

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI**

*Cyclamen alpinum* ve *Cyclamen parviflorum*  
**EKSTRAKTLARININ FENOLİK BİLEŞENLERİ VE BAZI  
BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MURAT TURAN**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
BİYOLOJİ ANABİLİM DALI



*Cyclamen alpinum* ve *Cyclamen parviflorum*  
EKSTRAKTLARININ FENOLİK BİLEŞENLERİ VE BAZI  
BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT TURAN

DENİZLİ, TEMMUZ - 2016

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Murat TURAN tarafından hazırlanan “*Cyclamen alpinum* ve *Cyclamen parviflorum* Ekstratlarının Fenolik Bileşenleri ve Bazı Biyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.07.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.


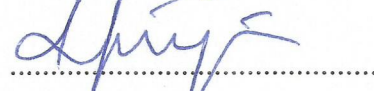
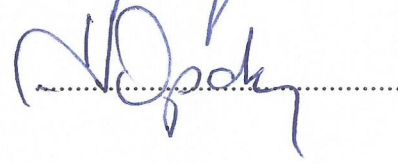
Jüri Üyeleri

İmza

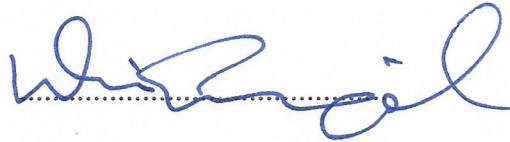
Danışman  
Prof. Dr. Ramazan MAMMADOV

Üye  
Doç .Dr. Hüseyin ÇETİN

Üye  
Doç .Dr. Yeşim KARA

  
.....  
  
.....  
  
.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
03.08.2016 tarih ve 28/15..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof.Dr. Mehmet Ali SARIGÖL

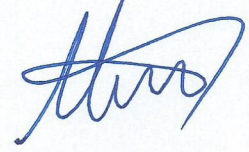
MÜDÜR

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından  
tarafından 2015FBE002 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**MURAT TURAN**



## ÖZET

### **CYCLAMEN ALPINUM VE CYCLAMEN PARVIFLORUM EKSTRAKTLARININ FENOLİK BİLEŞENLERİ VE BAZI BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MURAT TURAN**

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOLOJİ ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RAMAZAN MAMMADOV)**

**DENİZLİ, TEMMUZ - 2016**

Bu çalışmada, *Cyclamen alpinum* Dammann ex. Sprenger ve ülkemiz için endemik olan *Cyclamen parviflorum* Pobed. türlerinin yer altı ve yer üstü kısımlarının antioksidan aktiviteleri, fenolik madde ve flavonoid miktar tayinleri, içerdikleri fenolik bileşenlerin belirlenmesi, ve bu belirlenen fenolik bileşenlerin spektroskopik yöntemlerle teorik hesaplamaları yapılmıştır ve bu türlerin *Artemia salina* L. üzerindeki sitotoksik etkileri, *Musca domestica* L. (ev sineği) ve *Culex pipiens* L. (sivrisinek) üzerindeki insektisit etkileri incelenmiştir. Etanollü, metanollü ve asetonlu ekstraktlarının antioksidan aktivitelerini belirlemek için DPPH, FRAP, ABTS,  $\beta$ -karoten-linoleik asit yöntemleri ve miktar tayinleri için de toplam fenolik ve flavonoid madde miktarları deneyleri yapılmıştır. İçeriğindeki fenolik bileşenlerin belirlenmesi için YPSK (HPLC) yöntemi kullanılmıştır. YPSK yöntemi ile elde edilen fenolik bileşenlerin spektroskopik yöntemlerle teorik hesaplamaları GAUSSIAN 09 hazır paket programı ile DFT/B3LYP/3-61G(d,p) baz setiyle yapılmıştır. Metanollü ekstratların *Artemia salina* üzerinde sitotoksik etki deneyi, ev sineği ve sivrisinek üzerinde insektisit etki deneyleri yapılmıştır. Antioksidan aktivite deneylerinde en yüksek aktivite *C. parviflorum* yer üstü kısmında (% 91.39) gözlenirken, en düşük aktivite *C. alpinum* türünün yer altı kısmında (% 13.11) gözlenmiştir. Toplam fenolik madde miktarı tayininde en fazla madde miktarı *C. parviflorum* yer üstü kısmında ve flavonoid madde miktarı tayininde de *C. alpinum* yer üstü kısmında gözlenmiştir. Ev sineği üzerinde yapılan insektisit etki deneyinde istatistiksel bir sonuç bulunamamıştır. *Artemia salina* üzerinde sitotoksik etki deneyinde ve sivrisinekte intektisit etki deneyinde *Cyclamen alpinum* türünün, *Cyclamen parviflorum* türünden daha çok toksik olduğu tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Antioksidan, *Cyclamen alpinum*, *Cyclamen parviflorum*, Gaussian, *Musca domestica*, *Culex pipiens*.



## ABSTRACT

### DETERMINATION OF SOME BIOLOGICAL PROPERTIES AND PHENOLIC COMPOUNDS OF *CYCLAMEN ALPINUM* AND *CYCLAMEN PARVIFLORUM*

EXTRACTS

MSC THESIS

MURAT TURAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

BIOLOGY

(SUPERVISOR: PROF. DR. RAMAZAN MAMMADOV)

DENİZLİ, JULY 2016

In this study, quantity analysis, determination of phenolic components which are contained, theoretical calculations of these phenolic components with spectroscopic methods, antioxidant activity of underground and aboveground parts of *Cyclamen alpinum* Dammann ex. Sprenger and *Cyclamen parviflorum* Pobed. species which is endemic for our country, were made and cytotoxic effect on *Artemia salina* L., and insecticidal effects on *Musca domestica* L. (housefly) and *Culex pipiens* L. (mosquito) of these species were examined. DPPH, FRAP, ABTS,  $\beta$ -carotene-linoleic acid methods were used to determine antioxidant activity of extraction with ethanol, methanol and acetone and experiments of total phenolic and flavonoid substance quantity because of determination of quantity, were made. HPLC method was used to determine of phenolic compounds. Theoretical calculations by spectroscopic methods of phenolic compounds obtained by the HPLC method were made by using DFT / B3LYP-3-61G (d, p) basis set with GAUSSIAN 09 program. Experiments of insecticidal effect on *Artemia salina*, housefly and mosquito were performed. In the antioxidant activity experiments, although the highest activity was observed in aboveground part of *C. parviflorum* (% 91.39), the lowest activity was observed in the underground part of *C. alpinum* (% 13.11). In determining total phenolic and flavonoid substance quantity, the maximum quantity of phenolic substance was observed in aboveground part of *C. parviflorum* and the maximum quantity of flavonoid substance was observed in aboveground part of *C. alpinum*. A statistical result couldn't have been found in the experiment of insecticidal effect on housefly. In the experiment of cytotoxic effect on *Artemia salina* and in the experiment of insecticide effect on mosquito, *C. alpinum* has been found to be more toxic from *C. parviflorum* species.

**KEYWORDS:** Antioxidant, *Cyclamen alpinum*, *Cyclamen parviflorum*, Gaussian, *Musca domestica*, *Culex pipiens*.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ .....	viii
SEMBOL LİSTESİ .....	x
ÖNSÖZ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Cyclamen</i> L. Bitkisinin Botanik Özellikleri .....	2
1.1.1 Primulaceae (Çuhaçiçeğigiller).....	2
1.1.1.1 <i>Cyclamen</i> L. ....	2
1.1.1.1.1 <i>Cyclamen alpinum</i> Dammann ex. Sprenger .....	3
1.1.1.1.2 <i>Cyclamen parviflorum</i> Pobed. ....	3
1.2 Antioksidanlar ve Serbest Radikaller .....	4
1.2.1 Serbest Radikaller .....	4
1.2.2 Serbest Radikallerin Etkileri .....	6
1.2.2.1 Proteinlere Etkileri .....	7
1.2.2.2 Nükleik asit ve DNA'ya Etkileri.....	7
1.2.2.3 Membran Lipidlerine Etkileri (Lipid Peroksidasyonu).....	7
1.2.2.4 Karbonhidratlara Etkileri .....	8
1.2.3 Antioksidanlar.....	8
1.2.3.1 Doğal antioksidanlar .....	10
1.2.3.1.1 Endojen Antioksidanlar .....	11
1.2.3.1.2 Eksojen Antioksidanlar.....	13
1.2.3.2 Sentetik antioksidanlar .....	17
1.2.3.2.1 BHA (Bütillenmiş hidroksianisol).....	17
1.2.3.2.2 BHT (Bütillenmiş hidroksitoluen).....	17
1.2.4 Sentetik Antioksidanlara Karşı Doğal Antioksidanlar.....	18
1.3 Biyoinsektisit ve Bitkilerin Biyoinsektisit Etkileri .....	18
1.3.1 <i>Musca domestica</i> (Ev Sineği) .....	19
1.3.2 <i>Culex pipiens</i> (Sivrisinek).....	19
1.4 Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları.....	20
1.4.1 Kuramsal Temeller .....	22
1.4.1.1 Moleküler Yapı .....	22
1.4.1.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	23
1.4.1.1.2 Hartree-Fock Yaklaşımı.....	23
1.4.1.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi .....	24
1.4.1.2 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri .....	26
1.4.1.2.1 Gerilme Titreşimi (Stretching).....	27
1.4.1.2.2 Açık Bükülme Titreşimleri .....	27
1.4.1.2.3 Düzlem Dışı Açık Bükülme.....	28
<b>2. YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
2.1 Materyal.....	29
2.1.1 Çalışmada Kullanılan <i>Cyclamen</i> Türleri, Özellikleri ve Toplanması .....	29



2.1.2	Bitkisel Ekstraktların Hazırlanması .....	30
2.2	Yöntemler .....	31
2.2.1	Antioksidan Aktivite Yöntemleri.....	31
2.2.1.1	DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi... 31	
2.2.1.2	$\beta$ -Karoten-Linoleik Asit Yöntemi .....	32
2.2.1.3	İndirgeme Gücü Kapasitesi (FRAP) Yöntemi .....	32
2.2.1.4	ABTS Radikal Giderim Aktivitesi .....	33
2.2.2	Miktar Tayin Yöntemleri .....	33
2.2.2.1	Toplam Fenolik Madde Miktar Tayini.....	33
2.2.2.2	Toplam Flavonoid Bileşik Miktarının Belirlenmesi .....	34
2.2.3	YPSK (HPLC) Yöntemi İle Bitkideki Fenolik Bileşen İçeriklerinin Belirlenmesi .....	34
2.2.4	YPSK (HPLC) Yöntemi ile Elde Edilen Fenolik Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları ile Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerini Araştırılması.....	35
2.2.4.1	Çalışılan Bileşikler .....	35
2.2.4.1.1	Gallik Asit.....	35
2.2.4.1.2	3,4-Hidroksibenzoik Asit.....	36
2.2.4.1.3	4-Hidroksibenzoik Asit.....	36
2.2.4.1.4	Klorojenik Asit .....	37
2.2.4.1.5	Vanilik Asit.....	37
2.2.4.1.6	Kafeik Asit.....	38
2.2.4.1.7	p-Kumarik Asit .....	38
2.2.4.1.8	Ferulik Asit .....	39
2.2.4.1.9	Sinamik Asit .....	39
2.2.4.2	Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri .....	40
2.2.5	Brine Shrimp ( <i>Artemia salina</i> ) Letalite Testi ile Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik Etkisi .....	41
2.2.6	Bitki Ekstraktlarının İnsektisit Etkisi.....	42
2.2.6.1	Ev Sineği ( <i>Musca domestica</i> ) Üzerindeki İnsektisidal Etkisi .42	
2.2.6.2	Sivrisinek ( <i>Culex pipiens</i> ) Üzerindeki İnsektisidal Etkisi .....	42
2.2.7	İstatistik Hesaplamalar.....	42
<b>3.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>43</b>
3.1	Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi ve Miktar Tayin Yöntemleri.. 43	
3.1.1	DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi Sonuçları .....	43
3.1.2	$\beta$ -Karoten-Linoleik Asit Yöntemi Sonuçları .....	48
3.1.3	İndirgeme Gücü Kapasitesinin Belirlenmesi (FRAP) Yöntemi Sonuçları .....	50
3.1.4	ABTS Radikal Giderim Aktivitesi Sonuçları .....	52
3.1.5	Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi Sonuçları.....	54
3.1.6	Toplam Flavonoid Madde Miktarının Belirlenmesi Sonuçları....	54
3.2	YPSK (HPLC) Yöntemi İle Standart Fenolik Bileşen İçeriklerinin Belirlenmesi.....	55
3.2.1	Analiz Edilen Standart Fenolik Bileşenlerin Kromatogramı .....	56
3.2.2	Analiz Edilen Standart Fenolik Bileşenlerin Kalibrasyonları.....	57
3.3	YPSK (HPLC) Yöntemi ile Elde Edilen Fenolik Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları ile Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerini Araştırılması .....	62
3.3.1	Gallik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	62

3.3.1.1	Gallik Asitin Yapısal Özellikleri.....	62
3.3.1.2	Gallik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	64
3.3.2	3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	65
3.3.2.1	3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Yapısal Özellikleri .....	65
3.3.2.2	3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	67
3.3.3	4-Hidroksibenzoik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	68
3.3.3.1	4-Hidroksibenzoik Asitin Yapısal Özellikleri.....	68
3.3.3.2	4-Hidroksibenzoik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	70
3.3.4	Klorojenik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	71
3.3.4.1	Klorojenik Asitin Yapısal Özellikleri .....	71
3.3.4.2	Klorojenik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	76
3.3.5	Vanilik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	77
3.3.5.1	Vanilik Asitin Yapısal Özellikleri.....	77
3.3.5.2	Vanilik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi.....	79
3.3.6	Kafeik Asitin Spektroskopik Özellikleri.....	80
3.3.6.1	Kafeik Asitin Yapısal Özellikleri.....	80
3.3.6.2	Kafeik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi.....	82
3.3.7	p-Kumarik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	83
3.3.7.1	p-Kumarik Asitin Yapısal Özellikleri .....	83
3.3.7.2	p-Kumarik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	85
3.3.8	Sinnamik Asitin Spektroskopik Özellikleri .....	86
3.3.8.1	Sinnamik Asitin Yapısal Özellikleri .....	86
3.3.8.2	Sinnamik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi .....	89
3.3.9	Ferulik Asitin Spektroskopik Özellikleri.....	90
3.3.9.1	Ferulik Asitin Yapısal Özellikleri .....	90
3.3.9.2	Ferulik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi.....	92
3.4	Brine Shrimp ( <i>Artemia salina</i> ) Letalite Testi ile Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik Etkisi Sonuçları .....	93
3.5	İnsektisit Etki Sonuçları .....	98
3.5.1	Bitki Ekstraktlarının Ev Sineği ( <i>Musca domestica</i> ) Üzerindeki İnsektisit Etkisi Sonuçları .....	98
3.5.2	Bitki Ekstraktlarının Sivrisinek ( <i>Culex pipiens</i> ) İnsektisit Etkisi Sonuçları .....	98
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>107</b>
4.1	Antioksidan Aktivite ve Miktar Tayinleri .....	107
4.2	YPSK (HPLC) Yöntemi İle Fenolik Bileşiklerin Elde Edilmesi ve Bu Bileşiklerin Teorik Hesaplamaları .....	111
4.3	Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik ve İnsektisit Etkileri.....	113
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>117</b>
<b>6.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>130</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: $\alpha$ -tokoferolün kimyasal yapısı. ....	13
Şekil 1.2: Askorbik asit'in kimyasal yapısı. ....	14
Şekil 1.3: $\beta$ -Karoten'in kimyasal yapısı. ....	15
Şekil 1.4: Flavonoidin kimyasal yapısı. ....	16
Şekil 1.5: Kohn ve Sham Denklemlerinin iteratif çözüm döngüsü. ....	26
Şekil 1.6: Titreşim türleri. ....	28
Şekil 3.1: DPPH yöntemi ile BHA sentetik antioksidanın farklı konsantrasyonlardaki serbest radikal giderim kapasiteleri grafiği. ....	46
Şekil 3.2: Etanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%). ....	47
Şekil 3.3: Metanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%). ....	47
Şekil 3.4: Aseton ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%). ....	48
Şekil 3.5: Etanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%). ....	49
Şekil 3.6: Metanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%). ....	49
Şekil 3.7: Aseton ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%). ....	50
Şekil 3.8: Etanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri. ....	51
Şekil 3.9: Metanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri. ....	51
Şekil 3.10: Aseton ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri. ....	52
Şekil 3.11: Etanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%). ....	52
Şekil 3.12: Metanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%). ....	53
Şekil 3.13: Aseton ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%). ....	53
Şekil 3.14: Standart kromatogram. ....	56
Şekil 3.15: <i>C. alpinum</i> türünün numune kromatogramı. ....	56
Şekil 3.16: <i>C. parviflorum</i> türünün numune kromatogramı. ....	57
Şekil 3.17: Gallik asit kalibrasyon grafiği. ....	57
Şekil 3.18: 3,4-dihidroksi benzoik asit kalibrasyon grafiği. ....	58
Şekil 3.19: 4-hidroksi benzoik asit kalibrasyon grafiği. ....	58
Şekil 3.20: Klorojenik asit kalibrasyon eğrisi. ....	59

Şekil 3.21: Vanilik asit kalibrasyon eğrisi. ....	59
Şekil 3.22: Kafeik asit kalibrasyon eğrisi. ....	60
Şekil 3.23: p-Kumarik asit kalibrasyon eğrisi. ....	60
Şekil 3.24: Ferulik asit kalibrasyon eğrisi. ....	61
Şekil 3.25: Sinnamik Asit kalibrasyon grafiği. ....	61
Şekil 3.26: Gallik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	64
Şekil 3.27: 3,4-dihidroksi benzoik asitin teorik FT-IR spektrumu ....	67
Şekil 3.28: 4-hidroksi benzoik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	70
Şekil 3.29: Klorojenik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	76
Şekil 3.30: Vanilik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	79
Şekil 3.31: Kafeik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	83
Şekil 3.32: p-Kumarik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	86
Şekil 3.33: Sinnamik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	89
Şekil 3.34: Ferulik asitin teorik FT-IR spektrumu. ....	93
Şekil 3.35: <i>Cyclamen alpinum</i> yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	94
Şekil 3.36: <i>Cyclamen alpinum</i> yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	96
Şekil 3.37: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	97
Şekil 3.38: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	98
Şekil 3.39: <i>Cyclamen alpinum</i> yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	99
Şekil 3.40: <i>Cyclamen alpinum</i> yer altı kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	100
Şekil 3.41: <i>Cyclamen alpinum</i> yer altı kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	100
Şekil 3.42: <i>Cyclamen alpinum</i> yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	102
Şekil 3.43: <i>Cyclamen alpinum</i> yer üstü kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	102
Şekil 3.44: <i>Cyclamen alpinum</i> yer üstü kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	103
Şekil 3.45: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	104
Şekil 3.46: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer altı kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	104
Şekil 3.47: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	105
Şekil 3.48: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer üstü kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	106
Şekil 3.49: <i>Cyclamen parviflorum</i> yer üstü kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği. ....	106

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1.1: Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	21
Tablo 2.1: <i>Cyclamen alpinum</i> (Tübives <sup>b</sup> web).....	29
Tablo 2.2: <i>Cyclamen parviflorum</i> (Tübives <sup>a</sup> web).....	30
Tablo 3.1: BHA sentetik antioksidanın DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.....	44
Tablo 3.2: <i>C. alpinum</i> türünün yer altı kısmının bitki ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.....	44
Tablo 3.3: <i>C. alpinum</i> türünün yer üstü kısmının bitki ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.....	45
Tablo 3.4: <i>C. parviflorum</i> türünün yer altı kısmının ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.....	45
Tablo 3.5: <i>C. parviflorum</i> türünün yer üstü kısmının ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.....	46
Tablo 3.6: <i>Cyclamen</i> türlerinin toplam fenolik madde miktarları (mg/mL GAE).....	54
Tablo 3.7: Çalışılan türlerin toplam fenolik madde miktarları (mg/mL GAE). 55	
Tablo 3.8: HPLC ile belirlenen standart fenolik bileşenlerin içerik miktarları. 55	
Tablo 3.9: Gallik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	62
Tablo 3.10: 3,4-dihidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)). .....	65
Tablo 3.11: 4-hidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	68
Tablo 3.12: Klorojenik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	71
Tablo 3.13: Vanilik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	77
Tablo 3.14: Kafeik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	80
Tablo 3.15: p-Kumarik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	83
Tablo 3.16: Sinnamik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	87
Tablo 3.17: Ferulik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).....	90
Tablo 3.18: <i>C. alpinum</i> türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının <i>Artemia salina</i> 'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) ± SH ve istatistik değerleri.....	94
Tablo 3.19: <i>C. alpinum</i> türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının <i>Artemia salina</i> 'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) ± SH ve istatistik değerleri.....	95
Tablo 3.20: <i>C. parviflorum</i> türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının <i>Artemia salina</i> 'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) ± SH ve istatistik değerleri. ....	96

Tablo 3.21: <i>C. parviflorum</i> türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının <i>Artemia salina</i> 'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) $\pm$ SH ve istatistik değerleri.....	97
Tablo 3.22: <i>C. alpinum</i> türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının <i>Culex pipiens</i> 'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) $\pm$ SH ve istatistik değerleri.....	99
Tablo 3.23: <i>C. alpinum</i> türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının <i>Culex pipiens</i> 'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) $\pm$ SH ve istatistik değerleri.....	101
Tablo 3.24: <i>C. parviflorum</i> türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının <i>Culex pipiens</i> 'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) $\pm$ SH ve istatistik değerleri.....	103
Tablo 3.25: <i>C. parviflorum</i> türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının <i>Culex pipiens</i> 'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%) $\pm$ SH ve istatistik değerleri.....	105

## SEMBOL LİSTESİ

<i>C. alpinum</i>	:	<i>Cyclamen alpinum</i>
<i>C. parviflorum</i>	:	<i>Cyclamen parviflorum</i>
<b>R<sup>•</sup></b>	:	Serbest Radikal
<b>DNA</b>	:	Deoksiribonükleik asit
<b>RNA</b>	:	Ribonükleik asit
<b>SOD</b>	:	Süperoksit Dismutaz
<b>CAT</b>	:	Katalaz
<b>GSH-Px</b>	:	Glutasyon Peroksidaz
<b>GSH-Red</b>	:	Glutasyon redüktaz
<b>TNF</b>	:	Tümör Nekroz Faktör
<b>GST</b>	:	Glutasyon S-transferaz
<b>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	:	Süperoksit
<b>OH<sup>-</sup></b>	:	Hidroksil
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	:	Hidrojen Peroksit
<b>NO<sup>•</sup></b>	:	Nitrik oksit
<b>ONOO<sup>-</sup>•</b>	:	Peroksinitrit
<b>ROO<sup>•</sup></b>	:	Peroksi
<b>FCR</b>	:	Folin-Ciocalteu Reaktifi
<b>DPPH</b>	:	1,1-difenil-2-pikril hidrazil
<b>FRAP</b>	:	Demir İyonu İndirgeme Antioksidan Gücü
<b>YPSK (HPLC)</b>	:	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
<b>BHA</b>	:	Bütillenmiş Hidroksi Anisol
<b>BHT</b>	:	Bütillenmiş Hidroksi Toluen
<b>PG</b>	:	Propil Gallat
<b>TBHQ</b>	:	Ter-Bütil Hidrokinon
<b>dH<sub>2</sub>O</b>	:	Distile Su
<b>α</b>	:	Alfa
<b>β</b>	:	Beta
<b>γ</b>	:	Gama
<b>δ</b>	:	Delta
<b>IgG</b>	:	İmmünglobülin G
<b>DFT</b>	:	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>HF</b>	:	Hartree-Fock Yaklaşımı
<b>v<sub>s</sub></b>	:	Simetrik Gerilme
<b>v<sub>as</sub></b>	:	Asimetrik Gerilme
<b>ρ<sub>s</sub></b>	:	Makaslama Titreşimi
<b>W</b>	:	Dalgalanma Titreşimi
<b>t</b>	:	Kıvrıma Titreşimi
<b>τ</b>	:	Burulma Titreşimi
<b>mg</b>	:	milligram
<b>mL</b>	:	mililitre
<b>WHO</b>	:	Dünya Sağlık Örgütü
<b>PEs</b>	:	Prokateşol eşdeğeri
<b>TEs</b>	:	Troloks eşdeğeri
<b>REs</b>	:	Rutin eşdeğeri



## ÖNSÖZ

Tez çalışmamda yardımlarını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmam boyunca bir çok engelle karşılaşmama rağmen yapıcı tavrıyla, manevi desteği ile çalışmamı daha kolay yürütebilmemi ve bitirebilmemi sağlayan, sadece bilgisi ile değil, hayat görüşü ve duruşu ile de çok dersler aldığım danışmanım sayın Prof. Dr. Ramazan MAMMADOV'a, tez süresince insektisit deneyleri kapsamında bilgisinden faydalandığım Doç. Dr. Hüseyin ÇETİN'e, spektroskopik analizlerde yardımcı olan Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART ve Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART'a, lisansım ve yüksek lisansım boyunca verdikleri emeklerden dolayı Pamukkale Üniversitesi tüm bölüm hocalarına, insektisit deneylerinde yardımlarını asla esirgemeyen Yeşim POLAT, Emre ÖZ, Samed KOÇ'a, deneylerde yardımcı olan Çiğdem AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmayı maddi yönden destekleyen Pamukkale Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin hazırlanmasında bana maddi ve manevi en büyük desteği sağlayan tez çalışmamın her aşamasında göstermiş oldukları sonsuz sabır, özveri ve destek için başta aile fertlerime ve bu tezi yazarken her noktası, virgülünde dahi yardımcı olup bana ışık tutan Ismahan DÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

# 1. GİRİŞ

İlk çağlardan beri insanlar sağlık sorunlarına çözüm bulmak için bitkilerden yararlanmış olup elde ettikleri bilgiler değişip gelişerek günümüze kadar ulaşmıştır (Koçyiğit 2005).

1957 yılında Kuzey Irak'ta bulunan Şanidar Mağarası'ndaki 60 bin yıllık kalıntı mezarlarda ölü insanların yanında çivan perçemi, kanarya otu, mor sümbül, gül hatmi, peygamber çiçeği, ebegümece ve efedra bitkilerine rastlanılmıştır. Bu durum, öldükten sonra tekrar yaşama dönüleceği inancının varlığını ve bu bitkilerin yenen ve şifalı bitkiler diye ayrılmaya başlandığını göstermektedir. Günümüzde de bu bitkiler hala tıbbi bitki olarak kullanılmaktadır (Lewin 2000; Heinrich 2004).

Bilinen tıbbi bitkilerin eski çağlarda sayısı çok az olmasına karşılık 19. yüzyılda 13000 civarına ulaştığı ve hatta 20. yüzyılda Dünya Sağlık Örgütünün araştırmasıyla tedavi amacıyla kullanılan tıbbi bitkilerin de 20000 civarına ulaştığı görülmüştür (Kalaycıoğlu 1994; Baytop 1999).

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde ekonomik sebepler ve tıbbi tedavilerin yetersizliği nedeniyle birçok hastalıkta tıbbi bitki kullanılması yaygındır (Alkofahi 1990). 1990'lardan sonra tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanlarının artması, bu bitkilerle yapılan çalışmaların da artmasına sebep olmasına rağmen bu çalışmalar yeterli değildir. Türkiye çok fazla bitki çeşitliliğine sahip olduğundan dolayı bu çalışmaların önemini arttıracak potansiyelindedir (Kendir 2010).

Türkiye ılıman kuşak içinde bulunduğu ve coğrafi faktörlerinin çeşitliliğinden, sahip olduğu bitki türü sayısı, Avrupa kıtasında yayılış gösteren bitki türleri sayısına oldukça yakındır. Türkiye'de ki bu bitki çeşitliliğinin nedenleri arasında iklim özellikleri, toprak yapısı farklılığı ve morfolojik özelliklerinde görülen çeşitlilikler gösterilebilmektedir (Demir 2013).

Türkiye geofit bitkiler açısından da çok zengindir. Geofitler; yer altı kısmı soğan, yumru veya rizom şeklinde özelleşmiş ve bu kısımlarında depo maddesi taşıyan otsu bitkilerdir (Çetik 1973). Geofitler Tohumlu bitkiler (Spermatophyta) bölümünün kapalı tohumlu bitkiler (Magnoliophyta) alt bölümünde yer almaktadır. Geofitler, bu bölümdeki bir çenekli bitkiler (Liliopsida) ve iki çenekli bitkiler (Magnoliopsida) olmak üzere iki sınıfta da yer alsa da çoğunluğunun tek çenekli bitkiler kısmında

olduğu görülmektedir (Koyuncu 1994). Geofitlerin yer altı kısımlarında (soğan, rizom, yumru) bulunan etken maddeler tedavi amaçlı kullanılır (Demirhan 2001). *Cyclamen* cinsi de geofit bir bitkidir.

## 1.1 *Cyclamen* L. Bitkisinin Botanik zellikleri

### 1.1.1 Primulaceae (uhaieğigiller)

Primulaceae familyasına en fazla Kuzey Yarım kürede ve Alpin bölgelerde rastlanılır. Bu familya yeleri bir ya da çok yıllık, otsu veya nadiren yarı çalı formundadır. Yaprakları almaşık, karşılıklı veya hepsi bir tabanda, genellikle basit yaprak şeklinde, kenarları düz veya nadiren derin lobludur.

iek sapları yapraksız veya çiçekler sapla yaprak arasına girmiş, halka dizilişli veya salkım şeklinde, spika, umbella veya panikula durumunda, genellikle braktelidir. Korolla genellikle bileşik petalli (gamopetal) ve aktinomorf, nadiren yoktur.

#### 1.1.1.1 *Cyclamen* L.

Primulaceae familyasında bulunan *Cyclamen* cinsinin ülkemizde doğal halde bir kısmı ilkbaharda bir kısmı ise sonbaharda iek açar. Bu cinsteeki bitkiler yumrulu çok yıllık otsu bitkilerdir. Çiçekleri tek ve öne doğru eğilir şekildedir. iek sapları uzundur ve genellikle spiral şeklinde kıvrılarak olgunlaşır. Kaliks tam, 5 lobludur. Stamenler 5 adet olup korolla'nın tabanındadır. Flamentler çok kısa, anterler çok geniştir ve koni oluşturarak birbirine yaklaşmaktadır. Tohumlar yumuşak, ıslak ve genellikle tek tektir (Davis 1978).

*Cyclamen* ismi M.. 370-285 yıllarında yaşamış olan Threophrastus tarafından verilmiştir. *Cyclamen* isminin verilmesinin sebebi yapraklarının daire şeklinde olması ve meyve saplarının daire şeklinde helezonlar yaparak toprağa doğru uzanmasıdır. Latince "kuklos" veya "cyclos" daire anlamına gelmekte olup, *Cyclamen* ismi latince "kuklamis", "kuklamiren" sözcüklerinden türetilmiştir.

Domuzların bolca tükettiği bu cinste yer alan türler ülkemizde “domuz ekmeği, domuz turpu, domuz ağırşığı, dağ menekşesi, siklamen, tavşan kulağı, deve tabanı, buhur otu, buhur meryem, yer somunu, dana göbeği, kır menekşesi, köstebek, köstüköpen, köstüköpeği, kuskusa, menekşe kökü, tavşan paçası, topalak” gibi isimlerle anılmakta olup Avrupa da ise “morron de cochon, savbnot, sowbread, ciclamino, pan depuerco” şeklinde anılır (Tanker 1984; Baytop 1994).

#### **1.1.1.1.1 *Cyclamen alpinum* Dammann ex. Sprenger**

*Cyclamen alpinum* 1975 yılından itibaren *Cyclamen trochopteranthum* O. Schwarz adıyla anılıyordu fakat günümüzde tekrardan *Cyclamen alpinum* adıyla anılmaya devam edilmektedir. Diğer *Cyclamen* türlerine göre daha dar alanda yayılış gösterir fakat tehlike altında değildir (Compton 2004; Cyclamen Society 2008). Genellikle 350-1500 arasında bulunup, çam, ardıç, sığla veya sedir ormanlık alanda daha çok rastlanır.

Sistematik dizilimi şu şekildedir;

Alem: Plantae

Alt Alem: *Tracheobionta*

Şube: *Magnoliophyta*

Sınıf: *Magnoliopsida*

Takım: *Primulales*

Familya: *Primulaceae*

Cins: *Cyclamen*

Tür: *Cyclamen alpinum* Dammann ex. Sprenger (Tübives<sup>a</sup> web; Oz 2013)

#### **1.1.1.1.2 *Cyclamen parviflorum* Pobed.**

Endemik olan *Cyclamen parviflorum* Türkiye’de Pontus dağlarının kuzey kısımlarında ve yüksek yerlerinde yetişmektedir. Genellikle 1200-2400 m arasında veya daha alt rakımlarda ise kayalık yerlerde rastlanır. 5-20 cm arasında tuberi olan *Cyclamen parviflorum*’un yaprakları uzunluğu genişliğinden daha fazladır. İki alt türü

vardır; *Cyclamen parviflorum* var. *parviflorum* ve *Cyclamen parviflorum* var. *subalpinum*. Bu tez çalışmasında *Cyclamen parviflorum* var. *parviflorum* kullanıldı fakat *Cyclamen parviflorum* olarak bahsedildi.

Sistemik dizilimi şu şekildedir;

Alem: Plantae

Alt Alem: *Tracheobionta*

Şube: *Magnoliophyta*

Sınıf: *Magnoliopsida*

Takım: *Primulales*

Familiya: *Primulaceae*

Cins: *Cyclamen*

Tür: *Cyclamen parviflorum* Pobed. (Tübives<sup>b</sup> web)

## 1.2 Antioksidanlar ve Serbest Radikaller

### 1.2.1 Serbest Radikaller

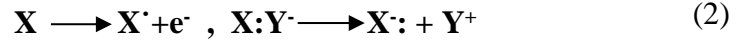
Bir atom kabuk, alt kabuk ve alt kabuklara bağlı elektronlardan oluşur. Orbital, elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörüngelerde bulunma olasılığının en fazla olduğu hacimsel bölgelere denir. Kararlı durumdaki atom orbitalleri, Pauli Dışarlama İlkesi gereği çiftlenmiş elektron denem iki elektron içermekle birlikte bu elektronlar birbirine zıt spinlere sahiptir. Fakat serbest radikaller, bir veya daha fazla ortaklanmamış elektrona sahip olan atom ya da moleküllerdir. Bu tür atom ya da molekül, ortaklanmamış elektronlarından dolayı oldukça reaktif olup ve bazı maddelerle kolayca reaksiyona girerek toksik etkisi yüksek yeni bileşikler meydana getirebilirler, genel olarak (R•) simgesi ile gösterilir. Serbest radikaller; canlı organizmada çeşitli (anabolik ve katabolik) reaksiyonlar sonucunda meydana gelebilir ve devamlı olarak endojen antioksidanlarla etkisizleştirilmeye çalışılır. Sağlıklı bir organizmada bu durum bir denge içindedir. Fakat bu denge bozulursa birçok hastalık (astım, damar tıkanıklığı, kronik akciğer, şeker, beyin damar hasarı, kalp, hipertansiyon, grip, miyokardial enfarktüsü, zatüre, vb. hastalık) ortaya çıkar ve bu duruma oksidatif stres denir (Erenel 1992; Abe 1998; Ünlü 2001; Scheibmeir 2005).

Serbest radikaller üç farklı reaksiyonla meydana gelir:

1.Kovalent bağlı normal bir molekülün her bir parçasından ortak elektronlardan birisinin kalarak homolitik bölünmesi (1).



2. Normal bir molekülde tek bir elektronun kaybı veya bir molekülün heterolitik bölünmesi. Heterolitik bölünmede kovalent bağ oluşturan her iki elektron atomların birinde kalır böylece serbest radikaller değil iyonlar meydana gelir (2).



3. Normal bir moleküle tek bir elektronun eklenmesi (3).



Serbest radikaller, biyolojik sistemlerde en fazla elektron transferi sonucu meydana gelirler. Serbest radikaller elektriksel olarak pozitif yüklü, negatif yüklü veya nötr olabilirler. Ayrıca organik veya inorganik moleküler şeklinde olabilirler. Cu, Fe, Mn ve Mo gibi geçiş metallerinin de ortaklanmamış elektronları olduğu halde serbest radikal olarak kabul edilmezler. Fakat bu iyonlar reaksiyonları katalizlediklerinden dolayı serbest radikal oluşumunda önemli rol oynarlar (Taşdelen 2013).

Oluşan serbest radikaller;

1- Serbest oksijen radikalleri

- a. Süperoksit radikali ( $\cdot\text{O}_2^{-}$ )
- b. Hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ )
- c. Peroksil radikali ( $\cdot\text{RO}_2$ )
- d. Alkoksil radikali ( $\cdot\text{RO}$ )
- e. Hidrojen peroksit radikali ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

2- Serbest azot radikalleri

- a. Nitrik oksit ( $\cdot\text{NO}$ )
- b. Nitrojendioksit ( $\cdot\text{NO}_2$ )

3- Serbest klor radikalleri olarak sınıflandırılabilir (Zengin 2010).

Canlı organizmaların büyük çoğunluğunda serbest radikalleri, serbest oksijen radikalleri oluşturur. Oksijenli solunum sırasında normalde elektronların son alıcısı olan oksijen indirgenir ve bu durum su oluşumuna sebep olur. Fakat oksijen tam olarak indirgenemezse, serbest oksijen radikalleri oluşur (Winston 1991). Çoğunu serbest radikallerin oluşturduğu reaktif oksijen türleri normal oksijen molekülüyle karşılaştırıldığında, kimyasal reaktivitesi daha yüksek olan oksijen formları olduğu görülmektedir (Nawar 1996).

Canlı organizmalarda oluşan önemli serbest radikaller oksijen kaynaklı olanlardır.

Oksijen kaynaklı serbest radikallerden bazıları;

- Singlet oksijen ( $^1O_2$ ),
- Süperoksit ( $O_2^-$ ),
- Hidroksil ( $OH^\cdot$ ),
- Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) şeklindedir (Akkuş 1995; Kaur 2001).

Oksijen kaynaklı olmayan diğer serbest radikallerden bazıları;

- Nitrik oksit ( $NO^\cdot$ ),
- Peroksinitrit ( $ONOO^-$ ),
- Peroksi ( $ROO^\cdot$ ) şeklinde sıralanabilir (Halliwell 1994; Sodergen 2000).

Bu radikallerin yarılanma ömürleri birkaç mili saniye ile dakikalar hatta saatler arasında değişmektedir (Yeh 2005).

### **1.2.2 Serbest Radikallerin Etkileri**

Serbest radikaller hücrelerin tüm bileşiklerine etki ederler. Yani proteinler lipidler, karbonhidratlar, enzimler, nükleik asitler ve DNA üzerinde önemli etkileri vardır. Serbest radikallerin etkileriyle mitokondrideki aerobik solunum bozulabilir. Hücrenin potasyum kaybını trombosit agregasyonunu artırır. Serbest radikallerin bu etkileri aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir (Konukoğlu 2000).



### **1.2.2.1 Proteinlere Etkileri**

Triptofan, tirozin, fenilalanin, histidin, metiyonin, sistein gibi aminoasitleri içeren proteinler serbest radikallerden çabuk etkilenirler. Serbest radikallerle reaksiyona girdiklerinde bu reaksiyon sonucunda proteinlerde fragmantasyon, protein agregasyonu ve in vitro olarak ölçülen otofluoresan indüksiyonu görülür. Ayrıca immünoglobülin G (IgG) ve albümin gibi fazla sayıda disülfid bağı bulunduran proteinlerin 3 boyutlu yapıları bozulur ve fonksiyonlarını yerine getiremezler (Erenel 1992; Konukoğlu 2000).

### **1.2.2.2 Nükleik asit ve DNA'ya Etkileri**

DNA üzerine serbest radikal saldırısının sonrasında sarmal ayrılması, baz ve deoksiriboz fragmantasyonu görülmüştür. İyonize edici radyasyon ile akışkan serbest radikaller DNA'yı etkileyerek, hücrede mutasyona ve ölüme yol açarlar. Hidroksil radikali, deoksiriboz ve bazlar ile kolayca reaksiyona girer ve değişikliklere yol açar. Aktive olmuş nötrofillerden kaynaklanan hidrojen peroksit, membranlardan kolayca geçerek, hücre çekirdeğine ulaşır ve DNA hasarına, hücrede fonksiyon bozukluğuna ve hücre ölümüne yol açabilir. Bu yüzden DNA serbest radikallerden kolayca zarar görebilir (Erenel 1992; Konukoğlu 2000).

### **1.2.2.3 Membran Lipidlerine Etkileri (Lipid Peroksidasyonu)**

Lipid peroksidasyonu, membranda bulunan doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunun serbest radikaller tarafından başlatılmasıyla oluşur ve böylece membran akışkanlığında azalma ve permeabilite değişikliğine neden olur. Bu olayın başlamasında süperoksit radikali, hidroksil radikali, alkoksil radikali gibi serbest radikaller, ayrıca demir iyonları önemli rol oynar (Erenel 1992; Kneepkens 1994).

#### 1.2.2.4 Karbonhidratlara Etkileri

Monosakkaritlerin otooksidasyonu ile hidrojen peroksit, peroksitler ve oksialdehitler meydana gelir. Bunlar diyabet ve sigara içimi ile ilişkili kronik hastalıkların ve down sendromu, diabetes mellitus, astım, talasemia, bloom sendromu gibi hastalıkların oluşmasında önemli rol oynarlar (Konukoğlu 2000).

#### 1.2.3 Antioksidanlar

Antioksidan teriminin uluslararası kabul edilmiş herhangi bir tanımı yoktur (İşbilir 2008). Serbest radikalleri nötralize etmek için karşılıklı etkileşim halinde olan endergonik ve ekzergonik kaynaklı, çok çeşitli bileşiklere “antioksidan” denir (Seven 1996; Rice 2001). Konsantrasyonları, okside olabilen substratlara kıyasla düşüktür (Becker 2004). Antioksidanlar, hücreleri oksidatif hasardan koruyup veya karsinojenezin her safhasında baskılayıcı etki göstererek antikarsinojen olarak görev yapar ve ayrıca okside olabilen substratların oksidasyonunu önler veya oksidasyon derecesini azaltır (Allen 2000).

Antioksidanlar, dört şekilde etkilerini gösterirler;

**1- Süpürücü/Temizleyici (Scavenging) Etkisi:** Enzimatik reaksiyonlar aracılığıyla (Mitokondriyal sitokrom oksidaz sistemi gibi) veya doğrudan temizlenmesi yoluyla etki gösterirler.

**2- Giderici/Baskılayıcı (Quencher) Etkisi:** Vitaminler (A, C ve E vitaminleri), flavonoidler, mannitol ve antosiyanidinler gibi bileşikler oksidanlarla etkileşip, onlara bir hidrojen aktararak aktivitelerini söndürür ve inaktif hale getirir.

**3- Tamir edici/Onarıcı (Repair) Etkisi:** DNA onarım enzimleri ve metiyonin sülfoksit redüktaz gibi enzimler bu gruba dahildir ve serbest oksijen reaktifler tarafından yıkılmış biyomolekülleri onarırlar.

**4- Zincir kırıcı (Chain Breaking) Etkisi:** Bazı vitaminler, ürik asit, bilirubin ve albümin bileşiklerin zincirleme olarak devam eden tepkimelerini belli yerlerinden kırarak, oksidan etkiyi durdururlar (Memişoğulları 2005; Özkan 2007; Metin 2012).

Yapılan çalışmalarla serbest radikallerin etkisiz hale getirilmesi ve antioksidan bileşiklerin sadece insan sağlığı üzerine olumlu etkiler yapmadığı aynı zamanda gıdaların raf ömrünü uzattığı belirtilmektedir. BHA ve BHT gibi sentetik

antioksidanların çok etkili olmaları ve gıdaların işlenmesi sırasında yaygın olarak kullanılmasına rağmen bunların insan sağlığı için toksik ve bazı yan etkileri vardır (Ito, 1986). Bu sebeple doğal antioksidan kaynağı olarak bitkilerin araştırılması oldukça ilgi çekicidir.

Bitkiler doğal antioksidan bileşiklerin esas kaynağını oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar bitki ekstraktlarının antioksidan kapasitelerinin sentetik antioksidanlardan daha güçlü olduğunu ortaya koymuştur (Bandoniene 2002). Bu duruma uygun olarak diyetle yüksek düzeyde sebze ve meyve tüketiminin dejeneratif hastalıklara örneğin kanser ve koroner kalp hastalıklarına yakalanma ve ölüm oranlarında azalışa neden olduğu belirtilmektedir (Doll 1990).

Antioksidanların sınıflandırılması farklılık göstermektedir. Endojen kaynaklı (doğal) ve eksojen kaynaklı antioksidanlar olarak (Akkuş 1995) veya enzim ve enzim olmayan antioksidanlar (Seven 1996) şeklinde sınıflandırmalar mevcuttur.

Vücudumuzdaki antioksidan savunma sisteminde yer alan başlıca elemanlar ise; enzimler, metal iyonlarını bağlayan proteinler ve suda veya yağda çözünen radikal tutucularıdır (Halliwell 1994; Percival 1998). Antioksidan maddeleri hücre içi, hücre dışı ve gıda kaynaklı antioksidanlar olarak 3 grupta toplanırlar (Akkuş 1995):

### **I-Endojen Antioksidanlar**

#### **A-Enzim Yapıda Olanlar**

1. Mitokondrial sitokrom oksidaz sistemi,
2. Süperoksid dismutaz (SOD),
3. Katalaz (CAT),
4. Glutatyon peroksidaz (GSH-Px),
5. Glutatyon-s-transferaz (GST),
6. Hidroperoksidaz.

#### **B-Enzim Yapıda Olmayanlar**

1. Lipid Fazda Bulunanlar: Tokoferol (E vitamini), karoten,
2. Sıvı Fazda (Sitozol veya kan plazmasında) Bulunanlar: Askorbik asit, urat, melatonin, sistein, seruloplazmin, transferrin, laktoferrin, metionin, myogloblin, hemogloblin, ferritin, albumin, bilirubin, glutatyon, selenyum.

## **II-Eksojen Antioksidanlar**

1. Ksantin-oksidad inhibitörleri: Allopurinol, oksipurinol, folik asit,
2. NADPH oksidad inhibitörleri: Adenozin, lokal anestetikler,
3. Rekombinant süperoksid dismutaz (RSD),
4. Endojen antioksidan aktiviteyi arttıranlar: Ebselen, asetilsistein,
5. Diğer enzimatik olmayan serbest radikal toplayıcıları: Mannitol, albumin,
6. Demir redoks döngüsünün inhibitörleri: Desferroksamin, seruloplazmin,
7. Sitokinler: Tümör Nekroz Faktör (TNF) ve IL-1,
8. Demir şelatörleri.

## **III-Gıda antioksidanları**

1. Butil hidroksitoluen,
2. Butil hidroksianizon,
3. Sodyum benzoat,
4. Fe-süperoksid dismutaz.

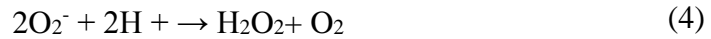
### **1.2.3.1 Doğal antioksidanlar**

Doğal antioksidan kaynakları; baharatlar, şifalı bitkiler, çaylar, yağlar, tohumlar, tahıllar, kakao kabuğu, hububatlar, meyveler, sebzeler, enzimler, proteinlerdir. Tohum yağları, fındık/ceviz yağı, tahıl hububat yağları, baklagiller, hayvani ürünler ve mikrobiyal kaynaklar doğal antioksidanların ana kaynaklarıdır fakat bunlar direk antioksidanların saf kaynakları değildir, bu kaynaklar doğal antioksidanların elde edilmesi için kullanılırlar. Araştırmacılar flavonoidler (quercetin, kaemferol, myricetin), kateşinler, fenoller (karnosol, rosmanol, rosamaridifenol) ve fenolik asitler (karnosik asit, rosmarinik asit) gibi farklı antioksidan çeşitlerini kapsayan bitki özleri kadar iyi olan C vitamini, tokoferoller ve karotenoitlerde yoğunlaşırlar (Galip 2007).

### 1.2.3.1.1 Endojen Antioksidanlar

Endojen antioksidan sistem, antioksidan enzimler, hasarlı molekülleri uzaklaştıran proteazlar ve fosfolipazlar gibi sistemler, yeni bileşikleri sentezleyen sistemler, tamir sistemleri, hemoglobin, miyogloblin, ferritin ve seruloplazmin gibi metal bağlayıcılar gibi alt sistemlerden oluşur. Ayrıca glutatyon ve ürik asit gibi vücut içi küçük molekül kütleli bileşikler de birer antioksidan olarak görev yaparlar. Dış kaynaklı olarak alınan antioksidanlar vücut içi antioksidan sisteme destek olur (Boğa 2013).

**Süperoksit dismutaz (SOD):** Serbest radikallere karşı organizmadaki ilk savunma SOD enzimiyle gerçekleşir. Enzimin fizyolojik fonksiyonu, oksijeni metabolize eden hücreleri süperoksit serbest radikalının zararlı etkilerine karşı korumaktadır. Süperoksidin daha az toksik olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ye dönüşümünü katalizler (4). Organizmada substrat olarak serbest radikal kullanan tek enzim SOD'dur.



SOD'un Cu/Zn, Fe veya Mn içeren izoenzimleri vardır. Bu izoenzimler bitki hücrelerinin çeşitli kompartımanlarında bulunur. Bütün bitkilerin kloroplastlarında Cu/Zn-SOD bulunurken Fe-SOD bazı türlerin kloroplastlarında bulunur (Halliwell 1994; Akkuş, 1995; Allen 1995; Konukoğlu, 2000).

**Katalaz:** Memeli hücrelerindeki subsellüler yerleşimleri peroksizomlarda olup, yapısında Fe<sup>+3</sup> bulduran her biri prostetik grup olan 4 hem grubundan oluşmuş bir hemoproteindir (Guemori 1991).

Yüksek konsantrasyonda oluşan hidrojen peroksidin detoksifikasyonunu sağlar (5) (Taşdelen 2013).



Elektron verici bir bileşiğin bulunduğu durumlarda peroksitatif aktivite gösterir (Murray 1996; Onat 2002).

Katalaz, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşum hızının düşük olduğu ya da yüksek konsantrasyonlarda Cu veya Fe iyonlarının katalizörlüğü aracılığıyla Fenton reaksiyonu ile hidroksil radikalının oluşumu riskini düşürmektedir (Halliwell 1993; Fridovich 1999).

**Glutasyon peroksidaz (GSH-Px):** Düşük konsantrasyonlarda oluşan hidrojen peroksidin detoksifikasyonu sağlar (6) ve bu enzim hücrede sitozolde bulunur. GSH-Px enzimi, hidrojen peroksidin detoksifikasyonunun asıl sorumlusudur.



GSH-Px süperoksit radikali tarafından inhibe edilir. Eritrositlerde bulunan en güçlü antioksidandır. E vitamini eksikliği sebebiyle hasar gören eritrositleri membran hasarına karşı korur (Chaudere 1999; Young 2001).

**Glutasyon redüktaz (GSH-Red):** Prostetik grubu flavin adenin dinükleotid (FAD) olan GSH-Red, sitozol ve mitokondride bulunan, glutasyonun indirgenme reaksiyonunda rol oynayan bir enzimdir (Halliwell 1994). Dimerik yapıda olan enzimin her bir alt birimi NADPH bağlayan alan, FAD bağlayan alan ve ara yüz alan olmak üzere 3 tane yapısal alan içerir. Reaksiyon sırasında elektronlar genellikle NADPH' dan FAD'a transfer edilir. Daha sonra alt birimlerinde bulunan iki sistein arasındaki disülfid köprüsüne transfer edilerek okside glutatyon aktarılır (7) (Gutteridge 1993).

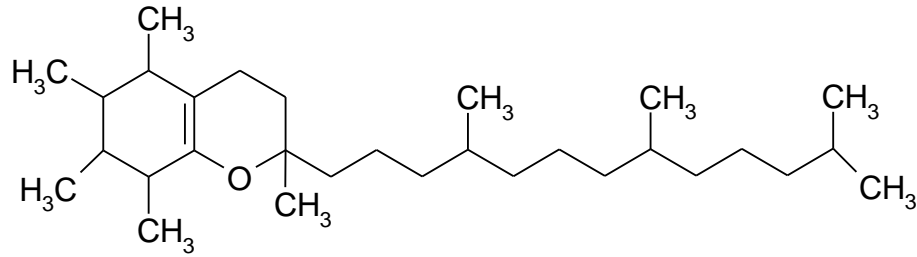


**Glutasyon S-transferaz (GST):** Her biri iki alt birimden oluşmuş enzim, glutasyon ile toksik metabolitlerin konjugasyonunu katalizleyerek onların detoksifiye olmalarını sağlar (Van Haaften 2001). Katalitik ve katalitik olmayan çok sayıda fonksiyona sahiptirler. Detoksifikasyon görevlerinin yanısıra hücre içi bağlayıcı ve taşıyıcı görevleri de mevcuttur. Metabolize edilemeyen lipofilik ya da hidrofilik olan birçok bileşiği bağlayarak, depo ve taşıma görevi yaparlar (Onat 1996).

### 1.2.3.1.2 Eksojen Antioksidanlar

**E vitamini ( $\alpha$ -tokoferol):** Biyolojik membranlarda bulunan yağda çözünür bir vitamindir. Hücredeki antioksidan görevi, fenolik hidroksil grubundaki aromatik halkadan kaynaklanır (Akkuş 1995). Eşleşmemiş elektronlarla reaksiyona girebilen bir hidroksil grubu içerir (Chopra 1999). Zincir kırıcı olarak görev yapan bir antioksidan olan E vitamini, membranlarda oksijen radikallerinin ana temizleyicisidir. Kolay bir şekilde membran fosfolipitlerine diffüze olarak, bu bileşikleri doymamış yağ asitlerine indirger ve serbest radikallerin membranlarda oluşturabileceği lipid peroksidasyonunu önler (Seven 1996).

Doğada yan zincirlerinin doyunluğu ve metilasyonu bakımından birbirinden farklı  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, ve  $\delta$ -tokoferol ile  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, ve  $\delta$ -tokotrienol isminde 8 tip E vitamini bulunur. Plazmada baskın olarak bulunan ve en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olanı ise  $\alpha$ - tokoferoldür (Şekil 1.1).



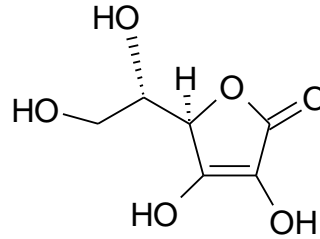
Şekil 1.1:  $\alpha$ -tokoferolün kimyasal yapısı.

Vitamin E, insan vücudu için esansiyel olan bir antioksidan bileşiktir ve bu nedenle dışarıdan alınması gerekir. Hücre membranının yapısı ve fonksiyonu açısından önemli olan doymamış yağ asitlerinin korunmasında rol oynar (Keskin 1987).

Hayvan organizması pek az miktarda içerir. Özellikle bitkisel yağlarda, yeşil yapraklı sebzelerde, baklagillerde, ceviz, fındık, süt, yumurtada bulunurlar (Tekman 1994).



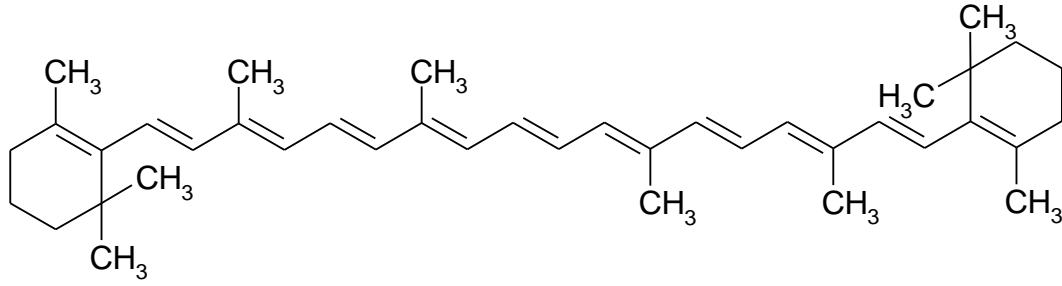
**C Vitamini (Askorbik Asit):** C vitamini (askorbik asit, askorbat) bitkilerde yaygın olarak bulunan, suda çözünen bir vitamindir (Şekil 1.2). Altı karbonlu lakton yapısına sahiptir. Vitamin C bir keto laktondur. Özellikle çilek, papaya, portakal, kivi, greyfurt, kavun, mango gibi meyvelerde, brokoli, brüksel lahanası, kırmızı veya yeşil biber, domates, patates, karnıbahar gibi sebzelerde, portakal suyu, domates suyu gibi meyve sularında bol miktarda bulunmaktadır. Çok güçlü bir indirgeyici ajan olan vitamin C reaktif oksijen (süperoksit, peroksil radikalleri, singlet oksijen, ozon), reaktif azot (peroksinitrit, azot dioksit) ve reaktif klor (hipoklorik asit) ile kolayca reaksiyona girerek onları temizler (Tekman 1994; Çavdar 1997; Antmen 2005).



**Şekil 1.2:** Askorbik asit'in kimyasal yapısı.

İnsan vücudu tarafından sentez edilmediğinden ve depolanmadığından dolayı bu vitamini dışarıdan düzenli olarak alınması zorunluluğu vardır (Shahidi 1992; Cadenas 2002). Askorbik asit çok çabuk okside olduğu için pişirirken ve hazırlarken bulunan askorbik asitin çoğu işe yaramaz hale geldiğinden C vitamini ihtiva eden besinlerin hafif pişirilmesi, yenilebiliyorsa çiğ yenmesi ve hazırlarken de kesildikten kısa bir süre sonra tüketilmesi önerilir.

**Karotenoidler:** Karotenoidler,  $\alpha$ -tokoferol bittikten sonra kullanılan zayıf antioksidanlardır. Fotooksidatif süreçteki hasarlara karşı bitkileri koruyan ve bitkilerde yaygın şekilde bulunan doğal renk pigmentleridir (Stahl 1999). Bitkilerde ve hayvansal dokularda bulunan kırmızı-sarı pigmentlerdir. Karotenoidlerin bitkilerde çiçek ve meyvelere rengini verme ve fotosenteze yardımcı pigment olmak üzere iki ana fonksiyonu vardır. Karotenoidler oldukça kompleks yapıları moleküllerdir, sekiz tane beş karbonlu izoprenoid biriminin bir araya gelmesiyle oluşan 40 C'lu polienlerdir. Doğada karotenoidlerin çoğu antioksidan aktivite göstermektedir (Çaylak 2011).



Şekil 1.3:  $\beta$ -Karoten'in kimyasal yapısı.

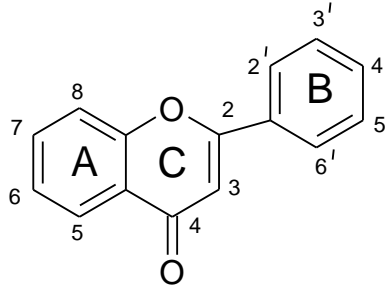
Bir provitamin A bileşiği olan  $\beta$  karoten, kanser ve ateroskleroz gibi hastalıklar da dahil oksidasyon ile oluşan hastalıkları kontrol etmede önemli bir rolü olması nedeni ile diyetsetel yağda çözünebilen antioksidan olarak görev yapmaktadır (Diken 2009).  $\beta$ -karoten (Şekil 1.3) yüksek konsantrasyonlarda pro-oksidan olarak davranmakta ve proteazları aktive etmektedir. Ayrıca  $\beta$ -karoten diğer ROT'ları da etkisiz hale getirmektedir. Düşük oksijen basıncında  $\beta$ -karoten peroksil radikali ile direk reaksiyona girmekte ve bu durum yüksek oksijen basıncında vitamin E'nin aynı etkisi ile sinerji oluşturmaktadır (Çaylak 2011).

**Fenolik Bileşikler:** Fenolik maddeler doğal antioksidanların en önemli gruplarını oluştururlar. Antioksidanların en önemlileri polifenoller ve bunların türevleridir. Polifenolik bileşikler; kimyasal yapıları basit bileşiklerden yüksek polimerleşmiş maddelere kadar çeşitlenebilen bitkisel maddelerdir. Polifenoller güçlü antioksidanlardır ve aktiviteleri kimyasal yapılarına bağlıdır. Bitki polifenollerini çok fonksiyonlu olup, indirgeme aracı, hidrojen atomu verici ve singlet oksijen söndürücü olarak davranırlar (Tekman 1994; Başer 2002).

Besin fenolikleri; flavonoidler, fenolik asitler, fenolik polimerler (tanenler) olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Flavonoidler; önemli antioksidan ve şelatlama özelliğine sahip, düşük molekül ağırlıklı ve en geniş bitki fenolikleri sınıfıdır. Doğada, birçoğu yaprak, çiçek ve kökte bulunan 8000'den fazla flavonoid çeşidi mevcuttur. Bu maddelerin milyar yıldır bitkiler aleminde var oldukları düşünülür (Middleton 2000; Ren 2003). Meyve, sebze, kuru yemiş, şarap, kakao, kahve, çay ve tıbbi bitkilerde bol miktarda bulunurlar (Rice 2001; Heim 2002; Jaakola 2003; Çöllü 2007) (Şekil 1.4). Flavonoidler aynı zamanda insan sağlığı üzerinde önem teşkil eden bileşenlerin en yaygın gruplarından birisidir (Kumar 2004). Tıp alanında; iltihap önleyici, antialerjik, tümör oluşumunu önleyici,

antiviral, şeker hastalığını önleyici, damar koruyucu, antioksidan (Forgacs 2002), antimikrobiyal ve enzim inhibe edici olarak kullanılmaktadır (Hurst 2002).



Şekil 1.4: Flavonoidin kimyasal yapısı.

A, B ve C halkalarından oluşan halka yapısında çeşitli hidroksil, metoksi ve glikozid yan grupları içerirler. Halkalar arasındaki yapısal değişiklikler flavonoidleri, antosiyanidinler, flavonlar ve flavonollar, flavanonlar, kateşinler ve löykoantosiyanidinler, proantosiyanidinler olarak 5 gruba ayırmaktadır (Başer 2002; Saldamlı 2007).

Flavonoidler, serbest radikalleri temizleme özelliğinin yanı sıra metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak metallerin sebep olduğu peroksidasyonu azaltarak antioksidan özellik gösterirler (Moon 2006). Bu halkalara bağlanan çeşitli fenolik hidroksil grupları, bu yapıların antioksidan aktivite göstermelerini sağlarlar (Başer 2002).

Fenolik asitler, hidroksi benzoik ve hidroksisinamik asitler olarak iki gruba ayrılırlar. Hidroksibenzoik asitler C6-C1 fenilmetan yapısında olup, bitkisel gıdalarda genelde eser miktarda bulunurlar. Bunlar salisilik asit, m-hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asit gibi asitlerdir. Hidroksisinamik asitler ise C6-C3 fenilpropan yapısındadırlar. Fenilpropan halkasına bağlanan OH grubunun konumu ve yapısına göre farklı özellik gösterirler. Çok yaygın bulunanları; kafeik asit, ferulik asit, p-kumarik asit ve o-kumarik asitlerdir (Balasundram 2006; Saldamlı 2007).

Azotsuz, polifenolik yapıda ve amorf bileşikler olan tanenler, bitkilerin kabuk, odun, meyve, meyve tohumu, yaprak, kök gibi çeşitli dokularında ve bitki özünde bulunabilirler ve bunlar, bu dokuların gelişiminin düzenlenmesinde rol oynarlar (Cannas web; Şener 2000).

Tomurcuk dokularında yerleşen tanenler bitkileri donmaya karşı; yaprak dokusunda bulunanlar ise yaprakların lezzetini azaltarak bitkiyi otçul hayvanlara karşı korurlar. Kök dokusunda yerleşmiş olan tanenler kökleri bitki patojenlerinden

korurken, tohum dokusunda yerleşenler bitki türlerinin devamını sağlar ve allelopatik ve bakterisidal etkilere sahiptirler (Cannas web; Silanikove 2001).

### **1.2.3.2 Sentetik antioksidanlar**

Gıdalarda bulunan bitkisel ve hayvansal yağların oksidatif yıkımı sonucu sekonder potansiyel toksik bileşikler oluşmakta bu durum ise besin kalitesini ve güvenilirliğini düşürmekte besinin tat ve kokusunda bozunmalara neden olmaktadır. Antioksidanların ilavesi besinlerin lezzetini, rengini korumada ve vitaminlerin yıkımının engellenmesi için gereklidir. Gıdaların korunumunda yaygın olarak sentetik antioksidanlar kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak bütillenmiş hidroksi anisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), Propil gallat (PG) ve ter-bütül hidrokinon (TBHQ) verilebilir (Sherwin 1978; Williams 2004; Selen 2008).

#### **1.2.3.2.1 BHA (Bütillenmiş hidroksianisol)**

Sentetik bir antioksidan olan BHA, (2- tersiyer-bütül-4-hidroksianisol ve 3- tersiyer-butül-4-hidroksianisol karışımı;  $C_{11}H_{16}O_2$ ), beyaz, mumsu katı bir yapıya sahip, hem hayvansal hem de bitkisel yağlarda çözünebilir ancak suda çözünemeyen bir antioksidan olarak tanımlanmaktadır (Wanasundra 1998).

#### **1.2.3.2.2 BHT (Bütillenmiş hidroksitoluen)**

Bütillenmiş hidroksitoluen en çok kullanılan antioksidanlardandır. BHT ilk defa soya yağının otoksidasyonunda bozunma ürünleri tayin edilerek fark edilmiştir (Özkan 2000). Bütillenmiş hidroksi toluen hayvansal yağlarda ve etlerde çok, bitkisel yağlarda az etkilidir. BHA ile benzer özelliklere sahiptir (Eken 2007).

### 1.2.4 Sentetik Antioksidanlara Karşı Doğal Antioksidanlar

Antioksidanlar, yağlı gıdaların depolanmasında ve paket imalatında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doğal antioksidanların sentetik antioksidanlardan daha etkili ve yararlı olması ve sentetik antioksidanların kanser oluşumunu destekleyici etkileri son on yılda doğal antioksidanlara karşı olan ilginin artmasını sağlamıştır. Örnek olarak;  $\alpha$ -tokoferol, sentetik razemik  $\alpha$ -tokoferol den daha etkilidir. Çünkü  $\alpha$ -tokoferolü taşıyan protein, doğal  $\alpha$ -tokoferolü tanır. En yaygın kullanılan sentetik antioksidanlar BHA, BHT, PG ve TBHQ'dır. Gelecek 20 yılda doğal antioksidanların sentetik antioksidanların yerini alacağı düşünülmektedir (Barlow 1990; Wanasundara 1998; Pokorny 2001).

### 1.3 Biyoinsektisit ve Bitkilerin Biyoinsektisit Etkileri

İnsan ve hayvanlarda olduğu gibi bitkilerin de zararlıların saldırılarından kendilerini korumak için çeşitli savunma sistemlerine sahip olduğu bilinmektedir. Bunlar bitkideki morfolojik engeller ve bazı biyokimyasal olaylar arasında değişen bir dizi faktörlerdir. Bitkilerdeki biyokimyasal olaylardan sonra sentezlenen sekonder metabolitler, bitki-zararlı ilişkilerinde önemli rol oynar. Zararlılar üzerinde davranışsal ve fizyolojik etkilere sahip olan bu metabolitler çok değişik kategorilerde sınıflandırılmaktadır (Günca 2004). Shanker ve Solanki (2000) bunların en önemlilerinin alkoloidler, glikozidler, fenoller, terpenoidler, taninler ve saponinler olduğunu belirtmiştir. Bazı yazarlara göre de biyoinsektisitler, feromonlar gibi başlıklarla beraber gruplandırıldığı gibi biyoinsektisitler başlığı altında da verilmektedir (Copping 2000; Copping 2001).

İnsektisitler zararlı böceklerin çoğunlukla sinir sistemi fonksiyonlarını bozarak ölümlerine neden olan ya da çoğalmalarını durduran bileşiklerdir. İnsektisitlerin etki şiddetleri uygulama dozuna, süresine, biyotransformasyon hızına ve absorpsiyon yoluna bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik göstermektedir (Ünver 2015). Bitkilerin, insektisitler için önemli potansiyel kaynaklar olduğu birçok araştırmacı tarafından ispatlanmıştır. Prakash ve Rao (1996) 866, Ahmed ve Grainge (1988) ise 1535 bitkinin tarımda zararlı olan böceklere çeşitli şekillerde etki ettiğini belirtmektedirler. Günümüzde bu rakamın 2000'i aşmış olduğunu bildirmektedir (Öncüer 2000). Bu

kadar çok sayıdaki bitkinin insektisit etkisinin olduğu bilinmesine karşın pratikte yararlanılanları çok az sayıdadır. Bunun nedenleri, doğal kaynakların kısıtlı olması, standardizasyon ve ruhsat almadaki zorluklar olarak belirtilmiştir (Isman 1999).

Bitkisel kökenli doğal insektisitlerin bir kısmı doğrudan öldürücü olarak kullanılırken bir kısmı da bu öldürücü etkinin yanında veya ayrı olarak uzaklaştırıcı, beslenmeyi engelleyici vb. yönü ile kullanılmaktadır (Günçan 2004).

### **1.3.1 *Musca domestica* (Ev Sineği)**

Diptera takımı Brachycera alttakımı, Muscidae familyasının bir üyesi olan *M. domestica*, insan topluluklarının yerleştiği her alanda bulunur. Uyum yeteneklerinin çok güçlü oluşu, çok yüksek üreme gücüne sahip olmaları ve iyi uçma yetenekleri ile geniş bir yayılım gösterirler. Muscidae familyasının en bilinen türü olan karasinek, halk sağlığı açısından da önemlidir (Çağlar, 1987).

Holometabol olan karasineklerin hayat döngülerinde; yumurta, 3 larva evresi, pupa ve ergin olmak üzere dört evre bulunur. Sıcaklığa bağlı olarak 3 hafta civarında olsa da, erginler soğuk koşullarda üç aya kadar yaşayabilmektedir. Çürüyen organik materyal üzerine bırakılan yumurtalardan saatler içinde larva çıkışı olur (Çağlar 1987; Çağlar 1991; Rozendaal 1997).

### **1.3.2 *Culex pipiens* (Sivrisinek)**

Sivrisinekler, Diptera takımı, Nematocera alt takımından Culicidae ailesine mensupturlar. Erişkinlerinin boyları 3-10 mm'dir. Vücutları baş, gövde ve karından oluşmaktadır. Vücut ve kanatlarında pullar, kanatlarında karakteristik damar yapıları görülür. Başın ön kısmında uzun bir hortumları (proboscis) bulunmaktadır. Bu hortumun uzunluğu baş ve gövdenin toplam uzunluğuna eşittir. Çok halkalı antenlere sahiptirler. Dişilerin antenlerinde kıllar kısa ve seyrek, erkeklerde yoğun ve uzundur (Merdivenci 1984; Kettle 1995; Becker 2003)

Holometabol (tam başkalaşım) gösterirler. Yaşam çemberleri: yumurta, 4 larva evresi, pupa ve erişkin şeklindedir.

#### 1.4 Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları

Günümüzde kullanılan teorik hesaplama yöntemleri ile moleküllerin birçok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Hatta bazı çalışmalarda deneysel yöntemden daha hassas ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bu tür verilerin deneysel yöntem ile hesaplanmasında sonuçların güvenilirliği göz önünde bulundurulursa, yaygınlaşmakta olan birçok hesaplama yöntemi sonuçlarının, deneysel sonuçlara göre ne kadar güvenilir olduğu görülebilmektedir.

Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır; fakat hiçbir zaman teorik hesaplamalar deneysel hesaplamaların yerini alamaz. Önemli olan sonuçların güncel yaşamda kullanılabilirliği olduğundan, her araştırmacı için gerçek ve güvenilir sonuçlar deneysel veriler kullanılarak elde edilecektir. Teorik veriler her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve birkaç istisna dışında teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır (Günay 2011) .

Spektroskopi, enerji yüklü parçacıkların ya da fotonların madde ile etkileşmesi sonucunda madde hakkında bilgi edinme tekniğidir. Spektroskopi günümüzde çok geniş uygulama alanına sahiptir. Tıptan ziraata olmak üzere birçok alanda tanı, tedavi ve bazı maddelerin içyapısının çözümlenmesinde kullanılır Elektromanyetik spektrum aşağıda görüldüğü gibi belirli bölgelere ayrılmıştır (Tablo 1.1) (Kaya 2016).

**Tablo 1.1:** Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

	<b>Dalgaboyu</b>	<b>Spektroskopi türü</b>
Radyo Dalgaları	300 m - 3 m	NMR
Mikro Dalgalar	30 m - 0,3 m	ESR ve Moleküler Dönme
Kızıl-ötesi	300 $\mu\text{m}$ - 1 $\mu\text{m}$	Moleküler Dönme ve Titreşim
Görünür-Mor ötesi	1 $\mu\text{m}$ - 30 nm	Elektronik Geçişler ( Dış )
X-Işımları	10 nm - 30 pm	Elektronik Geçişler ( İç )
Gama-Işımları	30 pm - 0,3 pm	Nükleer Geçişler

Moleküller kızıl-ötesi ışığı soğurduğu zaman molekülü oluşturan bağlar titreşim hareketi yaparlar. Bu hareketten kaynaklanan enerjiden yararlanarak molekülün titreşim modları hakkında bilgiye sahip olunur. Maddelerin özellikleri onları oluşturan moleküllerin özelliklerine, moleküllerin özellikleri (fiziksel ve kimyasal) de yapılarında buldukları atomlar ve atomları bir arada tutan kimyasal bağlara dayanmaktadır. Bir molekülün yapı ve özellikleri belirlenerek onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Bu nedenle moleküllerin yapısının belirlenmesi ve yapı ile özellik arasındaki ilişkilerin araştırılması önemlidir. Kuantum teorisinin geliştirilmesiyle, kuantum mekanik kanunları atom ve moleküllere uygulanmaya başlanmıştır. Bir bileşiğin yapısı ve kimyası deneysel yöntemlerle belirlenebilir, ancak hesaplama yolu ile öngörünün yapılabilmesi çok yararlıdır ve pek çok uygulama alanı bulmuştur.

Moleküllerin yapısını anlamak için genelde modeller üzerinde çalışılır. Sadece kararlı moleküller değil, aynı zamanda kısa ömürlü moleküller, kararsız ara ürünler ve geçiş halleri de modellenmektedir. Bilgisayar yardımıyla kimya hesaplamaları içinde moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır: Moleküler Mekanik ve Elektronik Yapı Kuramı. Elektronik yapı kuramı içinde; yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve *ab-initio* yöntemleri yer alır. Her ikisinde de temel hesaplamalar yapılır. Molekül modelleme programları sayesinde moleküller bilgisayar ekranında döndürülerek değişik açılardan görülebilir, geometrileri ve izomerik yapıları belirlenebilir, enerjileri tayin edilebilir, IR, UV, NMR spektrumları elde edilebilir (Kaya 2016).

Çok elektronlu sistemlerde teorik hesaplamalar için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar; *ab-initio* yöntemleri, yarı-ampirik yöntemler, yoğunluk fonksiyonel yöntemleridir. Bu yöntemlerle Schrödinger denklemi, tutarlı sonuç elde edinceye kadar yapılan iterasyonlarla çok sayıda çözümlenir. Bu hesaplamalar çok karmaşık ve çözümünü zaman aldığı için ticari paket yazılımlar tarafından yapılmaktadır.



Bu yazılımlar fortran programlama dili kullanılarak hazırlanır ve bu yazılımlardan bazıları Gaussian, Gamess, Molpro, Cache' dir (Karakaya 2012).

Gaussian paket programlarına dahil edilmiş olan GaussView programı, bir molekülün üç boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasına, bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesine ve giriş dataları oluşturarak hesaplamaların başlatılmasına imkan veren grafik ara yüzüdür.

Bu program, molekülleri görsel hale getirip onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize, moleküllerde değişiklik yapmamıza ve Gaussian programında çalışılmış bir molekül için hesaplanmış olan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlamaktadır. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal modlar vb. şekilde sıralanabilmektedir (Kaya 2016).

#### **1.4.1 Kuramsal Temeller**

##### **1.4.1.1 Moleküler Yapı**

Kuantum mekanik teorisine göre molekülün enerjisi ve diğer özellikleri Schrödinger denklemi kullanılarak elde edilebilmektedir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (8)$$

Bu denklemde  $\Psi$ , parçacıkların x, y ve z koordinatlarını tanımlayan dalga fonksiyonunu, E bu sistemin enerjisini belirtirken,  $H$  sistemin potansiyel ve kinetik enerjilerini bulmaya yarayan operatörü ifade eder ve bir sistemdeki bütün parçacıkların kinetik ve potansiyel enerji terimlerini içerir. Çok elektronlu sistemler için denklemin çözümü tam olarak mümkün değildir (Atkins 1998). Bunun için belli başlı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu bölümde; Born-Oppenheimer yaklaşımı, Hartree-Fock (HF) yaklaşımı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi önemli yaklaşımlar ve teorilere yer verilmiştir.

### 1.4.1.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşımda, elektronun kütlesinin çekirdeğin kütlesine göre çok küçük ( $\frac{M}{m} = 1836,1$ ) olduğu hesaba katılmaktadır ve çekirdeğin hızı elektronların hızından çok küçük olacağından çekirdeğin hareketi yaklaşık olarak sabit kabul edilmektedir. Çok sayıda elektronun çok sayıda çekirdek ile etkileştiği durumlarda Schrödinger denkleminin tam formu,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I^N \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (9)$$

ile verilmektedir. Burada  $m_e$  ve  $M_I$  elektron ve çekirdeğin kütlesi,  $r_i$  ve  $R_I$  elektron ve çekirdeğin koordinatları,  $e$  ve  $Z_I$  elektronun ve çekirdeğin yükünü ifade etmektedir. Bu denklemde birinci terim elektronun, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim, elektronlar ve çekirdek arasındaki çekici Coulomb etkileşmesini, dördüncü terim elektronlar arası itici Coulomb etkileşmesini ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşmesini ifade etmektedir.

Born-Oppenheimer Yaklaşımına göre Denklem 9'daki ikinci terim olan çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir. Son terimdeki, çekirdekler arası itici Coulomb etkileşmesi sabit bir değer olarak kabul edilebilir. Böylece Denklem (9) sadeleştirilirse,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \hat{V}_{at\varsigma} \quad (10)$$

şekline dönüştürülür. Bu denklemde, birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektronlar arası itici etkileşmeyi ifade etmektedir.  $\hat{V}_{at\varsigma}$  terimi ise elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerini göstermektedir (Soykan 2014).

### 1.4.1.1.2 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı (Fock 1930) etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil eden bir yöntemdir. Sistemin antisimetri özelliğini de sağlayacak bir dalga fonksiyonu belirlenir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (11)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklemi sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir ve determinant,

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (12)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\Psi_i(\vec{r}_j)$  tek elektron dalga fonksiyonudur. Denklemler yeni bir terim olan elektron değiş-tokuş terimini içermektedir. Hartree-Fock denklemi enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Denklem (12)'teki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right) \Psi_i(\vec{r}) \right] \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta \sigma_i \sigma_j \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) \quad (13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir. Tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjii minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması bu yöntemin avantajlarıdır. Elektronlar arası ilişkiyi tanımlamak için sadece değiş-tokuş teriminin olması ise yöntemin dezavantajıdır (Öteleş 2011).

#### 1.4.1.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin temeli, Hohenberg-Kohn teoremleri (Hohenberg, 1964) ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremlerine (Kohn 1965) dayanmaktadır. DFT'de esas olarak, etkileşen çok elektron sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir. DFT, deneylerle uyumlu sonuçlar veren ve metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için başarılı sonuçlar veren bir teoridir (Mutlugeldi 2009).

Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanmış olan iki temel teorem vardır. Bunlardan ilki aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Hohenberg 1964):

*"Kuantum mekaniksel bir sistemin her bir gözlenebilir, taban-durum yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli olarak yazılabilir."*

Bu teorem; Schrödinger denklemini çözmek için kullanılacak bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu söylemesine rağmen bu fonksiyonelin formu hakkında bilgi vermemektedir (Sholl 2009). Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanmış olan ve fonksiyonelin önemli bir özelliğini açıklayan ikinci teorem aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Hohenberg 1964):

*"Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger Denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur."*

Kohn ve Sham denklemleri aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (13)$$

Bu denklemde,  $V(r)$  potansiyeli, elektron ve çekirdekler arasındaki etkileşmeyi tanımlamaktadır.  $V_H(r)$  terimi, Hartree potansiyelidir.  $V_{XC}(r)$ , tek elektron denklemlerinde bulunan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Bu potansiyel, değiş tokuş korelasyon enerjisinin "fonksiyonel türevi" şeklinde tanımlanabilir:

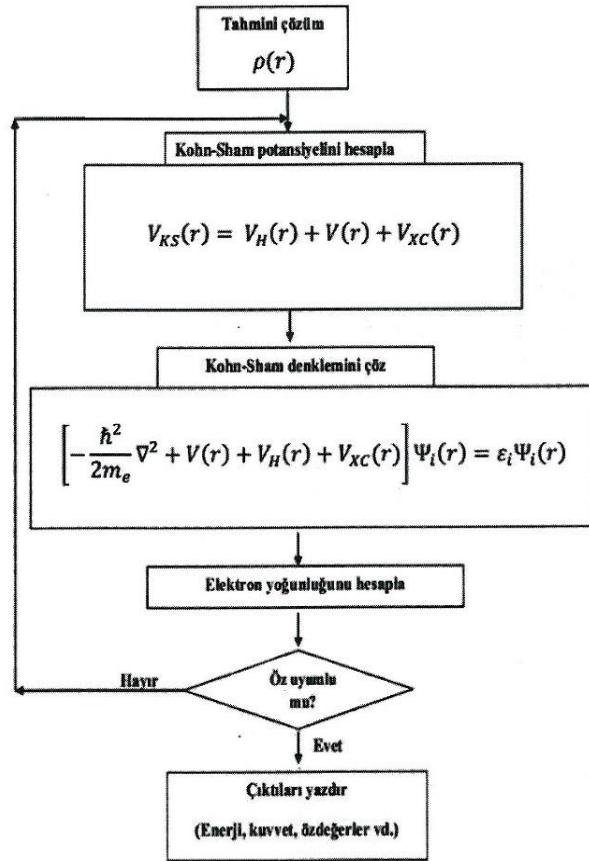
$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta \rho(r)} \quad (14)$$

DFT teorisini daha iyi ifade edebilmek için Kohn-Sham denklemlerini çözerek doğru elektron yoğunluğunun elde edilmesi gerekir (Tanboğa Korkmaz 2015). Bunun için Şekil 1.5 'de verilen iteratif algoritma ile gerekli aşamalar aşağıda özetlenmiştir:

- 1) Bir başlangıç, deneme elektron yoğunluğu tanımlanır  $\rho(r)$ .
- 2) Deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan ( $V_{KS}(r)$ ) Kohn ve Sham potansiyeli hesaplanır.
- 3)  $V_{KS}(r)$  potansiyeli kullanılarak Kohn ve Sham denklemleri çözülür.
- 4) Kohn ve Sham denklemlerinin çözülmesi ile elde edilen tek elektron dalga fonksiyonlarını kullanarak elektron yoğunluğu aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\rho_{KS}(r) = 2 \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (15)$$

5) Dördüncü adımda hesaplanan  $\rho_{KS}(r)$  elektron yoğunluğu, Kohn ve Sham denklemlerini çözmek için kullanılan ilk adım elektron yoğunluğu ( $\rho(r)$ ) ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluktan elde edilen enerjiler arasındaki fark  $10^{-4}$  eV/atom değerinden daha büyük ise, deneme elektron yoğunluğu  $\rho_{KS}(r)$  elektron yoğunluğuna güncellenerek döngü ikinci adımdan tekrar başlatılır. Enerji kriteri sağlandığında  $\rho_{KS}(r)$  elektron yoğunluğu taban durum elektron yoğunluğu olarak kabul edilip, sistemin toplam enerjisi hesaplanabilir (Soykan 2014).



Şekil 1.5: Kohn ve Sham Denklemlerinin iteratif çözüm döngüsü.

#### 1.4.1.2 Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından  $3N-6$  titreşimden  $2N-5$  tanesi açılı bükülme titreşimi, geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir.  $3N-5$  titreşime sahip olan moleküllerde ise  $2N-4$  tanesi açılı bükülme, geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır.

#### 1.4.1.2.1 Gerilme Titreşimi (Stretching)

Bağ eksenini doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül gruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri, bağ uzunluğundaki değişimi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısılması Şekil 1.6.a simetrik gerilme titreşimi, eğer bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısılıyorsa Şekil 1.6.b bu da asimetrik titreşimi olarak tanımlanır. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri  $\nu$  ile gösterilir.

#### 1.4.1.2.2 Açık Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Şekil 1.6.c'de atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır  $\delta_s$  gösterilir. Açık bükülmenin özel şekilleri ise:

**Makaslama:** Makaslama, iki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir ve  $\rho_s$  ile gösterilir. Şekil 1.6.d'de yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir.

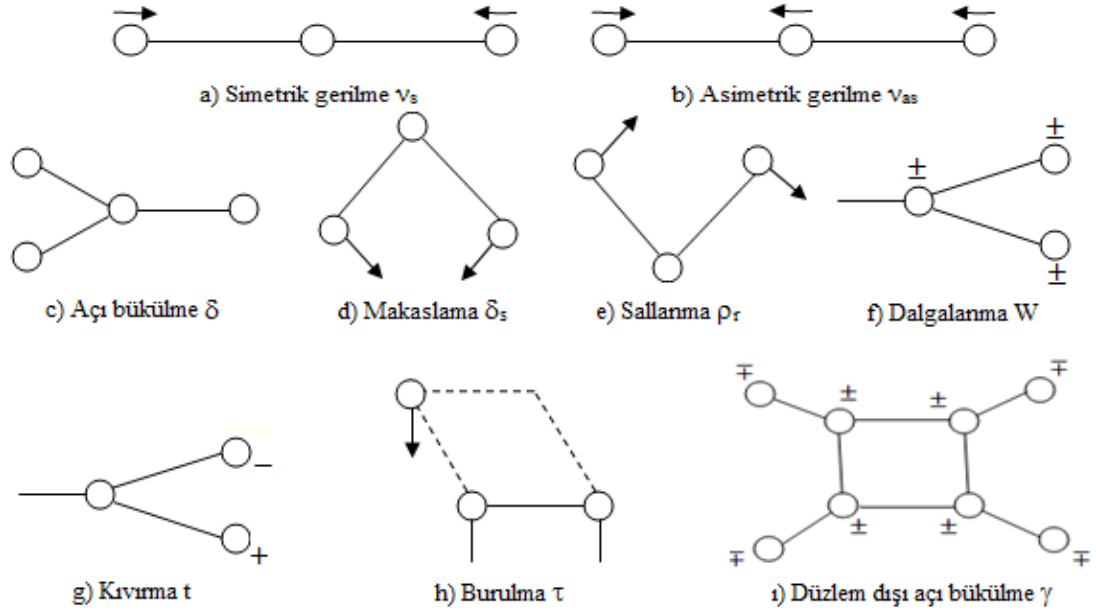
**Dalgalanma:** Dalgalanma, bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir ve  $W$  ile gösterilir. Şekil 1.6.f'de molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir.

**Kıvrırma:** Kıvrırma, doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir ve  $t$  ile gösterilir. Şekil 1.6.g'de yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir.

**Burulma:** Burulma, Şekil 1.6.h'de görüldüğü gibi iki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açığı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve  $\tau$  ile gösterilir.

### 1.4.1.2.3 Düzlem Dışı Açı Bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir ve  $\gamma$  ile gösterilir. Şekil 1.6.1'deki gibi genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye şeklindedir (Akar 2011).



Şekil 1.6: Titreşim türleri.

## 2. YÖNTEM

### 2.1 Materyal

#### 2.1.1 Çalışmada Kullanılan *Cyclamen* Türleri, Özellikleri ve Toplanması

Çalışmada kullanılan *Cyclamen* türleri, araziye çıkılmadan önce ilgili kaynaklar taranarak tespit edilmiş olup bu türlerin tüm özellikleri çıkarılmış ve bu doğrultuda bir arazi planı yapılmıştır. Bitkiler toplanırken, ilgili arazideki ekolojik dengenin bozulmamasına ve endemik türlerin tahrip edilmemesine özen gösterilmiştir. *C. alpinum* Denizli ilinden Mart-Nisan aylarında, *C. parviflorum* ise Trabzon ilinden Mayıs-Haziran aylarında, 2015 yılında toplanmıştır. *C. parviflorum* türü endemik olup türlerin özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.1:** *Cyclamen alpinum* (Tübives<sup>b</sup> web).

<b>Ömür</b>	Çok yıllık
<b>Yapı</b>	Ot
<b>Hayat Formu</b>	Geofit
<b>Çiçeklenme</b>	2-4
<b>Habitat</b>	Taşlı toprak çalılığı altında, <i>Pinus brutia</i> ormanı, kireçtaşı veya serpantinde
<b>Yükseklik</b>	350-1100
<b>Endemik</b>	Endemik Değil
<b>Element</b>	D. Akdeniz
<b>Türkiye Dağılımı</b>	GB. Anadolu
<b>Genel Dağılımı</b>	Türkiye



**Tablo 2.2:** *Cyclamen parviflorum* (Tübives<sup>a</sup> web).

<b>Ömür</b>	Çok Yıllık
<b>Yapı</b>	Ot
<b>Hayat Formu</b>	Geofit
<b>Çiçeklenme</b>	4-6
<b>Habitat</b>	Eriyen karlar ile alpin otlak, <i>Pinus</i> ve <i>Piceae</i> ormanları ve <i>Rhododendron caucasicum</i> altında
<b>Yükseklik</b>	1200-1300
<b>Endemik</b>	Endemik
<b>Element</b>	Karadeniz (Dağ)
<b>Türkiye Dağılımı</b>	KD. Anadolu
<b>Genel Dağılımı</b>	Türkiye

### 2.1.2 Bitkisel Ekstraktların Hazırlanması

Yer altı (yumru) ve yer üstü (çiçek ve yaprak) kısımlarının her biri ayrı ayrı güneş ışığı görmeyen ve düşük nemli ortamda kurutulmuştur. Kuruyan kısımlar blender yardımıyla toz haline getirilmiştir. Toz halindeki kısımlar; 250 ml'lik erlenmayerlere belli oranlarda konulup üzerlerine çeşitli çözücüler (etanol, metanol ve aseton) eklenip çalkalamalı su banyosuna (Mommert WNB 22) konulmuştur. Çalkalamalı su banyosunda 49 °C'de 6 saat tutuldu. 6 saat sonrasında Whatmann No:1 kağıdından süzülen bitkiler; üzerlerine aynı çözücüden dökülerek tekrar su banyosuna konulmuştur. Bu işlem 3 kere tekrar edilmiştir.

Elde edilen süzüntüler; rotary evaporatörde (Ika RV 10) 49 °C'de tutularak çözücülerinden uzaklaştırılmıştır. Evaporatörden kalan kısım ise -80 °C'de bir süre dondurulmuştur. Donma işleminden sonra kalan su kısmı; liyofilizatör (Freeze Dryer) (Labconco Freezone 6) aletinde -54 °C'de uçurulmuştur. Bu işlemden sonra elde edilen ekstraktlar -20 °C'de saklanmıştır.

## 2.2 Yöntemler

### 2.2.1 Antioksidan Aktivite Yöntemleri

#### 2.2.1.1 DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi

Bu yöntem ilk kez Blois (1958) tarafından DPPH (1,1-difenil-2-pikril hidrazil) radikallerinin antioksidan moleküllerin tayininde kullanılabileceğinin önerilmesi ile ortaya çıkmıştır. Antioksidan aktivite ölçümlerinin yoğunlaştığı yıllarda Brand-Williams ve arkadaşları (1995) yöntemi geliştirmiş ve bu yöntem pek çok araştırmacı tarafından referans olarak kullanılmıştır. Yöntemin esası; antioksidanların kararlı bir organik azot radikali olan DPPH (1,1-difenil-2-pikril hidrazil) radikalini süpürücü etkilerini ölçmeye dayalı bir yöntemdir. Bu radikal, hidrojen donörlerle etkileştiğinde hidrazine indirgenir. Mor renkli DPPH radikali 517 nm’de maksimum absorpsiyon verir. DPPH çözeltisine antioksidanın ilave edilmesiyle absorbansta düşüş meydana gelir ve antioksidanların varlığıyla radikalın rengi mordan sarıya döner. Bu yöntem antioksidanların radikal süpürme kabiliyetlerini değerlendiren kolay ve geçerli bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntem; antioksidan etkinliği araştırılmak istenen bitkisel ekstraların DPPH radikalini temizleyici etkisi ve bu ekstraların DPPH ile oluşturdukları rengin 517 nm de ölçümüne ve standart madde ile karşılaştırılmasına dayanmaktadır (Blois 1958).

Ekstraktların serbest radikal giderim aktiviteleri, DPPH serbest radikali kullanılarak belirlenmiştir (Wu 2006). 4 mL %0.004’lük (w/v) metanolik DPPH çözeltisi ile 1 mL (0,2 - 1,0 mg) ekstrakt çözeltileri karıştırılmıştır. 30 dakikalık karanlık ortamda ve oda sıcaklığında inkübasyondan sonra, örneklerin absorbanı 517 nm’de ölçülmüştür. Pozitif kontrol olarak BHA kullanılmıştır.

Özütlerin absorban değerleri kullanılarak % inhibisyon değerleri:

$$\text{İnhibisyon (\%)} = 100 - [(A_1 / A_0) \times 100] \quad (16)$$

formülüyle hesaplanmıştır.

Formüldeki  $A_0$  kontrolün absorbanı ve  $A_1$  örneğin absorbanıdır (Duh 1997).

Elde edilen % inhibisyon değerleri, mg/mL olarak belirlenen özüt derişimlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Tüm deneyler üç kez tekrar edilmiştir.

### 2.2.1.2 $\beta$ -Karoten-Linoleik Asit Yöntemi

Bu metod linoleik asidin ısı ve hava oksidasyonu ile serbest radikal zincir reaksiyonu sonucu oluşan alkil peroksitler tarafından  $\beta$ -karotenin renk açılımının izlenmesi temeline dayanır (Wang 2006).

$\beta$ -karoten stok çözeltisi, 2 mg  $\beta$ -karotenin 10 mL kloroformda çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 1 mL alınıp içine, 40 mg linoleik asit ve 400 mg Tween 20 ilave edilmiştir. Kloroform rotary evaporatörde buharlaştırıldıktan sonra 100 mL dH<sub>2</sub>O ile karıştırılmıştır. Bu emülsiyon, 4.8 mL 0,2 mg örnek içeren 0.2 mL ekstrakt çözeltileri bulunan test tüplerine ilave edilmiştir. Emülsiyon test tüplerine ilave edilmez spektrofotometre (Optizen POP UV/Vis markalı) kullanılarak başlangıç absorbansları 470 nm' de ölçülmüştür. Tüpler 50 °C'de inkübasyona bırakılmış ve  $\beta$ -Karotenin rengi kayboluncaya kadar inkübasyona devam edilmiştir (120 dakika). Bu test sisteminde BHA pozitif kontrol olarak kullanılmıştır Toplam antioksidan aktivite aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$AA: [ 1 - (A_0 - A_t / A_{00} - A_{t0}) ] \times 100 \quad (17)$$

Burada A<sub>0</sub> örneğin ilk absorbansı, A<sub>t</sub> kontrolün ilk absorbansı, A<sub>00</sub> örneğin 120 dk sonraki absorbansı, A<sub>t0</sub> kontrolün 120 dk sonraki absorbansıdır (Amin vd. 2004).

### 2.2.1.3 İndirgeme Gücü Kapasitesi (FRAP) Yöntemi

FRAP metodu (Fe(III)-TPTZ-2,4,6-tris (2-pyridlyl)-S-triazin) kompleksinin antioksidanlar varlığında indirgenerek mavi renkli kompleks Fe(II)-TPTZ oluşması ve bu kompleksin 593 nm'de maksimum absorbans vermesi esasına dayanmaktadır. İndirgeme aktivitesi Oyaizu (1986) metoduna göre yapılmıştır. 1 mL bitki ekstraktı, 1 mL fosfat tampon çözeltisi (0.2 M pH=6.6 ) ve 2.5 mL %1 lik potasyum ferrisiyanat (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) çözeltisi bir deney tüpüne ilave edilmiştir. Kuvvetlice çalkalıp, 50 °C'de 30 dakika inkübe edilmiştir. Süre sonunda üzerine 2.5 mL tri-kloro asetik asit çözeltisi (%10 luk suda) ilave edildikten sonra santrifüjlenmiştir. Çözeltinin üzerinden 2.5 mL

alınarak 0.5 mL %0.1 lik FeCl<sub>3</sub> ilave edildikten sonra 700 nm de absorbanı okunmuştur. Tüm işlemler BHA için de uygulanmıştır. Konsantrasyon arttıkça artan absorban değeri indirgeme yeteneğini göstermiştir.

#### 2.2.1.4 ABTS Radikal Giderim Aktivitesi

ABTS•+ radikali, 7mM ABTS çözeltisi ve 2.45 mM potasyum persülfat çözeltisi arasındaki reaksiyonla oluşturulmuştur. 12 saat oda sıcaklığında karanlıkta bekletilmiştir. Kullanmadan önce fosfat tamponuyla (0.1M, pH=7.4), absorban 734 nm'de  $0.7 \pm 0.025$  olacak şekilde seyreltilmiştir. 1 mL ABTS çözeltisi, 3mL standart çözeltilerine ve ekstraktlara (25-125 µg/mL α-tokoferol) eklenmiştir. 30 dk sonra 734 nm'de absorban okunmuştur. Aşağıdaki denkleme göre, % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

$$\text{ABTS radikal giderme aktivitesi (\%)} = [ (A_0 - A_1) / A_0 ] \times 100 \quad (18)$$

$A_0$  = Kontrol absorban değeri

$A_1$  = Örnek veya standardın absorban değeri

### 2.2.2 Miktar Tayin Yöntemleri

#### 2.2.2.1 Toplam Fenolik Madde Miktar Tayini

Toplam fenolik miktarları FCR kullanılarak gallik asite eşdeğer olarak belirlenmiştir. 1 mg örnek içeren çözeltiler deiyonize su ile 46 mL'ye tamamlanmıştır. Bu karışıma 1mL FCR ve 3 dk sonra 3 mL % 2'lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinden ilave edilmiştir. Karışım 2 saat oda sıcaklığında çalkalanarak bekletildikten sonra örnekler spektrofotometrede 760 nm'de ölçülmüştür. Ekstrelerin toplam fenolik miktarları standart gallik asit grafiğinden elde edilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir:

$$\text{Absorbans} = 0.0258 \text{ gallik asit } (\mu\text{g}) - 0.005 \text{ (R}^2: 0.9967) \quad (19)$$

### 2.2.2.2 Toplam Flavonoid Bileşik Miktarının Belirlenmesi

Özütlerin toplam flavonoid bileşik miktarları Arvouet-Grand ve ark. (1994) tarafından belirlenen yöntem kullanılarak quercetin'e eşdeğer olarak belirlendi. İçerisinde 1.0 mL özüt çözeltisi (1.0 mg/mL) bulunan test tüplerine % 2.0'lik 1.0 mL metanolde hazırlanmış  $AlCl_3$  çözeltisi ilave edilip oda sıcaklığında 10 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Kör örnek 1.0 mL özüt çözeltisi (1.0 mg/mL) ve 1.0 mL metanol içermektedir. Absorbans ölçümleri 415 nm'de gerçekleştirilmiştir. Özütlerin toplam flavonoid bileşik miktarları standart quercetin grafiğinden elde edilen aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir:

$$\text{Absorbans} = 0.0322 \text{ quercetin } (\mu\text{g}) - 0.005 \text{ (R}^2: 0,997) \quad (20)$$

### 2.2.3 YPSK (HPLC) Yöntemi İle Bitkideki Fenolik Bileşen İçeriklerinin Belirlenmesi

Bitkilerdeki standart fenolik bileşiklerin tayini Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bilimsel ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEKMER)'nde bulunan Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) yardımıyla analiz edilmiştir.

Kullanılan Sistem: Shimadzu Prominence Marka HPLC

CBM: 20ACBM

Dedektör: DAD (SPD-M20A)

Kolon Fırını: CTO-10ASVp

Pompa: LC20 AT

Autosampler: SIL 20ACHT

Bilgisayar Programı: LC Solution

Mobil Faz;

A: %3 Formik asit

B: Metanol

HPLC analizinde Gomes vd. (1999)'nin metodu modifiye edilerek kullanılmıştır, 0.2 g numune tartılmış, mobil fazda çözülmüş, 0.45  $\mu\text{m}$  filtreden geçirilip HPLC sistemine enjekte edilmiştir.

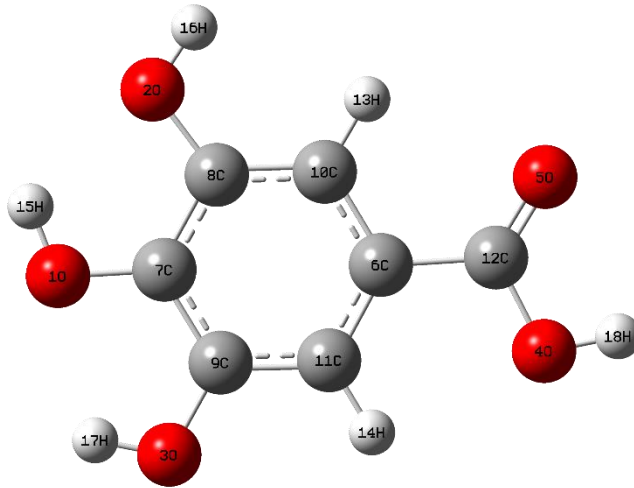
## 2.2.4 YPSK (HPLC) Yöntemi ile Elde Edilen Fenolik Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları ile Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerini Araştırılması

Bu çalışmada YPSK yöntemi ile elde edilen fenolik bileşiklerin bazı spektroskopik özellikleri çalışılmıştır: gallik asit, 3,4-hidroksibenzoik asit, 4-hidroksibenzoik asit, klorojenik asit, vanilik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, sinnamik asit.

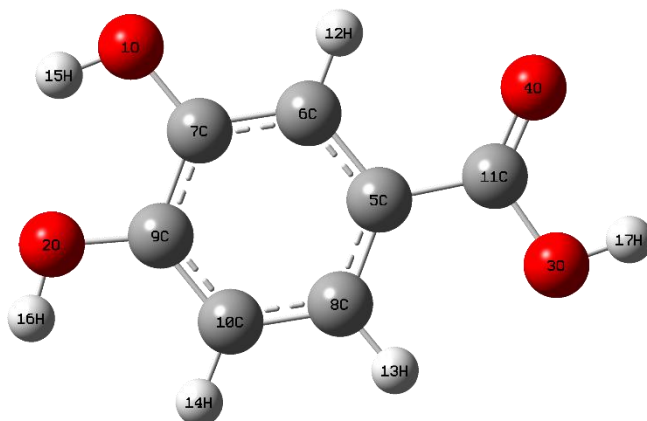
### 2.2.4.1 Çalışılan Bileşikler

Çalışılan bileşiklerin molekül formülleri çizilip optimize edilmiş hallerinin geometrik yapıları aşağıda verilmiştir.

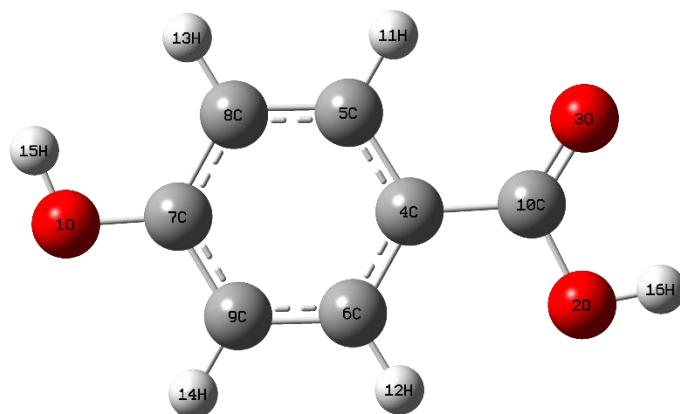
#### 2.2.4.1.1 Gallik Asit



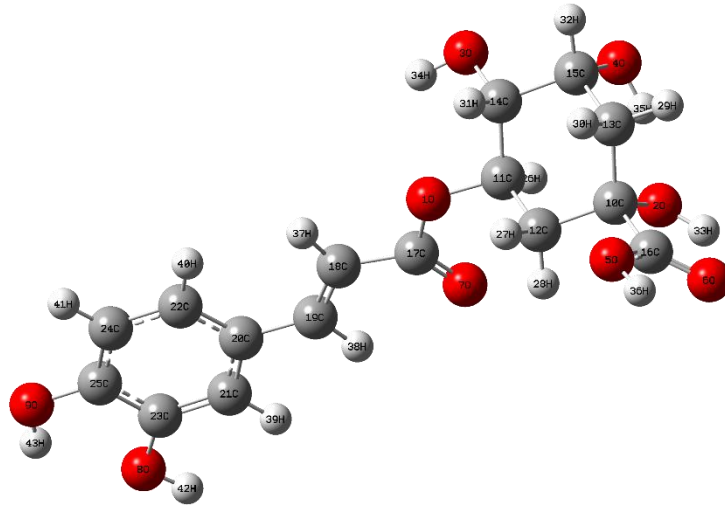
### 2.2.4.1.2 3,4-Hidroksibenzoik Asit



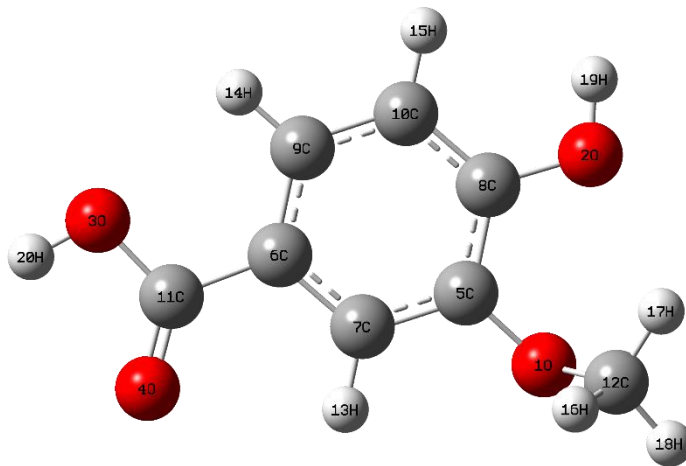
### 2.2.4.1.3 4-Hidroksibenzoik Asit



#### 2.2.4.1.4 Klorojenik Asit

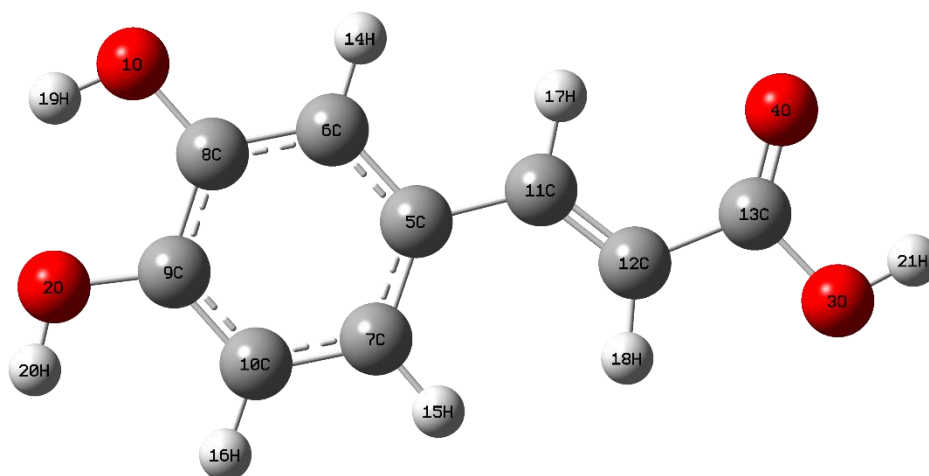


#### 2.2.4.1.5 Vanilik Asit

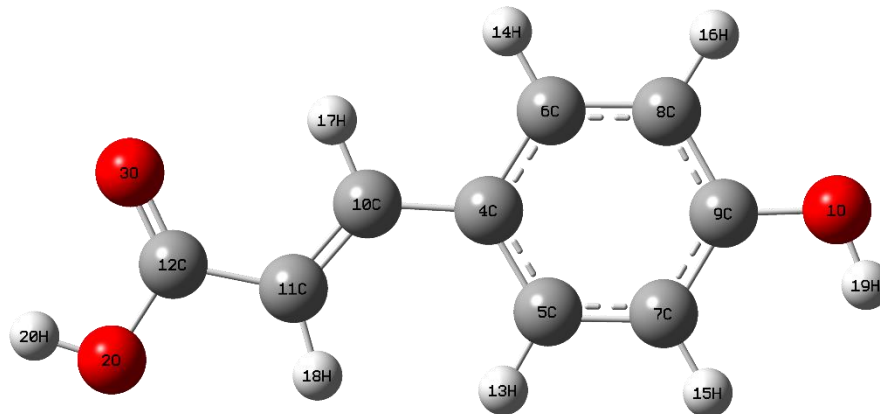




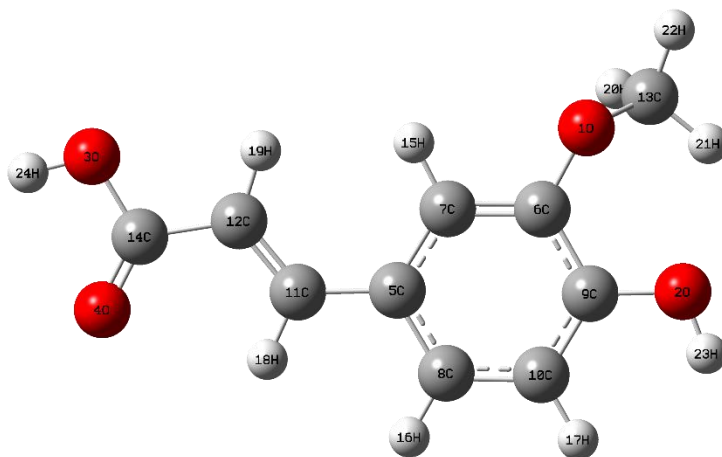
### 2.2.4.1.6 Kafeik Asit



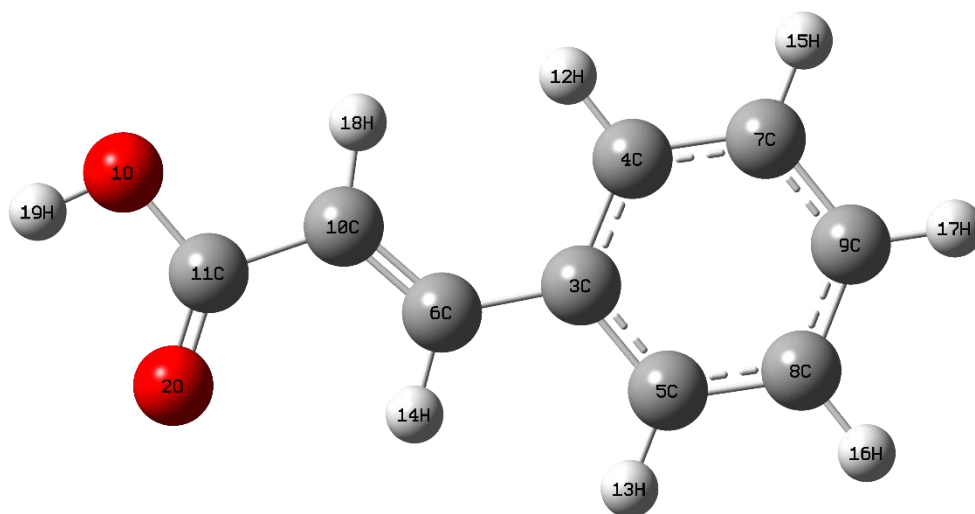
### 2.2.4.1.7 p-Kumarik Asit



### 2.2.4.1.8 Ferulik Asit



### 2.2.4.1.9 Sinamik Asit



#### 2.2.4.2 Çalışmada İzlenen Hesaplama Yöntemleri

Bu tez çalışmasında, moleküllerin temel titreşim modları ve yapısal özelliklerini karakterize etmek için DFT/B3LYP/6-31G(d,p) bazlı *ab-initio* hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. DFT teorik modellemede yaygın bir kullanıma sahiptir. DFT ile elde edilen sonuçlar ile deneysel verilerin sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Özdemir Kart 2015; Uzun 2016).

Bu hesaplamaların yapılması ve moleküllerin çizimi Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malzeme Fiziği Simülasyonu Laboratuvarı'nda bulunan iş istasyonlarında GAUSSIAN 09 hazır paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. C1 simetrisi (simetri kısıtlaması getirilmeden) dikkate alınarak 6-31G(d,p) baz seti ile ilk prensip metoduyla molekülün kararlı yapısını elde etmek için optimize edilmiştir. Sonrasında optimize edilmiş yapıların titreşim spektrumlarını elde etmek için aynı baz seti ve hesaplama yöntemi kullanılmıştır (Frisch 2009). Bu tez çalışmasındaki bileşikler az sayıda atom içerdiğinden optimize edilirken Scan yöntemine gerek duyulmamıştır çünkü bu yöntem uygulanmış olsaydı da optimizasyon sonuçları hemen hemen aynı çıkacaktır.

VEDA4 (Vibrational Energy Distribution Analysis, Titreşim Enerji Dağılım Analizi) hazır paket programı (Jamroz 2004), titreşim frekanslarının her biri için Potansiyel Enerji Dağılımını (Potential Energy Distribution, PED) elde etmek için kullanılmıştır. PED hesaplamaları, iç koordinatların molekülün her bir titreşim moduna göre göreceli katkısını gösterir. Böylece, her bir mod karakterinin sayısal olarak belirlenmesi mümkün olur.

Temel titreşim modları deneysel bantların işaretlenmesi için kendi potansiyel enerji diyagramları ile detaylıca karakterize edilir. *Ab-initio* metodları ile elde edilen harmonik frekanslar, deneysel frekanslar ile karşılaştırılabilmesi için uygun düzeltme faktörü ile çarpıldı (Scott ve Radon 1996). *Ab-initio* hesaplamalarında sonlu baz setinin kullanımı ve korelasyonunun uyumsuzluğu bazı sistematik hatalara yol açmaktadır. Bu nedenle, DFT/B3LYP metodu için 0.961 düzeltme faktörü (cccbdb web) molekülün titreşim spektrumunu doğru bir şekilde belirlemek için kullanılmıştır.

### 2.2.5 Brine Shrimp (*Artemia salina*) Letalite Testi ile Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik Etkisi

*Artemia salina* tuzlu göl sularında yaşayan, tuz karidesi olarak da bilinen bir eklembacaklı türüdür. Ayrıca, biyolojik aktivite yöntemleri arasında yaygın bir şekilde kullanılan bir organizmadır. Brine Shrimp (*Artemia salina*) letalite testi, bitki ekstraktlarının biyoaktivitesinin belirlenmesinde basit, güvenilir ve uygun bir metottur.

Deney, ekstraktların dört farklı konsantrasyonda (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm ve 1000 ppm) ve üç tekrarlı olarak yapılmıştır. *Artemia salina* yumurtaları (kistleri), içerisinde 2 litre yapay deniz suyu bulunan 5 litre hacmindeki plastik, şeffaf, ağzı açık bir tank içerisine 2 g tartılarak serpilmiştir. Tank içerisindeki yapay deniz suyu, çift çıkışlı bir hava motoru ile çift hortum kullanılarak sürekli havalandırılmıştır. Ayrıca, tank içerisindeki su sıcaklığı 28 °C sabit olacak şekilde termostat ile ısıtılmıştır. Tank, masa üstü bir ışık kaynağının yanında yaklaşık 48 saat süre ile aydınlıkta bırakılarak *Artemia salina* larvalarının yumurtalardan çıkması beklenmiştir. *Artemia salina* larvaları, yumurtadan çıktıktan sonra ışığın yoğun olduğu bölgeye doğru su içerisinde göç etmektedir. *Artemia salina* larvaları, yumurtadan çıktıktan sonra pastör pipet yardımıyla on adet seçilmiş ve 4.5 mL deniz suyu içeren deney tüplerine alınmıştır. Her bir tüpe 0.5 mL bitki ekstraktı da eklendikten sonra larvalar ışık altında ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Işık altında geçen 24 saat sonunda bir büyüteç yardımıyla canlı ve ölü (hareketsiz olmalarına göre ölü olarak tanımlanmıştır) larvaların adedi sayılmıştır. Bitki ekstraktı olmayan (kontrol grubu) düzenekteki yaşayan larvalar ile deney grubu karşılaştırılmıştır. Bu ölümlere bakılarak, STATPLUS Pro 5.9.8 programında LC<sub>50</sub> (min), LC<sub>50</sub> (max), LC<sub>50</sub>, LC<sub>90</sub> ve ki-kare ( $x^2$ ) değerleri hesaplanmıştır.

## 2.2.6 Bitki Ekstraktlarının İnektisit Etkisi

### 2.2.6.1 Ev Sineği (*Musca domestica*) Üzerindeki İnektisidal Etkisi

Bitki ekstratlarının ev sineği üzerindeki inektisidal etki, Çetin ve arkadaşlarının (2006<sup>a</sup>) yaptığı çalışmadaki besleme metodu modifiye edilerek yapılmıştır. Bu çalışmada ev sineği (*Musca domestica*) kullanılmıştır. *Musca domestica* kültürü için süt ve şeker kullanılıp karışım 1:3 ve 50 g olarak hazırlanmıştır. 25'er adet ev sinekleri yumurtalarından alınarak besiyeri kaplarına aktarılmıştır. 24-36 saat sonra yumurtalar açılmaya başlamıştır ve larvalar çıkmıştır. 3 haftalık süre içinde ergin çıkışına bakılıp kayıt altına alınmıştır. İnektisit etki 12:12 fotoperiyodunda, 26°C' de laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Ekstrakt denemesi için 2 farklı konsantrasyon hazırlanmış olup tüm deneyler 3 kez gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.6.2 Sivrisinek (*Culex pipiens*) Üzerindeki İnektisidal Etkisi

Bitkilere ait ekstraktların inektisidal etkileri WHO (1963) standart metotlarına göre yapılmıştır. Bu çalışmada sivrisinek (*Culex pipiens*) kullanılmıştır. Çalışma 4 dozda (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm) yapılmıştır. Her doz için 100 mL distile suya ekstrakt konulup, kaplara ardından içine 10 adet 2. ve 3. evre larva eklenmiştir. Kaplara birer tane balık yemi konulmuştur. Kaplar  $26 \pm 2$  °C ve %  $60 \pm 10$  nem oranında tutuldu. Ölümler 24-, 48-, 72- saat olmak üzere kayıt altına alınmıştır. Her deney 3 defa tekrar edilmiştir. Bu ölümlere bakılarak, STATPLUS Pro 5.9.8 programında  $LC_{50 (min)}$ ,  $LC_{50 (max)}$ ,  $LC_{50}$ ,  $LC_{90}$  ve ki-kare ( $x^2$ ) değerleri hesaplanmıştır.

## 2.2.7 İstatistik Hesaplamalar

Verileri doğru yorumlamak için istatistik hesaplamaları IBM SPSS Statistics 23 programında Tek Yönlü ANOVA/Duncan testi ile yapılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi ve Miktar Tayin Yöntemleri

##### 3.1.1 DPPH Serbest Radikal Giderim Aktivitesinin Belirlenmesi Sonuçları

DPPH serbest radikal giderim aktivite belirleme yöntemi deneyinde en yüksek serbest radikal giderim aktivitesi *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının 1 mg/mL konsantrasyonda hazırlanmış metanollü ekstresinde (% 91.39) tespit edilmiştir. En düşük serbest radikal giderim aktivitesi *C. alpinum* türünün yer altı kısmının 0.2 mg/mL konsantrasyonda hazırlanmış etanollü ekstresinde (% 13.11) tespit edilmiştir.

DPPH<sup>•</sup> radikali ile ilgili hesaplamalar aşağıdaki eşitliğe göre yapıldı (21). Burada  $A_{\text{numune}}$  DPPH<sup>•</sup> radikal çözeltisine numune ilavesinden sonra bulunan absorbans değeri,  $A_{\text{kontrol}}$  ise sadece DPPH<sup>•</sup> radikal çözeltisi içeren kontrol değerinin absorbans değerini ifade eder. Pozitif kontrol olarak BHT kullanıldı.

$$\text{DPPH}^{\bullet} \text{ giderme aktivitesi (\%)} = [1 - (A_{\text{numune}} / A_{\text{kontrol}})] \times 100 \quad (21)$$

*C. parviflorum*, *C. alpinum* türlerinin yer altı ve yer üstü kısımlarının DPPH serbest radikal giderim aktivite değerleri sırasıyla Tablo 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5'te belirlenmiştir. Etanol, metanol ve asetonun ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi grafikleri Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4'te gösterilmiştir.

**Tablo 3.1:** BHA sentetik antioksidanın DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.

<b>DPPH (%)</b>			
<b>BHA</b>	<b>Etanol</b>	<b>Metanol</b>	<b>Aseton</b>
<b>0.2 mg/mL</b>	50.20	58.46	55.70
<b>0.4 mg/mL</b>	68.47	69.47	66.47
<b>0.6 mg/mL</b>	76.22	79.23	78.23
<b>0.8 mg/mL</b>	88.74	90.74	89.99
<b>1 mg/mL</b>	96.50	97.50	96.75

**Tablo 3.2:** *C. alpinum* türünün yer altı kısmının bitki ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.

<b>DPPH (%)</b>			
<b><i>C. alpinum</i> Yer Altı</b>	<b>Etanol</b>	<b>Metanol</b>	<b>Aseton</b>
<b>0.2 mg/mL</b>	13.11	23.43	20.98
<b>0.4 mg/mL</b>	24.37	27.07	48.40
<b>0.6 mg/mL</b>	27.68	31.07	73.43
<b>0.8 mg/mL</b>	31.10	34.57	83.79
<b>1 mg/mL</b>	35.59	37.93	86.73

**Tablo 3.3:** *C. alpinum* türünün yer üstü kısmının bitki ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.

<b>DPPH (%)</b>			
<b><i>C. alpinum</i> Yer Üstü</b>	<b>Etanol</b>	<b>Metanol</b>	<b>Aseton</b>
<b>0.2 mg/mL</b>	22.07	26.19	33.01
<b>0.4 mg/mL</b>	37.41	28.33	61.66
<b>0.6 mg/mL</b>	48.17	31.90	82.97
<b>0.8 mg/mL</b>	58.76	33.81	84.85
<b>1 mg/mL</b>	68.84	37.93	86.82

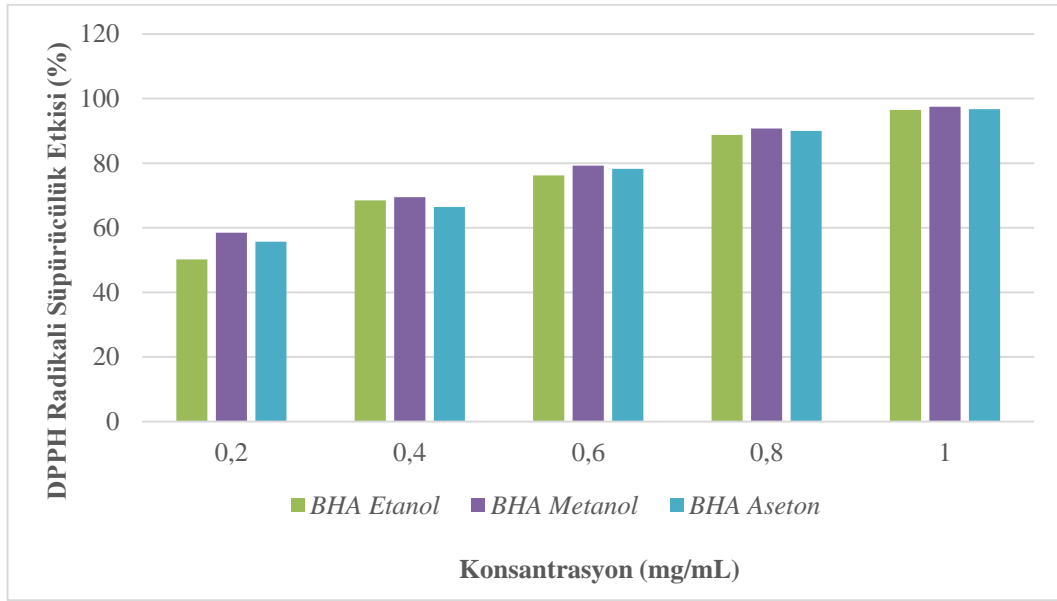
**Tablo 3.4:** *C. parviflorum* türünün yer altı kısmının ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.

<b>DPPH (%)</b>			
<b><i>C. parviflorum</i> Yer Altı</b>	<b>Etanol</b>	<b>Metanol</b>	<b>Aseton</b>
<b>0.2 mg/mL</b>	14.41	23.09	16.95
<b>0.4 mg/mL</b>	15.34	25.24	23.21
<b>0.6 mg/mL</b>	17.74	27.73	38.98
<b>0.8 mg/mL</b>	19.51	33.33	58.60
<b>1 mg/mL</b>	22.03	39.64	64.87

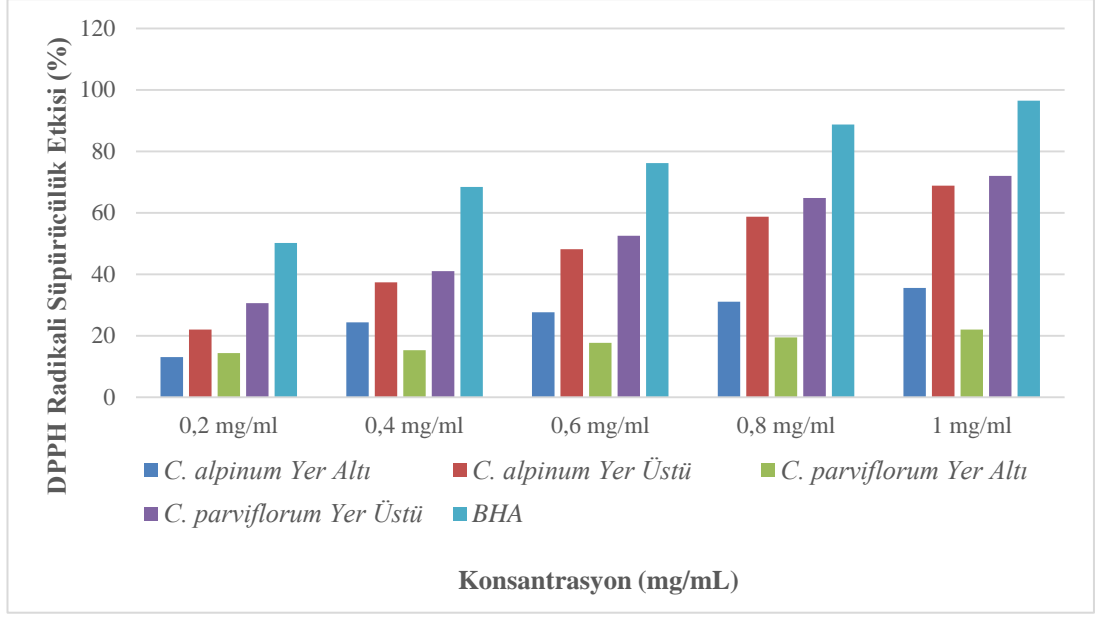


**Tablo 3.5:** *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının ekstraktlarının DPPH serbest radikal giderim aktiviteleri.

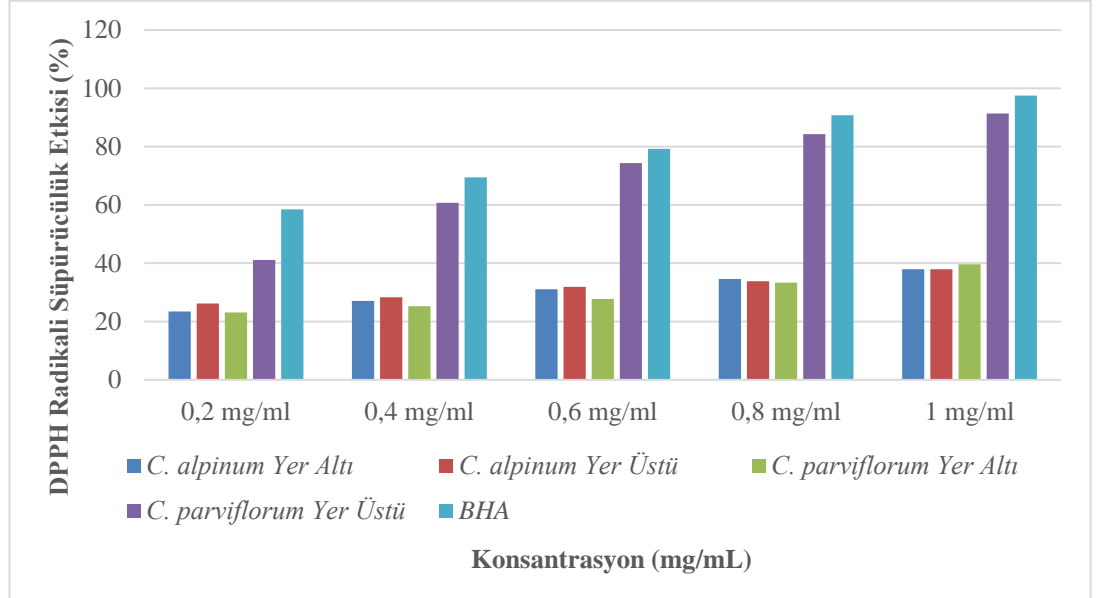
<i>C. parviflorum</i> Yer Üstü	DPPH (%)		
	Etanol	Metanol	Aseton
0.2 mg/mL	30.66	41.12	16.21
0.4 mg/mL	41.04	60.73	25.57
0.6 mg/mL	52.56	74.33	41.81
0.8 mg/mL	64.84	84.31	49.81
1 mg/mL	72.03	91.39	60.01



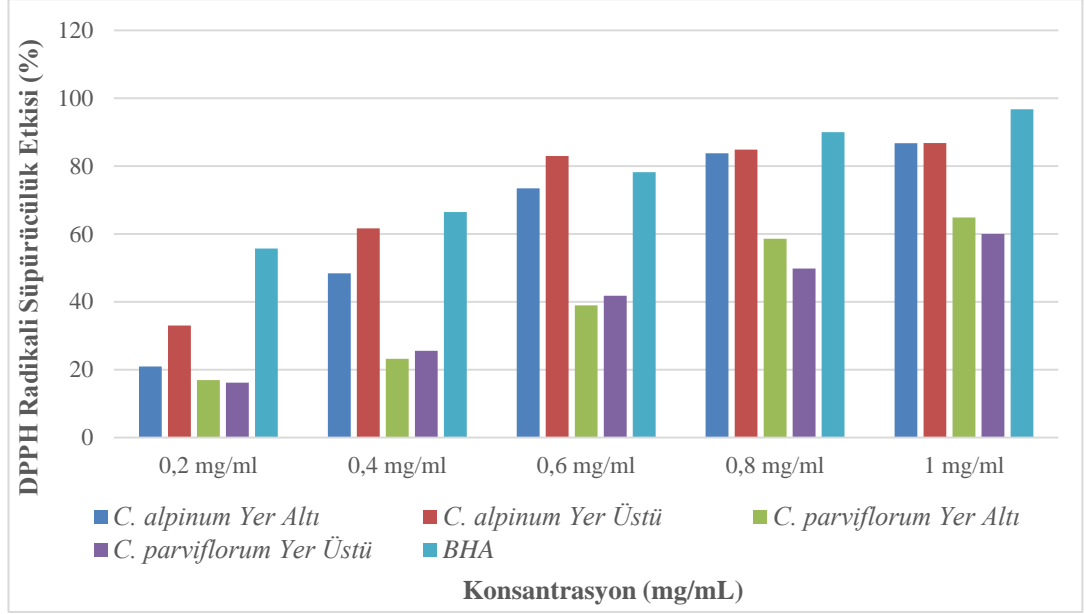
**Şekil 3.1:** DPPH yöntemi ile BHA sentetik antioksidanın farklı konsantrasyonlardaki serbest radikal giderim kapasiteleri grafiği.



**Şekil 3.2:** Etanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%).



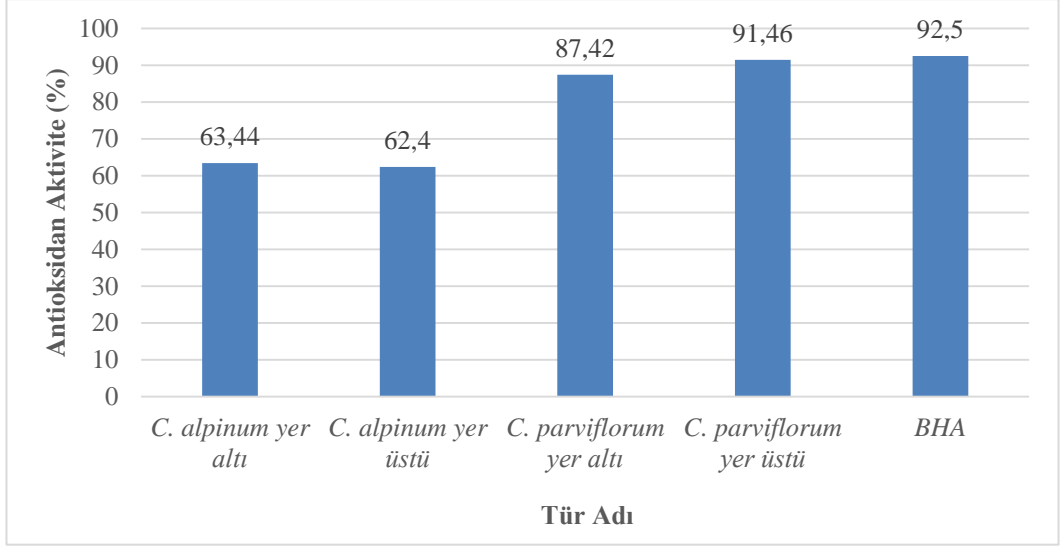
**Şekil 3.3:** Metanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%).



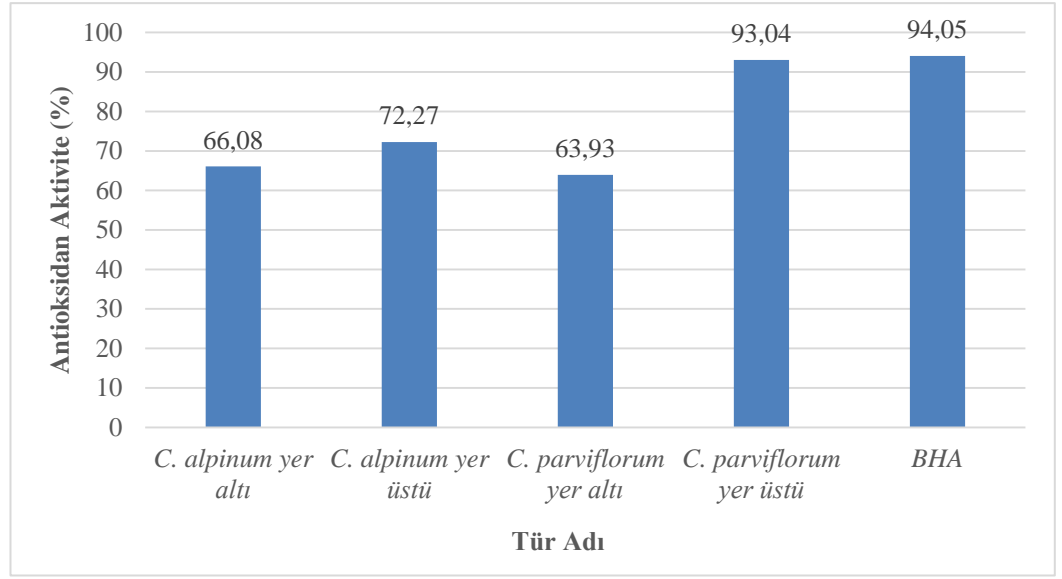
**Şekil 3.4:** Aseton ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak DPPH serbest radikali giderim aktivitesi (%).

### 3.1.2 $\beta$ -KAROTEN-LINOLEİK ASİT YÖNTEMİ SONUÇLARI

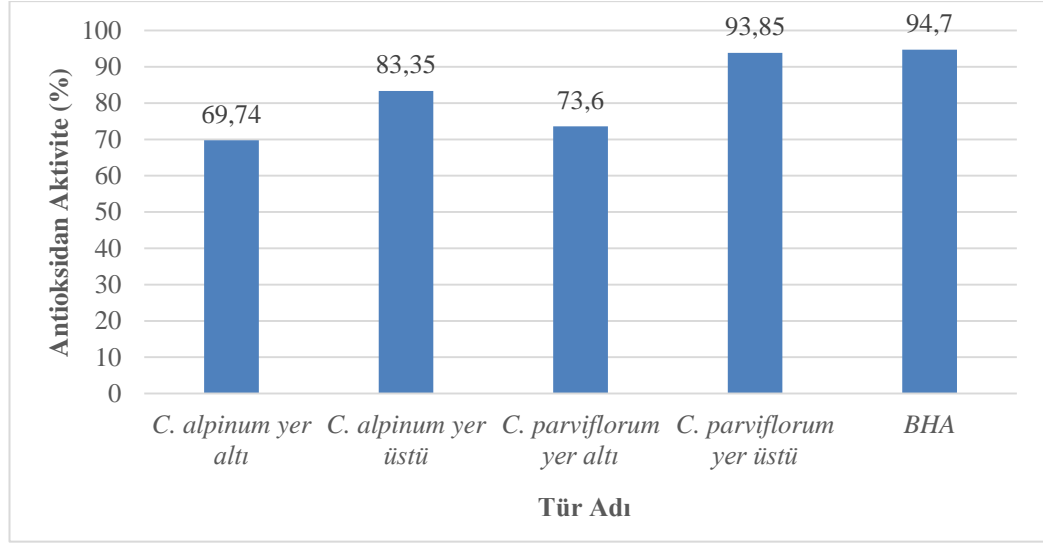
*C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinin sırasıyla etanol, metanol ve aseton ile hazırlanan ekstraktlarının  $\beta$ -karoten-linoleik asit sistemiyle antioksidan aktivite değerleri belirlenmiştir. En yüksek antioksidan aktivite *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının asetonlu ekstrelerinde (% 93.85) tespit edilmiş olup, en düşük antioksidan aktivite, *C. alpinum* türünün yer üstü kısmının etanollü ekstresinde (%62.4) görülmüştür. Etanol, metanol ve asetonun ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak  $\beta$ -karoten-linoleik asit yöntemi sonuç grafikleri Şekil 3.5, 3.6, 3.7’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.5:** Etanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%).



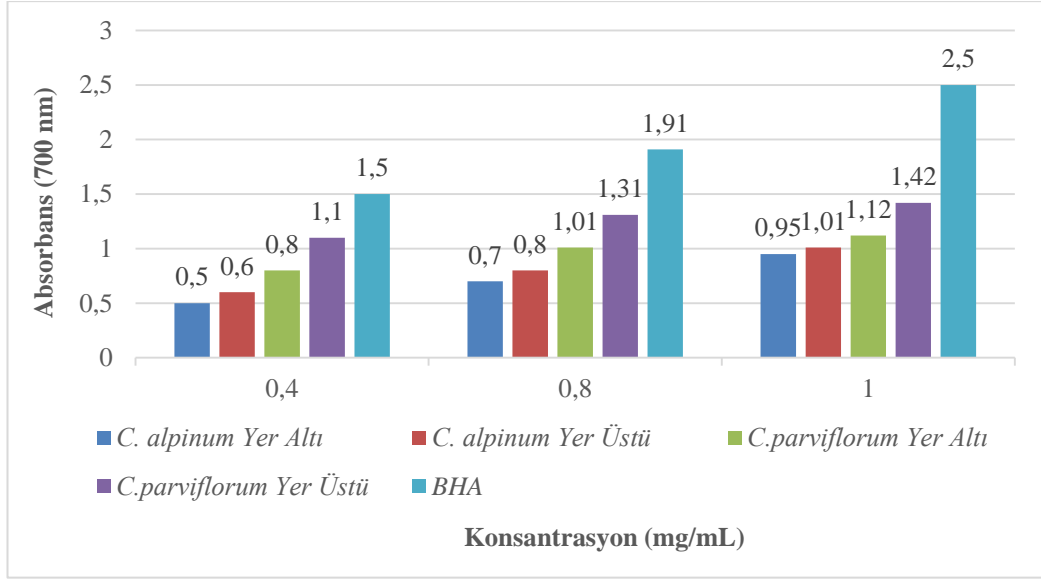
**Şekil 3.6:** Metanol ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%).



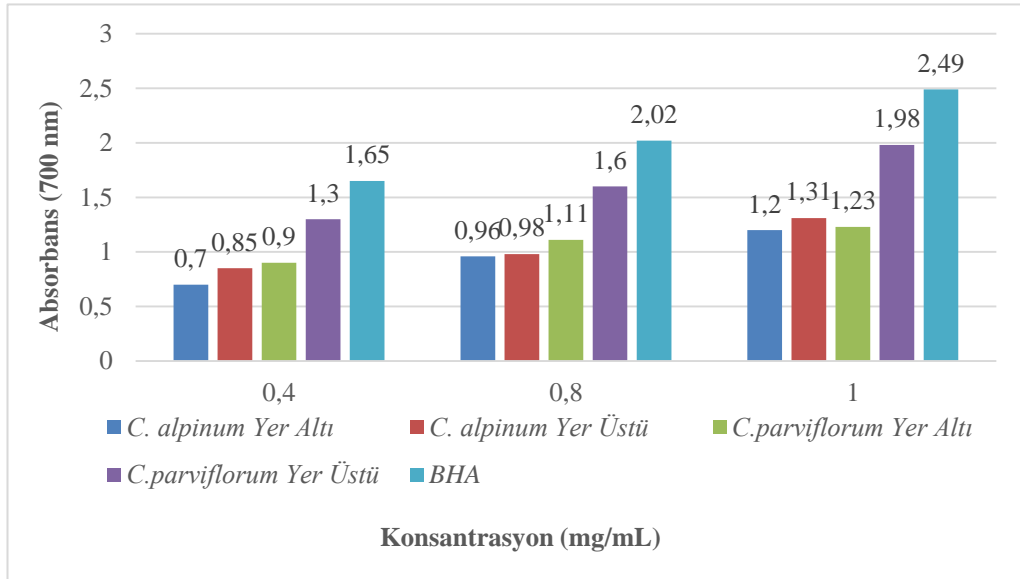
**Şekil 3.7:** Aseton ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak antioksidan aktivitesi (%).

### 3.1.3 İndirgeme Gücü Kapasitesinin Belirlenmesi (FRAP) Yöntemi Sonuçları

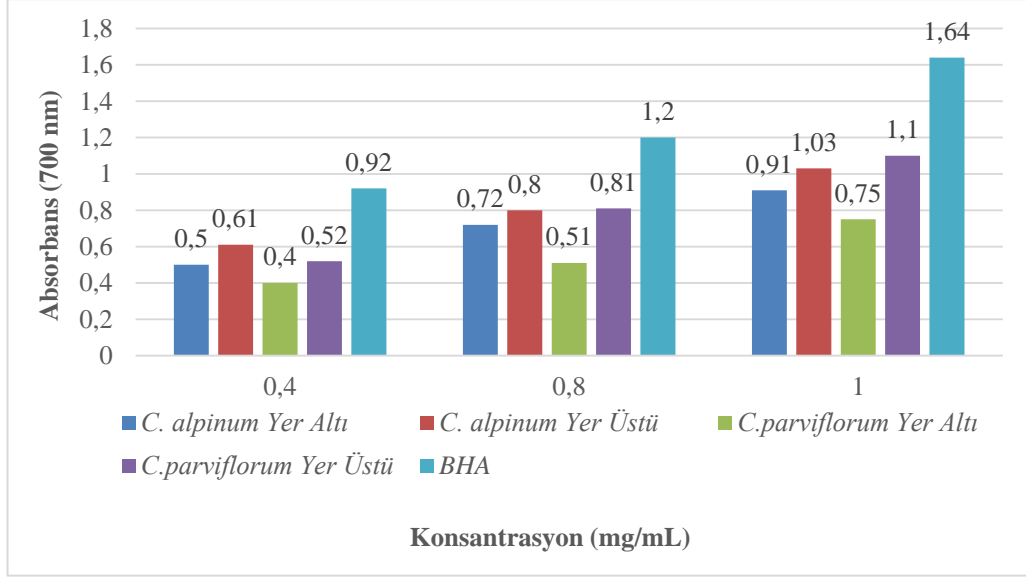
*C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinin sırasıyla etanol, metanol ve aseton ile hazırlanan ekstraktların değişen absorbanların 700 nm’de ölçülerek  $Fe^{+3}$ ’ü indirgeme kapasitesi belirlenmiştir. En yüksek değer *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının metanollü ekstratlarında 1.98 absorban değeri tespit edilmiş olup , en düşük değer 0.5 absorban değeriyle *C. alpinum* türünün yer altı kısmının etanollü ve asetonlu ekstratlarında görülmüştür. Etanol, metanol ve asetonun ekstraktlarının yer üstü ve yer altı kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme gücü kapasitesinin belirlenmesi yöntemi sonuç grafikleri Şekil 3.8, 3.9, 3.10’da gösterilmiştir.



**Şekil 3.8:** Etanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri.



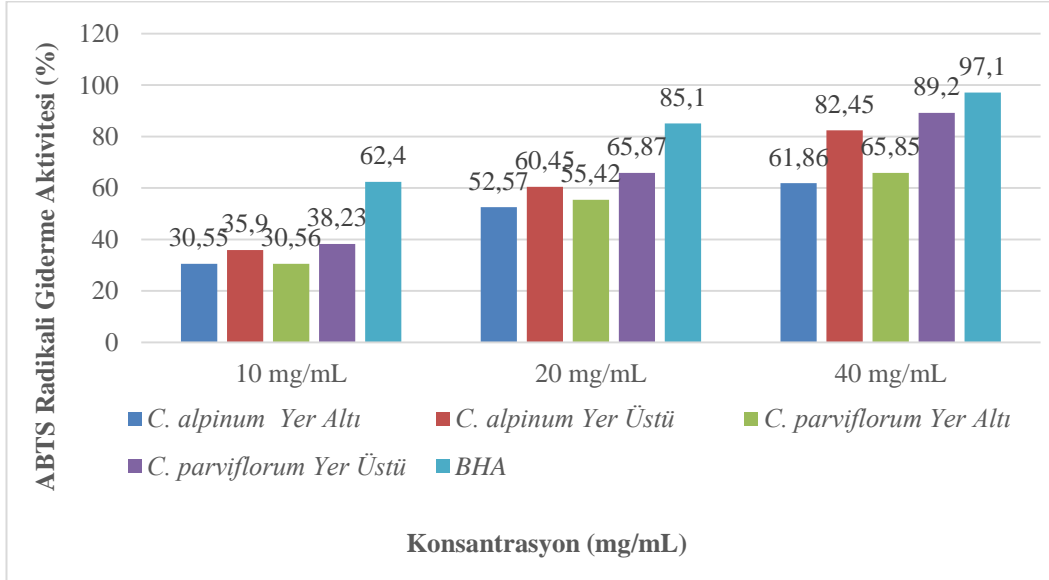
**Şekil 3.9:** Metanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri.



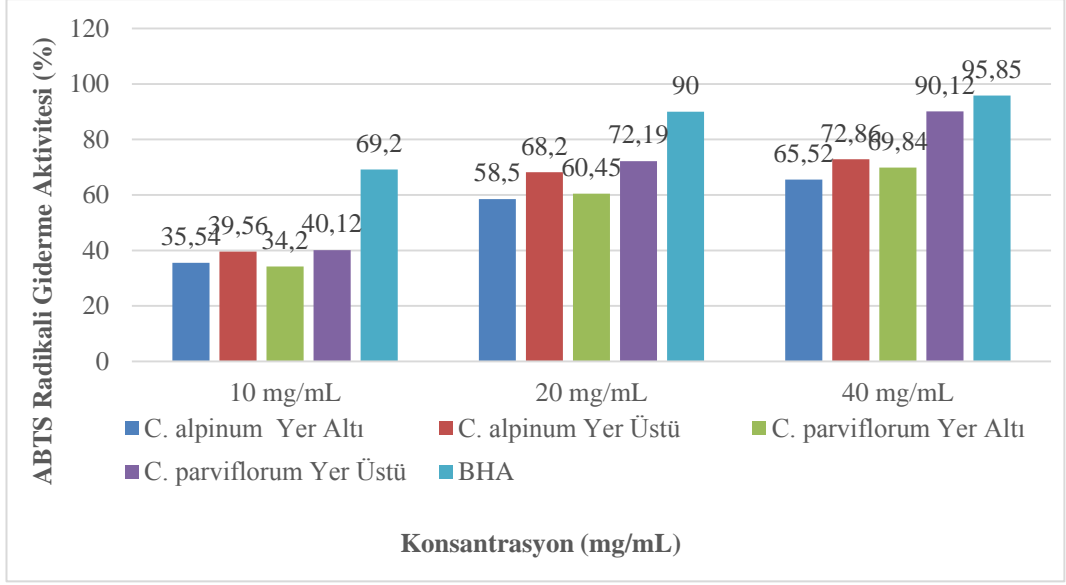
**Şekil 3.10:** Aseton ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak indirgeme kapasiteleri.

### 3.1.4 ABTS Radikal Giderim Aktivitesi Sonuçları

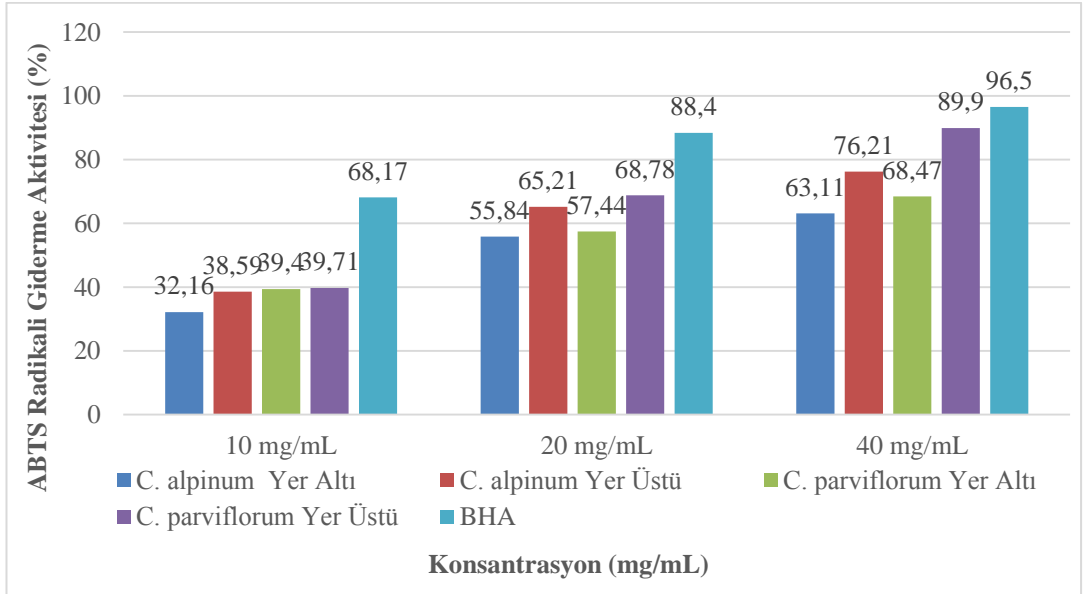
Ekstrelerin konsantrasyona bağlı ABTS<sup>+</sup> radikali giderme aktiviteleri % olarak Şekil 3.11, 3.12 ve 3.13'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.11:** Etanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%).



**Şekil 3.12:** Metanol ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%).



**Şekil 3.13:** Aseton ekstraktlarının yer altı ve yer üstü kısımlarının konsantrasyona bağlı olarak ABTS radikal katyonu giderme aktivitesi (%).



### 3.1.5 Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi Sonuçları

Bitkilerin içindeki fenolik maddeler Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) ile tayin edilmiştir. Gallik asit kullanılarak standart grafik hazırlanıp standart grafikten elde edilen doğru denklemi kullanılmıştır ve örneklerin toplam fenolik madde miktarları gallik aside eşdeğer olarak (mg/mL GAE) hesaplanmıştır. En yüksek değer *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmında 9.12 mg/mL GAE bulunmuştur ve Tablo 2.2’de sunulmuştur.

$$y = 0.0258x - 0.005 \quad (22)$$

**Tablo 3.6:** Cyclamen türlerinin toplam fenolik madde miktarları (mg/mL GAE).

Bitki	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/mL GAE)		
	Etanol	Metanol	Aseton
<i>C. alpinum</i> Yer Altı	7.42	8.05	8.10
<i>C. alpinum</i> Yer Üstü	8.45	8.60	8.65
<i>C. parviflorum</i> Yer Altı	7.82	7.92	7.56
<i>C. parviflorum</i> Yer Üstü	8.90	9.12	8.95

### 3.1.6 Toplam Flavonoid Madde Miktarının Belirlenmesi Sonuçları

*C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinin sırasıyla etanol, metanol ve aseton ile hazırlanan ekstraktların toplam flavonoid madde miktarı, bir flavonoid madde olan quercetin kalibrasyon grafiği ile elde edilmiştir. Bu eğri üzerinden yapılan hesaplamalar sonucunda quercetin’e eşdeğer (mgQE/g) olarak flavonoid madde miktarları belirlenmiştir. En yüksek flavonoid madde miktarı *C. alpinum* türünün yer üstü kısmının asetonlu ekstrelerinde (92.63 mgQE/g) tespit edilmiş olup, en düşük flavonoid madde miktarı, *C. parviflorum* türünün yer altı kısmının metanollü ekstresinde (3.65 mgQE/g) görülmüştür.

**Tablo 3.7:** Çalışılan türlerin toplam fenolik madde miktarları (mg/mL GAE).

Bitki	Toplam Flavonoid Madde Miktarı (mgQE/g)		
	Etanol	Metanol	Aseton
<i>C. alpinum</i> Yer Altı	3.85	3.97	14.32
<i>C. alpinum</i> Yer Üstü	47.25	55.33	92.63
<i>C. parviflorum</i> Yer Altı	30.07	3.65	9.85
<i>C. parviflorum</i> Yer Üstü	78.57	66.10	91.56

### 3.2 YPSK (HPLC) Yöntemi İle Standart Fenolik Bileşen İçeriklerinin Belirlenmesi

*C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinin ekstraktlarında 9 adet fenolik bileşen kalitatif ve kantitatif olarak analiz edildi.

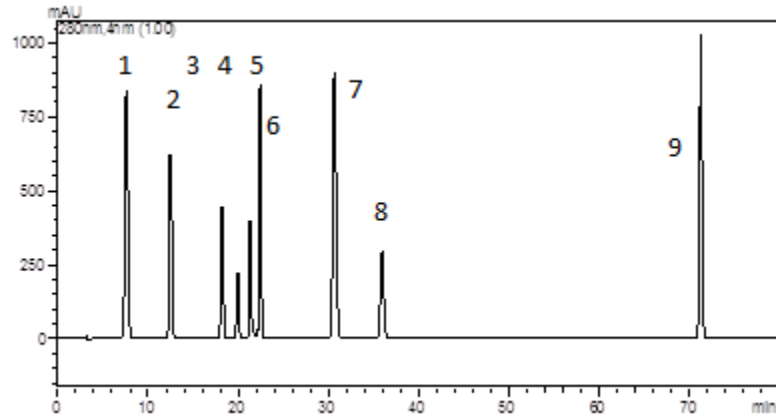
**Tablo 3.8:** HPLC ile belirlenen standart fenolik bileşenlerin içerik miktarları.

Bitki Adı	Gallik Asit (1) (µg/g)	3,4 dihidroksi benzoik asit (2) (µg/g)	4-hidroksi benzoik asit (3) (µg/g)	Klorojenik Asit (4) (µg/g)
<i>C. alpinum</i>	10.01	33.65	125.33	2.73
<i>C. parviflorum</i>	20.19	51.66	19.26	55.33

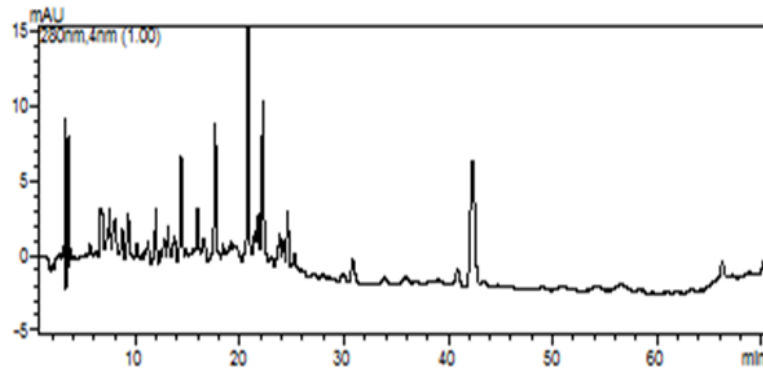
Tablo 3.8 (devam): HPLC ile belirlenen standart fenolik bileşenlerin içerik miktarları.

Bitki Adı	Vanilik Asit (5) (µg/g)	Kafeik Asit (6) (µg/g)	p-kumarik Asit (7) (µg/g)	Ferulik Asit (8) (µg/g)	Sinnamik Asit (9) (µg/g)
<i>C. alpinum</i>	121.35	0.13	5.78	3.25	2.25
<i>C. parviflorum</i>	184.90	77.92	14.30	33.25	16.58

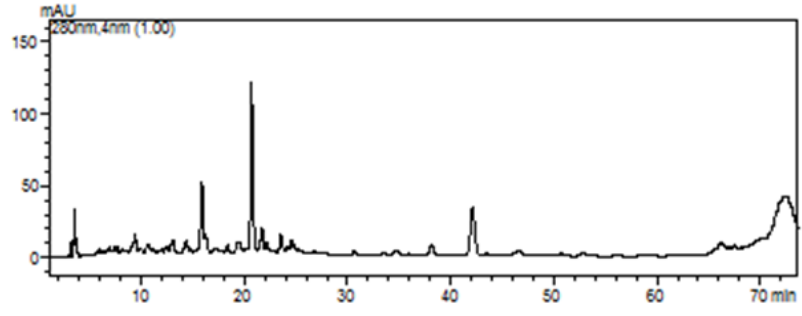
### 3.2.1 Analiz Edilen Standart Fenolik Bileşenlerin Kromatogramı



Şekil 3.14: Standart kromatogram.

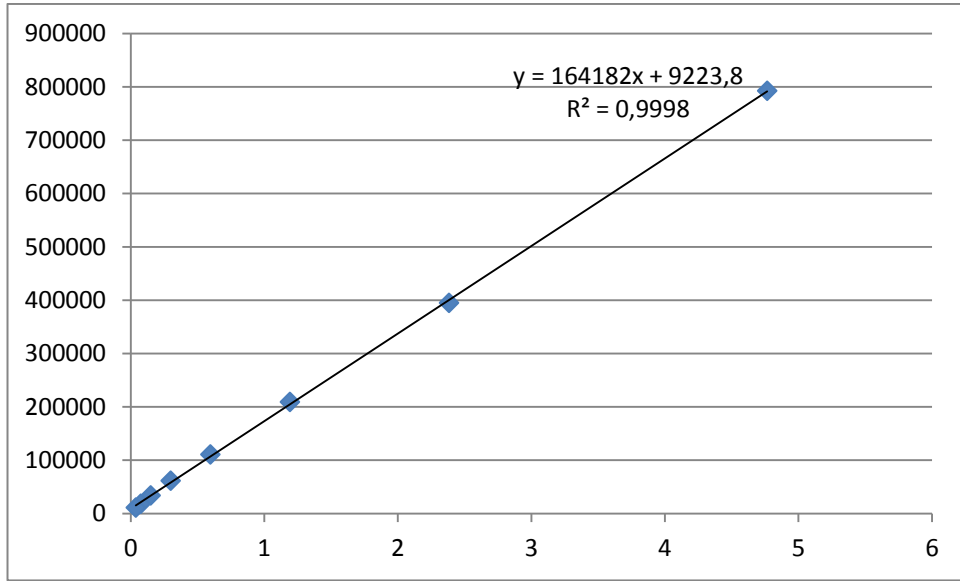


Şekil 3.15: *C. alpinum* türünün numune kromatogramı.

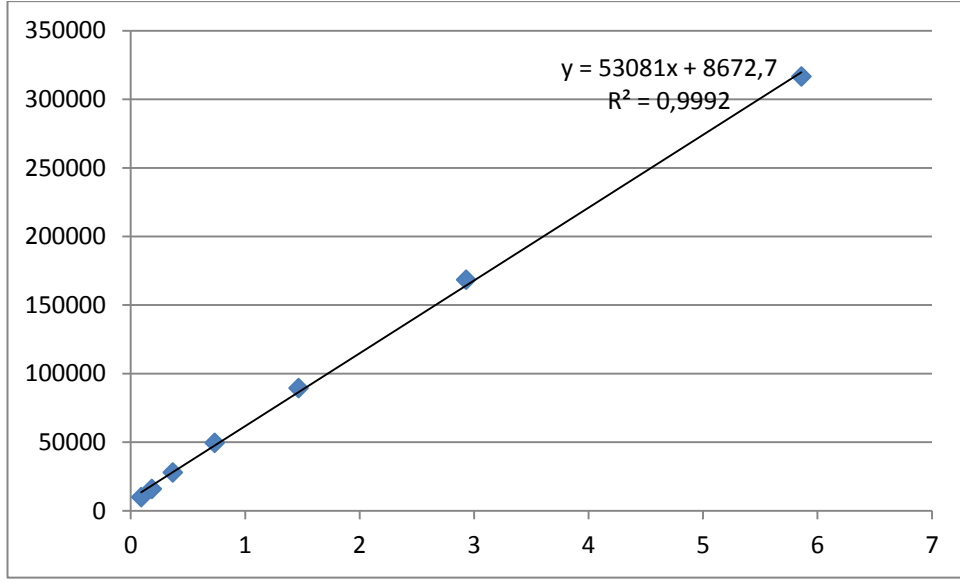


Şekil 3.16: *C. parviflorum* türünün numune kromatogramı.

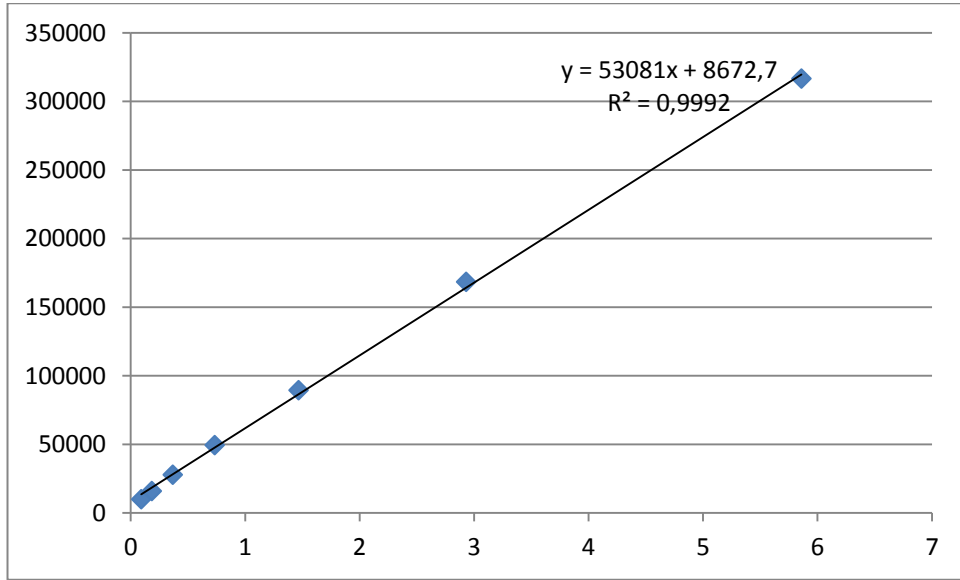
### 3.2.2 Analiz Edilen Standart Fenolik Bileşenlerin Kalibrasyonları



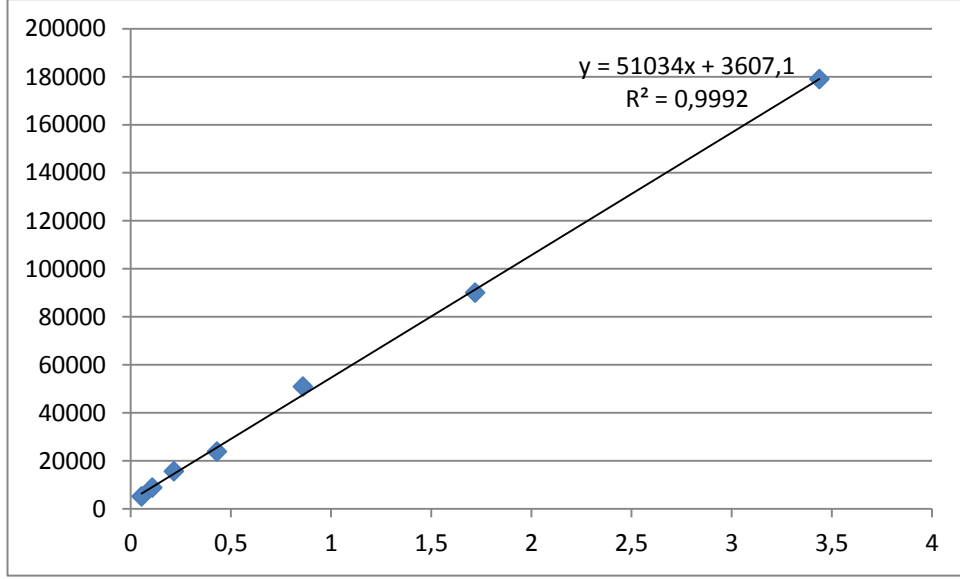
Şekil 3.17: Gallik asit kalibrasyon grafiği.



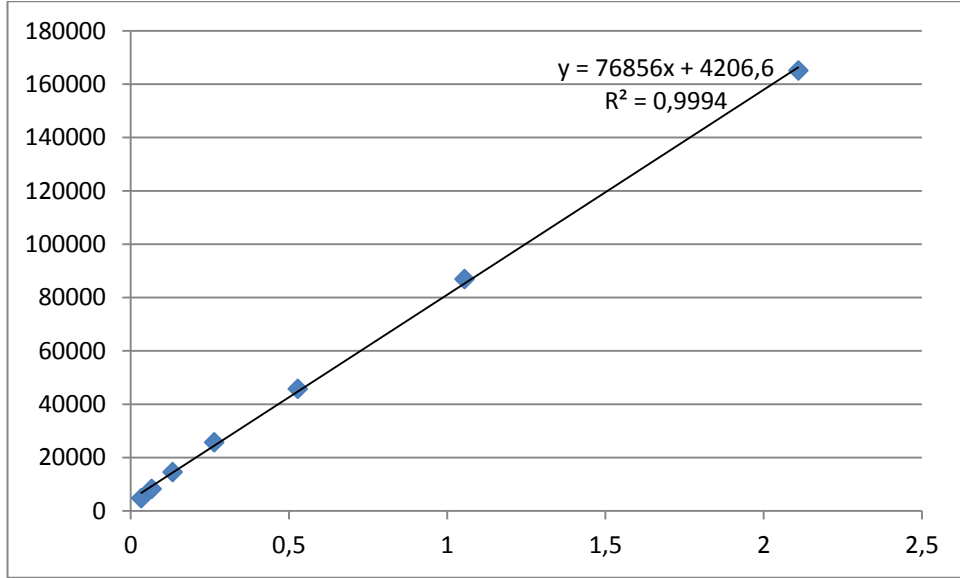
Şekil 3.18: 3,4-dihidroksi benzoik asit kalibrasyon grafiği.



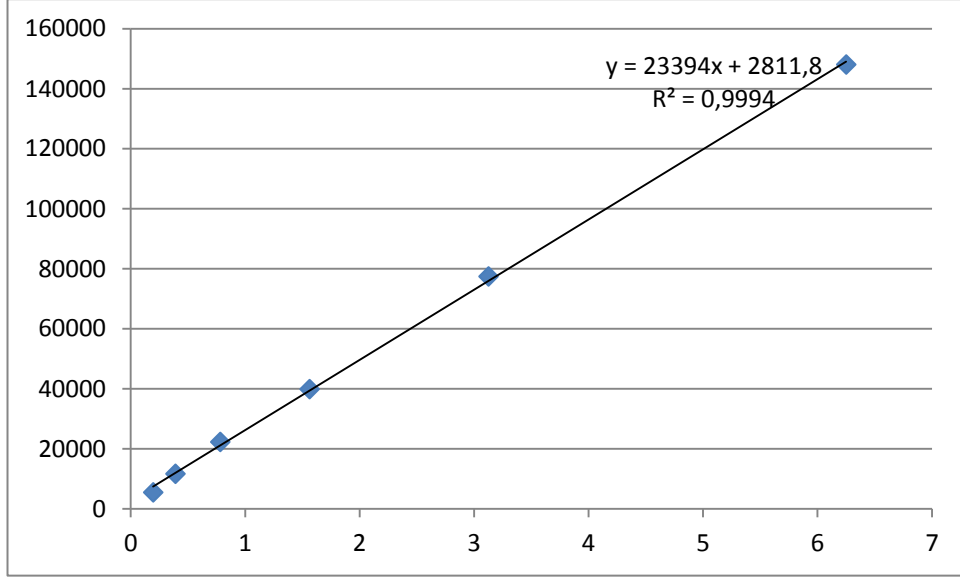
Şekil 3.19: 4-hidroksi benzoik asit kalibrasyon grafiği.



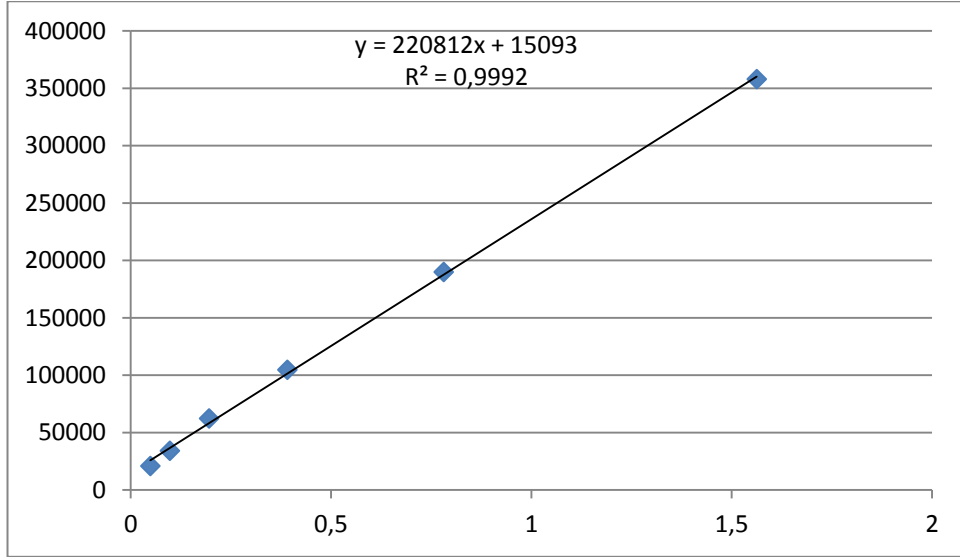
Şekil 3.20: Klorojenik asit kalibrasyon eğrisi.



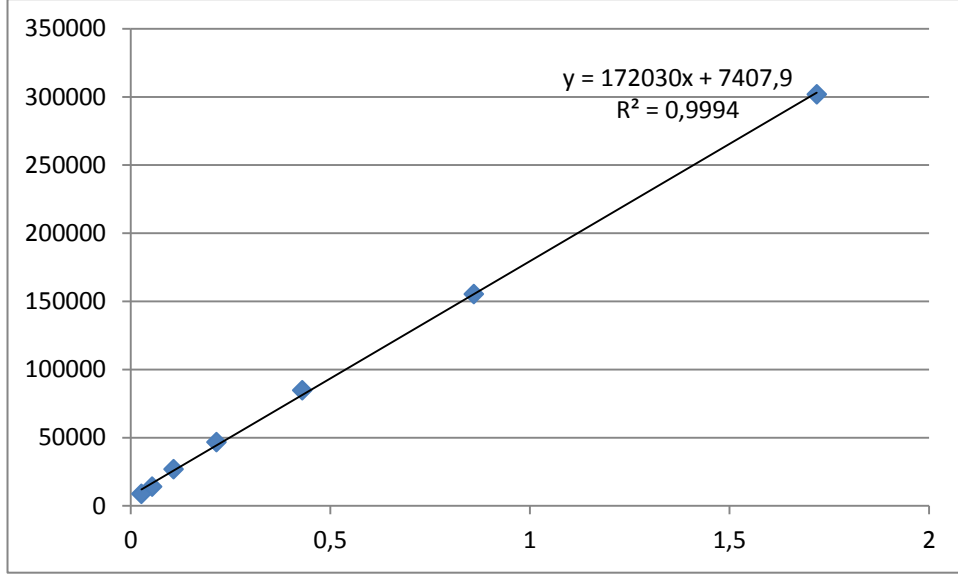
Şekil 3.21: Vanilik asit kalibrasyon eğrisi.



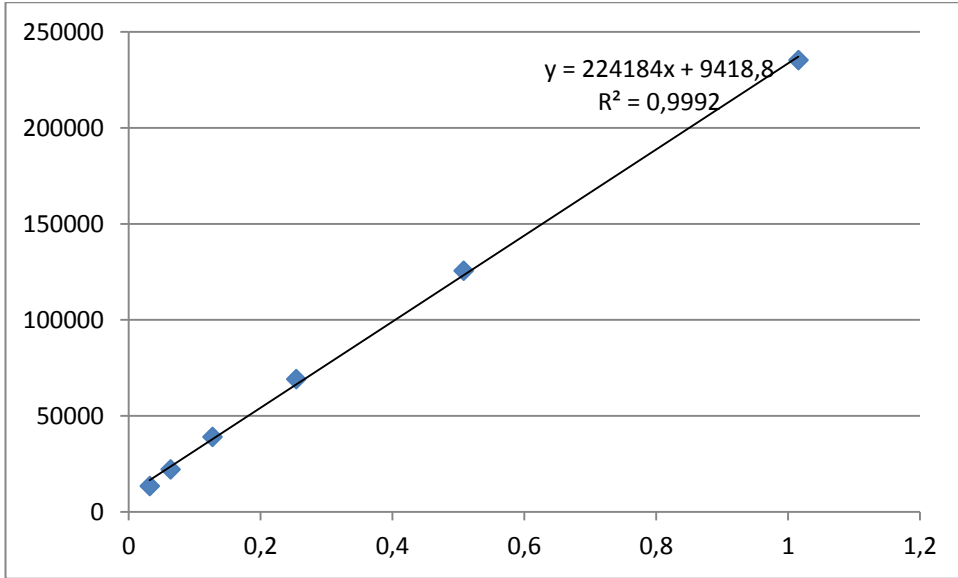
Şekil 3.22: Kafeik asit kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.23: p-Kumarik asit kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.24: Ferulik asit kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.25: Sinamik Asit kalibrasyon grafiği.



### 3.3 YPSK (HPLC) Yöntemi ile Elde Edilen Fenolik Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Teorik Hesaplamaları ile Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerini Araştırılması

#### 3.3.1 Gallik Asitin Spektroskopik Özellikleri

##### 3.3.1.1 Gallik Asitin Yapısal Özellikleri

Gallik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş gallik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.8'de verilmiştir.

**Tablo 3.9:** Gallik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).

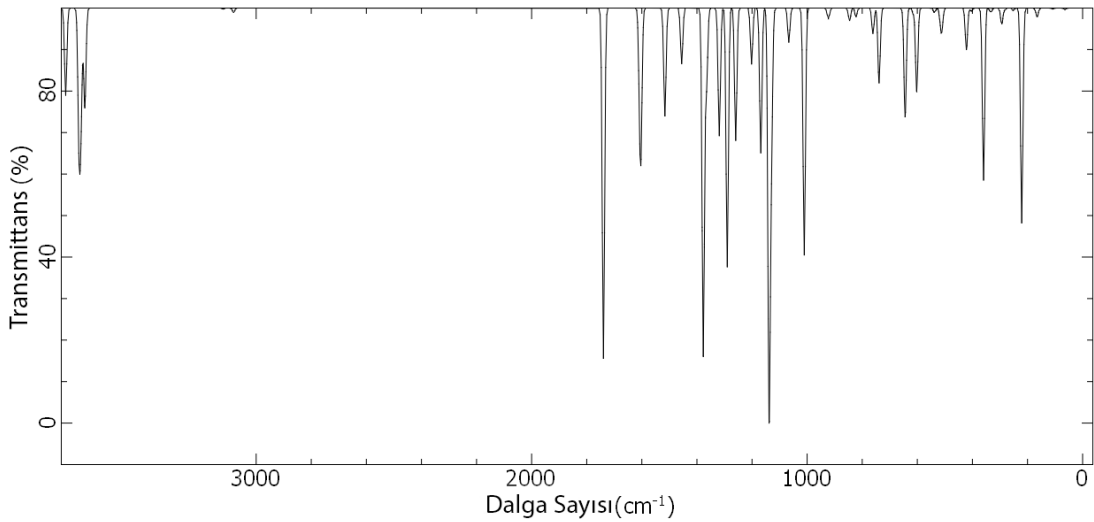
Gallik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C7	1.37
2	O1-H15	0.97
3	O2-C8	1.37
4	O2-H16	0.96
5	O3-C9	1.36
6	O3-H17	0.97
7	O4-C12	1.36
8	O4-H18	0.97
9	O5-C12	1.21
10	C6-C10	1.40
11	C6-C11	1.40
12	C6-C12	1.48
13	C7-C8	1.40
14	C7-C9	1.40
15	C8-C10	1.39
16	C9-C11	1.39
17	C10-H13	1.08
18	C11-H14	1.08
Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)		
19	C7-O1-H15	107.99
20	C8-O2-H16	109.70
21	C9-O3-H17	107.81
22	C12-O4-H18	105.58
23	C10-C6-C11	120.87
24	C10-C6-C12	117.14

25	C11-C6-C12	122.00
26	O1-C7-C8	122.11
27	O1-C7-C9	117.60
28	C8-C7-C9	120.29
29	O2-C8-C7	114.54
30	O2-C8-C10	125.11
31	C7-C8-C10	120.35
32	O3-C9-C7	120.04
33	O3-C9-C11	120.17
34	C7-C9-C11	119.79
35	C6-C10-C8	119.20
36	C6-C10-H13	119.10
37	C8-C10-H13	121.71
38	C6-C11-C9	119.51
39	C6-C11-H14	121.13
40	C9-C11-H14	119.35
41	O4-C12-O5	121.81
42	O4-C12-C6	113.29
43	O5-C12-C6	124.90
<u>Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)</u>		
44	H15-O1-C7-C8	0.00
45	H15-O1-C7-C9	180.00
46	H16-O2-C8-C7	180.00
47	H16-O2-C8-C10	0.00
48	H17-O3-C9-C7	0.00
49	H17-O3-C9-C11	-180.00
50	H18-O4-C12-O5	-0.00
51	H18-O4-C12-C6	180.00
52	C11-C6-C10-C8	0.00
53	C11-C6-C10-H13	180.00
54	C12-C6-C10-C8	-180.00
55	C12-C6-C10-H13	0.00
56	C10-C6-C11-C9	0.00
57	C10-C6-C11-H14	180.00
58	C12-C6-C11-C9	-180.00
59	C12-C6-C11-H14	0.00
60	C10-C6-C12-O4	179.99
61	C10-C6-C12-O5	0.00
62	C11-C6-C12-O4	-0.01
63	C11-C6-C12-O5	180.00
64	O1-C7-C8-O2	0.00
65	O1-C7-C8-C10	-180.00
66	C9-C7-C8-O2	-180.00
67	C9-C7-C8-C10	0.00
68	O1-C7-C9-O3	0.00
69	O1-C7-C9-C11	180.00
70	C8-C7-C9-O3	180.00
71	C8-C7-C9-C11	0.00
72	O2-C8-C10-C6	180.00
73	O2-C8-C10-H13	0.00

74	C7-C8-C10-C6	0.00
75	C7-C8-C10-H13	180.00
76	O3-C9-C11-C6	180.00
77	O3-C9-C11-H14	0.00
78	C7-C9-C11-C6	0.00
79	C7-C9-C11-H14	-180.00

### 3.3.1.2 Gallik Asitin Titreşim Spektroskopisi Analizi

Titreşim spektroskopisi, hem deneysel çalışmalar hem de teorik hesaplamalarda kimyasal bileşiklerin karakterizasyonu için en kullanışlı araçlardan biridir. Bu çalışmada, molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir. Bu molekülün DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.26'da gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 57 normal moddan 17 modu gerilme titreşimi, 25 tanesi açı bükülme titreşimi ve kalan 15'i burulma titreşimidir. Bu molekül 6 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



**Şekil 3.26:** Gallik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Ölçeleme faktörleri uygulama nedeni, teorik hesapların deneysel ölçümlerin yakın değerine ulaşılmasıdır. Bu çalışmada, molekülün spektroskopik özelliklerinin

belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve bütün bileşikler düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir.

Aromatik ve heteroaromatik yapıların C-H gerilme titreşimleri genelde 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunur (Bellamy 1956).

C-H titreşimi, 3082.02  $\text{cm}^{-1}$  ve 3118.82  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimi 1739.30  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri 3621.90  $\text{cm}^{-1}$ , 3635.81  $\text{cm}^{-1}$ , 3642.90  $\text{cm}^{-1}$ , 3691.36  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.2 3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.2.1 3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Yapısal Özellikleri

3,4-dihidroksibenzoik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş 3,4-dihidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.9'da verilmiştir.

**Tablo 3.10:** 3,4-dihidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).

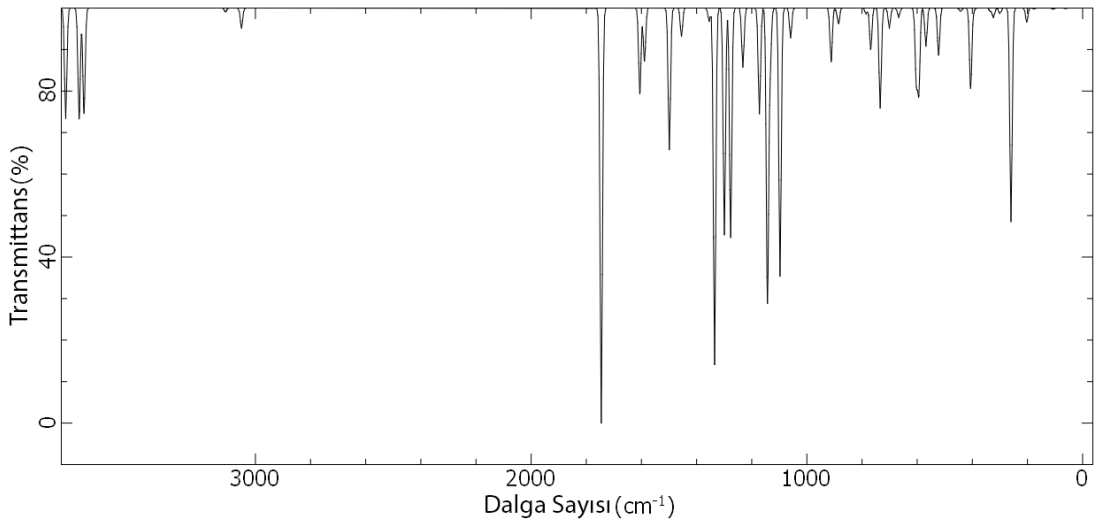
<b>3,4-Dihidroksibenzoik Asit</b>		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C7	1.36
2	O1-H15	0.97
3	O2-C9	1.37
4	O2-H16	0.96
5	O3-C11	1.36
6	O3-H17	0.97
7	O4-C11	1.22
8	C5-C6	1.40
9	C5-C8	1.40
10	C5-C11	1.48
11	C6-C7	1.39
12	C6-H12	1.08
13	C7-C9	1.41
14	C8-C10	1.39
15	C8-H13	1.08
16	C9-C10	1.39
17	C10-H14	1.09
	Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)	
18	C7-O1-H15	107.77
19	C9-O2-H16	110.12

20	C11-O3-H17	105.39
21	C6-C5-C8	120.24
22	C6-C5-C11	117.64
23	C8-C5-C11	122.11
24	C5-C6-C7	120.16
25	C5-C6-H12	119.93
26	C7-C6-H12	119.91
27	O1-C7-C6	120.29
28	O1-C7-C9	120.39
29	C6-C7-C9	119.32
30	C5-C8-C10	119.72
31	C5-C8-H13	119.98
32	C10-C8-H13	120.31
33	O2-C9-C7	114.84
34	O2-C9-C10	124.52
35	C7-C9-C10	120.64
36	C8-C10-C9	119.91
37	C8-C10-H14	120.40
38	C9-C10-H14	119.68
39	O3-C11-O4	121.72
40	O3-C11-C5	113.11
41	O4-C11-C5	125.17
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
42	H15-O1-C7-C6	-180.00
43	H15-O1-C7-C9	-0.01
44	H16-O2-C9-C7	-180.00
45	H16-O2-C9-C10	0.02
46	H17-O3-C11-O4	-0.05
47	H17-O3-C11-C5	-180.00
48	C8-C5-C6-C7	0.04
49	C8-C5-C6-H12	-180.00
50	C11-C5-C6-C7	-180.00
51	C11-C5-C6-H12	-0.01
52	C6-C5-C8-C10	0.0
53	C6-C5-C8-H13	180.00
54	C11-C5-C8-C10	180.00
55	C11-C5-C8-C13	0.01
56	C6-C5-C11-O3	179.99
57	C6-C5-C11-O4	-0.03
58	C8-C5-C11-O3	-0.01
59	C8-C5-C11-O4	180.00
60	C5-C6-C7-O1	180.00
61	C5-C6-C7-C9	-0.06
62	H12-C6-C7-O1	-0.06
63	H12-C6-C7-C9	180.00
64	O1-C7-C9-O2	0.04
65	O1-C7-C9-C10	180.00
66	C6-C7-C9-O2	180.00
67	C6-C7-C9-C10	0.04
68	C5-C8-C10-C9	-0.03

69	C5-C8-C10-H14	-180.00
70	H13-C8-C10-C9	180.00
71	H13-C8-C10-H14	-0.07
72	O2-C9-C10-C8	-180.00
73	O2-C9-C10-H14	0.02
74	C7-C9-C10-C8	0.01
75	C7-C9-C10-H14	180.00

### 3.3.2.2 3,4-Dihidroksibenzoik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.27’de gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 45 normal moddan 16 modu gerilme titreşimi, 15 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 14’i burulma titreşimidir. Bu molekül 9 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



Şekil 3.27: 3,4-dihidroksi benzoik asitin teorik FT-IR spektrumu

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi, 3050.49  $\text{cm}^{-1}$ , 3107.84  $\text{cm}^{-1}$  ve 3110.54  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O

titreşimi 1745.70 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri 3621.64 cm<sup>-1</sup>, 3629.29 cm<sup>-1</sup>, 3688.03 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.3 4-Hidroksibenzoik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.3.1 4-Hidroksibenzoik Asitin Yapısal Özellikleri

4-hidroksibenzoik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş 4-hidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.10'da verilmiştir.

**Tablo 3.11:** 4-hidroksibenzoik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

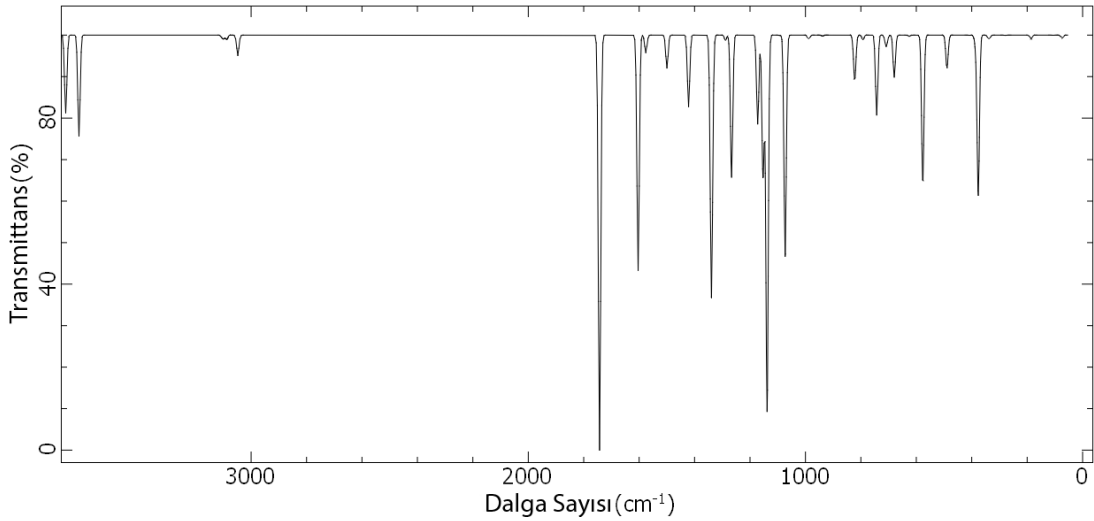
4-Hidroksibenzoik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C7	1.36
2	O1-H15	0.97
3	O2-C10	1.36
4	O2-H16	0.97
5	O3-C10	1.22
6	C4-C5	1.40
7	C4-C6	1.40
8	C4-C10	1.48
9	C5-H11	1.08
10	C6-C9	1.39
11	C6-H12	1.08
12	C7-C8	1.40
13	C7-C9	1.40
14	C8-H13	1.09
15	C9-H14	1.08
	Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)	
16	C7-O1-H15	109.38
17	C10-O2-H16	105.49
18	C5-C4-C6	119.22
19	C5-C4-C10	118.13
20	C6-C4-C10	122.65
21	C4-C5-C8	120.60
22	C4-C5-H11	118.56
23	C8-C5-H11	120.84
24	C4-C6-C9	120.58
25	C4-C6-H12	119.48
26	C9-C6-H12	119.94

27	O1-C7-C8	122.57
28	O1-C7-C9	117.26
29	C8-C7-C9	120.17
30	C5-C8-C7	119.72
31	C5-C8-H13	120.29
32	C7-C8-H13	119.98
33	C6-C9-C7	119.71
34	C6-C9-H14	121.43
35	C7-C9-H14	118.86
36	O2-C10-O3	121.72
37	O2-C10-C4	113.14
38	O3-C10-C4	125.13
<u>Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)</u>		
39	H15-O1-C7-C8	0.01
40	H15-O1-C7-C9	180.00
41	H16-O2-C10-O3	0.00
42	H16-O2-C10-C4	180.00
43	C6-C4-C5-C8	0.00
44	C6-C4-C5-H11	180.00
45	C10-C4-C5-C8	-180.00
46	C10-C4-C5-H11	0.00
47	C5-C4-C6-C9	0.00
48	C5-C4-C6-H12	180.0
49	C10-C4-C6-C9	180.00
50	C10-C4-C6-H12	0.00
51	C5-C4-C10-O2	180.00
52	C5-C4-C10-O3	0.00
53	C6-C4-C10-O2	0.00
54	C6-C4-C10-O3	180.00
55	C4-C5-C8-C7	0.00
56	C4-C5-C8-H13	180.00
57	H11-C5-C8-C7	-180.00
58	H11-C5-C8-H13	0.00
59	C4-C6-C9-C7	0.00
60	C4-C6-C9-H14	180.00
61	H12-C6-C9-C7	180.00
62	H12-C6-C9-H14	0.00
63	O1-C7-C8-C5	180.00
64	O1-C7-C8-H13	0.0
65	C9-C7-C8-C5	0.00
66	C9-C7-C8-H13	-180.00
67	O1-C7-C9-C6	-180.00
68	O1-C7-C9-H14	0.00
69	C8-C7-C9-C6	0.00
70	C8-C7-C9-H14	-180.00



### 3.3.3.2 4-Hidroksibenzoik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.28’de gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 42 normal moddan 15 modu gerilme titreşimi, 14 tanesi aç bükülme titreşimi ve kalan 13’i burulma titreşimidir. Bu molekül 12 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



Şekil 3.28: 4-hidroksi benzoik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi,  $3047.99\text{ cm}^{-1}$ ,  $3087.06\text{ cm}^{-1}$ ,  $3095.88\text{ cm}^{-1}$  ve  $3102.94\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimi  $1742.84\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3621.05\text{ cm}^{-1}$  ve  $3668.88\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.4 Klorojenik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.4.1 Klorojenik Asitin Yapısal Özellikleri

Klorojenik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş klorojenik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.11’de verilmiştir.

**Tablo 3.12:** Klorojenik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

Klorojenik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C11	1.45
2	O1-C17	1.37
3	O2-C10	1.43
4	O2-H33	0.97
5	O3-C14	1.41
6	O3-H34	0.97
7	O4-C15	1.41
8	O4-H35	0.97
9	O5-C16	1.34
10	C5-H36	0.97
11	O6-C16	1.21
12	O7-C17	1.22
13	O8-C23	1.37
14	O8-H42	0.96
15	O9-C25	1.36
16	O9-H43	0.97
17	C10-C12	1.54
18	C10-C13	1.55
19	C10-C16	1.53
20	C11-C12	1.53
21	C11-C14	1.53
22	C11-H26	1.09
23	C12-H27	1.09
24	C12-H28	1.09
25	C13-C15	1.54
26	C13-H29	1.09
27	C13-H30	1.09
28	C14-C15	1.54
29	C14-H31	1.11
30	C15-H32	1.10
31	C17-C18	1.47
32	C18-C19	1.35

33	C18-H37	1.08
34	C19-C20	1.50
35	C19-H38	1.09
36	C20-C21	1.41
37	C20-C22	1.41
38	C21-C23	1.39
39	C21-H39	1.09
40	C22-C24	1.39
41	C22-H40	1.08
42	C23-C25	1.41
43	C24-C25	1.40
44	C24-H41	1.08
<hr/>		
Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)		
45	C11-O1-C17	117.10
46	C10-O2-H33	106.58
47	C14-O3-H34	106.36
48	C15-O4-H35	107.34
49	C16-O5-H36	106.91
50	C23-O8-H42	110.12
51	C25-O9-H43	107.72
52	O2-C10-C12	108.27
53	O2-C10-C13	109.61
54	O2-C10-C16	107.03
55	C12-C10-C13	110.95
56	C12-C10-C16	111.22
57	C13-C10-C16	109.67
58	O1-C11-C12	110.36
59	O1-C11-C14	105.71
60	O1-C11-H26	108.38
61	C12-C11-C14	111.56
62	C12-C11-H26	110.54
63	C14-C11-H26	110.14
64	C10-C12-C11	110.41
65	C10-C12-H27	109.56
66	C10-C12-H28	109.34
67	C11-C12-H27	109.30
68	C11-C12-H28	109.53
69	H27-C12-H28	108.67
70	C10-C13-C15	111.22
71	C10-C13-H29	109.10
72	C10-C13-H30	109.20
73	C15-C13-H29	109.10
74	C15-C13-H30	110.15
75	H29-C13-H30	108.00
76	O3-C14-C11	111.97
77	O3-C14-C15	108.92
78	O3-C14-H31	110.49
79	C11-C14-C15	110.62
80	C11-C14-H31	107.49
81	C15-C14-H31	107.24

82	O4-C15-C13	112.19
83	O4-C15-C14	112.97
84	O4-C15-H32	106.17
85	C13-C15-C14	109.24
86	C13-C15-H32	109.10
87	C14-C15-H32	106.94
88	O5-C16-O6	123.43
89	O5-C16-C10	113.89
90	O6-C16-C10	122.66
91	O1-C17-O7	123.26
92	O1-C17-C18	110.50
93	O7-C17-C18	126.24
94	C17-C18-C19	119.83
95	C17-C18-H37	116.95
96	C19-C18-H37	123.22
97	C18-C19-C20	128.17
98	C18-C19-H38	115.77
99	C20-C19-H38	116.06
100	C19-C20-C21	118.36
101	C19-C20-C22	123.54
102	C21-C20-C22	118.10
103	C20-C21-C23	120.88
104	C20-C21-H39	119.47
105	C23-C21-H39	119.65
106	C20-C22-C24	121.09
107	C20-C22-H40	119.94
108	C24-C22-H40	118.97
109	O8-C23-C21	124.95
110	O8-C23-C25	114.70
111	C21-C23-C25	120.35
112	C22-C24-C25	120.29
113	C22-C24-H41	121.32
114	C25-C24-H41	118.39
115	O9-C25-C23	120.53
116	O9-C25-C24	120.18
117	C23-C25-C24	119.29
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
118	C17-O1-C11-C12	-81.57
119	C17-O1-C11-C14	157.66
120	C17-O1-C11-H26	39.60
121	C11-O1-C17-O7	2.23
122	C11-O1-C17-C18	-177.93
123	H33-O2-C10-C12	-129.85
124	H33-O2-C10-C13	109.00
125	H33-O2-C10-C16	-9.87
126	H34-O3-C14-C11	50.51
127	H34-O3-C14-C15	173.18
128	H34-O3-C14-H31	-69.28
129	H35-O4-C15-C13	36.23
130	H35-O4-C15-C14	-87.78

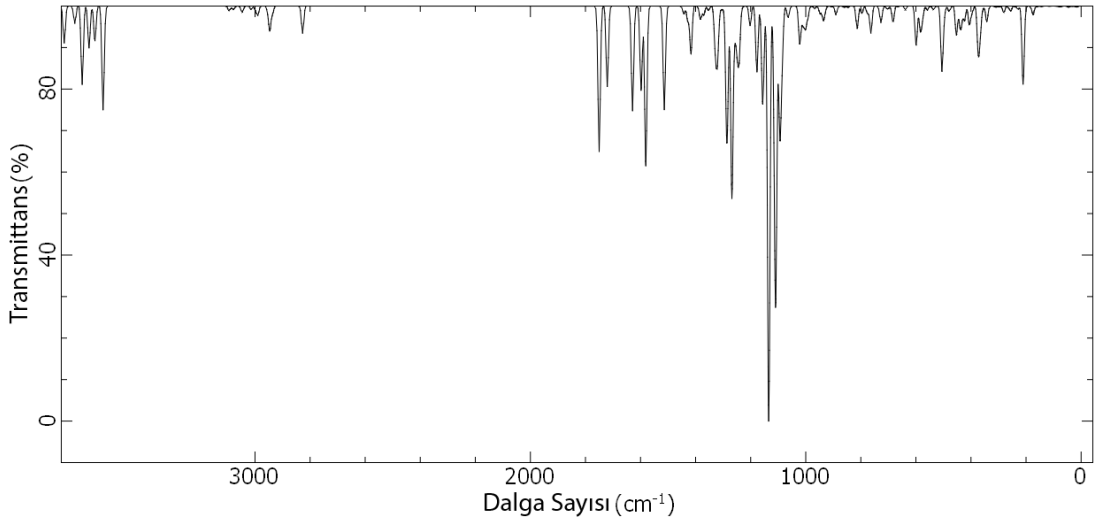
131	H35-O4-C15-H32	155.32
132	H36-O5-C16-O6	-0.03
133	H36-O5-C16-C10	-178.70
134	H42-O8-C23-C21	-0.74
135	H42-O8-C23-C25	179.31
136	H43-O9-C25-C23	-0.12
137	H43-O9-C25-C24	179.89
138	O2-C10-C12-C11	-65.70
139	O2-C10-C12-H27	173.87
140	O2-C10-C12-H28	54.86
141	C13-C10-C12-C11	54.61
142	C13-C10-C12-H27	-65.81
143	C13-C10-C12-H28	175.18
144	C16-C10-C12-C11	176.97
145	C16-C10-C12-H27	56.55
146	C16-C10-C12-H28	-62.46
147	O2-C10-C13-C15	63.38
148	O2-C10-C13-H29	-57.02
149	O2-C10-C13-H30	-174.85
150	C12-C10-C13-C15	-56.14
151	C12-C10-C13-H29	-176.54
152	C12-C10-C13-H30	65.63
153	C16-C10-C13-C15	-179.39
154	C16-C10-C13-H29	60.20
155	C16-C10-C13-H30	-57.62
156	O2-C10-C16-O5	-174.84
157	O2-C10-C16-O6	6.48
158	C12-C10-C16-O5	-56.77
159	C12-C10-C16-O6	124.55
160	C13-C10-C16-O5	66.33
161	C13-C10-C16-O6	-112.34
162	O1-C11-C12-C10	-173.51
163	O1-C11-C12-H27	-52.92
164	O1-C11-C12-H28	66.03
165	C14-C11-C12-C10	-56.30
166	C14-C11-C12-H27	64.28
167	C14-C11-C12-H28	-176.76
168	H26-C11-C12-C10	66.61
169	H26-C11-C12-H27	-172.81
170	H26-C11-C12-H28	-53.85
171	O1-C11-C14-O3	-59.64
172	O1-C11-C14-C15	178.66
173	O1-C11-C14-H31	61.88
174	C12-C11-C14-O3	-179.63
175	C12-C11-C14-C15	58.68
176	C12-C11-C14-H31	-58.10
177	H26-C11-C14-O3	57.23
178	H26-C11-C14-C15	-64.46
179	H26-C11-C14-H31	178.76
180	C10-C13-C15-O4	-68.68

181	C10-C13-C15-C14	57.38
182	C10-C13-C15-H32	173.96
183	H29-C13-C15-O4	51.72
184	H29-C13-C15-C14	177.78
185	H29-C13-C15-H32	-65.63
186	H30-C13-C15-O4	170.11
187	H30-C13-C15-C14	-63.83
188	H30-C13-C15-H32	52.75
189	O3-C14-C15-O4	-56.24
190	O3-C14-C15-C13	178.14
191	O3-C14-C15-H32	60.20
192	C11-C14-C15-O4	67.23
193	C11-C14-C15-C13	-58.38
194	C11-C14-C15-H32	-176.32
195	H31-C14-C15-O4	-175.83
196	H31-C14-C15-C13	58.56
197	H31-C14-C15-H32	-59.38
198	O1-C17-C18-C19	179.50
199	O1-C17-C18-H37	-0.47
200	O7-C17-C18-C19	-0.66
201	O7-C17-C18-H37	179.36
202	C17-C18-C19-C20	-179.89
203	C17-C18-C19-H38	0.05
204	H37-C18-C19-C20	0.08
205	H37-C18-C19-H38	-179.98
206	C18-C19-C20-C21	179.90
207	C18-C19-C20-C22	-0.12
208	H38-C19-C20-C21	-0.05
209	H38-C19-C20-C22	179.93
210	C19-C20-C21-C23	179.98
211	C19-C20-C21-H39	-0.06
212	C22-C20-C21-C23	0.00
213	C22-C20-C21-H39	179.96
214	C19-C20-C22-C24	-179.97
215	C19-C20-C22-H40	0.04
216	C21-C20-C22-C24	0.01
217	C21-C20-C22-H40	-179.98
218	C20-C21-C23-O8	-179.98
219	C20-C21-C23-C25	-0.03
220	H39-C21-C23-O8	0.06
221	H39-C21-C23-C25	-179.99
222	C20-C22-C24-C25	0.00
223	C20-C22-C24-H41	-179.98
224	H40-C22-C24-C25	179.98
225	H40-C22-C24-H41	0.01
226	O8-C23-C25-O9	0.00
227	O8-C23-C25-C24	179.99
228	C21-C23-C25-O9	-179.96
229	C21-C23-C25-C24	0.04
230	C22-C24-C25-O9	179.97

231	C22-C24-C25-C23	-0.02
232	H41-C24-C25-O9	-0.05
233	H41-C24-C25-C23	179.96

### 3.3.4.2 Klorojenik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.29’da gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 123 normal moddan 41 modu gerilme titreşimi, 42 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 40 burulma titreşimidir. Bu molekül 36 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



**Şekil 3.29:** Klorojenik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi, 2827.20  $\text{cm}^{-1}$ , 2936.28  $\text{cm}^{-1}$ , 2946.36  $\text{cm}^{-1}$ , 2954.26  $\text{cm}^{-1}$ , 2990.25  $\text{cm}^{-1}$ , 2998.76  $\text{cm}^{-1}$ , 3013.92  $\text{cm}^{-1}$ , 3041.22  $\text{cm}^{-1}$ , 3046.67  $\text{cm}^{-1}$ , 3078.15  $\text{cm}^{-1}$ , 3086.57  $\text{cm}^{-1}$ , 3094.71  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri 1720.83  $\text{cm}^{-1}$  ve 1750.22  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir. O-H titreşimleri 3551.83  $\text{cm}^{-1}$ , 3581.36  $\text{cm}^{-1}$ , 3602.81  $\text{cm}^{-1}$ , 3627.67  $\text{cm}^{-1}$ , 3654.45  $\text{cm}^{-1}$ , 3692.87  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.5 Vanilik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.5.1 Vanilik Asitin Yapısal Özellikleri

Vanilik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş vanilik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.12’de verilmiştir.

**Tablo 3.13:** Vanilik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

Vanilik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C5	1.37
2	O1-C12	1.43
3	O2-C8	1.36
4	O2-H19	0.97
5	O3-C11	1.36
6	O3-H20	0.97
7	O4-C11	1.22
8	C5-C7	1.39
9	C5-C8	1.41
10	C6-C7	1.40
11	C6-C9	1.40
12	C6-C11	1.49
13	C7-H13	1.08
14	C8-C10	1.40
15	C9-C10	1.39
16	C9-H14	1.08
17	C10-H15	1.09
18	C12-H16	1.10
19	C12-H17	1.10
20	C12-H18	1.09
Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)		
21	C5-O1-C12	116.00
22	C8-O2-H19	109.07
23	C11-O3-H20	105.41
24	O1-C5-C7	119.26
25	O1-C5-C8	121.50
26	C7-C5-C8	119.13
27	C7-C6-C9	119.50
28	C7-C6-C11	118.04
29	C9-C6-C11	122.47
30	C5-C7-C6	121.10

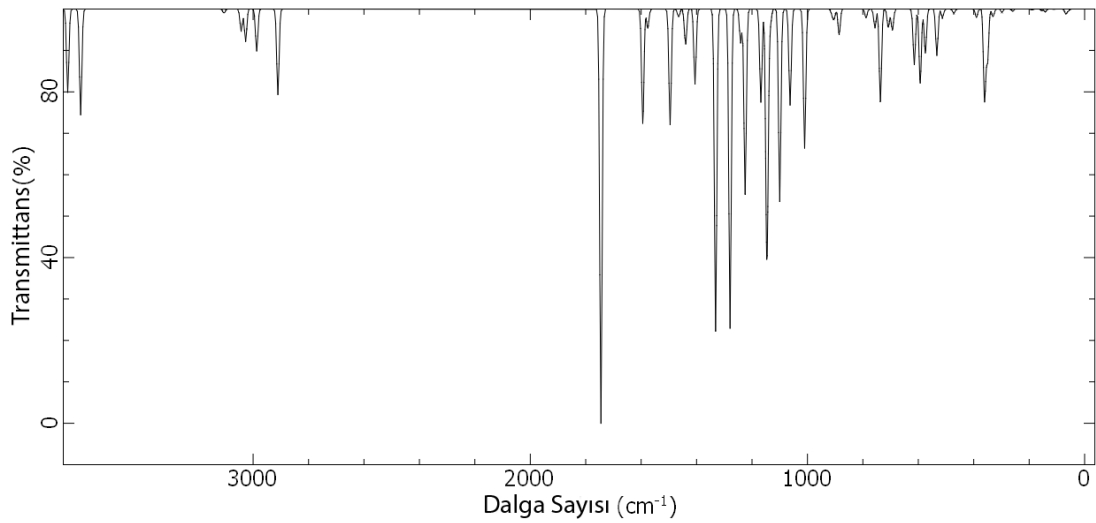


31	C5-C7-H13	119.17
32	C6-C7-H13	119.72
33	O2-C8-C5	117.52
34	O2-C8-C10	122.69
35	C5-C8-C10	119.79
36	C6-C9-C10	119.85
37	C6-C9-H14	119.95
38	C10-C9-H14	120.19
39	C8-C10-C9	120.63
40	C8-C10-H15	119.26
41	C9-C10-H15	120.10
42	O3-C11-O4	121.73
43	O3-C11-C6	113.09
44	O4-C11-C6	125.18
45	O1-C12-H16	110.83
46	O1-C12-H17	111.64
47	O1-C12-H18	105.99
48	H16-C12-H17	109.60
49	H16-C12-H18	109.22
50	H17-C12-H18	109.47
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
51	C12-O1-C5-C7	-114.86
52	C12-O1-C5-C8	68.86
53	C5-O1-C12-H16	58.82
54	C5-O1-C12-H17	-63.66
55	C5-O1-C12-H18	177.20
56	H19-O2-C8-C5	178.98
57	H19-O2-C8-C10	-0.60
58	H20-O3-C11-O4	-0.07
59	H20-O3-C11-C6	179.98
60	O1-C5-C7-C6	-176.51
61	O1-C5-C7-H13	2.89
62	C8-C5-C7-C6	-0.14
63	C8-C5-C7-H13	179.25
64	O1-C5-C8-O2	-2.54
65	O1-C5-C8-C10	177.05
66	C7-C5-C8-O2	-178.83
67	C7-C5-C8-C10	0.77
68	C9-C6-C7-C5	-0.46
69	C9-C6-C7-H13	-179.86
70	C11-C6-C7-C5	179.86
71	C11-C6-C7-H13	0.47
72	C7-C6-C9-C10	0.45
73	C7-C6-C9-H14	-179.75
74	C11-C6-C9-C10	-179.89
75	C11-C6-C9-H14	-0.09
76	C7-C6-C11-O3	180.00
77	C7-C6-C11-O4	0.05
78	C9-C6-C11-O3	0.33
79	C9-C6-C11-O4	-179.62

80	O2-C8-C10-C9	178.78
81	O2-C8-C10-H15	-0.56
82	C5-C8-C10-C9	-0.79
83	C5-C8-C10-H15	179.87
84	C6-C9-C10-C8	0.17
85	C6-C9-C10-H15	179.51
86	H14-C9-C10-C8	-179.63
87	H14-C9-C10-H15	-0.29

### 3.3.5.2 Vanilik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.30’da gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 54 normal moddan 19 modu gerilme titreşimi, 18 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 17 burulma titreşimidir. Bu molekül 18 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



**Şekil 3.30:** Vanilik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi  $2910.58\text{ cm}^{-1}$ ,  $2987.04\text{ cm}^{-1}$ ,  $3027.09\text{ cm}^{-1}$ ,  $3042.88\text{ cm}^{-1}$ ,  $3104.70\text{ cm}^{-1}$ ,  $3106.27\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri  $1744.99\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında

gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3622.17 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3668.89 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.6 Kafeik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.6.1 Kafeik Asitin Yapısal Özellikleri

Kafeik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş kafeik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.13'te verilmiştir.

**Tablo 3.14:** Kafeik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açılar (°)).

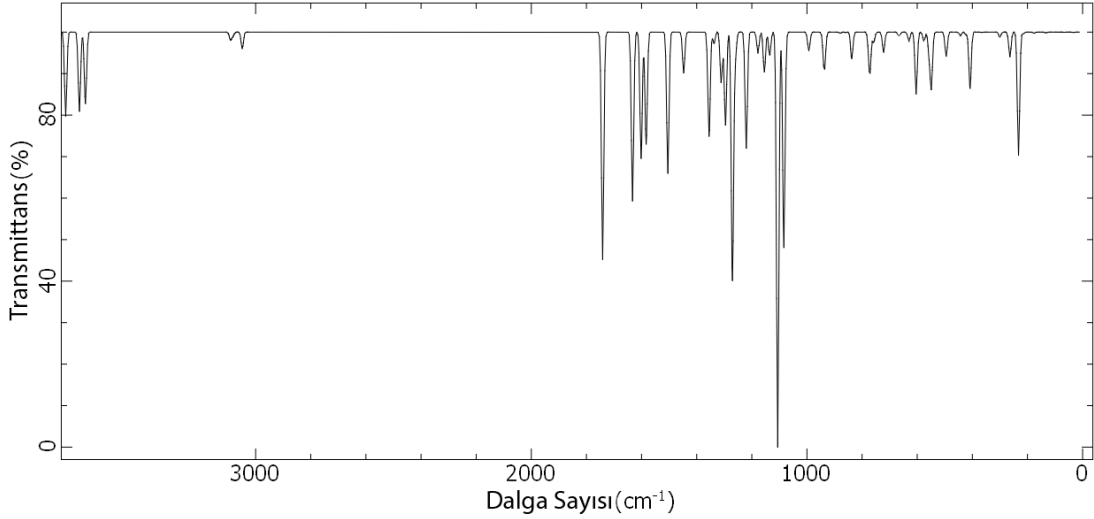
<b>Kafeik asit</b>		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C8	1.36
2	O1-H19	0.97
3	O2-C9	1.37
4	O2-H20	0.97
5	O3-C13	1.36
6	O3-H21	0.97
7	O4-C13	1.22
8	C5-C6	1.41
9	C5-C7	1.41
10	C5-C11	1.46
11	C6-C8	1.39
12	C6-H14	1.09
13	C7-C10	1.39
14	C7-H15	1.08
15	C8-C9	1.41
16	C9-C10	1.39
17	C10-H16	1.09
18	C11-C12	1.35
19	C11-H17	1.09
20	C12-C13	1.47
21	C12-H18	1.08
	Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)	
22	C8-O1-H19	107.74
23	C9-O2-H20	110.11
24	C13-O3-H21	105.58

25	C6-C5-C7	118.56
26	C6-C5-C11	118.29
27	C7-C5-C11	123.15
28	C5-C6-C8	121.19
29	C5-C6-H14	120.50
30	C8-C6-H14	118.31
31	C5-C7-C10	120.56
32	C5-C7-H15	120.36
33	C10-C7-H15	119.08
34	O1-C8-C6	120.14
35	O1-C8-C9	120.55
36	C6-C8-C9	119.31
37	O2-C9-C8	115.07
38	O2-C9-C10	124.68
39	C8-C9-C10	120.25
40	C7-C10-C9	120.14
41	C7-C10-H16	120.25
42	C9-C10-H16	119.61
43	C5-C11-C12	127.93
44	C5-C11-H17	116.03
45	C12-C11-H17	116.04
46	C11-C12-C13	119.95
47	C11-C12-H18	123.30
48	C13-C12-H18	116.75
49	O3-C13-O4	121.98
50	O3-C13-C12	111.47
51	O4-C13-C12	126.55
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
52	H19-O1-C8-C6	179.98
53	H19-O1-C8-C9	-0.02
54	H20-O2-C9-C8	-180.00
55	H20-O2-C9-C10	0.02
56	H21-O3-C13-O4	0.00
57	H21-O3-C13-C12	180.00
58	C7-C5-C6-C8	0.00
59	C7-C5-C6-H14	-180.00
60	C11-C5-C6-C8	180.00
61	C11-C5-C6-H14	0.00
62	C6-C5-C7-C10	0.00
63	C6-C5-C7-H15	180.00
64	C11-C5-C7-C10	-179.99
65	C11-C5-C7-H15	0.00
66	C6-C5-C11-C12	180.01
67	C6-C5-C11-H17	0.00
68	C7-C5-C11-C12	0.01
69	C7-C5-C11-H17	180.00
70	C5-C6-C8-O1	-180.00
71	C5-C6-C8-C9	-0.00
72	H14-C6-C8-O1	-0.00
73	H14-C6-C8-C9	180.00

74	C5-C7-C10-C9	-0.00
75	C5-C7-C10-H16	180.00
76	H15-C7-C10-C9	-180.00
77	H15-C7-C10-H16	0.00
78	O1-C8-C9-O2	0.00
79	O1-C8-C9-C10	180.00
80	C6-C8-C9-O2	180.00
81	C6-C8-C9-C10	0.00
82	O2-C9-C10-C7	180.00
83	O2-C9-C10-H16	-0.01
84	C8-C9-C10-C7	0.00
85	C8-C9-C10-H16	-180.00
86	C5-C11-C12-C13	179.99
87	C5-C11-C12-H18	0.00
88	H17-C11-C12-C13	0.00
89	H17-C11-C12-H18	-179.99
90	C11-C12-C13-O3	-180.00
91	C11-C12-C13-O4	0.01
92	H18-C12-C13-O3	0.00
93	H18-C12-C13-O4	-180.00

### 3.3.6.2 Kafeik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.31’de gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 57 normal moddan 20 modu gerilme titreşimi, 19 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 18 burulma titreşimidir. Bu molekül 15 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



**Şekil 3.31:** Kafeik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi  $3046.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3048.68 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3081.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3083.84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3091.34 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri  $1741.19 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3617.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3639.32 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3689.12 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.7 p-Kumarik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.7.1 p-Kumarik Asitin Yapısal Özellikleri

p-Kumarik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş p-kumarik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.14'te verilmiştir.

**Tablo 3.15:** p-Kumarik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

p-Kumarik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C9	1.36
2	O1-H19	0.97
3	O2-C12	1.36

4	O2-H20	0.97
5	O3-C12	1.22
6	C4-C5	1.41
7	C4-C6	1.41
8	C4-C10	1.46
9	C5-C7	1.39
10	C5-H13	1.08
11	C6-C8	1.39
12	C6-H14	1.09
13	C7-C9	1.40
14	C7-H15	1.09
15	C8-C9	1.40
16	C8-H16	1.08
17	C10-C11	1.35
18	C10-H17	1.09
19	C11-C12	1.47
20	C11-H18	1.08
<hr/>		
Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)		
21	C9-O1-H19	109.43
22	C12-O2-H20	105.57
23	C5-C4-C6	117.58
24	C5-C4-C10	123.43
25	C6-C4-C10	119.00
26	C4-C5-C7	121.24
27	C4-C5-H13	119.94
28	C7-C5-H13	118.83
29	C4-C6-C8	121.80
30	C4-C6-H14	118.98
31	C8-C6-H14	119.23
32	C5-C7-C9	120.04
33	C5-C7-H15	120.06
34	C9-C7-H15	119.90
35	C6-C8-C9	119.54
36	C6-C8-H16	121.47
37	C9-C8-H16	118.99
38	O1-C9-C7	122.67
39	O1-C9-C8	117.53
40	C7-C9-C8	119.80
41	C4-C10-C11	128.13
42	C4-C10-C17	115.96
43	C11-C10-H17	115.90
44	C10-C11-C12	119.93
45	C10-C11-H18	123.33
46	C12-C11-H18	116.74
47	O2-C12-O3	121.97
48	O2-C12-C11	111.48
49	O3-C12-C11	126.55
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
50	H19-O1-C9-C7	-0.06
51	H19-O1-C9-C8	-180.05

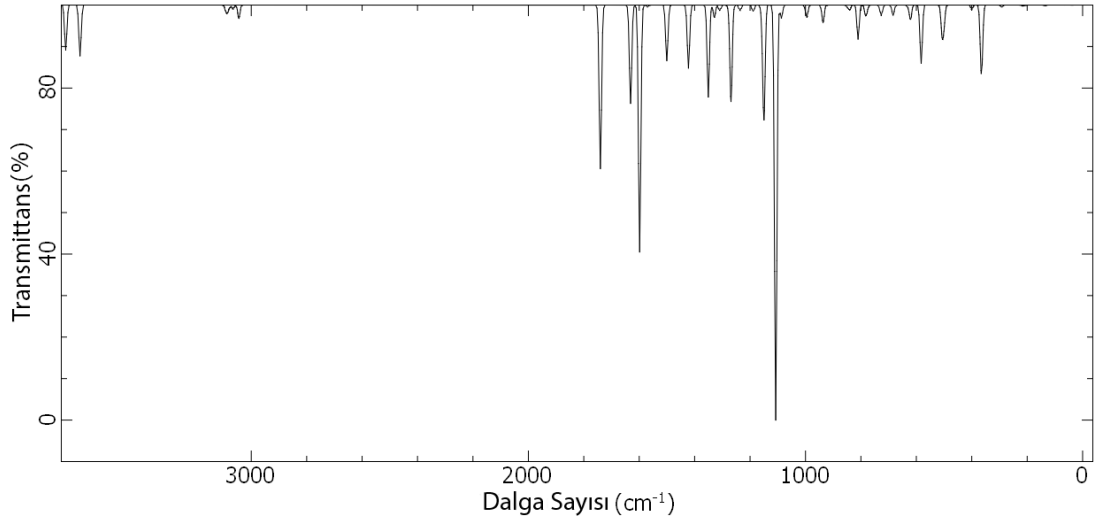
52	H20-O2-C12-O3	-0.01
53	H20-O2-C12-C11	-180.00
54	C6-C4-C5-C7	0.00
55	C6-C4-C5-H13	180.00
56	C10-C4-C5-C7	-180.00
57	C10-C4-C5-H13	-0.01
58	C5-C4-C6-C8	0.00
59	C5-C4-C6-H14	-180.00
60	C10-C4-C6-C8	180.00
61	C10-C4-C6-H14	0.01
62	C5-C4-C10-C11	0.03
63	C5-C4-C10-H17	180.01
64	C6-C4-C10-C11	180.02
65	C6-C4-C10-H17	0.01
66	C4-C5-C7-C9	0.00
67	C4-C5-C7-H15	180.00
68	H13-C5-C7-C9	-179.99
69	H13-C5-C7-H15	0.00
70	C4-C6-C8-C9	0.00
71	C4-C6-C8-H16	180.00
72	H14-C6-C8-C9	180.00
73	H14-C6-C8-H16	0.00
74	C5-C7-C9-O1	-179.99
75	C5-C7-C9-C8	0.00
76	H15-C7-C9-O1	0.01
77	H15-C7-C9-C8	-180.00
78	C6-C8-C9-O1	179.99
79	C6-C8-C9-C7	0.00
80	H16-C8-C9-O1	-0.01
81	H16-C8-C9-C7	180.00
82	C4-C10-C11-C12	180.00
83	C4-C10-C11-H18	-0.01
84	H17-C10-C11-C12	0.01
85	H17-C10-C11-H18	180.00
86	C10-C11-C12-O2	179.98
87	C10-C11-C12-O3	0.00
88	H18-C11-C12-O2	-0.01
89	H18-C11-C12-O3	180.00

### 3.3.7.2 p-Kumarik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.32’de gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 54 normal moddan 19 modu gerilme titreşimi, 18 tanesi aç



bükülme titreşimi ve kalan 17 burulma titreşimidir. Bu molekül 18 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



Şekil 3.32: p-Kumarik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi  $3042.67\text{ cm}^{-1}$ ,  $3044.76\text{ cm}^{-1}$ ,  $3065.07\text{ cm}^{-1}$ ,  $3077.33\text{ cm}^{-1}$ ,  $3086.37\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri  $1740.18\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3617.85\text{ cm}^{-1}$ ,  $3669.48\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.8 Sinnamik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.8.1 Sinnamik Asitin Yapısal Özellikleri

Sinnamik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş sinnamik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.15'te verilmiştir.

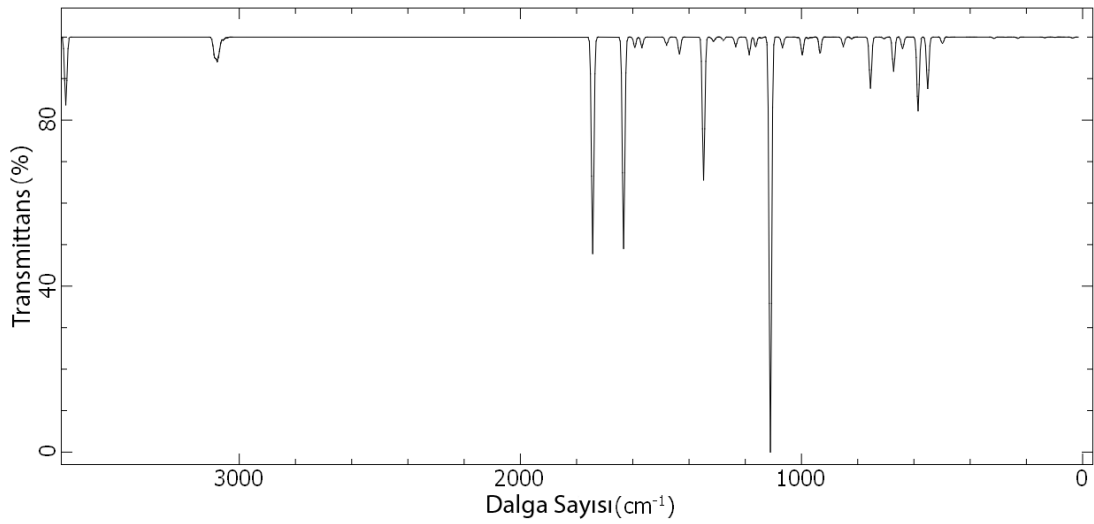
**Tablo 3.16:** Sınnamik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

<b>Sınnamik Asit</b>		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C11	1.36
2	O1-H19	0.97
3	O2-C11	1.21
4	C3-C4	1.41
5	C3-C5	1.41
6	C3-C6	1.46
7	C4-C7	1.39
8	C4-H12	1.08
9	C5-C8	1.39
10	C5-H13	1.09
11	C6-C10	1.35
12	C6-H14	1.09
13	C7-C9	1.40
14	C7-H15	1.09
15	C8-C9	1.39
16	C8-H16	1.09
17	C9-H17	1.09
18	C10-C11	1.47
19	C10-H18	1.08
	Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)	
20	C11-O1-H19	105.71
21	C4-C3-C5	118.24
22	C4-C3-C6	123.18
23	C5-C3-C6	118.58
24	C3-C4-C7	120.71
25	C3-C4-H12	119.88
26	C7-C4-H12	119.41
27	C3-C5-C8	121.05
28	C3-C5-H13	119.05
29	C8-C5-H13	119.89
30	C3-C6-C10	127.88
31	C3-C6-H14	116.04
32	C10-C6-H14	116.08
33	C4-C7-C9	120.31
34	C4-C7-H15	119.73
35	C9-C7-H15	119.97
36	C5-C8-C9	119.96
37	C5-C8-C16	119.86
38	C9-C8-C16	120.18
39	C7-C9-C8	119.73
40	C7-C9-H17	120.08
41	C8-C9-H17	120.19
42	C6-C10-C11	119.91

43	C6-C10-H18	123.36
44	C11-C10-H18	116.73
45	O1-C11-O2	122.16
46	O1-C11-C10	111.41
47	O2-C11-C10	126.43
<hr/>		
<u>Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)</u>		
48	H19-O1-C11-O2	0.03
49	H19-O1-C11-C10	179.99
50	C5-C3-C4-C7	-0.01
51	C5-C3-C4-H12	179.98
52	C6-C3-C4-H12	-0.01
53	C4-C3-C5-C8	0.09
54	C4-C3-C5-H13	-180.00
55	C6-C3-C5-C8	-180.00
56	C6-C3-C5-H13	-0.01
57	C4-C3-C6-C10	-0.04
58	C4-C3-C6-H14	179.99
59	C5-C3-C6-C10	179.97
60	C5-C3-C6-H14	0.00
61	C3-C4-C7-C9	0.01
62	C3-C4-C7-H15	-179.99
63	H12-C4-C7-C9	-179.98
64	H12-C4-C7-H15	0.02
65	C3-C5-C8-C9	0.00
66	C3-C5-C8-H16	180.00
67	H13-C5-C8-C9	-180.00
68	H13-C5-C8-H16	0.01
69	C3-C6-C10-C11	-179.99
70	C3-C6-C10-H18	0.00
71	H14-C6-C10-C11	-0.02
72	H14-C6-C10-H18	179.97
73	C4-C7-C9-C8	0.00
74	C4-C7-C9-H17	-180.00
75	H15-C7-C9-C8	-180.00
76	H15-C7-C9-H17	0.00
77	C5-C8-C9-C7	0.00
78	C5-C8-C9-H17	179.99
79	H16-C8-C9-C7	179.99
80	H16-C8-C9-H17	-0.01
81	C6-C10-C11-O1	-179.94
82	C6-C10-C11-O2	0.02
83	H18-C10-C11-O1	0.07
84	H18-C10-C11-O2	-179.98

### 3.3.8.2 Sinnamik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.33'te gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 51 normal moddan 18 modu gerilme titreşimi, 17 tanesi açılı bükülme titreşimi ve kalan 16 burulma titreşimidir. Bu molekül 21 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



Şekil 3.33: Sinnamik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi  $3044.40\text{ cm}^{-1}$ ,  $3057.17\text{ cm}^{-1}$ ,  $3062.42\text{ cm}^{-1}$ ,  $3070.74\text{ cm}^{-1}$ ,  $3078.23\text{ cm}^{-1}$ ,  $3085.72\text{ cm}^{-1}$ ,  $3089.53\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri  $1742.67\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3617.01\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.3.9 Ferulik Asitin Spektroskopik Özellikleri

#### 3.3.9.1 Ferulik Asitin Yapısal Özellikleri

Ferulik asitin geometrik yapısı DFT/B3LYP/6-31G(d,p) *ab-initio* metoduyla optimize edilmiştir. Optimize edilmiş ferulik asitin yapısal özellikleri Tablo 3.16'da verilmiştir.

**Tablo 3.17:** Ferulik asitin yapısal özellikleri (bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), dihedral açıları (°)).

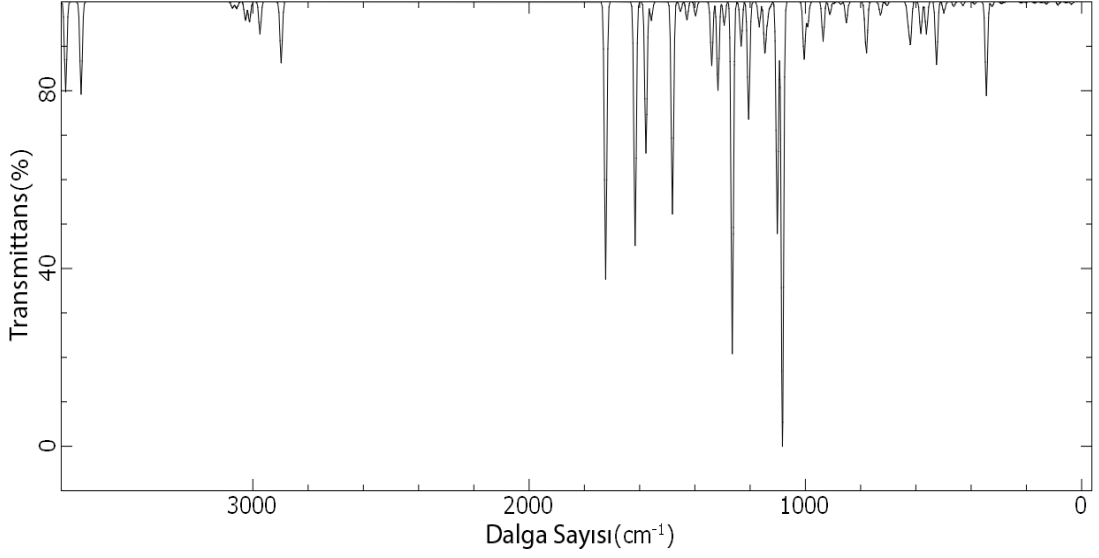
Ferulik Asit		
	Sembolik Bağ Uzunluğu Gösterimi (Å)	DFT/6-31G(d,p)
1	O1-C6	1.37
2	O1-C13	1.43
3	O2-C9	1.36
4	O2-H23	0.96
5	O3-C14	1.36
6	O3-H24	0.97
7	O4-C14	1.21
8	C5-C7	1.41
9	C5-C8	1.40
10	C5-C11	1.46
11	C6-C7	1.38
12	C6-C9	1.41
13	C7-H15	1.08
14	C8-C10	1.39
15	C8-H16	1.08
16	C9-C10	1.39
17	C10-H17	1.09
18	C11-C12	1.34
19	C11-H18	1.09
20	C12-C14	1.47
21	C12-H19	1.08
22	C13-H20	1.10
23	C13-H21	1.09
24	C13-H22	1.09
Sembolik Bağ Açısı Gösterimi (°)		
25	C6-O1-C13	116.53
26	C9-O2-H23	109.16
27	C14-O3-H24	106.08
28	C7-C5-C8	117.82
29	C7-C5-C11	123.16
30	C8-C5-C11	119.01
31	O1-C6-C7	118.80

32	O1-C6-C9	121.82
33	C7-C6-C9	119.28
34	C5-C7-C6	121.93
35	C5-C7-H15	121.19
36	C6-C7-H15	116.88
37	C5-C8-C10	120.96
38	C5-C8-H16	119.52
39	C10-C8-H16	119.52
40	O2-C9-C6	117.72
41	O2-C9-C10	122.87
42	C6-C9-C10	119.41
43	C8-C10-C9	120.59
44	C8-C10-H17	120.10
45	C9-C10-H17	119.30
46	C5-C11-C12	127.99
47	C5-C11-H18	115.92
48	C12-C11-H18	116.09
49	C11-C12-C14	120.03
50	C11-C12-H19	123.27
51	C14-C12-H19	116.70
52	O1-C13-H20	110.58
53	O1-C13-H21	111.46
54	O1-C13-H22	105.83
55	H20-C13-H21	109.89
56	H20-C13-H22	109.34
57	H21-C13-H22	109.66
58	O3-C14-O4	122.04
59	O3-C14-C12	111.29
60	O4-C14-C12	126.67
<hr/>		
Sembolik Dihedral Açısı Gösterimi (°)		
61	C13-O1-C6-C7	-117.35
62	C13-O1-C6-C9	66.27
63	C6-O1-C13-H20	57.89
64	C6-O1-C13-H21	-64.65
65	C6-O1-C13-H22	176.19
66	H23-O2-C9-C6	178.72
67	H23-O2-C9-C10	-0.65
68	H24-O3-C14-O4	0.06
69	H24-O3-C14-C12	-179.95
70	C8-C5-C7-C6	-0.70
71	C8-C5-C7-H15	-179.94
72	C11-C5-C7-C6	179.68
73	C11-C5-C7-H15	0.44
74	C7-C5-C8-C10	0.70
75	C7-C5-C8-H16	-179.66
76	C11-C5-C8-C10	-179.67
77	C11-C5-C8-H16	-0.030
78	C7-C5-C11-C12	-1.40
79	C7-C5-C11-H18	178.67
80	C8-C5-C11-C12	178.98

81	C8-C5-C11-H18	-0.94
82	O1-C6-C7-C5	-176.53
83	O1-C6-C7-H15	2.74
84	C9-C6-C7-C5	-0.06
85	C9-C6-C7-H15	179.21
86	O1-C6-C9-O2	-2.19
87	O1-C6-C9-C10	178.00
88	C7-C6-C9-O2	-178.55
89	C7-C6-C9-C10	0.84
90	C5-C8-C10-C9	0.07
91	C5-C8-C10-H17	179.32
92	H16-C8-C10-C9	-179.57
93	H16-C8-C10-H17	-0.31
94	O2-C9-C10-C8	178.51
95	O2-C9-C10-H17	-0.75
96	C6-C9-C10-C8	-0.85
97	C6-C9-C10-H17	179.89
98	C5-C11-C12-C14	179.97
99	C5-C11-C12-H19	-0.15
100	H18-C11-C12-C14	-0.10
101	H18-C11-C12-H19	179.78
102	C11-C12-C14-O3	179.94
103	C11-C12-C14-O4	-0.07
104	H19-C12-C14-O3	0.05
105	H19-C12-C14-O4	-180.00

### 3.3.9.2 Ferulik Asitin Titreşim Spektroskopi Analizi

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplamalarının analizi gerçekleştirilmiştir ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak hesaplanan teorik FT-IR spektrumları Şekil 3.14’de gösterilmiştir. DFT yöntemiyle hesaplanan teorik verilerin temel titreşim modlarının işaretlemeleri yapılmıştır. Titreşimlerin 66 normal moddan 18 modu gerilme titreşimi, 17 tanesi aç bükülme titreşimi ve kalan 16 burulma titreşimidir. Bu molekül 21 tane C-H titreşim moduna sahiptir.



Şekil 3.34: Ferulik asitin teorik FT-IR spektrumu.

Molekülün spektroskopik özelliklerinin belirlenmesi için frekans hesaplama analizi gerçekleştirilmiştir ve düzeltme faktörüyle ölçeklendirilmiştir. C-H titreşimi  $2897.57 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2974.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3012.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3024.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3027.13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3058.38 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3066.73 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3073.81 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında elde edilmiştir. C=O titreşimleri  $1723.01 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenmiştir. O-H titreşimleri  $3621.75 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3677.68 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenmiştir.

### 3.4 Brine Shrimp (*Artemia salina*) Letalite Testi ile Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik Etkisi Sonuçları

*Artemia salina* üzerinde yapılan insektisit etkisi deneyi, 4 farklı doz (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm)'de yapılmıştır. Her bir örnek için deney başlangıcında 10 adet larva kullanıldı ve başlangıçtan itibaren 24 saat sonra ölen larvalar sayılarak ölüm oranları kaydedildi. Sonuç olarak ölüm oranlarının  $LC_{50}(\text{min})$ ,  $LC_{50}(\text{max})$ ,  $LC_{50}$  ve  $LC_{90}$  değerleri ve ki-kare değerleri hesaplandı.

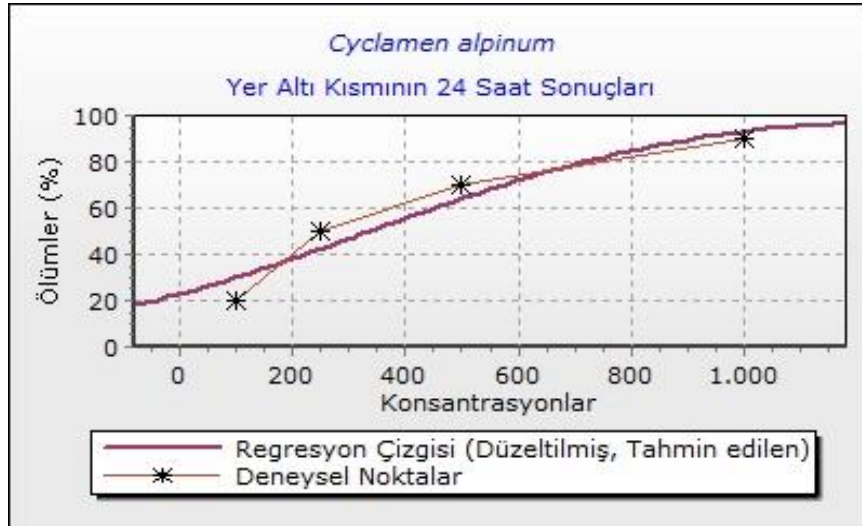


**Tablo 3.18:** *C. alpinum* türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının *Artemia salina*'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<i>C. alpinum</i> Yer Altı	24 saat sonra
100 ppm	20 $\pm$ 3.33 b
250 ppm	50 $\pm$ 5.77 c
500 ppm	70 $\pm$ d
1000 ppm	90 $\pm$ 5.77 e
Kontrol	0 a
LC <sub>50</sub> (min)	121.56
LC <sub>50</sub>	257.15
LC <sub>50</sub> (max)	434.56
LC <sub>90</sub>	1073.70
x <sup>2</sup>	0.01

Kontrol: dH<sub>2</sub>O

y: Bir sütunda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



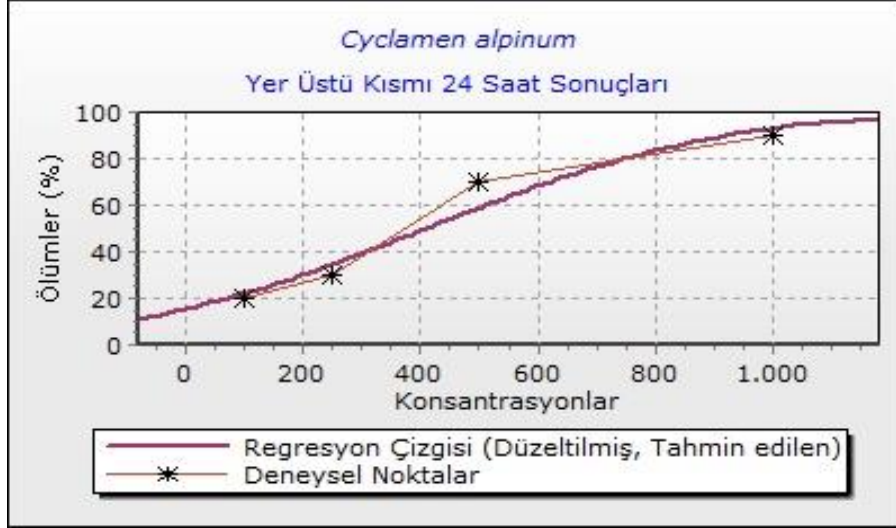
**Şekil 3.35:** *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

**Tablo 3.19:** *C. alpinum* türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının *Artemia salina*'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri

<b><i>C. alpinum</i> Yer Üstü</b>	<b>24 saat sonra</b>
<b>100 ppm</b>	20 $\pm$ 3.33 b
<b>250 ppm</b>	30 $\pm$ 5.77 b
<b>500 ppm</b>	70 $\pm$ 11.55 c
<b>1000 ppm</b>	90 $\pm$ 3.33 d
<b>Kontrol</b>	0 a
<b>LC<sub>50</sub> (min)</b>	167.32
<b>LC<sub>50</sub></b>	306.98
<b>LC<sub>50</sub> (max)</b>	518.81
<b>LC<sub>90</sub></b>	1171.48
<b>x<sup>2</sup></b>	0.61

Kontrol: dH<sub>2</sub>O

y: Bir sütunda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



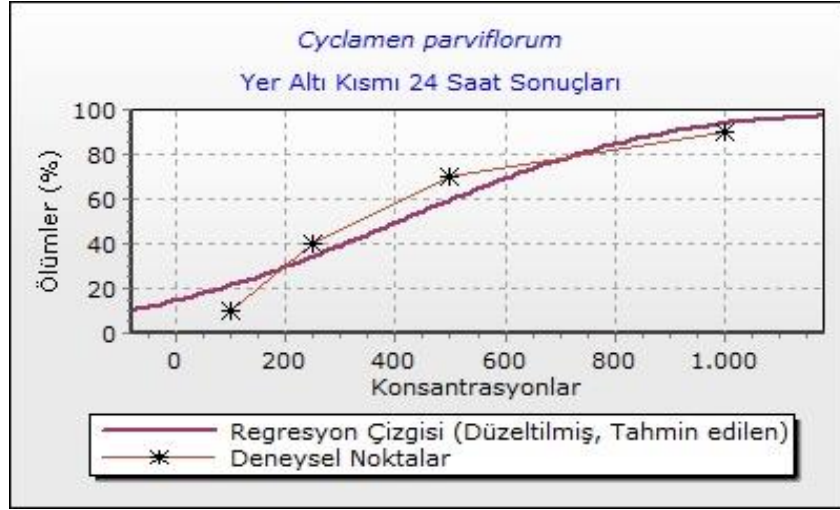
Şekil 3.36: *Cyclamen alpinum* yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği

Tablo 3.20: *C. parviflorum* türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının *Artemia salina*'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<i>C. parviflorum</i> Yer Altı	24 saat sonra
<b>100 ppm</b>	10 $\pm$ 3.33 b
<b>250 ppm</b>	40 $\pm$ 3.33 c
<b>500 ppm</b>	70 $\pm$ 3.33 d
<b>1000 ppm</b>	90 $\pm$ 5.77 e
<b>Kontrol</b>	0 a
<b>LC<sub>50</sub> (min)</b>	188.29
<b>LC<sub>50</sub></b>	314.24
<b>LC<sub>50</sub> (max)</b>	496.41
<b>LC<sub>90</sub></b>	992.14
<b>x<sup>2</sup></b>	0.00

Kontrol: dH<sub>2</sub>O

y: Bir sütunda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



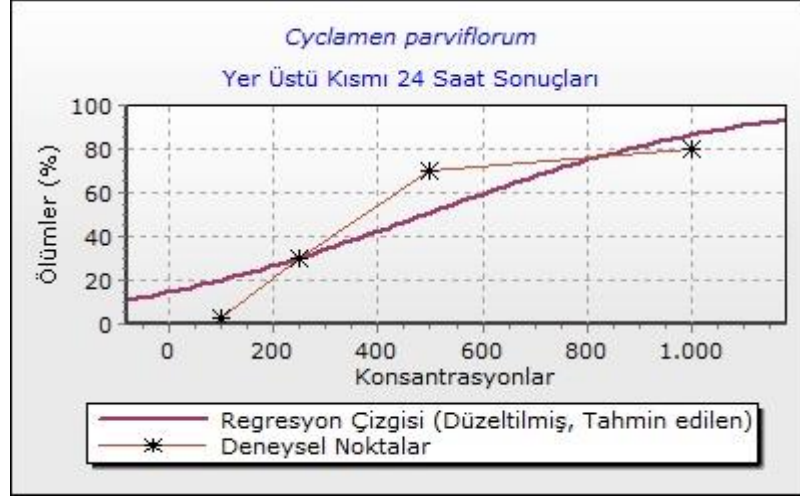
Şekil 3.37: *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

Tablo 3.21: *C. parviflorum* türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının *Artemia salina*'ya karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<i>C. parviflorum</i> Yer Üstü	24 saat sonra
100 ppm	0 a
250 ppm	30 $\pm$ 3.33 b
500 ppm	70 $\pm$ 3.33 d
1000 ppm	80 $\pm$ 5.77 d
Kontrol	0 a
<b>LC<sub>50</sub> (min)</b>	267.63
<b>LC<sub>50</sub></b>	409.24
<b>LC<sub>50</sub> (max)</b>	641.19
<b>LC<sub>90</sub></b>	1121.41
<b>x<sup>2</sup></b>	0.31

Kontrol: dH<sub>2</sub>O

y: Bir sütunda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



Şekil 3.38: *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

### 3.5 İnektisit Etki Sonuçları

#### 3.5.1 Bitki Ekstraktlarının Ev Sineği (*Musca domestica*) Üzerindeki İnektisit Etkisi Sonuçları

*Musca domestica* üzerinde yapılan inektisit deneyinde doz olarak 1000 ppm ve 5000 ppm denenmesine rağmen istatistiksel anlamlı bir sonuç bulunamadı.

#### 3.5.2 Bitki Ekstraktlarının Sivrisinek (*Culex pipiens*) İnektisit Etkisi Sonuçları

*Culex pipiens* üzerinde yapılan inektisit etkisi deneyinde, deney 4 farklı doz (100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm)'de yapılmıştır, her bir örnek için deney başlangıcında 10 adet larva kullanıldı ve başlangıçtan itibaren 24-, 48-, 72- saat sonra ölen larvalar sayılarak ölüm oranları kaydedildi. Sonuç olarak ölüm oranlarının LC<sub>50</sub> (min), LC<sub>50</sub> (max), LC<sub>50</sub> ve LC<sub>90</sub> değerleri ve ki-kare değerleri hesaplandı.

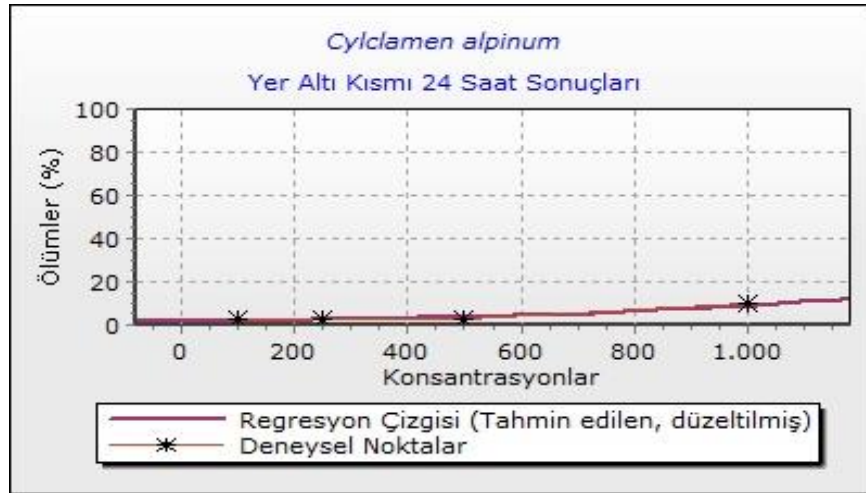
**Tablo 3.22:** *C. alpinum* türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının *Culex pipiens*'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<i>C. alpinum</i> Yer Altı	24 saat sonra	48 saat sonra	72 saat sonra
<b>100 ppm</b>	0 a <sup>x</sup> , A <sup>y</sup>	0 a, A	10 $\pm$ 3.33 a, B
<b>250 ppm</b>	0 a, A	70 $\pm$ 5.77 b, B	100 $\pm$ 0.00 c, C
<b>500 ppm</b>	0 a, A	80 $\pm$ 3.33 b, C	100 $\pm$ 3.33 c, C
<b>1000 ppm</b>	10 $\pm$ 3.33 a, A	100 $\pm$ 3.33 b, D	100 $\pm$ 0.00 b, C
<b>Kontrol</b>	0 a, A	0 a, A	0 a, A
<b>LC<sub>50</sub> (min) (ppm)</b>	176.89	164.02	108.47
<b>LC<sub>50</sub> (ppm)</b>	1383.93	244.45	151.87
<b>LC<sub>50</sub> (max) (ppm)</b>	10827.70	341.13	195.27
<b>LC<sub>90</sub> (ppm)</b>	1915.36	502.17	277.72
<b>x<sup>2</sup></b>	3.35	0.94	0.59

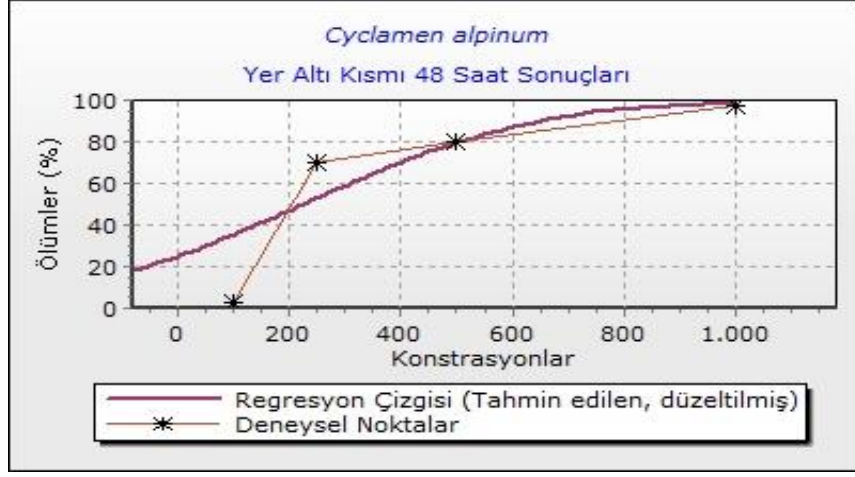
Kontrol: dH<sub>2</sub>O

x: Bir satırda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).

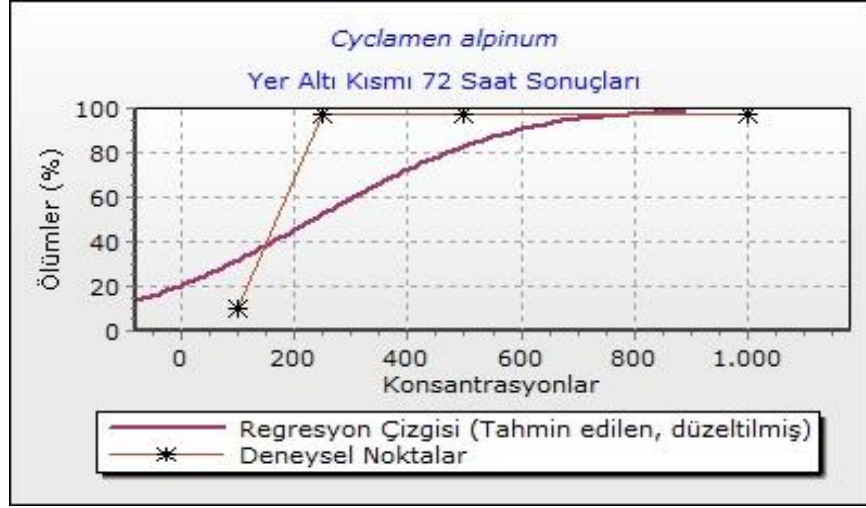
y: Bir sütunda büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



**Şekil 3.39:** *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.40: *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.41: *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği

**Tablo 3.23:** *C. alpinum* türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının *Culex pipiens*'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri

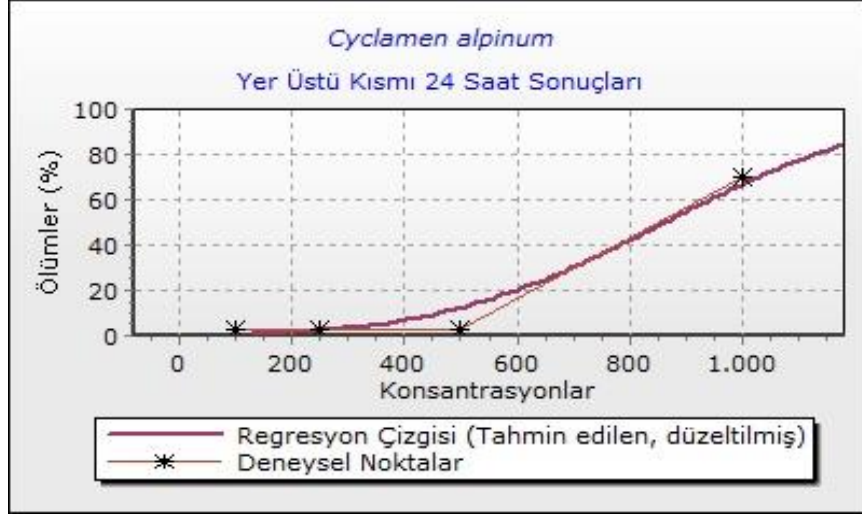
<b><i>C. alpinum</i> Yer Üstü</b>	<b>24 saat sonra</b>	<b>48 saat sonra</b>	<b>72 saat sonra</b>
<b>100 ppm</b>	0 a <sup>x</sup> , A <sup>y</sup>	0 a, A	0 a, A
<b>250 ppm</b>	0 a, A	0 a, A	10 $\pm$ 0.33 a, A
<b>500 ppm</b>	0 a, A	10 $\pm$ 0.33 b, A	40 $\pm$ 0.57 c, B
<b>1000 ppm</b>	70 $\pm$ 0.88 a, B	80 $\pm$ 1.20 a, B	90 $\pm$ 1.33 a, C
<b>Kontrol</b>	0 a, A	0 a, A	0 a, A
<b>LC<sub>50</sub> (min)</b>	636.70	577.23	382.51
<b>LC<sub>50</sub></b>	924.96	760.06	534.25
<b>LC<sub>50</sub> (max)</b>	1343.73	1021.60	769.76
<b>LC<sub>90</sub></b>	1119.24	1152.93	1059.76
<b>x<sup>2</sup></b>	8.28	28.30	6.93

Kontrol: dH<sub>2</sub>O

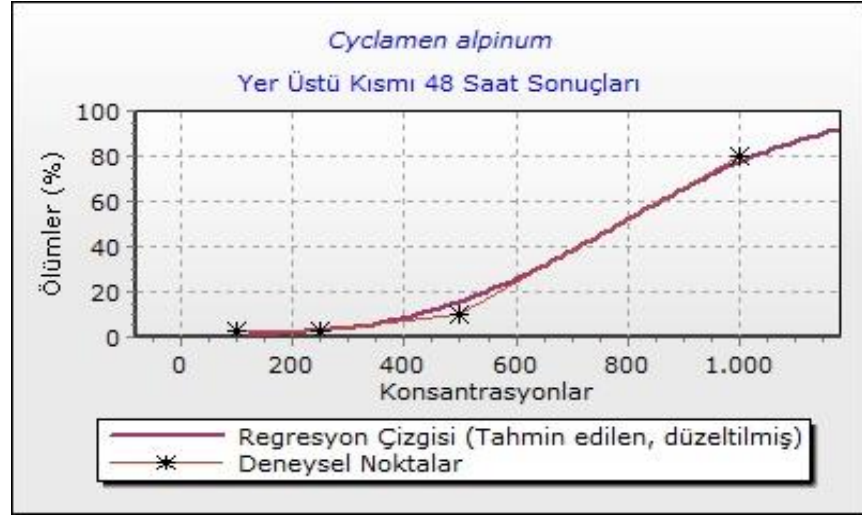
x: Bir satırda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).

y: Bir sütunda büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).

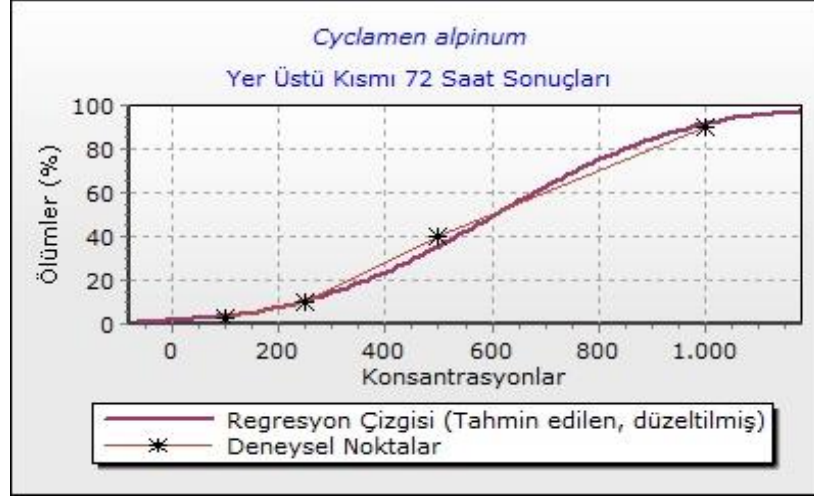




Şekil 3.42: *Cyclamen alpinum* yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.43: *Cyclamen alpinum* yer üstü kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.44: *Cyclamen alpinum* yer üstü kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

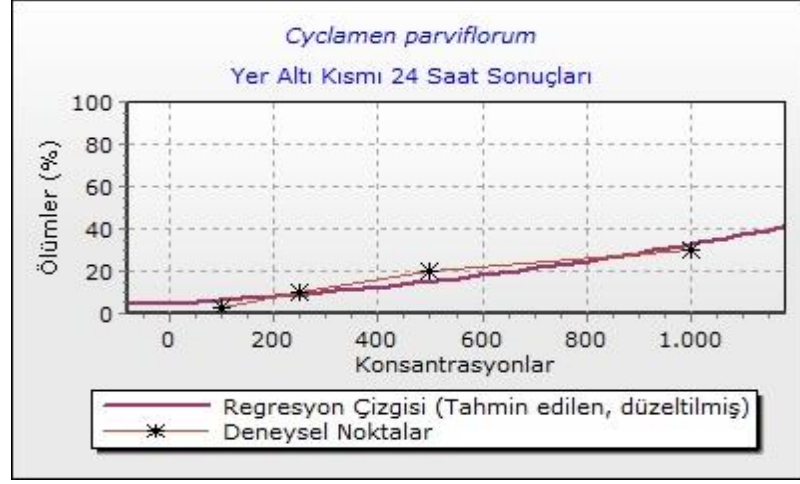
Tablo 3.24: *C. parviflorum* türünün yer altı kısmı konsantrasyonlarının *Culex pipiens*'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<i>C. parviflorum</i> Yer Altı	24 saat sonra	48 saat sonra	72 saat sonra
<b>100 ppm</b>	0 a <sup>x</sup> , A <sup>y</sup>	0 a, A	0 a, A
<b>250 ppm</b>	10 $\pm$ 0.0 a, B	50 $\pm$ 3.33 a, B	100 $\pm$ 3.33 a, B
<b>500 ppm</b>	20 $\pm$ 3.33 a, C	70 $\pm$ 5.77 a, C	100 $\pm$ 3.33 a, B
<b>1000 ppm</b>	30 $\pm$ 3.33 a, D	90 $\pm$ 5.77 a, D	100 $\pm$ 3.33 a, B
<b>Kontrol</b>	0 a, A	0 a, A	0 a, A
<b>LC<sub>50</sub> (min)</b>	417.99	209.25	130.44
<b>LC<sub>50</sub></b>	1821.60	324.70	173.05
<b>LC<sub>50</sub> (max)</b>	7938.47	483.81	216.36
<b>LC<sub>90</sub></b>	10679.06	851.07	291.50
<b>x<sup>2</sup></b>	0.18	0.72	0.77

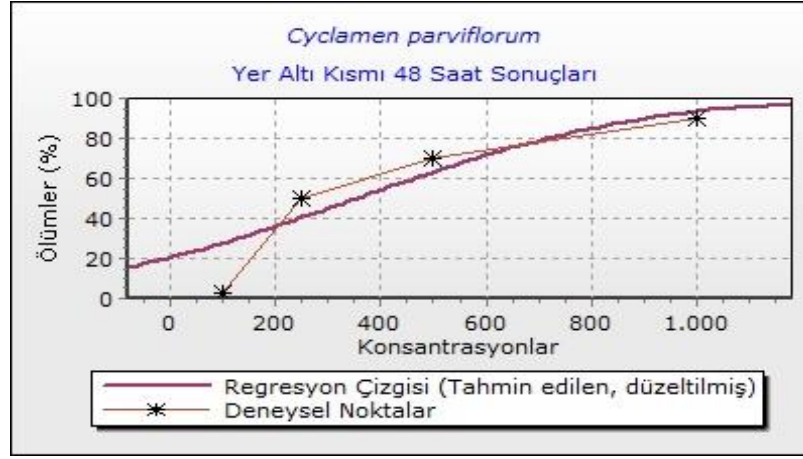
Kontrol: dH<sub>2</sub>O

x: Bir satırda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).

y: Bir sütunda büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



Şekil 3.45: *Cyclamen parviflorum* yer altı kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.46: *Cyclamen parviflorum* yer altı kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

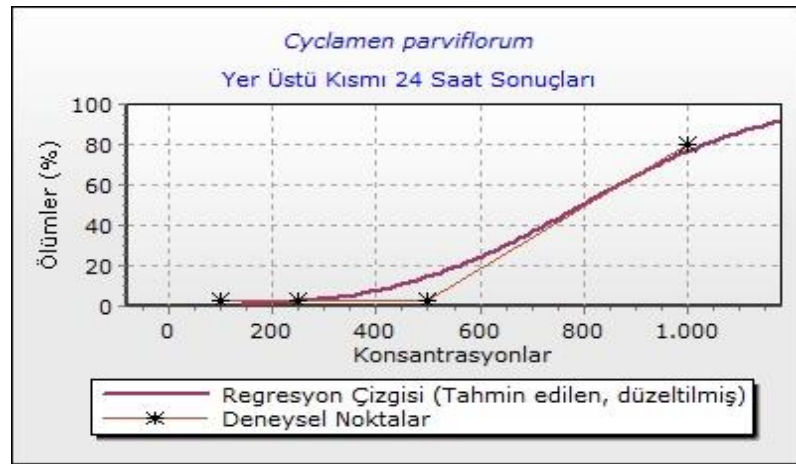
**Tablo 3.25:** *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmı konsantrasyonlarının *Culex pipiens*'e karşı belirtilen etki sürelerindeki ortalama ölüm oranları (%)  $\pm$  SH ve istatistik değerleri.

<b>C. parviflorum Yer Üstü</b>	<b>24 saat sonra</b>	<b>48 saat sonra</b>	<b>72 saat sonra</b>
<b>100 ppm</b>	0 a <sup>x</sup> , A <sup>y</sup>	10 $\pm$ 5,77 a, A	20 $\pm$ 0,0 a, B
<b>250 ppm</b>	0 a, A	40 $\pm$ 8,81 a, B	60 $\pm$ 5,77 a, C
<b>500 ppm</b>	0 a, A	70 $\pm$ 0,0 a, C	80 $\pm$ 0,0 a, D
<b>1000 ppm</b>	80 $\pm$ 3,33 a, B	90 $\pm$ 3,33 a, D	100 $\pm$ 0,0 a, E
<b>Kontrol</b>	0 a, A	0 a, A	0 a, A
<b>LC<sub>50min</sub></b>	539,28	188,29	114,58
<b>LC<sub>50</sub></b>	889,01	314,24	207,51
<b>LC<sub>50max</sub></b>	1465,55	496,41	311,97
<b>LC<sub>90</sub></b>	1063,45	992,14	596,95
<b>x<sup>2</sup></b>	2,67	0,0002	0,04

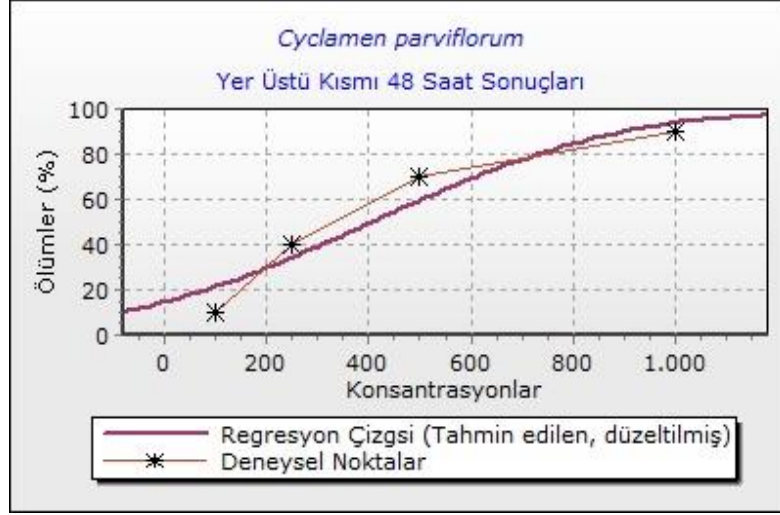
Kontrol: dH<sub>2</sub>O

x: Bir satırda küçük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).

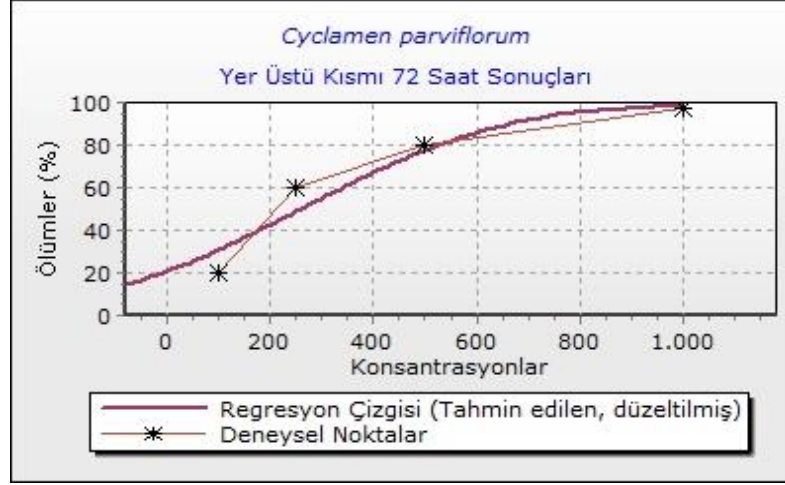
y: Bir sütunda büyük harfler aynı ise istatistiksel bir farklılık yoktur ( $p \leq 0.05$ ).



**Şekil 3.47:** *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının 24 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.48: *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının 48 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.



Şekil 3.49: *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının 72 saatlik yüzde ölüm oranı grafiği.

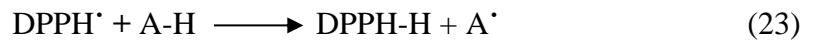
## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kurutulmuş *C. alpinum* ve *C. parviflorum* yer altı ve yer üstü kısımlarından elde edilen metanol, etanol ve aseton ekstraktlarıyla antioksidan deneyleri olarak; DPPH serbest radikali giderme aktivitesi,  $\beta$ -karoten-linoleik asit yöntemi (total antioksidan aktivite), indirgeme gücü kapasitesinin belirlenmesi (FRAP) yöntemi, ABTS radikal giderme aktivitesi deneyleri yapıldı. Miktar tayini deneyleri olarak; toplam fenolik madde miktar tayini, toplam flavonoid bileşik miktarının belirlenmesi deneyleri yapıldı. YPSK (HPLC) yöntemi ile fenolik bileşen içerikleri belirlendi. Belirlenen bu içeriklerin spektroskopik yöntemlerle teorik hesaplamaları ile kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılması yapıldı. Bitki ekstraktlarının *artemia salina* üzerindeki sitotoksik etkisi, ev sineği (*Musca domestica*) ve sivrisinek (*Culex pipiens*) üzerindeki insektisit etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar kendi aralarında kıyaslanarak değerlendirildi.

Seçilen türlerden *C. parviflorum* ülkemize endemiktir ve literatürde bu türe ait herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır, endemik bir türün yapılan bu çalışmada yer alması ve bu tür üzerinde herhangi bir çalışma yapılmamış olması çalışmanın değerini artırıcı niteliktedir.

### 4.1 Antioksidan Aktivite ve Miktar Tayinleri

Ekstraktların, serbest radikal giderim aktivitesi, ekstrakt içerisindeki antioksidan bileşiklerin hidrojenlerini verebilmelerine ve bileşiğin yapısal konformasyonuna bağlıdır. 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH), 517 nm de dalga boyu maksimum değere sahiptir ve bazı doğal bileşiklerin antioksidan aktivitesinin belirlenmesinde serbest radikal olarak kullanılmaktadır. DPPH serbest radikali, aşağıdaki tepkime gereği kararlı bir molekül olabilmek için antioksidan moleküllerden bir elektron ya da hidrojen radikalini kolaylıkla alabilmektedir.



Bir serbest radikal olan DPPH'nin karakteristik mor rengi, bu tepkime gereği açılmaktadır. Burada sistemin absorbansının düşmesi ekstraktların serbest radikal süpürme yeteneğinin varlığını göstermektedir (Blois 1958).

Sarıkürkçü (2011) yaptığı çalışmada *Cyclamen mirabile* yapraklarında asetonlu, metanollü ve sulu ekstratlarındaki antioksidan aktivite 1 mg/mL’de sırasıyla % 61.52, % 53.07, % 88.25 bulmuştur. Okmen ve arkadaşları (2014) yaptığı çalışmada ise *Cyclamen mirabile* tuberlerindeki antioksidan aktivite metanollü ve etanollü ekstratlarında 60 mg/mL’de sırasıyla %77 ve %87 bulmuştur. Metin ve arkadaşları (2013) *Cyclamen graecum* üzerinde yaptığı çalışmada yaprak kısmında etanollü ekstratında bu değeri  $97.3 \pm 0.55$  bulmuştur. Bu çalışmada en yüksek serbest radikal giderim aktivitesi *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının 1 mg/mL konsantrasyonda hazırlanmış metanollü ekstresinde (% 91.39) tespit edilmiştir. En düşük serbest radikal giderim aktivitesi *C. alpinum* türünün yer altı kısmının 0.2 mg/mL konsantrasyonda hazırlanmış etanollü ekstratında (% 13.11) gözlenmiştir. Çalışmadaki türler, BHA’ya göre nispeten daha zayıf olmasına rağmen, yine de güçlü bir radikal süpürme etkisi göstermektedir. Ayrıca bu deneyde, tür ekstratları farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olup, konsantrasyon arttıkça serbest radikal giderim aktivitesinin de arttığı görülmüştür.

*C. alpinum*, *C. parviflorum* türlerinin etanol, metanol, ve aseton ekstratlarının toplam antioksidan aktiviteleri,  $\beta$ -karoten-linoleik yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemde linoleik asit inkübasyonu sağlanmaktadır ve bu inkübasyon sırasında peroksitli ürünler oluşmaktadır. Bu ürünler serbest radikaller olup  $\beta$ -karotenle reaksiyona girerek,  $\beta$ -karotenin sarı rengini giderip absorbans değişimi spektroskopik olarak takip edilebilir hale getirmektedir.  $\beta$ -karotenin antioksidansız ortamda sarı rengi açılmakta ve absorbans değeri düşmektedir. Bu yöntemde, türlerin ekstraktı ilave edildiğinde  $\beta$ -karotenin karakteristik sarı rengi daha çok korunmaktadır. Bundan dolayı alınan sonuçların yüksek olması antioksidan aktivitenin de yüksek olduğunu göstermektedir. En yüksek değer *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının asetonlu ekstratlarında (% 93.85) tespit edilmiştir. *C. alpinum* türünün yer üstü kısmının etanollü ekstratının (% 62.4) antioksidan aktivitesi en düşük aktivite olarak hesaplanmıştır. Aydın ve arkadaşları (2015) *Allium sibthorpiatum* ve *Allium stylosum* türlerinde yaptığı çalışmada en yüksek değer olarak % 85.87 ile *A. sibthorpiatum* türünün soğan kısmının etanollü ekstratında, en düşük değer olarak % 45.72 ile *A. sibthorpiatum* türünün yaprak kısmının petrol eteri ile yapılan ekstratında bulmuştur.

Aynı bitkilerden farklı çözücülerle elde edilen ekstraktların birbirlerinden çok farklı antioksidan aktivite göstermesinin sebebi olarak çözücülerin polariteleri gösterilebilir. Ekstraktların bu çeşitli antioksidan aktiviteleri, etkili hidrojen verme yeteneklerine ve serbest radikal giderişlerine bağlanabilir. Farklı yöntemler ve farklı polariteye sahip çözücülerle yapılan araştırmalarda % ekstrakt miktarları üzerinde polar çözücülerin apolar çözücülerden daha etkili olduğu görülmüştür (Özcan vd. 2007).

ABTS radikal giderme aktivitesi de antioksidan aktivitenin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir (Zhang ve diğ. 2009). Bu metod uzun ömürlü bir radikal katyonu olan ABTS kromoforunun oluşumu ve bunun antioksidan tarafından giderilmesine dayanır. Bu değer yüksek olması antioksidan aktivitenin yüksek olduğunu gösterir. Kompleks karışımlar ve saf bileşiklerin antioksidan aktivitelerinin tayininde en yaygın kullanılan organik radikallerden biri ABTS radikal katyonudur. Polifenollerin, ABTS radikalini giderme aktiviteleri bu polifenollerin antioksidan kapasitelerini belirlemede bir kriterdir (Osman ve diğ. 2006). Zengin ve arkadaşları (2015) yaptığı çalışmada *Ornithogalum narbonense* L. türünün gallik asit eşdeğeri (a) ve trolox eşdeğeri (b) tuber kısmında etil asetatlı ekstratında %  $30.32 \pm 1.62$  (a) , metanollü ekstratında %  $18.16 \pm 1.21$  (b), sulu ekstratında %  $7.52 \pm 0.64$ , kök kısmında etil asetatlı ekstratında %  $19.24 \pm 0.51$ (b) , metanollü ekstratında %  $20.24 \pm 1.02$  (b), sulu ekstratında %  $18.51 \pm 0.25$  (b) ve tohum kısmında etil asetatlı ekstratında %  $0.88 \pm 0.65$ , metanollü ekstratında %  $7.59 \pm 1.23$ , sulu ekstratında %  $8.78 \pm 1.89$  bulmuştur. Bu çalışmada ABTS katyon radikali giderme aktivite testi sonucunda ekstraktlarının ABTS•+ radikali giderme aktivitelerinin konsantrasyona bağlı olarak arttığı ve metanol ekstratlarının yüksek aktivite gösterdiği gözlemlendi. En yüksek radikal giderim aktivitesi *C. parviflorum* yer üstü kısmı metanol özütünde 40 mg/mL konsantrasyonda % 90.12 ile, en düşük aktivite ise *C. parviflorum* yer altı kısmı aseton özütünde 10 mg/mL konsantrasyonda % 30.56 ile tespit edilmiştir.

İndirgeme kapasitesi tayininde ekstraktlarının  $Fe^{+3}$ 'ü  $Fe^{+2}$ 'ye indirgeyebilmesi incelendi. İndirgeme gücü, bitkilerdeki antioksidan özelliğin önemli bir belirtecidir (Peksel ve diğ. 2006). Bir bileşiğin indirgeme kapasitesi onun elektron transfer edebilmesiyle ilişkilidir ve potansiyel antioksidan aktivitesinin önemli bir göstergesi olarak kabul edilir. Bu yöntemde,  $Fe^{+3}$ /ferrisiyanür kompleksinin ferro formuna dönüşmesi ile Prusya mavisi renk oluşur ve artan konsantrasyon ile rengin yoğunluğu da artmaktadır. Bu artışın yoğunluğu ölçülerek (absorbans) indirgeme kapasitesi



belirlenir. Ekstraktların indirgeme kapasitesinin konsantrasyona bağılı olarak arttığı gözlenmiştir. Ekstreler içinde metanol özütlerinin diğerlerine göre daha yüksek bir indirgeme gücüne sahip olduğu bulunmuştur. En yüksek değer *C. parviflorum* türünün yer üstü kısmının metanollü ekstrelerinde 1.98 absorbans değeriyle tespit edilmiş olup, en düşük değer 0.5 absorbans değeriyle *C. alpinum* türünün yer altı kısmının etanollü ve asetonlu ekstresinde görülmüştür. Zengin ve arkadaşları (2015) *Cyclamen greacum* türünde yaptığı çalışmada tuber kısmının etil asetatlı ekstratının 27.44 mg/g TEs , kök kısmının etil asetatlı ekstratında 21.35 mg/g TEs, metanollü ekstratında 18.86 mg/g TEs bulmuştur. Uysal ve arkadaşları (2016) yaptığı çalışmada *Mandragora autumnalis* türünün çiçek kısmının asetonlu ekstratında  $50.41 \pm 0.16$  mgTEs/g, metanollü ekstratında  $90.88 \pm 2.06$  mgTEs/g ve yaprak kısmının asetonlu ekstratında  $33.19 \pm 0.86$  mgTEs/g, metanollü ekstratında  $53.29 \pm 0.26$  mgTEs/g bulmuştur. Eryiğit (2006) *Mentha pulegium* L. ve *Salvia tomentosa* Miller bitkileriyle yaptığı tez çalışmasında absorbans değerlerini *M. pulegium* türünün 1 mg derişiminde  $1.309 \pm 0.080$ , *S. tomentosa* türünün 1 mg derişiminde  $2.258 \pm 0.073$  ve BHT'nin  $2.522 \pm 0.014$  bulmuştur.

Toplam fenolik madde miktarı incelendiğinde gallik asite eşdeğer olarak en yüksek miktar *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmının aseton ekstratında 9.12 mg/mL GAE bulunmuşken en düşük miktar ise *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının etanol ekstratında 7.42 mg/mL GAE olarak saptanmıştır. Tawaha ve arkadaşları (2007) *Cyclamen persicum* ile yaptığı deneyde sulu ekstratta  $20.0 \pm 2.5$  mg/mL GAE ve metanollü ekstratta  $17.0 \pm 0.6$  mg/mL GAE saptamışlardır. Sarıkürkçü (2011) *Cyclamen mirabile* yapraklarından prokateşol eşdeğeriyle, asetonlu ekstratından 37.36 µg PEs, metanollü ekstratından 21.06 µg PEs, sulu ekstratından 17.30 µg PEs bulmuştur. Metin ve arkadaşları (2013) *Cyclamen graecum* üzerinde yaptığı çalışmada yaprak kısmında etanollü ekstratında  $33.73 \pm 0.69$  µg PEs, metanollü ekstratında  $25.55 \pm 0.45$  µg PEs, asetonlu ekstratında  $13.02 \pm 0.20$  µg PEs ve tuber kısmında etanollü ekstratında  $21.81 \pm 0.34$  µg PEs, metanollü ekstratında  $11.71 \pm 0.79$  µg PEs, asetonlu ekstratında  $20.09 \pm 0.47$  µg PEs bulmuştur.

Antioksidanlar hidrojen atomu vericisi olarak etki gösterirler ve zincir oluşturan radikalleri daha az reaktif türlere dönüştürürler. Bu şekilde oluşan antioksidan radikali, oksijen atomu ile aromatik halka üzerindeki çiftleşmemiş elektronun yer değiştirmesiyle stabilize olur. Bu nedenle antioksidanlar moleküler yapılarında genellikle fenolik fonksiyon taşırlar. Flavonoidler; mantarlarda da görülen

bütün yüksek bitkilerde bulunan heterojenik ikincil metabolitlerin en geniş ve en bol olan gruplarından biridir. Flavonoidlerin antimikrobiyal, antitrombotik, antimutajenik, antikanserojenik gibi farmakolojik ve biyokimyasal aktivitelerde rol aldığı çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır (Cook ve Samman 1996, Kandaswami ve Middleton 1997).

Ekstraktlar toplam flavonoid miktarı açısından değerlendirildiğinde quercetin'e eşdeğer olarak en yüksek miktar *Cyclamen alpinum* yer üstü kısmının aseton ekstraktında (92.63 mgQE/g) en düşük miktar ise *Cyclamen alpinum* yer altı kısmının etanol ekstraktında (3.85 mgQE/g) olarak bulunmuştur. Flavonoidler bazik özelliklere sahip bileşenlerdir ve bu tür bileşenlerin apolar çözücüler tarafından iyi çözülebildiği bilinmektedir. Bu açıdan aseton ile yapılan çözeltide *C. alpinum* yer üstü kısmında flavonoid bileşenlerin daha çok açığa çıktığı görülmektedir. Aynı zamanda yer üstü kısımlarda bitkinin çiçeklenme döneminde flavonoid miktarının maksimum düzeyde olduğu görülmüş olur. Uysal ve arkadaşları (2016) yaptığı çalışmada *Mandragora autumnalis* türünün çiçek kısmının asetonlu ekstratında  $13.08 \pm 0.70$  mgRE/g, metanollü ekstratında  $4.09 \pm 0.10$  mgRE/g, yaprak kısmının asetonlu ekstratında  $3.60 \pm 0.25$  mgRE/g ve metanollü ekstratında  $26.11 \pm 0.09$  mgRE/g bulmuştur.

Çalışma sonucunda *C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinde yüksek antioksidan aktivite tespit edilmiştir ve bu türler için daha ayrıntılı kimyasal içerik çalışmalarının yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

#### **4.2 YPSK (HPLC) Yöntemi İle Fenolik Bileşiklerin Elde Edilmesi ve Bu Bileşiklerin Teorik Hesaplamaları**

Çalış ve arkadaşları (1997) *C. mirabile* türünün yer altı kısmından 6 adet saponin bileşik (siklaminorin, deglukosiklamin, siklakumin, siklamin, izosiklamin ve mirabilin) izole etmiştir.

*C. alpinum* ve *C. parviflorum* türlerinin fenolik bileşik dağılımına ait kromotogramlardaki piklerin tanımlanması için bir seri fenolik asit standardı (gallik asit, 3,4 dihidroksi benzoik asit, 4-hidroksi benzoik asit, klorojenik asit, vanilik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, sinnamik asit) HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Türlerle ait kromotogramlardaki piklerin geliş zamanları ve spektrumları bu standartlarla karşılaştırılarak türlerin içerdiği fenolik asitler tanımlanmaya

çalışılmıştır. Standart maddelere ait kalibrasyon eğrileri ve denklemleri kullanılarak tanımlanan fenolik bileşiklerin miktarları hesaplanmıştır.

Türlerin fenolik bileşik dağılımını belirlemeye yönelik yapılan çalışmalar sonucunda 9 farklı fenolik bileşik tespit edilmiştir. *C. alpinum* bitkisinden 10.01 µg/g gallik asit, 33.65 µg/g 3,4 dihidroksi benzoik asit, 125.33 µg/g 4-hidroksi benzoik asit, 2.73 µg/g klorojenik asit, 121.35 µg/g vanilik asit, 0.13 µg/g kafeik asit, 5.78 µg/g p-kumarik asit, 3.25 µg/g ferulik asit, 2.25 µg/g sinnamik asit belirlenmiştir. *C. parviflorum* bitkisinden 20.19 µg/g gallik asit, 51.66 µg/g 3,4 dihidroksi benzoik asit, 19.26 µg/g 4-hidroksi benzoik asit, 55.33 µg/g klorojenik asit, 184.90 µg/g vanilik asit, 77.92 µg/g kafeik asit, 14.30 µg/g p-kumarik asit, 33.25 µg/g ferulik asit, 16.58 µg/g sinnamik asit belirlenmiştir.

*C. alpinum* için YPSK yöntemi ile elde edilen fenolik bileşiklerden en yüksek 125.33 µg/g değeriyle 4-hidroksi benzoik asitte gözlenirken, en düşük değer 0.13 µg/g ile kafeik asitte gözlenmiştir. *C. parviflorum* için YPSK yöntemi ile elde edilen fenolik bileşiklerden en yüksek 184.90 µg/g değeriyle vanilik asitte, en düşük değer 14.30 µg/g ile p-kumarik asit gözlenmiştir.

YPSK yöntemi ile elde edilen standart fenolik bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle teorik hesaplamalarında gallik asit, 3,4-dihidroksibenzoik asit, 4-hidroksibenzoik asit, klorojenik asit, vanilik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, sinnamik asit, ferulik asit çalışılmıştır. Her bir standart fenolik bileşik GAUSSIAN 09 hazır paket programı ile incelenmiştir. Önce DFT-B3LYP/6-31G (d,p) baz setiyle optimize edilen bileşikler sonrasında yapısal özellikleri ortaya çıkarılmış ve FTIR spektrumları çizilmiştir. Optimize haldeki bileşiklerin VEDA 4 programıyla PED taramaları yapılmıştır. Bu tez çalışmasında bütün standart fenolik bileşikler sadece teorik olarak çalışılmış olup, deneysel verilerle karşılaştırılmamıştır. Deneysel verilerle karşılaştırma yapılmadığından dolayı, çok daha spesifik sonuçlar için karşılaştırma yapılmaya elverişlidir.

### 4.3 Bitki Ekstraktlarının Sitotoksik ve İnsektisit Etkileri

Bu çalışmada *Cyclamen alpinum* ve *Cyclamen parviflorum* türlerinin yer altı ve yer üstü kısımlarının metanol çözücülerıyla elde edilmiş ekstratlarının *Artemia salina* türüne karşı sitotoksik etkisi ve bir halk sağlığı zararlısı olan *Culex pipiens*'e karşı insektisidal öldürücü etkisi araştırılmıştır.

Brine shrimp genel toksisite test sonucuna göre, bitki ekstraktlarının LC<sub>50</sub> değerlerine göre en düşük değer *C. parviflorum* yer üstü kısmı (409.24 ppm), en yüksek değer ise *C. alpinum* yer altı kısmında (257.15 ppm) elde edilmiştir. Turker ve Usta (2007) yaptığı çalışmada Primulaceae familyasından *Cyclamen coum* Miller alttür *coum* türünün yer üstü kısmında 197 ppm ve yapraklarda 53 ppm, *Primula vulgaris* türünün yaprak kısmında 40 ppm, çiçek kısmında 311 ppm bulmuştur.

Böceklerle mücadele ederken yaygın kullanılan insektisidal maddelere karşı böcekler direnç kazanmaya başlarlar. Direncin genetik kökenli olması halinde sonraki nesillere aktararak devamı sağlanır. Bu durum zararlı böcek popülasyonlarının kontrolünü zorlaştırarak git gide daha fazla konsantrasyon kullanmaya neden olmaktadır. İnsektisidal maddelerin doğru ve yeteri kadar kullanılması bu sebeple çok önemlidir (Çakır ve Yamanel 2005).

LC<sub>50</sub> değeri bir popülasyonun yüzde ellisini, LC<sub>90</sub> değeri ise bir popülasyonun yüzde doksanını öldüren konsantrasyon değeridir ve bu değer ne kadar düşük olursa o kullanılan maddenin öldürücülüğü o kadar fazladır. Türler arasında en düşük öldürücü konsantrasyon *Cyclamen alpinum* türünün yer altı kısmında 72 saat sonucunda 151.87 ppm olarak gözlenirken en yüksek öldürücü konsantrasyon *Cyclamen parviflorum* türünün yer altı kısmında 24 saat sonucunda 1821.60 ppm olarak gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak; HPLC sonucundaki 4-hidroksi benzoik asit bileşiğinin çok yüksek çıkmış olmasından dolayı toksisiteyi yükselttiği düşünülmektedir.

İnsektisit etki deneyi için kullanılan larvalar 2. ve 3. evreden ve çözücü olarak metanol seçilmiştir fakat büyük çoğunluğu 3. evreden olmuştur. Oz ve arkadaşlarının (2013) yaptığı *Cyclamen* türlerinin larvasidal etki deneyinde, *Cyclamen alpinum* türünün yer altı kısmının etanol çözücüsüyle elde edilen ekstratın 3. ve 4. evre sivrisinek larvalarında 72 saat sonrasında LC<sub>90</sub> değeri 493.8 ppm iken bu çalışmada 277.72 ppm bulunmuştur. Aradaki farkın nedenleri, alınan larva evrelerinin Oz ve arkadaşlarının yaptığı deneydeki larva evrelerine ve çözücülerin birbirine

uymamasından dolayıdır. Metanol, etanole göre daha iyi bir çözücü olduğundan daha düşük ppm değeri bulunmuştur.

*Cyclamen alpinum* türünün 24 saat sonunda LC<sub>50</sub> değeri açısından değerlendirildiğinde, yer üstü kısmı daha çok toksik etki göstermiştir (*C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 1383.93 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 924.96 ppm). 48 saat ve 72 saat sonunda yer altı kısmı daha çok toksik etki göstermiştir (48 saat sonunda, *C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 244.45 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 760.06 ppm; 72 saat sonunda, *C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 151.87 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 534.25 ppm). Genel olarak *C. alpinum* yer altı kısmı daha çok toksik aktivite göstermiş bulunmaktadır.

*Cyclamen parviflorum* türünün 24 saat sonunda LC<sub>50</sub> değeri açısından değerlendirildiğinde, yer üstü kısmı daha çok toksik etki yapmıştır (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 1821.60 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri yer üstü 889.01 ppm). 48 saat sonunda yer üstü kısmı yakın değer gösterse de yer altı kısmına göre toksik etki göstermiştir (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 324.70 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 314.24 ppm). 72 saat sonunda yer altı kısmı daha çok toksik etki yapmıştır (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 173.05 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>50</sub> değeri: 207.51 ppm).

*Cyclamen alpinum* türünün 24 saat sonunda LC<sub>90</sub> değeri açısından değerlendirildiğinde, yer üstü kısmı daha çok toksik etki göstermiştir (*C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 1915.36 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 1119.24 ppm). 48 saat ve 72 saat sonunda yer altı kısmı daha çok toksik etki göstermiştir (48 saat sonunda, *C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 502.17 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 1152.93 ppm; 72 saat sonunda *C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 277.72 ppm, *C. alpinum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 1059.76 ppm). Genel olarak *C. alpinum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri açısından daha çok toksik aktivite göstermiş bulunmaktadır.

*Cyclamen parviflorum* türünün 24 saat sonunda LC<sub>90</sub> değeri açısından değerlendirildiğinde, yer üstü kısmı on katı gibi bir değerle toksik etki yapmıştır (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 10679.06 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri yer üstü 1063.45 ppm). 48 saat sonunda yer altı kısmı daha çok toksik etki yapmıştır (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 851.07 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 992.14 ppm).

72 saat sonunda yer altı kısmı daha çok toksik etki yapmıştır (*Cyclamen parviflorum* yer altı kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 291.50 ppm, *Cyclamen parviflorum* yer üstü kısmı LC<sub>90</sub> değeri: 1059.76 ppm).

*Cyclamen* cinsinin türleri arasında 72 saat sonunda LC<sub>50</sub> değerleri bakımından *Cyclamen parviflorum* türünün yer altı kısmı (173.05 ppm), *Cyclamen alpinum* yer altı kısmına yakın olsada, *Cyclamen alpinum* yer altı kısmı 151.87 ppm değeriyle en düşük ppm'e sahiptir ve bu sebepten *Cyclamen alpinum*, *Cyclamen parviflorum* türünden daha çok toksiktir.

İstatiksel olarak *Cyclamen alpinum* türünün yer altı kısmı doz açısından değerlendirildiğinde, 100 ppm'de 24, 48, 72 saatlerin her biri arasındaki öldürücülük etkisinde sırasıyla anlamlı bir fark yoktur. 250 ve 500 ppm'de 24, 48, 72 saatlerin her biri arasında öldürücülük etkisinde, sırasıyla anlamlı fark vardır. 1000 ppm'de ise 24 saat ile 48 saat arasında öldürücülük etkisinde anlamlı fark varken 48 ile 72 saat arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Saat bazında etki sürelerine göre değerlendirildiğinde, 24 saat sonrasında 100 ppm'den 1000 ppm'e kadar öldürücülük etkisinde anlamlı bir fark yoktur. 48 saat sonrasında 100 ppm ile 1000 ppm'in her biri arasında anlamlı bir fark vardır. 72 saat sonrasında ise kontrol ile 100 ppm arasında, 100 ppm ile 250 ppm arasında anlamlı fark varken 250 ppm ile 500 ppm arasında ve 500 ppm ve 1000 ppm arasında anlamlı bir fark yoktur.

İstatiksel olarak *Cyclamen alpinum* türünün yer üstü kısmı doz açısından değerlendirildiğinde, 100, 250 ve 1000 ppm'de 24, 48, 72 saatlerin her biri arasında sırasıyla öldürücülük etkisinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. 500 ppm'de 24, 48, 72 saatlerin her biri arasında sırasıyla öldürücülük etkisinde, anlamlı fark vardır. Saat bazında etki sürelerine göre değerlendirildiğinde, 24 saat sonrasında her bir doz için anlamlı bir fark yoktur. 48 saat sonrasında 100 ile 250 ppm, 250 ile 500 ve 500 ile 1000 ppm'lerin aralarında anlamlı bir fark varken diğer dozlar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. 72 saat sonrasında kontrol ile 100 ppm ve 100 ppm ile 250 ppm arasında anlamlı fark varken, diğer dozlar arasında anlamlı fark yoktur.

*Cyclamen parviflorum* türünün yer altı kısmı doz açısından değerlendirildiğinde, her bir doz için istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. Saat bazında etki sürelerine göre değerlendirilirse, 24 saatte hiçbir doz arasında anlamlı fark yoktur. 48 saat sonrasında 100-250 ppm, 250-500 ppm ve 500-1000 ppm aralarında

anlamli bir fark vardir. 72 saat sonrasinda ise kontrol-100 ppm, 100-250 ppm arasin da fark varken diğer dozlar arasin da fark yoktur.

İstatiksel olarak *Cyclamen parviflorum* türünün yer üstü kısmı doz açısından değerlendirilirse, hiçbir doz için anlamli bir fark yoktur. Saat bazında etki sürelerine göre değerlendirilirse, 24 saat sonrasinda 500-1000 ppm arasin da ki öldürücülük etkisi hariç diğer dozlar arasin da anlamli fark yoktur. 48 saat sonrasinda 100 ile 250 ppm, 250 ile 500 ppm ve 500 ile 1000 ppm arasin da anlamli fark vardir. 72 saat sonrasinda ise kontrol dahil bütün dozlar arasin da anlamli fark vardir.

Çetin ve arkadaşları (2006<sup>b</sup>) beş Labiatae (lamiaceae) türünün (*Teucrium divaricatum* Sieber, *Mentha longifolia* (L.) Huds., *Melissa officinalis* L., *Salvia sclarea* L. *Mentha pulegium* L.) yer üstü kısmında *Culex pipiens*'e karşı larvasidal etki deneyinde LC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 18.6, 26.8, 39.1, 62.7 ve 81.0 ppm değerleri olarak belirlemiş ve en toksik türü *Teucrium divaricatum* olarak bulmuştur.

Genel olarak temas süresi ve dozlar arttıkça öldürücülük etkisinin arttığı, buna bağlı olarak LC<sub>50</sub> ve LC<sub>90</sub> değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Buna *Cyclamen* cinsinin içinde sekonder metabolitlerin varlığı ve özellikle saponinlerin neden olmuştur.

*Cyclamen* cinsinin öldürücülük etkisi ve içindeki sekonder metabolitlerin varlığından dolayı, bu cins daha spesifik insektisit deneylerine elverişlidir. *Cyclamen* cinsinde bu deneyler yapıldıkça tarımda ve günlük hayatta kullanılabilecek biyoinsektisidal böcek ilaçları gibi önemli alanlarda kullanılabilirliği artacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

Abe, J., Berg, B.C., “Reactive oxygen species as mediators of signal transduction in cardiovascular diseases”, *Trend in Cardiovascular Medicine*, 8, 59-64, (1998).

Ahmed, S. and M. Grainge., “Handbook of Plants with Pest Control Properties”, John Wiley & Sons Limited, 470, (1988).

Akar, İ., “Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8-Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2011).

Akkuş, G., “Serbest Oksijen Radikalleri ve Fizyopatolojik Etkileri”, Mimoza Basım Yayın ve Dağıtım, 1-20, (1995).

Alkofahi, A.S., Abdelaziz, A., Mahmoud, I., Abuirjie, M., Hunaiti, A., El-Oqla, A., “Cytotoxicity, mutagenicity and antimicrobial activity of forty jordanian medicinal plants”, *International Journal of Crude Drug Research* 28(2), 139-144, (1990).

Allen, P., “Soft-Tissue Accumulation Of Lead İn The Blue Tilapia, *Oreochromis Aureus* (Steindachner), And The Modifying Effects Of Cadmium And Mercury”, Department Of Zoology, *National University Of Singapore*, 50 (3), 193-208, (1995).

Allen, R. G., Tresini, M., “Oxidative Stress and Gene Regulation” *Free Radic Biol Med.*, 28, 463-499, (2000).

Amin, I., Zamaliah, MM., Chin, WF., “Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables” *Food Chem.*, 87, 581-586, (2004).

Antmen, E., “Beta Talasemide Oksidatif Stres”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, (2005).

Arvouet-Grand A., Vennat B., Pourrat A., Legret P., “Standardization d’une extrait de propolis et identification des principaux constituents”, *Journal de Pharmacie de Belgique*, 49, 462- 468,(1994).

Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (1998).



Aydın, Ç., Özay, C., Mammadov, R., “Determination of Antioxidant Activities of Two Endemic Allium Species From Turkey: *A. sibthorpiatum* and *A. Stylosum*”, *Journal of Applied Biological Sciences*, 9 (2), 31-36, (2015).

Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S., “Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses”, *Food Chemistry*, 99, 191– 203, (2006).

Bandoniene, D., Murkovic, M., Pfannhauser, W., Venskutonis, P.R., Gruzdiene, D., “Detection and activity evaluation of radical scavenging compounds by using DPPH free radical and on-line HPLC-DPPH methods” *European Food Research and Technology*, 214, 143–147, (2002).

Barlow, S.M., “Toxicological Aspects of Antioxidants Used As Food Additives”, *I. Food Antioxidants*. New York: Elsevier, 253-307, (1990).

Başer, K.H.C., “Fonksiyonel Gıdalar Ve Nutrasötikler”, *Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı*, 29-31 Mayıs 2002, Eskişehir, (2002).

Baytop, T., “Türkçe Bitki Adları Sözlüğü”, Atatürk Kültür, Dil ve Tarih Yüksek Kurumu Türk Dil Kurumu Yayınları, Ankara, 578, (1994).

Baytop, T., “Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi (Geçmişte ve Bugün)”, *Nobel Tıp Kitabevleri*. Istanbul, (1999).

Becker, N., Petrić, D., Zgomba, M., Boase, C., Dahl, C., Lane, J., ve Kaiser, A., “Mosquitoes and Their Control New York”, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, (2003).

Becker, E.M., Nissen, L.R., Skibsted, L.H., “Antioxidant Evaluation Protocols: Food Quality Or Health Effects”, *Eur. Food Res. Technol.*, 219, 561-571, (2004).

Bellamy, L.J., “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, New York: John Wiley, (1956).

Blois, M.S., “Antioxidant Determination by the Use of A Stable Free Radical”, *Nature*, 181, 1199-1200, (1958).

Boğa, R., “Muş İlindeki Saplı Meşe (*Quercus Robur Subsp. Pedunculiflora*) Yaprak Ve Palamudu İle Bu Ağaçtan Elde Edilen Gezo Pekmezinin Antioksidan Aktivitelerinin Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C., "Use of A Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity", *Lebensmittel Wissenschaftund Technologie*, 28, 25-30, (1995).

Cadenas, E., Packer, L., "Handbook Of Antioxidants", Marcel Dekker, New York-Basel, (2002).

Cannas, A.: Tannins: fascinating but sometimes dangerous molecules. Animal Science, Cornell University.  
<http://poisonousplants.ansci.cornell.edu/toxicagents/tannin.html>

CCCBDB listing of precalculated vibrational scaling factors,  
<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>

Chaudere, J., Ferrari-Iliou, R., "Intracellular Antioxidants: From Chemical Tobio Chemical Mechanisms", *Food Chem. Toxicol*, 37 (9-10): 949-62, (1999).

Cook, N. C., Samman, S., "Flavonoids-chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources", *Nutritional Biochemistry*, 7, 66-76, (1996).

Chopra, M., Thurnham, D. I., "Antioxidants and Lipoprotein Metabolism" *Proc. Nutr. Soc.*, 58, 663-671, (1999).

Compton J.A., Clennett J.C.B., Culham A., "Nomenclature in the dock. Over classification leads to instability: a case study in the horticulturally important genus *Cyclamen* (Myrsinaceae)", *Botanical Journal of the Linnean Society*, 146 (3), 339-34, (2004).

Copping, L. G. and J.J. Menn. "Biopesticides: a review of their action, applications and efficacy", *Pest Management Science*, 56, 651-676, (2000).

Copping, L. G., "The BioPesticide Manual. A World Compendium", 2nd Ed. British Crop Protection Council Publications, United Kingdom, 528, (2001).

Cyclamen Society, <http://www.cyclamen.org/indexCS.html>, (2008).

Çağlar, S.S., "Karasinek *Musca domestica* L. (Diptera: Muscidae)'nın sentetik pyrethroid grubu insektisitlerden Tetramethrin (Neo-Pynamine)'e dirençli populasyonlarında gün uzunluğunun populasyon dinamikleri üzerine etkileri", Bilim Uzmanlığı Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1987).

Çağlar, S.S., “Karasinek *Musca domestica* L. (Diptera: Muscidae)’da Tetramethrin’e dirençlilik düzeyi ve hayat tablosu çalışmaları”, *Doğa Turkish Journal of Zoology*, 15, 91-97, (1991).

Çakır, Ş., Yamanel, Ş., “Böceklerde İnsektisidlere Direnç”, *Gazi Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi*, 6 (1), 21-29, (2005)

Çalış, T., Satana, M.E., Yürüker, A., Kelican, P., Demirdamar, R., Alaçam, R., Tanker, N., Rügger, H., Sticher, O., “Triterpene saponins from *Cyclamen mirabile* and their biological activities”, *J Nat Prod.*, 60, 315-318, (1997).

Çavdar, C., “Reaktif Oksijen Partikülleri Ve Antioksidan Savunma”, *Türk Nefroloji Diyaliz Ve Transplantasyon Dergisi*, 3-4:92-95, (1997).

Çaylak, E., “Hayvan Ve Bitkilerde Oksidatif Stres İle Antioksidanlar”, *Tıp Araştırmaları Dergisi*, 9, 73-83, (2011).

Çetik, R., “Vejetasyon Bilimi”, Ülkemiz Matbaası, Ankara, (1973).

Çetin, H., Erler, F., Yanıkoglu, A., “Larvicidal Activity of Novaluron, a Chitin Synthesis Inhibitor, Against the Housefly, *Musca domestica*”, *J Insect Sci.*, 6, 50, (2006<sup>a</sup>).

Çetin, H., Cinbilgel, İ., Yanıkoğlu, A., Gökçeoğlu, M., “Larvicidal Activity of Some Labiate (Lamiaceae) Plant Extracts from Turkey”, *Phytotherapy Research*, 20, 1088-1090, (2006<sup>b</sup>)

Çöllü, Z., “*Urtica Pilulifera* L. Bitkisinin Antioksidant Aktivitesinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, (2007).

Davis, P. H., “Flora Of Turkey And The East Aegean Islands”, University Press, Edinburgh Vol. 6., (1978).

Demir, A., “Sürdürülebilir Gelişmede Yükselen Değer; Biyolojik Çeşitlilik Açısından Türkiye Değerlendirmesi”, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 24, 67-74, (2013).

Demirhan E., “Şifalı Bitkiler”, Alfa Basım Yayım Dağıtım Ltd. Şti., İstanbul, (2001).

Diken, M.E., “Bazı Şifalı Bitkilerin Antioksidan İçerikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).

Doll, R., “An overview of the epidemiological evidence linking diet and cancer”, *Proceedings of the Nutrition Society* 49, 119–131, (1990).

Duh, P. D., Yen, W. J., Du, P. C., & Yen, G. C., “Antioxidant Activity Of Mung Bean Hulls”, *Journal Of The American Oil Chemists’ Society*, 74, 1059-1063, (1997).

Eken, S., “Bazı Materyallerde Antioksidan Tayinleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).

Erenel, G., Erbaş, D., Arıcıoğlu, A., “Serbest radikaller ve antioksidan sistemler”, *Gazi Tıp Dergisi*, 243-250, (1992).

Eryiğit, F., “*Mentha Pulegium* L. Ve *Salvia Tomentosa* Miller Bitkilerinin Metanol Özütlelerinin *in vitro* Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2006).

Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Z. Phys.*, 61, 126-148, (1930).

Forgacs, E., Cserhati, T. “Thin-Layer Chromatography Of Natural Pigments: New Advances”, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 25 (11), 1521-1541, (2002).

Fridovich, I., “Fundamental Aspects of Reactive Oxygen Species, or What’s The Matter”, *Ann N Y Acad Sci*, (1999).

Frisch, M.J et al., Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc. Wallingford CT, (2009).

Galip, F., “Böğürtlen (*Rubus* Sp.) Meyvesinin Karbon Dioksit İle Süper Kritik Ekstraksiyonundan Doğal Boyar Madde Eldesi ve Uygulanabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).

Gomes, T., Caponio, F., Alloggio, V., “Phenolic Compounds of Virgin Olive Oil; Influence of Paste Preparation Techniques”, *Food Chemistry*, 64, 203-209, (1999).

Guemori, L., Artur, Y., Herbeth, B., Jeandel, C., Cunny, G., Siest, G., “Biological Variability of Superoxide Dismutase, Glutathione Peroxidase and Catalase In Blood”, *Clin. Chem.* 37, 1932-1937, (1991).

Gutteridge, J. M., “Free Radicals in Disease Processes: A Compilation of Cause and Consequence”, *Free Radic Res Commun.* 19, 141-158, (1993).

Günay, N., Pir, H., Atalay, Y., “L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1, (2011).

Güncan, A., Durmuşoğlu, E., “Bitkisel Kökenli Doğal İnsektisitler Üzerine Bir Değerlendirme.” 233, 26-32, (2004).

Halliwell, B., ”The Role of Oxygen Radicals in Human Disease, With Particular Reference To The Vascular System”, *Haemostasis*, 23(1), 118-126, (1993).

Halliwell, B, “Free Radicals And Antioxidants:A Personal View.” *Nutrition Reviews*, 52(8), 253-265, (1994).

Heim, K.E., Tagliaferro, R., Bobilya, D. J., “Flavonoid Antioxidants: Hemistry, Metabolism and Structure-Activity Relationships”, *The Journal Of Nutritional Biochemistry*, 13, 572-584, (2002).

Heinrich, M., Barnes, J., Gibbons, S., Williamson, E.M., *Fundamentals of Pharmacognosy and Phytotherapy*, Churchill Livingstone, Edinburgh, (2004).

Hohenberg P. and Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136, 864-871, (1964).

Hurst, W. J., “Methods of Analysis for Functional Foods and Nutra Ceuticals”, Crc Press., U.S.A., (2002).

Isman, M.B., “Pesticides based on plant essential oils” *Pestic. Outlook*, 10(2), 68.72, (1999).

Ito, N., Hirose, M., Fukushima, S., Tsuda, H., Shirai, T., Tatematsu, M., “Studies on antioxidants: Their carcinogenic and modifying effects on chemical carcinogenesis” *Food and Chemical Toxicology*, 24, 1071-1082, (1986).

İşbilir, Ş., S., “Yaprakları Salata-Baharat Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).

Jaakola, L., “Flavonoid Biosynthesis İn Bilberry (*Vacciniummyrtillus*.)” *cademic Dissertation*, The Faculty Of Science, University of Oulu, 14, (2003).

Jamroz M.H., Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4 Program, Warsaw, (2004).

Kalaycıoğlu, A., Öner, C., “Bazı bitki ekstraktlarının antimutajenik etkilerinin Amest- Salmonella test sistemi ile araştırılması”, *Turkish Journal of Botany* 18, 117-122, (1994).

Kandaswami, C., Middleton, E., “Free radical scavenging and antioxidant activity of plant flavonoids.”, *Adv Exp Med Biol.*, 366, 351-376, (1997).

Karakaya, M., “Yoğunluk Fonksiyon Teori (Dft) Metodu İle Kolin Bileşiklerinin Titreşim Analizleri, Optimize Molekül Yapıları, 1H Ve 13C NMR Kimyasal Kaymaları” Doktora Tezi, *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).

Kaur, C. and Kapoor, H.C., “Antioxidants in fruits and vegetables-the millennium’s health”, *Int. J. Food Sci. Tech.* 36, 703-725, (2001).

Kaya, S., Karabıdak, M., S., Çevik, U., “2-Amino-6-(N-İzopropil) Amidinbenzotiyazol Hidroklorik (C11H15ClN4S) Molekülünün Geometrik, Elektronik Ve Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6(1), (2016).

Kendir, G., Güvenç, A., “Etnobotanik ve Türkiye’de Yapılmış Etnobotanik Çalışmalara Genel Bir Bakış”, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 30 (1), 49-80, (2010).

Keskin, H., Erkmen G., “*Besin Kimyası*”, Güryay Matbaacılık, 5, (1987).

Kettle, D. S., “Medical and Veterinary Entomology”, Wallingford, UK: CAB International, (1995).

Kneepkens Frank, C. M., Lepage, G., Roy, C. C., “The potential Of The Hydrocarbon Breath Test As A Measure Of Lipid Peroxidation”, *Free Radic Biol Med.*, 17(2), 127-60, (1994).

Koçyiğit, M., “Yalova İlinde Etnobotanik Bir Araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2005).

Kohn W. and Sham L.J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140, 1133-1138, (1965).

Konukoğlu, D., “Biyokimya”, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul, 123, (2000).

Koyuncu, M., “Geofitler”, *Bilim ve Teknik Tübitak Yayınları* 27 (321), (1994).

Kumar, J. K., Sinha, A. K., “Resurgence of Natural Colourants: A olistic view” *Natural Product Letters*, 18(1), 59-84, (2004)

Lewin, R., “Modern İnsanın Kökeni”, TÜBİTAK Popüler Bilim Kitapları, Çeviri: N. Özüaydın, 7. basım, TÜBİTAK, Ankara, (2000).

Memişoğulları, R., “Diyabette Serbest Radikallerin Rolü Ve Antioksidanların Etkisi”, *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi*, 3:30-39, (2005).

Merdivenci, A., “Türkiye Sivrisinekleri (Yurdumuzda Varlığı Bilinen Sivrisineklerin Biyo-Morfolojisi, Biyo-Ekolojisi, Yayılışı ve Sağlık Önemleri)”, *İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Yayınları*, (1984).

Metin, H., “*Cyclamen Graecum* Link. Ekstraktlarının Aktif Bileşenlerinin Karakterizasyonu, Antioksidan Ve Histolojik Etkilerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).

Metin, H., Aydın, C., Ozay, C., Mammadov, R., “Antioxidant Activity of the Various Extracts of *Cyclamen graecum* Link Tubers and Leaves from Turkey”, 35(5), 1332-1336, (2013).

Middleton, E., Kandaswami, C., Theoharides, T. C., “The Effects Of Plant Flavonoids on Mammali Ancells: Implications For İnflammation” *Heart Disease, And Cancer. Pharmacological Reviews*, 52(4), 673-751, (2000)

Moon Yj, Wang X, Morris Me., “Dietary Flavonoids”, *Effects On Xenobiotic And Carcinogen Metabolism, Toxicology İn Vitro*, 20, 187-210, (2006).

Murray, R. K., Granner, D. K., Mayes, P. A., Rodwell, V. W., “Harper’ın Biyokimyası”, 24. Baskı, (Çev: Dikmen N., Özgünen T.), Barış Kitabevi, İstanbul, (1996).

Mutlugeldi, C., “Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2009).

Nawar, W.W., “Lipids. In Food Chemistry”, *O.R. Fennema (Ed)*, 225-319. Marcel Dekker, New York, (1996).

Okmen, G., Erdal, P., Isik, D., Bayrak, D., “The Antibacterial Activities against Mastitis Athogens of *Cyclamen Mirabile* Hildebr. Tubers and Its Non-

Enzymatic Antioxidant Activities”, *European Journal of Experimental Biology*, 4(2), 370-374, (2014).

Onat, T., Emerk, K., “Karbohidratlar: Temel Biyokimya”, Birinci Baskı., 289-409, İzmir, (1996).

Onat, T., Emerk, K., Sözmen, E. Y., “İnsan Biyokimyası”, Palme Yayıncılık, Ankara, (2002).

Osman, A. M., Wong, K. K. Y., Fernyhough, A., “ABTS radical driven-oxidation of polyphenols: Isolation and elucidation of covalent adducts”, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 346, 321–329, (2006).

Oyaizu M., “Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine”, *Jpn J. Nutr.* 103, 413-419, (1986).

Oz, E., Koc, S., Dinc Dusen, O., Mammadov, R., Cetin, H., “Larvicidal activity of *Cyclamen* (Myrsinaceae) extracts against the larvae of West Nile virus vector *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae)”, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 449-452, (2013).

Öncüer, C., “Tarımsal zararlılarla savaş yöntem ve ilaçları”, Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, 4. Baskı, 333, (2000).

Öteleş, B., “Bazı Kuazi Moleküler Yapıların (SrTiO<sub>3</sub>-SrZrO<sub>3</sub>) Elektronik Band Yapısı ve Optik Özelliklerinin Temel Prensip Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2011).

Özcan, M.M., Baydar, H., Sağdıç, O., Özkan, G., “Türkiye’de ticari açıdan önemli Lamiaceae familyasına ait baharat veya çeşni olarak kullanılan bitkilerin fenolik bileşenleri ile antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin belirlenmesi”, Tübitak Projesi, No: TOGTAG-3319, (2007).

Özdemir Kart, S., Tanboğa, A., E., Soyleyici, H., C., Ak, M., Kart, H., H., “Theoretical study of the structure-properties relationship in new class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds”, *Spectrochimica Acta Part A: Biomolecular Spectroscopy*, 137, 1174-1183, (2015).

Özkan, A., Gündüz, G., Çıplak, B., Fışkın, K., “Kimyasal Mücadele Uygulanmış *Dociostaurus Maroccanus* Epidemik Populasyonundan Alınan Örneklerde Antioksidan Enzim Aktiviteleri”, *Turkish Journal of Biology*, 24, 141-149, (2000).



Özkan, G., “Türkiye’de Lamiaceae Familyasına ait Baharat veya Çeşni olarak Kullanılan Bazı Bitkilerin Fenolik Bileşenleri ile Antioksidan ve Antibakteriyal Etkilerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2007).

Peksel, A., Arısan-Atac, I., Yanardag, R., “Antioxidant activities of aqueous extracts of purslane (*Portulaca oleracea* subs *sativa* L.)”, *Italian Journal of Food Science*, 18, 295- 308, (2006).

Percival, M., “Antioxidants”, *Clinical Nutrition Insights*, 10, 1-4, (1998).

Pokorny, J., Korczak, J., “Preparation of Natural Antioxidants in Food: Practical Application”, *Cambridge England: Woodhead Publishing Limited*, 311-41, (2001).

Prakash, A. and J. Rao., “Botanical Pesticides in Agriculture”, CRC Press. Lewis Publishers, 461, (1996).

Ren, W., Qıau, Z., Wang, H., Zhu, L., Zhang, L., “Flavonoids: Promis İnganti Cancer Agents”, *Medicinal Research Reviews*, 23(4), 519-534, (2003).

Rice, E. C., “Flavonoid Antioxidants”, *Curr. Med. Chem.*, 8:797-807, (2001).

Rozendaal, J.A., “Vector Control, Methods for use inviduals and communities”, WHO, Geneva. 412, (1997).

Saldamlı, İ., “Gıda Kimyası”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara, 463-492, (2007).

Sarikurkcu, C., “Antioxidant activities of solvent extracts from endemic *Cyclamen mirabile* Hildebr. tubers and leaves”, *African Journal of Biotechnology*, 10(5), 831-839, (2011).

Scheibmeir, H.D., Christensen, K., Whitaker, S.H., Jegaethesan, J., Clancy, R., Pierce, J.D., “A review of free radicals and antioxidants for critical care nurses”, *Intensive and Critical Care Nursing (ICCN)* 21, 24-28, (2005).

Scott, A. P., Radon, L., “Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors”, *J. Phys. Chem.*, 100, 41, 16502-16513, (1996).

Selen İ, Ş., “Yaprakları Salata-Baharat Olarak Tüketilen Bazı Bitkilerin Antioksidan Aktivitelerinin İncelenmesi”. Doktora Tezi, *Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, (2008).

Seven, A., Candan, G., “Antioksidan Savunma Sistemleri”, *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, 27 (1), 41-50, (1996).

Shahidii F., Wanasundara, P.K.J., “Phenolic Antioxidants”, *Critical Review of Food Science and Nutritional*, 32, 67-103, (1992).

Shanker, C. and K.R. Solanki., “Botanical insecticides: A historical perspective”, *India, Asian Agrihistory*, 4 (2), 21-30, (2000).

Sherwin, E. R., “Oxidation and Antioxidants İn Fat and Oil Processing”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 55, 809-814, (1978).

Sholl, D., and Steckel, J. A., “Density Functional Theory, a Practical Introduction”, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, (2009).

Silanikove, N., Perevoltsky, A., Provenza, F.D., “Use of tannin-binding chemicals to assay for tannins and their negative postingestive effects in ruminants”, *Animal Feed Science and Technology*, 91, 69-81, (2001).

Sodergen, E. “Lipid peroxidation *in vivo*”, Uppsala University, 61, (2000).

Soykan, C., “Yeni Manyetik Şekil Hafızalı Alaşımların Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Dayalı ab-initio Metodu ile Tasarlanması: Ni-Fe-Ga”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2014).

Stahl, W., Sies, H. “Carotenoids: Occurance”, *Biochemical Activities, and Bioavailability*, 13,183-202, (1999).

Şener, S., Yıldırım, M., “Veteriner Toksikoloji”, Teknik Yayıncılık, 221-223, (2000).

Tanboğa Korkmaz, E., “İletken Polimer Oluşturabilecek Elektroaktif Monomerlerin Molekül Yapılarının ve Spektroskopik Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Hesaplama Yöntemleriyle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).

Tanker, N., Türköz, S., “*Cyclamen cilicium* Boiss. Et Heldr. var. *intaminatum* Meikle Üzerinde Morfolojik Ve Anatomik Araştırmalar”, *Gazi Ecz. Fak. Der.* 1, 79-85, (1984).

Taşdelen, G., “*Onopordum anatolicum* (Boiss.) Boiss. & Heldr. ex Eig Endemik Türünün Antioksidan Aktivitesi, Antibakteriyal Ve Sitotoksik Etkilerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).

Tawaha, K., Alali, F.Q., Gharaibeh, M., Mohammad, M., El-Elimat, T., “Antioxidant activity and total phenolic content of selected Jordanian plant species”, *Food Chemistry*, 104, 1372–1378, (2007).

Tekman, Ş., Öner, N., “*Genel Biokimya Dersleri*”, Fakülteler Matbaası, İstanbul, (1994).

Turker, A.U., Usta, C., “Biological screening of some Turkish medicinal plant extracts for antimicrobial and toxicity activities”, *Natural Product Research*, 22(2), 1478-6427, (2008).

Türkiye Bitkileri Veri Servisi (Tübives)<sup>a</sup>,  
[http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax\\_id=6254](http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=6254)

Türkiye Bitkileri Veri Servisi (Tübives)<sup>b</sup>,  
[http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax\\_id=6253](http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=6253)

Uysal, S., Zengin G., Aktumsek, A., “Antioxidant properties and enzyme inhibitory effects of extracts from *Mandragora autumnalis* and its fatty acid composition”, *Marmara Pharmaceutical Journal*, 20, 144-151, (2016).

Uzun, S., Koşar, B., Esen, Z., Koç, E., “Kinolin Türevi Biyolojik Aktif Bir Molekülün Farklı Çevrelerde Çizgisel Olmayan Optik Davranışının Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Kullanılarak İncelenmesi”, *AKÜ Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı, 59-66, (2016).

Ünlü, C.M., “Çeşitli içeceklerdeki antioksidan kapasitenin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2001).

Ünver, S., “Bazı Neonikotinoid İsektisitlerin *Drosophila melanogaster*'de Ömür Uzunluğu ile Asetilkolinesteraz Enzimi Üzerine Etkileri ve Olası Toksik Etkilerinin Çeşitli Bitki Ekstraktları Kullanılarak İyileştirilmesi Üzerine Ararştırmalar”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2015).

Van Haaften, R.I., Evelo, C.T., Penders, J., Eijnwachter, M.P., Haenen, G.R., Bast, A., “Inhibition of Human Glutathione S-Transferase P1-1 by Tocopherols and Alphanatocopherol Derivatives”, *Biochim Biophys Acta.* 1548(1), 23-28, (2001).

Wanasundara, N., Shahidi, F., “Antioxidant and Prooxidant Activity of Green Tea Extracts In Marine Oils”, *Food Chemistry*, 63,335-42, (1998).

Wang, S.P., Leong, L.P., Koh, J.H.W., “Antioxidant activities of aqueous extracts of selected plants”, *Food Chemistry*, 99, 775-783, (2006).

Williams, R.J., Spencer, J.P.E., Rice-Evans, C., “Flavonoids: Antioxidants or Signalling Molecules?”, *Free Radical Biology And Medicine*, 36, 838-849, (2004).

Winston G.W., “Oxidant and antioxidants, in aquatic animals”, *Comparative Biochemistry and Physiology* 100, 173-176, (1991).

Wu, C., Chen, F., Wang, X., Kim, H., He, G., Haley-zıtlın, V., Huang, G., “Antioxidant constituents in fewerfew (*Tanacetum parthenium*) extract and their chromatographic quantification”, *Food Chem.*, 96, 220–227, (2006).

Yeh, C.C., Hou, M.F., Tsai, S.M., Lin, S.K., Hsiao, J.K., Huang, J.C., Wang, L.H., Wu, S.H., Hou, L.A., Ma, H., Tsai, L.Y., “Superoxide anion radical, lipid peroxides and antioxidant status in the blood of patients with breast cancer”, *Clin. Chim. Acta.*, 25, 175 181, (2005).

Young, I. S, Woodside, J. V., “Antioxidants In Health and Disease”, *J Clin Pathol.*, 54,176-186, (2001).

Zengin, G., “Bazı *Centaurea* Türlerinin Bazı Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).

Zengin, G., Uysal, S., Ceylan, R., Aktumsek A., “Phenolic constituent, antioxidative and tyrosinase inhibitory activity of *Ornithogalum narbonense* L. from Turkey: A phytochemical study”, *Industrial Crops and Products*, 7, 1-6, (2015).

Zhang, Q. F., Zhang, Z. R., Cheung, H. Y., “Antioxidant activity of *Rhizoma Smilacis Glabrae* extracts and its key constituent-astilbin”, *Food Chemistry*, 115, 297-303, (2009).

## 6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat TURAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 21/08/1988

Lisans Üniversite : Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi

Elektronik posta : hadvidub@gmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, B-Blok, Bodrum Kat, Sekonder  
Metabolit Laboratuvarı

### Yayın Listesi

:

- Kara, I., Mammadov, R., Kara, Y., Öztürk, A., Turan, M., “The structural of a compound formed by pyrocatechines and iron”, *International Journal of Secondary Metabolite (IJSM)*, 1(1), 18, (2014).

### Konferans listesi

:

- Dinç, B., Aydın, Ç., Özay, C., Turan, M., Erciyes, E., Mammadov, R., “The Effects of *Convolvulus phrygius* (Convolvulaceae) Extract on Biochemical Indices in Rats”, 2<sup>nd</sup> International Symposium Secondary Metabolites (ISSMET), 2014 (Moscow, Russia).
- Kara, I., Mammadov, R., Kara, Y., Öztürk, A., Turan, M., “The structural of a compound formed by pyrocatechines and iron”, 2<sup>nd</sup> International Symposium Secondary Metabolites (ISSMET), 2014 (Moscow, Russia) (Oral Presentation).
- Mammadov, R., Düşen, O., Düşen, S., Gediz, C., Turan, M., Deniz, N., Şahi, B., Candan, A.Y., Sözbilen, D., Sezgin, Ç., Kaska, Y., “ Application of Natural Plant Extracts to Normal Medical Treatment Process of Injured Sea Turtles”, 35<sup>th</sup> Annual Symposium on Sea Turtle Biology and Conversation, 2015 (Muğla, Turkey).

- Turan, M., Öz, U., Özyay, C., Mammadov, R., “Antioxidant Activities of Different Parts of *Calicotome villosa* (Poiret) Link. (Leguminosae) from Turkey”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2015 (Baku, Azerbaijan).
- Taşdelen Özcan, G., Aydın, Ç., Turan, M., Mammadov, R., “*Echinops ritro* L. Türünün Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi”, 1. Ulusal Bitki Fizyolojisi Sempozyumu (UBFS), 2015 (Erzurum, Turkey).
- Turan, M., Öz, U., Mammadov, R., “Türkiye’de Yayılış Gösteren *Calicotome villosa* Türünün Etanol Ekstraktlarının Brine Shrimp (*Artemia salina*) Letalite Testi ile Sitotoksik Aktivitelerinin Araştırılması”, 1. Ulusal Bitki Fizyolojisi Sempozyumu (UBFS), 2015 (Erzurum, Turkey).
- Turan, M., Çetin, H., Mammadov, R., “Larvacidal Activity of *Cyclamen hederifolium* extracts against the larvae of *Culex pipiens*”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2016 (Antalya, Turkey).
- Turan, M., Mammadov, R., “Insecticidal Effect and Biological Activity of *Cyclamen alpinum*”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2016 (Antalya, Turkey).
- Turan, M., Mammadov, R., “Insecticidal Effect and Biological Activity of Endemic *Cyclamen parviflorum*”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2016 (Antalya, Turkey).
- Turan, M., Özdemir Kart, S., Mammadov, R., “Ab-initio Study of Structural and Vibrational Properties of Coumarin and Cis-Coumaric Acid”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2016 (Antalya, Turkey).
- Turan, M., Kart, H. H., Düz, I., Mammadov, R., “Theoretical Investigations of Structural, NMR and FT-IR Spectra for Some Derivatives of Monoterpenes”, Symposium on EuroAsian Biodiversity (SEAB), 2016 (Antalya, Turkey).