

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



ABIETAN VE PİMARAN İSKELETİNE SAHİP BİLEŞİKLERİN
ELEKTRONİK, MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

ALPER KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU (Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Turgut KILIÇ
 Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, OCAK - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Alper KAYA tarafından hazırlanan “ABIETAN VE PİMARAN İSKELETİNE SAHİP BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK, MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20 Ocak 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU

Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Turgut KILIÇ

Balıkesir Üniversitesi

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

İzmir Demokrasi Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “Abietan ve Pimaran İskeletine Sahip Bileşiklerin Elektronik, Moleküler Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi” başlıklı tezde;

- ✓ Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - ✓ Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - ✓ Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
 - ✓ Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Alper KAYA

ÖZET

**ABIETAN VE PİMARAN İSKELETİNE SAHİP BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK,
MOLEKÜLER YAPILARININ VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALPER KAYA
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)
BALIKESİR, OCAK - 2020**

Bu çalışmada, abietan ve pimarane iskeletine sahip bileşiklerin kimyasal yapıları teorik yöntemlerle irdelenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin deneysel değerleri hesapsal değerlerle karşılaştırılmıştır. İlk aşamada abietan iskeletine ait bileşiğin moleküler yapısı, HF/6-31G, HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde optimize edilmiştir. Daha sonra pimarane iskeletine sahip bileşiğin geometri optimizasyonu, HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde gerçekleştirilmiştir. Abietan bileşiğinin deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları teorik verilerle karşılaştırılmış ve en uyumlu teorik yöntemin HF/6-31+G(d) düzeyi olduğu tespit edilmiştir. Deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri de, GIAO yöntemiyle elde edilen teorik değerlerle karşılaştırılmış ve en uyumlu teorik yöntemin WB97XD/6-31G düzeyinin olduğu belirlenmiştir. Pimarane bileşiğinin deneysel bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları teorik verilerle karşılaştırılmıştır. Bağ uzunluklarını belirlemede en uygun teorik yöntemin HF/6-31G düzeyi olduğu saptanmıştır. Bağ açılarını ve dihedral açılarını belirlemede ise en uyumlu teorik yöntemin WB97XD/6-31G düzeyinin olduğu tespit edilmiştir. Deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri de, GIAO yöntemiyle elde edilen teorik değerlerle karşılaştırılmış ve en uyumlu teorik yöntemin B3LYP/cc-pVDZ düzeyinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ilgili bileşiklerin, IR spektrumları, Mulliken yük değerleri, NBO yük değerleri, HOMO-LUMO enerjileri teorik yöntemlerle elde edilmiştir. MEP haritaları da, üç boyutlu elde edilerek elektrofilik ve nükleofilik saldırılara açık bölgeleri tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Abietan, pimarane, NMR, MEP, NBO, IR.

Bilim Kod / Kodları : 20114 / 20117 / 20119

Sayfa Sayısı: 95

ABSTRACT

THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC, MOLECULAR STRUCTURES, VIBRATIONAL PROPERTIES OF NATURAL COMPOUNDS HAVING ABIETANE AND PIMARANE SKELETONS

MSC THESIS

ALPER KAYA

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

BALIKESİR, JANUARY - 2020

In this study the chemical structures of compounds having the skeleton of abietane and pimarane were investigated by theoretical methods. Moreover, the experimental data of these compounds were compared with their computational values. Initially the molecular structure of compound, which has the skeleton of abietane, were optimized at the HF/6-31G, HF/6-31G+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G levels. Then, the geometry optimization of compound, which has the skeleton of pimarane, were performed at the HF/6-31G, HF/6-31G+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G levels. The experimental bond lengths, bond angles, and dihedral angles of abietane derivative were compared with theoretical results. After regression analyses done, it can be concluded that the HF/6-31G+(d) level gave the best agreement with experimental values for the structural parameter of abietane. The experimental ¹³C-chemical shift values were also compared with the theoretical values calculated with GIAO method, and the best agreement is determined at the WB97XD/6-31G level. The experimental bond lengths, bond angles, and dihedral angles of pimarane derivative were compared with theoretical results. It can be seen that there is a good correlation between the HF/6-31G level and experimental bond lengths. However, the WB97XD/6-31G level predicts the bond angles, and dihedral angles of pimarane in good agreement with experimental values than other theoretical methods used herein. The experimental ¹³C-chemical shift values were also compared with the theoretical values calculated with GIAO method, and the B3LYP/cc-pVDZ level is a very good agreement with experimental data. Moreover, the vibrational spectra, Mulliken population analyses, NBO population analyses, and HOMO-LUMO energy values of title compounds were examined with the help of theoretical methods. After MEP maps were also visualized in 3D-form, the centres were determined for the nucleophilic and electrophilic attack.

KEYWORDS: Abietane, pimarane, NMR, MEP, NBO, IR.

Science Code / Codes : 20114 / 20117 / 20119

Page Number : 95

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Giriş	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.3 Terpenler Hakkında Genel Bilgi	5
1.4 Terpenlerin Sınıflandırılması	5
1.4.1 Diterpenler	6
1.4.2 Trisiklik Diterpenler	8
1.4.2.1 Pimaranlar	9
1.4.2.2 Abietanlar	10
2. HESAPLAMALI KİMYA	12
2.1 Ab initio Yöntemleri	12
2.1.1 Hartree-Fock Teorisi (HF)	13
2.1.2 Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi (DFT)	15
2.2 Temel Setler (Basis Sets)	16
2.2.1 Minimal Basis Set (STO-nG).....	17
2.2.2 Split-Valance Basis Set (Bölünmüş değerlikli temel kümesi)	17
2.2.3 Polarizasyon (Kutuplanma) Temel Set (d, p, f)	18
2.2.4 Difüzyon (Dağılma) Fonksiyonları (+, ++).	18
2.2.5 Korelasyon Tutarlı Temel Kümeler (cc-pVNZ)	18
2.3 Sınır Moleküler Orbital Teorisi	19
2.4 Mulliken Atomik Yükler	19
2.5 NBO (Natural Bağ Orbitaleri)	19
2.6 NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)	20
2.7 MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel)	20
3. İNFRARED (KIRMIZI ÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ	21
3.1 Moleküler Titreşim Türleri	22
3.1.1 Gerilme (Stretching) Titreşimi (ν)	22
3.1.1.1 Simetrik Gerilme Titreşimi (ν_s).....	22
3.1.1.2 Asimetrik Gerilme Titreşimi (ν_a)	22
3.1.2 Açık Bükülme (Bending) Titreşimleri	23
3.1.2.1 Makaslama (Scissoring) Titreşimi (δ).....	23
3.1.2.2 Sallanma (Rocking) Titreşimi (ρ).....	23
3.1.2.3 Kıvrırma (Twisting) Titreşimi (τ).....	24
3.1.2.4 Dalgalanma (Wagging) Titreşimi (ω)	24
3.1.3 Burulma (Torsion) Titreşimi (t)	25

3.1.4 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (out of plane bending) (γ)	25
4. AMAÇ VE KAPSAM	26
5. YÖNTEM.....	27
5.1 Çalışılan Bileşikler	27
5.2 Kullanılan Teorik Metodlar	27
5.3 Kullanılan Programlar.....	27
6. BULGULAR.....	28
6.1 Abietan Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi.....	28
6.2 Abietan Bileşiğine Ait Bağ Açılarının ve Dihedral Açılarının İncelenmesi.....	30
6.3 Abietan Bileşiğine Ait Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	33
6.4 Abietan Bileşiğine Ait ¹³ C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi	37
6.5 Abietan Bileşiğine Ait HOMO-LUMO Orbitallerinin İncelenmesi	39
6.6 Abietan Bileşiğine Ait Mulliken Atomik Yük Değerlerinin İncelenmesi	41
6.7 Abietan Bileşiğine Ait NBO/NPA Yük Değerlerinin İncelenmesi.....	45
6.8 Abietan Bileşiğine Ait Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyinin İncelenmesi	48
6.9 Pimaran Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi	49
6.10 Pimaran Bileşiğine Ait Bağ Açılarının ve Dihedral Açılarının İncelenmesi.....	51
6.11 Pimaran Bileşiğine Ait Titreşim Frekanslarının İncelenmesi.....	53
6.12 Pimaran Bileşiğine Ait ¹³ C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi	57
6.13 Pimaran Bileşiğine Ait HOMO-LUMO Orbitallerinin İncelenmesi	59
6.14 Pimaran Bileşiğine Ait Mulliken Atomik Yük Değerlerinin İncelenmesi	61
6.15 Pimaran Bileşiğine Ait NBO/NPA Yük Değerlerinin İncelenmesi.....	64
6.16 Pimaran Bileşiğine Ait Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyinin İncelenmesi	66
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	67
8. KAYNAKLAR	69
EKLER	75
EK A: Abietan Bileşiğinin HF/6-31G, HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G Düzeylerinde Optimize Hallerinin Kartezyen Koordinatları.....	75
EK B: Pimaran Bileşiğinin HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G Düzeylerinde Optimize Hallerinin Kartezyen Koordinatları.....	87
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : <i>Salvia grandifolia</i> kökünden elde edilen bileşiklerin yapıları	2
Şekil 1.2 : a) <i>ent</i> -13epi-manoil oksit, b) Ribenon, c) Ribenol	2
Şekil 1.3 : [4+2]- Diels-Alder halkalaşma reaksiyonu	3
Şekil 1.4 : Abietan iskeleti	3
Şekil 1.5 : Abietik asitin otooksidasyon mekanizması	4
Şekil 1.6 : a) Kommünik Asit (R=COOH), b) Kommünol (R=CH ₂ OH)	4
Şekil 1.7 : İzopren molekülü (2-metil-1,3-bütadien)	5
Şekil 1.8 : Bazı diterpenlerin iskelet yapıları ve numaralandırılması	7
Şekil 1.9 : Abietik asit	8
Şekil 1.10: Pimaranların oluşumu	9
Şekil 1.11: Bazı pimaranlar	9
Şekil 1.12: Abietanların oluşumu	10
Şekil 1.13: Bazı abietanlar	10
Şekil 1.14: Abietan ve <i>ent</i> -abietan iskeletleri	11
Şekil 2.1 : Atomik p orbitali	17
Şekil 2.2 : 4-31G Temel seti gösterimi	17
Şekil 2.3 : Metan molekülüne ait MEP yüzeyi gösterimi	20
Şekil 3.1 : İnfrared spektrum bölgeleri	21
Şekil 3.2 : Simetrik gerilme (ν_s)	22
Şekil 3.3 : Asimetrik gerilme (ν_a)	22
Şekil 3.4 : Makaslama (δ)	23
Şekil 3.5 : Sallanma (ρ)	23
Şekil 3.6 : Kıvrırma (τ)	24
Şekil 3.7 : Dalgalanma (ω)	24
Şekil 3.8 : Burulmanın gerçekleştiği yüzeylerdeki (T) açı değişimi	25
Şekil 3.9 : a) Simetrik, b) Antisimetrik halka burulması	25
Şekil 3.10: a) Düzlem dışı simetrik, b) Düzlem dışı antisimetrik açı bükülmesi	25
Şekil 5.1 : a) Szemaoenoid, b) Leucophleoxol bileşiklerinin çizgi gösterimi	27
Şekil 6.1 : Abietan bileşiği atom numaralandırma	28
Şekil 6.2 : Abietan/ deneysel karşı teorik bağ uzunlukları (Å) korelasyon grafikleri	29
Şekil 6.3 : Abietan/ deneysel karşı teorik bağ ve dihedral açı (°) korelasyon grafikleri ..	31
Şekil 6.4 : Abietan bileşiği IR atom numaralandırma	33
Şekil 6.5 : Abietan bileşiğinin a) Deneysel, b) Teorik IR spektrumları	33
Şekil 6.6 : Abietan ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon dağılım grafikleri ...	38
Şekil 6.7 : Abietan Mulliken yük değerleriyle ilgili atom numaralandırması	41
Şekil 6.8 : Abietan bileşiğine ait MEP haritası	48
Şekil 6.9 : Pimaran bileşiği atom numaralandırma	49
Şekil 6.10: Pimaran/ deneysel karşı teorik bağ uzunlukları (Å) korelasyon grafikleri	50
Şekil 6.11: Pimaran/ deneysel karşı teorik bağ ve dihedral açı (°) korelasyon grafikleri ..	52
Şekil 6.12: Pimaran bileşiği IR atom numaralandırma	53
Şekil 6.13: Pimaran ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon dağılım grafikleri ..	58
Şekil 6.14: Pimaran Mulliken yük değerleriyle ilgili atom numaralandırması	61
Şekil 6.15: Pimaran bileşiğine ait MEP haritası	66
Şekil 7.1 : a) Abietan, b) Pimaran bileşiklerinin Gauss View görüntüleri	67

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 : Terpenlerin sınıflandırılması.....	6
Tablo 6.1 : Abietan bileşiğine ait deneysel/ teorik bağ uzunlukları(Å).....	29
Tablo 6.2 : Abietan bileşiğine ait deneysel/ teorik bağ ve dihedral açıları(°).....	31
Tablo 6.3 : Abietan bileşiğine ait seçilmiş deneysel ve teorik titreşim dalgaları karşılaştırılması.....	34
Tablo 6.4 : Abietan bileşiğine ait deneysel ve hesapsal ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	37
Tablo 6.5 : Abietan bileşiğine ait elektronik yapı değerleri.....	39
Tablo 6.6 : Abietan bileşiğine ait HOMO-LUMO orbital haritaları.....	40
Tablo 6.7 : Abietan/ Mulliken atomik yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.....	42
Tablo 6.8 : Abietan bileşiğine ait NBO/NPA yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırma	45
Tablo 6.9 : Pimaran bileşiğine ait deneysel/ teorik bağ uzunlukları(Å).....	50
Tablo 6.10 : Pimaran bileşiğine ait deneysel/ teorik bağ açıları(°) ve dihedral açıları(°) ..	51
Tablo 6.11 : Pimaran bileşiğine ait seçilmiş teorik titreşim dalgaları ve yaklaşık titreşim türleri.....	54
Tablo 6.12 : Pimaran bileşiğine ait deneysel ve hesapsal ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	57
Tablo 6.13 : Pimaran bileşiğine ait elektronik yapı değerleri.....	59
Tablo 6.14 : Pimaran bileşiğine ait HOMO-LUMO orbital haritaları.....	60
Tablo 6.15 : Pimaran/ Mulliken atomik yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.....	61
Tablo 6.16 : Pimaran bileşiğine ait NBO/NPA yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırma....	64
Tablo A.1 : HF/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	75
Tablo A.2 : HF/6-31+G(d) düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	77
Tablo A.3 : B3LYP/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	79
Tablo A.4 : B3LYP/6-31+G(d) düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	81
Tablo A.5 : B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	83
Tablo A.6 : WB97XD/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	85
Tablo B.1 : HF/6-31G düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	87
Tablo B.2 : HF/6-31G(d) düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	88
Tablo B.3 : B3LYP/6-31G düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	89
Tablo B.4 : B3LYP/6-31G(d) düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	91
Tablo B.5 : B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	92
Tablo B.6 : WB97XD/6-31G düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjisi.....	93

SEMBOL LİSTESİ

A	: Eksi (-) LUMO
Å	: Angstrom
AM1	: Austin Model 1
a.u.	: Atomik birim
B3LYP	: Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
B3PW91	: Becke- 3- Perdew-Wang -91
CNDO	: Complete Neglect of Differential Overlap
DFT	: Density Functional Theory
E	: Enerji
eV	: Elektron Volt
G	: Gaussian fonksiyonu
GIAO	: Gauge-Invariant Atomic Orbitals
GTO	: Gaussian tipi orbital
H	: Hamiltonyen
HF	: Hartree-Fock
HF-SCF	: Hartree-Fock Self-consistent field
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
I	: Eksi (-) HOMO
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap
IR	: Infrared
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MINDO	: Modified INDO
MP2	: Møller-Plesset perturbation theory
NBO	: Natural Bond Orbital
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PM3	: Parameterized Austin Model 3
ppm	: Parts per million
STO	: Slayter tipi orbital
TMS	: Tetrametilsilan
ΔE	: $E_{LUMO} - E_{HOMO}$
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ρ	: Elektron yoğunluğu
χ	: Elektronegatiflik
η	: Kimyasal sertlik
δ	: Kimyasal kayma
μ	: Dipol moment
ν_s	: Simetrik gerilme titreşimi
ν_a	: Asimetrik gerilme titreşimi
δ	: Makaslama titreşimi
ρ	: Sallanma titreşimi
ω	: Dalgalanma titreşimi
τ	: Kıvrıma titreşimi
t	: Burulma titreşimi
γ	: Düzlem dışı açı bükülme titreşimi

ÖNSÖZ

Bu çalışmam boyunca her konuda bana destek olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan danışmanım ve kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Akın AZİZOĞLU'na teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Maddi ve manevi olarak her zaman beni destekleyen; kıymetli babam Şahin KAYA'ya, kıymetli annem Şengül KAYA'ya, kıymetli kardeşim Selma KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Beni evladı gibi seven; değerli büyüğüm Aynur ATMACA'ya, ablalık tecrübesini üzerimde deneyimleyen kıymetli ablam Banu ATMACA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yakın dostluklarını esirgemeyen yakın arkadaşlarım Ahmet SAĞLAMCA'ya, Açelya KIRAL'a, Oytun KAŞIKCIOĞLU'na, Çağdaş YAĞIZ'a, Semih BULUT'a, Gökhan EROĞLU'na ve Bünyamin GÜNDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2020

Alper KAYA

1. GİRİŞ

1.1 Genel Giriş

Neden Kimya?

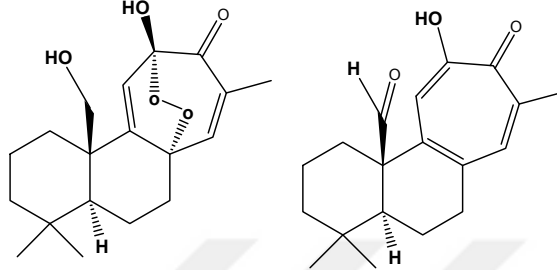
Kimya; modern dünyanın gelişmesine katkılar sunan, birçok açıdan hayatımızı kolaylaştıran önemli bir bilim dalıdır. Elementlerin, bütün bir yaşama komuta edebilmesi kimya bilimine verdiği ilhamın bir kanıtıdır. Yaşamımızda kullandığımız her maddenin kimyanın bir eseri olduğunu söyleyebiliriz. İngiliz kimyager Peter ATKINS' in kaleme aldığı ‘Kimya: Kısa bir giriş’ adlı kitabından çarpıcı bir cümleye bakalım. Kimya olmasaydı; hayat çirkin, yabani ve kısa olurdu [1]. Şu anki yaşamın, rengini ve yaşanabilirliğini kimya bilimine borçlu olduğumuz bir gerçektir.

Kimya alanında, birçok araştırmaya konu olmuş terpen bileşikleri, doğal bileşikler arasında en yaygın olan bileşik gruplarıdır. Terpen bileşikleri içerisinde en geniş biyolojik aktiviteye sahip olan grup ise diterpen bileşikleridir. Literatürde 70 farklı türde diterpen iskeleti rapor edilmiştir. Bunların 20 tanesi yaygın olarak bulunan diterpen iskeletleridir. Yaygın olarak bulunan ana diterpen iskeletleri; abietan, pimarane, lineer, totarol, labdan, kauren, kassan, rosan, beyeren, alkaloid, gibbera, taksan, traşiloban, sembran, atisen, kolevan, erikakan, fujinan, tiglian olarak adlandırılmıştır [2].

Çok geniş biyolojik aktiviteye sahip bir grup olan diterpen türlerinden abietan ve pimarane iskeletine sahip bileşiklerin, hesaplamalı kimya yöntemleriyle elektronik ve yapısal özellikleri analiz edilerek gelecekteki çalışmalara ışık tutmak adına bir çalışma yapılmıştır. Son yıllarda hesaplamalı kimyanın gelişmesi ve yaygınlaşmasıyla birlikte bu önemli bileşik gruplarının özellikleri ve gösterdiği biyolojik aktivitelerin yapısı aydınlatılmaya çalışılmaktadır. Bu çalışmalara örnek olarak son yıllarda yapılan diterpen bileşiklerinin teorik ve deneysel çalışmalarına aşağıda yer verilmiştir.

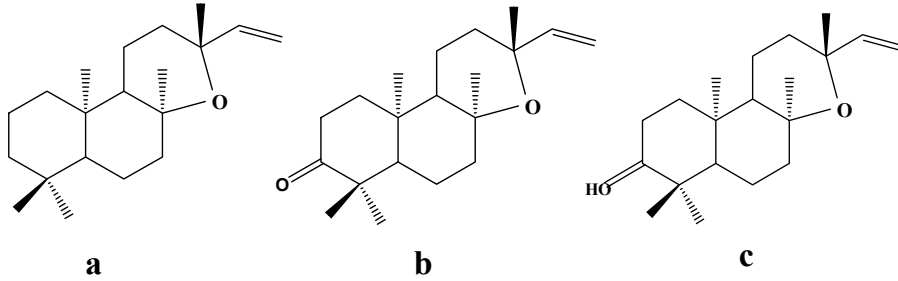
1.2 Literatür Özeti

2018 yılında yapılmış *Salvia grandifolia*, kökünden elde edilen iki diterpenoidin (Şekil 1.1), ^{13}C - ve ^1H -NMR verilerinin tahmini için DFT üzerine teorik çalışmada, izole edilen iki diterpenin deneysel verileri DFT B3LYP/cc-pVDZ ve B3PW91/DGDZVP düzeylerinde hesaplanan teorik verilerle karşılaştırılmıştır. B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde elde edilen teorik değerleri deneysel verilerle son derece uyumlu olduğu rapor edilmiştir [3].



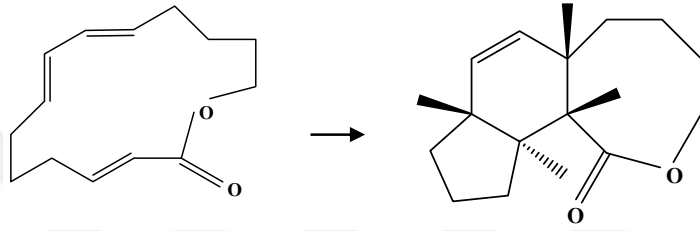
Şekil 1.1: *Salvia grandifolia* kökünden elde edilen bileşiklerin yapıları.

De Souza ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan labdan iskeletine sahip diterpenlerin NMR ve DFT yöntemlerine ilişkin teorik analizini konu alan çalışmasında; farelerde kardiyovasküler etkilerinin yanı sıra otoimmün hastalıkların ve alzheimer sendromunun tedavisinde önemli biyolojik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Labdan diterpenleri (Şekil 1.2), *ent*-13-*epi*-manoil oksit, ribenon ve ribenol, croton palanostigma bitkisinden izole edilmiştir. Söz konusu diterpenlerin yapılarını optimize etmek için ve IR verilerini hesaplamak için DFT B3LYP/cc-pVDZ hesaplama yöntemi kullanılmıştır [4].



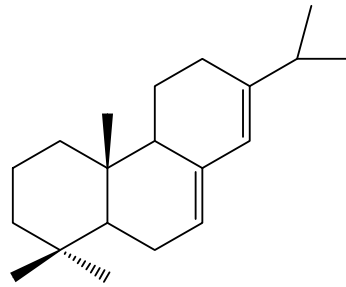
Şekil 1.2: a) *ent*-13-*epi*-manoil oksit, b) Ribenon, c) Ribenol.

2011 yılına ait bir başka çalışmada; abietan diterpenlerin sentezinde Diels-Alder reaksiyonunun teorik yöntemlerle incelenmesi rapor edilmiştir. Abietan diterpenlerinin sentezinde, Diels-Alder reaksiyon mekanizması (Şekil 1.3) ve potansiyel enerji yüzeyini incelemek için yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), B3LYP/6-311G (d,p) düzeyi ve Moller-Plesse teorisi (MP2)/6-311G (d,p) düzeyi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında toplam entalpi ve aktivasyon enerjisi sırası ile $-36.6710 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $180.2946 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Reaksiyon için elde edilen teorik veriler, deneysel ile tam uyum içinde olup, ekzotermikliği vurgulanmıştır [5].



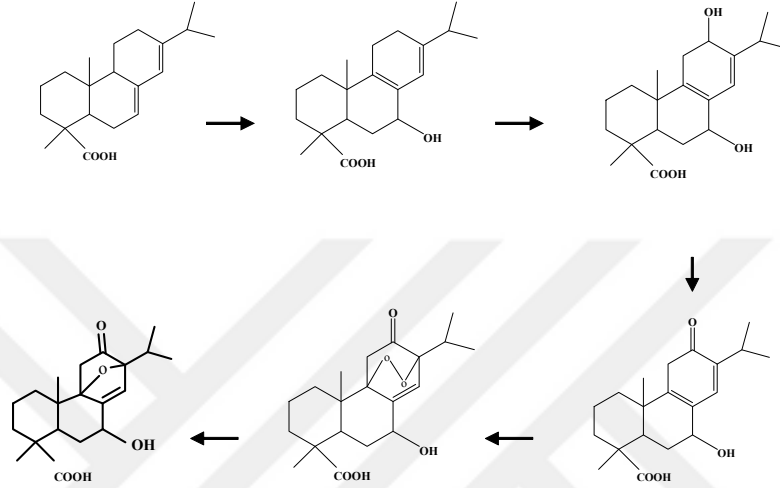
Şekil 1.3: [4+2] - Diels-Alder halkalaşma reaksiyonu.

2003 yılında Geneste N. ve arkadaşları tarafından yapılmış olan; abietan iskelet diterpenoidlerin (Şekil 1.4), termal bozunma yollarının teorik incelenmesine ait retene için aromatisasyon adlı çalışmada abietan iskeletine sahip bazı diterpenoidlerin termal bozulmasıyla, aromatik gruba sahip retenin eldesiyle ilgili teorik hesaplama sonuçları sunulmuştur. Tüm reaksiyon yollarını detaylandırmak için, yarı ampirik AM1/UHF yöntemi kullanılmıştır [6].



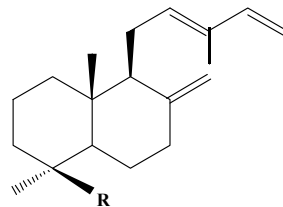
Şekil 1.4: Abietan iskeleti.

2015 yılında Ren F. ve arkadaşları tarafından yayınlanmış bir çalışmada, iki boyutlu IR korelasyon spektroskopisi kullanılarak abietik asitin oksidasyon mekanizması incelenmiştir. Abietik asitin otooksidasyon davranışı, katı-gaz bir reaktör kullanılarak FT-IR ve UV spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Konjuge bağdaki karakteristik değişiklikler ve abietik asit içindeki aktif metilen açığa çıkarılmış ve Şekil 1.5'deki mekanizma önerilmiştir [7].



Şekil 1.5: Abietik asitin otooksidasyon mekanizması.

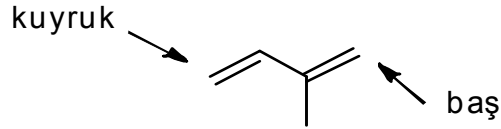
2005 yılında basılmış olan labdatrien türevlerinin ve amberlerin titreşim spektrumlarının tayini için deneysel ve DFT üzerine teorik çalışmada; bazı amber örneklerinin deneysel IR spektrumları teorik yöntemlerle irdelenmiştir. Bu doğal polimerin yapısını oluşturmak için, teorik olarak elde edilen spektrumlar karşılaştırılmıştır. Model yapı, kommünik asit ve kommünolün (Şekil 1.6), amberin doğal polimerizasyonunda uygun öncüler olduğu rapor edilmiştir. BP86 yoğunluk fonksiyon teorisi seviyesinde elektronik yapı hesaplama yöntemi kullanılmıştır [8].



Şekil 1.6: a) Kommünik Asit (R=COOH), b) Kommünol (R=CH₂OH).

1.3 Terpenler Hakkında Genel Bilgi

Terpenler, yapısında izopren (Şekil1.7) yapısına sahip olan organik bileşik grubu olarak tanımlanmaktadır [9].



Şekil 1.7: İzopren molekülü (2-metil-1,3-bütadien).

Bitki ve hayvanlar tarafından sentezlenen terpenler, yapıları oldukça çeşitlilik gösteren organik moleküllerdir. Terpenler, bitkilerden elde edilebildiği gibi bazı böceklerin salgıladıkları salgıdan ve bazı deniz canlılarından elde edilebilirler. “Terpen” ismi kozalaklı çam ağacından elde edilen reçine içerisindeki bir bileşik olan “turpentin” isminden türetilmiştir [10].

Sadece hidrokarbon içeren terpenler olabildiği gibi, karbon iskeletinin oksidasyonu veya düzenlenmesi gibi çeşitli kimyasal yollarla elde edildiğinde: alkol, keton, aldehit veya asit grubu taşıyan terpenler oluşmaktadır. Yapılarında oksijen bulunduran bu terpen bileşiklerini **terpenoidler** olarak adlandırılmaktadır. Bitki terpenoidleri, aromatik özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Geleneksel ilaç tedavilerinde rol oynamaktadırlar. Zincirli ve halkalı olmak üzere yapılarında çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran 20.000 den fazla terpen yapısı bilinmektedir [11].

1.4 Terpenlerin Sınıflandırılması

Terpenler, $(C_5H_8)_n$ temel molekül formülüne sahiptirler. Buradaki ‘n’ sembolü bağlanmış izopren birimlerinin sayısını ifade etmektedir. Terpenler içerdikleri izopren birimi sayısına göre; hemiterpenler, monoterpenler, seskiterpenler, diterpenler, sesterpenler, triterpenler ve tetraterpenler olarak sınıflandırılmaktadır (Tablo 1.1), [12].

Tablo 1.1: Terpenlerin sınıflandırılması.

İzopren sayısı	Sınıfı	Karbon sayısı
1	Hemiterpenler	5
2	Monoterpenler	10
3	Seskiterpenler	15
4	Diterpenler	20
5	Sesterpenler	25
6	Triterpenler	30
8	Tetraterpenler	40
8+	Politerpenler	40+

Terpenler, fiziksel özelliklerine göre iki grupta incelenmektedir [2].

- 1. Uçucu terpenler:** Küçük moleküllü terpenler; monoterpenler ve seskiterpenler.
- 2. Uçucu olmayan terpenler:** Büyük moleküllü terpenler; bazı seskiterpenler, diterpenler, sesterpenler, triterpenler, tetraterpenler ve politerpenler.

1.4.1 Diterpenler

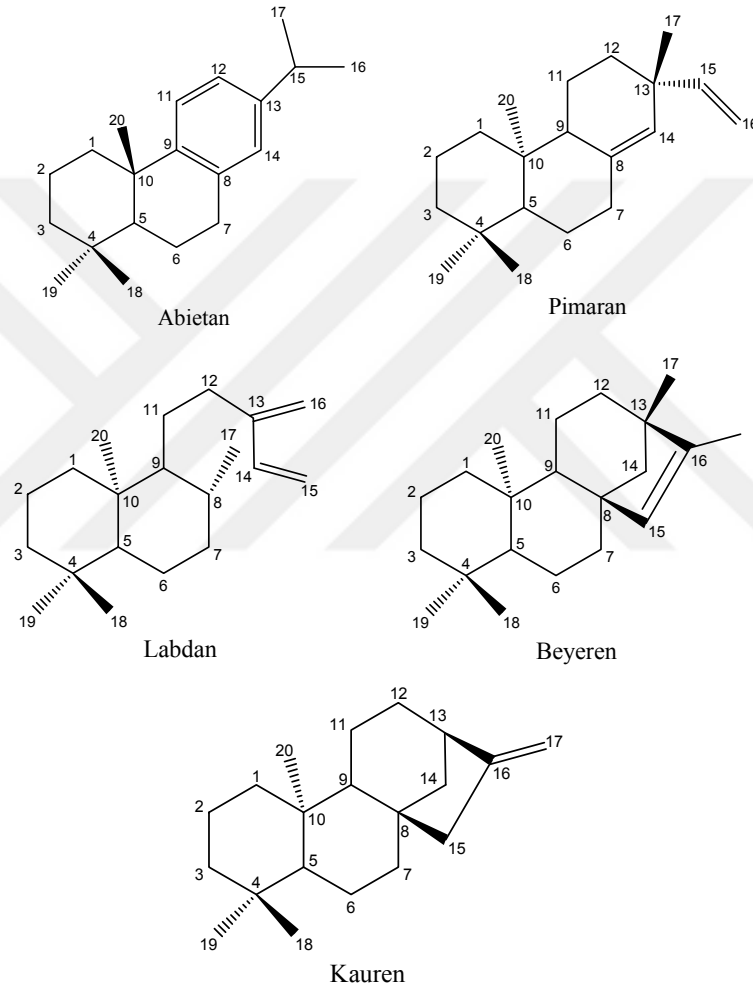
4 izopren molekülünden oluşan ve uçucu olmayan terpen türleridir. Diterpenler, 20 C'lu olup asıl olarak bitki ve mantar kökenli olmalarına rağmen, deniz ve böcek âleminde de yer almaktadırlar. Diğer terpen türlerinden farklı olarak diterpen türlerinde oksijen ile daha kolay etkileşme görülmektedir. Bu yapısal farklılıkları nedeniyle önemli bileşik gruplarıdır. Doğal ürünler içerisinde diterpenler, en geniş biyolojik etkiye sahip bileşiklerdir [2].

Diterpenler; antitümör, acı madde, antibiyotik, antimikrobiyal, bitki büyüme faktörü gibi görevlerde bulunmaktadırlar [13].

Sideritis türlerinde yaygın olarak genellikle, kauren diterpenlerinin yanı sıra labdan, pimarane ve beyeren diterpenleri de nadir olarak bulunmaktadır. *Salvia* türlerinde ise abietan diterpenleri yaygın olarak bulunmaktadır [2].

Türkiye’de yetişen 86 *Salvia* türünden 50 tanesi incelenmiş ve diterpenlerce çok zengin olduğu belirlenmiştir. 50 tane *Salvia* türünden 172 tane diterpen çeşitli yöntemlerle izole edilmiştir. İzole edilen 172 tane diterpenin, 150 tanesinin abietan iskeletine sahip olduğu rapor edilmiştir [14].

Diterpenler taşıdıkları ana iskelete göre bazı diterpen iskeletleri Şekil 1.8’de verilmiştir [12].



Şekil 1.8: Bazı diterpenlerin iskelet yapıları ve numaralandırılması.

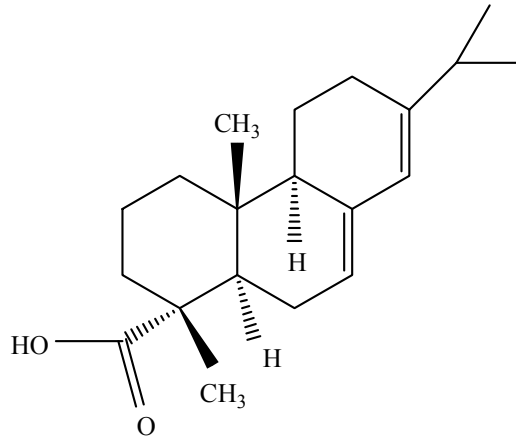
Bitkilerin yapısında bulunan ve elde edilen diterpenlerin oksijenli türevleri kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- a) Asiklik diterpenler
- b) Monosiklik diterpenler
- c) Bisiklik diterpenler
- d) Trisiklik diterpenler
- e) Tetrasiklik diterpenler
- f) Pentasiklik diterpenler
- g) Lakton veya furan halkası içeren diterpenler

Bu çalışmada trisiklik diterpen yapıları ile birlikte birer trisiklik diterpen türü olan abietan ve pimarane diterpenlerinin yapılarından bahsedeceğiz.

1.4.2 Trisiklik Diterpenler

Trisiklik diterpenler, üç tane kapalı halka yapısına sahip diterpen türleridir. Abietanlar, Pimarane, Kassarlar ve Rosanlar olarak dört iskelet yapısına sahiptir. Örneğin; Şekil 1.9'da trisiklik yapıya sahip abietik asit örnek olarak verilebilir.

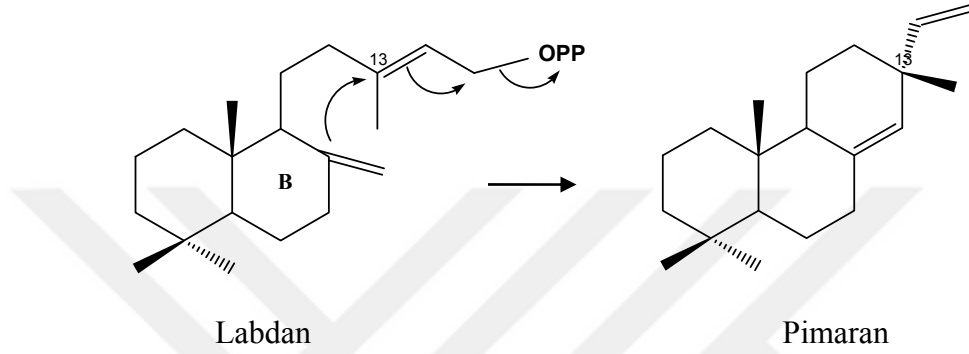


Şekil 1.9: Abietik asit.

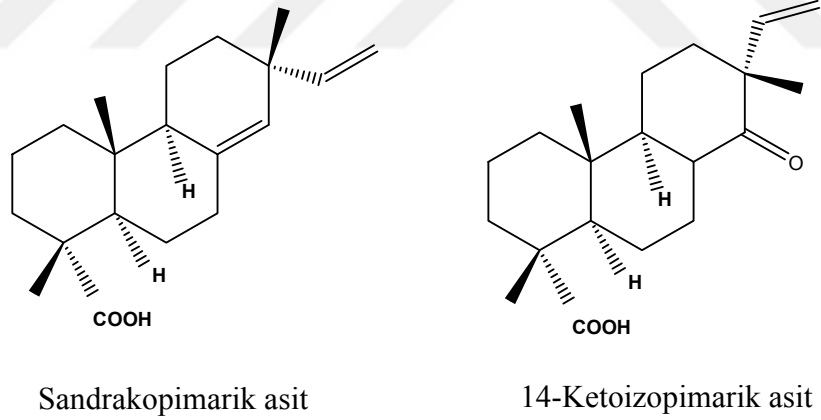
1.4.2.1 Pimaranlar

Pimaranlar, Şekil 1.10'da görüldüğü üzere labdan diterpenlerinin B halkasındaki çift bağın 13 nolu karbon atomuna saldırması sonucu pirofosfat grubunun ayrılmasıyla oluşurlar. Bazı birkaç çeşit çam reçinelerinin içerisinde bulunurlar. *Sideritis* ve *Salvia* türlerinde nadir de olsa bulunabilmektedirler [2].

Pimaran iskelet yapısına sahip bazı bileşikler Şekil 1.11'de verilmiştir.



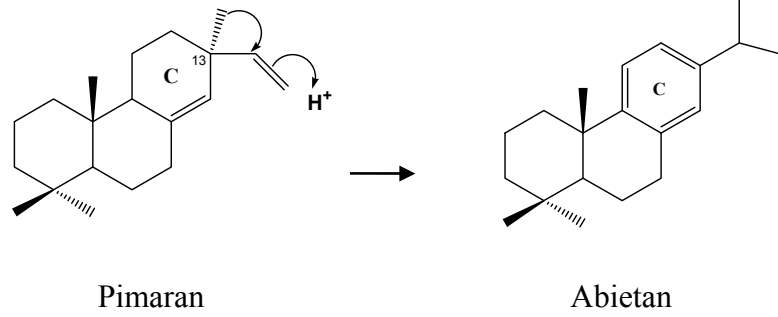
Şekil 1.10: Pimaranların oluşumu.



Şekil 1.11: Bazı Pimaranlar.

1.4.2.2 Abietanlar

Abietanlar, pimaradienlerin 13 numaralı karbon atomuna bağlı metil grubunun göç etmesiyle oluşurlar. Şekil 1.12’de gösterilmiştir [15].

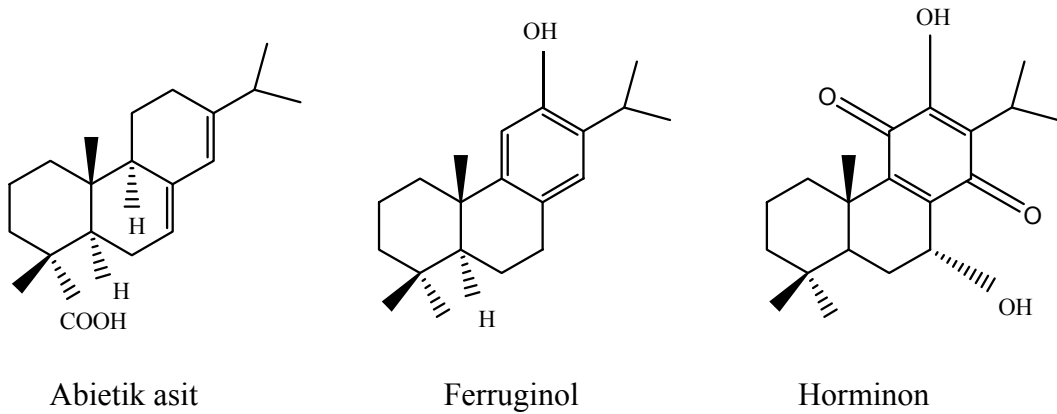


Şekil 1.12: Abietanların oluşumu.

Şekil 1.12’de görüldüğü gibi C halkası, fenolik hale geçerek *Salvia* türlerinde çok yaygın olarak bulunan aromatik abietanları oluştururlar [16].

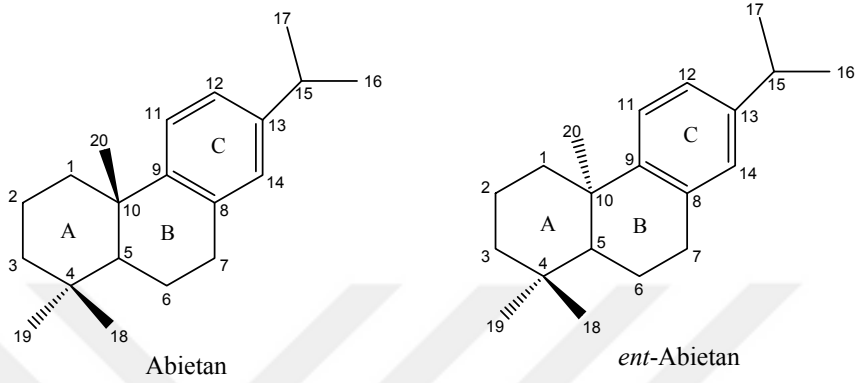
Ulubelen A. ve arkadaşları tarafından Türkiye’de bulunan *Salvia* türleri üzerinde birçok çalışma yapılmış ve abietan diterpenlerince zengin olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda izole ettikleri abietan yapılarının; sitotoksik, antitümoral, antitüberküloz, antimikrobiyal ve kardiyovasküler biyolojik aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir [17].

Abietan iskelet yapısına ait bazı bileşikler Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13: Bazı abietanlar.

Bir abietan iskeleti üzerinde adlandırma ve süstitüentlerini (moleküle bağı yardımcı gruplar) inceleyelim. Diterpenler adlandırılırken Şekil 1.14'de görüldüğü gibi A halkasından başlanır, B halkası bitirilir sonra C halkası ile devam edilir. Metil grupları 18, 19, 20 numara olacak şekilde numaralandırılır. Numaralandırmada 20 numaralı metil önde (β) ise abietan, arkada ise (α) *ent*-abietan olarak adlandırılır [2].



Şekil 1.14: Abietan ve *ent*-abietan iskeletleri.

2. HESAPLAMALI KİMYA

Hesaplama kimya, kimyasal problemleri çeşitli matematiksel yaklaşımlarla çözmeyi amaçlayan bir kimya dalıdır. Çeşitli bilgisayar yazılımları ile hesaplamalar yaparak teorik kimya bulgularını yorumlamamıza yardımcı olmaktadır. Hesaplama kimya sayesinde bilinmeyen moleküller, ara ürünler, moleküllerin enerjileri, reaksiyonların geçiş konumları, hatta var olmayan moleküller bile hesapsal yöntemler sayesinde incelenebilmektedir. Bu sayede deneysel olarak elde edilmesi mümkün olmayan moleküller, geçiş yapıları ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olmaktadır. Doğru yöntemler kullanılarak hesaplamalar yapıldığında, gayet güvenilir ve uyumlu sonuçlar elde edilebilmektedir [18].

2.1 Ab initio Yöntemleri

Hesaplama kimya alanında atom ve moleküllere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin teorik olarak incelenmesinde, yaygın olarak Ab initio yöntemleri kullanılmaktadır.

1928-1958 yılları arasında Hartree, Slater, Fock, Roothaan ve Hall isimli bilim insanları Ab initio yöntemlerinin temellerini atmışlardır [19].

Bütün Ab initio yöntemlerinin temeli Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Ab initio yöntemleri Schrödinger denklemini çeşitli yaklaşımlarla çözmeyi amaçlar. Schrödinger denklemi;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Eşitlik 2.1'de H ; sistem için toplam enerjiyi ifade eden Hamilton operatörüdür, E ; sistem için toplam enerji değeridir, Ψ ; sistem içerisindeki çekirdek ve elektronları tarif eden dalga fonksiyonudur.

Bu yöntem ile yapılan hesaplamaların, doğruluk değeri daha fazla olmasına karşın, çok zaman alması ve çok elektrik harcamasından ötürü, ancak küçük moleküller ile çalışılabilir.

Çok atomlu moleküllerde, Schrödinger denkleminin çözümü çok güç hale gelmektedir. Bu yüzden Kuantum mekaniksel hesaplamalarında bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır [20].

- ✓ Hartre-Fock Yöntemi (HF)
- ✓ Spin Sınırsız Hartree-Fock Yöntemi (UHF)
- ✓ Hartree-Fock Ötesi Yöntemler (CIS, CID, MP2, MP3, MP4)
- ✓ Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)
- ✓ Elektron Konfigürasyonu ve Konfigürasyon Etkileşim Yöntemi (CI)

Bu yaklaşımlardan sıklıkla kullandığımız, Hartree-Fock Teorisine ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine aşağıda ayrıntılı değinilecektir.

2.1.1 Hartree-Fock Teorisi (HF)

Hartree-Fock Yöntemi hesaplamalarda merkezi alan yaklaşıklığı kullanmaktadır. Elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklaştıkça değişeceği varsayımını kullanır. Merkezi alan yaklaşıklığında elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmamaktadır. Sonrasında bir düzeltme olarak itme potansiyelini net elektron etkisi olarak hesaba katılır [21].

Hartree-Fock yaklaşımı, çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonlarını tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımları halinde yazılmasına dayanmaktadır.

$$\Psi (1, 2, \dots, n) = \Phi_1 (1) . \Phi_2 (2) . \dots . \Phi_n (n) \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2’de $\Psi(1,2,\dots, n)$, yaklaşık dalga fonksiyonudur. $\Phi_1(1)$, hidrojen atomunun çeşitli enerji seviyelerine karşılık gelen atomik orbitallerini simgeler, parantez içerisindeki rakam orbitaldeki elektronu belirtir [22].

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama prensibine göre sistemde bulunan iki elektronun yer değiştirmesi antisimetrik olmalıdır. İki elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonu kolaylıkla yazılabilir. Ancak elektron sayısı arttıkça dalga fonksiyonu yazmak oldukça karmaşıktır. Bunun için Slater tarafından önerilen çok elektronlu dalga fonksiyonu, Slater determinanı, eşitlik 2.3 yardımı ile çözülebilir [21].

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Slater determinanın özellikleri,

1. Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını belirtir.
2. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını belirtir.
3. Determinantta iki satırın yer değiştirmesinde determinantın işareti değişir.
4. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesini ifade etmektedir.
5. İşlemi basitleştirmek için Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılarak Slater determinantının kısa şekli elde edilmiş olur [23].

Bu yaklaşımı avantajlı kılan çok elektronlu dalga fonksiyonunu, tek elektronlu dalga fonksiyonu içeren bir Slater determinanı kullanması ve enerjiyi en aza indirgeyen bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Buna rağmen HF teorisinin en önemli eksikliği elektronlar arasındaki korelasyonu tam olarak sağlayamamasıdır. HF yaklaşımında Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zor ve hesaplama süresi uzundur.

2.1.2 Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi (DFT)

DFT yaklaşımı, elektron yoğunluğunu (ρ) ifade eden fonksiyonlar kullanarak HF yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışan bir kuantum mekaniksel hesaplama yöntemidir. Hohenberg ve Kohn, yaptığı çalışmalar sonucunda toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğunu tespit etmişlerdir. Böylelikle sistemdeki temel durum enerjisini elektron yoğunluğu ile ifade edilebileceği ortaya koyulmuştur [24]. DFT yönteminde elektronik enerji birkaç terimin toplamı şeklinde ifade edilebilir (Eşitlik 2.4).

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4)'de

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiyi

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi

E^J = Elektron-elektron itmesini

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimini ifade etmektedir.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5)'de $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ korelasyon fonksiyoneli ifade etmektedir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; değişim ve korelasyon fonksiyonellerini kullanma biçimlerine göre çeşitli hesaplama yöntemleri ortaya çıkmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

BLYP: Becke'nin değişim, Lee, Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonlarından oluşan DFT hesaplama yöntemidir.

B3LYP: Becke'nin 3 parametre hibrit değişim fonksiyonunun, Lee, Yang ve Parr tarafından verilen korelasyon fonksiyonu ile birleştirilmesi ile elde edilen DFT hesaplama yöntemidir.

B3PW91: Becke'nin 3 parametre hibrit değişim fonksiyonu, Perdew ve Wang'ın korelasyon fonksiyonu ile oluşturulan bir DFT hesaplama yöntemidir.

SVWN5: Slater, Vosko, Wilk, Nusair tarafından verilen lokal korelasyon fonksiyonunu içeren DFT hesaplama yöntemidir.

DFT yöntemini avantajlı kılan en önemli özelliği, kuantum mekaniksel hesaplamalarına elektron korelasyonunu dâhil etmesidir. Hartree-Fock yöntemi ise, elektron yoğunluğunu küçük bir etkileşim olarak ele alır ve ihmal ederek hesaplamaları gerçekleştirir. Elektron yoğunluğunu, daha hassas olarak hesaba dâhil eden MP2, MP3, MP4 gibi Hartree-Fock Ötesi yöntemler ile daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ancak bu tarz yöntemler ile yapılan hesaplamalar bilgisayar donanımları ve zaman açısından çok masraflıdır. DFT yöntemleri ise HF yöntemleri ile yaklaşık olarak aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel Ab initio yöntemlerinden daha üstündür.

2.2 Temel Setler (Basis Sets)

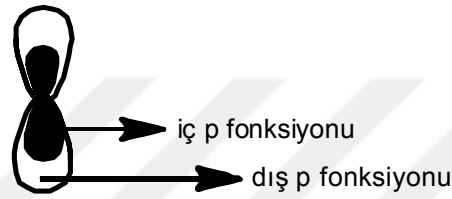
Elektronik yapı hesaplama yöntemlerinde, atomik orbitallerin matematiksel ifadesi temel set olarak adlandırılır. C. J. Roothan, HF orbitallerinin bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ileri sürdü. Bu fonksiyon kümeleri Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) olmak üzere iki temel küme geliştirilmiştir. Gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyonu hesaplamaları daha hızlı yapabildiği için bu tip fonksiyonlar Ab initio yöntemlerde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Temel kümelerle ilgili geliştirilen başlıca baz setlerinden aşağıda kısaca bahsedilmiştir [24].

2.2.1 Minimal Basis Set (STO-nG)

En basit temel küme seviyesidir. Slater ve Gaussian fonksiyonlarının karıştırılmasıyla elde edilmiştir. STO-nG ifadesinde STO; Slater tipi orbitali, n; kaç tane gaussian fonksiyonu olduğunu, G; Gaussian'ı temsil etmektedir. STO-3G, STO-4G gibi.

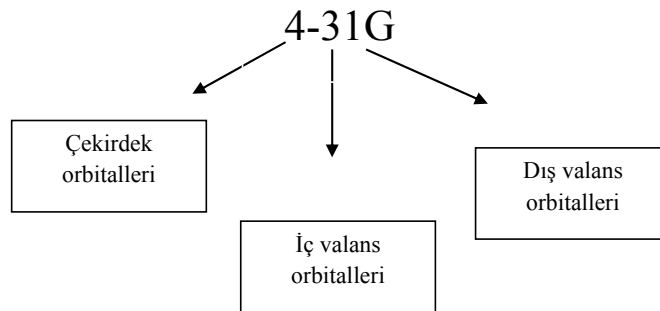
2.2.2 Split-Valance Basis Set (Bölünmüş değerlikli temel kümesi)

Gaussian fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. Bu temel kümede atomik orbitaller iç ve dış kısım olarak ikiye bölünür (Şekil 2.1). Böylece atomik orbitallerin büyüklüğü değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır [24].



Şekil 2.1: Atomik p orbitali.

Bu temel kümenin birçok seviyesi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları 4-31G, 3-21G, 6-31G temel setleridir. Örneğin; Şekil 2.2'deki 4-31G temel setini ele aldığımızda iç yörüngedeki orbitaller 4 Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindekilerin iç p fonksiyonu 3 Gaussian fonksiyonundan, dış p fonksiyonu ise, 1 Gaussian fonksiyonundan oluşmuş demektir.



Şekil 2.2: 4-31G Temel seti gösterimi.

2.2.3 Polarizasyon (Kutuplanma) Temel Set (d, p, f)

Atomlar birbirine yaklaşıkça yük etkilerinden dolayı bir kutuplanma eğilimi gösterirler. Atomik orbitallerin kutuplanmış karakterini yansıtmak için polarizasyon fonksiyonları kullanılmaktadır. Polarizasyon fonksiyonları karbon atomları için d, hidrojen atomları için p, geçiş metalleri için f sembolleri ile ifade edilir. Örneğin; 6-31G (d), 6-311G (d,p) gibi. Baz kümeleri ne kadar çok olursa, hesaplamalar da o kadar hassaslaşır [25].

2.2.4 Difüzyon (Dağılma) Fonksiyonları (+, ++)

Ortaklanmamış elektron çiftleri içeren yapılarda elektronlar, çekirdekten uzakta bulunduğundan dolayı atomik orbitaller geniş bir uzay bölgesini kaplarlar. Sıkıştırılmış baz setlerini kullanmak yerine difüzyon özelliğine sahip fonksiyonların ilave edilmesiyle hesaplamalarda hassaslık artırılır. Hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete dahil edilirse; standart baz sete “+” işareti gelir (6-31+G) gibi. Hem hidrojen hem de ağır atomlar için difüzyon fonksiyonları sete dahil edilirse standart baz sete “++” işareti gelir (6-31++G) gibi [25].

2.2.5 Korelasyon Tutarlı Temel Kümeler (cc-pVNZ)

Thom Dunning ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Korelasyon tutarlı polarizasyon fonksiyonları ile elde edilmiştir [26].

Temel kümeler cc-pVNZ kısaltılmış sembol ile ifade edilir. Burada cc-p, korelasyon tutarlı polarizasyonu sembolize etmektedir. V, değerlikli temel kümeler olduğunu belirten bir semboldür. N ise kaç tane fonksiyon içerdiğini belirtir. N yerine D, T, Q, 5, 6,... gibi harf ve rakamlar yazılmaktadır. D= 2, T= 3, Q= 4 sayılarını sembolize etmektedir.

Örneğin;

- cc-pVDZ : İkili zeta fonksiyonu
- cc-pVTZ : Üçlü zeta fonksiyonu
- cc-pVQZ : Dörtlü zeta fonksiyonu
- cc-pV5Z : Beşli zeta fonksiyonunu belirtmektedir.

2.3 Sınır Moleküler Orbital Teorisi

Sınır orbitalleri olarak ifade edilen en yüksek enerjili dolu moleküler orbital HOMO, en düşük enerjili boş moleküler orbital LUMO olarak tanımlanır. HOMO enerjisi molekülün elektron verme, LUMO enerjisi molekülün elektron alma eğilimini ifade etmektedir. HOMO enerjisi ne kadar fazla ise elektron verme yeteneği, LUMO enerjisi de ne kadar düşük ise elektron alma yeteneği o kadar fazla olur [21].

HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark, o bileşiğin kimyasal kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Enerji farkı (ΔE), ne kadar küçükse tepkimeye giren maddelerin etkileşimi ve reaksiyon süreci o kadar kolay gerçekleşir [27]. HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak; iyonizasyon potansiyeli ($I = -E_{\text{HOMO}}$), elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$), elektronegatiflik ($\chi = \frac{I+A}{2}$), kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$) gibi parametreler hesaplanabilir [28].

2.4 Mulliken Atomik Yükler

Mulliken yük dağılımı, teorik hesaplama programlarında yaygın olarak kullanılan popülasyon analiz yöntemlerinden birisidir. İki atom arasındaki yük eşit olarak paylaşılır. Atomlar arasında yükler paylaşılırken atomların tipi ve elektronegatiflik özelliklerini dikkate almaz. Bu yüzden dolayı mulliken atomik yükler temel setlere göre çok farklı sonuçlar verebilir. Bu durum bu yöntemin eksiklikleri olmasına rağmen, molekülün polarlığı, elektronik yapısı, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan donör (verici) ve akseptör (alıcı) çiftleri hakkında kabaca genel bir bilgi sağladığı için çok yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

2.5 NBO (Natural Bağ Orbitalleri)

NBO analizi, molekül için ve moleküller arası bağ etkileşimlerini veya yük transferini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Atomların yükleri, polarlaşmaları, hibritleşme durumları vb. gibi veriler NBO analizi ile elde edilebilir. Gaussian programları ile kolayca hesaplanabilir. NBO analizi, elektronların molekül içindeki Lewis tipi dolu (verici) orbitalden Lewis tipi olmayan boş (alıcı) orbitale doğru akışını belirtir [27].

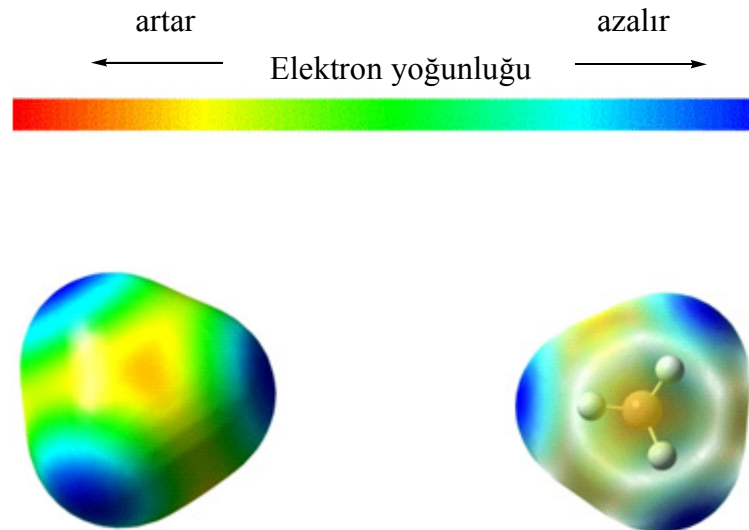
2.6 NMR (Nükleer Manyetik Rezonans)

Organik kimya alanında, organik bileşiklerin yapısal analizinde sıklıkla kullanılan spektroskopik yöntemlerden biridir. ^1H - ve ^{13}C -NMR olmak üzere iki çeşit spektrum elde edilmektedir. NMR spektrumunda açığa çıkan sinyaller bize şu bilgileri vermektedir [30].

- Sinyallerin sayısı, kaç tane farklı proton olduğu belirtmektedir.
- Sinyal gruplarının yerleri, protonun türünü (aromatik, alifatik) göstermektedir.
- Sinyallerin şiddeti aynı tip protonlardan kaç tane olduğunu belirtir.

2.7 MEP (Moleküler Elektrostatik Potansiyel)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yöntemi, moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik alanlarını belirlemek için kullanılan çok faydalı ve pratik bir yöntemdir. Gauss View programları yardımıyla moleküllerin, moleküler potansiyel yüzeyleri kolaylıkla elde edilebilir. MEP haritası, moleküllerin elektron yoğunluğu yüzeylerinin renklerle kodlanmış bir haritasıdır (Şekil 2.3). Bu haritada kırmızı renk, elektronca zengin bölgeleri (kısmi negatif yük), mavi renk ise elektronca fakir bölgeleri (kısmi pozitif yük) temsil etmektedir. Sarı renk, diğer bölgelerden daha az elektron içeren bölgeleri, yeşil renk ise sıfır potansiyele sahip nötral bölgeleri temsil etmektedir [31].



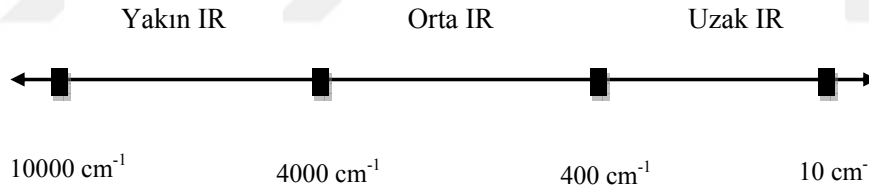
Şekil 2.3: Metan molekülüne ait MEP yüzeyi gösterimi.

3. İNFRARED (KIRMIZI ÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ

İnfrared spektroskopisi (IR), moleküllerin soğurduğu enerjinin bir göstergesi olarak kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. Elektriksel dipol momenti, değişken olan molekül üzerine bir elektromanyetik dalga gönderildiğinde, molekül bu elektromanyetik dalganın bir kısmını enerji olarak soğurur. Soğurulan bu enerji elektromanyetik spektrumda belirli bir bölgeye karşılık gelir [32].

İnfrared bölgesinde, bir titreşim bandının gözlenebilmesi için titreşim sırasında molekülün dipol momentinin değişmesi gereklidir. Bu yüzden dipol momenti 0 (sıfır) olan apolar diatomik moleküllerde IR aktif değildir. Örneğin; H_2 , O_2 , Br_2 gibi [33].

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin kimyasal yapısının belirlenmesi ve bulundurduğu fonksiyonel grupların tanımlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. IR spektral bölgesi, 10 cm^{-1} ile 10000 cm^{-1} arasında dalga sayısına sahip olan fotonların oluşturduğu ışınları içermektedir. Bu bölge kendi arasında; yakın infrared, orta infrared, uzak infrared olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.1), [21].



Şekil 3.1: İnfrared spektrum bölgeleri.

İnfrared spektrumu genel olarak iki kısımda incelenebilir. İlk bölge ($4000\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$) genellikle fonksiyonel grupların bulunduğu fonksiyonel grup bölgesidir. İkinci bölge ise ($1500\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$) her moleküle özgü özellikleri ortaya koyan parmak izi bölgesidir [11].

3.1 Moleküler Titreşim Türleri

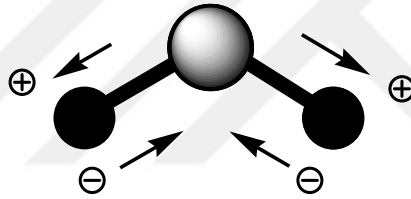
IR spektroskopisinde, çok atomlu moleküllerin titreşimsel hareketlerini temel olarak dört grupta inceleyebiliriz. Bunlar; gerilme, açı bükülmesi, burulma ve düzlem dışı açı bükülme titreşimleridir [34].

3.1.1 Gerilme (Stretching) Titreşimi (ν)

Molekülün bağ açısı değişmeden atomlar arasındaki bağın, bağ doğrultusu boyunca aynı anda uzama ve kısalma hareketiyle oluşan titreşimlerdir. Atomlar arasındaki bağların, simetrik ve asimetrik olarak hareket etmesine bağlı olarak iki tür gerilme ortaya çıkmaktadır.

3.1.1.1 Simetrik Gerilme Titreşimi (ν_s)

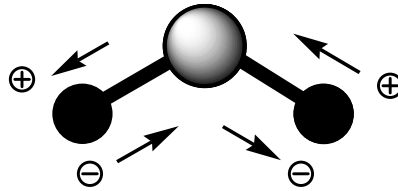
Moleküldeki bağların, aynı anda uzaması veya kısalması hareketleri ile oluşan titreşim türüdür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Simetrik gerilme titreşimi.

3.1.1.2 Asimetrik Gerilme Titreşimi (ν_a)

Moleküldeki bağların, bir veya birkaçı uzarken diğer bağların kısalması hareketi ile oluşan titreşim türüdür (Şekil 3.3).



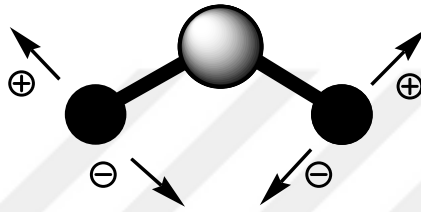
Şekil 3.3: Asimetrik gerilme titreşimi.

3.1.2 Açı Bükülme (Bending) Titreşimleri

Molekülün; bağ uzunluklarının değişmeden bağ açısının, periyodik olarak değişmesiyle oluşan titreşim hareketidir. Açı bükülme titreşimlerinde, atomların yer değiştirme vektörleri ile bağ doğrultuları birbirine diktir. Açı bükülme titreşim hareketleri, kendi içerisinde dört farklı şekilde incelenebilir.

3.1.2.1 Makaslama (Scissoring) Titreşimi (δ)

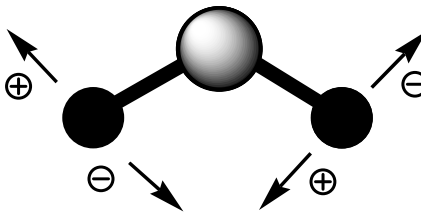
Molekülün, bağ uzunluklarının değişmeden, bağlar arasındaki açının periyodik olarak artıp azalması hareketidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Makaslama titreşimi.

3.1.2.2 Sallanma (Rocking) Titreşimi (ρ)

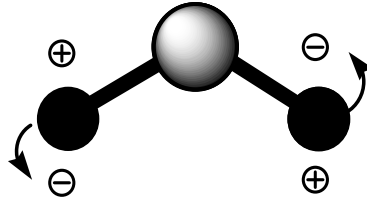
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek şekilde gerçekleşir. Atomlar arasındaki bağ uzunluğu ve bağ açısı değişmeden, iki bağ arasındaki ya da bir bağ ile bir atom grubu arasındaki açının yer değiştirmesiyle oluşan titreşim hareketidir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Sallanma titreşimi.

3.1.2.3 Kıvrırma (Twisting) Titreşimi (τ)

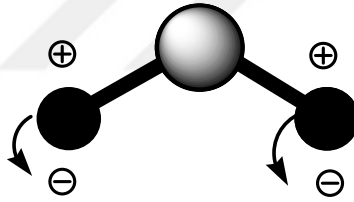
Moleküldeki bağların, düzlem dışına doğru ve birbirlerine zıt yönde hareketi sonucu oluşan titreşim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna dik bir şekilde gerçekleşir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Kıvrırma titreşimi.

3.1.2.4 Dalgalanma (Wagging) Titreşimi (ω)

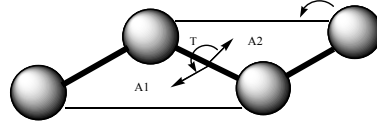
Bağ uzunlukları ve bağ açısı değişmeden, moleküldeki atom veya atom gruplarının düzlem dışına doğru simetrik bir şekilde hareket etmesiyle gerçekleşir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına dik ve aynı düzlem tarafına yönelim gösterirler (Şekil 3.7).



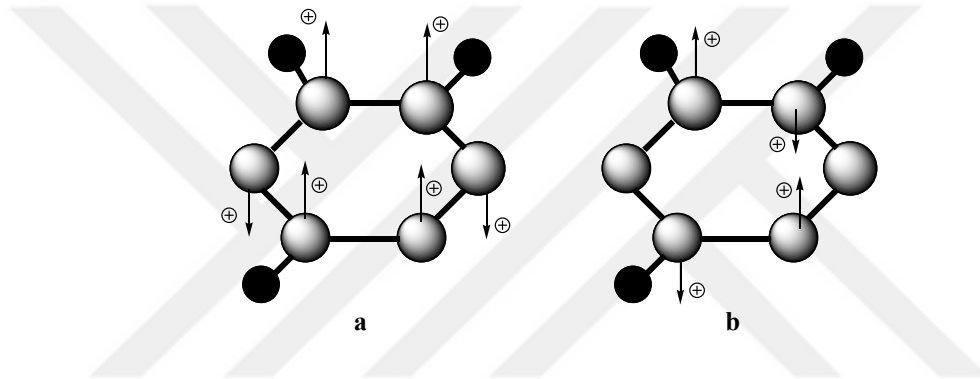
Şekil 3.7: Dalgalanma titreşimi.

3.1.3 Burulma (Torsion) Titreşimi (t)

Atomların oluşturdukları iki düzlem arasındaki dihedral açının değişmesiyle oluşan bir titreşim hareketidir (Şekil 3.8). Halkalı yapıya sahip moleküllerde sıkça görülen bir titreşim hareketidir [35]. Halkalı yapılarda simetrik ve antisimetrik halka burulması olarak sınıflandırılır (Şekil 3.9).



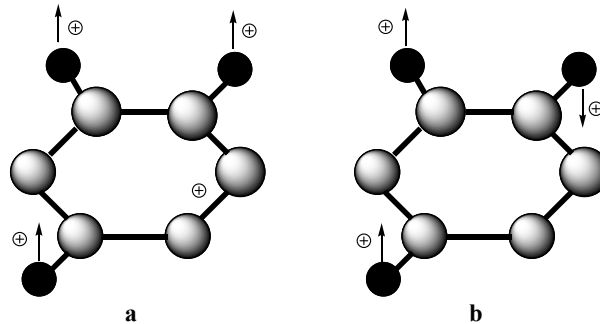
Şekil 3.8: Burulmanın gerçekleştiği yüzeylerdeki (T) açı değişimi.



Şekil 3.9: a) Simetrik, b) Antisimetrik halka burulması

3.1.4 Düzlem Dışı Açı Bükülmesi (out of plane bending) (γ)

Merkez atoma bağlı iki atomun birlikte oluşturduğu düzleme, merkez atoma bağlı üçüncü bir atomun dik bir şekilde yaptığı bükülme hareketidir (Şekil 3.10). Simetrik ve antisimetrik olarak iki grupta sınıflandırılır [35].



Şekil 3.10: a) Düzlem dışı simetrik, b) Düzlem dışı antisimetrik açı bükülmesi.

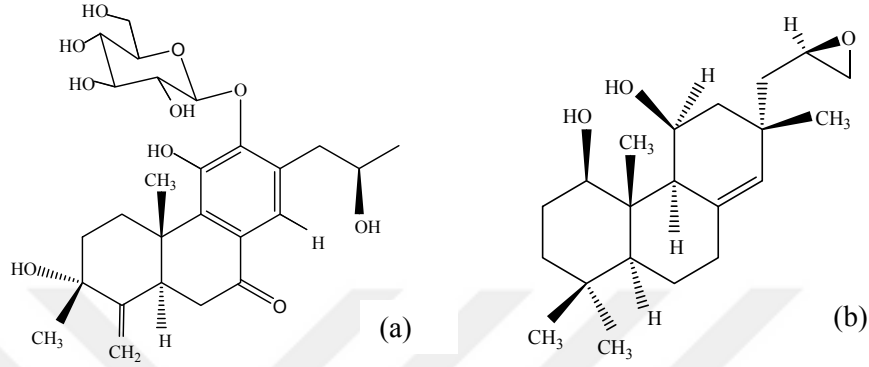
4. AMAÇ VE KAPSAM

Bu tez çalışmasında, önemli biyolojik aktiviteye (antitümör, antibiyotik, antimikrobiyal gibi.) sahip olan diterpenlerin yapılarını analiz etmek ve kimyasal özellikleri hakkında öngöründe bulunabilmek amacıyla, birer diterpen türü olan abietan ve pimaran iskeletine sahip bileşikler incelenmiştir. Seçilen bileşiklerin, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, titreşim analizleri, ^{13}C -NMR analizleri, deneysel değerler ile teorik değerler karşılaştırılmıştır. Deneysel verilerle uyumlu sonuç veren teorik yöntemler belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra ilgili bileşiklerin elektronik yapıları (NBO/NPA, Mulliken yükleri, HOMO-LUMO enerjileri ve MEP haritaları) teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca sınır moleküler orbitallerinin (HOMO-LUMO) enerji değerleri kullanılarak, bileşiklerin sınır moleküler orbital enerji farkları, kimyasal sertlik ve elektronegatiflik gibi parametreleri hesaplanmıştır. Literatürde ilgili bileşikler üzerine hesaplamalı teorik bir bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Bu yönüyle tez konusu özgün bir çalışma olarak nitelendirilebilir.

5. YÖNTEM

5.1 Çalışılan Bileşikler

Bu tez çalışmasında, X-Ray yapıları literatürden elde edilen abietan iskeletine sahip szemaoneoid A bileşiği [36] ve pimaran iskeletine sahip leucophleoksol bileşiği [43] teorik olarak incelenmiştir. İlgili bileşiklerin yapıları Şekil 5.1’de sunulmuştur.



Şekil 5.1: a) IUPAC Adı: (3*R*,16*R*)-12-O- β -D- glukopiranosil-3,11,16-trihidroksi-17(15 \rightarrow 16),18(4 \rightarrow 3)-*dia-beo*-4(19),8(9),11(12),13(14)-abietatetraen-7-on, *Kısa adı:* Szemaoneoid A, b) IUPAC Adı: 15*R*,16-epoksi- 8(14)-izopimaren-1 β ,11 β -diol, *Kısa adı:* Leucophleoksol bileşiklerinin çizgi gösterimi.

5.2 Kullanılan Teorik Metodlar

Bu tez kapsamında gaz fazında İlk olarak abietan iskeletine sahip bileşik (a); HF/6-31G, HF/6-31+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G teori düzeylerinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonrasında pimaran iskeletine sahip bileşik (b); HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G teori düzeylerinde geometri optimizasyonları elde edilmiştir. İlgili bileşiklerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral bağ açıları, mulliken yükleri, NBO yükleri, ^{13}C -NMR), HOMO–LUMO enerji değerleri seçilen teorik düzeylerde hesaplanmıştır. Titreşim frekansları B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde analiz edilerek tablolar halinde verilmiştir. Farklı teorik yöntemlerin kullanılması, seçilen teoriden kaynaklanan hataları en aza indirgeyeceği öngörülmüştür.

5.3 Kullanılan Programlar

İlgili bileşiklerin elektronik özellikleri, moleküler yapıları, titreşim analizleri ve diğer teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programı [46] yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Gauss View 5.0 programı [47] yardımıyla da, çalışılan moleküllere ait teorik veri analizleri yapılmıştır.

6. BULGULAR

6.1 Abietan Bileşiğine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi

Abietan iskeletine sahip bileşiğin (Şekil 6.1) deneysel X-Ray değerleri için literatürden yararlanılmıştır [36]. Hesapsal teorik değerleri HF/6-31G, HF/6-31+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G, düzeylerinde, Gaussian 09W paket programı ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve Gauss View 5.0 programı ile ilgili bileşiğin bağ uzunluk değerleri elde edilmiştir. (Tablo 6.1) Elde edilen teorik verilerle deneysel veriler için, Excel programı yardımı ile regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanarak korelasyon dağılımları Şekil 6.2’de sunulmuştur. $y= ax+b$ denklemindeki a değeri regresyon doğrusunun eğimini belirtmektedir [37].

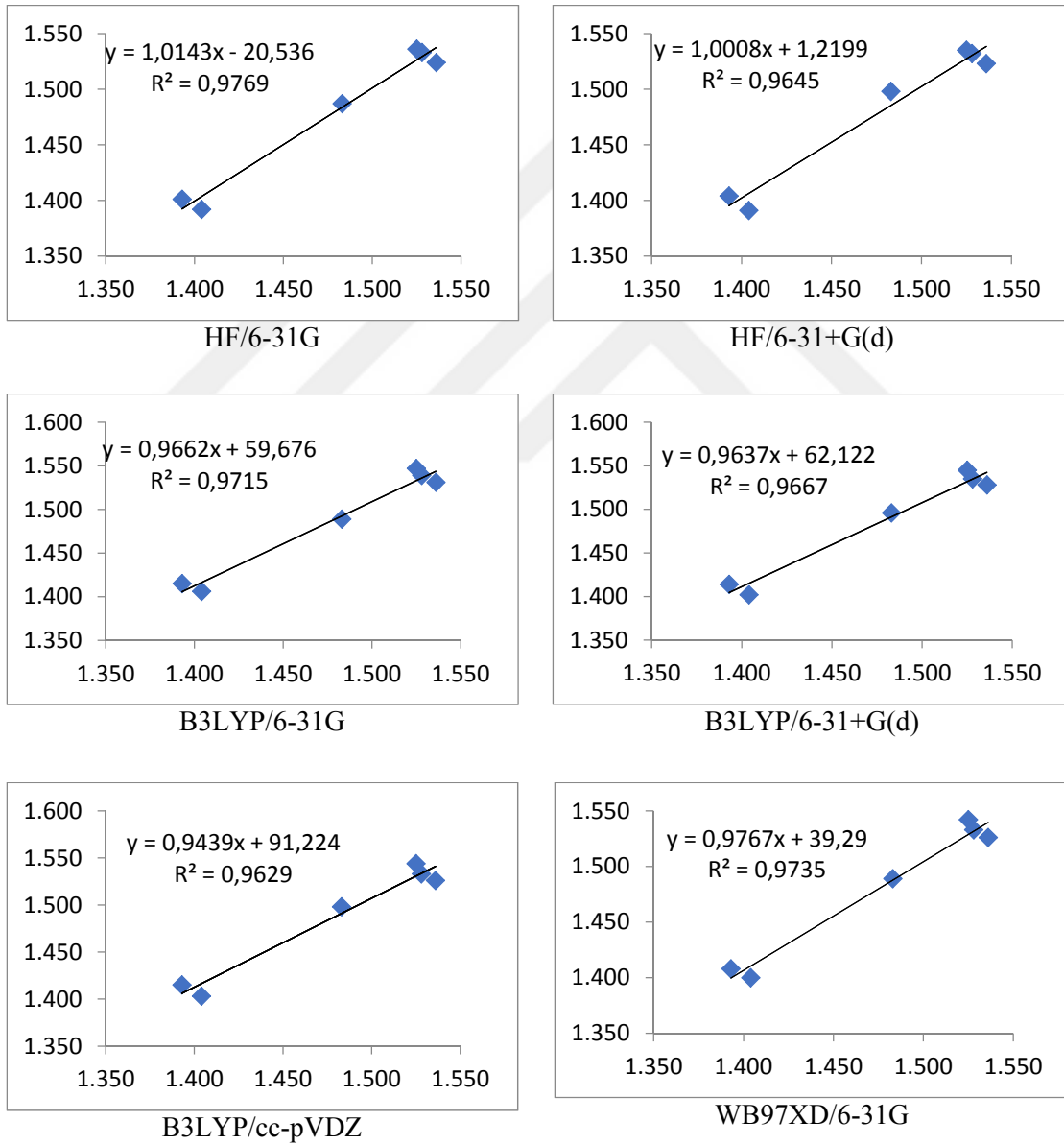
Regresyon analizi, iki değişken arasındaki ilişki hakkında genel bir bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Ancak ilişkinin miktarı konusunda yorum yapabilmek için, R^2 değerinin hesaplanması gerekmektedir. R^2 değeri tam bir puana yaklaştığında, karşılaştırılan değerlerin birbirine uyumunun son derece iyi olduğunu ifade etmektedir [38].



Şekil 6.1: Abietan bileşiği atom numaralandırma.

Tablo 6.1: Abietan bileşğine ait deneysel/ teorik bağ uzunlukları(Å).

Bağ uzunlukları (Å)	Deneysel	HF/ 6-31G	HF/ 6-31+G(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31+G(d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C1-C2	1.528	1.533	1.532	1.539	1.535	1.533	1.533
C2-C3	1.525	1.536	1.535	1.547	1.545	1.544	1.542
C5-C6	1.536	1.524	1.523	1.531	1.528	1.526	1.526
C7-C8	1.483	1.487	1.498	1.489	1.496	1.498	1.489
C8-C14	1.404	1.392	1.391	1.406	1.402	1.403	1.400
C9-C11	1.393	1.401	1.404	1.415	1.414	1.415	1.408



Şekil 6.2: Abietan/ deneysel karşı teorik bağ uzunlukları (Å) korelasyon grafikleri.

Elde edilen bağ uzunlukları incelendiğinde (Tablo 6.1), **C5-C6** ile **C8-C14** teorik bağ uzunluğunu B3LYP/6-31G yöntemi hariç diğer yöntemlerin hepsi deneysel değere göre daha düşük sonuçlar vermiştir. Ayrıca **C8-C14** bağ uzunluğunu **0.001** yanılığ ile deneysel değere en yakın sonuç B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde gözlenmiştir.

Abietan iskeletine sahip molekülün deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunlukları değerlerinin korelasyon grafikleri incelendiğinde (şekil 6.2), en yüksek R^2 değer **0,976** ile HF/6-31G metodunda elde edilmiştir. En düşük R^2 değer, **0,962** ile B3LYP/cc-pVDZ metodunda gözlenmiştir. Sonuç olarak, abietan türevi molekül için hesapsal düzeylerin verileri incelendiğinde, bağ uzunluklarında deneysel-teorik en yüksek ilişki $R^2= 0,976$ ile HF/6-31G ve $R^2= 0,973$ değer ile WB97XD/6-31G yöntemlerinde elde edilmiştir. HF/6-31+G(d) düzeyinde ise $R^2= 0,964$ değer, HF/6-31G düzeyinden düşük R^2 değer elde edilmesine rağmen regresyon denkleminde ($y= ax+b$) eğim değer 1,0 tam sayı değer elde edilmiştir.

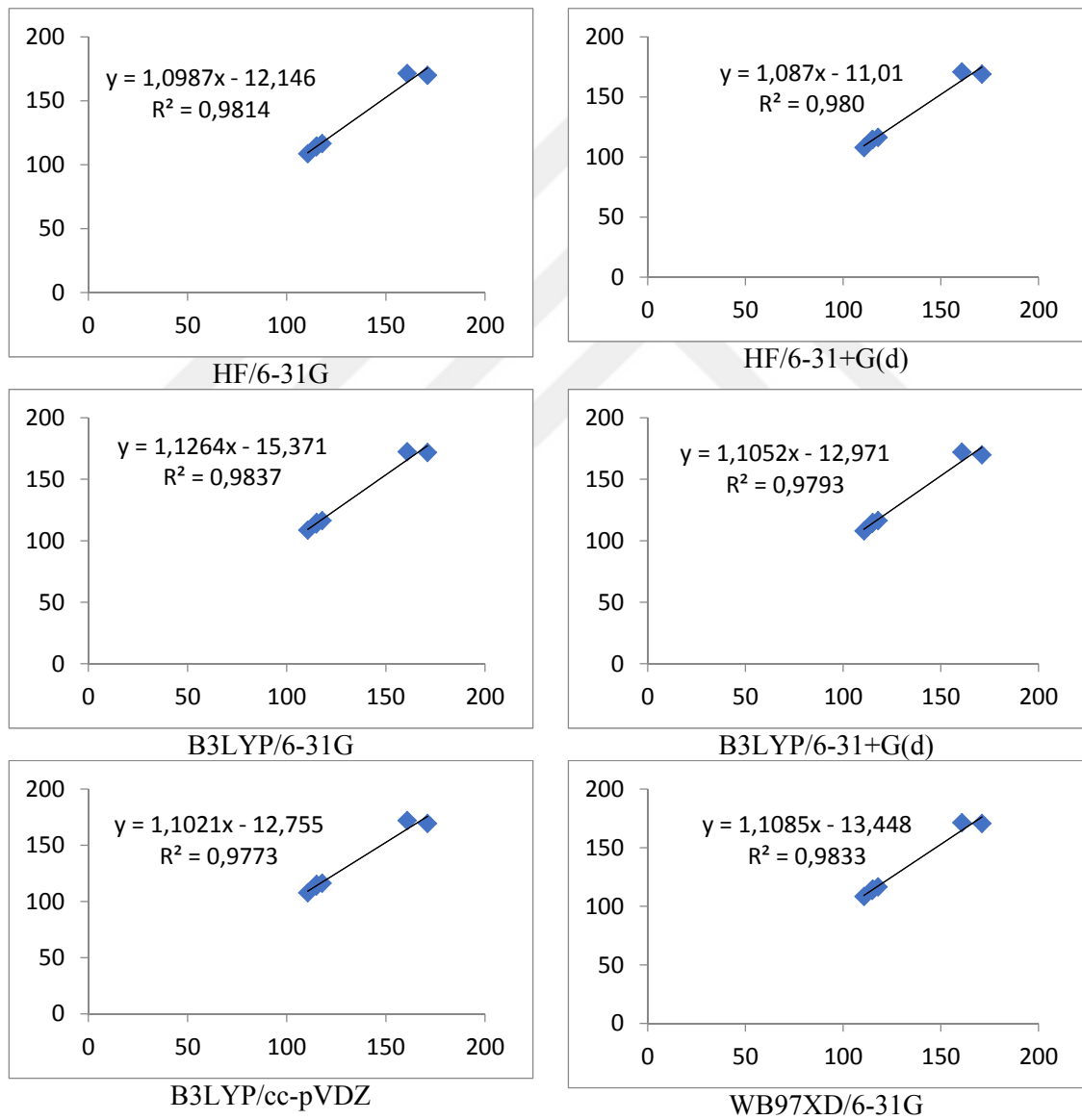
Regresyon verilerine göre abietan iskeletine sahip molekülün bağ uzunluğu değerlerinin tespitinde, en uyumlu metodun HF/6-31+G(d) düzeyi olduğu sonucuna varılmıştır.

6.2 Abietan Bileşiğine Ait Bağ Aıların ve Dihedral Aıların İncelenmesi

Abietan iskeletine sahip bileşiğin hesapsal teorik değerleri HF/6-31G, HF/6-31+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G, düzeylerinde, Gaussian 09W paket programı ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve Gauss View 5.0 programı ile ilgili bileşiğin bağ açıları ve dihedral açı değerleri elde edilmiştir (Tablo 6.2). Elde edilen teorik verilerle deneysel veriler [36] için Excel programı yardımı ile regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanarak korelasyon dağılımları şekil 6.3'de sunulmuştur.

Tablo 6.2: Abietan bileşğine ait deneysel/teorik bağ açıları(°) ve dihedral açıları(°).

Bağ Açılı ve Dihedral Açılı	Deneysel	HF/6-31G	HF/6-31+G(d)	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
C1-C2-C3	114.86	113.95	114.39	113.62	114.23	113.61	113.44
C2-C3-C4	110.63	108.59	107.91	108.71	108.00	107.77	108.43
C4-C5-C6	115.05	114.66	114.60	114.81	114.78	115.19	114.73
C7-C8-C14	117.83	116.60	116.36	116.49	116.43	116.26	116.55
C4-C5-C6-C7	170.95	169.98	169.09	171.76	169.93	169.37	170.62
C6-C7-C8-C14	160.75	171.41	170.86	172.35	172.00	172.00	171.36



Şekil 6.3: Abietan/ deneyselle karşı teorik bağ ve dihedral açıları (°) korelasyon grafikleri.

Abietan türevi molekülün deneysel X-Ray spektrumu değerleri ile [36], seçilen teori düzeylerinde yapılan hesaplamalar karşılaştırılmıştır. Elde edilen bağ açıları ve dihedral açıları analiz edildiğinde (Tablo 6.2), **C1-C2-C3** bağ açısını deneysel değere en yakın sonucu HF/6-31+G(d) yöntemi vermiştir. Ayrıca **C1-C2-C3**, **C2-C3-C4** ve **C7-C8-C14** bağ açıları için seçilen teorilerin hepsi deneysel değerlere göre daha düşük sonuçlar göstermiştir. **C2-C3-C4** bağ açısını B3LYP/6-31G düzeyi, **C4-C5-C6** bağ açısını B3LYP/cc-pVDZ düzeyi deneysel değere en yakın sonucu gösteren teorik yöntemler olmuştur. **C4-C5-C6** bağ açısını diğer yöntemlerin aksine, sadece B3LYP/cc-pVDZ yöntemi deneysel değerden daha yüksek bir değerde hesaplama gerçekleştirmiştir. **C4-C5-C6-C7** dihedral bağ açısını WB97XD/6-31G düzeyinde **170.62°** değeri ile deneysel değere (**170.95°**) en yakın hesapsal sonuç elde edilmiştir.

Abietan türevi bileşiğin deneysel bağ açısı ile teorik bağ açısı değerlerinin regresyon grafikleri incelendiğinde (Şekil 6.3), deneysel değerlerle en yüksek ilişki $R^2 = 0,983$ değeri ile B3LYP/6-31G ve WB97XD/6-31G düzeylerinde elde edilmiştir. B3LYP/6-31G ve WB97XD/6-31G düzeylerinde yüksek regresyon değerleri elde edilmesine rağmen, bu düzeylerin $y = ax + b$ denklemindeki eğim değerleri (a), 1,0'den oldukça uzak bir değer gözlenmiştir. HF/6-31+G(d) düzeyinde ise, yüksek $R^2 = 0,980$ değeri ve aynı zamanda eğimin 1,0 tam sayısına yakın bir değer aldığı tespit edilmiştir.

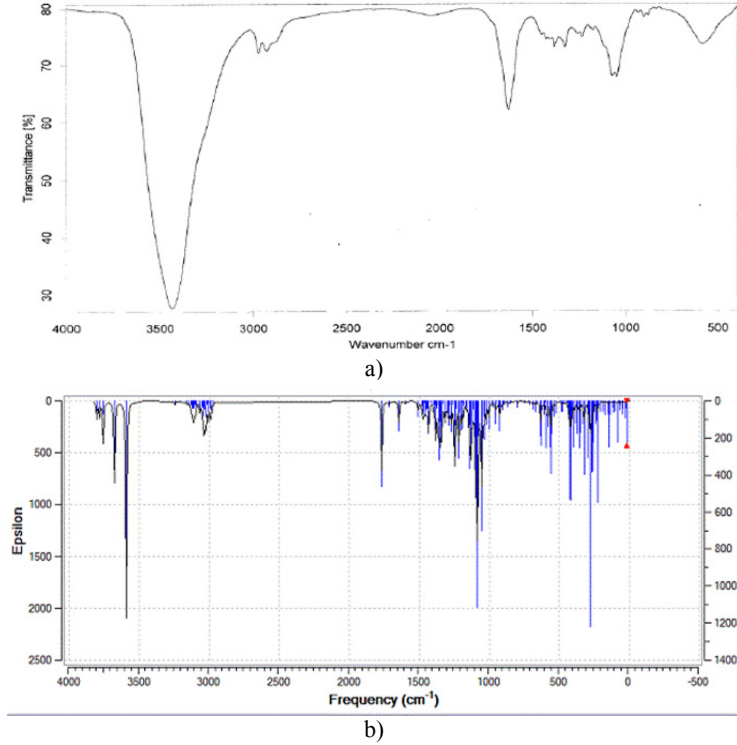
Regresyon verilerine göre abietan iskeletine sahip molekülün bağ açısı ve dihedral açı değerlerinin tespitinde, en uyumlu teorik yöntemin HF/6-31+G(d) düzeyi olduğu sonucuna varılmıştır.

6.3 Abietan Bileşiğine Ait Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Abietan türevi bileşiğe ait ilgili literatürden alınan deneysel titreşim frekansı değerleri, B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde elde edilmiş teorik verilerle karşılaştırılmıştır [36]. Seçilmiş teorik frekans aralığı $278.91 - 3801.07 \text{ cm}^{-1}$, infrared (IR) yoğunluğu 40+ olarak belirlenmiştir. Tablo 6.3’de deneysel – teorik titreşim frekansları sunulmuş ve yaklaşık titreşim türleri verilmiştir. Şekil 6.4’de ise abietan türevi bileşiğin optimize yapısı ve atom numaralandırması gösterilmektedir. Ayrıca Şekil 6.5’de abietan türevi bileşiğe ait deneysel ve teorik olarak B3LYP/cc-pVDZ düzeyinin IR spektrumları görselliğe aktarılmıştır.



Şekil 6.4: Abietan bileşiği IR atom numaralandırma.



Şekil 6.5: Abietan bileşiğinin a) Deneysel [36], b) Teorik IR spektrumları.

Tablo 6.3: Abietan bileşiğine ait seçilmiş deneysel ve teorik titreşim dalgaları karşılaştırılması frekans aralığı (278.91 - 3801.07 cm⁻¹), IR yoğunluğu 40+.

Mod	Deneysel	B3LYP/ cc-pVDZ	Fark	Titreşim Türleri(Yaklaşık Açıklama)
30	-	278.91		[ρ O1-H + ρ C3-CH ₃ + ρ C4=CH ₂ + ρ C10-CH ₃ + ρ C7=O ₂ + ρ C13-CH ₂ + ρ C16-CH ₃ + ρ O8-H]
46	-	414.43		[ρ O6-H + ρ O7-H + ρ C24-OH + ρ C26-OH + ρ C3-CH ₃ + ρ C3-OH + ρ C13-CH ₂ + ρ C16-CH ₃]
48	-	426.99		[ρ C26-OH + ρ C22-OH + ρ H-C23-OH + ρ C24-OH + ρ C21-H + ρ C16-OH]
60	-	561.93		[ρ C4=CH ₂ + ρ C6-H ₂ + ρ C13-OH + ρ C8-CH-C13 + ρ O4]
95	-	1035.01		[ρ O6-H + ρ O7-H + ρ C25-CH ₂ OH + ν_s C22-C23H-O9 + ν_a C21-C22H-C23 + ν_a C22-C23H-C24 + δ C24H + ω O9-C25-H + ρ C3-CH ₃ + ρ C10-CH ₃]
97	-	1050.18		[τ C1H ₂ + τ C2H ₂ + ρ C3-CH ₃ + ρ C4=C19H ₂ + ρ C5H + ρ C6H ₂ + δ C8=C9=C11 + δ C8=C14H=C13 + ρ C15H ₂ + ν_a O4-C23H-O9]
99	1049	1056.87	7.87	[ν_a C2-C1-C10 + ν_a O4-C21-O9 + τ C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ C17-H ₃ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + ρ C20-H ₃ + ρ C6-H ₂]
100	-	1077.75		[δ C24-C25-C26 + δ C22-C23-C24 + δ C25-C26-O10 + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ω C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + ω C6-H ₂ + ρ C20-H ₃]
102	-	1085.30		[ν_a C23-C24-C25 + ν_a C21-O9-C25 + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ C26-H ₂ + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + τ C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ C17-H ₃ + ρ O5-H + ρ C14-H + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ O1-H + ρ C6-H ₂]
103	-	1093.06		[ν_s O9-C25-C24 + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + δ C9=C11=C12 + τ C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ C17-H ₃ + ρ O5-H + ρ C14-H + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ O1-H + ρ C6-H ₂ + ρ C20-H ₃]
104	-	1095.77		[ν_s O9-C25-C24 + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + δ C9=C11=C12 + τ C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ C17-H ₃ + ρ O5-H + ρ C14-H + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ O1-H + ρ C6-H ₂ + ρ C20-H ₃]
106	-	1102.12		[ν_a C21-C22-C23 + δ C22-C23-C24 + δ C12=C13=C14 + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + τ C15-H ₂ + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ρ C20-H ₃ + ν_a C25-C26-O10 + [ν_s C21-C22-C23 + δ C22-C23-C24 + δ C12=C13=C14 + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ C15-H ₂ + τ C1-H ₂ + ρ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ρ C20-H ₃]
111	-	1133.09		[ρ C1-H ₂ + ρ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + δ C1-C10-C5 + ρ C20-H ₃ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ν_a O4 + τ C15-H + ρ C14-H + δ C15-C16-C17 + ρ C17-H ₃ + ρ O3-H + δ C14=C13=C12 + δ C22-C23-C24 + ρ C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O10-H]
113	-	1141.71		[ρ C1-H ₂ + ω C2-H ₂ + ν_a C18-C3-O1 + ω C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + δ C1-C10-C5 + ρ C6-H ₂ + ν_a C6-C7-C8 + ρ C14-H + ν_a O4 + ω C15-H ₂ + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H]
117	-	1189.74		[ω C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ O1-H + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ν_a C10 + ρ C14-H + ν_a O4 + τ C15-H ₂ + ρ C17-H ₃ + ρ O3-H + ρ C25-H + ω C26-H ₂ + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H]
119	-	1202.40		[ρ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ O1-H + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ν_a C6-C7-C8 + δ C11=C12=C13 + ν_a O4 + ω C15-H ₂ + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ω C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H]
121	-	1218.05		[ρ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ O1-H + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ν_a C6-C7-C8 + δ C11=C12=C13 + ν_a O4 + ω C15-H ₂ + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ω C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H]

ν_s : Simetrik gerilme, ν_a : asimetrik gerilme, δ : makaslama, ρ : sallanma, τ : kıvrırma, ω : dalgalanma, t : burulma, γ : düzlem dışı açı bükülme.

Tablo 6.3 (devam)

Mod	DeneySEL	B3LYP/ cc-pVDZ	Fark	Titreşim Türleri(Yaklaşık Açıklama)
124	-	1240.08		[ω C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ρ C18-H ₃ + ρ C19-H ₂ + ν_a C3-C4-C5 + ρ C5-H + ρ C10 + τ C6-H ₂ + ρ C14-H + τ C15-H ₂ + ρ O3-H + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ O6-H + ρ O8-H + ρ C26-H ₂ + ρ O10-H]
126	-	1248.37		[τ C26-H ₂ + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ O3-H + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ O5-H + ν_a O4 + ρ C15-H + ρ C16-H + C17-H ₃ + ρ C14-H + τ C6-H ₂ + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ν_a C10 + ρ C20-H ₃ + ρ C5-H + ρ C18-H ₃ + ρ O1-H + τ C19-H ₂]
127	-	1249.38		[τ C26-H ₂ + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H + ρ O3-H + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ O5-H + ν_a O4 + ρ C15-H + ρ C16-H + C17-H ₃ + ρ C14-H + τ C6-H ₂ + τ C1-H ₂ + τ C2-H ₂ + ν_a C10 + ρ C20-H ₃ + ρ C5-H + ρ C18-H ₃ + ρ O1-H + τ C19-H ₂]
129	-	1272.65		[τ C1-H ₂ + ω C2-H ₂ + ν_a C3-C4-C5 + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + ω C6-H ₂ + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ O1-H + ρ C18-H ₃ + ρ C14-H + ρ O3-H + ω C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ O5-H + ρ C21-H + ρ O6-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C25-H]
131	-	1287.40		[τ C1-H ₂ + ω C2-H ₂ + ν_a C3-C4-C5 + ρ C19-H ₂ + ρ C5-H + ω C6-H ₂ + ν_a C10 + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ C14-H + ρ O3-H + ω C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ O5-H + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + τ C26-H ₂ + ρ O6-H + ρ O8-H + ρ O10-H]
137	-	1341.65		[τ C26-H ₂ + ν O9-C21-C22-C23-C24-C25 + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H]
138	-	1348.44		[τ C26-H ₂ + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + ρ C24-H + ρ C25-H + ν O9-C21-C22-C23-C24-C25 + ρ O6-H + ρ O7-H + ρ O8-H + ρ O10-H]
141	-	1362.09		[ω C1-H ₂ + ω C2-H ₂ + ω C18-H ₃ + ρ O1-H + ω C20-H ₃ + ρ C5-H + τ C6-H ₂ + ν_a C6-C7-C8 + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ O3-H + ω C15-H ₂ + ρ C16-H + ρ C17-H ₃ + ρ C21-H + ρ C25-H + ρ O10-H]
145	-	1381.37		[ω C2-H ₂ + τ C1-H ₂ + ω C20-H ₃ + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ν_a C7=O + ρ O3-H + ω C15-H ₂ + ρ C16-H + ω C17-H ₃ + ρ O5-H + ν_a O4-C21-O9 + ν O9-C21-C22-C23-C24-C25 + ρ C21-H + ρ C22-H + ρ C23-H + C24-H + C25-H + τ C26-H ₂ + ρ O10-H]
146	-	1381.85		[ω C17-H ₃ + ν_a C16H + ρ O5-H + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ C15-H ₂ + ω C18-H ₃ + ω C19-H ₂ + ω C2-H ₂ + ρ O1-H + ρ O3-H]
154	-	1434.28		[ν_a C21-C22-C23 + ρ C21H + ρ C22-OH + δ C23-H + ρ C24-H + ρ C24-OH + ω C26-H ₂ + ρ C26-OH + ρ C21-H + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + δ C15-H ₂ + δ C6-H ₂ + δ C19-H ₂ + ρ C19-H ₃ + ρ C20-H ₃]
172	-	1646.68		[ν C7=O + δ C11=C9=C8 + δ C12=C13=C14 + ρ C14H + δ C11-O3-H]
174	1632	1768.44	136.44	[δ C6-C7=O-C8 + ν C7=O + ν C8=C9=C11=C12=C13=C14 + ρ C6-H + ρ C14-H + ρ C11-OH]
179	-	3003.28		[ν_s C1-H ₂ + ν_a C2-H ₂ + ν_s C18-H ₃ + ν_s C10-H ₃]
183	-	3022.13		[ν_a C26-H ₂ + ν C21-H + ν C22-H + ν C23-H + ν C24-H + ν C25-H + ρ C15-H ₂ + ν C16-H]
187	-	3037.62		[ν_a C26-H ₂ + ν C21-H + ν C22-H + ν C23-H + ν C24-H + ν C25-H]
204	3441	3590.50	149.50	[ν O3-H + ν O6-H + ν O5-H]
205	-	3675.61		[ν O5-H + ν O10-H + ν O3-H]
207	-	3756.61		[ν O7-H + ν O6-H + ν O3-H + ν O1-H]
208	-	3757.18		[ν O6-H + ν O3-H + ν O7-H]
209	-	3781.98		[ν O5-H + ν O10-H]
210	-	3801.07		[ν O8-H]

ν_s : Simetrik gerilme, ν_a : asimetrik gerilme, δ : makaslama, ρ : sallanma, τ : kıvrırma, ω : dalgalanma, t : burulma, γ : düzlem dışı açı bükülme.

Abietan iskeletine sahip bileşiğin deneysel IR spektrumunda en şiddetli pikler; **1049, 1632, 3441** cm^{-1} olarak üç pik yayında rapor edilmesine rağmen [36], B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde yoğunluğu (40+) olarak 39 tane titreşim bölgesi belirlenmiştir (Tablo 6.3).

Abietan türevi bileşiğe ait deneysel IR spektrumunda **C-H** düzlem içi açılı bükülme frekansı **1049** cm^{-1} olarak rapor edilmiştir. Teorik olarak hesaplama sonucunda bu değere karşılık gelen dalga sayısı **1056.87** cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu değer parmak izi bölgesi olarak belirtilen **1500 - 600** cm^{-1} aralığında yer almaktadır. **C-H** düzlem içi açılı bükülme titreşim hareketinin yanı sıra bu frekans bölgesinde, **C-C** halka gerilme titreşim hareketi de gözlenmiştir.

Deneysel IR spektrumunda **C-H** bağ gerilme titreşimleri, alifatik bileşiklerde **3000 - 2850** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmektedir. Abietan türevi bileşiğin teorik **C-H** bağ gerilme titreşimleri, Tablo 6.3'de görüldüğü gibi **3003.28, 3022.13, 3037.62** cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu durum, molekülün gaz fazında teorik hesaplanması sonucunda Hidrojen bağının oluşmamasına bağlı olarak titreşim frekanslarını yüksek değerlere kaydırıldığını doğrular niteliktedir [25].

Deneysel IR spektrumunda ikili bağ gerilme titreşimleri **1830 - 1650** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleşmektedir [25]. Bu bölgenin temel titreşimleri **C=C** ve **C=O** bağ gerilme titreşimleridir. **C=C** bağ gerilmesinin pikleri bu aralıkta görülmesine rağmen, düşük şiddetli pikler verdiği için deneysel olarak IR spektrumunda gözlenmemektedir. Abietan türevi bileşiğe ait deneysel **C=O** bağ gerilmesi titreşim frekansı **1632** cm^{-1} olarak rapor edilmiştir. Teorik hesaplama sonucunda bu değere **1768.44** cm^{-1} dalga sayısının karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca bu titreşim bölgesinde **C=C** bağ gerilme titreşimleri de belirlenmiş ve Tablo 6.3'de verilmiştir.

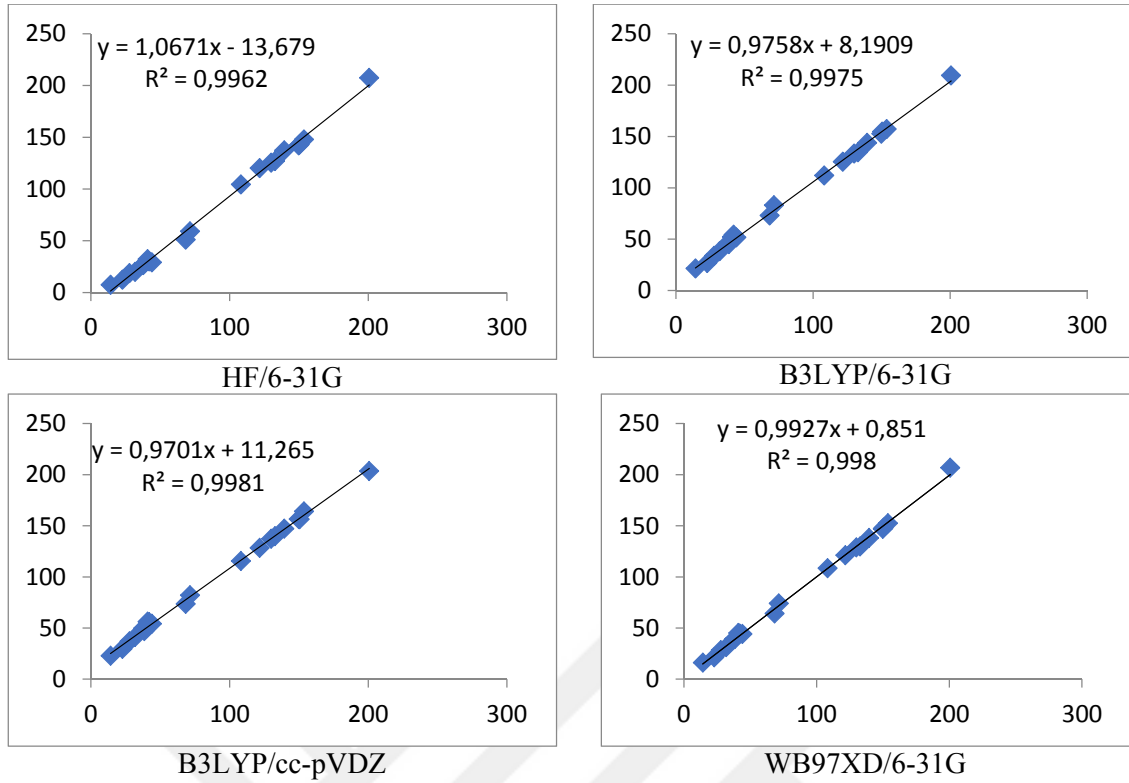
Deneysel IR spektrumunda **O-H** bağ gerilme titreşimleri, **4000 - 3000** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleşmektedir [39]. Abietan türevi bileşiğin deneysel **O-H** bağ gerilme frekansı **3441** cm^{-1} olarak rapor edilmiştir. Teorik hesaplama sonucu bu değere **3590.50** cm^{-1} dalga sayısı karşılık gelmektedir. Ayrıca **3671.61, 3756.61, 3757.18, 3781.98, 3801.07** cm^{-1} dalga sayılarında da, **O-H** bağ gerilme titreşimleri elde edilmiştir ve Tablo 6.3'de gösterilmiştir.

6.4 Abietan Bileşğine Ait ¹³C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi

Abietan iskeletine sahip bileşik, gaz fazında ve kloroform çözücüsünde ¹³C-NMR değerleri teorik olarak HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde, HF/6-31G(d) GIAO TMS referans noktası alınarak elde edilmiştir. İncelenen bileşiğin, deneysel ¹³C-NMR değerleri literatürden elde edilerek hesapsal teorik düzeyler ile karşılaştırılmıştır [36]. Sonuçlar Tablo 6.4'de sunulmuştur. Ayrıca deneyselle karşı teorik ¹³C-NMR değerleri Excel programı yardımıyla, regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanmış ve korelasyon dağılımları grafik halinde çizdirilmiştir (Şekil 6.6).

Tablo 6.4: Abietan bileşğine ait deneysel ve hesapsal ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)/referans (TMS; GIAO HF/6-31G(d) düzeyi).

	Deneysel	HF/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C-1	31.9	19.99	38.34	41.38	31.49
C-2	37.8	26.52	46.10	49.89	39.22
C-3	71.5	59.14	83.02	82.23	74.17
C-4	153.7	147.86	157.21	164.10	152.66
C-5	44.0	29.14	51.71	54.33	44.26
C-6	38.6	28.00	45.09	47.17	39.60
C-7	200.7	207.34	209.36	203.67	206.83
C-8	130.0	125.37	133.36	137.42	128.98
C-9	139.5	137.27	143.75	147.32	138.21
C-10	42.0	29.95	54.36	55.89	44.82
C-11	149.9	142.13	152.68	156.61	147.09
C-12	150.5	143.05	154.76	156.48	148.28
C-13	132.8	126.96	134.63	139.85	129.88
C-14	121.7	120.12	125.39	128.52	121.27
C-15	40.9	32.17	52.15	56.38	45.28
C-16	68.3	51.04	72.98	73.78	64.35
C-17	22.8	12.37	26.72	29.67	21.40
C-18	27.8	18.81	33.79	37.09	28.50
C-19	108.2	104.34	111.94	115.58	108.66
C-20	14.2	7.47	21.43	23.06	16.29



Şekil 6.6: Abietan/ deneysel karşı teorik ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon dağılım grafikleri.

İncelediğimiz abietan türevi bileşimimizde toplam 26 karbon olmasına rağmen, bu atomların 20 tanesi abietan iskeletini oluşturan temel karbon atomlarıdır. Bu yüzden sadece abietan iskeletini oluşturan karbon atomlarının, ¹³C-NMR değerleri analiz edilmiştir. Abietan türevi bileşiğe ait ¹³C-NMR değerlerinin sunulduğu Tablo 6.4 incelendiğinde; seçilen tüm düzeylerin teorik ¹³C-NMR çıktılarının, deneysel değerler ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Özellikle teorik yöntemler içerisinde B3LYP/cc-pVDZ ve WB97XD/6-31G düzeylerinde oldukça başarılı regresyon değerleri elde edilmiştir. Şekil 6.6'da görüldüğü üzere HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde sırasıyla $R^2 = 0,996$, $R^2 = 0,997$, $R^2 = 0,998$, $R^2 = 0,998$ sonuçları elde edilmiştir. B3LYP/cc-pVDZ ve WB97XD/6-31G düzeylerinde eşit regresyon değerleri elde edilmiş olmasına rağmen, WB97XD/6-31G düzeyinin regresyon eğim denkleminde ($y = 0,992x + 0,851$), eğim değerinin (**0,992**), 1,0 tam puana daha yakın bir değer aldığı belirlenmiştir. Regresyon ve eğim verilerine göre, abietan iskeletine sahip bileşiğin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerinin tespitinde en uygun teorik yöntemin WB97XD/6-31G düzeyi olduğu saptanmıştır.

6.5 Abietan Bileşğine Ait HOMO-LUMO Orbitallerinin İncelenmesi

Abietan iskeletine sahip bileşiğin HOMO-LUMO enerji değerleri, HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ ve WB97XD/6-31G düzeylerinde teorik olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak belirlenen düzeylerde ilgili bileşiğin enerji farkları, elektronegatiflik ve kimyasal sertlik parametreleri hesaplanmış ve Tablo 6.5’de verilmiştir. Ayrıca HOMO-LUMO orbital haritaları çizdirilerek, Tablo 6.6’da sunulmuştur. Gaussian09 programı enerji çıktı değerleri atomik birimden, eV birimine çevrilmiştir. (1 atomik birim (a.u.) = 27.2116 eV) [38].

Tablo 6.5: Abietan bileşğine ait elektronik yapı değerleri.

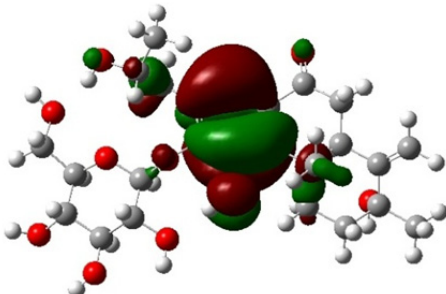
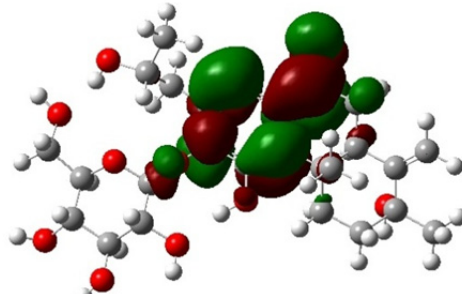
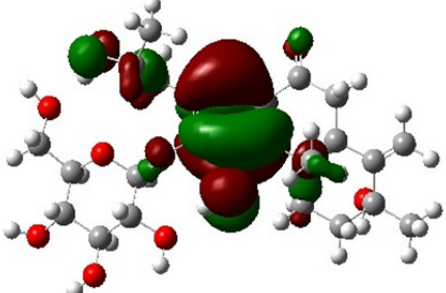
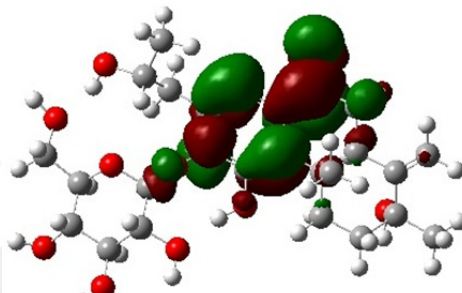
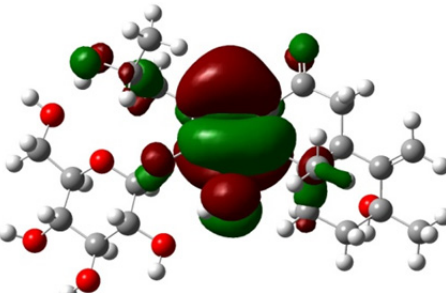
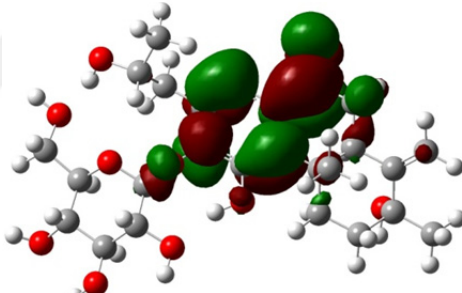
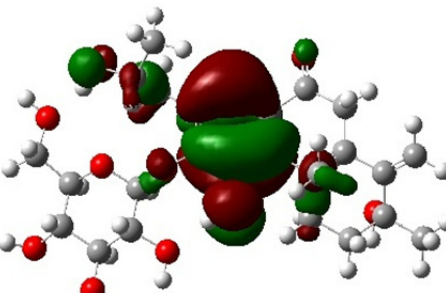
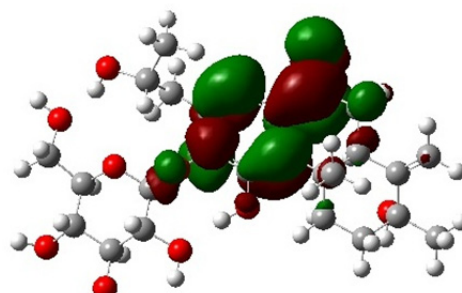
	HF/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
μ (debye)	12.5883	12.6282	11.0528	12.7304
E_{HOMO} (eV)	-8.44	-5.71	-5.71	-7.89
E_{LUMO} (eV)	2.45	-1.36	-1.09	0.54
ΔE	10.89	4.35	4.62	8.43
I (eV)	8.44	5.71	5.71	7.89
A (eV)	-2.45	1.36	1.09	-0.54
χ (eV)	3.00	3.54	3.40	3.68
η (eV)	5.45	2.18	2.31	4.22

μ : dipol moment, ΔE : $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, I : $-E_{\text{HOMO}}$, A : $-E_{\text{LUMO}}$, χ : elektronegatiflik, η : kimyasal sertlik.

Sınır orbitallerinin (HOMO-LUMO) enerji farkının az olması molekülün daha reaktif olduğunu belirtmektedir [23], [27], [38].

Buna göre, abietan türevi bileşiğe ait parametrelerin verildiği Tablo 6.5 incelendiğinde, ΔE değerinin seçilen teorik hesapsal yöntemler arasından en düşük değeri B3LYP/6-31G düzeyinde $\Delta E= 4.35$ eV, en yüksek değeri HF/6-31G düzeyinde $\Delta E= 10.89$ eV olarak bulunmuştur. Elektronik yapı verilerine göre abietan iskeletine sahip molekülün B3LYP/6-31G düzeyinde, seçilen diğer teorik yöntemlere göre daha reaktif olduğu bir hesaplama sonucu elde edilmiştir.

Tablo 6.6: Abietan bileşğine ait HOMO-LUMO orbital haritaları.

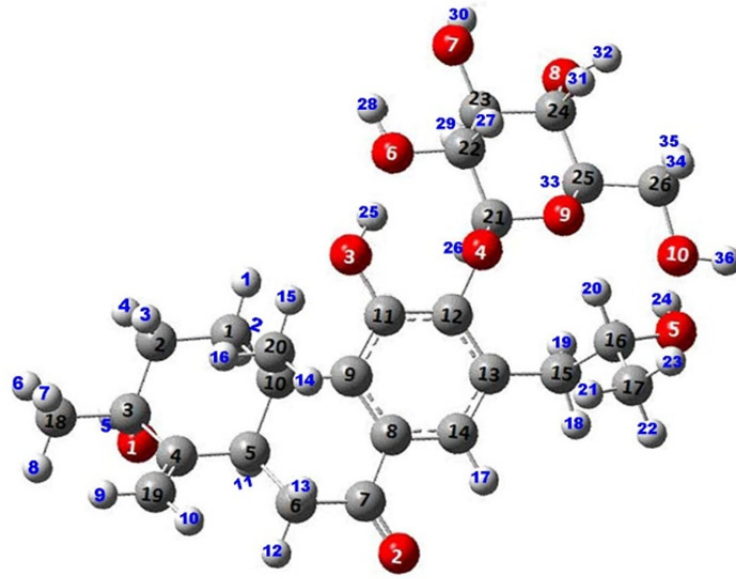
Temel Setler	HOMO	LUMO
HF/ 6-31G		
B3LYP/ 6-31G		
B3LYP/ cc-pVDZ		
WB97XD/ 6-31G		

Tablo 6.6’da verilen abietan iskeletine sahip bileşğin HOMO-LUMO orbital haritalarını incelediğimizde; seçilmiş teorik düzeylerin hepsinde HOMO orbitalleri, aromatik halka üzerinde bulunmaktadır. LUMO orbitalleri ise, karbonil grubunun bağlı olduğu halka üzerinde konumlanmıştır. HOMO-LUMO orbital haritasında elektron yoğunluğunun bulunduğu, aromatik halkanın ve karbonil grubunun bağlı olduğu halkanın tepkime verme eğilimi yüksek bölgeler olduğu tespit edilmiştir.

6.6 Abietan Bileşiğine Ait Mulliken Atomik Yük Değerlerinin İncelenmesi

Atomik yükler, kimyada en önemli kavramlardan biridir. Molekül içindeki elektron yoğunluğu dağılımının basit bir resmini sağlarlar. Ayrıca reaktiviteleri, elektriksel potansiyelleri, NMR kimyasal kaymaları, elektromanyetik spektrumlar gibi moleküle ait birçok özelliğin izlenmesinde atomik yükler merkezi rol oynamaktadır.

Abietan türevi bileşiğin (Şekil 6.7) Mulliken atomik yük değerleri, gaz fazında HF/6-31G, HF/6-31+(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G+(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G teori düzeylerinde hesaplanmış ve Tablo 6.7’de sunulmuştur.



Şekil 6.7: Abietan/ Mulliken yük değerleriyle ilgili atom numaralandırması.

Tablo 6.7: Abietan/ Mulliken atomik yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.

	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G+(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G +(d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C1	-0.279	-0.014	-0.235	-0.008	0.117	-0.275
C2	-0.309	-1.016	-0.257	-0.902	0.082	-0.301
C3	0.180	-0.140	0.133	-0.193	-0.133	0.121
C4	0.171	0.618	0.234	0.976	-0.011	0.222
C5	-0.229	-0.414	-0.186	-0.146	0.004	-0.214
C6	-0.376	-0.565	-0.328	-0.765	0.117	-0.374
C7	0.483	0.081	0.273	0.143	0.039	0.297
C8	-0.151	0.395	0.016	0.448	-0.040	-0.019
C9	0.085	-0.077	0.135	-0.021	0.081	0.129
C10	-0.074	0.246	-0.024	-0.416	-0.288	-0.053
C11	0.337	0.182	0.220	0.350	0.056	0.233
C12	0.291	-0.718	0.164	-0.724	0.073	0.167
C13	0.023	1.232	0.146	0.848	-0.046	0.119
C14	-0.209	-0.224	-0.221	-0.159	0.040	-0.234
C15	-0.332	-0.851	-0.333	-0.736	0.094	-0.371
C16	0.172	-0.182	0.124	-0.121	0.047	0.104
C17	-0.433	-0.526	-0.390	-0.675	0.042	-0.449
C18	-0.440	-0.300	-0.408	-0.393	0.091	-0.460
C19	-0.421	-0.640	-0.366	-0.669	0.024	-0.411
C20	-0.442	-0.759	-0.421	-0.765	0.086	-0.468
C21	0.534	0.197	0.326	0.186	0.300	0.319
C22	0.179	0.008	0.127	-0.237	0.163	0.105
C23	0.149	-0.098	0.094	-0.221	0.142	0.074
C24	0.107	0.039	0.058	0.017	0.107	0.036
C25	0.155	0.132	0.114	0.168	0.106	0.088
C26	0.041	0.048	-0.031	-0.125	0.178	-0.063
O1	-0.751	-0.715	-0.603	-0.605	-0.256	-0.622
O2	-0.562	-0.513	-0.428	-0.442	-0.207	-0.430
O3	-0.849	-0.825	-0.663	-0.696	-0.190	-0.684
O4	-0.788	-0.488	-0.551	-0.419	-0.309	-0.565
O5	-0.817	-0.777	-0.670	-0.637	-0.294	-0.690
O6	-0.810	-0.857	-0.643	-0.706	-0.265	-0.668
O7	-0.778	-0.793	-0.625	-0.661	-0.269	-0.647
O8	-0.771	-0.784	-0.615	-0.666	-0.262	-0.637
O9	-0.724	-0.454	-0.502	-0.320	-0.311	-0.518
O10	-0.765	-0.867	-0.604	-0.764	-0.246	-0.631

Tablo 6.7 (devam)

	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G+(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G +(d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
H1	0.223	0.256	0.169	0.249	0.006	0.197
H2	0.161	0.218	0.123	0.228	-0.019	0.146
H3	0.166	0.217	0.134	0.224	0.002	0.157
H4	0.146	0.196	0.108	0.197	-0.022	0.134
H5	0.398	0.521	0.349	0.475	0.134	0.365
H6	0.143	0.190	0.118	0.200	-0.004	0.140
H7	0.159	0.212	0.137	0.228	0.017	0.157
H8	0.183	0.232	0.156	0.235	0.025	0.180
H9	0.168	0.210	0.123	0.189	-0.006	0.149
H10	0.171	0.208	0.129	0.192	0.003	0.155
H11	0.237	0.278	0.178	0.257	0.003	0.206
H12	0.217	0.256	0.167	0.248	0.016	0.197
H13	0.196	0.244	0.161	0.243	0.036	0.184
H14	0.150	0.200	0.130	0.221	0.008	0.150
H15	0.200	0.239	0.167	0.250	0.026	0.191
H16	0.156	0.216	0.134	0.233	0.011	0.153
H17	0.265	0.286	0.168	0.223	-0.047	0.207
H18	0.181	0.221	0.143	0.217	-0.009	0.169
H19	0.187	0.213	0.143	0.223	0.008	0.165
H20	0.188	0.188	0.144	0.199	-0.011	0.169
H21	0.149	0.198	0.131	0.218	0.018	0.152
H22	0.158	0.207	0.137	0.216	0.013	0.157
H23	0.163	0.210	0.139	0.210	0.013	0.163
H24	0.456	0.608	0.388	0.553	0.128	0.404
H25	0.502	0.665	0.425	0.597	0.142	0.440
H26	0.187	0.201	0.153	0.200	0.003	0.177
H27	0.221	0.237	0.176	0.227	0.006	0.205
H28	0.449	0.580	0.402	0.537	0.161	0.418
H29	0.199	0.231	0.156	0.221	-0.006	0.182
H30	0.431	0.546	0.383	0.503	0.148	0.399
H31	0.197	0.223	0.153	0.213	-0.005	0.180
H32	0.420	0.533	0.374	0.490	0.151	0.390
H33	0.209	0.229	0.166	0.214	0.003	0.193
H34	0.186	0.200	0.161	0.216	0.023	0.186
H35	0.155	0.190	0.130	0.188	0.005	0.153
H36	0.425	0.559	0.384	0.523	0.159	0.400

Abietan türevi bileşiğe ait Tablo 6.7 incelendiğinde, Mulliken yük yoğunluklarının kullanılan temel setlere (basis set) ve teorik yöntemlere göre çok farklı sonuçlar verdiği görülmektedir. Elektronegatifliği yüksek birden fazla oksijen atomlarına komşu olan **C21** atomu HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde en yüksek atomik pozitif yük değerine sahip iken, karbon atomları için polarlaşma etkisini arttıran HF/6-31+G(d) ve B3LYP/6-31+G(d) düzeylerinde bu değer daha düşük olarak gözlenmiştir. **C20** atomu ise, B3LYP/cc-pVDZ yöntemi hariç diğer düzeylerde en yüksek negatif atomik yük değerini almıştır. Bu sonucun nedeni metil grubundaki karbon atomlarının üç tane H atomu ile çevrili olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [40]. Elektronegatifliği yüksek olan; **C1, C2, C5, C6, C8, C10, C14, C15, C17, C18, C19, C20, O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8, O9, O10** atomları negatif yük değerli olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, negatif yüklü atomların donör (verici) olduğunu belirtmektedir. **C3, C4, C7, C9, C11, C12, C13, C16, C21, C22, C23, C24, C25, C26** atomları ise, karbon atomlarından daha fazla elektronegatif özellik gösteren oksijen atomlarına komşu olmasından dolayı, pozitif atomik yük değerleri aldığı gözlenmiştir. Bu durum pozitif değerli atomların akseptör (alıcı) olduğunu ifade etmektedir [41]. Ayrıca Mulliken atomik yük yoğunluğu hesaplamada B3LYP/cc-pVDZ düzeyi diğer yöntemlerin aksine çok farklı sonuçlar vermiştir. **H2, H4, H6, H9, H17, H18, H20, H29, H31** atomları, C ve O atomlarından daha düşük elektronegatifliğe sahip olmasına rağmen B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde negatif atomik yük değerleri elde edilmiştir. Bu durum Mulliken yük yoğunluğu hesabının, temel setler arasında çok değişken sonuçlar verdiğini kanıtlar niteliktedir.

6.7 Abietan Bileşğine Ait NBO/NPA Yük Değerlerinin İncelenmesi

NBO/NPA yük analizi, dalga fonksiyonunun mümkün olan en doğru Lewis yapısını elde etmek için doğal bağ orbitallerini; çekirdek orbitalleri, değerlik orbitalleri, Rydberg orbitalleri şeklinde sınıflandırarak bir çözümleme gerçekleştirir. Bu yapısı nedeniyle NBO/NPA yük analizleri, Mulliken yük analizlerine göre kimyasal olarak daha anlamlıdır [42]. Abietan iskeletine sahip bileşik, gaz fazında teorik yöntemlerin HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde NPA yük değerleri hesaplanmış ve teorik düzeyler arasındaki karşılaştırma tablosu Tablo 6.8'de sunulmuştur.

Tablo 6.8: Abietan bileşğine ait NBO/NPA yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.

	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
C1	-0.452	-0.471	-0.438	-0.485
C2	-0.472	-0.488	-0.454	-0.502
C3	0.301	0.258	0.296	0.258
C4	-0.001	-0.009	-0.024	-0.007
C5	-0.277	-0.283	-0.272	-0.292
C6	-0.534	-0.548	-0.517	-0.563
C7	0.650	0.544	0.603	0.561
C8	-0.152	-0.133	-0.141	-0.138
C9	-0.029	-0.025	-0.048	-0.028
C10	-0.047	-0.052	-0.055	-0.056
C11	0.339	0.300	0.338	0.305
C12	0.274	0.241	0.266	0.242
C13	-0.055	-0.054	-0.060	-0.056
C14	-0.194	-0.197	-0.189	-0.205
C15	-0.492	-0.514	-0.483	-0.528
C16	0.140	0.089	0.150	0.083
C17	-0.690	-0.714	-0.656	-0.734
C18	-0.694	-0.721	-0.666	-0.740
C19	-0.445	-0.443	-0.415	-0.458
C20	-0.676	-0.700	-0.644	-0.719
C21	0.461	0.366	0.449	0.366
C22	0.068	0.020	0.075	0.016
C23	0.077	0.029	0.085	0.024
C24	0.068	0.021	0.078	0.016
C25	0.069	0.017	0.065	0.013
C26	-0.082	-0.142	-0.059	-0.152
O1	-0.819	-0.763	-0.758	-0.771
O2	-0.628	-0.543	-0.566	-0.549
O3	-0.797	-0.728	-0.719	-0.738

Tablo 6.8: (devam)

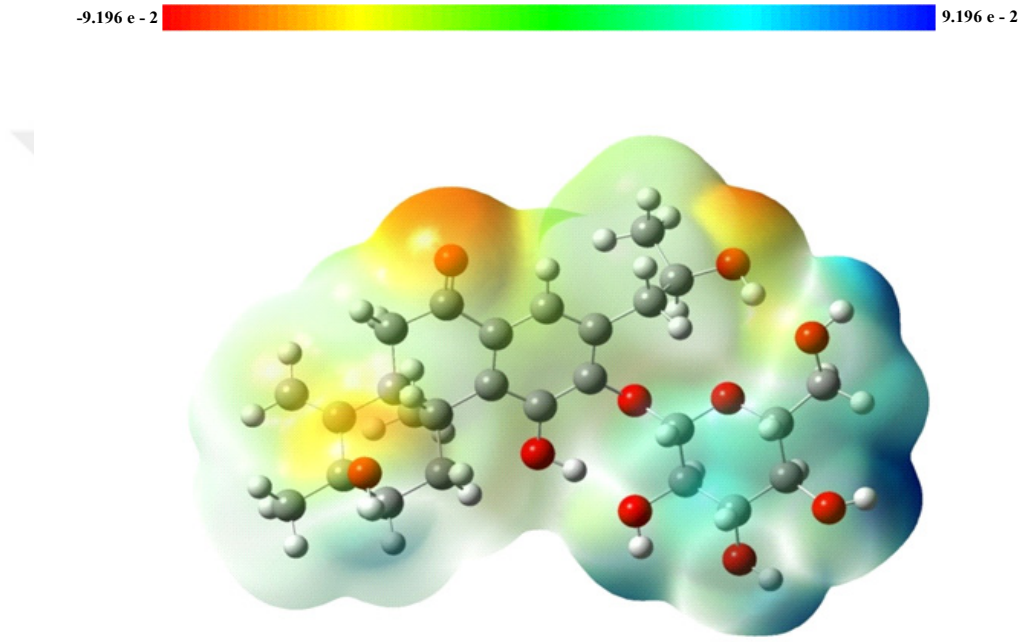
	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
O4	-0.642	-0.560	-0.594	-0.565
O5	-0.846	-0.794	-0.783	-0.803
O6	-0.831	-0.774	-0.767	-0.781
O7	-0.820	-0.768	-0.760	-0.776
O8	-0.823	-0.766	-0.757	-0.775
O9	-0.672	-0.592	-0.624	-0.598
O10	-0.810	-0.752	-0.748	-0.762
H1	0.276	0.279	0.255	0.286
H2	0.237	0.245	0.227	0.251
H3	0.239	0.248	0.228	0.256
H4	0.231	0.239	0.222	0.246
H5	0.481	0.466	0.453	0.474
H6	0.228	0.237	0.218	0.244
H7	0.237	0.245	0.226	0.252
H8	0.248	0.256	0.233	0.263
H9	0.223	0.266	0.213	0.233
H10	0.223	0.228	0.214	0.234
H11	0.282	0.288	0.266	0.296
H12	0.271	0.276	0.255	0.284
H13	0.254	0.261	0.243	0.268
H14	0.228	0.238	0.221	0.244
H15	0.257	0.261	0.238	0.269
H16	0.231	0.238	0.223	0.245
H17	0.271	0.268	0.249	0.276
H18	0.245	0.254	0.232	0.262
H19	0.251	0.255	0.238	0.260
H20	0.226	0.232	0.193	0.239
H21	0.228	0.239	0.221	0.246
H22	0.230	0.238	0.213	0.244
H23	0.238	0.245	0.223	0.253
H24	0.507	0.487	0.469	0.492
H25	0.548	0.525	0.504	0.531
H26	0.213	0.228	0.190	0.234
H27	0.250	0.259	0.215	0.266
H28	0.525	0.515	0.488	0.522
H29	0.234	0.244	0.205	0.250
H30	0.510	0.498	0.474	0.505
H31	0.232	0.242	0.205	0.249
H32	0.502	0.489	0.469	0.496
H33	0.243	0.252	0.211	0.259
H34	0.223	0.233	0.194	0.241
H35	0.207	0.219	0.188	0.226
H36	0.504	0.496	0.475	0.504

Tablo 6.8’de abietan türevi bileşiğe ait NBO/NPA yük değerleri incelendiğinde; seçilen bütün teorik düzeylerdeki hesaplamaların birbirine yakın ve uyumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. **C3, C7, C11, C12, C16, C21, C22, C23, C24, C25** atomlarının pozitif doğal yük değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum ilgili atomların elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomu ile bağ yapmasından kaynaklı olduğu saptanmıştır. Kullanılan teori düzeylerinin hepsinde, karbon atomları arasında en yüksek pozitif doğal yük değerine ise **C7** atomu sahiptir. Bunun nedeni olarak **C7** atomunun karbonil grubunun atomu olmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Seçilen hesapsal düzeylerde karbon atomları arasında **C17, C18, C20** atomları en yüksek negatif doğal yük değerlerini almışlardır. Bu atomların en yüksek negatif değerlere sahip olması **C17, C18, C20** atomlarının, bağlı olduğu hidrojen atomlarından indüktif olarak elektron çekmesinden kaynaklanmaktadır. **O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8, O9, O10** atomları belirlenen tüm düzeylerde negatif doğal yük değerine sahip olduğu görülmektedir. Oksijen atomları arasında en yüksek negatif doğal yük değerine, **O5** atomu sahiptir. **O5** atomunun en yüksek negatif değerini almasının nedeni olarak, kimyasal çevresinde komşu olarak indüktif elektron verici grupların bulunmasıyla açıklanabilir.

Sonuç olarak, B3LYP/cc-pVDZ teori düzeyinde yapılan Mulliken yük hesaplamaları hidrojen atomu için negatif atom yükü değerleri verirken, bu durum NBO/NPA yük hesaplamalarında gözlenmemiştir. 2014 yılında James X. Mao tarafından yayınlanan makale de, NBO/NPA yük analizlerinin Mulliken yük analizlerine göre, kullanılan temel setlerle daha az değişkenlik gösterdiği vurgulanmıştır [42]. NBO/NPA yük hesaplamaları, bütün hidrojen atomlarının yükünü pozitif olarak tespit etmiştir. Ayrıca NPA yük değerleri, Mulliken yük değerlerine göre kısmen büyük bulunmuştur.

6.8 Abietan Bileşiğine Ait Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyinin İncelenmesi

MEP haritaları, molekülün pozitif ve negatif yüklü alanlarını belirlemekte ve molekülün kısımlarının elektrofile mi yoksa nükleofile mi ilgi göstereceğinin anlaşılmasında kullanılan önemli bir yöntemdir. Geometri optimizasyonu gaz fazında, B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde elde edilen abietan türevi bileşiğin Gauss View 5.0 programı ile üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası elde edilmiş ve Şekil 6.8'de görsel olarak sunulmuştur.

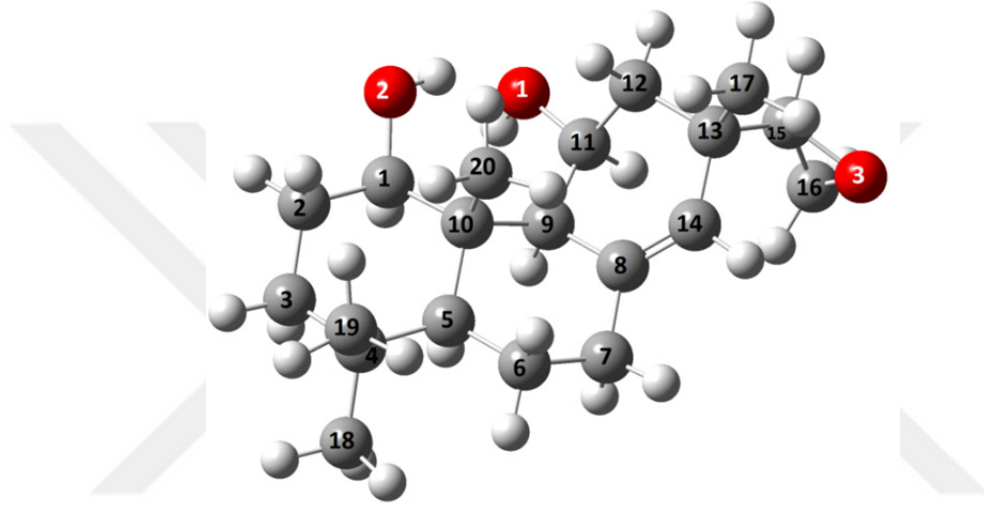


Şekil 6.8: Abietan bileşiğine ait MEP haritası.

Abietan iskeletine sahip bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası incelendiğinde; elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerin (kırmızı renk), **O1**, **O2**, **O5** atomlarının bulunduğu bölgelerde lokalize olduğu görülmektedir. MEP verilerine göre, bu bölgelerin nükleofilik karakter yapısına sahip olduğu anlaşılmış ve elektrofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu belirlenmiştir. Elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif bölgelerin (mavi renk), ise **H28**, **H30**, **H32**, **H36** atomlarının bulunduğu bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu atomların bulunduğu bölgeler elektrofilik karakterli olup, nükleofilik saldırılara karşı en yatkın bölgeler olduğu anlaşılmıştır [31].

6.9 Pimaran Bileşimine Ait Bağ Uzunluklarının İncelenmesi

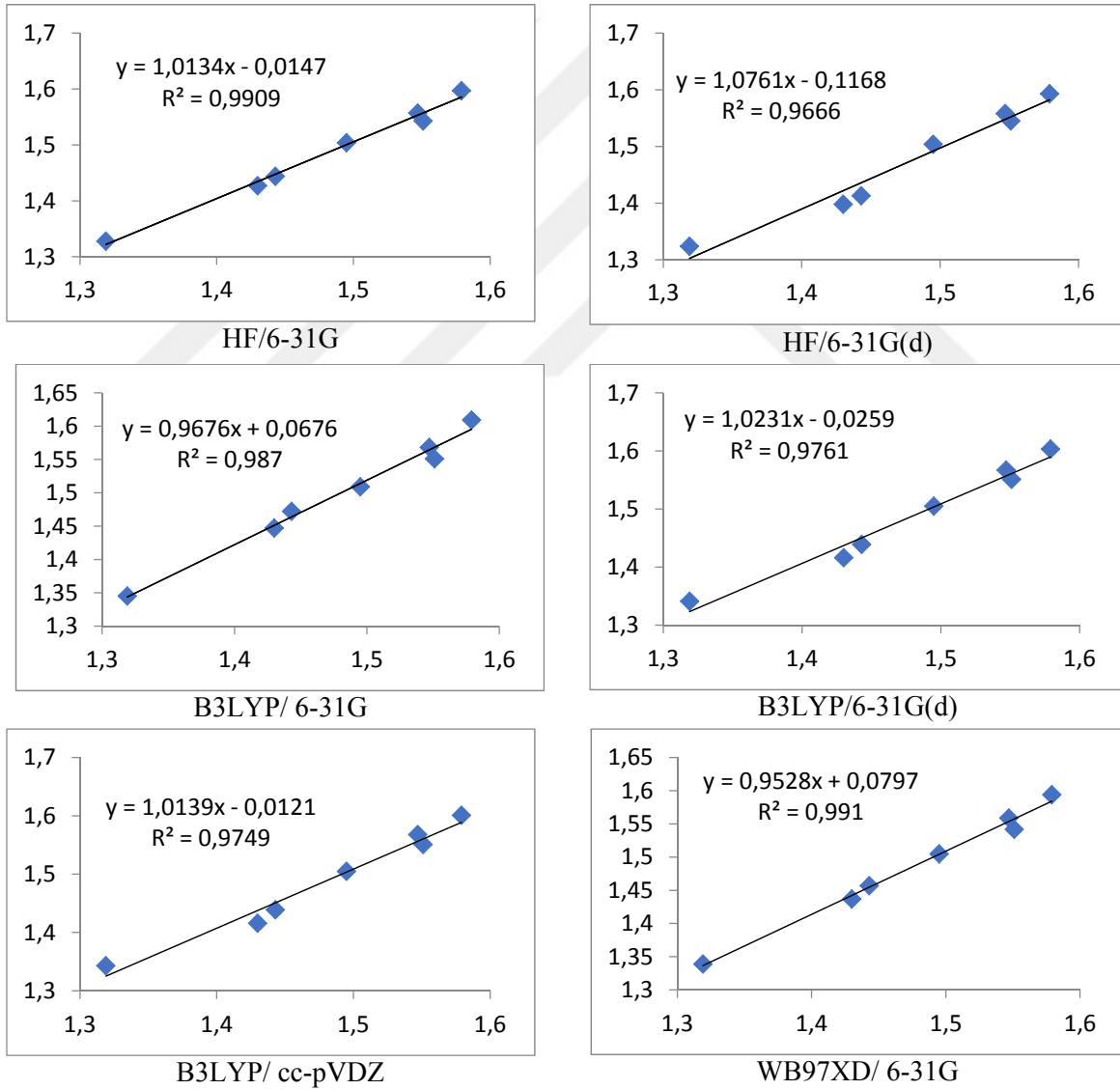
Pimaran iskeletine sahip bileşimin (Şekil 6.9), deneysel değerleri için literatürden yararlanılmıştır [43]. Hesapsal teorik değerleri HF/6-31G, HF/6-31(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G, düzeylerinde, Gaussian 09W paket programı ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve Gauss View 5.0 programı ile ilgili bileşimin bağ uzunluk değerleri elde edilmiştir (Tablo 6.9). Elde edilen teorik verilerle deneysel veriler için, Excel programı yardımı ile regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanarak korelasyon dağılım grafikleri Şekil 6.10'da sunulmuştur.



Şekil 6.9: Pimaran bileşiği atom numaralandırma.

Tablo 6.9: Pimaran bileşğine ait deneysel/ teorik bağ uzunlukları(Å).

Bağ uzunlukları(Å)	Deneysel	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C1-O2	1.430	1.427	1.398	1.447	1.416	1.416	1.437
C1-C10	1.547	1.557	1.558	1.568	1.567	1.568	1.559
C9-C10	1.579	1.597	1.593	1.609	1.603	1.601	1.594
C9-C11	1.551	1.543	1.545	1.551	1.551	1.551	1.542
C11-O1	1.443	1.444	1.413	1.472	1.439	1.439	1.457
C8-C14	1.319	1.328	1.324	1.345	1.341	1.343	1.339
C7-C8	1.495	1.504	1.504	1.509	1.505	1.505	1.505



Şekil 6.10: Pimaran/ deneyselle karşı teorik bağ uzunlukları (Å) korelasyon grafikleri.

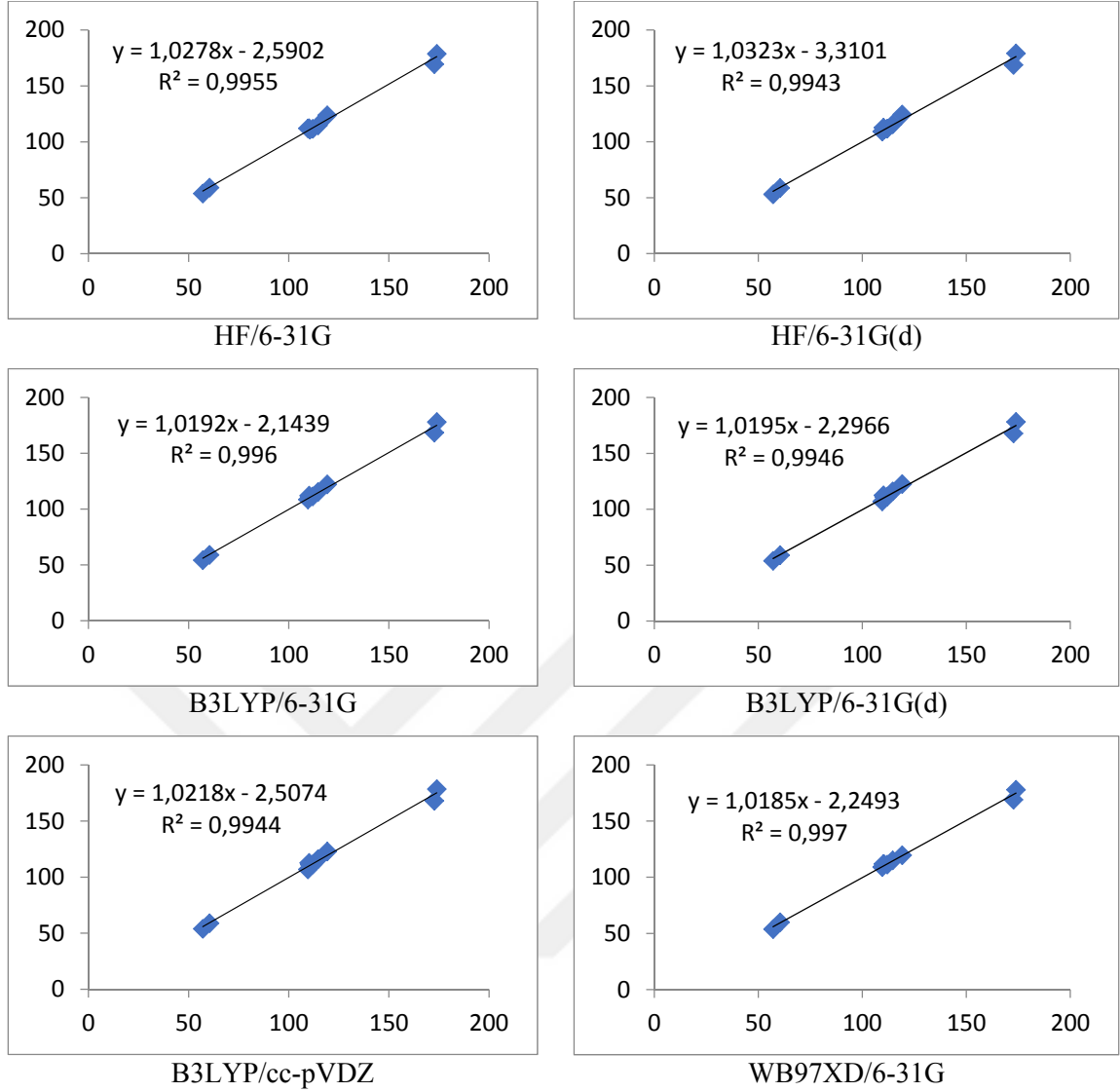
Pimaran iskeletine sahip bileşiğin bağ uzunlukları (Tablo 6.9) incelendiğinde, **C1-O2**, **C11-O1** bağ uzunlukları HF/6-31G düzeyinde iyi derecede deneysel değere çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. **C9-C11** bağ uzunluğunu, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31(d), B3LYP/cc-pVDZ düzeylerinde deneysel değerlerin birebir aynı teorik hesapsal değeri elde edilmiştir. Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait Şekil 6.10 incelendiğinde, seçilen teorik yöntemler arasından en yüksek regresyon $R^2= 0,991$ değeri ile WB97XD/6-31G ve $R^2= 0,990$ değeri ile HF/6-31G düzeylerinde elde edilmiştir. WB97XD/6-31G düzeyinde yüksek regresyon değeri elde edilmesine rağmen $y= ax+b$ regresyon denkleminde eğim(a), değerini 1,0 tam sayısına uzak bir sayısal değer almıştır. HF/6-31G düzeyi ise, hem yüksek korelasyon $R^2= 0,990$ hem de eğim değerini 1,0 tam sayısına yakın bir çözümleme ile uyumlu ve tutarlı bir sonuç vermiştir. Regresyon verilerine göre, pimaran iskeletine sahip bileşiğin bağ uzunlukları tespitinde en uyumlu teorik yöntemin HF/6-31G düzeyinin olduğu sonucuna varılmıştır.

6.10 Pimaran Bileşiğine Ait Bağ Açılarının ve Dihedral Açılarının İncelenmesi

Pimaran iskeletine sahip bileşiğin bağ açıları ve dihedral açıları literatürden elde ettiğimiz [43], deneysel değerleri ile HF/6-31G, HF/6-31(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G teori düzeylerinde hesaplanan değerler karşılaştırılmıştır (Tablo 6.10). Regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanarak korelasyon dağılımları çizdirilmiş ve Şekil 6.11’de sunulmuştur.

Tablo 6.10: Pimaran bileşiğine ait deneysel/ teorik bağ açıları($^\circ$) ve dihedral açıları($^\circ$).

Bağ Açıları($^\circ$) ve Dihedral Açıları($^\circ$)	Deneysel	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
C1-C2-C3	110.117	112.158	112.625	112.133	112.539	112.632	111.791
C1-O2-H2	109.515	111.922	109.139	108.567	107.026	106.847	108.966
C1-C10-C9	111.958	111.558	111.661	111.363	111.371	111.307	111.274
C9-C11-O1	114.592	114.658	115.585	115.303	115.957	115.934	115.011
C12-C13-C14	110.524	110.934	110.946	110.922	110.939	110.984	111.441
C1-C2-C3-C4	60.398	58.958	58.642	59.022	58.887	58.850	59.810
O2-C1-C2-C3	173.879	178.584	179.009	178.062	178.111	178.431	177.866
C6-C7-C8-C14	119.172	123.734	124.303	122.202	122.582	122.745	119.604
O1-C11-C12-C13	172.634	169.426	168.746	168.513	167.844	168.005	168.953
C1-C10-C9-C11	57.086	53.713	52.950	54.286	53.855	53.882	53.699



Şekil 6.11: Pimaran/ deneysel karşı teorik bağ ve dihedral açıları (°) korelasyon grafikleri.

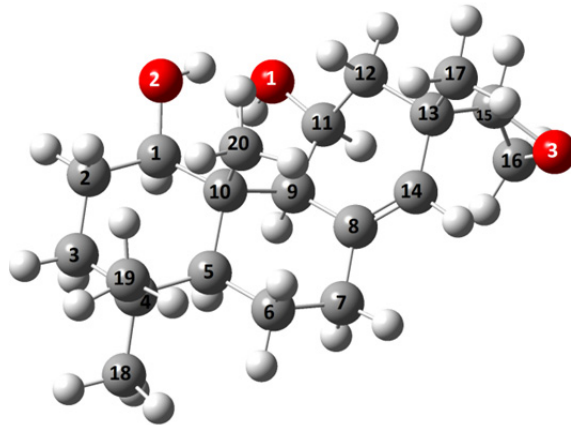
Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait Tablo 6.10 incelendiğinde, kullanılan teori düzeylerinin hepsi seçilmiş bağ açılarını, birbirlerine uyumlu ve yakın değerlerde hesaplamışlardır. **C1-O2-H2** bağ açısını deneysel değere (**109.52°**) en yakın sonuç HF/6-31G(d) düzeyinde, **109.14°** değeri ile elde edilmiştir. Buna ek olarak **C1-O2-H2** bağ açısını HF/6-31G düzeyi hariç diğer teorik yöntemlerin hepsi deneysel değerden daha düşük sonuçlar vermiştir. **C1-C10-C9** ve **C12-C13-C14** bağ açılarını HF/6-31G ve HF/6-31G(d) düzeyleri deneysel değere çok yakın hesaplama sonucu ortaya koymuştur. **C1-C2-C3**, **C9-C11-O1** ve **C12-C13-C14** bağ açıları için kullanılan teori düzeylerinin hepsi, deneysel değerden daha yüksek hesaplama sonuçları verdiği belirlenmiştir.

Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait Tablo 6.10'da dihedral bağ açıları incelendiğinde, C1-C2-C3-C4, O1-C11-C12-C13, C1-C10-C9-C11 dihedral açılarını seçilen bütün teorik yöntemler deneysel değerden (57.09°) daha düşük bir hesaplama sonucu ortaya koymuştur. C1-C2-C3-C4, O1-C11-C12-C13, C6-C7-C8-C14 dihedral bağ açılarını deneysel değere en yakın sonucu, 59.81°, 177.87°, 119.60° değerleri ile WB97XD/6-31G düzeyi göstermiştir. Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait Şekil 6.11 incelendiğinde, kullanılan teorik yöntemler ile deneysel değerler arasında genel olarak bir uyum olduğu belirlenmiş ve yüksek ilişki değerleri elde edilmiştir. Seçilen teorik yöntemler arasından deneysel değerler ile en yüksek regresyon $R^2 = 0,997$ ve 1,0 tam sayısına yakın bir eğim değeri ile ($y = 1,018x - 2,249$) WB97XD/6-31G düzeyi ile elde edilmiştir.

Regresyon verilerine göre, pimaran iskeletine sahip bileşiğin bağ açılarını ve dihedral açılarını belirlemede en uyumlu teorik yöntemin WB97XD/6-31G düzeyinin olduğu belirlenmiştir.

6.11 Pimaran Bileşiğine Ait Titreşim Frekanslarının İncelenmesi

Pimaran iskeletine sahip bileşiğin deneysel IR değerleri literatürden elde edilemediğinden dolayı, titreşim frekans değerleri teorik olarak B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde incelenmiş ve yaklaşık titreşim türleri elde edilmiştir. Seçilmiş teorik frekans aralığı 378.79 - 3761.93 cm^{-1} , IR yoğunluğu 20+ olarak belirlenmiştir. Tablo 6.11'de teorik titreşim frekans değerleri ve yaklaşık titreşim türleri verilmiştir. Seçilmiş teorik düzeyde titreşim türleri açıklaması, Şekil 6.12'de verilen pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait atom numaralandırılmasına göre yapılmıştır.



Şekil 6.12: Pimaran bileşiği IR atom numaralandırma.

Tablo 6.11: Pimaran bileşiğine ait seçilmiş teorik titreşim dalgaları ve yaklaşım titreşim türleri; frekans aralığı (378.79 - 3761.93 cm⁻¹), IR yoğunluğu 20+.

Mode	Deneysel	B3LYP/cc-pVDZ	Titreşim Türleri(Yaklaşık Açıklama)
26	-	378.79	[ρ O1-H + ρ O2-H + ρ C3-H ₂ + ρ C18-H ₃]
27	-	394.43	[ρ C2-H ₂ + ρ C6-H ₂ + ρ C7-H ₂ + ρ O1-H + ρ C12-H ₂]
46	-	782.10	[ρ O1-H + ρ O2-H + τ C2-H ₂ + ρ C3-H ₂ + ρ C7-H ₂ + ρ C16-H ₂]
52	-	890.28	[ρ C6-H ₂ + ρ C14-H + δ C15-O3-C16 + ω C16-H ₂ + ρ C17-H ₃]
68	-	1063.08	[τ C2-H ₂ + τ C3-H ₂ + ω C18-H ₃ + ω C19-H ₃ + ω C17-H ₃ + ω C6-H ₂ + ρ C16-H ₂]
70	-	1074.06	[ν C1-O + ν C11-O + τ C16-H ₂ + ω C12-H ₂ + ω C3-H ₂ + ρ O1-H + ρ O2-H]
75	-	1121.65	[τ C12-H ₂ + τ C2-H ₂ + ν C1-O + ω C18-H ₃ + ω C19-H ₃ + ρ C17-H ₃]
83	-	1193.09	[τ C12-H ₂ + τ C2-H ₂ + ω C3-H ₃ + ω C18-H ₂ + ω C19-H ₂ + ρ O1-H + ρ O2-H]
96	-	1330.46	[ω C12-H ₂ + ρ O1-H + t C8-C9-C11-C12-C13-C14 + ω C6-H ₂ + δ C16-H ₂ + ρ C1-H + ρ C2-H ₂ + τ C3-H ₂ + ρ C5-H]
128	-	2891.90	[γ C1H-C2-C3H-C4-C5H-C10 + γ C5H-C6-C7H-C8-C9H-C10 + ν_a C2-H ₂]
130	-	2970.24	[γ C5H-C6-C7H-C8-C9H-C10 + ν_s C7-H ₂ + ν_s C3-H ₂]
131	-	2990.85	[ν_a C6-H ₂ + ν_s C7-H ₂ + ν C5-H + ν C9-H + ν C11-H]
132	-	2999.61	[ν_a C2-H ₂ + ν_s C3-H ₂ + ν_s C18-H ₃ + ν_s C19-H ₃ + ν C5-H + ν C1-H + ν C11-H]
133	-	3004.92	[ν C9-H + ν C11-H + ν C5-H + ν_a C12-H ₂ + ν_s C3-H ₂]
134	-	3022.07	[ν_s C18-H ₃ + ν_s C19-H ₃ + ν_s C3-H ₂ + ν C5-H + ν_s C6-H ₂]
135	-	3025.78	[ν_s C17-H ₃ + ν_s C12-H ₂ + ν C15-H]

ν : gerilme, ν_s : simetrik gerilme, ν_a : asimetric gerilme, δ : makaslama, ρ :sallanma, τ : kıvrırma; ω : dalgalanma, t : burulma, γ : düzlem dışı açılı bükülme.

Tablo 6.11 (devam)

Mode	DeneySEL	B3LYP/cc- pVDZ	Titreşim Türleri(Yaklaşık Açıklama)
138	-	3044.42	$[v_sC6-H_2 + v_aC7-H_2 + v_sC2-H_2 + v_sC19-H_3 + v_sC20-H_3 + v_aC18-H_3]$
140	-	3052.72	$[v_sC2-H_2 + v_aC3-H_2 + v_sC19-H_3 + v_sC20-H_3 + v_sC6-H_2 + v_aC7-H_2]$
141	-	3068.91	$[v_sC16-H_2 + vC15-H + v_sC12-H_2 + v_sC17-H_3 + v_sC20-H_3]$
142	-	3071.58	$[v_sC20-H_3 + v_sC6-H_2 + v_aC7-H_2 + v_aC12-H_2 + v_sC16-H_2 + vC15-H]$
143	-	3073.04	$[v_sC20-H_3 + v_sC6-H_2 + v_aC7-H_2 + v_aC18-H_3 + v_aC19-H_3 + v_aC12-H_2 + v_sC16-H_2 + vC15-H]$
144	-	3079.37	$[v_sC6-H_2 + vC15-H + v_sC12-H_2 + v_aC17-H_3 + vC11-H]$
145	-	3082.91	$[v_aC2-H_2 + v_aC3-H_2 + v_aC18-H_3 + v_aC19-H_3 + v_aC20-H_3 + v_aC6-H_2 + vC1-H]$
146	-	3085.52	$[v_aC6-H_2 + v_aC7-H_2 + v_aC18-H_3 + v_aC19-H_3 + v_aC2-H_2 + v_aC3-H_2 + vC5-H]$
147	-	3090.00	$[v_aC6-H_2 + v_aC7-H_2 + v_aC18-H_3 + v_aC19-H_3 + v_aC2-H_2 + v_aC3-H_2]$
148	-	3097.44	$[v_aC19-H_3 + v_aC6-H_2 + v_aC20-H_3 + v_aC17-H_3]$
149	-	3099.39	$[v_aC17-H_3 + v_aC15-H + v_aC19-H_3 + \omega C14-H]$
150	-	3104.40	$[v_aC18-H_3 + v_aC19-H_3 + v_aC6-H_2 + v_aC2-H_2 + v_aC3-H_2]$
152	-	3116.14	$[v_aC12-H_2 + v_aC17-H_3 + v_aC20-H_3]$
153	-	3126.35	$[v_aC19-H_3 + v_aC20-H_3 + v_aC18-H_3 + v_aC12-H_2]$
157	-	3173.99	$[v_aC16-H_2 + vC15-H]$
158	-	3579.25	$[vO2-H + vO1-H]$
159	-	3761.93	$[vO1-H + vO2-H]$

v: gerilme, **v_s:** simetrik gerilme, **v_a:** asimetric gerilme, **δ :** makaslama, **ρ :**sallanma, **τ :** kivrirma; **ω :** dalgalanma, **t:** burulma, **γ :** düzlem dışı aç bükülme.

Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde **378.79 - 3761.93** cm^{-1} frekans aralığında yoğunluğu (**20+**) olarak 33 tane titreşim bölgesi belirlenmiştir (Tablo 6.11).

Deneysel IR spektrumunda genel olarak **O-H** gerilme titreşimleri **3700 - 3500** cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülmektedir [39]. Pimaran türevi bileşiğin teorik **O-H** gerilme titreşimleri **3579** ve **3761** cm^{-1} dalga sayılarında iki (2) adet frekans bölgesi elde edilmiştir. Molekülün teorik olarak gaz fazında optimize edilmesi sonucunda hidrojen bağının oluşmaması **O-H** gerilme titreşimlerini yüksek değerlere kaydıracağı belirlenmiştir. Deneysel IR spektrumunda **C-H** bağ gerilme titreşimleri, alifatik bileşiklerde **3000 - 2850** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmektedir [25]. Pimaran türevi bileşiğimize ait teorik **C-H** gerilme titreşimleri, **2891.90 - 3173.99** cm^{-1} dalga sayısı aralığında yirmi iki (22) adet frekans bölgesi elde edilmiştir. Metil gruplarını oluşturan **C17, C18, C19, C20** atomlarının gerilme titreşimleri, **C-H** gerilme titreşimlerinin genelinde yer aldığı belirlenmiştir. Ayrıca oksijen atomuna bağlı halka yapısı oluşturan **C15-C16** atomlarının, **C-H** gerilme titreşimlerinin en yüksek dalga sayısında **3173.99** cm^{-1} değer aldığı gözlenmiştir.

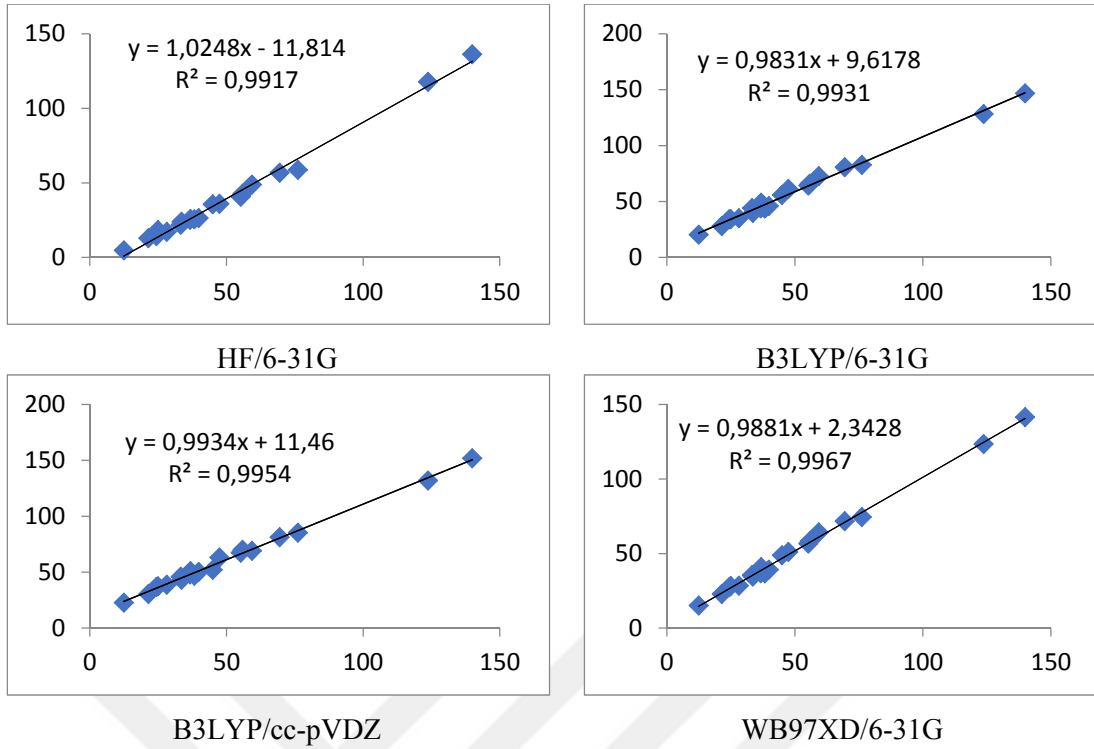
Deneysel IR spektrumunda **C-O** gerilme titreşimleri, genel olarak **1400 - 1000** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmektedir. Pimaran türevi bileşiğe ait teorik **C-O** gerilme titreşimleri **1074.06** ve **1121.65** cm^{-1} dalga sayılarında iki (2) tane frekans bölgesinde izlenmiştir. Deneysel IR spektrumunda parmak izi bölgesinde bulunan **C-H** sallanma titreşimleri, genel olarak **900 - 600** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenirler. Halkalı yapıya sahip moleküllerde ise sallanma frekansları, daha yüksek dalga sayısı bölgelerinde gözlenmektedir [25]. Teorik olarak elde edilen **C-H** sallanma titreşimleri **378.79 - 1330.46** cm^{-1} dalga sayısı aralığında yedi (7) frekans bölgesinde gözlenmiştir. IR spekturumunda **C-H** dalgalanma frekans bölgesi genel olarak **650 - 450** cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmektedir. Dalgalanma titreşimleri, molekülün geometrik yapısına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Pimaran iskeletine sahip bileşiğin teorik **C-H** dalgalama titreşimleri, **890.28 - 1330.46** cm^{-1} dalga sayısı aralığında altı (6) adet frekans bölgesi belirlenmiştir. Teorik IR spektrumunda **2891.90** ve **2970.24** cm^{-1} dalga sayılarında pimaran bileşiğinin, A ve B halkalarında antisimetrik düzlem dışı açı bükülme titreşim hareketi elde edilmiştir. Ayrıca pimaran bileşiğine ait teorik olarak **1330.46** cm^{-1} dalga sayısında **C8-C9-C11-C12-C13-C14** atomlarının oluşturduğu halkada (C halkası), antisimetrik halka burulma titreşimi gözlenmiştir.

6.12 Pimaran Bileşiğine Ait ¹³C-NMR Kimyasal Kayma Değerlerinin İncelenmesi

Pimaran iskeletine sahip bileşik, gaz fazında ve kloroform çözücüsünde ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri teorik olarak HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde, HF/6-31G(d) GIAO TMS referans noktası alınarak elde edilmiştir. Pimaran türevi bileşiğin, deneysel ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri literatürden elde edilerek hesapsal teorik düzeyler ile karşılaştırılmıştır [43]. Sonuçlar Tablo 6.12'de sunulmuştur. Bunlara ek olarak deneysel/teorik ¹³C-NMR değerleri Excel programı yardımıyla regresyon (R^2) ve eğim ($y= ax+b$) değerleri hesaplanarak korelasyon dağılımları çizdirilmiştir (Şekil 6.13).

Tablo 6.12: Pimaran bileşiğine ait deneysel ve hesapsal ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri (δ , ppm)/referans (TMS; GIAO HF/6-31G(d) düzeyi).

	Deneysel	HF/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C-1	76.1	58.73	82.72	85.23	74.50
C-2	28.1	17.22	35.05	38.77	28.47
C-3	39.8	26.41	45.90	50.23	39.15
C-4	33.2	21.89	44.13	45.87	35.54
C-5	55.2	40.65	64.19	67.45	56.67
C-6	24.3	14.27	34.12	36.74	27.35
C-7	36.6	25.24	43.96	48.10	36.78
C-8	139.9	136.20	146.74	151.84	141.50
C-9	55.8	42.69	65.92	70.04	58.24
C-10	47.4	35.93	61.23	63.10	51.12
C-11	69.4	56.77	80.67	81.24	71.74
C-12	38.2	25.54	43.60	46.82	36.67
C-13	36.8	25.81	48.98	50.90	40.90
C-14	123.7	117.77	128.17	132.02	123.45
C-15	59.3	48.80	72.71	69.18	64.21
C-16	44.9	35.67	55.82	52.07	48.83
C-17	24.9	18.37	34.25	37.42	28.22
C-18	33.5	23.89	39.85	43.20	34.58
C-19	21.4	12.89	28.00	30.50	22.81
C-20	12.4	4.70	20.38	22.73	15.13



Şekil 6.13: Pimaran/deneysele karşı teorik ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri korelasyon dağılım grafikleri.

Tablo 6.12 incelendiğinde, belirlenen tüm düzeylerde ¹³C-NMR kimyasal kayma miktarları deneysel değerler ile uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. Pimaran türevi bileşiğe ait regresyon (R^2) ve eğim ($y = ax + b$) değerleri incelendiğinde (Şekil 6.13), deneysel değer ile teorik yöntemler arasındaki en yüksek regresyon değeri $R^2 = 0,996$ değeri ile WB97XD/6-31G ve $R^2 = 0,995$ değeri ile B3LYP/cc-pVDZ düzeylerinde elde edilmiştir. Eğim değerlerini incelediğimizde ise, 1,0 tam sayısına en yakın değer $y = 0,993x + 11,46$ denklemini veren B3LYP/cc-pVDZ düzeyi ile elde edilmiştir.

Regresyon verilerine göre pimaran iskeletine sahip bileşiğin, ¹³C-NMR kimyasal kayma değerlerini tespit etmek için en uygun teorik yöntemin, B3LYP/cc-pVDZ düzeyinin olduğu saptanmıştır.

6.13 Pimaran Bileşiğine Ait HOMO-LUMO Orbitallerinin İncelenmesi

Pimaran iskeletine sahip bileşik, gaz fazında teorik olarak HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ ve B3LYP/WB97XD düzeylerinde HOMO-LUMO enerji değerleri elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri kullanılarak belirlenen düzeylerde enerji farkları, elektronegatiflik ve kimyasal sertlik parametreleri hesaplanarak, Tablo 6.13'de verilmiştir. Ayrıca HOMO-LUMO orbital haritaları çizdirilerek, Tablo 6.14'de sunulmuştur. Gaussian enerji çıktı değerleri atomik birimden, eV birimine çevrilmiştir. (1atomik birim = 27. 2116 eV) [38].

Tablo 6.13: Pimaran bileşiğine ait elektronik yapı değerleri.

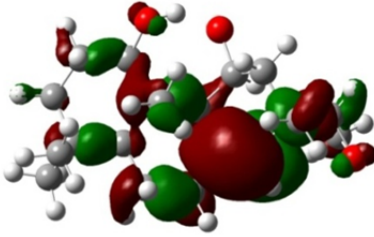
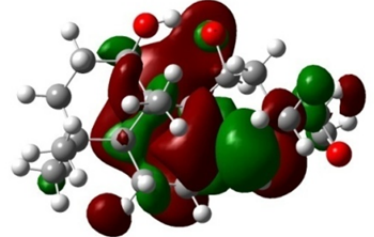
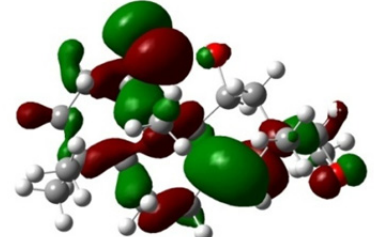
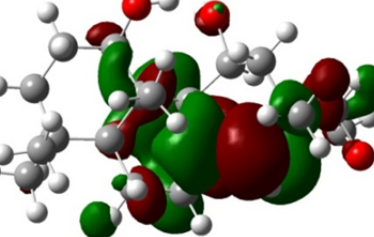
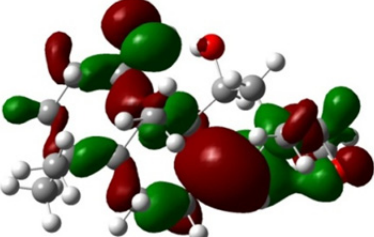
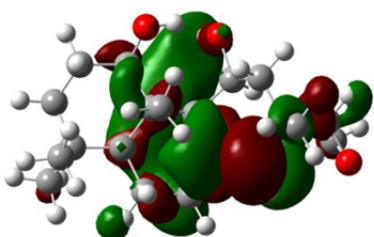
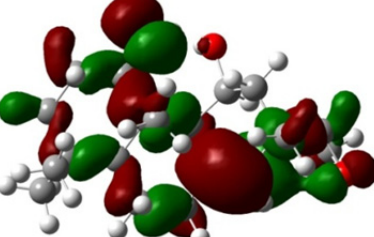
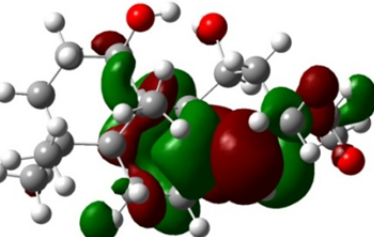
	HF/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
μ (debye)	3.5201	3.0751	2.3969	3.1758
E_{HOMO} (eV)	-9.25	-6.26	-6.53	-8.44
E_{LUMO} (eV)	4.63	0.27	0.27	2.45
ΔE	13.88	6.53	6.80	10.89
I (eV)	9.25	6.26	6.53	8.44
A (eV)	-4.63	-0.27	-0.27	-2.45
χ (eV)	2.31	3.00	3.13	3.00
η (eV)	6.94	3.44	3.40	5.45

μ : dipol moment, ΔE : $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, I : $- E_{\text{HOMO}}$, A : $- E_{\text{LUMO}}$, χ : elektronegatiflik, η : kimyasal sertlik,

Sınır orbitallerinin (HOMO-LUMO) enerji farkının az olması molekülün daha reaktif olduğunu belirtmektedir [38], [23].

Pimaran türevi bileşiğe ait parametrelerin verildiği Tablo 6.13 incelendiğinde, ΔE değerinin seçilen teorik hesapsal yöntemler arasından en düşük değeri B3LYP/6-31G düzeyinde $\Delta E= 6.53\text{eV}$, en yüksek değeri HF/6-31G düzeyinde $\Delta E= 13.88\text{eV}$ olarak bulunmuştur. Elektronik yapı verilerine göre B3LYP/6-31G düzeyinde, seçilen diğer teorik yöntemlere göre nispeten reaktif olduğu, HF/6-31G düzeyinde ise daha az reaktiflik gösteren bir hesaplama sonucu elde edilmiştir.

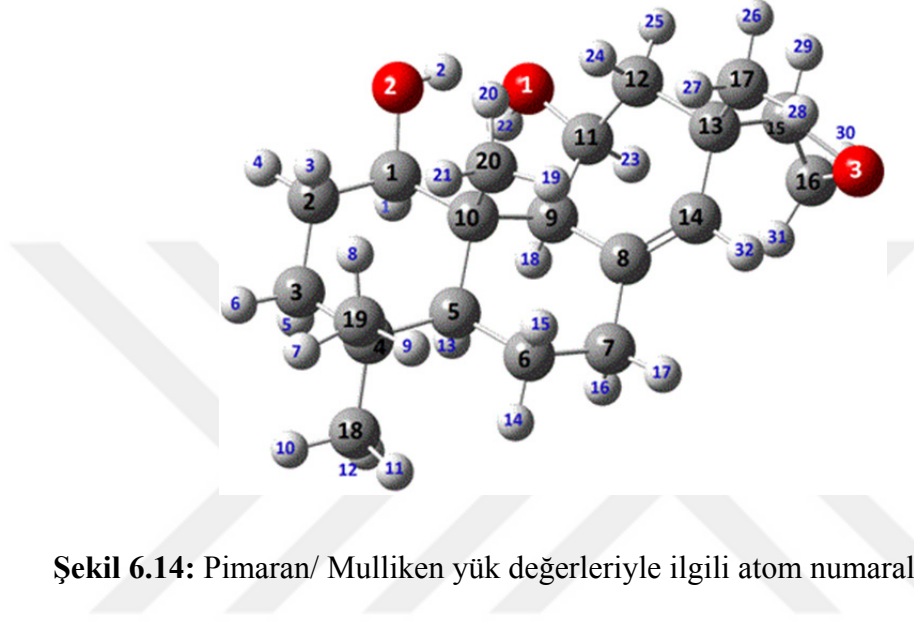
Tablo 6.14: Pimaran bileşiğine ait HOMO-LUMO orbital haritaları.

Temel Setler	HOMO	LUMO
HF/ 6-31G		
B3LYP/ 6-31G		
B3LYP/ cc-pVDZ		
WB97XD/ 6-31G		

Kimyasal tepkimelerde, organik moleküllerin HOMO ve LUMO orbitalleri önemli rol oynamaktadır. Sınır orbitallerinin (HOMO-LUMO), yayılım gösterdiği bölgeler, kimyasal tepkime verme eğilimindedir [27], [44]. Tablo 6.14’de pimaran türevi bileşiğin HOMO-LUMO orbital haritalarını incelediğimizde, seçilen teori düzeylerinin hepsinde HOMO orbitalleri genel olarak molekülün tamamına yayılmıştır. HF/6-31G düzeyinde seçilen diğer teorik yöntemlere göre HOMO yapısında **O2** atomu üzerinde elektron yoğunluklarının daha az bir dağılım elde edilmiştir. LUMO yapısında ise, elektron yoğunluğunun ilgili bileşiğin karbon atomları arasında çift bağ bulunan **C8** ve **C14** atomlarının bulunduğu bölgelerde yayıldıkları görülmektedir. **C18** ve **C19** atomuna bağlı olan metil gruplarının elektron yoğunluğu en az olmakla birlikte, bu bölgelerin reaksiyon verme eğilimi düşük bölgeler olduğu belirlenmiştir.

6.14 Pimaran Bileşiğine Ait Mulliken Atomik Yük Değerlerinin İncelenmesi

Pimaran türevi bileşik, gaz fazında HF/6-31G, HF/6-31(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/ 6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde Mulliken atomik yük değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.15’de sunulmuştur. Mulliken atomik yük değerleri atom numaralandırılması Şekil 6.14’de verilen pimaran bileşiğine ait atom numaralandırılmasına göre yapılmıştır.



Şekil 6.14: Pimaran/ Mulliken yük değerleriyle ilgili atom numaralandırması.

Tablo 6.15: Pimaran/ Mulliken atomik yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.

	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C1	0.210	0.200	0.108	0.137	0.137	0.095
C2	-0.288	-0.319	-0.235	-0.274	0.092	-0.280
C3	-0.292	-0.315	-0.244	-0.271	0.080	-0.284
C4	-0.077	-0.018	0.041	0.102	-0.280	0.005
C5	-0.133	-0.168	-0.084	-0.105	0.029	-0.104
C6	-0.306	-0.322	-0.258	-0.280	0.060	-0.297
C7	-0.335	-0.334	-0.315	-0.333	0.125	-0.353
C8	0.045	0.050	0.131	0.170	-0.119	0.109
C9	-0.195	-0.222	-0.159	-0.192	0.044	-0.186
C10	-0.075	-0.050	0.051	0.080	-0.235	0.027
C11	0.168	0.187	0.062	0.107	0.114	0.054
C12	-0.293	-0.341	-0.252	-0.305	0.146	-0.289
C13	-0.162	-0.088	-0.015	0.053	-0.247	-0.061
C14	-0.173	-0.222	-0.155	-0.215	0.049	-0.171
C15	0.099	0.123	0.057	0.097	0.105	0.041

Tablo 6.15 (devam)

	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31G	B3LYP/ 6-31G (d)	B3LYP/ cc-pVDZ	WB97XD/ 6-31G
C16	-0.062	-0.097	-0.073	-0.107	0.163	-0.113
C17	-0.433	-0.482	-0.413	-0.470	0.070	-0.463
C18	-0.432	-0.478	-0.405	-0.458	0.075	-0.455
C19	-0.435	-0.477	-0.413	-0.465	0.072	-0.462
C20	-0.453	-0.490	-0.442	-0.494	0.079	-0.493
O1	-0.811	-0.789	-0.633	-0.646	-0.266	-0.658
O2	-0.811	-0.804	-0.651	-0.673	-0.274	-0.668
O3	-0.621	-0.572	-0.480	-0.455	-0.286	-0.492
H1	0.123	0.115	0.077	0.072	-0.057	0.098
H2	0.469	0.497	0.395	0.424	0.134	0.412
H3	0.171	0.171	0.139	0.143	-0.001	0.160
H4	0.175	0.178	0.137	0.142	-0.003	0.167
H5	0.145	0.150	0.112	0.120	-0.018	0.134
H6	0.155	0.164	0.118	0.127	-0.016	0.144
H7	0.150	0.159	0.125	0.137	0.004	0.149
H8	0.159	0.168	0.142	0.153	0.019	0.160
H9	0.154	0.164	0.132	0.144	0.008	0.153
H10	0.153	0.163	0.130	0.141	0.006	0.152
H11	0.152	0.163	0.131	0.143	0.011	0.151
H12	0.146	0.155	0.124	0.135	0.003	0.145
H13	0.147	0.150	0.102	0.105	-0.036	0.120
H14	0.167	0.173	0.129	0.137	-0.011	0.153
H15	0.170	0.173	0.140	0.146	0.013	0.161
H16	0.159	0.161	0.130	0.135	0.002	0.153
H17	0.172	0.177	0.133	0.141	-0.011	0.162
H18	0.160	0.157	0.111	0.111	-0.034	0.133
H19	0.159	0.169	0.135	0.147	0.019	0.154
H20	0.192	0.191	0.166	0.171	0.027	0.193
H21	0.157	0.166	0.134	0.147	0.003	0.151
H22	0.416	0.451	0.371	0.404	0.151	0.387
H23	0.166	0.162	0.136	0.131	-0.003	0.157
H24	0.196	0.193	0.160	0.161	0.001	0.180
H25	0.178	0.182	0.143	0.147	-0.005	0.170
H26	0.152	0.161	0.132	0.143	0.009	0.154
H27	0.167	0.175	0.145	0.156	0.020	0.167
H28	0.185	0.186	0.158	0.163	0.026	0.179
H29	0.192	0.185	0.143	0.137	-0.010	0.172
H30	0.185	0.178	0.152	0.148	0.023	0.180
H31	0.190	0.182	0.155	0.152	0.027	0.178
H32	0.207	0.205	0.137	0.137	-0.037	0.172

Pimaran türevi bileşiğe ait Tablo 6.15 incelendiğinde, B3LYP/cc-pVDZ düzeyi hariç seçilen diğer düzeylerde elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomları ile bağ yapan **C1**, **C11**, **C15** atomları ve karbonlar arasında çift bağ bulunan **C8** atomu pozitif yük değerliğine sahiptir. HF/6-31G ve HF/6-31(d) düzeylerinde karbon atomları arasında en yüksek pozitif yük değerliğine sahip olan atomun **C1** atomu olduğu gözlenmiştir. B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d) ve WB97XD/6-31G düzeylerinde karbon atomları arasında en yüksek pozitif yük değerleri **C14** atomuyla çift bağ yapan **C8** atomu olmuştur. B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde ise yüksek pozitif yük değeri, çift bağ yapan atomlar arasında yer değiştirerek **C14** atomu üzerine geçmiştir.

Belirlenen düzeyler incelendiğinde elektronegatifliği yüksek olan **C2**, **C3**, **C5**, **C6**, **C7**, **C9**, **C12**, **C13**, **C14**, **C16**, **C17**, **C18**, **C19**, **C20**, **O1**, **O2**, **O3** atomlarının negatif yüklü donör (verici), **C1**, **C4**, **C8**, **C11**, **C15** atomlarının akseptör (alıcı) olduğu belirlenmiştir [41]. Karbon atomları arasında B3LYP/cc-pVDZ düzeyi hariç bütün düzeylerde **C17**, **C18**, **C19**, **C20** atomlarının en yüksek negatif atomik yük değerleri aldığı görülmektedir. Bu durum, elektron verici indüktif etkiye sebep olan metil gruplarından kaynaklanmaktadır [40].

Seçilen düzeyler incelendiğinde, oksijen atomları arasında en yüksek negatif atomik yüke sahip **O2** atomu olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç bize **O2** atomunun kimyasal bağ elektronlarını çekme isteğinin diğer oksijen atomlarına göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Hidrojen atomları içerisinde **H2** ve **H22** atomlarının en yüksek pozitif atomik yük değerine sahip olması, elektronegatifliği çok yüksek olan oksijen atomları ile bağ yapmasından kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Mulliken atomik yük değerlerini hesaplama konusunda B3LYP/cc-pVDZ düzeyi ile diğer yöntemlerin aksine, genel olarak uyumsuz sonuçlar elde edilmiştir.

6.15 Pimaran Bileşğine Ait NBO/NPA Yük Değerlerinin İncelenmesi

Pimaran iskeletine sahip bileşik, gaz fazında HF/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G düzeylerinde NBO/NPA yük değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.16'da sunulmuştur. NBO/NPA yük değerleri, Şekil 6.14'de verilen pimaran türevi bileşiğe ait atom numaralandırılmasına göre yapılmıştır.

Tablo 6.16: Pimaran bileşğine ait NBO/NPA yük değerleri (a.u.) teorik karşılaştırılması.

	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
C1	0.135	0.084	0.140	0.082
C2	-0.462	-0.480	-0.444	-0.494
C3	-0.454	-0.470	-0.436	-0.483
C4	-0.041	-0.042	-0.047	-0.048
C5	-0.249	-0.256	-0.254	-0.261
C6	-0.443	-0.460	-0.423	-0.474
C7	-0.453	-0.475	-0.433	-0.488
C8	-0.001	-0.002	-0.004	-0.002
C9	-0.294	-0.304	-0.297	-0.312
C10	-0.057	-0.058	-0.066	-0.063
C11	0.143	0.089	0.148	0.085
C12	-0.463	-0.481	-0.452	-0.496
C13	-0.102	-0.108	-0.109	-0.113
C14	-0.247	-0.241	-0.235	-0.249
C15	0.069	0.031	0.085	0.028
C16	-0.133	-0.179	-0.097	-0.188
C17	-0.660	-0.686	-0.629	-0.704
C18	-0.666	-0.692	-0.637	-0.709
C19	-0.670	-0.695	-0.643	-0.714
C20	-0.681	-0.710	-0.659	-0.731
O1	-0.833	-0.769	-0.758	-0.777
O2	-0.846	-0.793	-0.788	-0.800
O3	-0.615	-0.538	-0.563	-0.545
H1	0.194	0.200	0.174	0.206
H2	0.527	0.501	0.485	0.509
H3	0.236	0.243	0.221	0.250
H4	0.251	0.260	0.239	0.268
H5	0.223	0.233	0.216	0.240
H6	0.237	0.247	0.230	0.254
H7	0.230	0.239	0.223	0.247
H8	0.230	0.235	0.218	0.241
H9	0.228	0.239	0.222	0.246
H10	0.232	0.242	0.225	0.248

Tablo 6.16 (devam)

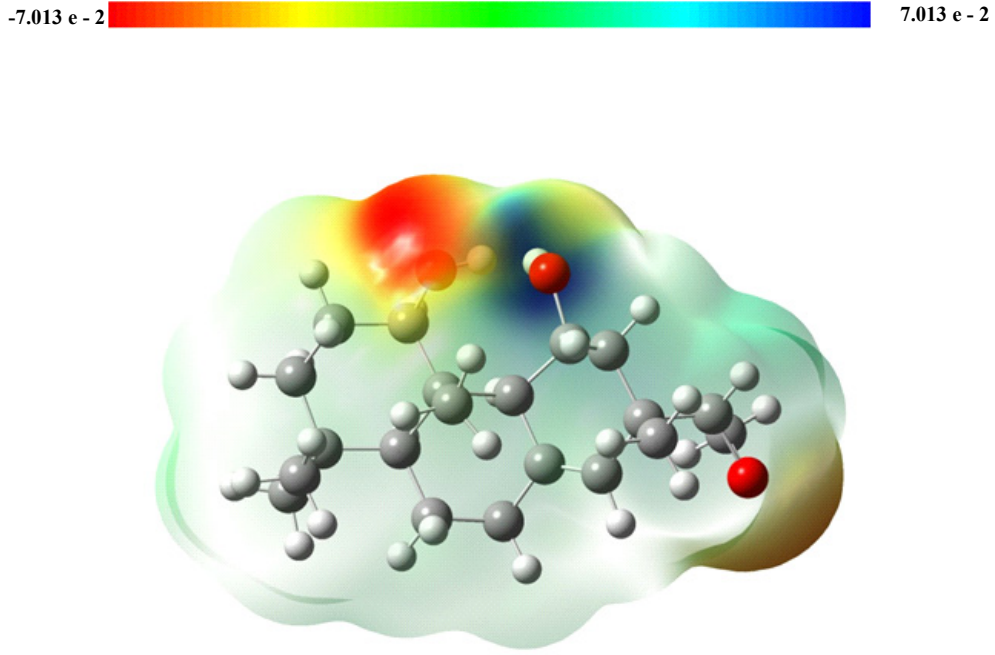
	HF/6-31G	B3LYP/6-31G	B3LYP/cc-pVDZ	WB97XD/6-31G
H11	0.228	0.236	0.219	0.243
H12	0.225	0.234	0.218	0.241
H13	0.226	0.234	0.224	0.240
H14	0.238	0.247	0.231	0.253
H15	0.233	0.242	0.222	0.249
H16	0.231	0.242	0.223	0.249
H17	0.243	0.252	0.233	0.260
H18	0.237	0.246	0.233	0.252
H19	0.230	0.238	0.224	0.244
H20	0.230	0.258	0.236	0.268
H21	0.251	0.239	0.223	0.244
H22	0.500	0.489	0.470	0.496
H23	0.216	0.233	0.204	0.238
H24	0.250	0.258	0.235	0.265
H25	0.246	0.258	0.238	0.265
H26	0.229	0.239	0.221	0.246
H27	0.238	0.246	0.227	0.253
H28	0.248	0.254	0.231	0.261
H29	0.235	0.240	0.207	0.247
H30	0.223	0.228	0.196	0.236
H31	0.226	0.229	0.198	0.235
H32	0.251	0.254	0.237	0.262

Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait Tablo 6.16 incelendiğinde, belirlenen düzeylerde hesaplanan yük değerlerinin birbirine yakın ve uyumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Seçilen teorik düzeylerde karbon atomları incelendiğinde **C1**, **C11** ve **C15** atomlarının, oksijen atomları ile kimyasal bağ yapmasından kaynaklı pozitif değerlik aldığı gözlenmiştir. Karbon atomları arasında seçilen tüm düzeylerde **C17**, **C18**, **C19**, **C20** atomları en yüksek negatif doğal yük değerliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonucun metil gruplarını oluşturan karbon atomlarının üç tane hidrojen atomu ile bağ yapmasından kaynaklı olduğunu belirtmektedir [45].

NPA verilerine göre **O1**, **O2**, **O3** atomları belirlenen düzeylerin hepsinde en yüksek negatif doğal yük değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Oksijen atomları arasında en yüksek negatif doğal yük değeri ise, **O2** atomu üzerinde olduğu belirlenmiştir.

6.16 Pimaran Bileşiğine Ait Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) Yüzeyinin İncelenmesi

Pimaran türevi bileşik için gaz fazında B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gauss View 5.0 programı ile üç boyutlu moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası elde edilmiş ve Şekil 6.15’de görsel olarak sunulmuştur.

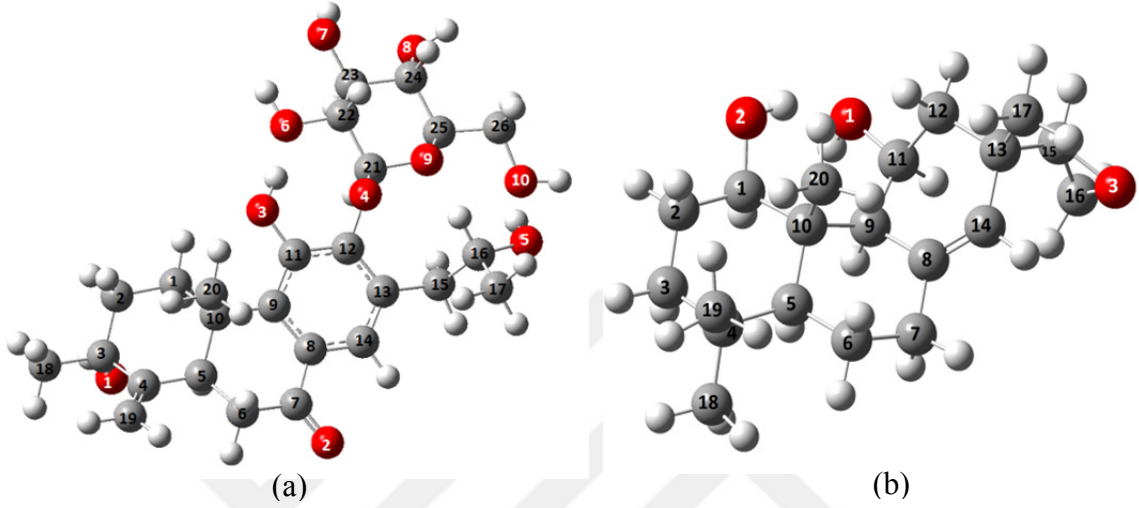


Şekil 6.15: Pimaran bileşiğinin MEP haritası.

Pimaran iskeletine sahip bileşiğe ait MEP haritası Şekil 6.15 incelendiğinde, elektron yoğunluğunun en fazla olduğu negatif bölgelerin (kırmızı renk), **O1**, **O2**, **O3** atomlarının bulunduğu bölgelerde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Özellikle **O2** atomunun bulunduğu bölgede elektron yoğunluğunun lokalize olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bu bölgelerin elektrofilik saldırılara karşı en uygun bölgeler olduğu anlaşılmıştır. Elektron yoğunluğunun en az olduğu pozitif bölge (mavi renk) ise, **H22** atomunun bulunduğu bölgede olduğu görülmektedir. Bu bölgenin nükleofilik saldırılara karşı en açık bölge olduğu saptanmıştır [28].

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Sonuç olarak; abietan ve pimarın iskeletine sahip bileşiklerin (Şekil 7.1), spektroskopik özellikleri, elektronik ve moleküler yapıları kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmış ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. İlgili bileşiklerin elektronik, moleküler ve spektroskopik karakterleri hakkında detaylı bilgiler rapor edilmiştir.



Şekil 7.1: a) Abietan, b) Pimarın bileşiklerinin Gauss View görüntüleri.

Elde edilen regresyon verilerine göre, abietan türevi bileşiğe ait bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açı değerleri tespitinde en uyumlu teorik yöntemin HF/6-31+G(d) düzeyinin olduğu belirlenmiştir. Pimarın türevi bileşiğin ise, bağ uzunluk değerlerinin tespitinde en etkin teorik yöntemin HF/6-31G düzeyi, bağ açıları ve dihedral açı değerlerinin belirlenmesinde en uyumlu teorik yöntemin WB97XD/6-31G düzeyinin olduğu tespit edilmiştir.

Abietan türevi bileşiğin deneysel ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerinin tespit edilmesinde, en uyumlu sonuçlar WB97XD/6-31G teorik yöntemi ile sağlanmıştır. Pimarın iskeletine sahip bileşiğe ait deneysel ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerlerinin belirlenmesinde ise, en iyi entegrasyon gösteren teorik yöntemin B3LYP/cc-pVDZ düzeyinin olduğu saptanmıştır.

Abietan türevi bileşiğinin HOMO-LUMO orbital haritasında elektron yoğunluğunun aromatik halka ve karbonil grubunun bağlı olduğu halka üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu bölgelerin, tepkime verme eğilimi yüksek bölgeler olduğu tespit edilmiştir.

Pimaran türevi bileşiğın ise, elektron yoğunluğunun, C18 ve C19 atomlarının bağı olduğu metil grupları hariç genel olarak diğer bölgelerde yayılım gösterdiği belirlenmiştir.

İlgili bileşiklerin sınır moleküler orbital enerji farkı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) değerlerine göre, çalışılan moleküllerin genel olarak yüksek fark değerlerine sahip olduğundan kimyasal kararlılık gösterdiği ve düşük reaktifliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

MEP verilerine göre, abietan iskeletine sahip bileşiğın, elektron yoğunluğunun fazla olduğu negatif bölgelerin O1, O2, O5 atomlarının bulunduğu bölgelerde yoğunlaştığı belirlenmiş ve bu bölgelerin nükleofilik karakterli olduğu tespit edilmiştir. Pimaran iskeletine sahip bileşiğın ise, en negatif bölgelerin O1, O2 ve O3 atomlarının bulunduğu bölgelerde özellikle de O2 atomu bölgesinde yoğunlaştığı ve bu bölgelerin elektrofilik karakterli olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca hesaplamalı teorik yöntemlerle, atomik yük değerlerinin hesaplanmasında NBO/NPA yük analizlerinin, Mulliken atomik yük analizlerine göre daha uyumlu ve geçerli sonuçlar vereceği öngörülmüştür.

8. KAYNAKLAR

- [1] P. Atkins, *Kimya: Kısa Bir Giriş*, (Çev: F. Sarı), 1.baskı, İstanbul, Türkiye: Ginko Bilim Yayıncılık, 2018, ss. 8-9.
- [2] T. Kılıç, “*Sideritis lycia* ve *Sideritis leptoclada* türlerinin diterpen bileşiklerinin izolasyonu ve karakterizasyonu,” Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2002.
- [3] R. A. da Costa et al., “Theoretical study via DFT for prediction of ¹³C- and ¹H-NMR data of two diterpenoids derived from the root of *Salvia grandifolia*,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 84, no. 6, pp. 591–598, 2019.
- [4] S. B. Davi do Brasil et al., “Dados espectroscópicos de diterpenos labdânicos: Uma análise teórica via RMN e DFT,” *Quim. Nova*, vol. 38, no. 5, pp. 645–650, 2015.
- [5] W. Xu, R. Du, ve W. Long, “Theoretical study of the Diels-Alder Reaction in the synthesis of Abietane Diterpenes,” *Int. Conf. Comput. Sci. Serv. Syst. CSSS*, submitted for publication.
- [6] N. Geneste ve A. Carpy, “Theoretical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: Aromatization to retene,” *J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 635, pp. 55–82, 2003.
- [7] X. Y. Yue et al., “An investigation of the oxidation mechanism of abietic acid using two-dimensional infrared correlation spectroscopy,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1084, pp. 236–243, 2015.
- [8] M. Villanueva, A. Martínez-richa ve J. Robles, “Assignment of vibrational spectra of labdatriene derivatives and ambers: A combined experimental and density functional theoretical study,” *Arkivoc*, vol. 2005, pp. 449-458, 2005.
- [9] S. Arsal Kor, “KKTC’de yetişen *Lathyrus ochrus* (L.) DC. uçucu yağ içeriğinin, uçucu sekonder metabolitlerinin ve bazı aktivite özelliklerinin tayin edilmesi,” Analitik Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Yakın Doğu Üniversitesi, Lefkoşa, KKTC, 2016.
- [10] S. Çarıkçı, “Bazı *Sideritis* (*Sideritis niveotomentosa*, *Sideritis hololeuca*, *Sideritis brevidens*) türlerinin diterpenik bileşenlerinin izolasyonu ve yapılarının tayini,” Doktora Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2010.

- [11] Z. Özer, “*Sideritis L.* (Lamiaceae) türlerinden izole edilen siderol bileşiği üzerine deneysel ve hesapsal çalışmalar,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir, Türkiye, 2010.
- [12] U. Sönmez, “*Salvia napifolia Jacq.* Bitkisinden elde edilen yeni diterpenoit bileşiklerinin yapı araştırılması,” Doktora Tezi, Analitik Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye, 1995.
- [13] B. Şener, T. Baykal, S. Könuöl ve F. Bingöl, “Diterpenler ve biyolojik aktiviteleri,” *FABAD Farm. Bil. Der.*, c. 14, ss. 94-104, 1989.
- [14] G. Topçu, “Nor ve rearanje abietan diterpenlerin *Salvia* türlerinden izolasyonu, yapı tayini ve aktivitelerinin araştırılması,” *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, Türkiye, 2004, ss. 841.
- [15] Ç. Çöl, “*Sideritis tmolea* P.H. Davis bitkisinin diterpen bileşenlerinin izolasyonu ve yapılarının tayini,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2007.
- [16] A. Ertaş, “Endemik iki *Sideritis* türü *S. arguta* ve *S. congesta*’nın diterpenik bileşiklerinin izolasyonu ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Eczacılık Temel Bilimleri Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2005.
- [17] A. Ulubelen, G. Topcu ve C. Bozok-Johansson, “Norditerpenoids and diterpenoids from *Salvia multicaulis* with antituberculous activity,” *J. Nat. Prod.*, vol. 60, pp. 1275-1280, 1997.
- [18] E. E. Tiftikçi, “Taç eterlerin kation bağlama özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve moleküler dinamik simülasyonu yöntemi ile incelenmesi,” Doktora Tezi, Kimya Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- [19] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field part I theory and methods,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89-110, 1928.
- [20] C. B. Yıldız, “Silasiklopropiliden-Silaallen düzenlenmesinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2011.

- [21] H. Sakarya, “Yoğunluk fonksiyon teorisi yardımı ile 2,2’-ethylenedianiline molekülünün FT-IR, FT-Raman ve NMR hesaplamalarının deneysel ve teorik çalışmaları,” Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, Türkiye, 2015.
- [22] M. Özdemir, “Benzensülfonikasit Hidrazit’in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin dft metodu ile hesaplanması,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2007.
- [23] Ö. Karakoç, “Bazı bitkisel bileşenlerin antioksidan aktivitelerinin yoğunluk fonksiyonel yöntemi (DFT) ile belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İstanbul Aydın Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [24] S. Erdem, Hesapsal Organik Kimya, *Ders Notları*, İstanbul, 2006.
- [25] Y. Gören, “Fenazopridin molekülünün konformasyon analizi ve Ab initio DFT yöntemleri ile titreşim frekans ve kiplerinin incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [26] T. H. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [27] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 1st Ed., New York, A.B.D., John Wiley & Sons, Ltd, 2010, 69-203.
- [28] K. Saraç, “4-Klorometil-6 , 8- dimetilkumarin Bileşiğinin Sentezi ve Teorik Kimyasal Hesaplamaları,” *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, c. 7, s. 2, ss. 311–319, 2018.
- [29] K. Saraç, “4-Klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin deneysel ve kuantum kimyasal hesaplamaları,” *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler*, c. 5, s. 2, ss. 120-128, 2017.
- [30] M. Balcı, *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, 3. Baskı, Ankara, Türkiye, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, 2007, 17-208.
- [31] C. B. Yıldız, ve A. Azizoğlu, “Computational investigations on the electronic and structural properties of germacyclopropylidenoids,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1023, pp. 24–28, 2013.

- [32] M. Kazıcı, “Hartree Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyon teori (B3LYP) metotlarıyla X-Metoksi-3,4- dihidronaftalin-1(2H)-one moleküllerinin optimize moleküler yapıları, IR ve NMR analizleri,” Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Türkiye, 2013.
- [33] M. S. Çelik, “Bazı gerilimli halkalı allenlerin titreşim frekanslarının hesapsal yöntemler ile incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2007.
- [34] U. Şimşir, “İzatoik anhidrit ve n-metilzatoik anhidrit bileşiklerinin yapısal analizi ve spektroskopik özelliklerinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2014.
- [35] E. Öztürk, “4-aminopirimidin molekülünün ve kararlı dimerlerinin yapısal ve titreşimsel analizi,” Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [36] D. B. Pu, et al., “Isolation, identification and bioactivities of abietane diterpenoids from: *Premna szemaoensis*,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 12, pp. 6425–6435, 2018.
- [37] S. K. Köse. (2019, 3 Ağustos). Korelasyon ve Regresyon Analizi [Online]. Erişim: http://file.toraks.org.tr/TORAKSFD23NJKL4NJ4H3BG3JH/mse-ppt-pdf/Kenan_KOSE3.pdf
- [38] H. Kolancılar, “DFT yöntemi kullanılarak 1,3-bis- {(2-aminobenzoil) amino} propanin teorik hesaplamaları ve bu değerlerin literatürdeki deneysel değerler ile karşılaştırılması,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c.7, s. 3, ss. 1319–1334, 2019.
- [39] Anonim, (2019, 2 Ekim). Enstrümantal analiz laboratuvarı deney föyü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2019, [Online]. Erişim: http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/kimya_7eaac.pdf
- [40] G. Serdaroğlu ve M. Elik, “Dopamin ve amfetamin moleküllerinin elektron yük dağılımları ve elektrostatik özelliklerinin moleküler orbital yöntem ile incelenmesi,” *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 28, s. 2, ss. 39–52, 2008.
- [41] E. Taşal, “4-((2-methoxyphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol molekülünün bazı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 22, s. 2, ss. 998-1006, 2018.

- [42] J. X. Mao, "Atomic charges in molecules: a classical concept in modern computational chemistry," *Postdoc J.*, vol. 2, no. 2, pp. 15-18, 2014.
- [43] M. Del Carmen, F. H. Cano, ve B. Rodriguez, "Diterpenoids from *Acacia leucophloea*: Revision of the structures of leucophleol and leucophleoxol," *J. Nat. Prod.*, vol. 64, no. 7, pp. 899-902, 2001.
- [44] H. P. Gümüş ve Y. Atalay, "3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün geometrik yapısının incelenmesi," *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 21, s. 3, ss. 564-571, 2017.
- [45] N. Kuş ve S. Ilıcan, "L-Piroglutamik asit molekülünün TD-DFT ve NBO analizleri," *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, c. 5, s. 2, ss. 64-74, 2018.
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09 Program, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [47] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView, Version 5.08*, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.



EKLER

EKLER

EK A: Abietan Bileşiminin HF/6-31G, HF/6-31+G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G Düzeylerinde Optimize Hallerinin Kartezyen Koordinatları

Tablo A.1: HF/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7056200	-0.0401340	0.8420090
2	O	-6.1672710	-2.6646210	-0.9781650
3	H	-7.0850620	-2.5364890	-0.7698450
4	O	-4.2308770	-4.0095530	0.6076200
5	H	-4.8629270	-4.5646420	0.1617840
6	O	-1.6992650	-2.8206560	0.6938880
7	H	-1.8312630	-3.7193600	0.9822420
8	O	0.6238210	-1.2984260	1.2236460
9	H	-0.2166070	-1.7602540	1.1994010
10	O	3.0208370	3.6874030	-1.0260430
11	O	5.3774420	-1.5094960	-2.0646390
12	H	5.2774150	-2.3506040	-2.4998340
13	O	-4.0188360	3.4114620	0.2576970
14	H	-4.4470770	2.7307400	-0.2576890
15	O	-3.8257630	-0.0003730	-0.0234100
16	O	-5.6776370	1.5840510	-1.4064400
17	H	-6.3807260	2.2129930	-1.5306560
18	C	6.9906200	-2.3908610	-0.5008990
19	H	6.8921470	-3.3873980	-0.9198360
20	H	7.2778010	-2.4970170	0.5372800
21	H	7.7781720	-1.8778100	-1.0357360
22	C	5.6688260	-1.6427300	-0.6475250
23	C	5.6764350	-0.2145150	-0.1252530
24	C	4.3407320	0.4790940	-0.3086260
25	H	4.0863460	0.3384030	-1.3548430
26	C	3.2116730	-0.2375410	0.5055780
27	C	1.8760900	0.4977420	0.2675210
28	C	0.6443780	-0.0785420	0.6070110
29	C	-0.5491050	0.5922430	0.3704240
30	C	-2.6062680	-0.7356900	0.0288630
31	H	-2.2038360	-0.8685610	-0.9683920
32	C	-2.9056170	-2.0654340	0.6877360
33	H	-3.2308430	-1.8751680	1.7011010
34	C	-3.9940030	-2.7858400	-0.0809360
35	H	-3.6553320	-2.9940440	-1.0904780

Tablo A.1 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
36	C	-5.2481290	-1.9342030	-0.1575910
37	H	-5.6479870	-1.8047710	0.8419230
38	C	1.8290220	1.7957660	-0.2535250
39	C	3.0665680	2.5806380	-0.5074000
40	C	4.3658320	1.9833620	-0.0617970
41	H	4.5121520	2.2182490	0.9885050
42	H	5.1604640	2.4630380	-0.6161750
43	C	3.4895070	-0.2308890	2.0267460
44	H	3.4788240	0.7771100	2.4239960
45	H	4.4527920	-0.6639950	2.2595930
46	H	2.7228480	-0.7962100	2.5383920
47	C	3.1676360	-1.6927380	-0.0400080
48	H	2.4400530	-2.2669620	0.5061970
49	H	2.8428320	-1.6569830	-1.0748210
50	C	4.5228600	-2.4072160	0.0333470
51	H	4.7970250	-2.5905710	1.0665550
52	H	4.4303110	-3.3858280	-0.4343460
53	C	6.7336000	0.3486660	0.4406200
54	H	6.7109540	1.3520930	0.8162850
55	H	7.6696920	-0.1604050	0.5489950
56	C	0.6198200	2.4398190	-0.5034130
57	H	0.6538430	3.4243290	-0.9229020
58	C	-0.5972460	1.8556140	-0.2095780
59	C	-1.8960230	2.5640450	-0.5146950
60	H	-2.5271520	1.9177040	-1.1119120
61	H	-1.6868830	3.4385440	-1.1192690
62	C	-2.7158100	3.0066830	0.7092440
63	H	-2.8200840	2.1722660	1.3878900
64	C	-2.1209820	4.1975890	1.4357640
65	H	-2.0473110	5.0457410	0.7655310
66	H	-1.1341930	3.9684310	1.8205110
67	H	-2.7582710	4.4793220	2.2643200
68	C	-4.9138870	-0.5718540	-0.7703720
69	H	-4.6268620	-0.7000970	-1.8074980
70	C	-6.0568900	0.4102250	-0.6861560
71	H	-6.9436350	-0.0292760	-1.1276570
72	H	-6.2501280	0.6496460	0.3515900

Tablo A.2: HF/6-31+G(d) düzeyinde hesaplanan abietan bileşığının kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7228600	-0.0567760	0.9133840
2	O	-6.0610850	-2.6496750	-1.1008220
3	H	-6.9638830	-2.5356130	-0.8418430
4	O	-4.1729360	-4.0546590	0.5009810
5	H	-4.7711250	-4.5678690	-0.0271110
6	O	-1.6624500	-2.8244450	0.6913110
7	H	-1.8218380	-3.7165680	0.9754850
8	O	0.6267780	-1.2204160	1.3650420
9	H	-0.2177570	-1.6587290	1.3279650
10	O	2.9207760	3.6122000	-1.2211350
11	O	5.3395070	-1.6047270	-2.0096630
12	H	5.2451260	-2.4862820	-2.3451340
13	O	-3.9842110	3.5134470	0.3582210
14	H	-4.4385170	2.8210260	-0.1075060
15	O	-3.8082340	-0.0358110	0.0650220
16	O	-5.5983890	1.5809840	-1.3131110
17	H	-6.3475660	2.1453270	-1.4488890
18	C	6.9673230	-2.3728920	-0.4297260
19	H	6.8736970	-3.3961780	-0.7851230
20	H	7.2618340	-2.4149640	0.6128360
21	H	7.7538520	-1.8944220	-1.0008870
22	C	5.6384280	-1.6463060	-0.6205380
23	C	5.6368740	-0.1898480	-0.1687150
24	C	4.2854000	0.4806990	-0.3480510
25	H	4.0039890	0.2859510	-1.3793870
26	C	3.1855270	-0.2013040	0.5247300
27	C	1.8343460	0.5056630	0.2741310
28	C	0.6151480	-0.0639330	0.6748730
29	C	-0.5986310	0.5679980	0.4141330
30	C	-2.6015620	-0.7358550	0.0901320
31	H	-2.1904970	-0.8201880	-0.9127630
32	C	-2.8656550	-2.1102940	0.6869680
33	H	-3.2202420	-1.9669740	1.7032820
34	C	-3.9274430	-2.8271280	-0.1266300
35	H	-3.5471970	-2.9998820	-1.1317350
36	C	-5.1839380	-1.9780660	-0.2284400
37	H	-5.6257220	-1.8914700	0.7605880
38	C	1.7589780	1.7686990	-0.3197380
39	C	2.9868280	2.5626300	-0.6482370
40	C	4.3033160	1.9957680	-0.1906550

Tablo A.2 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
41	H	4.4581260	2.2991870	0.8415690
42	H	5.0825560	2.4523620	-0.7867810
43	C	3.4966360	-0.1084230	2.0346750
44	H	3.4826140	0.9201210	2.3787410
45	H	4.4704950	-0.5176800	2.2727810
46	H	2.7511190	-0.6522940	2.6010880
47	C	3.1514180	-1.6807560	0.0593630
48	H	2.4530190	-2.2467980	0.6527000
49	H	2.7922880	-1.7074880	-0.9654920
50	C	4.5152790	-2.3751120	0.1311690
51	H	4.8169570	-2.5018930	1.1664740
52	H	4.4155840	-3.3804340	-0.2776280
53	C	6.6983700	0.4150900	0.3382140
54	H	6.6687760	1.4380030	0.6651430
55	H	7.6455570	-0.0781450	0.4472450
56	C	0.5382160	2.3875250	-0.5685660
57	H	0.5504930	3.3548550	-1.0322000
58	C	-0.6646980	1.8094750	-0.2152670
59	C	-1.9663050	2.5302860	-0.4936780
60	H	-2.6394690	1.8749460	-1.0312260
61	H	-1.7637160	3.3684180	-1.1520780
62	C	-2.7094390	3.0569320	0.7452810
63	H	-2.8208430	2.2496980	1.4606080
64	C	-2.0046780	4.2228160	1.4166760
65	H	-1.8969620	5.0526280	0.7248080
66	H	-1.0199660	3.9353560	1.7696750
67	H	-2.5867310	4.5653700	2.2656280
68	C	-4.8147550	-0.5847620	-0.7503650
69	H	-4.4600990	-0.6697980	-1.7758790
70	C	-5.9907200	0.3705740	-0.7229350
71	H	-6.8139710	-0.0687030	-1.2776910
72	H	-6.3007330	0.5312900	0.3060550

Tablo A.3: B3LYP/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7199570	-0.0204820	0.9084950
2	O	-6.1465780	-2.7485350	-1.0282120
3	H	-7.0827890	-2.5503920	-0.8347360
4	O	-4.1717300	-4.0802420	0.5543500
5	H	-4.8532500	-4.5831270	0.0636120
6	O	-1.6519920	-2.8096500	0.7069870
7	H	-1.8219300	-3.7375140	0.9685550
8	O	0.6304550	-1.3194900	1.2265230
9	H	-0.2559840	-1.7633630	1.1958700
10	O	3.0282230	3.7494140	-1.0198130
11	O	5.4046390	-1.5269320	-2.0840820
12	H	5.2863080	-2.4251160	-2.4579290
13	O	-4.0872450	3.4148750	0.2028620
14	H	-4.4910270	2.6675660	-0.2965760
15	O	-3.8758970	0.0285660	0.0488590
16	O	-5.7525820	1.5913490	-1.3407310
17	H	-6.4907820	2.2329290	-1.3453840
18	C	7.0322590	-2.3902790	-0.4812430
19	H	6.9389830	-3.4041650	-0.8906930
20	H	7.3244840	-2.4832610	0.5701060
21	H	7.8259770	-1.8728340	-1.0271820
22	C	5.7023520	-1.6472310	-0.6357490
23	C	5.7051180	-0.2054210	-0.1305230
24	C	4.3667440	0.4897500	-0.3227350
25	H	4.1077340	0.3394910	-1.3809060
26	C	3.2275970	-0.2322840	0.4962270
27	C	1.8897680	0.5014890	0.2627530
28	C	0.6497290	-0.0831710	0.6130480
29	C	-0.5558660	0.6059970	0.3835200
30	C	-2.6249650	-0.7173210	0.0654240
31	H	-2.2228350	-0.8176050	-0.9520510
32	C	-2.9013710	-2.0743240	0.6971190
33	H	-3.2503490	-1.9082460	1.7229430
34	C	-3.9645180	-2.8082120	-0.1038490
35	H	-3.6052010	-2.9714570	-1.1310740
36	C	-5.2483360	-1.9839430	-0.1707790
37	H	-5.6631250	-1.8884510	0.8417440
38	C	1.8400790	1.8156890	-0.2632760
39	C	3.0756130	2.6099270	-0.5110480

Tablo A.3 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
40	C	4.3858540	2.0011930	-0.0749740
41	H	4.5404610	2.2282500	0.9906710
42	H	5.1911990	2.4924030	-0.6289900
43	C	3.5149020	-0.2204180	2.0242950
44	H	3.5027750	0.8003140	2.4217960
45	H	4.4938890	-0.6524220	2.2521850
46	H	2.7437990	-0.7935790	2.5468520
47	C	3.1878570	-1.6985700	-0.0448570
48	H	2.4343540	-2.2689850	0.4976480
49	H	2.8817090	-1.6649580	-1.0983830
50	C	4.5477730	-2.4128890	0.0541750
51	H	4.8184790	-2.5771770	1.1052120
52	H	4.4689650	-3.4125490	-0.4008240
53	C	6.7732260	0.3697740	0.4387590
54	H	6.7477560	1.3897020	0.8060580
55	H	7.7190760	-0.1461670	0.5558110
56	C	0.6174620	2.4608520	-0.5205850
57	H	0.6565660	3.4546680	-0.9517320
58	C	-0.6107120	1.8731220	-0.2184670
59	C	-1.9166790	2.5701170	-0.5373010
60	H	-2.5481930	1.9025740	-1.1364410
61	H	-1.7114420	3.4505590	-1.1568420
62	C	-2.7660870	3.0225630	0.6782340
63	H	-2.8606740	2.1810500	1.3750770
64	C	-2.1853760	4.2323760	1.3985900
65	H	-2.1177510	5.0830850	0.7110810
66	H	-1.1852920	4.0133250	1.7883930
67	H	-2.8329540	4.5201010	2.2328100
68	C	-4.9453230	-0.5843480	-0.7443790
69	H	-4.6311480	-0.6803680	-1.7928810
70	C	-6.1248520	0.3646400	-0.6562540
71	H	-6.9950200	-0.0981750	-1.1419120
72	H	-6.3549290	0.5584300	0.3994580

Tablo A.4: B3LYP/6-31+G(d) düzeyinde hesaplanan abietan bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7219250	-0.0731330	0.9327280
2	O	-6.1188610	-2.6660720	-1.1143020
3	H	-7.0400730	-2.4990830	-0.8667990
4	O	-4.2188990	-4.0852910	0.4981240
5	H	-4.8674960	-4.5666030	-0.0417930
6	O	-1.6777910	-2.8498140	0.6945680
7	H	-1.8670090	-3.7624230	0.9711900
8	O	0.6363100	-1.2842830	1.3172030
9	H	-0.2548050	-1.6903550	1.3009070
10	O	2.9512070	3.6828210	-1.1396620
11	O	5.3956430	-1.5761620	-2.0479440
12	H	5.3152640	-2.4840450	-2.3835210
13	O	-4.0237500	3.5114610	0.3192990
14	H	-4.4649500	2.7822500	-0.1563640
15	O	-3.8429860	-0.0063730	0.0900940
16	O	-5.6453660	1.6289930	-1.2831760
17	H	-6.4158020	2.2121040	-1.3678090
18	C	7.0233120	-2.3679040	-0.4371410
19	H	6.9396320	-3.3963570	-0.8125200
20	H	7.3102400	-2.4257250	0.6186470
21	H	7.8209730	-1.8687550	-0.9961390
22	C	5.6885820	-1.6426720	-0.6285970
23	C	5.6752490	-0.1881900	-0.1584260
24	C	4.3256770	0.4850010	-0.3427720
25	H	4.0465290	0.3032030	-1.3906590
26	C	3.2106950	-0.2195690	0.5119150
27	C	1.8618540	0.4895430	0.2694230
28	C	0.6328640	-0.0928850	0.6567770
29	C	-0.5915090	0.5587480	0.4041650
30	C	-2.6250170	-0.7406450	0.0965160
31	H	-2.2177020	-0.8207740	-0.9237050
32	C	-2.9021760	-2.1228220	0.6917970
33	H	-3.2582200	-1.9789180	1.7216380
34	C	-3.9720910	-2.8311670	-0.1291670
35	H	-3.5902310	-2.9962050	-1.1495100
36	C	-5.2353180	-1.9750670	-0.2231090
37	H	-5.6827860	-1.8967870	0.7775510
38	C	1.7875740	1.7796310	-0.3045430
39	C	3.0136420	2.5863860	-0.5964810
40	C	4.3346790	2.0013960	-0.1518430

Tablo A.4 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
41	H	4.4918260	2.2765180	0.9013880
42	H	5.1284200	2.4803740	-0.7330100
43	C	3.5170230	-0.1528600	2.0302390
44	H	3.5050170	0.8802440	2.3948380
45	H	4.5006600	-0.5715910	2.2639060
46	H	2.7600680	-0.7106210	2.5895670
47	C	3.1838760	-1.6973720	0.0182010
48	H	2.4605150	-2.2743380	0.5940120
49	H	2.8415290	-1.7030630	-1.0247110
50	C	4.5515470	-2.3912790	0.1022290
51	H	4.8442440	-2.5283070	1.1513260
52	H	4.4674830	-3.4035420	-0.3226340
53	C	6.7412610	0.4160450	0.3784720
54	H	6.7037130	1.4449330	0.7236520
55	H	7.6971590	-0.0845550	0.4934150
56	C	0.5565110	2.4002540	-0.5603830
57	H	0.5754230	3.3851950	-1.0162500
58	C	-0.6600540	1.8126220	-0.2236790
59	C	-1.9641150	2.5233310	-0.5148160
60	H	-2.6435100	1.8484610	-1.0461930
61	H	-1.7653660	3.3634790	-1.1907610
62	C	-2.7237570	3.0657240	0.7199500
63	H	-2.8286300	2.2547400	1.4533220
64	C	-2.0283560	4.2506000	1.3773160
65	H	-1.9286060	5.0795560	0.6661100
66	H	-1.0297260	3.9722680	1.7316800
67	H	-2.6149310	4.6028190	2.2328890
68	C	-4.8672800	-0.5653920	-0.7364810
69	H	-4.5134740	-0.6422300	-1.7772480
70	C	-6.0453640	0.3946110	-0.6883510
71	H	-6.8829520	-0.0449310	-1.2470120
72	H	-6.3469460	0.5494720	0.3578810

Tablo A.5: B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan abietan bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7218320	-0.0504900	0.9713760
2	O	-6.0654940	-2.6783130	-1.1188580
3	H	-6.9799620	-2.4187550	-0.9424130
4	O	-4.2574380	-4.0329730	0.6190570
5	H	-4.9378900	-4.4805170	0.0915340
6	O	-1.7037120	-2.8333210	0.8486790
7	H	-1.9358900	-3.7230500	1.1597350
8	O	0.6332040	-1.2821980	1.3269500
9	H	-0.2714550	-1.6553630	1.3526320
10	O	2.9619600	3.7094410	-1.0603330
11	O	5.3180980	-1.5241760	-2.0972870
12	H	5.1819310	-2.4238250	-2.4317020
13	O	-4.0780760	3.4460580	0.2900710
14	H	-4.4430050	2.7425660	-0.2757060
15	O	-3.7903520	0.0078780	0.0151200
16	O	-5.4710090	1.5803090	-1.5491770
17	H	-6.2232070	2.1744070	-1.6879900
18	C	6.9805270	-2.3792430	-0.5625060
19	H	6.8775080	-3.3997460	-0.9689390
20	H	7.3019090	-2.4723760	0.4861700
21	H	7.7671260	-1.8654260	-1.1339110
22	C	5.6483690	-1.6397900	-0.6951760
23	C	5.6627800	-0.2006330	-0.1761230
24	C	4.3213820	0.4929200	-0.3309870
25	H	4.0361710	0.3334940	-1.3852650
26	C	3.2062810	-0.2254990	0.5111060
27	C	1.8616140	0.4989660	0.2955860
28	C	0.6314150	-0.0838720	0.6840030
29	C	-0.5895430	0.5832060	0.4489670
30	C	-2.5901840	-0.7446010	0.1193100
31	H	-2.1285180	-0.8865370	-0.8781890
32	C	-2.9122950	-2.0896650	0.7671560
33	H	-3.3143370	-1.8801570	1.7761170
34	C	-3.9619760	-2.8203750	-0.0554420
35	H	-3.5395340	-3.0313770	-1.0594970
36	C	-5.2019710	-1.9495260	-0.2443040
37	H	-5.6752480	-1.7982190	0.7439410
38	C	1.7931700	1.7996510	-0.2535090
39	C	3.0228930	2.6071140	-0.5386380
40	C	4.3404590	2.0024200	-0.1054800

Tablo A.5 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
41	H	4.4930140	2.2527110	0.9600170
42	H	5.1414560	2.4957270	-0.6733300
43	C	3.5199830	-0.1997890	2.0270990
44	H	3.5323720	0.8301690	2.4159790
45	H	4.4992980	-0.6474770	2.2514910
46	H	2.7462270	-0.7532590	2.5782420
47	C	3.1629390	-1.6884230	-0.0203860
48	H	2.4246320	-2.2727530	0.5384040
49	H	2.8268890	-1.6597480	-1.0699190
50	C	4.5221570	-2.3959930	0.0432480
51	H	4.8286610	-2.5520600	1.0910670
52	H	4.4279060	-3.4056210	-0.3991050
53	C	6.7418720	0.3735670	0.3687200
54	H	6.7176790	1.3967550	0.7474050
55	H	7.6950820	-0.1483740	0.4580740
56	C	0.5646050	2.4327530	-0.4955120
57	H	0.5946000	3.4275650	-0.9416450
58	C	-0.6556980	1.8437390	-0.1697610
59	C	-1.9593720	2.5487860	-0.4728610
60	H	-2.6011640	1.8862210	-1.0741640
61	H	-1.7488930	3.4336640	-1.0944460
62	C	-2.8016210	3.0000220	0.7423510
63	H	-2.9196230	2.1368540	1.4224150
64	C	-2.1706970	4.1545570	1.5075230
65	H	-2.0556740	5.0326910	0.8504130
66	H	-1.1802400	3.8778240	1.9010540
67	H	-2.8146730	4.4447440	2.3524330
68	C	-4.7843740	-0.5834190	-0.8222430
69	H	-4.3857700	-0.7355590	-1.8453830
70	C	-5.9350540	0.4041350	-0.8963960
71	H	-6.7599170	-0.0650860	-1.4645860
72	H	-6.2862040	0.6261210	0.1297970

Tablo A.6: WB97XD/6-31G düzeyinde hesaplanan abietan bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	-1.7046590	-0.0376690	0.9218290
2	O	-6.1315140	-2.6758610	-1.0279520
3	H	-7.0599650	-2.4988080	-0.8108200
4	O	-4.1636180	-4.0537070	0.5021330
5	H	-4.8350990	-4.5528730	0.0063230
6	O	-1.6434140	-2.7939410	0.6658460
7	H	-1.7957320	-3.7230080	0.9104250
8	O	0.6333130	-1.3209700	1.2287650
9	H	-0.2442610	-1.7700290	1.1895390
10	O	2.9919220	3.7159710	-1.0712320
11	O	5.3976780	-1.5001420	-2.0626110
12	H	5.2545450	-2.3851460	-2.4412180
13	O	-4.0703760	3.3483650	0.2753700
14	H	-4.4799230	2.6248230	-0.2436700
15	O	-3.8523820	0.0384160	0.0850380
16	O	-5.6842640	1.6161160	-1.3285070
17	H	-6.4090460	2.2621030	-1.3650020
18	C	7.0096220	-2.3563230	-0.4560900
19	H	6.9270170	-3.3672040	-0.8729620
20	H	7.2792130	-2.4517530	0.6002370
21	H	7.8078590	-1.8301130	-0.9858420
22	C	5.6817200	-1.6226040	-0.6284650
23	C	5.6730370	-0.1887620	-0.1152200
24	C	4.3394880	0.4970560	-0.3289330
25	H	4.0963690	0.3429860	-1.3901300
26	C	3.2102050	-0.2278040	0.4809510
27	C	1.8742450	0.4932830	0.2479050
28	C	0.6472600	-0.0953400	0.6117450
29	C	-0.5568480	0.5855380	0.3902200
30	C	-2.6149550	-0.7022160	0.0796330
31	H	-2.2195600	-0.7838930	-0.9432360
32	C	-2.8846320	-2.0693400	0.6821700
33	H	-3.2289000	-1.9242530	1.7124100
34	C	-3.9509310	-2.7814100	-0.1267320
35	H	-3.5952780	-2.9231130	-1.1582500
36	C	-5.2243050	-1.9463340	-0.1720490
37	H	-5.6274070	-1.8567560	0.8457450
38	C	1.8137870	1.7954630	-0.2887100
39	C	3.0454640	2.5944780	-0.5421230
40	C	4.3485500	2.0027080	-0.0796890

Tablo A.6 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
41	H	4.4760830	2.2277960	0.9890270
42	H	5.1614680	2.4968260	-0.6185750
43	C	3.4934150	-0.2141440	2.0023760
44	H	3.4528040	0.8049860	2.4009500
45	H	4.4827380	-0.6216130	2.2291290
46	H	2.7346470	-0.8084960	2.5189800
47	C	3.1742390	-1.6863520	-0.0591250
48	H	2.4187000	-2.2566720	0.4803520
49	H	2.8753800	-1.6514320	-1.1144910
50	C	4.5315190	-2.3918890	0.0535690
51	H	4.7942330	-2.5486780	1.1069100
52	H	4.4620520	-3.3925550	-0.3986500
53	C	6.7171970	0.3818470	0.4913830
54	H	6.6722570	1.3967480	0.8705850
55	H	7.6614720	-0.1311720	0.6307940
56	C	0.5920550	2.4285030	-0.5498390
57	H	0.6190930	3.4176940	-0.9927630
58	C	-0.6244110	1.8343670	-0.2332560
59	C	-1.9393610	2.5086590	-0.5372390
60	H	-2.5745470	1.8314090	-1.1211980
61	H	-1.7596590	3.3919590	-1.1598150
62	C	-2.7489600	2.9463930	0.7012080
63	H	-2.8253900	2.0967460	1.3896490
64	C	-2.1243450	4.1348970	1.4113170
65	H	-2.0700720	4.9901380	0.7294580
66	H	-1.1138250	3.8916990	1.7557170
67	H	-2.7329730	4.4215830	2.2732890
68	C	-4.9036920	-0.5481060	-0.7253060
69	H	-4.5753510	-0.6360830	-1.7702840
70	C	-6.0732880	0.4057070	-0.6480190
71	H	-6.9426980	-0.0507200	-1.1378880
72	H	-6.3041700	0.6046030	0.4057350

EK B: Pimaran Bileşğinin HF/6-31G, HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVDZ, WB97XD/6-31G Düzeylerinde Optimize Hallerinin Kartezyen Koordinatları

Tablo B.1: HF/6-31G düzeyinde hesaplanan pimaran bileşğinin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	0.9902860	2.5713650	-1.1447360
2	H	0.6554160	2.5883760	-2.0313520
3	O	-1.2667320	2.8587900	0.3166730
4	H	-0.4098570	3.0274660	-0.0570570
5	O	4.9713180	-1.2647600	-0.2180410
6	C	-1.8109810	1.7171400	-0.2807660
7	H	-1.7628660	1.8089990	-1.3692230
8	C	-3.2821720	1.7298520	0.1133150
9	H	-3.7009970	2.6686690	-0.2342830
10	H	-3.3579920	1.7505270	1.1948880
11	C	-4.0543780	0.5596150	-0.4724720
12	H	-4.0284420	0.6311770	-1.5593300
13	H	-5.1023210	0.6254690	-0.1904690
14	C	-3.4959620	-0.8114580	-0.0551070
15	C	-1.9590180	-0.8325560	-0.3605210
16	H	-1.9309770	-0.7812410	-1.4486820
17	C	-1.2947360	-2.1699710	0.0164770
18	H	-1.2173420	-2.2652230	1.0935700
19	H	-1.9065790	-2.9974630	-0.3209030
20	C	0.0991980	-2.3151880	-0.6022090
21	H	0.5850760	-3.2131850	-0.2354130
22	H	-0.0061580	-2.4272290	-1.6811480
23	C	0.9349410	-1.0984220	-0.3115110
24	C	0.2733150	0.2103030	-0.7134950
25	H	-0.0624730	0.0826830	-1.7432030
26	C	-1.0781100	0.3985580	0.1100750
27	C	1.4029640	1.2602700	-0.8137690
28	H	2.0271620	0.9085020	-1.6302240
29	C	2.2839610	1.3372270	0.4202060
30	H	1.6927970	1.6182510	1.2809770
31	H	3.0119260	2.1296180	0.2739930
32	C	2.9972030	-0.0059270	0.6790990
33	C	2.1142520	-1.1727110	0.2858100
34	H	2.5066400	-2.1438530	0.5380350
35	C	4.3151200	-0.0310530	-0.0953930
36	H	4.9809790	0.7754670	0.1760720
37	C	4.5249530	-0.6439240	-1.3977890
38	H	3.7173380	-1.1485610	-1.8970160
39	H	5.3063320	-0.2745950	-2.0409200
40	C	3.3598890	-0.1279900	2.1708840

Tablo B.1 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
41	H	2.4653210	-0.1438410	2.7837210
42	H	3.9705700	0.7126110	2.4895000
43	H	3.9189560	-1.0382900	2.3572880
44	C	-4.1983670	-1.8671620	-0.9354480
45	H	-5.2736580	-1.7188810	-0.8980710
46	H	-4.0068230	-2.8817590	-0.6057650
47	H	-3.8938090	-1.7886050	-1.9752190
48	C	-3.8861380	-1.1216670	1.4025600
49	H	-3.6067580	-0.3444660	2.0992480
50	H	-3.4459190	-2.0506380	1.7480650
51	H	-4.9646750	-1.2337200	1.4686870
52	C	-0.8199490	0.4079190	1.6281370
53	H	-0.2971750	1.3063640	1.9174210
54	H	-0.2356160	-0.4425750	1.9497270
55	H	-1.7429440	0.3996370	2.1874230

Tablo B.2: HF/6-31G(d) düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	0.9902860	2.5713650	-1.1447360
2	H	0.6554160	2.5883760	-2.0313520
3	O	-1.2667320	2.8587900	0.3166730
4	H	-0.4098570	3.0274660	-0.0570570
5	O	4.9713180	-1.2647600	-0.2180410
6	C	-1.8109810	1.7171400	-0.2807660
7	H	-1.7628660	1.8089990	-1.3692230
8	C	-3.2821720	1.7298520	0.1133150
9	H	-3.7009970	2.6686690	-0.2342830
10	H	-3.3579920	1.7505270	1.1948880
11	C	-4.0543780	0.5596150	-0.4724720
12	H	-4.0284420	0.6311770	-1.5593300
13	H	-5.1023210	0.6254690	-0.1904690
14	C	-3.4959620	-0.8114580	-0.0551070
15	C	-1.9590180	-0.8325560	-0.3605210
16	H	-1.9309770	-0.7812410	-1.4486820
17	C	-1.2947360	-2.1699710	0.0164770
18	H	-1.2173420	-2.2652230	1.0935700
19	H	-1.9065790	-2.9974630	-0.3209030
20	C	0.0991980	-2.3151880	-0.6022090
21	H	0.5850760	-3.2131850	-0.2354130
22	H	-0.0061580	-2.4272290	-1.6811480
23	C	0.9349410	-1.0984220	-0.3115110
24	C	0.2733150	0.2103030	-0.7134950

Tablo B.2 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
25	H	-0.0624730	0.0826830	-1.7432030
26	C	-1.0781100	0.3985580	0.1100750
27	C	1.4029640	1.2602700	-0.8137690
28	H	2.0271620	0.9085020	-1.6302240
29	C	2.2839610	1.3372270	0.4202060
30	H	1.6927970	1.6182510	1.2809770
31	H	3.0119260	2.1296180	0.2739930
32	C	2.9972030	-0.0059270	0.6790990
33	C	2.1142520	-1.1727110	0.2858100
34	H	2.5066400	-2.1438530	0.5380350
35	C	4.3151200	-0.0310530	-0.0953930
36	H	4.9809790	0.7754670	0.1760720
37	C	4.5249530	-0.6439240	-1.3977890
38	H	3.7173380	-1.1485610	-1.8970160
39	H	5.3063320	-0.2745950	-2.0409200
40	C	3.3598890	-0.1279900	2.1708840
41	H	2.4653210	-0.1438410	2.7837210
42	H	3.9705700	0.7126110	2.4895000
43	H	3.9189560	-1.0382900	2.3572880
44	C	-4.1983670	-1.8671620	-0.9354480
45	H	-5.2736580	-1.7188810	-0.8980710
46	H	-4.0068230	-2.8817590	-0.6057650
47	H	-3.8938090	-1.7886050	-1.9752190
48	C	-3.8861380	-1.1216670	1.4025600
49	H	-3.6067580	-0.3444660	2.0992480
50	H	-3.4459190	-2.0506380	1.7480650
51	H	-4.9646750	-1.2337200	1.4686870
52	C	-0.8199490	0.4079190	1.6281370
53	H	-0.2971750	1.3063640	1.9174210
54	H	-0.2356160	-0.4425750	1.9497270
55	H	-1.7429440	0.3996370	2.1874230

Tablo B.3: B3LYP/6-31G düzeyinde hesaplanan pımaran bileşiminin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	0.9722570	2.6327700	-1.1332960
2	H	0.6773790	2.6910090	-2.0637120
3	O	-1.2212830	2.8948790	0.3117050
4	H	-0.3336350	3.0449720	-0.0999400
5	O	5.0357240	-1.3097560	-0.2039000
6	C	-1.8151020	1.7187190	-0.2888710
7	H	-1.7877790	1.8040470	-1.3927890
8	C	-3.2792010	1.7428120	0.1539970
9	H	-3.7033170	2.7039910	-0.1582280
10	H	-3.3150000	1.7357170	1.2497520

Tablo B.3 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
11	C	-4.0791390	0.5803220	-0.4364830
12	H	-4.0757680	0.6646610	-1.5348820
13	H	-5.1312450	0.6426060	-0.1257240
14	C	-3.5170220	-0.8140000	-0.0482800
15	C	-1.9734700	-0.8443190	-0.3800370
16	H	-1.9548950	-0.7882590	-1.4836170
17	C	-1.3022120	-2.1873160	-0.0009330
18	H	-1.2041150	-2.2638250	1.0883140
19	H	-1.9277470	-3.0274950	-0.3212900
20	C	0.0952700	-2.3336900	-0.6459160
21	H	0.5906930	-3.2430920	-0.2859650
22	H	-0.0333640	-2.4443050	-1.7349290
23	C	0.9381960	-1.1156740	-0.3554650
24	C	0.2778560	0.2039780	-0.7483310
25	H	-0.0742340	0.0949930	-1.7894530
26	C	-1.0797880	0.3881250	0.0954010
27	C	1.4092760	1.2636710	-0.8112190
28	H	2.0621450	0.9460270	-1.6371330
29	C	2.2609300	1.3364300	0.4502330
30	H	1.6341150	1.5794340	1.3122440
31	H	2.9861660	2.1519700	0.3414800
32	C	2.9959020	-0.0153960	0.6930690
33	C	2.1259150	-1.1898090	0.2724490
34	H	2.5292080	-2.1682770	0.5266750
35	C	4.3209300	-0.0064800	-0.0817350
36	H	4.9849190	0.8111540	0.2000990
37	C	4.5154810	-0.6099200	-1.4199780
38	H	3.6865210	-1.1181430	-1.9019490
39	H	5.2841420	-0.2208230	-2.0813640
40	C	3.3532310	-0.1555990	2.1975210
41	H	2.4442700	-0.1756350	2.8074250
42	H	3.9710910	0.6882480	2.5293460
43	H	3.9139150	-1.0796780	2.3717240
44	C	-4.2384860	-1.8625100	-0.9393620
45	H	-5.3247310	-1.7340150	-0.8554290
46	H	-4.0083050	-2.8914660	-0.6436590
47	H	-3.9668680	-1.7401060	-1.9954590
48	C	-3.8756990	-1.1394450	1.4239230
49	H	-3.5938350	-0.3439950	2.1176870
50	H	-3.4005130	-2.0671680	1.7605230
51	H	-4.9612610	-1.2747250	1.5106370
52	C	-0.8054110	0.3868730	1.6172060
53	H	-0.4153410	1.3624650	1.9158140
54	H	-0.0917830	-0.3889360	1.9040800
55	H	-1.7191620	0.2248940	2.1905040

Tablo B.4: B3LYP/6-31G(d) düzeyinde hesaplanan pimaran bileşiğinin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	1.0032780	2.6076480	-1.1356380
2	H	0.5826950	2.5861450	-2.0107790
3	O	-1.2502330	2.8835960	0.2975490
4	H	-0.3619980	2.9994840	-0.0967520
5	O	4.9996840	-1.2766020	-0.2203760
6	C	-1.8156040	1.7235960	-0.2872770
7	H	-1.7864170	1.7982310	-1.3933910
8	C	-3.2860240	1.7359750	0.1328020
9	H	-3.7135870	2.6906420	-0.1946940
10	H	-3.3395750	1.7408420	1.2279900
11	C	-4.0710230	0.5672080	-0.4527100
12	H	-4.0583100	0.6444760	-1.5508150
13	H	-5.1266900	0.6308250	-0.1555300
14	C	-3.5080650	-0.8143340	-0.0488200
15	C	-1.9676830	-0.8375730	-0.3695180
16	H	-1.9457460	-0.7832620	-1.4710950
17	C	-1.2969960	-2.1768290	0.0046710
18	H	-1.2015610	-2.2606910	1.0933450
19	H	-1.9198060	-3.0174610	-0.3182680
20	C	0.0960580	-2.3208580	-0.6344610
21	H	0.5919360	-3.2314690	-0.2783310
22	H	-0.0294910	-2.4275580	-1.7237670
23	C	0.9349270	-1.1051600	-0.3426380
24	C	0.2766050	0.2114630	-0.7311420
25	H	-0.0697660	0.1005650	-1.7730210
26	C	-1.0806900	0.3944590	0.1022750
27	C	1.4109910	1.2670850	-0.8063620
28	H	2.0586980	0.9222950	-1.6255640
29	C	2.2727690	1.3336100	0.4475340
30	H	1.6564710	1.5904500	1.3138050
31	H	3.0040140	2.1430270	0.3294000
32	C	2.9960130	-0.0149270	0.6918610
33	C	2.1206250	-1.1816510	0.2794010
34	H	2.5172750	-2.1646210	0.5307070
35	C	4.3206310	-0.0225280	-0.0865140
36	H	4.9862880	0.8015640	0.1888470
37	C	4.5211160	-0.6317160	-1.4100510
38	H	3.6905840	-1.1358380	-1.9023450
39	H	5.2959360	-0.2430790	-2.0719450
40	C	3.3601060	-0.1528660	2.1884890
41	H	2.4569600	-0.1693590	2.8075710
42	H	3.9821930	0.6892240	2.5169040
43	H	3.9199330	-1.0771660	2.3663310
44	C	-4.2196200	-1.8684620	-0.9305450
45	H	-5.3062310	-1.7329540	-0.8675340
46	H	-4.0055390	-2.8955760	-0.6170490

Tablo B.4 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
47	H	-3.9342340	-1.7695770	-1.9853470
48	C	-3.8781520	-1.1291930	1.4176320
49	H	-3.6055730	-0.3314900	2.1125030
50	H	-3.4060730	-2.0536190	1.7672280
51	H	-4.9636320	-1.2665750	1.4985590
52	C	-0.8110570	0.4000500	1.6214140
53	H	-0.3910570	1.3632560	1.9186680
54	H	-0.1200900	-0.3918090	1.9193970
55	H	-1.7289910	0.2698330	2.1964600

Tablo B.5: B3LYP/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan pimaran bileşğinin kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	0.9987310	2.6102870	-1.1168590
2	H	0.6115480	2.6024300	-2.0057880
3	O	-1.2506380	2.8803800	0.2940760
4	H	-0.3658260	2.9974230	-0.1044610
5	O	4.9903410	-1.2805840	-0.2339750
6	C	-1.8152400	1.7216300	-0.2929540
7	H	-1.7821820	1.7917880	-1.4048330
8	C	-3.2859050	1.7350240	0.1215160
9	H	-3.7136150	2.6940940	-0.2114000
10	H	-3.3417800	1.7455140	1.2223870
11	C	-4.0689900	0.5653640	-0.4591160
12	H	-4.0534730	0.6351220	-1.5630970
13	H	-5.1306590	0.6304880	-0.1640480
14	C	-3.5073100	-0.8134960	-0.0471740
15	C	-1.9676350	-0.8380110	-0.3694810
16	H	-1.9475160	-0.7799880	-1.4758760
17	C	-1.2981330	-2.1771520	0.0001220
18	H	-1.2036620	-2.2651190	1.0944930
19	H	-1.9256810	-3.0196190	-0.3266100
20	C	0.0934710	-2.3208800	-0.6380910
21	H	0.5919320	-3.2371850	-0.2847500
22	H	-0.0320650	-2.4198520	-1.7335750
23	C	0.9343610	-1.1077540	-0.3433760
24	C	0.2773020	0.2105570	-0.7278950
25	H	-0.0693540	0.0978300	-1.7742580
26	C	-1.0813620	0.3925150	0.1006200
27	C	1.4097490	1.2681540	-0.7982490
28	H	2.0613500	0.9273890	-1.6236060
29	C	2.2717080	1.3274100	0.4548560
30	H	1.6521760	1.5813190	1.3265920
31	H	3.0058830	2.1418200	0.3390620

Tablo B.5 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
32	C	2.9961080	-0.0188320	0.6940700
33	C	2.1236710	-1.1865470	0.2766820
34	H	2.5246660	-2.1758790	0.5207390
35	C	4.3224570	-0.0224070	-0.0812520
36	H	4.9959650	0.7976290	0.2110690
37	C	4.5234440	-0.6113540	-1.4156920
38	H	3.6837560	-1.1004500	-1.9217630
39	H	5.3095700	-0.2122340	-2.0684420
40	C	3.3605380	-0.1629970	2.1887470
41	H	2.4537810	-0.1988870	2.8120070
42	H	3.9726050	0.6908620	2.5247980
43	H	3.9390230	-1.0842670	2.3596920
44	C	-4.2187110	-1.8730570	-0.9198240
45	H	-5.3110640	-1.7375000	-0.8572450
46	H	-4.0032400	-2.9030230	-0.5966890
47	H	-3.9325800	-1.7820790	-1.9810570
48	C	-3.8730370	-1.1165280	1.4218700
49	H	-3.5947480	-0.3095930	2.1130110
50	H	-3.3996490	-2.0437440	1.7803220
51	H	-4.9641050	-1.2517200	1.5088900
52	C	-0.8122650	0.4030990	1.6188310
53	H	-0.3796610	1.3689570	1.9106760
54	H	-0.1274410	-0.3986440	1.9250920
55	H	-1.7367600	0.2880220	2.1974670

Tablo B.6: WB97XD/6-31G düzeyinde hesaplanan pımaran bileşğının kartezyen koordinatları toplam enerjileri.

Numara	Sembol	X	Y	Z
1	O	0.9730270	2.5877330	-1.2021250
2	H	0.6540570	2.6242350	-2.1188960
3	O	-1.1404040	2.8621320	0.3370240
4	H	-0.2748670	3.0227070	-0.1010940
5	O	4.9670030	-1.3074460	-0.1669700
6	C	-1.7651070	1.7177380	-0.2680420
7	H	-1.7594040	1.8206320	-1.3704680
8	C	-3.2130630	1.7510610	0.2055860
9	H	-3.6319740	2.7235390	-0.0721900
10	H	-3.2233790	1.7129060	1.3011180
11	C	-4.0326470	0.6159110	-0.3987700
12	H	-4.0350570	0.7199920	-1.4950590
13	H	-5.0799170	0.6854190	-0.0762910

Tablo B.6 (devam)

Numara	Sembol	X	Y	Z
14	C	-3.4855600	-0.7844350	-0.0398250
15	C	-1.9582280	-0.8308530	-0.3959400
16	H	-1.9563620	-0.7665370	-1.4994360
17	C	-1.2995030	-2.1776130	-0.0325890
18	H	-1.1839550	-2.2536760	1.0549790
19	H	-1.9398170	-3.0090940	-0.3440940
20	C	0.0830200	-2.3360420	-0.6948470
21	H	0.5727410	-3.2511840	-0.3452370
22	H	-0.0564990	-2.4317670	-1.7822140
23	C	0.9291990	-1.1277080	-0.3957580
24	C	0.2786380	0.1896620	-0.7856580
25	H	-0.0839880	0.0842520	-1.8231730
26	C	-1.0492230	0.3761580	0.0776570
27	C	1.4058110	1.2407670	-0.8505720
28	H	2.0788050	0.9051950	-1.6531440
29	C	2.2173560	1.3298260	0.4291110
30	H	1.5629900	1.5889390	1.2649720
31	H	2.9500560	2.1393770	0.3316150
32	C	2.9364660	-0.0154910	0.7069400
33	C	2.0933530	-1.1972230	0.2635800
34	H	2.4980450	-2.1713700	0.5300810
35	C	4.2776360	-0.0095240	-0.0257870
36	H	4.9446870	0.7940770	0.2838790
37	C	4.4800540	-0.5870950	-1.3697200
38	H	3.6463170	-1.0709490	-1.8676230
39	H	5.2623140	-0.1986470	-2.0125730
40	C	3.2341440	-0.1459870	2.2169280
41	H	2.3000200	-0.1672310	2.7869150
42	H	3.8319520	0.7040940	2.5665810
43	H	3.7911030	-1.0663670	2.4178810
44	C	-4.2309510	-1.8098520	-0.9275720
45	H	-5.3127870	-1.6557570	-0.8374540
46	H	-4.0223200	-2.8433340	-0.6331720
47	H	-3.9599930	-1.6898660	-1.9834720
48	C	-3.8249500	-1.1203270	1.4283400
49	H	-3.5550230	-0.3202920	2.1211750
50	H	-3.3289850	-2.0392900	1.7571640
51	H	-4.9064750	-1.2762870	1.5214790
52	C	-0.7595320	0.3412260	1.5915610
53	H	-0.4527210	1.3356080	1.9232300
54	H	0.0207300	-0.3810400	1.8418590
55	H	-1.6487840	0.0711540	2.1614830

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Alper KAYA

Doğum tarihi ve yeri : 20.02.1989/ BALIKESİR

e-posta : fencikaya@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/ Kimya	2016-2020
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/ Fen Bilimleri Öğrt.	2012-2014
Lisans	Celal Bayar Üniversitesi/ Fen Bilimleri Öğrt.	2010-2012