

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



**ÇEŞİTLİ SİDERİTİS TÜRLERİNDEN İZOLE EDİLEN
LİNEAROL BİLEŞİĞİ ÜZERİNE DENEYSEL VE HESAPSAL
ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELVİHAN ÇITAK

BALIKESİR, OCAK - 2012

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



**ÇEŞİTLİ SİDERİTİS TÜRLERİNDEN İZOLE EDİLEN
LİNEAROL BİLEŞİĞİ ÜZERİNE DENEYSEL VE HESAPSAL
ÇALIŞMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELVİHAN ÇITAK

BALIKESİR, OCAK - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Selvihan ÇITAK tarafından hazırlanan“**ÇEŞİTLİ SİDERİTİS TÜRLEERİNDEN İZOLE EDİLEN LİNEAROL BİLEŞİĞİ ÜZERİNE DENEYSEL VE HESAPSAL ÇALIŞMALAR**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.01.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Akın AZİZOĞLU



Üye
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR



Üye
Prof. Dr. Yaşar Kemal YILDIZ



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010/26 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ÇEŞİTLİ SİDERİTİS TÜRLERİNDEN İZOLE EDİLEN LINEAROL
BİLEŞİĞİ ÜZERİNE DENEYSEL VE HESAPSAL ÇALIŞMALAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SELVİHAN ÇITAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. AKIN AZİZOĞLU)
(EŞ DANIŞMAN:DOÇ. DR. TURGUT KILIÇ)
BALIKESİR, OCAK - 2012**

Sideritis L.(Lamiaceae) cinsi, Türkiye’de 36’sı endemik 46 tür ile temsil edilmektedir. Türkiye’de yetişen *Sideritis* türleri uçucu yağları, diterpen ve flavonoid bileşikleri bakımından zengindir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında *Sideritis stricta* Boiss.&Heldr. bitkisinden birditerpen yapısı olan linearol bileşiği izole edildi. ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. Bileşiğin yapısı spektroskopik teknikler ile *Ent-3β*, *7α*-dihidroksi-18 asetoksi kaur-16-ene olarak belirlendi.

Daha sonra bu bileşik üzerine YFT (B1LYP, B1B95, B3LYP, B3P86, B3PW91, MPW1PW91) ve HF düzeylerinde teorik hesaplamalar gerçekleştirildi. Elde edilen teorik bağ açısı ve bağ uzunlukları değerleri , tek kristal X-Ray spektroskopisi verileri ile karşılaştırıldı. Teorik sonuçların deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü. Linearol bileşiğinin titreşim frekansları hesaplandı ve titreşim modları analiz edildi. Hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel IR frekanslarının uyum içinde olduğu görüldü. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri hesaplandı. Hesaplanan ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Sonuç olarak; bağ açıları için B1B95/ 6-31G, bağ uzunlukları için HF/6-31(G), titreşim frekansları için B3LYP/6-31G, ¹³C –NMR kimyasal kayma değerleri için MPW1PW91/6-31G, ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri için B3PW91/6-31G(d) yönteminin deneysel sonuçlarla en uyumlu yöntemler oldukları bulundu.

ANAHTAR KELİMELEER:*Sideritis stricta* Boiss.&Heldr., linearol, YFT, HF

ABSTRACT

EXPERIMENTAL, THEORETICAL STUDIES ON LINEAROL ISOLATED FROM VARIETY OF *SIDERITIS* SPECIES

MSC THESIS

SELVİHAN ÇITAK

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. AKIN AZİZOĞLU)

(CO-SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. TURGUT KILIÇ)

BALIKESİR, JANUARY 2012

Sideritis L.(Lamiaceae) is represented in Turkey flora by 46 species, of which 36 species are endemic. *Sideritis* species growing in Turkey are known to be rich in essential oils, diterpenes and flavonoids.

In the first part of this study, linearol has been isolated from *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr. plant. The structure of *Ent*-3 β ,7 α -dihydroxy-18 acetoxykaur-16-ene was determined by spectroscopical techniques.

Later, theoretical calculations have been carried out on this compound with the rank of DFT (B1LYP, B1B95, B3LYP, B3P86, B3PW91, and MPW1PW91) and HF. The values of the bond angle and the bond length acquired before are compared with the values of just one crystal of X-Ray spectroscopy. Theoretical results are in agreement with the experimental results. The vibrational frequencies of linearol compound have been calculated and the vibrational modes have been analysed. Calculated and the experimental IR frequencies are in agreement. The values of ¹H-NMR and ¹³C NMR chemical shifts have been calculated. Calculated values of these ¹H-NMR and ¹³C NMR chemical shifts have been compared with the experimental results. As a result it is determined, that the best method for the bond length are HF/6-31G, for the bond angles are B1B95/6-31G, for the vibrational frequencies are B3LYP/6-31G, for the ¹H-NMR chemical shifts are B3PW91/6-31G(d), for the ¹³C-NMR chemical shifts are MPW1PW91/6-31G.

KEYWORDS: *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr., linearol, DFT, HF

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
SEMBOLVE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	8
2.1 Labiatae (Lamiaceae) Familyası.....	8
2.2 <i>Sideritis</i> Cinsi	9
2.2.1 <i>Sideritis stricta</i> Boiss.& Heldr.	10
2.3 <i>Sideritis</i> Türlerinin Halk Arasında Kullanılışı	11
2.4 Terpenler.....	13
2.4.1 Terpenlerin Sınıflandırılması	14
2.4.1.1 Monoterpenler.....	16
2.4.1.1.1 Asiklik Monoterpenler.....	16
2.4.1.1.2 Monosiklik Monoterpenler	17
2.4.1.1.3 Bisiklik Monoterpenler.....	18
2.4.1.2 Seskiterpenler.....	19
2.4.1.2.1 Asiklik Seskiterpenler	21
2.4.1.2.2 Monosiklik Seskiterpenler.....	21
2.4.1.2.3 Bisiklik Seskiterpenler.....	22
2.4.1.2.4 Trisiklik Seskiterpenler	23
2.4.1.3 Diterpenler	23
2.4.1.3.1 Diterpenlerin Adlandırılması.....	25
2.4.1.3.2 Asiklik Diterpenler	26
2.4.1.3.3 Monosiklik Diterpenler	27
2.4.1.3.4 Bisiklik Diterpenler	27
2.4.1.3.4.1 Labdanlar	27
2.4.1.3.4.2 Klerodanlar	27
2.4.1.3.5 Trisiklik Diterpenler	28
2.4.1.3.5.1 Pimaranlar.....	28
2.4.1.3.5.2 Abietanlar	29
2.4.1.3.5.3 Kassanlar.....	30
2.4.1.3.5.4 Rosanlar	30
2.4.1.3.6 Tetrasiklik Diterpenler.....	31
2.4.1.3.6.1 Kaurenler (kaurennes)	32
2.4.1.4 Triterpenler	33
2.4.1.4.1 Tetrasiklik Triterpenler.....	33
Şekil 2.29: Bazı Tetrasiklik Triterpenler	33
2.4.1.4.2 Pentasiklik Triterpenler	34
Şekil 2.30:Pentasiklik Triterpenler	34
2.4.1.5 Tetraterpenler.....	34

2.4.1.6	Politerpenler.....	35
3.	HESAPLAMALI KİMYA HAKKINDA GENEL BİLGİLER	36
3.1	Hesapsal Kimya.....	36
3.2	Moleküler Mekanik	38
3.3	Kuantum Mekaniği.....	38
3.4	Schrödinger Denklemi.....	39
3.5	Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	40
3.6	Semiempirik (Yarıdeneysel) Metotlar	41
3.7	Ab-initio yöntemleri:	41
3.8	Hartree -Fock Metodu	42
3.8.1	Basis Set (Temel Kümeler).....	43
3.9	Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (LCAO) Yaklaşımı	44
3.10	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi “Density Functional Theory” (YFT veya DFT)	44
3.10.1	YFT Yönteminin Avantajı	46
3.11	Spektroskopi	46
3.11.1	İnfrared Spektroskopisi (Titreşim Spektroskopisi)	47
3.11.1.1	Titreşim Hareketleri	48
3.11.1.1.1	Gerilme titreşimi (v)	49
3.11.1.1.2	Bükülme Titreşimi.....	49
4.	DENEYSEL ve HESAPSAL YÖNTEMLER	51
4.1	Materyal.....	51
4.1.1	Bitkisel Materyal.....	51
4.1.2	Kimyasal Materyal	51
4.2	Deneysel Yöntemler	51
4.2.1	Ekstraksiyon.....	52
4.2.2	Kromatografi Teknikleri	52
4.2.2.1	Kolon Kromatografisi	52
4.2.2.2	İnce Tabaka Kromatografisi	53
4.2.2.3	Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi	53
4.2.3	Spektroskopik Yöntemler	54
4.2.3.1	NMR Ölçümleri (¹ H-NMR, ¹³ C-NMR).....	54
4.2.4	Kullanılan Belirteçler	54
4.2.4.1	Serik Sülfat Çözeltisi Hazırlanması	54
4.3	Hesapsal Yöntemler.....	55
4.3.1	Kullanılan Bilgisayar Programları	55
4.3.2	Kullanılan Bilgisayar Donanımları	55
5.	BULGULAR	56
5.1	<i>Sideritis stricta</i> Bitkisinden Elde Edilen Bulgular	56
5.1.1	Linearol (<i>ent</i> -3 β ,7 α -dihidroksi,18-asetoksi-kaur-16-ene)	59
5.2	Hesapsal Sonuçlar	64
6.	TARTIŞMA ve SONUÇ	86
7.	KAYNAKÇA	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: isoespintanol	5
Şekil 1.2	: (R)-(+)-limonene	5
Şekil 1.3	: (3R,6R,2'S)- 6 β -hydroxyhyoscyamine	6
Şekil 1.4	: (3R,6R,2'S)- 6 β -hydroxyhyoscyamine	6
Şekil 1.5	:columbianadin	7
Şekil 2.1	: <i>Sideritis stricta</i> Boiss.& Heldr.	10
Şekil 2.2	:izopren (2-metil-1, 3-bütadien)	14
Şekil 2.3	:Mentol	15
Şekil 2.4	:Bazı Monoterpenler	16
Şekil 2.5	:2,6-dimetiloktan	17
Şekil 2.6	:linalool	17
Şekil 2.7	:Timol.....	18
Şekil 2.8	:Limonene Oluşumu.....	18
Şekil 2.9	:Üç Olası Bisiklik Yapısı	19
Şekil 2.10	: Bisiklik Yapılarına Örnekler.....	19
Şekil 2.11	:Seski Terpen Oluşumu	20
Şekil 2.12	:Bazı Seskiterpen Yapıları	21
Şekil 2.13	:Zingiberene	22
Şekil 2.14	:Caryophyllene	22
Şekil 2.15	: Cedrene	23
Şekil 2.16	:Bazı Diterpen İskeletleri	24
Şekil 2.17	:Bazı Diterpenlerinin Numaralandırılması.....	26
Şekil 2.18	: 17-acetoxycanthoustralde.....	26
Şekil 2.19	: Retinol.....	27
Şekil 2.20	:Backbone veya Friedo Düzenlenmesi ile Klerodanların Oluşumu.....	28
Şekil 2.21	:Pimaradien İskeletine Örnekler.....	29
Şekil 2.22	:Abietan Türevleri	29
Şekil 2.23	: Kassin Türevleri	30
Şekil 2.24	: Rosan Türevleri.....	31
Şekil 2.25	:Linearol	31
Şekil 2.26	:Bazı Tetrasiklik Diterpenler.....	32
Şekil 2.27	: Kauren <i>ent</i> -Kauren İskeletleri.....	32
Şekil 2.28	: Squalene	33
Şekil 2.29	: Bazı Tetrasiklik Triterpenler	33
Şekil 2.30	:Pentasiklik Triterpenler.....	34
Şekil 2.31	:Tetraterpenlere İki Önemli Örnek.....	35
Şekil 3.1	:Elektromanyetik spektruma ait belli bir bölge	48
Şekil 3.2	: Lineer ve Lineer Olmayan Yapılar	49
Şekil 3.3	: Su Molekülü İçin Simetrik ve Asimetrik Gerilme Titreşimleri... ..	49
Şekil 3.4	:Titreşim Türleri	50
Şekil 5.1	:Linearol Bileşiğinin IR Spekturumu	61
Şekil 5.2	:Linearol Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	62
Şekil 5.3	:Linearol Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum	63

Şekil 6.1	: X-Ray spektroskopisinden elde edilen deneysel bağ uzunluklarının (Å) hesapsal verilerle karşılaştırılması	87
Şekil 6.2	: X-Ray spektroskopisinden elde edilen deneysel bağ açılarının (°) teorik verilerle karşılaştırılması	88
Şekil 6.3	: Linearol Bileşiğinin Titreşim Frekanslarının Korelasyon Grafikleri	90
Şekil 6.4	: Linearol Bileşiğinin ¹ H-NMR Korelasyon Grafikleri.....	92
Şekil 6.5	: Linearol Bileşiğinin ¹³ C-NMR Korelasyon Grafikleri	93

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Türkiye’de Yetişen Bazı <i>Sideritis</i> Türlerinden İzole Edilen Bazı Diterpenler [30]	2
Tablo 1.2: <i>Sideritis</i> Türlerinde Bulunan Bazı Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivite Testi Sonuçları	3
Tablo 1.3: <i>Sideritis</i> türlerinden elde edilen bazı diterpenlerin Insecticidal Aktivite testi sonuçları	3
Tablo 2.1: <i>Sideritis</i> Türlerinin Halk Arasında Kullanılan Yöresel Adları	12
Tablo 2.2: Terpenlerin Sınıflandırılması	14
Tablo 2.3: Seskiterpenlerin Sınıflandırılması.....	20
Tablo 5.1: Linearol bileşiğinin IR verileri (cm^{-1}).....	59
Tablo 5.2: Linearol Bileşiğinin ^1H -NMR Verileri (ppm)	59
Tablo 5.3 : Linearol Bileşiğinin ^{13}C -NMR Verileri(ppm)	59
Tablo 5.4: Linearol Bileşiğinin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Bağ Uzunlukları (ppm).....	65
Tablo 5.5: Linearol Bileşiğinin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Bağ Açılıları.....	66
Tablo 5.6 : Linearol Bileşiğinin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Dihedral Bağ Açılıları	67
Tablo 5.7: Linearol Bileşiğinin HF/6-31G Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları.....	67
Tablo 5.8: Linearol Bileşiğinin HF/6-31G (d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim	68
Tablo 5.9: Linearol Bileşiğinin YFT /B1LYP(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	69
Tablo 5.10: Linearol Bileşiğinin YFT /B1LYP(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları (cm^{-1})	70
Tablo 5.11 : Linearol Bileşiğinin YFT /B1B95(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	71
Tablo 5.12: Linearol Bileşiğinin YFT /B1B95(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	72
Tablo 5.13: Linearol Bileşiğinin YFT /B3LYP(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	73
Tablo 5.14 : Linearol Bileşiğinin YFT/ B3LYP(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	74
Tablo 5.15: Linearol Bileşiğinin YFT /B3P86(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve DeneyselTitreşim Frekansları(cm^{-1})	75

Tablo 5.16 : Linearol Bileşiminin YFT/ B3P86/6-31G(d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})	76
Tablo 5.17: Linearol Bileşiminin YFT /B3PW91(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})	77
Tablo 5.18 : Linearol Bileşiminin YFT/ B3PW91(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})	78
Tablo 5.19: Linearol Bileşiminin YFT /MPW1PW91(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})	79
Tablo 5.20: Linearol Bileşiminin YFT /MPW1PW91/6-31G(d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})	80
Tablo 5.21: Linearol Bileşiminin Deneysel ve Hesapsal ^1H -NMR Değerleri(ppm)	81
Tablo 5.22 : Linearol Bileşiminin Deneysel ve Hesapsal ^{13}C -NMR Değerleri(ppm)	82
Tablo 5.23: Linearol Bileşiminin YFT, HF Yöntemleri 6-31G(d) ve 6-31G(d) Temel Setleri ile Hesaplanan NBO Yükleri	83

SEMBOLVE KISALTMALAR LİSTESİ

α	:Alfa
β	:Beta
ppm	:Pert Pert Micron
μ	:Mikro
t	:Triplet
s	:Siglet
d	:Dublet
m	:Multiplet
HF	:Hartree-Fock
AM1	:Austin model 1
B1LYP	:Becke 1 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
B1B95	:Becke -1- Becke -95
B3P86	:Becke- 3- Perdew- 86
B3LYP	:Becke 3 parameter functional and Lee, Yang, Parr correlation functional
B3PW91	:Becke- 3- Perdew-Wang -91
MPW1PW91	:Modified-Perdew-Wang-1-Perdew-Wang-91
LCAO	:Lineer Kombination of Atomic Orbitals
DFT	:Density Functional Theory
YFT	:Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
IR	:Infrared
NMR	:Nükleer Manyetik Resonans
Hz	:Hertz
n	:Titresim frekansı
d	:Düzlem içi bükülme titresimi
g	:Düzlem dışı bükülme titresimi
n	:Gerilme titresim frekansı
r	:Sallanma titresimi
ω	:Dalgalanma titresimi
T	:Burulma titresimi
T	:Kıvrıma
H	:Hamiltonyen
Ψ	:Dalga fonksiyonu
H	:Plank Sabiti
P	:Yoğunluk
E	:Enerji
V	:Potansiyel enerji
M	:Kütle
SCF	:Self –consistent field
$\rho(\mathbf{r})$:Elektron yoğunluğu
STO	:Slayter tipi orbital
GTO	:Gaussian tipi orbital
LCAO-SCF	:Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistant Field
NDO	:Neglect of Diferantial Overlap

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her türlü desteğini üzerimden esirgemeyen, çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. AkınAZIZOĞLU'na ve eş danışmanım Sayın Doç. Dr. Turgut KILIÇ 'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmama finansal olarak destek veren Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ve TÜBİTAK kurumlarına,

Laboratuvardaki çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Dr. Sema ÇARIKÇI'ya, Öğr. Gör. Züleyha ÖZER'e ve Araş. Gör. Cem Burak YILDIZ'a,

Her zaman yanımda olan arkadaşlarıma; özellikle de İngilizce bilgisinden yararlandığım değerli öğretmen arkadaşım Rezzan ÇAMURTAŞI'na

Çalışmam süresince her türlü özveride bulunan sevgili eşim Dr. Mithat ÇITAK 'a, küçük yaşta gösterdiği anlayıştan dolayı sevgili oğlum H. Can ÇITAK' a, maneviyatını her zaman üzerimde hissettiğim sevgili babam Hasan DERTLİ ve tüm aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Sideritis L. (Labiatae=Lamiaceae) türleri Türkiye’de iki seksiyon altında toplanan 46 tür, 12 alt tür ve iki varyetesi ile başlıca Batı Anadolu olmak üzere Güney ve İç Anadolu’ da oldukça yaygın olarak bulunmaktadır [1-3]. Bunlardan 36 tür, 4 alt tür ve iki varyete endemiktir. Türkiye’de yetişen bitkiler arasında *Sideritis* cinsi, %77’ lik bir endemizm oranı ile en çok endemizme sahip olan cinslerden biridir [3].

Sideritis türleri Türkiye’de ve Avrupa’da özellikle kırsal bölgelerde halk arasında ağrı kesici, antiromatizmal, sindirimi kolaylaştırıcı ve antimikrobiyal etkileri nedeniyle kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda antioksidan özelliği nedeniyle Avrupa’da bu bitkiye olan ilgi de artmaktadır. Antioksidan aktivitesi, *Sideritis* türünün özellikle hoş kokulu bitkilerinin lipit alt tabakasında kendisini göstermektedir [2].

Ülkemizde biyolojik aktivite çalışmalarının [2-5] yanı sıra *Sideritis* türleri üzerinde bazı morfolojik, anatomik ve palinolojik çalışmalar yapılmıştır [6-8]. *Sideritis* türlerinin uçucu yağları üzerinde yapılan çalışmalar Türkiye’de yetişen çoğu türler üzerinde tamamlanmasına [9] rağmen uçucu olmayan bileşenlerin aydınlatılması için yapılan çalışmalar azdır [10-12]. Bu yüzden uçucu olmayan sekonder türler diterpenler, flavonoidler ve diğer fenolik bileşiklerindeki araştırmalar son yıllarda artış göstermektedir. [13]. Bu türler birçok bioaktif bileşen içermektedir. Bunlardan biri de linearoldür. Linearol şimdiye kadar birçok *Sideritis* türünden izole edilmiş olan önemli bir bileşiktir. Elde edildiği bitkilere örnek olarak, *S. athoa* Papanikolau & Kokkini [14], *S. spylea* Boiss [15], *S. argyrea*, P.H. Davis [16–18], *S. lycia* Boiss. & Heldr. [3], *S. leptoclada* O. Schwarz & P.H. Davis [3–19], *S. akmanii* Z. Aytac, M.Ekici & A.Donmez [16], *S. niveotomentosa* Huber-Morath [10-11], *S. brevidence* P.H. Davis [16], *S. rubiflora* Huber-Morath [10-11], *S. Gülendamiaie* H.Duman & F.A.Karavelioğulları [20], *S. hubermorati* Greuter et Burdet [10], *S. congesta* P.H. Davis and Huber-Morath.[21–22], *S. öztürkii* Aytac

and Aksoy [23], *S. Condensata* P.H. Davis [24–26], *S. stricta* Boiss. & Heldr. [27-28] verilebilir.

Tablo 1.1: Türkiye’de Yetişen Bazı *Sideritis* Türlerinden İzole Edilen Bazı Diterpenler [29]

<i>Sideritis</i> Türlerinden Elde Edilen Diterpenler	<i>S. athoa</i>	<i>S. arguta</i>	<i>S. tirojana</i>	<i>S. dichomata</i>	<i>S. spylea</i>	<i>S. argyrea</i>	<i>S. lycia</i>	<i>S. leptoclada</i>	<i>S. akmanii</i>	<i>S. niveotomentosa</i>	<i>S. brevidens</i>	<i>S. rubiflora</i>	<i>S. gülendami</i>	<i>S. huber morathi</i>	<i>S. caesarea</i>	<i>S. perfoliata</i>	<i>S. galatica</i>	<i>S. congesta</i>	<i>S. öztürki</i>	<i>S. condensata</i>	<i>S. stricta</i>	<i>S. imolea</i>	Toplam
Linearol (<i>Ent-3β,7α</i> -dihidroxy-18-acetoxykaur-16-ene)	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	-	15
Isolinearol (<i>Ent-3β,7α</i> -dihidroxy-18-acetoxykaur-15-ene)	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	5
Epoxy-isolinearol	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	2
Foliol (<i>Ent-3β,7α,18</i> -trihidroxykaur-16-ene)	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	6
Isofoliol	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
3,7,18-triacetyl-foliol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Sidol (<i>Ent-3β</i> -acetoxy-7α,18-dihidroxykaur-16-ene)	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	8
Isosidol (<i>Ent-3β</i> -acetoxy-7α,18-dihidroxykaur-15-ene)	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	3
<i>Ent-3β,7α</i> -dihidroxykaur-16-ene	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
<i>Ent-1α,18</i> -dihidroxykaur-16-ene (Canadiol)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Candiciandiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	1

Sideritis türlerinde bulunan linearol, foliol, epicandiciandiol ve siderol bileşikleri üzerine bazı biyolojik aktivite çalışmaları yapılmış ve linearol’ ün *Ps. Aeruginosa*, *P.mirabilis*, *E.coli* ve *E.faecalis* bakterilerine karşı az da olsa aktivite gösterdiği tespit edildi [6–7,30].

Tablo 1.2: *Sideritis* Türlerinde Bulunan Bazı Bileşiklerin Antibakteriyel Aktivite Testi Sonuçları

	Linearol	Siderol	7-epicandicandiol	Foliol
B.subtilis ATCC 6633				>625
S.aureus ATCC 6538			>300	>625
Ps. Aeruginosa ATCC9027	>625		>300	
P.mirabilis ATCC 14153	>625			
E.coli ATCC 8739	>625		>300	
K.pneumonia ATCC 4352		>600	>300	
E.faecalis AATCC 29212	>625		>300	
C.albicans	>625		>300	>300

(Bileşiklerin minimum inhibitör konsantrasyonları µg/mL'dir).

Tablo 1.3: *Sideritis* türlerinden elde edilen bazı diterpenlerin Insecticidal Aktivite testi sonuçları

Test Edilen Materyal	<i>B.tabaci</i>	<i>L. serricornne</i>	<i>T.urticia</i>	<i>S. granarius</i>	<i>A.obtectus</i>	<i>E.kuehniella</i>
Linearol	++++	++++	+++	++	++	++
7-epicandicandiol	NT	NT	NT	+++++	+++++	NA
7-epicandicandiol diasetat	NT	NT	NT	+	+	+++
18-acetil sideroxol	NT	NT	NT	+++++	++++	NA

Percentages of mortalities were determined 750 µL solutions of tested materials after 120 h. +: 10-20 % mortality; ++: 20-40 % mortality; +++: 40-60 % mortality; ++++: 60-80 % mortality; +++++: 80-100 % mortality; NT: Not tested; NA: Non Active

Linearol bileşiğinin ise *B. tabaci* ve *L. Serricornne* türüne karşı iyi derecede aktif olduğu, diğer türlere (*T. Urticia*, *S. granarius*, *A.obtectus* ve *E.kuehniella*) karşı ise zayıf derecede aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [30].

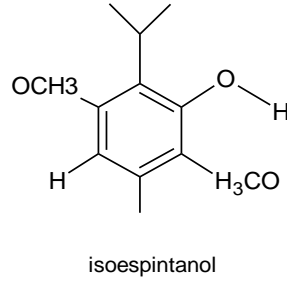
Ayrıca linearolün ve bazı türevlerinin AIDS hastalığına yol açan virüs olan HIV(*Human Immunodeficiency Virus* / İnsan Bağışıklık Yetmezlik Virüsü) ne karşı aktivite gösterdiği bulundu [31].

Bu çalışmada, *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr. bitkisinden linearol bileşimini izole etmek, sonra izole edilen bu bileşiğin öncelikle deneysel olarak X- Ray spektroskopisiyle belirlenen bağ açıları ve bağ uzunluklarını hesapsal veriler (geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları)) ile karşılaştırmak, daha sonra 6-31G ve 6-31G(d) temel setlerinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ve Hartree-Fock (HF) metodları kullanılarak, geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral bağ açıları, yükleri), titreşim frekansları ve NMR kimyasal kayma değerlerini hesaplamak ve elde edilen hesapsal değerler ve deneysel değerlerin karşılaştırılıp, en iyi yöntemin bulunması amaçlandı.

Hesapsal kimya, bilgisayar kullanılarak kimyasal problemleri çözmeye katkıda bulunan kimyanın bir dalıdır. Teorik kimya sonuçları yapılar, moleküller ve katı özelliklerini hesaplamak için, etkili bilgisayar programları kullanır. Bu sonuçlar genellikle kimya deneyleri ile elde edilen bilgileri tamamlar. Bazı durumlarda şimdiye kadar gözden kaçmış kimyasal olayları tahmin edebilirsiniz. Bu genellikle yeni ilaç ve malzemelerin tasarımında kullanılır [32]. Hesapsal kimyanın kullanışlı bir özelliği de deneysel olarak tanımlanması mümkün olmayan molekül yapılarının hesaplamasını yapabilmesidir. Bu yol ile kimyasal sistemlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenebilmektedir. Bu metodun kullanımı, statik ve dinamik durumların ikisini de kapsar [33].

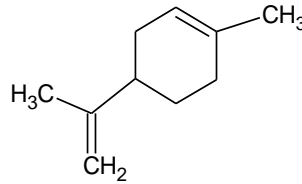
Kimyasal ve biyolojik sistemlerdeki önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerin tahmin edilebilmesindeki ilk kural çeşitli hesapsal tekniklerin kullanılmasıdır [34]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), ab initio ve Hartree-Fock methodları kimyasal yapıları belirlemek için kullanılan hesapsal yöntemlerdir. Bu çalışmalar bize yapısal özellikler, fonksiyonel gruplar, orbital etkileşimleri ve titreşim frekansları hakkında bilgi verir [35].

Terpenlerin yapılarının aydınlatılmasıyla ilgili çalışmalar, son yıllarda artış göstermiştir. Çünkü terpenler doğal olarak meydana gelmiş maddelerin önemli bir grubunu temsil ederler. Bu konu ile ilgili çalışmalardan birisi *Oxandra cf. xylopiodien*'den elde edilen isoespintanol'ün (2-isopropil-5-metilfenol) ve biosentetik benzeri timol'ün (2-isopropil-5 -metilfenol) antioksidant gücünün deneysel ve teorik karşılaştırmasıdır. B3LYP/6-31G(d,p) derecesinde, yoğunluk fonksiyonel teorisi temel alınarak hesaplamalar yapılmıştır ve buda O-H bağının bölünme entalpisinin (BDE) ve gaz fazındaki, çözücüdeki, sudaki ve metanoldeki timol ve isoespintanol'ün (Şekil 1.1) iyonlaşma potansiyelinin (IP) belirlenmesini sağlandı. [36].



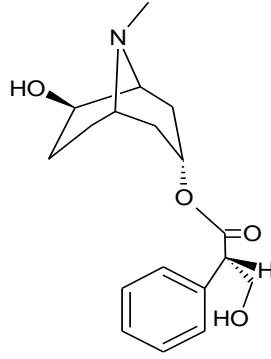
Şekil 1.1: isoespintanol

Başka bir çalışma da bir monoterpen olan (R)-(+)-limonenin(Şekil 1.2) sıvı fazdaki yapısal çalışmasıdır. Bu çalışmada mevcut üç yapıyı göz önüne sermek için IR, Raman ve VCD spektroskopileri birlikte kullanıldı [37].

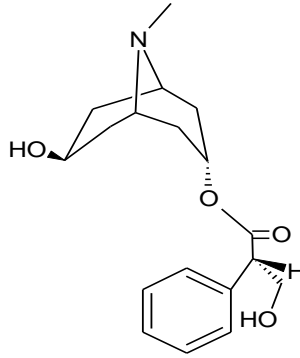


Şekil 1.2: (R)-(+)-limonene

Jungianol ve mutisianthol gibi doğal ürünlerin doğru yapılarını tayin etmede de teorik metotlar kullanılmıştır. Bu üç aşamalı olarak yapılmıştır: moleküler mekanizma konformasyon araştırması (MM3), YFT (B3LYP) yapı optimizasyonu ve ab-initio (HF / GIAO) veya YFT (B3LYP / GIAO) manyetik özelliklerin hesaplanması [38].



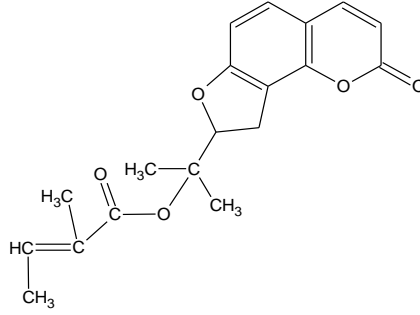
Şekil 1.3:(3R,6R,2'S)- 6β-hydroxyhyoscyamine



Şekil 1.4: (3R,6R,2'S)- 6β –hydroxyhyoscyamine

B3LYP/G311G ++ (d,p) derecesinde DFT-GIAO yaklaşımı kullanılarak ^1H ve ^{13}C - NMR kimyasal kaymanın hesaplanması 6β-hydroxyhyoscyamine'nin 2 doğal disterioizomerini tayin etmede kullanılmıştır. Her iki disterioizomerinde ^{13}C ve ^1H -NMR' in teorik kimyasal kayma değerleri özel konformasyon dağılımı kullanılarak hesaplanmış ve root mean square (rms) hataları gösteriyorki; sağa çeviren ve sola çeviren 6β-hydroxyhyoscyamine'nin (Şekil1.3 ve 1.4) deneysel kimyasal kaymaları, (3R, 6R, 2'S) ve (3S, 6S, 2'S) yapılarının hesaplanan teorik değerleri ile ilişkilidir [39].

Başka bir çalışmada ise *Heracleum candolleaum* bitkisinin tohum ve köklerinden izole edilen columbianadin bileşiğinin (Şekil 1.5) FT-IR ve FT-Raman spektroskopileri analiz edildi. Bu bileşiğin titreşim frekansları yarı deneysel AM1 metodu ile hesaplandı ve deneysel değerler ile karşılaştırıldı. [40].



Şekil 1.5: columbianadin

2. BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Labiatae (Lamiaceae) Familyası

Labiatae (=Lamiaceae) familyası, özellikle Akdeniz ülkelerinde doğal olarak yetişen ve ılıman iklim kuşağında yer alan birçok ülkede de kültürü yapılan bitkilerin oluşturduğu, 200 kadar cins ve 3000'in üzerinde türü içeren zengin bir familyadır. *Labiatae* familyasına ait bitkilerin çoğu antik çağlardan bu yana halk ilacı olarak çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmalarının yanı sıra, tıpta, gıda endüstrisinde, parfümeri ve kozmetikte yer alan bitkilerdir. Ayrıca günümüzde rasyonel Fitoterapi'de kullanılan pek çok preperatta da bu familya bitkilerinin yer aldığı görülmektedir [41].

Labiatae familyası dünyanın birkaç bölgesinin dışında tüm habitat ve yüksekliklerde yetişmekte olup, Kuzey Kutbu'nda Himalayalar'a kadar, Güneydoğu Asya'dan Hawaii'ye kadar, ayrıca Avusturalya'da, tüm Afrika'da ve Amerika'nın kuzeyi ve güneyi boyunca yayılış göstermektedir [8].

Güneybatı Asya'da, Yunanistan dışında *Labiatae* (Lamiaceae) familyasının yaklaşık 66 cins ve 1100 türü bulunmaktadır. Bu rakam dünya toplamının 1/3'üne karşılık gelir. Familyanın bölgedeki endemizm oranı %70 in üzerindedir. Güneybatı Asya'da yetişen 66 cinsin 9'u Yeni Dünya'da (Amerika ve Avusturalya kıtaları) bulunmaktadır. Bunlardan *Scutellaria* L. ve *Teucrium* L. en yaygın örnekleri oluşturmaktadır [8].

Tıbbi aromatik bitkiler bakımından Akdeniz ve Ege bölgeleri çok zengindir. Özellikle *Micromeria* Benth, *Origanum* L., *Salvia* L., *Sideritis* L., *Thymus* L. ve *Thymbra* L. de bölgede yetişen aromatik *Labiatae* üyeleri deniz seviyesinden 4400 m'ye kadar çeşitli yüksekliklerde tespit edilmiştir [42].

2.2 *Sideritis* Cinsi

Sideritis L. cinsinin 54 taksonununun 41'i endemiktir. *Sideritis* cinsinin sahip olduğu bu yüksek endemizm oranı nedeniyle ülkemiz bu cinsin iki esas gen merkezinden biridir. *Sideritis* cinsinin diğer gen merkezi *Sideritis* seksiyonuna ait yaklaşık 50 türün bulunduğu Güneybatı Avrupa'daki Iberian Peninsula bölgesidir. *Sideritis* cinsinin ismi Yunanca kökenli bir kelime olan ve demir anlamına gelen 'sideros'dan gelmektedir. Bu isim bu cinse ait bitkilerin yaraları iyileştirme özelliğinden dolayı verilmiştir. Bu cinse ait türler ülkemizde en çok dağ çayı ve yayla çayı adıyla bilinmektedir. Ancak bunlardan farklı olarak sarıkız çayı, kuyruk çayı, adaçayı gibi değişik yöresel isimlere de sahiptir. Bu türler Akdeniz ülkelerinde ve ülkemizde halk ilacı ve bitkisel çay olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Bu bitkilerden sağlanan çaylar soğuk algınlığına karşı, gastrointestinal rahatsızlıkları giderici ve diüretik olarak oldukça önem taşımaktadır [42].

Sideritis cinsi dünyada başlıca Akdeniz Bölgesi olmak üzere Kanarya Adalar'ından Kafkas'lara kadar uzanan geniş bir yelpazede 150'yi aşkın türle temsil edilmektedir [42].

Sideritis türü antimikrobial ve flavonidler gibi antioksidant polifenollerden oluşur (özellikle flavones ve flavonol glikozitleri) [43].

Dağ çayları, güzel kokulu yağlar ve yaygın olarak kullanılan aromatik maddeler içerirler ve soğuk algınlığı tedavisinde kullanılırlar. Dağ çaylarının bileşeni olan temel yağlar üzerine birkaç çalışma yapılmıştır ve sonuçlar kaynaklarda verilmiştir. Buna ek olarak, bu bitkilerin hoş kokuları ve temel yağları ve aromatik bitkilerin ekstreleri lipid alt tabakada güçlü antioksidan aktivitesine sahiptirler. *Sideritis*lerin içerdiği birçok aktivite antimikrobiyal özelliklerinden sentezlenir. Temel yağların canlı dışındaki antimikrobiyel aktivitesinin 6 bakteri ve 3 mantara karşı olduğu bildirilmiştir. *Sideritis*lerin kaynatılması ile yapılan ilaçlar, iltihaplanma karşıtı iki mekanizmaya uygulanır. *Sideritis*ler özellikle andalusol olarak tanımlanan diterpenoidlerden oluşurlar [43].

2.2.1 *Sideritis stricta* Boiss.& Heldr.

Çok yıllık, gövde 55-65 cm boyunda, basit dallanmış, sarımsı veya sarımsı yeşil gövdenin tüyleri basık, gövdenin üst kısmında ise dağınık örtü tüyleri var. Gövdenin alt kısmında bulunan yapraklar beyaz-ipeksi basık tüylü, ortadaki yapraklar yeşil, pilos tüylü, yoğun bir şekilde retikulat damarlı, yaprak şekli linear-lanseolattan, lamseolata kadar, yaprak ucu akut (sivri) veya muronat(tepesivri), kenarlar küçük dişli sapsız, 3-5 X 0.5-1 cm boyutlarında. Vertisillatlar 10-18 tane, en altta bulunanlar diğerlerinden 1-3 cm uzaklıkta, orta ve üsttekileri sık ve yoğun dizilmiş, Ortadaki brakteler orbikulattan-kordata kadar değişen şekillerde bazen reniform(böbreksi), 1-1.5 X 1-2 cm, uçları sarı akumen(iğnemesi) üzeri pilosdan tüysüze kadar değişik tüylenme tipinde, kenarları siliat tüylü 2-3 mm, kaliks 10-11 mm boyunda, diş linear-lanseolate 3-4.5 mm, orta tüylü, korolla sarı 12-15 mm boyutlarında, tüylü ve korolla boğazından kahverengi çizgili. Çiçeklenme zamanı 5-8 aylar, Meşe makilelerinde deniz kenarlarındaki kayalıklarda 915 m yükseklikte yetişir [44].



Şekil 2.1: *Sideritis stricta* Boiss.& Heldr.

2.3 *Sideritis* Türlerinin Halk Arasında Kullanılışı

Tıbbi bitkiler, eski dönemlerden beri, bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Mezopotamya uygarlığı döneminde kullanılan bitkisel ilaçların miktarı 250 civarında olup, eski yunanlılar döneminde 600 kadar tıbbi bitki tanınıyordu. Arap-Fars uygarlığı döneminde bu miktar 4000 civarına kadar yükselmiştir. 19. asrın başlarında ise bilinen tıbbi bitki miktarı 13000 sayısına ulaşmıştır [43].

Sideritis türleri hoş kokularından dolayı Türkiye’de yaygın bir şekilde halk arasında bitki çayı olarak kullanılmaktadır [45]. Halk tıbbında *Sideritis* türlerinin sinir sistemi uyarıcısı, yatıştırıcı, antitusif, antibakteryel, sindirim sistemi düzenleyici ve antiinflamatuvar etkileri olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte makrofajlarda NOS–2 ifadesini inhibe ettiğini gösteren çalışmalar da vardır. Kimyasal ve farmakolojik çalışmaların yanında *Sideritis* türleri ile ilgili gerek ülkemizde gerekse dünyada morfolojik ve anatomik, floristik, palinolojik, karyolojik, revizyon kültür çalışmaları gibi çok sayıda çalışma yapılmıştır [4].

Tablo 2.1: *Sideritis* Türlerinin Halk Arasında Kullanılan Yöresel Adları

TÜRLER	YEREL ADI	KULLANILDIĞI BÖLGE
<i>S. albiflora</i>	Dağ çayı	Muğla
<i>S. amasiaca</i>	Tosbağa otu, dağ çayı	Çorum
<i>S. arguta</i>	Yayla çayı, dağ çayı	Antalya, Gündoğmuş
<i>S. argyrea</i>	Eşek çayı	Antalya, Gündoğmuş
<i>S. athoa</i>	Kedi kuyruğu çayı	Balıkesir, Kazdağı
<i>S. caeseria</i>	Dağ çayı	Sivas
<i>S. condensata</i>	Kozalı kekik, kozalı çay, eşek çayı	Antalya, Isparta
<i>S. congesta</i>	Anamur adaçayı, yayla çayı, dağ çayı	Antalya, Alanya
<i>S. dichotoma</i>	Sarıköz çayı	Balıkesir, Kazdağı
<i>S. germanicopolitana</i>	Tosbağa çayı	Amasya
<i>S. gülendami</i>	Dağ çayı	Eskişehir, Afyon
<i>S. hispida</i>	Dağ çayı	Kayseri
<i>S. huber-morathii</i>	Dağ çayı	Hatay, Yayladağ
<i>S. leptoclada</i>	Kızlan çayı, Dağ çayı	Muğla, Karadağ
<i>S. libanotica ssp. curdica</i>	Dağ çayı	Maraş
<i>S. libanotica ssp. Libanotica</i>	Altınbaş, adaçayı, dağ çayı	Hatay, İskenderun
<i>S. libanotica ssp. linearis</i>	Kardelen çayı, bozlan çayı	Muğla
<i>S. libanotica ssp. linearis</i>	Acem arpası, Altınbaş	Konya
<i>S. libanotica ssp. linearis</i>	Düğümlü çay	Afyon
<i>S. Lycia</i>	Dağ çayı	Antalya, Burdur
<i>S. montana ssp. montana</i>	Ballı ot, Dağ çayı	Kırklareli
<i>S. perfoliata</i>	Dağ çayı	Antalya, Alanya
<i>S. perfoliata</i>	Elduran otu, kandil çayı	Balıkesir, Bergama
<i>S. pisidica</i>	Eldiven çayı, çay çalbası, havaotu, dallı adaçayı	Antalya
<i>S. scardica ssp. scardica</i>	Dağ çayı	Kırklareli
<i>S. sipylea</i>	Adaçayı, Sivri çay	İzmir, Ödemiş
<i>S. syriaca ssp. Nusariensis</i>	Boz kekik	Mersin, Anamur
<i>S. syriaca ssp. violascens</i>	Topuklu çay	Antalya, Alanya
<i>S. tmolea</i>	Balbaşı, Sivri çayı	İzmir, Ödemiş
<i>S. trojana</i>	Kazdağı çayı	Çanakkale, Bayramiç

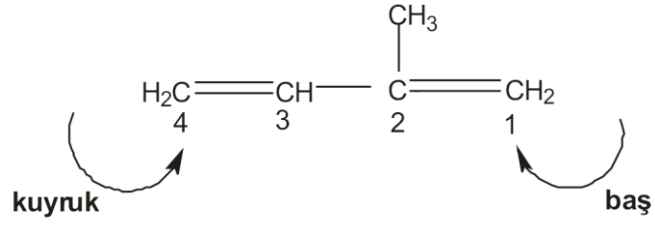
2.4 Terpenler

Bitkilerin güzel kokusu uçucu yağ fraksiyonlarından ileri gelmektedir. Sekonder metabolit olan bu yağlar terpenler olarak adlandırılırlar [42]. Uçucu yağlar genellikle yiyeceklere tat vermek için, parfümeride hoş koku elde etmek için, aroma terapide, geleneksel ve alternatif ilaçlarda kullanılırlar. Genel kimyasal yapıları $C_{10}H_{16}$ şeklindedir. İsimleri karbon sayılarına göre değişir; C_{20} diterpen, C_{30} triterpen, C_{40} tetraterpen, C_5 hemiterpen, C_{15} sesquiterpen gibi. Terpenoidler ise genel olarak oksijen gibi ilave elementler içeren bileşiklerdir. Çeşitli terpen ve terpenoidlerin güçlü antimikrobiyal etkiye sahip oldukları bilinmektedir [42].

Terpenler bitki dokularında genellikle serbest olarak, bazıları glikozitleri ya da organik asit esterleri halinde, bazen de proteinlerle birleşmiş olarak bulunurlar. 10 ya da 15 karbonlu terpenler bitkilerden su buharı distilasyonu ile, daha fazla karbonlu olanlar ekstraksiyon yöntemleri ile ayrılırlar [46].

Terpenler çeşitli bitkilerden özellikle kozalaklı çam ağacından elde edildikleri gibi bazı böceklerin osmeterium' larından terpen salgılamaları ile de elde edilebilirler. Bunlar reçinenin ana bileşenleridir ve gerçekte 'terpen' ismi reçineden elde edilen bir bileşik olan 'turpentin' isminden türemiştir. Terpenler karbon iskeletinin oksidasyonu veya düzenlenmesi gibi kimyasal yollarla elde edildiği zaman, alkol, keton, aldehit veya asit grubu taşıyan terpenler oluşur. Oksijen ihtiva eden bu terpen bileşikleri **terpenoidler** olarak adlandırılırlar. Bitki terpenoidleri aromatik özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir. Geleneksel ilaç tedavilerinde rol oynarlar. Bugün gerek açık zincirli gerekse halkalı yapıda olan çeşitli fonksiyonel gruplara sahip 20.000 den fazla terpen yapısı bilinmektedir [17,47].

Terpen şekil 2.2 de gösterildiği gibi iki izopren (2-metil-1,3-bütadien) molekülünün baş – kuyruk kondenzasyonu sonucu meydana gelmiştir [17].



Şekil 2.2: izopren (2-metil-1, 3-bütadien)

Bu kurala göre izopren ünitelerindeki 1 nolu karbon (dallanmış taraftaki) baş olarak adlandırılırken, 4 nolu karbon (dallanmanın olmadığı taraftaki) kuyruk olarak adlandırılır [17].

2.4.1 Terpenlerin Sınıflandırılması

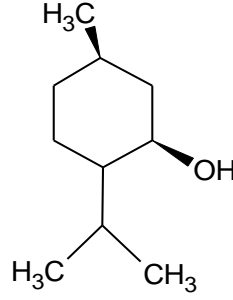
Terpenlerin temel molekül formülü $(C_5H_8)_n$ formülünün katlarıdır, burada n bağlanmış izopren ünitelerinin sayısını gösterir. İzopren ünitelerinin bağlanması sonucu terpenler, izopren ünitesinin büyüklüğüne göre sınıflandırılırlar [48].

Tablo 2.2: Terpenlerin Sınıflandırılması

İzopren ünitesinin sayısı	Sınıfı	Karbon Sayısı
1	Hemiterpenler	5
2	Monoterpenler	10
3	Seskiterpener	15
4	Diterpenler	20
5	Sesterpenler	25
6	Triterpenler	30
8	Tetraterpenler (karotenoidler)	40
N	Politerpenler	$(5)_n$

Terpenler fiziksel özelliklerine göre iki grupta incelenir.

Uçucu Terpenler: Su buharı destilasyonu ile sürüklenabilen küçük molekülü monoterpenler ve bazı seskiterpenlerdir. Şekil 2.3'de gösterilen mentol, uçucu terpenlerin en bilinenidir.



Şekil 2.3: Mentol

Uçucu Olmayan Terpenler:

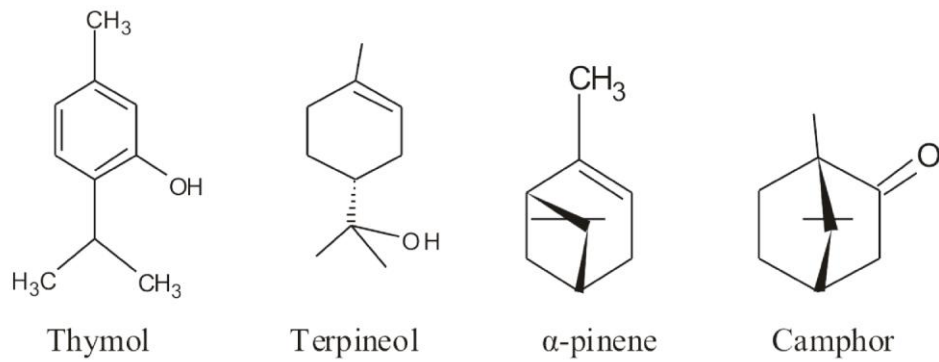
Büyük molekülü seskiterpenler, diterpenler, sesterpenler, triterpenler ve politerpenlerdir [46].

Uçucu yağlarda monoterpen yapısında olan maddelerle, bazı seskiterpenik maddelere rastlanmaktadır. Bunlar uçucu yağların öz suyunda ve bazı bitkilerin dokularında bulunmaktadır. Seskiterpenlerin bir kısmı ile diterpen, triterpen ve politerpenler ise uçucu olmayan bileşiklerdir. Bu yüzden uçucu yağların içinde erimiş olarak bulunurlar, ancak su buharı ile sürüklenemediklerinden, elde etme sırasında uçucu yağa geçemezler. Di ve triterpenler bitki ve ağaç sakız ve reçinelerinden elde edilir. Tetraterpenler -karotenler- düzenlenmiş bir gruptur ve bu grup bir ayırıcı grup olarak davranabilir. Kauçuk en çok bilinen politerpendir [49].

Mono ve seskiterpenler bitkilerde bulunurken, daha yüksek karbonlu terpenler hem bitkilerde hem de hayvanlarda bulunurlar ve her iki canlı türlerinde de çok büyük biyolojik öneme sahiptirler [47].

2.4.1.1 Monoterpenler

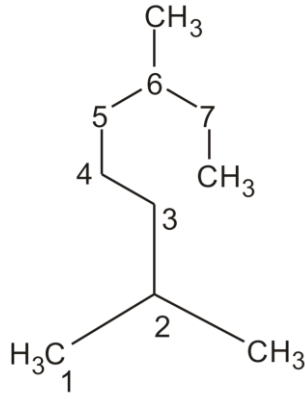
Monoterpenler iki izopren ünitesinden oluşurlar ve $C_{10}H_{16}$ molekül formülüne sahiptirler. Birçoğu yüksek bitkilerden izole edilen, 100'den fazla bilinen monoterpen vardır. Ayrıca, deniz organizmalarından izole edilmiş halojenli monoterpenler vardır ve monoterpenler bazı böceklerin koruma ve feromonal salgılarında da bulunmuştur. Monoterpenlerin öne çıkan karakteristiği uçuculuğu ve keskin kokularıdır ve bitkilerde bulunan tat ve kokudan sorumlu olan yaygın bileşendir [50]. Şekil 2.4'te bazı monoterpen molekülleri görülmektedir.



Şekil 2.4: Bazı Monoterpenler

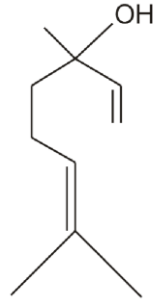
2.4.1.1.1 Asiklik Monoterpenler

Asiklik monoterpenler, şekil 2.5'de gösterilen 2,6-dimetiloktan iskeletini taşır ve üç çifte bağı vardır. Oksijenli türevleri farmakognozi yönünden daha önemlidir. Bu türevler primer alkol, tersiyer alkol, ester ve aldehit grupları taşıyabilir, monoetilenik ya da dietilenik olabilir [51].



Şekil 2.5: 2,6-dimetiloktan

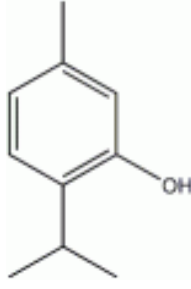
Lavandula officinalis 'in (*Labiatae*) taze çiçekli dal uçlarından su buharı distilasyonu ile elde edilen lavanta esansında(oleum lavanduale) %30-40 oranındaşekil 2.6'da gösterilen asiklik bir monoterpen olan linaloolbulunur. Ayrıca bu bileşik birçok çiçek ve baharatta bulunur.Sabun, deterjan, şampuan ve losyon gibi ürünlere hoş koku vermek amacıyla parfümeri ve kozmetikte kullanılır [47].



Şekil 2.6: linalool

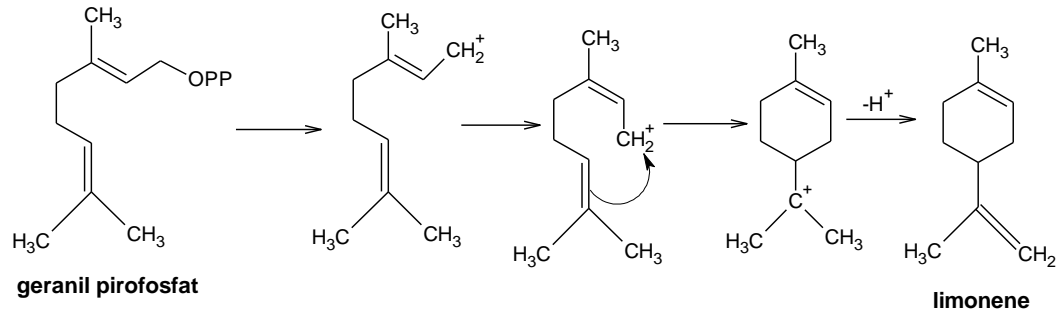
2.4.1.1.2 Monosiklik Monoterpenler

Altı halkalı bir üye içerir ve bu hususta Ingold (1921) bir gem-dialkil grubunun sikloheksan halkasının kararsız kılmasına yol açtığına işaret etmiştir. Bu nedenle açık zinciri bir sikloheksanhalkası olarak kapamak “ gem-dialkil kuralı” nın kullanımını birkaç olası yapıyla sınırlar. Örneğin mentol, timol (Şekil 2.7), karvakrol ve limonene önemli monosiklik monoterpenlerdir [48].



Şekil 2.7: Timol

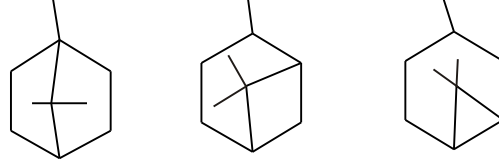
Başka bir örnek de geranil pirofosfatın limonene yapısına cyclization reaksiyonudur. Limonene, monosiklik monoterpen sınıfına ait bir hidrokarbondur. Renksiz, oda sıcaklığında sıvı olan ve çok keskin portakal kokusuna sahip bir bileşiktir. İsmi limondan alır ve diğer narenciye meyvelere kokusunu veren bileşiktir. Endüstriyel olarak; gıdalara limon ve portakal tadı vermede, temizlik ürünlerinde özellikle el temizliğinde yine limon ve portakal kokusu vermede ve kozmetikte kullanılır [47]. Şekil 2.8’de limonene oluşumu verilmiştir.



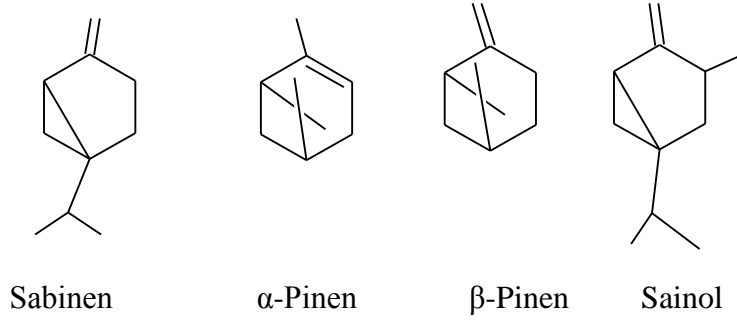
Şekil 2.8: Limonene Oluşumu

2.4.1.1.3 Bisiklik Monoterpenler

Bisiklik monoterpenler bir altılı halka ve bir üçlü, dördü veya beşli halka içerir. Ayrıca siklopropan ve siklobütan halkasının doğada oluşumunu yeterli derecede kararlı kılmak için bir gem-dimetil grubuyla başlaması gerekmektedir. On karbonlu açık zinciri kapamak üç olası bisiklik yapısı vardır (Şekil 2.9). Bunlara örnek olarak şekil 2.10 da ki; sabinen, α -pinen, β -pinen ve sainol bileşikleri verilebilir [48].



Şekil 2.9: Üç Olası Bisiklik Yapısı

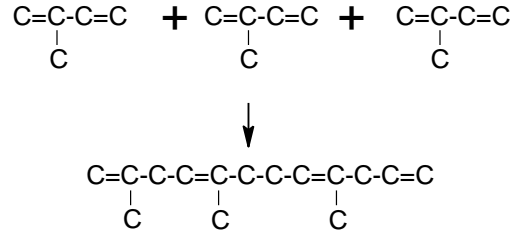


Şekil 2.10: Bisiklik Yapılarına Örnekler

2.4.1.2 Seskiterpenler

Seskiterpenler doğada geniş bir dağılıma sahiptir ve terpenlerin en geniş sınıfıdır. Doğadan izole edilen seskiterpenlerin içinde β-cadinen (ardıç katranından) ve β-caryophyllene (karanfil yağından) bulunur. Seskiterpen laktanları diğer seskiterpenlerden bir α-metilen γ-lacton sisteminin varlığı ile farklılık gösterir. Birçoğu epoksitlerde olduğu gibi α- β-doymamış karbonil grubu içerir [48].

Seskiterpenler yapıda bulunan halka numarasına göre dörde ayrılır. Eğer izopren kuralını kullanıyorsak, izopren üniteleri birbirine (baştan kuyruğa) bağlandığında bir asiklik seskiterpen hidrokarbon formu oluşur, Sonuncu dört tane çift bağ içerecektir(Şekil 2.11). Her izopren ünitesi iki çift bağ içerir, fakat bir tanesi her parça bağlandığında kaybolur [48].

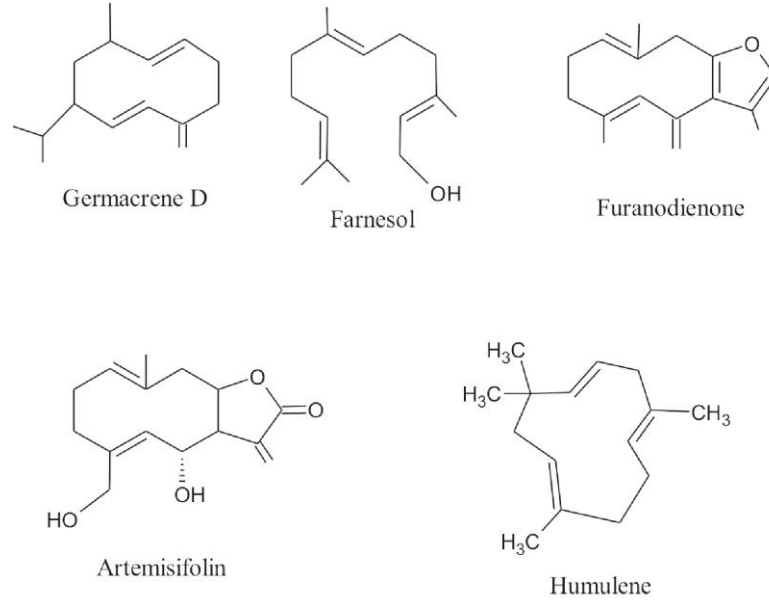


Şekil 2.11: Seski Terpen Oluşumu

Bu açık zincirli bileşik bir monosiklik yapıya dönüştüğünde, diğer çift bağ kullanılır ve bu yüzden monosiklik seskiterpen hidrokarbonları üç çift bağ içerir. Basit bir kuralla, bir bisiklik yapı iki çift bağ içermektedir, trisiklik ise bir çift bağ içerecektir. Böylelikle seskiterpen iskeletinin yapısı molekülde bulunan çift bağın sayısı ile da karakterize edilebilir. Seskiterpen hidrokarbon yapısı çeşitli tipte yapıların moleküler refraksiyonlarının hesaplanmasında ayırt edilebilir ve bu değerlerin kullanımı yeni seskiterpenlerin yapısını açıklamaya yardımcı olabilir.

Tablo 2.3: Seskiterpenlerin Sınıflandırılması

<u>Seskiterpen sınıfı</u>	<u>Çift Bağ Sayısı</u>	<u>Moleküler Refraksiyon</u>
Asiklik	4	69,5
Monosiklik	3	67,8
Bisiklik	2	66,1
Trisiklik	1	64



Şekil 2.12: Bazı Seskiterpen Yapıları

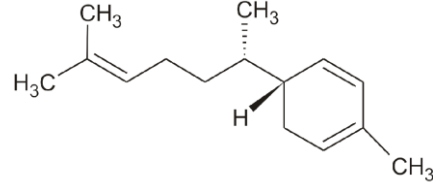
2.4.1.2.1 Asiklik Seskiterpenler

Şekil 2.12’de gösterilen moleküllerden biri olan Farnesol asiklik seskiterpenlerin önemli organik bileşiklerinden birisidir. Renksizdir, suda çözünmez fakat yağlarla karışabilir. Ambrette tohumlarının yağında bulunur. Leylak kokusundadır. Ayrıca kına çiçeği, misk, gül, zambak, sıklamen, portakal çiçeği gibi esansiyel yağlarda da bulunur. Kozmetik ve parfümeride hoş koku vermek amacıyla kullanılır. Farnesol aynı zamanda bazı böceklerde hormon görevi de görür ve kurtçuk şeklinden güve şekline dönüşümü başlatır [47,52].

2.4.1.2.2 Monosiklik Seskiterpenler

Dört farklı tip monosiklik seskiterpen yapısı bilinmektedir: bisabalone, elemene, humulene ve germacrene. Örneğin şekil 2.12’de gösterilen moleküllerden biri olan humulene doğal olarak bulunan bir monosiklik seskiterpendir. Humulene, ismini aldığı *Humulus lupulus* bitkisinin (şerbetçi otu) esansiyel yağında bulunur. Ayrıca *Lindera strychnifolia* bitkisinin esansiyel yağında da bulunur.

Başka bir örnek de *Zingiber officinale* (zencefil) bitkisinin yağının baskın bileşeni olan zingiberene (Şekil 2.13) ilaç endüstrisinde kullanılır. Bitki kökü birçok antioksidan içerir [47].

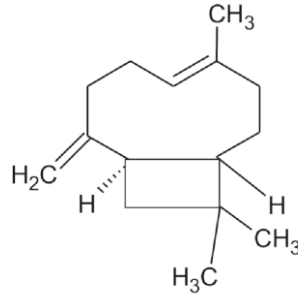


Şekil 2.13: Zingiberene

2.4.1.2.3 Bisiklik Seskiterpenler

Bisiklik seskiterpenler, cadinene, eudesmane ve perhidroazulen grubu olmak üzere üç grupta incelenir [47].

Örneğin doğal bir bisiklik seskiterpen olan caryophyllene (Şekil 2.14) bazı esansiyel yağların bileşenidir, özellikle karanfil yağı, bazı bitkilerin gövde ve saplarında bulunan yağlar ve *Syzygium aromaticum* bitkisinin çiçeğinden elde edilen yağlarda bulunur. Caryophyllene doğada çok nadir bulunur ve dikkate alınması gereken bir siklobütan halkasına sahiptir [47].

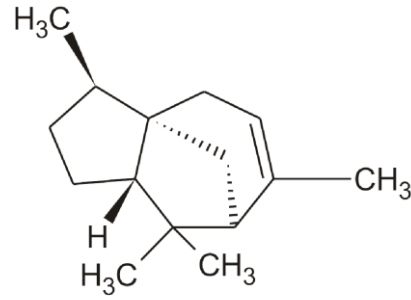


Şekil 2.14 : Caryophyllene

2.4.1.2.4 Trisiklik Seskiterpenler

Cedrene ve Longifolene olmak üzere iki gruptur [53].

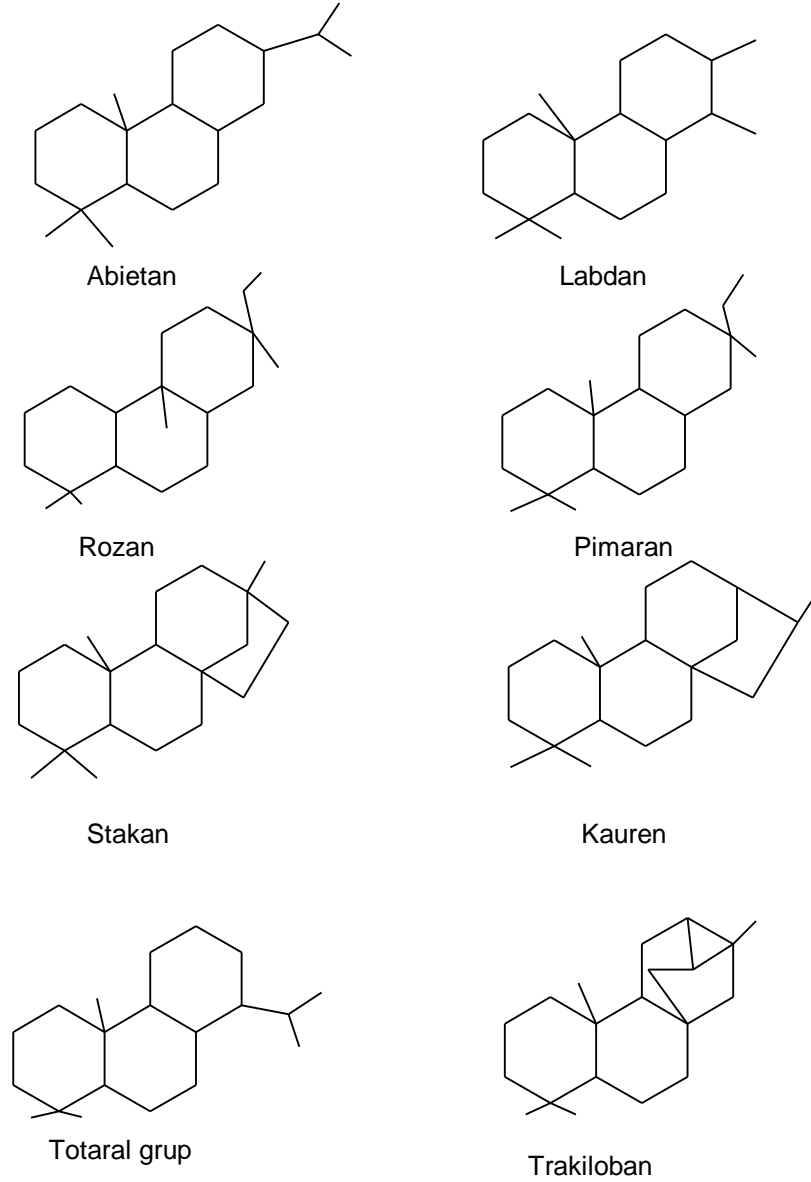
Cedrene,(Şekil 2.15)sedir ağacından (*Cedrus*) elde edilen zengin bir aromatik yağdır. Ayrıca karanfil (*Syzygium aromaticum*), kuyruklu biber (*Piper cubeba*), ardıç (*Juniperus*) ve sandal ağacı (*Santalum*) gibi cedrene bakımından zengin türlerde de bulunur [47].



Şekil 2.15: Cedrene

2.4.1.3 Diterpenler

Dört izopren molekülünden meydana gelen, çeşitli farmakolojik etkilere sahip olan diterpenler 20 C' lu olup bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan bileşiklerdir. Diterpenler taşıdıkları ana iskelete göre sınıflandırılırlar, doğada çok bulunan diterpen iskeletleri şekil 2.16' da gösterildi [46].



Şekil 2.16 : Bazı Diterpen İskeletleri

Doğal ürünler içerisinde, diterpenler, en geniş biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Diterpenler hormonlarını geliştiren bitkilerde bulunmaktadır. Örneğin, Gibralin; bitki büyüme hormonu, Podolacton; bitki büyüme inhibitörü, klerodan; acı madde özelliği, anti-feedantlar böcekleri; anti tümör kanser etkisi ve bazı antibiyotiklere benzer özellikleri, bunun yanı sıra yüksek tansiyonu düşürücü etkisi olduğu gibi sclareol ve türevlerinin parfümeri endüstrisinde kullanıldığı da bilinmektedir. [54].

Diterpenler arasında bulunan yapı çeşitliliği ve farklılığı fitokimyanın gelişmesini de kolaylaştırmaktadır. Kompleks diterpen karışımlarının izole edilmesi değişik ekstraksiyon sistemi ve ayırma yöntemleri gerektirir. Ayrıca biyolojik aktivite siklik diterpenlerde daha fazla gözlenir [20].

Sideritis türlerinde genellikle kauren diterpenler yaygın olarak bulunmaktadır. Fakat kauren diterpenlerin yanında labdan, pimarane ve beyeren diterpenler de nadir de olsa bulunmaktadır. Ülkemizde mevcut olan bir diğer *Labiatae* familyası üyesi *Salvia* türlerinde abietanlar [55], *Teucrium* ve *Inula* türlerinde ise klorean ve neokloreanlar yaygın olarak bulunmaktadır [56].

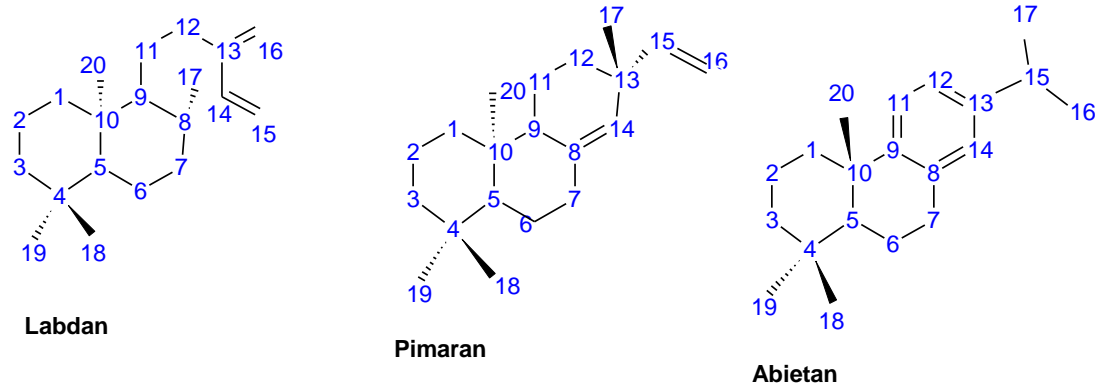
Çeşitli biyolojik aktiviteye sahip diterpenlerin oksijenli türevleri kimyasal yapılarına göre şu şekilde gruplandırılabilir:

- a) Asiklik diterpenler
- b) Monosiklik diterpenler
- c) Bisiklik diterpenler
- d) Trisiklik diterpenler
- e) Tetrasiklik diterpenler
- f) Pentasiklik diterpenler
- g) Lakton ya da furan halkası içeren diterpenler [48].

2.4.1.3.1 Diterpenlerin Adlandırılması

Diterpenlerin numaralandırılması Şekil 2.17'de görüldüğü gibi çeşitli şekillerde olabilir, genellikle numaralandırma A halkasından başlamaktadır. Ayrıca diterpenlerin çoğunluğu ent-stereokimyasına göre adlandırılmaktadır. Buradaki en önemli özellik (yani bileşiğin okunuşunun başına *ent* gelmişse) gerçekte α pozisyonunda olan süstitüent β olarak, β pozisyonunda olan da α olarak okunmaktadır [54].

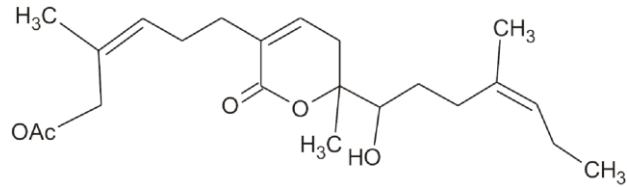
Ayrıca numaralandırma yapılırken 20 no'lu metilin önde ya da arkada olması önemlidir. Eğer 20 no'lu karbon arka pozisyonda ise numaralandırmaya şekillerde görüldüğü gibi A halkasından başlanır [3].



Şekil 2.17 : Bazı Diterpenlerinin Numaralandırılması

2.4.1.3.2 Asiklik Diterpenler

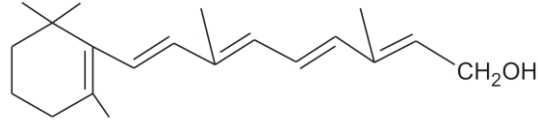
Halkalı olmayan bu diterpen yapıları yirmi karbon ve bağlı süstitüentlere göre yirminin üzerinde karbona sahip olan doymuş ya da doymamış yapılardır [40].Şekil 2.18’de ki 17-acetoxyacanthoustralide örnek olarak verilebilir [48].



Şekil 2.18: 17-acetoxyacanthoustralide

2.4.1.3.3 Monosiklik Diterpenler

En çok bilinen A1 vitaminidir (Retinol). Şekil 2.19’da molekül yapısı verilen Retinol bitkilerde bulunmaz, omurgalı hayvan organizmasında C40-karotenoitlerin ikiye bölünmesi ile oluşan bir bileşiktir [46].



Şekil 2.19: Retinol

2.4.1.3.4 Bisiklik Diterpenler

Bisiklik diterpenler Labdanlar (Labdanes) ve Kloredanlar (Kloredans) olmak üzere iki iskelet yapısında incelenir.

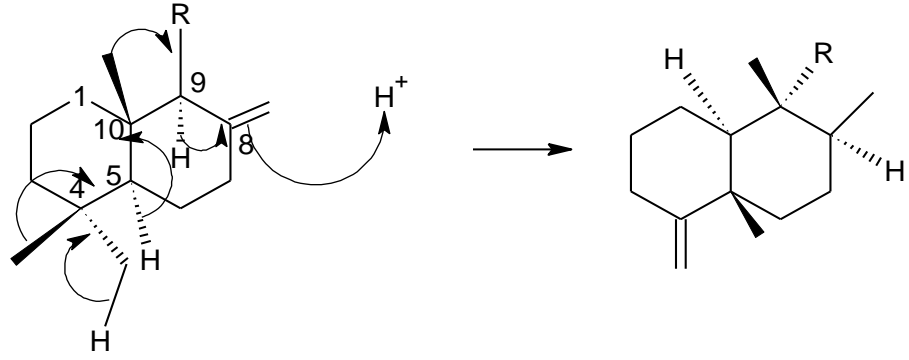
2.4.1.3.4.1 Labdanlar

Triterpenler ve stereoidlerin aksine diterpenlerin karakteristik bir özelliği bu aşamada ortaya çıkar. Bunlar hem normal hem deantipodal A/B halka kaynaşması gösterirler. Bu durum siklaz enzim yüzeyi üzerinde zincir çıkış bileşiğinin farklı sarılma modları üzerinden oluşmaktadır. Her iki serinin örnekleri de oldukça yaygındır [55].

2.4.1.3.4.2 Klerodanlar

Klerodanlar bir seri Backbone veya Friedo düzenlenmeleri sonucunda (Şekil 2.20) elde edilirler. Bu düzenlenmeler C-8 çift bağının protonlanması ve C-9'dan C-8'e hidrür kayması ile başlar, arkasından C-10'dan C-9'a bir metil grubunun kayması olur. C-5'den C-10'a daha ileri bir hidrür kayması ve C-4'den C-5'e bir metil kayması

ile düzenlenme tamamlanır. Bu iskelet tipi içinde birçok stereokimyasal varyasyonlar vardır. Yalnızca her iki enantiomerik seri gerçekleşmekle kalmaz, H-8 ve C-9 süstitüenti arasında hem cis hem de trans ilişkisi bulunduran bileşiklere de rastlanır [54].



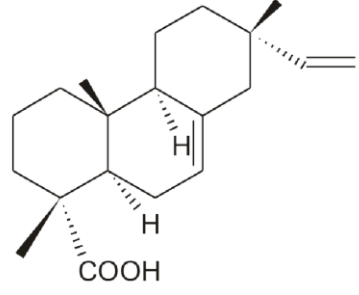
Şekil 2.20: Backbone veya Friedo Düzenlenmesi ile Klerodanların Oluşumu

2.4.1.3.5 Trisiklik Diterpenler

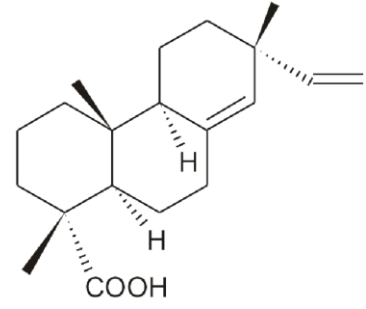
Trisiklik diterpenler Pimaranlar (Pimarenes), Abietanlar (Abietans), Kasanlar (Cassanes), Rosanlar (Rosanes) olmak üzere dört iskelet yapısına sahiptir.

2.4.1.3.5.1 Pimaranlar

Pimaradienler, ayrılan grup pirofosfatın aktivasyonu sonucu oluşmuşlardır. Merkezi çift bağın son pozisyonu değişik şekillerde olabilmektedir. Pimaradien iskeletine sahip olan diterpenler oldukça yaygındırlar ve izopimarik asit ve sandrakopimarik asit (Şekil 2.21) bunlara dahildir. Pimaranlar birkaç çeşit çam reçinesinde bulunurlar [54].



Izopimarik asit

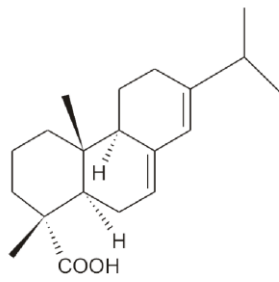


Sandrakopimarik asit

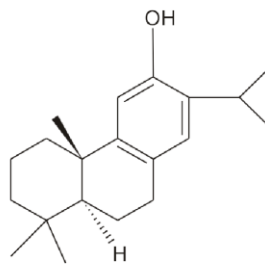
Şekil 2.21 : Pimaradien İskeletine Örnekler

2.4.1.3.5.2 Abietanlar

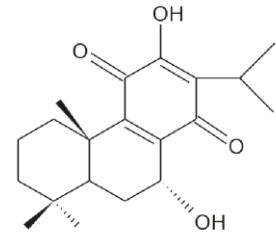
Abietik asit en çok bilinen bir örnektir. C halkası fenolik hale geçerek ferruginol gibi *Salvia* türlerinde çok yaygın olan aromatik abietanları oluşturur. Podokarpik asitin ve onunla ilgili olan bileşiklerin kimyası detaylı olarak araştırılmıştır. Bu serinin kolayca okside olan üyeleri de izole edilmiştir. *Coleus* ve *Plecthranthus* türlerinin yaprak bezleri kinon ve kinon metidlerinin bir serisini oluşturur [54] (Şekil 2.22).



Abietik asit



Ferruginol

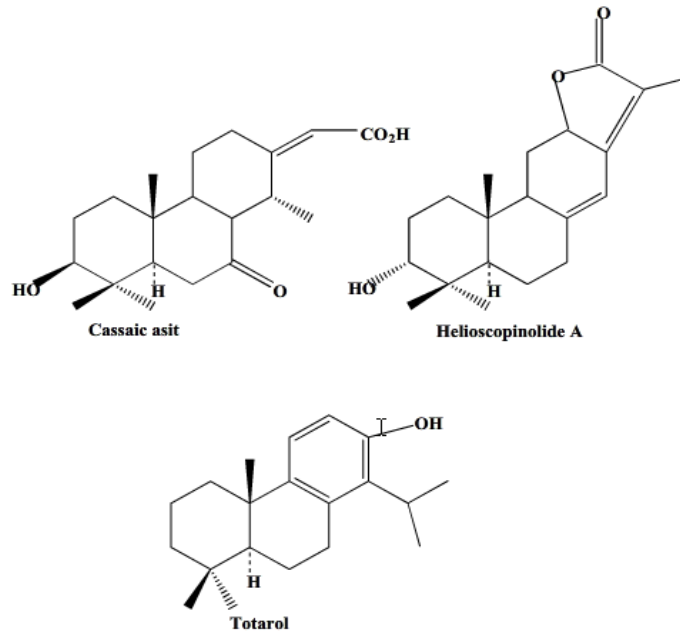


Horminon

Şekil 2.22 :Abietan Türevleri

2.4.1.3.5.3 Kassanlar

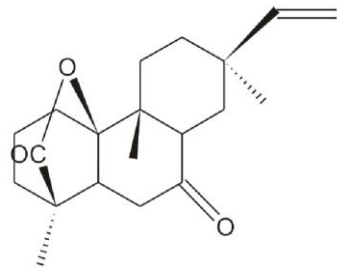
Kassanlarda yeniden düzenlenmeyle abietanlardan farklı olarak bir metil grubu C-14' e göçer. Bu tip diterpenler *Erithrophleum*'den elde edilmişlerdir. Bu tipin daha kuvvetli okside olabilen diğer örnekleri Caessalpinler oluşturur. *Podocarpus totora*'dan izole edilmiş totarol'de olduğu gibi izopropil grubunun C-13' ten değil de C-14'den bağlanmış olduğu diterpenler de izole edilmişlerdir [54].



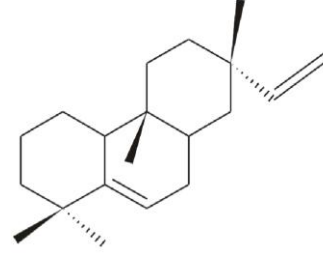
Şekil 2.23: Kassan Türevleri

2.4.1.3.5.4 Rosanlar

Bir Friedo veya Backbone tipi düzenlenme içeren alternatif bir halkalaşma modu, *Trichothecium roseum*'dan olan rozenalakton gibi rosan diterpenler görülebilir (Şekil 2.23). *Erythoxylon*'dan izole edilen bazı yükseltgenme ürünleri ve yapıları elde edilmiştir [54].



Rosenolactone

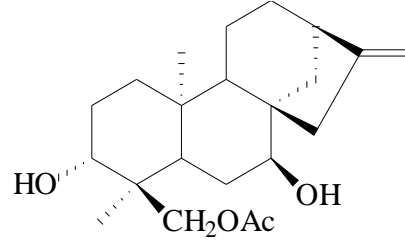


Rimuene

Şekil 2.24: Rosan Türevleri

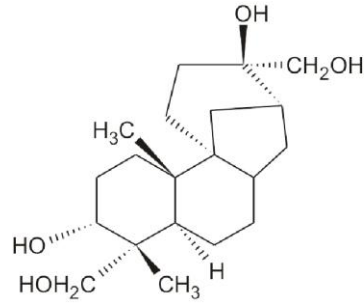
2.4.1.3.6 Tetrasiklik Diterpenler

Tetrasiklik diterpenleri Kaurenler (Kaurenes) ve Beyerenler (Beyerens) olmak üzere iki grupta incelenir. Örneğin şekil 2.24'te gösterilen linearol bileşiği önemli bir tetrasiklik diterpen molekülüdür [49].

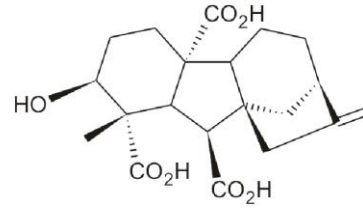


Şekil 2.25: Linearol

Tetrasiklik diterpenlerin ilk olarak uygun yönlendirilmiş pimaradienlerin klasik olmayan bir karbokatyon ara ürününe siklizasyonuyla oluştuğu düşünülmüştü (Şekil 2.25) [45].



Afidocolin



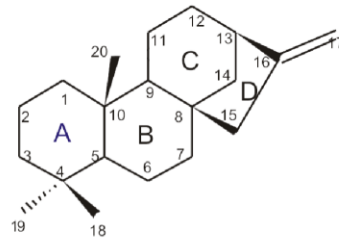
Gibberellin A₁₃

Şekil 2.26 :Bazı Tetrasiklik Diterpenler

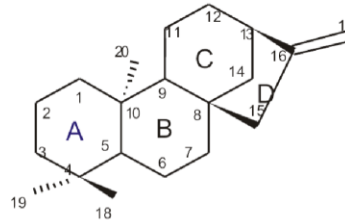
2.4.1.3.6.1 Kaurenler (kaurenes)

Daha öncede belirtildiği gibi geranil-geranil pirofosfat kendi arasında düzenlenmeye uğrayarak diterpenleri oluşturabilir. Bunlardan biride bir diterpen türü olan tetrasiklik yapıdaki kauren iskeletidir.

Kaurenler adlandırılırken A halkasından başlanır, sonra B halkası, C ve D halkaları ile devam edilir. Metil grupları 18, 19 ve 20 nolu olacak şekilde numaralandırılır. Burada önemli olan 20 nolu metilin önde (β) veya arkada (α) olmasıdır. Eğer 20 nolu metil arkada ise bu bileşik ent-Kauren, önde ise kauren olarak isimlendirilir (Şekil 2.26) [54].



Kauren

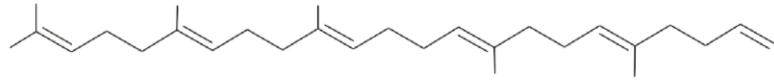


Ent-Kauren (-)

Şekil 2.27: Kauren *ent*-Kauren İskeletleri

2.4.1.4 Triterpenler

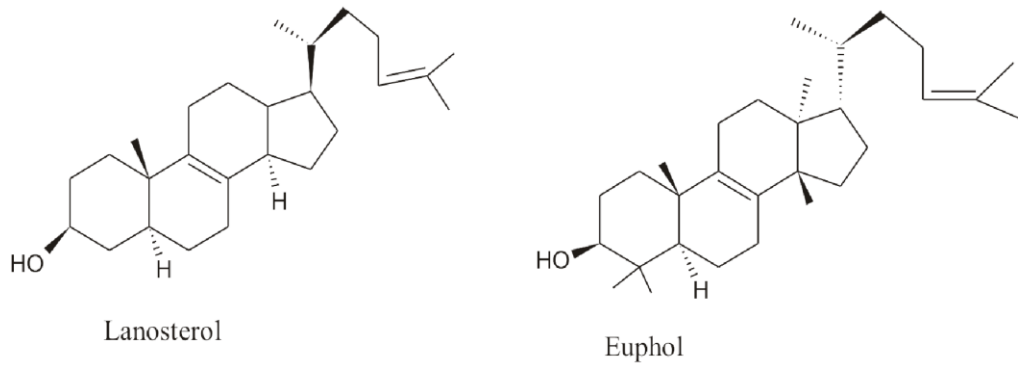
Triterpenler altı izopren ünitesinin bağlanmasıyla oluşur ve $C_{30}H_{48}$ molekül formülüne sahiptirler. Düz zincirli bir triterpen olan ve köpekbalığının karaciğerinden elde edilen yağın ana bileşeni olan ve şekil 2.27'de gösterilen squalene iki çift farnesil pirofosfat molekülünün indirgenmesi ile oluşur. Nikel ile katalitik hidrojenasyon squaleni, perhidrosqualene ($C_{30}H_{62}$) e dönüştürür, bu yüzden squalenin 6 tane çift bağı vardır ve asiklidir. Molekül yapısına bakıldığında, molekülün merkez bölümünde birbirine kuyruk kuyruğa bağlı iki izopren molekülü olduğuna dikkat edilmelidir [49].



Şekil 2.28: Squalene

2.4.1.4.1 Tetrasiklik Triterpenler

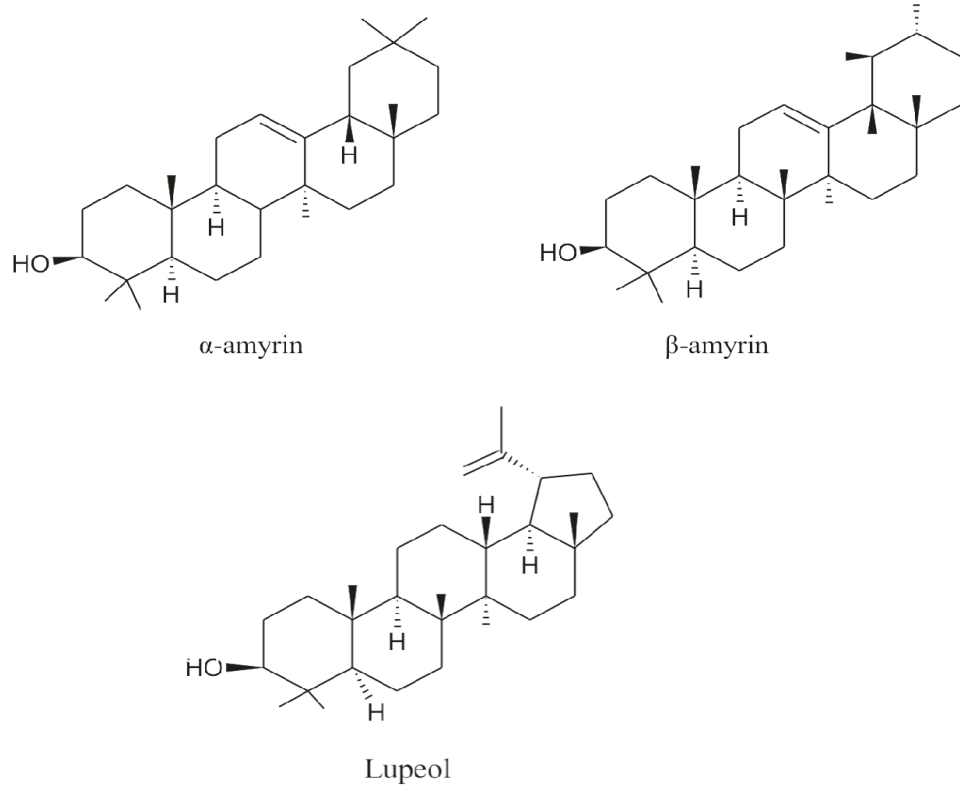
Steroid karbon iskeleti içeren önemli bir bileşik sınıfıdır. Bu sınıf şekil 2.28'de gösterildiği gibi temelde iki grupta incelenir; Lanosterol ve Eufol grubu [49].



Şekil 2.29: Bazı Tetrasiklik Triterpenler

2.4.1.4.2 Pentasiklik Triterpenler

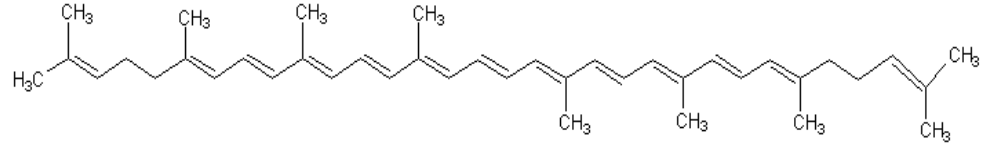
Pentasiklik triterpenler de çeşitli alt gruplarda incelenebilir. Örneğin şekil 2.29'da Oleanane (β -amyrin) grubu, Ursane (α -amyrin) grubu ve Lupane (lupeol) grubu gösterilmiştir [49].



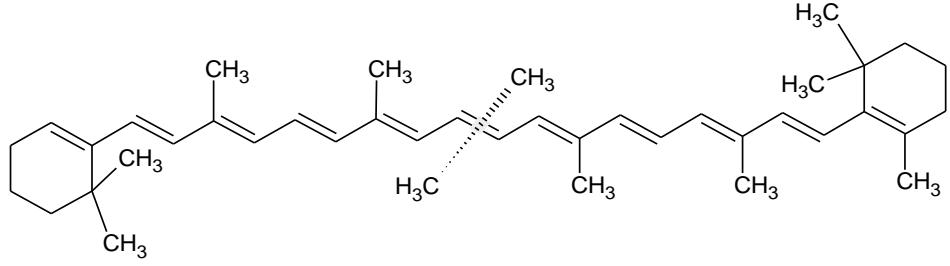
Şekil 2.30: Pentasiklik Triterpenler

2.4.1.5 Tetraterpenler

Tetraterpenler sekiz izopren ünitesi içerirler ve $C_{40}H_{56}$ molekül formülüne sahiptirler. Biyolojik olarak önemli olan; asiklik lycopene ve beta-carotene gibi bileşikler tetraterpenlerdir [57].



Lycopene



β-Karoten

Şekil 2.31: Tetraterpenlere İki Önemli Örnek

2.4.1.6 Politerpenler

Politerpenler birçok izopren ünitesinin bağlanarak uzun zincir oluşturması ile meydana gelirler. Politerpenlerin en bilinen üyesi kauçuktur. Kauçuk, diğer adıyla lateks daha çok tropik bölgelerde yetişen ağaçlardan elde edilen bir politerpendir [57].

3. HESAPLAMALI KİMYA HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1 Hesapsal Kimya

Hesapsal kimya, teorik kimyanın hızla gelişen bir alt dalıdır. Bu bilim dalı yardımıyla, kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili problemler çözülmeye çalışılır. Teorik kimya sonuçları yapılar, moleküller ve katı özelliklerini hesaplamak için, etkili bilgisayar programları kullanılır. Bu sonuçlar genellikle kimya deneyleri ile elde edilen bilgileri tamamlar. Bazı durumlarda şimdiye kadar gözden kaçmış kimyasal olayları tahmin edebilirsiniz. Bu genellikle yeni ilaç ve malzemelerin tasarımında kullanılır [20].

Hesapsal yöntemler yardımıyla;

a) Tek Nokta Enerjisi “Single Point Energy”

Bir molekülün belli bir duruşunun o noktadaki enerjisidir. Molekül gerçekte bu şekilde durmuyor olabilir ama bazen karşılaştırmalar yapmak için molekülün geometrisi dondurularak enerji hesaplanır. Ayrıca çok yüksek seviyeli ve çok zaman alan ab initio hesapları da bazen bu şekilde yapılır. Başlangıç geometrisinin söz konusu molekül için yeterince doğru bir geometri olduğundan emin olduğumuz durumlarda da bu yöntem kullanılabilir. Örneğin molekülün geometrisi herhangi bir deneysel yöntemle (x-ışını, spektroskopi vs.) veya yüksek seviyeli güvenilir bir hesaplama ile daha önceden tespit edilebilmiş ise.

b) Geometri Optimizasyonu

Molekülün başlangıçta programa tanımlanan geometrisini serbest bırakarak programın molekülü en kararlı halindeki geometrisine getirmesini sağlamaktır.

c) **NMR, IR, Raman** Spektrumlarındaki bilgiler elde edilebilir. Örneğin frekans hesapları yaptırılarak titreşim, dönme vs. frekansları bulunur.

d) Konformasyonel Analiz

Esnek moleküllerde ve tekli bağların serbest dönmesi sonucu oluşan konformasyonların enerji ve geometrileri tespit edilerek en kararlı ve kararsız olanlar bulunur.

e) Termokimya

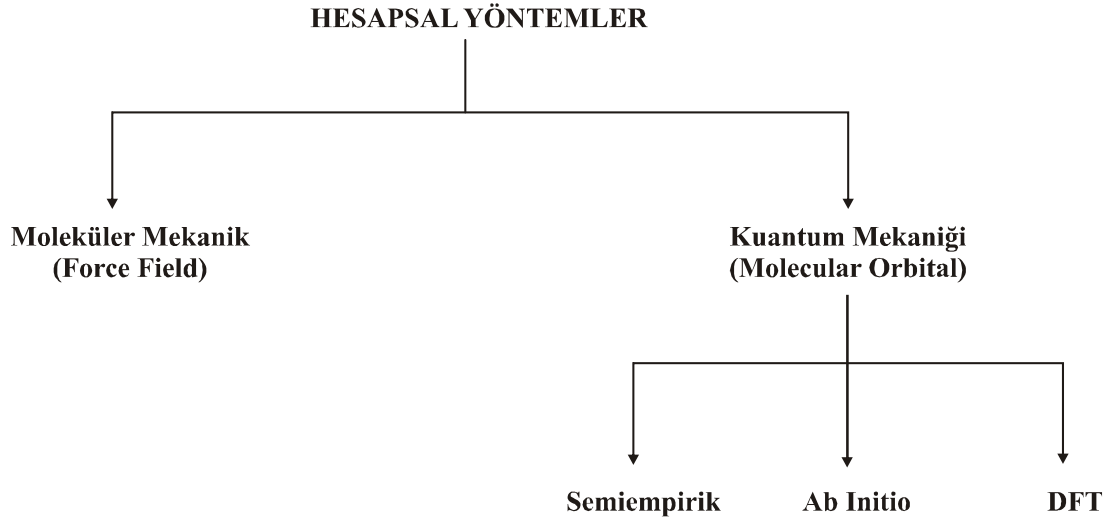
Moleküllerin termokimyasal özellikleri ΔH , ΔS , ΔG vs. hesaplanabilir.

f) Reaksiyon Kinetiği

Bir reaksiyon süresince oluşan geçiş konumları, ara ürünler, ürünlerin geometrisi ve enerjileri bulunarak aktivasyon enerjisi tespit edilebilir. Böylece bir reaksiyonun hızlı mı yavaş mı olacağı veya gerçekleşip gerçekleşmeyeceği anlaşılır.

g) Reaktivlik

HOMO-LUMO prensipleri, elektron yoğunlukları, bağ mertebeleri, sertlik-yumuşaklık, elektrostatik potansiyel vs. gibi kavramlar kullanılarak moleküllerin reaktivlikleri tespit edilebilir [58].



3.2 Moleküler Mekanik

Molekül yapılarını klasik mekanik yöntemlerle hesaplar. Molekülü birbirlerine bağlanmış atomlar olarak düşünür ama bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne alır. Molekülün içindeki atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V)

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$$

V_{gerilme} : Bağların esneyip gerilmesinden

V_{θ} : Bağların bükülmesinden

V_{vdw} : Van der Waals etkileşimlerinden

V_{es} : Elektrostatik etkileşimden

V_{w} : Molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation) kaynaklanan terimlerdir [58].

3.3 Kuantum Mekanik

Kuantum mekaniğinin temel prensipleri şunlardır:

- 1) Enerji küçük ayrık birimler halinde salınır.
- 2) Parçacık dalga ikiliği vardır.
- 3) Maddeye eşlik eden bir dalga mevcuttur.

Kuantum mekaniği elektronların özelliklerini tanımlamak için, Schrödinger denklemini kullanır [20].

3.4 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi ve dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi tarafından verilir.

$$\frac{-\hbar^2 d^2\psi}{2mdx^2} + V_{(x)}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

Schrödinger Denklemi

Burada m parçacığın kütlesi, V potansiyel enerjisi E taneciğin kuantlaşmış veya izin verilmiş enerjisi ve Ψ dalga fonksiyonu (hal fonksiyonu) dur. Burada, m ve V bilinmektedir. E ve Ψ denklemin çözümünden elde edilir. Bu hal fonksiyonu kütlesi m , potansiyel enerjisi V ve toplam enerjisi E olan bir tanecik içindir. Moleküler kuantum mekanik daha sistematik bir yolda ilerlemek için, Schrödinger denklemini kullanır ve Schrödinger denkleminden türetilen;

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

ifadesinde H , moleküler hamilton operatörü, Ψ dalga fonksiyonu ve E enerjidir. E ve Ψ denklemin çözümünden elde edilir. Ψ tek başına herhangi bir anlam ifade etmemekle beraber $(\Psi)^2$ elektronun orbitaldeki durumunu ifade eder. $(\Psi)^2$, H gibi tek elektronlu sistemlere rahatlıkla uygulanabildiği halde daha fazla elektronlu atomlara ancak bazı yaklaşımlar kullanarak uygulanabilir [20].

3.5 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Tek elektronlu sistemden daha büyük sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için çeşitli yaklaşımların yapılmasına gerek duyulur. Bu yaklaşımların her birinde hesaplanması gereken sonuçlarda hataların olduğunu kabullenir. Born-Oppenheimer olarak bilinen yaklaşım, bu yaklaşımların içerisinde önemli olanlardan bir tanesidir [20,59].

Born-Oppenheimer yaklaşımı, iki yada daha büyük elektronlu sistemler için Schrödinger denklemini daha kompleks eşitlikler halinde çözmeye çalışan önemli birkaç yaklaşımdan bir tanesidir. Bu yaklaşım çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha büyük olduğunu ve bundan dolayı çekirdek ile elektronun devinimlerini farklı kabul eder. Bir başka ifadeyle, Çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesinden birçok kez büyüktür. Çekirdeğin büyük kütleye sahip olmasından dolayı devinimi çok küçük periyoda sahip ve dolayısıyla çekirdeğin bu hareketi ihmal edilebilir. Çekirdeğin anlık hal değişimlerini ihmal eder. Bu eşitlik bir moleküler sistem için Hamiltonian ifadesini direkt olarak gösterir [60].

$$H = (\text{kinetik enerji})_N + (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (3.3)$$

Burada H ; çekirdeğin kinetik enerjisi (N), elektronların kinetik enerjisi (E), çekirdek-çekirdek (NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi (NE) operatörlerini içerir. Elektronların hareketi ise oldukça düzgün ve hızlıdır. Bu da “elektron dağılımının çekirdeğin hızına değil, yalnızca pozisyonuna bağlı olduğu” yaklaşımına yol açmaktadır. Bu yaklaşım Hamilton ifadesinde iki önemli basitleştirmeyi yapmaya izin verir. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisini bu ifadeden düşürdüğümüzde, aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur [60].

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{itme})_{NN} + (\text{çekme})_{NE} \quad (3.4)$$

Atomların sabit konfigürasyonları için çekirdek-çekirdek itmesi de sabittir. Bu terim de, ifadeden düşürülürse saf Hamilton ifadesi;

$$H=(\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE}\text{şeklinde olur. (3.5)}$$

3.6 Semiempirik (YarıdeneySEL) Metotlar

Semiempirik metotlar, HF hesaplamalarını basitleştirmek için deneysel verilerden türetilen parametreleri hesaplamalarda kullanır. Basitleştirme çeşitli basamaklardan oluşabilir.

1. Hamilton'un basitleştirmesi
2. Bazı integralleri değerlendirerek
3. Dalga fonksiyonun basitleştirilmesi

Semiempirik yöntemler hesaplamalarda kuantum fiziğini kullanır. Bu metotlarda deneysel değerlerden, empirik parametreler türetilirken, parametreler için deneysel veya ab-initio metotlarından veri almak gerekir. Bu metotlar, çoğunlukla orta boyuttaki sistemler için kullanılır (yüzlerce atom içeren moleküller). Bu bölümün devamında hesaplamalarda kullandığımız semi-empirik yöntemler kısaca açıklanmıştır [61].

3.7 Ab-initio yöntemleri:

Hesapsal kimyanın kullanıldığı programlar, değişik kuantum kimyası metotlarına dayanır. Bu metotlar Schrödinger eşitliğini çözer ve moleküler Hamiltonian ile ilişkilidir. Eşitliklerinde herhangi bir deneysel ve yarı deneysel parametreler içermeyen, bu metotlar ab-initio metotları olarak adlandırılır.

En basit ab-initio elektronik yapı hesap tipi Hartree-Fock (HF) şemasıdır. Elektron-elektron bağlantılı olan iticilik hesaba katılmaz. Sadece ortalama

etkisi hesaba dahil edilir. Temel setin hacmi arttıkça enerji ve dalga fonksiyonu Hartree-Fock limiti diye anılan limite doğru eğilim gösterir.

Birçok hesaplama türü Hartree-Fock hesaplamasıyla başlar. Ardından elektron-elektron itişini doğrular. Bu aynı zamanda elektronik korelasyon olarak da tanımlanır [61].

3.8 Hartree -Fock Metodu

Elektronların hareketlerinin ayrıştırılmasıdır. Elektron-elektron etkileşimlerinin Schrödinger denkleminde varlığı bu denklemin çözümünü oldukça zorlaştırır. Böyle bir denkleme analitik bir çözüm bulmak çok zordur. Fakat HF-SCF yöntemleriyle çözümlenebilmekte; $H\psi=E\psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilmektedir. Hartree-Fock yaklaşımına göre elektronların hareketleri ayrıştırılarak çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı olarak yazılır. Elektron-elektron itmesi molekülün bir orbitalindeki elektronun, diğer bütün elektronlarının averajının oluşturacağı itme potansiyeline göre hesaplanır.

Böyle hesaplamalar için “Self-Consistent Field” (SCF) yöntemi kullanılır. Bu yöntem orbitalleri döngülerle geliştiren ve minimum enerjili hale getiren hesaplamalardır.

Enerjinin minimize edilmesi “varyasyon teoremi” sayesinde olur.

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (3.6)$$

E_0 = En düşük enerji (molekülün temel durumdaki enerjisi)

ψ_0 = Temel durum moleküler dalga fonksiyonu

Varyasyon teoremine göre denklemde ψ_0 yerine herhangi bir başka moleküler dalga fonksiyonu koyarak enerji hesaplanırsa;

$$E_0 = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi} \quad (3.7)$$

Elde edilen enerji, E_0 'dan mutlaka daha büyük olacaktır. Varyasyon teoremi işte bu $E_\psi \geq E_0$ ilişkisine dayanır. Dalga fonksiyonları tek tek yukarıdaki eşitliğe konarak bir enerji bulunur. Denenen ψ , ψ_0 'a ne kadar yakın ise elde edilen E_ψ de E_0 'ye o kadar yakındır [62].

3.8.1 Basis Set (Temel Kümeler)

1951 yılında Roothan Hartree Fock orbitallerinin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koydu. Bunun üzerine, şu ana kadar iki önemli temel küme geliştirilmiştir.

- 1) Slater tipi orbital (STO)
- 2) Gaussian tipi orbital (GTO)

GTO ile integraller daha hızlı hesaplanabildiği için, bu tip fonksiyonlar günümüzde daha popüler olarak kullanılmaktadır. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir.

- a) Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b) Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c) Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31G*, 6-31G** gibi.

d) Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. $6-31+G^*$, $6-31+G^{**}$ gibi [63-65].

3.9 Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (LCAO) Yaklaşımı

Bir molekülde bulunan çekirdekler birbirinden çok uzak mesafelerde iseler, kovalent bağları oluşturan elektronlar atomik orbitallerde bulunurlar. Bu nedenle, LCAO (Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır.

$$\Psi = c_1 X_1 + c_2 X_2 + \dots + c_n X_n \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte; Ψ moleküler dalga fonksiyonu, X_1, X_2, \dots, X_n atomik dalga fonksiyonları, c_1, c_2, \dots, c_n de katsayılarıdır [66].

3.10 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi “Density Functional Theory” (YFT veya DFT)

Ab Initio yönteminde kullanılan enerji ifadesini hesaplamaları zorlaştırmayacak şekilde biraz değiştirerek HF yönteminin eksikliklerini gidermeye çalışır. X terimi yerine toplam elektron yoğunluğunu (ρ) simgeleyen iki yeni fonksiyon kullanılır. Bu fonksiyonlara “density functionals” yoğunluk fonksiyonelleri denir.

$$E_{DFT} = \sum P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + Ex(\rho) + Ek(\rho) + V \quad (3.9)$$

$Ex(\rho)$: Değişim terimi “Exchange term”

$Ek(\rho)$: Korelasyon terimi “Correlation term”

YFT yönteminde yoğunluk fonksiyonelleri ab initio yöntemindeki temel fonksiyonlara benzerler. Gerçek yoğunlukları tam olarak bilinen basit model sistemlerinin yoğunluğunu elde edebilecek şekilde uygun parametreler kullanılarak türetilirler. Programlarda birçok standart fonksiyonel hazır olarak bulunur. Bunların BLYP, B3LYP gibi kısaltılmış isimleri vardır.

Birçok molekül için YFT metodunun HF hesaplamalarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı gözlenmiştir. Ab initio yöntemine nazaran daha az bilgisayar zamanı kullandığından ve daha büyük moleküllere de uygulanabildiğinden son yıllarda çok popüler olmuştur.

YFT, atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmek için ortaya çıkmış bir yaklaşımdır. 1980'lerin sonlarına doğru ve 1990'larda çok ilgi görmeye başlamış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu teorinin HF yaklaşımından farkı şudur: HF teorisinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek-elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde kurulur (N=moleküldeki elektron sayısı) ve N-elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. YFT yaklaşımı da tek-elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. Ancak, yalnızca toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. YFT nin temelindeki fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğudur. 1964'te Hohenberg ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini gösterdiler. Yani enerji, E, elektron yoğunluğunun $\rho(r)$ tek bir fonksiyoneliidir.

Günümüzde YFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.10)$$

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimleri içerir.

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (3.11)$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir[58].

3.10.1 YFT Yönteminin Avantajı

Son yıllarda yaygınlaşmış olan YFT yöntemleri birçok yönden ab initio yöntemlerine benzerler. En ucuz ab initio yöntemi olan HF teorisi ile hemen hemen aynı miktarda bilgisayar zamanı gerektirirler. YFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olmasıdır. Ancak bu tarz hesaplamalar bilgisayar kaynakları ve zamanı açısından çok masraflıdır. YFT yöntemleri ise HF yöntemleri ile hemen hemen aynı sürede ve elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği için geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstündür [58].

3.11 Spektroskopi

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi denir [67].

Bir kimyasal bileşiğin molekülleri elektromanyetik ışımaya maruz kalırsa, ışımaya enerjisinin fotonlarını absorblayabilir. Bir molekülün absorbladığı enerji, bu molekülün yapısı hakkında önemli bir belirteçdir. Moleküllerin elektromanyetik ışımaya absorblaması spektroskopik analizinin temelini oluşturur [68].

Molekülün absorpsiyonunun grafiksel gösterimine spektrum denir. Bir spektrum, belirgin frekanslarda piklerden oluşur. Spektrumun yorumlanması, örneğin moleküler yapısı hakkında bilgi sağlayabilir [68].

3.11.1 İnfrared Spektroskopisi (Titreşim Spektroskopisi)

İnfrared spektroskopisi maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer moleküller (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrum verirler. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorblayamazlar [69].

İnfrared ışınları elektromanyetik ışınlar spektrumunda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu $0,8-500 \mu m$ (dalga sayısı $12500-20 \text{ cm}^{-1}$) olan ışınlar. $0,8-2,5 \mu m$ bölgesine yakın kırmızı ötesi. $2,5-25 \mu m$ bölgesine kırmızı ötesi ve $25-500 \mu m$ bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir.

İnfrared spektrumları iki türlü bilgi verir :

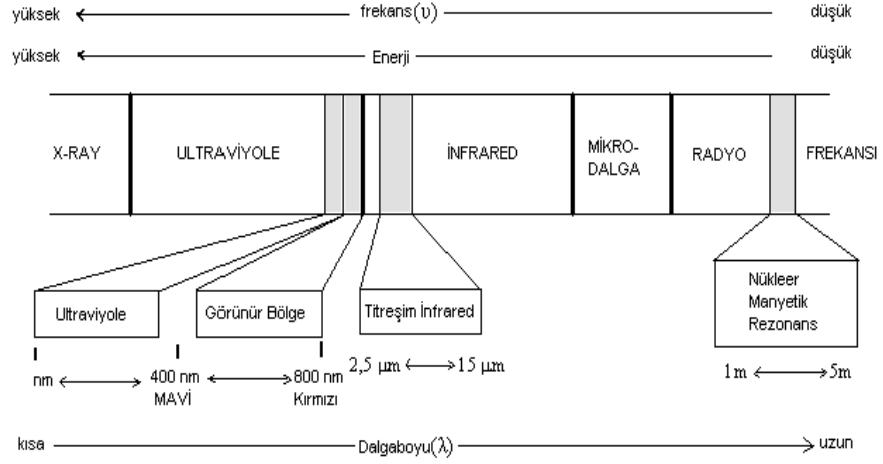
- (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur.
- (ii) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

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

(ii) için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin IR spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir [70].

Bir IR spektrumu iki kısma ayrılabilir. İlk bölge ($4000-1500 \text{ cm}^{-1}$) daha çok fonksiyonel grupların yer aldığı bölgedir ve absorpsiyon bandlarını gösterir. Bu bölgeye “fonksiyonel grup bölgesi” denir. Spektrumun ikinci bölgesi ($1500-600 \text{ cm}^{-1}$) “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılır. Çünkü bu bölge kişisel özelliklerin parmak iziyle belirlenişi gibi bir bütün olarak bileşiğin karakteristiğini belirler. İki farklı

bileşik aynı fonksiyonel gruplara sahip olsalar bile bunların IR spektrumları benzer olmayacaktır [71].



Şekil 3.1 :Elektromanyetik spektruma ait belli bir bölge (titreşim infrared ile diğer ışımalar arasındaki ilişkiyi gösteriyor.)

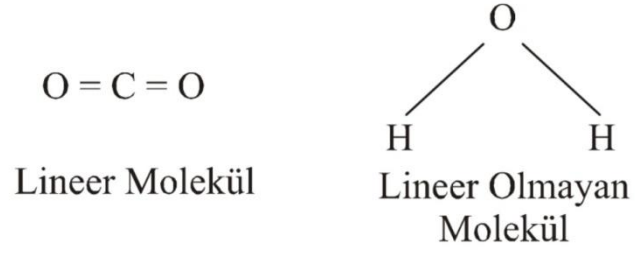
3.11.1.1 Titreşim Hareketleri

Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda bir moleküldeki tüm atomlar titreşmeye devam ederler [72].

Molekül titreşimleri iki türdür.

1) Gerilme titreşimleri

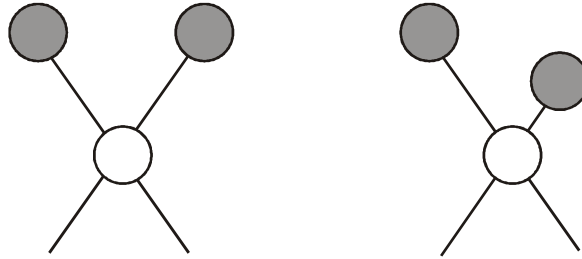
2)Burulma titreşimleri



Şekil 3.2: Lineer ve Lineer Olmayan Yapılar

3.11.1.1 Gerilme titreşimi (ν)

İki atom arasında kimyasal bir bağ varsa titreşim hareketinden bahsedebiliriz. Bağ eksenini doğrultusundaki periyodik uzama ve kısalma hareketine gerilme titreşimi denilir. Gerilme titreşimleri n ile gösterilir [73].



Simetrik Gerilme

Asimetrik Gerilme

Şekil 3.3: Su Molekülü İçin Simetrik ve Asimetrik Gerilme Titreşimleri.

3.11.1.2 Bükülme Titreşimi

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişerek deformasyona uğrama hareketidir [73].

Düzlem içi bükülme titreşimi δ , düzlem dışı bükülme titreşimi γ , burulma (kıvrılma) titreşimi τ ile gösterilir. Bu dört titreşimin frekansları $\nu > \delta > \gamma > \tau$ şeklinde sıralanır. Daha büyük moleküllerde gözlenen özel tip titreşimler bu dört temel tipten

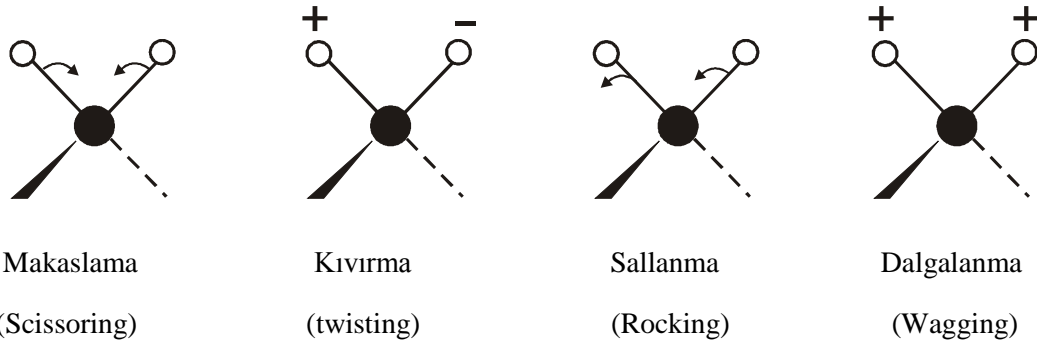
türetilir. Mesela bükülme titreşimlerinin alt sınıfları olan sallanma ρ ile, kıvrıma t ile, dalgalanma w ile gösterilir [74].

Makaslama (Scissoring):İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda aynı noktaya doğrudur.

Kıvrıma (twisting):Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir.Yer değiştirme vektörü bağ doğrultusuna diktir.

Sallanma (Rocking):Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir.Bağ uzunluğu ve açının değeri değişmez kalır.

Dalgalanma (Wagging):Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge konumunda düzlemsel iken, bir atomun bir düzleme dik hareket etmesidir [73].



Şekil 3.4 : Titreşim Türleri

4. DENEYSEL ve HESAPSAL YÖNTEMLER

4.1 Materyal

4.1.1 Bitkisel Materyal

Sideritis stricta bitkisi Antalya Termessos milli parkı mevkiinden 2010 yılında Temmuz ayı içerisinde yaş olarak 5 kilo civarında toplandı. Gölgede kurutulan bitkiden 2,5 kilo kadar kuru bitki elde edildi. Aseton ve metanol ekstraktları hazırlandı. Bitki, Doç. Dr. Tuncay DİRMENCİ tarafından teşhis edildi.

4.1.2 Kimyasal Materyal

Kolon kromatografisi için; silikajel 60G (Kieselgel 60G 0.063-0.200, Merck). İTK ve Preparatif İTK için silikajel kaplı Alüminyum plaklar (DC alufolien Kieselgel 60 F₂₄, Merck) ve plaklar için Silikajel 60G ile Silikajel 60 HF₂₅₄ (Merck) kullanıldı.

Saflaştırma ve ayırma işlemlerinde; Hekzan, Diklorometan, Aseton, ve Metanol kullanıldı.

4.2 Deneysel Yöntemler

Bitki kimyası çalışmalarında izlenen yöntem aşağıdaki gibi açıklanabilir;

- Bitkilerin çiçeklenme döneminde toplanması ve teşhisi.
- Bitkilerin gölgede kurutulması ve toz edilmesi.
- Bitkilerin uygun çözücülerle ekstraksiyonu.

—Hazırlanan ekstrelerden çeşitli kromatografik (kolon,ince tabaka ve preparatif ince tabaka) yöntemlerle kimyasal organik maddelerin izolasyonu.

—Elde edilen maddelerin çeşitli spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) yapılarının tayini.

—Gerek bitki ekstrelerinin gerekse ekstrelerden elde edilen saf maddelerin aktivite (antibakteriyel, antiviral, antifungal, sitotoksik, anti tümör v.b) tayini.

4.2.1 Ekstraksiyon

Toplanan bitki, gövde kısımları gölgede kurutulduktan sonra toz haline getirildi. Büyük cam kavanozlarda üç günde bir süzölmek koşulu ile uygun çözücülerde iki hafta mesire edildi. Birleştirilerek kuruluğa kadar yoğunlaştırılan ekstrelerden ham ekstraktlar elde edildi.

2,5 kilo kuru *Sideritis stricta* bitkisinin önce 40 g aseton ekstresi, 40 g metanol ekstresi hazırlandı .

4.2.2 Kromatografi Teknikleri

4.2.2.1 Kolon Kromatografisi

Elde edilen her bir ekstre bir miktar hekzan-kloroform karışımında çözüldü ve 0.040-0.060 (230-400 mesh E.Merck) parçacık büyüklüğüne sahip silikajel 60G (Merck 9385) çözeltilere ilave edildi. Karışımların çözücüsü uçurulduktan sonra homojenliği sağlamak amacı ile ekstre ile karıştırılmış silikajel iyice kurutuldu. Ekstrelerin miktarlarına bağlı olarak seçilen kolonların 2/3' si aynı tip silikajel ile doldurulduktan sonra hazırlanan ekstreler kolonların üst kısmına ilave edildi. Kolon kromatografisine hekzan ile başlandı ve kolona 100 mL hekzan ilave edildi.Daha sonra giderek artan oranlarda diklormetan ilave edildi. Metanol miktarı %100'e ulaşınca kadar yıkama işlemine devam edildi. Daha sonra madde miktarına göre seçilen yeni kolon yardımıyla fraksiyonlar kolonun üst kısmından ilave edilerek

tekrar kolon kuruldu.Yıkamaya hekzan ile başlandı ve giderek artan oranlarda diklormetan ilave edildi.Diklormetan miktarı %100'e ulaşıktan sonra aseton ilave edilmeye başlandı, aynı şekilde aseton miktarı %100'e ulaşınca da metanol ilave edildi. Metanol miktarı %100'e ulaşınca kadar yıkama işlemine devam edildi. Elde edilen fraksiyonların miktarına göre gerektiğinde daha küçük boyuttaki kolonlardan yararlanılarak sabit faz sisteminde yeniden kolonlar yapıldı.

4.2.2.2 İnce Tabaka Kromatografisi

Kolon kromatografisinden elde edilen fraksiyonlar miktarlarına göre silikajel kaplı hazır alüminyum plakalara (DC- Alufolien Kieselgel 60 F24 Merck) tatbik edilerek uygun çözücü sistemlerinde yürütüldü.Maddelere ait lekeler UV (254nm) ışık altında incelendi. Plaklara Serik sülfat belirteci püskürtülüp ısıtıcı yardımıyla yakılarak oluşan lekeler incelendi, benzer olan fraksiyonlar birleştirildi ve kolon kromatografisinden alınan fraksiyonların tamamı inceleninceye kadar bu işlem devam etti, benzer fraksiyonlar birleştirildi.

4.2.2.3 Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi

Silikajel kaplı alüminyum plaklar miktarı az olan fraksiyonları ayırmak için kullanılır. Miktarı fazla olan (30mg'dan fazla) fraksiyonları ayırmak için preparatif ince tabaka kromatografisi (prep.İTK) kullanıldı. Bunları hazırlamak için 100g silikajel 60 G ve 50g silikajel 60 HF₂₅₄ absorbanları bir balon içerisinde 300 mL distile su ile homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Karışım iyice homojen olduktan sonra CAMAG cam plak çekme aleti ile 0.5 mm'lik 20 cm × 20cm ebadındaki camlara 0.5mm kalınlığında kaplandı. Oda sıcaklığında kurutulan cam plaklar 1 saat süre ile etüvde 105 °C aktive edildi.Karışım halde bulunan fraksiyonlar miktarına göre (bir cam plağa ortalama 15-20 mg) cam plaklara tatbik edildiler ve uygun çözücü sistemleri ile bileşenlerine ayrıldılar.Uygun çözücü sistemi farklı denemeler sonucunda bulundu.Her farklı fraksiyon için gerektiğinde farklı denemeler yapılarak her birinin en iyi ayrıldığı sistem bulundu.UV (254nm) ışık altında maddelere ait bantlar işaretlendi ve kazınarak erlenlere aktarıldı.Uygun çözücü ile erlende 15-30

dakika bekletilen maddeler süzülerek alındı ve çözücüleri uçurularak saflaştırıldılar. Bu işleme tüm maddeler saflaştırılana kadar devam edildi. Saf olarak elde edilen maddelerin yapısını belirlemek için spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı.

4.2.3 Spektroskopik Yöntemler

4.2.3.1 NMR Ölçümleri ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)

Tüm spektrumlar; saf olarak elde edilen maddelerin, CDCl_3 içerisindeki çözeltilerinden, ODTÜ Kimya Bölümü NMR Laboratuvarında bulunan NMR (400MHz) cihazında alındı. Referans olarak TMS kullanıldı.

4.2.4 Kullanılan Belirteçler

Terpenleri belirlemek amacıyla Serik sülfat çözeltisi kullanıldı.

4.2.4.1 Serik Sülfat Çözeltisi Hazırlanması

10 g Seryum (IV) sülfat 50 mL %98'lik sülfürik asit çözeltisinde çözülerek distile su ile 500 mL' ye tamamlandı.

Serik sülfat belirteci plakalara püskürtüldükten sonra 105 °C'lik etüvde yaklaşık beş dakika kadar (lekeler oluşana kadar) bekletildi.

4.3 Hesapsal Yöntemler

Bu çalışmada, linearol molekülünün, bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral bağ açıları, yükleri, titreşim frekansları ve NMR kimyasal kayma değerleri değişik hesapsal yöntemler kullanılarak ortaya konulmuştur.

4.3.1 Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada, Gauss View 3.0 ve GAUSSIAN03W bilgisayar programları kullanılmıştır. Gauss View 3.0 adlı bilgisayar programının yardımıyla, çalışılan molekülün geometrileri hazırlanmıştır. GAUSSIAN03W programı [75] yardımıyla da, ilgili teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 Kullanılan Bilgisayar Donanımları

HP Pavillion Elite i7-870 işlemcili, 2-93 GHz işlemci hızı, 6 GB RAM, 1 TB HDD, Win 7 işletim sistemi bulunan bir masaüstü bilgisayarda hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR

5.1 *Sideritis stricta* Bitkisinden Elde Edilen Bulgular

B2.1 7-Epicandicandiol (*ent-7 α ,18*-hidroksikaur-16-en)

B2.2 Linearol (*ent-3 β ,7 α* -dihidroksi,18-asetoksi-kaur-16-ene)

B2.3 *Ent-7 α ,15 β ,18 β* ,trihidroksikaur-16-en

B2.4 *Ent-7 α* -asetoksi, 15 β ,18- dihidroksi-kaur-16-en

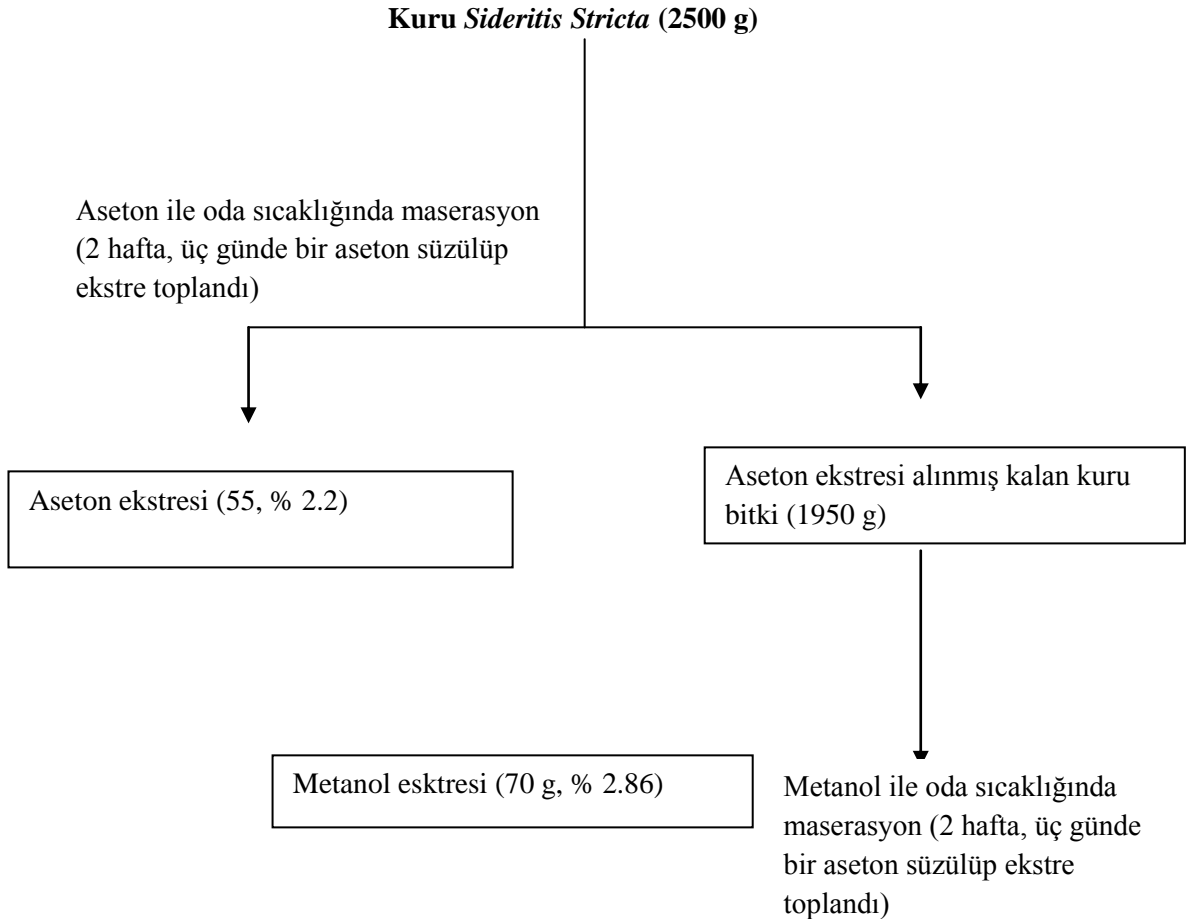
B2.5 *Ent-7 α* -asetil-18-hidroksi-15 β ,16 β epksikauran (7-asetoksi sideroxol)

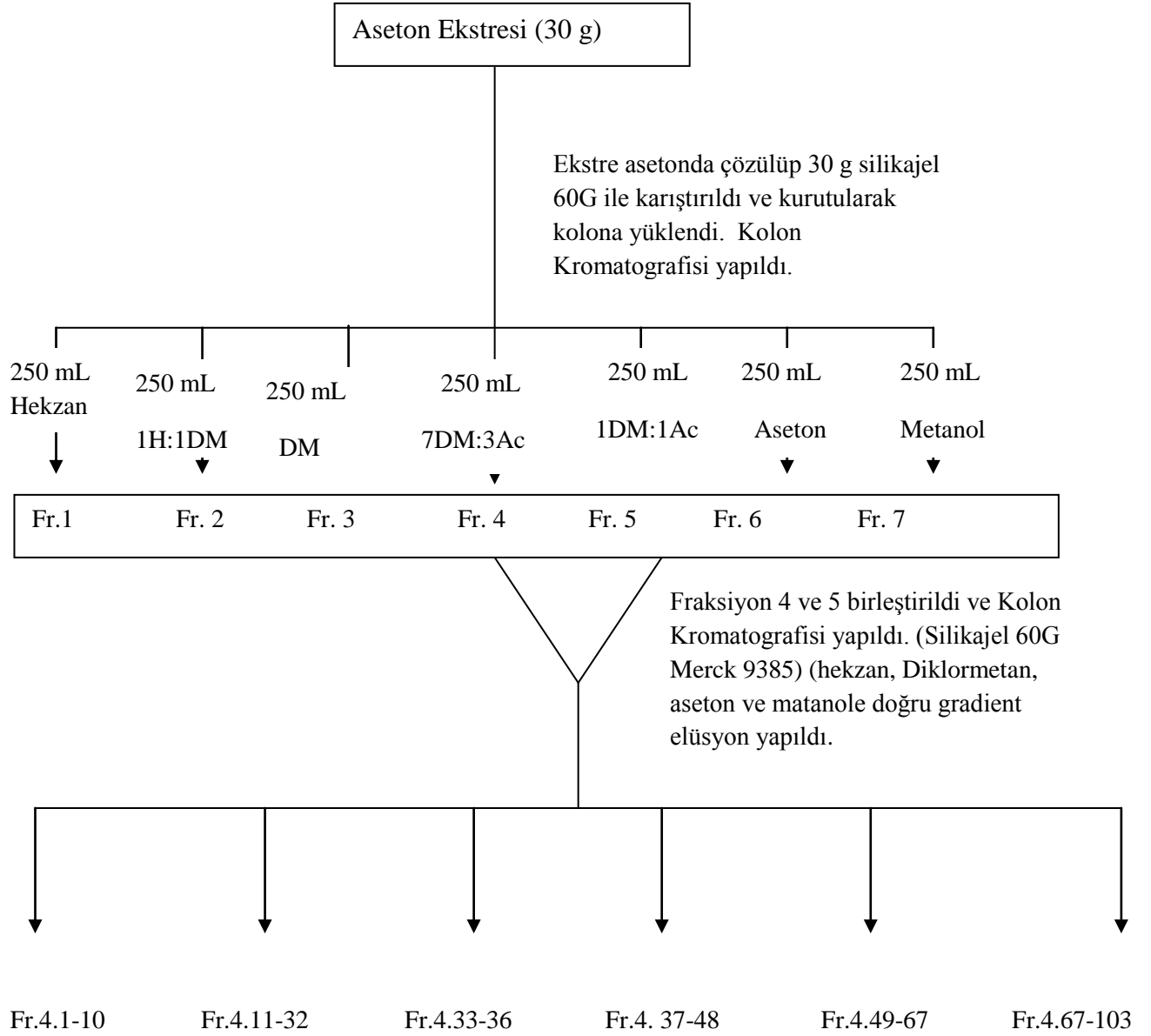
B2.6 *Ent-7 α* -18-dihidroksi-15 β ,16 β epksikauran (Sideroxol)

B2.7 *Ent-7 α* -asetoksi,18-hidroksi-kaur-15-ene (Siderol)

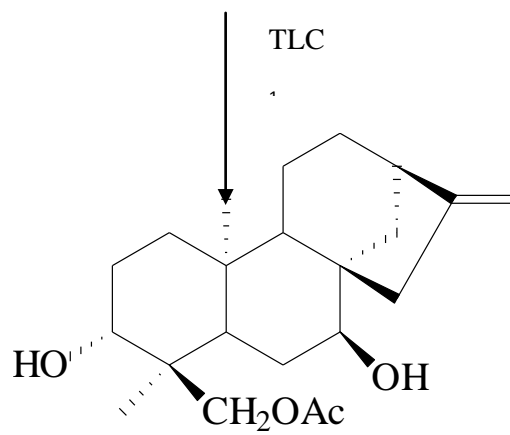
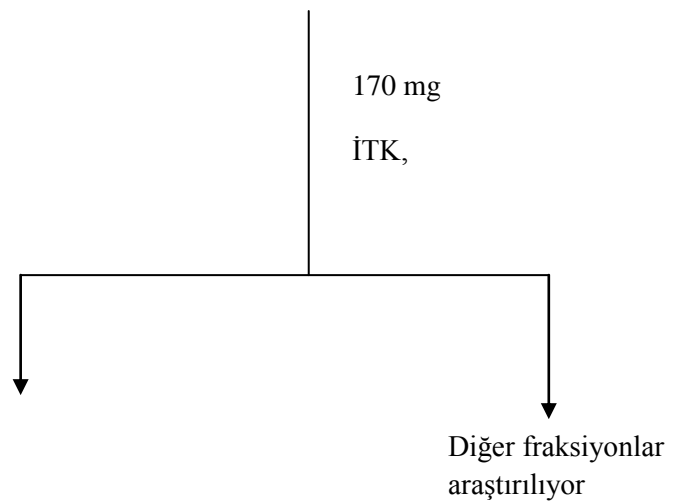
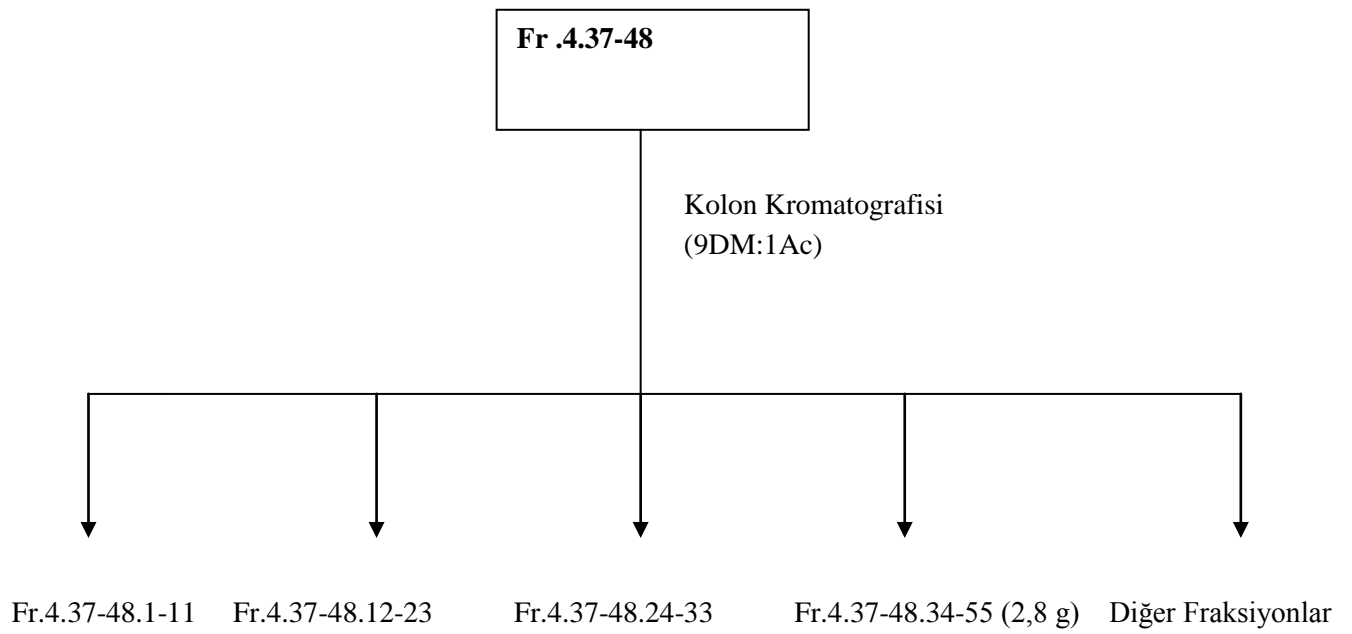
B2.8 *Ent-3 β ,7 α ,18*-trihidroksikaur-16-en (Foliol)

B2.9 *Ent-7 α ,18*-dihidroksikaur-15-en (Sideridiol)





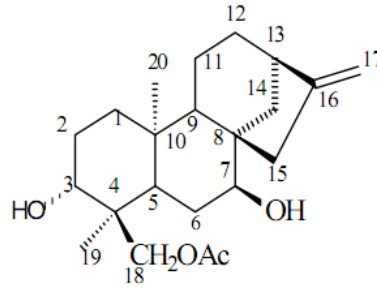
Fr.4.33-36, Fr.4.37-48, Fr.4.49.67 diterpence zengin fraksiyon olarak belirlendi [27]



Linearol (B2.2)

5.1.1 Linearol (*ent*-3 β ,7 α -dihidroksi,18-asetoksi-kaur-16-ene)

Linearol bileşiği bitkinin aseton ekstresinden 9DM:1Ac sisteminde beyaz kristaller halinde 1,5 g kadar izole edildi. Saf olarak elde edilen bileşiğin alınan spektrumları (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$,) bileşiğin, daha önceki çalışmadan da [27] elde edilen Linearol bileşiği olduğu anlaşıldı.



Linearol

Tablo 5.1: Linearol bileşiğinin IR verileri (cm^{-1})

O-H	C-H	O=C	C=C	O=C-O	C=CH ₂
3493-3393 cm^{-1}	2928-2879,6 cm^{-1}	1714 cm^{-1}	1656 cm^{-1}	1045,7-1262 cm^{-1}	871,4 cm^{-1}

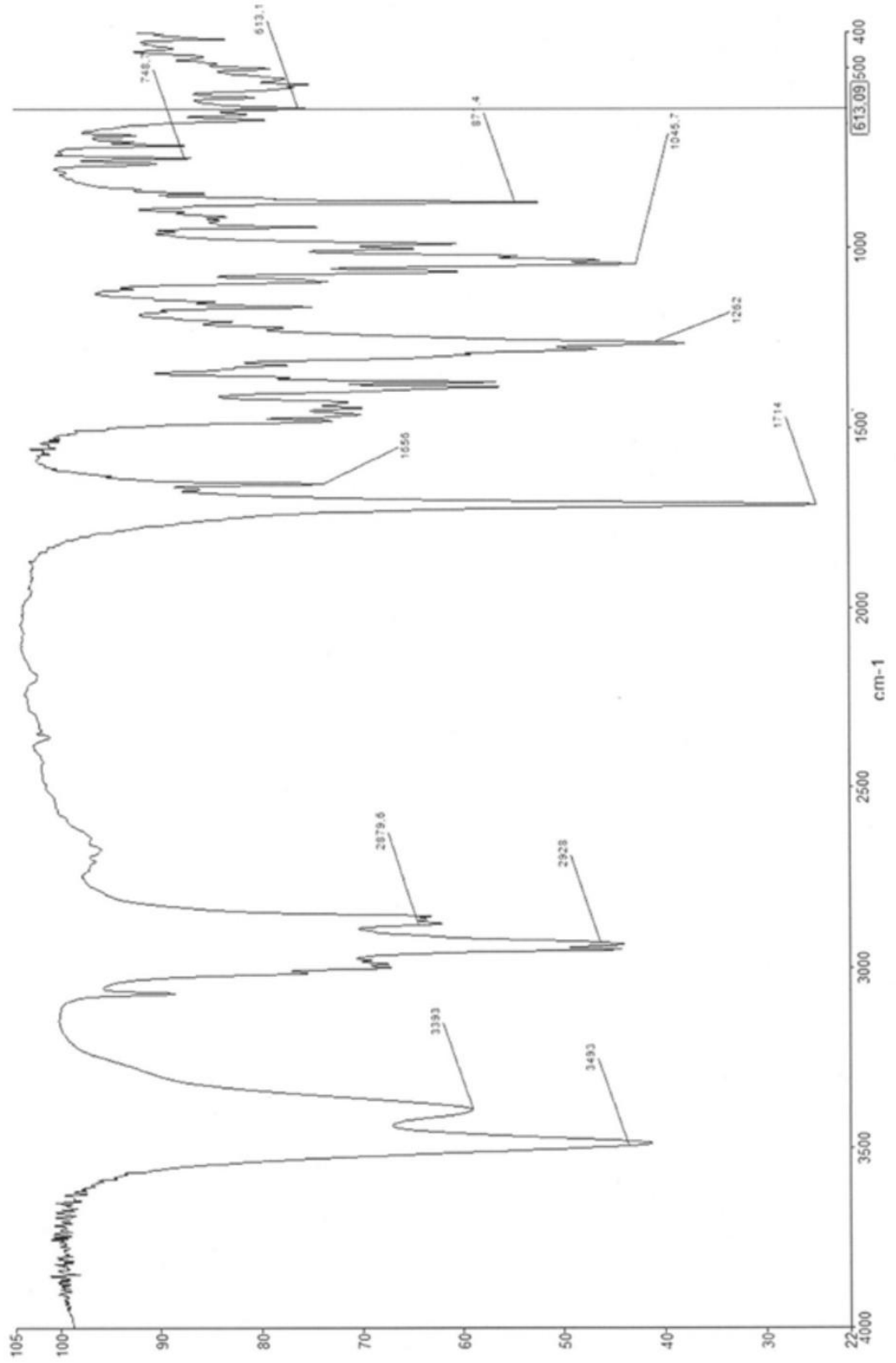
Tablo 5.2: Linearol Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Verileri (ppm)

H-3	H-7	H-13	H-17a-b	H-18a-b	Me-19 a-b-c	Me-20 a-b-c	OAc a-b-c
3.53 (dd, $J=7,5$)	3,67 (t, $J=2.5\text{Hz}$)	2,72(m)	4,81(s)	3,99-4.07 (dd $J=11.5$ Hz)	0.77(s)	1.05(s)	2.09(s)

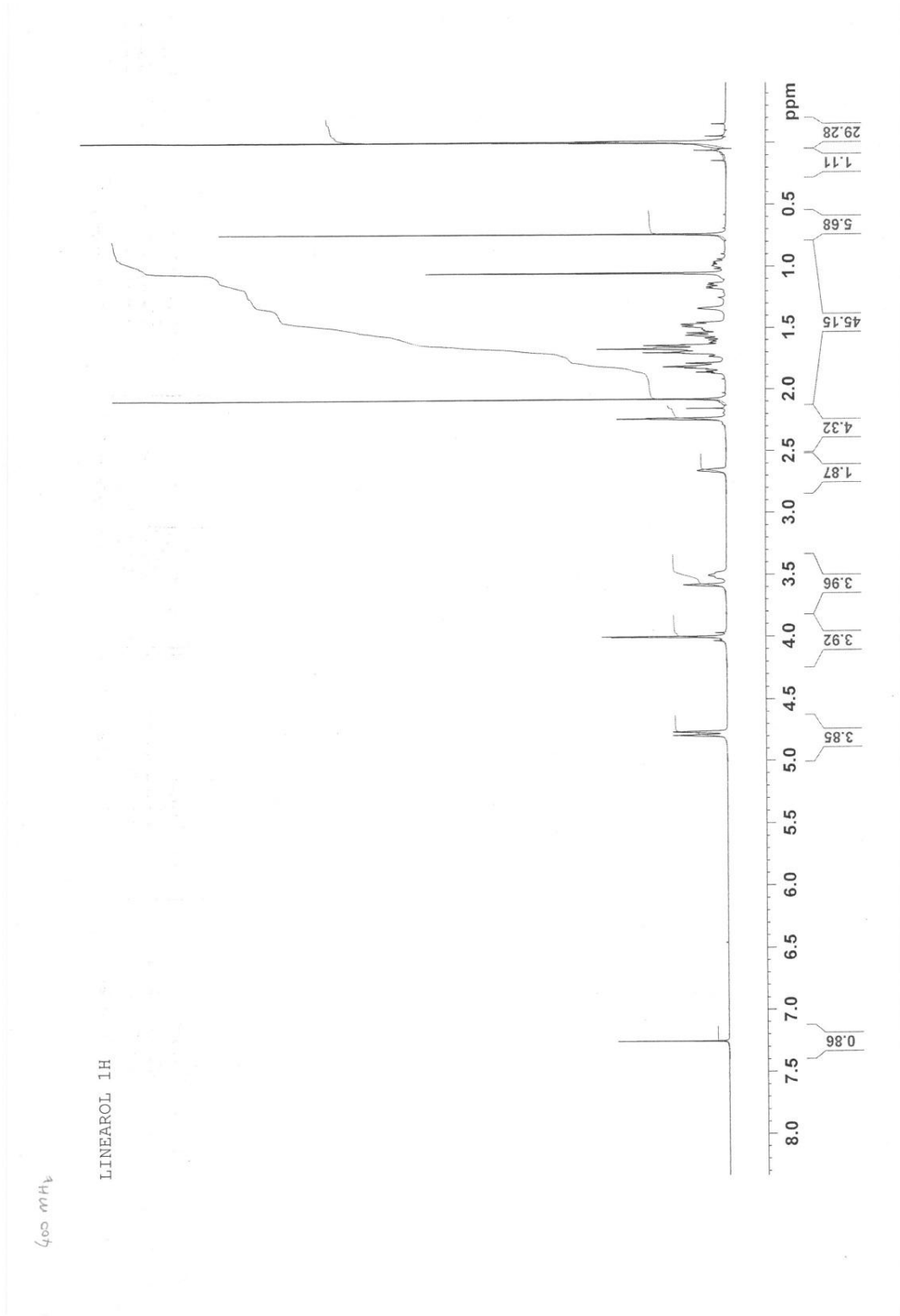
Tablo 5.3 : Linearol Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Verileri(ppm)

C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
38,37	27,28	72,21	38,76	38,73	26,44	76,84	47,93	50,22	38,27	17.81

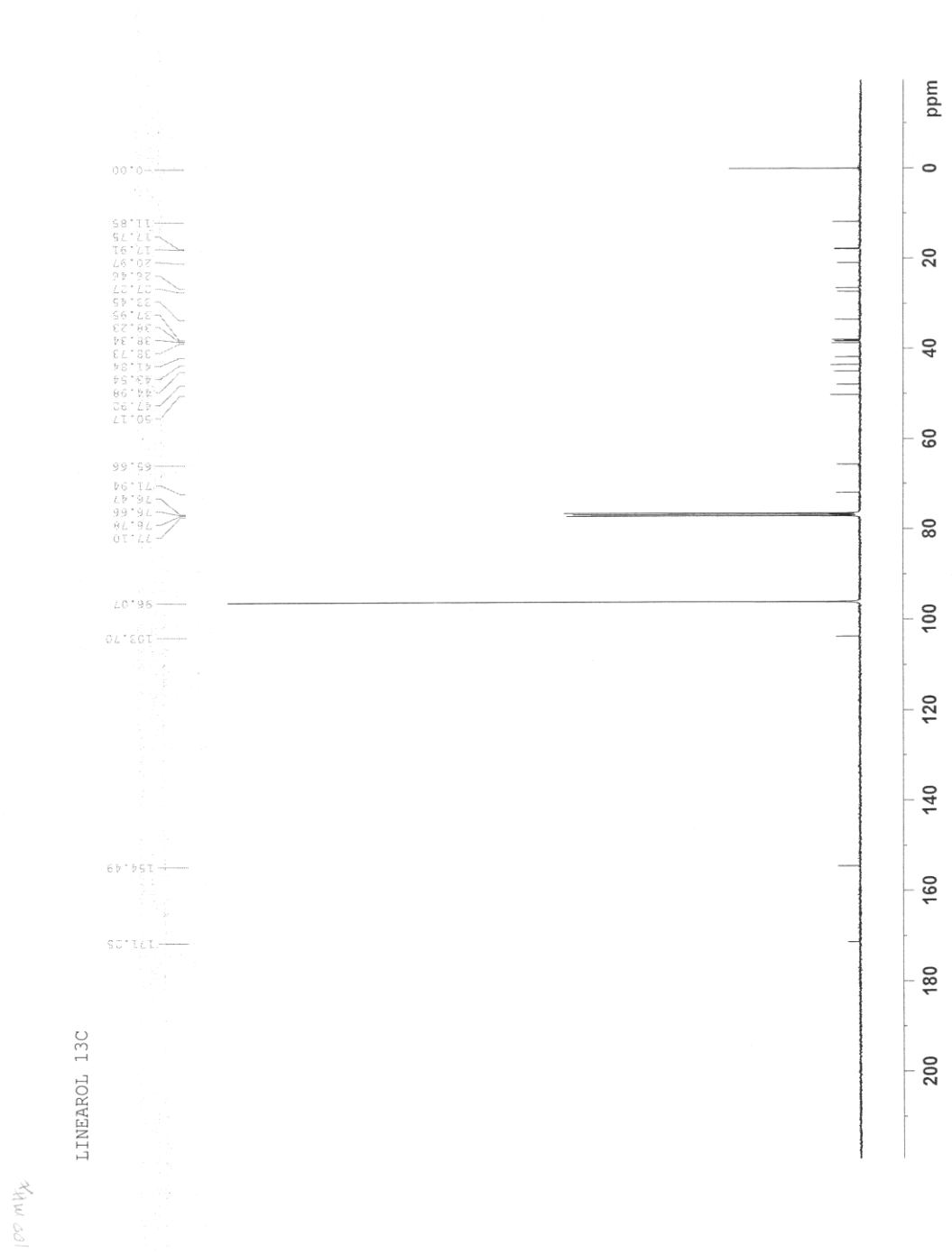
C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	O-CO<u>C</u>H3	O-<u>C</u>OCH₃
33,51	43,62	38,14	44,01	154,95	103,55	66,01	11,91	17,93	21,15	171,82



Şekil 5.1 : Linearol Bileşiminin IR Spekturumu



Şekil 5.2 : Linearol Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 5.3: Linearol Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

5.2 Hesapsal Sonuçlar

Bu alışmada, YFT ve HF yöntemleri ve 6-31G ve 6-31G(d) temel setleri kullanarak linearol bileşinin, geometrik parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral bağ açıları ve NBO yükleri), titreşim frekansları ve NMR spektroskopisi kimyasal kayma değerleri GAUSSIAN03W programlarında hesaplandı. Gauss view 3.0 programı kullanarak, elde edilen teorik sonuçlar analiz edildi. Elde edilen sonuçlar tablolar halinde verildi.

Tablo 5.4: Linearol Bileşinin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Bağ Uzunlukları (Å)

BAĞ UZUNLUKLARI	DENEYSEL VERİLER	HF		YFT											
		6-31G	6-31G(d)	B1LYP 6-31G	B1LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6-31G(d)	B3P86 6-31G	B3P86 6-31G(d)	B3PW91 6-31G	B3PW91 6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1PW91 6-31G(d)
C(2)-C(3)	1,515	1,520	1,522	1,528	1,528	1,529	1,528	1,519	1,518	1,522	1,521	1,524	1,524	1,521	1,521
C(3)-O(3)	1,434	1,443	1,412	1,468	1,434	1,469	1,435	1,455	1,422	1,459	1,426	1,461	1,427	1,457	1,423
O(3)-H	-	0,951	0,947	0,976	0,968	0,978	0,969	0,973	0,965	0,976	0,967	0,976	0,967	0,973	0,956
C(3)-C(4)	1,528	1,547	1,548	1,556	1,555	1,557	1,555	1,540	1,539	1,547	1,546	1,550	1,549	1,547	1,546
C(4)-C(5)	1,553	1,577	1,573	1,585	1,579	1,585	1,579	1,564	1,558	1,572	1,566	1,576	1,570	1,572	1,566
C(4)-C(19)	1,553	1,537	1,538	1,544	1,542	1,544	1,541	1,531	1,529	1,535	1,532	1,537	1,535	1,534	1,532
C(4)-C(18)	1,536	1,550	1,551	1,558	1,556	1,558	1,556	1,543	1,542	1,548	1,546	1,552	1,549	1,548	1,546
O(18')-C(18)	1,45	1,446	1,419	1,471	1,439	1,472	1,440	1,457	1,426	1,462	1,430	1,464	1,432	1,459	1,428
O(18')-C(21)	1,312	1,344	1,324	1,375	1,351	1,377	1,353	1,366	1,344	1,370	1,347	1,372	1,349	1,368	1,345
C(21)=O(21')	1,181	1,215	1,189	1,234	1,210	1,236	1,212	1,231	1,207	1,234	1,210	1,234	1,211	1,232	1,208
C(21)-C(22')	1,48	1,491	1,503	1,500	1,508	1,500	1,509	1,489	1,498	1,492	1,501	1,495	1,504	1,492	1,501
C(6)-C(7)	1,522	1,527	1,527	1,535	1,533	1,535	1,534	1,523	1,522	1,528	1,526	1,530	1,529	1,527	1,526
O(7')-C(7)	1,444	1,444	1,413	1,469	1,434	1,471	1,435	1,455	1,421	1,460	1,425	1,462	1,427	1,457	1,423
O(7')-H	-	0,951	0,947	0,976	0,968	0,978	0,970	0,973	0,965	0,976	0,967	0,976	0,967	0,973	0,965
C(7)-C(8)	1,528	1,526	1,528	1,533	1,533	1,533	1,533	1,519	1,519	1,525	1,525	1,528	1,528	1,525	1,525
C(8)-C(15)	1,534	1,558	1,554	1,567	1,561	1,567	1,561	1,551	1,545	1,557	1,551	1,560	1,554	1,556	1,551
C(8)-C(14)	1,542	1,550	1,546	1,559	1,533	1,559	1,553	1,542	1,536	1,550	1,543	1,552	1,546	1,549	1,543
C(13)-C(14)	1,527	1,535	1,531	1,545	1,539	1,545	1,539	1,534	1,528	1,538	1,532	1,540	1,534	1,537	1,531
C(16)=C(17)	1,363	1,322	1,318	1,336	1,331	1,337	1,333	1,333	1,329	1,335	1,331	1,337	1,332	1,335	1,330
C(13)-C(16)	1,487	1,518	1,516	1,526	1,520	1,526	1,520	1,516	1,509	1,519	1,513	1,521	1,515	1,519	1,513
C(15)-C(16)	1,484	1,519	1,520	1,527	1,523	1,527	1,523	1,514	1,511	1,519	1,515	1,521	1,517	1,518	1,515

Tablo 5.5:Linearol Bileşiminin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Bağ Açılı (°)

BAĞ AÇILARI	DENEYSEL VERİLER	HF		YFT											
		6-31G	6-31G(d)	B1LYP 6-31G	B1LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6-31G(d)	B3P86 6-31G	B3P86 6-31G(d)	B3PW91 6-31G	B3PW91 6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1PW91 6-31G(d)
C(15)-C(16)-C(17)	127,7	126,415	126,373	126,482	126,486	126,493	126,500	126,685	126,693	126,586	126,592	126,549	126,552	126,569	126,569
O(21)-C(21)-O(18)	121,5	123,091	124,460	123,561	124,567	123,600	124,575	123,318	124,346	123,516	124,494	123,609	124,594	123,525	124,542
C(22)-C(21)-O(18)	113,5	111,608	110,858	110,703	110,312	110,625	110,268	110,703	110,308	110,648	110,282	110,625	110,245	110,699	110,288
O(21)-C(21)-C(22)	124,9	125,293	124,676	125,735	125,119	125,773	125,155	125,977	125,345	125,833	125,221	125,764	125,159	125,773	125,167
C(18)-O(18)-C(21)	118,1	122,167	119,931	118,844	117,916	118,611	117,772	118,100	117,145	118,174	117,271	118,420	117,524	118,469	117,477
H(22')-C(22)-C(21)	-	110,010	109,779	109,907	109,734	109,913	110,948	110,027	109,875	109,949	109,788	109,910	109,758	109,938	109,777
C(3)-O(3)-H'(3)	-	112,143	108,494	108,947	106,716	108,732	106,599	109,010	106,614	108,782	106,527	108,755	106,532	108,958	106,621
O(18')-C(18')-H(18)	-	108,856	109,175	108,532	108,788	108,486	108,742	108,651	108,995	108,523	108,751	108,529	108,780	108,617	108,856
C(3)-C(4)-C(18)	108,9	108,292	108,391	108,366	108,323	108,357	108,303	108,316	108,619	108,253	108,212	108,199	108,165	108,209	108,193
H'(7)-O(7)-C(7)	-	113,524	109,569	110,211	107,806	109,990	107,693	110,601	107,918	110,134	107,676	110,013	107,621	110,275	107,740
C(3)-C(4)-C(5)	107,5	103,377	107,551	107,475	107,690	107,473	107,697	107,356	107,491	107,539	107,774	107,506	107,750	107,521	107,753
C(13)-C(16)-C(15)	106,9	107,456	107,370	107,535	107,440	107,535	107,440	107,487	107,384	107,523	107,429	107,504	107,407	107,514	107,418
C(7)-C(8)-C(15)	112	110,591	110,425	110,913	110,750	110,943	110,778	110,600	110,420	110,874	110,712	110,878	110,720	110,809	110,652

Tablo 5.6 :Linearol Bileşğinin HF ve DFT Yöntemleri ile Hesaplanan Dihedral Bağ Açılıarı (°)

DİHEDRAL BAĞ AÇILARI	DENEYSEL VERİLER	HF		DFT											
		6-31G	6-31G(d)	B1LYP 6-31G	B1LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP 6-31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6-31G(d)	B3P86 6-31G	B3P86 6-31G(d)	B3PW91 6-31G	B3PW91 6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1PW91 6-31G(d)
C(1)-C(3)-C(2)-O(3)	-	178,384	178,488	177,491	177,711	177,469	177,697	176,601	177,040	177,527	177,775	177,752	177,925	177,718	177,903
H(3)-C(3)-O(3)-H(3)	-	-50,852	-52,647	-53,553	-56,937	-53,662	-57,285	-57,094	-60,296	-52,996	-57,090	-52,023	-56,889	-52,292	-56,563
H(3)-C(3)-O(3)-C(4)	-	167,340	169,145	169,826	173,240	169,909	173,567	173,492	176,930	169,148	173,294	-168,169	-173,080	-168,473	-172,829
H(7)-C(7)-O(7)-H(7)	-	52,446	57,014	58,481	61,382	58,990	61,852	60,849	63,982	60,074	63,081	59,494	62,414	59,610	62,558
C(15)-C(7)-C(8)-H(7)	-	68,531	69,636	68,012	68,976	67,977	68,941	66,678	67,718	67,589	68,558	67,893	68,865	67,754	68,731
C(16)-C(8)-C(15)-C(7)	-	148,818	149,032	149,093	149,138	149,119	149,158	149,629	149,645	149,489	149,562	-149,344	-149,408	-149,510	-149,526
C(13)-C(15)-C(16)-C(8)	-	3,248	3,161	3,686	3,464	3,735	3,511	4,182	3,983	4,238	4,084	4,081	3,899	4,253	4,109
C(17)-C(15)-C(16)-C(8)	-	177,575	177,995	176,792	177,388	176,718	177,312	175,699	176,290	175,920	176,839	-176,223	-176,876	-175,923	-176,433
C(15)-C(14)-C(8)-C(13)	-	45,765	46,177	45,753	45,981	45,760	45,976	45,528	45,686	45,830	46,055	45,811	46,034	45,839	46,800
C(15)-C(17)-C(16)-H(17a)	-	1,409	1,593	1,254	1,465	1,246	1,457	1,035	1,272	1,146	1,361	1,203	1,424	1,143	1,358
C(15)-C(17)-C(16)-H(17b)	-	174,449	178,289	178,578	178,376	178,586	178,381	178,745	178,520	178,671	178,457	-178,615	-178,399	-178,662	-178,452
C(17)-C(15)-C(16)-H(15a)	-	-54,397	-54,318	-53,669	-53,730	-53,570	-53,619	-52,829	-52,752	-52,735	-52,634	-52,982	-52,931	-52,720	-52,601
C(17)-C(15)-C(16)-H(15b)	-	64,608	64,396	65,435	64,958	65,517	65,038	66,753	66,306	66,488	66,108	66,156	65,714	66,501	66,128
C(17)-C(13)-C(16)-H(13)	-	-32,347	-31,923	-32,816	-32,205	-32,855	-32,244	-33,625	-32,981	-33,464	-32,898	-33,249	-32,648	-33,494	-32,933
C(18)-C(21)-O(18)-O(21)(C=O)	-	9,323	6,568	8,074	6,360	7,957	6,303	8,144	6,667	8,369	6,651	7,505	5,839	8,131	6,402
C(19)-C(18)-C(4)-H(18a)	-	-60,647	-58,691	-60,589	-58,719	-60,617	-58,743	-59,024	-56,405	-60,572	-58,775	-61,068	-59,054	-60,765	-58,840
C(19)-C(18)-C(4)-H(18b)	-	177,199	179,606	176,874	179,895	176,810	179,844	178,144	177,918	176,831	179,802	176,459	179,660	176,754	179,867
C(21)-C(18)-O(18)-H(18a)	-	143,969	140,775	143,554	140,459	143,368	140,243	145,111	143,439	144,332	141,105	-142,973	-139,594	-143,792	-140,758
C(21)-C(18)-O(18)-H(18b)	-	-27,630	-24,715	-29,961	-24,130	-26,759	-23,896	-27,991	-26,749	-27,498	-24,586	-26,285	-23,205	-27,195	-24,308
O(21)-C(22)-C(21)-H(22a)	-	128,181	127,072	135,124	134,065	135,670	134,726	135,095	134,425	134,972	134,055	134,649	133,667	134,397	133,157
O(21)-C(22)-C(21)-H(22b)	-	6,475	5,479	12,864	11,812	13,364	12,409	12,674	11,924	12,648	11,701	12,410	11,409	12,129	10,892
O(21)-C(22)-C(21)-H(22c)	-	113,887	114,930	106,901	107,917	106,355	107,257	107,159	107,783	107,162	108,046	-107,410	-108,361	-107,724	-108,935
O(18)-C(22)-C(21)-H(22a)	-	-50,895	-52,139	-44,789	-45,790	-44,277	-45,162	-44,939	-45,605	-44,644	-45,561	-44,982	-45,957	-45,227	-46,453
O(18)-C(22)-C(21)-H(22b)	-	172,601	173,732	167,049	168,043	166,582	167,479	167,360	168,105	166,968	167,916	-167,221	-168,215	-167,495	-168,718
O(18)-C(22)-C(21)-H(22c)	-	67,035	65,857	73,185	72,226	73,697	72,853	72,805	72,186	73,220	72,335	72,957	72,012	72,650	71,454

Tablo 5.7: Linearol Bileşiminin HF/6-31G Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları.

Deneysel	HF 6-31G	Yoğunluk	Titreşen bağ ve Titreşim Türü
	134,66	1,89	O=C-CH ₃ rocking
	276,43	167,25	O-H rocking(C7)
	281,71	18,21	O-H rocking(C7)
	287,28	33,22	O-H rocking(C3-7)
	296,99	14,91	O-H rocking(C3)
	310,43	40,78	O-H rocking(C3)
	342,62	60,06	O-H rocking(C3)
	1233,09	15,39	O-H rocking(C7)
	1235,32	4,64	O-H rocking(C3)
	1267,2	51,41	O-H rocking(C3)
	1280,97	24,7	O-H rocking(C7)
	1292,99	12,72	O-H rocking(C7)
	1306,78	17,9	O-H rocking(C3)
	1319,66	17,06	O-H rocking(C7)
	1339,97	4,47	O-H rocking(C3)
	1351,21	0,61	O-H rocking(C3)
	1371,63	16,27	O-H rocking(C3)
	1384,86	2,73	O-H rocking(C3)
	409,51	1,88	C=CH ₂ rocking
	481,99	9,28	O=C-CH ₃ scissoring
	652,54	16,44	O=C-CH ₃ twisting
871,4	789,53	3,03	C=CH ₂ twisting
	835,61	3,05	
	913,35	6,3	
	1058,36	9,67	
	1403,44	2,32	
	999,02	5,54	C=CH ₂ rocking
	1009,13	0,32	
	1043,45	7,76	H ₂ C=C-CH ₂ rocking
	1091,47	29,72	C=CH ₂ wagging
	1182,49	24,84	O=C-CH ₃ wagging
	1195,23	119,32	
	1202,13	16,58	O=C-CH ₃ twisting
	1413,59	383,09	C-O symmetrical streahching
	1433,4	2,15	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
	1471,8	4,72	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
1045,7	1473,75	44,29	O=C-O-CH ₂ twisting
1262	1549,13	4,81	O=C-O-CH ₂ wagging
	1607,27	1,57	C=CH ₂ scissoring
	1625,99	18,74	O=C-CH ₃ scissoring
	1632,98	10,02	
	1634,34	9,67	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1658,71	7,27	O=C-O-CH ₂ scissoring
	1663,09	9,52	
1714	1882,63	241,75	C=O symmetrical streahching
1656	1885,92	22,97	C=C symmetrical streaching
2879,6	3168,83	30,57	H-O-C-H symmetrical streahching(C7)
2928	3199,04	34,99	H-O-C-H symmetrical streahching(C3)
	3222,94	3,33	O=C-CH ₃ symmetrical streahching
	3232,92	48,18	H ₂ C=C-CH symmetrical streahching
	3309,59	19,18	C=CH ₂ symmetrical streahching
	3332,31	12,45	O=C-CH ₃ asymmetrical streahching
	3354,77	25,43	O=C-O-CH ₂ asymmetrical streahching
	3387,05	22,66	C=CH ₂ asymmetrical streahching
3393	4018,44	38,21	O-H symmetrical streaching(C7)
3493	4020,72	27,67	O-H symmetrical streaching(C3)

Tablo 5.8: Linearol Bileşiminin HF/6-31G (d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})

Deneysel	HF 6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen bağ ve Titreşim Türü
	123,34	2,53	O=C-CH ₃ rocking
	284,16	29,23	O-H rocking(C3-7)
	295,83	22,71	O-H rocking(C3-7)
	299,09	51,81	O-H rocking(C3-7)
	311,95	87,34	O-H rocking(C3-7)
	320,2	30,39	O-H rocking(C7)
	332,53	11,09	O-H rocking(C3)
	335,38	19,58	O-H rocking(C3-7)
	338,83	22,42	O-H rocking(C3)
	1096,76	9,02	O-H rocking(C3)
	1268,93	2,61	O-H rocking(C3)
	1399,54	25,48	O-H rocking(C3)
	1431,25	107,08	O-H rocking(C7)
	489,21	13,68	O=C-CH ₃ scissoring
	718,7	14,51	O=C-O scissoring
871,4	908,64	2,04	C=CH ₂ twisting
	1089,1	9,22	O=C-CH ₃ wagging
	1104,2	3,49	
	1178,5	7,75	O=C-CH ₃ rocking
	1268,9	2,61	H ₂ C=C-CH ₂
	1275,83	12,62	H-O-C-H rocking(C3)
	1321,71	32,75	H-O-C-H rocking(C7)
	1418,7	239,14	C-O symmetrical stretching
1045,7	1483,9	64,956	O=C-O-CH ₂ twisting
1262	1550,0	30,5	O=C-O-CH ₂ wagging
	1558,2	70,36	O=C-CH ₃ wagging
	1591,6	2,72	C=CH ₂ scissoring
	1622,6	6,29	O=C-CH ₃ scissoring
	1665,4	14,59	C-O-C-H scissoring
1656	1892,9	17,76	C=C symmetrical stretching
1714	2003,2	280,8	C=O symmetrical stretching
2879,6	3170,28	52,13	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3195,6	15,65	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3222,41	34,34	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3232,0	5,4	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3295,4	35,02	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3316,7	21,92	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3335,2	30,74	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3298,9	10,64	
	3350,01	30,74	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3388,7	21,15	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	4103,99	41,59	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	4104,9	50,93	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.9: Linearol Bileşiminin YFT/ B1LYP(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	YFT B1LYP/6-31G	Yoğunluk	Titreşen bağ ve Titreşim Türü
	124,26	0,51	O=C-CH ₃ rocking
	250,97	3,59	O-H rocking(C3)
	264,34	49,89	O-H rocking(C3-7)
	275,13	28,23	O-H rocking(C3)
	281,198	73,79	O-H rocking(C7)
	290,318	86,46	O-H rocking(C3-7)
	298,69	13,03	O-H rocking(C7)
	309,2	42,43	O-H rocking(C3-7)
	452,48	7,57	O=C-CH ₃ scissoring
871,4	727,198	8,17	C=CH ₂ twisting
	734,21	6,43	
	951,15	25,88	C=CH ₂ wagging
1045,7	1064,41	39,49	O=C-CH ₃ wagging
	1068,68	70,54	
	1075,99	61,29	
	1102,35	10,53	O=C-CH ₃ twisting
	1192,23	0,47	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	1280,36	4,72	C-O symmetrical stretching
	1322,57	2,11	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
	1450,34	46,09	O=C-CH ₃ wagging
	1501,41	0,93	C=CH ₂ scissoring
	1525,23	12,57	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1525,37	13,05	O=C-CH ₃ scissoring
	1529,37	11,26	
1262	1535,25	1,37	O=C-O-CH ₂ scissoring
1714	1738,09	157,66	C=O symmetrical stretching
1656	1752,14	16,11	C=C symmetrical stretching
2879,6	3007,71	56,21	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3032,82	10,15	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3060,54	34,25	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3083,4	2,07	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3091,82	33,7	H ₂ C=C-CH symmetrical stretching
	3165,69	18,43	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3183,78	21,28	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3195,4	10,66	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3245,34	20,02	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3656,9	3,18	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3662,13	6,54	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.10: Linearol Bileşiminin YFT/ BILYP(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})

Deneysel	BILYP/6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	105,53	0,74	O=C-CH ₃ rocking
	253,45	9,47	O-H rocking(C3)
	266,77	27,58	O-H rocking(C3)
	275,91	45,1	O-H rocking(C3-7)
	279,94	38,05	O-H rocking(C7)
	291,2	50,89	O-H rocking(C3-7)
	298,48	32,34	O-H rocking(C7)
	309,7	27,8	O-H rocking(C3)
	1178,12	24,19	O-H rocking(C7)
	1181,18	1,74	O-H rocking(C3)
	1205,94	19,62	O-H rocking(C7)
	1215,19	22,85	O-H rocking(C7)
	1218,03	8,48	O-H rocking(C3)
	1227,26	7,26	O-H rocking(C7)
	1239	2,49	O-H rocking(C3)
	1243,06	7,62	O-H rocking(C3)
	1285,2	6,8	O-H rocking(C3)
	1285,9	1,85	O-H rocking(C3)
	1289,37	16,89	O-H rocking(C7)
	1311,72	14,6	O-H rocking(C7)
	457,71	11,58	O=C-CH ₃ scissoring
	598,55	6,772	O=C-CH ₃ twisting
871,4	722,57	3,87	C=CH ₂ twisting
	731,63	7,37	
	934,92	2,73	
	957,73	4,13	
	964,3	18,4	
	977,64	6,602	
	900,21	31,84	C=CH ₂ wagging
	902,55	5,89	
1045,7	990,73	2,19	C-O-CH ₂ rocking
	1009,4	4,07	O=C-CH ₃ wagging
	1024,46	15,59	
	1061,45	21,19	O=C-CH ₃ twisting
	1069,71	16,76	
	1290,58	401,02	C-O symmetrical stretching
	1302,11	18,29	C=CH ₂ rocking
1262	1333,11	20,88	O=C-O-CH ₂ twisting
	1353,03	22,87	
	1405,31	33,25	O=C-CH ₃ wagging
	1414,23	35,94	
	1361,45	1,96	H-O-C-H rocking(C3)
	1464,2	33,52	H-O-C-H rocking(C7)
	1467,87	0,51	C=CH ₂ scissoring
	1496,2	11,2	O=C-CH ₃ scissoring
	1500,24	6,03	
1656	1756,04	15,81	C=C symmetrical stretching
1714	1846,6	185,398	C=O symmetrical stretching
2879,6	2982,71	69,88	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3008,47	12,32	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3067,78	35,18	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3086,79	1,83	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3093,72	42,9	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3158,12	28,2	O=C-CH ₂ asymmetrical stretching
	3164,06	13,62	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3201,63	8,08	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3242,84	13,94	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3780,46	12,89	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3785,42	20,12	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.11 : Linearol Bileşiminin YFT /B1B95(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneyssel	B1B95-6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	106,315	0,06	O=C-CH ₃ rocking
	254,78	14,95	O-H rocking(C3)
	261,42	9,06	O-H rocking(C3)
	274,69	39,21	O-H rocking(C3-7)
	285,69	1,61	O-H rocking(C7)
	289,7	94,08	O-H rocking(C3-7)
	292,44	24,6	O-H rocking(C7)
	359,04	33,92	O-H rocking(C7)
	1115,25	3,13	O-H rocking(C3)
	1121,77	23,48	O-H rocking(C7)
	1127,88	48,39	O-H rocking(C3)
	1145,88	13,92	O-H rocking(C3)
	1149,47	7,52	O-H rocking(C3)
	1181,93	25,44	O-H rocking(C3)
	455,86	12,75	O=C-CH ₃ scissoring
	603,75	6,48	O=C-CH ₃ wagging
871,4	724,61	3,84	C=CH ₂ twisting
	734,58	6,61	
	855,15	1,87	
	867,42	7,06	O=C-O-CH ₂ twisting
	906,61	27,32	C=CH ₂ wagging
	956,42	0,88	C=CH ₂ rocking
	960,69	6,45	
1045,7	993,14	4,65	O=C-O-CH ₂ rocking
	1014,36	6,29	O=C-CH ₃ wagging
	1028,07	14,56	
	1070,61	24,34	O=C-CH ₃ twisting
	1077,2	15,19	
	1186,48	0,53	H-O-CH rocking
	1196,13	20,61	
	1213,41	23,84	
	1217,71	18,22	
	1291,25	3,66	
	1105,97	60,31	C-O symmetrical stretching
	1300,73	239,67	O=C-O symmetrical stretching
	1318,41	29,33	C=CH ₂ rocking
1262	1343,75	15,21	O=C-O-CH ₂ twisting
	1345,9	6,26	
	1351,75	0,03	
	1359,35	8,24	
	1360,47	14,61	
	1420,34	72,69	O=C-CH ₃ wagging
	1414,23	35,94	
	1435,55	7,09	H-O-CH rocking
	1470,3	24,53	C=CH ₂ scissoring
	1484,18	6,99	CH ₂ =C-CH ₂ scissoring
	1505,09	7,19	O=C-CH ₃ scissoring
1656	1768,97	14,94	C=C symmetrical stretching
1714	1867,21	187,025	C=O symmetrical stretching
2879,6	2999,78	70,62	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3023,38	4,29	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3061,06	48,24	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3102,7	1,38	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3105,64	30,94	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3176,94	19,81	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3181,58	5,67	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3219,63	7,87	
	3179,12	14,89	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3259,83	13,9	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3801,78	14,85	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3807,49	21,05	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.12: Linearol Bileşiğinin YFT/B1B95(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})

Deneysel	B1B95	Yoğunluk	Titreşen bağ ve Titreşim Türü
	/6-31G		
	135,75	1,43	O=C-CH ₃ rocking
	255,89	14,39	O-H rocking(C3-7)
	261,83	5,38	O-H rocking(C3-7)
	276,64	97,59(7)	O-H rocking(C7)
	284,34	67,79(3)	O-H rocking(C3)
	289,27	64,56(7)	O-H rocking(C7)
	298,9	13,38	O-H rocking(C3-7)
	331,23	21,76(3)	O-H rocking(C3)
	345,47	9,09(3)	O-H rocking(C3)
	352,057	22,36(3)	O-H rocking(C3)
	456,25	12,36	O=C-CH ₃
	640,46	3,39	
	549,01	6,22	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
871,4	731,16	4,18	C=CH ₂ twisting
	740,7	9,08	
	973,07	19,09	
	956,85	17,99	C=CH ₂ wagging
	975,05	22,83	
1045,7	1080,43	72,61	O=C-CH ₃ wagging
	1101,9	20,32	O=C-CH ₃ twisting
	1226,35	7,54	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	1300,97	387,68	C-O symmetrical stretching
	1317,47	3,59	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
	1449,42	60,55	O=C-CH ₃ wagging
	1493,17	1,16	C=CH ₂ scissoring
	1502,65	11,56	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1519,68	19,16	O=C-CH ₃ scissoring
1262	1518,61	5,72	O=C-O-CH ₂ scissoring
	1525,98	18,21	
1714	1765,3	157,21	C=O symmetrical stretching
1656	1768,08	18,06	C=C symmetrical stretching
2879,6 2928	3015,81	56,13	H-O-C-H symmetrical stretching (C7)
	3031,51	16,52	H-O-C-H symmetrical stretching (C3)
	3069,81	43,18	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3100,66	0,8	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3103,14	24,17	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3114,66	48,52	H ₂ C=C-CH symmetrical stretching
	3141,73	10,31	H ₂ C=C-CH ₂ asymmetrical stretching
	3183,15	14,68	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3197,83	16,34	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3186,72	5,34	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3225,62	7,94	
	3269,91	17,14	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3696,99	3,18	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3702,46	9,62	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.13: Linearol Bileşiğinin YFT /B3LYP(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	B3LYP/6-31G	Yoğunluk	Titreşen bağ ve Titreşim Türü
	121,832	0,55	O=C-CH ₃ rocking
	262,52	53,24	O-H rocking(C3-7)
	273,37	28,2	O-H rocking(C3-7)
	279,58	70,98	O-H rocking(C7)
	288,71	84,77	O-H rocking(C3-7)
	297,46	12,55	O-H rocking(C7)
	306,96	40,44	O-H rocking(C3-7)
	1192,37	8,44	O-H rocking(C7)
	1203,41	16,35	O-H rocking(C3)
	1261,62	24,2	O-H rocking(C3)
	1277,71	10,65	O-H rocking(C3)
	1445,03	1,92	O-H rocking(C3-7)
	1447,47	1,14	O-H rocking(C3)
	1451,15	14,68	O-H rocking(C7)
	383,41	1,05	C=CH ₂ rocking
	450,46	7,3	O=C-CH ₃ scissoring
	652,54	16,44	O=C-CH ₃ twisting
871,4	723,41	7,31	C=CH ₂ twisting
	730,38	7,23	
	966,75	6,96	
	975,84	18,48	
	1057,16	61,36	O=C-CH ₃ wagging
	1061,71	62,24	
	1068,78	46,23	
	1092,77	12,97	O=C-CH ₃ twisting
	1094,88	5,54	
	1142,83	0,92	C=CH ₂ rocking
	1135,79	6,35	H ₂ C=C-CH ₂ rocking
	1169,4	31,83	H-O-C-H rocking
	1218,53	16,89	
	1185,11	0,4	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	1270,12	403,747	C-O symmetrical streahching
	1314,07	2,21	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
1045,7	1327,33	9,06	O=C-O-CH ₂ twisting
1262	1418,04	2,21	O=C-O-CH ₂ wagging
	1440,46	46,82	O=C-CH ₃ wagging
	1492,76	0,89	C=CH ₂ scissoring
	1515,83	9,61	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1516,84	16,16	O=C-CH ₃ scissoring
	1520,66	11,66	
1714	1727,82	153,02	C=O symmetrical streahching
1656	1742,06	16,2	C=C symmetrical streaching
2879,6	2992,19	58,22	H-O-C-H symmetrical streahching(C7)
2928	3017,2	18,45	H-O-C-H symmetrical streahching(C3)
	3047,6	34,31	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical streahching
	3071,32	2,02	O=C-CH ₃ symmetrical streahching
	3088,64	28,99	O=C-O-CH ₂ symmetrical streahching
	3110,95	15,33	H ₂ C=C-CH ₂ asymmetrical streahching
	3146,24	7,11	O=C-CH ₃ asymmetrical streahching
	3184,96	10,41	
	3153,25	18,77	C=CH ₂ symmetrical streahching
	3168,9	22,15	O=C-O-CH ₂ asymmetrical streahching
	3233,4	19,87	C=CH ₂ asymmetrical streahching
3393	3632,24	2,86	O-H symmetrical streaching(C7)
3493	3637,86	5,7	O-H symmetrical streaching(C3)

Tablo 5.14 : Linearol Bileşiğinin YFT /B3LYP(6-31G(d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	B3LYP/6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	106,527	0,3547	O=C-CH ₃ rocking
	278,18	27,269	O-H rocking(C3)
	279,349	35,801	O-H rocking(C3-7)
	292,025	66,624	O-H rocking(C3-7)
	300,092	39,396	O-H rocking(C7)
	309,646	30,268	O-H rocking(C3-7)
	1235,66	8,66	O-H rocking(C7)
	1307,65	7,804	O-H rocking(C3-7)
	1333,26	18,966	O-H rocking(C7)
	1468,62	17,816	O-H rocking(C3)
	456,501	11,299	O=C-CH ₃ scissoring
	596,663	6,772	O=C-CH ₃ twisting
871,4	718,292	6,681	C=CH ₂ twisting
	725,943	5,145	
	924,69	3,36	
	928,713	1,801	
	954,693	8,648	
	956,363	14,898	
	971,438	8,944	
	901,9	15,154	C=CH ₂ wagging
	905,44	15,165	
1045,7	982,561	1,314	O=C-O-CH ₂ rocking
	1003,7	3,788	O=C-CH ₃ wagging
	1071,72	18,279	O=C-CH ₃ twisting
	1079,95	92,363	
	1217,26	23,86	H-O-C-H rocking(C7)
	1459,04	19,554	H-O-C-H rocking(C3)
	1276,35	437,453	C-O symmetrical streaching
	1281,95	12,793	C=CH ₂ rocking
	1473,7	0,572	
1262	1351,9	22,328	C-O-C-H twisting
	1413	28,801	O=C-CH ₃ wagging
	1439,9	2,864	H-O-CH rocking(C3)
	1459,04	19,55	H-O-CH rocking(C7)
	1473,7	0,576	C=CH ₂ scissoring
	1502,88	10,663	O=C-CH ₃ scissoring
	1506,35	8,04	
1656	1743,68	13,335	C=C simetrik streching
1714	1825,39	185,085	C=O simetrik streching
2879,6	2975	67,305	H-O-C-H symmetrical streaching(C7)
2928	3003,38	14,917	H-O-C-H symmetrical streaching(C3)
	3058,17	35,295	H-O-CH-CH ₂ symmetrical streaching
	3072,73	2,902	O=C-CH ₃ symmetrical streaching
	3096,76	30,849	O=C-O-CH ₂ symmetrical streaching
	3139,63	6,426	O=C-CH ₂ asymmetrical streaching
	3149,24	73,371	C=CH ₂ symmetrical streaching
	3149,46	0,897	
	3149,75	20,821	O-C-O-CH ₂ asimetrik streaching
	3178,63	10,58	O=C-CH ₃ asymmetrical streaching
	3223,03	16,366	C=CH ₂ asymmetrical streaching
3393	3738,32	8,863	O-H symmetrical streaching(C7)
3493	3741,99	14,51	O-H symmetrical streaching(C3)

Tablo 5.15: Linearol Bileşiğinin YFT /B3P86(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	B3P86-6-31G	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	124,12	0,58	O=C-CH ₃ rocking
	250,68	8,76	O-H rocking(C3)
	261,96	55,26	O-H rocking(C3)
	274,77	50,54	O-H rocking(C3-7)
	279,01	86,18	O-H rocking(C7)
	308,74	42,74	O-H rocking(C3-7)
	1141,8	7,06	O-H rocking(C7)
	1179,66	33,53	O-H rocking(C3)
	1183,58	16,27	O-H rocking(C7)
	1195,15	8,06	O-H rocking(C3)
	1222,14	18,30	O-H rocking(C7)
	1236,39	11,55	O-H rocking(C7)
	1281,14	4,15	O-H rocking(C3)
	1368,27	2,27	O-H rocking(C7)
	1444,42	2,69	O-H rocking(C3)
	1451,16	7,13	O-H rocking(C3)
	450,93	5,50	O=C-CH ₃ scissoring
871,4	728,45	3,95	C=CH ₂ twisting
	929,65	4,21	C=CH ₂ wagging
	949,40	17,13	
	971,43	8,30	C=CH ₂ rocking
	986,26	11,64	
1045,7	996,391	0,91	O=C-O-CH ₂ rocking
	1013,98	11,10	O=C-CH ₃ wagging
	1067,88	101,27	
	1081,41	67,79	
	1091,24	19,55	O=C-CH ₃ twisting
	1218,03	8,48	H-O-CH rocking
	1458,16	10,49	
	1287,97	400,298	C-O symmetrical stretching
	1289,37	16,89	C=CH ₂ rocking
	1311,85	1,35	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
1262	1328,51	9,28	O=C-O-CH ₂ twisting
	1352,59	6,71	
	1354,2	7,26	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	1386,72	0,54	H-O-C-H rocking(3)
	1394,73	4,22	H-O-C-H rocking(7)
	1413,68	4,07	O=C-O-CH ₂ wagging
	1488,87	1,12	C=CH ₂ scissoring
1656	1755,63	18,73	C=C symmetrical stretching
1714	1748,36	154,62	C=O symmetrical stretching
2879,6	2999,93	61,95	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3021,72	15,07	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3046,53	49,09	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching(C3)
	3068,48	35,61	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching(C7)
	3085,4	1,32	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3091,85	23,74	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3178,29	28,87	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3168,55	7,80	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3254,3	17,39	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3674,95	4,40	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3680,72	9,48	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.16 : Linearol Bileşiminin YFT /B3P86/6-31G(d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm⁻¹)

Deneysel	B3P86/ 6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	105,53	0,74	O=C-CH ₃ rocking
	266,77	27,58	O-H rocking (C3)
	275,9	45,1	O-H rocking(C3)
	1178,12	1,74	O-H rocking (C3)
	1181,18	23,48	O-H rocking(C3)
	1192,86	19,62	O-H rocking (C7)
	1205,94	22,85	O-H rocking(C3)
	1215,19	6,8	O-H rocking (C7)
	1285,2	14,6	O-H rocking(C3)
	1458,16	33,52	O-H rocking(C3)
	1464,2	27,8	O-H rocking (C3)
	457,71	11,58	O=C-CH ₃ scissoring
	598,55	5,98	O=C-CH ₃ wagging
871,4	722,57	3,87	C=CH ₂ twisting
	900,21	31,84	C=CH ₂ wagging
	934,92	2,73	C=CH ₂ rocking
1045,7	990,73	2,19	C-O-CH ₂ rocking
	1009,4	4,07	O=C-CH ₃ wagging
	1061,45	21,19	O=C-CH ₃ twisting
	1218,03	8,48	H-O-CH rocking
	1094,35	89,63	C-O symmetrical streching
	1290,58	401,02	O=C-O symmetrical streching
	1289,37	16,89	C=CH ₂ rocking
1262	1353,03	22,87	C-O-C-H twisting
	1405,31	33,25	O=C-CH ₃ wagging
	1435,55	7,09	H-O-CH rocking
	1467,87	0,51	C=CH ₂ scissoring
	1488,14	7,63	CH ₂ =C-CH ₂ scissoring
	1500,2	6,03	O=C-CH ₃ scissoring
1656	1756,04	15,81	C=C simetrik streching
1714	1846,6	185,398	C=O simetrik streching
2879,6	2982,71	69,88	H-O-C-H symmetrical streaching
2928	3008,47	12,32	H-O-C-H symmetrical streaching
	3045,69	44,71	H-O-CH-CH ₂ symmetrical streaching
	3086,79	1,83	O=C-CH ₃ symmetrical streaching
	3093,72	42,9	O=C-O-CH ₂ symmetrical streaching
	3158,12	28,2	O=C-O-CH ₂ asymmetrical streaching
	3162,56	10,09	O=C-CH ₃ asimetrik streaching
	3164,06	13,62	C=CH ₂ simetrik steching
	3242,84	13,94	C=CH ₂ asymmetrical streaching
3393	3780,46	12,89	O-H simetrik steching
3493	3785,42	20,12	O-H simetrik steching

Tablo 5.17: Linearol Bileşiminin YFT/B3PW91(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneyisel	B3PW91 /6-31G	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	120,774	0,58	O=C-CH ₃ rocking
	249,985(7)	8,14	O-H rocking(C7)
	260,05(7)	58,54	O-H rocking(C7)
	272,89(3-7)	36,19	O-H rocking(C3-7)
	277,916(3)	84,1	O-H rocking(C3)
	295,98(3)	12,93	O-H rocking(C3)
	306,34(7)	42,81	O-H rocking(C7)
	1121,35(3)	6,08	O-H rocking(C3)
	1177,2(3)	32,13	O-H rocking(C3)
	1182,62(7)	10,09	O-H rocking(C7)
	1368,56(3)	2,3	O-H rocking(C3)
	450,33	4,15	O=C-CH ₃ scissoring
871,4	726,57	4,64	C=CH ₂ twisting
	934,64	19,96	C=CH ₂ wagging
	940,95	7,8	
	947,64	20,16	
	982,561	1,314	C-O-CH ₂ rocking
	1091,36	18,59	O=C-CH ₃ wagging
	1065,3	98,2	O=C-CH ₃ twisting
	1108,27	22,27	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	1184,69	0,37	
	1352,84	6,87	
	1193,21(7)	10,09	H-O-C-H rocking
	1206,93(3)	17,16	
	1221,17(7)	12,91	
	1280,15(3)	9,23	
	1283,4	411,435	C-O symmetrical stretching
	1290,81	3,74	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
	1312,01	1,93	
1045,7	1309,69	6,23	O=C-O-CH ₂ twisting
	1327,65	9,45	
1262	1413,35	2,95	O=C-O-CH ₂ wagging
	1415,49	4,88	
	1438,37	59,61	O=C-CH ₃ wagging
	1443,53(3)	6,18	H-O-C-H rocking
	1450,13(7)	12,29	
	1466,99(3)	14,4	
	1489,21	1	C=CH ₂ scissoring
	1507,63	11,02	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1513,34	17,16	O=C-CH ₃ scissoring
	1517,93	3,63	
	1522,27	7,92	O=C-O-CH ₂ scissoring
1656	1750,57	18,78	C=C symmetrical stretching
1714	1744,43	156,61	C=O symmetrical stretching
2879,6	2996,96	61,64	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3018,81	16,43	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3042,89	50,36	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching(C3)
	3066,85	36,01	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching(C7)
	3081,55	1,62	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3090,05	20,47	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3125,79	11,98	H ₂ C=C-CH ₂ asymmetrical stretching
	3165,68	18,08	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3203,88	8,65	
	3175,55	36,11	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3190,97	11,76	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3163,99	17,32	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3249,38	17,97	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3670,63	4,1	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3676,93	8,93	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.18 : Linearol Bileşiğinin YFT/B3PW91(6-31G(d)) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	B3PW91/6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	101,52	1,42	O=C-CH ₃ rocking
	265,89	22,79	O-H rocking(C7)
	275,63	40,35	O-H rocking(C7)
	278,36	28,79	O-H rocking(C3-7)
	290,59	57,91	O-H rocking(C3)
	298,43	44,17	O-H rocking(C3)
	307,81	29,64	O-H rocking(C3)
	352,52	10,96	O-H rocking(C7)
	1109,88	4,52	O-H rocking(C3)
	1112,12	32,06	O-H rocking(C7)
	1130,79	13,21	O-H rocking(C7)
	1139,53	4,58	O-H rocking(C3-7)
	1175,57	22,57	O-H rocking(C3)
	1191,89	20,27	O-H rocking(C3)
	1203,55	17,84	O-H rocking(C3)
	1214,96	20,01	O-H rocking(C7)
	1217,27	11,63	O-H rocking(C3)
	1240,71	7,38	O-H rocking(C3)
	1283,65	27,13	O-H rocking(C7)
	1287,14	411,626	O-H rocking(C3)
	1300,53	9,38	O-H rocking(C3)
	1310,32	12,33	O-H rocking(C7)
	1331,94	20,3	O-H rocking(C3)
	456,98	11,18	O=C-CH ₃ scissoring
	598,69	5,97	O=C-CH ₃ twisting
871,4	720,71	4,49	C=CH ₂ twisting
	729,37	6,72	
	851,78	1,77	
	898,99	19,43	C=CH ₂ wagging
	901,36	16,97	
1045,7	982,561	1,314	C-O-CH ₂ rocking
	1007,73	3,88	O=C-CH ₃ wagging
	1022,93	16,67	
	1059,94	22,67	O=C-CH ₃ twisting
	1068,79	14,04	
	1287,14	411,626	C-O symmetrical stretching
	1289,51	6,61	C=CH ₂ rocking
1262	1350,9	23,72	O=C-O-CH ₂ twisting
	1405,54	31,27	O=C-CH ₃ wagging
	1414,09	32,04	
	1408,62	10,59	H-O-CH rocking
	1468,18	0,53	C=CH ₂ scissoring
	1496,62	11,51	O=C-CH ₃ scissoring
1656	1750,95	15,84	C=C symmetrical stretching
1714	1842,96	188,21	C=O symmetrical stretching
2879,6	2979,58	69,92	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3004,82	14,75	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3066,03	37,46	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3082,54	2,23	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3091,47	39,88	O=C-O-CH ₂ simetrik steching
	3155,11	27,43	O=C-O-CH ₂ asimetrical stretching
	3158,23	6,78	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3159,25	23,66	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3237,55	14,49	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3778,57	12,53	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3782,51	19,17	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.19: Linearol Bileşiğinin YFT /MPW1PW91(6-31G) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları(cm^{-1})

Deneysel	MPW1PW91 /6-31G	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	127,01	0,49	O=C-CH ₃ rocking
	263,07	50,09	O-H rocking(C3-7)
	276,49	35,34	O-H rocking(C3-7)
	281,16(7)	87,71	O-H rocking(C7)
	292,18	64,09	O-H rocking(C3-7)
	297,41(7)	17,66	O-H rocking(C7)
	310,754	46,71	O-H rocking(C3-7)
	1029,71(3)	43,24	O-H rocking(C3)
	1090,59(7)	72,53	O-H rocking(C7)
	1118,18(7)	27,28	O-H rocking(C7)
	1132,15(3)	5,48	O-H rocking(C3)
	1138,97(7)	1,67	O-H rocking(C7)
	1149,03(7)	7,07	O-H rocking(C7)
	1162,54(7)	1,57	O-H rocking(C7)
	1187,56(3)	34,32	O-H rocking(C3)
	1191,31(7)	15,73	O-H rocking(C7)
	1202,2(7)	9,03	O-H rocking(C7)
	1216,84(3)	17,82	O-H rocking(C3)
	1229,85(7)	11,84	O-H rocking(C7)
	1289,6(3)	0,74	O-H rocking(C3)
	1311,44(7)	11,94	O-H rocking(C7)
	1363,29(7)	7,08	O-H rocking(C7)
	1376,21(3)	1,15	O-H rocking(C3)
	452,6	4,15	O=C-CH ₃ scissoring
	553,249	5,4	H ₂ C=C-CH ₂ twisting
	573,15	1,13	O=C-CH ₃ twisting
871,4	732,34	4,45	C=CH ₂ twisting
	956,96	20,46	C=CH ₂ wagging
	992,84	11,01	C=CH ₂ rocking
1045,7	1002,9	0,9	O=C-O-CH ₂ rocking
	1098,97	21,8	O=C-CH ₃ twisting
	1299,25	389,869	C-O symmetrical stretching
	1300,75	29,15	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
1262	1320,29	12,85	O=C-O-CH ₂ twisting
	1447,51	70,76	O=C-CH ₃ wagging
	1453,02	7,11	H-O-C-H rocking(C3)
	1460,37	11,47	H-O-C-H rocking(C7)
	1497,3	1,14	C=CH ₂ scissoring
	1514,69	11,37	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1521,3	16,97	O=C-CH ₃ scissoring
	1525,94	4,61	
1656	1761,55	161,42	C=C symmetrical stretching
1714	1765,65	19,33	C=O symmetrical stretching
2879,6	3016,96	60,37	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3037,4	14,98	H-O-C-H symmetrical stretching(C3)
	3072,86	31,17	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3084,4	34,26	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3099,15	1,28	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3106,91	23,6	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3144,42	11,11	H-O-CH-CH ₂ asymmetrical stretching
	3194,7	22,92	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3185,25	4,18	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3223,57	7,86	
	3183,15	18,35	C=CH ₂ symmetrical stretching
	3269,87	16,83	C=CH ₂ asymmetrical stretching
3393	3704,46	5,3	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3709,95	11,26	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.20: Linearol Bileşiğinin YFT /MPW1PW91/6-31G(d) Yöntemi ile Hesaplanan Titreşim Türleri, Titreşen Molekülleri, Hesaplanan Titreşim Frekansları ve Deneysel Titreşim Frekansları (cm^{-1})

DeneySEL	MPW1PW91 /6-31G(d)	Yoğunluk	Titreşen Bağ ve Titreşim Türü
	106,44	0,33	O=C-CH ₃ rocking
	254,35	7,46	O-H rocking(C3)
	266,8	26,63	O-H rocking(C3)
	276,47	38,82	O-H rocking(C3-7)
	281,17	31,53	O-H rocking(C7)
	292,79	47,68	O-H rocking(C3-7)
	299,89	52,26	O-H rocking(C7)
	310,22	26,63	O-H rocking(C3)
	312,891	4,94	O-H rocking(C7)
	319,368	13,45	O-H rocking(C3)
	345,72	4,51	O-H rocking(C7)
	350,97	3,06	O-H rocking(C7)
	1103,61	83,21	O-H rocking(C3-7)
	1123,74	34,51	O-H rocking(C7)
	1141,36	22,1	O-H rocking(C3)
	1149,12	5,03	O-H rocking(C7)
	1185,31	26,21	O-H rocking(C3)
	1200,85	21,9	O-H rocking(C7)
	1310,87	39,59	O-H rocking(C7)
	1321,15	17,31	O-H rocking(C7)
	459,54	11,49	O=C-CH ₃ scissoring
	602,86	6,27	O=C-CH ₃ twisting
871,4	726,38	4,53	C=CH ₂ twisting
	735,16	6,65	
	858,12	1,88	
	906,99	16,2	C=CH ₂ wagging
	909,91	19,53	
	916,64	2,46	
1045,7	996,64	2,37	O=C-O-CH ₂ rocking
	1015,25	4,25	O=C-CH ₃ wagging
	1030,3	16,42	
	1069,19	21,52	O=C-CH ₃ twisting
	1076,94	16,58	
	1297,63	8,17	H ₂ C=C-CH ₂ wagging
	1300,59	398,86	C-O symmetrical stretching
	1293,37	1,96	C=CH ₂ rocking
1262	1342,21	23,54	O=C-O-CH ₂ twisting
	1361,75	25,45	
	1467,55	8,47	H-O-CH rocking (C3)
	1473,17	35,69	H-O-CH rocking (C7)
	1475,9	0,44	C=CH ₂ scissoring
	1495,96	7,55	H ₂ C=C-CH ₂ scissoring
	1504,09	11,57	O=C-CH ₃ scissoring
	1508,63	6,32	
1656	1766,13	16,27	C=C symmetrical stretching
1714	1861,51	193,03	C=O symmetrical stretching
2879,6	3000,65	68,38	H-O-C-H symmetrical stretching(C7)
2928	3025,16	12,44	H-O-C-H symmetrical stretching (C3)
	3073,26	31,51	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3084,38	36,56	H-O-CH-CH ₂ symmetrical stretching
	3100,78	1,89	O=C-CH ₃ symmetrical stretching
	3109,67	27,17	O=C-O-CH ₂ symmetrical stretching
	3124,51	44,16	H-O-CH-CH ₂ asymmetrical stretching
	3134,98	14,77	H ₂ C=C-CH ₂ symmetrical stretching
	3174,88	22,96	O=C-O-CH ₂ asymmetrical stretching
	3178,46	7,97	O=C-CH ₃ asymmetrical stretching
	3178,97	4,69	C=CH ₂ symmetrical stretching
3393	3811,05	14,99	O-H symmetrical stretching(C7)
3493	3815,46	22,59	O-H symmetrical stretching(C3)

Tablo 5.21: Linearol Bileşiminin Deneysel ve Hesapsal ¹H-NMR Değerleri(ppm)

	Deneysel	HF 6-31G	HF- 6-31G(d)	B1LYP 631G	B1LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP6- 31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6-31G(d)	B3P86- 6-31G	B3P86- 6-31G(d)	B3PW91- 6-31G	B3PW91 -6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1P W91 6-31G(d)
H1a		0,8459	0,7747	1,1484	1,0675	1,1699	1,092	-	-	1,2011	1,1098	1,1729	1,6997	1,1635	1,0741
H1b		1,5621	1,4156	1,8335	1,7168	1,8529	1,7406	-	-	1,9167	1,7888	1,8783	2,3672	1,8815	1,7535
H2a		1,0416	1,055	1,0785	1,0736	1,0801	1,0763	-	-	1,1079	1,0894	1,0921	1,6829	1,0964	1,0759
H2b		1,7423	1,5319	2,0074	1,7975	2,023	1,8158	-	-	2,0652	1,8339	2,0248	2,4125	2,0262	1,7966
H3	3,53	3,5855	3,4804	4,1	3,9697	4,1388	4,0096	-	-	4,1682	4,0406	4,1124	4,6083	4,0913	3,9765
H5		1,5064	1,2718	2,1812	1,9484	2,2355	2,0077	-	-	2,3012	2,0722	2,273	2,6607	2,2393	2,0135
H6a		0,8755	0,8095	1,1149	1,0726	1,1356	1,0987	-	-	1,1931	1,1535	1,1713	1,744	1,1639	1,1219
H6b		1,53	1,3227	2,0277	1,8278	2,0626	1,8667	-	-	2,1149	1,9023	2,0684	2,4735	2,0556	1,8427
H7	3,67	3,2086	3,1143	3,6541	3,6073	3,6911	3,6511	-	-	3,6882	3,6558	3,6648	4,2445	3,6291	3,5951
H9		1,4621	1,206	1,9621	1,7509	1,9971	1,7946	-	-	2,0263	1,8155	1,9944	2,4048	1,9723	1,7621
H11a		1,1933	1,1611	1,5155	1,449	1,5351	1,4702	-	-	1,5707	1,4938	1,5374	2,0775	1,5326	1,4594
H11b		1,5274	1,3045	1,8512	1,657	1,8704	1,6827	-	-	1,9194	1,7174	1,8752	2,2911	1,8774	1,674
H12a		1,3976	1,31	1,5707	1,4857	1,5833	1,502	-	-	1,6218	1,5223	1,5996	2,1164	1,5955	1,4951
H12b		1,4393	1,3457	1,7369	1,6521	1,7575	1,6764	-	-	1,82	1,7178	1,7784	2,2951	1,7824	1,6803
H13	2,72	2,405	2,3397	2,5416	2,5278	2,5534	2,5465	-	-	2,6005	2,5862	2,5857	3,1854	2,5851	2,5673
H14a		1,0207	0,9195	1,3091	1,2201	1,3314	1,2468	-	-	1,3833	1,2823	1,366	1,8784	1,3589	1,2542
H14b		1,4312	1,4093	1,8164	1,7884	1,8413	1,8167	-	-	1,9112	1,872	1,864	2,4448	1,8639	1,8276
H15a		2,6519	2,2571	2,8147	2,5033	2,8144	2,5217	-	-	2,8703	2,5511	2,8342	3,1344	2,8461	2,523
H15b		2,5124	2,2259	2,7256	2,505	2,7409	2,5284	-	-	2,7671	2,5391	2,7579	3,1447	2,754	2,52
H17a	4,81	5,4639	4,9304	5,1351	4,8206	5,1129	4,8167	-	-	5,2235	4,9161	5,2102	5,5193	5,2646	4,9445
H17b	4,81	5,5652	5,0107	5,2259	4,8861	5,2028	4,8806	-	-	5,3055	4,972	5,2946	5,5789	5,3457	5,0015
H18a	3,99	3,6922	3,1477	3,6045	3,2472	3,599	3,2555	-	-	3,6405	3,2803	3,6205	3,8726	3,6342	3,2623
H18b	4,07	4,5854	4,3358	4,9088	4,6954	4,9396	4,7311	-	-	4,9931	4,7932	4,9569	4,759	4,9389	4,7393
H19a		0,5732	0,5209	0,5831	0,5444	0,5815	0,5468	-	-	0,6203	0,5684	0,6047	1,1703	0,613	0,5617
H19b	0,77	0,9952	0,9006	1,1161	1,0106	1,1224	1,0181	-	-	1,1849	1,0509	1,1469	1,6349	1,1573	1,0288
H19c		2,2115	1,6954	2,215	1,7651	2,2084	1,7674	-	-	2,2617	1,7886	2,2175	2,3699	2,2406	1,7661
H20a	1,05	1,1415	0,9781	1,3834	1,1865	1,3991	1,2016	-	-	1,4753	1,2506	1,4299	1,8268	1,4329	1,215
H20b	1,05	1,1118	1,0062	1,3684	1,2553	1,3835	1,2731	-	-	1,4547	1,3238	1,409	1,8981	1,4124	1,2835
H20c	1,05	0,8002	0,6709	0,9578	0,8218	0,9669	0,8329	-	-	1,0616	0,896	1,015	1,469	1,0329	0,868
H22a	2,09	2,2684	1,8302	2,2018	1,8507	2,1952	1,8534	-	-	2,2514	1,8769	2,2271	2,468	2,2483	1,8652
H22b	2,09	1,8519	1,5559	1,6827	1,4686	1,6724	1,4674	-	-	1,7359	1,5109	1,7212	2,1088	1,7417	1,5076
H22c	2,09	2,6501	2,1163	2,5769	2,1484	2,5666	2,149	-	-	2,6213	2,168	2,5808	2,7477	2,6146	2,1526
H-O(C3)		-0,4353	-0,1802	-0,1054	-0,1111	-0,0632	-0,0907	-	-	0,0207	-0,0303	-0,063	0,5154	-0,0868	-0,1238
H-O(C7)		-0,4319	-0,3667	-0,2175	-0,3114	-0,1829	-0,2904	-	-	-0,0963	-0,2269	-0,1588	0,3277	-0,2027	-0,3179

Tablo 5.22 :Linearol Bileşiminin Deneysel ve Hesapsal ¹³C-NMR Değerleri(ppm)

	Deneysel	HF 6-31G	HF- 6-31G(d)	B1LYP 631G	B1LYP 6-31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP6- 31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6- 31G(d)	B3P86- 6-31G	B3P86- 6-31G(d)	B3PW91- 6-31G	B3PW91 -6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1PW91 6-31G(d)
C1	38,37	28,2854	32,2361	38,8579	37,836	39,2722	38,2181	-	-	36,5469	38,0378	38,7742	42,7038	38,4963	35,2512
C2	27,28	26,0376	27,0359	30,2497	30,6841	30,5489	30,9127	-	-	27,4379	30,3045	29,8836	35,1852	29,6358	27,7792
C3	72,21	69,0054	64,8591	79,2051	74,4326	79,9657	75,1201	-	-	76,1064	74,1448	78,6192	79,0733	77,6883	71,1008
C4	38,76	38,599	35,5261	47,1975	43,7626	47,6977	44,2224	-	-	42,7718	41,9862	45,5524	47,2169	44,5124	39,0543
C5	38,73	36,0756	34,0882	44,6838	42,3149	45,2488	42,8221	-	-	41,4881	41,6653	43,8338	46,4623	43,1109	38,6024
C6	26,44	27,1225	27,0657	31,6826	31,3615	32,0325	31,6518	-	-	29,1442	31,2168	31,4929	35,984	31,2088	28,5276
C7	76,84	71,2805	67,0763	80,8249	76,404	81,5097	77,0419	-	-	77,5506	76,0057	80,0339	80,8941	79,1815	72,98
C8	47,93	43,3817	39,6818	52,5109	49,3244	53,026	49,2689	-	-	48,5304	47,4574	50,9893	52,385	50,0979	44,3368
C9	50,22	45,7551	42,9143	54,4557	51,8373	54,9877	52,3684	-	-	50,794	50,8474	53,2062	55,6758	52,3951	47,701
C10	38,27	35,2488	32,4717	44,5462	41,2001	45,0722	41,6729	-	-	40,1825	39,4346	42,8599	44,561	41,8027	36,3793
C11	17,81	16,7135	16,2347	21,3759	20,4069	21,6847	20,6505	-	-	18,5038	19,9676	20,9712	24,8567	20,6227	17,3554
C12	33,51	29,5888	28,9755	35,9929	35,2753	36,4417	35,6949	-	-	33,5648	35,4004	35,7747	40,0313	35,4543	32,5466
C13	43,62	40,0659	37,4398	47,5431	45,2103	48,0397	45,7058	-	-	44,6914	44,9966	47,106	49,8648	46,6024	42,1714
C14	38,14	35,2582	33,5413	41,5729	40,0995	42,0424	40,5546	-	-	39,176	40,5684	41,4292	44,9613	41,0229	37,3722
C15	44,01	43,4223	39,6283	48,0395	45,4517	48,3944	45,8535	-	-	45,8942	45,9204	48,1837	50,6543	48,0884	43,321
C16	154,95	158,6909	149,6897	152,9701	148,1424	152,6727	148,0765	-	-	150,0562	148,3069	152,6288	153,3642	153,1439	146,5342
C17	103,55	108,4026	103,5673	102,873	101,0474	102,6495	100,9732	-	-	101,4507	102,4264	104,2376	107,675	105,0526	101,1804
C18	66,01	67,799	63,2419	74,3342	70,2105	74,8458	70,6997	-	-	71,5554	70,1927	74,1183	75,1209	73,5312	67,4605
C19	11,91	12,8894	12,713	14,1351	13,9974	14,277	14,0941	-	-	11,9715	14,2038	14,3318	19,0386	14,3891	11,9014
C20	17,93	17,396	17,1216	19,1229	18,8764	19,3278	19,0278	-	-	17,6696	19,7433	19,7623	24,2805	19,897	17,2256
C21	171,82	189,0578	164,5458	177,9161	162,6006	176,9726	162,3233	-	-	174,2062	162,6985	176,8042	167,6992	177,9107	161,1585
C22	21,15	24,1028	22,3728	22,5331	21,5021	22,4669	21,4459	-	-	20,3973	21,7607	23,0192	26,836	23,3684	19,9352

Tablo 5.23: Linearol Bileşiminin YFT, HF Yöntemleri 6-31G(d) ve 6-31G(d) Temel Setleri ile Hesaplanan NBO Yükleri

ATOM	HF		DFT											
	6-31G	6-31G(d)	B1LYP 6-31G	B1LYP 6- 31G(d)	B3LYP 6-31G	B3LYP 6- 31G(d)	B1B95 6-31G	B1B95 6- 31G(d)	B3P86 6-31G	B3P86 6- 31G(d)	B3PW91 6-31G	B3PW91 6-31G(d)	MPW1PW91 6-31G	MPW1PW91 6-31G(d)
C1	-0,45	-0,422	-0,464	-0,448	-0,467	-0,452	-0,481	-0,467	-0,484	-0,47	-0,484	-0,47	-0,485	-0,47
C2	-0,473	-0,446	-0,489	-0,474	-0,492	-0,478	-0,509	-0,496	-0,511	-0,498	-0,51	-0,497	-0,511	-0,498
C3	0,128	0,159	0,84	0,109	0,079	0,104	0,071	0,095	0,069	0,093	0,069	0,093	0,07	0,094
C4	-0,83	0,086	-0,82	0,088	-0,083	-0,089	-0,094	-0,1	-0,09	-0,095	-0,9	-0,095	-0,91	-0,097
C5	-0,263	-0,249	-0,265	-0,259	-0,267	-0,261	-0,28	-0,274	-0,278	-0,272	-0,278	-0,273	-0,279	-0,274
C6	-0,468	-0,442	-0,484	-0,469	-0,487	-0,473	-0,504	-0,491	-0,505	-0,492	-0,505	-0,492	-0,506	-0,493
C7	0,147	0,178	0,099	0,124	0,094	0,119	0,09	0,114	0,085	0,109	0,084	0,108	0,087	0,111
C8	0,072	-0,073	-0,069	-0,073	-0,07	-0,074	-0,08	-0,084	-0,075	-0,079	-0,076	-0,079	-0,076	-0,08
C9	-0,244	-0,233	-0,252	-0,246	-0,254	-0,248	-0,265	-0,26	-0,265	-0,26	-0,265	-0,26	-0,266	-0,26
C10	-0,35	-0,036	-0,36	-0,04	-0,037	-0,041	-0,446	-0,05	-0,042	-0,046	-0,042	-0,046	-0,043	-0,047
C11	-0,465	-0,436	-0,478	-0,463	-0,481	-0,467	-0,499	-0,486	-0,5	-0,487	-0,5	-0,486	-0,501	-0,487
C12	-0,44	-0,412	-0,455	-0,44	-0,458	-0,444	-0,472	-0,459	-0,475	-0,462	-0,475	-0,461	-0,476	-0,462
C13	-0,263	-0,248	-0,273	-0,266	-0,275	-0,268	-0,287	-0,28	-0,287	-0,28	-0,287	-0,28	-0,288	-0,281
C14	-0,451	-0,423	-0,463	-0,447	-0,465	-0,45	-0,481	-0,467	-0,482	-0,468	-0,481	-0,467	-0,483	-0,468
C15	-0,465	-0,439	-0,482	-0,468	-0,486	-0,472	-0,501	-0,489	-0,504	-0,591	-0,503	-0,491	-0,504	-0,491
C16	-0,001	-0,07	-0,013	-0,02	-0,014	-0,021	-0,02	-0,026	-0,017	-0,023	-0,017	-0,023	-0,016	-0,023
C17	-0,466	-0,436	-0,455	-0,436	-0,456	-0,438	-0,461	-0,444	-0,471	-0,454	-0,47	-0,453	-0,472	-0,454
O3	-0,0823	-0,809	-0,771	-0,765	-0,767	-0,762	-0,773	-0,766	-0,771	-0,764	-0,768	-0,762	-0,772	-0,765

Tablo 5.23'ün devamı: Linearol Bileşiminin YFT, HF Yöntemleri 6-31G(d) ve 6-31G(d) Temel Setleri ile Hesaplanan NBO Yükleri

C18	-0,068	-0,031	-0,127	-0,097	-0,133	-0,104	-0,143	-0,116	-0,149	-0,121	-0,148	-0,121	-0,147	-0,119
C19	-0,675	-0,637	-0,697	-0,675	-0,701	-0,68	-0,72	-0,7	-0,726	-0,706	-0,725	-0,705	-0,726	-0,706
O18	-0,657	-0,652	-0,56	-0,565	-0,552	-0,557	-0,45	-0,56	-0,548	-0,552	-0,54	-0,551	-0,554	-0,557
C20	-0,669	-0,627	-0,689	-0,664	-0,693	-0,67	-0,071	-0,69	-0,715	-0,693	-0,714	-0,693	-0,716	-0,694
C21	0,961	1,007	0,806	0,851	0,794	0,839	0,801	0,844	0,791	0,835	0,79	0,834	0,8	0,844
C22	-0,768	-0,732	-0,784	-0,765	-0,789	-0,77	-0,806	-0,79	-0,815	-0,798	-0,813	-0,797	-0,815	-0,798
O21	-0,706	-0,723	-0,605	-0,623	-0,598	-0,615	-0,604	-0,618	-0,6	-0,616	-0,598	-0,613	-0,605	-0,62
O7	-0,825	-0,81	-0,772	-0,766	-0,769	-0,763	-0,775	-0,766	-0,772	-0,765	-0,77	-0,763	-0,714	-0,765
H1a	0,232	0,217	0,24	0,232	0,241	0,234	0,251	0,243	0,251	0,244	0,251	0,244	0,251	0,244
H1b	0,239	0,224	0,245	0,237	0,247	0,239	0,256	0,249	0,256	0,249	0,256	0,249	0,257	0,249
H2a	0,234	0,218	0,242	0,233	0,244	0,232	0,254	0,245	0,255	0,246	0,254	0,245	0,255	0,246
H2b	0,236	0,218	0,241	0,23	0,243	0,235	0,249	0,239	0,251	0,241	0,251	0,241	0,252	0,241
H3	0,227	0,204	0,236	0,221	0,237	0,223	0,248	0,234	0,247	0,232	0,246	0,231	0,247	0,232
H5	0,257	0,239	0,261	0,251	0,262	0,253	0,272	0,264	0,272	0,264	0,272	0,264	0,274	0,265
H6a	0,226	0,211	0,234	0,225	0,235	0,227	0,245	0,237	0,244	0,236	0,244	0,236	0,245	0,237
H6b	0,238	0,221	0,246	0,235	0,247	0,238	0,255	0,246	0,257	0,247	0,257	0,247	0,257	0,248
H7	0,216	0,194	0,277	0,212	0,228	0,214	0,236	0,221	0,237	0,222	0,236	0,222	0,237	0,222
H9	0,255	0,237	0,261	0,252	0,263	0,254	0,274	0,265	0,273	0,265	0,273	0,265	0,274	0,265
H11a	0,236	0,229	0,243	0,236	0,244	0,238	0,253	0,247	0,253	0,247	0,253	0,248	0,254	0,248
H11b	0,244	0,223	0,251	0,243	0,253	0,246	0,264	0,257	0,264	0,257	0,264	0,257	0,265	0,257
H12a	0,24	0,225	0,247	0,24	0,249	0,242	0,258	0,252	0,259	0,253	0,259	0,252	0,259	0,253
H12b	0,224	0,21	0,231	0,224	0,233	0,226	0,24	0,233	0,241	0,234	0,241	0,235	0,242	0,235
H13	0,253	0,238	0,26	0,253	0,262	0,255	0,272	0,265	0,272	0,266	0,272	0,266	0,273	0,266
H14a	0,234	0,22	0,242	0,235	0,243	0,237	0,253	0,245	0,253	0,247	0,253	0,247	0,254	0,247
H14b	0,236	0,221	0,242	0,234	0,243	0,236	0,253	0,247	0,252	0,245	0,252	0,245	0,253	0,245
H15a	0,259	0,242	0,265	0,255	0,267	0,257	0,276	0,266	0,277	0,268	0,277	0,268	0,277	0,268
H15b	0,253	0,24	0,261	0,254	0,263	0,256	0,272	0,262	0,273	0,267	0,273	0,267	0,273	0,267
H17a	0,218	0,205	0,221	0,214	0,222	0,216	0,228	0,221	0,231	0,224	0,23	0,223	0,231	0,224
H17b	0,216	0,207	0,219	0,213	0,22	0,214	0,225	0,219	0,228	0,222	0,228	0,222	0,228	0,222

Tablo 5.23'ün devamı: Linearol Bileşiminin YFT, HF Yöntemleri 6-31G(d) ve 6-31G(d) Temel Setleri ile Hesaplanan NBO Yükleri

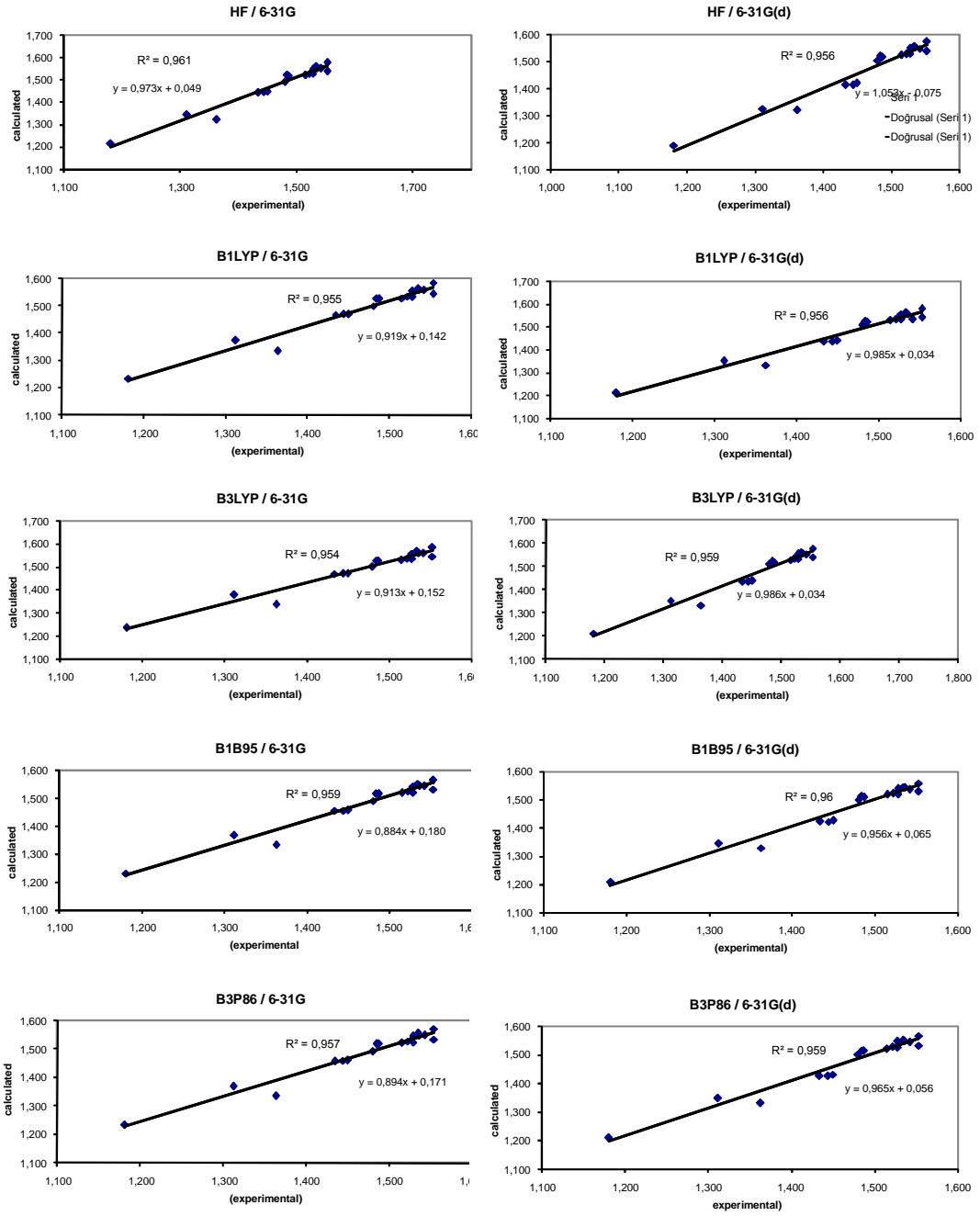
H18a	0,228	0,204	0,236	0,22	0,237	0,222	0,245	0,231	0,245	0,23	0,244	0,23	0,245	0,23
H18b	0,236	0,219	0,243	0,233	0,245	0,234	0,252	0,241	0,253	0,243	0,253	0,243	0,253	0,243
H19a	0,221	0,215	0,23	0,224	0,231	0,226	0,238	0,233	0,24	0,235	0,24	0,235	0,241	0,235
H19b	0,227	0,209	0,234	0,227	0,236	0,229	0,244	0,238	0,244	0,238	0,244	0,238	0,244	0,238
H19c	0,267	0,245	0,271	0,255	0,272	0,257	0,279	0,264	0,281	0,267	0,281	0,266	0,281	0,266
H20a	0,228	0,214	0,234	0,226	0,236	0,228	0,243	0,236	0,243	0,236	0,243	0,236	0,244	0,236
H20b	0,224	0,216	0,231	0,223	0,232	0,225	0,24	0,233	0,24	0,234	0,24	0,234	0,241	0,234
H20c	0,23	0,211	0,238	0,229	0,239	0,231	0,246	0,239	0,247	0,24	0,247	0,24	0,248	0,24
H22a	0,259	0,237	0,264	0,25	0,265	0,252	0,272	0,259	0,275	0,262	0,274	0,261	0,275	0,261
H22b	0,253	0,238	0,259	0,249	0,261	0,251	0,267	0,258	0,27	0,261	0,269	0,26	0,269	0,26
H22c	0,27	0,249	0,274	0,261	0,275	0,263	0,283	0,271	0,285	0,273	0,284	0,272	0,285	0,272
H-O(C3)	0,49	0,484	0,476	0,475	0,476	0,476	0,483	0,482	0,485	0,483	0,483	0,481	0,484	0,482
H-O(C7)	0,485	0,48	0,472	0,472	0,472	0,472	0,48	0,479	0,48	0,48	0,478	0,478	0,48	0,479

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

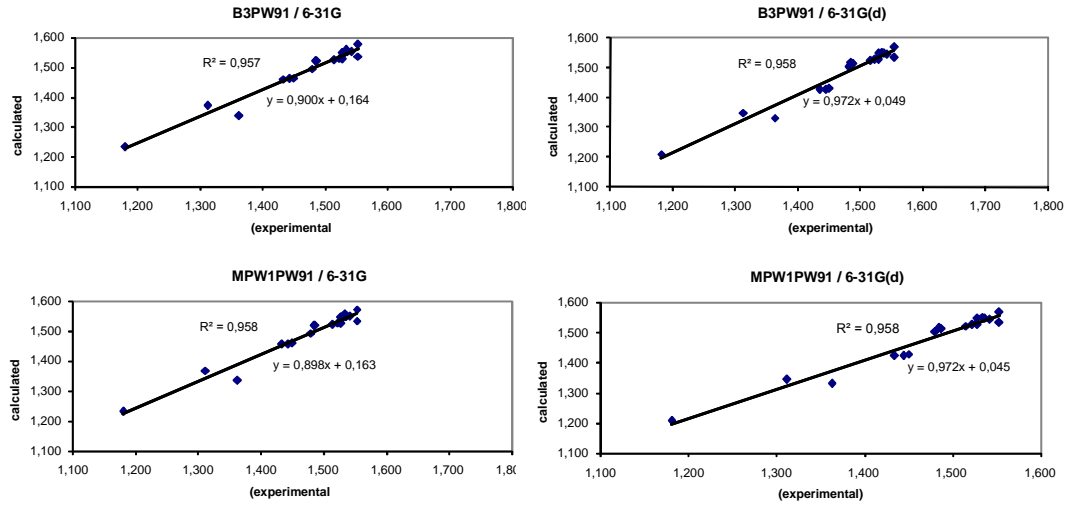
Sideritis stricta Boiss. & Heldr. bitkisinden daha önceki çalışmalarda *ent*-kaurin iskeletine sahip on tane bilinen diterpen bileşiği izole edildi [27,28,30]. Saf olarak izole edilen maddelerden B2 maddesinin yapısını belirlemek için spektroskopik yöntemlerden (IR,¹H-NMR,¹³C-NMR) yararlanıldı. Elde edilen maddenin yapısı; linearol (*ent*-3 β ,7 α -dihidroksi,18-asetoksi-kaur-16-ene) olarak belirlendi.

Yapısı tespit edilen linearol (*ent*-3 β ,7 α -dihidroksi,18-asetoksi-kaur-16-ene) bileşiğinin, 6-31G ve 6-31G(d) temel setlerinde YFT (B1LYP, B1B95, B3LYP, B3P86, B3PW91, MPW1PW91) ve HF metotları kullanılarak geometrik parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, dihedral bağ açıları ve yükleri), titreşim frekansları, NMR kimyasal kayma değerleri ve titreşim frekanslarının modları (wagging, scissoring, symmetrical stretching, asymmetrical stretching, twisting, rocking) hesapsal olarak bulundu.

Literatürde mevcut olan linearol bileşiğinin kristal yapısının deneysel olarak X-Ray spektroskopisi ile belirlenmiş bağ uzunlukları (Å) [76], teorik olarak ölçülen bağ uzunlukları ile karşılaştırıldı. Excell programı kullanılarak regresyon değerleri hesaplandı. Buradan bağ uzunlukları için en iyi sonucu (Şekil 6.1) HF/6-31(G) yönteminin ($R^2=0,9614$, $y= 0,9879x + 0,0076$) verdiği tespit edildi. Şekilden de görüldüğü gibi regresyon değeri ile birlikte eğim de (m) önemli bir değerlendirme ölçütüdür. Korelasyon grafiklerinde bu değer 0,9–1,0 olması durumu değişkenler arasındaki çok yüksek ilişkiyi temsil eder [77].

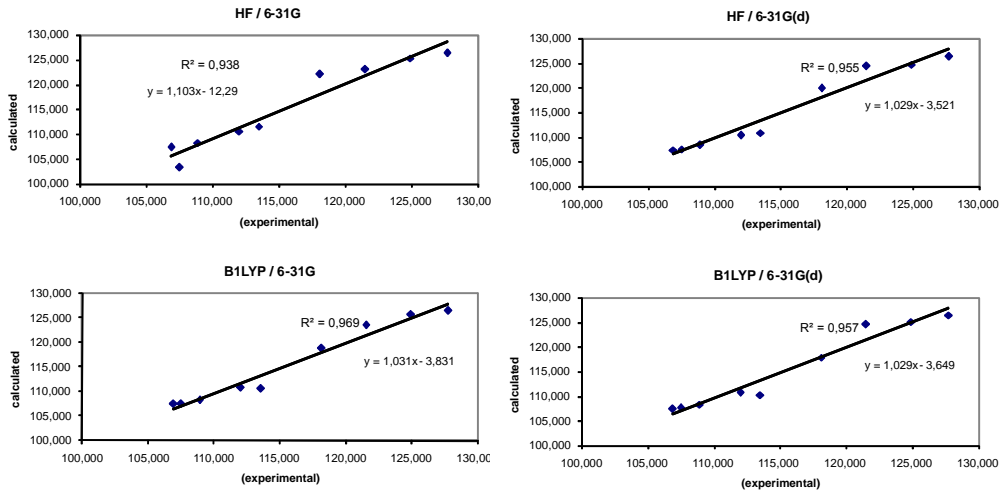


Şekil 6.1: X-Ray spektroskopisinden elde edilen deneysel bağ uzunluklarının (Å) hesapsal verilerle karşılaştırılması

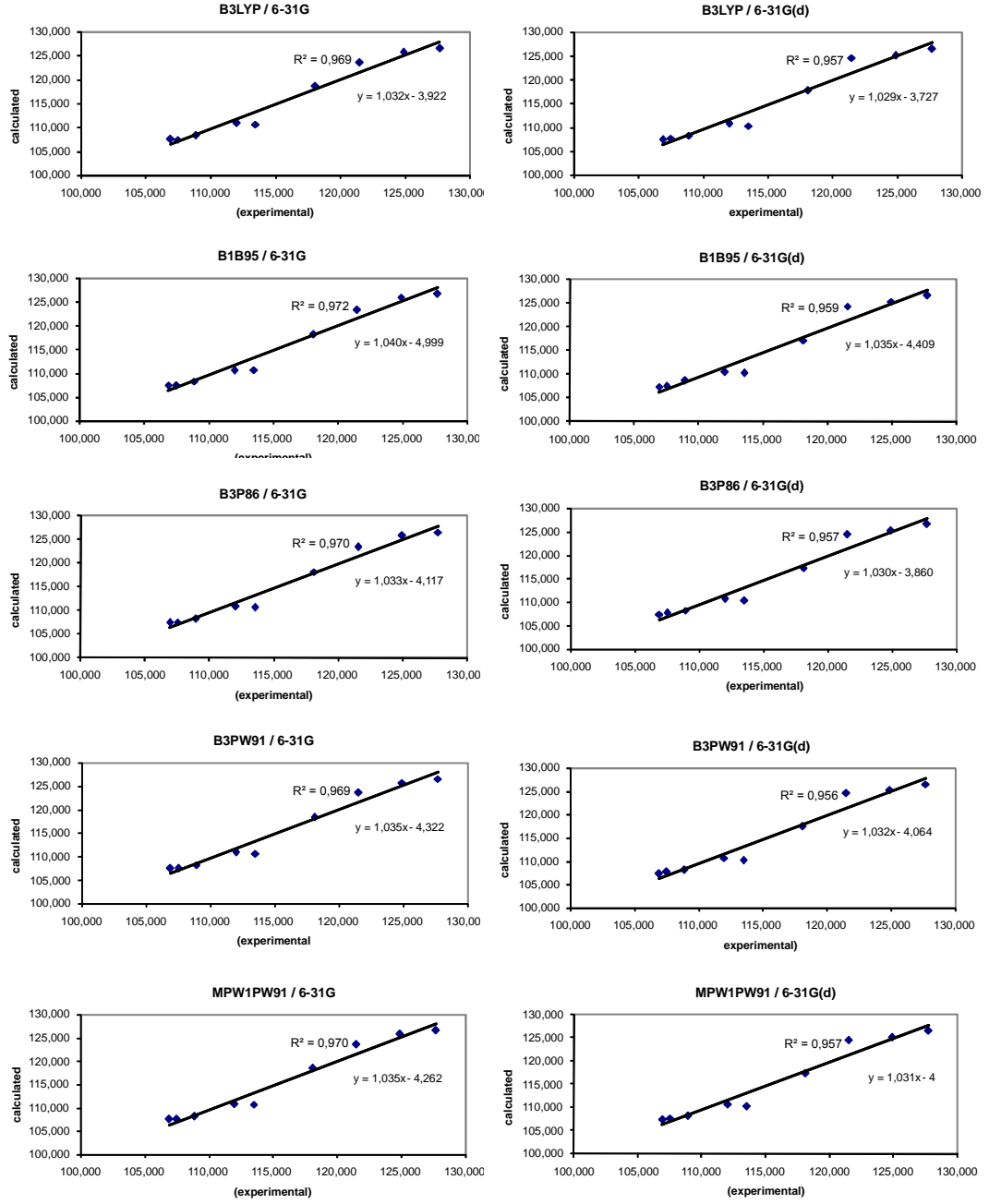


Şekil 6.1'in devamı: X-Ray spektroskopisinden elde edilen deneysel bağ uzunluklarının (Å) hesapsal verilerle karşılaştırılması

Linearol bileşiğinin kristal yapısının deneysel X-Ray spektroskopisi verileri ile [78] teorik olarak belirlenen bağ açıları karşılaştırıldı. B1B95/ 6-31G yönteminin en uyumlu yöntem olduğu tespit edildi. ($R^2=0,9727$ $y= 0,9345x + 7,8293$)

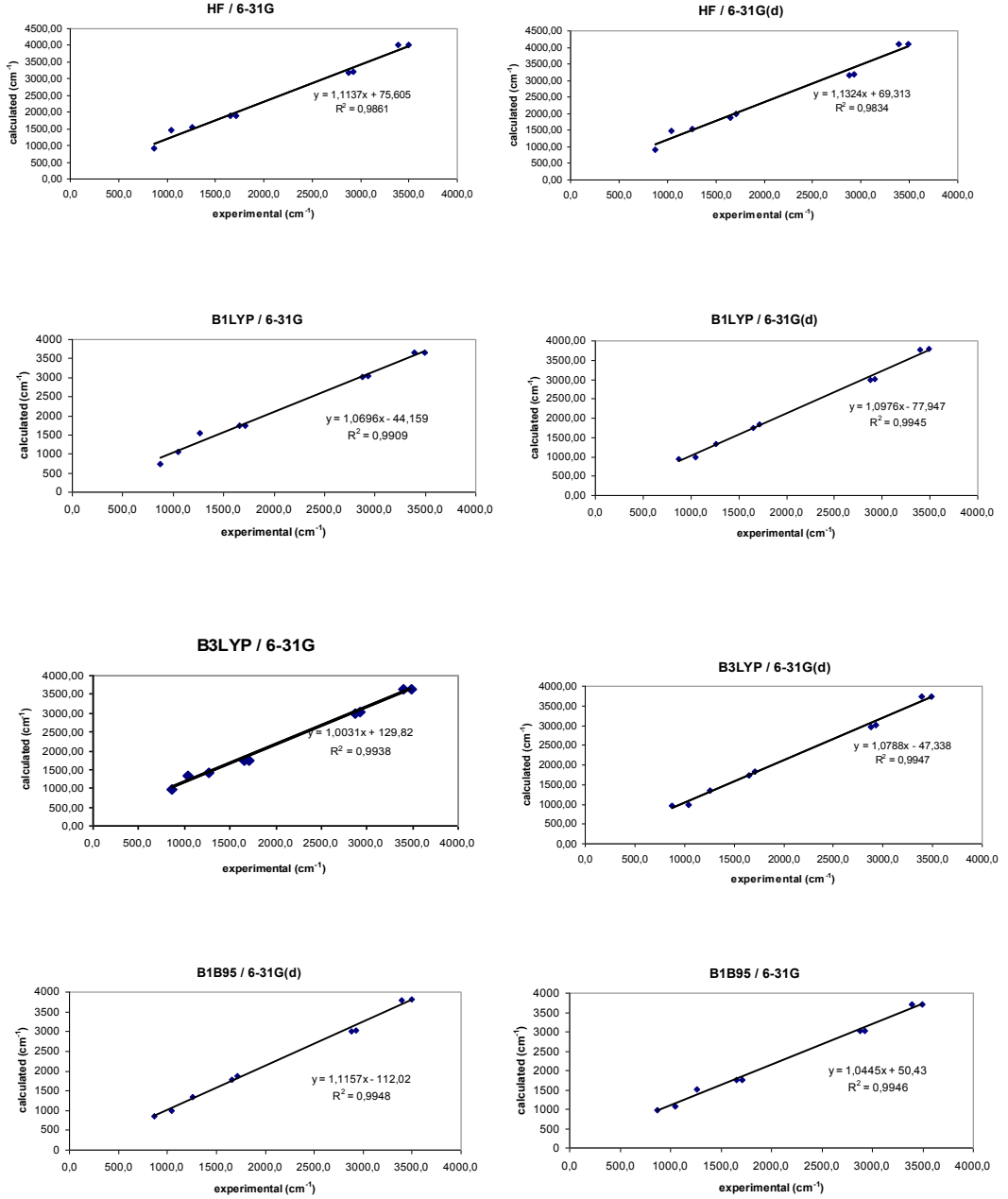


Şekil 6.2: X-Ray spektroskopisinden elde edilen deneysel bağ açılarının (°) teorik verilerle karşılaştırılması

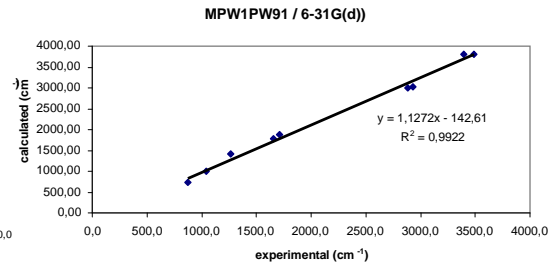
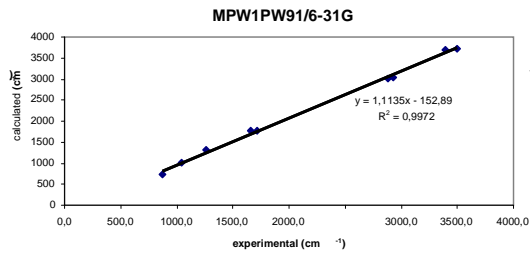
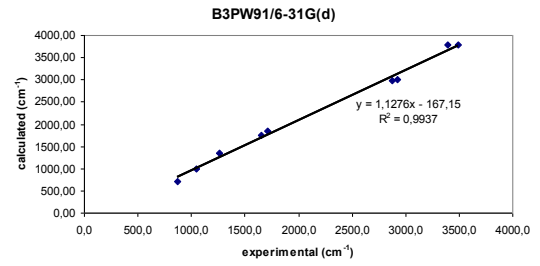
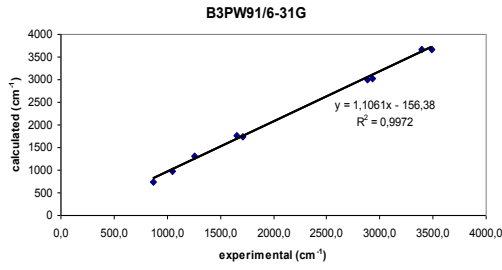
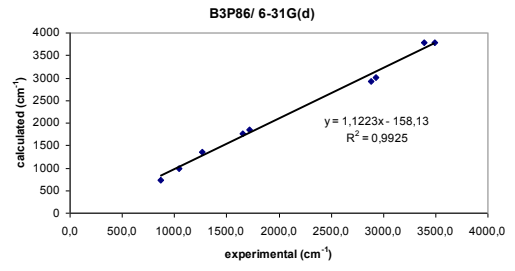
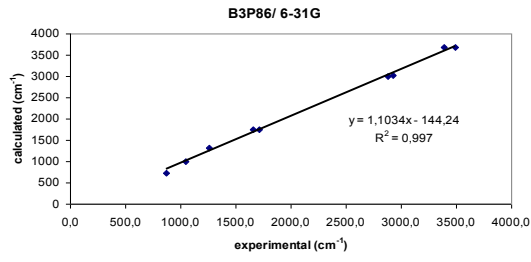


Şekil 6.2'nindevamı : X-Ray yardımıyla deneysel olarak ölçülen bağ açılarının(°) hesapsal verilerle karşılaştırılması

Daha sonra teorik titreşim frekansları, deneysel IR frekansları ile karşılaştırıldı.Çizilen grafikler irdelendiğinde uygulanan teorik yöntemler arasında en hassas hesaplamalar yapabilen yöntemin, B3LYP/6-31G olduğu tespit edildi (Şekil6.3, $R^2=0,9938$, $y=1,0031x+129,82$).

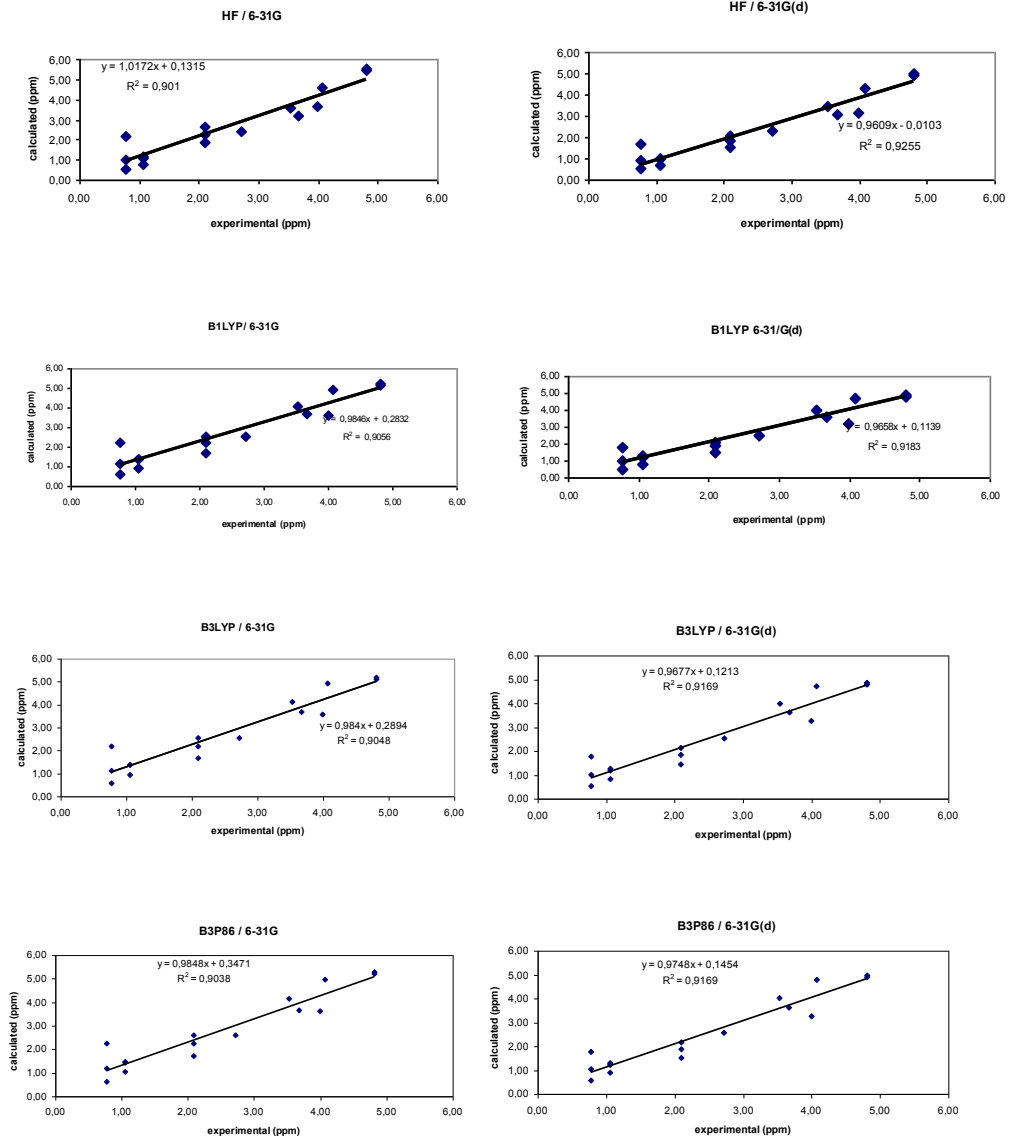


Şekil 6.3: Linearol Bileşiminin Titreşim Frekanslarının Korelasyon Grafikleri

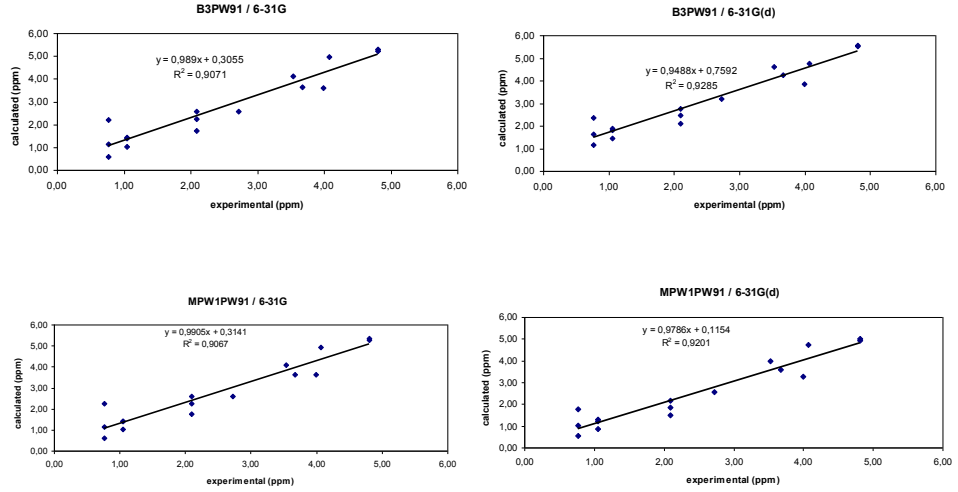


Şekil 6.3'ün devamı : Linearol Bileşğinin Titreşim Frekanslarının Korelasyon Grafikleri

Linearol bileşiminin deneysel $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri verileri ile teorik sonuçlar karşılaştırıldı. B3PW91/6-31G(d) yönteminin en uyumlu sonuçları verdiği görüldü. (Şekil 6.4, $R^2=0,9285$, $y=0,9488x+0,7592$)

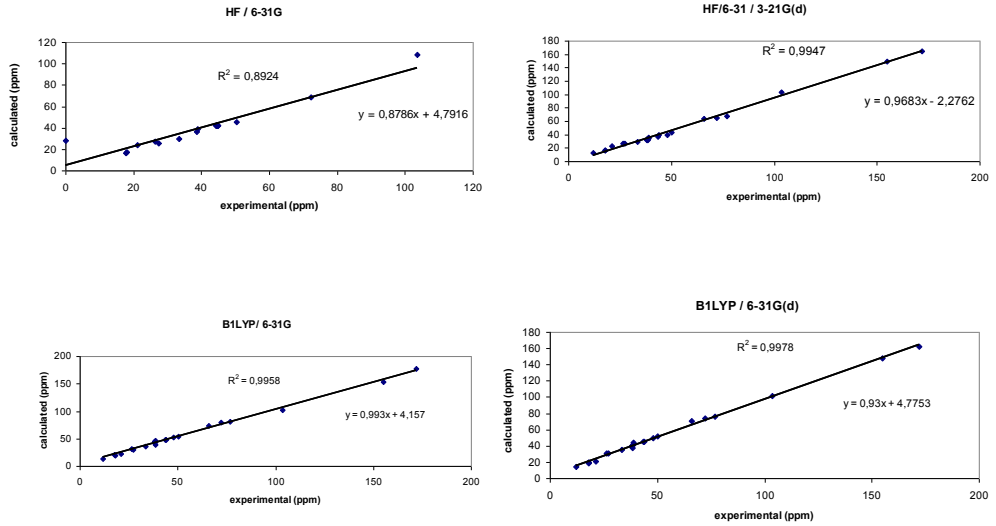


Şekil 6.4: Linearol Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Korelasyon Grafikleri

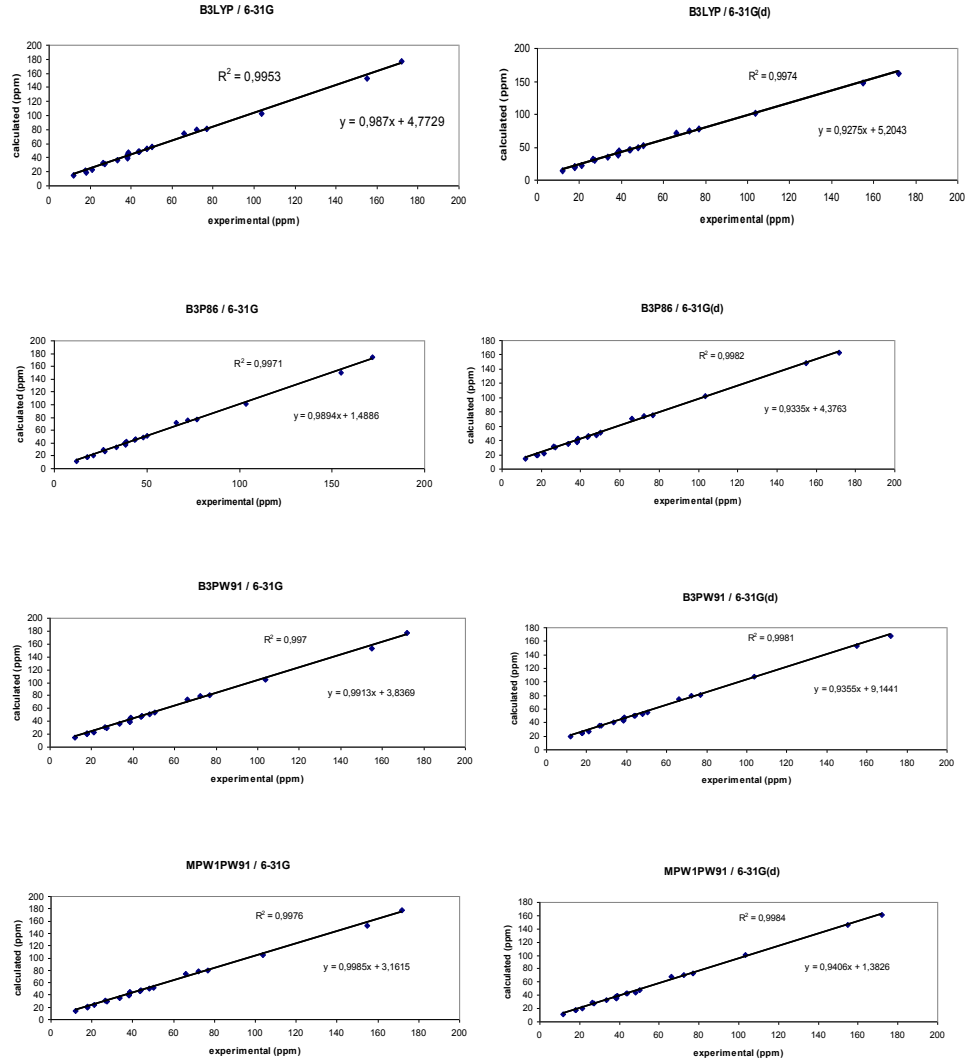


Şekil 6.4'ün devamı: Linearol Bileşiginin ¹H-NMR Korelasyon Grafikleri

Linearol bileşiginin deneysel ¹³C –NMR kimyasal kayma değerleri verileri ile teorik sonuçlar karşılaştırıldı. MPW1PW91/6-31G yönteminin en iyi sonucu verdiği tespit edildi (Şekil 6.5) ($R^2=0,9976$ $y=0,9985x+3,1615$).



Şekil 6.5 : Linearol Bileşiginin ¹³C-NMR Korelasyon Grafikleri



Şekil 6.5'in devamı: Linearol Bileşiginin ¹³C-NMR Korelasyon Grafikleri

YFT yöntemleri, HF yöntemleri ile karşılaştırıldığında her ikisinde hemen hemen aynı sürede ve YFT yönteminin, elektron korelasyonunu da hesaba katan sonuçlar verdiği görülmüş ve geleneksel ab initio yöntemlerinden daha üstün olduğu bulunmuştur [79-80].

Organik moleküllerin titreşim frekanslarını analiz etmek onların molekül yapılarını, molekül içi ve molekül dışı kuvvetlerini tanımlamak için önemlidir. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz, deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması Tablo 5.7 den 5.20'ye kadar verilmiştir. Görüldüğü gibi ester

C=O simetrik gerilmesi $1882,63\text{cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G), $2003,2\text{ cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G(d)), $1738,09\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G), $1846,6\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G(d)), $1765,3\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G) $1867,21\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G), $1727,8\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G), $1825,39\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G(d)), $1748,36\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G), $1846,6\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G(d)), $1744,43$ (B3PW91/ 6-31G), $1842,96\text{ cm}^{-1}$ (B3PW91/ 6-31G(d)), $1765,65\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/ 6-31G) , $1861,51\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak hesaplanmış ve deneysel olarak 1714 cm^{-1} de gözlenmiştir. **O-H** deneysel simetrik gerilmesi C_7 de 3393cm^{-1} , C_3 de 3493 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik olarak sırasıyla ($C_7 - C_3$) $4018,44-4020,72\text{cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G), $4103,99-4104,9\text{ cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G(d)), $3656,9-3662,13\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G), $3780,46-3785,42\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G(d)), $3696,99-3702,46\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G), $3801,78-3807,49\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G(d)), $3632,24-3637,86\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G), $3738,32-3741,99\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G(d)), $3674,95-3680,72\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G), $3780,46-3785,42\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G(d)), $3670,63-3676,93\text{ cm}^{-1}$ (B3PW91/ 6-31G), $3778,57-3782,51\text{cm}^{-1}$ (B3PW91/ 6-31G(d)), $3704,46-3709,95\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/ 6-31G) , $3811,05-3815,46\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/ 6-31G(d)) çeşitli düzeylerinde hesaplanmıştır. $C_{16}=C_{17}$ çifte bağının deneysel simetrik gerilmesi 1656 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik olarak $1885,92\text{ cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G), $1892,9\text{ cm}^{-1}$ (HF/ 6-31G(d)), $1752,14\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G), $1756,04\text{ cm}^{-1}$ (B1LYP/ 6-31G(d)), $1768,08\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G), $1768,97\text{ cm}^{-1}$ (B1B95/6-31G), $1742,06\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G), $1743,68\text{ cm}^{-1}$ (B3LYP/ 6-31G(d)), $1755,63\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G), $1756,04\text{ cm}^{-1}$ (B3P86/ 6-31G(d)), $1750,57$ (B3PW91/6-31G), $1750,95\text{ cm}^{-1}$ (B3PW91/ 6-31G(d)), $1761,55\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/6-31G) , $1766,13\text{ cm}^{-1}$ (MPW1PW91/6-31G(d)) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan hesapsal ve deneysel titreşim frekanslarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Eğer bir bileşiğin NMR spektroskopisi kesin olarak tahmin edilirse, bu bileşiğin tayin edilen hesapsal ve deneysel NMR spektrumları karşılaştırılabilir. NMR kimyasal kayma tahminleri son yıllarda büyük gelişme göstermektedir ve organik kimyanın birçok alanında kullanılmaktadır. Bu amaçla, bu çalışmada linearol bileşiğinin deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri karşılaştırılarak Tablo 5.21 ve Tablo 5.22’de verilmiştir. Tablo 5.22’de görüldüğü gibi O-H grubunun bulunduğu karbonlardan biri olan C_3 ’ün NMR kimyasal kayma değerleri deneysel olarak $72,21\text{ ppm}$, teorik olarak 69 ppm (HF/ 6-31G), $64,85\text{ ppm}$

(HF/ 6-31G(d)), 79,2 ppm (B1LYP/ 6-31G), 74,43 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 79,96 ppm (B3LYP/ 6-31G), 75,12 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 76,10 ppm (B3P86/ 6-31G), 74,14 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 78,61 ppm (B3PW91/ 6-31G), 79,07 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 77,68 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,71 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak ölçülmüştür. Bu değerler deneysel değerle uyum göstermektedir. O-H grubunun bulunduğu karbonlardan **C₇'ün** ise NMR kimyasal kayma değeri deneysel olarak 76,84 ppm teorik olarak ta 71,28 ppm (HF/ 6-31G), 67,07 ppm (HF/ 6-31G(d)), 80,82 ppm (B1LYP/ 6-31G), 76,4 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 81,5 ppm (B3LYP/ 6-31G), 77,04 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 77,55 ppm (B3P86/ 6-31G), 76 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 80,03 ppm (B3PW91/ 6-31G), 80,89 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 79,18 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,72,98 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) değerleri tespit edilmiştir. Bu değerlerde deneysel değerlerle uyum göstermektedir. Yine Tablo5.22 çifte bağ karbonlarından **C₁₆'ın** NMR kimyasal kayma değerleri 158,69 ppm (HF/ 6-31G), 149,68 ppm (HF/ 6-31G(d)), 152,97 ppm (B1LYP/ 6-31G), 148,14 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 152,67 ppm (B3LYP/ 6-31G), 148,07 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 150,05 ppm (B3P86/ 6-31G), 148,3 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 152,62 ppm (B3PW91/ 6-31G), 153,36 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 153,14 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,146,53 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak hesaplanmış ve deneysel olarak 154,95 ppm'de gözlenmiştir. Diğer çifte bağ karbonu olan **C₁₇'nin** NMR değerleri ise 108,4 ppm (HF/ 6-31G), 103,56 ppm (HF/ 6-31G(d)), 102,87 ppm (B1LYP/ 6-31G), 101,04 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 102,64 ppm (B3LYP/ 6-31G), 100,97 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 101,45 ppm (B3P86/ 6-31G), 102,42 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 104,23 ppm (B3PW91/ 6-31G), 107,67 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 105,05 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,101,18 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak hesaplanmış ve deneysel olarak 103.55 ppm olarak gözlenmiştir. Linearol yapısındaki asetil grubu (**O=C₂₁**) karbonunun hesaplanan NMR kimyasal kayma değerleri ise 189,05 ppm (HF/ 6-31G), 164,54 ppm (HF/ 6-31G(d)), 177,91 ppm (B1LYP/ 6-31G), 162,60 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 176,97 ppm (B3LYP/ 6-31G), 162,32 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 174,20 ppm (B3P86/ 6-31G), 162,69 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 176,804 ppm (B3PW91/ 6-31G), 167,69 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 177,91 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,161,158 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak bulunmuş ve 171,82 ppm'de deneysel olarak gözlenmiştir. Yine asetil grubundaki **C₂₂** karbonunun hesaplanan NMR kimyasal kayma değerleri 24,1 ppm (HF/ 6-31G), 22,37 ppm (HF/ 6-31G(d)), 22,53 ppm

(B1LYP/ 6-31G), 21,5 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 22,46 ppm (B3LYP/ 6-31G), 21,44 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 20,39 ppm (B3P86/ 6-31G), 21,76 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 23,01 ppm (B3PW91/ 6-31G), 26,83 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 23,36 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,19,93 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) ile deneysel olarak gözlenen 21,15 ppm değeri uyum içerisindedir. Buraya kadar ¹³C-NMR sonuçları, önemli fonksiyonel gruplar için değerlendirildi.

Tablo 5.22’de fonksiyonel gruplardaki H atomlarının ¹H-NMR sonuçları verilmiştir. Görüldüğü gibi O-H grubunun bulunduğu C₃ atomuna bağlı olan H atomunun deneysel olarak gözlenen değeri 3,53 ppm dir. Teorik olarak 3,58 ppm (HF/ 6-31G), 3,48 ppm (HF/ 6-31G(d)), 4,1 ppm (B1LYP/ 6-31G), 3,96 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 4,13 ppm (B3LYP/ 6-31G), 4 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 4,16 ppm (B3P86/ 6-31G), 4,04 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 4,11 ppm (B3PW91/ 6-31G), 4,6 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 4,09 ppm (MPW1PW91/ 6-31G) ,3,9 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel değerle uyum göstermektedir. Yapıda O-H grubunun bağlı olduğu bir diğer karbon atomu C₇ ye bağlı olan H atomuna ait deneysel değer 3,67 ppm olarak gözlenmiştir. Teorik olarak 3,2 ppm (HF/ 6-31G), 3,11 ppm (HF/ 6-31G(d)), 3,65 ppm (B1LYP/ 6-31G), 3,6 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 3,69 ppm (B3LYP/ 6-31G), 3,65 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 3,68 ppm (B3P86/ 6-31G), 3,65 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 3,66 ppm (B3PW91/ 6-31G), 4,2 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 3,62 ppm (MPW1PW91/6-31G), 3,59 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel değerle uyum göstermektedir. Linearol bileşiğinin çifte bağlı karbon atomları olan C₁₆=C₁₇fonksiyonel grubundakiC₁₇ ye bağlı H atomlarının ¹H-NMR deneysel değeri 4,81 ppm olarak gözlenmiştir. Teorik verilere bakıldığında 5,46-5,56 ppm (HF/ 6-31G), 4,93-5,01 ppm (HF/ 6-31G(d)), 5,13-5,22 ppm (B1LYP/ 6-31G), 4,82-4,88 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 5,11-5,2 ppm (B3LYP/ 6-31G), 4,81-4,88 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 5,22-5,3 ppm (B3P86/ 6-31G), 4,91-4,97 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 5,21-5,29 ppm (B3PW91/ 6-31G), 5,51-5,57 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 5,26-5,34 ppm (MPW1PW91/6-31G) ,4,94-5 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) değerleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneysel değerle uyumludur. Asetil grubundaki metile bağlı H atomlarının (C₂₂) deneysel ¹H-NMR değeri 2,09 ppm olarak gözlenmiştir. Bu üç adet H atomuna ait ¹H-NMR teorik sonuçları sırasıyla 2,26–1,85–2,65 ppm (HF/ 6-31G), 1,83–1,55–2,11 ppm (HF/ 6-31G(d)), 2,2–1,68–2,57 ppm (B1LYP/ 6-31G),

1,85–1,46-2,14 ppm (B1LYP/ 6-31G(d)), 2,19-1,67-2,56 ppm (B3LYP/ 6-31G), 1,85-1,46-2,15 ppm (B3LYP/ 6-31G(d)), 2,25-1,73-2,62 ppm (B3P86/ 6-31G), 1,87-1,51-2,16 ppm (B3P86/ 6-31G(d)), 2,22-1,72-2,58 ppm (B3PW91/ 6-31G), 2,46-2,1-2,74 ppm (B3PW91/ 6-31G(d)), 2,24-1,74-2,61 ppm (MPW1PW91/6-31G), 1,86-1,5-2,15 ppm (MPW1PW91/ 6-31G(d)) olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi deneysel veri ile hesapsal veriler uyum göstermektedir. Her bir yöntem için çizilen korelasyon grafiklerinden ¹H-NMR için en iyi yöntemin B3PW91/6-31G (d) (Şekil 6.4, R²=0.9285), ¹³C-NMR için en iyi yöntemin ise MPW1PW91/6-31G (Şekil 6.5, R²=0.9976) olduğu tespit edildi.

7. KAYNAKÇA

- [1] Aslan, I., Kılıç, T., Gören, A. C. and Topçu, G., “Toxicity of acetone extract of *Sideritis trojana* and 7-epicandicandiol, 7-epicandicandiol diacetate and 18-acetylsideroxol against stored pests *Acanthoscelides obtectus* (Say), *Sitophilus granarius* (L.) and *Ephestia kuehniella* (Zell.)” *Industrial Crops and Products* 23,171–176, (2006)
- [2] Ezer, N., Sezik, E., Erol, K. ve Özdemir, M., “Bazı *Sideritis* Türlerinin Antispazmodik Etkileri”, (ed. K. H. C. Başer), *X. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler*, 371, (1991).
- [3] Kılıç, T., “*Sideritis Lycia* ve *Sideritis Leptoclada* Türlerinin Diterpen Bileşiklerinin İzolasyonu ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir (2002).
- [4] Yeşilada, E. and Ezer, N. “The antiinflammatory activity of some *Sideritis* species growing in Turkey”. *Int. J. Crude Drug Res.* 27, 38-40 (1989).
- [5] Öztürk, Y., Aydın, S., Öztürk, N. and Başer, K.H.C. “Effects of Extracts from Certain *Sideritis* species on Swimming Performance in Mice” *Phytother. Res.*, 10, 70-73 (1996).
- [6] Başer, K.H.C., Tümen, G., Çakır, H. ve Kaya, A., “Balıkesir Kazdağ Yöresinde Çay Olarak Kullanılan Bitkiler Üzerinde Morfolojik, Anatomik ve Palinolojik Çalışmalar”, *Fırat Üniversitesi, XI. Ulusal Biyoloji Kongresi, Botanik*, Elazığ, 53-57, (1997).
- [7] Sezik, E. ve Ezer, N. “Türkiye’de Halk İlacı ve Çay Olarak Kullanılan Bitkiler Üzerinde Morfolojik ve Anatomik Araştırmalar 1 *Sideritis congesta* Davis & Huber- Morath”, *Doğa Bilim Dergisi Tıp* 7, (1983).
- [8] Kaya, A., “Türkiyede Yetişen *Acinos* Miller Türleri Üzerinde Morfolojik Anatomik ve Kimyasal Araştırmalar”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, (1997).
- [9] Tabanca, N., Kırimer, N., and Başer, K.H.C., “The Composition of Esential oils from two varieties of *Sideritis erythrantha* var. *erythrantha* and var. *cedretorum*”, *Turk. J. Chem.*, 201-208, (2001).
- [10] Başer, K.H.C. Bondi, M.L., Bruno, M., Kırimer, N., Piozzi, F., Tümen, G. and Vasallo, N., “An Ent-Kauren From *Sideritis* Huber –Morathii”, *Phytochemistry*, 43(6), 1293-1295 , (1996).
- [11] Bondi, L. M., Bruno, M., Piozzi, F., Başer, K.H.C. and Simmonds, S.J., “Diversity and Antifedant Activity of Diterpenes from Turkish Species of *Sideritis*,” *Biochemical Systematics and Ecology*, 28, 299- 303, (2000).

- [12] Akcos, Y., Ezer, N., Calis, I., Demirdamar, R., and Tel B.C., “Polyphenolic Compounds of *Sideritis lycia* and their anti-inflammatory activity”, *Pharmaceutical Biology*, 2(37), 118-122, (1999).
- [13] Başer, K.H.C., “Aromatic Biodiversity Among the Flowering Plant Taxa of Turkey” *Pure Appl. Chem.* 74, 527–545, (2002).
- [14] Topcu, G., Goren, A.C., Yildiz, Y.K. and Tumen, G., “Ent-Kaurene Diterpenes from *Sideritis athoa*”, *Nat. Prod. Lett.*, 14, 123-129. (1999).
- [15] Topçu, G., Gören, A.C., Kılıç, T., Yıldız, Y.K. and Tümen, G., “Diterpenes from *Sideritis spylea* and *S. dichotoma*”, *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 189-194, (2002).
- [16] Şahin, F. P., “Bazı *Sideritis* L. Türleri Üzerinde Farmasötik Botanik ve Fitokimyasal Çalışmalar”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, (2003).
- [17] Gören, A.C., “Bazı *Sideritis* (*S. argyrea*, *S. dichotoma*, *S. trojana*) Türlerinin Diterpenik Bileşiklerinin İzolasyonu ve Yapılarının Tayini”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir (2002).
- [18] Topçu, G., Gören, A.C., Kılıç, T., Yıldız, Y.K. and Tümen, G., “Diterpenes from *Sideritis argyrea*”, *Fitoterapia*, 72, 1-4, (2001).
- [19] Kılıç, T., Yıldız, Y.K., Topcu, G., Goren, A.C., Ay, M., Bodige S.G. ve Watson W.H., “X-ray analysis of sideroxol from *Sideritis leptoclada*”, *J. Chem. Cryst.*, 35, 647-650, (2005).
- [20] Özer, Z., “*Sideritis* Türlerinden İzole Edilen Siderol Bileşikleri Üzerine Deneysel ve Hesapsal Çalışmalar”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).
- [21] Sezik, E. ve Ezer, N. “*Sideritis congesta*’nın Ana Diterpeni ve diğer *Sideritis* Türleri ile Karşılaştırılması”, (ed. Başer, K.H.C.), IV: Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, 30, Eskişehir, T.C. Anadolu Üniv., 27-29, Mayıs 1982. Bildiri Kitabı. 103 (1983).
- [22] Ertaş, A., “Endemik iki *Sideritis* türü *S. arguta* ve *S. congesta*’nın Diterpenik Bileşiklerinin İzolasyonu ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2005).
- [23] Şahin, F.P., Ezer, N. and Çalış, İ., “Three acylated flavon glycosides from *Sideritis öztürkii*”, *Phytochemistry*, 65, 2095-2099, (2004).
- [24] Çarıkçı, S., “*S. condensata* Boiss. & Heldr Bitkisinin Fitokimyasal Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir (2005).
- [25] Kilic, T., Carikci, S., Topcu, G., Aslan, I., and Goren, A. C., “Diterpenoids from *Sideritis condensata*. Evaluation of Chemotaxonomy of *Sideritis* Species and Insecticidal Activity”, *Chemistry of Natural Compounds*, 45 (6), 918-920, (2009).

- [26] Öztürk, Z., “Bazı *Sideritis* Türlerinin Terpenoid Bileşiklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Ankara (2005).
- [27] Kılıç, T., “A New and Known Diterpenoids From *Sideritis stricta* Boiss. & Heldr. and Their Biological Activities”, *Molecules*, 11, 257-262, (2006).
- [28] Köseadağ, A., “*Sideritis Stricta* Boiss & Heldr Bitkisinin Fitokimyasal Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2005).
- [29] Çarıkçı, S., “Bazı *Sideritis* (*Sideritis niveotomentosa*, *Sideritis hololeuca*, *Sideritis brevidens*) Türlerinin Diterpenik Bileşenlerinin İzolasyonu ve Yapılarının Tayini”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir (2010).
- [30] Kılıç, T., “Türkiye İçin Endemik Olan İki Türün (*Sideritis stricta* ve *sideritis condensada*) Diterpen Bileşiklerinin Belirlenmesi Ve Aktivitelerinin İncelenmesi”, Tübitak, TBAG / 103T067 No’ lu Proje Raporu, (2003-2006)
- [31] Bruno, M., Rosselli S., Pibiri I., Kilgore N., and Lee Kuo-Hsiung. “Anti-HIV Agents Derived from the ent-Kaurane Diterpenoid Linearol”, *Journal National Product*, 65, 1594–1597, (2002).
- [32] Flores-Holguín, N., Rodríguez-Valdez, L. M. and Glossman-Mitnik, D., “CHIH-DFT computational molecular characterization of phenanthro [9,10-c]-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 862, 60–65 (2008).
- [33] Yang, J., Huang, S. X., and Zhao Q. S., “Structure revision of hassananes with use of Quantum mechanical ¹³C-NMR chemical shifts and UV-Vis absorption spectra” *J. Phys. Chem. A* 112, 12132–12139, (2008).
- [34] Gao, F., Ruan, W. J., Chen, J. M., Zhang, Y. H. and Zhu Z. A., “Spectroscopy, NMR and DFT studies on molecular recognition of crown ether bridged chiral heterotrinnuclear salen Zn(II) complex” *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 886–895 (2005).
- [35] Arjunan, V., Saravanan, I., Ravindran, P. and Mohan, S., “Structural, vibrational and DFT studies on 2-chloro-1H-isoindole-1,3(2H)-dione and 2-methyl-1H-isoindole-1,3(2H)-dione” *Spectrochim. Acta Part A*, 74, 642-649, (2009).
- [36] Rojano, B., Saez, J., Schinella, G., Quijano, J., Ve’lez, E., Gil, A., and Notario, R., “Experimental and theoretical determination of the antioxidant properties of isoespintanol (2-isopropyl-3,6-dimethoxy-5-methylphenol)” *Journal of Molecular Structure*, 877, 1-6, (2008).
- [37] Ureña, F. P., Moreno, J. R. A. and González, J. J. L., “Conformational study of (R)-(+)-limonene in the liquid phase using vibrational spectroscopy (IR, Raman, and VCD) and DFT calculations” *Tetrahedron: Asymmetry*, 20, 89-97, (2009).

- [38] Woodford, J. N., “A DFT investigation of anthocyanidins” *Chemical Physics Letters*, 410, 182–187, (2005).
- [39] Muñoz, M. A., and Joseph-Nathan, P., “DFT-GIAO ^1H and ^{13}C NMR prediction of chemical shifts for the configurational assignment of 6 β -hydroxyhyoscyamine diastereoisomers” *Magn. Reson.Chem.*47, 578–584, (2009).
- [40] Abraham, J. P., Joe, I. H., George, V., Nielsen, O.F. and Jayakumar, V.S., “Vibrational spectroscopic studies on the natural product, columbianadin” *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 193–199, (2003).
- [41] Saleem, M., “Chemical and biological screening of some relatives of Lamiaceae (Labiatae) family and marina algae *Conidium iyengarii*”, *Ph.D. Thesis University of Karachi*, Karachi, (2000).
- [42] Ayaz. A., “*Sideritis hololeuca* Boiss.&Heldr. apud Bentham ve *Sideritis libanotica* Labill. subsp. *Violascens* Ekstraktlarının Antibakteriyel Aktivitelerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).
- [43] Akaya A., Tümen G., Başer K.H.B. ve Satıl F., “14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı”, *Bildiriler*, (eds. K.H.C.Başer ve N.Kırimer), Eskişehir, (2002).
- [44] Duman H, Kırimer N, Ünal F, Güvenç A, ve Şahin P. “*Türkiye Sideritis L. Türlerinin Revizyonu, Tübitak Projesi Sonuç Raporu*”, Ankara, (2005).
- [45] P.H. Davis, “Flora of Turkey and The East Aegean Islands”, 10, *Univ. Press*, Edinburg, (1988).
- [46] Sönmez. U., “*Salvia napifolia* Jacq. Bitkisinden Elde Edilen Yeni Diterpenoit Bileşiklerinin Yapı Araştırılması”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, (1995).
- [47] Gardner, S., Terpenler, (14 Ekim 2011), <http://en.wikipedia.org/wiki/Terpene>, (2006).
- [48] Finar, J.L., D.Sc., ARIC, Ph.D., Organic Chemistry, Vol.2, Chp:8, “Spectroscopi and The Chemistry of Natural Products”, Longman, Fifth Edition, 354-385, 440-441, 451, 459, (1975).
- [49] Finar, J.L., DSc., Ph.D., ARIC ‘stereochemistry and The Chemistry of Natural Products’, Organic Chemistry, vol. 2, Chp:8, Longman, Fifth Edition, 354-358, 440-441, 451, 459, (1975).
- [50] Robbers, J.E., Speedie, M.K., Tyler, V.E., Ed. Balado, Pharmacognosy and Pharmacobiotechnology, D., Williams & Wilkins, USA, 81-107, (1996).
- [51] Sakar, M.k., ve Tanker, M., “Fitokimyasal Analizler”, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi*, Yay No:67, 181, (1991).
- [52] Solomons, G., Fryhle, C., Ed. Okay, G., Yıldır, Y., *Organik Kimya*, (7.Basımdan Çeviri), İstanbul, 1152-1155, (2002).

- [53] Çarıkçı, S., “*Sideritis condensata* Boiss. & Heldr Bitkisinin Fitokimyasal Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir*, (2005).
- [54] Ertaş, A., “Endemik iki *Sideritis* türü *S. arguta* ve *S. Congesta*’nın Diterpenik Bileşiklerinin İzolasyonu ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul*, (2005).
- [55] Ulubelen, A., and Topcu, G., ‘Chemical and Biological Investigations of *Salvia* Species Growing in Turkey’, *Studies in Natural Product Chemistry, Structure and Chemistry, Part F, Elsevier Science*, 20, 659-718, (1998).
- [56] Ulubelen, A., Topçu, G. And Kolak, U., “Chemical and Biological Evaluation of Genus *Teucrium*” Bioactive Natural Products (part D) in *Studies in Natural Product Chemistry, Elsevier Science*, 23, 591-648, (2000).
- [57] Çöl, Ç., “*Sideritis tmolea* P. H. Davis Bitkisinin Diterpen Bileşiklerinin İzolasyonu ve Yapılarının Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).
- [58] Erdem, S.S., *Organik Kimyada Teorik Yöntemler Ders Notları*, (07 Ekim 2011) http://posta.marmara.edu.tr/~erdem/fbe/ders_notlari/Organik_Kimyada_Teorik_Yontemler.pdf (2007).
- [59] Suttcliffe, B.T., *Adv. Quantum. Chem.*, (1997), 28, 65.
- [60] Çelik, M.S., “Gerilimli Halkalı Allenlerin Titreşim Frekanslarının Hesapsal Yöntemler ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir*, (2007).
- [61] Tezer, A.D., “Bazı Gerilimli Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir*, (2011).
- [62] Çiğit, A., “Monoamin Oksidaz İnhibisyonu ile İlişkili Model Amin Bileşiklerinin Konformasyonel Analizi”, *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul*, (2005).
- [63] Hehre, W.J., Radom, L.P., Schleyer, V.R. and Pople, J. A. “*Ab Initio Molecular Orbital Theory*”. *Wiley Interscience*, New York (1986).
- [64] Davidson, E. R. and Feller. D., “A review of the relation between basis set and the accuracy with which properties can be calculated” *Chem. Rev.*, 86, 681, (1986).
- [65] H. F. Schaefer “III. The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results”. *Addison-Wesley Publ., Reading, Massachusetts* (1972).
- [66] Çınar, Z., “*Kuantum Kimyası*”, *Yıldız Üniversitesi, İstanbul*, 1988
- [67] Erdik, E., “*Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*”, *Gazi Kitap Evi, Ankara*, 1, (1998).

- [68] Atkins, R.C., “*Organic Chemistry: a brief course*”, 3 rd ed., Boston: McGraw-Hill, (1944).
- [69] Gündüz, T., “*İnstrümental Analiz*” (İkinci Basım) İlge Yayıncılık, Ankara, (1990).
- [70] Erdik, E., “*Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*”, Gazi Kitap Evi, Ankara, 82, (1998).
- [71] Bruice, P.Y., “*Organic chemistry*”, 4th ed., Upper Saddle River, N.J.: Pearson Education, (2004).
- [72] Setle, F.A., “*Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*”, Upper Saddle River, N.J. : Prentice Hall PTR, (1997).
- [73] Öztürk, G., “Siklopentilamin (C₅H₉NH₂) Molekülünün Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2006).
- [74] Özpozan, T., “*Titreşim Spektroskopisi (IR ve Raman) Teori ve uygulamaları*”, Erciyes Üniversitesi Yayınları, 96, Kayseri, (1996).
- [75] Gaussian 03, Revision C02, M.J Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, Jr. J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA. (2003).
- [76] Ergin, O., Sillanpää, R. and Ezer, N., “Structure of (3 α -7 β)-3,7-Dihydroxykaur-16-en-18-yl Acetate (Linearol)”, *Acta Crystallogr.*, 49(1), 42-4 (1993).
- [77] Köse, K.S., Korelasyon ve Regresyon Analizi, (28 Ekim 2011) http://168.144.121.167/TORAKSFD23NJKL4NJ4H3BG3JH/mse-ppt-pdf/Kenan_KOSE3.pdf (2008).
- [78] Hökelek, T., Kılıç, E. and Öktemer, A., “Crystal Structure of en-3 β ,7 α -Dihydroxy-18-acetoxykaur-16-ene (linearol)”, *Analytical Sciences*, 15, (1999).
- [79] Azizoglu, A., Demirkol, O., Kilic, T. and Yildiz, Y.K., “Incorporation of an Allene Unit into 1,4-Dihydronaphthalene: Generation of 1,2-Benzo-1,4,5-Cycloheptatriene and Its Dimerization”, *Tetrahedron*, 63, 2409-2413, (2007).
- [80] Kilbas, B., Azizoglu, A. and Balci, M., “Incorporation of an Allene Unit into Alpha-Pinene via Beta-Elimination”, *Helv. Chim. Acta*, 89, 1449-1456, (2006).