orbitallerin temel fonksiyonları olarak adlandırılır.

Bir s-tipi kabuk tek, p-tipi kabuk üç, sp-tipi kabuk ise bir tane s ve üç tane p-tipi olmak üzere dört tane baz fonksiyonu içerir. Bu baz fonksiyonları Gaussian-tipi fonksiyonların lineer kombinasyonlarından oluşur ve böyle baz fonksiyonları kısaltılmış Gaussian fonksiyonları



olarak adlandırılır. Tek bir Gaussian-tip fonksiyondan oluşan baz fonksiyonuna ise kısaltılmamış Gaussian-tipi fonksiyon denir. Büyük baz setleri büyük ve daha çok baz fonksiyonu içerirler. Dolayısıyla, bu baz setleri daha fazla hesaplama kaynakları gerektirir ve doğru moleküler dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım sağlarlar. (Parlak, 2009).

### 3.3.1. Minimum baz setleri

Minimum baz setleri herhangi bir atom için iç kabuk ve değerlik kabuğundaki her tip orbital için birer tane olmak üzere gereken en az sayıda temel fonksiyon içerir. H ve He için 1s orbitalini karşılamak için bir tek set kullanılır. II. periyot elementleri için; 1s, 2s orbitalleri için birer tane ve  $2p_x$ ,  $2p_y$  ve  $2p_z$  orbitalleri içinde bir tane olmak üzere toplam 3 set kullanılır. (STO-nG), burada n bir tane STO'yu oluşturmak için kullanılan "ilkel gaussian" sayısıdır. Örneğin STO-3G temel seti, 3 tane "ilkel gaussian" in toplamı bir STO ya karşılık gelir.

### 3.3.2. Yarılmış valans baz setleri

Bir baz setini daha da genişletmenin bir yolu atom başına baz fonksiyonlarının sayısını arttırmaktır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitalin büyüklüğü değişir. 3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G (G; George Peterson) gibi baz setleri yarılmış valans baz setleridir. Yarılmış valans baz setleri valans orbitalleri için ayrılan fonksiyon sayısı ile karakterize edilir.

### 3.3.3. Polarize baz setleri

Polarize fonksiyonlar, molekül içindeki atomlar birbirine yaklaştırıldığında çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğun bozulmasını ve kutuplanmayı önlemek için kullanılır. Yarılmış valans baz setlerinde orbitallerin büyüklüğü değişebilir, fakat şekilleri değişmez. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırmaktadır. Polarize fonksiyonları belirtmek için G harfinden sonra parantez içinde karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" harfleri kullanılır.

6-31G(d) baz seti polarize bir baz setidir. Bu baz seti her ağır atoma eklenen altı d-tipi basit gaussian fonksiyonları ile incelenen 6-31G baz setini ifade eder. Bu baz seti karbon atomu için 15 fonksiyon kullanır (1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 3d). 6-31G\* şeklinde de tanımlanan bu baz seti orta büyüklükte sistemler için çok yaygın kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan diğer bir polarize baz seti ise 6-31G\*\* olarak ta ifade edilen 6-31G(d,p) baz setidir. Bu baz seti ağır atomlara d, hidrojen atomlarına ise p-tipi fonksiyonlar ekler ve özellikle hidrojen atomunun köprü atom olduğu sistemlerde iyi sonuçlar verir.

### 3.3.4. Difüze baz setleri

Elektronların çekirdekten uzakta bulunduğu sistemlerde, standart baz kümeleri iyi sonuç vermemektedir. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, negatif yüklü sistemler (anyonlar) ve uyarılmış seviyedeki sistemlerde dağılma (diffuse) fonksiyonlarının dahil edilmesi gerekir. Böylece yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmeleri sağlanır. Baz kümelerinde “diffuse” fonksiyonlarının dahil edilmesi “+” veya “++” ile gösterilir. “+” hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini, “++” ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için dağılma (diffuse) fonksiyonlarının baz kümesine dahil edildiğini gösterir. Difüze baz setlerine 6-31+G ve 6-31++G baz setlerini örnek olarak verebiliriz.

### 3.3.5. Yüksek açısız momentum baz setleri

Yüksek açısız momentum baz setleri geniş baz setleri olarak da adlandırılır. Bir çok sistem için kullanılmakta olan geniş baz setleri üçlü zeta baz setlerine her atom için katlı polarize fonksiyonların eklenmesiyle oluşmaktadırlar. Katlı polarize fonksiyonlara sahip baz setleri HF hesaplamaları için gerekmezken, elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanılırlar. 6-311++G(3df,3pd) baz setinde 311 valans fonksiyonlarının yanında, hem ağır atomlara hem de hidrojen atomlarına difüze fonksiyonlar ve ağır atomlara bir tane f ve üç tane d-tipi, hidrojen atomlarına ise bir tane d ve üç tane p-tipi fonksiyon olmak üzere katlı polarize fonksiyonlar kullanılmıştır. Geniş baz setleri doğruluğu daha yüksek sonuçlar verir, daha çok zaman ve daha fazla disk alanı gerektirir.

### 3.4. Moleküler Sınır Orbitaleri

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitaleri kullanılır. Sınır orbitalerden kasıt; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali ve en düşük enerjili boş molekül orbitalidir. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaler molekülün kimyasal ve fiziksel davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitalinin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benzer düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır.

Gaussian gibi programlarla bazı yaklaşımlar kullanılarak moleküllerin en düşük enerjili halleri tahmin edilebilmekte ve elektron dağılımı çıkarılabilmektedir. Elektron dağılımı

iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemlidir. Yani molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgiler ortaya çıkar. En yüksek enerjili dolu moleküler orbitalindeki elektronlar iyonlaşma esnasında ilk olarak kopacak olan elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla bir yeni düzenleme olmadığı da kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi =  $-HOMO$  ve elektron ilgisi =  $-LUMO$  olduğu görülür. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisi hakkında elimizde herhangi bir deneysel bulgu olmadığından özellikle teorik kimyacı ve fizikçiler için çok değerli bilgiler elde edilmektedir (Güneş, 2012).

### 3.5. Normal Koordinat Analizi

Titreşim spektrumlarının aydınlatılması amacıyla kullanılan normal koordinat analizi, molekülün ait olduğu nokta gurubu simetrisinin bulunması ve normal modlarının kaç farklı simetri türü içerdiğinin belirlenmesi, her bir simetri türüne ait titreşimlerin sayısının hesaplanması basamaklarını içerir.

Doğrusal olmayan bir molekül,  $3N-6$  tane normal titreşim moduna sahiptir. Genel olarak bir molekülün kinetik ve potansiyel enerji ifadelerini yazarak normal titreşim frekanslarını hesaplamak mümkündür.

Titreşimin normal modlarının, formlarının ve frekanslarının matematiksel olarak hesaplanmasında molekülün konfigürasyonunun (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve atomlar arası kuvvetlerin (kuvvet sabitleri) bilinmesi gereklidir. Bazı hesaplamaların, matris cebiri ve grup teorisi yardımıyla yapılmasına karşılık bu konularda çok az ön bilgi gereklidir. (Whittaker, 1927).

## 4. TEORİK-DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde 1-ha molekülünün titreşim işaretlemeleri ve frekansları için yapılan deneysel incelemeler, teorik hesaplamalar hakkında bilgiler verilmektedir.

### 4.1. Teorik Çalışma

Tüm hesaplamalar Gaussian 09 A1 (Frisch, vd., 2009) programı kullanılarak HP DL380G7 E bilgisayar sisteminde yapılmıştır. Titreşim işaretlemeleri ve teorik titreşim spektrumları için GaussView 5.0.8 (Dennington, vd., 2009) programı kullanılmıştır. 1-ha molekülü için olası bir çok konformasyon önerilebilir. Fakat bu çalışma önceki çalışmalardan faydalanılarak (Durig, vd., 1989; Stidham ve Durig, 1986; Alver ve Parlak, 2010) bu molekülün en kararlı on konformasyonu için sınırlandırılmıştır. Bunlar TT, TG, GT, GT<sub>1</sub>, GG<sub>1</sub>, GG<sub>2</sub>, GG<sub>3</sub>, GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> konformasyonlarıdır (Şekil 4.1). İncelenen konformasyonların Newman gösterimleri C1–C2, C7–C8 ve C16–C19 düzlemleri ile C19–C22, C7–C8 ve C8–N13 bağlarının konumları ele alınarak yapılmıştır (Şekil 4.1).

Hesaplamalar için ilk önce molekülün on konformasyonu ele alınarak, üç farklı ortamda (gaz, benzen, metanol) yoğunluk fonksiyon teorisi metotlarından B3LYP ve 6-31++G(d,p) baz seti kullanılarak optimizasyonu yapılmıştır.

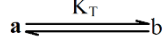
Yapılan optimizasyondan sonra frekanslar hesaplanmış ve bunlar B3LYP/6-31++G(d,p) için 0,955 (1800 cm<sup>-1</sup> üstü) ve 0,977 (1800 cm<sup>-1</sup> altı) ile skala edilmiştir (Alver ve Parlak, 2010; Güneş ve Parlak, 2011).

Bu çalışmada molekülün her bir normal titreşim modu için iç koordinatların göreceli katkılarına gösteren ve böylece sayısal olarak her modun karakterini tanımlamayı sağlayan potansiyel enerji dağılım (PED) yüzdelerinin hesaplamaları VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis) tarafından yapılmıştır (Jamróz, 2004). Hesaplanan Raman aktiviteleri Raman şiddetlerine dönüştürülmüştür (Alver ve Parlak, 2010; Keresztury, vd., 1993).

#### 4.1.1. Tautomerik ve konformasyonel yapılara ait denge sabiti ve mol kesri hesabı

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler arasındaki fark yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır.

Tautomerler, bir molekülün dengede olan yapısal izomerleri olarak da tanımlanabilir. Tautomerizm ve izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak genellikle, tautomerler kolaylıkla birbirlerine dönüşürler oysa izomerlerin dönüşümleri çok daha zor ve yavaştır



Yukarıdaki dengeye göre;

$$K_T = \frac{N_a}{N_b} \quad \text{ve} \quad N_a + N_b = 1 \quad \text{yazılabilir.} \quad (4.1)$$

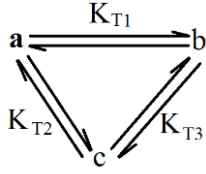
Burada;

$K_T$  : Denge sabiti

$N_a, N_b$ : Bileşenlerin mol kesirleridir.

Bu denklemler düzenlendiğinde ikili bir sistemin her bir bileşenin mol kesirleri bulunabilir.

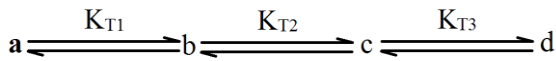
$$N_a = \frac{1}{1+K_T} \quad \text{ve} \quad N_b = \frac{K_T}{1+K_T} \quad (4.2)$$



Yukarıda verilen üçlü bir sistem için yine her bir denge sabiti ve her bir bileşenin mol kesri aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$K_{T1} = \frac{N_b}{N_a}, \quad K_{T2} = \frac{N_c}{N_b}, \quad K_{T3} = \frac{N_c}{N_a} \quad \text{ve} \quad N_a + N_b + N_c = 1 \quad \text{yazılabilir.} \quad (4.3)$$

$$N_a = \frac{1}{1+K_{T1}+K_{T3}}, \quad N_b = \frac{K_{T1}}{1+K_{T1}+K_{T3}}, \quad N_c = \frac{K_{T3}}{1+K_{T1}+K_{T3}} \quad \text{olur.} \quad (4.4)$$



Aynı şekilde dörtlü bir sisteminde hesaplamalar yapılabilir.

$$K_{T1} = \frac{N_b}{N_a}, \quad K_{T2} = \frac{N_c}{N_b}, \quad K_{T3} = \frac{N_d}{N_c} \quad \text{ve} \quad N_a + N_b + N_c + N_d = 1 \quad (4.5)$$

ise,

$$N_a = \frac{1}{1+K_{T1}+K_{T1}K_{T2}+K_{T1}K_{T2}K_{T3}}, \quad N_b = \frac{K_{T1}}{1+K_{T1}+K_{T1}K_{T2}+K_{T1}K_{T2}K_{T3}}, \quad (4.6)$$

$$N_c = \frac{K_{T1}K_{T2}}{1+K_{T1}+K_{T1}K_{T2}+K_{T1}K_{T2}K_{T3}}, \quad N_d = \frac{K_{T1}K_{T2}K_{T3}}{1+K_{T1}+K_{T1}K_{T2}+K_{T1}K_{T2}K_{T3}} \quad (4.7)$$

Benzer yaklaşım ile n sistem için bu hesaplamalar yapılabilir. Bu denklemlerde

$$K_T = e^{-\delta\Delta G/RT}, R = 1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/molK}, T = 298K$$

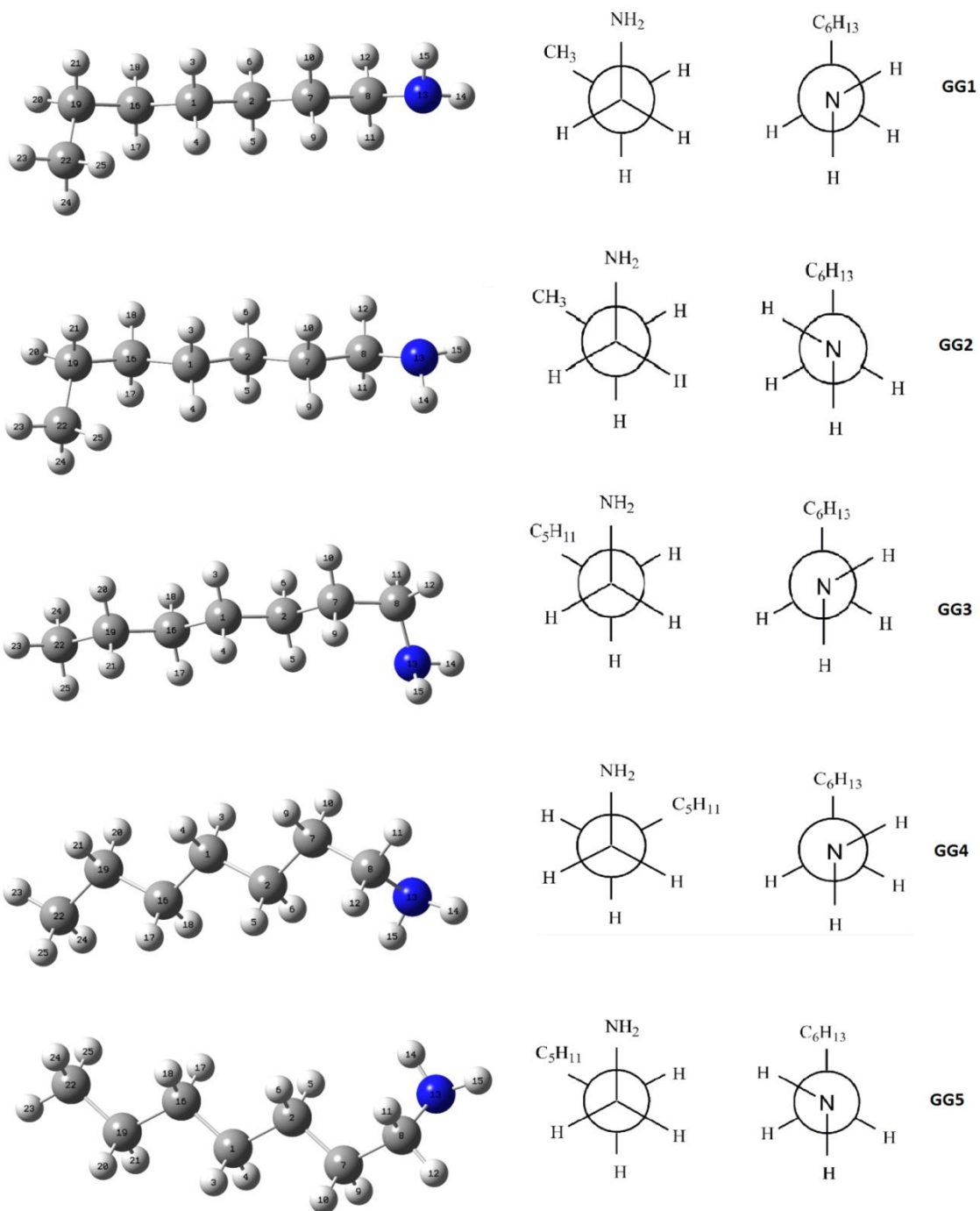
$$\delta\Delta G = \Delta G_U - \Delta G_R \text{ şeklindedir (Alver ve Parlak, 2010).} \quad (4.8)$$

#### 4.1.2. Raman aktivitelerin şiddete dönüşümü

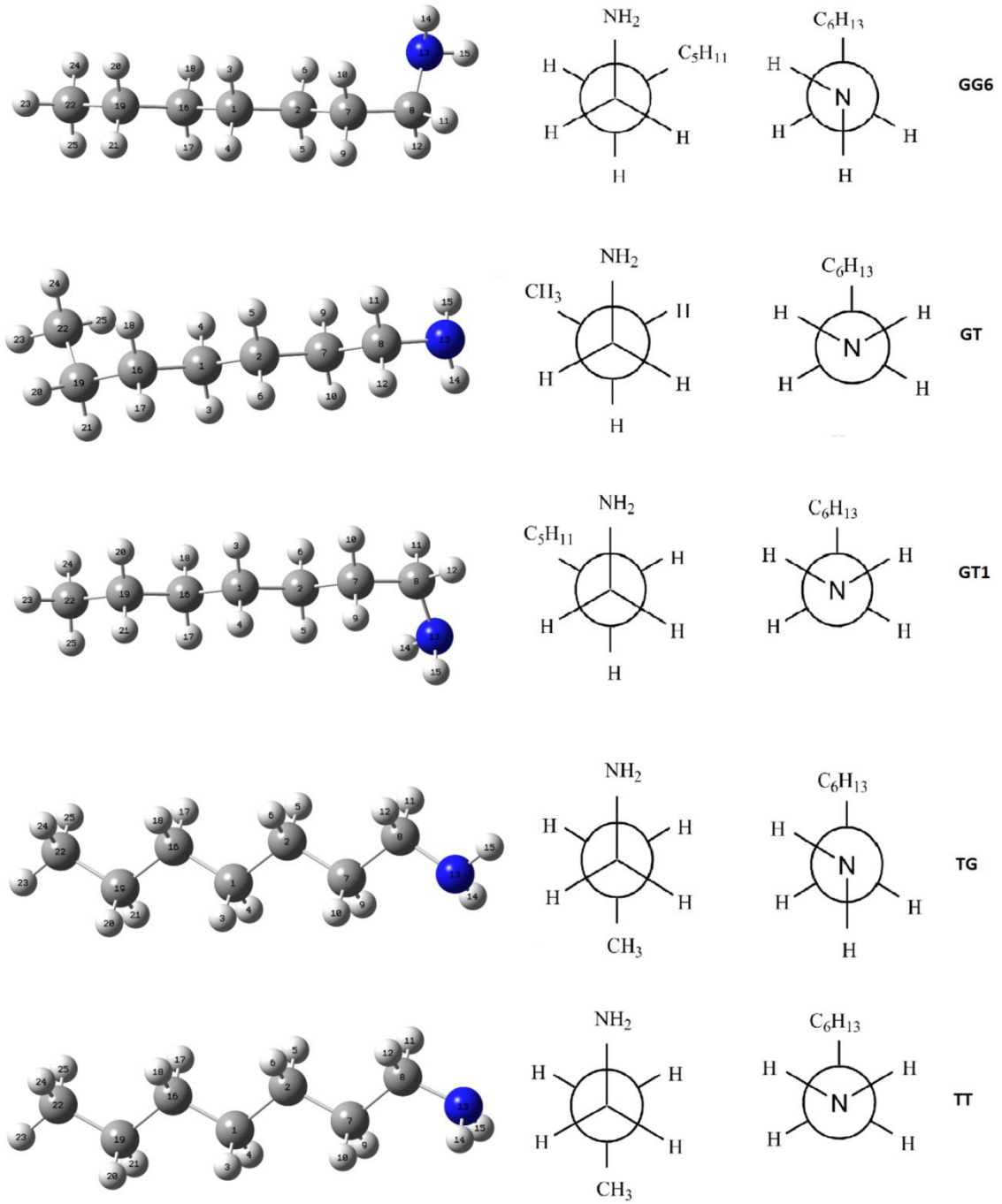
Raman aktiviteleri,

$$I_i = f(v_0 - v_i)^4 \left(\frac{S_i}{v_i}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hcv_i}{kT}\right)\right] \quad (4.9)$$

formülüne göre rölatif Raman şiddetlerine dönüştürülür. Burada;  $v_0$  lazerin dalga sayısı,  $v_i$  normal titreşim modunun dalga sayısı,  $S_i$   $v_i$  normal titreşim modunun Raman aktivitesi,  $f$  tüm pik şiddetleri için uygun normalizasyon sabiti ( $10^{-14}$ ),  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $c$  ışık hızı ve  $T$  Kelvin'dir (Keresztury, vd., 1993).



Şekil 4.1. 1-ha molekülünün konformasyonları.



Şekil 4.1. 1-ha molekülünün konformasyonları (devamı).



#### 4.2. Deneysel Çalışma

1-ha molekülü Sigma Aldrich firmasından %99 saflıkla satın alınmış ve üzerinde herhangi bir işlem yapılmadan aynı saflıkta kullanılmıştır. 1-ha molekülünün infrared spektrumları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Optics IFS66v/s FTIR spektrometresi ile  $2\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ve  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında, Raman spektrumu ise Bruker Senterra Dispersif Raman mikroskobu ile  $532\text{ nm}$  dalga boylu 3B diyot lazer kullanılarak  $3\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle  $4000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  spektral bölgesinde alınmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak 1-ha molekülünün konformasyonları ve geometrik parametreleri tartışılmıştır. Daha sonra deneysel ve teorik titreşim frekansları, infrared ve Raman şiddetleri tartışılmış ve teorik olarak çözücü etkisi incelenmiştir.

### 5.1. Konformasyon Analizi

Geometrik yapıdaki ufak değişiklikler frekanslarda önemli değişikliklere neden olabilir. 1-ha molekülünün incelenen on konformasyonunun gaz fazı ve çözücü içerisinde optimize edilmiş durumlara ait bazı enerji parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Gaz fazı için hesaplanan Gibbs serbest enerjilerine göre, TT konformasyonu ;TG, GT, GT<sub>1</sub>, GG<sub>1</sub>, GG<sub>2</sub>, GG<sub>3</sub>, GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formlarından daha kararlı olup bu konformasyonların TT konformasyonuna göre bağlı enerjileri sırasıyla 0,06, 0,77, 0,22, 0,77, 0,77, 0,92, 0,37, 0,33 ve 0,37 kcal/mol'dür. Herhangi iki konformer arasında olası dönüşümler için düşük bir enerji bariyeri vardır ve 1-ha için elde edilen dönüşümlerin oda sıcaklığında gerçekleşmesi muhtemeldir. Yapılan hesaplamalara göre gaz fazındaki 1-ha molekülü sırasıyla TT (%18), TG (%16), GT<sub>1</sub> (%12), GG<sub>3</sub>, GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub>, GG<sub>6</sub>(%10), GT, GG<sub>1</sub> (%5), ve GG<sub>2</sub> %4 konformasyonlarını tercih eder. Benzer şekilde, polar olmayan çözücü olan benzen içerisindeki 1-ha molekülünün hesaplanan serbest enerjilerine göre de TT formu diğer formlara göre daha kararlı bulunmuş ve molekülün tercih ettiği konformasyon oranları TT (%26), TG (%17), GT<sub>1</sub> (%14), GG<sub>4</sub> ve GG<sub>5</sub>, (%8), GT (%7), GG<sub>3</sub> ve GG<sub>6</sub> (%6), GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> (%5) şeklinde hesaplanmıştır. Polar çözücü olan metanol içerisindeki 1-ha molekülünün hesaplanan serbest enerjilerine göre de TT formu en kararlı bulunmuştur. Yine molekülün bu ortamda tercih ettiği konformasyon oranları TT (%23), TG (%17), GT<sub>1</sub> (%15), GG<sub>4</sub> ve GG<sub>5</sub>, (%9), GT, GG<sub>3</sub> ve GG<sub>6</sub> (%6), GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> (%4) şeklinde hesaplanmıştır.

TT konformasyonu için bazı termodinamik parametreler de (ısı kapasitesi, sıfır nokta enerjisi, entropi gibi) Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Sıfır nokta titreşim enerjisindeki değişim önemsiz gibi görünmektedir. 1-ha molekülünün toplam entropi değişimi ve toplam enerjisi oda sıcaklığında ele alınmıştır. Çözücü içindeki dipol momentin gaz fazındaki dipol momentten daha büyük olması beklenmektedir ki bu durum net bir şekilde Çizelge 5.1'de görülmektedir. Dipol moment daha düşük dielektrik bir ortamdan daha yüksek dielektrik ortama gidildikçe artmaktadır. Dipol momentteki bu artış gaz fazından polar olmayan çözücüye doğru gittikçe %13, polar çözücüye gittikçe ise %30 oranında artmaktadır

**Çizelge 5.1.** 1-ha molekülünün enerji parametreleri.

| Konformasyon    | $\Delta G$ (Hartree) |             |             | Özellik                            | Gaz    | Benzen | Metanol |
|-----------------|----------------------|-------------|-------------|------------------------------------|--------|--------|---------|
|                 | Gaz                  | Benzen      | Metanol     |                                    | TT     |        |         |
| GG <sub>1</sub> | -331,580305          | -331,582374 | -331,585370 | Molar Hacim (cm <sup>3</sup> /mol) | 126,68 |        |         |
| GG <sub>2</sub> | -331,580072          | -331,582261 | -331,585348 | Yarıçap, a <sub>0</sub> (Å)        | 4,56   |        |         |
| GG <sub>3</sub> | -331,580947          | -331,582723 | -331,585565 | Dipol Moment (Debye)               | 1,53   | 1,73   | 2,00    |
| GG <sub>4</sub> | -331,581008          | -331,583040 | -331,585938 | Toplam Termal Enerji (kcal/mol)    | 154,33 | 154,29 | 154,11  |
| GG <sub>5</sub> | -331,581010          | -331,583040 | -331,585938 | Isı Sığası (kcal/mol,K)            | 38,69  | 38,70  | 38,68   |
| GG <sub>6</sub> | -331,580945          | -331,582723 | -331,585565 | Entropi (kcal/mol,K)               | 102,6  | 102,7  | 102,7   |
| GT <sub>1</sub> | -331,581187          | -331,583483 | -331,586435 | Titreşim Enerjisi (kcal/mol)       | 152,55 | 152,46 | 152,34  |
| GT              | -331,580315          | -331,582661 | -331,585760 | Sıfır Nokta Enerjisi (kcal/mol)    | 147,44 | 147,34 | 147,21  |
| TG              | -331,581433          | -331,583615 | -331,586643 |                                    |        |        |         |
| TT              | -331,581535          | -331,583924 | -331,587008 |                                    |        |        |         |

Çeşitli ortamlardaki molekülün TT konformasyonunun bazı optimize geometrik parametreler (bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları) B3LYP/6-31++G(d,p) yöntem ve baz seti ile hesaplanarak elde edilen veriler Çizelge 5.2’de listelenmiştir. Molekülün geometrik yapısı ile ilgili deneysel veriler literatürde bulunmamaktadır. Bu nedenle, molekül urasil-timin (Asadi, vd., 2007) ve 7-aminoheptylazanium iyodür (Reiss, 2011) türevinin ilgili kısmının verileri ile birlikte karşılaştırılmış ve bu veriler Çizelge 5.2’de verilmiştir. 1-ha için teorik olarak hesaplanan geometrik parametreler deneysel verilerle uyum içindedir.

Genellikle, elektron korelasyonlarını içeren yöntemler tarafından hesaplanan bağ uzunluklarının deneysel verilerden daha uzun olması beklenir. Bu durum açıkça Çizelge 5.2’de gözlenmektedir. Genel olarak, hesaplanan bağ uzunlukları deneysel sonuçlar ile uyum içindedir. TT formu için bağ uzunluklarının ortalama mutlak sapmaları bütün ortamlarda yaklaşık 0.083 Å’dır. Hesaplanan bağ uzunlukları ile deneysel veriler arasındaki en büyük farklılık gaz fazı, benzen ve metanol için sırasıyla 0,140, 0,141, 0,141 Å’dır. Band uzunluklarında gözlenen farklılıklar tamamen teorik nedenlerden değildir. Deneysel sonuçlar da kararlı yapıyı ve bazen sıfır noktası titreşim hareket ortalamasını hesaplamak için yeterli olmayan verilerden dolayı değişimlere maruz kalır. X-ışınlarının yapısında, hidrojen atomlarının konumundaki hata hidrojen olmayan atomlar ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Ayrıca molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağında maddenin kristal durumunda önemli bir faktördür.

Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi TT formu için hesaplanan bağ açıları ile deneysel veriler arasındaki en büyük fark C8-N13-H14 açısında gözlenir ve yaklaşık 7.6°’dir. Diğer tüm bağ açıları deneysel sonuçlara oldukça yakındır. TT formunun gaz fazı, benzen ve metanol için hesaplanan bağ açılarının ortalama mutlak sapma değerleri sırasıyla 1,23, 1,20 ve 1,19°’dir.

Benzer değişiklikler çizelgede görüldüğü gibi dihedral açılarda da gözlenmektedir. TT formu için hesaplanan dihedral açıları arasındaki en büyük sapma C2-C1-C16-C19 açısında gözlenir ve yaklaşık 3.0°’dir. TT formunun gaz fazı, benzen ve metanol için hesaplanan dihedral açılarının ortalama mutlak sapma değerleri sırasıyla 2,02, 2,21 ve 2.02°’dir.

**Çizelge 5.2.** TT formunun çeşitli ortamlardaki geometrik parametreleri.

| Bağ<br>Uzunluğu (Å) | Deneysel, <sup>a</sup> | TT    |        |         | Bağ/Dihedral<br>Açısı (°) | Deneysel, <sup>a</sup> | TT    |        |         |
|---------------------|------------------------|-------|--------|---------|---------------------------|------------------------|-------|--------|---------|
|                     |                        | Gaz   | Benzen | Metanol |                           |                        | Gaz   | Benzen | Metanol |
| C1-C2               | 1,523                  | 1,535 | 1,535  | 1,535   | C2-C7-H9                  | 109                    | 109,5 | 109,2  | 109,5   |
| C1-H3               | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | C2-C7-H10                 | 109                    | 109,5 | 110    | 109,5   |
| C1-H4               | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | C8-C7-H9                  | 109                    | 109   | 109    | 108,9   |
| C1-C16              | 1,518                  | 1,534 | 1,534  | 1,535   | C8-C7-H10                 | 109                    | 109   | 108,6  | 108,9   |
| C2-H5               | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | H9-C7-H10                 | 107,8                  | 106,2 | 106,4  | 106,5   |
| C2-H6               | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | C7-C8-H11                 | 109,1                  | 109,4 | 109    | 109,4   |
| C2-C7               | 1,527                  | 1,535 | 1,534  | 1,535   | C7-C8-H12                 | 109,1                  | 109,4 | 109,3  | 109,4   |
| C7-C8               | 1,52                   | 1,538 | 1,53   | 1,536   | C7-C8-N13                 | 112,3                  | 116,4 | 111    | 115,9   |
| C7-H9               | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | H11-C8-H12                | 107,9                  | 106,1 | 106,7  | 106,4   |
| C7-H10              | 0,99                   | 1,1   | 1,098  | 1,1     | H11-C8-N13                | 109,1                  | 107,5 | 113,1  | 107,7   |
| C8-H11              | 0,99                   | 1,098 | 1,104  | 1,098   | H12-C8-N13                | 109,1                  | 107,5 | 107,6  | 107,7   |
| C8-H12              | 0,99                   | 1,098 | 1,097  | 1,098   | C8-N13-H14                | 118,0 <sup>b</sup>     | 110,9 | 110,3  | 109,9   |
| C8-N13              | 1,478                  | 1,466 | 1,471  | 1,472   | C8-N13-H15                | 112,0 <sup>b</sup>     | 110,9 | 110,7  | 109,9   |
| N13-H14             | 0,877 <sup>b</sup>     | 1,017 | 1,018  | 1,018   | H14-N13-H15               | 103,0 <sup>b</sup>     | 107,1 | 106,7  | 106,1   |
| N13-H15             | 0,898 <sup>b</sup>     | 1,017 | 1,017  | 1,018   | C1-C16-H17                | 109                    | 109,3 | 109,3  | 109,2   |
| C16-H17             | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | C1-C16-H18                | 109                    | 109,3 | 109,3  | 109,2   |
| C16-H18             | 0,99                   | 1,1   | 1,1    | 1,1     | C1-C16-C19                | 113                    | 113,7 | 113,7  | 113,7   |
| C16-C19             | 1,524                  | 1,535 | 1,535  | 1,535   | H17-C16-H18               | 107,8                  | 106   | 106,1  | 106,2   |
| C19-H21             | 0,99                   | 1,099 | 1,099  | 1,099   | H17-C16-C19               | 109                    | 109,1 | 109,1  | 109,1   |
| C19-H20             | 0,99                   | 1,099 | 1,099  | 1,099   | H18-C16-C19               | 109                    | 109,1 | 109,1  | 109,1   |
| C19-C22             | 1,529                  | 1,533 | 1,533  | 1,533   | C16-C19-H21               | 108,8                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   |
| C22-H23             | 0,98                   | 1,095 | 1,096  | 1,096   | C16-C19-H20               | 107,8                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   |
| C22-H24             | 0,98                   | 1,097 | 1,097  | 1,097   | C16-C19-C22               | 113,7                  | 113,3 | 113,3  | 113,3   |
| C22-H25             | 0,98                   | 1,097 | 1,097  | 1,097   | H21-C19-H20               | 107,7                  | 106,1 | 106,1  | 106,2   |

<sup>a</sup>. (Asadi, vd., 2007), <sup>b</sup> (Reiss, 2011).

**Çizelge 5.2.** TT formunun çeşitli ortamlardaki geometrik parametreleri (devamı).

| Bağ/Dihedral Açısı (°) | Deneysel, <sup>a</sup> | TT    |        |         | Bağ/Dihedral Açısı (°) | Deneysel, <sup>a</sup> | TT     |        |         |
|------------------------|------------------------|-------|--------|---------|------------------------|------------------------|--------|--------|---------|
|                        |                        | Gaz   | Benzen | Metanol |                        |                        | Gaz    | Benzen | Metanol |
| C2-C1-H3               | 108,3                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   | H20-C19-C22            | 108,8                  | 109,4  | 109,4  | 109,4   |
| C2-C1-H4               | 108,3                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   | C19-C22-H23            | 109,5                  | 111,4  | 111,4  | 111,4   |
| C2-C1-C16              | 116                    | 113,6 | 113,6  | 113,6   | C19-C22-H24            | 109,5                  | 111,2  | 111,1  | 111,1   |
| H3-C1-H4               | 107,4                  | 106   | 106,1  | 106,2   | C19-C22-H25            | 109,5                  | 111,2  | 111,1  | 111,1   |
| H3-C1-C16              | 108,3                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   | H23-C22-H24            | 109,5                  | 107,7  | 107,7  | 107,7   |
| H4-C1-C16              | 108,3                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   | H23-C22-H25            | 109,5                  | 107,7  | 107,7  | 107,7   |
| C1-C2-H5               | 109,1                  | 109,2 | 109,2  | 109,2   | H24-C22-H25            | 109,5                  | 107,5  | 107,5  | 107,6   |
| C1-C2-H6               | 109,1                  | 109,2 | 109,1  | 109,2   | C16-C1-C2-C7           | 178,8 <sup>b</sup>     | 180    | 179,9  | 180     |
| C1-C2-C7               | 112,5                  | 113,7 | 113,4  | 113,6   | C2-C1-C16-C19          | -177,0 <sup>b</sup>    | -180,0 | 180    | -180    |
| H5-C2-H6               | 107,8                  | 106   | 106,1  | 106,2   | C1-C2-C7-C8            | -178,7 <sup>b</sup>    | -180,0 | 179,9  | -180    |
| H5-C2-C7               | 109,1                  | 109,2 | 109,5  | 109,2   | C2-C7-C8-N13           | -177,8 <sup>b</sup>    | 180,0  | 179,1  | 180     |
| H21-C19-C22            | 108,8                  | 109,4 | 109,4  | 109,4   | C1-C16-C19-C22         | 177,6 <sup>b</sup>     | -180   | -179,9 | -180    |

<sup>a</sup>. (Asadi, vd., 2007), <sup>b</sup> (Reiss, 2011).

## 5.2. Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Gaz fazı ve çözücü içindeki 1-ha molekülünün deneysel ve teorik (TT) titreşim frekansları ve bunlara karşılık gelen titreşim işaretlemeleri ile şiddetleri Çizelge 5.3, 5.4 ve 5.5'te ve Şekil 5.1 ile 5.2'de sunulmuştur. TT formu haricindeki diğer tüm konformasyonların titreşim frekansları da incelenerek Çizelge 5.6-20'de ve Şekil 5.3-12'de verilmiştir. Bu çalışmada hesaplanan frekanslar harmonik yaklaşımla elde edilmiştir. 1-ha molekülü 25 atoma sahiptir ve  $3N-6$  hesabına göre 69 tane normal titreşim modu vardır. Molekül sadece E simetri elemanı ya da işlemine sahip olup  $C_1$  nokta grubuna aittir. 1-ha molekülünün bu düşük simetrisinden dolayı spektrumda gözlenen titreşim işaretlerini belirlemek zordur. Bu yüzden, 1-ha molekülünün titreşim modlarının işaretlemeleri PED değerleri kullanılarak belirlenmiştir.

**Çizelge5.3.** Gaz fazındaki TT formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| Mod             | İşaretleme          | Deneysel |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |          |       |
|-----------------|---------------------|----------|-------|--------------------|---------|----------|-------|
|                 |                     | IR       | Raman | Gaz Fazı           |         |          |       |
|                 | PED ( $\geq 10\%$ ) |          |       | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)            | 3371     | 3385  | 3583               | 3422    | 0,28     | 7,58  |
| v <sub>2</sub>  | vNH(99)             | 3289     | 3325  | 3495               | 3338    | 1,96     | 17,76 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(95)             |          | 2960  | 3101               | 2961    | 45,88    | 21,34 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(95)             | 2960     |       | 3095               | 2956    | 73,19    | 6,84  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(95)             | 2930     |       | 3075               | 2937    | 117,41   | 4,18  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(94)             |          | 2936  | 3064               | 2926    | 60,85    | 5,93  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(89)             |          |       | 3051               | 2914    | 0,19     | 0,88  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(91)             |          |       | 3037               | 2901    | 1,28     | 11,67 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(90)             |          | 2896  | 3031               | 2894    | 95,74    | 30,21 |
| v <sub>10</sub> | vCH(91)             |          |       | 3029               | 2893    | 32,3     | 28,33 |
| v <sub>11</sub> | vCH(95)             |          |       | 3028               | 2891    | 1,2      | 0,03  |
| v <sub>12</sub> | vCH(92)             |          | 2874  | 3024               | 2888    | 0,1      | 53,14 |
| v <sub>13</sub> | vCH(95)             | 2858     |       | 3020               | 2884    | 104,49   | 19,72 |
| v <sub>14</sub> | vCH(92)             |          |       | 3012               | 2877    | 24,26    | 3,93  |
| v <sub>15</sub> | vCH(87)             |          | 2852  | 3005               | 2870    | 0,7      | 72,98 |
| v <sub>16</sub> | vCH(85)             |          |       | 3004               | 2869    | 0,07     | 0,44  |
| v <sub>17</sub> | vCH(90)             |          |       | 3001               | 2866    | 7,56     | 3,57  |
| v <sub>18</sub> | $\delta$ HNH(97)    | 1595     |       | 1667               | 1629    | 29,51    | 2,16  |
| v <sub>19</sub> | $\delta$ HCH(90)    | 1615     |       | 1517               | 1482    | 9,53     | 0,21  |
| v <sub>20</sub> | $\delta$ HCH(86)    |          |       | 1511               | 1476    | 0,23     | 0,11  |
| v <sub>21</sub> | $\delta$ HCH(90)    | 1463     |       | 1504               | 1469    | 1,2      | 3,62  |
| v <sub>22</sub> | $\delta$ HCH(84)    |          | 1453  | 1503               | 1468    | 8,08     | 5,24  |
| v <sub>23</sub> | $\delta$ HCH(84)    |          |       | 1496               | 1462    | 0,51     | 3     |
| v <sub>24</sub> | $\delta$ HCH(92)    |          | 1436  | 1492               | 1458    | 0,01     | 26,18 |
| v <sub>25</sub> | $\delta$ HCH(93)    |          |       | 1490               | 1456    | 0,11     | 1,29  |
| v <sub>26</sub> | $\delta$ HCH(92)    |          |       | 1487               | 1453    | 0,28     | 3,5   |
| v <sub>27</sub> | $\delta$ HCH(91)    |          |       | 1417               | 1385    | 1,94     | 0,46  |
| v <sub>28</sub> | $\delta$ HCH(75)    | 1380     |       | 1407               | 1374    | 5,15     | 0,18  |
| v <sub>29</sub> | $\delta$ HCN(78)    |          |       | 1404               | 1372    | 4,86     | 0,24  |
| v <sub>30</sub> | $\delta$ HCC(67)    | 1343     |       | 1393               | 1361    | 3,57     | 0,26  |
| v <sub>31</sub> | $\delta$ HCN(88)    |          | 1361  | 1388               | 1356    | 0,47     | 3,19  |
| v <sub>32</sub> | $\delta$ HCC(80)    | 1303     |       | 1356               | 1324    | 4,24     | 0,25  |
| v <sub>33</sub> | $\delta$ HCC(82)    |          |       | 1339               | 1308    | 0,44     | 0,07  |
| v <sub>34</sub> | $\delta$ HCC(76)    |          |       | 1335               | 1304    | 0,06     | 1,52  |
| v <sub>35</sub> | $\delta$ HCC(79)    |          | 1299  | 1325               | 1295    | 0,18     | 21,43 |
| v <sub>36</sub> | $\delta$ HCC(62)    |          |       | 1303               | 1273    | 0,04     | 0,06  |
| v <sub>37</sub> | $\delta$ HCC(82)    |          |       | 1302               | 1272    | 0,01     | 0,18  |



**Çizelge5.3.** Gaz fazındaki TT formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

| Mod        | İşaretleme<br>PED ( $\geq 10\%$ )                  | Deneysel   |            | B3LYP/6-31++G(d,p)<br>Gaz Fazı |         |          |       |
|------------|--|------------|------------|--------------------------------|---------|----------|-------|
|            |  | IR         | Raman      | $\nu^a$                        | $\nu^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
| $\nu_{38}$ | $\delta$ HCH(48)                                   |            |            | 1257                           | 1228    | 0,02     | 0,12  |
| $\nu_{39}$ | $\delta$ HCC(84)                                   | 1218       |            | 1246                           | 1217    | 2,51     | 0,08  |
| $\nu_{40}$ | $\delta$ HCC(75)                                   |            |            | 1213                           | 1185    | 0,01     | 0,7   |
| $\nu_{41}$ | $\delta$ CCN(50) + $\delta$ CCC(25)                |            | 1126       | 1140                           | 1114    | 0,63     | 9,16  |
| $\nu_{42}$ | $\nu$ NC(74)                                       | 1128       | 1087       | 1091                           | 1066    | 12,41    | 3,81  |
| $\nu_{43}$ | $\nu$ CC(73)                                       |            | 1073       | 1070                           | 1045    | 5,49     | 8,2   |
| $\nu_{44}$ | $\nu$ CC(73)                                       | 1093       |            | 1061                           | 1037    | 7,88     | 5,32  |
| $\nu_{45}$ | $\delta$ HNC(85)                                   |            |            | 1061                           | 1037    | 0,04     | 0,6   |
| $\nu_{46}$ | $\delta$ CCC(24) + $\nu$ CC(52)                    | 1072       | 1035       | 1049                           | 1025    | 16,62    | 3,5   |
| $\nu_{47}$ | $\nu$ CC(81)                                       |            |            | 1021                           | 997     | 0,42     | 1,66  |
| $\nu_{48}$ | $\tau$ HCCH(60)                                    |            |            | 1001                           | 978     | 0,49     | 0,74  |
| $\nu_{49}$ | $\nu$ CC(74)                                       | 942        |            | 989                            | 966     | 9,83     | 0,64  |
| $\nu_{50}$ | $\tau$ HCCC(70)                                    |            |            | 916                            | 895     | 0        | 0,03  |
| $\nu_{51}$ | $\delta$ CCN(12) + $\delta$ CCC(29) + $\nu$ CC(16) |            | 895<br>872 | 897                            | 877     | 0,19     | 7,36  |
| $\nu_{52}$ | $\delta$ HNH(81)                                   | 810        | 828        | 830                            | 811     | 203,93   | 1,09  |
| $\nu_{53}$ | $\tau$ HCCC(56)                                    |            |            | 830                            | 810     | 0,48     | 0,22  |
| $\nu_{54}$ | $\tau$ HCCH(71)                                    |            |            | 767                            | 749     | 0,43     | 0,01  |
| $\nu_{55}$ | $\delta$ HCC(70)                                   |            |            | 740                            | 723     | 0        | 0,01  |
| $\nu_{56}$ | $\tau$ HCCH(86)                                    | 724        |            | 733                            | 717     | 4,09     | 0,01  |
| $\nu_{57}$ | $\delta$ CCN(79)                                   | 513        |            | 490                            | 479     | 3,53     | 0,83  |
| $\nu_{58}$ | $\nu$ CC(19) + $\delta$ CCC(65)                    |            |            | 466                            | 455     | 0,36     | 0,11  |
| $\nu_{59}$ | $\delta$ CCN(86)                                   | 343<br>328 |            | 350                            | 341     | 2,97     | 1,26  |
| $\nu_{60}$ | $\tau$ HNCC(78)                                    | 254<br>277 |            | 280                            | 274     | 49,89    | 1,53  |
| $\nu_{61}$ | $\delta$ CCC(89)                                   |            | 281        | 270                            | 264     | 0,03     | 53,31 |
| $\nu_{62}$ | $\tau$ HCCH(80)                                    | 230        |            | 242                            | 236     | 0,09     | 0,14  |
| $\nu_{63}$ | $\tau$ HCCN(91)                                    | 187        |            | 198                            | 193     | 1,92     | 3,54  |
| $\nu_{64}$ | $\tau$ CCCC(89)                                    | 176        |            | 168                            | 164     | 0        | 0,13  |
| $\nu_{65}$ | $\delta$ HCH(10) + $\tau$ CCCC(63)                 | 139        |            | 141                            | 138     | 1,68     | 0     |
| $\nu_{66}$ | $\tau$ CCCC(84)                                    | 122        |            | 118                            | 115     | 0,07     | 0,71  |
| $\nu_{67}$ | $\tau$ HCNH(93)                                    | 80         |            | 78                             | 76      | 0,62     | 0     |
| $\nu_{68}$ | $\tau$ CCCC(86)                                    | 69         |            | 77                             | 75      | 1,87     | 0,51  |
| $\nu_{69}$ | $\tau$ CCCC(94)                                    | 56         |            | 53                             | 52      | 0,15     | 0     |

\*  $\nu^a$  = Ham frekanslar,  $\nu^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{IR}$  ve  $I_R$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.4.** Benzen içindeki TT formu için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme   | Deneysel     |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |                |                 |                |
|-----------------|--------------|--------------|-------|--------------------|----------------|-----------------|----------------|
|                 |              | IR           | Raman | Benzen             |                |                 |                |
|                 | PED (≥ 10 %) |              |       | v <sup>α</sup>     | v <sup>β</sup> | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)     | 3371         | 3385  | 3575               | 3414           | 0,7             | 10,44          |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)     | 3289         | 3325  | 3490               | 3333           | 1,55            | 23,48          |
| v <sub>3</sub>  | vCH(98)      |              | 2960  | 3098               | 2959           | 56,27           | 27,45          |
| v <sub>4</sub>  | vCH(91)      | 2960         |       | 3093               | 2954           | 90,21           | 9,4            |
| v <sub>5</sub>  | vCH(94)      | 2930         |       | 3075               | 2936           | 136,4           | 7,12           |
| v <sub>6</sub>  | vCH(90)      |              | 2936  | 3062               | 2925           | 99,98           | 7,75           |
| v <sub>7</sub>  | vCH(89)      |              |       | 3050               | 2913           | 0,32            | 1,12           |
| v <sub>8</sub>  | vCH(94)      |              |       | 3038               | 2901           | 1,65            | 18,53          |
| v <sub>9</sub>  | vCH(95)      |              | 2896  | 3031               | 2894           | 95,47           | 35,23          |
| v <sub>10</sub> | vCH(95)      |              |       | 3028               | 2892           | 1,21            | 0,78           |
| v <sub>11</sub> | vCH(98)      |              |       | 3028               | 2891           | 46,87           | 51,39          |
| v <sub>12</sub> | vCH(96)      |              | 2874  | 3024               | 2888           | 0,01            | 84,23          |
| v <sub>13</sub> | vCH(91)      | 2858         |       | 3018               | 2882           | 144,7           | 26,77          |
| v <sub>14</sub> | vCH(94)      |              |       | 3012               | 2876           | 43,56           | 4,35           |
| v <sub>15</sub> | vCH(92)      |              | 2852  | 3005               | 2870           | 1,27            | 113,7          |
| v <sub>16</sub> | vCH(88)      |              |       | 3004               | 2869           | 0,22            | 0,88           |
| v <sub>17</sub> | vCH(95)      |              |       | 3002               | 2866           | 7,99            | 0,46           |
| v <sub>18</sub> | δ HNH(94)    | 1595<br>1615 |       | 1661               | 1622           | 35,93           | 2,74           |
| v <sub>19</sub> | δ HCH(92)    |              |       | 1514               | 1479           | 11,16           | 0,21           |
| v <sub>20</sub> | δ HCH(84)    |              |       | 1508               | 1473           | 0,17            | 0,13           |
| v <sub>21</sub> | δ HCH(87)    | 1463         |       | 1501               | 1466           | 1,31            | 3,15           |
| v <sub>22</sub> | δ HCH(81)    |              | 1453  | 1498               | 1463           | 9               | 6,88           |
| v <sub>23</sub> | δ HCH(86)    |              |       | 1493               | 1459           | 0,62            | 0,96           |
| v <sub>24</sub> | δ HCH(88)    |              | 1436  | 1487               | 1453           | 0,23            | 20,95          |
| v <sub>25</sub> | δ HCH(95)    |              |       | 1486               | 1452           | 0,01            | 23,15          |
| v <sub>26</sub> | δ HCH(89)    |              |       | 1483               | 1449           | 0,36            | 4,65           |
| v <sub>27</sub> | δ HCH(77)    |              |       | 1413               | 1381           | 1,94            | 0,54           |
| v <sub>28</sub> | δ HCC(72)    | 1380         |       | 1405               | 1372           | 4,5             | 0,24           |
| v <sub>29</sub> | δ HCH(80)    |              |       | 1403               | 1371           | 7,59            | 0,36           |
| v <sub>30</sub> | δ HCC(73)    | 1343         |       | 1391               | 1359           | 3,22            | 0,38           |
| v <sub>31</sub> | δ HNC(90)    |              | 1361  | 1388               | 1356           | 0,28            | 4,55           |
| v <sub>32</sub> | δ HCC(70)    | 1303         |       | 1354               | 1323           | 4,35            | 0,31           |
| v <sub>33</sub> | δ HCC(81)    |              |       | 1337               | 1306           | 0,34            | 0,02           |
| v <sub>34</sub> | δ HCC(78)    |              |       | 1333               | 1303           | 0,06            | 2,56           |
| v <sub>35</sub> | δ HCC(85)    |              | 1299  | 1325               | 1294           | 0,25            | 30,72          |
| v <sub>36</sub> | δ HCC(72)    |              |       | 1302               | 1272           | 0,03            | 0,13           |
| v <sub>37</sub> | δ HCC(77)    |              |       | 1302               | 1272           | 0,03            | 0,27           |

**Çizelge 5.4.** Benzen içindeki TT formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

| Mod      | İşaretleme                          | Deneysel   |            | B3LYP/6-31++G(d,p) |       |          |       |
|----------|-------------------------------------|------------|------------|--------------------|-------|----------|-------|
|          |                                     | Benzen     |            | $v^a$              | $v^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
|          | PED ( $\geq 10\%$ )                 | IR         | Raman      |                    |       |          |       |
| $v_{38}$ | $\delta$ HNC(52) + $\delta$ HCC(13) |            |            | 1256               | 1227  | 0,03     | 0,25  |
| $v_{39}$ | $\delta$ HCC(82)                    | 1218       |            | 1246               | 1218  | 2,9      | 0,08  |
| $v_{40}$ | $\delta$ HCH(75)                    |            |            | 1211               | 1183  | 0,02     | 1,62  |
| $v_{41}$ | $\delta$ CCC(52) + $\delta$ HCC(17) |            | 1126       | 1140               | 1114  | 0,58     | 12,3  |
| $v_{42}$ | $\nu$ NC(64)                        | 1128       | 1087       | 1088               | 1063  | 11,24    | 5,62  |
| $v_{43}$ | $\nu$ CC(75)                        |            | 1073       | 1069               | 1045  | 7,91     | 10,2  |
| $v_{44}$ | $\delta$ HNC(82)                    | 1093       |            | 1062               | 1038  | 0,06     | 0,84  |
| $v_{45}$ | $\nu$ CC(80)                        |            |            | 1061               | 1037  | 11,11    | 8,61  |
| $v_{46}$ | $\delta$ CCC(57)                    | 1072       | 1035       | 1050               | 1025  | 20,03    | 4,59  |
| $v_{47}$ | $\nu$ CC(83)                        |            |            | 1020               | 997   | 0,59     | 1,98  |
| $v_{48}$ | $\delta$ HCC(65)                    |            |            | 1000               | 977   | 0,67     | 0,9   |
| $v_{49}$ | $\nu$ CC(74)                        | 942        |            | 990                | 967   | 13,42    | 0,63  |
| $v_{50}$ | $\tau$ HCCC(62)                     |            |            | 916                | 894   | 0        | 0,03  |
| $v_{51}$ | $\delta$ HCC(42) + $\delta$ CCC(42) |            | 895<br>872 | 897                | 876   | 0,49     | 9,4   |
| $v_{52}$ | $\tau$ HCNH(73)                     | 810        | 828        | 852                | 832   | 220,8    | 1,58  |
| $v_{53}$ | $\tau$ HCCC(56) + $\tau$ CCCC(11)   |            |            | 829                | 810   | 0,6      | 0,23  |
| $v_{54}$ | $\tau$ HCCH(69)                     |            |            | 767                | 749   | 0,64     | 0,03  |
| $v_{55}$ | $\tau$ HCCH(77)                     |            |            | 739                | 722   | 0,02     | 0     |
| $v_{56}$ | $\tau$ HCCH(90)                     | 724        |            | 733                | 716   | 5,71     | 0,01  |
| $v_{57}$ | $\delta$ CCN(78)                    | 513        |            | 489                | 478   | 3,78     | 0,76  |
| $v_{58}$ | $\delta$ CCC(78)                    |            |            | 465                | 455   | 0,4      | 0,16  |
| $v_{59}$ | $\delta$ CCC(87)                    | 343<br>328 |            | 349                | 341   | 3,39     | 1,43  |
| $v_{60}$ | $\tau$ HCCC(10) + $\tau$ HNCC(83)   | 254<br>277 |            | 276                | 270   | 61,48    | 1,33  |
| $v_{61}$ | $\delta$ CCC(78)                    |            | 281        | 270                | 264   | 0,04     | 60,4  |
| $v_{62}$ | $\tau$ HCCH(82)                     | 230        |            | 242                | 236   | 0,13     | 0,14  |
| $v_{63}$ | $\tau$ HCCN(93)                     | 187        |            | 198                | 193   | 2,31     | 3,54  |
| $v_{64}$ | $\tau$ CCCC(88)                     | 176        |            | 167                | 163   | 0        | 0,26  |
| $v_{65}$ | $\tau$ CCCC(63)                     | 139        |            | 140                | 137   | 2,24     | 0     |
| $v_{66}$ | $\tau$ CCCC(79)                     | 122        |            | 118                | 115   | 0,09     | 1,19  |
| $v_{67}$ | $\tau$ HCCC(93)                     | 80         |            | 78                 | 76    | 0,76     | 0     |
| $v_{68}$ | $\tau$ CCCC(80)                     | 69         |            | 75                 | 73    | 2,65     | 0,54  |
| $v_{69}$ | $\tau$ CCCC(94)                     | 56         |            | 52                 | 51    | 0,11     | 0     |

\*  $v^a$  = Ham frekanslar,  $v^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{IR}$  ve  $I_R$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.5.** Metanol içindeki TT formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

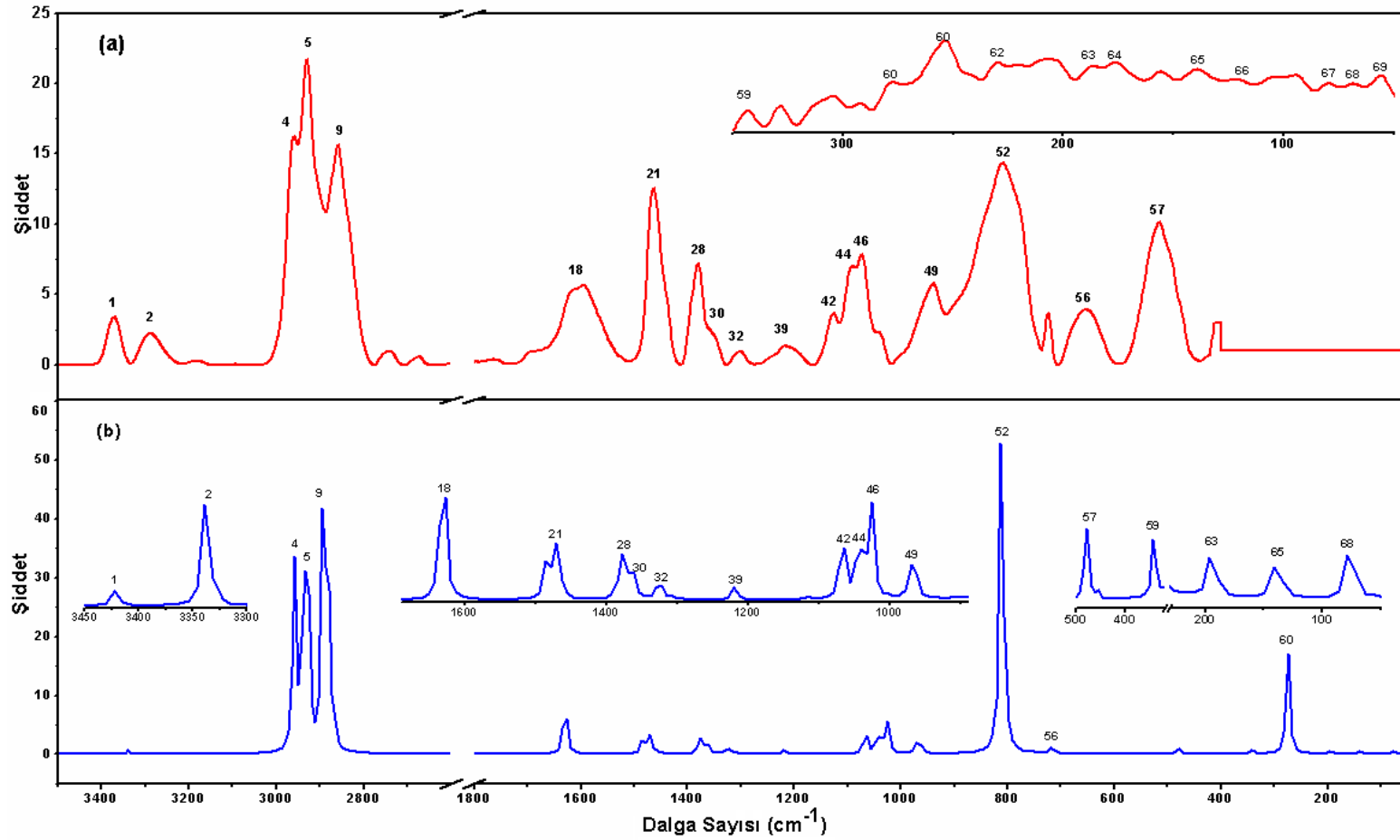
| Mod        | İşaretleme          | Deneysel     |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |          |       |
|------------|---------------------|--------------|-------|--------------------|---------|----------|-------|
|            |                     | IR           | Raman | Metanol            |         |          |       |
|            | PED ( $\geq 10\%$ ) |              |       | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
| $\nu_1$    | $\nu_{NH}(100)$     | 3371         | 3385  | 3567               | 3406    | 1,4      | 15,49 |
| $\nu_2$    | $\nu_{NH}(99)$      | 3289         | 3325  | 3486               | 3329    | 1,07     | 34,63 |
| $\nu_3$    | $\nu_{CH}(98)$      |              | 2960  | 3095               | 2956    | 72,71    | 36,36 |
| $\nu_4$    | $\nu_{CH}(92)$      | 2960         |       | 3090               | 2951    | 115,6    | 14,81 |
| $\nu_5$    | $\nu_{CH}(92)$      | 2930         |       | 3073               | 2935    | 177,2    | 12,15 |
| $\nu_6$    | $\nu_{CH}(92)$      |              | 2936  | 3059               | 2922    | 196      | 11,04 |
| $\nu_7$    | $\nu_{CH}(90)$      |              |       | 3050               | 2912    | 0,29     | 0,9   |
| $\nu_8$    | $\nu_{CH}(91)$      |              |       | 3039               | 2902    | 1,31     | 36,29 |
| $\nu_9$    | $\nu_{CH}(97)$      |              | 2896  | 3029               | 2893    | 111,4    | 58,57 |
| $\nu_{10}$ | $\nu_{CH}(92)$      |              |       | 3029               | 2893    | 0,7      | 4,54  |
| $\nu_{11}$ | $\nu_{CH}(97)$      |              |       | 3026               | 2889    | 50,39    | 90,33 |
| $\nu_{12}$ | $\nu_{CH}(94)$      |              | 2874  | 3024               | 2888    | 0,17     | 151,5 |
| $\nu_{13}$ | $\nu_{CH}(93)$      | 2858         |       | 3016               | 2880    | 199,7    | 45,67 |
| $\nu_{14}$ | $\nu_{CH}(92)$      |              |       | 3010               | 2875    | 114,6    | 0,12  |
| $\nu_{15}$ | $\nu_{CH}(96)$      |              | 2852  | 3006               | 2870    | 1,32     | 172   |
| $\nu_{16}$ | $\nu_{CH}(94)$      |              |       | 3003               | 2868    | 0,29     | 27,07 |
| $\nu_{17}$ | $\nu_{CH}(92)$      |              |       | 3001               | 2866    | 7,73     | 9,95  |
| $\nu_{18}$ | $\delta_{HNH}(91)$  | 1595<br>1615 |       | 1652               | 1614    | 47,61    | 3,33  |
| $\nu_{19}$ | $\delta_{HCH}(91)$  |              |       | 1510               | 1475    | 17,02    | 0,2   |
| $\nu_{20}$ | $\delta_{HCH}(90)$  |              |       | 1505               | 1470    | 0,15     | 0,27  |
| $\nu_{21}$ | $\delta_{HCH}(88)$  | 1463         |       | 1497               | 1463    | 1,68     | 2,37  |
| $\nu_{22}$ | $\delta_{HCH}(84)$  |              | 1453  | 1491               | 1456    | 10,23    | 9,31  |
| $\nu_{23}$ | $\delta_{HCH}(88)$  |              |       | 1489               | 1455    | 0,66     | 0,14  |
| $\nu_{24}$ | $\delta_{HCH}(84)$  |              | 1436  | 1482               | 1448    | 0,35     | 6,24  |
| $\nu_{25}$ | $\delta_{HCH}(90)$  |              |       | 1477               | 1443    | 0,66     | 2,17  |
| $\nu_{26}$ | $\delta_{HCH}(96)$  |              |       | 1476               | 1442    | 0        | 62,43 |
| $\nu_{27}$ | $\delta_{HCH}(88)$  |              |       | 1408               | 1376    | 1,86     | 0,85  |
| $\nu_{28}$ | $\delta_{HCC}(68)$  | 1380         |       | 1403               | 1370    | 0,96     | 0,07  |
| $\nu_{29}$ | $\delta_{HCC}(77)$  |              |       | 1402               | 1369    | 13,08    | 0,95  |
| $\nu_{30}$ | $\delta_{HCC}(78)$  | 1343         |       | 1388               | 1356    | 2,9      | 0,61  |
| $\nu_{31}$ | $\delta_{HCN}(88)$  |              | 1361  | 1387               | 1355    | 0,04     | 6,9   |
| $\nu_{32}$ | $\delta_{HCC}(80)$  | 1303         |       | 1352               | 1321    | 4,45     | 0,4   |
| $\nu_{33}$ | $\delta_{HCC}(84)$  |              |       | 1334               | 1303    | 0,1      | 0,03  |
| $\nu_{34}$ | $\delta_{HCC}(72)$  |              |       | 1331               | 1300    | 0,06     | 5,22  |
| $\nu_{35}$ | $\delta_{HCC}(83)$  |              | 1299  | 1324               | 1293    | 0,36     | 47,61 |
| $\nu_{36}$ | $\delta_{HCC}(72)$  |              |       | 1302               | 1272    | 0,01     | 0,3   |
| $\nu_{37}$ | $\delta_{HCH}(83)$  |              |       | 1301               | 1271    | 0,07     | 0,53  |

**Çizelge 5.5.** Metanol içindeki TT formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

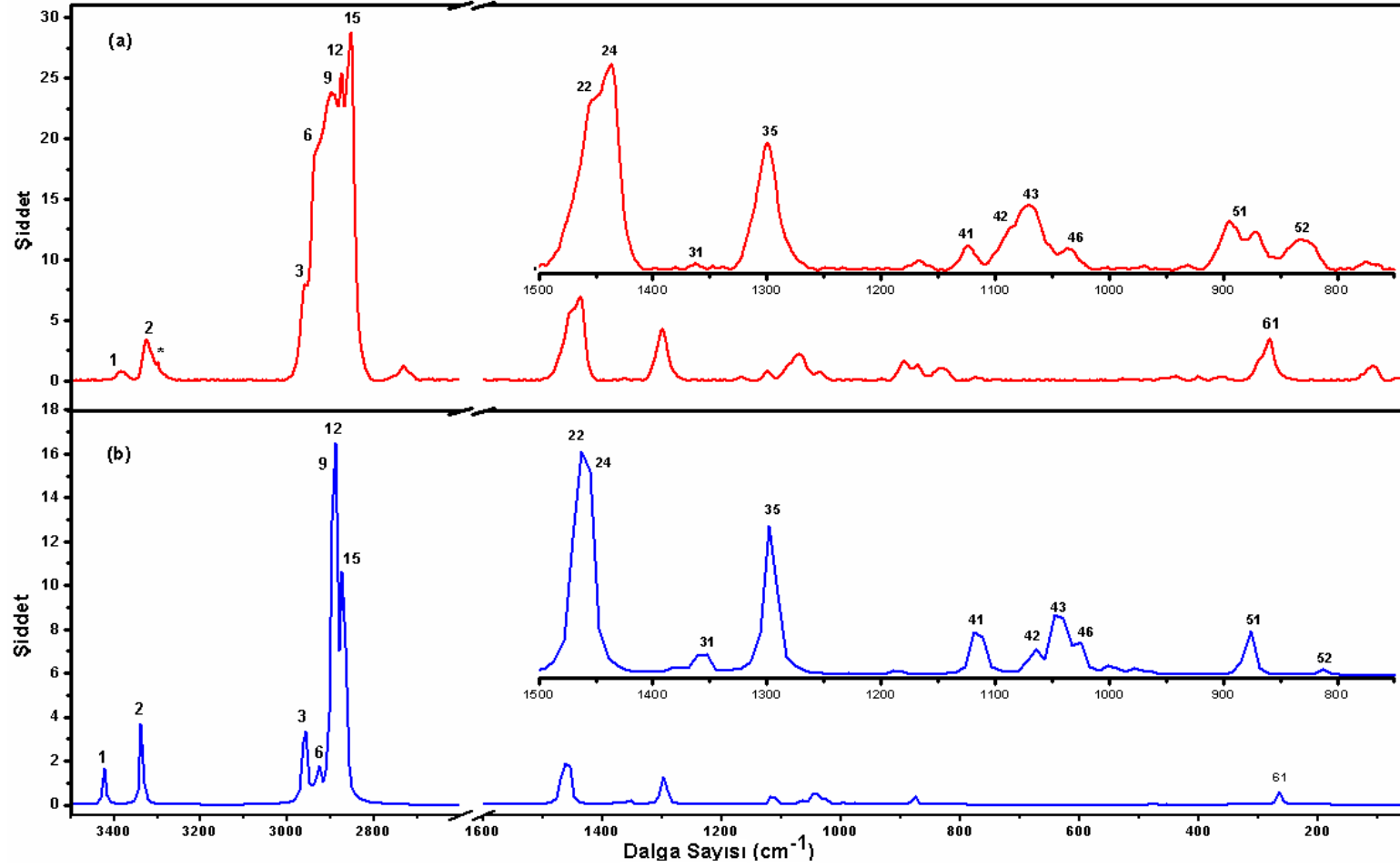
| Mod        | İşaretler                           | Deneysel            |            | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |                 |                |
|------------|-------------------------------------|---------------------|------------|--------------------|---------|-----------------|----------------|
|            |                                     | PED ( $\geq 10\%$ ) |            | Metanol            |         |                 |                |
|            |                                     | IR                  | Raman      | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{\text{IR}}$ | $I_{\text{R}}$ |
| $\nu_{38}$ | $\delta$ HNC(50) + $\delta$ HCC(14) |                     |            | 1256               | 1227    | 0,01            | 0,67           |
| $\nu_{39}$ | $\delta$ HCC(80)                    | 1218                |            | 1247               | 1218    | 3,44            | 0,11           |
| $\nu_{40}$ | $\delta$ HCH(79)                    |                     |            | 1209               | 1181    | 0,05            | 5,93           |
| $\nu_{41}$ | $\delta$ CCC(55) + $\delta$ HCC(19) |                     | 1126       | 1140               | 1113    | 0,74            | 17,2           |
| $\nu_{42}$ | $\delta$ CCN(51)                    | 1128                | 1087       | 1084               | 1060    | 11,24           | 8,42           |
| $\nu_{43}$ | $\nu$ CC(72)                        |                     | 1073       | 1069               | 1044    | 11,42           | 12,2           |
| $\nu_{44}$ | $\delta$ HNC(88)                    | 1093                |            | 1064               | 1040    | 0,1             | 1,87           |
| $\nu_{45}$ | $\nu$ CC(79)                        |                     |            | 1061               | 1037    | 16,77           | 15,4           |
| $\nu_{46}$ | $\delta$ CCC(71)                    | 1072                | 1035       | 1050               | 1026    | 23,32           | 6,32           |
| $\nu_{47}$ | $\nu$ CC(79)                        |                     |            | 1019               | 996     | 0,78            | 2,44           |
| $\nu_{48}$ | $\delta$ HCC(58)                    |                     |            | 1000               | 977     | 0,96            | 1,72           |
| $\nu_{49}$ | $\nu$ CC(67)                        | 942                 |            | 992                | 970     | 19,53           | 0,85           |
| $\nu_{50}$ | $\tau$ HCCC(71)                     |                     |            | 915                | 894     | 0,01            | 0,01           |
| $\nu_{51}$ | $\delta$ HCC(36) + $\delta$ CCC(40) |                     | 895<br>872 | 896                | 876     | 7,47            | 12,1           |
| $\nu_{52}$ | $\delta$ CCN(15) + $\tau$ NHCH(66)  | 810                 | 828        | 878                | 858     | 223             | 2,56           |
| $\nu_{53}$ | $\tau$ HCCC(59)                     |                     |            | 829                | 810     | 0,85            | 0,44           |
| $\nu_{54}$ | $\tau$ HCCH(78)                     |                     |            | 767                | 749     | 1,12            | 0,06           |
| $\nu_{55}$ | $\tau$ HCCH(65)                     |                     |            | 739                | 722     | 0,08            | 0              |
| $\nu_{56}$ | $\tau$ HCCH(84)                     | 724                 |            | 731                | 714     | 9,91            | 0,03           |
| $\nu_{57}$ | $\delta$ CCN(75)                    | 513                 |            | 488                | 477     | 4,06            | 0,69           |
| $\nu_{58}$ | $\delta$ CCC(68)                    |                     |            | 465                | 454     | 0,47            | 0,22           |
| $\nu_{59}$ | $\delta$ CCN(87)                    | 343<br>328          |            | 349                | 341     | 3,96            | 1,51           |
| $\nu_{60}$ | $\tau$ HNCC(88)                     | 254<br>277          |            | 281                | 275     | 83,07           | 1,8            |
| $\nu_{61}$ | $\delta$ CCC(64)                    |                     | 281        | 270                | 264     | 0,05            | 66,7           |
| $\nu_{62}$ | $\tau$ HCCH(76)                     | 230                 |            | 242                | 236     | 0,12            | 0,28           |
| $\nu_{63}$ | $\tau$ HCCN(92)                     | 187                 |            | 197                | 193     | 2,96            | 3,16           |
| $\nu_{64}$ | $\tau$ CCCC(92)                     | 176                 |            | 166                | 162     | 0               | 0,53           |
| $\nu_{65}$ | $\tau$ CCCC(71)                     | 139                 |            | 140                | 137     | 2,71            | 0              |
| $\nu_{66}$ | $\tau$ CCCC(83)                     | 122                 |            | 116                | 114     | 0,12            | 1,46           |
| $\nu_{67}$ | $\tau$ HCCC(93)                     | 80                  |            | 78                 | 76      | 1,03            | 0,5            |
| $\nu_{68}$ | $\tau$ CCCC(80)                     | 69                  |            | 75                 | 73      | 3,21            | 1,07           |
| $\nu_{69}$ | $\tau$ CCCC(89)                     | 56                  |            | 51                 | 50      | 0,17            | 1,09           |

\*  $\nu^a$  = Ham Frekanslar,  $\nu^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{\text{IR}}$  ve  $I_{\text{R}}$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;



Şekil 5.1. 1-ha molekülünün –(a) Deneysel (b) Teorik (TT) IR Spektrumları.



Şekil 5.2. 1-ha molekülünün –(a) Deneysel (b) Teorik (TT) Raman Spektrumları.

1-ha molekülünün NH<sub>2</sub> antisimetrik gerilme titreşimi 3371 cm<sup>-1</sup> (IR) ve 3385 cm<sup>-1</sup> (R) 'de gözlenirken; simetrik gerilme titreşimi ise 3289 cm<sup>-1</sup> (IR), 3325 cm<sup>-1</sup> (R) 'de gözlenmektedir. NH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri, daha önceden rapor edilen heptilamin içeren komplekslerin frekansları ile uyumludur (M'thiruaine, vd., 2011; M'thiruaine, vd., 2012). Gaz fazı için NH<sub>2</sub> antisimetrik modları 3422 cm<sup>-1</sup> (TT, GT), 3427 cm<sup>-1</sup> (TG, GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub>), 3431 cm<sup>-1</sup> (GT<sub>1</sub>), 3428 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>3</sub>, GG<sub>6</sub>), 3433 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub>) olarak hesaplanırken; simetrik NH<sub>2</sub> modları 3338 cm<sup>-1</sup> (TT, GT), 3341 cm<sup>-1</sup> (TG, GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub>), 3344 cm<sup>-1</sup> (GT<sub>1</sub>), 3342 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>3</sub>, GG<sub>6</sub>), 3352 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub>) olarak hesaplanmıştır.

Heptilamin içeren yapının IR spektrumundaki alifatik titreşimleri: CH<sub>3</sub> antisimetrik gerilme titreşim: 2956 cm<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub> antisimetrik gerilme titreşim: 2927-2930 cm<sup>-1</sup> ve CH<sub>2</sub> simetrik gerilme titreşim: 2872 cm<sup>-1</sup> olarak rapor edilmiştir (Paivarinta, vd., 2001).

1-ha molekülünün CH<sub>3</sub> antisimetrik gerilme titreşimi ise 2960 cm<sup>-1</sup> (IR, R) de görülmektedir. Gaz fazında bu mod için teorik olarak hesaplanan değerler 2955 ve 2966 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunmaktadır. CH<sub>2</sub> antisimetrik gerilme titreşim modları 2936 cm<sup>-1</sup> (R) ve 2930 (IR) cm<sup>-1</sup> (IR) olarak gözlenirken bu mod teorik 2944-2920 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır.

2896 cm<sup>-1</sup> (R) görünen pik 1-ha, molekülünün vs (CH<sub>3</sub>) ve vs (CH<sub>2</sub>) bir kombinasyonu olarak atfedilebilir ve konformerlerin mol fraksiyonlarına dayanmaktadır. Ayrıca, simetrik CH<sub>2</sub> gerilme titreşimlerinden dolayı 2874 cm<sup>-1</sup> (R), 2858 cm<sup>-1</sup> (IR) ve 2852 cm<sup>-1</sup> (R) pikleri görünmektedir. Bu modlara karşılık gelen gelen skala edilmiş teorik değerler 2890 ve 2869 cm<sup>-1</sup> arasında bulunmaktadır. Teorik ve deneysel değerler arasındaki önemli farklılıkları spektrumun yüksek dalga sayısı bölgesindeki anharmoniklik açıklayabilir. Ayrıca, bu uyumsuzluklar Raman için kullanılan lazerden ya da moleküller içi/arası hidrojen bağlarından dolayı da kaynaklanabilir.

Heptilamin içeren yapıların IR spektrumlarındaki NH bükülmesi mod aralığı 1597-1632 cm<sup>-1</sup> olarak rapor edilmektedir (M'thiruaine, vd., 2011; M'thiruaine, vd., 2012; Zeng, vd., 2008).

1-ha molekülünün  $\delta$  (NH<sub>2</sub>) makaslama titreşimi Raman inaktif ya da şiddeti çok düşük olmasından dolayı tanımlaması oldukça zor olmasına rağmen, IR piki 1595 ve 1615 cm<sup>-1</sup>'de görünmektedir. Bu pikler teorik 1629 cm<sup>-1</sup> (TT ve GT), 1624 cm<sup>-1</sup> (TG), 1628 cm<sup>-1</sup> (GT<sub>1</sub>), 1625 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>1</sub>, GG<sub>2</sub>, GG<sub>4</sub> ve GG<sub>5</sub>) ve 1623 cm<sup>-1</sup> (GG<sub>3</sub> ve GG<sub>6</sub>). olarak hesaplanmıştır. CH<sub>3</sub>, asimetrik gerilme ve CH<sub>2</sub> makaslama titreşiminin tipik örtüşmesi daha önce 1459 ve 1466 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir (Paivarinta, vd., 2001). Bu çalışmada ise  $\delta_a$ (CH<sub>3</sub>) titreşimi 1463 cm<sup>-1</sup> (IR),



$\delta(\text{CH}_2)$  ise 1453 ve 1436  $\text{cm}^{-1}$  (R) 'de ortaya çıkmaktadır. CC veya CN gerilme ve HCH, HCN, HCC, CCN veya CCC bükülme modları 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bölgelerde hakim olmakta iken HCC, HCH, HNH, CCC veya CCN eğilme ve HCCC, HCCH, HCNH, HCCN veya CCCC burulma modları ise düşük frekans bölgesinde (1000-50  $\text{cm}^{-1}$ ). görülmektedir. Bu titreşimler teorik hesaplamalar için de benzerdir.

Çizelge 5.3-5'te görüldüğü gibi, eğer titreşim işaretlemeleri teker teker incelenirse, titreşim işaretlemelerinin yüksek oranda birbirleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Dielektrik ortamın varlığı titreşim frekansları üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. NH bağ uzunlukları gaz fazdan çözücü faza doğru gittikçe artar. Bu nedenle, NH gerilme frekansları azalması gerekmektedir. 1-ha molekülü için bu durum açıkça gözlenmektedir. Frekanslardaki bu kaymalar, yüksek dielektrik sabitli çözücüler içindeki azot atomları üzerindeki pozitif karakterin artmasıyla açıklanabilir.

**Çizelge 5.6.** Gaz fazındaki TG formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| Mod        | İşaretleme                                 | Deneysel     |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |                 |                |
|------------|--|--------------|-------|--------------------|---------|-----------------|----------------|
|            |  | IR           | Raman | Gaz Fazı           |         |                 |                |
|            | PED ( $\geq 10\%$ )                        |              |       | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{\text{IR}}$ | $I_{\text{R}}$ |
| $\nu_1$    | $\nu\text{NH}(99)$                         | 3371         | 3385  | 3588               | 3427    | 0,47            | 14,16          |
| $\nu_2$    | $\nu\text{NH}(99)$                         | 3289         | 3325  | 3499               | 3341    | 1,58            | 26,52          |
| $\nu_3$    | $\nu\text{CH}(96)$                         |              | 2960  | 3100               | 2960    | 46,22           | 21,1           |
| $\nu_4$    | $\nu\text{CH}(95)$                         | 2960         |       | 3095               | 2956    | 73,89           | 6,7            |
| $\nu_5$    | $\nu\text{CH}(84)$                         | 2930         |       | 3075               | 2936    | 122,21          | 4,18           |
| $\nu_6$    | $\nu\text{CH}(92)$                         |              | 2936  | 3062               | 2924    | 34,62           | 3,61           |
| $\nu_7$    | $\nu\text{CH}(86)$                         |              |       | 3051               | 2913    | 29,51           | 6,7            |
| $\nu_8$    | $\nu\text{CH}(90)$                         |              |       | 3047               | 2909    | 8,73            | 17,13          |
| $\nu_9$    | $\nu\text{CH}(90)$                         |              | 2896  | 3032               | 2896    | 2,6             | 1,31           |
| $\nu_{10}$ | $\nu\text{CH}(95)$                         |              |       | 3029               | 2893    | 48,49           | 38,34          |
| $\nu_{11}$ | $\nu\text{CH}(92)$                         |              |       | 3025               | 2889    | 2,85            | 39,78          |
| $\nu_{12}$ | $\nu\text{CH}(85)$                         |              | 2874  | 3020               | 2884    | 120,44          | 17,23          |
| $\nu_{13}$ | $\nu\text{CH}(95)$                         | 2858         |       | 3013               | 2877    | 31,89           | 6,44           |
| $\nu_{14}$ | $\nu\text{CH}(87)$                         |              |       | 3006               | 2871    | 2,96            | 53,86          |
| $\nu_{15}$ | $\nu\text{CH}(89)$                         |              | 2852  | 3005               | 2869    | 1,48            | 24,68          |
| $\nu_{16}$ | $\nu\text{CH}(93)$                         |              |       | 3002               | 2867    | 1,77            | 3,1            |
| $\nu_{17}$ | $\nu\text{CH}(97)$                         |              |       | 2948               | 2815    | 78,81           | 23,57          |
| $\nu_{18}$ | $\delta\text{ HNH}(99)$                    | 1595<br>1615 |       | 1663               | 1624    | 38,17           | 1,85           |
| $\nu_{19}$ | $\delta\text{ HCH}(87)$                    |              |       | 1523               | 1488    | 3,17            | 2,89           |
| $\nu_{20}$ | $\delta\text{ HCH}(87)$                    |              |       | 1516               | 1481    | 7,34            | 0,28           |
| $\nu_{21}$ | $\delta\text{ HCH}(89)$                    | 1463         |       | 1509               | 1474    | 0,93            | 3,03           |
| $\nu_{22}$ | $\delta\text{ HCH}(84)$                    |              | 1453  | 1503               | 1468    | 8,03            | 5,21           |
| $\nu_{23}$ | $\delta\text{ HCH}(88)$                    |              |       | 1501               | 1466    | 1,07            | 0,09           |
| $\nu_{24}$ | $\delta\text{ HCH}(85)$                    |              | 1436  | 1495               | 1461    | 0,2             | 23,93          |
| $\nu_{25}$ | $\delta\text{ HCH}(89)$                    |              |       | 1491               | 1457    | 0,12            | 5,04           |
| $\nu_{26}$ | $\delta\text{ HCH}(93)$                    |              |       | 1490               | 1456    | 0,16            | 1,96           |
| $\nu_{27}$ | $\delta\text{ HCN}(73)$                    |              |       | 1430               | 1397    | 19,48           | 0,75           |
| $\nu_{28}$ | $\delta\text{ HCH}(90)$                    | 1380         |       | 1417               | 1384    | 2,46            | 0,42           |
| $\nu_{29}$ | $\nu\text{CC}(12) + \delta\text{ HCC}(70)$ |              |       | 1406               | 1374    | 0,68            | 0,06           |
| $\nu_{30}$ | $\delta\text{ HCC}(73)$                    | 1343         |       | 1399               | 1367    | 0,01            | 0,05           |
| $\nu_{31}$ | $\delta\text{ HCC}(77)$                    |              | 1361  | 1365               | 1334    | 0,89            | 0,14           |
| $\nu_{32}$ | $\delta\text{ HCC}(75)$                    | 1303         |       | 1341               | 1310    | 1,67            | 0,62           |
| $\nu_{33}$ | $\delta\text{ HCC}(83)$                    |              |       | 1336               | 1305    | 1,03            | 0,96           |
| $\nu_{34}$ | $\delta\text{ HCN}(72)$                    |              |       | 1328               | 1298    | 2,24            | 3,74           |
| $\nu_{35}$ | $\delta\text{ HCC}(79)$                    |              | 1299  | 1323               | 1292    | 0,1             | 21,07          |
| $\nu_{36}$ | $\delta\text{ HCC}(80)$                    |              |       | 1311               | 1280    | 0,13            | 0,34           |
| $\nu_{37}$ | $\delta\text{ HCC}(80)$                    |              |       | 1285               | 1255    | 0,49            | 0,35           |

**Çizelge 5.6.** Gaz fazındaki TG formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

| Mod      | İşaretleme                                       | Deneysel   |            | B3LYP/6-31++G(d,p) |       |                 |                |
|----------|--|------------|------------|--------------------|-------|-----------------|----------------|
|          |  | Gaz Fazı   |            | $v^a$              | $v^b$ | $I_{\text{IR}}$ | $I_{\text{R}}$ |
|          | PED ( $\geq 10\%$ )                              | IR         | Raman      |                    |       |                 |                |
| $v_{38}$ | $\delta$ HCC(77)                                 |            |            | 1260               | 1231  | 0,86            | 0,26           |
| $v_{39}$ | $\delta$ HCC(77)                                 | 1218       |            | 1234               | 1206  | 2,13            | 0,3            |
| $v_{40}$ | $\delta$ HNC(78)                                 |            |            | 1211               | 1183  | 0,14            | 1,01           |
| $v_{41}$ | $\delta$ HCN(56) + $v$ CC(14)                    |            | 1126       | 1153               | 1126  | 2,85            | 5,33           |
| $v_{42}$ | $v$ NC(57) + $v$ CC(12)                          | 1128       | 1087       | 1116               | 1090  | 7,12            | 3,03           |
| $v_{43}$ | $v$ NC(70)                                       |            | 1073       | 1084               | 1059  | 12,49           | 6,13           |
| $v_{44}$ | $v$ CC(80) + $\delta$ HCC(10)                    | 1093       |            | 1068               | 1043  | 0,11            | 12,83          |
| $v_{45}$ | $v$ CC(76)                                       |            |            | 1060               | 1036  | 0,61            | 2,19           |
| $v_{46}$ | $\delta$ HCC(60)                                 | 1072       | 1035       | 1031               | 1007  | 1,96            | 2,23           |
| $v_{47}$ | $v$ CC(73)                                       |            |            | 1023               | 1000  | 3,45            | 0,53           |
| $v_{48}$ | $v$ CC(15) + $\delta$ HCC(48) + $\delta$ CCN(11) |            |            | 1014               | 991   | 0,83            | 2,27           |
| $v_{49}$ | $\delta$ CCN(56)                                 | 942        |            | 964                | 942   | 3,22            | 3,87           |
| $v_{50}$ | $\tau$ HCNH(68)                                  |            |            | 934                | 912   | 2,43            | 1,18           |
| $v_{51}$ | $\delta$ HCC(10) + $v$ CC(47)                    |            | 895<br>872 | 897                | 876   | 1,16            | 6,23           |
| $v_{52}$ | $\tau$ HCNH(78)                                  | 810        | 828        | 854                | 835   | 41,4            | 1,15           |
| $v_{53}$ | $\delta$ HNH(71)                                 |            |            | 820                | 802   | 97,06           | 1,17           |
| $v_{54}$ | $\tau$ HCCH(71)                                  |            |            | 777                | 759   | 6,87            | 0,22           |
| $v_{55}$ | $\tau$ HCCH(77)                                  |            |            | 744                | 727   | 0,13            | 0,03           |
| $v_{56}$ | $\tau$ HCCH(84)                                  | 724        |            | 734                | 717   | 3,51            | 0,01           |
| $v_{57}$ | $\delta$ CCN(75)                                 | 513        |            | 493                | 481   | 7,44            | 0,18           |
| $v_{58}$ | $v$ CC(14) + $\delta$ CCC(71)                    |            |            | 469                | 458   | 0,29            | 0,11           |
| $v_{59}$ | $\delta$ CCC(83)                                 | 343<br>328 |            | 353                | 345   | 5,6             | 0,24           |
| $v_{60}$ | $\delta$ HCN(19) + $v$ CC(33)                    | 254<br>277 |            | 275                | 269   | 4,68            | 36,14          |
| $v_{61}$ | $\tau$ HNCC(77)                                  |            | 281        | 252                | 247   | 38,86           | 7,65           |
| $v_{62}$ | $\tau$ HCCH(85)                                  | 230        |            | 242                | 237   | 0,45            | 0,21           |
| $v_{63}$ | $\delta$ CCC(82)                                 | 187        |            | 196                | 192   | 1,08            | 4,08           |
| $v_{64}$ | $\tau$ CCCC(92)                                  | 176        |            | 165                | 161   | 0,35            | 0,27           |
| $v_{65}$ | $\tau$ HCCC(88)                                  | 139        |            | 139                | 136   | 1,78            | 0,35           |
| $v_{66}$ | $\tau$ CCCC(89)                                  | 122        |            | 116                | 114   | 0,63            | 0,49           |
| $v_{67}$ | $\tau$ HCCH(85)                                  | 80         |            | 78                 | 77    | 0,52            | 0              |
| $v_{68}$ | $\tau$ HCCH(10) + $\tau$ CCCC(74)                | 69         |            | 76                 | 74    | 2,66            | 1,06           |
| $v_{69}$ | $\tau$ CCCC(91)                                  | 56         |            | 52                 | 51    | 0,36            | 0              |

\*  $v^a$  = Ham Frekanslar,  $v^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{\text{IR}}$  ve  $I_{\text{R}}$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$v$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.7.** Benzen içindeki TG formu için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme                      | Deneysel     |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |                 |                |
|-----------------|---------------------------------|--------------|-------|--------------------|---------|-----------------|----------------|
|                 |                                 | IR           | Raman | Benzen             |         |                 |                |
|                 | PED ( $\geq 10\%$ )             | IR           | Raman | $\nu^a$            | $\nu^b$ | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)                         | 3371         | 3385  | 3581               | 3420    | 0,91            | 17,41          |
| v <sub>2</sub>  | vNH(99)                         | 3289         | 3325  | 3496               | 3338    | 1,09            | 32,6           |
| v <sub>3</sub>  | vCH(96)                         |              | 2960  | 3098               | 2958    | 56,5            | 27,27          |
| v <sub>4</sub>  | vCH(96)                         | 2960         |       | 3093               | 2954    | 91,3            | 9,16           |
| v <sub>5</sub>  | vCH(88)                         | 2930         |       | 3072               | 2933    | 174,18          | 5,57           |
| v <sub>6</sub>  | vCH(92)                         |              | 2936  | 3060               | 2922    | 42,06           | 7,09           |
| v <sub>7</sub>  | vCH(88)                         |              |       | 3051               | 2913    | 27,66           | 6,97           |
| v <sub>8</sub>  | vCH(95)                         |              |       | 3045               | 2908    | 12,27           | 27,78          |
| v <sub>9</sub>  | vCH(92)                         |              | 2896  | 3032               | 2896    | 3,39            | 1,62           |
| v <sub>10</sub> | vCH(95)                         |              |       | 3027               | 2891    | 52,71           | 55,63          |
| v <sub>11</sub> | vCH(91)                         |              |       | 3025               | 2889    | 3,47            | 66,42          |
| v <sub>12</sub> | vCH(93)                         |              | 2874  | 3018               | 2883    | 158,09          | 26,12          |
| v <sub>13</sub> | vCH(85)                         | 2858         |       | 3012               | 2877    | 51,31           | 6,13           |
| v <sub>14</sub> | vCH(92)                         |              |       | 3007               | 2872    | 3,74            | 76,04          |
| v <sub>15</sub> | vCH(89)                         |              | 2852  | 3005               | 2869    | 1,69            | 39,82          |
| v <sub>16</sub> | vCH(87)                         |              |       | 3002               | 2867    | 2,11            | 6,86           |
| v <sub>17</sub> | vCH(96)                         |              |       | 2953               | 2820    | 94,55           | 35,61          |
| v <sub>18</sub> | $\delta$ HNH(80)                | 1595<br>1615 |       | 1656               | 1618    | 44,41           | 2,32           |
| v <sub>19</sub> | $\delta$ HCH(85)                |              |       | 1521               | 1486    | 3,69            | 3,78           |
| v <sub>20</sub> | $\delta$ HCH(88)                |              |       | 1513               | 1478    | 8,56            | 0,41           |
| v <sub>21</sub> | $\delta$ HCH(82)                | 1463         |       | 1506               | 1471    | 0,91            | 2,88           |
| v <sub>22</sub> | $\delta$ HCH(80)                |              | 1453  | 1498               | 1463    | 8,88            | 6,77           |
| v <sub>23</sub> | $\delta$ HCH(83)                |              |       | 1497               | 1463    | 1,32            | 0,16           |
| v <sub>24</sub> | $\delta$ HCH(85)                |              | 1436  | 1490               | 1456    | 0,34            | 22,79          |
| v <sub>25</sub> | $\delta$ HCH(83)                |              |       | 1486               | 1452    | 0,14            | 12,23          |
| v <sub>26</sub> | $\delta$ HCH(93)                |              |       | 1485               | 1451    | 0,27            | 10,56          |
| v <sub>27</sub> | $\nu$ NC(79)                    |              |       | 1429               | 1396    | 21              | 1,06           |
| v <sub>28</sub> | $\delta$ HCC(78)                | 1380         |       | 1413               | 1381    | 2,25            | 0,5            |
| v <sub>29</sub> | $\delta$ HCC(70) + $\nu$ CC(12) |              |       | 1405               | 1373    | 0,96            | 0,12           |
| v <sub>30</sub> | $\delta$ HCC(67)                | 1343         |       | 1397               | 1364    | 0,01            | 0,09           |
| v <sub>31</sub> | $\delta$ HCC(84)                |              | 1361  | 1363               | 1332    | 0,8             | 0,18           |
| v <sub>32</sub> | $\delta$ HCC(76)                | 1303         |       | 1339               | 1308    | 2,03            | 0,9            |
| v <sub>33</sub> | $\delta$ HCC(80)                |              |       | 1334               | 1303    | 0,91            | 1,31           |
| v <sub>34</sub> | $\delta$ HCC(78)                |              |       | 1327               | 1297    | 2,1             | 7,1            |
| v <sub>35</sub> | $\delta$ HCC(76)                |              | 1299  | 1322               | 1292    | 0,03            | 28,76          |
| v <sub>36</sub> | $\delta$ HCC(71)                |              |       | 1309               | 1279    | 0,09            | 0,51           |
| v <sub>37</sub> | $\delta$ HCC(74)                |              |       | 1285               | 1255    | 0,66            | 0,44           |

**Çizelge 5.7.** Benzen içindeki TG formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

| Mod        | İşaretleme   | Deneysel            |            | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |          |       |
|------------|--|---------------------|------------|--------------------|---------|----------|-------|
|            |  | PED ( $\geq 10\%$ ) |            | Benzen             |         |          |       |
|            |  | IR                  | Raman      | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
| $\nu_{38}$ | $\tau$ HCCH(62)  |                     |            | 1259               | 1230    | 0,88     | 0,41  |
| $\nu_{39}$ | $\delta$ HCC(71)                                       | 1218                |            | 1234               | 1206    | 2,44     | 0,39  |
| $\nu_{40}$ | $\delta$ HCH(70)                                       |                     |            | 1209               | 1181    | 0,11     | 2,09  |
| $\nu_{41}$ | $\delta$ CCC(39) + $\delta$ HCC(10) + $\delta$ CCN(14) |                     | 1126       | 1154               | 1127    | 4,1      | 6,45  |
| $\nu_{42}$ | $\delta$ CCC(56)                                       | 1128                | 1087       | 1116               | 1090    | 7,92     | 4,37  |
| $\nu_{43}$ | $\delta$ CCC(11) + $\nu$ NC(72)                        |                     | 1073       | 1082               | 1057    | 14,22    | 8,2   |
| $\nu_{44}$ | $\delta$ HCC(10) + $\nu$ CC(78)                        | 1093                |            | 1068               | 1043    | 0,14     | 17,92 |
| $\nu_{45}$ | $\nu$ CC(79)   |                     |            | 1060               | 1035    | 0,69     | 2,73  |
| $\nu_{46}$ | $\tau$ HCCH(30) + $\delta$ CCN(11)                     | 1072                | 1035       | 1031               | 1008    | 2,78     | 2,85  |
| $\nu_{47}$ | $\nu$ CC(78)   |                     |            | 1022               | 998     | 4,14     | 0,67  |
| $\nu_{48}$ | $\delta$ HCC(52) + $\delta$ CCN(14)                    |                     |            | 1014               | 990     | 1,34     | 2,95  |
| $\nu_{49}$ | $\nu$ CC(60)   | 942                 |            | 964                | 941     | 4,94     | 4,34  |
| $\nu_{50}$ | $\tau$ HCNH(67)  |                     |            | 934                | 912     | 4,94     | 1,74  |
| $\nu_{51}$ | $\nu$ CC(48)   |                     | 895<br>872 | 896                | 876     | 1,69     | 7,87  |
| $\nu_{52}$ | $\delta$ HCH(65)                                       | 810                 | 828        | 861                | 842     | 90,03    | 2,29  |
| $\nu_{53}$ | $\tau$ HCNH(66)  |                     |            | 829                | 810     | 70,45    | 1,05  |
| $\nu_{54}$ | $\tau$ HCCH(72)  |                     |            | 777                | 759     | 5,86     | 0,28  |
| $\nu_{55}$ | $\delta$ HCH(72)                                       |                     |            | 743                | 726     | 0,18     | 0,03  |
| $\nu_{56}$ | $\tau$ HCCH(79)  | 724                 |            | 733                | 716     | 4,92     | 0,01  |
| $\nu_{57}$ | $\delta$ CCN(71)                                       | 513                 |            | 492                | 481     | 8,76     | 0,3   |
| $\nu_{58}$ | $\nu$ CC(17) + $\delta$ CCC(68)                        |                     |            | 468                | 457     | 0,34     | 0,13  |
| $\nu_{59}$ | $\delta$ CCC(86)                                       | 343<br>328          |            | 353                | 345     | 6,74     | 0,52  |
| $\nu_{60}$ | $\delta$ CCC(34) + $\delta$ CCN(40)                    | 254<br>277          |            | 275                | 269     | 6,19     | 41,04 |
| $\nu_{61}$ | $\tau$ HNCC(75)  |                     | 281        | 252                | 246     | 47,38    | 8,07  |
| $\nu_{62}$ | $\tau$ HCCC(81)  | 230                 |            | 243                | 237     | 0,64     | 0,28  |
| $\nu_{63}$ | $\tau$ HNCC(85)  | 187                 |            | 196                | 192     | 1,19     | 4,28  |
| $\nu_{64}$ | $\tau$ CCCC(88)  | 176                 |            | 165                | 161     | 0,45     | 0,27  |
| $\nu_{65}$ | $\tau$ HCCH(10) + $\tau$ CCCC(75)                      | 139                 |            | 139                | 136     | 2,36     | 0,53  |
| $\nu_{66}$ | $\tau$ CCCC(79)  | 122                 |            | 117                | 114     | 0,79     | 0,48  |
| $\nu_{67}$ | $\tau$ HCNH(91)  | 80                  |            | 78                 | 76      | 0,2      | 0,51  |
| $\nu_{68}$ | $\tau$ CCCC(84)  | 69                  |            | 77                 | 75      | 3,93     | 2,08  |
| $\nu_{69}$ | $\tau$ CCCC(93)  | 56                  |            | 52                 | 51      | 0,58     | 1,07  |

\*  $\nu^a$  = Ham Frekanslar,  $\nu^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{IR}$  ve  $I_R$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.8.** Metanol içindeki TG formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| Mod             | İşaretleme                                 | Deneysel     |       | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |                 |                |
|-----------------|--|--------------|-------|--------------------|---------|-----------------|----------------|
|                 |  | IR           | Raman | Metanol            |         |                 |                |
|                 | PED ( $\geq 10\%$ )                        |              |       | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{\text{IR}}$ | $I_{\text{R}}$ |
| v <sub>1</sub>  | $\nu\text{NH}(99)$                         | 3371         | 3385  | 3573               | 3412    | 1,85            | 22,06          |
| v <sub>2</sub>  | $\nu\text{NH}(99)$                         | 3289         | 3325  | 3491               | 3334    | 0,49            | 42,34          |
| v <sub>3</sub>  | $\nu\text{CH}(98)$                         |              | 2960  | 3095               | 2956    | 72,71           | 36,08          |
| v <sub>4</sub>  | $\nu\text{CH}(92)$                         | 2960         |       | 3090               | 2951    | 115,58          | 14,74          |
| v <sub>5</sub>  | $\nu\text{CH}(91)$                         | 2930         |       | 3066               | 2928    | 284,33          | 7,55           |
| v <sub>6</sub>  | $\nu\text{CH}(94)$                         |              | 2936  | 3058               | 2920    | 78,07           | 15,31          |
| v <sub>7</sub>  | $\nu\text{CH}(91)$                         |              |       | 3050               | 2912    | 17,44           | 4,01           |
| v <sub>8</sub>  | $\nu\text{CH}(92)$                         |              |       | 3042               | 2905    | 14,37           | 49,31          |
| v <sub>9</sub>  | $\nu\text{CH}(94)$                         |              | 2896  | 3031               | 2895    | 3,81            | 4,48           |
| v <sub>10</sub> | $\nu\text{CH}(97)$                         |              |       | 3026               | 2889    | 53,87           | 95,4           |
| v <sub>11</sub> | $\nu\text{CH}(93)$                         |              |       | 3024               | 2888    | 0,88            | 133,55         |
| v <sub>12</sub> | $\nu\text{CH}(90)$                         |              | 2874  | 3016               | 2880    | 223,7           | 43,73          |
| v <sub>13</sub> | $\nu\text{CH}(88)$                         | 2858         |       | 3012               | 2876    | 108,67          | 4,07           |
| v <sub>14</sub> | $\nu\text{CH}(88)$                         |              |       | 3007               | 2872    | 9,96            | 146,51         |
| v <sub>15</sub> | $\nu\text{CH}(87)$                         |              | 2852  | 3004               | 2869    | 0,29            | 43,08          |
| v <sub>16</sub> | $\nu\text{CH}(88)$                         |              |       | 3002               | 2867    | 6,1             | 29,14          |
| v <sub>17</sub> | $\nu\text{CH}(96)$                         |              |       | 2964               | 2831    | 119,84          | 61,1           |
| v <sub>18</sub> | $\delta\text{ HNH}(87)$                    | 1595<br>1615 |       | 1647               | 1609    | 52,68           | 3,18           |
| v <sub>19</sub> | $\delta\text{ HCH}(87)$                    |              |       | 1517               | 1482    | 5,23            | 4,74           |
| v <sub>20</sub> | $\delta\text{ HCH}(90)$                    |              |       | 1509               | 1474    | 12,75           | 0,49           |
| v <sub>21</sub> | $\delta\text{ HCH}(87)$                    | 1463         |       | 1502               | 1467    | 0,93            | 2,3            |
| v <sub>22</sub> | $\delta\text{ HCH}(82)$                    |              | 1453  | 1493               | 1459    | 1,62            | 0,16           |
| v <sub>23</sub> | $\delta\text{ HCH}(90)$                    |              |       | 1491               | 1456    | 10,2            | 9,35           |
| v <sub>24</sub> | $\delta\text{ HCH}(84)$                    |              | 1436  | 1484               | 1450    | 0,46            | 11,69          |
| v <sub>25</sub> | $\delta\text{ HCH}(86)$                    |              |       | 1479               | 1445    | 0,5             | 4,13           |
| v <sub>26</sub> | $\delta\text{ HCH}(91)$                    |              |       | 1476               | 1442    | 0,27            | 49,6           |
| v <sub>27</sub> | $\delta\text{ HCC}(74)$                    |              |       | 1427               | 1394    | 21,64           | 1,49           |
| v <sub>28</sub> | $\delta\text{ HCC}(81)$                    | 1380         |       | 1408               | 1376    | 1,76            | 0,8            |
| v <sub>29</sub> | $\delta\text{ HCC}(74) + \nu\text{CC}(12)$ |              |       | 1403               | 1370    | 1,47            | 0,42           |
| v <sub>30</sub> | $\delta\text{ HCC}(75)$                    | 1343         |       | 1393               | 1361    | 0,03            | 0,15           |
| v <sub>31</sub> | $\delta\text{ HCC}(78)$                    |              | 1361  | 1361               | 1330    | 0,62            | 0,29           |
| v <sub>32</sub> | $\delta\text{ HCC}(80)$                    | 1303         |       | 1337               | 1306    | 2,49            | 1,53           |
| v <sub>33</sub> | $\delta\text{ HCC}(82)$                    |              |       | 1331               | 1301    | 0,57            | 1,63           |
| v <sub>34</sub> | $\delta\text{ HCC}(69)$                    |              |       | 1326               | 1296    | 1,6             | 16,56          |
| v <sub>35</sub> | $\delta\text{ HCC}(78)$                    |              | 1299  | 1321               | 1291    | 0,02            | 40,53          |
| v <sub>36</sub> | $\delta\text{ HCC}(76)$                    |              |       | 1308               | 1278    | 0,03            | 0,83           |
| v <sub>37</sub> | $\delta\text{ HCC}(73)$                    |              |       | 1284               | 1255    | 0,89            | 0,52           |

**Çizelge 5.8.** Metanol içindeki TG formu için titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                      | Deneysel            |            | B3LYP/6-31++G(d,p) |         |          |       |
|-----------------|---------------------------------|---------------------|------------|--------------------|---------|----------|-------|
|                 |                                 | PED ( $\geq 10\%$ ) |            | Metanol            |         |          |       |
|                 |                                 | IR                  | Raman      | $\nu^a$            | $\nu^b$ | $I_{IR}$ | $I_R$ |
| V <sub>38</sub> | $\delta$ HCC(70)                |                     |            | 1259               | 1230    | 0,91     | 0,82  |
| V <sub>39</sub> | $\delta$ HCC(75)                | 1218                |            | 1234               | 1206    | 2,98     | 0,56  |
| V <sub>40</sub> | $\delta$ HCH(75)                |                     |            | 1207               | 1179    | 0,06     | 6,64  |
| V <sub>41</sub> | $\delta$ HNC(58) + $\nu$ CC(15) |                     | 1126       | 1155               | 1128    | 6,38     | 8,58  |
| V <sub>42</sub> | $\delta$ CCC(57) + $\nu$ CC(10) | 1128                | 1087       | 1115               | 1090    | 8,94     | 6,72  |
| V <sub>43</sub> | $\nu$ NC(71)                    |                     | 1073       | 1079               | 1054    | 16,07    | 11,61 |
| V <sub>44</sub> | $\delta$ HCC(10) + $\nu$ CC(83) | 1093                |            | 1067               | 1043    | 0,18     | 26,27 |
| V <sub>45</sub> | $\nu$ CC(81)                    |                     |            | 1058               | 1034    | 0,78     | 3,7   |
| V <sub>46</sub> | $\nu$ CC(14) + $\tau$ HCCH(38)  | 1072                | 1035       | 1032               | 1008    | 4,61     | 3,61  |
| V <sub>47</sub> | $\nu$ CC(82)                    |                     |            | 1020               | 997     | 5,07     | 0,9   |
| V <sub>48</sub> | $\nu$ CC(10) + $\delta$ CCC(48) |                     |            | 1014               | 990     | 2,07     | 4,09  |
| V <sub>49</sub> | $\nu$ CC(59)                    | 942                 |            | 963                | 941     | 8,98     | 4,7   |
| V <sub>50</sub> | $\delta$ HNH(63)                |                     |            | 935                | 913     | 12,03    | 2,84  |
| V <sub>51</sub> | $\nu$ CC(49)                    |                     | 895<br>872 | 895                | 875     | 4,06     | 9,77  |
| V <sub>52</sub> | $\tau$ HCNH(74)                 | 810                 | 828        | 876                | 856     | 148,09   | 5,42  |
| V <sub>53</sub> | $\tau$ HCNH(69)                 |                     |            | 835                | 816     | 35,4     | 0,74  |
| V <sub>54</sub> | $\tau$ HCCH(61)                 |                     |            | 776                | 758     | 6,08     | 0,38  |
| V <sub>55</sub> | $\tau$ HCCN(68)                 |                     |            | 743                | 726     | 0,29     | 0,06  |
| V <sub>56</sub> | $\tau$ HCCH(83)                 | 724                 |            | 732                | 715     | 8,81     | 0,01  |
| V <sub>57</sub> | $\delta$ CCN(72)                | 513                 |            | 493                | 481     | 10,27    | 0,48  |
| V <sub>58</sub> | $\nu$ CC(16) + $\delta$ CCC(70) |                     |            | 467                | 457     | 0,38     | 0,16  |
| V <sub>59</sub> | $\delta$ CCC(87)                | 343<br>328          |            | 353                | 345     | 8,26     | 1,08  |
| V <sub>60</sub> | $\delta$ HNC(16) + $\nu$ CC(39) | 254<br>277          |            | 275                | 268     | 6,82     | 47,64 |
| V <sub>61</sub> | $\tau$ HNCC(70)                 |                     | 281        | 249                | 243     | 61,5     | 7,09  |
| V <sub>62</sub> | $\tau$ HCCH(81)                 | 230                 |            | 242                | 237     | 2,06     | 0,5   |
| V <sub>63</sub> | $\tau$ HNCC(84)                 | 187                 |            | 195                | 191     | 1,93     | 4,41  |
| V <sub>64</sub> | $\tau$ CCCC(88)                 | 176                 |            | 165                | 161     | 0,66     | 0,53  |
| V <sub>65</sub> | $\tau$ CCCC(85)                 | 139                 |            | 139                | 136     | 3,75     | 1,61  |
| V <sub>66</sub> | $\tau$ CCCC(84)                 | 122                 |            | 117                | 114     | 1,12     | 0,97  |
| V <sub>67</sub> | $\tau$ HCNH(92)                 | 80                  |            | 77                 | 76      | 0,4      | 1,02  |
| V <sub>68</sub> | $\tau$ CCCC(80)                 | 69                  |            | 76                 | 74      | 6,24     | 7,85  |
| V <sub>69</sub> | $\tau$ CCCC(87)                 | 56                  |            | 52                 | 51      | 0,67     | 2,16  |

\*  $\nu^a$  = Ham Frekanslar,  $\nu^b$  :1800  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800  $\text{cm}^{-1}$  altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır.  $I_{IR}$  ve  $I_R$ : Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ ,gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.9.** Gaz fazındaki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)       |       |                 | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|------------|--------------------------|-------|-----------------|------------|--------------------------|--------------|-------|
|                 |            | GG <sub>1</sub> Gaz Fazı |       |                 |            | GG <sub>2</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |            | PED (≥ 10 %)             | v     | I <sub>IR</sub> |            | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)    | 3427                     | 0,46  | 14,14           | vNH(99)    | 3427                     | 0,46         | 14,15 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(99)    | 3341                     | 1,58  | 26,45           | vNH(99)    | 3341                     | 1,56         | 26,31 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(99)    | 2966                     | 53,08 | 8,52            | vCH(90)    | 2966                     | 53,56        | 8,81  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(99)    | 2956                     | 51,09 | 15,31           | vCH(87)    | 2956                     | 51,61        | 15,1  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(97)    | 2937                     | 140,4 | 3,79            | vCH(85)    | 2937                     | 137,3        | 3,07  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(98)    | 2925                     | 22,18 | 2,42            | vCH(73)    | 2925                     | 28,05        | 3,54  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(97)    | 2914                     | 45,07 | 21,57           | vCH(83)    | 2914                     | 28,75        | 23,72 |
| v <sub>8</sub>  | vCH(96)    | 2912                     | 22,94 | 20,17           | vCH(77)    | 2912                     | 46,28        | 17,37 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(98)    | 2903                     | 10,38 | 8,28            | vCH(83)    | 2903                     | 4,94         | 15,31 |
| v <sub>10</sub> | vCH(98)    | 2897                     | 19,17 | 38,22           | vCH(83)    | 2896                     | 10,19        | 28,53 |
| v <sub>11</sub> | vCH(98)    | 2894                     | 30    | 21,28           | vCH(86)    | 2894                     | 27,12        | 28,13 |
| v <sub>12</sub> | vCH(98)    | 2880                     | 41,92 | 35,58           | vCH(84)    | 2881                     | 70,9         | 17,34 |
| v <sub>13</sub> | vCH(98)    | 2879                     | 86,66 | 6,42            | vCH(85)    | 2880                     | 58,74        | 17,24 |
| v <sub>14</sub> | vCH(98)    | 2872                     | 3,12  | 23,07           | vCH(87)    | 2872                     | 5,6          | 16,19 |
| v <sub>15</sub> | vCH(98)    | 2870                     | 6,61  | 44,94           | vCH(81)    | 2871                     | 9,95         | 50,52 |
| v <sub>16</sub> | vCH(98)    | 2868                     | 2,32  | 2,3             | vCH(87)    | 2868                     | 1,39         | 7,19  |
| v <sub>17</sub> | vCH(97)    | 2814                     | 79,21 | 23,79           | vCH(82)    | 2815                     | 79,14        | 23,57 |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(95)  | 1625                     | 38,24 | 1,86            | δHNNH(79)  | 1625                     | 38,07        | 1,86  |
| v <sub>19</sub> | δHCH(84)   | 1487                     | 3,2   | 2,86            | δHCH(76)   | 1488                     | 3,1          | 2,83  |
| v <sub>20</sub> | δHCH(78)   | 1478                     | 9,45  | 2,75            | δHCH(74)   | 1478                     | 9,99         | 2,78  |
| v <sub>21</sub> | δHCH(79)   | 1475                     | 3,27  | 0,19            | δHCH(70)   | 1475                     | 2,54         | 0,23  |
| v <sub>22</sub> | δHCH(85)   | 1471                     | 4,49  | 1,76            | δHCH(82)   | 1471                     | 4,6          | 1,72  |
| v <sub>23</sub> | δHCH(86)   | 1463                     | 0,72  | 5,83            | δHCH(74)   | 1463                     | 0,73         | 5,75  |
| v <sub>24</sub> | δHCH(76)   | 1460                     | 0,94  | 9,69            | δHCH(68)   | 1459                     | 1            | 9,78  |
| v <sub>25</sub> | δHCH(90)   | 1457                     | 0,12  | 11,53           | δHCH(61)   | 1457                     | 0,1          | 11,64 |
| v <sub>26</sub> | δHCH(89)   | 1453                     | 1,45  | 5,67            | δHCH(72)   | 1453                     | 1,51         | 5,63  |
| v <sub>27</sub> | δHCC(54)   | 1396                     | 17,56 | 0,66            | δHCN(61)   | 1397                     | 18,06        | 0,69  |
| v <sub>28</sub> | δHCH(84)   | 1387                     | 7,89  | 0,42            | δHCH(72)   | 1386                     | 7,86         | 0,41  |
| v <sub>29</sub> | δHCC(62)   | 1374                     | 0,53  | 0,21            | δHCC(60)   | 1374                     | 0,53         | 0,15  |
| v <sub>30</sub> | δHCC(50)   | 1359                     | 1,04  | 0,48            | δHCC(63)   | 1359                     | 1,06         | 0,53  |
| v <sub>31</sub> | δHCC(73)   | 1346                     | 5,23  | 0,64            | δHCC(64)   | 1346                     | 4,94         | 0,65  |
| v <sub>32</sub> | δHCC(54)   | 1315                     | 0,66  | 0,99            | δHCC(75)   | 1316                     | 1,29         | 1,36  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(73)   | 1305                     | 1,39  | 0,82            | δHCC(59)   | 1306                     | 1,19         | 1,35  |
| v <sub>34</sub> | δHCC(72)   | 1299                     | 0,69  | 0,55            | δHCC(68)   | 1296                     | 0,31         | 11,43 |
| v <sub>35</sub> | δHCC(64)   | 1294                     | 1,34  | 20,85           | δHCC(61)   | 1292                     | 2,29         | 6,68  |
| v <sub>36</sub> | δHCC(61)   | 1272                     | 0,48  | 1,15            | δHCC(71)   | 1283                     | 0,7          | 3,8   |
| v <sub>37</sub> | δHCC(44)   | 1261                     | 1,96  | 1,5             | δHCC(78)   | 1253                     | 0,78         | 1,74  |



**Çizelge 5.9.** Gaz fazındaki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                                    | B3LYP/6-31++G(d,p)       |       |                 | İşaretleme            | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|---|--------------------------|-------|-----------------|-----------------------|--------------------------|--------------|-------|
|                 |   | GG <sub>1</sub> Gaz Fazı |       |                 |                       | GG <sub>2</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |   | PED (≥ 10 %)             | v     | I <sub>IR</sub> |                       | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | v     |
| V <sub>38</sub> | δHCC(61)                                      | 1230                     | 0,97  | 0,59            | δHCC(51) + τHNCC(15)  | 1232                     | 0,05         | 0,49  |
| V <sub>39</sub> | δHCC(44)                                      | 1201                     | 1,36  | 0,64            | δHCC(73)              | 1206                     | 2,18         | 0,22  |
| V <sub>40</sub> | δHCC(32)                                      | 1171                     | 0,64  | 1,32            | δHCC(71)              | 1166                     | 0,54         | 1,26  |
| V <sub>41</sub> | δHCC(25) + vCC(14)                            | 1122                     | 5,68  | 2,69            | δHCN(56)              | 1127                     | 5,66         | 2,87  |
| V <sub>42</sub> | δHCC(25) + vCC(11)                            | 1089                     | 2,54  | 1,97            | δHNC(55) + vCC(12)    | 1087                     | 2,23         | 2,27  |
| V <sub>43</sub> | vNC(75)                                       | 1062                     | 7,35  | 4,58            | vNC(70)               | 1064                     | 7,64         | 4,01  |
| V <sub>44</sub> | vNC(73)                                       | 1056                     | 6,85  | 8,83            | vCC(74)               | 1054                     | 7,3          | 9,91  |
| V <sub>45</sub> | vCC(83)                                       | 1036                     | 0,76  | 4,19            | vCC(80)               | 1036                     | 1,25         | 3,83  |
| V <sub>46</sub> | τHCCN(30) + δHCC(11)                          | 1007                     | 1,83  | 4,04            | δHCC(49)              | 1007                     | 1,75         | 1,63  |
| V <sub>47</sub> | τHCCN(12) + vCC(54)                           | 995                      | 2,9   | 1,32            | vCC(46)               | 994                      | 1,07         | 2,78  |
| V <sub>48</sub> | vCC(44) + δHCC(17)                            | 969                      | 1,16  | 7,65            | vCC(65)               | 974                      | 2,92         | 8,08  |
| V <sub>49</sub> | vCC(44) + τHCCC(10)                           | 937                      | 3,47  | 0,86            | vCC(58) + δCCN(13)    | 932                      | 1,86         | 1,76  |
| V <sub>50</sub> | τHCCN(10) + vCC(15)<br>+ δHCC(17) + τHCCC(16) | 913                      | 2,76  | 1,74            | δHCC(66)              | 918                      | 3,62         | 0,95  |
| V <sub>51</sub> | vCC(47)                                       | 858                      | 5,76  | 8,29            | vCC(54) + τHCNH(10)   | 855                      | 1,56         | 6,76  |
| V <sub>52</sub> | vCC(19) + τHCCC(24) +<br>τHNCC(11)            | 825                      | 47,06 | 1,45            | τHCNH(54)             | 829                      | 57,69        | 3,59  |
| V <sub>53</sub> | τHNCC(51)                                     | 798                      | 88,7  | 1,89            | δHNC(10) + τHNCC(40)  | 797                      | 79,67        | 1,41  |
| V <sub>54</sub> | τHCCH(41) + τHCCC(13)                         | 761                      | 2,69  | 0,75            | δHCC(43)              | 762                      | 7,24         | 0,36  |
| V <sub>55</sub> | τHCCH(62)                                     | 736                      | 1,95  | 0,12            | τHCCH(56)             | 736                      | 1,32         | 0,46  |
| V <sub>56</sub> | τHCCH(73)                                     | 716                      | 3,1   | 0,22            | τHCCH(63)             | 716                      | 2,97         | 0,15  |
| V <sub>57</sub> | vCC(13) + δCCN(64)                            | 496                      | 6,2   | 0,12            | δCCN(55)              | 496                      | 5,99         | 0,07  |
| V <sub>58</sub> | δCCC(83)                                      | 439                      | 3,65  | 0,63            | τHCCH(25)             | 440                      | 3,78         | 0,65  |
| V <sub>59</sub> | vCC(10) + δCCC(67)                            | 365                      | 0,01  | 8,15            | τHCCH(34) + τHCCC(22) | 365                      | 0,03         | 8,19  |
| V <sub>60</sub> | δHCC(11) + τHCCC(23)                          | 282                      | 16,42 | 8,23            | τHNCC(41)             | 284                      | 19,61        | 9,16  |
| V <sub>61</sub> | δCCC(15) + τHCCC(21)                          | 272                      | 0,01  | 12,97           | τHCCH(25) + τHCCC(45) | 272                      | 0,06         | 9,63  |
| V <sub>62</sub> | δHCC(10) + τHNCC(54)<br>+ τHCCC(11)           | 241                      | 32,05 | 8,08            | τHCCH(10) + τHNCC(58) | 245                      | 29,71        | 10,35 |
| V <sub>63</sub> | δCCC(44) + τHCCC(28)                          | 204                      | 0,68  | 0,99            | τHCCC(49)             | 205                      | 0,47         | 1,16  |
| V <sub>64</sub> | τCCCC(79)                                     | 154                      | 0,47  | 0,72            | τCCCC(70)             | 155                      | 0,44         | 0,85  |
| V <sub>65</sub> | τCCCC(64)                                     | 121                      | 0,95  | 1,53            | τHCCC(64)             | 123                      | 1,08         | 0,64  |
| V <sub>66</sub> | τCCCC(69)                                     | 115                      | 2,01  | 1,19            | τHCCC(45)             | 117                      | 1,21         | 0,7   |
| V <sub>67</sub> | δCCC(72)                                      | 87                       | 0,09  | 4,69            | τHCCC(34) + τCCCC(21) | 89                       | 0,61         | 3,8   |
| V <sub>68</sub> | τCCCC(81)                                     | 55                       | 0,73  | 15,62           | τHCCC(28) + τCCCC(46) | 56                       | 0,55         | 17,08 |
| V <sub>69</sub> | τCCCC(79)                                     | 43                       | 2,53  | 17,56           | τHCCC(71)             | 49                       | 2,43         | 24,36 |

v\* v<sup>α</sup> = Ham Frekanslar, v<sup>β</sup> :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

v,gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.10.** Gaz fazındaki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)       |       |                 | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|------------|--------------------------|-------|-----------------|---------------------|--------------------------|--------------|-------|
|                 |            | GG <sub>3</sub> Gaz Fazı |       |                 |                     | GG <sub>4</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |            | PED (≥ 10 %)             | v     | I <sub>IR</sub> |                     | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>1</sub>  | vNH(98)    | 3428                     | 0,71  | 12,85           | vNH(100)            | 3433                     | 0,7          | 10,56 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(98)    | 3342                     | 1,28  | 23,82           | vNH(100)            | 3352                     | 0,88         | 23,27 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(95)    | 2959                     | 47,43 | 21,15           | vCH(95)             | 2960                     | 46,39        | 21,3  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(88)    | 2956                     | 75,81 | 7,05            | vCH(90)             | 2955                     | 72,9         | 6,52  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(81)    | 2944                     | 63,34 | 1,62            | vCH(83)             | 2935                     | 105,2        | 7,11  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(86)    | 2920                     | 38,51 | 5,54            | vCH(74)             | 2927                     | 62,66        | 27,1  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(92)    | 2918                     | 68,7  | 11,33           | vCH(95)             | 2923                     | 29,15        | 0,96  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(86)    | 2903                     | 19,2  | 24,58           | vCH(81)             | 2910                     | 1,39         | 12,34 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(87)    | 2901                     | 6,41  | 4,62            | vCH(87)             | 2897                     | 12,37        | 0,76  |
| v <sub>10</sub> | vCH(92)    | 2892                     | 48,09 | 39,16           | vCH(89)             | 2893                     | 46,57        | 38,03 |
| v <sub>11</sub> | vCH(81)    | 2889                     | 18,2  | 24,59           | vCH(81)             | 2889                     | 14,58        | 35,06 |
| v <sub>12</sub> | vCH(84)    | 2882                     | 111,5 | 16,57           | vCH(85)             | 2884                     | 84,42        | 36,76 |
| v <sub>13</sub> | vCH(83)    | 2878                     | 17,98 | 12,03           | vCH(74)             | 2882                     | 28,35        | 2,68  |
| v <sub>14</sub> | vCH(87)    | 2870                     | 1,02  | 37,42           | vCH(86)             | 2873                     | 20,56        | 11,78 |
| v <sub>15</sub> | vCH(83)    | 2868                     | 19,76 | 42,57           | vCH(91)             | 2868                     | 5,93         | 50,79 |
| v <sub>16</sub> | vCH(86)    | 2864                     | 1,18  | 4,41            | vCH(87)             | 2865                     | 3,41         | 3,55  |
| v <sub>17</sub> | vCH(95)    | 2823                     | 98,23 | 33,21           | vCH(92)             | 2811                     | 84,75        | 28    |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(85)  | 1623                     | 37,96 | 1,87            | δHNNH(94)           | 1625                     | 44,36        | 2,26  |
| v <sub>19</sub> | δHCH(75)   | 1482                     | 10,38 | 0,24            | δHCH(72)            | 1480                     | 9,07         | 0,19  |
| v <sub>20</sub> | δHCH(86)   | 1480                     | 2,92  | 5,61            | δHCH(68)            | 1477                     | 2,45         | 5,22  |
| v <sub>21</sub> | δHCH(76)   | 1475                     | 0,52  | 0,33            | δHCH(65)            | 1473                     | 0,74         | 1,02  |
| v <sub>22</sub> | δHCH(79)   | 1469                     | 7,93  | 5,25            | δHCH(79)            | 1469                     | 8,06         | 5,31  |
| v <sub>23</sub> | δHCH(69)   | 1466                     | 1,21  | 6,03            | δHCH(80)            | 1464                     | 1,19         | 5,31  |
| v <sub>24</sub> | δHCH(75)   | 1458                     | 0,17  | 17,26           | δHCH(65)            | 1456                     | 0,16         | 16,09 |
| v <sub>25</sub> | δHCH(75)   | 1457                     | 0,44  | 5,37            | δHCH(67)            | 1455                     | 0,12         | 4,99  |
| v <sub>26</sub> | δHCH(74)   | 1452                     | 2,36  | 0,86            | δHCH(67)            | 1447                     | 3,26         | 3,64  |
| v <sub>27</sub> | δHCC(64)   | 1387                     | 17,13 | 0,96            | δHCH(16) + δHCC(23) | 1390                     | 18,43        | 1,32  |
| v <sub>28</sub> | δHCH(71)   | 1385                     | 3,63  | 0,52            | δHCH(76)            | 1385                     | 2,44         | 0,43  |
| v <sub>29</sub> | δHCC(66)   | 1375                     | 0,73  | 0,21            | δHCC(61)            | 1373                     | 1,24         | 0,31  |
| v <sub>30</sub> | δHCC(66)   | 1373                     | 1,24  | 0,06            | δHCC(67)            | 1370                     | 0,69         | 0,15  |
| v <sub>31</sub> | δHCC(63)   | 1346                     | 2,46  | 0,48            | δHCC(56)            | 1343                     | 1,18         | 0,63  |
| v <sub>32</sub> | δHCC(77)   | 1310                     | 3,86  | 0,58            | δHCC(22)            | 1317                     | 6,64         | 5,71  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(68)   | 1303                     | 0,35  | 3,33            | δHCC(73)            | 1306                     | 0,2          | 0,17  |
| v <sub>34</sub> | δHCC(74)   | 1301                     | 0,13  | 0,64            | δHCC(57)            | 1298                     | 0,45         | 13,05 |
| v <sub>35</sub> | δHCC(74)   | 1294                     | 0,37  | 18,08           | δHCC(59)            | 1290                     | 0,29         | 5,43  |
| v <sub>36</sub> | δHCN(75)   | 1277                     | 2,83  | 2,77            | δHCC(63)            | 1285                     | 1,42         | 1,44  |
| v <sub>37</sub> | δHCC(71)   | 1261                     | 3,74  | 0,81            | δHCC(70)            | 1249                     | 0,72         | 0,24  |

**Çizelge 5.10.** Gaz fazındaki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                                    | B3LYP/6-31++G(d,p)       |                 |                | İşaretleme                       | B3LYP/6-31++G(d,p)       |                 |                |
|-----------------|---|--------------------------|-----------------|----------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------|----------------|
|                 |   | GG <sub>3</sub> Gaz Fazı |                 |                |                                  | GG <sub>4</sub> Gaz Fazı |                 |                |
|                 | PED (≥ 10 %)                                  | $\nu$                    | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> | PED (≥ 10 %)                     | $\nu$                    | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>38</sub> | δHCC(69)                                      | 1231                     | 0,35            | 0,17           | δHCC(73)                         | 1233                     | 1,46            | 0,08           |
| v <sub>39</sub> | δHCC(66)                                      | 1209                     | 1,09            | 1,05           | δHCC(55)                         | 1195                     | 0,46            | 0,34           |
| v <sub>40</sub> | δHCC(63)                                      | 1182                     | 0,16            | 1,08           | δHCC(60)                         | 1156                     | 0,54            | 2,75           |
| v <sub>41</sub> | δHCC(52)                                      | 1114                     | 3,01            | 4,97           | δHCC(56)                         | 1137                     | 5,55            | 1,89           |
| v <sub>42</sub> | νNC(63)                                       | 1081                     | 11,71           | 3,68           | δHCC(47) + νCC(16)               | 1092                     | 1,01            | 3,05           |
| v <sub>43</sub> | δHCC(41) + νCC(28)                            | 1054                     | 0,51            | 4,64           | νNC(51) + νCC(15)                | 1079                     | 14,62           | 3,54           |
| v <sub>44</sub> | νCC(67)                                       | 1042                     | 0,36            | 7,51           | νCC(78)                          | 1043                     | 0,18            | 11,99          |
| v <sub>45</sub> | νCC(58)                                       | 1030                     | 2,08            | 1,97           | νCC(74)                          | 1030                     | 0,16            | 1,5            |
| v <sub>46</sub> | νNC(17) + νCC(11)                             | 1027                     | 4,42            | 1,61           | δHCC(10) + νCC(39)               | 1010                     | 2,9             | 1,72           |
| v <sub>47</sub> | νCC(61)                                       | 990                      | 0,87            | 2,53           | νCC(33)                          | 994                      | 2,64            | 2,96           |
| v <sub>48</sub> | νCC(14) + τHCCH(49)                           | 971                      | 0,31            | 0,51           | νCC(61)                          | 985                      | 0,53            | 1,07           |
| v <sub>49</sub> | νCC(25) + τHCCC(12)                           | 925                      | 4,34            | 2,1            | νCC(13) + τCCCC(10) + δHCC(20)   | 926                      | 3,74            | 0,96           |
| v <sub>50</sub> | νCC(41)                                       | 893                      | 8,89            | 13,67          | νCC(39)                          | 885                      | 1,15            | 12,64          |
| v <sub>51</sub> | νCC(10) + τHCNH(43)                           | 866                      | 14,95           | 1,09           | νCC(14) + δHCC(34)               | 857                      | 2,66            | 2,16           |
| v <sub>52</sub> | νCC(46)                                       | 854                      | 3,73            | 2,32           | νCC(13) + τHCNH(42)              | 839                      | 16,36           | 2,07           |
| v <sub>53</sub> | τHCNH(60)                                     | 801                      | 84,51           | 1,17           | δHNC(63)                         | 803                      | 114,5           | 2,32           |
| v <sub>54</sub> | τHCNH(55)                                     | 769                      | 27,31           | 0,94           | τHCCC(35)                        | 771                      | 2,69            | 0,37           |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(54)                                     | 728                      | 4,11            | 0,25           | τHCCH(51)                        | 726                      | 0,98            | 0,28           |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(49) + τCCCC(14)                         | 717                      | 2,61            | 0,04           | τHCCH(51) + τCCCC(12)            | 715                      | 2,65            | 0,06           |
| v <sub>57</sub> | τHNCC(21) + τHCNH(14)                         | 507                      | 6,05            | 0,59           | δCCN(55)                         | 502                      | 3,23            | 0,5            |
| v <sub>58</sub> | τHCNH(46)                                     | 429                      | 1,73            | 0,24           | δCCC(66)                         | 425                      | 1,22            | 0,51           |
| v <sub>59</sub> | δCCN(62)                                      | 377                      | 2,5             | 9,81           | δCCN(56)                         | 384                      | 5,88            | 9,29           |
| v <sub>60</sub> | δHCC(15) + νCC(12) + τHCCC(18)                | 270                      | 0,68            | 25,57          | τHCNH(28) + τHCCH(15)            | 279                      | 16,34           | 19,46          |
| v <sub>61</sub> | τHNCC(46) + τHCCC(14)                         | 261                      | 17,74           | 6,8            | δCCC(57)                         | 257                      | 14              | 8,22           |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(84)                                     | 240                      | 0,07            | 0,21           | τHCCC(84)                        | 243                      | 0,06            | 0,14           |
| v <sub>63</sub> | τHNCC(27) + τHCNH(10)                         | 207                      | 24,15           | 0,61           | δHCC(14) + τHCCC(13) + τHCCH(27) | 215                      | 29,44           | 3,22           |
| v <sub>64</sub> | τHCNH(12) + τHNCC(12) + τHCCC(38) + τCCCC(13) | 163                      | 2,26            | 0,91           | δHCC(14) + τHCNH(13) + τHCCC(39) | 159                      | 1,45            | 0,95           |
| v <sub>65</sub> | τHCCC(75)                                     | 126                      | 0,8             | 1,42           | τHCCC(49) + δHCC(10)             | 125                      | 1,01            | 2,07           |
| v <sub>66</sub> | τHCNH(11) + τHNCC(12) + τCCCC(42)             | 123                      | 1,6             | 1,27           | τHCCC(64)                        | 121                      | 1,39            | 0,87           |
| v <sub>67</sub> | δCCC(61)                                      | 89                       | 0,97            | 1,51           | τHCCH(11) + δHCC(27) + τCCCC(14) | 84                       | 0,31            | 3,34           |
| v <sub>68</sub> | τHCCH(11) + τCCCC(56)                         | 57                       | 0,67            | 15,67          | τHCCH(11) + δHCC(14) + τCCCC(43) | 55                       | 0,67            | 21,05          |
| v <sub>69</sub> | τHNCC(10) + τCCCC(63)                         | 52                       | 0,11            | 13,45          | τCCCC(29) + τHCCC(49)            | 47                       | 0,31            | 8,62           |

\*  $\nu^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $\nu^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
 $\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , açı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.11.** Gaz fazındaki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)   |       |                 | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|------------|----------------------|-------|-----------------|---------------------|--------------------------|--------------|-------|
|                 |            | GG <sub>5</sub> Fazı |       |                 |                     | GG <sub>6</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |            | PED (≥ 10 %)         | v     | I <sub>IR</sub> |                     | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)   | 3433                 | 0,7   | 10,56           | vNH(98)             | 3428                     | 0,72         | 12,83 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)   | 3352                 | 0,88  | 23,27           | vNH(98)             | 3342                     | 1,24         | 23,81 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(95)    | 2961                 | 46,38 | 21,3            | vCH(95)             | 2959                     | 47,46        | 21,15 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(91)    | 2956                 | 72,92 | 6,5             | vCH(88)             | 2956                     | 75,95        | 7,03  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(83)    | 2935                 | 105,3 | 7,1             | vCH(80)             | 2944                     | 63,22        | 1,62  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(74)    | 2927                 | 62,69 | 27,09           | vCH(86)             | 2921                     | 38,52        | 5,62  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(95)    | 2923                 | 28,95 | 1,01            | vCH(87)             | 2918                     | 68,41        | 11,31 |
| v <sub>8</sub>  | vCH(81)    | 2910                 | 1,37  | 12,37           | vCH(86)             | 2903                     | 19,18        | 24,6  |
| v <sub>9</sub>  | vCH(87)    | 2897                 | 12,33 | 0,75            | vCH(87)             | 2901                     | 6,51         | 4,67  |
| v <sub>10</sub> | vCH(89)    | 2893                 | 46,54 | 38,02           | vCH(92)             | 2892                     | 48,06        | 39,21 |
| v <sub>11</sub> | vCH(81)    | 2889                 | 14,77 | 35,03           | vCH(81)             | 2889                     | 18,27        | 24,5  |
| v <sub>12</sub> | vCH(86)    | 2884                 | 85,59 | 37,08           | vCH(83)             | 2882                     | 109,9        | 16,82 |
| v <sub>13</sub> | vCH(75)    | 2882                 | 26,57 | 2,48            | vCH(84)             | 2878                     | 19,57        | 11,8  |
| v <sub>14</sub> | vCH(86)    | 2873                 | 21,02 | 11,62           | vCH(83)             | 2870                     | 1,04         | 37,37 |
| v <sub>15</sub> | vCH(91)    | 2868                 | 5,96  | 50,79           | vCH(84)             | 2868                     | 19,71        | 42,21 |
| v <sub>16</sub> | vCH(86)    | 2865                 | 3,39  | 3,56            | vCH(86)             | 2864                     | 1,17         | 4,64  |
| v <sub>17</sub> | vCH(92)    | 2811                 | 84,76 | 28              | vCH(91)             | 2823                     | 98,58        | 33,31 |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(83)  | 1625                 | 44,37 | 2,26            | δHNNH(83)           | 1623                     | 37,9         | 1,87  |
| v <sub>19</sub> | δHCH(71)   | 1480                 | 9,07  | 0,19            | δHCH(80)            | 1482                     | 10,36        | 0,24  |
| v <sub>20</sub> | δHCC(71)   | 1477                 | 2,45  | 5,22            | δHCH(77)            | 1480                     | 2,93         | 5,61  |
| v <sub>21</sub> | δHCH(55)   | 1473                 | 0,74  | 1,02            | δHCH(33) + δHNC(18) | 1475                     | 0,52         | 0,33  |
| v <sub>22</sub> | δHCH(73)   | 1469                 | 8,06  | 5,31            | δHCH(82)            | 1469                     | 7,93         | 5,24  |
| v <sub>23</sub> | δHCH(55)   | 1464                 | 1,19  | 5,28            | δHCH(73)            | 1466                     | 1,2          | 6,02  |
| v <sub>24</sub> | δHCH(51)   | 1456                 | 0,16  | 16,27           | δHCH(61)            | 1458                     | 0,17         | 17,54 |
| v <sub>25</sub> | δHCH(69)   | 1455                 | 0,12  | 4,83            | δHCH(72)            | 1457                     | 0,44         | 5,1   |
| v <sub>26</sub> | δHCH(55)   | 1447                 | 3,26  | 3,64            | δHCH(77)            | 1452                     | 2,36         | 0,86  |
| v <sub>27</sub> | δHCC(31)   | 1390                 | 18,43 | 1,32            | δHCC(58)            | 1387                     | 17,12        | 0,96  |
| v <sub>28</sub> | δHCH(76)   | 1385                 | 2,44  | 0,43            | δHCC(74)            | 1385                     | 3,65         | 0,52  |
| v <sub>29</sub> | δHCC(54)   | 1373                 | 1,24  | 0,31            | δHCC(60)            | 1375                     | 0,72         | 0,2   |
| v <sub>30</sub> | δHCC(46)   | 1370                 | 0,69  | 0,15            | δHCC(61) + vCC(13)  | 1373                     | 1,24         | 0,06  |
| v <sub>31</sub> | δHCC(59)   | 1343                 | 1,18  | 0,63            | δHCC(68)            | 1346                     | 2,46         | 0,48  |
| v <sub>32</sub> | δHCN(63)   | 1317                 | 6,64  | 5,71            | δHCC(78)            | 1310                     | 3,88         | 0,59  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(74)   | 1306                 | 0,19  | 0,18            | δHCC(74)            | 1303                     | 0,35         | 3,33  |
| v <sub>34</sub> | δHCC(66)   | 1298                 | 0,45  | 13,06           | δHCC(67)            | 1301                     | 0,14         | 0,68  |
| v <sub>35</sub> | τHCCH(52)  | 1290                 | 0,29  | 5,42            | δHCC(73)            | 1294                     | 0,37         | 18,06 |
| v <sub>36</sub> | δHCC(64)   | 1285                 | 1,42  | 1,44            | δHCN(74)            | 1277                     | 2,82         | 2,75  |
| v <sub>37</sub> | δHCC(56)   | 1249                 | 0,72  | 0,24            | δHCC(64)            | 1261                     | 3,74         | 0,81  |

**Çizelge 5.11.** Gaz fazındaki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                        | B3LYP/6-31++G(d,p)   |       |                 | İşaretleme                                    | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------|-------|-----------------|---|--------------------------|--------------|-------|
|                 |                                   | GG <sub>5</sub> Fazı |       |                 |   | GG <sub>6</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |                                   | PED (≥ 10 %)         | v     | I <sub>IR</sub> |   | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>38</sub> | δHCC(71)                          | 1233                 | 1,47  | 0,08            | δHCC(68)                                      | 1231                     | 0,36         | 0,17  |
| v <sub>39</sub> | τHCCC(52)                         | 1195                 | 0,46  | 0,34            | δHCC(68)                                      | 1209                     | 1,1          | 1,05  |
| v <sub>40</sub> | δHNC(56)                          | 1156                 | 0,55  | 2,75            | δHCC(46)                                      | 1182                     | 0,16         | 1,08  |
| v <sub>41</sub> | δHCC(21) + δCCN(34)               | 1137                 | 5,54  | 1,89            | vCC(30) + δHCC(30)                            | 1114                     | 3,02         | 4,97  |
| v <sub>42</sub> | vCC(11) + vNC(10)                 | 1092                 | 1,01  | 3,05            | vNC(66)                                       | 1081                     | 11,73        | 3,67  |
| v <sub>43</sub> | vNC(61)                           | 1079                 | 14,62 | 3,54            | δHCC(35) + vNC(12)                            | 1054                     | 0,5          | 4,62  |
| v <sub>44</sub> | vCC(77)                           | 1043                 | 0,18  | 12,01           | vCC(67)                                       | 1042                     | 0,36         | 7,56  |
| v <sub>45</sub> | vCC(78)                           | 1030                 | 0,16  | 1,5             | vCC(57)                                       | 1030                     | 1,94         | 1,95  |
| v <sub>46</sub> | δHNC(43) + vCC(23)                | 1010                 | 2,91  | 1,71            | vNC(37)                                       | 1027                     | 4,55         | 1,62  |
| v <sub>47</sub> | δHCC(10) + δHNC(10)<br>+ vCC(25)  | 994                  | 2,64  | 2,96            | vCC(64)                                       | 990                      | 0,86         | 2,52  |
| v <sub>48</sub> | vCC(64)                           | 985                  | 0,54  | 1,07            | vCC(60)                                       | 971                      | 0,31         | 0,51  |
| v <sub>49</sub> | τHCCC(35)                         | 926                  | 3,74  | 0,96            | τHCNH(27) + vCC(17)                           | 925                      | 4,32         | 2,1   |
| v <sub>50</sub> | vCC(37) + δCCC(12)                | 885                  | 1,15  | 12,64           | vCC(31)                                       | 893                      | 8,94         | 13,65 |
| v <sub>51</sub> | vCC(32) + τHCCC(18)               | 857                  | 2,66  | 2,16            | τHNCH(40)                                     | 866                      | 14,89        | 1,11  |
| v <sub>52</sub> | vCC(17) + τHCCC(11)<br>+ δHCC(32) | 839                  | 16,36 | 2,07            | vCC(38)                                       | 854                      | 3,78         | 2,32  |
| v <sub>53</sub> | τHCNH(58)                         | 803                  | 114,5 | 2,32            | τHCNH(58)                                     | 801                      | 84,55        | 1,17  |
| v <sub>54</sub> | τHCCC(42)                         | 771                  | 2,69  | 0,37            | τHNCH(48)                                     | 769                      | 27,3         | 0,94  |
| v <sub>55</sub> | δHCC(10) + τHCCH(48)              | 726                  | 0,98  | 0,28            | τHCCH(46)                                     | 728                      | 4,11         | 0,25  |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(49) + τCCCC(19)             | 715                  | 2,65  | 0,06            | τHCCH(47) + τCCCC(11)                         | 717                      | 2,61         | 0,04  |
| v <sub>57</sub> | δCCN(71)                          | 502                  | 3,23  | 0,5             | δCCN(55)                                      | 507                      | 6,05         | 0,59  |
| v <sub>58</sub> | δCCC(67)                          | 425                  | 1,22  | 0,51            | δHNC(22) + τHCCH(12)                          | 429                      | 1,73         | 0,24  |
| v <sub>59</sub> | τHCCH(30)                         | 384                  | 5,88  | 9,29            | vCC(11) + δCCN(60)                            | 378                      | 2,51         | 9,78  |
| v <sub>60</sub> | δCCN(11) + τHCCH(30)              | 279                  | 16,32 | 19,51           | vCC(17) + δHCC(11)<br>+ τHCCH(23) + τHCCC(10) | 270                      | 0,67         | 25,57 |
| v <sub>61</sub> | τHCCH(34) + δCCC(29)              | 257                  | 14,01 | 8,16            | τHNCH(36) + τHCCC(22)<br>+ τCCCC(10)          | 261                      | 17,69        | 6,75  |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(79)                         | 243                  | 0,06  | 0,14            | τHCCH(78)                                     | 240                      | 0,07         | 0,21  |
| v <sub>63</sub> | τHNCC(37) + τCCCC(12)             | 215                  | 29,45 | 3,22            | τHCCH(13) + τHNCH(20)<br>+ τHCCC(35)          | 207                      | 24,15        | 0,61  |
| v <sub>64</sub> | τHNCC(16) + τCCCC(31)             | 159                  | 1,46  | 0,95            | τCCCC(53)                                     | 163                      | 2,27         | 0,91  |
| v <sub>65</sub> | τHCCC(38)                         | 125                  | 1,02  | 2,07            | τHCCC(63)                                     | 126                      | 0,81         | 1,42  |
| v <sub>66</sub> | τCCCC(56)                         | 121                  | 1,38  | 0,87            | τCCCC(60)                                     | 123                      | 1,59         | 1,27  |
| v <sub>67</sub> | δCCC(53)                          | 84                   | 0,31  | 3,33            | δCCC(67)                                      | 89                       | 0,97         | 1,51  |
| v <sub>68</sub> | δCCC(11) + τCCCC(53)              | 55                   | 0,67  | 21,11           | τHCCH(11) + τCCCC(58)                         | 57                       | 0,67         | 15,68 |
| v <sub>69</sub> | τHCCH(12) + τCCCC(65)             | 47                   | 0,31  | 8,62            | τCCCC(10) + τHCCC(64)                         | 52                       | 0,11         | 13,41 |

\*  $v^a$  = Ham Frekanslar,  $v^b$ : 1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.12.** Gaz fazındaki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme       | B3LYP/6-31++G(d,p) |       |                 | İşaretleme                 | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |       |
|-----------------|------------------|--------------------|-------|-----------------|----------------------------|--------------------------|--------------|-------|
|                 |                  | GT Gaz Fazı        |       |                 |                            | GT <sub>1</sub> Gaz Fazı |              |       |
|                 |                  | PED (≥ 10 %)       | $\nu$ | I <sub>IR</sub> |                            | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | $\nu$ |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)         | 3422               | 0,28  | 7,53            | vNH(99)                    | 3431                     | 0,39         | 6,03  |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)         | 3338               | 1,98  | 17,63           | vNH(99)                    | 3344                     | 1,78         | 15,42 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(81)          | 2966               | 53,78 | 9,26            | vCH(96)                    | 2961                     | 45,76        | 21,27 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(88)          | 2957               | 51,06 | 14,67           | vCH(89)                    | 2956                     | 71           | 6,69  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(89)          | 2936               | 137,6 | 4,73            | vCH(95)                    | 2933                     | 65,36        | 15    |
| v <sub>6</sub>  | vCH(85)          | 2927               | 48,35 | 2,88            | vCH(92)                    | 2926                     | 131,7        | 5,55  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(72)          | 2915               | 30,35 | 23,49           | vCH(92)                    | 2915                     | 11,35        | 3,57  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(89)          | 2908               | 6,32  | 12,22           | vCH(94)                    | 2904                     | 20,13        | 16,79 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(74)          | 2899               | 11,28 | 19,37           | vCH(95)                    | 2895                     | 12,09        | 20,78 |
| v <sub>10</sub> | vCH(82)          | 2895               | 34,1  | 23,83           | vCH(95)                    | 2893                     | 47,98        | 34,14 |
| v <sub>11</sub> | vCH(85)          | 2893               | 74,59 | 23,13           | vCH(96)                    | 2889                     | 5,88         | 9,37  |
| v <sub>12</sub> | vCH(84)          | 2890               | 0,11  | 33,41           | vCH(97)                    | 2887                     | 3,46         | 52,48 |
| v <sub>13</sub> | vCH(89)          | 2881               | 37,19 | 33,7            | vCH(87)                    | 2883                     | 119          | 17,42 |
| v <sub>14</sub> | vCH(81)          | 2879               | 73,75 | 2,52            | vCH(91)                    | 2876                     | 39,81        | 2,56  |
| v <sub>15</sub> | vCH(84)          | 2870               | 1,35  | 37,26           | vCH(90)                    | 2869                     | 0,21         | 64,95 |
| v <sub>16</sub> | vCH(87)          | 2870               | 2,65  | 16,08           | vCH(87)                    | 2868                     | 5,58         | 1,7   |
| v <sub>17</sub> | vCH(88)          | 2866               | 9,15  | 14,7            | vCH(95)                    | 2865                     | 4,94         | 9,03  |
| v <sub>18</sub> | $\delta$ HNH(95) | 1629               | 29,48 | 2,15            | $\delta$ HNH(87)           | 1628                     | 24,17        | 1,76  |
| v <sub>19</sub> | $\delta$ HCH(79) | 1479               | 10,49 | 0,06            | $\delta$ HCH(87)           | 1481                     | 9,11         | 0,16  |
| v <sub>20</sub> | $\delta$ HCH(69) | 1476               | 3,25  | 2,5             | $\delta$ HCH(88)           | 1474                     | 0,43         | 1,04  |
| v <sub>21</sub> | $\delta$ HCH(69) | 1471               | 5,11  | 1,85            | $\delta$ HCC(86)           | 1469                     | 8,1          | 5,26  |
| v <sub>22</sub> | $\delta$ HCH(82) | 1468               | 0,7   | 0,57            | $\delta$ HCH(82)           | 1465                     | 1,54         | 4,69  |
| v <sub>23</sub> | $\delta$ HCH(69) | 1459               | 0,97  | 7,39            | $\delta$ HCH(84)           | 1457                     | 1,87         | 4,15  |
| v <sub>24</sub> | $\delta$ HCH(67) | 1456               | 0,21  | 0,86            | $\delta$ HCH(82)           | 1457                     | 0,24         | 16,21 |
| v <sub>25</sub> | $\delta$ HCH(77) | 1455               | 0,54  | 26,94           | $\delta$ HCH(86)           | 1456                     | 0,17         | 4,94  |
| v <sub>26</sub> | $\delta$ HCH(72) | 1451               | 1,1   | 0,79            | $\delta$ HCH(79)           | 1449                     | 2,83         | 3,46  |
| v <sub>27</sub> | $\delta$ HCC(71) | 1387               | 6,78  | 0,39            | $\delta$ HCH(89)           | 1386                     | 2,31         | 0,44  |
| v <sub>28</sub> | $\delta$ HCC(64) | 1373               | 0,13  | 0,19            | $\delta$ HCC(59) + vCC(10) | 1373                     | 3,36         | 0,04  |
| v <sub>29</sub> | $\delta$ HCC(66) | 1370               | 8,9   | 0,39            | $\delta$ HCC(74)           | 1371                     | 1,69         | 0,48  |
| v <sub>30</sub> | $\delta$ HCC(79) | 1354               | 0,44  | 3,4             | $\delta$ HCC(78)           | 1357                     | 0,82         | 5,17  |
| v <sub>31</sub> | $\delta$ HCC(63) | 1351               | 4,41  | 0,9             | $\delta$ HCC(81)           | 1355                     | 16,99        | 1,92  |
| v <sub>32</sub> | $\delta$ HCC(68) | 1346               | 7,3   | 0,34            | $\delta$ HCC(70)           | 1338                     | 0,42         | 0,61  |
| v <sub>33</sub> | $\delta$ HCC(66) | 1304               | 0,37  | 1,79            | $\delta$ HCC(80)           | 1306                     | 0,76         | 0,1   |
| v <sub>34</sub> | $\delta$ HCC(78) | 1302               | 0,08  | 1,86            | $\delta$ HCC(77)           | 1300                     | 0,3          | 8,07  |
| v <sub>35</sub> | $\delta$ HCC(71) | 1298               | 0,39  | 13,03           | $\delta$ HCC(81)           | 1292                     | 0,05         | 7,29  |
| v <sub>36</sub> | $\delta$ HCC(65) | 1280               | 1,49  | 3,8             | $\delta$ HCC(69)           | 1287                     | 0,64         | 5,22  |
| v <sub>37</sub> | $\delta$ HCC(59) | 1266               | 0,75  | 1,97            | $\delta$ HCC(60) + vCC(12) | 1254                     | 2,77         | 0,32  |

**Çizelge 5.12.** Gaz fazındaki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme            | B3LYP/6-31++G(d,p) |                 |                | İşaretleme                         | B3LYP/6-31++G(d,p)       |                 |                |
|-----------------|-----------------------|--------------------|-----------------|----------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------|----------------|
|                 |                       | GT Gaz Fazı        |                 |                |                                    | GT <sub>1</sub> Gaz Fazı |                 |                |
|                 | PED (≥ 10 %)          | ν                  | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> | PED (≥ 10 %)                       | ν                        | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>38</sub> | δHCC(53)              | 1225               | 0,51            | 0,3            | δHCC(65)                           | 1234                     | 1,22            | 0,11           |
| v <sub>39</sub> | δHCC(71)              | 1219               | 0,71            | 0,12           | δHCC(73)                           | 1199                     | 0,92            | 0,84           |
| v <sub>40</sub> | δHCC(58)              | 1169               | 0,59            | 1,11           | δHCC(45)                           | 1175                     | 0,8             | 2,11           |
| v <sub>41</sub> | δCCN(26)              | 1112               | 2,82            | 4,45           | δHCC(48) + νCC(16)                 | 1120                     | 3,99            | 2,77           |
| v <sub>42</sub> | νNC(67)               | 1067               | 10,67           | 4,19           | δHCC(52) + νCC(23)                 | 1084                     | 5,12            | 2,29           |
| v <sub>43</sub> | νCC(73)               | 1058               | 5,38            | 6,21           | δHCC(10) + νCC(69)                 | 1058                     | 15,32           | 3,55           |
| v <sub>44</sub> | δHNC(41) + νCC(16)    | 1037               | 2,07            | 3,55           | νCC(81)                            | 1043                     | 0,82            | 10,9           |
| v <sub>45</sub> | δHNC(16) + νCC(54)    | 1032               | 2,15            | 5,09           | νNC(82)                            | 1028                     | 1,65            | 1,49           |
| v <sub>46</sub> | νCC(50)               | 1025               | 18,41           | 4,73           | δHNC(34) + νCC(28)                 | 1010                     | 0,88            | 1,76           |
| v <sub>47</sub> | νCC(65)               | 987                | 1,2             | 0,87           | νCC(47)                            | 989                      | 0,91            | 2,3            |
| v <sub>48</sub> | νCC(13) + δHCC(47)    | 981                | 2,42            | 0,78           | νCC(36)                            | 977                      | 5,99            | 1,8            |
| v <sub>49</sub> | δCCN(10) + νCC(55)    | 945                | 9,98            | 2,77           | νCC(58)                            | 920                      | 15,42           | 5,49           |
| v <sub>50</sub> | τHCCN(51)             | 898                | 0,32            | 0,21           | δHNC(11) + νCC(39)                 | 881                      | 1,79            | 8,47           |
| v <sub>51</sub> | νCC(56)               | 854                | 1,65            | 8,78           | νCC(20) + τHCCC(36)                | 851                      | 4,68            | 2,83           |
| v <sub>52</sub> | δHNC(67)              | 811                | 190,3           | 1,05           | νCC(17) + δHNNH(14)<br>+ τHCCC(20) | 828                      | 70              | 2,03           |
| v <sub>53</sub> | τHCCH(51)             | 799                | 8,33            | 1,39           | νCC(18) + δHNNH(47)<br>+ τHCCC(10) | 793                      | 95,17           | 0,87           |
| v <sub>54</sub> | δHCH(13) + τHCCC(12)  | 756                | 4,15            | 0,54           | τHCNH(62)                          | 763                      | 44,74           | 0,32           |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(60)             | 728                | 1,13            | 0,23           | τHCCH(71)                          | 724                      | 5,41            | 0,19           |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(65) + τCCCC(11) | 715                | 3,42            | 0,15           | τHCCH(59)                          | 714                      | 5,64            | 0,03           |
| v <sub>57</sub> | νCC(12) + δCCC(62)    | 493                | 0,42            | 0,27           | δCCC(64)                           | 501                      | 8,97            | 0,38           |
| v <sub>58</sub> | δCCC(71)              | 437                | 4,93            | 0,8            | δCCC(73)                           | 424                      | 2,19            | 0,75           |
| v <sub>59</sub> | νCC(12) + δCCC(51)    | 362                | 0,17            | 10,56          | δCCC(10) + τHCCC(20)               | 379                      | 3,37            | 6,43           |
| v <sub>60</sub> | τHNCC(58)             | 275                | 46,05           | 1,51           | τHCNH(63)                          | 284                      | 29,37           | 10,79          |
| v <sub>61</sub> | νCC(13) + δCCC(48)    | 272                | 2,74            | 20,55          | δCCC(52)                           | 265                      | 2,54            | 24,74          |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(37) + τHCCH(20) | 271                | 3,6             | 15,81          | τHCCC(85)                          | 243                      | 0,06            | 0,14           |
| v <sub>63</sub> | τHCCC(26) + τHCCH(33) | 204                | 1,05            | 1,62           | τHCNH(14) + δCCC(53)               | 214                      | 17,62           | 2,09           |
| v <sub>64</sub> | τHCCH(10) + τHCCC(67) | 157                | 0,05            | 0,83           | τHCCC(68)                          | 159                      | 1,28            | 1,35           |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(71)             | 122                | 1,67            | 0,86           | τCCCC(66)                          | 123                      | 1,16            | 1,71           |
| v <sub>66</sub> | τHCCC(43)             | 119                | 0,32            | 0,89           | τHCCC(66)                          | 121                      | 0,48            | 0,44           |
| v <sub>67</sub> | τCCCN(44)             | 87                 | 0,67            | 4,28           | δCCC(71)                           | 85                       | 0,57            | 3,28           |
| v <sub>68</sub> | τCCCN(19) + τCCCC(51) | 57                 | 0,06            | 17,17          | τCCCC(72)                          | 55                       | 0,09            | 18,51          |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(82)             | 46                 | 1,97            | 19,02          | τHCCH(11) + τHCCC(78)              | 44                       | 0,41            | 12,67          |

\*  $\nu^a$  = Ham Frekanslar,  $\nu^b$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

ν,gerilme titreşimi; δ, açı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.13.** Benzen içindeki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme       | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme       | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|------------------|------------------------|-------|-----------------|------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                  | GG <sub>1</sub> Benzen |       |                 |                  | GG <sub>2</sub> Benzen |              |       |
|                 |                  | PED (≥ 10 %)           | $\nu$ | I <sub>IR</sub> |                  | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | $\nu$ |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)          | 3420                   | 0,91  | 17,35           | vNH(99)          | 3419                   | 0,92         | 17,42 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(99)          | 3338                   | 1,09  | 32,57           | vNH(99)          | 3337                   | 1,1          | 32,41 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(93)          | 2964                   | 64,35 | 12,23           | vCH(85)          | 2965                   | 64,7         | 12,44 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(94)          | 2955                   | 62,61 | 20,21           | vCH(86)          | 2955                   | 63,1         | 20,18 |
| v <sub>5</sub>  | vCH(94)          | 2934                   | 193,6 | 5,2             | vCH(85)          | 2933                   | 200,7        | 3,7   |
| v <sub>6</sub>  | vCH(92)          | 2924                   | 24,89 | 3,63            | vCH(79)          | 2923                   | 21,06        | 5,56  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(88)          | 2913                   | 60,92 | 24,7            | vCH(74)          | 2913                   | 29,06        | 29,92 |
| v <sub>8</sub>  | vCH(92)          | 2911                   | 15,57 | 34,21           | vCH(87)          | 2911                   | 57,9         | 29,08 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(89)          | 2902                   | 13,47 | 12,47           | vCH(84)          | 2902                   | 7,57         | 21,11 |
| v <sub>10</sub> | vCH(96)          | 2896                   | 24,58 | 56,43           | vCH(77)          | 2895                   | 6,06         | 41,8  |
| v <sub>11</sub> | vCH(94)          | 2893                   | 37,87 | 35,51           | vCH(88)          | 2893                   | 39,29        | 47,25 |
| v <sub>12</sub> | vCH(88)          | 2879                   | 37,65 | 57,07           | vCH(86)          | 2880                   | 81,9         | 34,5  |
| v <sub>13</sub> | vCH(97)          | 2878                   | 137,1 | 6,56            | vCH(84)          | 2879                   | 92,53        | 17,33 |
| v <sub>14</sub> | vCH(95)          | 2873                   | 2,22  | 33,59           | vCH(78)          | 2872                   | 6,26         | 27,77 |
| v <sub>15</sub> | vCH(94)          | 2870                   | 9,13  | 69,92           | vCH(86)          | 2870                   | 14,58        | 78,56 |
| v <sub>16</sub> | vCH(95)          | 2868                   | 2,47  | 1,01            | vCH(86)          | 2868                   | 1,8          | 3,87  |
| v <sub>17</sub> | vCH(97)          | 2819                   | 95,29 | 36,47           | vCH(93)          | 2820                   | 94,54        | 35,66 |
| v <sub>18</sub> | $\delta$ HNH(87) | 1619                   | 44,38 | 2,32            | $\delta$ HNH(82) | 1618                   | 44,18        | 2,34  |
| v <sub>19</sub> | $\delta$ HCH(80) | 1485                   | 3,68  | 3,64            | $\delta$ HCH(78) | 1485                   | 3,62         | 3,66  |
| v <sub>20</sub> | $\delta$ HCH(80) | 1474                   | 9,67  | 2,81            | $\delta$ HCH(71) | 1475                   | 10,36        | 2,87  |
| v <sub>21</sub> | $\delta$ HCH(81) | 1472                   | 4,56  | 0,54            | $\delta$ HCH(66) | 1472                   | 3,85         | 0,66  |
| v <sub>22</sub> | $\delta$ HCH(79) | 1467                   | 5,33  | 2,13            | $\delta$ HCH(88) | 1467                   | 5,2          | 2,03  |
| v <sub>23</sub> | $\delta$ HCH(84) | 1460                   | 1,07  | 6,84            | $\delta$ HCH(72) | 1460                   | 1,14         | 6,06  |
| v <sub>24</sub> | $\delta$ HCH(84) | 1455                   | 0,92  | 12,91           | $\delta$ HCH(78) | 1455                   | 0,92         | 12,79 |
| v <sub>25</sub> | $\delta$ HCH(83) | 1453                   | 0,19  | 14,34           | $\delta$ HCH(68) | 1453                   | 0,17         | 16,22 |
| v <sub>26</sub> | $\delta$ HCH(89) | 1449                   | 1,45  | 13,56           | $\delta$ HCH(83) | 1449                   | 1,55         | 12,57 |
| v <sub>27</sub> | $\delta$ HCH(56) | 1395                   | 19,17 | 0,93            | $\delta$ HCH(70) | 1396                   | 19,79        | 0,99  |
| v <sub>28</sub> | $\delta$ HCH(85) | 1383                   | 8,03  | 0,48            | $\delta$ HCH(74) | 1383                   | 8,07         | 0,45  |
| v <sub>29</sub> | $\delta$ HCC(71) | 1373                   | 0,35  | 0,3             | $\delta$ HCC(61) | 1373                   | 0,39         | 0,21  |
| v <sub>30</sub> | $\delta$ HCC(65) | 1357                   | 1,09  | 0,65            | $\delta$ HCC(70) | 1357                   | 1,1          | 0,71  |
| v <sub>31</sub> | $\delta$ HCC(77) | 1344                   | 5,68  | 1,09            | $\delta$ HCC(72) | 1345                   | 5,39         | 1,08  |
| v <sub>32</sub> | $\delta$ HCC(76) | 1314                   | 0,87  | 1,38            | $\delta$ HCC(76) | 1315                   | 1,5          | 2,06  |
| v <sub>33</sub> | $\delta$ HCC(82) | 1304                   | 1,2   | 1,07            | $\delta$ HCC(58) | 1305                   | 1,06         | 2,17  |
| v <sub>34</sub> | $\delta$ HCC(87) | 1297                   | 0,8   | 0,66            | $\delta$ HCC(66) | 1295                   | 0,32         | 18,8  |
| v <sub>35</sub> | $\delta$ HCC(60) | 1294                   | 1,18  | 30,36           | $\delta$ HCC(61) | 1291                   | 2,24         | 7,08  |
| v <sub>36</sub> | $\delta$ HCC(70) | 1271                   | 0,43  | 1,7             | $\delta$ HCC(66) | 1282                   | 0,7          | 5,41  |
| v <sub>37</sub> | $\delta$ HCC(65) | 1261                   | 2,24  | 2,2             | $\delta$ HCC(66) | 1252                   | 0,95         | 2,6   |



**Çizelge 5.13.** Benzen içindeki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                        | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------|-------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                                   | GG <sub>1</sub> Benzen |       |                 |                                      | GG <sub>2</sub> Benzen |              |       |
|                 |                                   | PED (≥ 10 %)           | v     | I <sub>IR</sub> |                                      | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>38</sub> | δHCC(59)                          | 1229                   | 0,96  | 0,99            | δHCC(39)                             | 1231                   | 0,06         | 0,71  |
| v <sub>39</sub> | δHCC(71)                          | 1201                   | 1,77  | 0,96            | δHCC(70)                             | 1206                   | 2,49         | 0,31  |
| v <sub>40</sub> | δHCC(47)                          | 1170                   | 0,8   | 2,12            | δHCC(68)                             | 1164                   | 0,69         | 2,28  |
| v <sub>41</sub> | δHNC(40) + vCC(14)                | 1123                   | 7,48  | 3,76            | δHCN(47) + vCC(11)                   | 1127                   | 7,56         | 3,66  |
| v <sub>42</sub> | vNC(11) + δHNC(47)                | 1088                   | 2,58  | 3,08            | δHCC(20)                             | 1087                   | 2,16         | 3,46  |
| v <sub>43</sub> | vCC(76)                           | 1060                   | 6,42  | 5,99            | vCC(71)                              | 1062                   | 7,2          | 5,15  |
| v <sub>44</sub> | vNC(69)                           | 1055                   | 9,48  | 12,64           | vNC(65)                              | 1052                   | 9,54         | 14,37 |
| v <sub>45</sub> | vCC(82)                           | 1035                   | 0,94  | 5,57            | vCC(73)                              | 1035                   | 1,76         | 4,93  |
| v <sub>46</sub> | δHNC(14) + vCC(15)<br>+ τHCCC(19) | 1007                   | 2,72  | 5,18            | δHCC(53) + vCC(11)                   | 1008                   | 2,5          | 2,09  |
| v <sub>47</sub> | vCC(45) + τHCCC(11)               | 994                    | 3,72  | 1,63            | vCC(56)                              | 994                    | 1,36         | 3,93  |
| v <sub>48</sub> | vCC(43)                           | 968                    | 1,54  | 9,89            | vCC(52)                              | 973                    | 4,03         | 10,08 |
| v <sub>49</sub> | vCC(42) + δHNC(24)<br>+ δCCN(11)  | 937                    | 5,7   | 0,88            | vCC(59)                              | 932                    | 3,15         | 2,02  |
| v <sub>50</sub> | vCC(15) + δHNC(51)                | 914                    | 4,77  | 2,56            | δHCC(59)                             | 918                    | 6,07         | 1,29  |
| v <sub>51</sub> | vCC(44) + δHNC(24)                | 859                    | 16,37 | 11,09           | vCC(54)                              | 855                    | 4,52         | 8,4   |
| v <sub>52</sub> | vCC(17) + δHNC(50)                | 834                    | 90    | 2,15            | τHCNH(44)                            | 839                    | 103,3        | 5,34  |
| v <sub>53</sub> | δHNC(49)                          | 805                    | 57,36 | 2,21            | τHCNH(51)                            | 803                    | 53,11        | 1,86  |
| v <sub>54</sub> | τHCCH(46)                         | 761                    | 2,13  | 0,94            | δHCC(50)                             | 761                    | 7,19         | 0,43  |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(56)                         | 736                    | 2,49  | 0,17            | τHCCH(56)                            | 736                    | 1,43         | 0,65  |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(76)                         | 715                    | 4,24  | 0,3             | τHCCH(68) + τCCCC(10)                | 716                    | 4,09         | 0,18  |
| v <sub>57</sub> | vCC(14) + δCCN(65)                | 495                    | 7,21  | 0,14            | δCCN(52)                             | 495                    | 6,86         | 0,12  |
| v <sub>58</sub> | δCCCC(72)                         | 440                    | 4,22  | 0,77            | τHCCH(25) + τHNCC(15)                | 439                    | 4,49         | 0,8   |
| v <sub>59</sub> | vCC(11) + δCCCC(66)               | 365                    | 0,01  | 10,14           | τHCCH(31)                            | 365                    | 0,04         | 10,08 |
| v <sub>60</sub> | δCCCC(51) + τHNCC(16)             | 282                    | 18,75 | 10,4            | δCCCC(42)                            | 283                    | 22,67        | 12,42 |
| v <sub>61</sub> | δCCCC(27) + τHCCC(26)             | 272                    | 0,01  | 14,87           | τHCCH(49) + τHCCC(14)                | 272                    | 0,12         | 10,89 |
| v <sub>62</sub> | τHNCC(78)                         | 239                    | 40,66 | 7,4             | τHCCH(22) + τHNCC(36)                | 244                    | 37,87        | 9,84  |
| v <sub>63</sub> | δCCCC(42) + τHCCC(38)             | 204                    | 0,84  | 1,08            | τHCCH(18) + τHNCC(11)<br>+ τHCCC(30) | 205                    | 0,55         | 1,43  |
| v <sub>64</sub> | τCCCC(80)                         | 155                    | 0,69  | 0,86            | τHCCC(62)                            | 156                    | 0,6          | 0,84  |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(65)                         | 121                    | 1,08  | 1,52            | τHCCC(67)                            | 124                    | 1,49         | 0,84  |
| v <sub>66</sub> | τCCCC(71)                         | 116                    | 2,99  | 1,89            | τHCCC(11) + τCCCC(47)                | 117                    | 1,63         | 0,69  |
| v <sub>67</sub> | δCCCC(68)                         | 89                     | 0,13  | 4,17            | τHCCC(29) + τCCCC(11)                | 89                     | 0,77         | 3,81  |
| v <sub>68</sub> | τCCCC(87)                         | 58                     | 1,09  | 15,89           | τHCCC(15) + τCCCC(54)                | 56                     | 0,71         | 17,7  |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(86)                         | 44                     | 3,31  | 20,91           | τCCCC(75)                            | 48                     | 3,33         | 38,3  |

\*  $v^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $v^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
v,gerilme titreşimi; δ, aç bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı aç bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.14.** Benzen içindeki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme         | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme         | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|--------------------|------------------------|-------|-----------------|--------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                    | GG <sub>3</sub> Benzen |       |                 |                    | GG <sub>4</sub> Benzen |              |       |
|                 |                    | PED (≥ 10 %)           | ν     | I <sub>IR</sub> |                    | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | ν     |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)            | 3420                   | 1,13  | 16,13           | vNH(100)           | 3425                   | 1,45         | 13,42 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(98)            | 3337                   | 0,95  | 30,03           | vNH(100)           | 3347                   | 0,54         | 29,46 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(96)            | 2958                   | 57,31 | 27,47           | vCH(96)            | 2959                   | 56,42        | 27,59 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(88)            | 2954                   | 90,82 | 9,8             | vCH(81)            | 2954                   | 88,7         | 9,33  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(78)            | 2941                   | 94,38 | 2,79            | vCH(85)            | 2932                   | 143,1        | 11,19 |
| v <sub>6</sub>  | vCH(88)            | 2919                   | 27,44 | 9,88            | vCH(88)            | 2927                   | 83,53        | 35,02 |
| v <sub>7</sub>  | vCH(83)            | 2918                   | 105,6 | 14,34           | vCH(85)            | 2921                   | 33,39        | 0,47  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(79)            | 2903                   | 22,15 | 39,04           | vCH(85)            | 2909                   | 1,24         | 19,56 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(85)            | 2900                   | 9,7   | 3,94            | vCH(88)            | 2896                   | 9,75         | 1,29  |
| v <sub>10</sub> | vCH(96)            | 2891                   | 51,52 | 56,31           | vCH(95)            | 2891                   | 50,74        | 55,77 |
| v <sub>11</sub> | vCH(83)            | 2888                   | 17,99 | 43,47           | vCH(87)            | 2888                   | 15,46        | 61,01 |
| v <sub>12</sub> | vCH(87)            | 2881                   | 154,8 | 22,91           | vCH(79)            | 2883                   | 103,5        | 47,93 |
| v <sub>13</sub> | vCH(77)            | 2877                   | 25,46 | 17,67           | vCH(83)            | 2881                   | 53,42        | 7,36  |
| v <sub>14</sub> | vCH(79)            | 2870                   | 4,1   | 98,65           | vCH(89)            | 2873                   | 36,2         | 19,16 |
| v <sub>15</sub> | vCH(86)            | 2869                   | 25,18 | 15,32           | vCH(95)            | 2868                   | 7,76         | 78,83 |
| v <sub>16</sub> | vCH(91)            | 2865                   | 1,49  | 13,17           | vCH(83)            | 2865                   | 1,8          | 1,61  |
| v <sub>17</sub> | vCH(95)            | 2827                   | 114,7 | 45,41           | vCH(95)            | 2816                   | 101,5        | 41,39 |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(83)          | 1617                   | 44,03 | 2,32            | δHNNH(92)          | 1619                   | 51,43        | 2,94  |
| v <sub>19</sub> | δHCH(74)           | 1479                   | 12,38 | 0,23            | δHCH(75)           | 1477                   | 10,78        | 0,17  |
| v <sub>20</sub> | δHCH(80)           | 1477                   | 2,75  | 7,56            | δHCH(81)           | 1475                   | 2,78         | 7,27  |
| v <sub>21</sub> | δHCH(73)           | 1472                   | 0,6   | 0,31            | δHCH(70)           | 1470                   | 0,61         | 0,81  |
| v <sub>22</sub> | δHCH(79)           | 1464                   | 8,79  | 6,95            | δHCH(81)           | 1464                   | 8,91         | 7,07  |
| v <sub>23</sub> | δHCH(77)           | 1462                   | 1,65  | 4,71            | δHCH(74)           | 1461                   | 1,73         | 4,2   |
| v <sub>24</sub> | δHCH(74)           | 1453                   | 0,25  | 2,43            | δHCH(80)           | 1452                   | 0,23         | 3,9   |
| v <sub>25</sub> | δHCH(85)           | 1452                   | 0,3   | 34,36           | δHCH(79)           | 1450                   | 0,03         | 29,14 |
| v <sub>26</sub> | δHCH(67)           | 1448                   | 2,93  | 0,72            | δHCH(67)           | 1444                   | 3,6          | 5,86  |
| v <sub>27</sub> | δHCC(63)           | 1386                   | 20,61 | 1,64            | δHCN(69)           | 1389                   | 20,54        | 1,93  |
| v <sub>28</sub> | δHCH(81)           | 1382                   | 2,27  | 0,53            | δHCC(78)           | 1381                   | 2,38         | 0,57  |
| v <sub>29</sub> | δHCC(61)           | 1374                   | 1,2   | 0,2             | δHCC(53) + vCC(11) | 1372                   | 1,53         | 0,37  |
| v <sub>30</sub> | δHCC(59) + vCC(10) | 1371                   | 1,29  | 0,1             | δHCC(72)           | 1368                   | 0,53         | 0,16  |
| v <sub>31</sub> | δHCC(69)           | 1344                   | 2,62  | 0,73            | δHCC(66)           | 1341                   | 1,28         | 0,97  |
| v <sub>32</sub> | δHCC(71)           | 1308                   | 4,12  | 0,97            | δHCN(77)           | 1315                   | 7,25         | 8,38  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(77)           | 1301                   | 0,31  | 4,29            | δHCC(76)           | 1304                   | 0,17         | 0,42  |
| v <sub>34</sub> | δHCC(67)           | 1299                   | 0,17  | 1,8             | δHCC(69)           | 1297                   | 0,45         | 18,74 |
| v <sub>35</sub> | δHCC(77)           | 1294                   | 0,29  | 26,12           | δHCC(69)           | 1289                   | 0,34         | 7,51  |
| v <sub>36</sub> | δHCN(68)           | 1276                   | 3,53  | 3,67            | δHCC(70)           | 1285                   | 1,59         | 2,1   |
| v <sub>37</sub> | δHCC(71)           | 1261                   | 4,05  | 0,83            | δHCC(66)           | 1248                   | 0,95         | 0,35  |

**Çizelge 5.14.** Benzen içindeki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------|-------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                                      | GG <sub>3</sub> Benzen |       |                 |                                      | GG <sub>4</sub> Benzen |              |       |
|                 |                                      | PED (≥ 10 %)           | ν     | I <sub>IR</sub> |                                      | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | ν     |
| v <sub>38</sub> | δHCC(71)                             | 1230                   | 0,36  | 0,27            | δHCC(63)                             | 1233                   | 1,51         | 0,15  |
| v <sub>39</sub> | δHCC(65)                             | 1209                   | 1,3   | 1,19            | δHCC(34)                             | 1194                   | 0,76         | 0,7   |
| v <sub>40</sub> | δHCH(63)                             | 1181                   | 0,19  | 2,07            | δHCC(60)                             | 1155                   | 0,9          | 3,65  |
| v <sub>41</sub> | vCC(17) + δHCH(16)                   | 1114                   | 3,72  | 7,11            | τHCCH(51)                            | 1137                   | 7,28         | 3,16  |
| v <sub>42</sub> | vNC(59)                              | 1079                   | 12,48 | 5,04            | δHCC(58) + vCC(12)                   | 1092                   | 1,1          | 4,26  |
| v <sub>43</sub> | vNC(11) + δHCC(43)                   | 1054                   | 0,97  | 6,65            | vNC(70)                              | 1077                   | 16,84        | 4,92  |
| v <sub>44</sub> | vCC(69)                              | 1041                   | 0,51  | 10,2            | vCC(80)                              | 1043                   | 0,22         | 16,94 |
| v <sub>45</sub> | vCC(28)                              | 1031                   | 5,67  | 3,06            | vCC(83)                              | 1030                   | 0,23         | 1,77  |
| v <sub>46</sub> | vCC(64)                              | 1027                   | 3,4   | 1,97            | vCC(39)                              | 1011                   | 3,74         | 2,46  |
| v <sub>47</sub> | vCC(58)                              | 989                    | 1,22  | 3,41            | vCC(45)                              | 992                    | 3,72         | 3,84  |
| v <sub>48</sub> | τHCCH(45)                            | 972                    | 0,44  | 0,65            | vCC(67)                              | 984                    | 0,7          | 1,51  |
| v <sub>49</sub> | vCC(23) + τHCNH(40)                  | 927                    | 8,8   | 2,8             | τHCNH(34)                            | 925                    | 5,92         | 1,28  |
| v <sub>50</sub> | vCC(41)                              | 893                    | 15,81 | 15,54           | vCC(50)                              | 884                    | 2,84         | 15,88 |
| v <sub>51</sub> | vCC(25) + τHCNH(31)                  | 869                    | 24,39 | 2,44            | vCC(36) + τHCNH(12)                  | 857                    | 10,13        | 3,27  |
| v <sub>52</sub> | vCC(34)                              | 853                    | 5,24  | 3,14            | τHCNH(50)                            | 843                    | 39,93        | 2,22  |
| v <sub>53</sub> | τHCNH(56)                            | 809                    | 102,3 | 2,18            | vCC(18) + δHNC(54)                   | 814                    | 108,1        | 3,34  |
| v <sub>54</sub> | τHCCH(56)                            | 770                    | 18,15 | 1,15            | τHCCC(45)                            | 771                    | 0,91         | 0,4   |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(61)                            | 728                    | 3,74  | 0,35            | τHCCH(49)                            | 725                    | 0,77         | 0,34  |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(57) + τCCCC(10)                | 716                    | 3,69  | 0,06            | τHCCH(59)                            | 714                    | 4,06         | 0,08  |
| v <sub>57</sub> | δCCN(57)                             | 506                    | 7,15  | 0,8             | δCCN(62)                             | 502                    | 3,87         | 0,64  |
| v <sub>58</sub> | δHCH(27) + τHCNH(26)                 | 428                    | 2,11  | 0,29            | δCCC(75)                             | 425                    | 1,47         | 0,6   |
| v <sub>59</sub> | vCC(10) + δCCN(53)                   | 378                    | 3,26  | 11,91           | δCCC(59)                             | 385                    | 7,05         | 10,57 |
| v <sub>60</sub> | vCC(11) + δCCC(52)                   | 270                    | 0,74  | 29,13           | τHCNH(27) + τHNCC(23)                | 280                    | 20,53        | 23,22 |
| v <sub>61</sub> | τHCNH(29) + τHNCC(18)<br>+ τCCCC(15) | 260                    | 20,78 | 7,27            | τHNCC(56)                            | 258                    | 15,48        | 9,01  |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(85)                            | 240                    | 0,07  | 0,21            | τHCCC(84)                            | 243                    | 0,07         | 0,14  |
| v <sub>63</sub> | τHCNH(11) + τHNCC(41)<br>+ τCCCC(10) | 206                    | 31,5  | 0,53            | τHCNH(10) + τHCCH(19)<br>+ τHNCC(42) | 216                    | 35,47        | 3,62  |
| v <sub>64</sub> | τHCNH(11) + τCCCC(55)                | 160                    | 3,34  | 0,81            | τHCNH(11) + τHCCH(42)<br>+ τHNCC(15) | 160                    | 1,48         | 1,08  |
| v <sub>65</sub> | τHCCC(67)                            | 129                    | 0,11  | 1,75            | τHCCC(62)                            | 125                    | 0,97         | 2,87  |
| v <sub>66</sub> | τHCNH(12) + τHNCC(10)<br>+ τCCCC(43) | 123                    | 3,83  | 2,12            | τCCCC(62)                            | 122                    | 2,03         | 1,5   |
| v <sub>67</sub> | δCCC(69)                             | 89                     | 1,14  | 1,5             | δCCC(59)                             | 86                     | 0,48         | 2,84  |
| v <sub>68</sub> | τCCCC(66)                            | 58                     | 0,85  | 7,41            | τHCCH(11) + τHCCC(65)                | 55                     | 0,97         | 23,34 |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(70)                            | 55                     | 0,21  | 24,89           | τCCCC(67)                            | 49                     | 0,38         | 11,47 |

\*  $\nu^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $\nu^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
v,gerilme titreşimi; δ, açı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.15.** Benzen içindeki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşimfrekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|---------------------|------------------------|-------|-----------------|---------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                     | GG <sub>5</sub> Benzen |       |                 |                     | GG <sub>6</sub> Benzen |              |       |
|                 |                     | PED (≥ 10 %)           | v     | I <sub>IR</sub> |                     | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)            | 3425                   | 1,45  | 13,42           | vNH(99)             | 3420                   | 1,13         | 16,12 |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)            | 3347                   | 0,54  | 29,46           | vNH(98)             | 3337                   | 0,93         | 30,03 |
| v <sub>3</sub>  | vCH(92)             | 2959                   | 56,42 | 27,59           | vCH(96)             | 2958                   | 57,31        | 27,47 |
| v <sub>4</sub>  | vCH(90)             | 2954                   | 88,7  | 9,33            | vCH(81)             | 2954                   | 90,77        | 9,8   |
| v <sub>5</sub>  | vCH(78)             | 2932                   | 143,1 | 11,19           | vCH(80)             | 2941                   | 94,42        | 2,81  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(87)             | 2927                   | 83,52 | 35,03           | vCH(85)             | 2919                   | 27,48        | 9,88  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(85)             | 2921                   | 33,41 | 0,47            | vCH(83)             | 2918                   | 105,6        | 14,33 |
| v <sub>8</sub>  | vCH(85)             | 2909                   | 1,24  | 19,56           | vCH(81)             | 2903                   | 22,12        | 39,03 |
| v <sub>9</sub>  | vCH(82)             | 2896                   | 9,75  | 1,29            | vCH(86)             | 2900                   | 9,71         | 3,94  |
| v <sub>10</sub> | vCH(84)             | 2891                   | 50,74 | 55,77           | vCH(96)             | 2891                   | 51,52        | 56,31 |
| v <sub>11</sub> | vCH(79)             | 2888                   | 15,47 | 61,01           | vCH(88)             | 2888                   | 17,8         | 43,47 |
| v <sub>12</sub> | vCH(80)             | 2883                   | 103,4 | 47,93           | vCH(93)             | 2881                   | 154,6        | 22,82 |
| v <sub>13</sub> | vCH(75)             | 2881                   | 53,45 | 7,37            | vCH(87)             | 2877                   | 25,83        | 17,69 |
| v <sub>14</sub> | vCH(85)             | 2873                   | 36,2  | 19,17           | vCH(81)             | 2870                   | 4,08         | 98,26 |
| v <sub>15</sub> | vCH(94)             | 2868                   | 7,77  | 78,83           | vCH(84)             | 2869                   | 25,37        | 15,73 |
| v <sub>16</sub> | vCH(78)             | 2865                   | 1,8   | 1,61            | vCH(92)             | 2865                   | 1,47         | 13,14 |
| v <sub>17</sub> | vCH(90)             | 2816                   | 101,5 | 41,39           | vCH(95)             | 2827                   | 115,4        | 45,5  |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(82)           | 1619                   | 51,43 | 2,94            | δHNNH(88)           | 1617                   | 44,03        | 2,32  |
| v <sub>19</sub> | δHCH(77)            | 1477                   | 10,78 | 0,17            | δHCH(80)            | 1479                   | 12,38        | 0,23  |
| v <sub>20</sub> | δHCH(75)            | 1475                   | 2,78  | 7,27            | δHCH(75)            | 1477                   | 2,75         | 7,56  |
| v <sub>21</sub> | δHCH(74)            | 1470                   | 0,61  | 0,81            | δHCH(70)            | 1472                   | 0,6          | 0,31  |
| v <sub>22</sub> | δHCH(89)            | 1464                   | 8,91  | 7,07            | δHCH(75)            | 1464                   | 8,79         | 6,95  |
| v <sub>23</sub> | δHCH(73)            | 1461                   | 1,73  | 4,2             | δHCH(83)            | 1462                   | 1,65         | 4,71  |
| v <sub>24</sub> | δHCH(55) + δHCC(15) | 1452                   | 0,23  | 3,9             | δHCH(79)            | 1453                   | 0,25         | 2,43  |
| v <sub>25</sub> | δHCH(73)            | 1450                   | 0,03  | 29,14           | δHCH(78)            | 1452                   | 0,3          | 34,36 |
| v <sub>26</sub> | δHCH(65)            | 1444                   | 3,6   | 5,86            | δCCC(29) + δHCH(43) | 1448                   | 2,93         | 0,72  |
| v <sub>27</sub> | δHCH(68)            | 1389                   | 20,54 | 1,93            | δHCC(67)            | 1386                   | 20,6         | 1,64  |
| v <sub>28</sub> | δHCH(81)            | 1381                   | 2,38  | 0,57            | δHCC(77)            | 1382                   | 2,27         | 0,53  |
| v <sub>29</sub> | δHCC(58)            | 1372                   | 1,53  | 0,37            | δHCC(66)            | 1374                   | 1,2          | 0,2   |
| v <sub>30</sub> | δHCC(51)            | 1368                   | 0,53  | 0,16            | δHCC(67)            | 1371                   | 1,28         | 0,1   |
| v <sub>31</sub> | δHCC(64)            | 1341                   | 1,28  | 0,97            | δHCC(62)            | 1344                   | 2,62         | 0,73  |
| v <sub>32</sub> | δHCN(72)            | 1315                   | 7,25  | 8,38            | δHCC(73)            | 1308                   | 4,12         | 0,97  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(76)            | 1304                   | 0,17  | 0,42            | δHCC(66)            | 1301                   | 0,31         | 4,29  |
| v <sub>34</sub> | δHCC(70)            | 1297                   | 0,46  | 18,74           | δHCC(71)            | 1299                   | 0,17         | 1,79  |
| v <sub>35</sub> | δHCC(68)            | 1289                   | 0,34  | 7,51            | δHCC(77)            | 1294                   | 0,29         | 26,12 |
| v <sub>36</sub> | δHCC(62)            | 1285                   | 1,59  | 2,1             | δHCN(71)            | 1276                   | 3,53         | 3,67  |
| v <sub>37</sub> | δHCC(64)            | 1248                   | 0,95  | 0,35            | δHCC(66)            | 1261                   | 4,05         | 0,83  |

**Çizelge 5.15.** Benzen içindeki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşimfrekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)     |       |                 | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------|-------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                                      | GG <sub>5</sub> Benzen |       |                 |                                      | GG <sub>6</sub> Benzen |              |       |
|                 |                                      | PED (≥ 10 %)           | v     | I <sub>IR</sub> |                                      | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>38</sub> | δHCC(80)                             | 1233                   | 1,51  | 0,15            | δHCC(67)                             | 1230                   | 0,36         | 0,27  |
| v <sub>39</sub> | δHCC(36) + δCCN(12)<br>+ vCC(12)     | 1194                   | 0,76  | 0,7             | δHCC(64)                             | 1209                   | 1,3          | 1,19  |
| v <sub>40</sub> | δHNC(62)                             | 1155                   | 0,9   | 3,65            | δHCC(70)                             | 1181                   | 0,19         | 2,07  |
| v <sub>41</sub> | δHCC(63)                             | 1137                   | 7,28  | 3,16            | δHCC(40) + vNC(11)                   | 1114                   | 3,73         | 7,11  |
| v <sub>42</sub> | δHCH(21) + vCC(10)                   | 1092                   | 1,1   | 4,26            | vNC(65)                              | 1079                   | 12,48        | 5,04  |
| v <sub>43</sub> | vCC(10) + vNC(53)                    | 1077                   | 16,84 | 4,92            | vCC(27)                              | 1054                   | 0,97         | 6,65  |
| v <sub>44</sub> | vCC(76)                              | 1043                   | 0,22  | 16,94           | vCC(60)                              | 1041                   | 0,51         | 10,2  |
| v <sub>45</sub> | vCC(76)                              | 1030                   | 0,23  | 1,77            | δCCC(10) + vCC(27)                   | 1031                   | 5,68         | 3,06  |
| v <sub>46</sub> | δHNC(42) + vCC(21)                   | 1011                   | 3,74  | 2,46            | vCC(55)                              | 1027                   | 3,4          | 1,97  |
| v <sub>47</sub> | δHNC(14) + vCC(33)                   | 992                    | 3,72  | 3,84            | vCC(66)                              | 989                    | 1,22         | 3,41  |
| v <sub>48</sub> | vCC(66)                              | 984                    | 0,7   | 1,51            | vCC(17) + τHCCH(26)                  | 972                    | 0,44         | 0,65  |
| v <sub>49</sub> | δCCN(38)                             | 925                    | 5,92  | 1,28            | δCCC(10) + vNC(15)<br>+ vCC(15)      | 927                    | 8,83         | 2,8   |
| v <sub>50</sub> | vCC(46)                              | 884                    | 2,83  | 15,87           | vCC(31) + δHCC(35)                   | 893                    | 15,81        | 15,54 |
| v <sub>51</sub> | vCC(44)                              | 857                    | 10,12 | 3,27            | vCC(23) + τHNCH(27)                  | 869                    | 24,42        | 2,44  |
| v <sub>52</sub> | vCC(52)                              | 843                    | 39,93 | 2,22            | δHCC(15) + vCC(11)<br>+ vNC(35)      | 853                    | 5,25         | 3,14  |
| v <sub>53</sub> | vCC(14) + τHCNH(42)                  | 814                    | 108,1 | 3,34            | δHNC(62)                             | 809                    | 102,3        | 2,18  |
| v <sub>54</sub> | τHCCN(41)                            | 771                    | 0,91  | 0,4             | δHCC(59)                             | 770                    | 18,15        | 1,15  |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(42)                            | 725                    | 0,77  | 0,34            | τHCCH(51)                            | 728                    | 3,74         | 0,35  |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(46) + τCCCC(20)                | 714                    | 4,06  | 0,08            | τHCCH(47) + τCCCC(21)                | 716                    | 3,69         | 0,06  |
| v <sub>57</sub> | δCCN(58)                             | 502                    | 3,87  | 0,64            | τHCCC(20) + τHNCC(14)                | 506                    | 7,14         | 0,8   |
| v <sub>58</sub> | δCCC(60)                             | 425                    | 1,47  | 0,6             | δCCC(61)                             | 428                    | 2,11         | 0,29  |
| v <sub>59</sub> | τHCNH(47)                            | 385                    | 7,05  | 10,57           | δCCN(54)                             | 378                    | 3,25         | 11,91 |
| v <sub>60</sub> | τHCNH(25) + τHCCH(19)                | 280                    | 20,53 | 23,22           | vCC(14) + δHCC(24)<br>+ δCCN(10)     | 270                    | 0,74         | 29,13 |
| v <sub>61</sub> | δCCC(44)                             | 258                    | 15,48 | 9,01            | τHCCC(10) + τHCCH(34)<br>+ τHNCC(12) | 260                    | 20,79        | 7,33  |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(82)                            | 243                    | 0,07  | 0,14            | τHCCH(82)                            | 240                    | 0,07         | 0,21  |
| v <sub>63</sub> | τHCNH(11) + τHNCC(36)<br>+ τHCCC(12) | 216                    | 35,47 | 3,62            | δHCC(10) + τHCCH(24)<br>+ τHNCC(37)  | 206                    | 31,5         | 0,53  |
| v <sub>64</sub> | τHNCC(17) + τHCCC(49)                | 160                    | 1,48  | 1,08            | τCCCC(66)                            | 160                    | 3,35         | 0,81  |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(47)                            | 125                    | 0,97  | 2,87            | τCCCC(58)                            | 129                    | 0,11         | 1,75  |
| v <sub>66</sub> | τHCCC(55)                            | 122                    | 2,03  | 1,5             | τHCCC(41) + τHCCH(11)                | 123                    | 3,83         | 2,12  |
| v <sub>67</sub> | δCCC(54)                             | 86                     | 0,48  | 2,84            | τHCCH(25) + τCCCC(19)                | 89                     | 1,14         | 1,5   |
| v <sub>68</sub> | τCCCC(66)                            | 55                     | 0,97  | 23,34           | τHCCH(37) + τCCCC(40)                | 58                     | 0,85         | 7,41  |
| v <sub>69</sub> | τHCCH(10) + τCCCC(61)                | 49                     | 0,38  | 11,47           | τHCCC(12) + τCCCC(55)                | 55                     | 0,21         | 25,81 |

\*  $v^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $v^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
v,gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.16.** Benzen içindeki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme       | B3LYP/6-31++G(d,p) |        |                 | İşaretleme                 | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |        |
|-----------------|------------------|--------------------|--------|-----------------|----------------------------|------------------------|--------------|--------|
|                 |                  | GT Benzen          |        |                 |                            | GT <sub>1</sub> Benzen |              |        |
|                 |                  | PED (≥ 10 %)       | $\nu$  | I <sub>IR</sub> |                            | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | $\nu$  |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)         | 3414               | 0,71   | 10,44           | vNH(99)                    | 3422                   | 0,86         | 8,72   |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)         | 3333               | 1,54   | 23,41           | vNH(99)                    | 3339                   | 1,25         | 21,15  |
| v <sub>3</sub>  | vCH(95)          | 2964               | 65,15  | 12,58           | vCH(96)                    | 2959                   | 55,99        | 27,6   |
| v <sub>4</sub>  | vCH(95)          | 2955               | 62,48  | 20,01           | vCH(91)                    | 2954                   | 87,01        | 9,44   |
| v <sub>5</sub>  | vCH(83)          | 2936               | 158,59 | 7,4             | vCH(94)                    | 2934                   | 74,47        | 21,63  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(89)          | 2926               | 82,71  | 3,5             | vCH(93)                    | 2925                   | 186,05       | 6,63   |
| v <sub>7</sub>  | vCH(81)          | 2913               | 37,35  | 31,81           | vCH(93)                    | 2915                   | 11,71        | 4,59   |
| v <sub>8</sub>  | vCH(89)          | 2907               | 8,15   | 18,31           | vCH(95)                    | 2904                   | 22,57        | 24,41  |
| v <sub>9</sub>  | vCH(80)          | 2899               | 14,77  | 26,42           | vCH(94)                    | 2895                   | 16,32        | 26,31  |
| v <sub>10</sub> | vCH(80)          | 2894               | 45,36  | 31,42           | vCH(95)                    | 2892                   | 51,41        | 52,81  |
| v <sub>11</sub> | vCH(87)          | 2893               | 83,01  | 37,58           | vCH(94)                    | 2889                   | 9,52         | 10,75  |
| v <sub>12</sub> | vCH(82)          | 2890               | 0,77   | 56,23           | vCH(96)                    | 2887                   | 2,08         | 87,58  |
| v <sub>13</sub> | vCH(89)          | 2880               | 39,64  | 52,5            | vCH(94)                    | 2882                   | 152,62       | 24,53  |
| v <sub>14</sub> | vCH(88)          | 2878               | 116,71 | 1,4             | vCH(93)                    | 2875                   | 64,86        | 2,95   |
| v <sub>15</sub> | vCH(85)          | 2870               | 2,55   | 57,43           | vCH(93)                    | 2869                   | 0,22         | 103,93 |
| v <sub>16</sub> | vCH(83)          | 2870               | 4,65   | 30,79           | vCH(91)                    | 2868                   | 4,83         | 5,61   |
| v <sub>17</sub> | vCH(89)          | 2867               | 10,41  | 13,49           | vCH(92)                    | 2865                   | 5,79         | 4,99   |
| v <sub>18</sub> | $\delta$ HNH(91) | 1622               | 35,75  | 2,8             | $\delta$ HNH(88)           | 1621                   | 30,48        | 2,39   |
| v <sub>19</sub> | $\delta$ HCH(72) | 1477               | 10,24  | 0,09            | $\delta$ HCH(91)           | 1478                   | 10,71        | 0,11   |
| v <sub>20</sub> | $\delta$ HCH(69) | 1473               | 5,58   | 2,89            | $\delta$ HCH(82)           | 1470                   | 0,35         | 0,86   |
| v <sub>21</sub> | $\delta$ HCH(77) | 1467               | 3,84   | 1,92            | $\delta$ HCH(85)           | 1464                   | 8,92         | 7,03   |
| v <sub>22</sub> | $\delta$ HCH(68) | 1465               | 2,92   | 1,22            | $\delta$ HCH(84)           | 1461                   | 2,02         | 3,6    |
| v <sub>23</sub> | $\delta$ HCH(71) | 1455               | 0,72   | 7,31            | $\delta$ HCH(91)           | 1455                   | 2,17         | 5,3    |
| v <sub>24</sub> | $\delta$ HCH(71) | 1454               | 0,56   | 5,3             | $\delta$ HCH(93)           | 1453                   | 0,21         | 5,75   |
| v <sub>25</sub> | $\delta$ HCH(81) | 1450               | 0,51   | 37,24           | $\delta$ HCH(92)           | 1451                   | 0,02         | 27,47  |
| v <sub>26</sub> | $\delta$ HCH(76) | 1448               | 1,05   | 1,5             | $\delta$ HCH(84)           | 1445                   | 3,14         | 5,65   |
| v <sub>27</sub> | $\delta$ HCC(66) | 1383               | 7,03   | 0,43            | $\delta$ HCH(77)           | 1382                   | 2,24         | 0,56   |
| v <sub>28</sub> | $\delta$ HCC(58) | 1372               | 0,46   | 0,26            | $\delta$ HCC(65) + vCC(10) | 1373                   | 3,93         | 0,16   |
| v <sub>29</sub> | $\delta$ HCC(63) | 1369               | 9,89   | 0,5             | $\delta$ HCC(69)           | 1370                   | 1,02         | 0,65   |
| v <sub>30</sub> | $\delta$ HCC(81) | 1354               | 0,24   | 4,73            | $\delta$ HCC(67)           | 1356                   | 0,61         | 7,7    |
| v <sub>31</sub> | $\delta$ HCC(60) | 1349               | 4,99   | 1,27            | $\delta$ HCC(59)           | 1354                   | 20,24        | 2,46   |
| v <sub>32</sub> | $\delta$ HCC(69) | 1345               | 7,67   | 0,64            | $\delta$ HCC(64)           | 1337                   | 0,44         | 0,77   |
| v <sub>33</sub> | $\delta$ HCC(66) | 1303               | 0,33   | 2,91            | $\delta$ HCC(85)           | 1305                   | 0,71         | 0,26   |
| v <sub>34</sub> | $\delta$ HCC(73) | 1300               | 0,08   | 3,77            | $\delta$ HCC(76)           | 1298                   | 0,31         | 13,53  |
| v <sub>35</sub> | $\delta$ HCC(63) | 1297               | 0,4    | 17,58           | $\delta$ HCC(80)           | 1292                   | 0,07         | 8,91   |
| v <sub>36</sub> | $\delta$ HCC(65) | 1279               | 1,62   | 5,31            | $\delta$ HCC(65)           | 1286                   | 0,77         | 7,2    |
| v <sub>37</sub> | $\delta$ HCC(55) | 1265               | 0,86   | 2,91            | $\delta$ HCC(70)           | 1254                   | 3,29         | 0,38   |

**Çizelge 5.16.** Benzen içindeki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                          | B3LYP/6-31++G(d,p) |       |                 | İşaretleme                        | B3LYP/6-31++G(d,p)     |              |       |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------|-------|-----------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|-------|
|                 |                                     | GT Benzen          |       |                 |                                   | GT <sub>1</sub> Benzen |              |       |
|                 |                                     | PED (≥ 10 %)       | v     | I <sub>IR</sub> |                                   | I <sub>R</sub>         | PED (≥ 10 %) | v     |
| v <sub>38</sub> | δHCC(66)                            | 1224               | 0,56  | 0,61            | δHCC(66)                          | 1233                   | 1,23         | 0,17  |
| v <sub>39</sub> | δHCC(63)                            | 1219               | 0,83  | 0,23            | δHCC(65)                          | 1199                   | 1,32         | 1,29  |
| v <sub>40</sub> | δHCC(63)                            | 1167               | 0,67  | 2,02            | δHCC(55)                          | 1173                   | 0,97         | 3,26  |
| v <sub>41</sub> | δHCC(43) + vCC(10)                  | 1111               | 4,11  | 6,55            | δHCC(45)                          | 1119                   | 5,34         | 4,19  |
| v <sub>42</sub> | vNC(62)                             | 1065               | 7,27  | 6,26            | δHCC(57) + vCC(21)                | 1083                   | 4,23         | 3,29  |
| v <sub>43</sub> | vCC(67)                             | 1056               | 7,12  | 8,39            | vCC(72)                           | 1056                   | 17,75        | 5,23  |
| v <sub>44</sub> | δHNC(52) + vCC(14)                  | 1037               | 2,48  | 4,48            | vCC(81)                           | 1042                   | 1,12         | 15,08 |
| v <sub>45</sub> | vCC(66)                             | 1032               | 4,64  | 8,34            | vNC(82)                           | 1027                   | 2,35         | 1,91  |
| v <sub>46</sub> | vCC(44)                             | 1025               | 23,86 | 4,99            | vCC(27)                           | 1010                   | 1,52         | 2,46  |
| v <sub>47</sub> | vCC(74)                             | 987                | 1,73  | 1,01            | vCC(48)                           | 989                    | 1,5          | 3,35  |
| v <sub>48</sub> | δHCC(47)                            | 981                | 2,87  | 1,13            | vCC(40)                           | 977                    | 8,19         | 2,35  |
| v <sub>49</sub> | vCC(49)                             | 945                | 13,92 | 4,06            | vCC(15) + τHCCH(32)               | 922                    | 25,53        | 7,45  |
| v <sub>50</sub> | τHCCC(55)                           | 898                | 0,36  | 0,29            | vCC(38)                           | 880                    | 3,39         | 10,55 |
| v <sub>51</sub> | vCC(60)                             | 855                | 8,36  | 10,93           | vCC(10) + δHNC(45)                | 853                    | 29,91        | 3,43  |
| v <sub>52</sub> | δHNH(58)                            | 832                | 207   | 2,44            | vCC(14) + δHNC(47)                | 840                    | 108,29       | 1,81  |
| v <sub>53</sub> | vCC(10) + τHCCH(52)                 | 799                | 1,59  | 1,32            | vCC(15) + δHNC(14)<br>+ τHNCC(19) | 801                    | 68,38        | 1,35  |
| v <sub>54</sub> | τHCCH(45)                           | 756                | 4,24  | 0,7             | τHCNH(61)                         | 766                    | 24,26        | 0,32  |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(50)                           | 728                | 1,17  | 0,32            | τHCCH(58)                         | 724                    | 3,57         | 0,24  |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(60)                           | 714                | 4,71  | 0,2             | τHCCH(67)                         | 714                    | 6,76         | 0,05  |
| v <sub>57</sub> | vCC(10) + τHCCH(29)                 | 492                | 0,42  | 0,22            | δCCN(66)                          | 501                    | 9,26         | 0,38  |
| v <sub>58</sub> | δCCC(70)                            | 436                | 5,43  | 0,75            | δCCC(75)                          | 424                    | 2,48         | 0,87  |
| v <sub>59</sub> | δHCC(17) + vCC(10)                  | 362                | 0,2   | 13,06           | vCC(11) + δCCN(61)                | 379                    | 3,97         | 7,79  |
| v <sub>60</sub> | τHNCC(50)                           | 273                | 44,7  | 3,98            | τHNCC(27) + τHCNH(34)             | 284                    | 35,85        | 12,82 |
| v <sub>61</sub> | vCC(14) + δCCC(48)                  | 271                | 2,88  | 23,17           | vCC(11) + δCCC(49)<br>+ τHNCC(12) | 265                    | 3,45         | 26,8  |
| v <sub>62</sub> | τHNCC(38) + τHCCH(15)               | 271                | 17,15 | 15,67           | τHCCC(84)                         | 243                    | 0,06         | 0,14  |
| v <sub>63</sub> | τHNCC(32) + τHCCH(33)               | 204                | 1,31  | 1,71            | δCCC(16) + τHNCC(48)              | 213                    | 21,86        | 2,52  |
| v <sub>64</sub> | τHCCH(10) + τHCCC(57)               | 157                | 0,05  | 0,97            | τHCNH(10) + τCCCC(59)             | 159                    | 1,88         | 1,22  |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(53)                           | 122                | 2,03  | 0,65            | τHCCC(65)                         | 122                    | 1,45         | 2,16  |
| v <sub>66</sub> | τHCCC(39) + δHCC(22)                | 119                | 0,52  | 0,89            | τCCCC(75)                         | 121                    | 0,8          | 0,65  |
| v <sub>67</sub> | τHCCH(14) + δHCC(30)<br>+ τCCCC(13) | 87                 | 0,86  | 3,15            | δCCC(70)                          | 86                     | 0,75         | 3,23  |
| v <sub>68</sub> | δHCC(12) + τCCCC(51)                | 57                 | 0,06  | 17,12           | τCCCC(59)                         | 53                     | 0,15         | 20,49 |
| v <sub>69</sub> | τHCCH(34) + τCCCC(36)               | 46                 | 2,55  | 27,55           | τCCCC(73)                         | 44                     | 0,5          | 17,02 |

\* v<sup>α</sup> = Ham Frekanslar, v<sup>β</sup> : 1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
v, gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.17.** Metanol içindeki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)      |        |                 | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)      |              |        |
|-----------------|------------|-------------------------|--------|-----------------|------------|-------------------------|--------------|--------|
|                 |            | GG <sub>1</sub> Metanol |        |                 |            | GG <sub>2</sub> Metanol |              |        |
|                 |            | PED (≥ 10 %)            | v      | I <sub>IR</sub> |            | I <sub>R</sub>          | PED (≥ 10 %) | v      |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)    | 3410                    | 1,76   | 22,02           | vNH(99)    | 3409                    | 1,88         | 22,3   |
| v <sub>2</sub>  | vNH(99)    | 3332                    | 0,53   | 42,11           | vNH(99)    | 3331                    | 0,47         | 42,5   |
| v <sub>3</sub>  | vCH(93)    | 2962                    | 82,83  | 19,3            | vCH(86)    | 2962                    | 82,76        | 19,29  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(95)    | 2952                    | 81,55  | 27,89           | vCH(83)    | 2952                    | 81,46        | 28,03  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(92)    | 2929                    | 311,93 | 7,62            | vCH(79)    | 2929                    | 323,21       | 4,29   |
| v <sub>6</sub>  | vCH(87)    | 2922                    | 34,68  | 8,18            | vCH(80)    | 2922                    | 22,83        | 10,83  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(84)    | 2912                    | 70,81  | 36,9            | vCH(79)    | 2912                    | 31,6         | 39,17  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(89)    | 2909                    | 9,03   | 49,05           | vCH(81)    | 2909                    | 67,75        | 48,72  |
| v <sub>9</sub>  | vCH(87)    | 2901                    | 19,97  | 23,47           | vCH(76)    | 2901                    | 16,32        | 31,11  |
| v <sub>10</sub> | vCH(90)    | 2895                    | 29,36  | 104,42          | vCH(82)    | 2894                    | 3,66         | 83,94  |
| v <sub>11</sub> | vCH(90)    | 2892                    | 48,52  | 71,36           | vCH(85)    | 2892                    | 53,39        | 85,21  |
| v <sub>12</sub> | vCH(88)    | 2878                    | 45,18  | 96,01           | vCH(78)    | 2878                    | 46,06        | 95,64  |
| v <sub>13</sub> | vCH(90)    | 2877                    | 228,22 | 16,1            | vCH(84)    | 2877                    | 228,99       | 1,77   |
| v <sub>14</sub> | vCH(91)    | 2873                    | 3,87   | 47,06           | vCH(80)    | 2872                    | 7,01         | 54,69  |
| v <sub>15</sub> | vCH(96)    | 2870                    | 11,2   | 120,01          | vCH(78)    | 2870                    | 13,44        | 122,21 |
| v <sub>16</sub> | vCH(91)    | 2868                    | 8,24   | 10,8            | vCH(88)    | 2868                    | 7,71         | 12,26  |
| v <sub>17</sub> | vCH(96)    | 2831                    | 119,65 | 62,21           | vCH(83)    | 2831                    | 119,17       | 61,26  |
| v <sub>18</sub> | δHNH(91)   | 1610                    | 52,62  | 3,16            | δHNH(92)   | 1610                    | 52,63        | 3,16   |
| v <sub>19</sub> | δHCH(90)   | 1481                    | 5,16   | 4,56            | δHCH(73)   | 1481                    | 5,13         | 4,72   |
| v <sub>20</sub> | δHCH(89)   | 1470                    | 10,2   | 1,77            | δHCH(71)   | 1470                    | 10,81        | 1,67   |
| v <sub>21</sub> | δHCH(86)   | 1467                    | 8,63   | 1,47            | δHCH(72)   | 1468                    | 8,29         | 1,75   |
| v <sub>22</sub> | δHCH(82)   | 1460                    | 5,95   | 2,62            | δHCH(74)   | 1460                    | 5,51         | 2,29   |
| v <sub>23</sub> | δHCH(86)   | 1456                    | 2,26   | 8,37            | δHCH(81)   | 1456                    | 2,51         | 7,77   |
| v <sub>24</sub> | δHCH(89)   | 1448                    | 0,99   | 14,23           | δHCH(66)   | 1448                    | 0,88         | 13,73  |
| v <sub>25</sub> | δHCH(95)   | 1446                    | 0,54   | 7,25            | δHCH(71)   | 1446                    | 0,64         | 8,1    |
| v <sub>26</sub> | δHCH(93)   | 1442                    | 0,71   | 40,69           | δHCH(66)   | 1442                    | 0,74         | 40,94  |
| v <sub>27</sub> | δHNC(49)   | 1393                    | 20,07  | 1,39            | δHCN(66)   | 1394                    | 20,5         | 1,52   |
| v <sub>28</sub> | δHCH(76)   | 1378                    | 7,54   | 0,53            | δHCH(63)   | 1378                    | 7,65         | 0,52   |
| v <sub>29</sub> | δHCC(67)   | 1371                    | 0,16   | 0,5             | δHCC(59)   | 1371                    | 0,27         | 0,38   |
| v <sub>30</sub> | δHCC(69)   | 1354                    | 1,04   | 0,91            | δHCC(66)   | 1354                    | 1,02         | 0,94   |
| v <sub>31</sub> | δHCC(80)   | 1342                    | 5,7    | 2,03            | δHCC(72)   | 1343                    | 5,41         | 2,07   |
| v <sub>32</sub> | δHCC(77)   | 1313                    | 1,13   | 2,14            | δHCC(73)   | 1314                    | 1,79         | 3,54   |
| v <sub>33</sub> | δHCC(80)   | 1302                    | 0,77   | 1,62            | δHCC(64)   | 1303                    | 0,67         | 4,25   |
| v <sub>34</sub> | δHCC(81)   | 1295                    | 0,81   | 1,19            | δHCC(72)   | 1294                    | 0,28         | 34,17  |
| v <sub>35</sub> | δHCN(84)   | 1293                    | 1,03   | 47,98           | δHCC(69)   | 1290                    | 1,92         | 6      |
| v <sub>36</sub> | δHCC(65)   | 1269                    | 0,31   | 2,76            | δHCC(66)   | 1280                    | 0,59         | 8,74   |
| v <sub>37</sub> | δHCC(65)   | 1260                    | 2,27   | 3,74            | δHCC(61)   | 1251                    | 1,14         | 3,89   |



**Çizelge 5.17.** Metanol içindeki GG<sub>1</sub> ve GG<sub>2</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme           | B3LYP/6-31++G(d,p)      |       |                 | İşaretleme                          | B3LYP/6-31++G(d,p)      |              |       |
|-----------------|----------------------|-------------------------|-------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------|-------|
|                 |                      | GG <sub>1</sub> Metanol |       |                 |                                     | GG <sub>2</sub> Metanol |              |       |
|                 |                      | PED (≥ 10 %)            | $\nu$ | I <sub>IR</sub> |                                     | I <sub>R</sub>          | PED (≥ 10 %) | $\nu$ |
| v <sub>38</sub> | δHCC(66)             | 1228                    | 0,89  | 1,71            | δHCC(69)                            | 1231                    | 0,09         | 1,4   |
| v <sub>39</sub> | δHCC(65)             | 1201                    | 2,5   | 2               | δHCC(67)                            | 1206                    | 2,84         | 0,64  |
| v <sub>40</sub> | δHCC(57)             | 1168                    | 1,14  | 4,54            | δHCC(64)                            | 1162                    | 0,94         | 5,71  |
| v <sub>41</sub> | δHNC(55)             | 1124                    | 10,51 | 6,6             | δHCC(37) + νCC(11)                  | 1128                    | 10,81        | 5,53  |
| v <sub>42</sub> | δHCC(46)             | 1088                    | 2,66  | 5,19            | δHCC(48)                            | 1086                    | 2,01         | 5,9   |
| v <sub>43</sub> | νCC(73)              | 1058                    | 3,73  | 9,41            | νCC(72)                             | 1059                    | 6,26         | 6,99  |
| v <sub>44</sub> | νNC(66)              | 1051                    | 13,64 | 18,51           | νNC(72)                             | 1050                    | 12,24        | 22,58 |
| v <sub>45</sub> | νCC(77)              | 1034                    | 1,17  | 7,42            | νCC(81)                             | 1033                    | 2,43         | 6,44  |
| v <sub>46</sub> | δHCC(43)             | 1007                    | 4,69  | 6,58            | δHCC(52)                            | 1008                    | 4,39         | 2,72  |
| v <sub>47</sub> | νCC(52)              | 993                     | 5,02  | 2,31            | νCC(50)                             | 993                     | 1,96         | 5,48  |
| v <sub>48</sub> | νCC(47)              | 967                     | 2,29  | 12,67           | νCC(49)                             | 971                     | 5,64         | 12,86 |
| v <sub>49</sub> | νCC(44)              | 937                     | 11,25 | 0,84            | δHCC(11) + νCC(53)                  | 931                     | 6,43         | 2,22  |
| v <sub>50</sub> | νCC(56)              | 914                     | 10,37 | 4,21            | δHCC(52)                            | 919                     | 12,95        | 1,93  |
| v <sub>51</sub> | νCC(18) + δHNNH(51)  | 863                     | 77,14 | 13,57           | δHNC(44) + νCC(11)                  | 858                     | 115,96       | 4,87  |
| v <sub>52</sub> | νCC(39) + δHNNH(24)  | 846                     | 79,97 | 5,3             | νCC(52)                             | 852                     | 42,55        | 14,81 |
| v <sub>53</sub> | τHCNH(60)            | 807                     | 32,68 | 2,89            | νCC(10) + τHCNH(47)                 | 807                     | 29,33        | 2,65  |
| v <sub>54</sub> | δHCC(43)             | 760                     | 2,08  | 1,14            | τHCCH(14)                           | 760                     | 8,62         | 0,57  |
| v <sub>55</sub> | τHCCH(69)            | 735                     | 3,37  | 0,28            | τHCCH(61)                           | 735                     | 1,58         | 0,85  |
| v <sub>56</sub> | τHCCC(79)            | 714                     | 7,26  | 0,38            | τHCCH(58) + τCCCC(15)               | 715                     | 7,24         | 0,25  |
| v <sub>57</sub> | νCC(15) + δCCN(69)   | 495                     | 8,37  | 0,22            | νCC(15) + δCCN(57)                  | 494                     | 7,63         | 0,17  |
| v <sub>58</sub> | δCCC(80)             | 439                     | 4,82  | 1,19            | τHCCH(22) + δCCC(12)                | 439                     | 5,5          | 1,22  |
| v <sub>59</sub> | νCC(10) + δCCC(60)   | 365                     | 0     | 12,08           | δCCC(42)                            | 365                     | 0,08         | 11,98 |
| v <sub>60</sub> | δCCC(57)             | 281                     | 23,73 | 13,72           | δCCC(37)                            | 283                     | 27,73        | 16,51 |
| v <sub>61</sub> | τHCCC(55)            | 271                     | 0,03  | 15,93           | τHCCH(49) + τHCCC(13)               | 272                     | 0,2          | 11,71 |
| v <sub>62</sub> | τHNCC(60) + δCCC(10) | 238                     | 53,93 | 7,16            | τHCCH(11) + τHNCC(58)               | 240                     | 50,54        | 9,07  |
| v <sub>63</sub> | τHCCC(55)            | 204                     | 1,03  | 1,44            | δCCC(12) + τHCCH(18)<br>+ τHCCC(38) | 205                     | 0,92         | 1,7   |
| v <sub>64</sub> | τCCCC(78)            | 154                     | 1,08  | 0,86            | τHCCC(65)                           | 155                     | 0,84         | 0,85  |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(71)            | 121                     | 1,57  | 2,16            | τCCCC(73)                           | 124                     | 2,36         | 1,26  |
| v <sub>66</sub> | τCCCC(75)            | 115                     | 4,66  | 3,56            | τHCCC(60)                           | 116                     | 2,37         | 1,4   |
| v <sub>67</sub> | δCCC(75)             | 88                      | 0,25  | 4,21            | δCCC(36) + τHCCN(28)                | 89                      | 1,13         | 3,43  |
| v <sub>68</sub> | τCCCN(85)            | 58                      | 1,57  | 14,27           | τHCCN(17) + τCCCC(55)               | 55                      | 0,84         | 13,75 |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(83)            | 45                      | 5,23  | 35,1            | τCCCC(79)                           | 45                      | 5,71         | 58,19 |

\*  $\nu^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $\nu^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
 $\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.18.** Metanol içindeki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)      |        |                 | İşaretleme         | B3LYP/6-31++G(d,p)      |              |        |
|-----------------|---------------------|-------------------------|--------|-----------------|--------------------|-------------------------|--------------|--------|
|                 |                     | GG <sub>3</sub> Mehanol |        |                 |                    | GG <sub>4</sub> Metanol |              |        |
|                 |                     | PED (≥ 10 %)            | v      | I <sub>IR</sub> |                    | I <sub>R</sub>          | PED (≥ 10 %) | v      |
| v <sub>1</sub>  | vNH(99)             | 3410                    | 1,75   | 20,59           | vNH(100)           | 3416                    | 2,88         | 17,72  |
| v <sub>2</sub>  | vNH(98)             | 3331                    | 0,54   | 40,36           | vNH(100)           | 3342                    | 0,2          | 38,9   |
| v <sub>3</sub>  | vCH(96)             | 2956                    | 72,92  | 36,55           | vCH(95)            | 2956                    | 72,64        | 36,51  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(94)             | 2951                    | 114,05 | 15,27           | vCH(82)            | 2951                    | 113,33       | 15,23  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(89)             | 2934                    | 187,94 | 3,34            | vCH(82)            | 2929                    | 87,74        | 48,67  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(84)             | 2918                    | 21,98  | 23,71           | vCH(89)            | 2926                    | 268,83       | 13,76  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(76)             | 2916                    | 148,26 | 14,47           | vCH(88)            | 2918                    | 43,16        | 0,52   |
| v <sub>8</sub>  | vCH(77)             | 2904                    | 24,18  | 70,42           | vCH(81)            | 2907                    | 0,8          | 36,03  |
| v <sub>9</sub>  | vCH(85)             | 2900                    | 18,47  | 3,74            | vCH(83)            | 2895                    | 3,73         | 2,44   |
| v <sub>10</sub> | vCH(95)             | 2890                    | 52,89  | 94,12           | vCH(87)            | 2890                    | 53,18        | 95,41  |
| v <sub>11</sub> | vCH(87)             | 2887                    | 10,25  | 96,66           | vCH(83)            | 2887                    | 4,34         | 130,46 |
| v <sub>12</sub> | vCH(81)             | 2879                    | 214,72 | 40,4            | vCH(83)            | 2881                    | 157,67       | 61,79  |
| v <sub>13</sub> | vCH(87)             | 2876                    | 77,82  | 16,94           | vCH(84)            | 2879                    | 96,04        | 19,38  |
| v <sub>14</sub> | vCH(75)             | 2871                    | 9,99   | 181,6           | vCH(89)            | 2872                    | 80,9         | 61,53  |
| v <sub>15</sub> | vCH(86)             | 2868                    | 37,39  | 2,39            | vCH(89)            | 2867                    | 1,26         | 100,75 |
| v <sub>16</sub> | vCH(89)             | 2865                    | 0,38   | 48,56           | vCH(86)            | 2866                    | 2,77         | 21,38  |
| v <sub>17</sub> | vCH(93)             | 2836                    | 132,86 | 62,32           | vCH(91)            | 2827                    | 127,4        | 70,72  |
| v <sub>18</sub> | δHNH(82)            | 1608                    | 51,54  | 3,05            | δHNH(86)           | 1612                    | 60,22        | 3,78   |
| v <sub>19</sub> | δHCH(72)            | 1474                    | 20,01  | 1,01            | δHCH(70)           | 1474                    | 15,95        | 0,15   |
| v <sub>20</sub> | δHCH(72)            | 1473                    | 0,9    | 9,04            | δHCH(69)           | 1471                    | 3,16         | 9,98   |
| v <sub>21</sub> | δHCH(79)            | 1468                    | 0,41   | 0,36            | δHCH(75)           | 1466                    | 0,56         | 0,59   |
| v <sub>22</sub> | δHCH(81)            | 1458                    | 3,73   | 2,55            | δHCH(79)           | 1458                    | 10,06        | 9,33   |
| v <sub>23</sub> | δHCH(80)            | 1457                    | 9,18   | 8,99            | δHCH(72)           | 1457                    | 2,82         | 2,7    |
| v <sub>24</sub> | δHCH(74)            | 1448                    | 0,23   | 2,4             | δHCH(78)           | 1447                    | 0,28         | 1,79   |
| v <sub>25</sub> | δHCH(77)            | 1442                    | 2,04   | 12,61           | δHCH(72)           | 1442                    | 0,59         | 35,66  |
| v <sub>26</sub> | δHCH(81)            | 1442                    | 1,63   | 43,09           | δHCH(67)           | 1438                    | 3,25         | 22,41  |
| v <sub>27</sub> | δHCN(73)            | 1386                    | 22,75  | 2,58            | δHCN(52)           | 1388                    | 22,57        | 3,13   |
| v <sub>28</sub> | δHCC(76)            | 1377                    | 2,09   | 0,78            | δHCC(74)           | 1376                    | 2,15         | 0,88   |
| v <sub>29</sub> | δHCC(65)            | 1371                    | 1,7    | 0,44            | δHCC(53) + vCC(10) | 1371                    | 1,75         | 0,52   |
| v <sub>30</sub> | δHCC(65)            | 1368                    | 1,22   | 0,26            | δHCC(62)           | 1365                    | 0,26         | 0,22   |
| v <sub>31</sub> | δHCC(65)            | 1341                    | 2,49   | 1,08            | δHCC(68)           | 1339                    | 1,29         | 1,54   |
| v <sub>32</sub> | δHCC(65)            | 1305                    | 3,98   | 1,8             | δHCN(73)           | 1313                    | 7,47         | 13,13  |
| v <sub>33</sub> | δHCC(66)            | 1298                    | 0,44   | 9,62            | δHCC(71)           | 1302                    | 0,18         | 1,43   |
| v <sub>34</sub> | δHCC(61)            | 1296                    | 0,03   | 0,66            | δHCC(76)           | 1296                    | 0,41         | 29,71  |
| v <sub>35</sub> | δHCC(63)            | 1291                    | 0,33   | 40,92           | δHCC(60)           | 1288                    | 0,48         | 10,74  |
| v <sub>36</sub> | δHCN(27) + δHCC(37) | 1275                    | 4,62   | 5,42            | δHCC(71)           | 1283                    | 1,41         | 3,81   |
| v <sub>37</sub> | δHCC(69)            | 1260                    | 3,77   | 0,8             | δHCC(69)           | 1247                    | 1,26         | 0,53   |

**Çizelge 5.18.** Metanol içindeki GG<sub>3</sub> ve GG<sub>4</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme                           | B3LYP/6-31++G(d,p)      |                 |                | İşaretleme            | B3LYP/6-31++G(d,p)      |                 |                |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------------|-------------------------|-----------------|----------------|
|                 |                                      | GG <sub>3</sub> Mehanol |                 |                |                       | GG <sub>4</sub> Metanol |                 |                |
|                 | PED (≥ 10 %)                         | $\nu$                   | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> | PED (≥ 10 %)          | $\nu$                   | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>38</sub> | δHCC(41)                             | 1228                    | 0,41            | 0,63           | δHCC(78)              | 1232                    | 1,51            | 0,31           |
| v <sub>39</sub> | δHCC(68)                             | 1208                    | 1,54            | 1,29           | δHCC(64)              | 1192                    | 1,46            | 2,03           |
| v <sub>40</sub> | δHCC(58)                             | 1178                    | 0,25            | 6,09           | δHCC(66)              | 1154                    | 1,44            | 5,09           |
| v <sub>41</sub> | νCC(28)                              | 1113                    | 4,81            | 10,15          | δHCC(63)              | 1138                    | 10,17           | 7,51           |
| v <sub>42</sub> | νCC(48)                              | 1078                    | 12,56           | 8,34           | δHCC(55)              | 1091                    | 1,33            | 5,89           |
| v <sub>43</sub> | νCC(38)                              | 1053                    | 2,64            | 10,22          | νNC(68)               | 1074                    | 20,5            | 7,47           |
| v <sub>44</sub> | νCC(67)                              | 1041                    | 0,81            | 13,96          | νCC(79)               | 1042                    | 0,26            | 25,46          |
| v <sub>45</sub> | νCC(28)                              | 1031                    | 11,03           | 5,47           | νCC(77)               | 1029                    | 0,44            | 2,2            |
| v <sub>46</sub> | νCC(70)                              | 1025                    | 3,04            | 2,51           | νCC(16)               | 1011                    | 5,32            | 3,46           |
| v <sub>47</sub> | νCC(64)                              | 988                     | 2,01            | 4,78           | νCC(38)               | 991                     | 5,82            | 5,01           |
| v <sub>48</sub> | νCC(10) + δHCC(36)                   | 971                     | 0,63            | 1,3            | νCC(62)               | 984                     | 1,13            | 2,22           |
| v <sub>49</sub> | νCC(16) + τHCNH(33)                  | 931                     | 21,83           | 3,64           | νCC(16) + δHCC(47)    | 924                     | 11,61           | 1,74           |
| v <sub>50</sub> | νCC(47)                              | 893                     | 33,75           | 16             | νCC(38) + δCCC(11)    | 885                     | 12,6            | 20,77          |
| v <sub>51</sub> | νCC(11) + τHCCH(31)                  | 872                     | 39,06           | 6,48           | νCC(33) + τHCNH(13)   | 862                     | 69,18           | 5,84           |
| v <sub>52</sub> | νCC(14) + τHCCC(29)                  | 851                     | 6,96            | 4,31           | τHCNH(42)             | 848                     | 47,7            | 3,16           |
| v <sub>53</sub> | τHCCH(16) + δHCC(11)                 | 819                     | 107,82          | 3,94           | νCC(21) + τHCNH(37)   | 823                     | 69,66           | 4,43           |
| v <sub>54</sub> | δHCN(11) + τHCCH(12)                 | 770                     | 11,8            | 1,65           | τHCCC(50)             | 770                     | 0,18            | 0,55           |
| v <sub>55</sub> | δHCN(11) + τHCCH(34)                 | 726                     | 3,58            | 0,51           | τHCCH(46)             | 724                     | 0,72            | 0,46           |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(53)                            | 714                     | 6,76            | 0,12           | τHCCH(52) + τCCCC(18) | 713                     | 7,66            | 0,08           |
| v <sub>57</sub> | νCC(12) + τHCCC(16)                  | 504                     | 8,76            | 1,23           | δCCN(68)              | 502                     | 4,92            | 1,14           |
| v <sub>58</sub> | τHCCC(30) + τHCCH(12)<br>+ τHCNH(17) | 427                     | 2,66            | 0,5            | δCCC(75)              | 424                     | 1,86            | 0,9            |
| v <sub>59</sub> | νCC(12) + δCCN(53)                   | 377                     | 4,45            | 14,76          | δCCC(57)              | 386                     | 8,77            | 12,48          |
| v <sub>60</sub> | νCC(11)                              | 268                     | 1,76            | 31,11          | νCC(11) + τHNCC(45)   | 282                     | 26,78           | 25,64          |
| v <sub>61</sub> | τHCCH(20) + τHCNH(30)                | 261                     | 27,03           | 9,4            | δCCC(49)              | 258                     | 17,09           | 10,8           |
| v <sub>62</sub> | τHCCC(77)                            | 240                     | 0,09            | 0,35           | τHCCC(90)             | 243                     | 0,07            | 0,27           |
| v <sub>63</sub> | νCC(11) + τHCCC(22)<br>+ τHCCH(24)   | 207                     | 43,11           | 0,88           | τHNCC(49) + τCCCC(19) | 216                     | 44,5            | 5,64           |
| v <sub>64</sub> | τHCCH(12) + τHCCC(55)                | 156                     | 4,83            | 1,13           | τHNCC(23) + τCCCC(40) | 161                     | 1,47            | 1,21           |
| v <sub>65</sub> | τCCCC(63)                            | 127                     | 0,37            | 1,6            | τHCCH(12) + τCCCC(60) | 126                     | 1,86            | 5,11           |
| v <sub>66</sub> | τHCCC(36)                            | 119                     | 7,48            | 2,92           | τCCCC(67)             | 122                     | 1,75            | 1,93           |
| v <sub>67</sub> | δCCC(55)                             | 88                      | 1,27            | 0,77           | δCCC(59)              | 85                      | 0,7             | 2,05           |
| v <sub>68</sub> | τCCCC(65)                            | 58                      | 1,33            | 5,02           | τHCCH(17) + τCCCC(58) | 54                      | 1,46            | 25,68          |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(69)                            | 53                      | 0,64            | 27,93          | τCCCC(80)             | 48                      | 0,55            | 17,64          |

\*  $\nu^a$  = Ham Frekanslar,  $\nu^b$ : 1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.

$\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , açı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.19.** Metanol içindeki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme         | B3LYP/6-31++G(d,p)      |        |                 | İşaretleme          | B3LYP/6-31++G(d,p)      |              |        |
|-----------------|--------------------|-------------------------|--------|-----------------|---------------------|-------------------------|--------------|--------|
|                 |                    | GG <sub>5</sub> Metanol |        |                 |                     | GG <sub>6</sub> Metanol |              |        |
|                 |                    | PED (≥ 10 %)            | ν      | I <sub>IR</sub> |                     | I <sub>R</sub>          | PED (≥ 10 %) | ν      |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)           | 3416                    | 2,88   | 17,72           | vNH(99)             | 3410                    | 1,74         | 20,59  |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)           | 3342                    | 0,2    | 38,9            | vNH(98)             | 3331                    | 0,53         | 40,37  |
| v <sub>3</sub>  | vCH(96)            | 2956                    | 72,64  | 36,51           | vCH(89)             | 2956                    | 72,93        | 36,55  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(79)            | 2951                    | 113,33 | 15,23           | vCH(83)             | 2951                    | 114,01       | 15,27  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(90)            | 2929                    | 87,75  | 48,66           | vCH(82)             | 2934                    | 187,97       | 3,35   |
| v <sub>6</sub>  | vCH(88)            | 2926                    | 268,82 | 13,76           | vCH(80)             | 2918                    | 22,1         | 23,77  |
| v <sub>7</sub>  | vCH(89)            | 2918                    | 43,16  | 0,52            | vCH(84)             | 2916                    | 148,12       | 14,44  |
| v <sub>8</sub>  | vCH(85)            | 2907                    | 0,8    | 36,03           | vCH(78)             | 2904                    | 24,19        | 70,4   |
| v <sub>9</sub>  | vCH(89)            | 2895                    | 3,73   | 2,44            | vCH(91)             | 2900                    | 18,48        | 3,74   |
| v <sub>10</sub> | vCH(95)            | 2890                    | 53,18  | 95,41           | vCH(78)             | 2890                    | 52,94        | 94,08  |
| v <sub>11</sub> | vCH(91)            | 2887                    | 4,34   | 130,46          | vCH(88)             | 2887                    | 10,25        | 96,64  |
| v <sub>12</sub> | vCH(85)            | 2881                    | 157,68 | 61,79           | vCH(87)             | 2879                    | 214,76       | 40,47  |
| v <sub>13</sub> | vCH(78)            | 2879                    | 96,03  | 19,38           | vCH(80)             | 2876                    | 78,02        | 16,87  |
| v <sub>14</sub> | vCH(88)            | 2872                    | 80,91  | 61,52           | vCH(81)             | 2871                    | 10           | 181,48 |
| v <sub>15</sub> | vCH(86)            | 2867                    | 1,26   | 100,74          | vCH(85)             | 2868                    | 37,35        | 2,42   |
| v <sub>16</sub> | vCH(84)            | 2866                    | 2,78   | 21,39           | vCH(85)             | 2865                    | 0,39         | 48,67  |
| v <sub>17</sub> | vCH(87)            | 2827                    | 127,4  | 70,72           | vCH(89)             | 2836                    | 133,04       | 62,32  |
| v <sub>18</sub> | δHNH(83)           | 1612                    | 60,22  | 3,78            | δHNN(82)            | 1608                    | 51,54        | 3,05   |
| v <sub>19</sub> | δHCH(69)           | 1474                    | 15,95  | 0,15            | δHCH(69)            | 1474                    | 20,01        | 1,01   |
| v <sub>20</sub> | δHCH(82)           | 1471                    | 3,16   | 9,98            | δHCH(70)            | 1473                    | 0,89         | 9,04   |
| v <sub>21</sub> | δHCH(74)           | 1466                    | 0,56   | 0,59            | δHCH(72)            | 1468                    | 0,41         | 0,36   |
| v <sub>22</sub> | δHCH(82)           | 1458                    | 10,06  | 9,33            | δHCH(77)            | 1458                    | 3,73         | 2,55   |
| v <sub>23</sub> | δHCH(64)           | 1457                    | 2,82   | 2,7             | δHCH(76)            | 1457                    | 9,18         | 8,99   |
| v <sub>24</sub> | δHCH(75)           | 1447                    | 0,28   | 1,79            | δHCH(73)            | 1448                    | 0,23         | 2,4    |
| v <sub>25</sub> | δHCH(79)           | 1442                    | 0,59   | 35,66           | δHCH(71)            | 1442                    | 2,04         | 12,59  |
| v <sub>26</sub> | δHCH(67)           | 1438                    | 3,25   | 22,41           | δHCH(72)            | 1442                    | 1,63         | 43,11  |
| v <sub>27</sub> | δHCC(42)           | 1388                    | 22,57  | 3,13            | δHCN(56)            | 1386                    | 22,75        | 2,58   |
| v <sub>28</sub> | δHCH(74)           | 1376                    | 2,15   | 0,88            | δHCH(67)            | 1377                    | 2,09         | 0,78   |
| v <sub>29</sub> | δHCC(56) + vCC(11) | 1371                    | 1,75   | 0,52            | δHCC(62)            | 1371                    | 1,7          | 0,44   |
| v <sub>30</sub> | δHCC(65)           | 1365                    | 0,26   | 0,22            | δHCC(63)            | 1368                    | 1,22         | 0,26   |
| v <sub>31</sub> | δHCC(56)           | 1339                    | 1,29   | 1,54            | δHCC(66)            | 1341                    | 2,49         | 1,08   |
| v <sub>32</sub> | δHCN(56)           | 1313                    | 7,47   | 13,13           | δHCC(71)            | 1305                    | 3,98         | 1,8    |
| v <sub>33</sub> | δHCC(65)           | 1302                    | 0,18   | 1,43            | δHCC(77)            | 1298                    | 0,44         | 9,61   |
| v <sub>34</sub> | δHCC(74)           | 1296                    | 0,41   | 29,71           | δHCC(71)            | 1296                    | 0,03         | 0,66   |
| v <sub>35</sub> | δHCC(59)           | 1288                    | 0,48   | 10,74           | δHCC(60)            | 1291                    | 0,33         | 40,92  |
| v <sub>36</sub> | δHCC(70)           | 1283                    | 1,41   | 3,81            | δHCN(48) + δCCC(10) | 1275                    | 4,62         | 5,42   |
| v <sub>37</sub> | δHCC(69)           | 1247                    | 1,26   | 0,53            | δHCC(65)            | 1260                    | 3,77         | 0,8    |

**Çizelge 5.19.** Metanol içindeki GG<sub>5</sub> ve GG<sub>6</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretleme   | B3LYP/6-31++G(d,p)      |       |                 | İşaretleme   | B3LYP/6-31++G(d,p)      |              |       |
|-----------------|--|-------------------------|-------|-----------------|--|-------------------------|--------------|-------|
|                 |  | GG <sub>5</sub> Metanol |       |                 |  | GG <sub>6</sub> Metanol |              |       |
|                 |  | PED (≥ 10 %)            | $\nu$ | I <sub>IR</sub> |  | I <sub>R</sub>          | PED (≥ 10 %) | $\nu$ |
| V <sub>38</sub> | $\delta$ HCC(47)   | 1232                    | 1,51  | 0,31            | $\delta$ HCC(78)   | 1228                    | 0,41         | 0,63  |
| V <sub>39</sub> | $\delta$ HCC(44)   | 1192                    | 1,46  | 2,03            | $\delta$ HCC(70)   | 1208                    | 1,54         | 1,29  |
| V <sub>40</sub> | $\delta$ HNC(56)   | 1154                    | 1,44  | 5,09            | $\delta$ HCC(63)   | 1178                    | 0,25         | 6,09  |
| V <sub>41</sub> | $\tau$ HCCH(37)  | 1138                    | 10,17 | 7,51            | $\delta$ HCC(52) + $\nu$ CC(17)  | 1113                    | 4,81         | 10,15 |
| V <sub>42</sub> | $\delta$ HCC(38) + $\nu$ CC(11)  | 1091                    | 1,33  | 5,89            | $\nu$ CC(13) + $\nu$ NC(40)  | 1078                    | 12,56        | 8,34  |
| V <sub>43</sub> | $\nu$ NC(59)   | 1074                    | 20,5  | 7,47            | $\delta$ CCC(13) + $\nu$ CC(28)  | 1053                    | 2,64         | 10,22 |
| V <sub>44</sub> | $\nu$ CC(77)   | 1042                    | 0,26  | 25,46           | $\nu$ CC(61)   | 1041                    | 0,81         | 13,95 |
| V <sub>45</sub> | $\nu$ CC(75)   | 1029                    | 0,44  | 2,2             | $\nu$ NC(27)   | 1031                    | 11,03        | 5,47  |
| V <sub>46</sub> | $\tau$ HCCH(20) + $\nu$ CC(33)   | 1011                    | 5,32  | 3,46            | $\nu$ CC(64)   | 1025                    | 3,04         | 2,51  |
| V <sub>47</sub> | $\nu$ CC(30)   | 991                     | 5,82  | 5,01            | $\nu$ CC(54) + $\nu$ NC(10)  | 988                     | 2,01         | 4,78  |
| V <sub>48</sub> | $\nu$ CC(67)   | 984                     | 1,13  | 2,22            | $\nu$ CC(16) + $\delta$ HCC(45)  | 971                     | 0,63         | 1,3   |
| V <sub>49</sub> | $\tau$ HCNH(31)  | 924                     | 11,61 | 1,74            | $\nu$ CC(31) + $\tau$ HNCH(33)   | 931                     | 21,84        | 3,64  |
| V <sub>50</sub> | $\nu$ CC(52)   | 885                     | 12,59 | 20,77           | $\nu$ CC(30) + $\delta$ HCC(14)<br>+ $\tau$ HNCC(10)                     | 893                     | 33,74        | 16    |
| V <sub>51</sub> | $\nu$ CC(44)   | 862                     | 69,18 | 5,84            | $\nu$ CC(22) + $\tau$ HNCC(38)   | 872                     | 39,08        | 6,48  |
| V <sub>52</sub> | $\tau$ HCNH(47)  | 848                     | 47,71 | 3,16            | $\nu$ CC(35) + $\tau$ HNCC(11)   | 851                     | 6,96         | 4,31  |
| V <sub>53</sub> | $\nu$ CC(15) + $\tau$ HCCH(12)   | 823                     | 69,66 | 4,43            | $\delta$ HNC(57)   | 819                     | 107,83       | 3,94  |
| V <sub>54</sub> | $\tau$ HCCN(52)  | 770                     | 0,18  | 0,55            | $\tau$ HCCN(44)  | 770                     | 11,81        | 1,65  |
| V <sub>55</sub> | $\tau$ HCCH(41)  | 724                     | 0,72  | 0,46            | $\delta$ HCC(53)   | 726                     | 3,58         | 0,51  |
| V <sub>56</sub> | $\tau$ HCCH(46) + $\tau$ CCCC(31)  | 713                     | 7,66  | 0,08            | $\tau$ HCCH(56)  | 714                     | 6,76         | 0,12  |
| V <sub>57</sub> |  | 502                     | 4,92  | 1,14            | $\delta$ CCN(60)   | 504                     | 8,75         | 1,23  |
| V <sub>58</sub> | $\delta$ CCC(68)   | 424                     | 1,86  | 0,9             | $\delta$ CCC(28) + $\tau$ HCCH(18)                                       | 427                     | 2,66         | 0,5   |
| V <sub>59</sub> | $\tau$ HCCH(24) + $\tau$ HCNH(11)  | 386                     | 8,77  | 12,48           | $\nu$ CC(11) + $\delta$ CCN(57)  | 377                     | 4,45         | 14,76 |
| V <sub>60</sub> | $\tau$ HCCC(19)  | 282                     | 26,78 | 25,64           | $\delta$ HCC(20) + $\nu$ CC(14)<br>+ $\delta$ CCN(11)                    | 268                     | 1,77         | 31,05 |
| V <sub>61</sub> | $\tau$ HCCH(11) + $\tau$ HCNH(32)<br>+ $\tau$ HNCC(15)                   | 258                     | 17,09 | 10,8            | $\tau$ HCCH(11) + $\tau$ HNCH(45)<br>+ $\tau$ HNCC(18)                   | 261                     | 27,03        | 9,46  |
| V <sub>62</sub> | $\tau$ HCCC(81)  | 243                     | 0,07  | 0,27            | $\tau$ HCCH(79)  | 240                     | 0,09         | 0,35  |
| V <sub>63</sub> | $\tau$ HCCH(18) + $\tau$ HCNH(14)<br>+ $\tau$ HNCC(30) + $\tau$ HCCC(11) | 216                     | 44,5  | 5,64            | $\tau$ HCCH(14) + $\tau$ HNCH(22)<br>+ $\tau$ HNCC(29) + $\tau$ HCCC(14) | 207                     | 43,1         | 0,88  |
| V <sub>64</sub> | $\tau$ HCCC(49)  | 161                     | 1,47  | 1,21            | $\tau$ HCCH(11) + $\tau$ HNCC(14)<br>+ $\tau$ HCCC(54)                   | 156                     | 4,83         | 1,13  |
| V <sub>65</sub> | $\tau$ CCCC(50)  | 126                     | 1,86  | 5,11            | $\tau$ HCCC(64)  | 127                     | 0,37         | 1,6   |
| V <sub>66</sub> | $\tau$ HCCH(11) + $\tau$ HCCC(54)  | 122                     | 1,75  | 1,93            | $\tau$ HCCH(33) + $\tau$ HNCC(10)<br>+ $\tau$ HCCC(21)                   | 119                     | 7,48         | 2,92  |
| V <sub>67</sub> | $\delta$ CCC(51)   | 85                      | 0,7   | 2,05            | $\delta$ CCC(59)   | 88                      | 1,27         | 0,77  |
| V <sub>68</sub> | $\tau$ HCCH(17) + $\tau$ CCCC(51)  | 54                      | 1,46  | 25,68           | $\tau$ CCCC(71)  | 58                      | 1,33         | 5,02  |
| V <sub>69</sub> | $\tau$ HCCH(12) + $\tau$ CCCC(49)  | 48                      | 0,55  | 17,64           | $\tau$ HCCC(76)  | 53                      | 0,64         | 27,93 |

\*  $\nu^{\alpha}$  = Ham Frekanslar,  $\nu^{\beta}$  :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
 $\nu$ , gerilme titreşimi;  $\delta$ , açılı bükülme titreşimi;  $\tau$ , torsiyon;  $\gamma$ , düzlem dışı açılı bükülme titreşimi;

**Çizelge 5.20.** Metanol içindeki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>).

| Mod             | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p) |        |                 | İşaretleme | B3LYP/6-31++G(d,p)       |              |        |
|-----------------|------------|--------------------|--------|-----------------|------------|--------------------------|--------------|--------|
|                 |            | GT Metanol         |        |                 |            | GT <sub>1</sub> Methanol |              |        |
|                 |            | PED (≥ 10 %)       | ν      | I <sub>IR</sub> |            | I <sub>R</sub>           | PED (≥ 10 %) | ν      |
| v <sub>1</sub>  | vNH(100)   | 3405               | 1,54   | 15,71           | vNH(99)    | 3413                     | 1,76         | 14,02  |
| v <sub>2</sub>  | vNH(100)   | 3327               | 1,06   | 35,09           | vNH(99)    | 3333                     | 0,62         | 33,09  |
| v <sub>3</sub>  | vCH(85)    | 2962               | 82,93  | 19,35           | vCH(96)    | 2956                     | 72,57        | 36,61  |
| v <sub>4</sub>  | vCH(87)    | 2952               | 81,49  | 27,95           | vCH(80)    | 2951                     | 112,88       | 15,17  |
| v <sub>5</sub>  | vCH(88)    | 2934               | 187,33 | 12,43           | vCH(88)    | 2934                     | 92,43        | 33,13  |
| v <sub>6</sub>  | vCH(86)    | 2924               | 169,73 | 4,48            | vCH(92)    | 2922                     | 310,47       | 7,75   |
| v <sub>7</sub>  | vCH(76)    | 2912               | 48,22  | 44,09           | vCH(90)    | 2914                     | 8,39         | 5,83   |
| v <sub>8</sub>  | vCH(79)    | 2907               | 12,8   | 32,12           | vCH(86)    | 2904                     | 25,3         | 40,23  |
| v <sub>9</sub>  | vCH(77)    | 2899               | 22,45  | 41,5            | vCH(89)    | 2895                     | 23,53        | 36,27  |
| v <sub>10</sub> | vCH(74)    | 2893               | 70,5   | 31,78           | vCH(82)    | 2890                     | 7,07         | 66,58  |
| v <sub>11</sub> | vCH(86)    | 2892               | 77,14  | 87,32           | vCH(82)    | 2890                     | 63,7         | 53,66  |
| v <sub>12</sub> | vCH(83)    | 2891               | 15,56  | 106,9           | vCH(91)    | 2887                     | 2,02         | 156,15 |
| v <sub>13</sub> | vCH(84)    | 2878               | 45,09  | 91,02           | vCH(96)    | 2879                     | 192,71       | 41,18  |
| v <sub>14</sub> | vCH(83)    | 2876               | 203,97 | 6,04            | vCH(89)    | 2874                     | 143,88       | 2,91   |
| v <sub>15</sub> | vCH(80)    | 2870               | 6,34   | 80,69           | vCH(82)    | 2869                     | 0,3          | 174,37 |
| v <sub>16</sub> | vCH(81)    | 2869               | 14,6   | 93,58           | vCH(87)    | 2868                     | 0,63         | 27,04  |
| v <sub>17</sub> | vCH(89)    | 2867               | 8,49   | 4,21            | vCH(86)    | 2866                     | 8,89         | 4,1    |
| v <sub>18</sub> | δHNNH(84)  | 1614               | 47,42  | 3,47            | δHNNH(81)  | 1613                     | 43,71        | 3      |
| v <sub>19</sub> | δHCH(82)   | 1473               | 13,18  | 0,27            | δHCH(77)   | 1474                     | 16,16        | 0,08   |
| v <sub>20</sub> | δHCH(70)   | 1468               | 9,03   | 2,52            | δHCH(77)   | 1467                     | 0,29         | 0,61   |
| v <sub>21</sub> | δHCH(74)   | 1464               | 1,14   | 1,35            | δHCC(79)   | 1458                     | 10,06        | 9,64   |
| v <sub>22</sub> | δHCH(78)   | 1459               | 7,14   | 3,53            | δHCH(77)   | 1457                     | 2,94         | 1,79   |
| v <sub>23</sub> | δHCH(78)   | 1451               | 0,63   | 4,17            | δHCH(72)   | 1453                     | 2,31         | 7,21   |
| v <sub>24</sub> | δHCH(69)   | 1448               | 0,84   | 14,34           | δHCH(69)   | 1448                     | 0,26         | 2,47   |
| v <sub>25</sub> | δHCH(66)   | 1442               | 1,1    | 3,56            | δHCH(87)   | 1442                     | 0,79         | 31,52  |
| v <sub>26</sub> | δHCC(77)   | 1441               | 0,07   | 51,96           | δHCH(75)   | 1439                     | 2,66         | 24,64  |
| v <sub>27</sub> | δHCH(55)   | 1378               | 6,67   | 0,47            | δHCH(76)   | 1377                     | 1,89         | 0,9    |
| v <sub>28</sub> | δHCC(70)   | 1370               | 2,81   | 0,42            | δHCC(63)   | 1372                     | 4,25         | 0,53   |
| v <sub>29</sub> | δHCN(72)   | 1367               | 9,13   | 0,73            | δHCC(72)   | 1367                     | 0,57         | 1,03   |
| v <sub>30</sub> | δHCN(90)   | 1353               | 0,03   | 7,18            | δHCN(73)   | 1354                     | 3,47         | 11,22  |
| v <sub>31</sub> | δHCC(72)   | 1347               | 5,72   | 1,76            | δHCN(62)   | 1354                     | 21,29        | 4,26   |
| v <sub>32</sub> | δHCC(66)   | 1343               | 7,01   | 1,48            | δHCC(72)   | 1335                     | 0,37         | 1,04   |
| v <sub>33</sub> | δHCC(70)   | 1301               | 0,24   | 4,8             | δHCC(73)   | 1303                     | 0,45         | 1,92   |
| v <sub>34</sub> | δHCC(71)   | 1299               | 0,14   | 4,01            | δHCC(69)   | 1297                     | 0,31         | 24,86  |
| v <sub>35</sub> | δHCC(66)   | 1297               | 0,37   | 31,02           | δHCC(82)   | 1291                     | 0,09         | 10,36  |
| v <sub>36</sub> | δHCC(74)   | 1278               | 1,71   | 7,41            | δHCC(59)   | 1285                     | 0,93         | 11     |
| v <sub>37</sub> | δHCC(68)   | 1263               | 1,02   | 4,59            | δHCC(61)   | 1253                     | 3,67         | 0,61   |

**Çizelge 5.20.** Metanol içindeki GT ve GT<sub>1</sub> formları için titreşim frekansları (cm<sup>-1</sup>) (devamı).

| Mod             | İşaretler                            | B3LYP/6-31++G(d,p) |                 |                | İşaretleme                                   | B3LYP/6-31++G(d,p)       |                 |                |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------|----------------|--|--------------------------|-----------------|----------------|
|                 |                                      | GT Metanol         |                 |                |  | GT <sub>1</sub> Methanol |                 |                |
|                 | PED (≥ 10 %)                         | ν                  | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> | PED (≥ 10 %)                                 | ν                        | I <sub>IR</sub> | I <sub>R</sub> |
| v <sub>38</sub> | τHCCC(48)                            | 1223               | 0,53            | 1,65           | δHCC(67)                                     | 1233                     | 1,17            | 0,36           |
| v <sub>39</sub> | δHCC(65)                             | 1220               | 1,06            | 0,54           | δHCC(58)                                     | 1198                     | 2,04            | 2,17           |
| v <sub>40</sub> | δHCC(54) + νCC(10)                   | 1165               | 0,8             | 5,02           | δHCC(63)                                     | 1172                     | 1,17            | 6,98           |
| v <sub>41</sub> | τHCCC(32) + νCC(11)                  | 1110               | 6,69            | 10,1           | δHCC(51)                                     | 1118                     | 7,86            | 7,16           |
| v <sub>42</sub> | νNC(56)                              | 1061               | 3,17            | 10,18          | δHCC(47) + νCC(14)                           | 1082                     | 3,33            | 4,94           |
| v <sub>43</sub> | νNC(64)                              | 1053               | 8,48            | 11,45          | νNC(78)                                      | 1054                     | 20,24           | 8,21           |
| v <sub>44</sub> | νCC(55)                              | 1038               | 2,85            | 7,11           | νCC(82)                                      | 1042                     | 1,66            | 21,9           |
| v <sub>45</sub> | νCC(72)                              | 1033               | 12,64           | 14,49          | νCC(79)                                      | 1026                     | 3,58            | 2,44           |
| v <sub>46</sub> | νCC(53)                              | 1026               | 28,33           | 4,2            | δHNC(36) + νCC(10)<br>+ νNC(13)              | 1011                     | 3,26            | 3,57           |
| v <sub>47</sub> | νCC(66)                              | 987                | 2,79            | 1,27           | νCC(42)                                      | 989                      | 3,15            | 5,19           |
| v <sub>48</sub> | δHCC(58)                             | 981                | 3,49            | 1,7            | δHNC(13) + νCC(40)                           | 977                      | 11,95           | 3,24           |
| v <sub>49</sub> | νCC(49)                              | 945                | 21,1            | 6,52           | δHNC(49) + νNC(10)                           | 927                      | 47,92           | 10,27          |
| v <sub>50</sub> | τHCCC(53)                            | 897                | 0,45            | 0,48           | νCC(29)                                      | 879                      | 11,83           | 13,18          |
| v <sub>51</sub> | νNC(23) + νCC(10) + δHCC(24)         | 861                | 159,68          | 5,02           | νCC(10) + τHCNH(34)                          | 864                      | 134,88          | 1,17           |
| v <sub>52</sub> | νCC(49)                              | 850                | 64,38           | 13,8           | δHCC(12) + δHNC(15)<br>+ νNC(33) + τHCNH(11) | 847                      | 32,77           | 4,38           |
| v <sub>53</sub> | τHCCH(50)                            | 799                | 1,01            | 1,54           | νCC(14) + νNC(12)<br>+ τHCNH(38)             | 806                      | 40,69           | 2,07           |
| v <sub>54</sub> | τHCCH(48)                            | 755                | 5,12            | 0,84           | τHCCH(54)                                    | 767                      | 14,07           | 0,43           |
| v <sub>55</sub> | τHCCC(55)                            | 728                | 1,4             | 0,45           | τHCCH(49) + τCCCC(11)                        | 724                      | 2,11            | 0,32           |
| v <sub>56</sub> | τHCCH(52) + τCCCC(27)                | 713                | 8,15            | 0,29           | τHCCH(51) + τCCCC(16)                        | 712                      | 10,44           | 0,06           |
| v <sub>57</sub> | δCCC(62)                             | 491                | 0,46            | 0,2            | δCCN(69)                                     | 501                      | 9,33            | 0,36           |
| v <sub>58</sub> | δCCC(80)                             | 436                | 5,88            | 0,52           | δCCC(68)                                     | 423                      | 2,96            | 0,96           |
| v <sub>59</sub> | τHCCH(10)                            | 362                | 0,28            | 15,49          | δHCC(10) + τHCCH(20)<br>+ τHCNH(11)          | 379                      | 4,57            | 9,39           |
| v <sub>60</sub> | τHNCC(51)                            | 272                | 49,21           | 18,48          | τHCNH(37) + τHCCH(13)<br>+ τHCCC(11)         | 283                      | 47,8            | 13,92          |
| v <sub>61</sub> | τHCCH(42) + τHNCC(12)<br>+ τHCCC(13) | 271                | 2,3             | 0,98           | νCC(24) + δCCC(48)                           | 265                      | 5,13            | 29,08          |
| v <sub>62</sub> | τHCCH(10) + τHNCC(36)                | 270                | 35,61           | 27,39          | τHCCC(77)                                    | 242                      | 0,07            | 0,27           |
| v <sub>63</sub> | τHCCH(33) + τHCCC(30)                | 204                | 1,69            | 2,08           | τHCCH(12) + τHNCC(40)                        | 213                      | 30,13           | 3,35           |
| v <sub>64</sub> | τHCCC(11) + τCCCC(56)                | 157                | 0,08            | 0,97           | τHCCH(11) + τHNCC(17)<br>+ τHCCC(47)         | 159                      | 2,87            | 0,95           |
| v <sub>65</sub> | τHCCC(66)                            | 121                | 2,87            | 0,43           | τCCCC(67)                                    | 122                      | 0,38            | 0,43           |
| v <sub>66</sub> | τHCCC(11) + τHCCH(53)                | 119                | 0,54            | 1,13           | τCCCC(52)                                    | 121                      | 3               | 2,4            |
| v <sub>67</sub> | δCCC(68)                             | 87                 | 1,12            | 2,36           | δCCC(73)                                     | 86                       | 0,96            | 2,39           |
| v <sub>68</sub> | τHCCH(15) + τCCCC(50)                | 56                 | 0,09            | 14,92          | τHCCH(12) + τCCCC(56)                        | 53                       | 0,24            | 15,62          |
| v <sub>69</sub> | τCCCC(75)                            | 45                 | 3,44            | 32,45          | τHCCC(73)                                    | 46                       | 0,58            | 16,52          |

\* ν<sup>α</sup> = Ham Frekanslar, ν<sup>β</sup> :1800 cm<sup>-1</sup> üzerindeki frekanslar 0.955 ile , 1800 cm<sup>-1</sup> altındaki frekanslar 0.977 ile skalalanmıştır. I<sub>IR</sub> ve I<sub>R</sub>: Hesaplanan IR ve Raman şiddetleri.  
ν,gerilme titreşimi; δ, açılı bükülme titreşimi; τ, torsiyon; γ, düzlem dışı açı bükülme titreşimi;

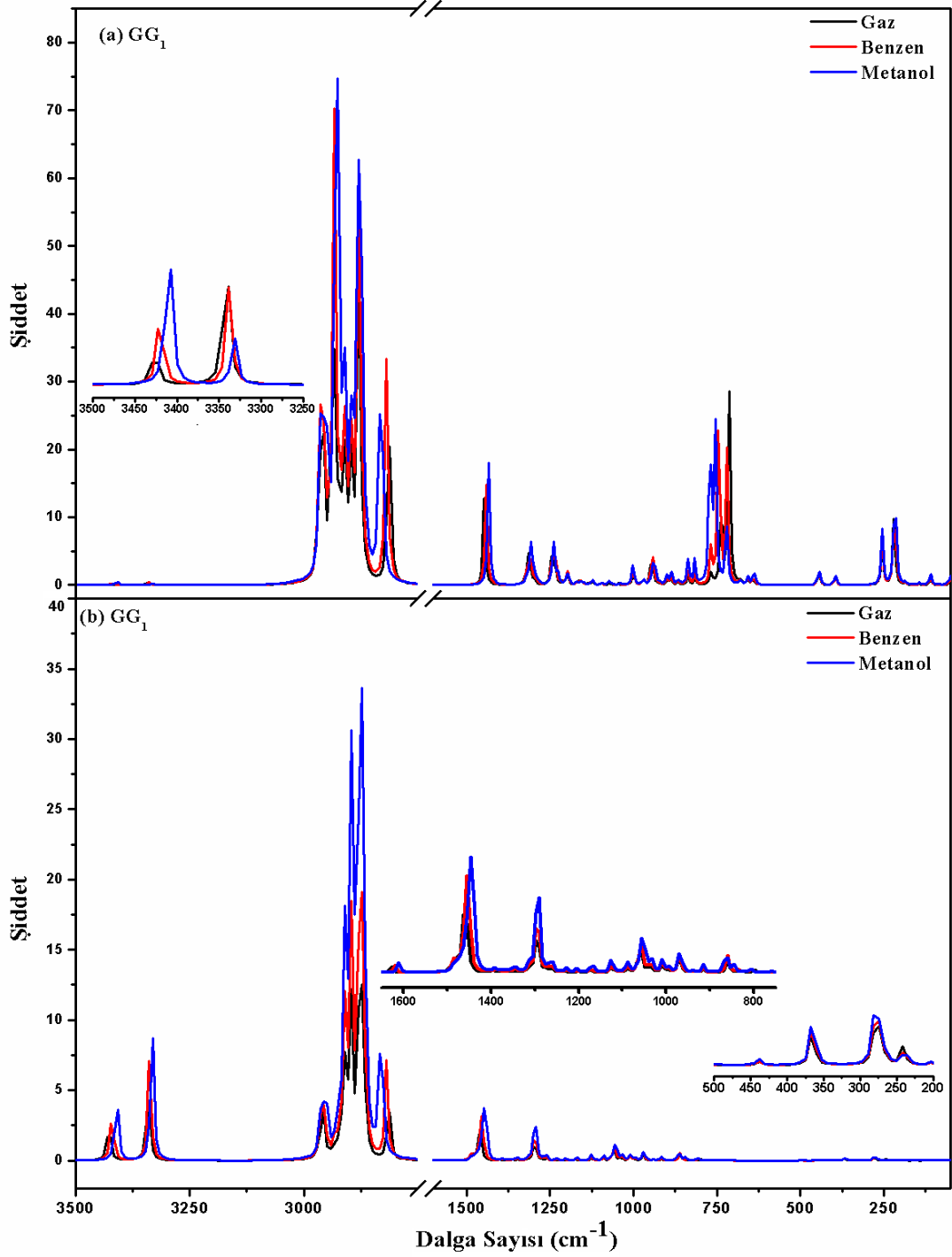
Gaz fazında hesaplanan IR ve Raman şiddetleri hem yüksek hem düşük frekans bölgesinde deneysel sonuçlar ile makul bir uyum içindedir. Gaz fazındaki on konformasyon için mutlak sapma değerleri şu şekildedir (IR / R); 18,00 / 14,03  $\text{cm}^{-1}$  (TT), 17,68 / 14,69  $\text{cm}^{-1}$  (TG), 20,89 / 14,58  $\text{cm}^{-1}$  (GT), 22,71 / 13,92  $\text{cm}^{-1}$  (GT<sub>1</sub>), 20,18 / 13,92  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>1</sub>), 20,39 / 13,75  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>2</sub>), 20,50 / 15,14  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>3</sub>), 22,61 / 15,69  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>4</sub>), 22,57 / 15,75  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>5</sub>) ve 20,54 / 15,08  $\text{cm}^{-1}$  (GG<sub>6</sub>). Deneysel frekansları teorik veriler ile karşılaştırmak için korelasyon grafikleri elde edildi. Deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon değerleri (IR / R): 0,99948 / 0,99983 (TT), 0,99951 / 0,99974 (TG), 0,999936 / 0,99984 (GT), 0,99932 / 0,99980 (GT<sub>1</sub>), 0,99950 / 0,99980 (GG<sub>1</sub>), 0,99947 / 0,99979 (GG<sub>2</sub>), 0,99942 / 0,99975 (GG<sub>3</sub>, GG<sub>6</sub>) ve 0,99932 / 0,99973 (GG<sub>4</sub>, GG<sub>5</sub>) olarak bulunmuştur. Buna göre B3LYP/6-31++G(d,p) yaklaşımının titreşim spektrumları için güvenilir olduğu görülebilir. Aynı zamanda benzen ve metanol ortamı içinde tüm konformasyonların mutlak sapma değerleri (MSD) ve korelasyon değerleri ( $R^2$ ), Çizelge 5.21 'de verilmiştir.

Hesaplanan yaklaşımlar ile ilgili olarak, gaz fazında hesaplanan IR ve Raman şiddetleri hem yüksek hem düşük frekans bölgesinde deneysel sonuçlar ile makul bir uyum içindedir. Burada dikkat edilmesi gereken konu; hesaplamalar gaz halindeki tek bir molekül için yapılmışken, deneysel değerler moleküller arası etkileşimlerin varlığında gerçekleştirilmiştir. Çözücü kullanıldığında IR şiddetlerinin önemli ölçüde değişmesi beklenir ve bu çalışmada da çözücü içinde yapılan hesaplarda IR şiddetleri değişmektedir. Çizelge 5.6-20, Şekil 5.3-12'den görülebileceği gibi, birçok modda farkedilir birçok değişiklik gösterilmektedir ve çoğu durumda gaz fazıyla karşılaştırıldığında çözücü içindeki hesaplanan IR şiddeti daha yüksektir. IR şiddetlerinde olduğu gibi, Raman şiddetleri önemli değişiklikler görülür. IR ve Raman şiddetleri, metanol içinde benzenden daha büyük artış göstermektedir.

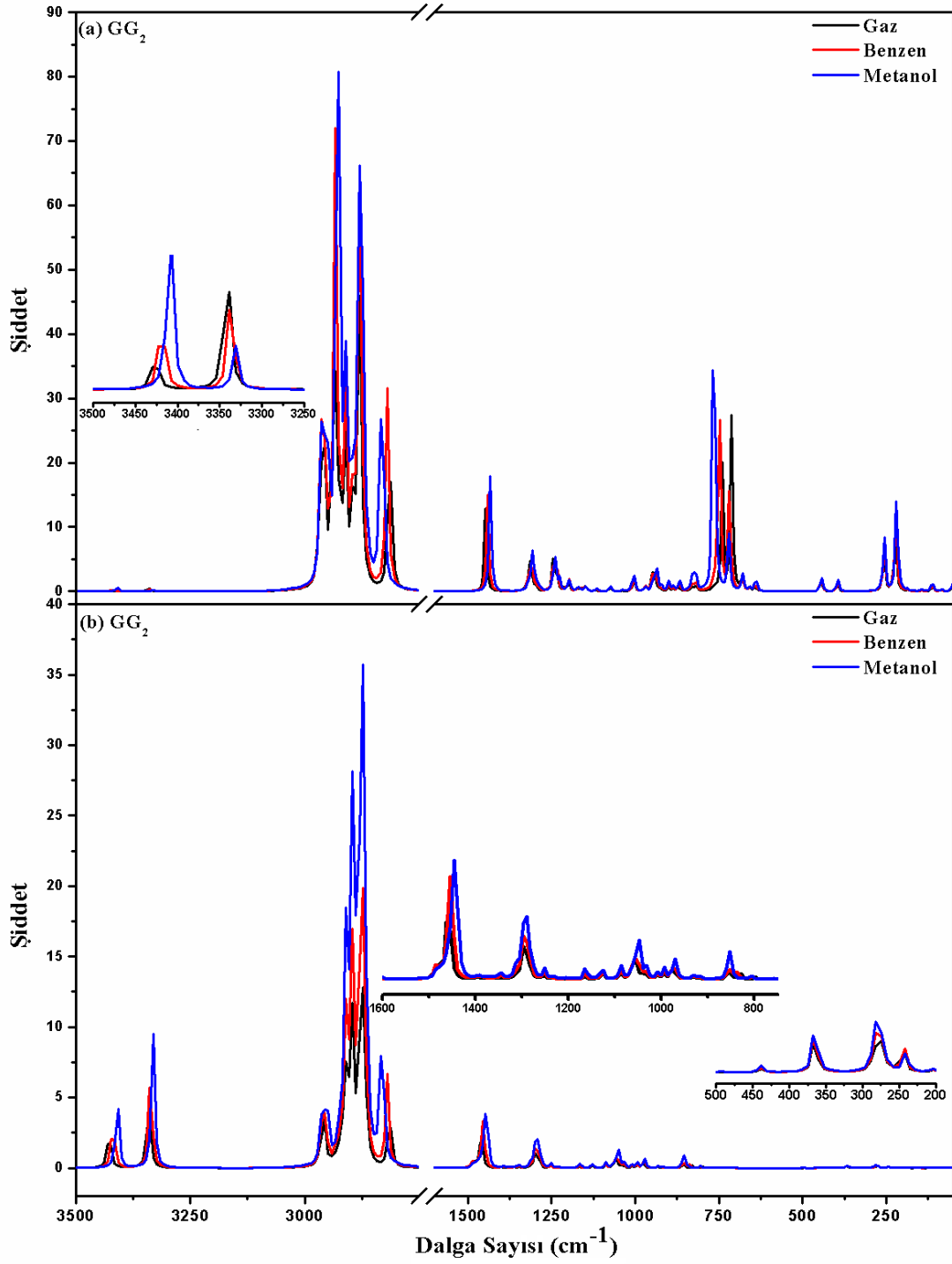


**Çizelge 5.21.** Deneysel ve teorik titreşim frekansları için MSD ve R<sup>2</sup> değerleri.

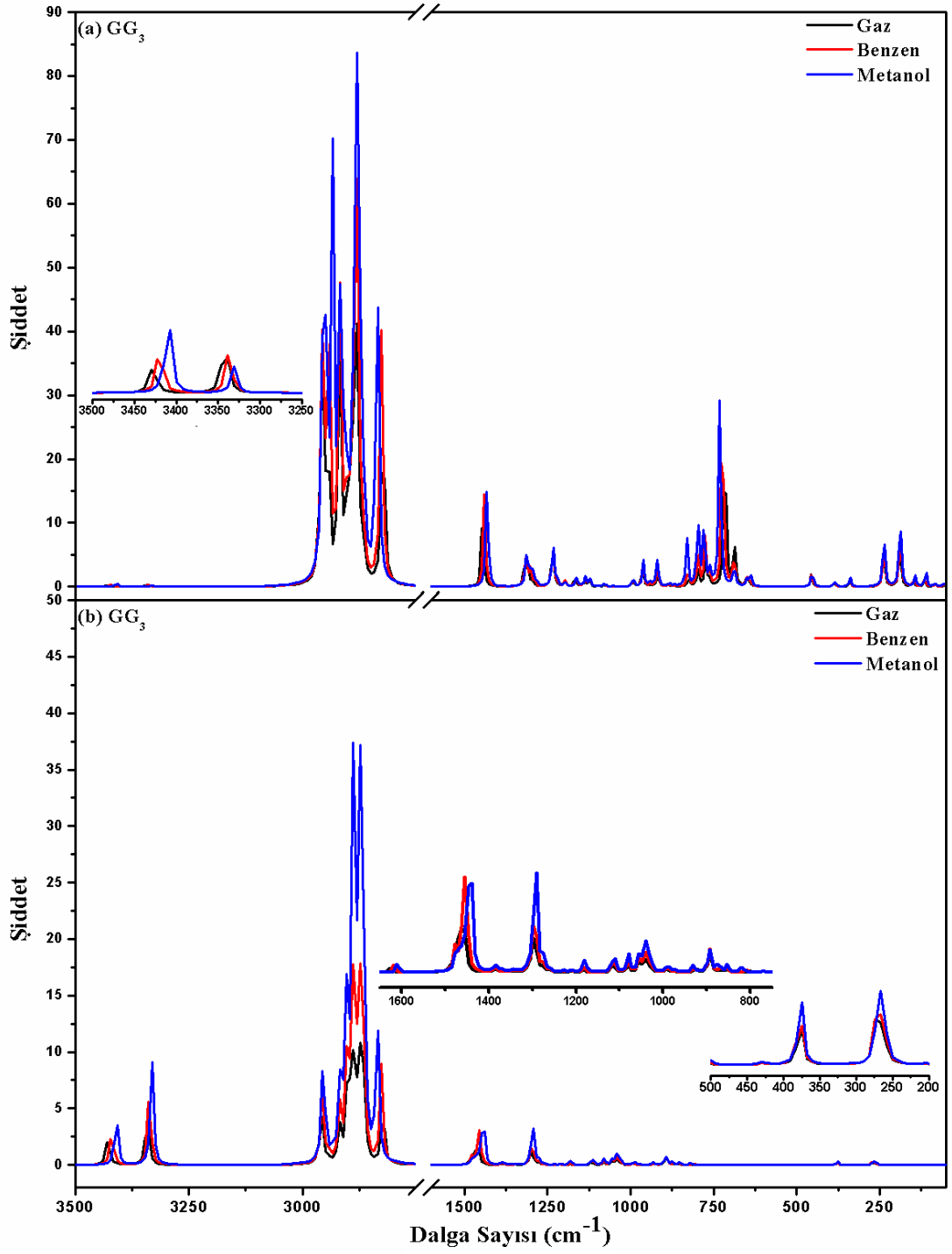
| MSD             |          |         |          |          |         |         |
|-----------------|----------|---------|----------|----------|---------|---------|
|                 | IR       |         |          | Raman    |         |         |
|                 | Gaz Fazı | Benzen  | Metanol  | Gaz Fazı | Benzen  | Metanol |
| GG <sub>1</sub> | 20,18    | 19,39   | 18,64    | 13,92    | 12,92   | 11,86   |
| GG <sub>2</sub> | 20,39    | 19,57   | 19,11    | 13,75    | 13,25   | 12,31   |
| GG <sub>3</sub> | 20,50    | 19,32   | 18,25    | 15,14    | 13,97   | 12,75   |
| GG <sub>4</sub> | 22,61    | 21,68   | 21,18    | 15,69    | 14,58   | 13,31   |
| GG <sub>5</sub> | 22,57    | 21,68   | 21,18    | 15,75    | 14,58   | 13,31   |
| GG <sub>6</sub> | 20,54    | 19,32   | 18,25    | 15,08    | 13,97   | 12,75   |
| GT              | 20,89    | 20,89   | 20,75    | 14,58    | 13,25   | 12,97   |
| GT <sub>1</sub> | 22,71    | 22,32   | 21,57    | 13,92    | 13,58   | 12,58   |
| TG              | 17,68    | 17,04   | 16,54    | 14,69    | 14,42   | 14,69   |
| TT              | 18,00    | 17,89   | 18,39    | 14,03    | 12,36   | 13,19   |
| R <sup>2</sup>  |          |         |          |          |         |         |
|                 | IR       |         |          | Raman    |         |         |
|                 | Gaz Fazı | Benzen  | Methanol | Gaz Fazı | Benzen  | Metanol |
| GG <sub>1</sub> | 0,99950  | 0,99950 | 0,99949  | 0,99980  | 0,99982 | 0,99983 |
| GG <sub>2</sub> | 0,99947  | 0,99948 | 0,99947  | 0,99979  | 0,99980 | 0,99981 |
| GG <sub>3</sub> | 0,99942  | 0,99944 | 0,99946  | 0,99975  | 0,99979 | 0,99983 |
| GG <sub>4</sub> | 0,99932  | 0,99932 | 0,99933  | 0,99973  | 0,99977 | 0,99979 |
| GG <sub>5</sub> | 0,99932  | 0,99932 | 0,99933  | 0,99973  | 0,99977 | 0,99979 |
| GG <sub>6</sub> | 0,99942  | 0,99942 | 0,99946  | 0,99975  | 0,99979 | 0,99983 |
| GT              | 0,99936  | 0,99936 | 0,99934  | 0,99984  | 0,99985 | 0,99982 |
| GT <sub>1</sub> | 0,99932  | 0,99932 | 0,99935  | 0,99980  | 0,99985 | 0,99984 |
| TG              | 0,99951  | 0,99952 | 0,99948  | 0,99974  | 0,99975 | 0,99971 |
| TT              | 0,99948  | 0,99950 | 0,99942  | 0,99983  | 0,99985 | 0,99978 |



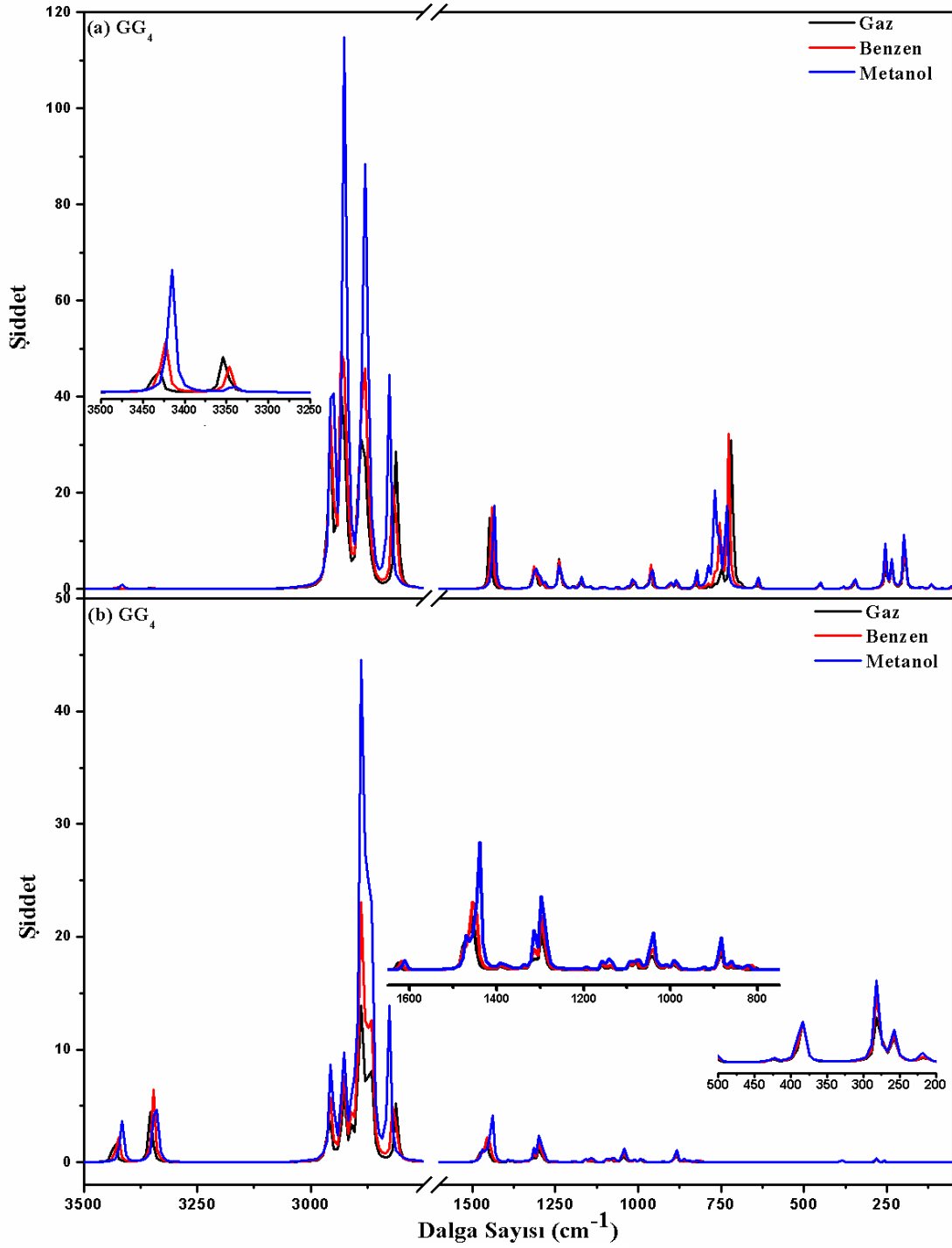
Şekil 5.3. GG<sub>1</sub> konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



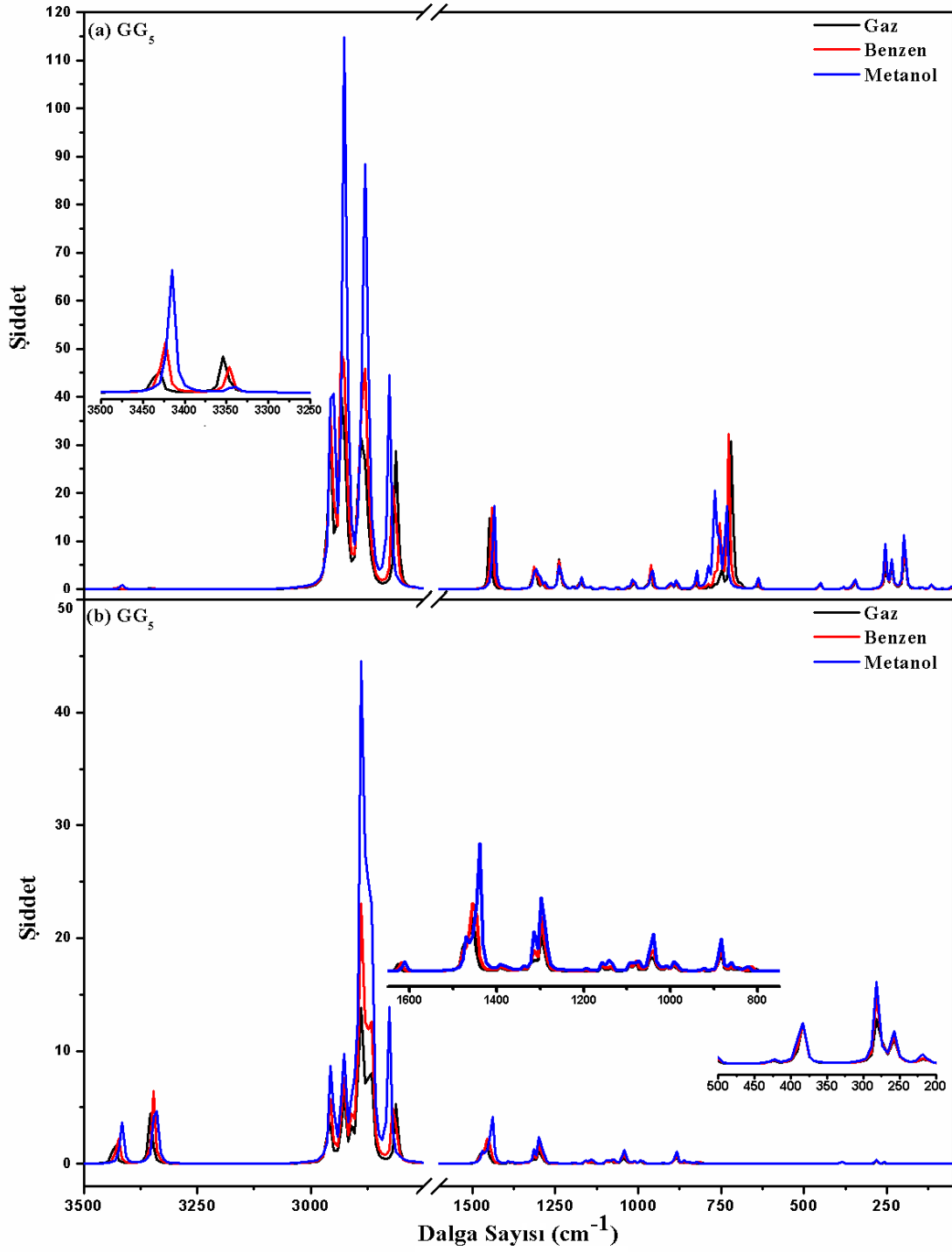
Şekil 5.4. GG<sub>2</sub> konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



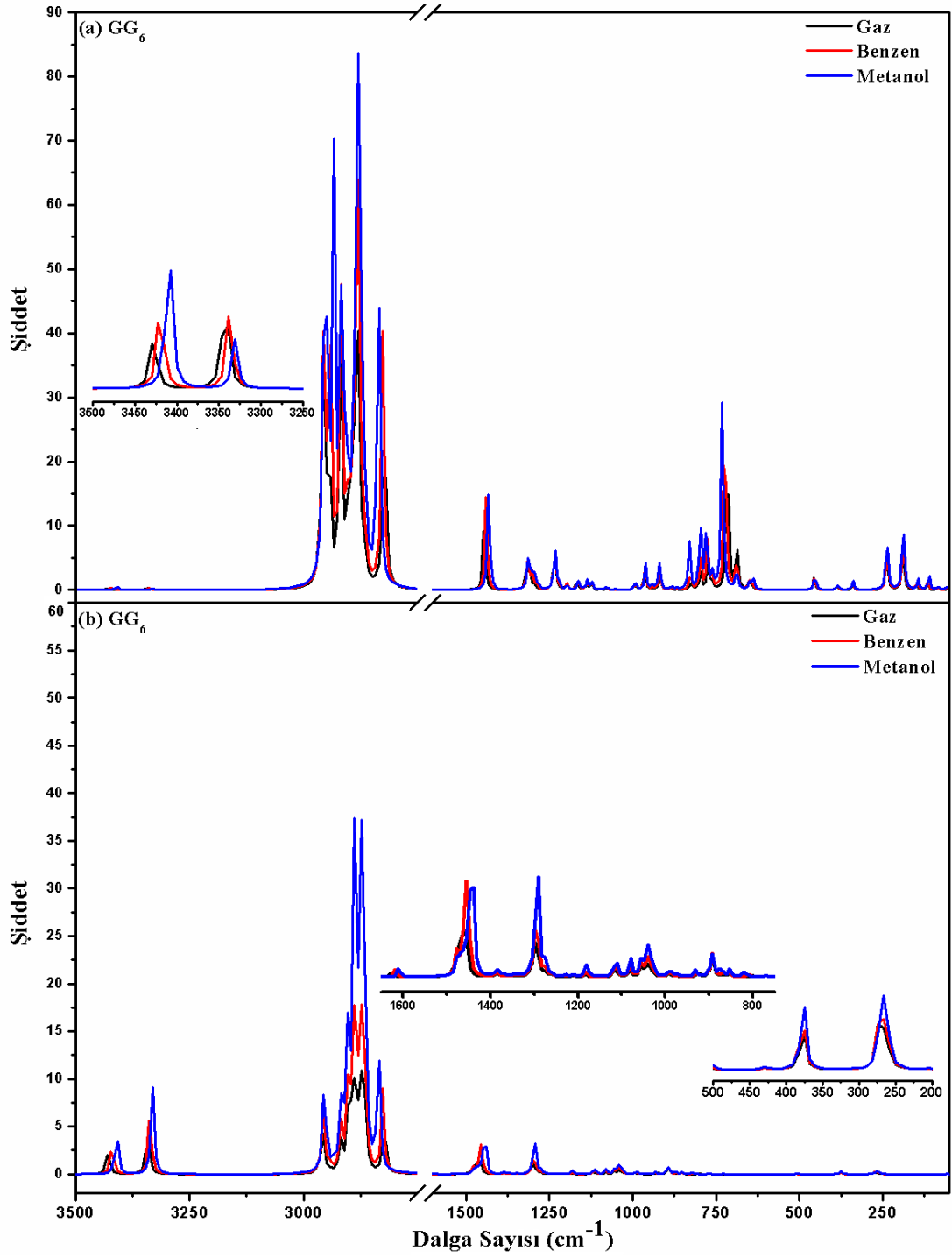
Şekil 5.5. GG<sub>3</sub> konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



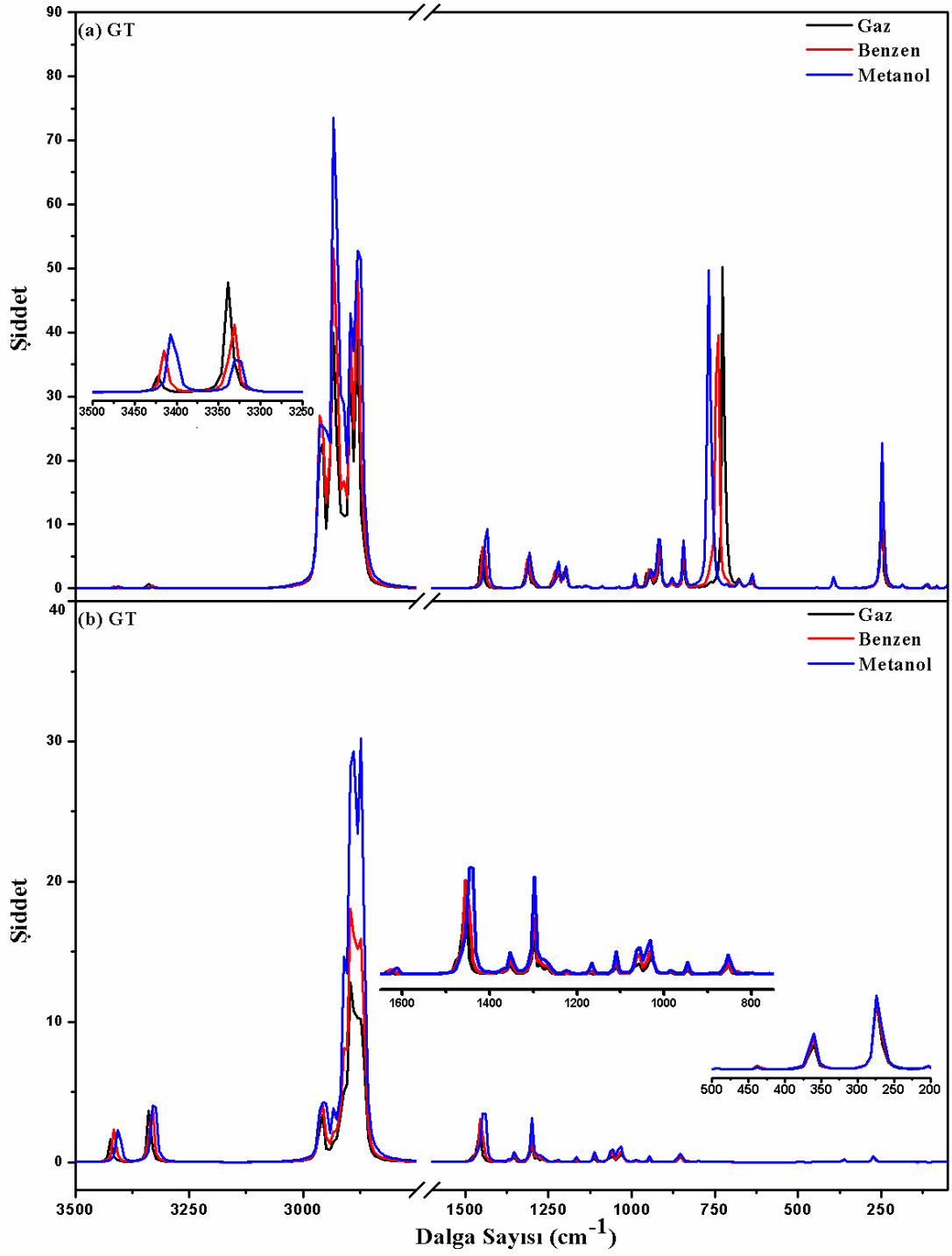
Şekil 5.6. GG<sub>4</sub> konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



Şekil 5.7. GG<sub>5</sub> konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.

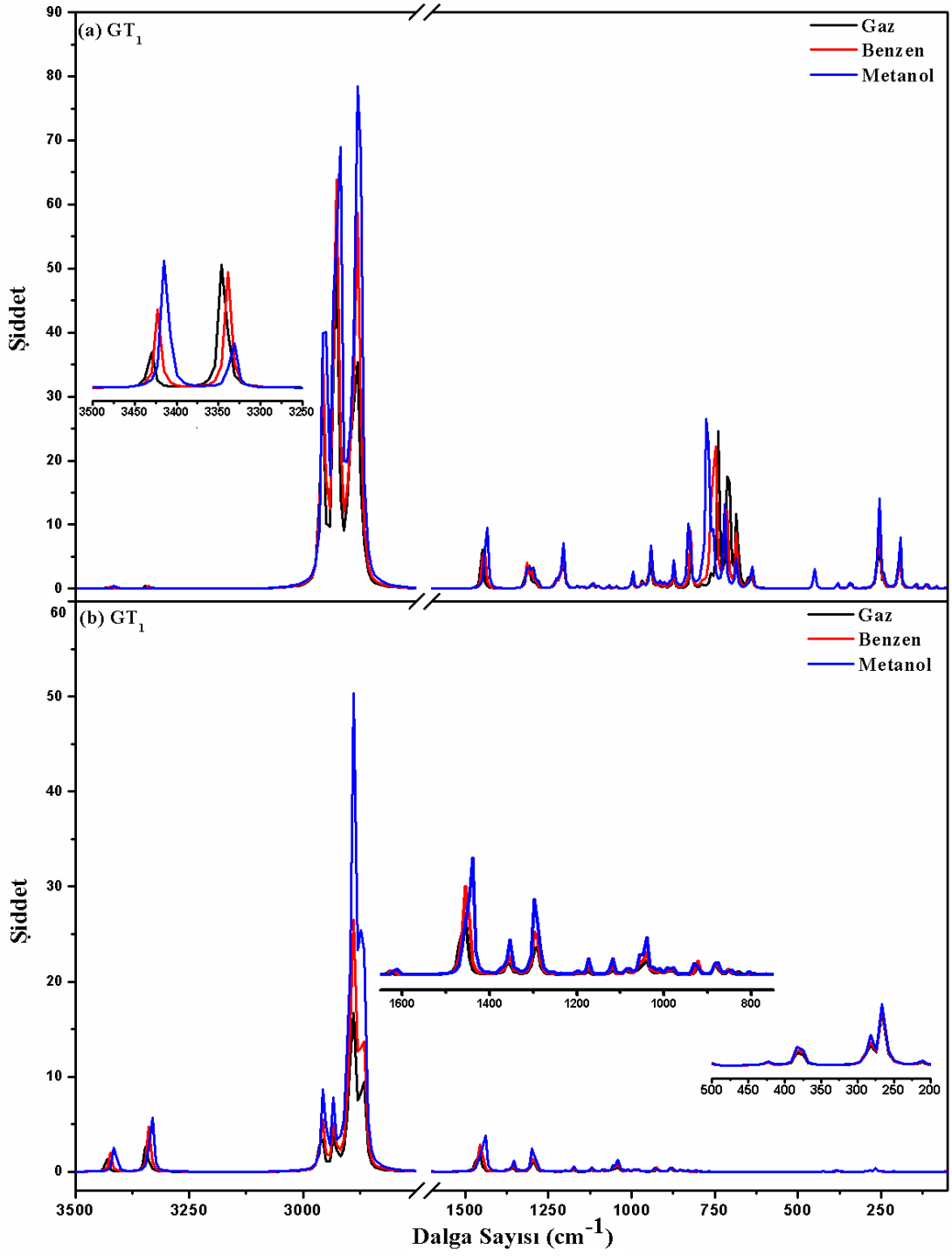


Şekil 5.8.  $GG_6$  konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.

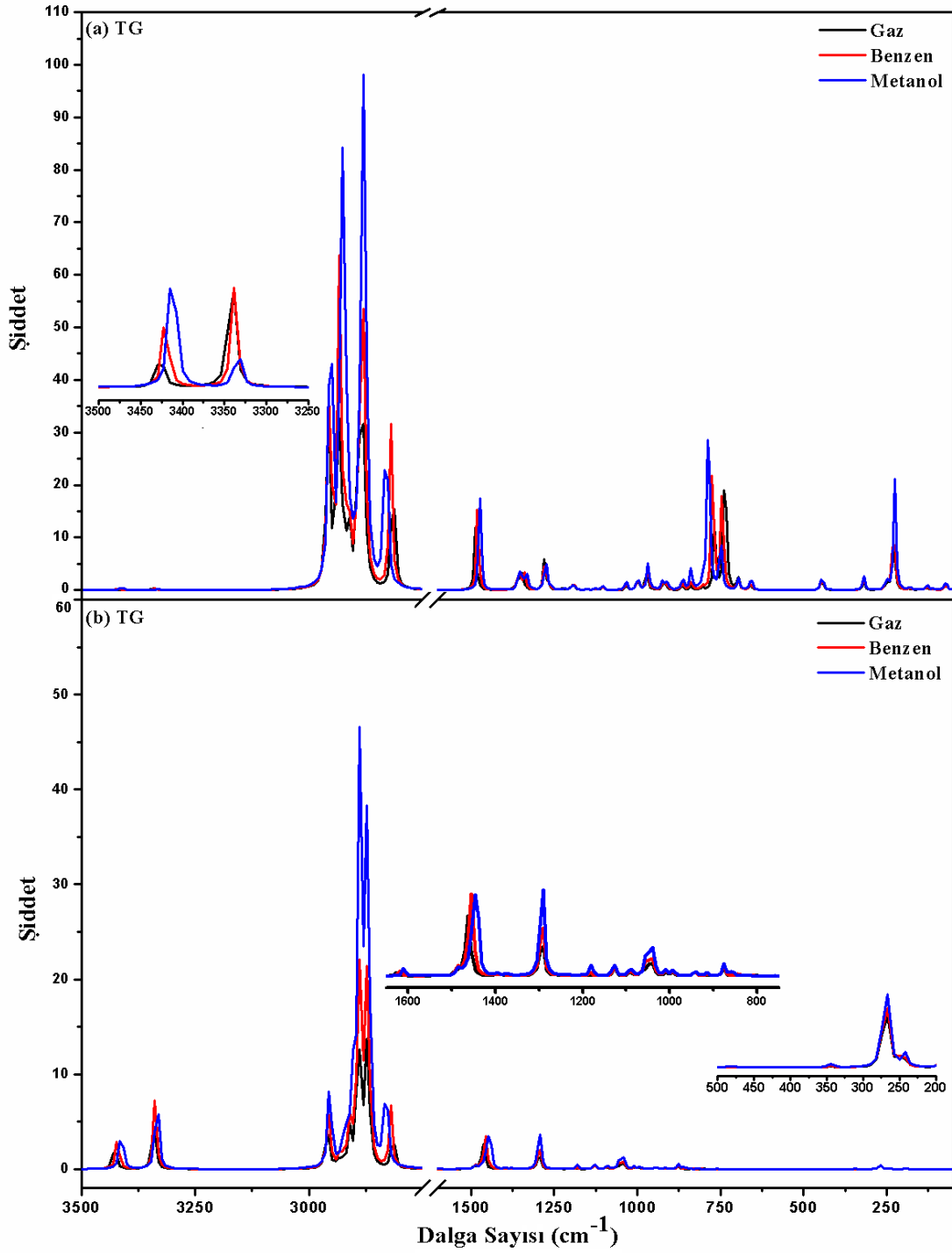


Şekil 5.9. GT konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.

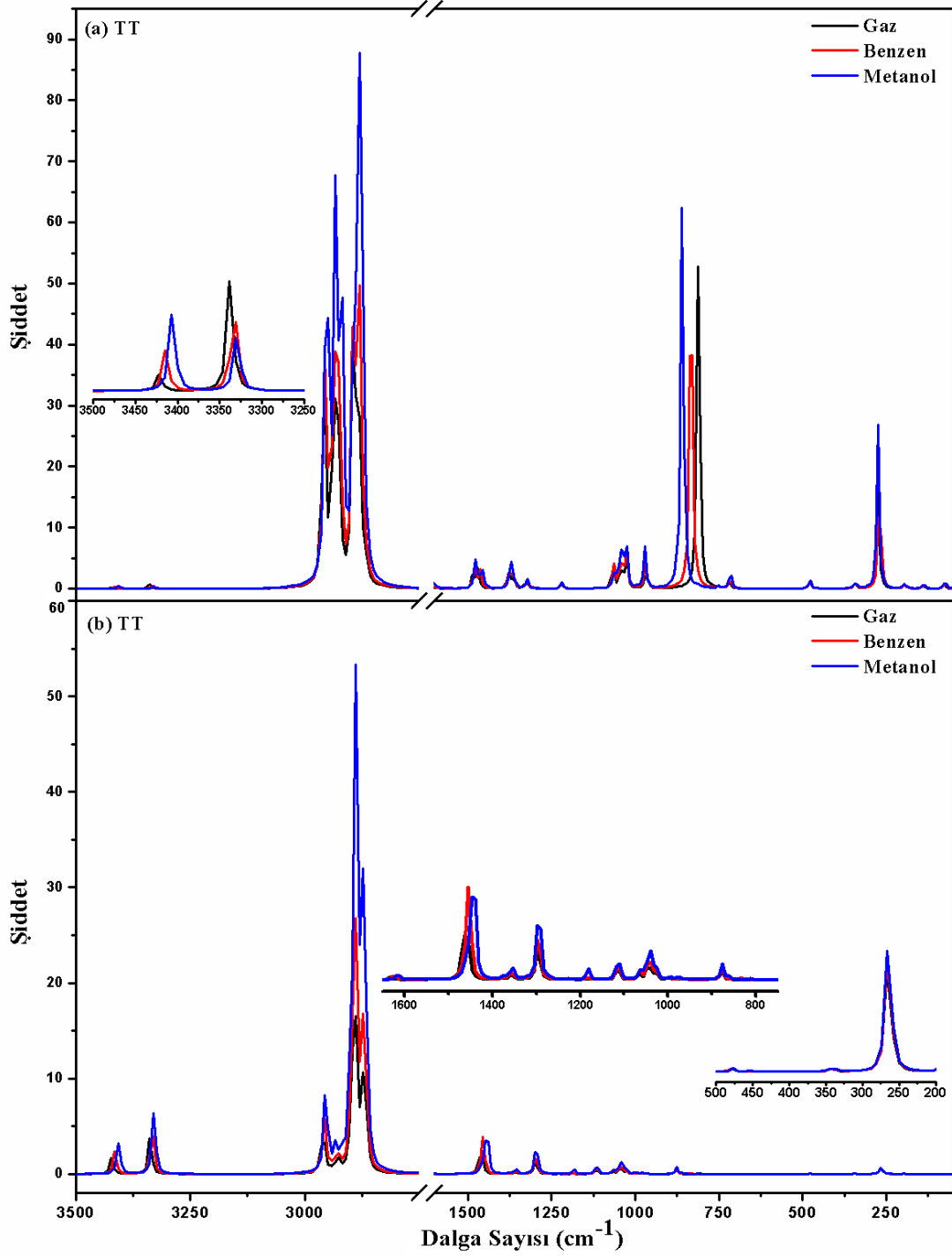




Şekil 5.10.  $GT_1$  konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



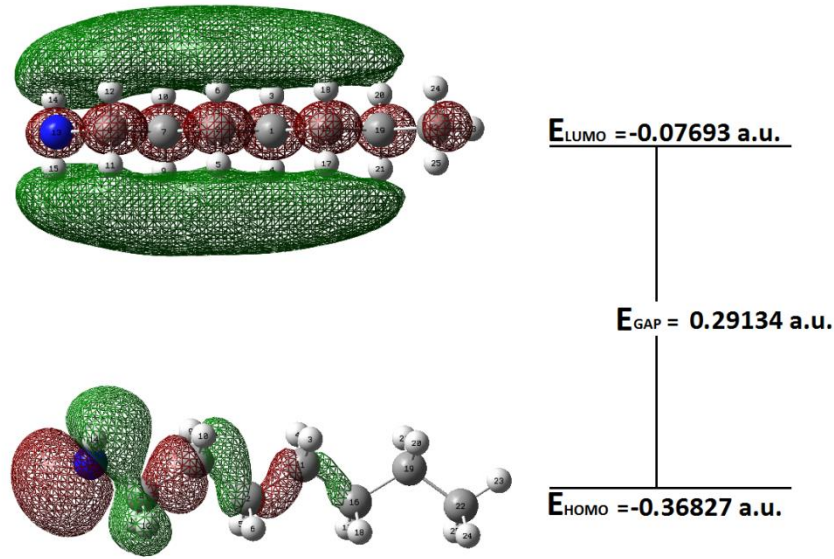
Şekil 5.11. TG konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.



Şekil 5.12. TT konformasyonunun (a) IR (b) Raman Spektrumları.

### 5.3. Sınır Orbitaleri

HOMO ve LUMO orbitalleri sınır orbitalleri olarak bilinir ve geçişler HOMO dan LUMO'ya doğru tanımlanabilir. TT konformasyonunun gaz fazı için sınır orbitalleri Şekil 5.13'te gösterilmiştir. Bu diagramlar 0,02 atomik birim (au) eş yükselti eğrileri ile çizilmiştir. 1-ha molekülü için HOMO azot ve bazı karbon atomları üzerinde lokalize olurken, LUMO tüm atomlar üzerinde delocalize olmaktadır. Bu orbitaller arasındaki enerji aralığı elektriksel band aralığı olarak bilinir. Tüm konformasyonların sınır orbitallerinin enerjileri ve elektriksel band aralıkları Çizelge 5.22'de verilmiştir. TT konformasyonun dışındaki tüm formların elektriksel band aralıklarının enerjileri gaz fazından polar çözücüye gidildikçe artarken, TT formu için azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni konformasyonların mol kesirleri ve TT formunun dielektrik ortamla olan etkileşimi olabilir. Diğer yandan genel olarak molekül hangi konformasyonun tercih ederse etsin yüksek bir elektriksel band aralığına sahiptir. Örneğin en kararlı form olan TT formunun gaz fazındaki bu değer yaklaşık 7,89 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.13. Gaz fazındaki 1-ha molekülünün TT formu için sınır orbitalleri.

**Çizelge 5.22.** 1-ha molekülünün sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı.

|                 | HOMO (a.u.) |          |          | LUMO (a.u.) |          |          | GAP (a.u.) |         |         |
|-----------------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|------------|---------|---------|
|                 | Gaz         | Benzen   | Metanol  | Gaz         | Benzen   | Metanol  | Gaz        | Benzen  | Metanol |
| GG <sub>1</sub> | -0,23975    | -0,24060 | -0,24173 | -0,01033    | -0,01048 | -0,01068 | 0,22942    | 0,23012 | 0,23105 |
| GG <sub>2</sub> | -0,23975    | -0,24061 | -0,24174 | -0,01034    | -0,01049 | -0,01069 | 0,22941    | 0,23012 | 0,23105 |
| GG <sub>3</sub> | -0,23950    | -0,24025 | -0,24118 | -0,01084    | -0,01097 | -0,01113 | 0,22866    | 0,22928 | 0,23005 |
| GG <sub>4</sub> | -0,24044    | -0,24121 | -0,24218 | -0,01038    | -0,01049 | -0,01064 | 0,23006    | 0,23072 | 0,23154 |
| GG <sub>5</sub> | -0,24043    | -0,24121 | -0,24218 | -0,01038    | -0,01049 | -0,01064 | 0,23005    | 0,23072 | 0,23154 |
| GG <sub>6</sub> | -0,23951    | -0,24025 | -0,24118 | -0,01084    | -0,01097 | -0,01113 | 0,22867    | 0,22928 | 0,23005 |
| GT              | -0,23763    | -0,23849 | -0,23945 | -0,01089    | -0,01098 | -0,01109 | 0,22674    | 0,22751 | 0,22836 |
| GT <sub>1</sub> | -0,23811    | -0,23907 | -0,24016 | -0,01086    | -0,01095 | -0,01106 | 0,22725    | 0,22812 | 0,22910 |
| TG              | -0,23979    | -0,24183 | -0,24554 | -0,01032    | -0,00806 | -0,00613 | 0,22947    | 0,23377 | 0,23941 |
| TT              | -0,36827    | -0,23987 | -0,24331 | -0,07693    | -0,00833 | -0,00605 | 0,29134    | 0,23154 | 0,23726 |

#### 5.4. Genel Sonuçlar

1-ha molekülünün teorik ve deneysel titreşim frekansları ve işaretlemeleri kuantum kimyasal hesaplamalar ve titreşim spektroskopisi (FT-IR, Raman) kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın genel sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

1. Gaz fazı ve çözücü ortamlarında yapılan enerji hesaplamaları 1-ha molekülünün en kararlı konformasyonunun TT formu olduğunu ve molekülün düşük enerji bariyerine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu sonuçlar oda sıcaklığında 1-ha moleküllerinin aynı anda muhtemel birkaç geometrik konformer ve enerjide bulunabileceğini göstermektedir.
2. Konformasyon enerji bariyeri çözücünden bağımsızdır. Bununla birlikte 1-ha molekülü çözücü içerisinde daha kararlı olma eğilimindedir.
3. Çözücü içerisindeki 1-ha molekülünün geometrik parametrelerinde önemli değişiklikler bulunmuştur.
4. Daha düşük dielektrik ortamdan daha yüksek dielektrik ortama gidildikçe titreşim frekanslarında çok önemli kaymalar ve dipol moment artışları gözlenmektedir. Genel olarak frekans farklılıkları polar olmayan çözücünden polar çözücüye doğru gidildikçe artmaktadır.
5. İnfrared ve Raman şiddetleri üzerindeki çözücü etkisi önemli ölçüde olup, bir çok durumda düşük dielektrikden yüksek dielektriğe gidildikçe artmaktadır.
6. Alkil zincirinin artması en kararlı konformasyonu değiştirmemektedir (Alver ve Parlak, 2010).

7. Molekül her ortamda ve her konformasyonda yüksek elektriksel band aralıklarına sahiptir ve bu değerler Hoffman ve arkadaşları tarafından önerilen yaşayabilirlik (varlığını sürdürebilme) kriterinin üzerindedir.
8. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki uyum gerçekçi olup B3LYP fonksiyoneli titreşim frekansları için oldukça güvenilir sonuçlar sunmaktadır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abys, J. A., Sun, S. ve Antonellis, T., (2012), Patent No. 0175022, United States.
- Alver , Ö. ve Parlak, C., (2010), Vibrational Spectroscopic Investigation And Conformational Analysis Of 1-Pentylamine: A Comparative Density Functional Study, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 09, s. 667-685.
- Alver , Ö. ve Parlak, C., (2010), Vibrational spectroscopic investigation and conformational analysis of 1-cyclohexylpiperazine, *Journal of Molecular Structure* 975, s. 85-92.
- Arderne, C., (2011), Heptane-1,7-diaminium dinitrate, *Acta Crystallographica Section E*, 67, s. 3007.
- Asadi, A., Patrick, B. O. ve Perrin, D. M., (2007), Janus-AT bases: synthesis, self-assembly, and solid state structures, *The Journal of Organic Chemistry* 72, s. 466-475.
- Aslam, M., Fu, L., Li, S. ve Dravid, V. P., (2005), Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 290, s. 444-449.
- Bağlayan , Ö., (2008), Hofmann-CBA-Tipi bazı konak ve konak-konuk bileşiklerinin titreşim spektroskopisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Banwell , C. N., (1983), Fundamentals of molecular spectroscopy, McGraw Hill, London.
- Becke, A. D., (1993), Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics* 98, s. 5648-5652.
- Binev, I. G., Binev, Y. I., Stamboliyska, B. A. ve Juchnovski, I. N., (1997), IR spectra and structure of benzylidenemalonitrile and its cyanide, methoxide and heptylamine adducts: experimental and ab initio studies, *Journal of Molecular Structure* 435, s. 235-245.
- Chandrasekhar, S., Ramachandar, T. ve Venkateswara Rao, B., (2001), Chiron approach to callipeltin A: first synthesis of fully protected (2R,3R,4S)-4,7-diamino-2,3-dihydroxy heptanoic acid, *Tetrahedron: Asymmetry* 12, s. 2315-2321.
- Chang, R., (1971), Basic principles of spectroscopy, McGraw-Hill, New York.
- Chen, H. vd., (2010), Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications, *Materials Science and Engineering R*, s. 63-91.
- Dennington, R., Keith, T. ve Millam , J., (2009), GaussView 5.0.8, KS, Semichem Inc.
- Durig, J. R., Beshir , W. B., Godbey , S. E. ve Hizer, T. J., (1989), Raman and infrared spectra, conformational stability and Ab initio calculations for n-propylamine, *Journal of Raman Spectroscopy* 20, s. 311-333.
- Erdoğdu, E., (2007), 4-Benzilpiperidin molekülünün titreşimlerinin teorik yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Foresman, J. B. ve Frisch , A., (1996), Exploring chemistry with electronic structure methods, Gaussian Inc., Pittsburgh.

Frisch, M. J. vd., (2009), Gaussian 09 A1., Gaussian Inc., Wallingford CT.

Gosetti, F., Mazzucco, E., Gennaro, M. C. ve Marengo, E., (2013), Simultaneous determination of sixteen underivatized biogenic amines in human urine by HPLC-MS/MS, *Anal Bioanal Chem* 405, s. 907-916.

Gündüz , T., (1999), İnstrümental analiz. 5. Baskı, Gazi kitapevi, Ankara.

Güneş, E. ve Parlak, C., (2011), DFT, FT-Raman and FT-IR investigations of 5-methoxysalicylic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 82, s. 504-512.

Güneş, E., (2012), 2-hidroksi-5-metoksibenzoik asitin yapısının titreşim spektroskopisi ile deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi.

Hartley , P. G., McArthur, S. L., McLean , K. M. ve Griesser, H. J., (2002), Physicochemical Properties of Polysaccharide Coatings Based on Grafted Multilayer Assemblies, *Langmuir* 18, s. 2483-2494.

Jamróz, M. H., (2004), Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.

Jensen , F., (1999), Introduction to Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc., NewYork.

Keresztury, G. vd., (1993), Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49, s. 2007-2026.

Koegler, P. vd., (2012), The influence of nanostructured materials on biointerfacial interactions, *Advanced Drug Delivery Reviews* 64, s. 1820–1839.

Khomutov, A. R. vd., (2005), New Oxaanalogues of Spermine. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 31, s. 189–195.

Kuz'mina, N. V., Khizbullin, F. F., Gadomskii, T. Y. ve Maistrenko, V. N., (2008), Gas-Chromatographic Determination of Aliphatic Amines in Natural Surface Water and Wastewater, *Journal of Analytical Chemistry* 63, p. 664–667.

M'thruaine, C. M., Friedrich, H. B., Changamu, E. O. ve Bala, M. D., (2011), Synthesis and characterization of amine complexes of the cyclopentadienyliron [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>, *Inorganica Chimica Acta* 366, s. 105–115.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

M'thruaine, C. M., Friedrich, H. B., Changamu, E. O. ve Bala, M. D., (2012), Synthesis, characterization and structural elucidation of water-soluble 1-aminoalkane and  $\alpha,\omega$ -diaminoalkane complexes of the pentamethylcyclopentadienyliron dicarbonyl cation,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^+$ , *Inorganica Chimica Acta* 382, s. 27–34.

McLean, K. M. vd., (2000), Hybrid biomaterials: Surface-MALDI mass spectrometry analysis of covalent binding versus physisorption of proteins, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 17, s. 23–35.

Nakamoto, K., (1970), Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, London.

Nava, P. vd., (2006), Preparation of fluorescent tocopherols for use in protein binding and localization with the  $\alpha$ -tocopherol transfer protein, *Bioorganic ve Medicinal Chemistry* 14, s. 3721–3736.

Nayak, M. K., (2011), Functional organogel based on a hydroxyl naphthanilide derivative and aggregation induced enhanced fluorescence emission, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217, s. 40–48.

Paivarinta, J., Karlsson, S., Poso, A. ve Hotokka, M., (2001), Calculated molecular properties for different alkanolic acid-alkylamine complexes: A comparison with measured FTIR and Raman spectra, *Chemical Physics*, 263 , s. 127-138.

Paivarinta, J., Karlsson, S., Hotokka, M. ve Poso, A., (2000), Calculated and measured vibrational frequencies in an alkanolic acid-alkylamine complex, *Chemical Physics Letters* 327, s. 420–424.

Parlak, C., (2009), 1-Fenilpiperazin molekülünün titreşim bandlarının kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlenmesi ve bu moleküle ait Hofmann tipi kompleks ve klatratların titreşim spektroskopisiyle incelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi.

Pulay, P., (1969), Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, *Molecular Physicz* 17, s. 197-204.

Pulay, P., (1987), Analytical derivative methods in quantum chemistry, ab initio methods in quantum chemistry, John Wiley and Sons Inc, NewYork.

Raoux, M. vd., (2013), Chemicals inducing acute irritant contact dermatitis mobilize intracellular calcium in human keratinocytes, *Toxicology in Vitro*, 27 , s. 402–408.

Reiss, G. J., (2011), 7-Aminoheptylazanium iodide, *Acta Crystallographica E* 67, s. 2684-2685.

Rodriguez-Cruz., S. E., Klassen, J. S. ve Williams, E. R., (1999), Hydration of Gas-Phase Ions Formed by Electrospray Ionization, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 10, s. 958-968.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Sanz, D. vd., (2011), A 13C and 15N experimental NMR and theoretical study of the structure of linear primary aliphatic amines and ammonium salts: from C1 to C18, *Tetrahedron* 67, s. 4633-4639.

Seki, A., Ishiwata, F., Takizawa, Y. ve Asami, M., (2004), Crossed aldol reaction using cross-linked polymer-bound lithium dialkylamide, *Tetrahedron* 60, s. 5001–5011.

Skoog , D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A., (1998), Enstrümental analizin ilkeleri, (Çev. E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul.

Stidham , H. D. ve Durig, J. R., (1986), Far infrared spectrum and conformational potential function of n-butane, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 42, s. 105-111.

Turrell , G., (1972), Infrared and Raman spectra of crystals, Academic Press, New York.

Vasilev, K., Britcher, L., Casanal, A. ve Griesser, H. J., (2008), Solvent-Induced Porosity in Ultrathin Amine Plasma Polymer Coatings. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, s. 10915–10921.

Whittaker, E. T., (1927), Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies, Cambridge Univ.Press, London.

Wimmerova, M. ve Macholan, L., (1999), Sensitive amperometric biosensor for the determination of biogenic and synthetic amines using pea seedlings amine oxidase: a novel approach for enzyme immobilisation, *Biosensors ve Bioelectronics* 14, s. 695-702.

Ye, X. ve Qi, L., (2011), Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications, *Nano Today*, Issue 6, s. 608-631.

Zeng, R. vd., (2008), Synthesis, characterization and intercalation property of layered zirconium benzylamino-N,N-dimethylphosphonate phosphate materials, *Journal of Organometallic Chemistry* 693, s. 2666–2672.

Zhou, X. C., Ng, S. C., Chan, H. S. ve Li, S. F., (1997), Piezoelectric sensor for detection of organic amines in aqueous phase based on a polysiloxane coating incorporating acidic functional groups, *Analytica Chimica Acta* 345, s. 29-35.