

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TURNA YEMİŞİ, ZERDEÇAL VE ÇİLEK MEYVELERİNİN
ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA
YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elçim AYŞAKAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TUTAR

Eylül 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TURNA YEMİŞİ, ZERDEÇAL VE ÇİLEK MEYVELERİNİN
ANTIOKSİDAN ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA
YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elçim AYŞAKAR

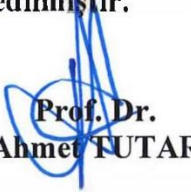
Enstitü Anabilim Dalı

KİMYA

Enstitü Bilim Dalı

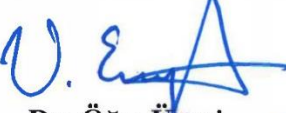
ORGANİK KİMYA

Bu tez 23/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

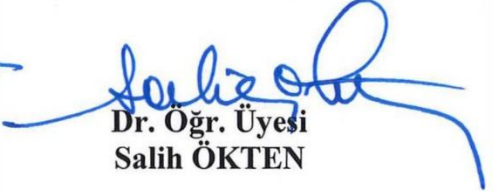

Prof. Dr.
Ahmet Tutar

Jüri Başkanı

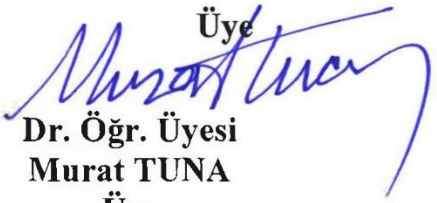

Prof. Dr.
Ulusoy OLGUN
Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Vildan ENİSOĞLU
ATALAY

Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Salih ÖKTEN

Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Murat TUNA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Elçim AYŞAKAR

23.09.2019

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve oluşturulmasında desteklerini esirgemeyen, yol göstericiliği ile rotamı belirleyen Sn. Prof. Dr. Ahmet Tutar ve Dr. Öğr. Üyesi Vildan Enisoğlu Atalay'a, çalışma sırasında geçirdiğim yoğun tempo esnasında tüm desteklerini arkamda hissettiğim tüm aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Serbest Radikaller	1
1.2. Serbest Radikallerin Sınıflandırılması	2
1.3. Antioksidanlar	3
1.4. Antioksidan Hipotezi.....	4
1.5. Antioksidanların Kaynakları	4
1.6. Antioksidan Çalışmalarında Fenolik Bitkilerin Önemi.....	4
1.7. Antioksidan Aktivite Analizinde Kullanılan Mekanizmalar.....	5
1.8. Meyve ve Meyve Çekirdeklerinin Antioksidan Özellikleri	7
1.9. Yiyeceklerdeki Doğal Antioksidanların Türleri.....	9
1.10. Gıda Takviyelerinde Kullanılan Bazı Antioksidanlar	10

BÖLÜM 2.

MOLEKÜLLER.....	12
2.1. Seçilen Moleküller ve Nedenleri	12
2.2. Turna Yemişi ve Antioksidan Özellikleri	14
2.3. Çilek ve Antioksidan Özellikleri.....	15

2.4. Zerdeçal ve Antioksidan Özellikleri	16
--	----

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOD	17
3.1. Hesaplamalı Kimya	17
3.1.1. Giriş	17
3.1.2. Moleküler mekanik yöntemler.....	17
3.1.3. Yarı deneysel (semi-empirical) yöntemler	18
3.2. Kuantum Mekaniği.....	18
3.2.1. Schrödinger denklemi.....	18
3.2.2. Basis Set (Temel Kümeler).....	19
3.2.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT).....	19
3.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi.....	20
3.2.5. Geometri optimizasyonu	21
3.3. HOMO-LUMO Moleküler Orbital Teorisi	21
3.4. Yöntem	21
3.4.1. Konformasyon analizi	22

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA VE BULGULAR	25
4.1. Sinapoylβglucose Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	25
4.2. Catechin Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	30
4.3. Curcuminoid Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	35
4.4. Arbutin Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	39
4.5. Luteoforol Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	43
4.6. Fructose Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	48
4.7. Myricetin Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	54
4.8. Chlorogenic Acid Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar.....	59
4.9. NeoChlorogenic Acid Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar	65
4.10. Çalışılan Tüm Bileşiklere Ait E_{HOMO} ve E_{LUMO} Değerler	69
4.11. Çalışılan Tüm Bileşiklere Hesaplanan Moleküler Tanımlayıcılar	71

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR	73
----------------	----

KAYNAKÇA	75
----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	79
----------------	----



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BHA	: Bütillendirilmiş hidroksi anisol
BHT	: Bütillendirilmiş hidroksi tolüen
SAR	: Ön yapı-aktivite ilişkileri
HAT	: Hidrojen atomu transfer
SET	: Tek Elektron Transfer
SPLET	: Sıralı proton kaybı elektron transfer

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Çilek, zerdeçal ve turna yemişinde ve çalışmanın konusunu oluşturan fenol grubu bileşikler	13
Şekil 2.2. Avrupa turna yemişi.....	14
Şekil 2.3. Çilek.....	15
Şekil 2.4. Zencefil	16
Şekil 3.1. Spartan 14' programı hesaplama ekranı görüntüsü	22
Şekil 3.2. Ubiquinol – 10	23
Şekil 3.3. Ubiquinol – 10 (kararlı konformer)	23
Şekil 3.4. Ubiquinol – 10 EPH.....	24
Şekil 4.1. Sinapoylβglucose Bileşiği Lumo Dağılımı.....	25
Şekil 4.2. Sinapoylβglucose Bileşiği Homo Dağılımı	25
Şekil 4.3. Catechin Bileşiği Lumo Dağılımı	30
Şekil 4.4. Catechin Bileşiği Homo Dağılımı.....	30
Şekil 4.5. Curcuminoid Bileşiği Lumo Dağılımı	35
Şekil 4.6. Curcuminoid Bileşiği Homo Dağılımı.....	35
Şekil 4.7. Arbutin Bileşiği Lumo Dağılımı	39
Şekil 4.8. Arbutin Bileşiği Homo Dağılımı	40
Şekil 4.9. Luteoforol Bileşiği Lumo Dağılımı	44
Şekil 4.10. Luteoforol Bileşiği Homo Dağılımı.....	44
Şekil 4.11. Fructose Bileşiği Lumo Dağılımı	49
Şekil 4.12. Fructose Bileşiği Homo Dağılımı	49
Şekil 4.13. Myricetin Bileşiği Lumo Dağılımı.....	54
Şekil 4.14. Myricetin Bileşiği Homo Dağılımı	54
Şekil 4.15. Chlorogenic Acid Bileşiği Lumo Enerjisi.....	60
Şekil 4.16. Chlorogenic Acid Bileşiği Homo Dağılımı	60
Şekil 4.17. NeoChlorogenic Acid Bileşiği Lumo Dağılımı	65

Şekil 4.18. NeoChlorogenic Acid Bileşiğı Homo Dağılımı.....	65
---	----



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. Serbest Radikallerin Sınıflandırılması	3
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan meyvelerin listesi	22
Tablo 4.1. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	26
Tablo 4.2. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	27
Tablo 4.3. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	28
Tablo 4.4. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	31
Tablo 4.5. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	32
Tablo 4.6. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	33
Tablo 4.7. Curcuminoid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	36
Tablo 4.8. Curcuminoid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	37

Tablo 4.9. Curcuminoid bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	38
Tablo 4.10. Arbutin bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	40
Tablo 4.11. Arbutin bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	41
Tablo 4.12. Arbutin bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	42
Tablo 4.13. Luteoforol bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz f azında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	44
Tablo 4.14. Luteoforol bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	46
Tablo 4.15. Luteoforol bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	47
Tablo 4.16. Fructose bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	49
Tablo 4.17. Fructose bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	51
Tablo 4.18. Fructose bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	52

Tablo 4.19. Myricetin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	54
Tablo 4.20. Myricetin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	57
Tablo 4.21. Myricetin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹).....	58
Tablo 4.22. Chlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	60
Tablo 4.23. Chlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	62
Tablo 4.24. Chlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	63
Tablo 4.25. NeoChlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	65
Tablo 4.26. NeoChlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	67
Tablo 4.27. NeoChlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol ⁻¹)	68
Tablo 4.28. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV)...	70
Tablo 4.29. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV)....	70

Tablo 4.30. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV).....	71
Tablo 4.31. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile elde edilen moleküler tanımlayıcılar	72



ÖZET

Anahtar kelimeler: Zerdeçal, çilek, turna yemişi, antioksidan aktivite, yoğunluk fonksiyonu teorisi, takviye edici gıda

Vücudumuzda belirli etkenler veya günlük yaşantımızla serbest radikaller ortaya çıkar. Serbest radikaller ise kanser gibi birçok hastalığa sebebiyet verir. Bu hastalıklar sinir sistemi, kardiyovasküler sistem, sindirim sistemi gibi birçok sistemde kendini gösterebilir. Serbest radikal aktivitesini ve oluşmasını kontrol altına almak gerekmektedir.

Modern insanın yaşam tarzı ve yeme alışkanlıkları onu enerji seviyelerini yükseltmek, bağışıklık sistemini desteklemek ve çeşitli sağlık faydalarından yararlanmak üzere gıda takviyelerine başvurmasıyla sonuçlanmaktadır. Tüm Dünyada olduğu gibi ülkemizde de takviye edici gıda kullanımı her geçen gün artmaktadır. Beklenen etkinin alınabilmesi için doğru içeriğe sahip ürünlerin tercihi çok önemlidir. Üretim esnasında, seçilen hammaddenin kalitesi, aktifliği, bitki ekstralarında standardizasyonu yapılan molekülün çeşidi önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada turna yemişi, zerdeçal ve çilek meyvesinin antioksidan aktiviteye sahip olması muhtemel dokuz adet fenolik bileşiğin antioksidan aktivitelerini tayin etmek amacıyla hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmıştır. İncelenecek bileşiklerin antioksidatif kapasitesini analiz etmek için HAT, SET-PT ve SPLET olmak üzere üç ana antioksidan mekanizma modellenmiştir. Moleküllerin geometri optimizasyonları, moleküler tanımlayıcılar, tek nokta ve EHOMO-ELUMO DFT//B3LYP/6-31+Gdp metodu ile Gaussian09 programıyla hesaplanmış, görselleştirmeler ise GaussView 5.0 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma gaz ve su olmak üzere iki fazda yapılmıştır.

INVESTIGATION OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF CRANBERRY, TURMERIC AND STRAWBERRY FRUITS BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS

SUMMARY

Keywords: Turmeric, strawberry, cranberry, antioxidant activity, density functional theory, food supplement

Free radicals emerge in our body through certain factors or in our daily lives. Free radicals cause many diseases such as cancer. These diseases can be seen in many systems such as nervous system, cardiovascular system and digestive system. It is necessary to control free radical activity and formation.

The modern man's lifestyle and eating habits result in his use of food supplements to raise energy levels, support the immune system, and take advantage of various health benefits. As in all over the world, the use of supplements in our country is increasing day by day. The choice of products with the right content is very important for the expected effect to be taken. During the production, the quality of the selected raw material, its activity, the type of the molecule standardized in plant extracts becomes important.

In this study, computational chemistry methods were used in order to determine the antioxidant activity of nine phenolic compounds which are likely to have antioxidant activity of cranberry, turmeric and strawberry fruit. To analyze the antioxidative capacity of the compounds to be analyzed, three main antioxidant mechanisms, HAT, SET-PT and SPLET, are modeled. Geometry optimizations, molecular identifiers, single point and EHOMO-ELUMO were calculated by Gaussian09 program with DFT//B3LYP/631+Gdp method and visualizations were performed by using Gauss View 5.0. The study was carried out in two phases as gas and water.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Serbest radikaller gıda oksidasyonunda önemli bir rol oynar ve olması gerekenden çok artış gösterdiğinde kardiyovasküler hastalıklar, kanser, solunum ve boşaltım bozuklukları, diabet, yaşlanma gibi birçok rahatsızlığa sebep olabilir. Serbest radikalleri uzaklaştırmak için fenolik antioksidanların ön yapı-aktivite ilişkileri (SAR) sağlanmıştır (Zhang, 1999). Hidroksil grubunun yeri, süstitüe grupların özelliği ve hidrojen bağı oluşumu gibi uzaklaştırıcı aktiviteyi etkileyen birçok faktör bulunmuştur. Fenolik maddeler aromatik hidrokarbon yapısında bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren oldukça önemli bir madde grubudur (Shahidi ve Naczk, 1995). Diğer fenolik maddelerin bir hidroksil grubu içeren fenolden türediği bilinmektedir.

Teorik bir parametre olan, fenolik antioksidan ile H-ayrılmasından sonra üretilen serbest radikal arasındaki oluşum ısısı farkı (ΔH), antioksidanların uzaklaştırıcı aktivitesini ölçmek için iyi bir indeks olarak ortaya çıkmıştır (Zhang, 1998). Kuantum kimyası hesaplamaları antioksidanların aktivite farklılıklarını araştırmak için oldukça faydalıdır. Belirtilen SAR ve ΔH indeksi, antioksidanların serbest radikalleri uzaklaştırma kabiliyetini karakterize etmektedir. Ayrıca çalışılan dokuz farklı fenolik antioksidan bileşiğinin antioksidan aktivite sıralamalarını oluşturmak için literatürde bulunan Hidrojen atomu transfer (HAT), Tek elektron transfer (SET) ve Sıralı proton kaybı elektron transfer (SPLET) mekanizmalar olmak üzere üç temel mekanizma kullanılmıştır.

1.1. Serbest Radikaller

Serbest radikallerin birden fazla tanımı olmasına rağmen genel olarak dış orbitallerinde bir veya daha fazla eşleşmemiş elektron bulunduran yüksek enerjili molekül olarak tanımlanmaktadır. Eşleşmemiş elektronlarından dolayı oldukça reaktif

olan bu moleküller üst kısımlarına konulan bir nokta ile sembolize edilir. Bu tanım bir elektron ve bir protona sahip olan en basit serbest radikal hidrojen atomu, çoğu geçiş metal iyonları ve oksijen molekülünü kapsamaktadır (Halliwell ve Gutteridge, 1990). Serbest radikaller yediğimiz yiyeceklerde, aldığımız ilaçlarda, soluduğumuz havada, kullandığımız plastik bardaklar gibi çeşitli fiziksel koşullarda ve metabolizma gibi kimyasal süreçlerin yan ürünü olarak hücresel koşullarda var olmaktadır. Serbest radikaller bir kez oluştuğunda zincirleme bir reaksiyon başlatabilirler. Bu moleküller kararsız bir yapıdadır ve kararlı hale gelmek için başka bir molekülden elektron kopartarak onu serbest radikale dönüştürür. Serbest radikaller üç temel yolla oluşur (Kardaş, 2014).

- a. Homolitik kırılan kovalant bağ
- b. Elektron kaybeden kararlı bir molekül
- c. Normal bir moleküle tek elektron transferi

Canlı organizmalarda çeşitli reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan serbest radikaller ve ROT'lar, normal metabolik kimyasal değişimler sırasında ya da çevresel faktörler olan aşırı ışık, sigara dumanı ya da çeşitli zararlı gazlar bulunduran kirli havaya maruz kalınması ya da aşırı egzersiz, antibiyotik gibi tıbbi ilaçların alınması sonucu da oluşabilirler (Güzel, 2001; Marini et al,1996; Valentine et al,1998). Biyolojik süreçlerde ihtiyaç duyulan ve en önemlilerinden olan oksijenden oluşmuş serbest radikallerin yararlı tarafı olduğu gibi kontrolsüz bir şekilde artış gösterecek boyutlara geldiklerinde zararlı olabilirler (Kardaş, 2014). Oksijen hücrelerin ve dolayısıyla canlının yaşamı için son derece önemli ve gerekli bir elementtir ve hücredeki farklı reaksiyonlar sonucunda su haline dönüşmesiyle hücreye ihtiyacı olan enerjiyi sağlar (Villa-Caballero et al, 2000; Wickens, 2001).

1.2. Serbest Radikallerin Sınıflandırılması

Canlı vücudunda hücrelerin yaşamı için olmazsa olmaz olan oksijen molekülü kimyasal yapısı ile en iyi serbest radikal adayı olduğundan bu kavrama en uygun olarak reaktif oksijen türleri (ROT) akla gelmektedir. Her gün doğal olarak

hücrelerimizden O_2 'den reaktif oksijen türleri (ROT) oluşmaktadır. Serbest radikaller oksijen kaynaklı ya da nitrojen kaynaklı olabilir (Tablo 1.1.).

Tablo 1.1. Serbest Radikallerin Sınıflandırılması

Reaktif Oksijenler	Reaktif Nitrojenler
Süperoksit ($O_2^{\cdot-}$)	Nitrik oksit ($NO^{\cdot}$)
Hidroksil ($OH^{\cdot}$)	Nitrojen dioksit ($NO_2^{\cdot}$)
Peroksil ($ROO^{\cdot}$)	Peroksinitrik ($ONOO^{\cdot-}$)
Hidroperoksil ($ROOH^{\cdot}$)	
Lipid peroksil ($LOO^{\cdot}$)	
Alkoksil ($RO^{\cdot}$)	
Ozon (O_3)	

1.3. Antioksidanlar

“Antioksidan” terimi, biyoloji ve tıp alanında en kafa karıştırıcı tanımlardan biridir. Kimyada, “antioksidan” basitçe “reaktif türleri, özellikle oksijen kaynaklı olanları ortadan kaldıran bir bileşik” olarak tanımlanırken, hücre bağlamında bir antioksidanın kavramsal tanımı çok iyi anlaşılmamıştır. Oksitlenme, sürekli serbest radikaller ve reaktif oksijen türlerinin oluşmasına sebebiyet verir. Serbest radikaller reaksiyona girerek, hücrelere ve canlıya zarar verebilir. Buna paralel olarak serbest radikallerin zararlı etkilerini engellemek üzere organizmada antioksidanlar görev yapmaktadır.

Antioksidanlar bu amaçla, reaktif maddeleri ve reaksiyonlarını dengede tutabilmek üzere sürekli aktivite gösterirler. Antioksidanlar, lipidlerin yanı sıra proteinler, nükleik asitler ve karbonhidratlar, DNA gibi okside olabilen diğer hedef molekülleri koruyucu etkilerini de içerecek şekilde tüm bileşikleri de içeren prooksidanlarla başlatılan oksidasyonu ciddi ölçüde engelleyen ya da geciktiren maddelerdir (Becker E.M., 2004). Oksidatif reaksiyonlara etki birkaç şekilde gerçekleşir. Aşağıdaki gibi 3 şekilde olabilir (Rice-Evans, 1994, Seven ve Candan, 1996):

- ROT (reaktif oksijen türleri) oluşmasını engelleyen sistemler:
- ROT'ları yakalayıp nötralize eden antioksidanlar
- Oluşan radikalleri detoksifiye eden sistemler

1.4. Antioksidan Hipotezi

Reaktif oksijen ve nitrojen türleri enerji depolaması toksik maddelerin uzaklaştırılması (detoksifikasyon), kimyasal iletim ve bağışıklık istemi için önemlidir. İnsan vücudunda endojen enzimler (superoxide dismutase, glutathione peroxidase, katalaz) tarafından sürekli üretilmektedir. Bu türler aşırı üretildiği zaman dış oksidatif maddelere maruz kalır. Bu durum önemli biyomoleküllerin (DNA, yağ, protein) hasar görmesine ve savunma mekanizmasının başarısızlığına neden olur (Aruoma, 1998). Antioksidan hipotezi; oksidatif hasarı engelleyen kronik hastalıkların riskini azaltan maddelerdir.

1.5. Antioksidanların Kaynakları

Meyvelerde, sebzelerde, tahıllarda, hayvansal kaynaklı yiyeceklerde, baharatlarda ve içeceklerde antioksidan maddeler bulunmaktadır. Meyvelerden (kırmızı meyveler, yaban merisini, çilek) sebzelerde (domates, kırmızı biber, patates, havuç...), tahıllarda (buğday, pirinç, başak...), hayvansal kaynaklı yiyeceklerde (süt, yumurta, casein, protein...), baharatlarda (zencefil, kimyon, tarçın...), içeceklerde (kahve, çay, şarap, bira...) özellikle yapılarında bulunan vitamin C, fenolik bileşikler, amino asitler, fenolik asitler, flavonlar vb gibi bileşikler bu kaynakların antioksidan özellik göstermesinde etkili olmuştur.

1.6. Antioksidan Çalışmalarında Fenolik Bitkilerin Önemi

Bitki aleminde geniş dağılım göstermeleri ve yiyeceklerimizin çoğunda fenolik bitkilerin bulunması bitki kimyasının en çok araştırılan konularından olmuştur. Son 20 yılda bilim toplumunun fenolik bitkilerde odaklandığı konular aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

- Aromatik bitkiler ve farklı yiyecek bitkilerindeki fenolik antioksidanların kimyasal yapısı ve seviyesi

- Kardiyovasküler, nörodejeneratif hastalıklar ve kanser gibi oksidatif stres ile alakalı çeşitli hastalıkların önlenmesinde fenolik bitkilerin muhtemel rolü
- Fenolik bitkilerin enzim aktivitesini düzenleme kabiliyeti ve biyolojik etkilerinin tam anlaşılabilmesi
- Flavanoidler (polifenoller) gibi bitki fenollerinin bazı sınıflarının proteinlerle bağ yapabilme kabiliyeti
- Hücrel reseptörler ve taşıyıcılar ile flavanol bağlarının dahil olduğu mekanizmalar
- Tatların oluşumu, bozulma önleyiciliği ve tatların stabilizasyonu
- Gıda katkı maddelerinin hazırlanması

1.7. Antioksidan Aktivite Analizinde Kullanılan Mekanizmalar

Elektronegativite (χ), elektron ilgisi (A), sertlik (η), yumuşaklık (S) ve elektrofilik indeks (ω) gibi moleküler tanımlayıcılar bir bileşiğin antioksidan özelliklerini karakterize etmekte kullanılan önemli parametrelerdendir. Elektronegativite bir moleküldeki bir atomun elektron çekme gücü; sertlik kimyasal reaksiyona girme eğilimi, elektronik konfigürasyonun değişimine gösterilen dirençtir. η ve χ aşağıdaki Denk.1.1 ile hesaplanacaktır.

$$\eta \approx (IP - EA) / 2 \quad \chi = -\mu \approx (IP + EA) / 2 \quad (1.1)$$

I iyonizasyon potansiyeli ve A elektron ilgisidir. Bu projede bu parametreler hesaplamalı kimya yöntemlerinden Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT/DFT) M06-2X metodu, 6-311+gd temel kümesi ile modellenecektir. I ve A'nin hesaplanmasında Koopman'ın en yüksek dolu ve en düşük boş enerjili orbitaller yaklaşımı kullanılacaktır. Bunun için ekstraktlardan elde edilen herbir molekülün önce nötral formları optimize edilecek ardından $-E_{HOMO}$ ve $-E_{LUMO}$ enerji değerleri elde edilecektir ($I = -E_{HOMO}$, $A = -E_{LUMO}$). Denk. 1. 2'de belirtildiği gibi η ve χ değerleri hesaplanacaktır:

$$S \approx 1 / (2\eta) \quad (1.2)$$

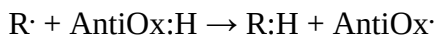
ω atomlar arasındaki bağın ayrışma enerjisinden yola çıkarak elektron alan/veren arasındaki maksimum elektron akışının ölçüsüdür. Kimyasal yumuşaklık (S), bir molekülün elektronik konfigürasyonlarının değiştirilmesine yönelik eğiliminin ölçüsüdür ve dolayısıyla daha önceden tanımlanmış kimyasal sertliğin tersidir. Koopman'ın teorisine göre Denk. 1.3 ile S ve ω parametreleri hesaplanacaktır.

$$\omega \approx \mu^2/2\eta \quad (1.3)$$

Kuantum Modellemeler İle Antioksidan Mekanizmaların İncelenmesi

Hesaplamalı kimya yöntemleri ile antioksidan aktivite hesaplanmasını sağlayan üç adet mekanizma literatürde yer almaktadır:

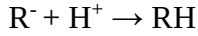
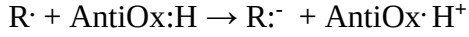
1. Hidrojen atomu transfer: Serbest radikal tek adımda antioksidan bileşiğinin H'i ile birleşerek kararlı ürünü oluşturmaktadır. Bu reaksiyon aracılığıyla aktivite tayininde oldukça önemli bir parametre olan bağ ayrışma entalpisi (BDE) hesaplanmaktadır. Antioksidan aktivite O–H bağının ayrılma enerjisi ile ilişkilidir, bağ enerjisi ne kadar düşük antioksidan aktivitesi o denli yüksek olacaktır, diğer bir ifade ile serbest radikal ile o kadar kolay birleşecektir. BDE değerinin hesaplanması aşağıda Denk. 1.4 ile verilmiştir:



$$\text{BDE} = H(\text{Antiox}\cdot) + H(R\text{:H}) - H(\text{Antiox:H}) - H(R\cdot) \quad (1.4)$$

2. Tek Elektron Transfer Mekanizma: İki adımda gerçekleşen tek elektron transfer mekanizmanın birinci basamağında serbest radikal bileşiği antioksidan molekülün bir elektronunu alarak anyonik forma geçerken antioksidan molekülü katyonik radikal forma dönüşür. SET mekanizmanın ikinci basamağında ise katyonik radikal formundaki antioksidan protonunu anyonik formdaki serbest radikale vererek antioksidan radikali ve nötralize forma geçmiş serbest radikal molekülü oluşur. SET mekanizma iyonizasyon

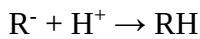
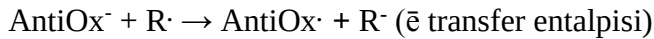
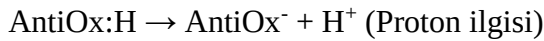
potansiyeli (IP)'nin ve Proton ayrışma enerjisi (PDE)'nin hesaplanmasından (Denk. 1.5- 1.6) sorumludur.



$$\text{IP} = \text{H}(\text{ArOH}^+ \cdot) + \text{H}(\text{e}^-) - \text{H}(\text{ArOH}) \quad (1.5)$$

$$\text{PDE} = \text{H}(\text{ArO} \cdot) + \text{H}(\text{H}^+) - \text{H}(\text{ArOH}^+ \cdot) \quad (1.6)$$

3. SPLET mekanizma: Üç adımda gerçekleşen SPLET mekanizmanın birinci adımında antioksidan molekül hidroksil hidrojenini proton olarak vererek anyonik forma geçer, proton afinitesi (PA) bu basamakta hesaplanır (Denk.1.7.). İkinci adımda ise serbest radikal ile birleşen antioksidan anyonu bir elektronun serbest radikale vererek radikalik forma geçerken serbest radikal bileşiği anyonik forma geçer, bu basamak elektron transfer entalpisinin (ETE) hesaplandığı (Denk.1.8.) basamaktır. Son basamakta ise anyonik formdaki serbest radikal bileşiğin anyon formu proton ile birleşerek nötralize olur. Aşağıda SPLET mekanizmanın basamakları verilmiştir (Rimarčík et al., 2010; Lu et al., 2014; Xue et al., 2014; Zheng et al., 2017):



$$\text{PA} = \text{H}(\text{ArO}^-) + \text{H}(\text{H}^+) - \text{H}(\text{ArOH}) \quad (1.7)$$

$$\text{ETE} = \text{H}(\text{ArO} \cdot) + \text{H}(\text{e}^-) - \text{H}(\text{ArO}^-) \quad (1.8)$$

1.8. Meyve ve Meyve Çekirdeklerinin Antioksidan Özellikleri

Meyveler birkaç çeşit vitamin ve mineral tuzları içermesi ile besleyici değerleri yüksek olan ürünlerdir. Meyvelerin çoğu vitamin C karotenoidler ve polifenolik bileşiklerce zengin yapılardır. Ayrıca yabani bitki meyvelerinin en iyi antioksidan kaynağı olduğunu yapılan çalışmalar göstermiştir.

Siyah frenk üzümü (black currant) ve kırmızı orman meyveleri (berry fruit) vitamin C ve fenolik bileşiklerce çok zengindir. Bu sebeple yüksek antioksidan etki gösterirler (Högg et al 1995 ve Benvenuti et al 2004).

Çoğu çalışma çilek meyvesinin antioksidan özelliklerini araştırmıştır. Vitamin C bakımından zengin bir meyvedir (35104 mg\100g). Fenolik bileşikler bu meyvede yaklaşık 20 mg/g'dır. Bu sebeple çilek meyvesi güçlü bir antioksidandır.

Aronia Malanocarpa meyvesi en zengin polifenol kaynağı olarak bilinir. %50 den fazla antosiyanin ve 40-70 mg/g polifenol bileşiği içerir. Bu sebeple güçlü bir antioksidandır.

Üzüm meyvesi özellikle çekirdek ve kabuklarında fenolik bileşikler içerir. Ayrıca üzüm meyvesi hidroksi sinnamikasit, antosiyanin ve flavonlar içerir. Özellikle şarap yapı sırasında en zengin kaynağı içinde barındırır. Yapılan çalışma çok aktif antioksidan kaynağı olduğunu, yağ metabolizmasını düzenlediğini ve lipoproteinlerin oksidasyonunu inhibe ettiğini göstermiştir (Lutomski ve Mscisz 2003).

Çoğu meyve ve sebzelerin reaktif oksijen ve nitrojen türlerine karşı antioksidan etkileri araştırılmıştır. Bazı sentetik antioksidanların toksik etkilerinin var olduğu bilinmektedir. Bu yüzden doğal etkili ve ekonomik antioksidan arayışları devam etmiştir. Meyve çekirdeklerine ait antioksidan çalışmaları az popüleriteye sahip olmalarından ve ticari uygulamalarının az olmasından dolayı pek tercih edilmemiştir. Fakat tropik meyvelerin çekirdeklerine ait antioksidan çalışmaları çok güçlü potansiyel aktiviteye sahip olduğunu ispatlamıştır (Soong ve Barlow, 2004).

Bazı meyve çekirdekleri çok büyük miktarlarda üretilmektedir (Zeytin çekirdekleri ve mango çekirdekleri gibi). Bu sebeple bu meyvelerin çekirdekleri bu amaç için kullanılabilir. Hatta yapılan bazı çalışmalar çekirdeklerin meyvenin yenilen diğer kısımlarından daha yüksek oranda antioksidan etkiye sahip olduğunu kanıtlamıştır (Soong ve Barlow, 2004).

Beslenme faktörleri organizmalardaki serbest radikallerin sonuçlarının engellenmesinde önemli rol oynar. Doğal antioksidanlarca zengin diyetler organizmalardaki antioksidan potansiyelinin artmasında önemli etkiye sahiptir. Yiyeceklerde antioksidan kaynaklarının yeterli seviyede olması bağışıklık sisteminin güçlenmesinde ve hücrelerin savunma kabiliyetlerinin artmasında önemli rolü olduğu düşünülmektedir.

1.9. Yiyeceklerdeki Doğal Antioksidanların Türleri

Beslenme faktörleri organizmalardaki serbest radikallerin sonuçlarının engellenmesinde önemli rol oynar. Doğal antioksidanlarca zengin diyetler organizmalardaki antioksidan potansiyelinin artmasında önemli etkiye sahiptir. Yiyeceklerde antioksidan kaynaklarının yeterli seviyede olması bağışıklık sisteminin güçlenmesinde ve hücrelerin savunma kabiliyetlerinin artmasında önemli rolü olduğu düşünülmektedir (Ghiseli et al 2000, Prior 2003, Grajek 2004).

Vitamin E, Vitamin C, Vitamin A ve provitamin Beta karoten antioksidan özelliğine sahiptir. Son zamanlarda karotenlere ait olan bileşiklerin antioksidatif özelliklerine ait çalışmalar yapılmıştır. Likopen ve lutein en etkili antioksidanlardır. Özellikle likopen singlet oksijeni yok eden en etkili bileşiktir. Fakat fazla miktarlarda tüketilmesi bazı kanser türleri ile ilişkili olduğu yapılan çalışmalar göstermiştir. (Wasowicz ve Gromadzinska 2005, Omoni ve Aluka 2005). Lutein retinayı serbest radikallerin zararlı etkilerine karşı korumasının yanında iç duvarlardaki yağlı materyal plaklarının depozitlenmesini engeller (Boileau 2002, Boban 2002).

Son birkaç yıldır bilim adamları büyük bir ilgi ile fenolik bileşiklere yönelmiştir. İki ana gruba ayrılan bu bileşikler ya fenolik asit türevleri ya da flavonoidlerden elde edilir. Heterosiklik karbon halkasının yapısına bağlı olarak birçok alt gruplara da ayrılırlar. Sahip olduğu (-OH) grubunun yeri ve sayısı çeşitli bileşiklere ayrılmasına ve çok çeşitli biyoaktif özellik göstermesine neden olmuştur. -OH grubunun sayısı ve lokasyonu ile ilgili antioksidan aktivitelerin nasıl arttığını yapılan çalışmalar göstermiştir (Scalbert and williamson 2000, Manach et al 2005).

1.10. Gıda Takviyelerinde Kullanılan Bazı Antioksidanlar

Gıda kalitesi tüketici kabulü açısından tadı, aroması ve görünür karakteristik özellikleri ile belirlenir. Uygun yiyecekler için artan talep hazır gıda endüstrisinin büyümesine neden olmuştur. Artan popülasyon ihtiyaçlarını karşılayabilmek için marketlerde gıda tüketim malzemeleri çok çeşitli ürünlerle hizmete sunulmuştur. Doymamış yağ asidi içeren çoğu gıda katkı maddeleri özellikle oksidatif stres altında çok kolay bozulabilmektedir. Bu nedenle oksidasyonu azaltma çabaları gıda bilimcileri için büyük bir çalışma alanı oluşturmıştır. Çoğunlukla en iyi strateji olarak antioksidan katkı maddeleri kullanılması öngörülmüştür.

Sentetik fenolik antioksidanlar BHA, BHT, propil gallat etkili oksidasyon inhibitörleridir. EDTA gibi şelatlayıcı moleküller metallerle bağ yaparak prosese katkılarını azaltır. Bazı vitaminler (askorbik asit, alfa tokofenol...), çoğu bitki ve baharatlar (Kimyon, kekik, zencefil...), bitki ekstraktları (Çay, üzüm çekirdeği), antioksidan bileşikler içerir. Doğal ve sentetik antioksidanlar serbest radikalleri önler. UV ışığı altında (100-400 nm) ışığı absorblar, otooksidatif hasarı, tat ve koku bozulmasını önler. Bunun yanında gıdanın besin değerini artırır, zararlı bakterilerin üremesini önler, pH dengesini sağlar.

Gıdalarda kullanılan antioksidanlar serbest radikalik yağlara hidrojen veya elektron vererek bir kompleks oluştururlar. Kendileri kararlı yapıya sahip olduklarından elektron verdiklerinde antioksidanlar serbest radikallere dönüşmezler. Gıdalarda kullanıldığında antioksidanların şu özelliklere sahip olması gerekir.

1. Hem su hem de yağ fazında homojen olarak çözülmelidir.
2. Düşük uçuculuğa sahip olmalıdır.
3. Özel bir tat ve kokuya sahip olmamalıdır.
4. Az miktarda dahi etkili olup, kolay elde edilebilmeli ve pahalı olmamalıdır.
5. Ürünlerde renk değişimi oluşturmamalıdır.

Ambalajlanmış gıda materyallerinin çoğunda oksidasyonu önlemek için BHA ve BHT kullanılmaktadır (Brewer, 2011).

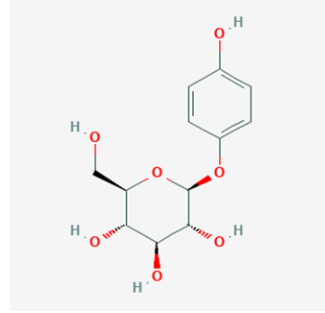


BÖLÜM 2. MOLEKÜLLER

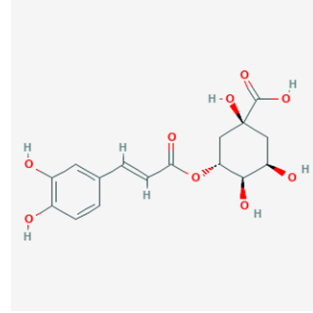
2.1. Seçilen Moleküller ve Nedenleri

Bitkilerde bol miktarda bulunan organik bileşikler sınıfındaki Polifenoller, son yıllarda ilgi duyulan bir alan haline gelmiştir. Yapılan son araştırmalar göstermiştir ki polifenol tüketiminin metabolizma, kilo, kronik hastalık ve hücre çoğalmasının düzenlenmesi yoluyla sağlıkta hayati bir rol oynamaktadır. Kısa ve uzun vadeli sağlık etkileri tam olarak tanımlanmamış olmasına rağmen, 8.000'in üzerinde polifenol tanımlanmıştır (Cory ve ark, 2018). Bunlardan bazıları yeşil çay, çilek, portakal, greylift, kızılıık, domates, zencefil, zerdeçal, maydanoz vb. bitkilerdir (Weichselbaum, 2010). Polifenollerin nörodejeneratif hastalıklar, kanser, obezite, kardiyovasküler hastalık, tip II diabet, iltihap gibi birçok hastalık üzerinde koruyucu etkisi olduğu görülmüştür (Cory ve ark, 2018).

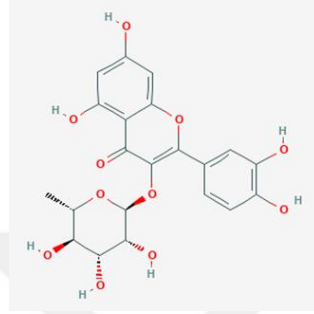
Bu çalışmada çilek, zerdeçal ve turna yemişinde bulunan fenol grubu içeren 9 moleküle ait 2 boyutlu yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.1.).



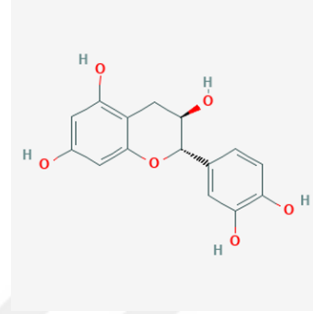
Arbutin



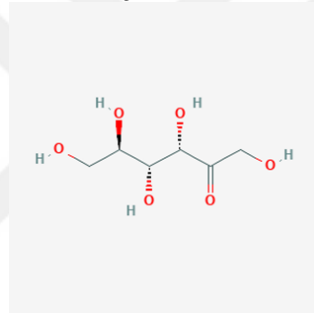
Chlorogenic Acid



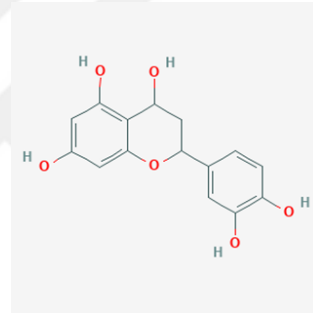
Quercitrin



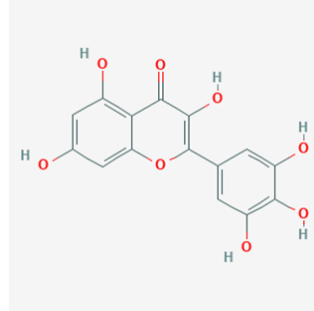
Catechin



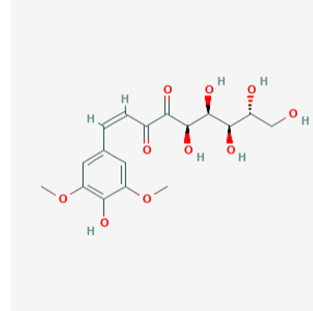
Fructose



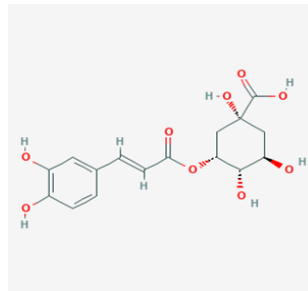
Luteoforol



Myricetin



Sinapoyl-β-glucose



Neochlorogenic Acid

Şekil 2.1. Çilek, zerdeçal ve turna yemişinde ve çalışmanın konusunu oluşturan fenol grubu bileşikler

2.2. Turna Yemişi ve Antioksidan Özellikleri

Avrupa turna yemişi (Şekil 2.2.) meyvesindeki en önemli biyoaktif bileşik grupları olan polifenolik ve triterpen bileşikleri, güçlü antioksidan özelliğe ve bazı kronik hastalıkları hafifletme üzerine çalışmaları bulunmaktadır. Tüm önemli *Vaccinium* türlerinin (*V. acrocarpon*, *V. oxycoccos* L., *V. vitis-idaea* L.) meyvelerinin serbest radikal reaksiyonlarının devam etmesini önleme konusunda güçlü bir potansiyele sahip olduğu kanıtlanmıştır. Kızılılık meyveleri, düşük yoğunluklu lipoproteinlerin oksidasyonu ve vasküler endotelde oksidatif ve inflamatuvar hasarı içeren oksidatif süreçleri inhibe eder. Sonuçlar, yaygın olarak yetiştirilen Avrupa turna yemişi, yüksek antioksidan aktivite (tüm çeşitlerin en yüksek ABTS + süpürme kapasitesi, benzer OH ve daha düşük DPPH süpürme kapasitesi) ile karakterize olduğunu göstermiştir. Turna yemişinin *vaccinium macrocarpon* cinsi ticari olarak kullanılan türüdür. Oysa *Vaccinium oxycoccos*, özellikle antikanser, kardiyoprotektif veya idrar yollarının tedavisinde kullanılan cinsi olup çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yayınlanan makalelerin çoğu Avrupa yaban mersini'nin antimikrobiyal etkisi üzerine odaklanmıştır (Jurikova ve ark, 2018).



Şekil 2.2. Avrupa turna yemişi

2.3. Çilek ve Antioksidan Özellikleri

Çilek, taze ya da işlenmiş formlarda en yaygın ve en çok tüketilen meyveler arasındadır (Şekil 2.3.). Yüksek C vitamini ve folat içeriği ile, aynı zamanda çok çeşitli fenolik bileşenlerle zenginleştirilen besinsel bileşime sahiptir. Flavonoidler, özellikle antosiyaninler, en iyi bilinen çilek polifenolik bileşikler olan bu bileşiklerin ana sınıfıdır. Bilindiği gibi polifenoller meyvelerde bulunan en önemli ve iyi bilinen biyoaktif bileşikler arasındadır. Farklı diyet kaynaklarından gelen çok çeşitli polifenoller, cildin korunması için sistemik ve topikal uygulamalarına olan ilginin artmasına neden olan önemli cilt koruyucu etkilere sahiptir. Bu ilginin büyük kısmı polifenollerin antioksidan özellikleri ile ilgilidir. Polifenollerin özelliklerini, hücre sinyalleme modülasyonuna kadar antioksidasyonun ötesine genişletmesi, potansiyel antikanser özellikleri hakkında ilginç bir fikir vermektedir.

Geçtiğimiz birkaç yılda, polifenol antioksidan kapasitesi, mutajenez ve kanser başlatılmasının inhibe edilmesinde, ROS süpürme, antioksidan enzimleri aktive etme, arjinojen ile indüklenmiş DNA adükt oluşumunu önleme kapasiteleri vasıtasıyla, göze çarpan etki mekanizmalarından biri olarak dikkate alınmıştır. DNA onarımını iyileştirir ve genel oksidatif DNA hasarını azaltır (Giampieri ve ark., 2014).



Şekil 2.3. Çilek

2.4. Zerdeçal ve Antioksidan Özellikleri

Curcuma longa (Şekil 2.4., Zingiberaceae familyasına ait, Güney Asya'ya özgü ve yaygın zerdeçal olarak bilinen, çok yıllık bir bitkidir. Bitkinin tıbbi özelliklere sahip olduğu inancı nedeniyle bitkisel ilaç olarak kullanılır. *C. longa*, antioksidan, anti-tümör, antimikrobiyal, anti-inflamatuar, yara iyileşmesi ve gastroprotektif faaliyetler gibi farklı etkilere sahiptir.

Kimyasal ve doğal toksinlere uzun süre maruz kalmak, hayvanlarda veya insanda toksisiteye neden olabilir. Bu toksinler, kardiyovasküler sistem, beyin, karaciğer, böbrek ve akciğer gibi farklı organlarda toksisiteye neden olur. Son çalışmalar bitkisel ilaçların bu ajanların toksisitesinin azaltılmasında rol oynadığını göstermiştir.

Daha fazla farmakolojik etkiye sahip olan bitkisel ilaçlardan biri *C. longa* ve onun aktif kurucu maddesidir. Çalışmaların çoğu, *C. longa* ve aktif bileşiklerinin, özellikle inflammatuar sitokinlerin, antioksidan ve antiapoptotik etkilerin azaltılması yoluyla nefrotoksisiteyi, hepatotoksisiteyi, kardiyotoksisiteyi, nörotoksisiteyi ve akciğer toksisitesini azalttığını göstermiştir (Hosseini and Hosseinzadeh, 2018).



Şekil 2.4. Zencefil

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Hesaplamalı Kimya

3.1.1. Giriş

Hesaplamalı kimyası bir molekül geometrilerini, reaktiviteleri, spektrumları ve diğer özellikleri matematiksel olarak hesaplar. Hesapsal kimya, Hyperchem, Gaussian, Cache, Mopac, Quanta, Alchemy ve bunun gibi programlarla teorik olarak analiz eder. Moleküllerin ve geçiş durumlarının enerjilerini, elektronların nerede yoğunlaştığını, bağ reaksiyon enerjilerini vb. Ayrıca UV, NMR, IR spektrumlarını da hesaplayabilir. Hatta bir reaksiyonun ne kadar hızlı olması gerektiğini de söyler (Lewars, 2016).

Kimyasal hesaplamalar için iki şekilde yapılabilir. Bunlardan biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri kuantum kimyasal hesaplamalardır. Geometri optimizasyonu ile en düşük enerjili molekül yapısı hesaplanır. Titreşim frekansı ile ise atomların hareketleri ile yapı ve enerjiye bağlı değişir. Hemen hemen çoğu yöntemler için frekans hesaplamasını yapmak olası değildir.

3.1.2. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküllerin yapılarını ve özelliklerini belirlemek için klasik fizik yasalarına dayanan moleküler mekanik yöntemler kullanılmaktadır. Mekanik yöntemler, bir moleküler sistemde elektronlara dikkat edilmez. Sadece, çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları gerçekleştirebilirler. Elektronik etkiler dolaylı olarak hesaba etkiler. Böylece moleküler mekanik hesaplamaları zaman ve hız açısından büyük kolaylık sağlar.

3.1.3. Yarı deneysel (semi-empirical) yöntemler

İlgili yöntemde gerçek moleküler herhangi bir sistemin sahip olduğu toplam enerjiye karşı gelen operatörü yerine daha basit bir hamiltoniyen yazılır. Hückel moleküler orbital teorisi (HMO) ve genişletilmiş Hückel teorisi (EH) yarı deneysel yöntemlere örnek olmaktadır. Yöntemlerde kullanılan integraller hiçbir zaman kullanılmaz, bunun yerine düzeltme parametreleri tercih edilir.

Pople ve yardımcıları, Coulomb ve overlap (örtüşme) terimlerinden oluşan seküler determinanttan overlap integrallerini çıkararak işlem fazlalığını azaltmanın mümkün olduğunu görmüşlerdir. Bu varsayım, Complete Neglect of Differential Overlap yöntemini ortaya çıkarmıştır. CNDO yöntemi elektron–elektron itmesini inelerken, etkileşen elektronların aynı spinli veya zıt spinli olmasını işleme almamaktadır. Elektron integrallerinin, aynı atom üzerindeki elektronların farklı (Differential) örtüşmelerinin bir düzeltme faktörü olarak CNDO’ya eklenmesiyle Intermediate Neglect of Differential Overlap yöntemi türetilmiştir. Daha sonra bu metotlara yeni düzeltme parametrelerinin eklenmesiyle MINDO (Modified INDO), Austin Model 1, Parameterized Austin Model 3, Michael Zerner’s INDO gibi modeller eklenmiştir. Bu yöntemleri yapısında bulunduran paket programlarından bazıları MOPAC, GAUSSIAN, AMPAC, HYPERCHEM isimleriyle hesaplamalarda tercih edilmektedir.

3.2. Kuantum Mekaniği

3.2.1. Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur (Çınar, 1988). Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve aşağıda verilen (Denk 3.1) bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır (Foresman ve Frish 1996). Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\Psi=E\Psi \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H , Hamilton operatörü; E , sistemin toplam enerjisi; Ψ , dalga fonksiyonunu göstermektedir (Hanna 1981).

3.2.2. Basis Set (Temel Kümeler)

Roothan tarafından, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya konulmasıyla beraber iki önemli temel küme türetilmiştir.

- a. Slater tipi orbital (STO)
- b. Gaussian tipi orbital (GTO)

İntegrallerin daha hızlı hesaplandığı GTO günümüzde daha popülerdir. Bunlarla ilgili, 4 seviye temel küme geliştirilmiştir ve aşağıda kısaca belirtilmiştir (Becke, 1993):

- a. Minimal Basis Set; STO ve GTO fonksiyonlarının karışımı ile elde edilmiştir. (STO-nG) : STO-3G, STO-4G gibi.
- b. Split-Valence Basis Set; GTO fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir. 4-21G, 6-31G gibi.
- c. Polarization Basis Set; Polarizasyon temel kümeleri ile elde edilmiştir. 6-31Gd, 6-31Gdp gibi.
- d. Difüzyon Fonksiyonları; Geniş s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanması ile elde edilmiştir. 6-31+Gd, 6-31+Gdp gibi.

3.2.3. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT)

Etkileşim enerjilerini dikkate almayan HF modelinin yerine, elektron korelasyonlarının hesaplanması gereken durumlar için geliştirilmiş olan yoğunluk fonksiyon yöntemi DFT ile gösterilir. DFT yöntemi, elektron korelasyonlarının

modellenmesi ile elektron yoğunluğunun hesaplanmasıdır. DFT yönteminde elektronik enerji aşağıda verilen terimlere ayrılarak hesaplanmaktadır (Denk. 3.2.):

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

E^T = Elektron hareketini kapsayan kinetik enerjiye ait terim

E^V = Çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek-çekirdek itmesine dair potansiyel enerji terimi

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terim

E^{XC} = Geriye kalan diğer tüm elektron-elektron etkileşimleri.

3.2.4. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Gerek dalga mekaniğini esas alan HF teorisinin, gerekse korelasyon enerjilerini hesaplayan DFT modellerinin tek tek kullanılmasının yerine iki teorisinin birleştirilmesi sonucunda karma modeller üretilmiştir. Geliştirilen bu modeller ile toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Bir karma model de, bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke tarafından geliştirilen değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC (Denk. 3.3) için aşağıdaki karma model aşağıda verilmiştir:

$$E_{\text{karma}}^{XC} = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + C_{\text{CFT}}^{XC} \quad (3.3)$$

Becke tarafından önerilen BLYP ve B3LYP karma modelleri arasında üç parametrelili B3LYP metodu en iyi hesap yapandır. Bu modelde bir molekülün toplam enerji ifadesi (Denk. 3.4);

$$E_{\text{B3LYP}} = E_V + E_J + E_{\text{B3LYP}}^{XC} \quad (3.4)$$

olarak elde edilir (Marcotrigiano Oledı, 1999).

3.2.5. Geometri optimizasyonu

Geometri optimizasyonu tüm hesaplamalı bilim adamları tarafından kullanılan bir tekniktir. Kaba geometrik yaklaşımları alıp mümkün olduğunca kesin hale getirme yöntemidir. Geometri optimizasyonunun amacı molekülü en stabil kılan atomik bir düzenleme bulmaktır. Moleküller, enerjileri düşük olduğunda en kararlıdır.

Dolayısıyla, moleküler bir geometriyi optimize etmek için hangisinin en düşük enerji değerine sahip olduğunu görmek için çeşitli olasılıkları test etmek istersiniz. Bilim insanlarının bunu yapmasının bir yolu, Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES) oluşturmaktır. PES, farklı moleküler geometriler ve bunlara karşılık gelen tek nokta enerjileri arasındaki matematiksel bir ilişkidir.

3.3. HOMO-LUMO Moleküler Orbital Teorisi

Moleküler orbital, atomik orbitallerin üst üste çakışması ile meydana gelmektedir. Moleküler etkileşimde, birbirleriyle etkileşime giren iki önemli yörünge vardır. Orbitalleri elektron ile dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital (highest occupied molecule orbital, HOMO) ve orbitallerin boş olduğu en düşük enerjili moleküler orbital (lowest unoccupied molecular orbital LUMO). Moleküllerden birine doldurulan ve diğer yörüngede elektron bulunmayan bir çift elektron yerleştiğinde, bu etkileşim çok kararlıdır ve dolu-boş etkileşim olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO orbitalleri bir çifttir ve iki molekülün enerjisinde birbirine çok yakındırlar. Bu nedenle, aralarındaki etkileşim çok güçlüdür.

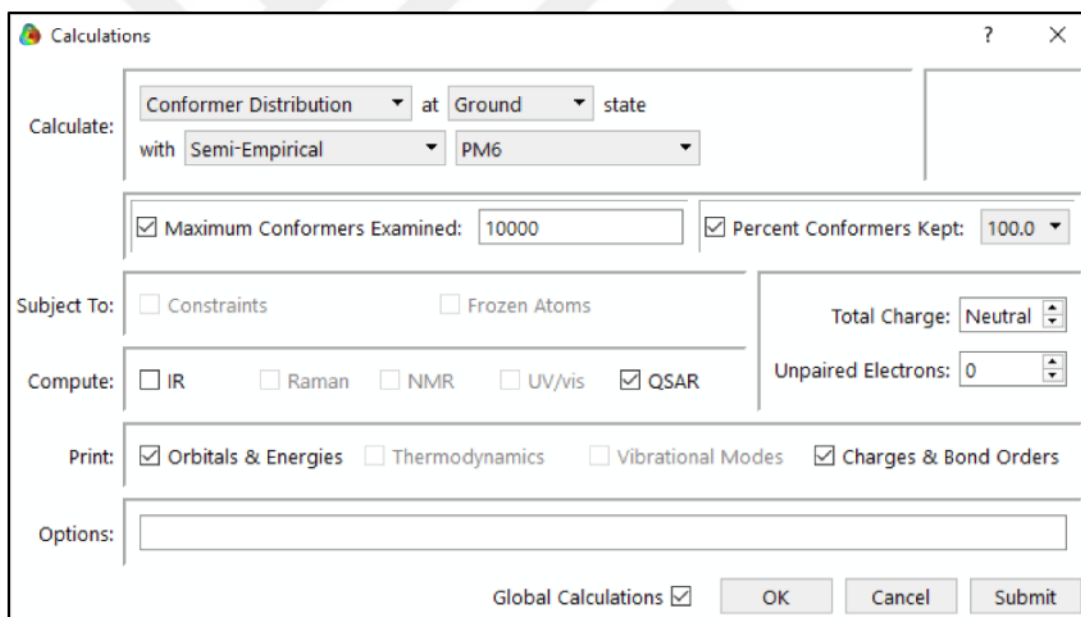
3.4. Yöntem

İlgili tez çalışmasında ele alınan meyveler aşağıda Tablo 3.1.'de yer almaktadır. Materyal olarak her bir meyvenin bileşenine dair ilgili literatür taraması yapıldıktan sonra aktif madde bileşenleri gözetilerek

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan meyvelerin listesi

Çalışılan Meyveler	
1	Turmeric (Curcuma Longa)
2	Turna Yemişi (Vaccinium-Oxycoccos)
3	Çilek (Fragaria)

Yapılan çalışmada kullanılan meyvelerin Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases (Dr.Duke's, 1992) veri tabanından bileşen listeleri çıkartılıp, içerisinde 9 tane fenolik bileşen moleküllerinin 3-boyutlu yapıları CAS numaraları kullanılarak NIST veri tabanından çekilerek konformasyon analizi yapıldı. Spartan 14' (Hehre, 2003) programında her bir molekülün dönmeye izinli tekli bağları "set torsion" seçeneği üzerinden belirledikten sonra hesaplama arayüzünde "conformer distribution" seçeneği ile yarı-deneysel PM6 metodu uygulanarak "QSAR" taraması yapılması için işaretlenerek hesaplama yapıldı.

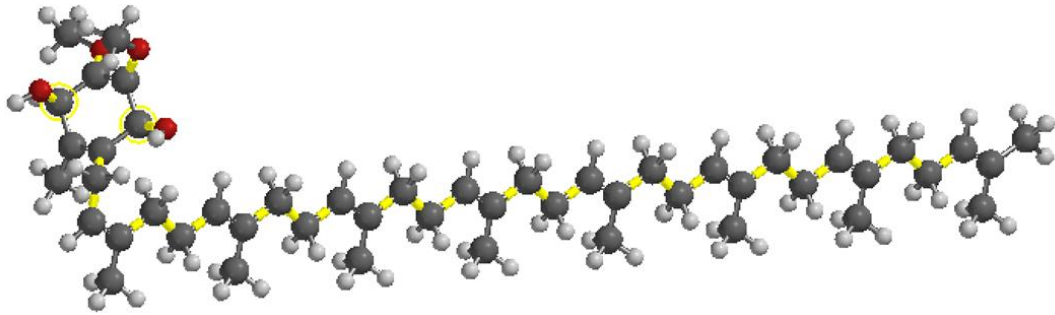


Şekil 3.1. Spartan 14' programı hesaplama ekranı görüntüsü

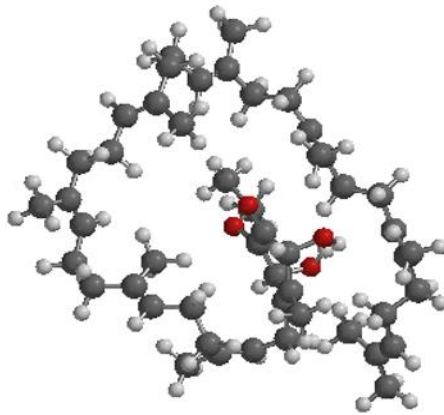
3.4.1. Konformasyon analizi

Konformasyonel izomerizm, izomerler arasında tekli bağların dönmesiyle karşılıklı olarak birbirlerine dönüşebildiği bir stereoizomerizm tarzıdır. Bu tür izomerler genelde konformasyonel izomer ya da konformer olarak adlandırılır. Tekli bağlardaki dönüşler, konformerlerin birbirlerine dönüşme durumu için aşılması gerekli olan

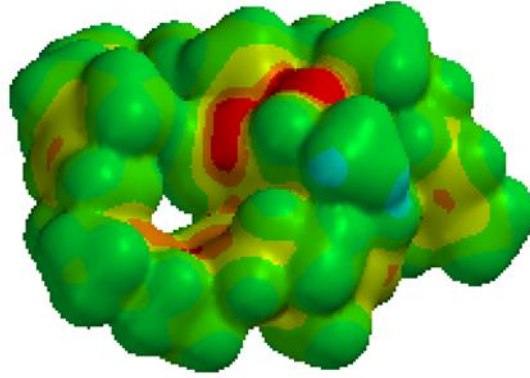
dönme enerji bariyerine göre kısıtlanmıştır. Konformasyonel izomerizm durumu tekli bir bağın etrafında olan rotasyondan dolayı ortaya çıkar. Başka bir deyişle, enerji bariyeri iki izomerin birbirine dönüşebilmesi için yeterince küçük olmalıdır. Herhangi bir molekülün σ (sigma) bağları etrafında, tekli bağ, dönme nedeniyle olabilecek farklı durumlardaki yapılar, konformasyonlar ve bunun sonucunda konformasyonel izomerler ya da konformerler denir. Bu bağ dönmeleri sırasında oluşabilecek olan enerji değişimlerine konformasyonel analiz denir. Bu adım bir molekülün yapısı ve bir reaksiyonun sonuçlarını saptamak için önemlidir. Molekülün moleküler özelliklerinin tayini için önemli bir etkiye sahiptir. Bu analiz, en basit yapıları alkanlar için geliştirilmiş ve uygulanmasının yanında aynı özellikleri barındıran diğer işlevsel gruplara sahip olan moleküllerde uygulanabilir. Aşağıda Spartan 14' programı kullanılarak ubuquinol - 10 molekülünün başlangıç geometrisi ve konformer taraması sonucunda elde edilen geometrisi verilmiştir(Şekil 3.3.).



Şekil 3.2. Ubiquinol – 10



Şekil 3.3. Ubiquinol – 10 (kararlı konformer)



Şekil 3.4. Ubiquinol – 10 EPH

Bu çalışmada her bir molekülün konformasyonel analizi yapılarak, hacimleri, LogP değerleri, dipol moment değerleri, elektrostatik potansiyel haritaları yarı-deneysel PM6 metodu kullanılarak Spartan 14' programında hesaplandı.

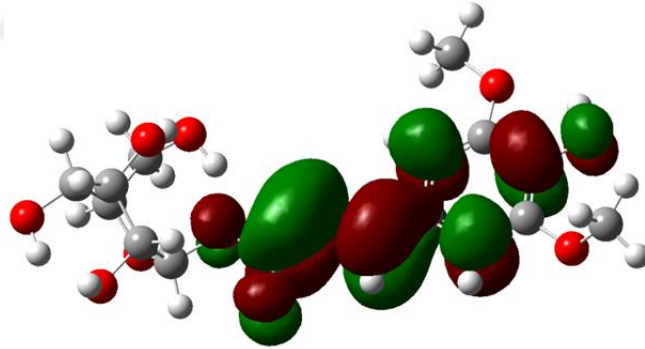
Hesapsal kimya analizleri Gaussian09 (Frisch ve ark., 2009) ile görselleştirmeler GaussView 5.0 (Dennington R ve ark., 2009) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

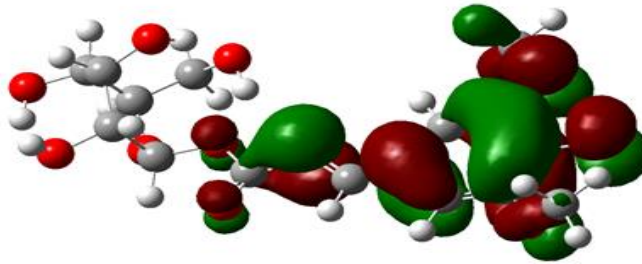
Çalışılan aday antioksidan türevi bileşikler DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında ve su fazında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda Tablo 4.1. ve Tablo 4.3.'te verilmiştir. Ayrıca hesaplamalardan elde edilen ilgili bileşiklere ait HOMO ve LUMO haritaları da aşağıda verilmiştir (Şekil 4.1., Şekil 4.17.).

4.1. Sinapoylβglucose Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.1. Sinapoylβglucose Bileşiği LUMO Dağılımı



Şekil 4.2. Sinapoylβglucose Bileşiği Homo Dağılımı

Tablo 4.1. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
sinapoylβglucose O3	460,587343	1415,93853	-955,328214	-854,3812833	1516,885461
sinapoylβglucose O4	480,8780734	1441,06635	-1014,75557	-859,2183732	1596,603543
sinapoylβglucose O5	471,0543976	1427,31469	-1028,81932	-855,2903889	1600,843621
sinapoylβglucose O8	402,5761066	1282,574525	-932,967277	-779,0285144	1436,513287
sinapoylβglucose O10	474,5503558	1425,882716	-962,309445	-850,3624567	1537,829704

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO5>Sinapoylβglucose O10>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO10>Sinapoylβglucose O5>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO3>Sinapoylβglucose O10>SinapoylβglucoseO8 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO5 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO8 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.2. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Sinapoly β-Glucose O3	-1412,904496	-1412,866038	-0,01171317	-420,0370468	-3709869,068
Sinapoly β-Glucose O4	-1413,162533	-1412,856497	-0,29533011	-1122,565002	-3709801,908
Sinapoly β-Glucose O5	-1413,167112	-1412,861539	-0,29556369	-1121,347689	-3709813,317
Sinapoly β-Glucose O8	-1413,203158	-1412,926931	-0,29399873	-1044,29932	-3709912,064
Sinapoly β-Glucose O10	-1413,171799	-1412,859378	-0,2916074	-1139,32903	-3709836,011

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO3 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO3 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO3 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.3. Sinapoylβglucose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Sinapoly β-Glucose O3	-1413,172994	-1412,8692	-0,276154147	-1128,70407	-3709891,745
Sinapoly β-Glucose O4	-1266,347077	-1412,859504	-1266345664	-3,32479E+12	-3709825,381
Sinapoly β-Glucose O5	-1413,168395	-1412,864615	-0,29223198	-1128,665194	-3709837,457
Sinapoly β-Glucose O8	-1413,204632	-1412,930305	-0,29188335	-1051,335371	-3709933,512
Sinapoly β-Glucose O10	-1413,172995	-1413,134537	-0,29280218	-432,0621072	-3709848,036

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO10 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO4 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO5 sıralamasında bulunmuştur.

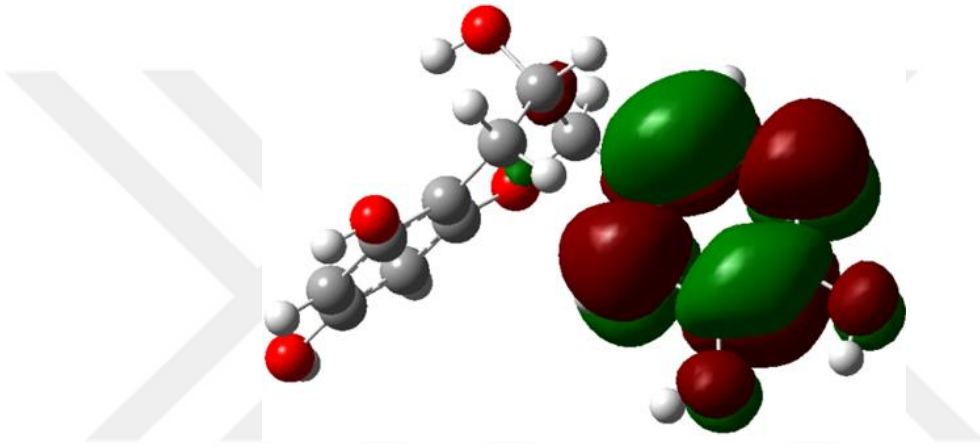
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; SinapoylβglucoseO4>SinapoylβglucoseO10>SinapoylβglucoseO5>SinapoylβglucoseO8>SinapoylβglucoseO3 sıralamasında bulunmuştur.

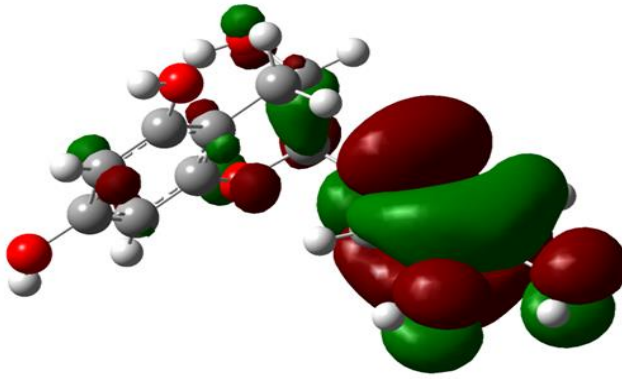
Sinapolyßglucose bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Sinapolyßglucose O8 olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.2. Catechin Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Catechin Bileşiği LUMO Dağılımı



Şekil 4.4. Catechin Bileşiği HOMO Dağılımı

Tablo 4.4. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Catechin26	0,15571032	0,49315218	-0,38231255	-784,9836997	1513,548949
Catechin25	0,14497027	0,48435121	-0,3717528	-790,0747543	1457,626324
Catechin24	0,15460481	0,49936068	-0,37133354	-804,186633	1481,821042
Catechin23	0,15575503	0,5012112	-0,36782176	-806,0252706	1475,620766
Catechin22	0,17679324	0,52896934	-0,38445728	-823,6684468	1574,533144

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gd,p düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin24>Catechin26>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin22>Catechin23>Catechin24>Catechin25>Catechin26 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin23>Catechin24>Catechin26>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin22>Catechin26>Catechin25>Catechin24>Catechin23 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.5. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Catechin26	-1031,29324	-1031,013553	-0,30320026	-1053,383629	-2707183,415
Catechin25	-1031,297688	-1031,015171	-0,29782954	-1060,815763	-2707209,197
Catechin24	-1031,290034	-1031,004498	-0,29723551	-1068,743591	-2707190,66
Catechin23	-1031,289196	-1031,003484	-0,29587892	-1069,204288	-2707192,022
Catechin22	-1031,266099	-1030,972647	-0,29621869	-1089,523899	-2707130,487

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Catechin22>Catechin26>Catechin25>Catechin24>Catechin23 sıralamasında
bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Catechin25>Catechin23>Catechin26>Catechin24>Catechin22 sıralamasında
bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Catechin26>Catechin25>Catechin24>Catechin22>Catechin23 sıralamasında
bulunmuştur.

Tablo 4.6. Catechin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Catechin26	-1031,294567	-1031,016611	-0,30045989	-1060,86528	-2707206,119
Catechin25	-1031,298666	-1031,017806	-0,29533219	-1068,491018	-2707230,345
Catechin24	-1031,291114	-1031,007411	-0,29483737	-1075,952348	-2707211,815
Catechin23	-1031,290337	-1031,006492	-0,29351221	-1076,327479	-2707213,255
Catechin22	-1031,267116	-1030,975511	-0,2928532	-1096,702488	-2707154,019

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin26>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin25>Catechin23>Catechin24>Catechin26>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

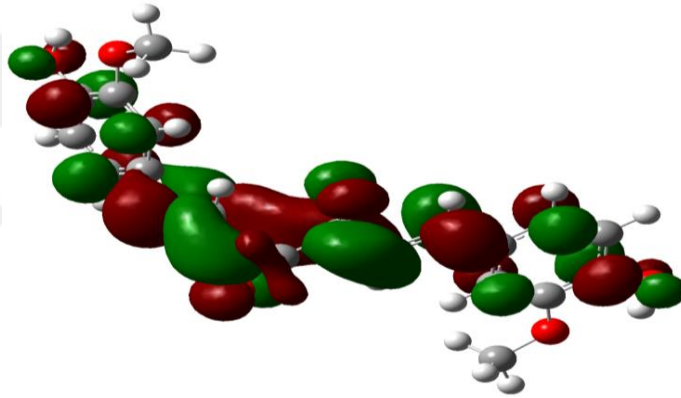
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Catechin26>Catechin25>Catechin24>Catechin23>Catechin22 sıralamasında bulunmuştur.

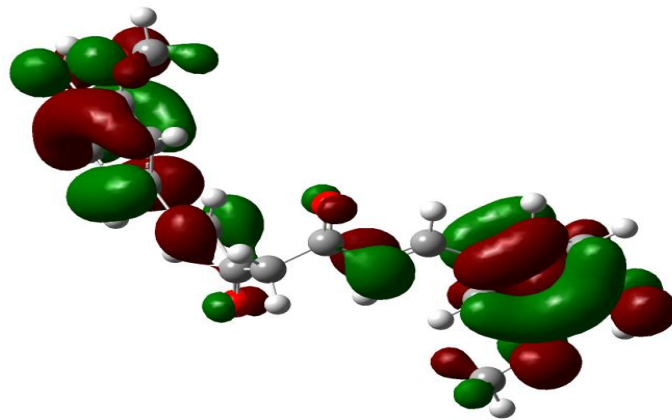
Catechin bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Catechin 25O olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.3. Curcuminoid Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.5. Curcuminoid Bileşiği LUMO Dağılımı



Şekil 4.6. Curcuminoid Bileşiği HOMO Dağılımı

Tablo 4.7. Curcuminoid bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Curcuminoid30	-1263,503347	-1264,182487	-0,35973807	1884,051186	-3316282,576
Curcuminoid40	-1413,144857	-1263,182487	-150,0012453	-393625,2318	-3316282,583

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid30>Curcuminoid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid30>Curcuminoid40 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.8. Curcuminoid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Curcuminoid30	-1263,528941	-1263,255639	-0,29280549	-1036,623041	-3316945,542
Curcuminoid40	-1263,528942	-1263,255638	-0,292805071	-1036,625931	-3316945,544

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid30>Curcuminoid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid34>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Curcuminoid30>Curcuminoid40 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.9. Curcuminoid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Curcuminoid30	-1263,530194	-1263,258329	-0,29052225	-1044,871653	-3316966,849
Curcuminoid40	-1263,530194	-1263,258329	-0,29052179	-1044,874908	-3316966,852

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Curcuminoid30>Curcuminoid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

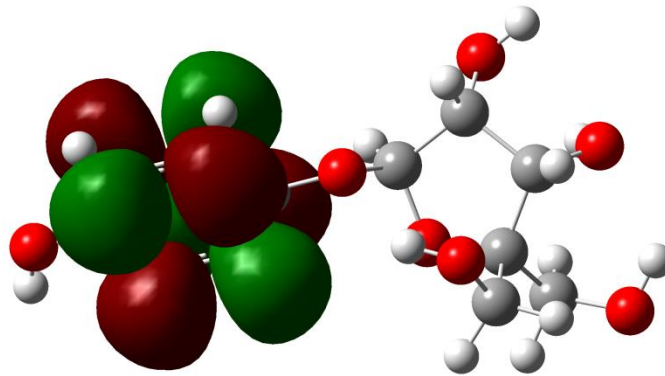
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Curcuminoid40>Curcuminoid30 sıralamasında bulunmuştur.

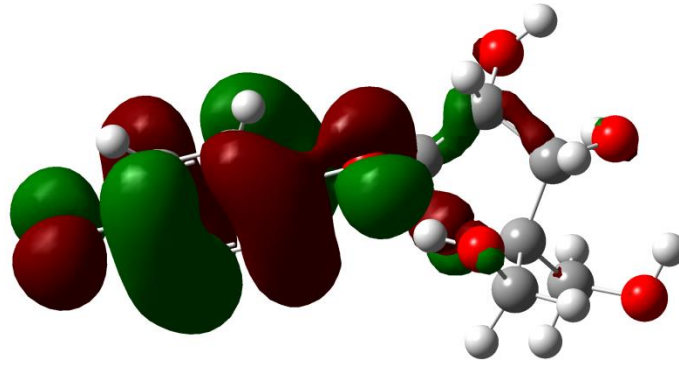
Curcuminoid bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Curcuminoid 40 olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.4. Arbutin Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.7. Arbutin Bileşiği Lumo Dağılımı



Şekil 4.8. Arbutin Bileşiği Homo Dağılımı

Tablo 4.10. Arbutin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Arbutin20	-993,3139666	-992,9344975	-0,36261524	-895,3262971	-2606892,803
Arbutin21	-993,3170279	-992,9373416	-0,3644672	-895,8964507	-2606895,978
Arbutin22	-993,3139608	-992,9339657	-0,39486045	-896,7072051	-2606808,128
Arbutin23	-993,3399442	-992,9874164	-0,38156118	-824,5918352	-2606911,265
Arbutin35	-993,3137867	-992,9511693	-0,39481383	-851,0821063	-2606807,793

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin22>Arbutin35 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin35>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin22>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin23>Arbutin35 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin22>Arbutin35 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin22>Arbutin35>Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.11. Arbutin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Arbutin20	-993,3309543	-993,0210529	-0,28531261	-1132,713584	-2607560,399
Arbutin21	-993,3344404	-993,0182995	-0,29000475	-1149,095181	-2607557,233
Arbutin22	-993,3328826	-993,0210528	-0,30454923	-1137,776204	-2607514,956
Arbutin23	-993,3604343	-993,0742539	-0,30389334	-1070,433862	-2607589,015
Arbutin35	-993,3328491	-993,0278542	-0,30655312	-1119,831253	-2607509,607

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin21>Arbutin22>Arbutin35>Arbutin20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin35>Arbutin20>Arbutin22>Arbutin21 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin21>Arbutin22>Arbutin20>Arbutin35>Arbutin23 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin22>Arbutin35 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin35>Arbutin22>Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.12. Arbutin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Arbutin20	-993,3318554	-993,0243608	-0,28271756	-1138,418848	-2607581,603
Arbutin21	-993,3353057	-993,0213134	-0,287498	-1155,478769	-2607578,111
Arbutin22	-993,3338306	-993,018222	-0,30130213	-1159,722207	-2607537,995
Arbutin23	-993,3614342	-993,0773925	-0,30130304	-1076,843469	-2607610,466
Arbutin35	-993,3338422	-993,030514	-0,3030621	-1127,479912	-2607533,405

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin35>Arbutin22 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin35>Arbutin20>Arbutin21>Arbutin22 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin22>Arbutin21>Arbutin20>Arbutin35>Arbutin23 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin23>Arbutin20>Arbutin21>Arbutin35>Arbutin22 sıralamasında bulunmuştur.

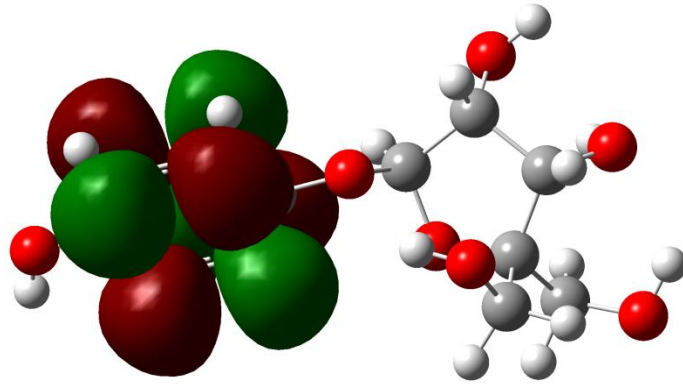
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Arbutin35>Arbutin22>Arbutin23>Arbutin21>Arbutin20 sıralamasında bulunmuştur.

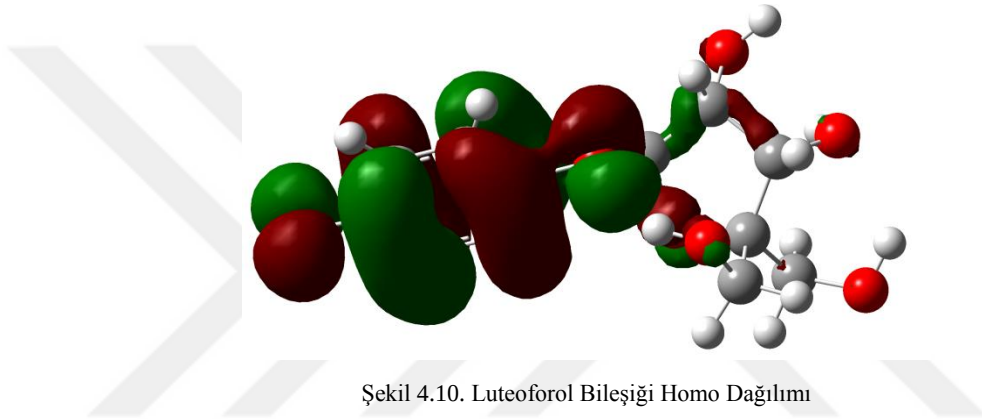
Arbutin bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Arbutin 23O olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.5. Luteoforol Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.9. Luteoforol Bileşiği LUMO Dağılımı



Şekil 4.10. Luteoforol Bileşiği HOMO Dağılımı

Tablo 4.13. Luteoforol bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Luteoforol20	-1031,254008	-1030,900718	-0,36555496	-826,5936477	-2706496,665
Luteoforol30	-1031,263804	-1030,922614	-0,37116362	-794,823995	-2706507,657
Luteoforol40	-1031,272342	-1030,927336	-0,37177205	-804,8425091	-2706528,476
Luteoforol50	-1031,283656	-1030,942718	-0,36987392	-794,1620539	-2706563,165
Luteoforol60	-1031,272898	-1030,93527	-0,38034856	-785,4710975	-2706507,418

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol20>Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol50> Luteoforol60 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol20>Luteoforol30>Luteoforo40>Luteoforol60 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol60>Luteoforol40>Luteoforol30>Luteoforo50>Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.14. Luteoforol bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Luteoforol20	-1031,27108	-1030,975056	-0,28838806	-1096,27616	-2707164,124
Luteoforol30	-1031,288088	-1031,002668	-0,29609791	-1068,438036	-2707188,537
Luteoforol40	-1031,293787	-1031,006083	-0,29436153	-1074,433575	-2707208,058
Luteoforol50	-1031,303102	-1031,019053	-0,29765518	-1064,838423	-2707223,867
Luteoforol60	-1031,298723	-1031,018207	-0,30306347	-1055,561113	-2707198,17

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak etanol fazındaki antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol20>Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol50> Luteoforol60 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol40>Luteoforol60>Luteoforo30>Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol60>Luteoforol50>Luteoforo30>Luteoforo40>Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.15. Luteoforol bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Luteoforol20	-1031,271925	-1030,977591	-0,28568799	-1103,865404	-2707185,457
Luteoforol30	-1031,289359	-1031,005595	-0,29358321	-1076,115917	-2707210,502
Luteoforol40	-1031,294883	-1031,008905	-0,29179825	-1081,926805	-2707229,69
Luteoforol50	-1031,304095	-1031,021728	-0,29523265	-1072,447489	-2707244,86
Luteoforol60	-1031,300068	-1031,021238	-0,30038647	-1063,159783	-2707220,755

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol60> Luteoforol40> Luteoforol30> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol40>Luteoforol30> Luteoforol50> Luteoforol60> Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol50>Luteoforol40>Luteoforol60>Luteoforo30>Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

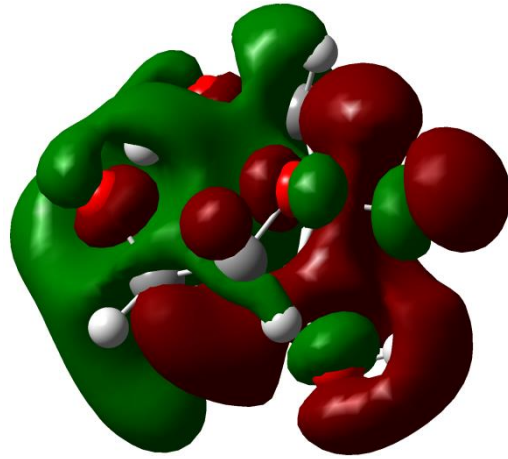
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Luteoforol60>Luteoforol50>Luteoforol30>Luteoforo40>Luteoforol20 sıralamasında bulunmuştur.

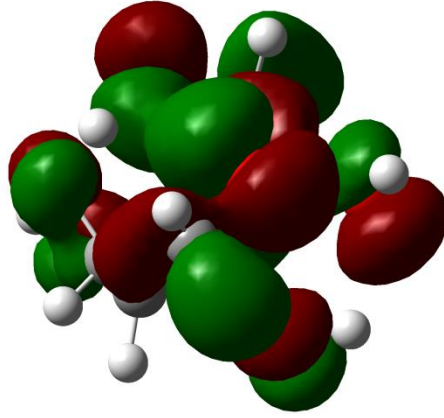
Luteoforol bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Luteoforol 50 olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.6. Fructose Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıdaki belirtilmiştir.



Şekil 4.11. Fructose Bileşiği LUMO Dağılımı



Şekil 4.12. Fructose Bileşiği HOMO Dağılımı

Tablo 4.16. Fructose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Fructose20	-687,0275018	-686,5963955	-0,38316649	-1030,899451	-1802683,732
Fructose21	-687,0282271	-686,6047872	-0,35939032	-1010,771606	-1802748,061
Fructose22	-687,0279524	-686,5989906	-0,37484073	-1025,26946	-1802706,775
Fructose23	-687,0274373	-686,608738	-0,38152676	-998,3250559	-1802687,868
Fructose24	-687,0318971	-686,6145904	-0,38289805	-994,6689422	-1802695,977

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose21>Fructose22> Fructose23> Fructose20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose21> Fructose22> Fructose20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose20>Fructose22>Fructose21> Fructose23> Fructose24 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose21>Fructose22>Fructose24> Fructose23> Fructose20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose20>Fructose24>Fructose23> Fructose22> Fructose21 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.17. Fructose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Fructose20	-687,0400998	-686,6789171	-0,29708848	-1267,352296	-1803362,843
Fructose21	-687,0398494	-686,6868723	-0,27784036	-1245,808624	-1803412,722
Fructose22	-687,0413138	-686,6806264	-0,29132443	-1266,051886	-1803381,164
Fructose23	-687,0421743	-686,6905966	-0,3001822	-1242,134499	-1803360,167
Fructose24	-687,0449834	-686,6946156	-0,3011381	-1238,957881	-1803365,033

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose21>Fructose22>Fructose21 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose21> Fructose22> Fructose20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose20>Fructose22>Fructose21> Fructose23> Fructose24 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose21>Fructose22>Fructose20> Fructose24> Fructose23 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose20> Fructose22> Fructose21 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.18. Fructose bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Fructose20	-687,0407173	-686,6815399	-0,2940902	-1274,112118	-1803384,361
Fructose21	-687,0404172	-686,6894597	-0,27507631	-1252,530823	-1803433,494
Fructose22	-687,0419831	-686,6832272	-0,28846428	-1273,005234	-1803402,455
Fructose23	-687,0429528	-686,6932223	-0,29734049	-1249,309256	-1803381,697
Fructose24	-687,0453966	-686,6971512	-0,29810682	-1245,410178	-1803386,101

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose22> Fructose20> Fructose21 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose21> Fructose22> Fructose20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose20>Fructose22>Fructose21> Fructose23> Fructose24 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose21>Fructose22>Fructose20> Fructose23> Fructose24 sıralamasında bulunmuştur.

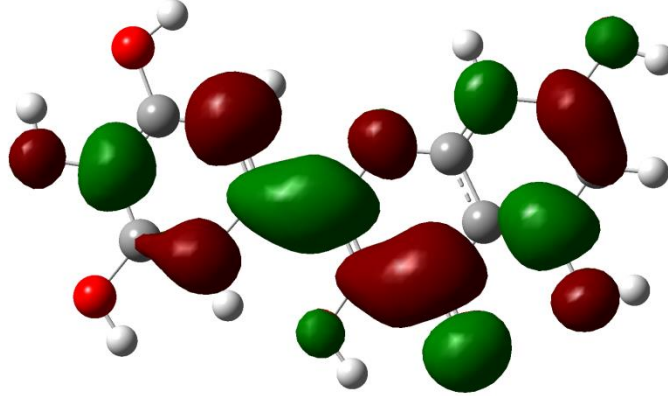
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Fructose24>Fructose23>Fructose20> Fructose22> Fructose21 sıralamasında bulunmuştur.

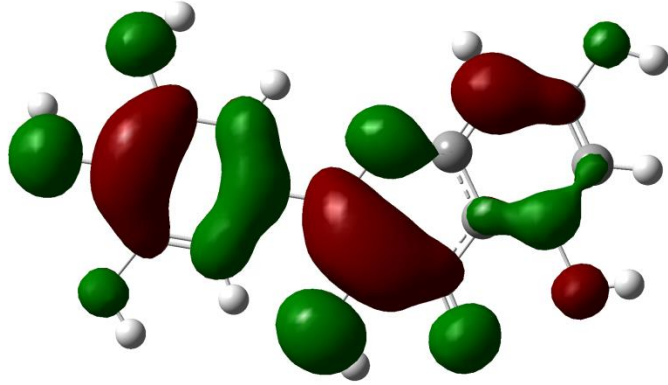
Fructose bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Fructose 25O olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.7. Myricetin Bileşiğı İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıdaki belirtilmiştir.



Şekil 4.13. Myricetin Bileşiğı Lumo Dağılımı



Şekil 4.14. Myricetin Bileşiğı Homo Dağılımı

Tablo 4.19. Myricetin bileşiğı için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Myricetin20	-1179,240074	-1178,916232	-0,36607566	-749,2783175	-3095032,713
Myricetin30	-1179,241142	-1178,89839	-0,35311564	-798,9219804	-3095069,54
Myricetin50	-1179,243772	-1178,897751	-0,34496888	-807,5068928	-3095097,838
Myricetin60	-1179,246446	-1178,903373	-0,37743745	-799,7672339	-3095019,612
Myricetin70	-1179,241141	-1178,89839	-0,35311569	-798,9220329	-3095069,54

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin50>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin20>Myricetin60>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin50>Myricetin60>Myricetin70> Myricetin30> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin50>Myricetin30>Myricetin30> Myricetin20> Myricetin60 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin20>Myricetin70> Myricetin30> Myricetin50 sıralamasında bulunmuştur.



Tablo 4.20. Myricetin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Myricetin20	-1179,276635	-1179,005721	-0,2959759	-1030,350721	-3095732,787
Myricetin30	-1179,265912	-1178,986856	-0,28015619	-1051,730483	-3095746,17
Myricetin50	-1179,270892	-1178,984123	-0,27767397	-1071,978601	-3095765,76
Myricetin60	-1179,277756	-1178,989729	-0,29402341	-1075,282872	-3095740,857
Myricetin70	-1179,265913	-1178,986856	-0,28015613	-1051,729774	-3095746,171

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin50>Myricetin70> Myricetin30> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin70>Myricetin30> Myricetin20> Myricetin50 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin50>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin50>Myricetin70>Myricetin30> Myricetin60> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin20>Myricetin60>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin50 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.21. Myricetin bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Myricetin20	-1179,278587	-1179,009191	-0,29348458	-1038,389477	-3095756,477
Myricetin30	-1179,267165	-1178,990279	-0,27757887	-1058,055312	-3095768,25
Myricetin50	-1179,272278	-1178,987416	-0,2755222	-1078,996878	-3095787,074
Myricetin60	-1179,279394	-1178,99301	-0,29098952	-1082,993887	-3095765,148
Myricetin70	-1179,267165	-1178,99028	-0,27757881	-1058,054577	-3095768,251

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin20>Myricetin50> Myricetin70> Myricetin30 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin20>Myricetin60>Myricetin70> Myricetin30> Myricetin50 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin60>Myricetin50>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin20 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin50>Myricetin70>Myricetin30> Myricetin20> Myricetin60 sıralamasında bulunmuştur.

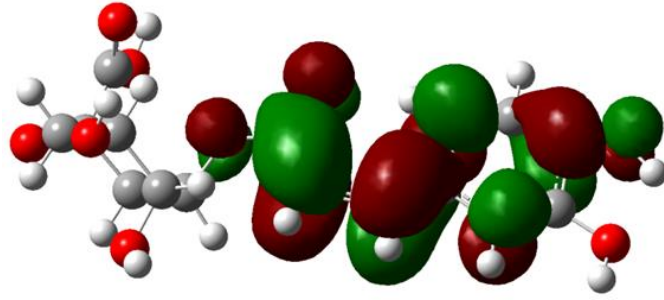
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; Myricetin20>Myricetin60>Myricetin30> Myricetin70> Myricetin50 sıralamasında bulunmuştur.

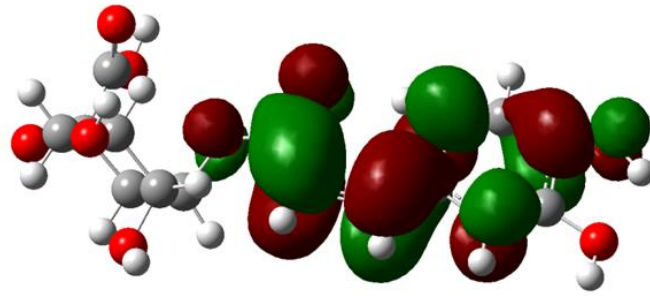
Myricetin bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Myricetin 6O olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.8. Chlorogenic Acid Bileşiği İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıdaki belirtilmiştir.



Şekil 4.15. Chlorogenic Acid Bileşiği Lumo Enerjisi



Şekil 4.16. Chlorogenic Acid Bileşiği Homo Dağılımı

Tablo 4.22. Chlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Chlorogenic Acid20	-1297,443918	-1297,067144	-0,37718244	-888,2489205	-3405347,743
Chlorogenic Acid30	-1297,444258	-1297,070677	-0,37257664	-879,8692172	-3405360,731
Chlorogenic Acid40	-1297,446909	-1297,069284	-0,38564029	-890,4866867	-3405333,392
Chlorogenic Acid50	-1297,431373	-1297,058693	-0,33420963	-877,5008849	-3405427,632
Chlorogenic Acid80	-1297,47654	-1297,124556	-0,35999756	-823,1620929	-3405478,511
Chlorogenic Acid90	-1297,464347	-1297,121231	-0,35784275	-799,8813381	-3405452,158

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid40>Chlorogenic Acid20>ChlorogenicAcid30>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid30>Chlorogenic Acid40>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid30>Chlorogenic
Acid50>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid50>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid30>Chlorogenic Acid80>
ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.23. Chlorogenic Acid bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Chlorogenic Acid20	-1297,469342	-1297,152412	-0,28388925	-1151,168748	-3406079,474
Chlorogenic Acid30	-1297,471854	-1297,156697	-0,29051062	-1146,511322	-3406068,685
Chlorogenic Acid40	-1297,473131	-1297,155053	-0,29443681	-1154,181667	-3406061,728
Chlorogenic Acid50	-1297,462393	-1270,15595	-0,24588605	-72012,13219	-3406161,006
Chlorogenic Acid80	-1297,504116	-1297,213256	-0,29215659	-1082,721491	-3406149,067
Chlorogenic Acid90	-1297,500437	-1297,219441	-0,29178455	-1056,820172	-3406140,383

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid40>Chlorogenic Acid20>ChlorogenicAcid30>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid50>Chlorogenic Acid20>ChlorogenicAcid50>ChlorogenicAcid30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; ChlorogenicAcid50>ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20>Chlorogenic Acid20>ChlorogenicAcid50>ChlorogenicAcid30 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid50>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.24. Chlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
Chlorogenic Acid20	-1297,470842	-1297,156195	-0,28047839	-1157,197343	-3406104,391
Chlorogenic Acid30	-1297,47336	-1297,16037	-0,28751662	-1152,847651	-3406092,524
Chlorogenic Acid40	-1297,474634	-1297,158614	-0,29109583	-1160,801445	-3406086,471
Chlorogenic Acid50	-1297,464704	-1297,160824	-0,24317788	-1128,929635	-3406186,209
Chlorogenic Acid80	-1297,505535	-1297,219572	-0,28999133	-1081,887685	-3406170,502
Chlorogenic Acid90	-1297,502398	-1297,223446	-0,2896164	-1063,479018	-3406163,25

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid30>Chlorogenic Acid40>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid90>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid50>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid30>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid20 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid50>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>Chlorogenic Acid20>
ChlorogenicAcid30>ChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

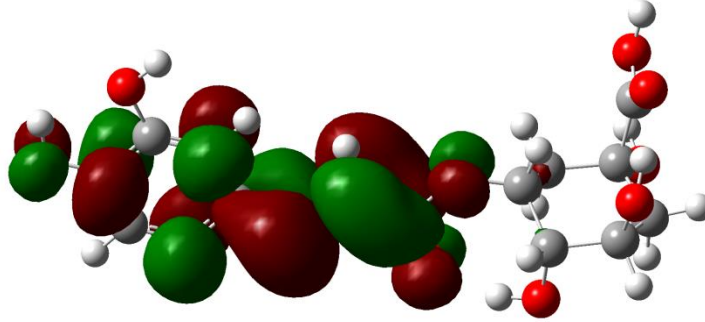
Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri;
ChlorogenicAcid40>ChlorogenicAcid80>ChlorogenicAcid90>Chlorogenic Acid30>
ChlorogenicAcid20>ChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

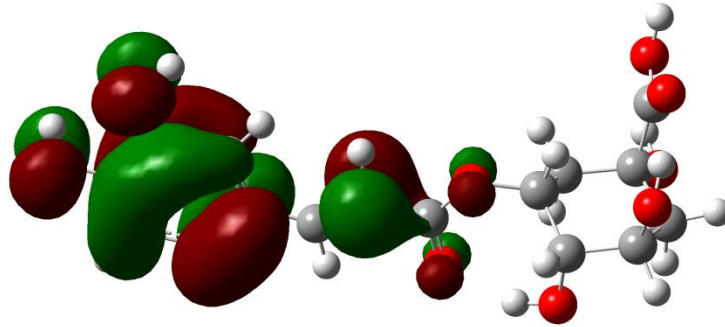
Chlorogenic Acid bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Chlorogenic Acid 50 olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.9. NeoChlorogenic Acid Bileşiğı İçin Elde Edilen Sonuçlar

Antioksidan aktivite analizleri yapılan bileşiklerin enerjileri hesaplanıp, aşağıdaki belirtilmiştir.



Şekil 4.17. NeoChlorogenic Acid Bileşiğı LUMO Dağılımı



Şekil 4.18. NeoChlorogenic Acid Bileşiğı HOMO Dağılımı

Tablo 4.25. NeoChlorogenic Acid bileşiğı için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
NeoChlorogenic Acid20	-1297,47091	-1297,089189	-0,3696623	-901,2394745	-3405438,356
NeoChlorogenic Acid30	-1297,465421	-1297,10443	-0,39620132	-846,8122819	-3405354,267
NeoChlorogenic Acid40	-1297,468276	-1297,090092	-0,39661009	-891,952162	-3405360,688
NeoChlorogenic Acid50	-1297,460482	-1297,086655	-0,30997069	-880,513725	-3405567,698
NeoChlorogenic Acid80	-1297,501143	-1297,145872	-0,35279413	-831,7951833	-3405562,02

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid20>NeChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid30>NeChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid40>NeChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid80 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid80>NeChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin gaz fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid30>NeChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.26. NeoChlorogenic Acid bileşigi için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
NeoChlorogenic Acid20	-1297,490496	-1297,174689	-0,28208479	-1148,219052	-3406139,75
NeoChlorogenic Acid30	-1297,491994	-1297,181153	-0,30856225	-1135,180346	-3406074,167
NeoChlorogenic Acid40	-1298,530881	-1297,170775	-129852958	-3,40929E+12	-3406084,428
NeoChlorogenic Acid50	-1297,487717	-1297,180325	-0,23915728	-1126,123605	-3406245,159
NeoChlorogenic Acid80	-1297,524827	-1297,235776	-0,28991196	-1077,970911	-3406209,336

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid20> NeoChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid80>NeChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid40> NeoChlorogenicAcid30 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin etanol fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid30>NeChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid50 sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.27. NeoChlorogenic Acid bileşiği için DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen antioksidan aktivite tayininde kullanılacak parametreler (kJ mol⁻¹)

	BDE	IP	ETE	PDE	PA
NeoChlorogenic Acid20	-1297,491635	-1297,178325	-0,27905401	-1153,686839	-3406162,724
NeoChlorogenic Acid30	-1297,493322	-1297,184116	-0,30509571	-1142,91289	-3406098,779
NeoChlorogenic Acid40	-1297,486773	-1297,174084	10999,70526	-1152,055432	-32286608,78
NeoChlorogenic Acid50	-1297,490839	-1297,184947	-0,23883715	-1134,208911	-3406266,222
NeoChlorogenic Acid80	-1297,525955	-1297,239205	-0,28790237	-1083,955292	-3406229,6

1. Hidrojen Atomu Transfer mekanizması kullanılarak antioksidan aktivite analizi sonucunda BDE değerleri;

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid20> NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

2. SET-PT mekanizması kullanılarak tamamlanan antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen IP değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid20> NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen PDE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid40>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid50> NeoChlorogenicAcid80 sıralamasında bulunmuştur.

3. SPLET mekanizması kullanılarak gerçekleştirilen antioksidan aktivite analizi sonucunda;

Elde edilen PA değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Elde edilen ETE değerlerine göre,

DFT/B3LYP/6-31Gdp düzeyinde bileşiklerin su fazındaki antioksidan aktiviteleri; NeoChlorogenicAcid30>NeoChlorogenicAcid80>NeoChlorogenicAcid20>NeoChlorogenicAcid50>NeoChlorogenicAcid40 sıralamasında bulunmuştur.

Neochlorogenic Acid bileşiğinin antioksidan aktivite analizleri için su, etanol ve gaz fazında enerji değerleri hesaplanmış ve bu doğrultuda en yüksek antioksidan molekülü Neochlorogenic Acid 8O olarak tanımlanan OH grubu sonucuna ulaşılmıştır.

4.10. Çalışılan Tüm Bileşiklere Ait E_{HOMO} ve E_{LUMO} Değerler

Bu çalışmada oksidasyon aktivitesi incelenen fenolik bileşiklere ait elde edilen E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri aşağıda Tablo 4.28., Tablo 4.29., Tablo 4.30.'da verilmiştir.

Tablo 4.28. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile gaz fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV)

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	gap
Chlorogenic Acid	-0,22847	-0,0836	0,14487
Sinapoyl-β-glucose	-0,22854	-0,08377	0,14477
Curcuminoid	-0,29534	-0,21472	0,08062
Arbutin	-0,29706	-0,16388	0,13318
Luteoforol	-0,2979	-0,147	0,1509
Fructose	-0,27814	-0,01071	0,26743
Myricetin	-0,2174	-0,07671	0,14069
NeoChlorogenic Acid	-0,22347	-0,08604	0,13743
Catechin	-0,22323	-0,02123	0,202

Elde edilen verilere göre;

Curcuminoid>Arbutin>NeoChlorogenicAcid>Myricetin>Sinapoyl-β-glucose>ChlorogenicAcid>Luteoforol>Catechin>Fructose sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.29. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile etanol fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV)

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	gap
Chlorogenic Acid	-0,2273	-0,08378	0,14352
Sinapoyl-β-glucose	-0,22601	-0,08377	0,14224
Curcuminoid	-0,22372	-0,09602	0,1277
Arbutin	-0,2244	-0,02723	0,19717
Luteoforol	-0,22508	-0,1949	0,03018
Fructose	-0,27785	-0,00327	0,27458
Myricetin	-0,2223	-0,0799	0,1424
NeoChlorogenic Acid	-0,2279	-0,08301	0,14489
Catechin	-0,22481	-0,2094	0,01541

Elde edilen verilere göre;

Catechin>Luteoforol>Curcuminoid>Sinapoyl-β-glucose>Myricetin>Chlorogenic Acid>NeoChlorogenic Acid>Arbutin>Fructose sıralamasında bulunmuştur.

Tablo 4.30. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile su fazında elde edilen EHOMO ve ELUMO parametreleri(eV)

	HOMO(eV)	LUMO(eV)	gap
Chlorogenic Acid	-0,22731	-0,08383	0,14348
Sinapoyl- β -glucose	-0,22554	-0,0838	0,14174
Curcuminoid	-0,22391	-0,0964	0,12751
Arbutin	-0,2245	-0,02728	0,19722
Luteoforol	-0,22521	-0,1955	0,02971
Fructose	-0,27785	-0,00316	0,27469
Myricetin	-0,22258	-0,08014	0,14244
NeoChlorogenic Acid	-0,22776	-0,08295	0,14481
Catechin	-0,22496	-0,2107	0,01426

Elde edilen verilere göre;

Catechin>Luteoforol>Curcuminoid>Sinapoyl- β -glucose>Myricetin>Chlorogenic Acid>NeoChlorogenic Acid>Arbutin>Fructose sıralamasında bulunmuştur.

4.11. Çalışılan Tüm Bileşiklere Hesaplanan Moleküler Tanımlayıcılar

Bu çalışmada oksidasyon aktivitesi incelenen fenolik bileşiklere ait elde edilen moleküler tanımlayıcılar aşağıda Tablo 4.31.'de verilmiştir.

Tablo 4.31. İncelenen Fenolik Bileşiklerin DFT/B3LYP/6-31+Gdgp yöntemi ile elde edilen moleküler tanımlayıcılar

Gaz fazı							
	IP	EA	χ	μ	η	S	ω
Chlorogenic Acid	0,22847	0,0836	0,156035	-0,156	0,0724	6,90274	0,16806
Sinapoyl- β -glucose	0,22854	0,08377	0,156155	-0,1562	0,0724	6,90751	0,16844
Curcuminoid	0,29534	0,21472	0,25503	-0,255	0,0403	12,4039	0,80675
Arbutin	0,29706	0,16388	0,23047	-0,2305	0,0666	7,50863	0,39883
Luteoforol	0,2979	0,147	0,22245	-0,2225	0,0755	6,62691	0,32793
Fructose	0,27814	0,01071	0,144425	-0,1444	0,1337	3,7393	0,078
Myricetin	0,2174	0,07671	0,147055	-0,1471	0,0703	7,10783	0,15371
NeoChlorogenic Acid	0,22347	0,08604	0,154755	-0,1548	0,0687	7,27643	0,17426
Catechin	0,22323	0,02123	0,12223	-0,1222	0,101	4,9505	0,07396
Etanol fazı							
	IP	EA	χ	μ	η	S	ω
Chlorogenic Acid	0,2273	0,08378	0,15554	-0,1555	0,0718	6,96767	0,16857
Sinapoyl- β -glucose	0,22601	0,08377	0,15489	-0,1549	0,0711	7,03037	0,16867
Curcuminoid	0,22372	0,09602	0,15987	-0,1599	0,0639	7,83085	0,20014
Arbutin	0,2244	0,02723	0,125815	-0,1258	0,0986	5,07177	0,08028
Luteoforol	0,22508	0,1949	0,20999	-0,21	0,0151	33,1345	1,46109
Fructose	0,27785	0,00327	0,14056	-0,1406	0,1373	3,64193	0,07195
Myricetin	0,2223	0,0799	0,1511	-0,1511	0,0712	7,02247	0,16033
NeoChlorogenic Acid	0,2279	0,08301	0,155455	-0,1555	0,0724	6,90179	0,16679
Catechin	0,22481	0,2094	0,217105	-0,2171	0,0077	64,8929	3,0587
Su fazı							
	IP	EA	χ	μ	η	S	ω
Chlorogenic Acid	0,22731	0,08383	0,15557	-0,1556	0,0717	6,96961	0,16868
Sinapoyl- β -glucose	0,22554	0,0838	0,15467	-0,1547	0,0709	7,05517	0,16878
Curcuminoid	0,22391	0,0964	0,160155	-0,1602	0,0638	7,84252	0,20116
Arbutin	0,2245	0,02728	0,12589	-0,1259	0,0986	5,07048	0,08036
Luteoforol	0,22521	0,1955	0,210355	-0,2104	0,0149	33,6587	1,48937
Fructose	0,27785	0,00316	0,140505	-0,1405	0,1373	3,64047	0,07187
Myricetin	0,22258	0,08014	0,15136	-0,1514	0,0712	7,0205	0,16084
NeoChlorogenic Acid	0,22776	0,08295	0,155355	-0,1554	0,0724	6,9056	0,16667
Catechin	0,22496	0,2107	0,21783	-0,2178	0,0071	70,1262	3,32748

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Gaussian09 programı ve DFT//B3LYP/6-31+Gdp yöntemi ile Turna Yemişi, Zerdeçal ve Çilek meyvelerinin içeriklerinden yapı analizi yapılarak seçilen en olası antioksidan molekül adaylarından dokuz tane fenolik bileşiğin gaz, su ve etanol fazındaki HAT, SET-PT ve SPLET mekanizmaları modellenmiştir. Bu çalışmada daha önceki çalışmalarımızda edindiğimiz bilgiler ile paralel sonuçlar bulunmuştur. Şimdiye kadar yaptığımız çalışmalar sonucunda çizilen HOMO-LUMO haritalarında antioksidan aktivite hakkında önemli veriler sunmuştur. İncelenen molekülde HOMO orbitallerinin yapıda lokalize olması, molekül içinde dağınık bir şekilde yerşelim göstermemesi antioksidan aktivitenin varlığına önemli bir delil olarak bulunmuştur. (Atalay and Ayık 2019, Atalay 2018, Atalay and Ocak 2019).

Aynı şekilde ilgili tez çalışmasında da elde edilen HOMO_LUMO haritaları incelendiğinde benzer sonuçlara varılmıştır. Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de verilen catechin molekülüne ait HOMO-LUMO haritalarında orbitallerin molekülün geneline yayılmadığı belli bir bölgede lokalize olduğunu göstermiştir. Bu orbital yoğunluğu da antioksidan aktivite için çok önemli bir role sahip e alış-verişini desteklemektedir. Aynı açıdan çalışılan diğer moleküllere bakıldığında orbitallerin bu kadar konsantre bir dağılıma sahip olmadığı görülmüştür.

Çalışılan dokuz adet fenolik bileşiğin Tablo 4.28., Tablo 4.29., Tablo 4.30.'da verilen orbital enerji farkına dayalı antioksidan aktivitelerinin sıralanmasında catechin molekülü çözücü fazlarında en olası antioksidan olarak bulunmuştur. Diğer taraftan moleküler bazda yapılan değerlendirmede ise hesaplamalardan elde edilen verilere göre BDE, ETE, PA, IP ve PDE değerleri hesaplanarak aktiflerin antioksidan özelliklerinin hangi OH gruplarından ileri geldiğine dair yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde;

- Sinapoylβglucose bileşiğı için O₈ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Catechin bileşiğı için O₂₅ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Curcuminoid için O₄ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Arbutin için O₂₃ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Luteoforol için O₅ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Fructose için O₂₁ olarak tanımlanan OH grubunun,
- Myricetin için O₆ olarak tanımlanan OH grubunun,
- ChlorogenicAcid için O₅ olarak tanımlanan OH grubunun,
- NeoChlorogenicAcid için O₈ olarak tanımlanan OH grubunun,

moleküle ait antioksidan aktivitede en etkin olduğı bulunmuştur. Toplam antioksidan aktivitenin dışında yapıya antioksidan özelliğın en çok katkıda bulunduğı bu gruplar en etkin OH grupları olarak tanımlanmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Ji-Hu Zhang, Thomas D. Y. Chung, Kevin R. Oldenburg, 1999. A Simple Statistical Parameter for Use in Evaluation and Validation of High Throughput Screening Assays, *Journal of Biomolecular Screening*, 4(2):67-73.
- [2] Shahidi F., Naczsk M., 1995. Food phenolics.
- [3] Halliwell B., Gutteridge J.M.C. , 1990. Role of free radicals and catalytic metal ions in human disease: an overview, *Methods in enzymology*.
- [4] Kardaş T. A. , Durucasu I, 2014. A New Analytical Method for the Determination of Phenolic Compounds and Their Antioxidant Activities in Different Wheat Grass Varieties. *Ekoloji Dergisi*.
- [5] Güzel N.A., Hazar S., Erbas D., 2007. Effects of different resistance exercise protocols on nitric oxide, lipid peroxidation and creatine kinase activity in sedentary males, *Journal of sports science & medicine*.
- [6] Marini M., 1996. Oxygen radicals induce stress proteins and tolerance to oxidative stress in human lymphocytes. *International journal of radiation biology*.
- [7] Valentine S. J., Wertz L. D., Lyons J. T., Liou L.L., Goto J.J., Gralla B. E. 1998. The dark side of dioxygen biochemistry, *Current Opinion in Chemical Biology* 2(2) 253-262.
- [8] Caballero V.L., Nava-Ocampo A. A., Frati-Munari A., Ponce-Monter H., 2000. Oxidative stress, acute and regular exercise: are they really harmful in the diabetic patient? *Medical hypotheses*.55(1), 43-46.
- [9] Wickens A.P., 2001. Ageing and the free radical theory, *Respiration physiology*.
- [10] Becker E. M., Nissen L.R., Skibsted L.H., 2004. Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects, *European Food Research and Technology*, 219(6), 561-571.
- [11] Rice-Evans C., Miller N. J., 1994. Total antioxidant status in plasma and body fluids, *Methods in enzymology*.

- [12] Seven A., Candan G., 1996. Antioksidant defense systems, *Cerrahpaşa J Med.*
- [13] Aruoma O., 1998. Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease, *Journal of the American oil chemists' society.*
- [14] Carvalho A.C., Hofbauer W., Högg P., Fröhlich K., 1995. Controlled switching as a reliable mean to reduce stresses imposed to the circuit-breaker and to the network, *CIGRÉ SC.*
- [15] Benedetti S., Benvenuti F., Pagliarani S., Francogli S., Scoglio S., Canestrari F., 2004. Antioxidant properties of a novel phycocyanin extract from the blue-green alga *Aphanizomenon flos-aquae*, *Life Sciences*, 75(19), 2353-2362.
- [16] Lutomski J., Mścisz A., 2003. The preventive role of polyphenolic compounds contained in grapevine, *Postępy Fitoterapii.*
- [17] Soong Y. Y., Barlow P. J., 2004. Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds, *Food chemistry.*
- [18] Ghiselli A., Serafini M., Natella F., Scaccini C., 2000. Total antioxidant capacity as a tool to assess redox status: critical view and experimental data, *Free Radical Biology and Medicine*, 29(11), 1106-1114.
- [19] Prior R.L., Hoang H. A., Gu L., Wu X., Bacchiocca M., Howard L., Hampsch-Woodill M., Huang D., Ou B., Jacob R., 2003. Assays for Hydrophilic and Lipophilic Antioxidant Capacity (oxygen radical absorbance capacity (ORACFL)) of Plasma and Other Biological and Food Samples *J. Agric. Food Chem.*, 51 (11), 3273–3279.
- [20] Grajek W., 2004. Role of antioxidants in reducing the occurrence risk of cancer and cardiac vascular diseases, *Zywn Nauk Technol Ja.*
- [21] STAŃCZYK M., Gromadzinska J., Wasowicz W., 2005. Roles of reactive oxygen species and selected antioxidants in regulation of cellular metabolism, *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 18(1):15 — 26.
- [22] Omoni A. O., Aluko R. E., 2005., The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review, *Trends in Food Science & Technolog.*
- [23] Jouzeau Y.J., Pacquelet S., Boileau C., Nedelec E., Presle N., Netter P., Terlain B., 2002. Nitric oxide (NO) and cartilage metabolism: NO effects are modulated by superoxide in response to IL-1, *Biorheology*, 39,(1,2) 201-214.
- [24] Alves-Rodrigues A., Thomas B., 2002. The role of lutein in the prevention of atherosclerosis, *Journal of the American College of Cardiology.*

- [25] Scalbert A., Williamson G., 2000. Dietary intake and bioavailability of polyphenols, *The Journal of nutrition*.
- [26] Manach C., Mazur A., Scalbert A., 2005. Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases, *Current opinion in lipidology*.
- [27] Cory H., Passarelli S., Szeto J., Tamez M., Mattei J., 2018. The role of polyphenols in human health and food systems: A Mini-Review, *frontiers in nutrition*, 5, 87.
- [28] Weichselbaum E., Buttriss J.L., 2010. Polyphenols in the diet, *Nutrition Bulletin*.
- [29] Snopek L., Mlcek J., Sochorova L., Baron M., Hlavacova I., Jurikova T., Kizek R., Sedlackova E., Sochor J., 2018. Contribution of Red Wine Consumption to Human Health Protection, 23(7), 1684.
- [30] Tulipani S., Armeni T., Giampieri F., Alvarez-Suarez J. M., Gonzalez-Paramás A.M., Santos Buelga C., Busco F., Principato G., Bompadre S., Quiles L. J., Mezzetti B., Battino M., 2014. Strawberry intake increases blood fluid, erythrocyte and mononuclear cell defenses against oxidative challenge , *Food chemistry*, 156, 87-93.
- [31] Hosseini A., Razavi B.M., Hosseinzadeh H., 2018. Pharmacokinetic properties of saffron and its active components, *European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, 43, (4), 383–390.
- [32] Errol G. Lewars., 2016. *Computational Chemistry*.
- [33] Landman M. J., Papanicolaou G.C., Sulem C., Sulem P.L., 1988. Rate of blowup for solutions of the nonlinear Schrödinger equation at critical dimension, *Phys. Rev. A* 38, 3837.
- [34] Foresman J., Frish E., 1996. *Exploring chemistry*, Gaussian Inc., Pittsburg, USA.
- [35] Levine M., Heath A., Leon J., 1991. *Quantum chemistry*.
- [35] Roothaan C. C. J., 1951. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. I *The Journal of Chemical Physics*, 19, 1445.
- [36] Adeva B., Ahmad S., Arvidson A., Badelek B., Ballintijn M.K., Bardin G., 1993. Measurement of the spin-dependent structure function $g_1(x)$ of the deuteron, *Physics Letters B*, 302, (4), 533-539.
- [37] Leach A.R., 2001. *Molecular modelling: principles and applications*, 2nd edition, Pearson.

- [38] Arıcı C., Ercan F., Atakol O., Cakırer O., 1999. Aqua [N, N'-bis (salicylidene)-1, 3-propanediaminato] copper (II), Acta Cryst. C55, 1654-1655.
- [39] Şimşir U., 2014. İzatoik anhidrit ve n-metilizatoik anhidrit bileşiklerinin yapısal analizi ve spektroskopik özelliklerinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi.
- [40] Günay N., Pir H., Atalay Y., 2011. L-asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi.
- [41] Frisch M.J. et al, 2009. Gaussian, GA Gaussian09 - Inc., Wallingford CT.
- [42] Frisch E., Hratchian H.P., Dennington R.D., 2009. Gaussview, Version 5.0.8, Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- [43] Duke J.A., Cellier J.L., 1992. Malpighia glabra, Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases.
- [44] Hehre W. J., 2003. A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations, Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Ave., Suite 370 Irvine, CA 92612.
- [45] Atalay E.V., Ayık Y., 2019. Hesaplamalı yöntemler kullanılarak bazı piridazin türevlerinin antioksidan aktivite analizleri. Chemical Papers.
- [46] Atalay E.V., 2018. Yeşil Çaydaki Antioksidan Moleküllerin Özelliklerinin Kuantum Kimyasal Yöntemler İle İncelenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(4), 55-65.
- [46] Atalay E.V., Ocak H., 2019. Bazı Fenolik Bileşiklerin Yoğunluk Fonksiyonu Yöntemi ile Antioksidan Aktivitelerinin Tayin Edilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(2019), 139-146.

ÖZGEÇMİŞ

15.01.1991’de Elçim Ayşakar Bartın’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Bartın’da tamamladı. 2014 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü’nü bitirdi. 2014 yılında gıda takviyesi üretimi yapan Aktif Farma Kimya’da Arge Sorumlusu olarak işe başladı. 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Organik Kimya bilim dalında yüksek lisansa başladı aynı yıl Ekin Kimya şirketine Müşteri İlişkileri Temsilcisi pozisyonunda işe başladı. 2016 yılında Ejder Kimya firmasında Kozmetik ve Gıda Takviyesi Satış Uzmanı olarak çalıştı. 2017 yılından itibaren Fransa merkezli distribütörlük şirketi olan Safic Alcan’ın İstanbul ofisinde Satış Mühendisi olarak kariyerine devam etmektedir.