

758200

T.C.  
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**QUERCUS AUCHERI JAUB.&SPACH (FAGACEAE) BİTKİSİNİN  
POLİFENOLİK BİLEŞİKLERİ ÜZERİNDE FARMAKOGNOZİK  
ARAŞTIRMALAR**

Ecz. Didem ŞÖHRETOĞLU

Hacettepe Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin  
Farmakognozi Programı İçin Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. M. Koray Sakar

ANKARA  
2004

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne:

Bu çalışma jürimiz tarafından Farmakognozi Programında Bilim Uzmanlığı Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Koray Sakar  
Hacettepe Üniversitesi



Üye: Prof. Dr. Nurten Ezer  
Hacettepe Üniversitesi



Üye: Prof. Dr. Fatma Tosun  
Gazi Üniversitesi



Üye: Doç. Dr. Z. Şükran Akdemir  
Hacettepe Üniversitesi



Üye: Yrd. Doç. Dr. Dilek Ercil  
Hacettepe Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Yönetim Kurulu' nun kararıyla kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Hakan Orer

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında, bana her konuda destek olan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. M. Koray Sakar' a teşekkürü bir borç bilirim.

Elde edilen bileşiklerin NMR ve kütle spektrumları yapılmasına olanak sağlayan ve analizlerini yapan Prof. Dr. Cosima Pizza, Doç. Dr. Sonia Piacenta ve Dr. Hasan Kırmızıbekmez (Salerno Üniversitesi, İtalya)' e teşekkür ederim.

Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında verdikleri desteklerden dolayı H.Ü. Ecz. Fak. Farmasötik Mikrobiyoloji A.B.D. öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Meral Özalp' e, Uzm. Ecz. Melike Ekizoğlu' na, Ecz. Ekrem Kılıç' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında gösterdiği ilgiden dolayı Farmakognozi Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. L. Ömür Demirezer' e, yakın ilgileri ile bana destek olan başta Dr. Funda Nuray Yalçın, Uzm. Ecz. Ekrem Murat Gönülalan ve Uzm. Ecz. Mesut Arısan olmak üzere tüm Farmakognozi ve Farmasötik Botanik Anabilim Dalları elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini her an arkamda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Didem Şöhretoğlu

## ÖZET

**Şöhretoğlu, D., *Quercus aucheri* Jaub.&Spach (Fagaceae) bitkisinin polifenolik bileşikleri üzerinde farmakognozik araştırmalar, Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Programı Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2004**

*Quercus aucheri* (Jaub.& Spach)' nin açık havada kurutulmuş ve toz edilmiş yaprakları önce MeOH (%80) ile ekstre edilmiştir. Elde edilen sulu metanol ekstresi düşük ısıda ve alçak basınç altında yoğunlaştırıldıktan sonra, ham ekstre suda çözülmüş ve sırasıyla petrol eteri, etil asetat, *n*-BuOH ile ekstre edilmiştir. Bu ekstrelerin iki Gram pozitif, iki Gram negatif bakteri ve üç maya benzeri mantar kullanılarak Broth Mikrodilüsyon metoduyla antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri araştırılmıştır. En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi gösteren ekstre olan EtOAc ekstresi (*S. aureus* için MİK=2.4 µg/ml, *E. faecalis* için 19.5 µg/ml, *E. coli* için 156.2 µg/ml, *P. aeruginosa* için 39.0 µg/ml, *C. albicans* için 2.4 µg/ml, *C. krusei* için 4.9 µg/ml, *C. parapsilosis* için 1.2 µg/ml) üzerinde izolasyon çalışmaları yapılmıştır. Çeşitli kromatografik yöntemlerin (açık kolon kromatografisi, vakum-sıvı kromatografisi, orta basınçlı sıvı kromatografisi ve preparatif ince tabaka kromatografisi) uygulanması ile yapılan izolasyon çalışmaları sonucunda iki flavonoit glikoziti [kersetin 3-*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozit; **QAF-2**, kersetin 3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopiranozit; **QAF-3**], iki kondanse tanen prekürsörü ve bir kondanse tanenin, asetilli türevleri hazırlanarak [(+)-kateşin; **QAT-1**, (+)-gallokateşin; **QAT-2** ve epikateşin-(4 $\beta$ →8)-kateşin; **QAT-3**] elde edilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (UV, 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, TOCSY) ve 2D-NMR (COSY, HSQC ve HMBC) kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca deri tozuyla kombine edilen iyodometrik yöntem kullanılarak tanen miktar tayini yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** *Quercus aucheri*, flavonoit glikozitleri, kondanse tanenler, antimikrobiyal aktivite, tanen miktar tayini.

## ABSTRACT

**Şöhretoğlu, D., Pharmacognostical investigations on the polyphenolic compounds of *Quercus aucheri* Jaub.&Spach (Fagaceae), Hacettepe University Health Science Institute, M.S. Thesis Ankara, 2004.**

The air dried and powdered leaves of *Quercus aucheri* (Jaub.& Spach) were extracted with MeOH (%80). After evaporation of the obtained methanolic extract under *vacuum* and low temperature, the crude extract was dissolved in water and extracted with petroleum ether, EtOAc, *n*-BuOH, respectively. These extract were investigated for their antibacterial and antifungal activities against two Gram positive and two Gram negative bacteria and three yeast like fungi by Broth microdilution method. The EtOAc extract which showed the highest antimicrobial activity (MIC=2.4 µg/ml for *S. aureus*, 19.5 µg/ml for *E. faecalis*, 156.2 µg/ml for *E. coli*, 39.0 µg/ml for *P. aeruginosa*, 2.4 µg/ml for *C. albicans*, 4.9 µg/ml for *C. krusei*, 1.2 µg/ml for *C. parapsilosis*) was further used for the isolation procedure. By means of serial chromatographic studies (open column chromatography, *vacuum*-liquid chromatography and preparative thin layer chromatography) two flavonoid glycosides (quercetin 3-*O*-β-D-galactopyranoside; **QAF-2**, quercetin 3-*O*-α-L-arabinopyranoside; **QAF-3**), two tannin precursors and a condensed tannin (as peracetates of (+)-catechin; **QAT-1**, (+)-gallocatechin; **QAT-2** and epicatechin-(4β→8)-catechin; **QAT-3**) were isolated.

The structures of the isolated compounds were elucidated by means of spectroscopic (UV, 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, TOCSY) and 2D-NMR (COSY, HSQC, HMBC) evidence.

Quantitative tannin determination was performed by means of hide powder combined with iodometric method.

**Keywords:** *Quercus aucheri*, flavonoid glycosides, condensed tannins, antimicrobial activity, tannin determination.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ONAY SAYFASI</b>	iii
<b>TEŞEKKÜR</b>	iv
<b>ÖZET</b>	v
<b>ABSTRACT</b>	vi
<b>İÇİNDEKİLER</b>	vii
<b>KISALTMALAR</b>	x
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	xii
<b>ŞEMALAR DİZİNİ</b>	xiv
<b>SPEKTRUMLAR DİZİNİ</b>	xv
<b>A.GİRİŞ VE AMAÇ</b>	1
<b>B.TEORİK BİLGİLER</b>	3
<b>B.1.BOTANİK BİLGİLER</b>	3
B.1.1.FAGACEAE FAMILİYASI	3
B.1.2. <i>Quercus</i> L. Cinsi	3
B.1.2.1 <i>Quercus aucheri</i> (Jaub. & Spach)	6
<b>B.2.QUERCUS TÜRLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR</b>	8
<b>B.2.1.FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR</b>	8
B.2.1.1. LİGNANLAR	8
B.2.1.2. FLAVONOİTLER	10
B.2.1.3.KUMARİNLER	16
B.2.1.4. TANENLER	17
B.2.1.4.a. PSÖDO TANENLER	17
B.2.1.4.b KONDANSE TANEN PREKÜRSÖRLERİ	17
B.2.1.4.c. KONDANSE TANENLER	21
B.2.1.4.d. HİDROLİZE OLABİLEN TANEN PREKÜRSÖRÜ	27
B.2.1.4.e. HİDROLİZE OLABİLEN TANENLER	28
B.2.1.5.TERPENLER	55
B.2.1.5.a.MONOTERPENLER	55

	Sayfa
B.2.1.5.b.TRİTERPENLER	56
B.2.1.6. STEROLLER	64
2.1.7.DİĞERLERİ	65
B.2.2. <i>QUERCUS</i> TÜRLERİNİN KULLANILIŞLARI VE BİYOLOJİK ETKİLERİ	66
<b>C.DENEYSEL KISIM</b>	<b>70</b>
<b>C.1. FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR</b>	<b>70</b>
C.1.1 MATERYAL VE YÖNTEM	70
C.1.1.1 BİTKİSEL MATERYAL	70
C.1.1.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER	70
C.1.1.3. KİMYASAL YÖNTEM	74
C.1.2. KULLANILAN FİZİK CİHAZLAR	75
C.1.3. EKSTRAKSİYON	76
C.1.4. İZOLASYON	78
C.1.5.TANEN MİKTAR TAYİNİ	80
<b>C.2.AKTİVİTE ÇALIŞMALARI</b>	<b>82</b>
C.2.1.ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE ÇALIŞMALARI	82
<b>D.BULGULAR</b>	<b>83</b>
<b>D.1. FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR AİT BULGULAR</b>	<b>83</b>
D.1.1 FLAVONOİT HETEROZİTLERİ	85
KERSETİN-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-GALAKTOPİRANOZİT (QAF-2)	85
KERSETİN-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-ARABİNOPİRANOZİT (QAF-3)	93
D.1.2.KONDANSE TANEN PREKÜRSÖRLERİ	100
KATEŞİN PENTAASETAT (QAT-1 PENTAASETAT)	100
GALLOKATEŞİN HEKZAASETAT (QAT-2 HEKZAASETAT)	110
D.1.3.KONDANSE TANENLER	113
PROSİYANİDİN B1 DEKAASETAT (QAT-3 DEKAASETAT)	113
D.1.4.TANEN MİKTAR TAYİNİ	118
<b>D.2.AKTİVİTE ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR</b>	<b>120</b>
D.2.1.ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE	120

	Sayfa
<b>E.SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	121
<b>KAYNAKLAR</b>	128
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	141





**KISALTMALAR**

Ac	: Asetil
ANK	: Ankara Üniversitesi Fen Fak Herbariumu
brs	: Bride singlet
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero Kloroform
CD <sub>3</sub> OD	: Dötero Metanol
cfu	: Colony forming unit
CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
COSY	: Correlated Spectroscopy
d	: Dublet
dd	: Dublet dublet
DQF-COSY	: Double Quantum Filter Correlation Spectroscopy
ESI-Kütle Spektroskopisi	: Electron Spray Ionization Spectroscopy
EtOAc	: Etil asetat
EtOH	: Etanol
g	: Gram
H <sub>2</sub> O	: Su
HMBC	: Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	: Heteronuclear Single Quantum Coherence
HUB	: Hacettepe Üniversitesi Fen Fak. Biyoloji Böl. Botanik A.B.D. Herbariumu
HÜEF	: Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbariumu
Hz	: Hertz
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
<i>J</i>	: Kenetlenme Sabiti
KK	: Kolon Kromatografisi
m	: Multiplet
MeOH	: Metanol
MHz	: Megahertz

<i>n</i> -BuOH	: Normal-Butanol
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
P-İTK	: Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi
OBSK	: Orta Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ppm	: Milyonda bir kısım
s	: singlet
t	: triplet
TOCSY	: Total Correlation Spectroscopy
UV	: Ultra-violet
VSK	: Vakum Sıvı Kromatografisi



## TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
<b>Tablo 1</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen lignanlar	8
<b>Tablo 2</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen lignanlar	8
<b>Tablo 3</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen lignanlar	9
<b>Tablo 4</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kemferol ve glikozitleri	10
<b>Tablo 5</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kemferol-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukozit türevleri	11
<b>Tablo 6</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kersetin ve glikozitleri	13
<b>Tablo 7</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen isorhamnetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukopiranozit ve türevleri	15
<b>Tablo 8</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kumarinler	16
<b>Tablo 9</b> <i>Quercus</i> türlerinden izole edilen psödo tanenler	17
<b>Tablo 10</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri	17
<b>Tablo 11</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri	18
<b>Tablo 12</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri	20
<b>Tablo 13</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	21
<b>Tablo 14</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	21
<b>Tablo 15</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	22
<b>Tablo 16</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	23
<b>Tablo 17</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	24
<b>Tablo 18</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	25
<b>Tablo 19</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen kondanse tanenler	26
<b>Tablo 20</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanen prekürsörü	27
<b>Tablo 21</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	28
<b>Tablo 22</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	28
<b>Tablo 23</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	29
<b>Tablo 24</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	30
<b>Tablo 25</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	31
<b>Tablo 26</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	32
<b>Tablo 27</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	34
<b>Tablo 28</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	35

	Sayfa
<b>Tablo 29</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	37
<b>Tablo 30</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	38
<b>Tablo 31</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	39
<b>Tablo 32</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	40
<b>Tablo 33</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	41
<b>Tablo 34</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	42
<b>Tablo 35</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	43
<b>Tablo 36</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	44
<b>Tablo 37</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	45
<b>Tablo 38</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	46
<b>Tablo 39</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	47
<b>Tablo 40</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	48
<b>Tablo 41</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	49
<b>Tablo 42</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	50
<b>Tablo 43</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	51
<b>Tablo 44</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	52
<b>Tablo 45</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	53
<b>Tablo 46</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler	54
<b>Tablo 47</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen monoterpenler	55
<b>Tablo 48</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen monoterpenler	55
<b>Tablo 49</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen lanostan iskeletine sahip tetrasiklik triterpenler	56
<b>Tablo 50</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen oleanan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler	57
<b>Tablo 51</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen lupan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler	59
<b>Tablo 52</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen ursan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler	61
<b>Tablo 53</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen friedelan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler	62
<b>Tablo 54</b> <i>Quercus</i> türlerinden elde edilen steroller	64

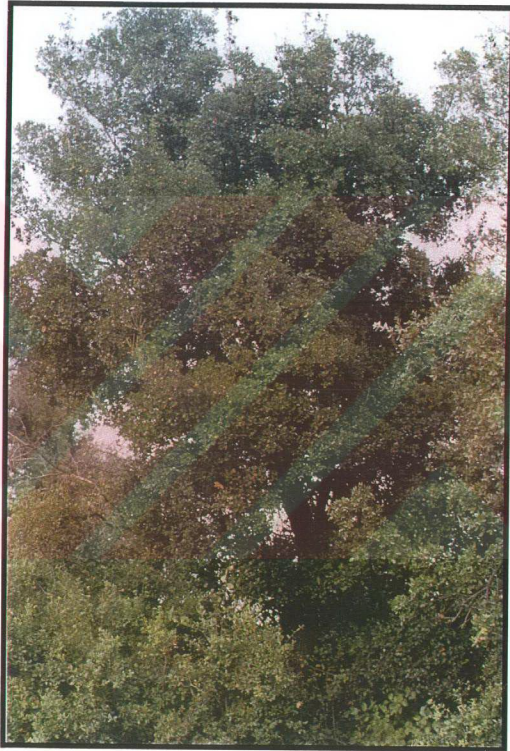
	Sayfa
<b>Tablo 55</b> İzole edilen bileşiklerin değişik solvan sistemlerindeki Rf değerleri	83
<b>Tablo 56</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in UV spektrumu değerleri	88
<b>Tablo 57</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , $^1\text{H}$ : 600 MHz; $^{13}\text{C}$ : 150 MHz)	88
<b>Tablo 58</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in UV spektrumu değerleri	96
<b>Tablo 59</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -D-arabinopiranozit (QAF-3)' in $^{13}\text{C}$ ve $^1\text{H}$ NMR değerleri ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , $^1\text{H}$ : 600 MHz; $^{13}\text{C}$ : 150 MHz)	96
<b>Tablo 60</b> Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	103
<b>Tablo 61</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in $^{13}\text{C}$ NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)	104
<b>Tablo 62</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in 2D- $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ - Heteronükleer Korelasyonu (uzak mesafe)	104
<b>Tablo 63</b> (+)-Gallokateşin hekzaasetat (QAT-2 hekzaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	111
<b>Tablo 64</b> Prosiyanidin B1 deka asetat (QAT-3dekaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$ 300 MHz)	116
<b>Tablo 65</b> <i>Q. aucheri</i> ' nin yaprak ve dal kabuklarında deri tozuyla kombine iyodometrik yöntemle hesaplanan tanen miktarı	119
<b>Tablo 66</b> <i>Quercus aucheri</i> Jaub.&Spach 'in farklı ekstrelerinin antimikrobiyal aktiviteleri.	120

## ŞEMALAR DİZİNİ

	Sayfa
<b>Şema 1</b> Ekstraksiyon	77
<b>Şema 2</b> İzolasyon	79

## SPEKTRUMLAR DİZİNİ

	Sayfa
<b>Spektrum 1</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	89
<b>Spektrum 2</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in DQF-COSY spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	90
<b>Spektrum 3</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in HSQC spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	91
<b>Spektrum 4</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in HMBC spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	92
<b>Spektrum 5</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	97
<b>Spektrum 6</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in HSQC spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	98
<b>Spektrum 7</b> Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in 1D TOCSY spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)	99
<b>Spektrum 8</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	105
<b>Spektrum 9</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)	106
<b>Spektrum 10</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in DQF-COSY spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	107
<b>Spektrum 11</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in HSQC spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	108
<b>Spektrum 12</b> (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in HMBC spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	109
<b>Spektrum 13</b> (+)-Gallokateşin hegzaasetat (QAT-2 hegzaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)	112
<b>Spektrum 14</b> (-)-Epikateşin-(4 $\beta$ $\rightarrow$ 8)-(+)-kateşin dekaasetat (QAT-3 dekaasetat)' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz)	117



*Quercus aucheri* Jaub.&Spach



*Quercus aucheri* Jaub.&Spach palamutlu dalları





## **A. GİRİŞ VE AMAÇ**

## GİRİŞ VE AMAÇ

*Quercus* L. (meşe) cinsi Kuzey Yarımkürenin ılıman bölgelerinde ve tropik bölgelerde yüksek dağlık kısımlarda iki yüzden fazla tür, çok sayıda alt tür ve varyete ve doğal hibritleriyle geniş ormanlar halinde yetişmektedir. Türkiye’ de 4 tanesi endemik olmak üzere, doğal olarak yetişen 18 *Quercus* türü ve bu türlerden 6 tanesinin 11 alt türü bulunmaktadır (Yaltırık, 1984; Hedge ve Yaltırık, 1982).

Halk arasında ‘Meşe’ ismiyle tanınan *Quercus* türlerinin genç dallarının kabukları tablet veya infüzyon şeklinde kabız olarak kullanılmaktadır. Anadolu’ da bu kullanılışa ek olarak haricen boğaz hastalıklarında infüzyon şeklinde gargara yapılmakta, alkaloitler, bakır ve kurşun tuzları gibi bazı ağır metal tuzlarıyla zehirlenmelerde meşe kabuğu veya mazı ile hazırlanmış infüzyonlar kullanıldığı bilinmektedir (Baytop, 1999).

*Quercus* kabukları ve mazıları astrenjan, antiseptik etkililerdir ve kanamayı durdurucu olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan hazırlanan dekoksasyon akut diyarede dahil olarak kullanılmakta, oral mukoza iltihaplanmasında gargara yapılmakta ve yaralara kompres olarak uygulanmaktadır. Ayrıca, yara iyileştirici olarak kullanılan merhemlerin içeriğinde yer almaktadır (Bremness, 1994).

*Quercus* türleri flavonoid, tanen ve triterpenler yönünden oldukça zengin bitkilerdir. *Quercus* türleri üzerinde yapılmış olan araştırmalarda, bu türlerden çeşitli flavonoid heterozitleri (Romussi ve ark., 1982, 1983a, 1988a, 1988b, 1991a, 1991b, 1992a, 1992b, 1993a, 1993b, 1994, 1995; Zhou ve ark., 2000, 2001), çeşitli tanenler (Nishimura ve ark., 1984a, 1984b, 1984c, 1984d, 1986, Nonaka ve ark., 1982, 1985, 1989, 1990, Ito ve ark., 2002), triterpenler (Romussi ve ark., 1992b, 1994, Talapatra ve ark., 1989) elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin yanı sıra bazı *Quercus* türlerinden çeşitli lignan glikozitleri (Dada ve ark., 1989, Kuridze ve ark., 1981), kumarinler (Romussi ve ark., 1995, Fernandez de Simon ve ark., 1996) ve monoterpenler (Palma-Fleming ve ark., 1983) elde edilmiştir.

*Q. petraea* ssp. *iberica*’nın palamut ve kadehlerinden ve *Q. coccifera*’nın yapraklarından MeOH, aseton, EtOAc, *n*-BuOH ve su ekstraları olmak üzere değişik ekstralar hazırlanmış ve ekstraların Broth Microdilution methoduyla iki Gram pozitif, iki Gram negatif bakteri ile üç maya benzeri mantara karşı antimikrobiyal

aktiviteleri incelenmiştir. Tüm ekstreler içerisinde en yüksek aktiviteyi *Q. petraea* ssp. *iberica*'nın palamutlarından hazırlanan EtOAc ekstresi göstermiştir. Sulu ekstreler hariç tüm ekstrelerde aktivite gözlenmiştir (Sakar ve ark., 2003).

*Q. rubra*'nın kabuklarının antifungal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Harun ve ark., 1985). *Q. acuta*'nın EtOH ekstresinin Gram (+) ve Gram (-) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği saptanmıştır. Daha sonra EtOH ekstresi sırasıyla *n*-hekzan, kloroform ve EtOAc ile partisyona tabi tutulmuş ve bu ekstreler içinde en yüksek aktiviteye EtOAc ekstresinin sahip olduğu belirlenmiştir. Bu ekstrede izole edilen 4,5-di-*O*-galloil-(+)-protokersitol ve 3,5-di-*O*-galloil-(+)-protokersitol aktif bulunmuşken, gallik asitin aktivite göstermediği saptanmıştır (Serit ve ark., 1991).

Bu araştırmada, Doğu Akdeniz için endemik olan ve üzerinde herhangi bir kimyasal veya antimikrobiyal çalışma bulunmayan, *Q. aucheri*'nin değişik ekstrelerinin antimikrobiyal aktivitelerinin tespiti ve en yüksek aktivite gösteren ekstredeki polifenolik bileşiklerinin izolasyonu ve yapılarının aydınlatılması; ayrıca bitkinin yaprak ve dal kabuklarındaki tanen miktarının tayin edilmesi amaçlanmıştır.



## **B. TEORİK BİLGİLER**

## B.1. BOTANİK BİLGİLER

### B.1.1.FAGACEAE FAMILİYASI

Yaprak döken veya her zaman yeşil ağaçlar veya çalılar. Yapraklar alternan, basit, hemen hemen tamdan lopluya kadar, stipulalar genellikle düşücü. Çiçekler tek eşeyli, petalsız, monoik, genellikle farklı çiçek durumlu (Castanea hariç); erkek çiçekler amentum veya uzun saplı kapitulum. Periant 4-6(-7) loplulu, stamenler genellikle periant parçalarının iki katı ve zaman zaman verimsiz stamenler mevcut. Dişi çiçekler tek veya üçlü, spika şeklinde veya erkek çiçek durumunun tabanından çıkar; her çiçek veya üçlü grubun tabanı pullu involukrumlu, periant 4-6 parçalı, epigin, ovaryum alt durumlu, 3 veya 6 gözlü; her göz 2 ovüllü, 3 veya 6 stiluslu. Meyva 1 tohumlu nuks, 1-3 nuks bir pul veya büyüyen involukrumun oluşturduğu dikenli kupula ile çevrilmiştir.

1. Tomurcuklar iğ şeklinde, erkek çiçekler uzun saplı sarkık amentum durumlu, nuksların şekli üçgenimsi veya yumurtamsı

#### **Fagus**

1. Tomurcuklar yumurta şeklinde, erkek çiçek dik veya sarkık amentum; nukslar dikdörtgensel, silindirik, küresel veya yumurtamsı, üç yüzlü değil
2. Kupula nuksunu tamamen içine alır; çiçekler dik amentum durumunda, üst kısım erkek, alt kısım dişi

#### **Castanea**

2. Kupula nuksun yarısından azını içine alır, erkek çiçekler sarkık amentum durumlu, erkek ve dişi çiçekler ayrı çiçek durumunda

#### **Quercus**

### B.1.2. *Quercus* L. Cinsi

Yaprak döken veya her zaman yeşil ağaçlar, nadiren çalılar. Sürgün ucunda kümelenmiş imbrikat pul taşıyan tomurcuklar helezon şeklinde dizilmiş. Yapraklar kısa saplı veya saplı, pennat damarlı, serrate, dentate, pennatifid, veya pennatilobat, loplar uçlarında setalı değil veya aristalı uçlarda keskin sivrilmiş, nadiren tam. Stamenli çiçekler ince sarkık amentum durumlu; kaliks (4-)6(-7) parçalı, stamenler (4-)6(-12). Pistilli çiçekler tek veya ikiden birkaç taneye kadar, çok kısıdan oldukça

uzamış saplı; ovaryum 3(-4) gözlü. Meyva nuks (palamut), meyveyi dip tarafından tamamen veya kısmen içerisine alan kadeh (kupula), hemen hemen küremsiden dikdörtgeniye veya silindire kadar değişen şekillerde. Kupulanın dış yüzü sık pullarla örtülmüş. Perikarp ince veya kalın, endokarp tüysüz veya tüylü. Palamut bir ya da iki yılda olgunlaşır ve ekşi ya da tatlı lezzettedir (Hedge ve Yaltırık, 1982; Yaltırık 1984).

Ülkemizde 18 meşe türü yetişmektedir. *Quercus* cinsi için tayin anahtarı aşağıda verilmiştir (Hedge ve Yaltırık, 1982; Yaltırık 1984). :

1. Yapraklar kalın derimsi, daima yeşil ( Sect. *Ilex* )
  2. Yapraklar tam gelişmiş iken alt yüzleri tüysüz, kenarları genellikle dikenli  
**18. *coccifera***
  2. Yapraklar tam gelişmiş iken alt yüzleri tomentoz, kenarları tamdan dikenli-serrata kadar
    3. Meyva ikinci yıl olgunlaşır; kupulanın çapı yaklaşık 25 mm' ye kadar; yaprakların alt yüzü mumlu, tomentoz; palamutlar tatlı.....**17. *aucheri***
    3. Meyva ilk yıl olgunlaşır; kupulanın çapı yaklaşık 15 mm; yaprakların alt yüzü mumsu tomentoz değil; palamutlar acı.....**16. *ilex***
1. Yapraklar otsu, bazen hemen hemen derimsi, düşücü veya kış boyunca bahara kadar kalıcı
  4. Meyva ikinci yıl olgunlaşır; olgun meyvanın sapı oldukça sağlam (2.5-5 mm çapında); en azından bazı kupula pulları açıkça dağılmış veya aşağı doğru kıvrık (Sect. *Cerris*)
    5. Yaprakların alt yüzü ± tüysüz, oblongdan oblong-lanseolata kadar
      6. Yaprak sapları 8-15(-20) mm; yapraklar yaklaşık 7-12x2-3 cm boyutlarında  
**14. *libani***
      6. Yaprak sapları 2-6(-8) mm; yapraklar 3-8(-10)x1.5-3(-4) cm.....**15. *trojana***
  5. Yaprakların alt yüzü ± yoğunca tomentoz, ovat, ovat-oblongdan oblong-eliptiğe kadar

7. Yaprak lopları mukronat veya nadiren böyle; tomurcuklar hemen hemen kalıcı stipulalar ile birlikte; kupula pulları linear-subulat.....**11. cerris**

7. Yaprak lopları aristat veya mukronat; stipulalar düşücü; kupula pulları linear-oblong veya romboit

8. Yapraklar hemen hemen düzgünce serrat; kupula pulları genişçe romboit .....**13. brantii**

8. Yapraklar hemen hemen düzgün olmayan üçgenimsi akut loblu; kupula pulları linear-oblong, olgunlukta odunsu.....

**12. ithaburensis** subsp. **macrolepis**

4. Meyva ilk yıl olgunlaşır; olgunlaşan kupulanın sapı  $\pm$  incedir (1-3 mm çapında); kupula pulları birbirinin üzerine sıkıca kapanmıştır veya yalnızca uç kısımdaki pullar gevşek (Sect. *Quercus*)

9. Yaprak kenarı  $\pm$  düzenli aralıklarla serrat, diş sayısı 30' un üstünde.....  
**1. pontica**

9. Yapraklar loplu veya tam kenarlı, ender olarak serrat olabilir

10. Yapraklar bir dereceye kadar yeşil, dar oblongdan ovata, kenarları tam veya oymalı veya testere dişli olabilir.....**8. infectoria**

10. Yapraklar düşücü, yaklaşık olarak obovat biçiminde ve genellikle derin loplu

11. Kupula sapı çok belirgin, 12 cm' ye kadar

12. İnterkalar damarlar mevcut, yapraklar  $\pm$  derin loplu; genç sürgünler açık kahverengiden kırmızımtrak kahverengiye doğru .....**2. robur**

12. İnterkalar damarlar mevcut değil, yapraklar  $\pm$  az derin loplu; genç sürgünler koyu kırmızımsı kahverengi.....**3. hartwissiana**

11. Kupula sapsız veya 5 mm' ye kadar kısa saplı

13. Yaprakların alt yüzleri sık yıldız tüylerle örtülmüş

14. Tepedeki tomurcuklardaki stipulalar uzun süre dökülmeden kalır; kupula pulları dar, uzun şeritsi ve  $\pm$  birbirinin üstüne gevşek kapanmış.....**4. *macranthera*** subsp. *sypirensis*

14. Stipulalar hemen dökülür; kupula pulları birbirinin üzerine sıkıca kapanmış

15. Yaprak sapı 5-10 mm uzunluğunda; yaprak kenarı belirgin olarak dalgalı.....**9. *pubescens***

15. Yaprak sapı 6-20 mm uzunluğunda; yaprak kenarı  $\pm$  düz

**10. *virgiliana***

13. Yaprakların alt yüzleri  $\pm$  tüysüz veya seyrek, ince tüylü

16. Yapraklar sapsız, sürgün uçlarına doğru kümeleşmiş **5. *frainetto***

16. Yapraklar saplı, sürgün üzerinde eşit aralıklarla dizilmiş

17. İnterkalar damarlar iyi gelişmiştir ve sekonder loplara mevcut

**7. *vulcanica***

17. İnterkalar damarlar ve sekonder loplara yok veya belirgin değil.....**6. *petraea***

#### **B.1.2.1 *Quercus aucheri* (Jaub. & Spach)**

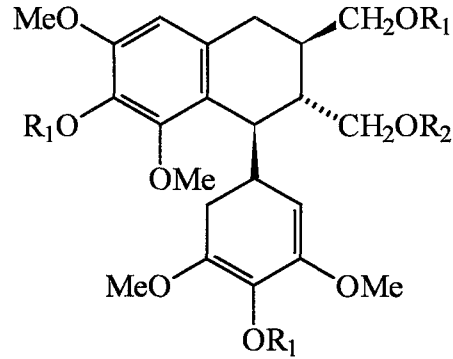
Daima yeşil çalı veya 10 m' ye kadar, sarkık dallı ağaç. Genç sürgünler sarımtrak-kahverenkli; yoğun yıldız şeklinde yumuşak tüylerle örtülmüş. Tomurcuklar soluk kırmızımsı-kahverenkli, sık yumuşak tüylü ve 2 mm boyunda. Yapraklar sürgünler üzerinde hemen hemen eşit aralıklarla dizilmiş. 0.9-4x0.9-2.5 cm boyutlarında olan yapraklar çoğunlukla oblongtan ovata, ayanın alt kısmı tam, üst kısmı serrate, dip kısmı  $\pm$  yuvarlak veya hemen hemen kordate; damar sayısı 5-9 adet ve belirgin değil. Yaprığın üst yüzü tüysüz veya hafif yıldız tüylü, alt yüzü ise, grimsi-beyaz renkli yıldız tüyler ve ince bir mum tabakası ile örtülmüş. Yaprak sapı yok denecek kadar kısa veya 6 mm boyunda. Meyva sapı hemen hemen yok. Meyvalar ikinci yılda olgunlaşır. Kupula  $\pm$  çanaklı, hemen hemen sapsız ve 25 mm çapıda, 18 mm uzunluğunda. Kupula pulları açık kahverenkli, ovat-lanseolat, basık ve tüylü. Kupula palamutun 2/3' ni içersine almış.



Doğu Akdeniz elementi olan endemik bir bitkidir (Hedge ve Yaltırık, 1982; Yaltırık 1984). Flora of Turkey Vol. VII ve Ankara' da bulunan Eczacılık ve Fen Fakülteleri herbaryumlarında bulunan örneklere göre bitkinin yayılışı şöyledir:

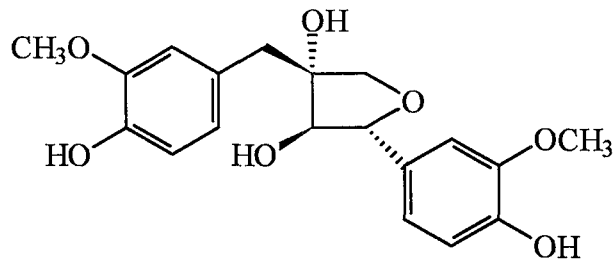
**Yayılış:** Güneybatı Anadolu, adalar (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C1** Aydın: Söke civarı, Priene, Akçakonak yakınları, 29.03.1968, Meyer et al. (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C1** Muğla: Bodrum civarı, Turgutköyü yakınları, 100 m, Kayacık (ISTO 15468) (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C1** Aydın: Kusadası, Kandilli yolu üzeri, 11.08.1978, Ş.Yıldırım, 1066 (HUB !) **C2** Muğla: Fethiye civarı, Kalkan, 30 m, P.H. Davis 25502 (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C2** Antalya: Kaş civarı, Muskar köyü, 400 m, Arikan (ISTO 6238) (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C2** Aydın: Çine Vadisi, Eskiçine' nin güneyi, Fitz&Spitz. 372 (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C2** Muğla: Köyceğiz, Yangı Köyü, Çiçekbaba (Yarıkkaya), 50-80 m, makilik, 17.06.1991, A. Güner 9450 (HUB !) **C3** Antalya: Kemer yakınları, 50 m, 06.06.1977, Akman 7517 (AUF !) **C3** Adalar: Kaş adası, kasabanın 1 km güneybatısı, deniz kenarı yakınları, P.H. Davis 67938 (Hedge ve Yaltırık, 1982) **C3** Antalya: Göynük deresi, kalker vadisi, 50-200 m, 22.03.1979, H. Peşmen, 4209 (HUB !) **C3** Antalya: Kumluca, kasabanın 200 m doğusu, 15 m, 02.05.1979, H.Peşmen 4558 (HUB !) **C3** Antalya, Kemer, 50 m, Y. Akman 7517 (ANK !) **C4** Anamur: Abanoz yaylası, Suolmaz mevki, kalker kayalığı, 1720 m, A.A. Dönmez 4192 (HUB !) **C4 İçel, Mersin, Gözne mevki 950m, 15.08.2002, M.K. Sakar (HÜEF 02019 !)**

**B.2. QUERCUS TÜRLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR**  
**B.2.1. FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR**  
**B.2.1.1. LİGNANLAR**



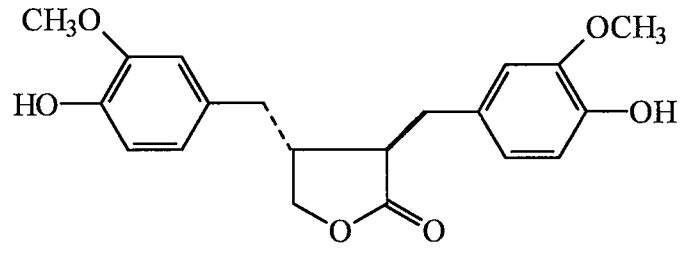
**Tablo 1:** *Quercus* türlerinden elde edilen lignanlar

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-Lyoresinol	$R_1=R_2=H$	<i>Q. petraea</i>	Odun	Dada ve ark., 1989
(+)-Lyoresinol 2,3,7,4' tetraasetat	$R_1=R_2=Ac$	<i>Q. petraea</i>	Odun	Dada ve ark., 1989
(+)-Lyoresinol 2a-O-β-D-glukopiranosit	$R_1=H, R_2=Glukoz$	<i>Q. petraea</i>	Odun	Dada ve ark., 1989
(-)-Lyoresinol 2a-O-β-D-ksilozit	$R_1=H, R_2=Ksiloz$	<i>Q. petraea</i>	Odun	Dada ve ark., 1989



**Tablo 2:** *Quercus* türlerinden elde edilen lignanlar

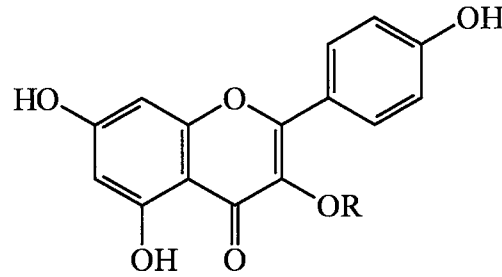
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Olivil	<i>Q. iberica</i>	Odun	Kuridze ve ark., 1982



**Tablo 3:** *Quercus* türlerinden elde edilen lignanlar

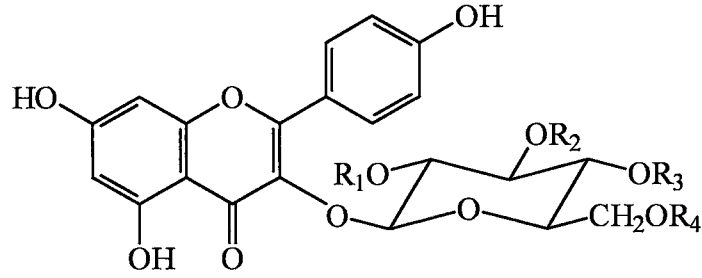
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Matairesinol	<i>Q. iberica</i>	Odun	Kuridze ve ark., 1982

### B.2.1.2. FLAVONOİTLER



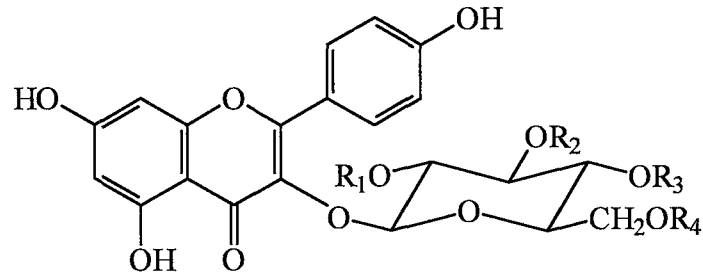
**Tablo 4:** *Quercus* türlerinden elde edilen kemferol ve glikozitleri

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kemferol	H	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
		<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
Kemferol-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukopiranozit	Glukopiranoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
Kemferol -3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit	Galaktopiranoz	<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
Kemferol -3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit	Galaktopiranoz	<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
Kemferol -3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit	Arabinopiranoz	<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2001
Kemferol -3- <i>O</i> - $\beta$ -rutinozit	$\alpha$ -L-ramnozil-(1 $\rightarrow$ 6)-glukopiranoz	<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a



**Tablo 5:** *Quercus* türlerinden elde edilen kemferol-3-*O*- $\beta$ -D-glukozit türevleri

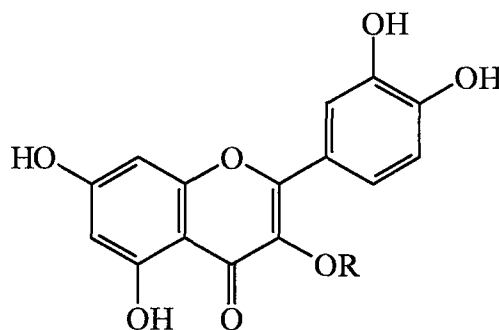
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
Kemferol-3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	H	Galloil	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1983a
					<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
					<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
					<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
					<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
					<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
					<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Kemferol-3- <i>O</i> -(2"-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	TPK	H	H	H	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
Kemferol-3- <i>O</i> -(6"-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	H	TPK	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
Kemferol-3- <i>O</i> -(4"-asetil, 6"-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	Ac	TPK	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
Kemferol-3- <i>O</i> -(2"-cis- <i>p</i> -kumaril-6"-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	PK	H	H	TPK	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1985
					<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Kemferol-3- <i>O</i> -(4"-asetil, 6"- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	Ac	PK	<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988b



**Tablo 5:** *Quercus* türlerinden elde edilen kemferol-3-*O*- $\beta$ -D-glukozit türevleri  
(Devam)

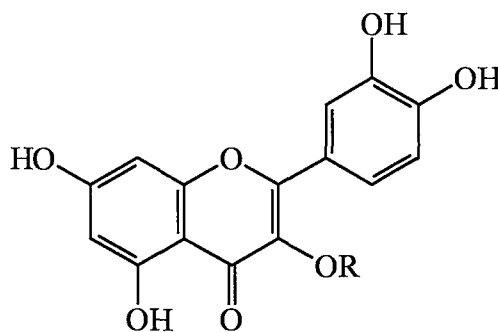
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
Kemferol-3- <i>O</i> -(2'', 6''-di-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	TPK	H	H	TPK	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
					<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
					<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
					<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
					<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
					<i>Q. rubra</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1995
					<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Kemferol-3- <i>O</i> -(2'', 3''-di-asetil, 4''-cis- <i>p</i> -kumaril, 6''-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	Ac	Ac	PK	TPK	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
					<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
					<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
					<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
					<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
					<i>Q. rubra</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1995
Kemferol-3- <i>O</i> -(3'', 4''-di-asetil-2'', 6''-di-trans- <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	TPK	Ac	Ac	TPK	<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Kemferol-3- <i>O</i> -(2'', 6''-di-trans- <i>p</i> -sinnamoil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	TPS	H	H	TPS	<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000

Ac: asetil, PK: *p*-kumaril, TPK: trans-*p*-kumaril, TPS: trans-*p*-sinnamil



**Tablo 6:** *Quercus* türlerinden elde edilen kersetin ve glikozitleri

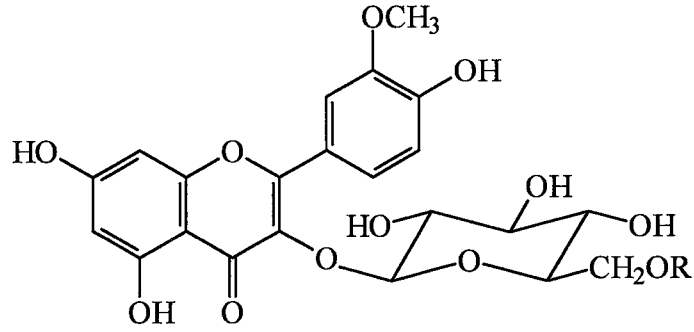
Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kersetin	H	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
		<i>Q. engeliana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
Kersetin-3-O-β-D-galaktopiranozit	Galaktopiranoz	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992
		<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993a
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
		<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
Kersetin-3-O-β-D-glukopiranozit	Glukopiranoz	<i>Q. engeliana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
		<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
		<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
Kersetin-3-O-α-L-arabinofuranozit	Arabinofuranoz	<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
		<i>Q. engeliana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000



**Tablo 6:** *Quercus* türlerinden elde edilen kersetin ve glikozitleri (Devam)

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-arabinopiranozit	Arabinopiranoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
		<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-ksilopiranozit	Ksilopiranoz	<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-(6"-galloil)-glukopiranozit	6-galloilglukopiranoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
		<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-saphorozit	Glukopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)-glukopiranoz	<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galaktopiranozit	Ramnopiranozil-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galaktopiranoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-ksilopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukopiranozit	Ksilopiranozil-(1 $\rightarrow$ 2)- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukopiranoz	<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993a
		<i>Q. canariensis</i>		
		<i>Q. laurifolia</i>		

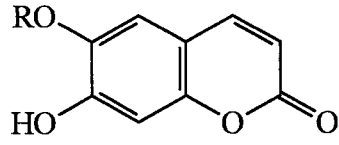




**Tablo 7:** *Quercus* türlerinden elde edilen isorhamnetin-3-*O*- $\beta$ -D-glukopiranozit ve türevleri

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
İsorhamnetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-glukopiranozit	H	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
		<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
		<i>Q. suber</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991a
		<i>Q. pubescens</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1991b
		<i>Q. canariensis</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1992a
		<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
		<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
İsorhamnetin-3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	Galloil	<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988b
İsorhamnetin-3- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> - <i>p</i> -kumaril)- $\beta$ -D-glukopiranozit	<i>p</i> -kumaril	<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988b

### B.2.1.3.KUMARİNLER

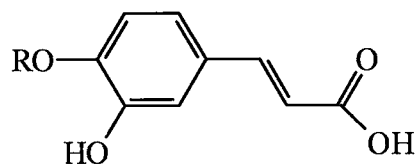


**Tablo 8:** *Quercus* türlerinden elde edilen kumarinler

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
6,7 dihidroksi kumarin	H	<i>Q. rubra</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1995
		<i>Q. suber</i>	Odun	Conde ve ark., 1997
7-hidroksi, 6-metoksi kumarin	CH <sub>3</sub>	<i>Q. robur</i>	Odun	Fernandez de Simon ve ark., 1996
		<i>Q. petraeae</i>	Odun	
		<i>Q. pyrenaica</i>	Odun	
		<i>Q. fagineae</i>	Odun	

### B.2.1.4. TANENLER

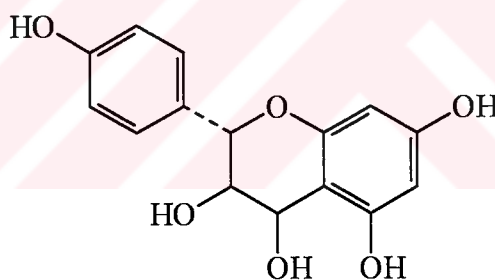
#### B.2.1.4.a. PSÖDO TANENLER



**Tablo 9:** *Quercus* türlerinden izole edilen psödo tanenler

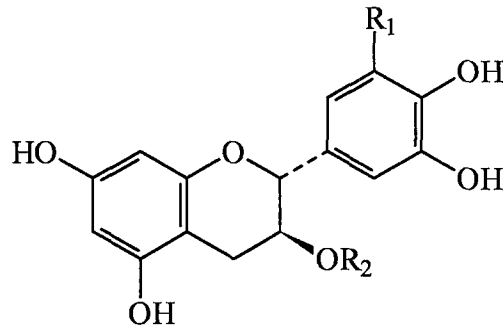
Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kafeik asit	H	<i>Q. robur</i>	-	Grujik-Vasic ve ark., 1981
Ferulik asit	CH <sub>3</sub>	<i>Q. lanceofolia</i>	Yaprak	Kulshreshtha ve ark., 1971
		<i>Q. robur</i>	-	Grujik-Vasic ve ark., 1981
		<i>Q. robur</i>	Kabuk	Fernandez de Simon ve ark., 1996
		<i>Q. petraea</i>	Kabuk	
		<i>Q. pyrenaica</i>	Kabuk	

#### B.2.1.4.b KONDANSE TANEN PREKÜRSÖRLERİ



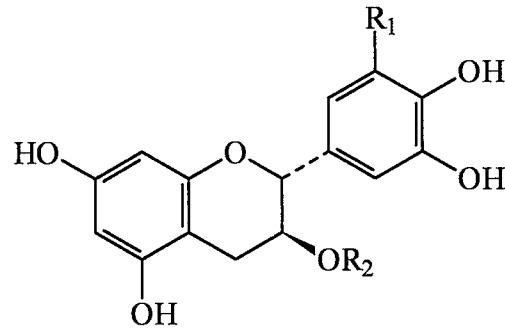
**Tablo 10:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Lökopelargonidin	<i>Q. robur</i>	Odun	Kalra ve ark., 1966



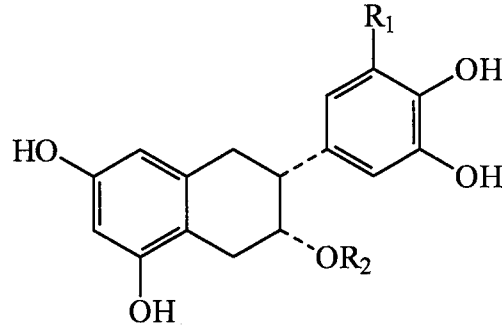
**Tablo 11:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(+) -Kateşin	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
			<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1982
			<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
			<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Vovk ve ark., 2003
(±) -Gallokateşin	OH	H	<i>Q. iberica</i>	Kabuk	Enukidze ve ark., 1972a
			<i>Q. macranthera</i>	Kabuk	
			<i>Q. hartwissiana</i>	Kabuk	
			<i>Q. imeretina</i>	Kabuk	
			<i>Q. pontica</i>	Kabuk	
			<i>Q. longipes</i>	Kabuk	
			<i>Q. erucafolia</i>	Kabuk	
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	
			<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
<i>Q. suber</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002			
Kateşin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranozit	H	Ramnopyranoz	<i>Q. miyagii</i>	Kabuk	Ishimaru ve ark., 1987b
Kateşin-3-O- $\beta$ -D-glukopyranozit	H	Glukopyranoz	<i>Q. miyagii</i>	Kabuk	Ishimaru ve ark., 1987b



**Tablo 11:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri (Devam)

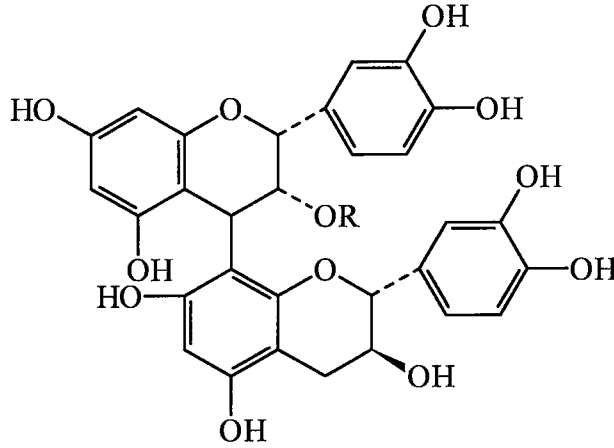
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-Kateşin-3-O-gallat	H	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998



**Tablo 12:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanen prekürsörleri

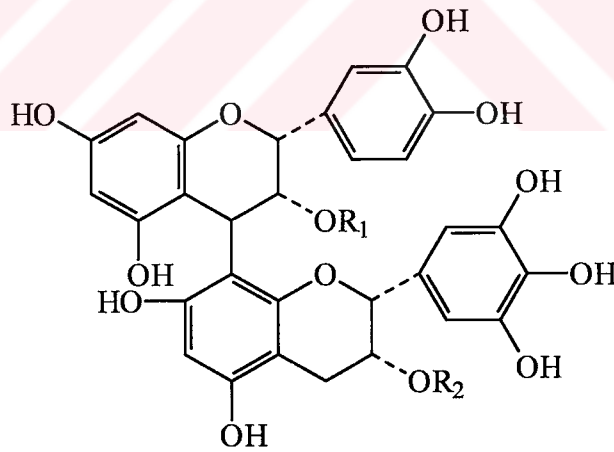
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(-)-Epikateşin	H	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Vovk ve ark., 2003
(-)-Epigallokateşin	OH	H	<i>Q. iberica</i>	Kabuk	Enukidze ve ark., 1972a
			<i>Q. macranthera</i>	Kabuk	
			<i>Q. hartwissiana</i>	Kabuk	
			<i>Q. imeretina</i>	Kabuk	
			<i>Q. pontica</i>	Kabuk	
			<i>Q. longipes</i>	Kabuk	
			<i>Q. erucafolia</i>	Kabuk	
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	
(-)-Epikateşin-3-O-gallat	H	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
(-)-Epigallokateşin-3-O-gallat	OH	Galloil	<i>Q. iberica</i>	Kabuk	Enukidze ve ark., 1972a
			<i>Q. macranthera</i>	Kabuk	
			<i>Q. hartwissiana</i>	Kabuk	
			<i>Q. imeretina</i>	Kabuk	
			<i>Q. pontica</i>	Kabuk	
			<i>Q. longipes</i>	Kabuk	
			<i>Q. erucafolia</i>	Kabuk	
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
			<i>Q. robur</i>	Kabuk	

### B.2.1.4.c. KONDANSE TANENLER



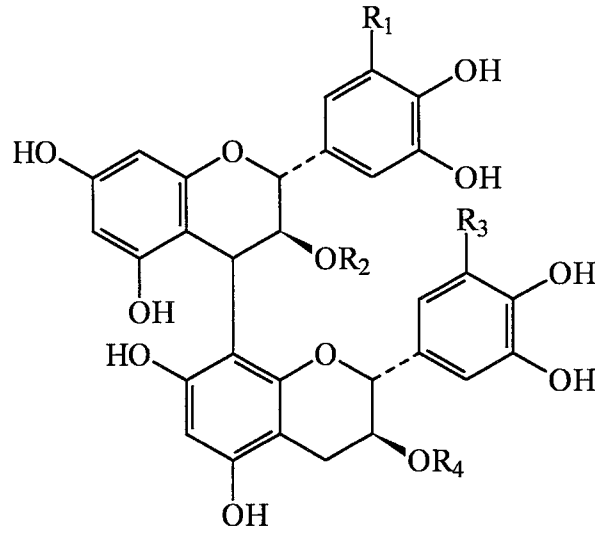
**Tablo 13:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

Biesik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
(-)-Epikateşin-(4 $\beta$ →8)-(+)-kateşin	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973a
		<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
3-O-galloil(-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)-(+)-kateşin	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
		<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987



**Tablo 14:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

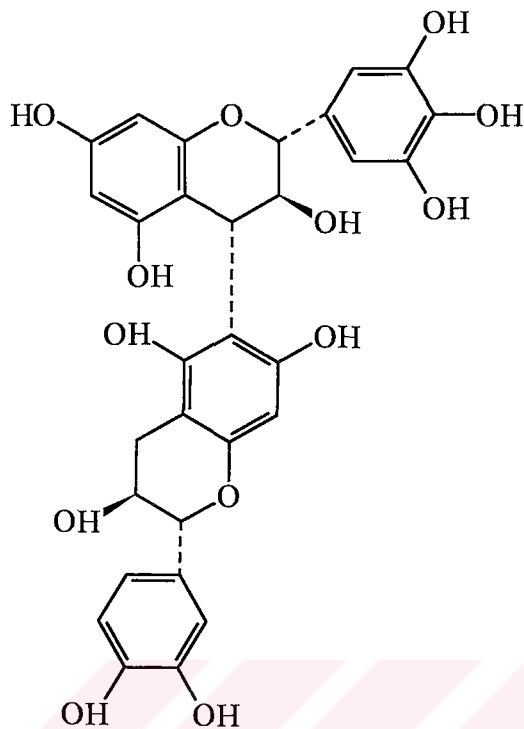
Biesik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(-)-Epikateşin-(4 $\beta$ →8)-3-O-galloil(-)-epigallokateşin	H	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
3-O-galloil(-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)-3-O-galloil(-)-epigallokateşin gallat	Galloil	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998



**Tablo 15:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

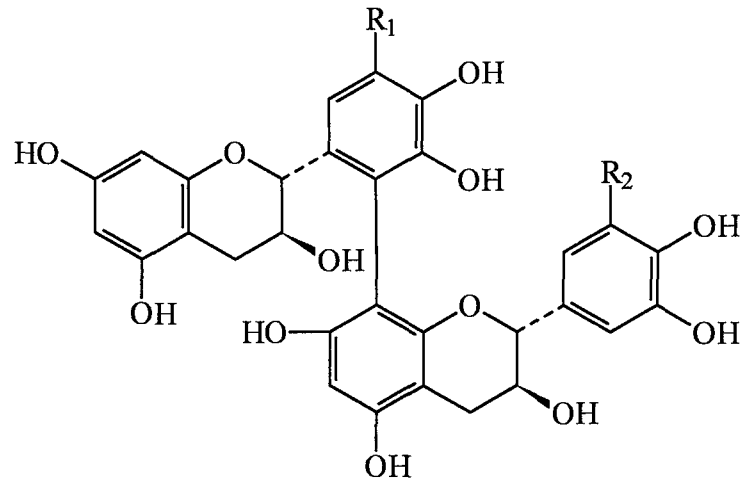
Bişik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-Kateşin-(4-8)- (+)-kateşin	H	H	H	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973b
					<i>Q. dentata</i>	Kabukl	Sun ve ark., 1987
					<i>Q. robur</i>		Kuliev ve ark., 1998
(+)-Gallokateşin-(4- 8)-(+)-kateşin	OH	H	H	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973a
					<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987
(+)-Kateşin-(4-8)- (+)-gallokateşin	H	H	OH	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973a
(+)-Gallokateşin-(4- 8)-(+)-gallokateşin	OH	H	OH	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973c
					<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987
(+)-Kateşin-3-O- $\alpha$ - L-ramnopiranozil- (4 $\alpha$ →8)- (+)-kateşin	H	Ramnoz	H	H	<i>Q. miyagii</i>	Kabuk Yaprak	Ishimaru ve ark., 1987b
(+)-Kateşin-(4 $\alpha$ →8)- (+)-kateşin-3'''-O- $\alpha$ - L-ramnopiranozit	H	H	H	Rhamnoz	<i>Q. miyagii</i>	Kabuk Yaprak	Ishimaru ve ark., 1987b
3-O-galloil-(+)- kateşin-(4 $\alpha$ →8)-3'''- O-galloil-(+)-kateşin	H	Galloil	H	Galloil	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998
3-O-galloil-(+)- gallokateşin- (4 $\beta$ →8)-(+)- gallokateşin	OH	Galloil	OH	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Kuliev ve ark., 1998





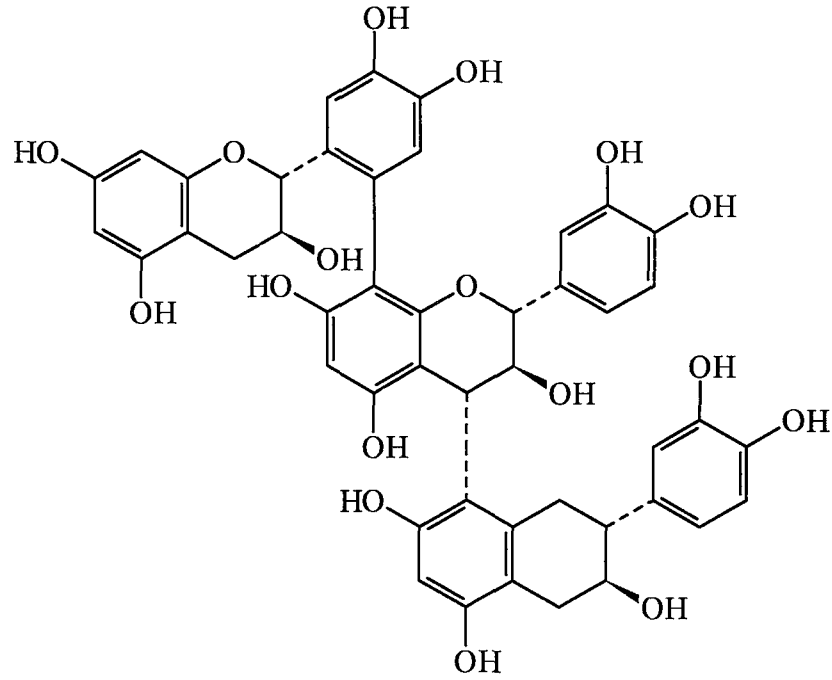
**Tablo 16:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-Gallokateşin-(4 $\alpha$ →6)- (+)-kateşin	<i>Q. dentata</i>	Kabuk	Sun ve ark., 1987



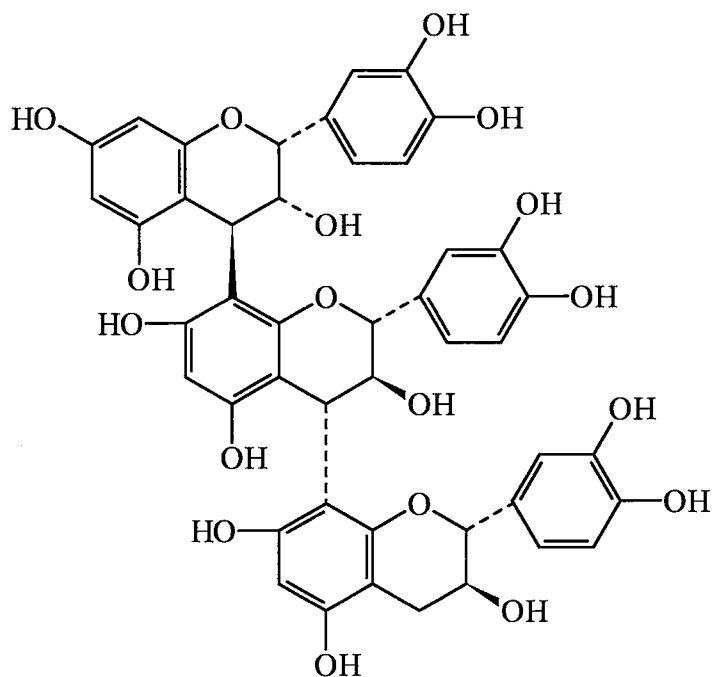
**Tablo 17:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-Kateşin-(6'-8)-(+)-kateşin	H	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973b
(+)-Kateşin-(6'-8)-(+)-gallokateşin	H	OH	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973c
(+)-gallokateşin-(6'-8)-(+)-kateşin	OH	H	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1973c



**Tablo 18:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

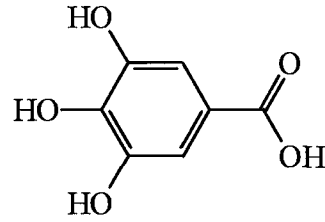
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
(+)-kateşin-(6'-8)-(+)-(+)- kateşin-(4-8)-(+)-(+)-kateşin	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Byung-Zun ve ark., 1974



**Tablo 19:** *Quercus* türlerinden elde edilen kondanse tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
(-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)- (+)-kateşin-(4 $\alpha$ →8)-(+)- kateşin	<i>Q. miyagii</i>	Kabuk	Ishimaru ve ark., 1987b

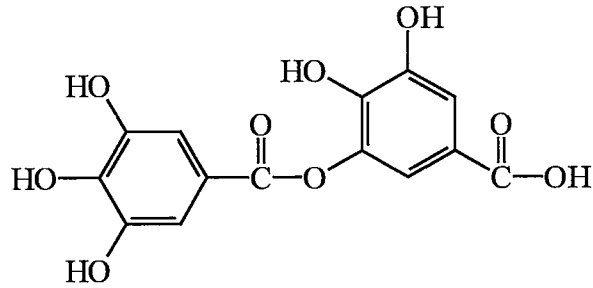
### B.2.1.4.d. HİDROLİZE OLABİLEN TANEN PREKÜRSÖRÜ



**Tablo 20:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanen prekürsörü

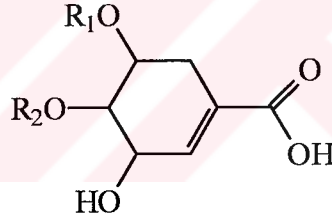
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Gallik asit	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
		Dal uçları	
	<i>Q. infectoria</i>	Mazı	Ikram ve ark., 1977
	<i>Q. robur</i>	-	Grujik-Vasic ve ark., 1981
	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
	<i>Q. robur</i>	Kabuk	Fernandez de Simon ve ark., 1996
	<i>Q. petraea</i>	Kabuk	
	<i>Q. pyrenaica</i>	Kabuk	Mammela ve ark., 2000
	<i>Q. alba</i>	Odun	
	<i>Q. robur</i>	Odun	Sun ve ark., 1987
<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk		

### B.2.1.4.e. HİDROLİZE OLABİLEN TANENLER



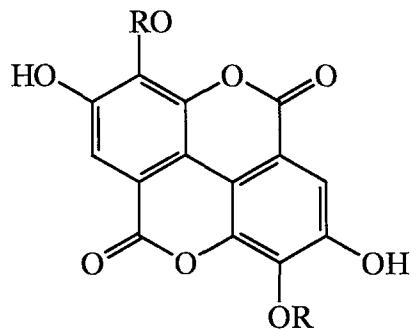
**Tablo 21:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
<i>m</i> -digallik asit	-	Mazı	Murko ve ark., 1969
	<i>Q. infectoria</i>	Mazı	Ikram ve ark., 1977



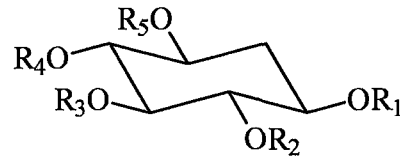
**Tablo 22:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
4- <i>O</i> -galloil(-)- şikimik asit	H	Gallik asit	<i>Q. mongolica</i> <i>Q. myrsinaefolia</i>	Meyva Yaprak	Ishimaru ve ark., 1987c
5- <i>O</i> -galloil(-)- şikimik asit	Gallik asit	H	<i>Q. mongolica</i> <i>Q. myrsinaefolia</i>	Meyva Yaprak	Ishimaru ve ark., 1987c



**Tablo 23:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Elajik asit	H	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
			Dal uçları	
		-	Mazı	Murko ve ark., 1969
		<i>Q. infectoria</i>	Mazı	Ikram ve ark., 1977
		<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
		<i>Q. variabilis</i>	Meyva	Shan ve ark., 1983
		<i>Q. robur</i>	Kabuk	Fernandez de Simon ve ark., 1996
		<i>Q. petraea</i>	Kabuk	
		<i>Q. pyrenaica</i>	Kabuk	
		<i>Q. suber</i>	Odun	Conde ve ark., 1997
3, 3'-di-metoksi elajik asit	CH <sub>3</sub>	<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
		<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969a
			Dal uçları	

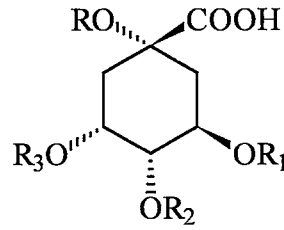


**Tablo 24:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
2- <i>O</i> -galloil-sillo-kersitol	H	G	H	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 2-di- <i>O</i> -galloil-sillo-kersitol	G	G	H	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 2, 3-tri- <i>O</i> -galloil-sillo-kersitol	G	G	G	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 2, 3, 4-tetra-galloil-sillo-kersitol	G	G	G	G	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 2, 3, 4, 5-penta- <i>O</i> -galloil-sillo-kersitol	G	G	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 5-di- <i>O</i> -galloil-2, 3-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- sillo-kersitol	G	HHDF		H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986
1, 4-di- <i>O</i> -galloil-2, 3-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- sillo-kersitol	G	HHDF		G	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1986

G: Galloil, HHDF: Hekzahidroksidifenoil Sillo: Scyllo (İng)

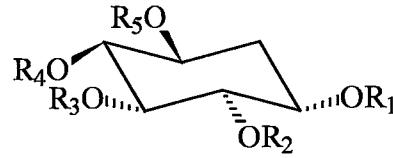




**Tablo 25:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
3- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	G	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
4- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	H	G	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
5- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	H	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
1, 4-di- <i>O</i> -galloil kinik asit	G	H	G	H	<i>Q. mongolica</i>	Meyva	İshimaru ve ark., 1987c
					<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	
3, 4-di- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	G	G	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
3, 5-di- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	G	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
4, 5-di- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d
1, 3, 4-tri- <i>O</i> -galloil kinik asit	G	G	G	H	<i>Q. monogolica</i>	Meyva	İshimaru ve ark., 1987a
					<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	
3, 4, 5- tri- <i>O</i> -galloil kinik asit	H	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984d

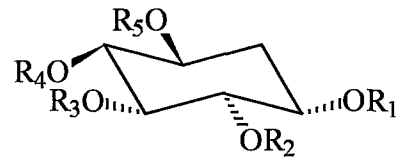
G: Galloil



**Tablo 26:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
1- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	H	H	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1971
						<i>Q. mongolica</i>	Meyva	Ishimaru ve ark., 1987a
						<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	1987a
1, 4-di- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	H	H	G	H	<i>Q. mongolica</i>	Meyva	Ishimaru ve ark., 1987a
						<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	1987a
3, 5-di- <i>O</i> -galloil protokersitol	H	H	G	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
						<i>Q. acuta</i>	-	Serit ve ark., 1991
4, 5-di- <i>O</i> -galloil protokersitol	H	H	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
						<i>Q. acuta</i>	-	Serit ve ark., 1991
1, 3, 5-tri- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	H	G	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
1, 4, 5-tri- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	H	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
2, 4, 5-tri- <i>O</i> -galloil protokersitol	H	G	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
3, 4, 5-tri- <i>O</i> -galloil protokersitol	H	H	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
1, 2, 4, 5-tetra- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	G	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
1, 3, 4, 5-tetra- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	H	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b
1, 2, 3, 4, 5-penta- <i>O</i> -galloil protokersitol	G	G	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishumura ve ark., 1984b

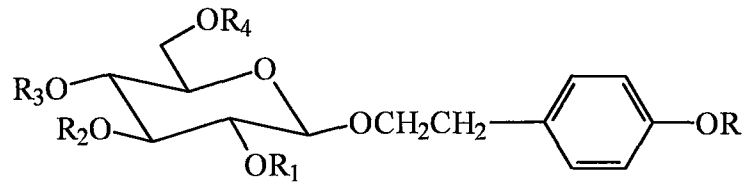
G: Galloil



**Tablo 26:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler (Devam)

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
5- <i>O</i> -galloil-3, 4-( <i>S</i> )- hegzahidroksi-difenoil protokersitol	H	H	HHDF	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984c
1, 5- <i>O</i> -di-galloil-3, 4-( <i>S</i> )- hegzahidroksi-difenoil protokersitol	G	H	HHDF	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishimura ve ark., 1984c

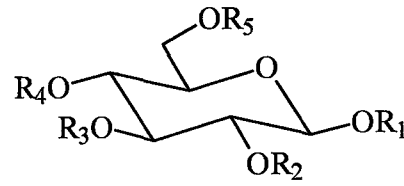
G: Galloil, HHDF: Hekzahidroksi difenoil




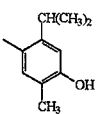
**Tablo 27:** *Quercus* türlerinden izole edilen hidrolize olabilen tanenler

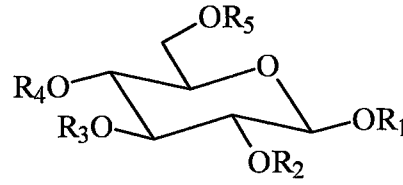
Bileşik	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
<i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(6- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	H	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
<i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(3- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	G	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
4'-galloil- <i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(6- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	H	H	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
<i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(4, 6-di- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	H	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
<i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(3, 4, 6-tri- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	H	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
<i>p</i> -hidroksifenil etil alkol 1-(2, 3, 4, 6-tetra- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	G	G	G	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nishuhimura ve ark., 1984a

G: Galloil



**Tablo 28:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

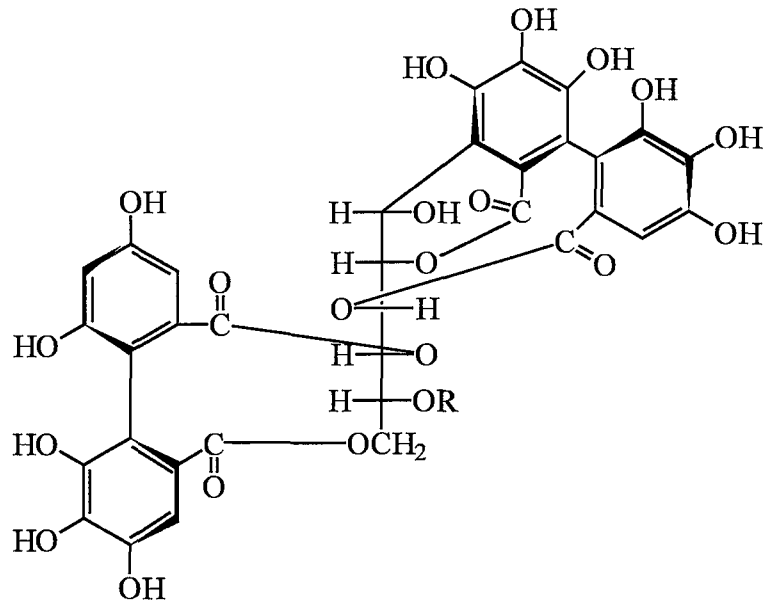
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
1- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukoz	G	H	H	H	H	<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak Dal ucu	Kamano ve ark., 1969
6- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukoz	H	H	H	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
2, 4, 6-tri-metoksifenol 1-(6- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit		H	H	H	G	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1982
1, 2, 3-tri- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	G	G	H	H	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
2, 3, 6-tri- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	G	G	H	G	<i>Q. coccifera</i> <i>Q. suber</i>	Yaprak Yaprak	Ito ve ark., 2002
1, 2, 3, 6-tetra- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	G	G	H	G	<i>Q. infectoria</i>	Mazi	Nishizawa ve ark., 1983
2, 3, 4, 6-tetra- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	G	G	G	G	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
1, 2, 3, 4, 6-penta- <i>O</i> -galloil- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	G	G	G	G	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
2-isopropil-4-hidroksi-5-metilfenol 1-(6- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit		H	H	H	G	<i>Q. glauca</i>	Yaprak	Sheu ve ark., 1992



**Tablo 28:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler (Devam)

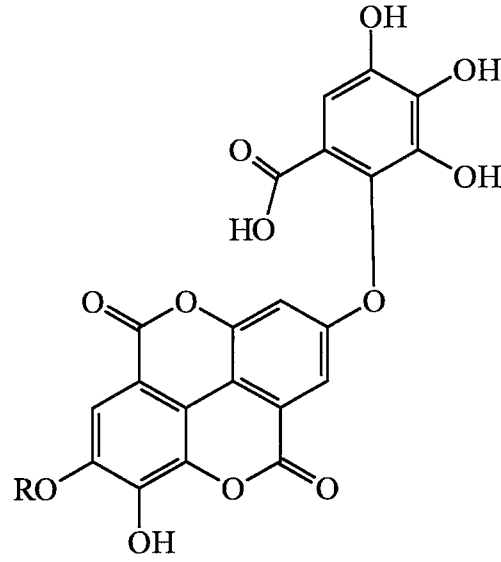
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
2-isopropil-4-hidroksi-5-metilfenol 1-(3- <i>O</i> -galloil)- $\beta$ -D-glukopiranozit		H	G	H	H	<i>Q. glauca</i>	Yaprak	Sheu ve ark., 1992
2, 3-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	H	H	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989a
6- <i>O</i> -galloil-2, 3-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	H	G	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
1- <i>O</i> -galloil-4, 6-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	H	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
2- <i>O</i> -galloil-4, 6-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit	H	G	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
2,3-4,6-bis-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit (pedunkulagin)	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	<i>Q. phillyroides</i> <i>Q. suber</i> <i>Q. coccifera</i>	Yaprak Yaprak Yaprak	Nonaka ve ark., 1989 Ito ve ark., 2002
1( $\beta$ )- <i>O</i> -galloil pedunkulagin	G	( <i>S</i> )-HHDF	H	( <i>S</i> )-HHDF	H	<i>Q. phillyroides</i> <i>Q. suber</i> <i>Q. coccifera</i>	Yaprak Yaprak Yaprak	Nonaka ve ark., 1989 Ito ve ark., 2002
1, 2, 3-tri- <i>O</i> -galloil-4,6-( <i>S</i> )-hegzahidroksi difenoil- $\beta$ -D-glukopiranozit	G	G	G	( <i>S</i> )-HHDF	H	<i>Q. phillyroides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989

G: Galloil, HHDF: Hegzahidroksi difenoil



**Tablo 29:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

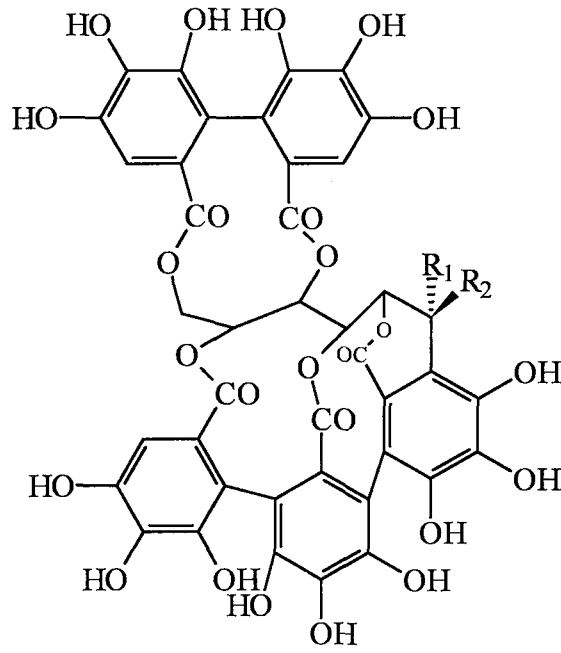
Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kasuariin	H	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1985
		<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
Kasuarinin	Galloyl	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1985
		<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989



**Tablo 30:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

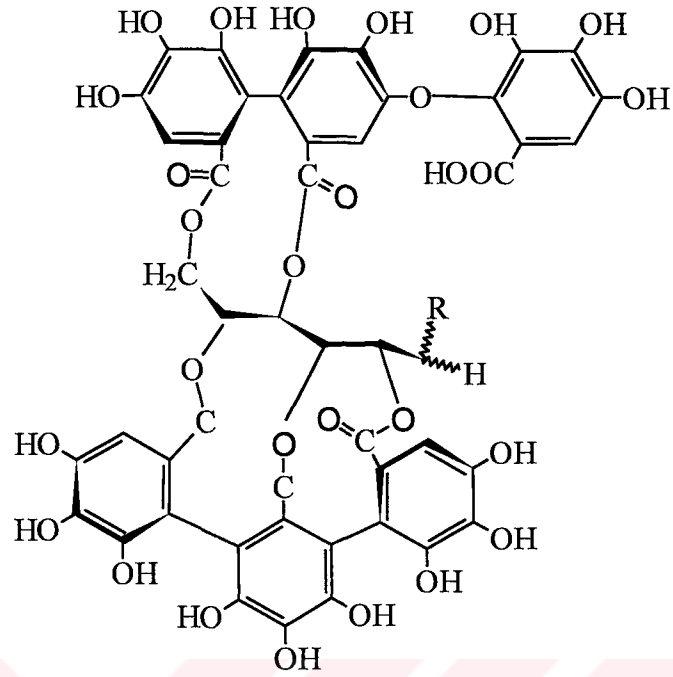
Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Valoneik asit bilakton monogallat	H	<i>Q. alba</i>	Odun	Mammela ve ark., 2000
Valoneik asit bilakton digallat	Galloil	<i>Q. alba</i> <i>Q. robur</i>	Odun	Mammela ve ark., 2000





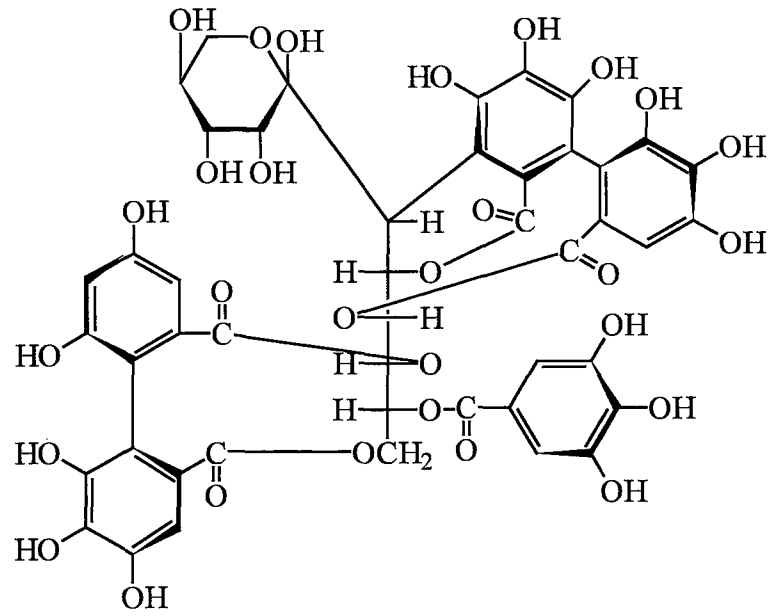
**Tablo 31:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
Kastalagin	H	OH	<i>Q. valonea</i>	Kaliks	Mayer ve ark., 1976
			<i>Q. aegilopis</i>	Kaliks	Nonaka ve ark., 1985
			<i>Q. macrolepis</i>	Kaliks	Nonaka ve ark., 1989
			<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1990
			<i>Q. phylllyraeoides</i>	Yaprak	Herve du Penhoat ve ark., 1991a
			<i>Q. lustitanic</i>	Mazı	Vivas ve ark., 1996
			<i>Q. robur</i>	Odun	
			<i>Q. robur</i>	Odun	
			<i>Q. petraea</i>	Odun	
			<i>Q. farnetto</i>	Odun	
			<i>Q. oocarpa</i>	Odun	
			<i>Q. alba</i>	Odun	
			<i>Q. stellata</i>	Odun	
Veskalagin	OH	H	<i>Q. phylllyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
			<i>Q. lustitanic</i>	Mazı	Nonaka ve ark., 1990
			<i>Q. robur</i>	Odun	Herve du Penhoat ve ark., 1991a
			<i>Q. robur</i>	Odun	Vivas ve ark., 1996
			<i>Q. petraea</i>	Odun	
			<i>Q. farnetto</i>	Odun	
			<i>Q. oocarpa</i>	Odun	
			<i>Q. alba</i>	Odun	
			<i>Q. stellata</i>	Odun	
			<i>Q. alba</i>		Zhentian ve ark., 1999



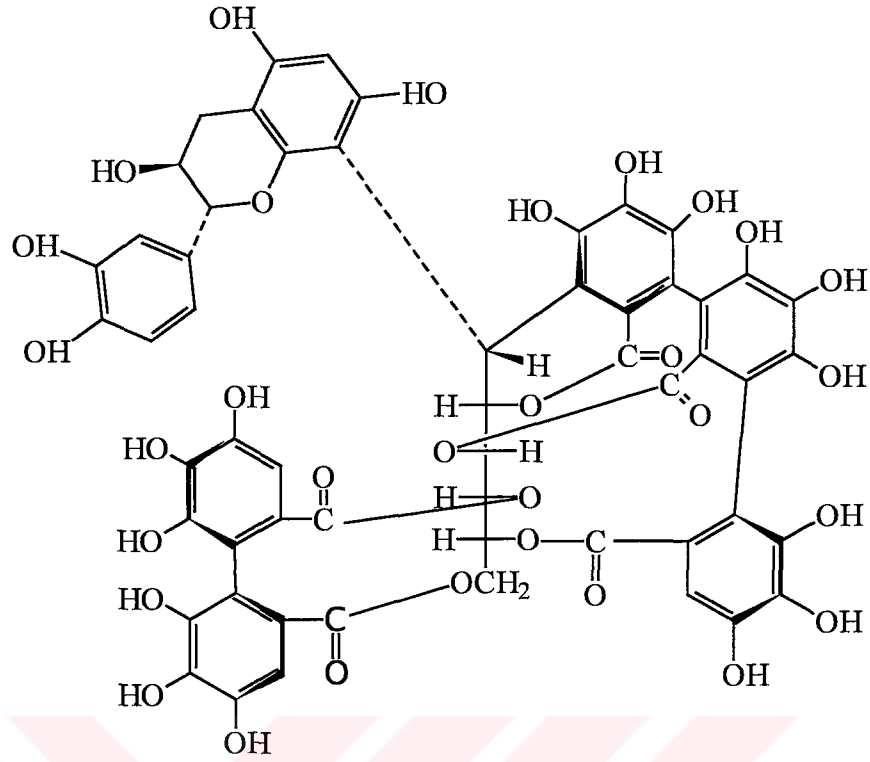
**Tablo 32:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	R	Bitki	Kısım	Kaynak
Kastovalonik asit	.....OH	<i>Q. valonea</i> <i>Q. aegilops</i> <i>Q. macrolepis</i>	Meyva Meyva Meyva	Mayer ve ark., 1976
İzokastovalonik asit	◀OH	<i>Q. lusitanica</i>	Mazı	Nonaka ve ark., 1990



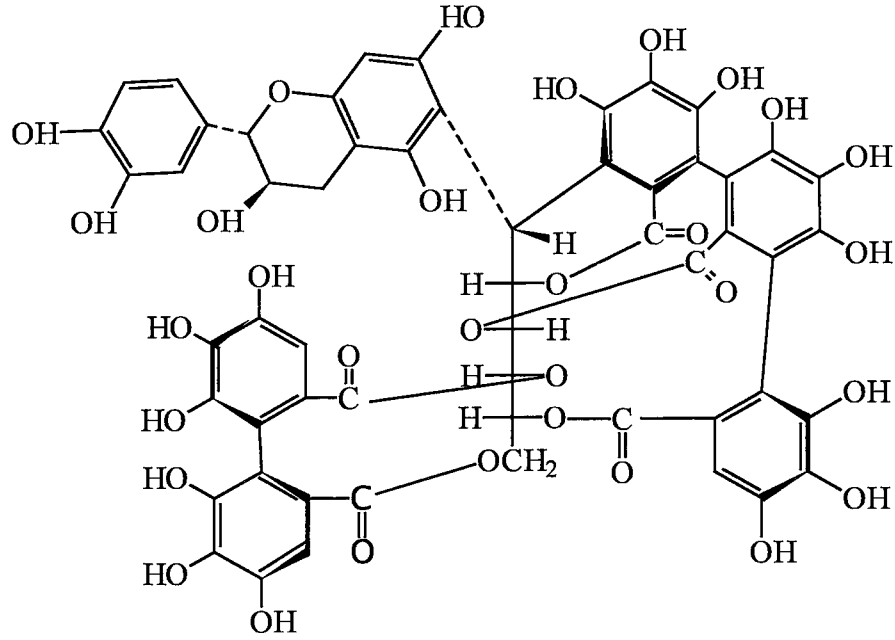
**Tablo 33:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Grandinin	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
	<i>Q. robur</i>	Odun	Herve du Penhoat ve ark., 1991b
	<i>Q. robur</i>	Odun	Vivas ve ark., 1996
	<i>Q. petraea</i>	Odun	
	<i>Q. farnetto</i>	Odun	
	<i>Q. oocarpa</i>	Odun	
	<i>Q. alba</i>	Odun	
	<i>Q. stellata</i>	Odun	
	<i>Q. alba</i>	Odun	Mammela ve ark., 2000
	<i>Q. robur</i>	Odun	



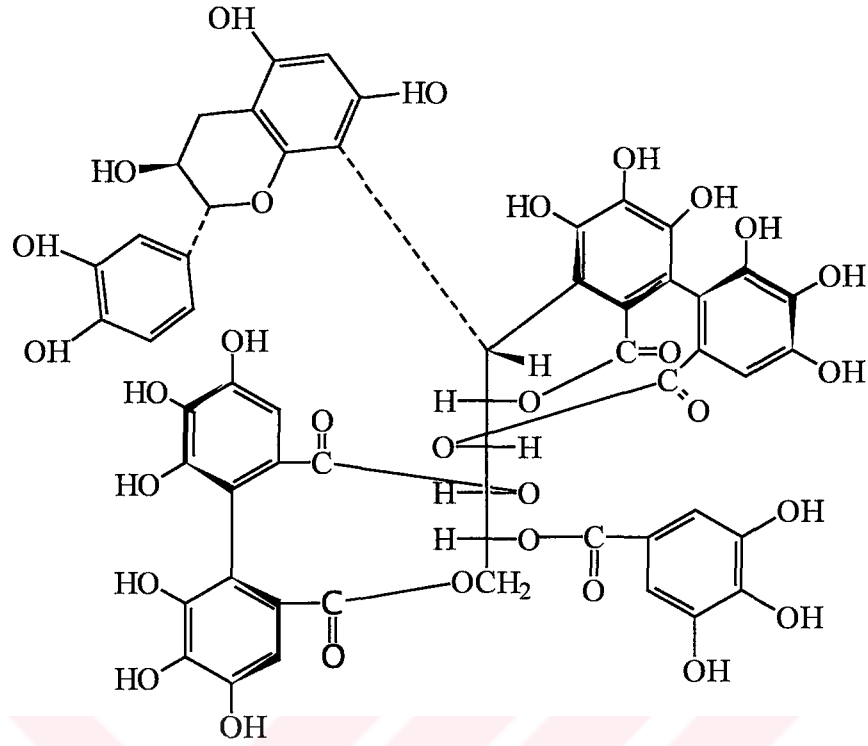
**Tablo 34:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Akutissimin A	<i>Q. phylliraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989



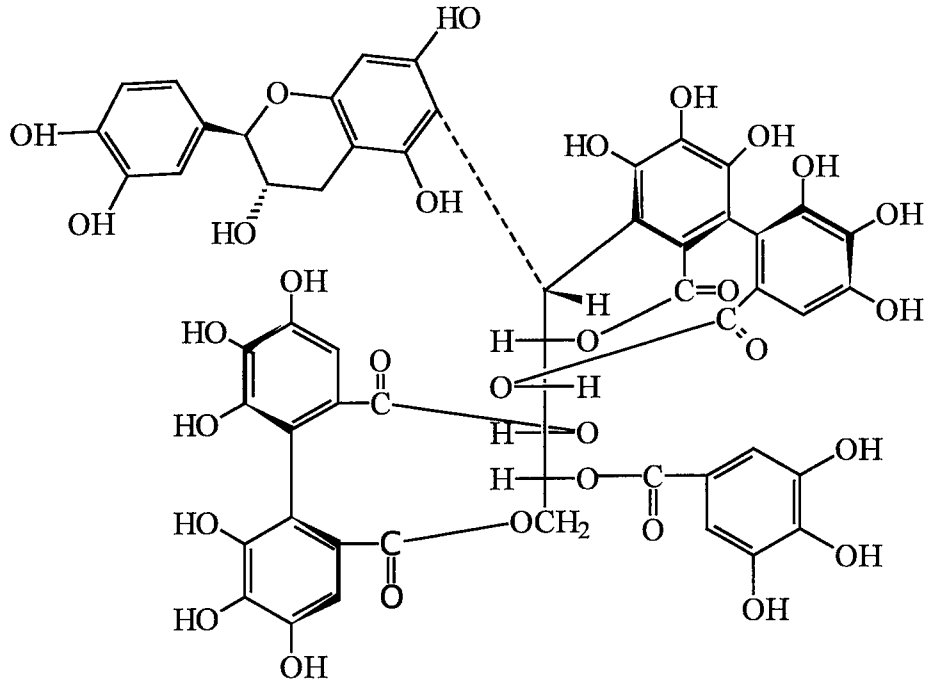
**Tablo 35:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Akutissimin B	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
	<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	



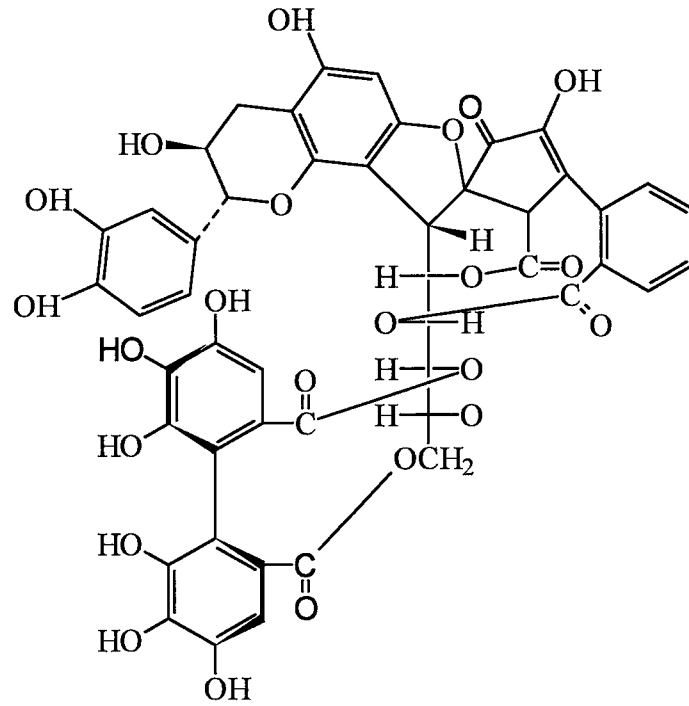
**Tablo 36:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Stenophyllanin A	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1985
	<i>Q. phylllyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989



**Tablo 37:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

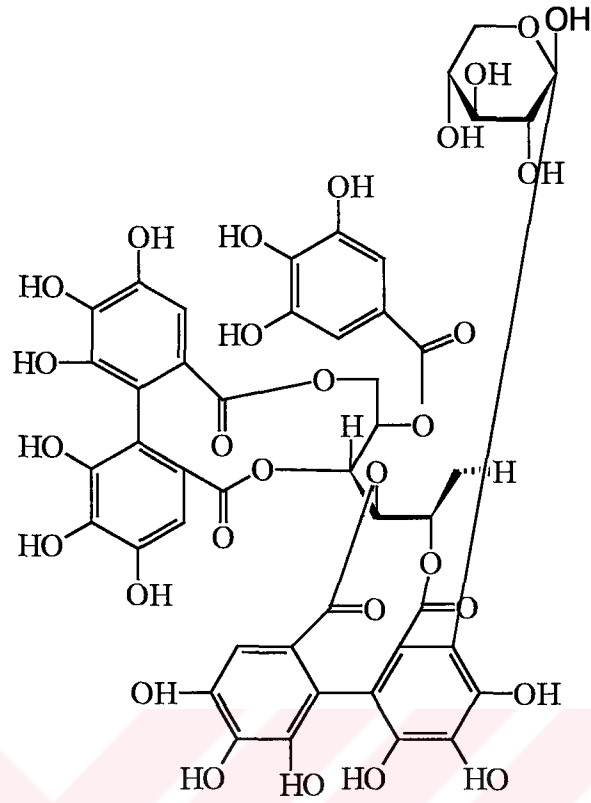
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Stenophyllalin B	<i>Q. stenophylla</i>	Kabuk	Nonaka ve ark., 1985
	<i>Q. phyllyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989



**Tablo 38:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

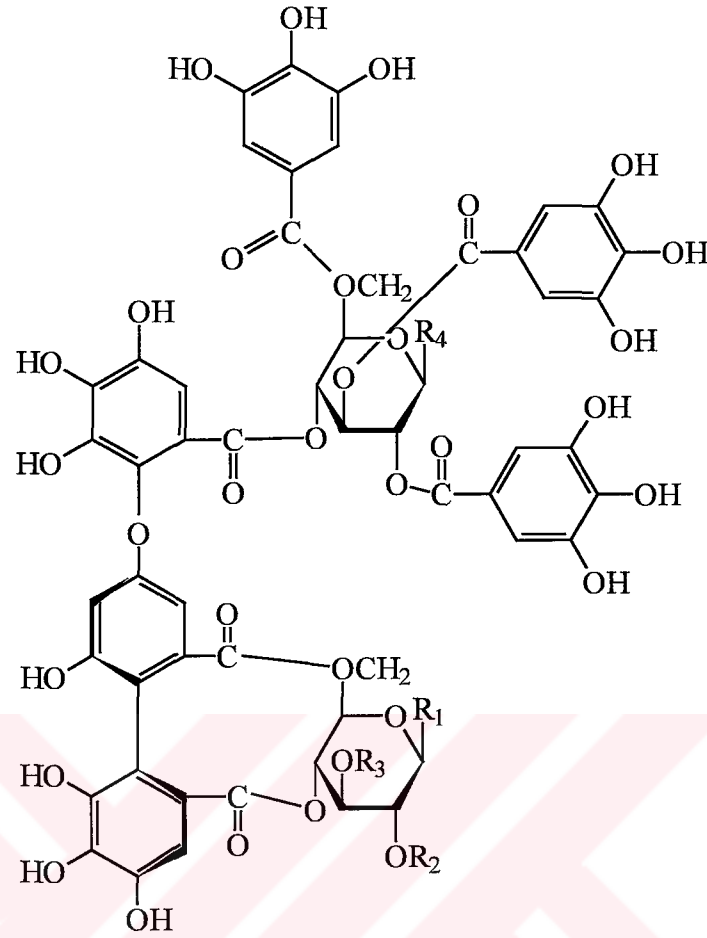
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Stenophyllinin A	<i>Q. phyllyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989





**Tablo 39:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

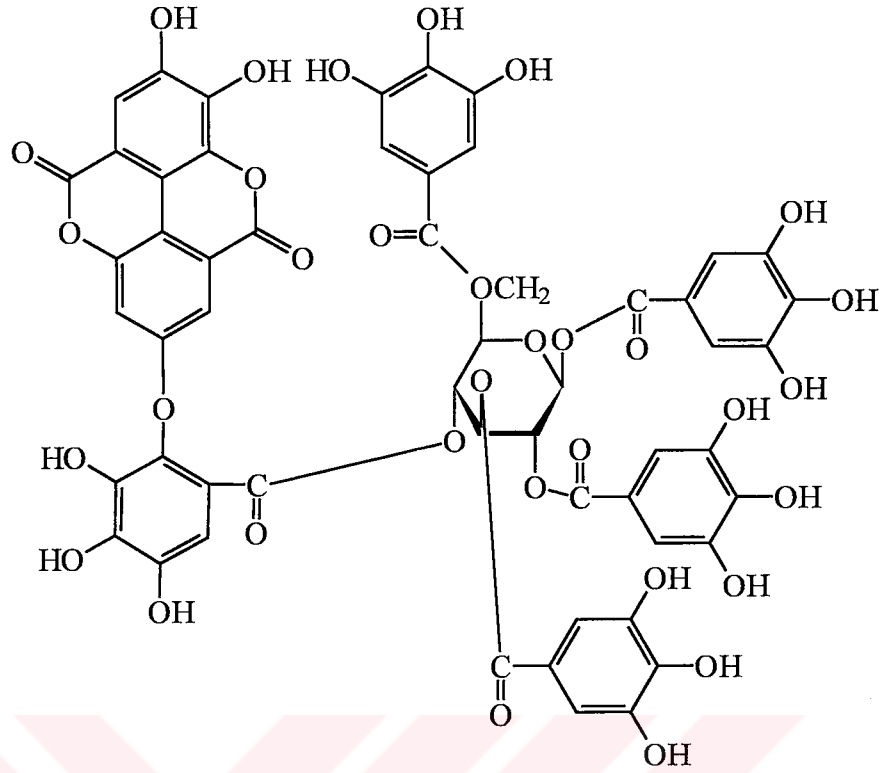
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Pterokarinin A	<i>Q. lusitanica</i>	Mazı	Nonaka ve ark., 1990



**Tablo 40:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

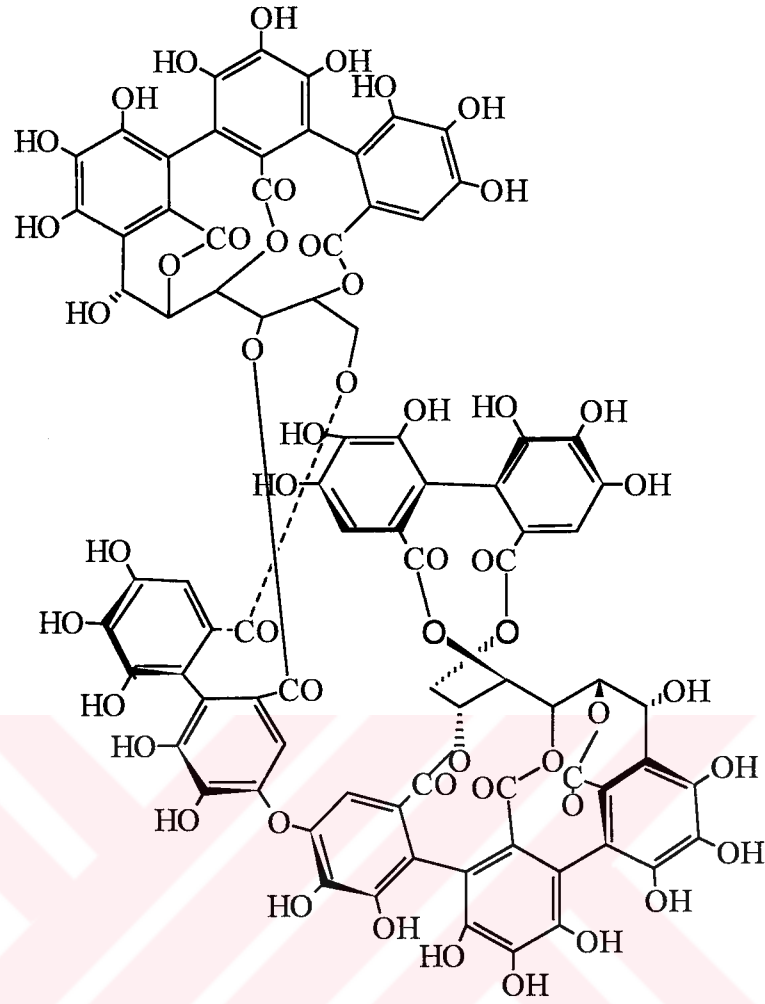
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
Philliracoidin A	$\beta$ -OG	G	G	$\beta$ -OG	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
					<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
Philliracoidin B	OH	G	G	$\beta$ -OG	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
					<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
Philliracoidin C	$\beta$ -OG	H	H	-OG	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
					<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
Philliracoidin D	$\beta$ -OG	H	H	OH	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989

G :Galloyl



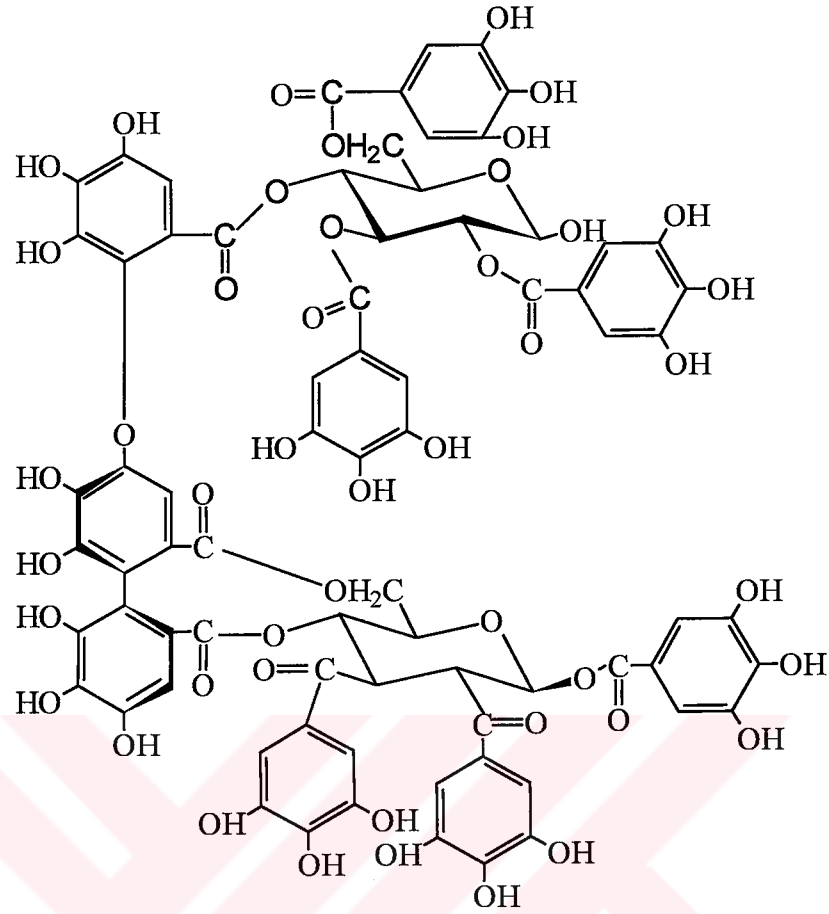
**Tablo 41:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Philliraeoidin E	<i>Q. phillyraeoides</i>	Yaprak	Nonaka ve ark., 1989
	<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002



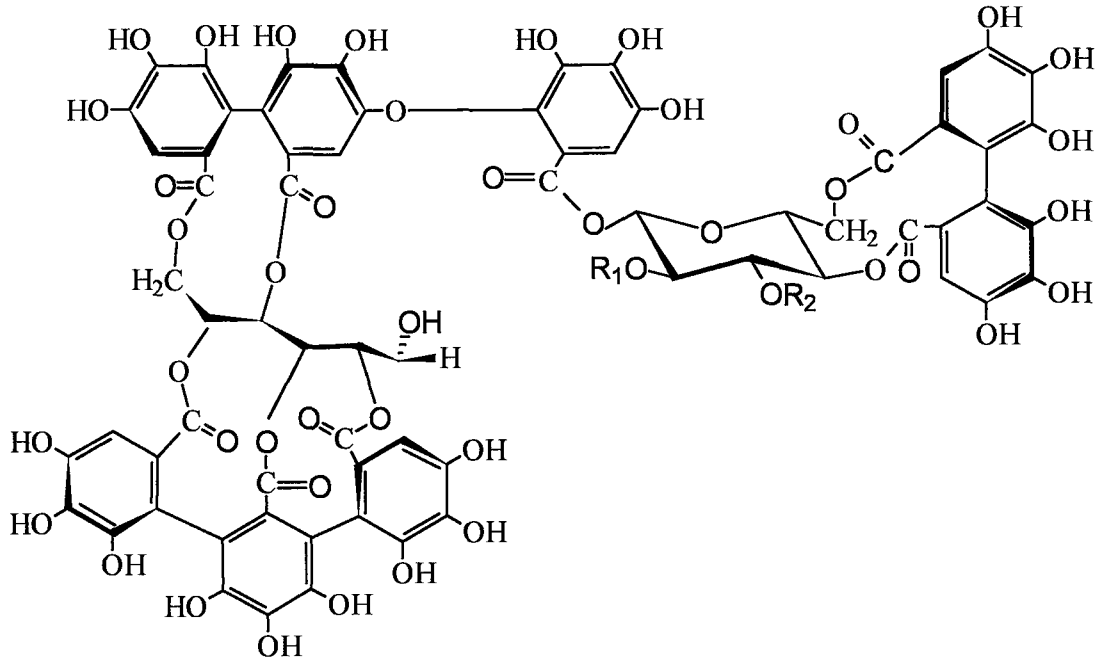
**Tablo 42:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Roburin A	<i>Q. robur</i>	Odun	Herve du Penhoat ve ark., 1991a
	<i>Q. robur</i>	Odun	Vivas ve ark., 1996
	<i>Q. petrea</i>	Odun	
	<i>Q. farnetto</i>	Odun	



**Tablo 43:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

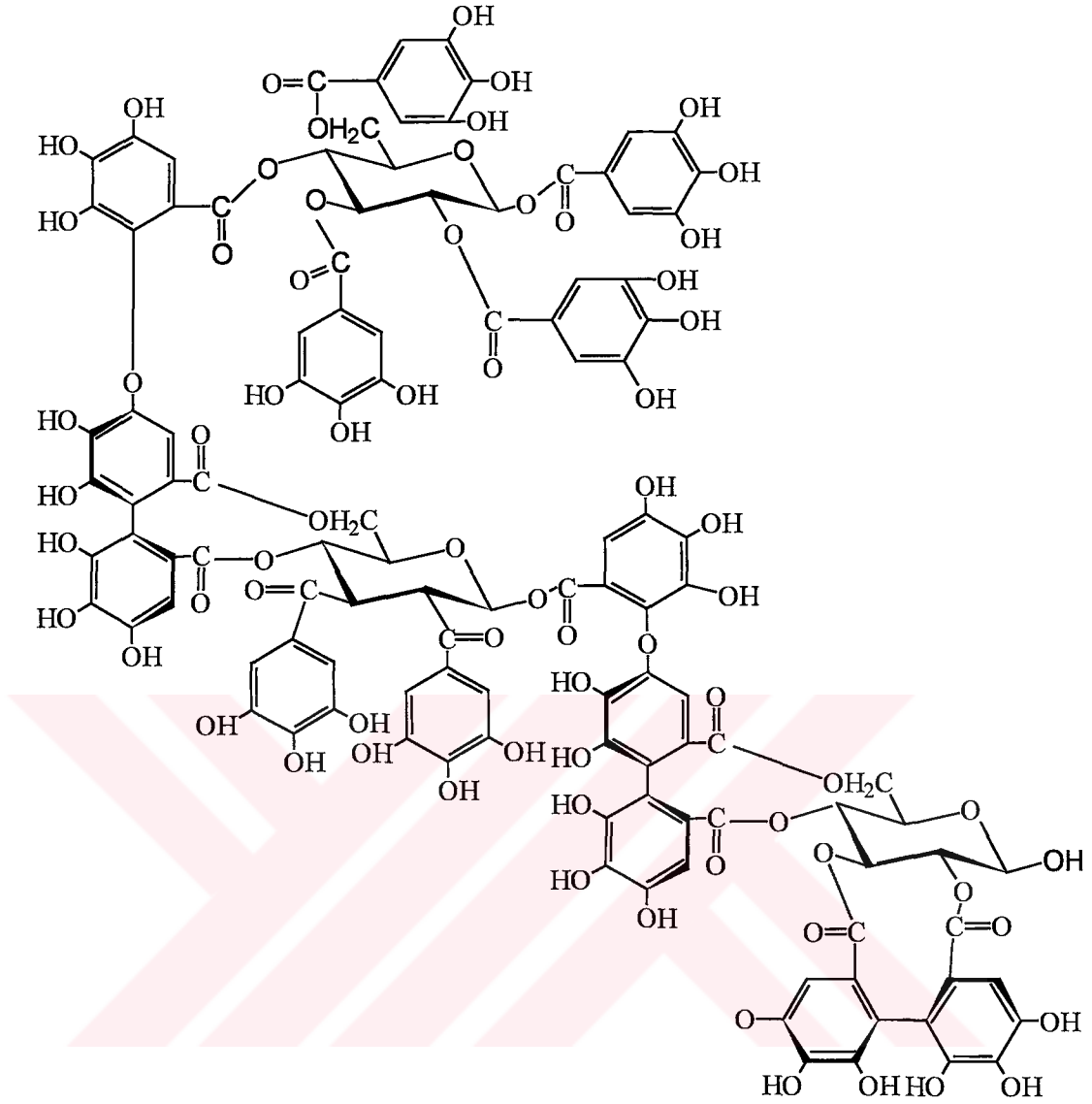
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Koksiferin D <sub>1</sub>	<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002



**Tablo 44:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

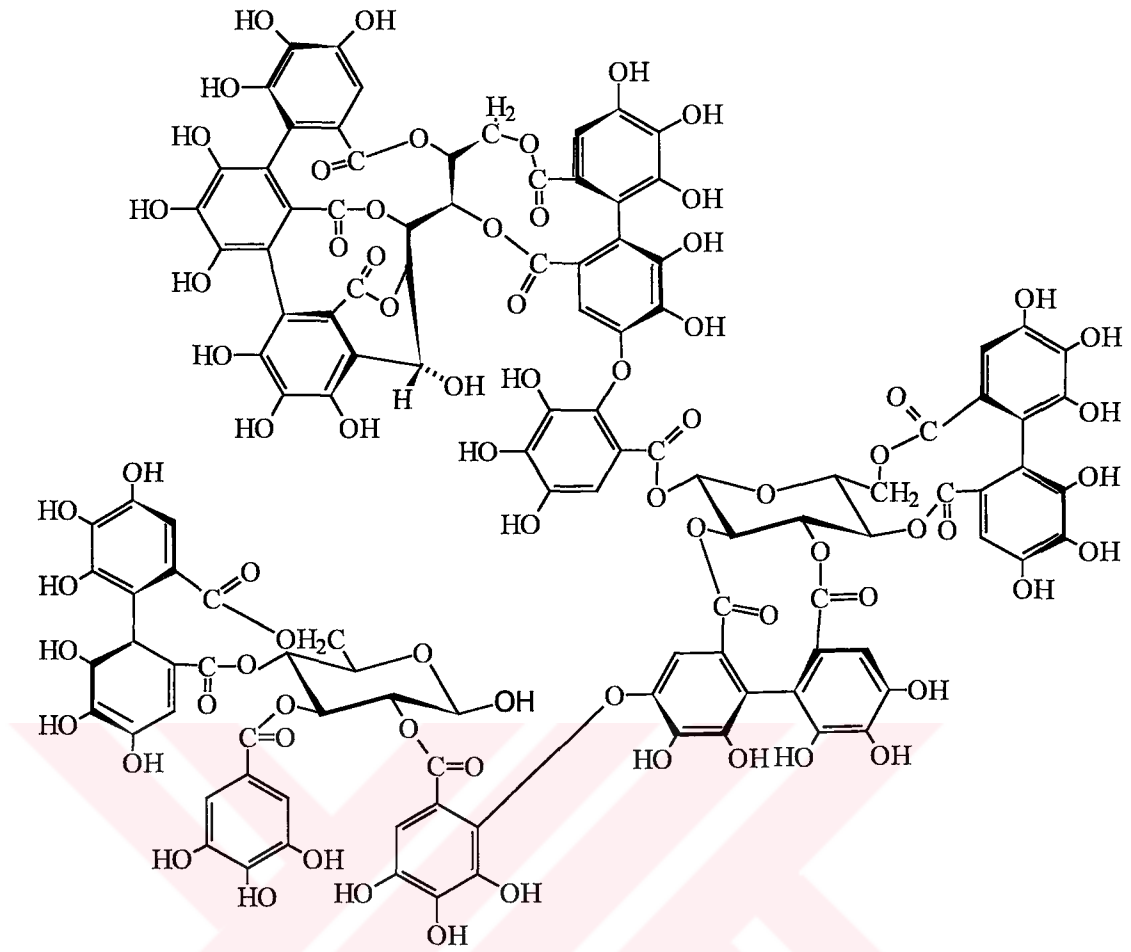
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
Koksiferin D <sub>2</sub>	HHDF		<i>Q. coccifera</i> <i>Q. suber</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002
Koksiferin D <sub>3</sub>	H	H	<i>Q. coccifera</i> <i>Q. suber</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002

HHDF: Hekzahidroksi difenoil



**Tablo 45:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Koksiferin T <sub>1</sub>	<i>Q. coccifera</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002

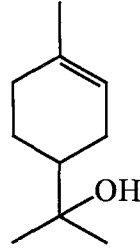


**Tablo 46:** *Quercus* türlerinden elde edilen hidrolize olabilen tanenler

Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Koksiferin T <sub>2</sub>	<i>Q. suber</i>	Yaprak	Ito ve ark., 2002

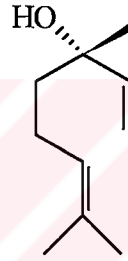


**B.2.1.5.TERPENLER**  
**B.2.1.5.a.Monoterpenler**



**Tablo 47:** *Quercus* türlerinden elde edilen monotерpenler

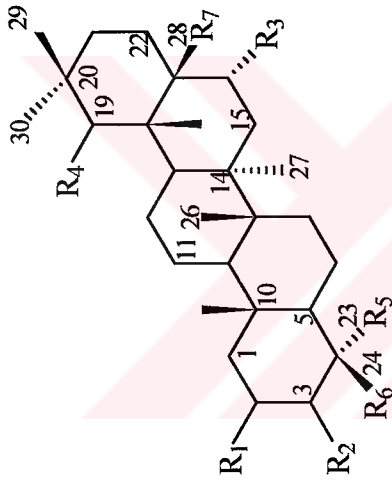
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
$\alpha$ -terpineol	<i>Q. agrifolia</i>	Yaprak uçucu yağı	Palma-Fleming ve ark., 1983



**Tablo 48:** *Quercus* türlerinden elde edilen monotерpenler

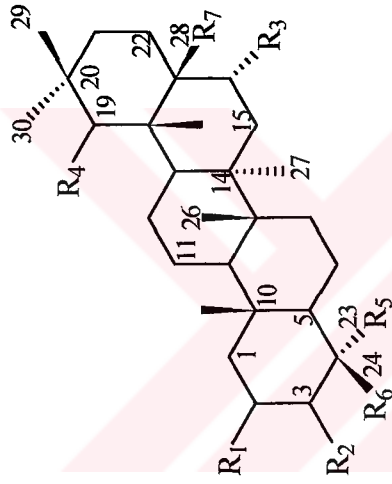
Bileşik	Bitki	Kısım	Kaynak
Linalol	<i>Q. agrifolia</i>	Yaprak uçucu yağı	Palma-Fleming ve ark., 1983





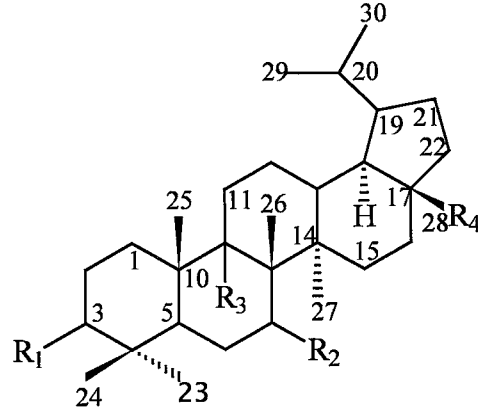
**Tablo 50:** *Quercus* türlerinden elde edilen oleanan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
Oleanolik asit	H	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	12	<i>Q. bambuseifolia</i>	Yaprak	Arthur ve ark., 1965
$\beta$ -amirin	H	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	12	<i>Q. giva</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1977
$\beta$ -amirin asetat	H	OAc	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	12	<i>Q. glauca</i>	Odun	Suga ve ark., 1974
Serikosid	OH	OH	H	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	COO- $\beta$ -D-glukoz	12	<i>Q. giva</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1977
									<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
									<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
									<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Arjünglukozi II	OH	OH	H	H	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	COO- $\beta$ -D-glukoz	12	<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
									<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
									<i>Q. virginiana</i>	Yaprak	Fontana ve Romussi, 1997
Taraxera-1, 14-dien-3-on	H	=O	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,14	<i>Q. bambuseifolia</i>	Gövde	Hui ve ark., 1977



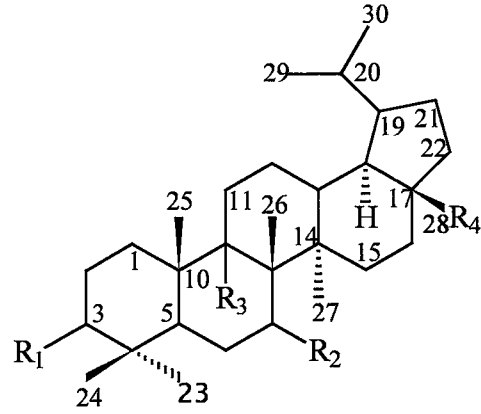
**Tablo 50:** *Quercus* türlerinden elde edilen oleanan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler (Devam)

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	A	Bitki	Kısım	Kaynak
Taraxera-14-en-3 $\beta$ , 16 $\alpha$ -diol	H	OH	OH	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	14	<i>Q. bambuseifolia</i>	Gövde	Hui ve ark., 1977
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihidroksi olean-12-en-24, 28-dioik asit	OH	OH	H	OH	CH <sub>3</sub>	COOH	COOH	12	<i>Q. robur</i>	Odun	Arramon ve ark., 2002
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahidroksi olean-12-en-24, 28-dioik asit	OH	OH	H	OH	OH	COOH	COOH	12	<i>Q. petraea</i>	Odun	Arramon ve ark., 2002
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ -trihidroksi olean-12-en-24, 28-dioik asit 28- $\beta$ -D-glukopiranozil esteri	OH	OH	H	OH	CH <sub>3</sub>	COOH	COO- $\beta$ -D-glukoz	12	<i>Q. robur</i>	Odun	Arramon ve ark., 2002
Maslinik asit	OH	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	12	<i>Q. lanceifolia</i>	-	Kulshreshtha ve ark., 1971



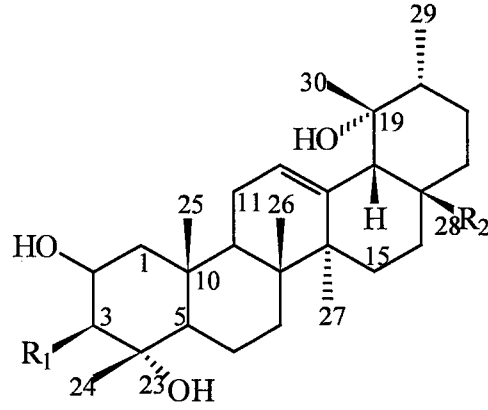
**Tablo 51:** *Quercus* türlerinden elde edilen lupan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
Betulin	OH	H	H	CH <sub>2</sub> OH	20(19)	<i>Q. suber</i>	Kabuk	Castola ve ark., 2002
Betulinik asit	OH	H	H	COOH	20(29)	<i>Q. suber</i>	Kabuk	Talapatra ve ark., 1978
						<i>Q. suber</i>	Kabuk	Castola ve ark., 2002
Betulin-3- kafeat	- <i>O</i> -kafeik asit	H	H	CH <sub>2</sub> OH	20(29)	<i>Q. suber</i>	Kabuk	Patra ve ark., 1988
Lupeol	OH	H	H	CH <sub>3</sub>	20(29)	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Ribo ve ark., 1972
						<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1977
						<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	
						<i>Q. gilva</i>	Yaprak	
						<i>Q. sessilifolia</i>	Yaprak	
						<i>Q. acuta</i>	Yaprak	
						<i>Q. phillyracoides</i>	Yaprak	
						<i>Q. semicarpifolia</i>	Yaprak	
						<i>Q. mongolica</i>	Yaprak	
						<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	
						<i>Q. mongolica</i>	Yaprak	Yuan ve ark., 1999
						<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000



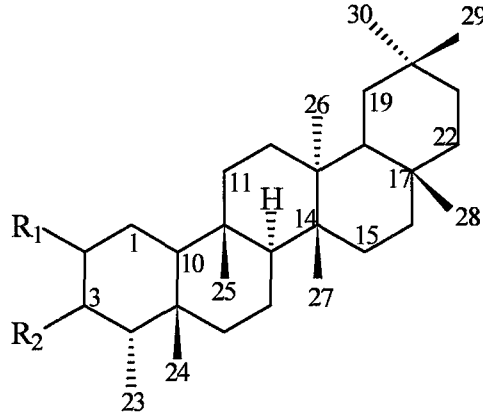
**Tablo 51:** *Quercus* türlerinden elde edilen lupan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler (Devam)

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
Kersipikatin A	3',4'-di-hidroksi sinnamoil-oksit	=O	OH	CH <sub>3</sub>	20(30)	<i>Q. spicata</i>	Kabuk	Talapatra ve ark., 1989
Kersipikatin B	OH	=O	OH	CH <sub>3</sub>	20(30)	<i>Q. spicata</i>	Kabuk	Talapatra ve ark., 1989



**Tablo 52:** *Quercus* türlerinden elde edilen ursan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler

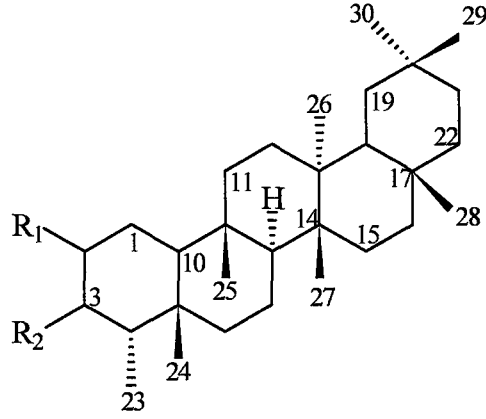
Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Bitki	Kısım	Kaynak
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahidroksi-12-ursen-28-oik-asit 28-O- $\alpha$ -D-glukopiranozil esterleri	OH	COO- $\alpha$ -D-glukoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1983b
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-tetrahidroksi-12-ursen-28-oik-asit 28-O- $\beta$ -D-glukopiranozil esterleri	OH	COO- $\beta$ -D-glukoz	<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
			<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b
			<i>Q. imbricaria</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1994
2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23 tetrahidroksi-12-ursen-28-oik-asit 3-O-galloil-28- $\beta$ -D-glukopiranozil-diesteri	O-galloil	COO- $\beta$ -D-glukoz	<i>Q. laurifolia</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1993b



**Tablo 53:** *Quercus* türlerinden elde edilen friedelan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
Friedelin	H	=O	-	<i>Q. bambusaefolia</i>	Yaprak	Arthur ve ark., 1965
				<i>Q. robur</i>	Odun	Kalra ve ark., 1966
				<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969b
					Dal uçları	
				<i>Q. pachyphlla</i>	-	Jyoti ve ark., 1971
				<i>Q. lancaefolia</i>	Yaprak	Kulshrehtha ve ark., 1971
				<i>Q. ilex</i>		
				<i>Q. glauca</i>	Yaprak	Ribo ve ark., 1972
				<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Suga ve ark., 1974
				<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1976
				<i>Q. glauca</i>	Yaprak	
				<i>Q. gilva</i>	Yaprak	
				<i>Q. sessilifolia</i>	Yaprak	
				<i>Q. acuta</i>	Yaprak	
				<i>Q. phillyracoides</i>	Yaprak	
				<i>Q. semicarpifolia</i>	Kabuk	Agrawal ve ark., 1980
				<i>Q. mongolica</i>	Yaprak	Yuan ve ark., 1999
				<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000
				<i>Q. suber</i>	Kabuk	Castola ve ark., 2002
Friedelan-3α-ol	H	α-OH	-	<i>Q. bambusaefolia</i>	Yaprak	Arthur ve ark., 1965
				<i>Q. robur</i>	Odun	Kalra ve ark., 1966
				<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1969b
				<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	
				<i>Q. glauca</i>	Yaprak	
				<i>Q. gilva</i>	Yaprak	
				<i>Q. sessilifolia</i>	Yaprak	
				<i>Q. acuta</i>	Yaprak	
<i>Q. phillyracoides</i>	Yaprak					

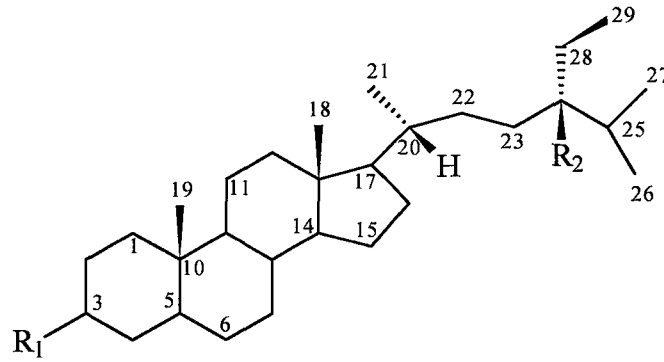




**Tablo 53:** *Quercus* türlerinden elde edilen friedelan iskeletine sahip pentasiklik triterpenler (Devam)

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
Friedelan-3β-ol	H	β-OH	-	<i>Q. bambusaefolia</i>	Yaprak	Arthur ve ark., 1965
3α-hidroksifriedel-2-on	=O	α-OH	-	<i>Q. suber</i>		Castola ve ark., 2002
3-hidroksifriedel-3-en-2-on	=O	OH	3	<i>Q. suber</i>	Kabuk	Talapatra ve ark., 1978

### B.2.1.6. STEROLLER



**Tablo 54:** *Quercus* türlerinden elde edilen steroller

Bileşik	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Δ	Bitki	Kısım	Kaynak
β-sitosterol	β-OH	H	5	<i>Q. bambusaefolia</i>	Yaprak	Arthur ve ark., 1965
				<i>Q. robur</i>	Odun	Urszula, 1966
				<i>Q. pachyphlla</i>	-	Jyoti ve ark., 1970
				<i>Q. ilex</i>	Yaprak	Ribo ve ark., 1972
				<i>Q. acutissima</i>	Polen	Ohmato ve ark., 1973
				<i>Q. glauca</i>	Yaprak	Suga ve ark., 1974
				<i>Q. stenophylla</i>	Yaprak	Kamano ve ark., 1977
				<i>Q. myrsinaefolia</i>	Yaprak	
				<i>Q. glauca</i>	Yaprak	
				<i>Q. gilva</i>	Yaprak	
				<i>Q. sessilifolia</i>	Yaprak	
				<i>Q. acuta</i>	Yaprak	
				<i>Q. phillyracoides</i>	Yaprak	
				<i>Q. semicarpifolia</i>	Kabuk	Agrawal ve ark., 1980
				<i>Q. cerris</i>	Yaprak	Romussi ve ark., 1988a
				<i>Q. infectoria</i>	Meyva	Ahmad ve ark., 1991
				<i>Q. mongolica</i>	Yaprak	Yuan ve ark., 1999
<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 2000				
<i>Q. suber</i>	Kabuk	Castola ve ark., 2002				
Sitost-4-en-3-on	=O	H	4	<i>Q. suber</i>	Kabuk	Castola ve ark., 2002
β-sitosterol-β-	β-D-	H	5	<i>Q. pachyphlla</i>	-	Jyoti ve ark., 1970
D-glukozit	glukoz			<i>Q. engleriana</i>	Yaprak	Zhou ve ark., 1999
Stigmast-4-en-3-on	=O	CH <sub>3</sub>	4, 22	<i>Q. glauca</i>	Odun	Suga ve ark., 1974

### 2.1.7.DİĞERLERİ

Yukarıdakilerin dışında, bazı meşe türlerinden ligninler izole edilmiştir (Sogo, 1967).

*Q. ilex*' in yapraklarından oktadekatrienoik asit, hegzadekanoik asit, oktadekenoik asit ve oktadekadienoik asit olmak üzere yağ asitleri izole edilmiş ve bunların içinde oktadekadienoik asit miktar olarak en fazla bulunmuştur (Riffaldi ve ark., 1969). *Q. suber*' in kabuklarından 9-hidroksi-1, 18 oktadekanedioik asit, onun p-bromofenasil diesteri, dimetil esterleri ve asetoksimetil diesterleri, cis ve trans-9-oktadeken-1, 18-dioik, felogenik, floinoik, floinolik, trans-18-hidroksi-9-oktadekandioik asit gibi düz zincirli yağ asitleri izole edilmiştir (Gonzalez Gonzalez, 1968). *Q. ilex*' den 18 karbolu yağ asitleri ve *Q. spicata*' nın kabuğundan hegzakosanik asit izole edilmiştir (Talapatra ve ark., 1989). *Q. acutissima*' nın polenlerinde stearik, palmitik ve oleik asit varlığı saptanmıştır (Ohmoto ve ark., 1973). *Q. ilex*, *Q. rotundifolia* palamutlarında palmitik, linoleik ve stearik asit bulunmuştur (Rafii ve ark., 1991). Ayrıca *Q. ilex*, *Q. rotundifolia* ve *Q. suber*' in meyvalarında oleik asit, palmitik asit, linoleik asit ve  $\alpha$ -tokoferol varlığı saptanmıştır (Cantos ve ark., 2003).

*Q. stenophylla*' nın yapraklarından kateşol, pirogallol ve süksinik asit izole edilmiştir (Kamano ve ark., 1968b).

*Q. robur*' un odularında yapılan bir çalışmada alanin, aminobutirik asit, arjinin, aspartik asit, glutamik asit, glisin, hidroksiprolin, lösin, lizin, metionin, fenilalanin, tireonin, tirozin, valin ve serin gibi amino asitler izole edilmiştir (Dietrichs, 1969).

*Q. stenophylla*, *Q. myrsinaefolia*, *Q. glauca*, *Q. gilva*, *Q. sessilifolia*, *Q. acuta* ve *Q. phillyracoides*' in yapraklarından heptakosan, nonakosan, hentriakontan ve triakontran olmak üzere parafinler izole edilmiştir (Kamano ve ark., 1977).

*Q. stellata*'nın yapraklarından antrasen, fluoranten, piren, benz( $\alpha$ )antrasen ve benz( $\alpha$ )piren olmak üzere polinükleer aromatik hidrokarbonlar izole edilmiştir (Hancock ve ark., 1971).

## B.2.2. QUERCUS TÜRLERİNİN KULLANILIŞLARI VE BİYOLOJİK ETKİLERİ

Anadolu’ da dahilen kabız olarak *Quercus robur* ve *Q. vulcanica*’ nın genç dallarının kabukları 0.5 g günde birkaç defa hap halinde veya infüzyon (%3-6) şeklinde kullanılır. Haricen, boğaz hastalıklarında, infüzyon ile gargara yapılır. Alkoloitler, bakır ve kurşun tuzları gibi ağır metaller ile zehirlenmelerde meşe kabuğu veya mazı ile hazırlanmış infüzyonlar kullanılmaktadır. *Q. robur*, *Q. cerris* ve *Q. ithaburensis* subsp. *macrolepis*’ in kabuğu soyulduktan kavrulmuş olan palamutun toz edilmesiyle elde edilen palamut kahvesi midevi ve kabız olarak kullanılmaktadır. *Q. infectoria*’ dan elde edilen meşe mazısı, veteriner hekimlikte dahilen kabız olarak kullanılmaktadır (Baytop, 1999).

Anadolu’ da palamut tozu, bakla unu ve süpürge tohumlarından hazırlanan un kıtlık nedeniyle Birinci Dünya Savaşı sırasında ekmek yapımında kullanılmıştır (Aksoy, 1986).

*Q. petraea* ssp. *iberica*’nın palamut ve kadehlerinden ve *Q. coccifera*’ nın yapraklarından MeOH, aseton, EtOAc, *n*-BuOH ve su ekstreleri olmak üzere değişik ekstreler hazırlanmış ve ekstrelerin Broth Microdilution methoduyla iki Gram pozitif, iki Gram negatif bakteri ile üç maya benzeri mantara karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Tüm ekstreler içerisinde en yüksek aktiviteyi *Q. petraea* ssp. *iberica*’nın palamutlarından hazırlanan EtOAc ekstresi göstermiştir. Sulu ekstreler hariç tüm ekstrelerde aktivite gözlenmiştir (Sakar ve ark., 2003).

*Quercus* kabukları ve mazısı astrenjan, antiseptik etkilidirler ve kanamayı durdurucu olarak kullanılmaktadırlar. Bunlardan hazırlanan dekoksasyon akut diyarede içilmekte, oral mukoza iltihaplanmasında gargara yapılmakta ve yaralara kompres olarak uygulanmaktadır. Ayrıca, yara iyileştirici olarak kullanılan merhemlerin terkinde yer almaktadır (Bremness, 1994).

*Q. saliciana*’ nın yapraklarının EtOAc ekstresi ile elde edilen toz üriner kalküli (idrarla iyon atımı) üzerinde etkili bulunmuştur. Bu etkinin polifenolik bileşiklerden ileri geldiği düşünülmüştür (Komatsu ve ark., 1966). *Q. stenophylla*’ nın yaprak ve dal uçlarından hazırlanan sulu ekstreler oral olarak farelere verildiğinde böbreklerden kalsiyum ve magnezyumun idrarla atılımının arttığı,

potasyum atılımının ise belirgin olarak azaldığı tespit edilmiştir (Kawakami ve ark., 1970).

*Q. macrocarpa*'nın palamutlarının sulu ekstresi *S. aureus*'un büyümesini inhibe etmiştir. Ekstre kısmen saflaştırıldıktan sonra fareler üzerinde toksisite çalışmaları yapılmış ve ilk ekstre toksik olmasına rağmen, kısmen saflaştırılan ekstrede toksisite gözlenmemiştir (Dooley ve ark., 1968). *Q. rubra*'nın kabuklarının antifungal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Harun ve ark., 1985). *Q. acuta*'nın EtOH ekstresinin Gram (+) ve Gram (-) bakterilere karşı antimikrobiale aktivite gösterdiği saptanmıştır. Daha sonra EtOH ekstresi sırasıyla *n*-hekzan, kloroform ve EtOAc ile partisyona tabi tutulmuş ve bu ekstreler içinde en yüksek aktiviteye EtOAc ekstresinin sahip olduğu belirlenmiştir. Bu ekstrede izole edilen 4,5-di-*O*-galloil-(+)-protokersitol ve 3,5-di-*O*-galloil-(+)-protokersitol aktif bulunmuşken, gallik asitin aktivite göstermediği saptanmıştır (Serit ve ark., 1991). *Q. laurina*'nın ksilemi petrol eteri, aseton ve MeOH ile ayrı ayrı ekstre edilmiştir. *Trametes versicolor*'un büyümesini ksilemin aseton ekstresi inhibe ederken, *Coniophora puteana*'nın büyümesini ksilemin petrol eteri ekstresi, *Chaetomium globosum*'un büyümesini ksilemin MeOH ve aseton ekstreleri en güçlü inhibe eden ekstrelerdir (Rutiaga-Quinones ve ark., 2000).

Meşe mazısından izole edilen piperonilik asit esterinin yapısındaki madde antihistaminik etki göstermiştir (Chu ve ark., 1975).

*Q. infectoria*'nın mazısının alkol ekstresi santral sinir sistemi üzerinde aktivite göstermiş ve bu aktivitenin syringik asite bağlı olduğu belirtilmiştir (Ikram ve ark., 1977).

*Q. robur*, *Q. pedunculata*, *Q. sessilifolia*, *Q. sessiliflora* ve *Q. sessilis* türlerinin kabuklarından elde edilen polifenol ve tanen içeren ekstreler saç ve cilt bakımında kullanılan preparatların bileşiminde kullanılabileceği belirtilmektedir (Kalemba ve ark., 1985). *Cynips gallae tinctoria* ile enfekte olmuş *Q. infectoria* mazıları, saç uzamasını destekleyen şampuanın içeriğine girmiştir (Ou ve ark., 1989). Meşe kabuklarının alkol ekstresi traş sonrası kullanılan formülasyon içeriğine girmiştir (Ilja ve Olga, 1992). *Q. serrata* ve *Q. crispula* yaşlanmayı geciktirici kozmetiklerin formülasyonunda yer almıştır (Masaki ve Okamoto, 1997). *Q.*

*acutissima*' nin yaprak ekstresi bir deodorantın içeriğinde yer almaktadır (Yun ve Jong, 1992).

*Q. rubra*' nin yapraklarının EtOH ekstresininden izole edilen 3-*O*-kemferol 2,6-di-*O*-(trans-p-kumaroil)- $\beta$ -D-glukozun antiinflamatuvar aktivitesi olduğu, 3-*O*-kemferol 3,4-di-*O*-asetil- 2,6-di-*O*-(trans-p-kumaroil)- $\beta$ -D-glukoz ve 3-*O*-kemferol 2, 3- di- *O*-asetil-4-*O*- (cis-p-kumaroil)-6-*O*- (trans-p-kumaril)- $\beta$ -D-glukozun fungotoksik olduğu belirtilmiştir (Romussi ve ark., 1995).

Yiyecek endüstrisinde meşe tanenlerinin antioksidan olarak kullanılabilme ihtimali üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Leonte, 1984). *Q. robur* kabuklarının sulu ekstresinin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Hirosue ve ark., 1988). *Q. acutissima* yapraklarının sulu ekstresinin antioksidan aktivite gösterdiği ve elajik asitin bu aktiviteden sorumlu bileşiklerden biri olduğu belirlenmiştir (Hosono ve ark., 1991). *Q. rubra* ve *Q. alba*' nin kabuklarının MeOH ekstrelerinin antioksidan aktiviteye sahip olduğu ve bu aktivitenin tanenlerden ileri geldiği belirtilmiştir (McCune ve Johns, 2002). *Q. dentata*' dan izole edilen kemferol 3-*O*- $\beta$ -D-glukopiranozit, kersetin 3-*O*- $\beta$ -D-glukopiranozit, kemferol 3-*O*-(6"-trans-p-kumaroil)- $\beta$ -D-glukopiranozit, kemferol 3-*O*-(2", 6"-di-trans-p-kumaroil)  $\beta$ -D-glukopiranozit ve kemferol 3-*O*-(2", 4"-di-asetil-3"-cis-p-kumaroil-6"-trans-p-kumaroil)- $\beta$ -D-glukopiranozit olmak üzere 5 flavonoidin insan nötrofil hücrelerinde süperoksit oluşumu ve protein fosforilasyonu üzerinde etkileri incelenmiştir. En çok kemferol 3-*O*-(2", 6"-di-trans-p-kumaroil)  $\beta$ -D-glukopiranozit olmak üzere bu maddelerin hepsi süperoksit üretimini baskılamıştır. Kemferol 3-*O*-(2", 6"-di-trans-p-kumaroil)  $\beta$ -D-glukopiranozit, nötrofil hücrelerindeki tirozil fosforilasyonunu ve süperoksit oluşumunu baskılamıştır (Meng ve ark., 2001).

*Q. ilex*' in kök kabuklarından izole edilen polifenollerin alkol ile indüklenen gastrik lezyonlar üzerine etkisi sıçanlar üzerinde incelenmiş ve doza bağlı olarak koruyucu etkili oldukları saptanmıştır (Khennouf ve ark., 1999). Etonolle indüklenen gastrik ülser metodu kullanarak *Q. suber* ve *Q. coccifera*' nin yapraklarının %70 aseton ekstreleri ve bu ekstrelerinden izole edilen pedunkulagin, kastalagin, phillyraeodin A ve acutissimin B' nin gastroprotektif etkisi incelemiştir. Bu etki

bileşiklerin antilipoperoksidan aktivitesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Khennouf ve ark., 2003).

Fare lösemi hücreleri (LI210) üzerinde yapılan çalışmalarda *Q. robur*' un MeOH ekstresi trombin inhibisyonu yaptığı ve yüksek antikanser aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Tanenlerin bu bitkideki asıl tedavi edici bileşikler olduğu belirtilmiştir (Goun ve ark., 2002).

*Q. lusitania* var. *infectoria*' nın mazılarının su, EtOAc, aseton, *n*-BuOH ve MeOH ekstralarının larvisidal aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir (Redwane ve ark., 2002).





**C. DENEYSEL**



## C.1. FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR

### C.1.1 MATERYAL VE YÖNTEM

#### C.1.1.1 BİTKİSEL MATERYAL

*Quercus aucheri* Jaub. & Spach 15 Ağustos 2002' de Mersin, Gözne mevkiinden toplanmıştır. Herbaryum örneği Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumu' nda saklanmaktadır (HUEF 02019). Bu çalışmada bitkinin açık havada, gölgede kurutulmuş yaprakları kullanılmıştır.

#### C.1.1.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER

##### İnce Tabaka Kromatografisi (İTK)

Kromatografik yöntemlerle gerçekleştirilen ayırım ve izolasyon çalışmalarının izlenmesinde normal faz silika jel ile kaplı hazır plaklardan yararlanılmıştır.

Adsorban : Silika jel (Alüminyum folyo, hazır plak, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 0.20 mm, Merck, Art. 5554)

Solvan sistemi : Toluen-Aseton-Formik asit (5:5:1)

Tatbikler : Pastör pipeti yardımıyla plağın alt ucunun 1 cm yukarısına ve tatbik noktaları arasında birer cm bırakılarak bant şeklinde yapılmıştır.

Sürüklenme mesafesi : 7-10 cm

Lekelerin belirlenmesi: UV 254 ve 366 nm' de (Camag UV lambası) gözlenen floresans ile ve vanilinin derişik sülfürik asitteki %1 (a/h)' lik çözeltisi püskürtülüp daha sonra 105 °C' de 5 dakika ısıtılarak lekeler belirlenmiştir.

##### Preparatif Ayırma Yöntemleri

- a) Sephadex LH 20 Kolon Kromatografisi (Adsorpsiyon Kromatografisi)

Çalışmada EtOAc ekstresinin ön fraksiyonlansını amacıyla Sephadex LH 20 (Pharmacia) dolgu materyali kullanılmıştır.

Dolgu materyali : Sephadex LH-20 (Pharmacia)

Solvan sistemi : EtOH (%96)

Kolonun hazırlanması: Sephadex LH-20 uygun miktarda EtOH (%96) içinde yaklaşık 6 saat şişmeye bırakılmıştır. Karışım, alt ucunda süzgeç bulunan cam kolona aktarılmıştır. Kolondan bir miktar solvan geçirilerek materyalin tam olarak yerleştirilmesi sağlanmıştır. Solvan taşıyıcı materyal üzerinde birkaç mm kalıncaya kadar aktararak kolon tatbik için hazır hale getirilmiştir.

Numune tatbiki: Yeterli miktarda EtOH (%96) içinde çözülen numune, pastör pipeti yardımıyla kolona aktarılmıştır. Yüzeyin bozulmasını önlemek amacıyla tatbikten sonra adsorbanın üzerine filtre kağıdı ve sonra da pamuk yerleştirilmiştir.

b) Ters Faz-Vakum Sıvı Kromatografisi (TF-VSK)

Sephadex-KK ile yapılan ön fraksiyonlamadan sonra alınan fraksiyonların tekrar fraksiyonlandırılmaları ve bu fraksiyonlardaki bazı bileşiklerin saflaştırılmaları amacıyla TF-VSK kullanılmıştır.

Dolgu materyali : Ters faz silika jel (LiChroprep C<sub>18</sub> 25-40 µ)

Merck

Kolon Boyutu : 2.5x15 cm

Solvan sistemi : H<sub>2</sub>O-MeOH (%0-40 MeOH)

Diyafram Vakum Pompası : Milipore, Model xx5522050

Kolonun hazırlanması: Yeterli miktarda MeOH ile süspansiyon haline getirilmiş Li Chroprep C<sub>18</sub> kolona aktarılmıştır. Elüsyona başlanacak solvan sistemi ile kolon şartlandırılmış ve tatbik için hazır hale getirilmiştir.

Numune tatbiki: Numune, elüsyona başlanacak solvanda (H<sub>2</sub>O) çözülmüş ve bir pipet yardımıyla kolona tatbik edilmiştir. Adsorban yüzeyinin bozulmasını engellemek amacıyla üzerine pamuk yerleştirilmiştir.

c) Ters Faz-Orta Basıncılı Sıvı Kromatografisi (TF-OBSK)

Sephadex KK ile ön fraksiyonlama işleminden sonra bazı fraksiyonlardaki polariteleri birbirine çok yakın olan bileşiklerin ayrımını sağlamak amacıyla TF-OBSK kullanılmıştır.

Dolgu materyali	: Ters faz silika jel (Euchrom C <sub>18</sub> 20-45 µ)
Kolon ve boyutu	: Buchi, 2.6x40 cm (Ön kolon boyutu: 2.6x10cm)
Solvan sistemi	: H <sub>2</sub> O-MeOH (%0-100 MeOH)
Fraksiyon hacmi	: 15-25 ml
Akış hızı	: 4-8 ml/dk
Basınç	: 10-15 bar
Peristaltik pompa	: Buchi 681 Chromatography Pomp

Kolonun hazırlanması: Kolon Euchrom C<sub>18</sub> materyali ile doldurularak vibratör ve basınç yardımıyla sıkıştırılmıştır. MeOH basınç sağlayan bir pompa yardımıyla kolona gönderilmiş ve adsorbanın doygunluğu sağlanmıştır. Kolondan yeterli miktarda H<sub>2</sub>O geçirilmiş ve daha sonra kolon elüsyona başlanacak solvan ile şartlandırılmıştır.

Numune tatbiki: Elüsyon solvanı ile çözülmüş olan numune pastör pipeti vasıtasıyla kolona uygulanmıştır. Elüsyona H<sub>2</sub>O içinde MeOH oranı artırılarak devam edilmiştir.

d) Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi (P-İTK)

Tanen prekürsörlerinin ve kondanse tanenlerin saflaştırılması amacıyla, asetilleme işlemini takiben preparatif ince tabaka kromatografisi (P-İTK) kullanılmıştır. Numune uygun solvan sisteminde çözüldükten sonra plaklara tatbik edilmiş ve önce plakların dörtte üçüne kadar sürüklenmesi sağlandıktan sonra plaklar kurutularak ikinci kez sürüklenmek üzere tekrar tanka konulmuş ve aynı solvan sistemi ile plağın en üstüne 1 cm kalana kadar sürüklenmiştir. Daha sonra, istenen maddelere ait lekelerin olduğu bölgeler UV lambası altında (254 nm' de) tespit edilip plaktan kazınarak alınmıştır. Ardından kazınılarak alınan bu maddenin iyi çözüldüğü bir solvanda çözülerek ve G<sub>3</sub> cam nuçe filtreden süzülerek madde saf halde alınmıştır. Eğer sürüklenme işleminden sonra UV lamba altında leke yerleri tam olarak belirlenemiyor ise plağın kenarından küçük bir kısmı açıkta kalacak şekilde plağın üzeri kapatılmış ve revalatör püskürtülerek lekelerin yeri belirlenmiştir. Bu durumda açıkta kalan kısımda ortaya çıkan leke ile plağın diğer kısmındaki lekenin devamının aynı hizada olduğu düşünülmüştür.

Adsorban	: Silika jel (Alüminyum folyo, hazır plak, Kieselgel 60 F <sub>254</sub> , 0.20 mm, Merck, Art. 5554)
Solvan sistemleri	: Benzen-Aseton (4:1) Kloroform-Etil asetat (6:4)
Tatbikler	: Pastör pipeti yardımıyla plağın alt ucunun 1 cm yukarısına yapılmıştır.
Sürüklenme mesafesi	: 9-13 cm
Lekelerin belirlenmesi	: UV 254 ve 366 nm' de (Camag UV lambası) gözlenen floresans ile ve vanilinin derişik sülfürik asitteki %1' lik çözeltisi püskürtülüp daha sonra 105 °C' de 5 dakika ısıtılarak lekeler belirlenmiştir.

### C.1.1.3. KİMYASAL YÖNTEM

**Asetilasyon:** Kondanse tanen prekürsörlerinin ve kondanse tanenlerin stereoizomer karışımı halinde bir arada bulunabilmeleri ihtimaliyle, ayırım işlemini sağlamak için asetilleme yapılmıştır.

Asetilleme işleminde, her 100 mg madde için 0,8 ml susuz piridin ve 1 ml asetik asit anhidrit eklenmiş ve 24 saat karanlıkta bekletilmiştir. Buzlu su ilavesiyle çökelek oluşumu sağlanmış ve G3 cam filtreden süzülmüştür. Ardından piridin kokusu kalmayınca kadar buzlu su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Çökelek asetonda çözülerek alınmış ve rotavoporda aseton kuruluğa kadar buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bileşik kloroforma çekilmiş ve kuruluğa kadar uçurulup, ardından bileşik birkaç damla tersiyer butanol ilavesiyle suda çözülüp liyofilize edilmiştir.



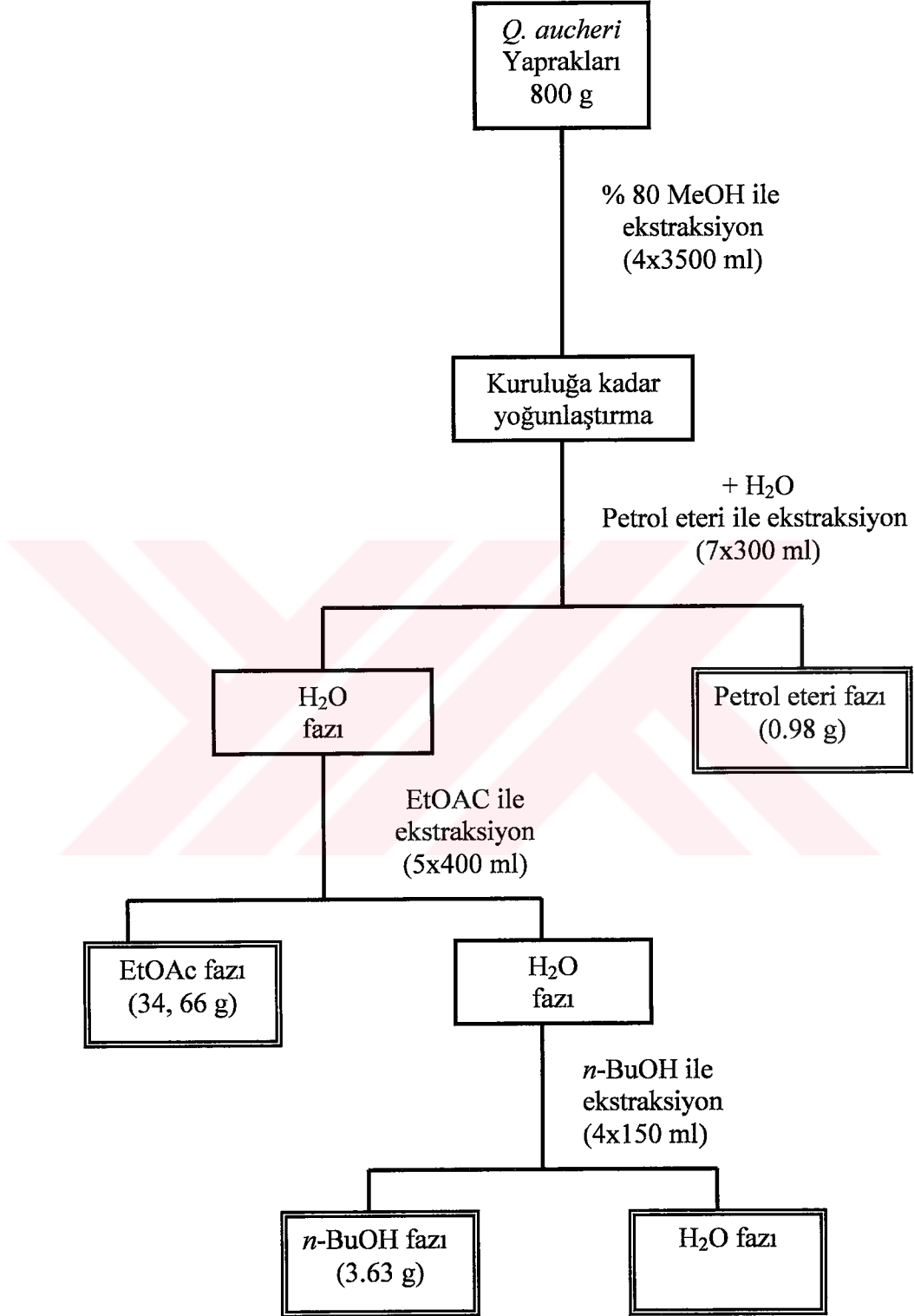
**C.1.2. KULLANILAN FİZİK CİHAZLAR**

Etüv	: Elektro-mag
Kütle Spektrometresi	: Finnigan TSQ 7000
Liyofilizatör	: Virtis Freezemobile 5
NMR Spektrometresi (1D ve 2D)	
<sup>1</sup> H NMR	: Bruker AMX 300 (300.13 MHz) Bruker AMX 600 (600 MHz)
<sup>13</sup> C NMR	: Bruker AMX 600 (150 MHz)
OBSK Düzeneği	
Kolon	: Büchi
Peristaltik Pompa	: Büchi 681
Polarimetre	: Rudolph autopol IV
Rotavapor	: Büchi RE 111 ve Büchi EL 131
Ultrasonik Banyo	: Transsonic 570
UV Lamba	: Camag
UV Spektrofotometresi	: Shimadzu UV-160A
Vakum Pompası	: Millipore, Model xx5522050

### C.1.3. EKSTRAKSİYON

Açık havada ve gölgede kurutulmuş ve ardından darbeli değirmende toz edilmiş 800 g bitkisel materyal, MeOH (4x3,5 lt) ile ekstre edilmiştir. Önce tülbent, ardından süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek bitki artıklarından arındırılan metanollü faz rotavaporda 45 °C' de alçak basınç altında kuruluğa kadar yoğunlaştırılmıştır. Ham MeOH ekstresi, suda çözüldükten sonra lipofilik bileşikler ortamdan uzaklaştırmak için petrol eteri (40-60 °C) (7x300 ml) ile ekstre edilmiştir. Petrol eteri fazı 45 °C' de alçak basınç altında rotavaporda kuruluğa kadar yoğunlaştırılmış ve 0.98 g ekstre elde edilmiştir (Verim %0.12). Su fazı daha sonra EtOAc (5x400 ml) ile ekstre edilmiş, EtOAc 45 °C' de alçak basınç altında yoğunlaştırıldıktan sonra bu fazın liyofilize edilmesiyle 34,66 g (Verim %4.3) ekstre elde edilmiştir. Kalan su fazı *n*-BuOH (4x150 ml) ile ekstre edilmiş, *n*-BuOH rotavaporda 45 °C' de yoğunlaştırıldıktan sonra bu fazın liyofilize edilmesi sonucu 3.63 g (Verim %0.45) ekstre elde edilmiştir.

Yapılan ekstraksiyon çalışması Şema 1' de gösterilmiştir.



Şema 1: Ekstraksiyon



### C.1.4. İZOLASYON

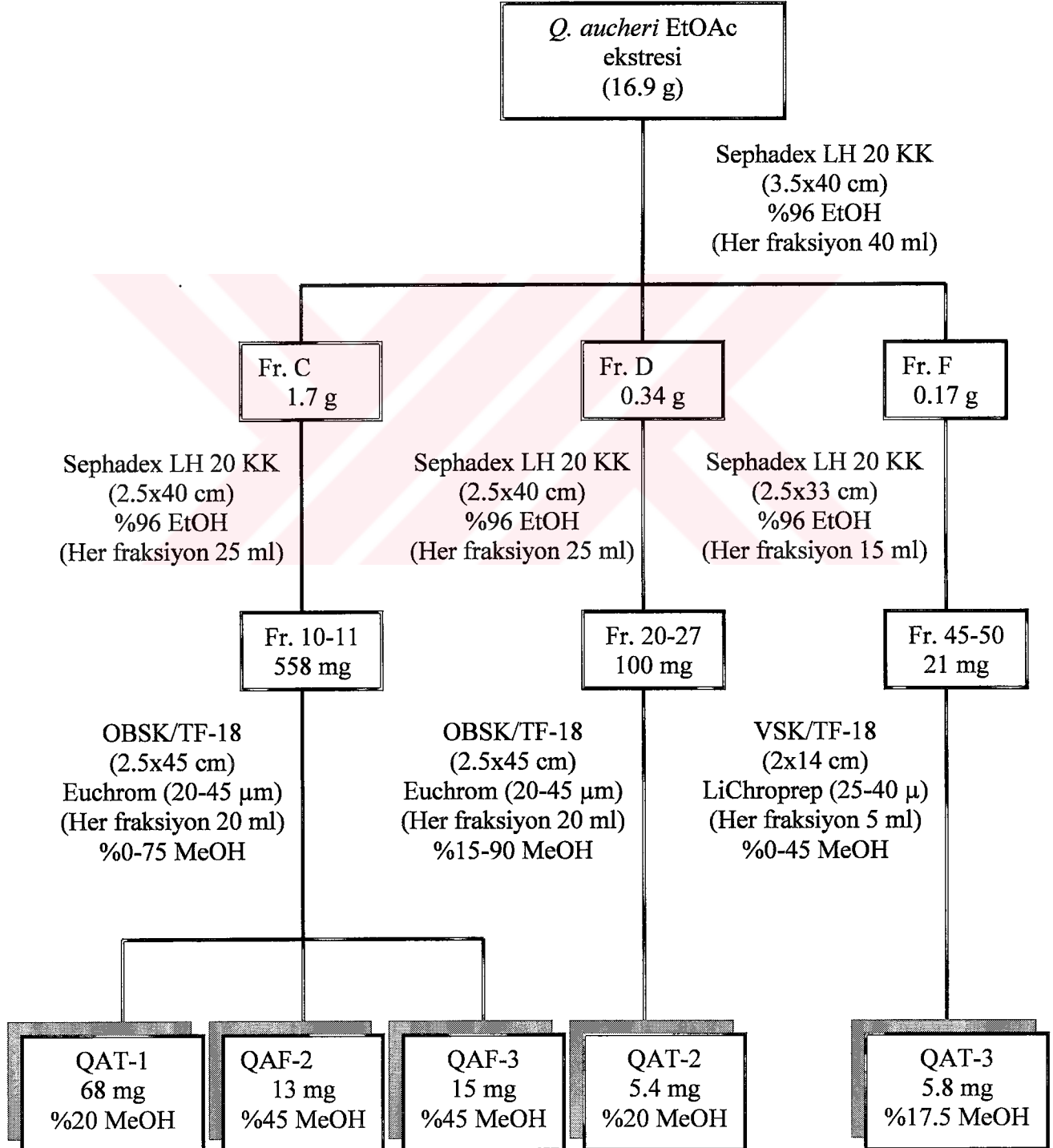
15.9 g EtOAC ekstresi yeterli miktarda % 96 EtOH' da çözülüp, önceden % 96 EtOH ile şartlandırılan Sephadex LH 20 (Pharmacia, 3.5x40 cm) kolona ön fraksiyonlama amacıyla tatbik edilmiştir. % 96 EtOH ile her fraksiyon yaklaşık 40 ml olacak şekilde elüsyon yapılmış ve bu fraksiyonların kontrolü hazır silika jel plaklara tatbik edilerek İTK yapılmıştır. İTK sırasında solvan sistemi olarak Toluen: Aseton: Formik asit (5:5:1) karışımı kullanılmıştır. İTK sonrasında plaklar UV lambasında 254 ve 366 nm dalga boylarında incelenmiştir. Ardından pulvarizatörle % 1 Vanilin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve % 5 FeCl<sub>3</sub>/MeOH karışımları ayrı ayrı plaklara püskürtülmüş ve plaklar etüvde 110 °C' de 5 dakika ısıtılmıştır. Bu şekilde benzer fraksiyonlar birleştirilerek 6 ana fraksiyon elde edilmiştir (Fraksiyon A-F).

Fraksiyon C (1.7 g) Sephadex LH 20 (2.5x40 cm) kolona uygulanmış ve % 96 EtOH kullanılarak her fraksiyon yaklaşık 25 ml olacak şekilde fraksiyonlar toplanmıştır. Bu kolondan elde edilen fraksiyon 10 ve 11 birleştirilip, TF-18 (Euchrom C<sub>18</sub> 20-45 µm, Merck, 2.5x45 cm) kolona uygulanmış ve OBSK yapılmıştır. MeOH:H<sub>2</sub>O ile (% 0-75 MeOH) fraksiyonlama sonucunda 68 mg fenolik QAT-1 (% 20 MeOH) (fraksiyon 28-34), 13 mg QAF-2 (%45) (fraksiyon 64-67) ve 15 mg QAF-3 (%45) (fraksiyon 83-86) elde edilmiştir. Daha sonra fenolik QAT-1 bileşiğinin 50 mg' ı asetilenmiş ve silika jel GF<sub>254</sub> hazır plak ve Benzen:Aseton (4:1) solvan sistemi kullanılarak QAT-1 asetat (102 mg) bileşiği kazanılmıştır.

Fraksiyon D (0.34 g) Sephadex LH 20 (2.5x40 cm) uygulanarak her fraksiyon yaklaşık 25 ml olacak şekilde % 96 EtOH ile elüsyon işlemi yapılmıştır. Bu kolondan elde edilen fraksiyonlar 20-27 (100 mg) TF-18 (Euchrom C<sub>18</sub> 20-45 µm, Merck, 2.5x45 cm)' e uygulanmış OBSK yapılmıştır. MeOH:H<sub>2</sub>O (%15-90 MeOH) solvan sistemiyle fraksiyonlama sonucunda 5.4 mg fenolik QAT-2 (%20 MeOH)' yi içeren fraksiyonlar alınmıştır (fraksiyon 20-23). Bu fraksiyonlar asetillendikten sonra silika jel GF<sub>254</sub> hazır plak ve solvan sistemi olarak Benzen:Aseton (4:1) kullanılarak P-İTK yöntemiyle saf olarak QAT-2 asetat bileşiği elde edilmiştir.

Fraksiyon F (0.17 g) Sephadex LH 20 (2,5x33 cm) kolona uygulanmıştır. % 96 EtOH kullanılarak her fraksiyon yaklaşık 15 ml olacak şekilde fraksiyonlar toplanmıştır. Bu kolondan kazanılan fraksiyon 45-50 birleştirilip yoğunlaştırılmış ve

elde edilen bakiye (21 mg) TF-18 (LiChroprep C<sub>18</sub> 25-40  $\mu$ , Merck, 2x14 cm) kolona uygulanmış ve VSK yapılmıştır. MeOH: H<sub>2</sub>O (% 0-45) ile yapılan elüsyon sonucunda 5.8 mg fenolik QAT-3 (%17.5 MeOH) içeren fraksiyonlar toplanılıp (fraksiyon 30-37), rotovaporda yoğunlaştırılmış ve ardından asetillenmiştir. Daha sonra silika jel GF<sub>254</sub> plak ve CHCl<sub>3</sub>:EtOAc (3:2) solvan sistemi kullanılarak P-İTK işlemi yapılmış ve 7mg QAT-3 asetat bileşiği kazanılmıştır. Yapılan izolasyon çalışmaları Şema 2' de gösterilmiştir.



Şema 2: İzolasyon

### C.1.5.TANEN MİKTAR TAYİNİ

*Q. aucheri*' nin yaprak ve dal kabuklarında tanen miktar tayini deri tozuyla kombine edilen iyodometrik yöntemle yapılmıştır. Yöntem, sulu ekstrenin belirli bir kısmının deri tozu ile tanenin uzaklaştırılmasıyla elde edilen tanen içermeyen çözelti ile tanen içeren ekstredeki redüksiyon yapabilen polifenolik maddelerin iyodometrik olarak titre edilmesinden sonra, harcanan iyot çözeltileri arasındaki farkın, belirli bir faktörle çarpılması esasına dayanır.

1 g toz edilmiş drog, 50 ml su ilave edilerek, 30 dakika kaynar su banyosunda ekstre edilip 100 ml' lik balonjojeye süzölmüştür. Artık, 2x10 ml sıcak su ile yıkanıp tekrar süzölüp, süzöntüler birleştirilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyunca su ile 100 ml' ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 50 ml' si 3 g deri tozu ile yarım saat çalkalanıp G-3 nüçesiyle filtre edilen süzöntünün FeCl<sub>3</sub> ile tanen içirip içirmediği kontrol edilmiştir. 10' ar ml deri tozu ile muamele edilmiş süzöntüye ve 5 dakika santrifüj edip berraklaştırılan tanen içeren çözeltiye, 20 ml 0.1 N iyot çözeltisi ve 7 ml 2 N NaOH ilave edilmiştir. 1 saat sonra 10 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek açığa çıkan iyot 0.1 N sodyumtiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Deri tozu ile muamele edilmiş süzöntü ile tanenli ekstreye harcanan 0.1 N iyot çözeltisi arasındaki fark tanen için harcanan miktarı vermiştir. Deri tozunun suda çözünen kısmına bağlanan iyotun bulunan iyot miktarından çıkarılması gerekmektedir. 3 g deri tozu 0.2 ml 0.1 N iyot çözeltisi miktarına ekivalenttir (Sakar ve Tanker, 1991).

Tanen miktar tayini sırasında kullanılan çözeltiler şu şekilde hazırlanmıştır:

**2N Sodyum hidroksit çözeltisi:** 80 g NaOH, distile suda çözölür ve 1000 ml' ye tamamlanır.

Ayarlanması: Faktörü ayarlanmış 2N HCl ile fenolftalein karşısında sabit pembe renge kadar titre edilir.

$$f_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = f_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

f=Faktör V=Hacim

**2N Sülfirik asit çözeltisi :** 54.5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%98) distile su ile 1000 ml' ye tamamlanır.

Ayarlanması: Faktörü ayarlanmış 2N NaOH ile fenolftalein karşısında pembe renk kayboluncaya kadar titre edilir.

**0.1 N İyod çözeltisi:** 14 g iyot, 36 g potasyum iyodürün 100 ml'sinde suda çözülür, çözeltiye 3 damla hidroklorik asit eklenir; su ile 1000 ml' ye tamamlanır.

Ayarlanması: 150 mg civarında tam tartılmış arsenik trioksit 20 ml 1N sodyum hidroksit çözeltisinde, gerekirse biraz ısıtılarak çözülür, çözeltiye 40 ml su ve 2 damla metil oranj eklenir. Sarı renk pembeye dönünceye kadar damla damla hidroklorik asit eklenerek nötrale edilir. Çözeltiye 2g sodyum bikarbonat ve 3 ml nişasta çözeltisi eklenip iyice karıştırılır, sabit mor renk oluşuncaya kadar iyod çözeltisi ile titre edilir.

$$\begin{array}{r} 1 \text{ ml } 0.1 \text{ N İyod} \quad 4.946 \text{ mg As}_2\text{O}_3 \\ a \times f_{\text{iyod}} \quad T \text{ mg} \\ \hline \end{array}$$

$$f = T/a \times 4.946$$

**0.1 N Sodyumtiyosülfat çözeltisi :** 24, 82 g Sodyumtiyosülfat alınır, distile suda çözülerek 1000 ml' ye tamamlanır.

Ayarlanması: 0.1 N iyod çözeltisi ile iyod rengi sarı olana kadar titre edilir, renk sarı olunca nişasta eklenir; renk koyu mavi olur. Renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.

$$f_{\text{iyod}} \times V_{\text{iyod}} = f_{\text{sodyumtiyosülfat}} \times V_{\text{sodyumtiyosülfat}}$$

## C.2.AKTİVİTE ÇALIŞMALARI

### C.2.1.ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE ÇALIŞMALARI

*Quercus aucheri* L.' nin yapraklarının MeOH, EtOAc, *n*-BuOH ve H<sub>2</sub>O ekstralarının minimum inhibisyon konsantrasyonları (MİK) yedi değişik mikroorganizmaya karşı incelenmiştir. Bu ekstraların hazırlanışından tezin ekstraksiyon kısmında bahsedilmiştir.

Ekstrelerin antimikrobiyal aktivitelerinin değerlendirilmesinde kullanılan metod, " National Comitte for Clinical Laboratory Standarts " tarafından tavsiye edilen " Broth Mikrodilüsyon Metodu " dur (NCCLS, 1997). Besiyeri olarak, antibakteriyel çalışmalarda Mueller-Hinton sıvı besiyeri, antifungal çalışmalarda ise L-glutamin içeren RPMI-1640 vasatı kullanılmıştır. İnokulum yoğunlukları bakteriler için  $5 \times 10^5$  cfu/mL, mantarlar için ise 0.5-2.5 cfu/mL' dir. Çalışmalarda iki Gram pozitif, iki Gram negatif bakteri ile üç maya benzeri mantar kullanılmıştır. Gram pozitif bakteriler olarak *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis*, Gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*, maya benzeri mantar olarak ise *Candida albicans*, *C. krusei*, ve *C. parapsilosis* seçilmiştir. Bu suşlar fakültemiz Farmasötik Mikrobiyoloji Anabilim Dalı laboratuvarında bulunan stok kültür koleksiyonundan alınmıştır.

MİK tespiti için denenen tüm ekstralardan alınan numuneler yeterli miktarda steril suda çözülmüştür. Başlangıç konsantrasyonu, 1250 µg/mL' dir. Bakteriler için referans olarak " Ampisilin ", maya benzeri mantarlar için ise " Flukanazol " kullanılmıştır. Referans maddelerin konsantrasyonları sırasıyla 64.0-0.006 µg/mL arasında hazırlanmıştır.

İnkübasyon, bakteriler için 35 °C' de 18-24 saat, maya benzeri mantarlar için ise 35 °C' de 48 saat yapılmıştır. İnkübasyon periyodundan sonra, EtOAc, *n*-BuOH ve H<sub>2</sub>O ekstralarının mikroorganizmaların görünen üremesini engelleyen MİK değerleri belirlenmiştir.



**D. BULGULAR**

## D. BULGULAR

### D.1. FİTOKİMYASAL ÇALIŞMALAR AİT BULGULAR

*Q. aucheri*' nin yapraklarından hazırlanan EtOAc ekstresi üzerinde yürütülen kromatografik çalışmalar sonucunda iki flavonoit glikoziti, iki kondanse tanen prekürsörü ve bir kondanse tanen izole edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin isimlendirilmesinde Türkçe okunuşları esas alınmıştır.

Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (UV, 1D- ve 2D-NMR ve Kütle spektroskopisi) kullanılarak aydınlatılmıştır. Yapı tayini ile bilgiler verilirken maddelerin ana yapıları göz önüne alınmış ve gerekli bilgiler bu düzende aktarılmıştır.

Bileşiklerin izolasyonları sırasında kullanılan İTK solvan sistemiyle hesaplanan Rf değerleri Tablo 55' de verilmiştir.

Bu bileşiklerin yapı tayinleri sonraki sayfalarda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. Aşağıda bileşiklere izolasyonları sırasında verdiğimiz kodlar ve kodların ait olduğu yapılar verilmiştir:

QAF-2	Kersetin-3- <i>O</i> - $\beta$ -D-galaktopiranozit [hiperozit]
QAF-3	Kersetin-3- <i>O</i> - $\alpha$ -L-arabinopiranozit [guajjaverin]
QAT-1 perasetat	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> )-3, 5, 7, 3', 4'-pentaasetil flavan [(+)-kateşin pentaasetat]
QAT-2 perasetat	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i> )-3, 5, 7, 3', 4', 5' hekzaasetil flavan [(+)-gallokateşin hekzaasetat]
QAT-3 perasetat	(-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)-(+)-kateşin dekaasetat [prosiyanidin B1 dekaasetat]

**Tablo 55:** İzole edilen bileşiklerin değişik solvan sistemlerindeki Rf değerleri

Bileşik	Solvan Sistemi	Rf Değeri
QAF-2	Toluen:Aseton:Formik asit (5:5:1)	0.26
QAF-3	Toluen:Aseton:Formik asit (5:5:1)	0.33
QAT-1	Benzen:Aseton (4:1)	0.72
QAT-2	Benzen:Aseton (4:1)	0.51
QAT-3	CHCl <sub>3</sub> :EtOAc (3:2)	0.44

Rf değerlerinin belirlendiği İTK çalışması oda ısısında (20 °C) gerçekleştirilmiştir.

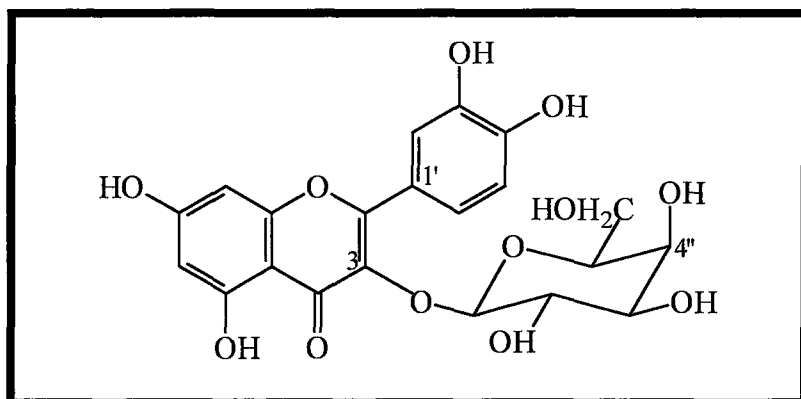
**Adsorban:** Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck) Hazır plak (0.2 mm)

**Lekelerin belirlenmesi:** Lekeler UV lambası (254 ve 366 nm) ve Vanilin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktifi kullanılarak ve etüvde 110 °C' de 5 dakika bekletilerek belirlenmiştir.





### D.1.1 FLAVONOİT HETEROZİTLERİ



#### KERSETİN-3-O-β-D-GALAKTOPYRANOZİT (QAF-2)

$C_{21}H_{20}O_{12}$  (Mol. Ağ. 464)

$[\alpha]_D^{20}$	-14.99° (MeOH; c 1)
UV $\lambda_{maks}$ nm	Tablo 56
ESI-Kütle m/z	463 [M-H] <sup>-</sup>
<sup>1</sup> H NMR	Tablo 57 Spektrum 1
DQF-COSY	Spektrum 2
HSQC	Spektrum 3
HMBC	Spektrum 4

### KERSETİN-3-O-β-D-GALAKTOPYRANOZİT (QAF-2)

QAF-2 bileşiği, sarı renkli bir madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğin İTK analizinde gün ışığında sarı, reaktif kullanmadan önce UV<sub>254</sub> nm' de koyu mor, UV<sub>366</sub> nm' de açık sarı renk, vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp 110 C<sup>0</sup> de etüvde ısıtılmadan önce sarı, sonra turuncu-kahverengi renk vermesi flavonoid bileşiği olabileceğini göstermiştir. Bileşiğin MeOH ile çekilmiş olan UV spektrumuna bakıldığında 255.0 ve 362.5 nm' de maksimum absorpsiyon görülmüştür. Bu durum bileşiğin flavonol yapısında olduğunu işaret etmektedir (Bkz. Tablo 56) (Mabry ve ark., 1970).

QAF-2 bileşiğinin AlCl<sub>3</sub>/HCl spektrumunda AlCl<sub>3</sub> spektrumuna göre Bant I' in 26 nm' lik hipsokromik kayma göstermesi ve NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> spektrumunda Bant I' de MeOH spektrumuna göre 16.5 nm' lik batokromik kayma göstermesi B halkasında *o*-dihidroksi grubu taşıdığını göstermektedir. Yine QAF-2 bileşiğinin NaOAc reaktifiyle çekilen spektrumunda MeOH spektrumuna göre Bant II' de 12.0 nm' lik batokromik kayma ve NaOMe spektrumunda 328.5 nm' de ortaya çıkan küçük üçüncü bant, C-7-OH grubunun serbest olduğunu göstermektedir (Bkz. Tablo 56) (Mabry ve ark., 1970).

QAF-2 bileşiğinin negatif iyon ESI kütle spektrumunda [M-1]<sup>-</sup> m/z 463 moleküler iyon pikinin gözlenmesi bileşiğin molekül ağırlığının 464 olduğunu göstermiştir.

QAF-2 <sup>1</sup>H NMR spektrumunda δ<sub>H</sub> 7.87 (d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 7.61 (dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-6') ve 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, H-5') da ABX sistemi şeklinde gözlenen sinyaller, B halkasının 3,4-disubstitüe olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan δ<sub>H</sub> 6.42 (d, *J* = 1.5 Hz, H-8) ve 6.23 (d, *J* = 1.5 Hz, H-6)' de meta kenetlenme gösteren sinyaller, 5,7-disubstitüe A halkası için tipiktir.

<sup>1</sup>H NMR spektrumunda δ<sub>H</sub> 5.20' de gözlenen sinyal anomerik oz protonuna aittir. Ozun H-1" ve H-2" protonları arasındaki diaksiyal kenetlenme (d, *J* = 6.6 Hz), ozun β konfigürasyonda olduğunu göstermiştir. Ozun H-6a protonu δ<sub>H</sub> 3.67 (dd, *J* = 10.8, 5.4 Hz) ve H-6b protonu δ<sub>H</sub> 3.51 (d, *J* = 5.4 Hz), H-4 δ<sub>H</sub> 3.88 (brs) şeklinde görülmüştür. Oza ait proton sinyalleri <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Homonükleer korelasyonlu ve <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-Heteronükleer korelasyonlu spektrumlar kullanılarak yorumlanmış ve HSQC spektrumu ile yapıda hangi protonun hangi C üzerinde bulunduğu tespit edilmiştir.

Buna göre oz karbonlarına ait sinyaller  $\delta_C$  105.5 (C-1"), 74 (C-2"), 75.8 (C-3"), 70.5 (C-4"), 77.5 (C-5") ve 62 (C-6") olarak gözlenmiştir. Bu bulgular ışığında ozun  $\beta$ -galaktopiranoz olduğu tespit edilmiştir (Agrawal, 1992). HMBC spektrumunda ozun anomerik protonu ile aglikonun C-3 pozisyonu arasında gözlenen korelasyon ozun C-3' ten bağılı olduğunu göstermiştir. Galaktozun konfigürasyonunun tespiti için bileşiğin optik çevirmesinin ölçümü sonucunda bulunan  $[\alpha]_D^{20} -14.99^\circ$  (MeOH; c 1) değeri literatürle karşılaştırıldığında ozun  $\beta$ -D-galaktopiranoz olduğu saptanmıştır (Gonçalves ve ark., baskıda).

Bütün bu bulguların ışığında QAF-2 bileşiğinin yapısı kersetin-3-O- $\beta$ -D-galaktopiranozit (hiperozit) olarak aydınlatılmıştır. Bulgular literatür değerleri ile doğrulanmıştır (Harborne, 1986).



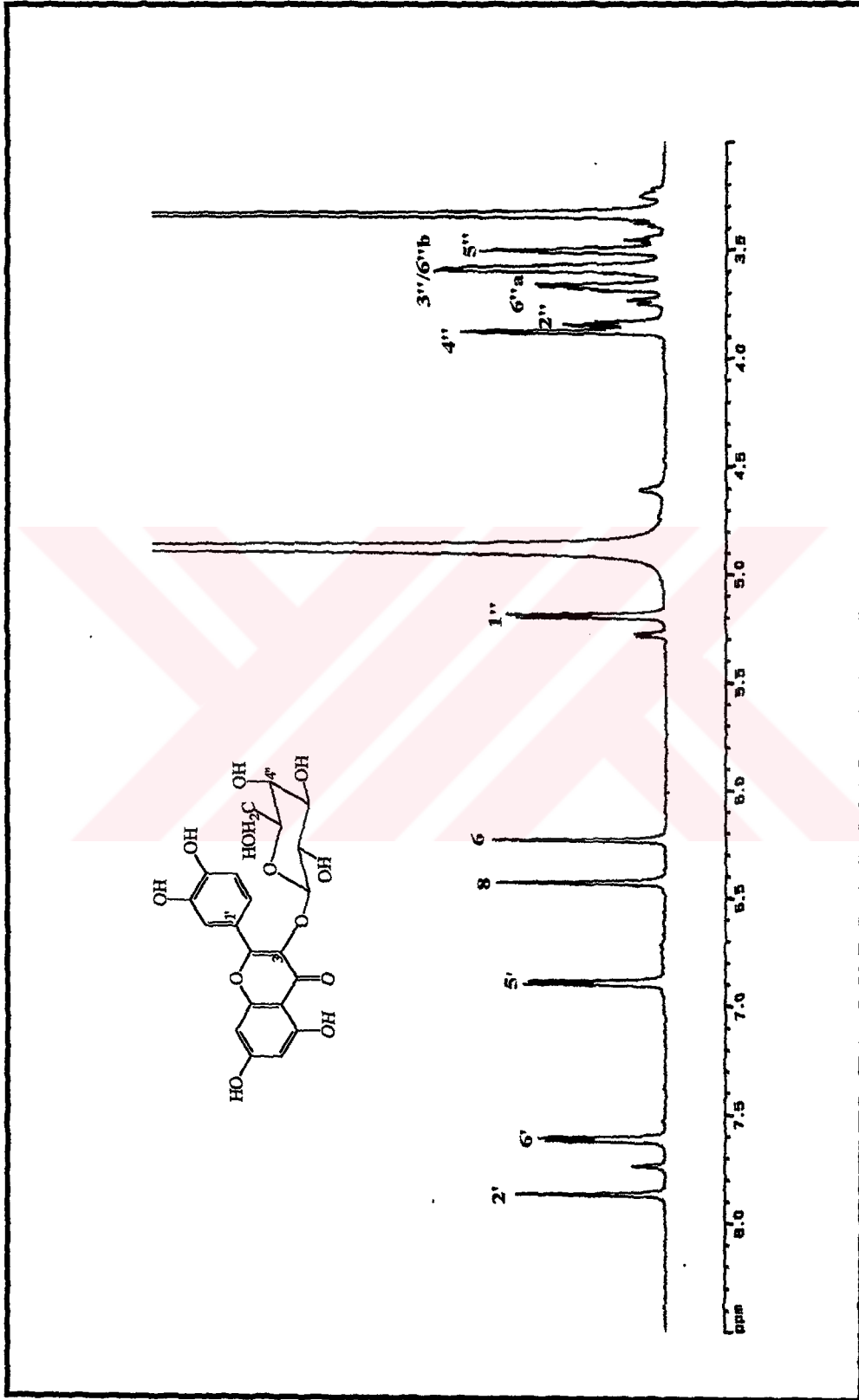
**Tablo 56** : Kersetin-3-*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in UV spektrumu değerleri

MeOH ( $\lambda_{maks}$ nm)	255.0, 270.0 (o), 304.0 (o), 362.5
NaOMe ( $\lambda_{maks}$ nm)	270.0, 328.5, 409.5
AlCl <sub>3</sub> ( $\lambda_{maks}$ nm)	269.0, 305.0 (o), 428.5
AlCl <sub>3</sub> -HCl ( $\lambda_{maks}$ nm)	266.5, 300.0 (o), 362.5 (o), 402.5
NaOAc ( $\lambda_{maks}$ nm)	267.0, 367.5
NaOAc-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ( $\lambda_{maks}$ nm)	261.0, 304.0 (o), 379.0

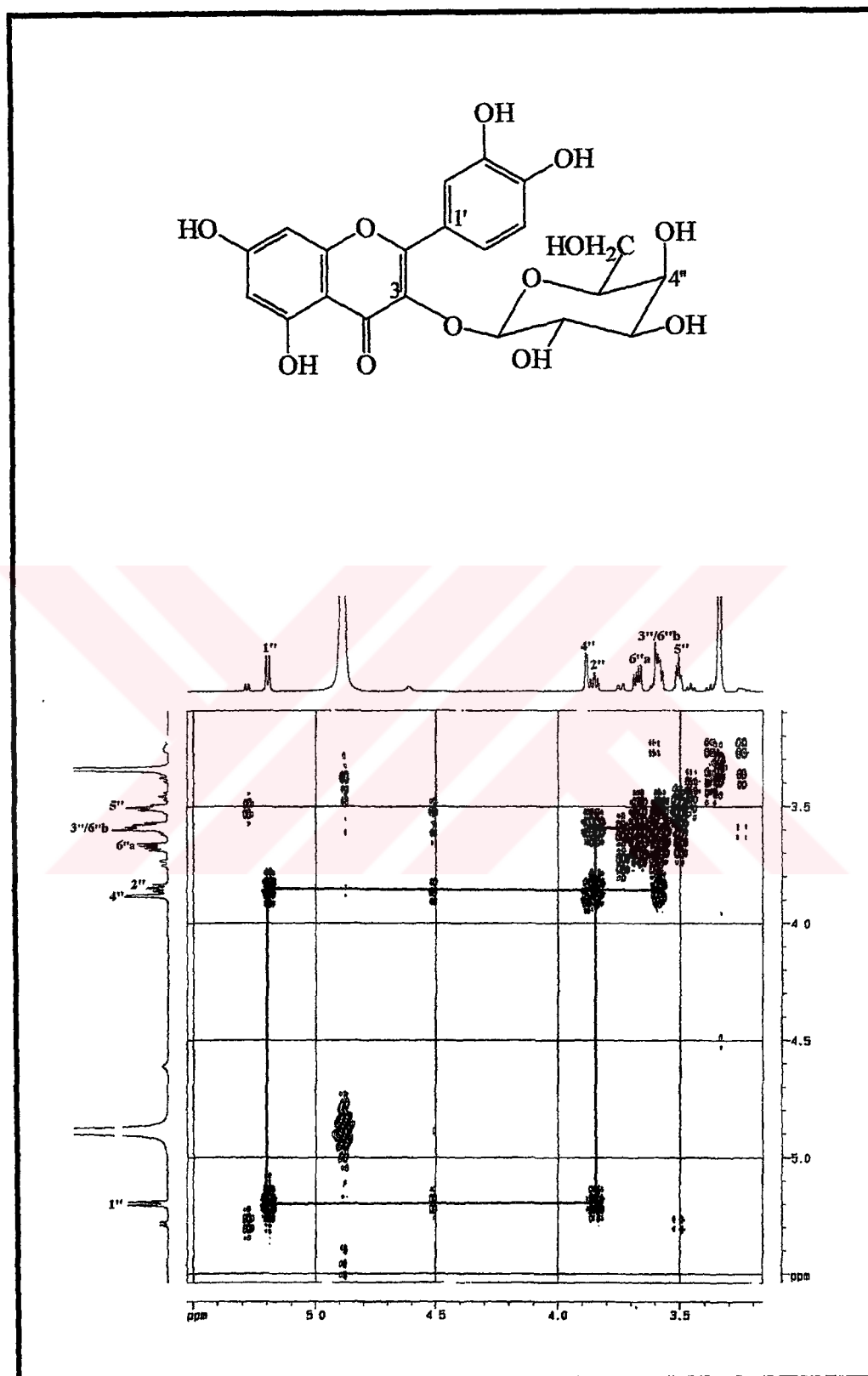
o: Omuz

**Tablo 57** : Kersetin-3-*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopik değerleri (CD<sub>3</sub>OD, <sup>1</sup>H: 600 MHz; <sup>13</sup>C: 150 MHz)

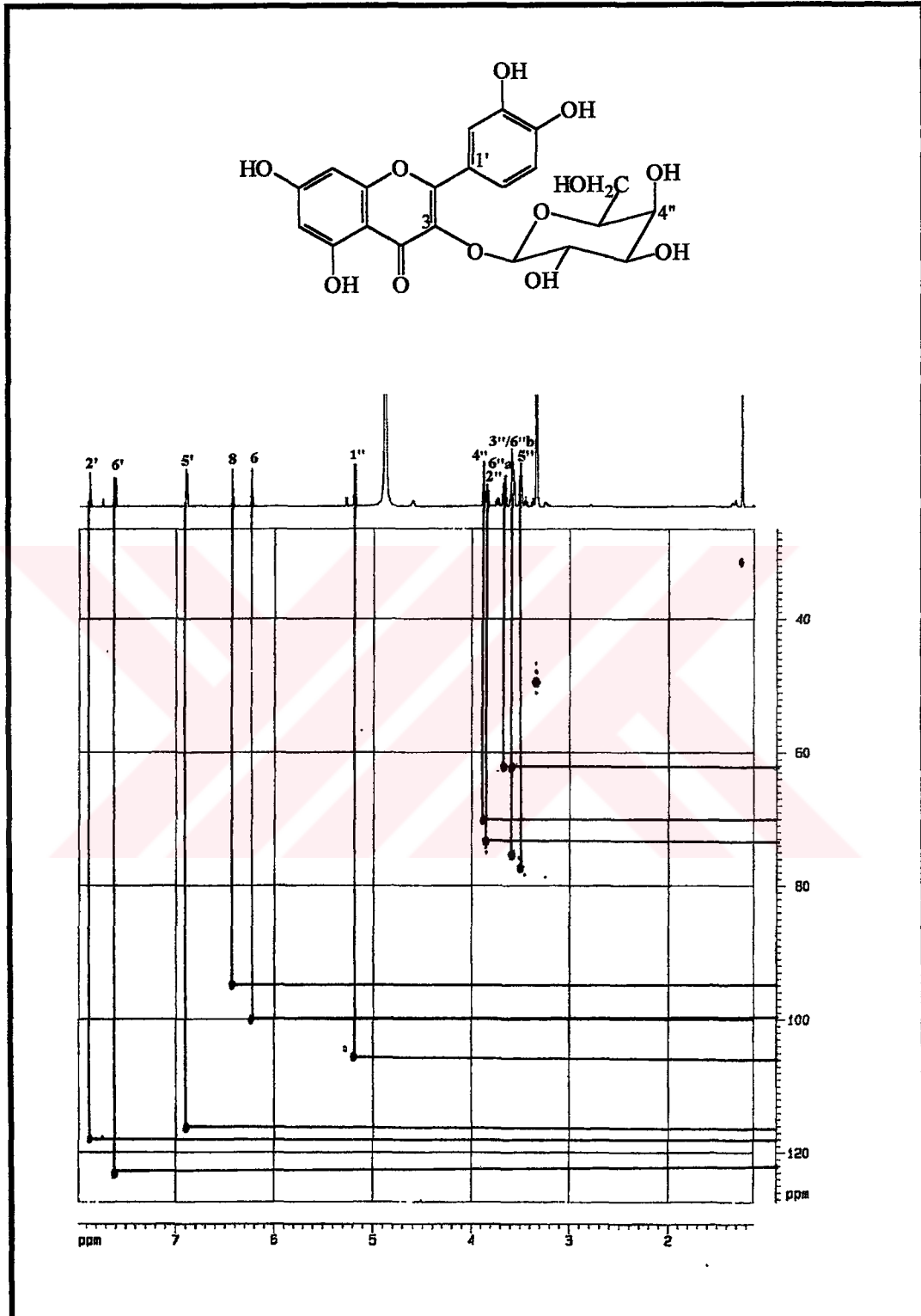
C/H Atom		$\delta_C$ ppm	$\delta_H$ ppm, <i>J</i> (Hz)
<b>Aglikon</b>			
3	C	133.7	
5	C	160.4	
6	CH	99.0	6.23 d (1.5)
8	CH	95	6.42 d (1.5)
9	C	156.9	
10	C	104.9	
1'	C	121.5	
2'	CH	118	7.87 d (1.5)
3'	C	146.0	
4'	C	148.7	
5'	CH	116.7	6.89 d (8.0)
6'	CH	121.5	7.61 dd (8.0, 1.5)
<b><math>\beta</math>-D-galaktopiranoz</b>			
1''	CH	105.5	5.20 d (6.6)
2''	CH	74.0	3.85 t (8.7)
3''	CH	75.8	3.59 m
4''	CH	70.5	3.88 brs
5''	CH	77.5	3.51 d (5.4)
6'' aksiyal	CH	62	3.67 dd (10.8, 5.4)
ekvatoryal			3.59 m



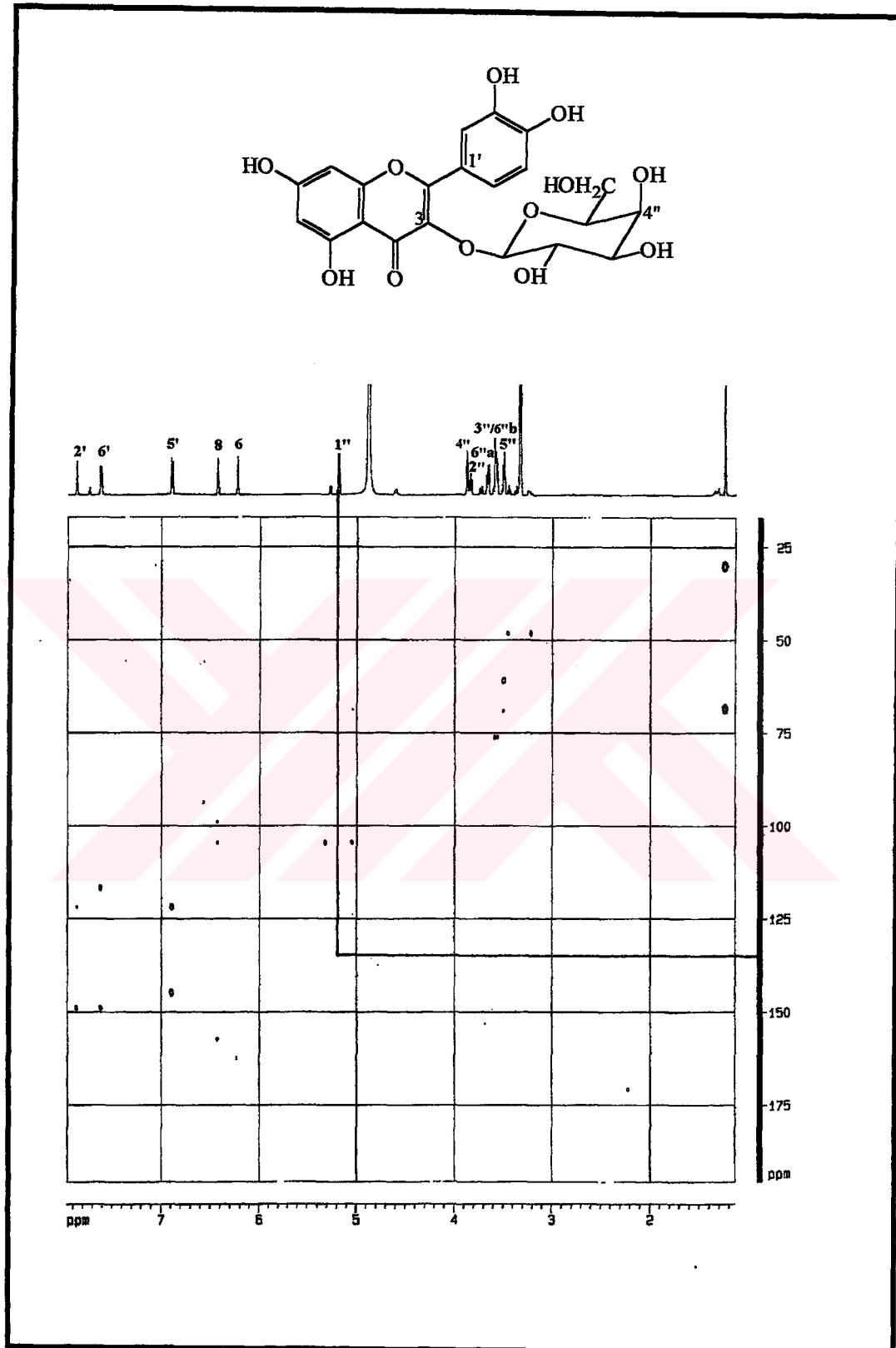
Spektrum 1: Kersetin-3-O- $\beta$ -D-galaktopiranozit (QAF-2)' in  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)



**Spektrum 2:** Kersetin-3-O-β-D-galaktopiranozite (QAF-2)' in 2D-<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H NMR Spektrumu (DQF-COSY)

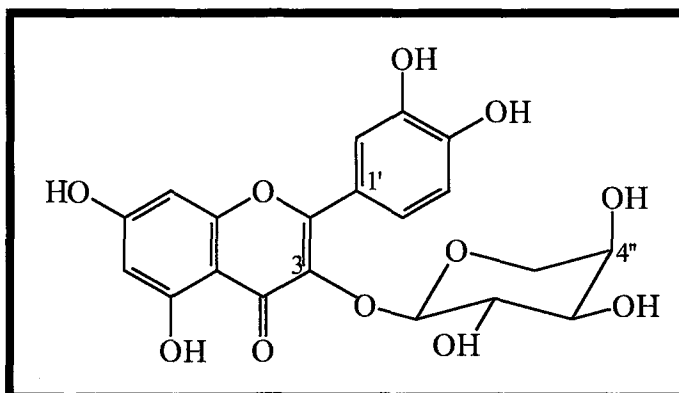


**Spektrum 3:** Kersetin-3-O-β-D-galaktopiranozit (QAF-2)' in 2D- <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-Heteronükleer Korelasyonlu (kısa mesafe) Spektrumu (HSQC)



**Spektrum 4:** Kersetin-3-O-β-D-galaktopiranozit (QAF-2)' in 2D-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-Heteronükleer Korelasyonlu (uzun mesafe) Spektrumu (HMBC)





**KERSETİN-3-*O*- $\alpha$ -L-ARABİNOPIRANOZİT (QAF-3)**  
**C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub> (Mol. Ağ. 434)**

$[\alpha]_D^{20}$	-53.96° (MeOH; c 1)
UV $\lambda_{\text{maks}}$ nm	Tablo 58
ESI-Kütle m/z	433 [M-H] <sup>-</sup>
<sup>1</sup> H NMR	Tablo 59 Spektrum 5
HSQC	Spektrum 6
1D TOCSY	Spektrum 7

### KERSETİN-3-O- $\alpha$ -L-ARABİNOPIRANOZİT (QAF-3)

QAF-3 bileşiği sarı renkli bir madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğin İTK analizinde gün ışığında sarı, reaktif kullanmadan önce UV<sub>254</sub> nm' de açık sarı, UV<sub>366</sub> nm' de koyu mor renk, vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp 110 C<sup>0</sup> de etüvde ısıtılmadan önce sarı, sonra turuncu-kahverengi renk vermesi flavonoit bileşiği olabileceğini göstermiştir. Bileşiğin MeOH ile çekilen UV spektrumunda, flavonoit yapısının sinnamoil sistemi (Bant I) ve benzoil sistemi (Bant II) için karakteristik iki absorpsiyon piki gözlenmiştir (Bant I 359.0 nm, Bant II 256.0 nm) (Bkz. Tablo 58). Bant I' in 359 nm' de ortaya çıkması bileşiğin flavonol yapısında olabileceğini göstermektedir (Mabry ve ark., 1970).

QAF-3 bileşiğinin AlCl<sub>3</sub>/HCl spekturumunda AlCl<sub>3</sub> spektrumuna göre Bant I' in 23.5 nm'lik hipsokromik kayma göstermesi ve NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> spektrumunda Bant I' de MeOH spektrumuna göre 16.5 nm'lik batokromik kayma göstermesi B halkasında *o*-dihidroksi grubu taşıdığını göstermektedir. NaOMe kaydırma reaktifiyle çekilen spektrumunda, 330.5nm' de gözlenen üçüncü pik ve NaOAc spektrumunda Bant II' de gözlenen 11.0 nm'lik batokromik kayma 7. konumdaki hidroksil grubunun serbest olduğunu göstermektedir (Bkz. Tablo 58) (Mabry ve ark., 1970). Bu bulgular, QAF-3 bileşiğinin aglikonunun QAF-2 gibi kersetin olabileceğini düşündürmüştür.

QAF-3 bileşiğinin negatif iyon ESI kütle spektrumunda [M-1]<sup>-</sup> *m/z* 433 moleküler iyon pikinin gözlenmesi bileşiğin molekül ağırlığının 434 olduğunu düşündürmektedir.

<sup>1</sup>H NMR spektrumunda aromatik bölgede  $\delta_H$  7.77 (d, *J*=1.5 Hz, H-2'), 7.61 (dd, *J*=1.5, 8.0 Hz, H-6') ve 6.90 (d, *J*=8.0 Hz, H-5')' da ABX sistemi şeklindeki sinyaller 3,4-disubstitüe B halkası için karakteristiktir. Bununla birlikte  $\delta_H$  6.42 (d, *J*=1.5 Hz, H-8) ve 6.23 (d, *J*=1.5, H-6)'te meta kenetlenme gösteren sinyaller, A halkasının 5,7-disubstitüe olduğunu açıklamıştır. (Tablo 57, Spektrum 5)  $\delta_H$  5.18 (d, *J* = 6.6 Hz)' de gözlenen anomerik proton sinyali bileşiğin bir monoglikozit olduğunu göstermiştir. TOCSY spektroskopisi isotropik karışım pulslarının eşvreli magnetizasyon transferi ile aynı spin sistemi içindeki homonükleer kenetlenmeleri gösterir (Forgo ve ark., baskıda). QAF-3 bileşiğinin 1D TOCSY spektrumunda H-1"

protonunun selektif uyarılması ile aynı spin sistemindeki H-2", H-3" ve H-4"protonlarının pik şiddeti arttırılmış ve bu sayede oz ünitesine ait sinyaller belirlenmiş ve ozun arabinopiranoz olduğu saptanmıştır. Anomerik protonun kenetlenme sabiti ( $J$ ) değerinin büyük olmasından ozun  $\alpha$  konfigürasyonda olduğu anlaşılmıştır. Eğer arabinoz  $\beta$  formda olsa idi anomerik protonun kenetlenme sabiti  $J=3.4$  Hz civarında olması gerekirdi (Qui ve ark., 1998). Oza ait proton sinyalleri literatürde  $\alpha$ -arabinopiranoz için verilen değerlerle uyum göstermektedir (Agrawal, 1992). HSQC spektrumundan faydalanarak hangi protonun hangi karbon üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin HSQC spektrumuna göre ozun anomerik karbonu (C-1") 104.3 ppm' de gözlenmiştir. Ozun diğer karbonları ise  $\delta_C$  72.7 (C-2"), 73.9 (C-3"), 68.9 (C-4") ve 66.9 (C-5")' da ortaya çıkmıştır. Aglikona ait spektral değerler literatürde kersetin için kayıtlı değerlerle uygunluk göstermiştir (Harborne, 1986).  $\alpha$ -arabinopiranozun tam konfigürasyonunun tesbiti optik çevirme ile tayin edilmiştir. Bu değer  $[\alpha]_D^{20} -53.96^\circ$  (MeOH; c 1) olması ozun  $\alpha$ -L-arabinopiranozit yapısında olduğunu göstermektedir (Kadota ve ark., 1990). Bu bulguların ışığında, literatür desteğiyle QAF-3 bileşiğinin ve QAF-2 bileşiğinin aglikonlarının yapılarının aynı olduğu sonucuna varılmış ve QAF-3 bileşiği kersetin-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopiranozit (guaijaverin) olarak açıklanmıştır (Harborne, 1986).

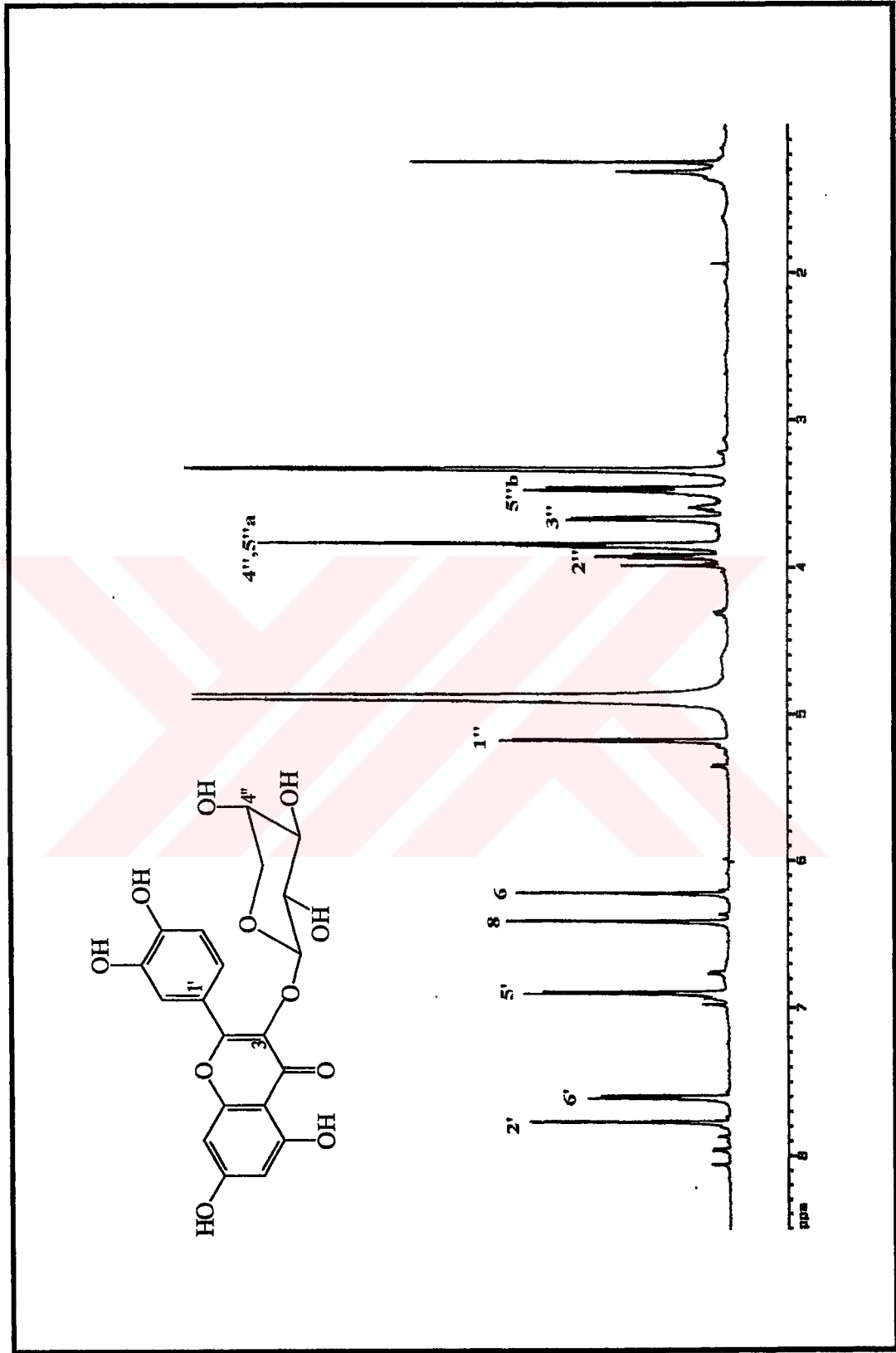
**Tablo 58:** Kersetin-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in UV spektrumu değerleri

MeOH ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	256.0, 269.0 (o), 305.0 (o), 359.0
NaOMe ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	272.5, 281.0 (o), 330.5, 411.5
AlCl <sub>3</sub> ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	272.0, 303.0 (o), 433.5
AlCl <sub>3</sub> -HCl ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	268.5, 304.0 (o), 347.5, 410.0
NaOAc ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	267.0, 297.0 (o), 374.0
NaOAc-H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ( $\lambda_{\text{maks}}$ nm)	262.0, 303.0 (o), 375.5

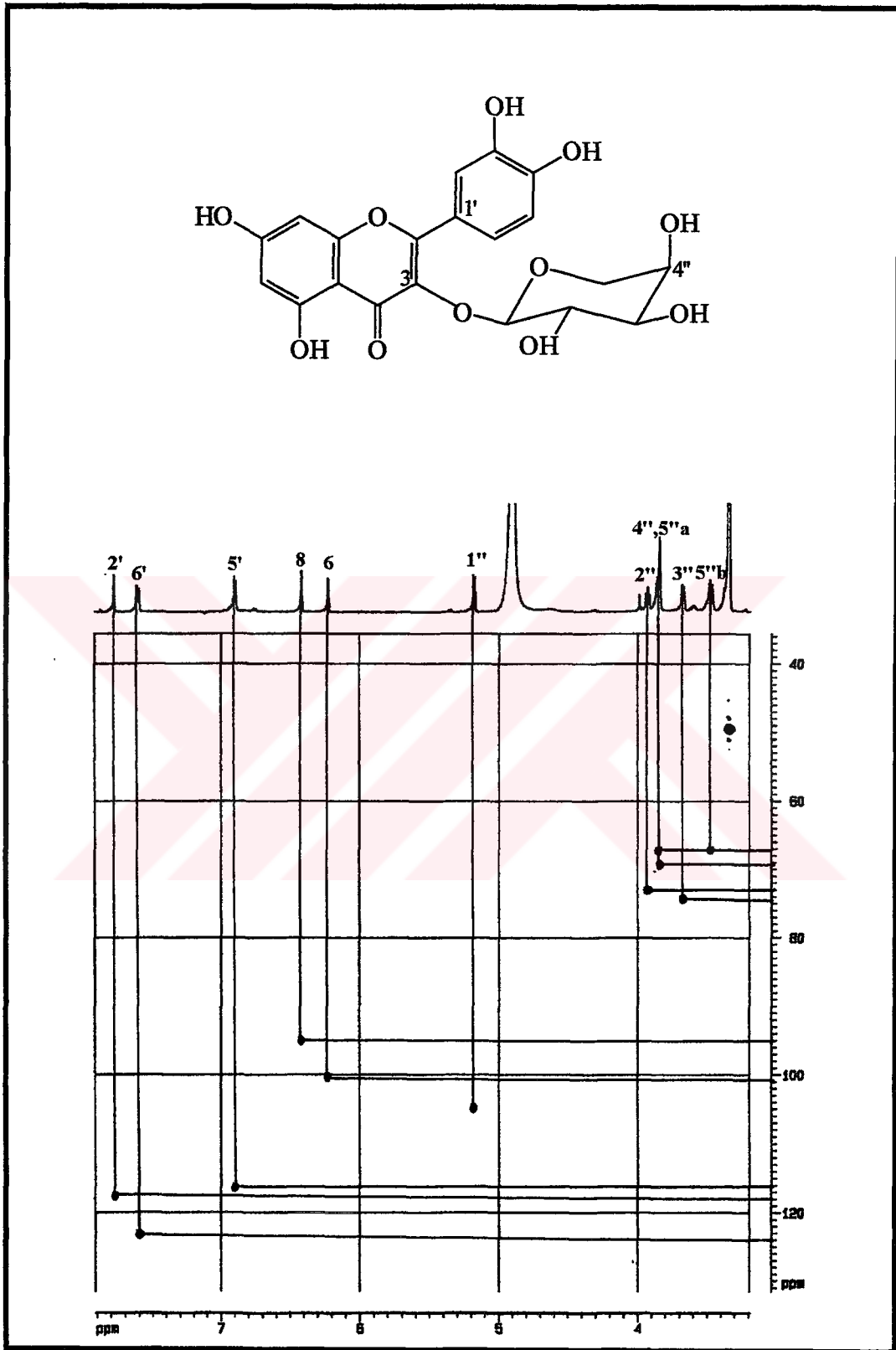
o:Omuz

**Tablo 59:** Kersetin-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR değerleri (CD<sub>3</sub>OD, <sup>1</sup>H: 600 MHz; <sup>13</sup>C: 150 MHz)

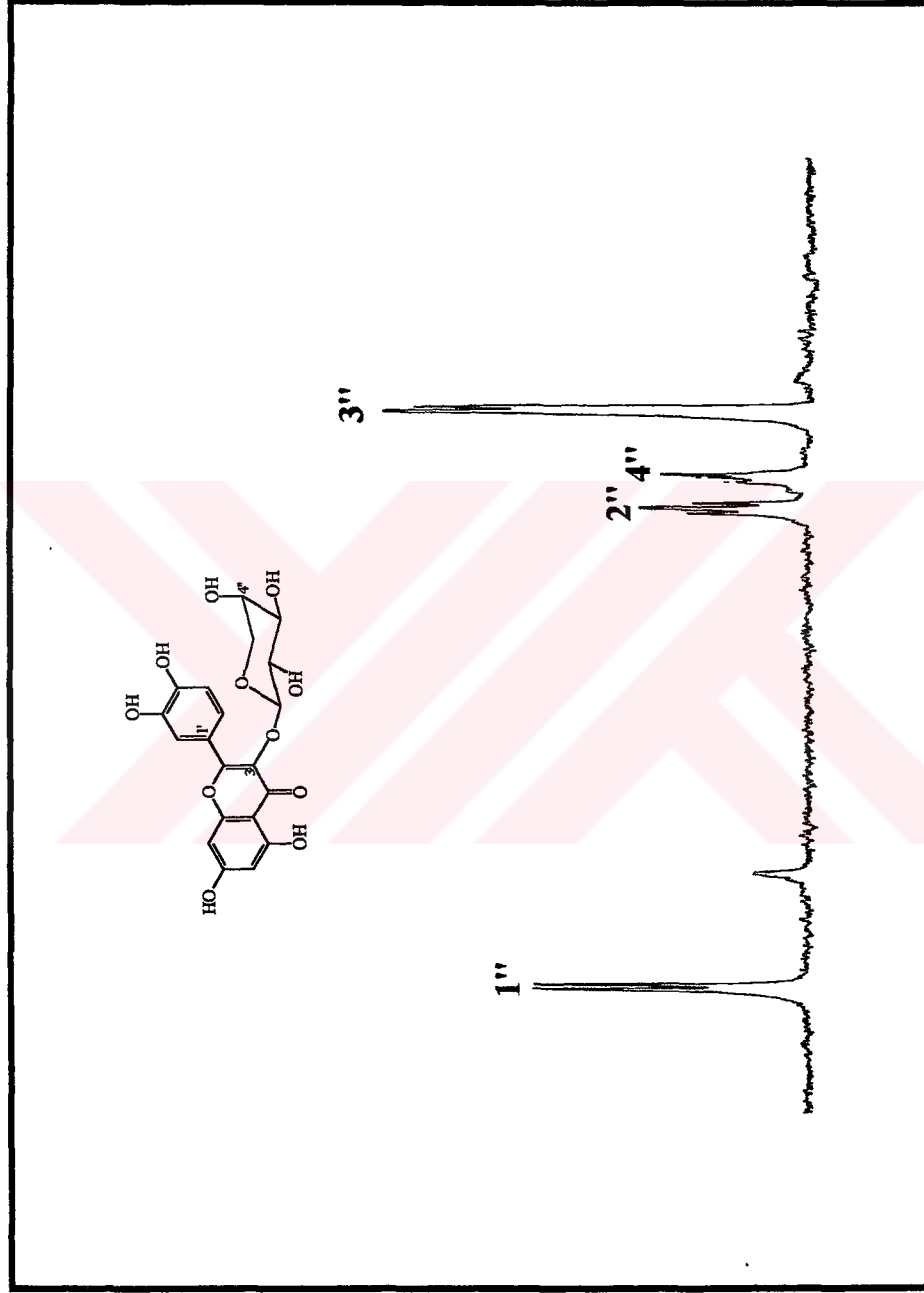
C/H Atom		$\delta_c$ ppm	$\delta_H$ ppm, <i>J</i> (Hz)
<b>Aglikon</b>			
6	CH	100.0	6.23 d (1.5)
8	CH	94.8	6.42 d (1.5)
2'	CH	117.4	7.77 d (1.5)
5'	CH	116.1	6.90 d (8.0)
6'	CH	122.7	7.61 dd (8.0, 1.5)
<b><math>\alpha</math>-L-arabinopiranoz</b>			
1"	CH	104.3	5.18 d (6.6)
2"	CH	72.7	3.92 dd (9.0, 6.6)
3"	CH	73.9	3.67 dd (9.0, 3.0)
4"	CH	68.9	3.84 m
5" a (aksiyal)	CH <sub>2</sub>	66.7	3.85 d (11.7, 3.0)
b (ekvatoryal)			3.47 d (11.7, 1.8)



**Spektrum 5:** Kersetin-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranosid (QAF-3) in  $^1\text{H}$  NMR Spektrum (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)

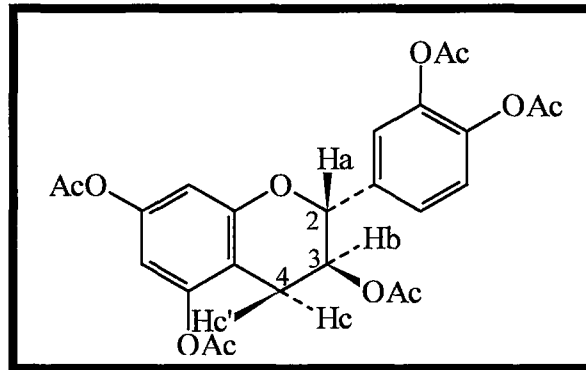


**Spektrum 6:** Kersetin-3-O- $\alpha$ -L-arabinopiranozit (QAF-3)' in 2D- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Heteronükleer Korelasyonlu (kısa mesafe) Spektrumu (HSQC)



**Spektrum 7:** Kerseetin-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranosit (QAF-3)' in 1D- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -Homonükleer Total Korelasyonlu Spektrumu (1D TOCSY)

### D.1.2.KONDANSE TANEN PREKÜRSÖRLERİ



#### KATEŞİN PENTAASETAT (QAT-1 PENTAASETAT) C<sub>25</sub>O<sub>11</sub>H<sub>24</sub> (Mol. Ağ. 500)

$[\alpha]_D^{20}$	+33.98° (Aseton; c 1)
<sup>1</sup> H NMR	Tablo 60 Spektrum 8
<sup>13</sup> C NMR	Tablo 61 Spektrum 9
DQF-COSY	Spektrum 10
HSQC	Spektrum 11
HMBC	Spektrum 12



### KATEŞİN PENTAASETAT (QAT-1 PENTAASETAT)

QAT-1 pentaasetat bileşiği, beyaz renkli amorf bir madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğin İTK analizinde vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp, etüvde 110 °C' de 5 dakika ısıtıldıktan sonra kırmızı, ayrıca FeCl<sub>3</sub> reaktifi püskürtülüp aynı ısıtma işlemi uygulandığında yeşil renk vermesi kondanse tanen yapısında olabileceğini, Rf değeri ise bir monomer olabileceğini düşündürmüştür.

QAT-1 pentaasetat bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spekturumu incelendiğinde düşük alanda δ<sub>H</sub> 7.16-7.25 ppm aralığında (m, H-2',5',6') aromatik B halkasının protonları ve δ<sub>H</sub> 6.60 (d, J=2.5 Hz, H-6) ve 6.66 (d, J=2.5 Hz, H-8)' de A halkasının meta kenetlenme gösteren protonlarına ait sinyaller gözlenmektedir.

δ<sub>H</sub> 2.00 de 3 proton şiddetinde bir singlet alifatik asetil grubundan ileri gelmektedir. 12 protonluk fenolik asetil grupları 2.27-2.28 ppm arasında ortaya çıkmaktadır. <sup>13</sup>C NMR spekturumunda, 20.7-21.2 ppm' de asetil gruplarının metil karbonları, 168.1-170.1 ppm' de ise asetil gruplarının karbonil sinyalleri gözlenmiştir. İki aromatik halka karbonlarına ait sinyaller 106.4 (C-8), 107.7 (C-6), 110.2 (C-10), 121.8 (C-2'), 123.7 (C-5'), 124.4 (C-6'), 136.2 (C-1'), 142.1 (C-3'/4'), 149.4 (C-5), 149.9 (C-7), 154.4 (C-9) ppm' de gözlenmiştir. Buna ilave olarak, δ<sub>C</sub> 23.9 (C-4), 68.3 (C-3) ve 77.7 (C-2)' de alifatik karbon sinyalleri gözlenmesi, bileşiğin yapısının 2-fenil benzopiran olabileceğini düşündürmüştür. Tersiyer heterosiklik protonlarının yarımlama sabiti (+)-kateşin ve (-)-epikateşin arasındaki farkı belirgin bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu yarımlama sabiti özellikle dimer proantosiyonidinler için önemlidir: A halkası kağıt düzlemine göre dikey olarak bulunduğu eter oksijeni ve C-4, A halkası ile aynı düzlemde bulunurken, C-2 ve C-3 yarı koltuk şeklinde düzenlenmektedir. C-2 ve C-3 deki substituentlerin her biri aksiyal (a) ve ekvatoryal (e) pozisyonundayken, C-4 deki substituentler quasi-aksiyal (a'), ve quasi-ekvatoryal olarak gösterilmektedir (Eliel, 1962). Enerji yönünden büyük substituentler mesela fenil halkası ekvatoryal pozisyonu tercih etmektedirler.

(+)-Kateşin ve (-)-epikateşin arasındaki önemli fark C-2 (Ha) ve C-3 (Hb) deki protonların yarımlama sabitleri arasındaki farktır. Bu protonlar (+)-kateşinde trans (anti) ve (-)-epikateşinde cis (sin) pozisyonunda bulunmasıdır.

QAT-1 pentaasetat bileşiğinde Ha protonunun kimyasal kayması δ<sub>H</sub> 5.14 de; Hb δ<sub>H</sub> 5.25 de J<sub>ab</sub>=6 Hz' lik büyük bir kenetlenme göstermektedir. Bu sebeple Ha ve Hb birbirine göre trans pozisyonadadır. Aynı şekilde (-)-epikateşinde Ha ve Hb

birbirine göre cis pozisyonundadır ve  $J_{ab}=1$  Hz dir (Sakar ve Engelshowe, 1985). Hb, Ha'nın dışında C-4'deki metilen grubundaki protonlarla Hc  $\delta_H$  2.87 ve Hc'  $\delta_H$  2.66' da yarılmaktadır. Quasi-ekvatoryal pozisyonlu proton olan Hc'nin yarıлма sabiti quasi-aksiyal proton olan Hc'nin yarıлма sabitinden biraz daha küçük olup  $J_{bc}=4.8$  Hz,  $J_{bc}'=6$  Hz dir. Hc ve Hc' rezonanslarından her biri çift dublet olarak yarılmıştır. Hb ise ddd şeklinde ABXY sistemi şeklinde olması gerekirken QAT-1 pentaasetatta multipllet şeklinde görülmüştür.

Bileşiğin yapısının aydınlatılması için DQF-COSY (Spektrum 10), HSQC (Spektrum 11) ve HMBC (Spektrum 12) analizlerinden yararlanılmıştır.  $^1H$ - $^1H$  COSY spektrumu protonların geminal, visinal ve uzun mesafeli spin-spin etkileşmelerini gösterir.  $^1H$ - $^1H$  COSY bir molekülde birbiriyle kenetlenme gösteren protonlardaki kimyasal kaymalarında ilişkiyi yansıtır. Bu iki boyutlu spektrumda her iki frekans akslarında protonların kimyasal kaymaları gösterilmektedir. Diyagonal simetrik sistemde kare şeklinde bir sonuç ortaya çıkar. Bir boyutlu  $^1H$ -NMR spektrumunun projeksiyonu diyagonal olarak görülür. Bunun dışında protonların birbirleriyle kenetlendiği korelasyon veya çapraz sinyaller gözlenir (Breitmaier, 1990). QAT-1 pentaasetat bileşiğinin DQF-COSY spektrumunda,  $\delta_H$  5.14 ve 5.25' te  $J=6$  Hz' lik bir kenetlenme gösteren Ha ve Hb protonlarına ait sinyaller gözlenmektedir. Kenetlenme sabitinin büyük oluşu, Ha ve Hb protonlarının birbirlerine göre trans pozisyonda olduğunu açıklamaktadır. Yine bu spektrumda,  $\delta_H$  2.66 (dd,  $J=16.8$ , 6.0 Hz, Hc') ve 2.87 (dd,  $J=16.8$ , 4.8 Hz, Hc)' de ortaya çıkan C-4' teki protonların birbirleriyle ve Hb ile etkileşimi görülmektedir. Ayrıca birbiriyle meta kenetlenme gösteren,  $\delta_H$  6.60 ve 6.66' da sırasıyla H-6 ve H-8 protonlarının ilişkileri gözlenmektedir. QAT-1 pentaasetatın HSQC spekturumunda C-2 ye ait sinyal  $\delta_c$  (77.7 ppm) de, C-3 e ait sinyal  $\delta_c$  (68.3 ppm) de ve C-4 e ait sinyal  $\delta_c$  (23.9 ppm) de gözlenmiştir. HMBC; uzak mesafeli  $^1H$ - $^{13}C$  COSY pulse sequence iki boyutlu spekturumdur.  $^{13}C$  kimyasal kaymalar absiste ve  $^1H$  kimyasal kaymalar ordinatta gösterilmektedir.  $^{13}C$  kimyasal kaymalar genellikle 2 bağlı ( $^1H$ - $^{13}C$ ) veya 3 bağlı ( $^1H$ - $C$ - $^{13}C$ ) protonların kimyasal kaymaları ile korelasyon göstermektedir. QAT-1 pentaasetat bileşiğindeki Ha ve Hb protonlarının  $^1H$ -NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalardaki değerleri bu protonların C-2 ve C-3'deki karbonlar üzerinde bulunmasına ilaveten Ha protonunun C-3, C-4, C-1', C-2', C-6' ve C-9 karbonları ile uzak mesafeli etkileşim göstermesi Ha'nın bulunduğu

C-2 karbonununun fenil halkasındaki C-1' karbonundan bağılı olduğunu göstermektedir (Williams ve ark., 1995).

Bileşiğin tam konfigürasyonunun tayini için optik rotasyonu ölçülmüş ve  $[\alpha]_D^{20} +33.98^\circ$  (aseton; c 1) olarak saptanmıştır (Foo ve ark., 1989).

Spektroskopik bulguların değerlendirilmesi ve bulguların literatürde kayıtlı değerlerle uyum göstermesi sonucunda QAT-1 pentaasetat bileşiğinin yapısı (2*R*, 3*S*)-3, 5, 7, 3', 4'-pentaasetil flavan [(+)-kateşin pentaasetat] olarak açıklanmıştır (Sakar ve Engelshowe 1985, Foo ve Karchesy, 1989).

**Tablo 60:** (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' ın  $^1\text{H}$  NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)

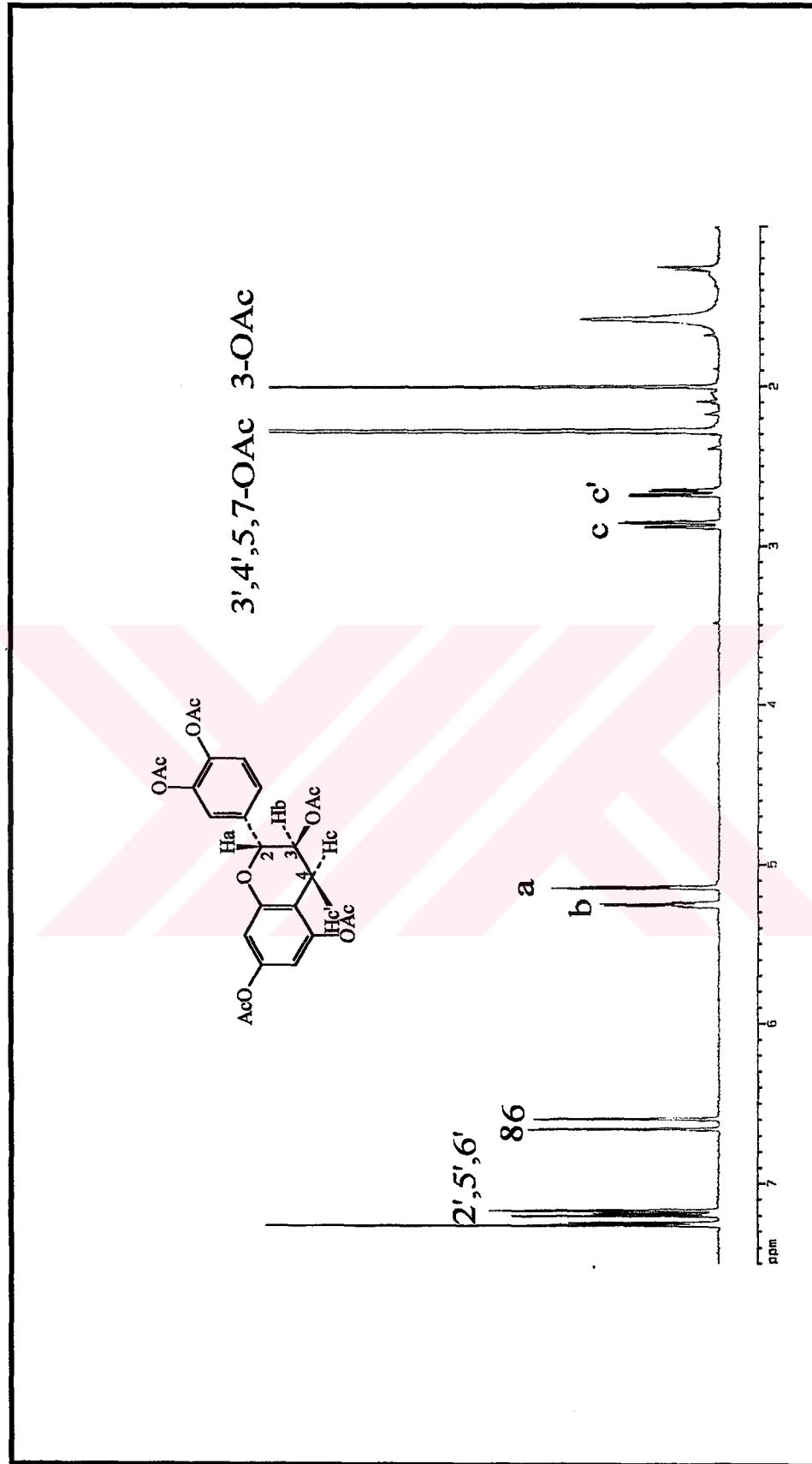
Proton	$\delta_{\text{H}}$ ppm, <i>J</i> (Hz)
Ha	5.14 d (6.0)
Hb	5.25 m
Hc	2.87 dd (16.8, 4.8)
Hc'	2.66 dd (16.8, 6.0)
H-6	6.60 d (2.5)
H-8	6.66 d (2.5)
H-2', 5', 6'	7.16-7.25 m
H-3', 4', 5, 7-OAc	2.27-2.28 brs
H-3-OAc	2.00 s

**Tablo 61:** (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 asetat)' in  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)

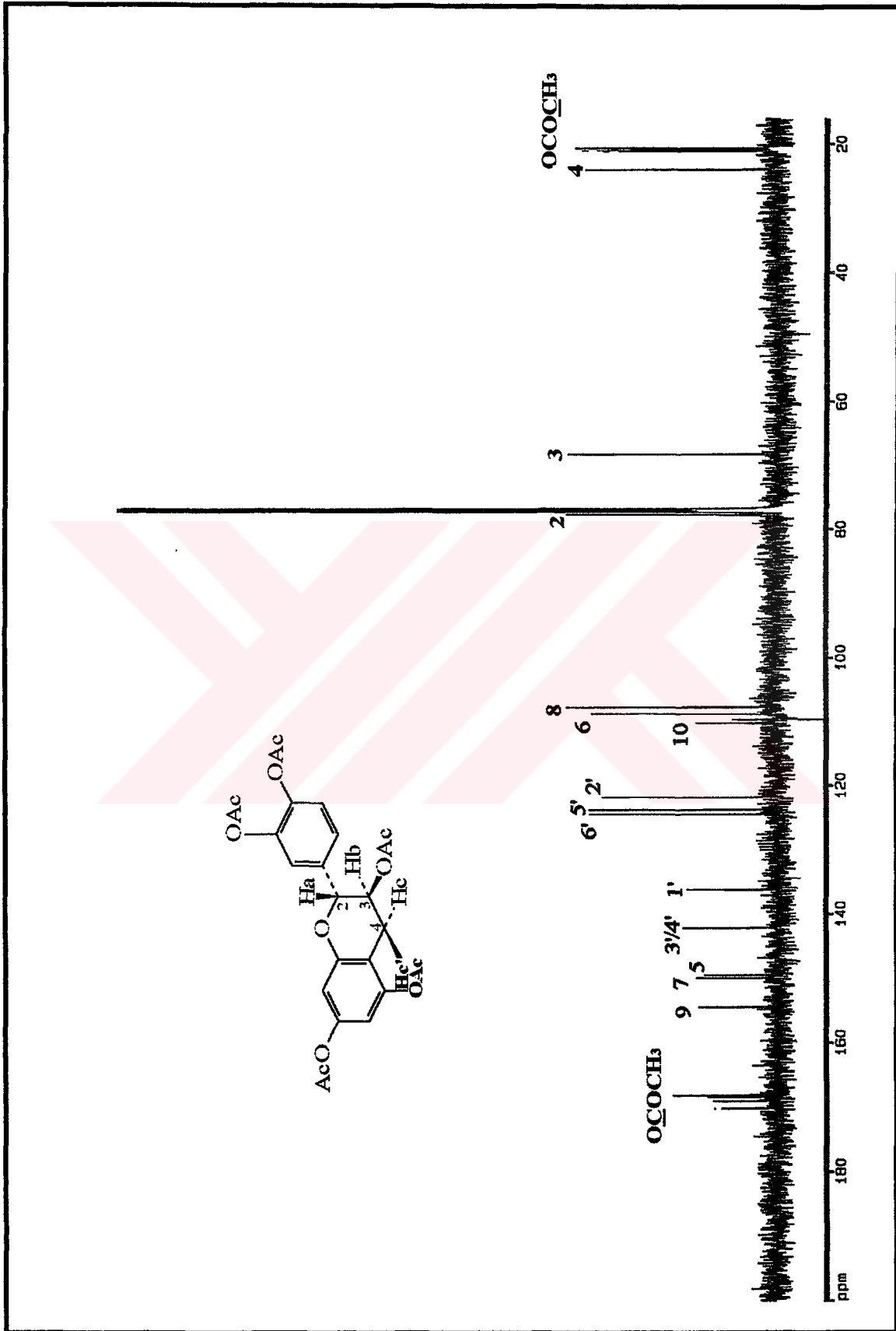
Karbon	$\delta_{\text{C}}$ ppm
2	77.7
3	68.3
4	23.9
5	149.4
6	107.7
7	149.9
8	106.4
9	154.4
10	110.2
1'	136.2
2'	121.8
3'	142.1
4'	142.1
5'	123.7
6'	124.4
$\text{OCOCH}_3$	20.7-21.2
$\text{OCHOCH}_3$	168.1-170.1

**Tablo 62:** (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 asetat)' in 2D-  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Heteronükleer Korelasyonu (uzak mesafe)

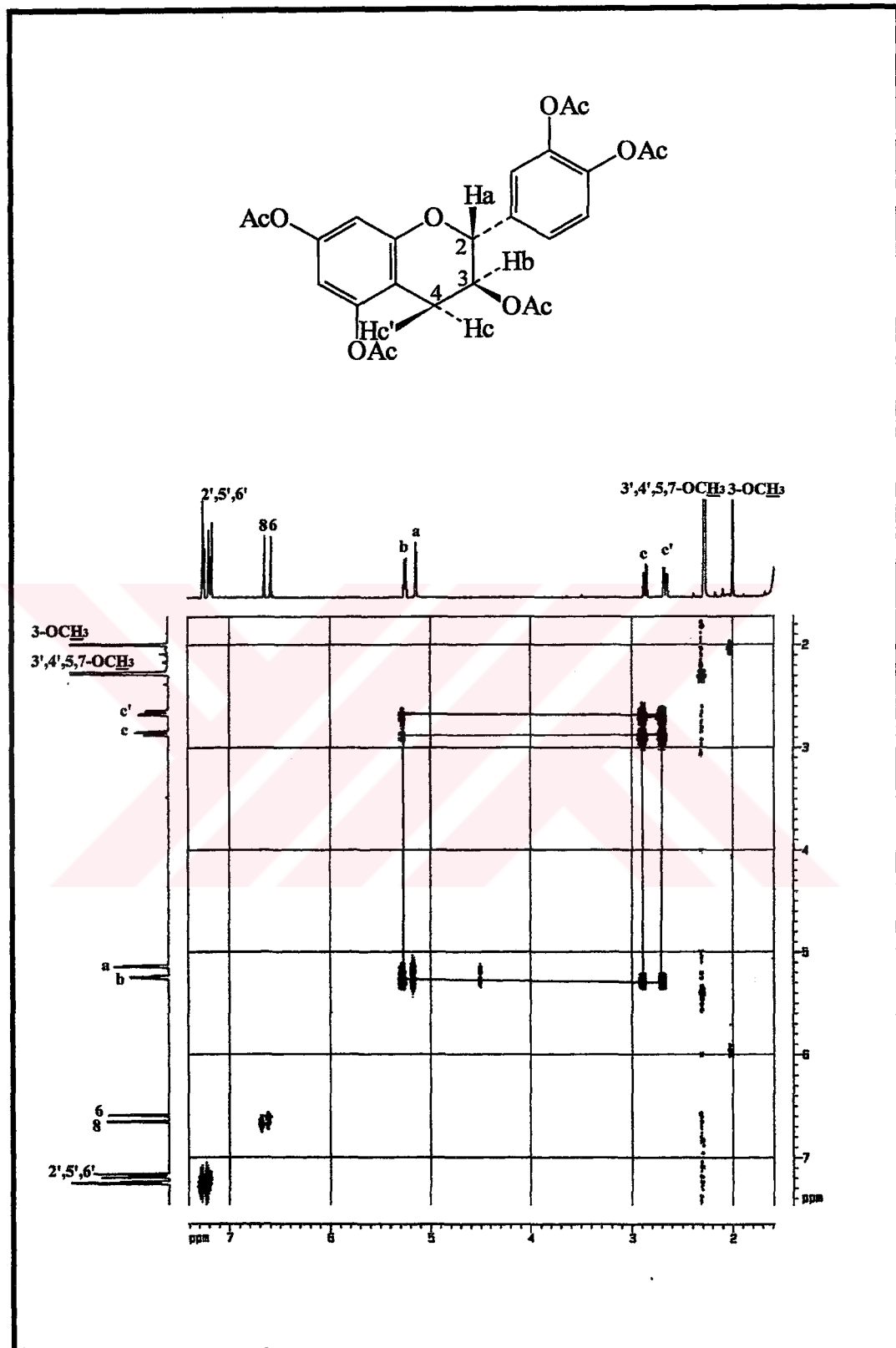
H	C
Ha	C-3,C-4,C-1',C-2'/6',C-9
Hb	C-2,C-10,C-3- $\text{OCOCH}_3$
Hc	C-9,C-10
Hc'	C-2,C-3,C-5,C-9,C-10
H-6	C-8,C-10
H-8	C-2,C-3,C-5,C-9,C-10



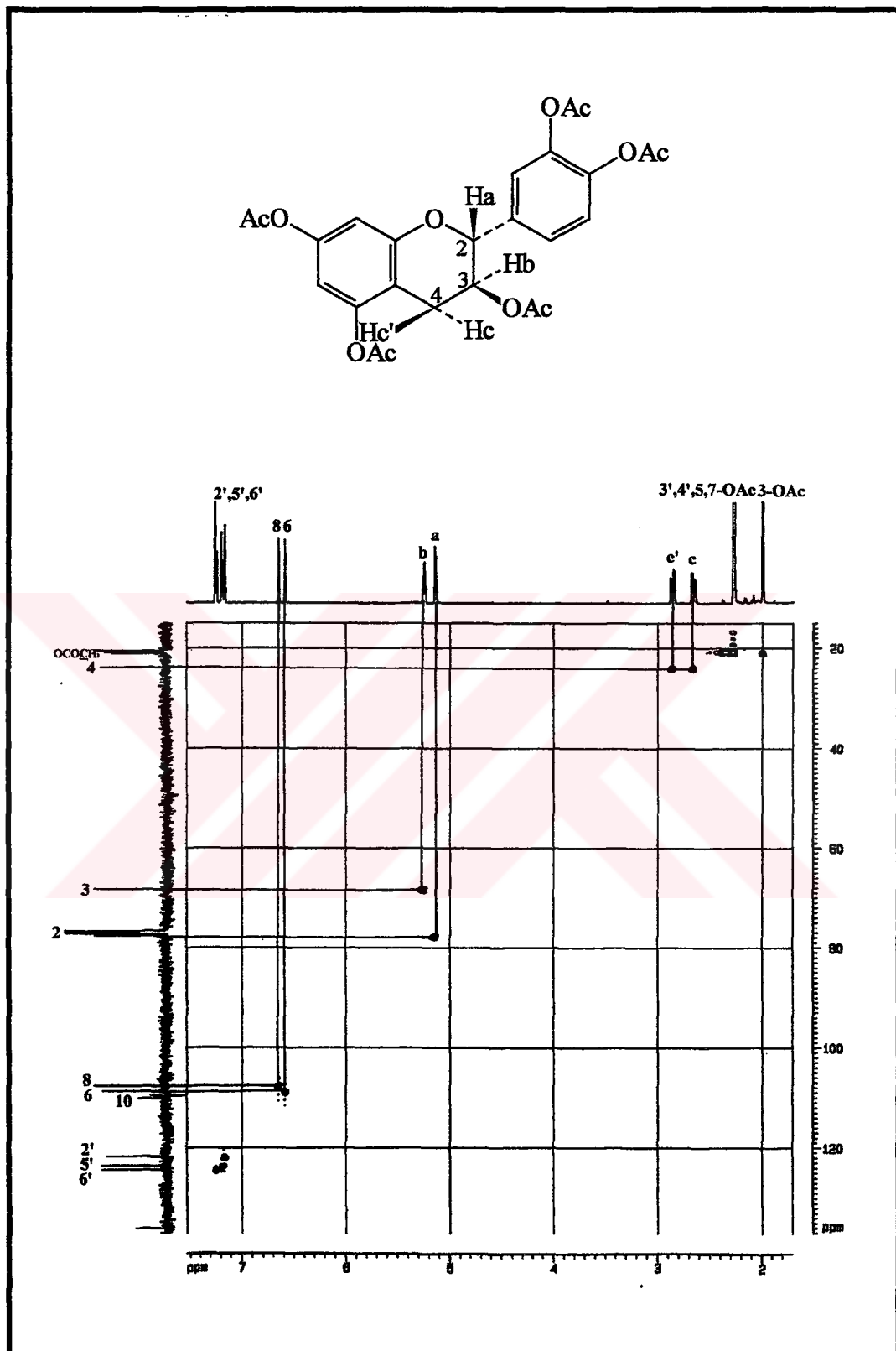
**Spektrum 8:** (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1) in  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)



Spktrum 9: (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)

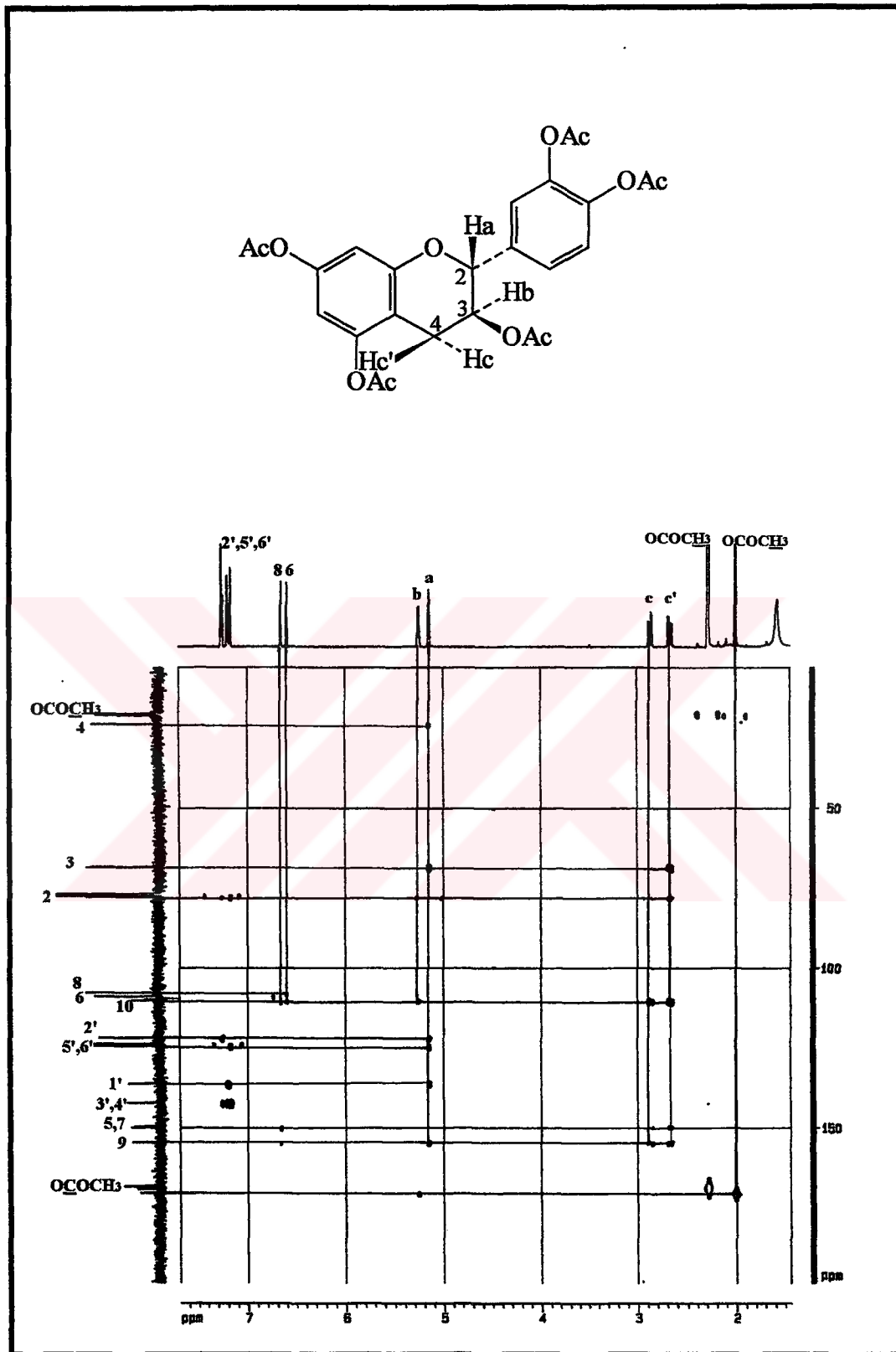


**Spektrum 10:** (+)-Katesin pentaasetat (QAT-1)' in in 2D-<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H NMR Spektrumu (DQF-COSY)

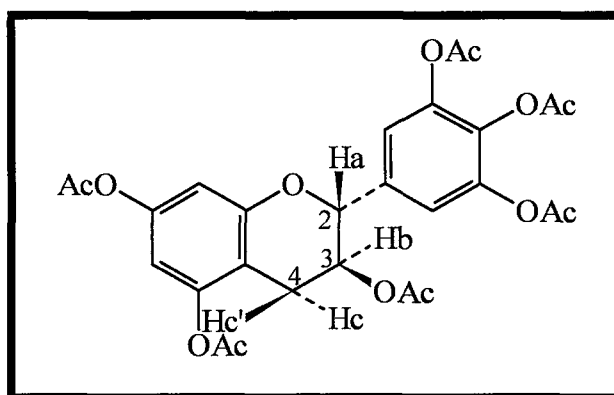


**Spektrum 11:** (+)-Katesin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in 2D-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C Heteronükleer Korelasyonlu (kısa mesafe) Spektrumu (HSQC)





**Spektrum 12:** (+)-Kateşin pentaasetat (QAT-1 pentaasetat)' in 2D-  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  Heteronükleer Korelasyonlu (uzak mesafe) Spektrumu (HMBC)



### GALLOKATEŞİN HEKZAASETAT

(QAT-2 HEKZAASETAT)

$C_{27}O_{13}H_{27}$  (Mol. Ağ. 559)

$[\alpha]_D^{20}$	+5.0° (Aseton; c 1)
$^1H$ NMR	Tablo 63 Spektrum 13

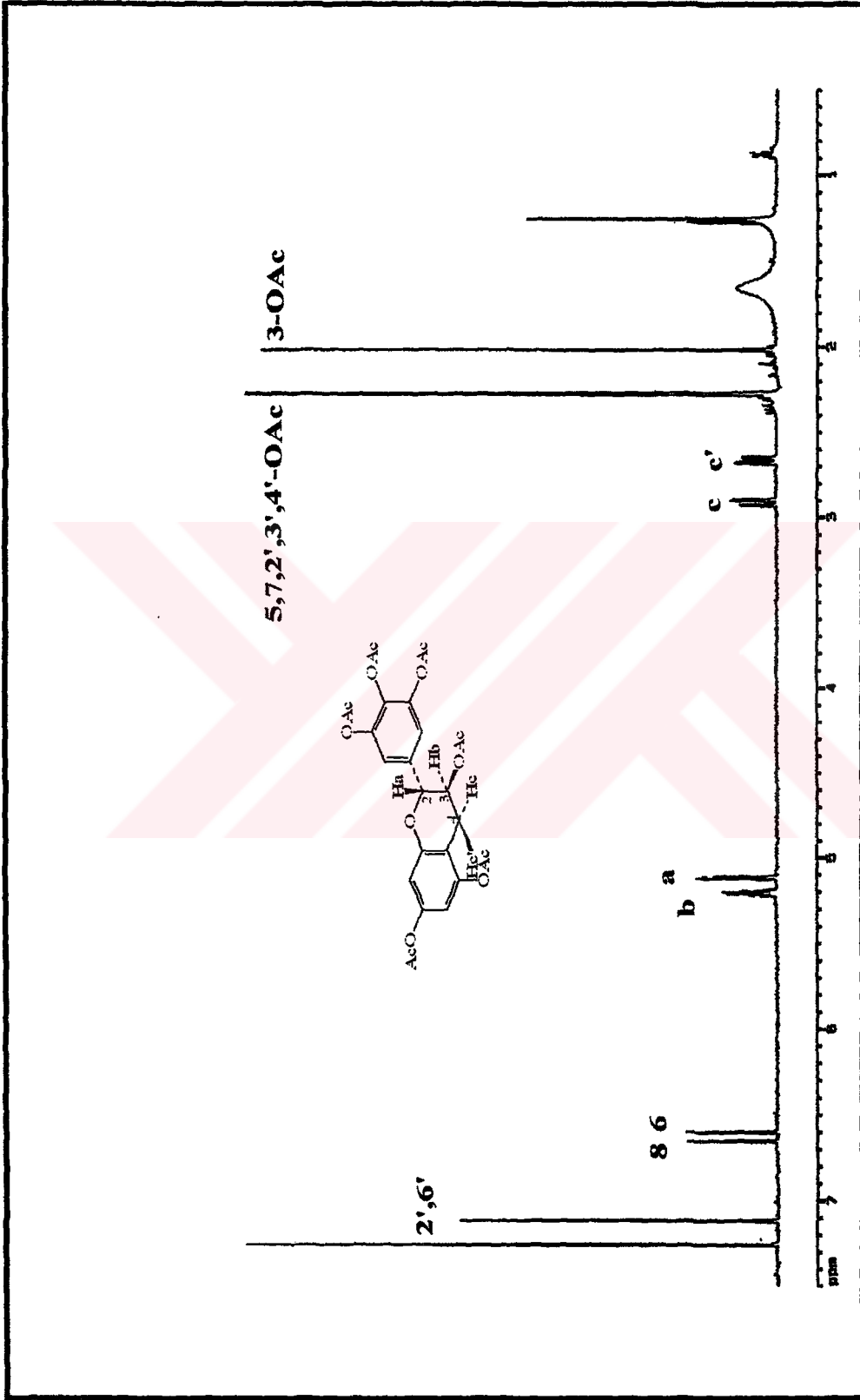
### GALLOKATEŞİN HEKZAASETAT (QAT-2 HEKZAASETAT)

QAT-2 hekzaasetat bileşiği, beyaz renkli amorf bir bileşik olarak elde edilmiştir. Bileşiğin İTK analizinde vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp, etüvde 110 °C' de 5 dakika ısıtıldıktan sonra kırmızı, ayrıca FeCl<sub>3</sub> reaktifi püskürtülüp aynı ısıtma işlemi uygulandığında yeşil renk vermesi kondanse tanen yapısında olabileceğini, R<sub>f</sub> değeri ise monomer bir bileşik olabileceğini düşündürmüştür.

QAT-2 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spekturumunda, aromatik sahada δ<sub>H</sub> 7.12 (s)' de trisüstitüe B halkasındaki H-2' ve H-6' ye ait sinyal görülmektedir. δ<sub>H</sub> 6.61 (d, *J* = 2.1 Hz, H-6) ve 6.66 (d, *J* = 2.1 Hz, H-8)' de meta kenetlenme gösteren sinyaller 5, 7 disüstitüe A halkası için tipiktir. δ<sub>H</sub> 2.02 (s)' de C-3' teki alifatik asetil grubundan ileri gelen sinyal görülmektedir. Ayrıca δ<sub>H</sub> 2.27-2.29 (brs) arasında fenolik asetil gruplarına ait sinyaller görülmektedir. δ<sub>H</sub> 5.12 (d, *J* = 6.6 Hz, H<sub>a</sub>), 5.21 (m, H<sub>b</sub>)' de gözlenen sinyallerden H<sub>a</sub>' nin kenetlenme sabitinin büyük olmasından H<sub>a</sub> ve H<sub>b</sub>' nin birbirine göre trans pozisyonda olduğu anlaşılmaktadır. δ<sub>H</sub> 2.67 (dd, *J* = 16.7, 6.9 Hz) ve 2.91 (dd, *J* = 16.7, 5.4 Hz)' de gözlenen sinyaller sırasıyla H<sub>c</sub>' ve H<sub>c</sub> ye aittir. Bileşiğin tam konfigürasyonunun tayini için optik rotasyonu ölçülmüş ve [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +5.0° (aseton; c 1) olarak saptanmıştır (Sakar, 1985, Harborne, 1988). Bu bulgular literatür (Sakar, 1985) değerleri ile karşılaştırıldığında, bileşik (2*R*, 3*S*)-3, 5, 7, 3', 4', 5' hekzaasetil flavan [(+)-gallokateşin hekzaasetat] olarak açıklanmıştır.

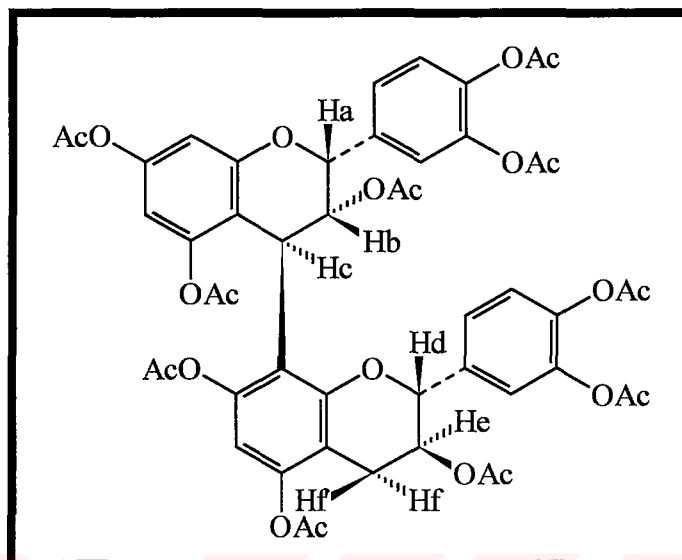
**Tablo 63:** (+)-Gallokateşin hekzaasetat (QAT-2 hekzaasetat)' ın <sup>1</sup>H NMR spektroskopik değerleri (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)

H	δppm, <i>J</i> (Hz)
a	5.12 d (6.6)
b	5.21 m
c'	2.67 dd (16.7, 6.9)
c	2.91 dd (16.7, 5.4)
6	6.61 d (2.1)
8	6.66 d (2.1)
2/6'	7.12 s
3-OAc	2.02
5,7,2',3',4'-OAc	2.27-2.29 brs



Spektrum 13: (+)-Gallokateşin heksaaasetat (QAT-2) in  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)

## D.1.3.KONDANSE TANENLER



**PROSİYANİDİN B1 DEKAASETAT**  
**(QAT-3 DEKAASETAT)**  
 $C_{50}O_{22}H_{46}$  (Mol. Ağ. 998)

$[\alpha]_D^{20}$	-24.98° (Aseton; c 1)
$^1H$ NMR	Tablo 64 Spektrum 14

## PROSİYANİDİN B1 DEKAASETAT (QAT-3 DEKAASETAT)

QAT-3 dekaasetat bileşiği, beyaz renkli amorf bir madde olarak elde edilmiştir. Bileşiğin İTK analizinde vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp, etüvde 110 °C' de 5 dakika ısıtıldıktan sonra kırmızı, ayrıca FeCl<sub>3</sub> reaktifi püskürtülüp aynı istma işlemi uygulandığında yeşil renk renk vermesinden kondanse tanen yapısında, Rf değerinden ise dimerik bir kondanse tanen olabileceği düşünülmüştür.

QAT-3 dekaasetat bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde, yüksek alanda  $\delta_H$  1.87-2.37' de 10 asetil grubuna ait sinyaller görülmektedir.  $\delta_H$  6.92-7.30' de B ve B' halkalarındaki aromatik protonlara (H-2', 5', 6', 2''', 5''', 6''') ait sinyaller görülmektedir.  $\delta_H$  6.03 (d,  $J=2.1$  Hz) ve 6.33 (d,  $J=2.1$  Hz)' de meta kenetlenme gösteren iki dublet molekülün üst ünitesindeki A halkasının H-6 ve H-8' e ait sinyalleridir.  $\delta_H$  6.71 (s)' de ise molekülün alt ünitesindeki floroglusun halkasına ait H-6'' proton sinyali gözlenmiştir. Ayrıca  $\delta_H$  5.48 (brs, Ha), 5.16 (brs, Hb), 5.08 (ddd, He), 4.45 (d,  $J=2$  Hz, Hc), 4.36 (d,  $J=10.7$  Hz, Hd), 3.22 (dd,  $J=16.7/6.7$  Hz, Hf) ve 2.57 (dd,  $J=16.7/9.1$  Hz, Hf)' de sinyaller meydana geldiği gözlenmiştir. Bu bulgular, molekülün bağlanma şeklinin floroglusinden bir proton ve bir alifatik protonun kaybolması ile olduğunu göstermektedir. Yani, molekülün üst ünitesindeki A halkasının C-4' ünden molekülün alt kısmına C-8' den bağlanmıştır. Kenetlenme sabitlerinin  $J_{ab}=0-1$  Hz,  $J_{bc}=2$  Hz ve  $J_{de}=10.7$  Hz olması molekülün üst ünitesinin 2,3-cis, 3,4-trans konfigürasyonda epikateşin olduğunu, alt ünitesinin ise 2,3-trans konfigürasyonda kateşin olduğunu göstermektedir (Sakar ve Engelshowe, 1985, Kolodziej, 1992).  $J_{bc}=2$  Hz kenetlenme sabiti Hb ve Hc protonlarının birbirlerine göre cis pozisyonlu olduğunu göstermektedir fakat her durumda R konfigürasyonunda olduğunu ispatlamamaktadır (Weinges ve ark., 1969). C-4' ün stereokimyası ve bileşiğin absolut konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak için optik çevirmesi ölçüldüğünde bulunan  $[\alpha]^{20}_D = -24.98$  (aseton, c 1) değeri C-4' ün R, molekülün üst ünitesinin 2R, 3R ve alt ünitesinin 2R, 3S konfigürasyonda olduğunu göstermektedir (Thompson ve ark., 1972, Foo ve ark., 1996). Eğer molekül entepikateşin-(4 $\alpha$ →8)-kateşin şeklinde olursa bu bileşiğin optik çevirmesi  $[\alpha]^{20}_D = -115$  civarında olmaktadır (Ozawa ve ark., 1990). Prosiyanidin perasetat türevinin 2,3- cis, 3,4-trans olması durumunda  $J_{ab}=1$  Hz,  $J_{bc}=1.5$  Hz şeklinde ortaya çıkmakta fakat,

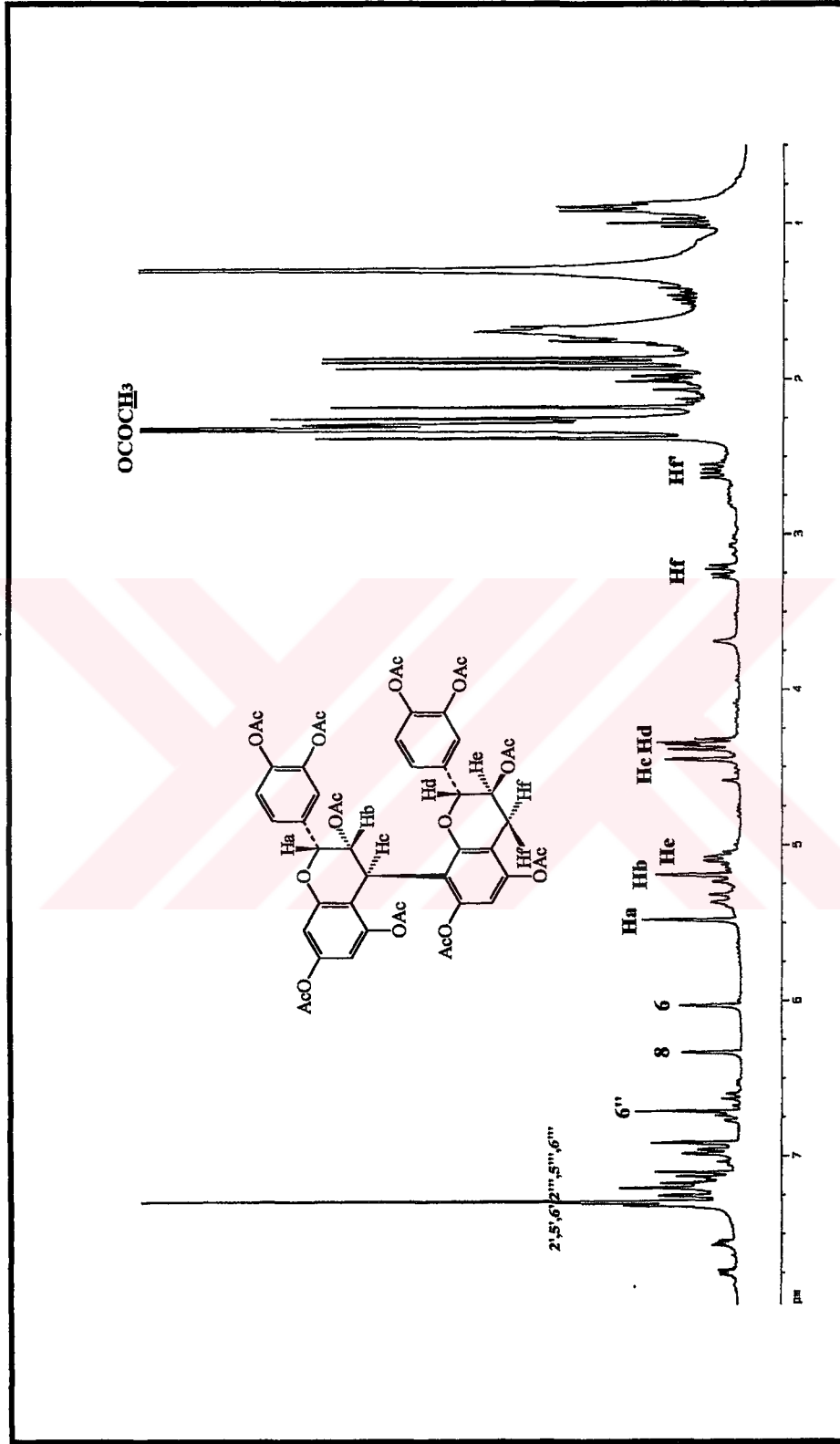
2,3-cis, 3,4-cis olması durumunda ise  $J_{ab}=1$  Hz ve  $J_{bc}=5.5-6$  Hz olmaktadır (Kolodziej, 1992). Prosiyanidinlerin metoksilli ve asetilli türevlerinin 2 rotasyon izomer formu bulunmaktadır. Moleküldeki rotasyonun engellenmesi flavanlar arası C4-C-8' bağlanmadaki  $sp^2-sp^3$  bağların yanı sıra, C-2' deki proton (Ha) ile, molekülün alt ünitesindeki A' halkasının  $\pi$  elektron sistemi ve flavanlar arası orto pozisyonlu substitüentlerden ileri gelmektedir (Fletcher ve ark., 1977). QAT-3 bileşiğinin özellikle aromatik A halkalarının protonlarının rotasyon izomerleri açıkça görülmektedir. Molekülün üst ünitesine ait  $\delta_H$  6.03 (H-6) ve 6.33 (H-8)' deki sinyallere ilaveten,  $\delta_H$  6.74 ve 6.79' de aynı büyüklükte yarıлма sabiti gösteren sinyaller mevcuttur. Her iki sinyal grubunun şiddetinin oranı 5:1' dir. Molekülün alt ünitesindeki  $\delta_H$  6.71 (s, H-6") sinyalinin rotomeri  $\delta_H$  6.64' de gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetlerinin birbirine oranı 6:1' dir. Rotomerlerin pik şiddetlerinin birbirine oranı flavanlar arası bağlanmanın C4-C-8' veya C4-C6' olduğu hakkında fikir vermektedir. QAT-3 dekaasetat bileşiğinin rotamerlerinin pik şiddetleri arasındaki 5:1 ve 6:1 oranı bileşiğin bağlanmasının C4-C8' olduğunu göstermektedir (Fletcher ve ark., 1977, Rauwald, 1982). QAT-3 dekaasetat bileşiğinin alt ünitesine ait Hd ve He sinyallerinin  $\delta_H$  (4.36, Hd),  $\delta_H$  (5.08, He) yani  $\Delta\delta$  0.72 olması bileşiğin bağlanmasının C4-C8' olduğunu doğrulamaktadır. Eğer bileşik epikateşin-(4 $\beta$ →6')-kateşin olsaydı, bu değer  $\Delta\delta$  0.3 ppm civarında olmaktadır (Kolodziej, 1992).

Bütün bu bulgular ışığında, QAT-3 dekaasetat bileşiğinin yapısı (-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8')-(+)-kateşin dekaasetat (prosiyanidin B1 dekaasetat) olarak açıklanmıştır (Kolodziej, 1992).

**Tablo 64:** Prosiyanidin B1 dekaasetat (QAT-3 dekaasetat)' in  $^1\text{H}$  NMR spektroskopik değerleri ( $\text{CDCl}_3$  300 MHz)

Proton	$\delta_{\text{H}}$ ppm, $J$ (Hz)
Ha	5.48 brs
Hb	5.16 brs
Hc	4.45 d (2.0)
Hd	4.36 d (10.7)
He	5.08 ddd
Hf	3.22 dd (16.7, 6.7)
Hf'	2.57 dd (16.7, 9.1)
H-6	6.03 d (2.1)
H-6''	6.71 s
H-8	6.33 d (2.1)
H-2',5',6', 2''',5''',6'''	6.92-7.30 m
$\text{COCH}_3$	1.87-2.37 m





**Spektrum 14:** (-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)-(+)-kateşin dekaasetat (QAT-3) in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13 MHz)

#### D.1.4.TANEN MİKTAR TAYİNİ

*Q. aucheri*' nin yaprak ve dal kabuklarında deri tozuyla kombine edilen iyodometrik yöntemle tanen miktar tayini yapılmıştır (her deney üç kez tekrarlanmıştır) ve sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Sakar ve Tanker, 1991):

$$\begin{aligned} \text{ml olarak} & \quad \text{Ekstre için harcanan ml} - \text{Deri tozuyla muamele} \\ \text{harcanan iyot} & = \text{iyot çözeltisi} \quad \text{edilen çözelti için} \\ \text{çözeltisi} & \quad \text{harcanan ml iyot çözeltisi} \\ & = \Delta \text{ harcanan iyot çözeltisi} + 0.2 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Tanen miktarı} = \frac{\text{ml olarak harcanan } 0.1 \text{ N iyot çözeltisi} \times 1.71}{\text{g olarak drog miktarı}}$$

Sonuçların standart sapmaları ve standart hataları, aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left[ \sum_{i=1}^n X_i \right]^2}{n - 1}} \quad \text{Standart Hata} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$\sum_{i=1}^n X_i = \text{İşlemlerin Aldığı Değerlerin Toplamı}$$

$$\sum_{i=1}^n X_i^2 = \text{İşlemlerin Aldıkları Değerlerin Kareleri Toplamı}$$

S = Standart Sapma

n = İşlem Sayısı

**Tablo 65:** *Q. aucheri*' nin yaprak ve dal kabuklarında deri tozuyla kombine iyodometrik yöntemle hesaplanan tanen miktarı

Bitki Materyali	% Tanen Miktarı	Standart Sapma	Standart Hata
<i>Q. aucheri</i> dal kabukları	3.89	$\pm 0.22$	$\pm 0.15$
<i>Q. aucheri</i> yaprak	1.68	$\pm 0.17$	$\pm 0.12$

## D.2.AKTİVİTE ÇALIŞMALARINA AİT BULGULAR

### D.2.1.ANTİMİKROBİYAL AKTİVİTE

*Quercus aucheri*' nin farklı ekstralarının antimikrobiyal aktiviteleri araştırıldığında su hariç diğer solvanlarla hazırlanan ekstraların (MeOH, EtOAc ve *n*-BuOH) test edilen tüm maya benzeri mantarlara karşı yüksek aktivite (düşük MİK değeri) gösterdiği gözlenmiştir. Test edilen ekstralardan mikroorganizmalara karşı en yüksek aktiviteyi EtOAc ekstresi göstermiştir. EtOAc ekstresi, özellikle *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* ve *C. parapsilosis*' e karşı çok düşük MİK değeri göstermiştir.

**Tablo 66:** *Quercus aucheri* Jaub.&Spach' in farklı ekstralarının antimikrobiyal aktiviteleri.

Test Materyali	MİK (µg/ml)						
	Bakteriler				Mantarlar		
	<i>S.aureus</i> ATCC 29213	<i>E.faecalis</i> ATCC 29212	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>P.aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>C.albicans</i> ATCC 90028	<i>C.krusei</i> ATCC 6258	<i>C.parapsilosis</i> ATCC 22019
MeOH ekstresi	156.2	625.0	156.2	39.0	4.9	9.7	2.4
EtOAc ekstresi	2.4	19.5	156.2	39.0	2.4	4.9	1.2
<i>n</i> -BuOH ekstresi	312.5	312.5	312.5	39.0	4.9	4.9	1.2
H <sub>2</sub> O ekstresi	39.0	>1250	312.5	312.5	1250	156.2	1250
Ampisilin	0.2	0.5	4	-	*	*	*
Flukanazol	*	*	*	*	1	32	4

(-): Etkisiz, (\*): Çalışılmadı



## **E. SONUÇ VE TARTIŞMA**

## E. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Doğu Akdeniz için endemik bir tür olan *Quercus aucheri* Jaub.&Spach' nin yapraklarından hazırlanan MeOH, EtOAc, *n*-BuOH ve su ekstraktlarının çeşitli bakteri ve maya benzeri mantarlara karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmış ve en yüksek aktivite gözlenen ekstre olan EtOAc ekstresi polifenolik bileşikleri açısından incelenmiştir. Ayrıca, bitkinin yaprak ve dal kabuklarında deri tozu ile kombine edilen iyodometrik yöntemle tanen miktar tayini yapılmıştır.

*Q. aucheri* üzerinde yapmış olduğumuz ön çalışmalarda, diğer *Quercus* türlerinin aksine bu bitkiyle ilgili yapılmış herhangi bir çalışma tespit edilememiştir. Bu durum bizi bu tür üzerinde çalışmaya yönlendirmiştir.

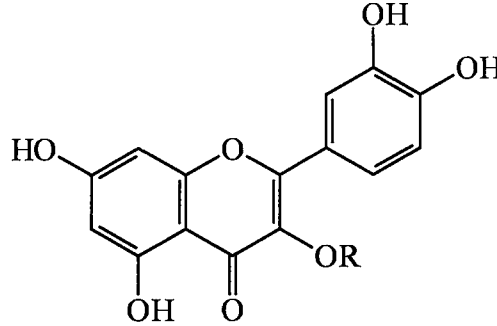
Çalışmada bitki materyali olarak *Q. aucheri*' nin açık havada ve gölgede kurutulduktan sonra toz edilmiş yaprakları kullanılmıştır. Bitkisel materyal, dört kez MeOH:H<sub>2</sub>O (80:20) karışımı ile ekstre edilip kuruluğa kadar uçurulmuş ve ardından suda çözülerek sırasıyla yedi kez petrol eteri, üç kez EtOAc ve dört kez *n*-BuOH ile partisyona tabi tutulmuştur.

EtOAc ekstresi ön fraksiyonlama amacıyla Sephadex LH-20 kolona uygulanmıştır. Sephadex kolondan toplanan fraksiyonlar üzerinde çeşitli kromatografik yöntemler (açık kolon kromatografisi, vakum sıvı kromatografisi, orta basınçlı sıvı kromatografisi ve preparatif ince tabaka kromatografisi) yardımıyla gerçekleştirilen ayırım çalışmaları sonucunda saf bileşikler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda bitkiden iki flavonoit glikoziti (QAF-2 ve QAF-3), iki tane kondanse tanen prekürsörü asetilli türevleri hazırlanarak (QAT-1 pentaasetat ve QAT-2 hekzaasetat) ve yine asetilli türevi hazırlanarak bir kondanse tanen (QAT-3 dekaasetat) izole edilmiştir. Bileşiklerin yapı tayininde spektroskopik (UV, 1D ve 2D NMR ile Kütle Spektroskopisi) yöntemler kullanılmıştır. Yapıda yer alan oz moleküllerinin saptanmasında COSY, TOCSY ve HSQC spektrumları kullanılmıştır. HMBC spektrumu ile glikozidasyon noktası saptanmıştır.

Bu bileşiklerden QAF-2 ve QAF-3' ün İTK analizlerinde gün ışığında sarı, reaktif kullanmadan önce UV<sub>254</sub> nm' de koyu mor, UV<sub>366</sub> nm' de açık sarı renk, vanilin\sülfürik asit reaktifi püskürtülüp 110 °C' de etüvde ısıtılmadan önce sarı,

sonra turuncu-kahverengi gözlenmeleri bu bileşiklerin flavonoit yapısında olabileceklerini düşündürmüştür.



**QAF-2** R:  $\beta$ -D-galaktopiranozid

**QAF-3** R:  $\alpha$ -L-arabinopiranozid

Bu bileşiklerin MeOH' da çekilmiş UV spektrumları incelendiğinde QAF-2' de 255.0 ve 362.5 nm' de, QAF-3' te ise 256.0 ve 359.0 nm' de gözlenen maksimum absorpsiyon bantları bu bileşiklerin flavonol yapısında olduklarını işaret etmektedir. Bileşiklerin  $AlCl_3/HCl$  spektrumlarında  $AlCl_3$  spektrumlarına göre Bant I QAF-2' de 26.0 nm, QAF-3' te 23.5 nm' lik hipsokromik kayma gözlenmesi ve  $NaOAc/H_3BO_3$  spektrumlarında Bant I' de her iki bileşik için 16.5 nm' lik, batokromik kayma gözlenmesi, bu bileşiklerin B halkalarında serbest *orto* dihidroksi grupları varlığını göstermiştir. Bileşiklerin NaOMe ile çekilen spektrumlarında QAF-2' de 328.5, QAF-3' de 330.5 nm' de gözlenen üçüncü pik, bileşiklerin 7 nolu konumda serbest OH grupları bulduklarını göstermekte, NaOAc reaktifiyle çekilen spektrumlarında MeOH spektrumlarına göre Bant II' de QAF-2 için 12.0, QAF-3 için 11 nm' lik batokromik kayma gözlenmesi bu sonucu desteklemektedir.

QAF-2 bileşiğinin negatif iyon ESI kütle spektrumunda  $[M-H]^-$  m/z 463 olarak gözlenmiş ve bileşiğin molekül ağırlığının 464 olduğu tesbit edilmiştir.

QAF-2 bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu incelendiğinde  $\delta_H$  6.42 (d,  $J=1.5$  Hz) ve  $\delta_H$  6.23 (d,  $J=1.5$  Hz) de iki dublet sinyal görülmüştür.  $J$  değerlerinden birbiriyle meta pozisyonda oldukları belirlenen bu iki protonun sırasıyla H-8 ve H-6 oldukları

anlaşılmıştır. Spektrumda ayrıca  $\delta_H$  7.87 (d,  $J=1.5$  Hz), 6.89 (d,  $J=8.0$  Hz) ve 7.61 (dd,  $J=8.0, 1.5$  Hz)' de tipik bir ABX sistemi gözlenmiştir. Bunların B halkasında yer alan sırasıyla H-2', H-5' ve H-6' protonlarına ait oldukları tespit edilmiştir.  $\delta_H$  5.20 (d,  $J=6.6$  Hz)' de anomerik oz protonuna ait sinyal gözlenmiştir. Kenetlenme sabitinden uzun  $\beta$  konfigürasyonda olduğu düşünülmüştür. Uzun anomerik proton sinyalinden sonra en düşük alanda ( $\delta_H$  3.38)' de gözlenen brs pikin galaktozun H-4'' protonuna ait olduğu tesbit edilmiştir. COSY ve HSQC spektrumlarından elde edilen bulgularla, uzun  $\beta$ -galaktopiranoz yapısında olduğu belirlenmiştir. Galaktopiranozun tam konfigürasyonu optik çevirmesi ölçülerek tespit edilmiştir. HMBC spektrumunda aglikona ait C-3  $\delta_C$  (133.7) ile anomerik oz protonu H-1''  $\delta_H$  5.20 (d,  $J=6.6$  Hz) arasında gözlenen etkileşim, uzun kersetin yapısına C-3' ten bağlı olduğunu açıklamıştır.

Bu bulgular ışığında QAF-2 bileşiğinin yapısı literatür desteğiyle kersetin-3-*O*- $\beta$ -D-galaktopiranozit (hiperozit) olarak açıklanmıştır.

QAF-3 bileşiğinin negatif iyon ESI kütle spektrumu incelendiğinde görülen  $m/z$  433 piki bileşiğin molekül ağırlığının 434 olduğunu göstermektedir.

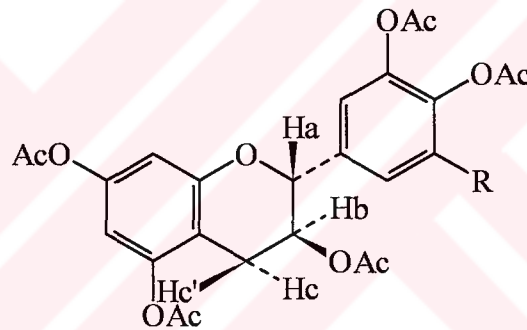
Bileşiğin  $^1H$  NMR spektrumuna bakıldığında  $\delta_H$  7.77 (d,  $J=1.5$  Hz, H-2'), 7.61 (dd,  $J=8.0, 1.5$  Hz, H-6') ve 6.90 (d,  $J=8.0$  Hz, H-5')' da gözlenen sinyaller, 3,4-disübstitüe B halkası için karakteristik olan ABX sistemine aittir.  $\delta_H$  6.42 (d,  $J=1.5$  Hz) ve 6.23 (d,  $J=1.5$  Hz)' te meta kenetlenme gösteren A halkasındaki H-8 ve H-6' ya ait sinyallerin görülmesi, bu halkanın 5,7-disübstitüe olduğunu açıklamaktadır. Uzun anomerik proton sinyali  $\delta_H$  5.18 (d,  $J=6.6$  Hz)' te gözlenmiştir. Anomerik proton sinyalinden sonra oza ait en düşük alanda ortaya çıkan  $\delta_H$  3.92 (dd,  $J=9.0, 6.6$  Hz) sinyali arabinozun H-2'' protonuna aittir. DQF-COSY ve 1D-TOCSY spektrumları ile anomerik rezonanstan hareketle şeker ünitesine ait diğer proton sinyalleri belirlenmiştir. HSQC spektrumu ile bu protonlara ait karbon rezonansları tespit edildiğinde, uzun arabinopiranoz olduğu ortaya çıkmıştır. Anomerik protonun kenetlenme sabiti değerinden ( $J=6.6$  Hz)  $\alpha$ -arabinopiranoz olduğu, bileşiğin optik çevirme değerinden L konfigürasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Bu bulgulardan hareketle, literatür desteğiyle QAF-3 bileşiği kersetin-3-*O*- $\alpha$ -L-arabinopiranozit (guajaverin) olarak açıklanmıştır.



QAT kodlu bileşiklerin İTK analizlerinde, vanilin/sülfürik asit reaktifi püskürtülüp, etüvde 110 °C' de 5 dakika ısıtıldıktan sonra kırmızı, ayrıca FeCl<sub>3</sub> reaktifi püskürtülüp aynı ısıtma işlemi uygulandığında yeşil renk vermelerinden kondanse tanen yapısında bileşikler oldukları düşünülmüştür.

QAT-1 bileşiği saf olarak kazanıldıktan sonra kateşin/epikateşin stereoizomer çifti standartıyla İTK' da karşılaştırılmış ve aynı R<sub>f</sub> değerini verdikleri görülmüştür. Daha sonra bu bileşik bir stereoizomer çifti olabileceği düşüncesiyle asetillenmiştir. Elde edilen QAT-1 pentaasetat bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu incelendiğinde, δ<sub>C</sub> 20.7-21.2' de asetil grublarının metil karbonlarının; 168.1-170.1 ppm aralığında ise asetil grublarının karbonil sinyalleri gözlenmiştir. Spektrumda aromatik halka protonlarına ait sinyallerin dışında, δ<sub>C</sub> 77.2 (C-2), 68.3 (C-3) ve 23.9 (C-4)' de alifatik karbon sinyalleri görülmüştür.

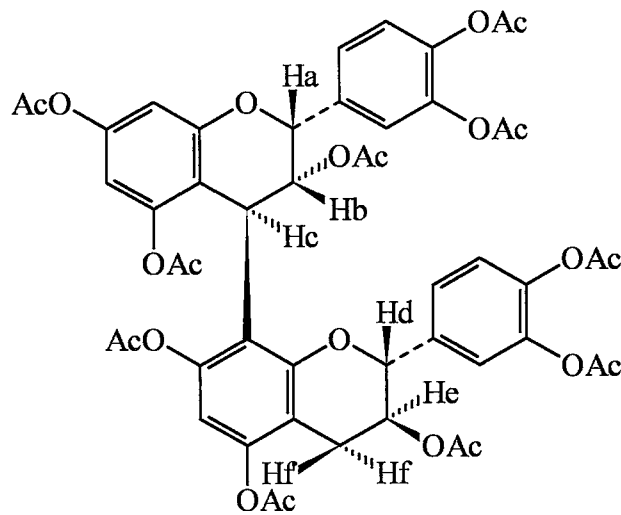


**QAT-1 pentaasetat** R:H  
**QAT-2 hekzaaasetat** R:OAc

Bileşiğin <sup>1</sup>H NMR spektrumuna bakıldığında yüksek alanda 2.00 ppm' de singlet şeklinde gözlenen pik alifatik asetil grubundan, 2.27-2.28 ppm arasında ortaya çıkan pikler ise fenolik asetil gruplarından ileri gelmektedir. Aromatik B halkasındaki H-2', 5', 6' protonlarına ait sinyaller 7.16-7.25 ppm aralığında multiyet şeklinde görülmüştür. δ<sub>H</sub> 6.60 (d, J=2.5 Hz) ve 6.66 (d, J=2.5 Hz)' de meta kenetlenme gösteren sinyal çifti A halkasındaki H-6 ve H-8 protonlarına aittir. Ha protonuna ait sinyal δ<sub>H</sub> 5.14 (d, J=6.0 Hz) ve Hb protonuna ait sinyal δ<sub>H</sub> 5.25 (m) şeklinde gözlenmiştir. J<sub>ab</sub> değerinin 6 Hz olması Ha ve Hb protonlarının birbirlerine göre trans olduğunu göstermektedir. δ<sub>H</sub> 2.87 (dd, J=16.7, 4.8 Hz) ve δ<sub>H</sub> 2.66 (dd, J=16.8, 6.0 Hz)' de sırasıyla Hc ve Hc' protonlarına ait sinyaller görülmüştür. Bu

protonlar birbirleriyle ve Hb protonuyla kenetlenmiştir. COSY, HSQC ve HMBC spektrumlarıyla bu bulgular doğrulanmış ve optik çevirmesi  $[\alpha]_D^{20} +33.98^\circ$  (Aseton; c 1) olan bileşiğin (2*R*, 3*S*)-3, 5, 7, 3', 4'-pentaasetil flavan [(+)-kateşin pentaasetat] yapısında olduğu anlaşılmıştır.

Yine QAT-2 bileşiğide, bir stereoizomer çifti olabileceği ihtimaliyle, asetilli türevi üzerinden çalışılmıştır. Bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda aromatik sahada  $\delta_{\text{H}}$  6.61 (d,  $J=2.1$  Hz) ve 6.66 (d,  $J=2.1$  Hz)' de meta kenetlenme gösteren sinyaller A halkasındaki H-6 ve H-8 protonlarına aittir. Yine aromatik sahada,  $\delta_{\text{H}}$  7.12' de singlet şeklinde trisüstitüe B halkasındaki H-2' ve H-6' protonlarına ait sinyal görülmektedir. Yüksek alanda, 2.02 ppm' de singlet şeklinde C-3' teki asetil grubuna ait, 2.27-2.29 ppm aralığında ise fenolik asetil gruplarına ait sinyaller gözlenmiştir.  $\delta_{\text{H}}$  5.12 (d,  $J=6.6$  Hz) ve 5.21 (m) şeklinde ortaya çıkan sırasıyla Ha ve Hb protonlarına ait sinyallerden Ha' nın kenetlenme sabitinin büyük olmasından bu iki protonun birbirlerine göre trans pozisyonlu oldukları anlaşılmıştır.  $\delta_{\text{H}}$  2.67 (dd,  $J=16.7, 6.9$  Hz) ve 2.91 (dd,  $J=16.7, 5.4$  Hz) sinyalleri ise Hc' ve Hc protonlarına atfedilmiştir.  $J_{bc} > J_{bc}$  olması Hc' protonunun Hb ile trans pozisyonlu, Hc protonunun ise Hb ile cis pozisyonlu olduğunu göstermektedir. Bileşiğin tam konfigürasyonunun tesbiti için optik çevirmesi ölçülmüştür.  $[\alpha]_D^{20} +5.0^\circ$  (aseton; c 1) olan bu değer ile tespit edilmiştir. Bu bulguların ışığında, literatür desteğiyle QAT-2 hekzaasetat bileşiği (2*R*, 3*S*)-3, 5, 7, 3', 4', 5' hekzaasetil flavan [(+)-gallokateşin hekzaasetat] olarak açıklanmıştır.



**QAT-3 dekaasetat**

QAT-3 bileşiği de, bir stereoizomer karışımı olması ihtimaliyle asetillenmiştir. Asetilasyon sonunda tek bir bileşik olduğu anlaşılmıştır.

Asetilasyon sonucunda elde edilen QAT-3 dekaasetat bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde,  $\delta_{\text{H}}$  1.87-2.37' de 10 asetil grubuna ait sinyaller görülmektedir. B ve B' halkalarına ait sinyaller 6.92-7.30 ppm arasında gözlenmiştir. Molekülün üst ünitesindeki A halkasındaki H-6 ve H-8' e ait sinyaller  $\delta_{\text{H}}$  6.03 (d,  $J=2.1$  Hz) ve 6.33 (d,  $J=2.1$  Hz)' de ortaya çıkmıştır. A' halkasındaki H-6" proton sinyali 6.71 ppm' de singlet şeklinde gözlenmiştir.  $\delta_{\text{H}}$  5.48 (brs, Ha), 5.16 (brs, Hb), 5.08 (ddd, He), 4.45 (d,  $J=2$  Hz, Hc), 4.36 (d,  $J=10.7$  Hz, Hd), 3.22 (dd,  $J=16.7/6.7$  Hz, Hf) ve 2.57 (dd,  $J=16.7/9.1$  Hz, Hf)' de diğer proton sinyalleri gözlenmiştir. Bu verilerden molekülün üst ünitesinin C-4' ünden alt ünitesinin C-8' karbonuna bağlandığı anlaşılmıştır. Hd ve He sinyallerinin  $\delta_{\text{H}}$  (4.36, Hd),  $\delta_{\text{H}}$  (5.08, He) yani  $\Delta\delta$  0.72 olması bileşiğin bağlanmasının C4-C8' olduğunu doğrulamaktadır. Kenetlenme sabitlerinin  $J_{\text{ab}}=0-1$  Hz,  $J_{\text{bc}}=2$  Hz ve  $J_{\text{de}}=10.7$  Hz olması molekülün üst ünitesinin 2,3 cis, 3,4 trans olan epikateşin, alt ünitesinin ise 2,3 trans olan kateşin olduğunu göstermektedir. C-4' ün ve bileşiğin absolüt konfigürasyonunu saptamak için bileşiğin optik çevirmesi ölçülmüştür. Bulunan  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  -24.98° (Aseton; c 1) değeri bileşiğin 4R konfigürasyonda olduğunu göstermektedir. Spektroskopik bulguların değerlendirilmesi bileşiğin yapısı (-)-epikateşin-(4 $\beta$ →8)-(+)-kateşin olarak aydınlatılmıştır. Bulguların literatürde kayıtlı değerler ile karşılaştırılması ile bu bileşiğin prosiyanidin B1 dekaasetat olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen bütün bileşikler daha önce değişik *Quercus* türlerinden izole edilmiştir.

Bu çalışmada *Q. aucheri*' nin yapraklarında ve dal kabuklarında deri tozu ile kombine edilmiş iyodometrik yöntem kullanılarak tanen miktar tayini yapılmıştır. Bu yöntemle bulunan % tanen miktarı *Q. aucheri* dal kabukları materyali için 3.89, *Q. aucheri* yaprak materyali için 1.68' dir.

*Q. aucheri*' nin farklı ekstrelerinin antimikrobiyal aktiviteleri çeşitli bakteri ve maya benzeri mantarlara karşı sıvı mikrodilüsyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, Gram pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis*, Gram negatif bakteri olarak *Escherichia coli* ve *Pseudomonas*

*aeruginosa*, maya benzeri mantar olarak ise *Candida albicans*, *C. krusei*, ve *C. parapsilosis* kullanılmıştır.

Bu ekstreler içinde en yüksek aktiviteyi EtOAc ekstresi göstermiştir. Sulu ekstre hariç bütün ekstreler maya benzeri mantarlara karşı, bakterilere karşı gösterdikleri aktiviteden daha fazla aktivite göstermişlerdir. EtOAc ekstresi, özellikle *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* ve *C. parapsilosis*' e karşı yüksek aktivite göstermiştir.

Belirlenen antimikrobiyal aktivite, meşelerin yara iyileştirici olarak kullanımı ve bu amaçla kullanılan merhemlerin bileşimine girmesini ve oral mukoza iltihaplanmasında gargara olarak kullanımına bir açıklama getirmektedir.



**KAYNAKLAR**

AGRAWAL, M., Gupta, R., An Examination of Bark of *Quercus semicarpifolia*, Curr. Sci., **49** (9), 351, (1980). Ref. CA: **93**, 3950r (1980).

AGRAWAL, P. K., NMR Spectroscopy in The Structural Elucidation of Oligosaccharides and Glycosides, Phytochem., **31** (10), 3307-3330, (1992).

AHMAD, M., Jain, N., Kamil, M., Ilyas, M., Flavonoids from *Quercus infectoria*, Fitoterapia, **62** (3), 283 (1991).

AKSOY, Y., Bir Kent, Bir İnsan, İzmir' in Son Yüzyılı, S. Ferit Eczacıbaşı' nın Yaşamı ve Anıları, Dr. Nejat Eczacıbaşı Vakfı, İstanbul (1986).

ARRAMON, G., Saucier, C., Colombani D., Glories, Y., Identification of Triterpene Saponins in *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl. Heartwood by LC-ESI/MS and NMR, Phytochem. Anal., **13** (6), 305-310, (2002).

ARTHUR, H. R., Cheng, K. F., Lau, M. P., Lie, K. J., Examination of Three *Quercus* species of Hong Kong, Phytochemistry, **4** (6), 969-971, (1965).

BAYTOP, T., Türkiye' de Bitkilerle Tedavi (Geçmişte ve Bugün), 2. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri Ltd. Şti., İstanbul (1999).

BREITMER, E., Vom NMR Spektrum zur Strukturformal Organischer Verbindungen, E. G. Teubner , Stuttgart (1990).

BREMNESS, L., Herbs, Dorling Kindersley Limited, London (1994).

BYUNG-ZUN, Ahn, Gstirner, F., Catechin dimers in oak bark, Arch. Pharm., **306** (1), 6-17 (1973a).

BYUNG-ZUN, Ahn Gstirner, F., Catechin dimers in oak (*Quercus robur*) bark, Arch. Pharm., **306** (5), 338-346 (1973b).

BYUNG-ZUN, Ahn, Gstirner, F., Catechin dimers in oak (*Quercus robur*) bark, Arch. Pharm., **306** (5), 353-60 (1973c).

BYUNG-ZUN, Ahn, Catechin trimers in oak (*Quercus robur*) bark, Arch. Pharm., **307** (3), 186-197 (1974).

CANTOS, E., Espin, J.C., Lopez-Bote, C., De la Hoz, L., Ordonez, J.A., Tomas-Barbean, F., Phenolic Compounds and Fatty Acids from Acorns (*Quercus* spp.), the Main Dietary Constituent of Free-Ranged Iberian Pigs, *J. Agric. Food Chem.*, **51** (21), 6248-6255, (2003).

CASTOLA, V., Bighelli, A., Rezzi, S., Melloni, G., Gladiali, S., Desjobert, J.M., Casanova, J., Composition and Chemical Variability of the Triterpene Fraction of Dichloromethane Extracts of Cork (*Quercus suber* L.), *Industrial Crops and Products*, **15**, 15-22, (2002).

CONDE, E., Cadahia, E., Garcia-Vallejo, M., Conception, M., Fernandez de Simon, B., Adrados, J.R.G., Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of *Quercus suber*, *J. Agric. Food Chem.*, **45** (7), 2695-2700, (1997).

CHU, C., Chan, T.H., Kovacs, B.A., Isolation and Chemical Identification of a substance Exerting Antihistamine Like Activity, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, **214** (1), 141-154, 1975. Ref. CA: **83**, 32949w (1975).

DADA, G., Corbani, A., Manitto, P., Speranza, G., Lunazzi, L., Lignan Glycosides from the Heartwood of European Oak *Quercus petraea*, *J. Nat. Prod.*, **52** (6), 1327-1330, (1989).

DIETRICH, H.H., Protein and Nonprotein Amino Acids in the Wood and the Leaves of Beech (*Fagus sylvatica*), Oak (*Quercus robur*), and Birch (*Betula alba*), *Holzforschung*, **23** (6), 177-181, (1969). Ref. CA: **72**, 51789h (1970).

DOOLEY, T.P., Gibson, R.E., Isolation of an Antimicrobial Substance from Acorn Extract, *Antimicrob. Agents*, **41**, 480-482, (1966).Ref. CA: **70**, 54118h (1968).

ELIEL, E. L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Companies, London (1962).

ENUKIDZE, D.N., Moniava, I.I., Catechin Content in the Bark of Oak Trees Growing in Georgia, *Soobshch. Akad. Nauk.*, **66** (1), 101-104, (1972a). Ref. CA: **77**, 31538a (1972).

ENUKIDZE, D.N., Komissarenko, N.F., Eristavi, L.I., Flavonoids of *Quercus iberica*, *Khim. Prir. Soedin.*, **8** (1), 119-120, (1972b). Ref. CA: **77**, 45525f (1972).

FERNANDEZ DE SIMON, B., Cadahia, E., CONDE, E., Garcia-Vallejo, M., Conception, M., Low Molecular Weight Phenolic Compounds in Spanish Oak Woods, *J. Agric. Food Chem.*, **44** (6), 1507-1511, (1996).

FLETCHER, A. C., Porter, C. J., Haslam, E., Gupta, R. K., Plant Proantocyanidins Part 3. Conformation and Configurational Studied of Natural Procyanidins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1628, (1977).

FONTANA, N., Romussi, G., Triterpenoids, Steroids, and Flavonoids from *Quercus virginiana*, *Pharmazie*, **52** (4), 331-332, (1997).

FOO, L. Y., Karchesy, J. J., Procyanidin Dimers and Trimers from Douglas Fir Inner Bark, *Phytochem.*, **28** (6), 1743-1747, (1989).

FOO, L. Y., Newman, R., Waghorn, G., McNabb, W. C., Uryatt, M. J., Proantocyanidins from *Lotus corniculatus*, *Phytochem.*, **41** (2), 617-624, (1996).

FORGO, P., Köver, K. E., Gradient Enhanced Selective Experiments in the <sup>1</sup>H NMR Chemical Shift Assignment of the Skeleton and Side-chain Resonances of Stigmasterol, a Phytosterol Derivative, *Steroids*, (Baskıda).

GONÇALVES, P. M., Roberts, S. M., Wan, W. H., Regioselective Acylation of Carbohydrate Derivates Using Lipases Leading to a Facile Two-step Procedure for The Separation of Some  $\alpha$ - and  $\beta$ -glucopyranosides and galactopyranosides, *Tetrahedron*, (Baskıda).

GONZALEZ GONZALEZ, A., Cork Acids, *Acta Cient. Compostelana*, **5** (2), 57-72, (1968). Ref. CA: **72** 9835v (1968).

GOUN, E.A., Petrichenko, V.M., Solodnikov, S.U., Kline, M.A., Cunningham, G., Nguyen, C., Miles, H., Anticancer And Antithrombin Activity of Russian Plants, *J. Ethnopharm.*, **81** (3), 337-342, (2002).

GRUJIC-VASIĆ, Uela, Bosnic, T., Study of Oxyaromatic Acids, *Arh. Pharm.*, **31** (5-6), 273-278, (1981)

HANCOCK, J.L., Applegate, H.G., Dodd, J.D., Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Leaves, *Atmos. Environ.*, **4** (4), 363-370, (1970). Ref. CA: **74**, 15565q (1971).



HARBORNE, J. B., *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman&Hall, New York (1986).

HARBORNE, J. B., *The Flavonoids: Advances in Research Since 1980*, Chapman&Hall, New York (1988).

HARUN, J., Labosky, P.J., Antitermitic and Antifungal Properties of Selected Bark Extractives, *Wood Fiber Sci.*, **17** (3), 327-335, (1985). Ref. CA: **103**, 197536d (1985).

HEDGE, I. C., Yaltrink, F., *Quercus* L. "Flora of Turkey and East Aegean Islands" Vol. 7 (Ed. P. H. Davis) de, University Pres, Edinburg (1982).

HERVE DE PENHOAT, C.L.M., Michon, V.M.F., Ohassan, A., Peng, S., Scalbert, A., Gage, D., Roburin A, a Dimeric Ellagitannin from Heartwood of *Quercus robur*, *Phytochemistry*, **30** (1), 329-332, (1991a).

HERVE DE PENHOAT, C.L.M., Michon, V.M.F., Peng, S., Viriot, C., Scalbert, A., Gage, D., Structural Ellagitannins from *Quercus robur* L., *J. Chem. Soc.*, **7**, 1653-1660, (1991). Ref. CA: **115**, 275717c (1991b).

HIROSUE, T., Matsuzawa, M., Irie, I., Kawai, H., Hosagai, Y., Antioxidative Activities of Herbs and Species, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **35** (9), 630-633, (1988). Ref. CA: **109**, 229018d (1988).

HOSONO, A., Kishi, T., Otani, H., Antioxidative Effect of a Leaf Extract from *Quercus actissima*, *Agric. Biol. Chem.*, **55** (5), 1397-1398, (1991).

HUI, W.H., Li, M.M., Six New Triterpenoids and Steroids from Three *Quercus* species of Hong Kong, *J. Chem. Soc.*, **8**, 897-904, (1977). Ref. CA: **87**, 10247w (1977).

IKRAM, M., Nashad, F., Constituents of *Quercus infectoria*, *Planta Med.*, **31** (3), 286-287, (1977). Ref. CA: **87**, 19007 (1977).

ILJA, G., Olga, L.L., Formulation for Skin Care After Shaving, **LV 10**, **379** (Cl. A61K7/15), 20 Jun 1995, Appl. 920, 099, 9pp, (19 Aug 1992).

ISHIMARU, K., Nonaka, G., Nishioka, I., Phenolic Glycoside Gallates from *Quercus mongolica* and *Q. acutissima*, *Phytochemistry*, **26** (4), 1147-1152, (1987a).



ISHIMARU , K., Nonaka, G., Nishioka, I., Flavan-3-ol and Procyanidin Glycosides from *Quercus miyagii*, *Phytochemistry*, **26** (4), 1167-1170, (1987b).

ISHIMARU , K., Nonaka, G., Nishioka, I., Gallic Acid Esters of Proto-quercitol, Quinic acid and (-)-Shikimic Acid from *Quercus mongolica* and *Q. myrsinaefolia*, *Phytochemistry*, **26** (5), 1501-1504, (1987c).

ITO, H., Yamaguchi, K., Kim, T.H., Khennouf, S., Gharzouli, K., Yoshida, T., Dimeric and Trimeric Hydrolyzable Tannins from *Quercus coccifera* and *Quercus suber*, *J. Nat. Prod.*, **65**, 339-345, (2002).

JYOTI, M., Rastogi, R.P., Chemical Constituents of *Quercus pachyphylla*, *Indian J. Pharm.*, **32** (6), 167-169, (1970). Ref. CA: **75**, 1225n (1971).

KADOTA, S., Takomori, Y., Neyin Neyin, K., Kikuchi, T., Tanaka, K., Ekimoto, H., Constituents of The Leaves of *Woodfordia fruticosa* KURZ. I. Isolation, Structure, and Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Signal Assignments of Woodfruticosin (Woodfordin C), an Inhibitor of Deoxyribonucleic Acid Topoisomerase II, *Chem. Pharm. Bull.*, **38** (10), 2687-2697, (1990).

KALEMBA, D., Gora, J., Kurusowska, A., Extracts from Oak Bark-Cortex *Quercus*, *Tluszcze, Srodki Piorace, Kosmet.*, **28** (9-10), 193-196, (1984). Ref. CA: **103**, 92626e (1985).

KALRA, V.K., Kukla, A.S., Seshardi, T.R., A Chemical Examination of *Quercus robur* and *Quercus incana*, *Current Sci.*, **35** (8), 204-205, (1966). Ref. CA: **65**, 2624f (1966).

KAMANO, Y., Tachi, Y., Otake, T., Komatsu, M., Constituents of *Quercus stenophylla*, *Yakugaku Zasshi*, **88** (9), 1246-1249, (1968). Ref. CA: **70**, 26403d (1969a).

KAMANO, Y., Tachi, Y., Otake, T., Komatsu, M., Constituents of *Quercus stenophylla*, *Yakugaku Zasshi*, **89** (9), 1302-1305, (1968). Ref. CA: **70**, 26403e (1969b).

KAMANO, Y., Tachi, Y., Otake, T., Komatsu, M., Isolation and Structure of Two New Glycosides, *Chem. Pharm. Bull.*, **19** (6), 1113-1117, (1971).

KAMANO, Y., Tachi, Y., Otake, T., Komatsu, M., Paraffins and Triterpenes of *Quercus* ssp. in Japan, *Yakugaku Zasshi*, **96** (10), 1202-1206, (1976). Ref. CA: **86**, 2379e (1977).

KAMATSU, M., Kamano, T., Namiki, H., *Quercus* Polyphenol for Threatment of Urinary Calculi, **68** **20**, **565** (Cl. 30 A 31), 4 Sep 1968, 3 pp. (Appl. 1 Jul 1966).

KAWAKAMI, Y., Prevention of the Formation of Experimentally Induced Bladder Calculi by Extracts of *Quercus stenophylla*, *Shikoku Igaku Zasshi*, **26** (3), 283-295, (1970). Ref. CA: **73**, 129415a (1970).

KHENNOUF, S., Gharzouli, K., Amira, S., Gharzouli, A., Effects of *Quercus ilex* and *Punica granatum* Polyphenols Against Ethanol-Induced Gastric Damage in Rats, *Pharmazie*, **54** (1), 75-76, (1999).

KHENNOUF, S., Benabdallah, H., Gharzouli, K., Amira, S., Ito, H., Kim, T. H., Yoshida, T., Gharzouli, A., Effect of Tannins from *Quercus suber* and *Quercus coccifera* Leaves on Ethanol-Induced Gastric Lesions in Mice, *J. Agricul. Food Chem.*, **51** (5), 1469-1473, (2003).

KOŁODZIEJ, H., <sup>1</sup>H NMR Spectral Studies of Procyanidin Derivates: Diagnostic <sup>1</sup>H NMR Parameters Applicable to the Structural Elucidation of Oligomeric Procyanidins, *Plant Polyphenols*, (Ed. Hemingway, R. W. ve Laks, P. E.), Plenum Press, New York, 295-319, (1992).

KULIEV, Z. A., Vdovin, A. D., Abdullaev, N. D., Makhmatkulov, A. B., Malikov, V. M., Study of the Catechins and Procyanidins of *Quercus robur*, *Chem. Nat. Comp.*, **33** (6), 642-652, (1997). Ref. CA: **129**, 242495q (1998).

KULSHRESHTHA, D. K., Rastogi, R. P., Chemical Constituents of *Quercus lanceifolia* (Oak), *Phytochemistry*, **10** (11), 2831-2832, (1971).

KURIDZE, M. G., Leont'eva, V. G., Mudzhiri, L. A., Semenov, A. A., Lashkhi, A. D., Isolation and Identification of Lignans from Oakwood, *Izv. Akad. Nauk Gruz.*, **7** (2), 131-135, (1981). Ref. CA: **96**, 3637f (1982).

LEONTE, M., On the Possibilities of Using Some Antioxidants from Oak Wood in the Food Industry, *An. Univ. Galati Fasc. 6*, **2**, 11-15, (1984). Ref. CA: **104**, 107966n (1986).

MABRY, T. J., Markham, K. R., Thomas, M. B., The Systematic Identification of Flavonoids, New York (1970).

MASAKI, H., Okamoto, A., Antiaging Cosmetic Compositions, **Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 09 20, 633 [97 20, 633]** (Cl. A61K7/48), 21 Jan 1997, Appl. 95/191, 060, 9 pp., (3 Jul 1995).

MAMMELA, P., Savolainen, H., Lindroos, L., Kangas, J., Vartiainen, T., Analysis of Oak Tannins by Liquid Chromatography-Electrospray Ionisation Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **891**, 75-83, (2000).

MAYER, W., Bilzer, W., Schauerte, K., Castavalonic Acid, Isolation and Elucidation of the Structure, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, **759**, 876-881, (1976). Ref. CA: **85**, 63265r (1976).

McCUNE, M. L., Johns, T., Antioxidant Activity in Medicinal Plants Associated with the Symptoms of Diabetes Mellitus Used by the Indigenous Peoples of the North American Boreal Forest, *J. Ethnopharm.*, **82**, 197-205, (2002).

MENG, Z., Zhou, Y., Lu, J., Sugahara, K., Xu, S., Kodama, H., Effect of Five Flavonoid Compounds Isolated from *Quercus dentata* Thunb on Superoxide Generation in Human Neutrophils and Phosphorylation of Neutrophil Proteins, *Clinica Chimica Acta*, **306**, 97-102, (2001).

MURKO, D., Dzanic, H., Composition of an Aqueous Extract from Oak Gall, *Tehnika*, **23** (10), 1792-1794, (1968). Ref. CA: **70**, 75120t (1969).

National Committee for Clinical Laboratory Standards: NCCLS document M7-A4, Wayne, P. A., (1997a).

National Committee for Clinical Laboratory Standards: NCCLS document M27-A, Wayne, P. A., (1997b).

NISHIMURA, H., Nonaka, G., Nishioka, I., A Gallotannin and Two Ellagitannins Containing a p-Hydroxyphenethyl Alcohol 1-O- $\beta$ -D-glucoside (Salidroside) Core from *Quercus stenophylla* Makino, *Chem. Pharm. Bull.*, **32** (5), 1735-1740, (1984a).

NISHIMURA, H., Nonaka, G., Nishioka, I., Eight New Gallotannins Containing a Proto-quercitol Core from *Quercus stenophylla* Makino, Chem. Pharm. Bull., **32** (5), 1741-1749, (1984b).

NISHIMURA, H., Nonaka, G., Nishioka, I., Two New Ellagitannins Containing a Proto-quercitol Core from *Quercus stenophylla* Makino, Chem. Pharm. Bull., **32** (5), 1750-1753, (1984c).

NISHIMURA, H., Nonaka, G., Nishioka, I., Seven Quinic Acid Gallates from *Quercus stenophylla*, Phytochem., **23** (11), 2621-2623, (1984d).

NISHIMURA, H., Nonaka, G., Nishioka, I., Scyllo-quercitol Gallates and Hexzahydroxydiphenoates from *Quercus stenophylla*, Phytochem., **25** (11), 2599-2604, (1986).

NISHIZAWA, M., Yamagishi, T., Nonaka, G., Nishioka, I., Isolation and Characterization of Polygalloylglucoses from Turkish Galls (*Quercus infectoria*), J. Chem. Soc. Perkin Trans I, **5**, 961-965, (1983). Ref. CA: **99**, 85071r (1983).

NONAKA, G., Nishimura, H., Nishioka, I., Seven New Phenol Glucoside Gallates from *Quercus stenophylla* Makino, Chem. Pharm. Bull., **30** (6), 2061-2067, (1982).

NONAKA, G., Nishimura, H., Nishioka, I., Isolation and Structures of Stenophyllanins A, B, and C, novel Tannins from *Quercus stenophylla* Makino, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, (1), 163-172, (1985).

NONAKA, G., Nakayama, S., Nishioka, I., Isolation and Structures of Hydrolyzable Tannins, Phyllyraeoidins A-E from *Quercus phillyraeoidies*, Chem. Pharm. Bull., **37** (8), 2030-2036, (1989).

NONAKA, G., Sakai, T., Nakayama, S., Nishioka, I., Isolation and Structures of C-glycosyl Hydrolyzable Tannins from Turkish Galls, J. Nat. Prod., **53** (5), 1297-1301, (1990).

OHMOTO, T., Nikiado, T., Ikuse, M., Constituents of *Quercus acutissima*, Shoyakugaku Zasshi, **26** (1), 36-40, (1972). Ref. CA: **78**, 1995a (1973).

OU, Z., Gau, W., Song, Y., Hair Tonic Shampoos Containing Herbal Medicine and Substances Promoting Active Ingredient Permeation, **Faming Zhuanli Shenqing**

**Gongkai Shuomingshu CN 1, 031, 022** (Cl . A61K7/06), 15 Feb 1989, Appl. 88, 103, 853, 9 pp., (01 Jul 1988).

OZAWA, T., Hiroto, M., Imagawa, H., Procyanidins from Sago Palm Pith, Agric. Biol. Chem., **54** (1), 217-218, (1990).

PALMA-FLEMING, H. A., Kepner, R. E., Volatile Components of California Live Oak, *Quercus agrifolia*, Phytochemistry, **22** (6), 1503-1505, (1983).

PATRA, A., Chaudhuri, S. K., Panda, S. K., Betulin-3-caffeate from *Quercus suber*, Carbon-13 NMR spectra of Some Lupens, J. Nat. Prod., **51** (2), 217-220, (1988).

QUI, S. X., Ge, F. H., Zhou, Y., Jia, J. S., Farnsworth, N. R., Johnson, M. E., Fong, S., Isolation, Stereochemical Assignments and Molecular Mechanics Calculation of ethyl  $\beta$ -L-arabinopyranoside, Carbohydrate Research, **311**, 85-88, (1998).

RAFII, Z. A., Zavarin, E., Pelleau, Y., Chemosystematic Differentiation of *Quercus ilex* and *Q. rotundifolia* Based on Acorn Fatty Acids, Biochem. Syst. Ecol., **19** (2), 163-166, (1991).

RAUWALD, H. W., Analytical  $^1\text{H-NMR}$  Study of Some Natural Rotameric Procyanidins, J. Nat. Prod., **46**, 110-112, (1982).

REDWANE, A., Lazrek, H. B., Boullam, S., Markouk, M., Amarouch, H., Jana, M., Larvicidal Activity of Extracts From *Quercus lusitania* var. *infectoria* galls, J. Ethnopharm., **79** (2), 261-263, (2002).

RIBO, J. M., Raventos, J., Fatty Acids and Triterpenoids of *Quercus ilex*, Phytochemistry, **11** (10), 3089, (1972).

RIFFALDI, R., Galoppini, C., Foliar Lipids of *Pinus pinea*, *Quercus ilex* and *Castanea sativa*, Agrochimica, **13** (4-5), 303-306, (1969). Ref. CA: 71, 120478z (1969).

ROMUSSI, G., Cafaggi, S., Bignardi, G., Polyphenolic Compounds from *Quercus ilex* L., Pharmazie, **37** (10), 738-739, (1982).

ROMUSSI, G., Sancassan, F., Astragalin 6''- gallate from *Quercus ilex* L., Arch. Pharm., **316** (7), 648-649, (1983a).

ROMUSSI, G., Bignardi, G., Sancassan, F., Falsone, G., A Novel Triterpene Saponin from *Quercus ilex* L., *Liebigs Ann. Chem.*, **8**, 1448-1450, (1983b).

ROMUSSI, G., Parodi, B., Sancassan, F., An Unusual Diester of Astragalin with Cis- and Trans-p-coumaric Acid from *Quercus ilex* L., *Liebigs Ann. Chem.*, (11), 1867-1868, (1984).Ref. CA: **102**, 75687n (1985).

ROMUSSI, G., Ciarallo, G., Parodi, B., Glycosides from *Quercus cerris* L., *Pharmazie*, **43** (4), 294-295, (1988a).

ROMUSSI, G., Bignardi, G., Pizza, C., Minor Acylated Flavonoids from *Quercus cerris* L., *Liebigs Ann. Chem.*, (10), 989-991, (1988). Ref. CA: **109**, 208237j (1988b).

ROMUSSI, G., Bignardi, G., Pizza, C., De Tomassi, N., New and Revised Structures of Acylated Flavonoids from *Quercus suber* L., *Arch. Pharm.*, **324** (8), 519-524, (1991a).

ROMUSSI, G., Parodi, B., Caviglioli, G., Flavonoid Glycosides from *Quercus pubescens* Willd., *Quercus cerris* L., *Pharmazie*, **46** (9), 679, (1991b).

ROMUSSI, G., Parodi, B., Caviglioli, G., Flavonoid Glycosides from *Quercus canariensis* Willd., *Quercus cerris* L., *Pharmazie*, **47** (11), 877, (1992a).

ROMUSSI, G., De Tomassi, N., Arjunglucoside II from *Quercus ilex* L. and *Quercus suber* L., *Pharmazie*, **47** (11), 877-878, (1992b).

ROMUSSI, G., Lucchesini, F., Quercetin-3-sambubioside from *Quercus pubescens* Willd., *Quercus canariensis* Willd. and *Quercus laurifolia* Michx., *Pharmazie*, **48** (3), 227-228, (1993a).

ROMUSSI, G., Caviglioli, G., Pizza, C., De Tomassi, N., Triterpene Saponins and Flavonoids from *Quercus laurifolia* Michx., *Arch. Pharm.*, **326** (9), 525-528, (1993b).

ROMUSSI, G., Barbieri, G., Caviglioli, G., Triterpene Saponines and Flavonoids from *Quercus imbricaria*, *Pharmazie*, **49** (4), 703-704, (1994).

ROMUSSI, G., Barbieri, G., De Tomassi, N., Minor Polyphenols from *Quercus rubra* L., *Pharmazie*, **50** (6), 443, (1995).

- RUTIAGA-QUINONES, J. G., Windeisen, E., Schumacher, P., Wegener, G., Antifungal Effect of Extracts From *Quercus laurina* Humb. Et Bonpl., Curr. Top. Phytochem., **2**, 191-194, (1999).
- SAKAR, M. K., Monomere Dimere Procyanidine als Gerbstoff-vorstufen in Unreifen Fruchten von *Juniperus drupaceae* Labill., Fitoterapia, **52** (2), 119-121, (1985).
- SAKAR, M. K., Engelshowe, R., Dimere Procyanidine als Gerbstoff-vorstufen in Unreifen Fruchten von *Juniperus drupaceae*, Planta Med., (8), 263-264, (1985).
- SAKAR, M. K., Tanker, M., Fitokimyasal Analizler Tanım, Miktar Tayini ve İzolasyon, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No: 67, Ankara, (1991).
- SAKAR, M. K., Şöhretoğlu, D., Ekizoğlu, M., Özalp, M., Antimicrobial Activities of Different Extracts from Three *Quercus* Species, 7<sup>th</sup> International Symposium on Pharmaceutical Sciences, Ankara, Turkey, (2003).
- SERİT, M., Okubo, T., Su, R. H., Hagiwara, N., Kim, M., Iwagawa, T., Yamamoto, T., Antibacterial Compounds from Oak, *Quercus acuta* Thunb., Agric. Biol. Chem., **55** (1), 19-23, (1991).
- SHAN, S., Wang, B., Li, D., Constituents of Tannin from Valonia of Oriental Oak (*Quercus variabilis* BL.), Linchan Huaxue Yu Gongye, **3** (4), 40-47, (1983). Ref. CA: **101**, 8901u (1984).
- SHEU, S. Y., Hsu, F. L., Lin, Y. C., Two Gallates from *Quercus glauca*, Phytochemistry, **31** (7), 2465-2468, (1992).
- SUGA, T., Kondo, S., Alkanes and Triterpenoids of *Quercus glauca*, Phytochemistry, **13** (2), 522-523, (1974).
- SUN, D., Wong, H., Foo, Y., Proantocyanidin Dimers and Polymers from *Quercus dentata*, Phytochemistry, **26** (6), 1825-1829, (1987).
- SOGO, M., Comparison of Phenolic Acid, Tannin, and Björkman Lignin Isolated from Bark of Some Gymnosperm and Dicotyledonous Trees, Nippon Mokuzai Gakkaishi, **12** (6), 293-299, (1966). Ref. CA: **66**, 106024p, (1967).



TACHI, Y., Kamano, Y., Sawada, J., Tanaka, I., Itokawa, H., Triterpenes of *Quercus gilva* Blume, *Yakugaku Zasshi*, **96** (10), 1213-1216, (1976). Ref. CA: **86**, 27651a (1977).

TALAPATRA, S. K., Pradhan, D. K., Talapatra, B., 3 $\alpha$ -Hydroxyfriedel-2-one and 2 $\beta$ -acetoxyfriedel-3-one (Epicerinacetate), Two New Pentacyclic Triterpenoids from Cork Waste, Their Partial Syntheses and One-Step Conversions to Friedelin, *Indian Chem. Sect. B*, **16B** (5), 361-365, (1978). Ref. CA: **89**, 163783j (1978).

TALAPATRA, S. K., Shrestha, K. M., Pal, M. K., Basak, A., Talapatra, Bani, Querspicatins A and B, Two Pentacyclic Triterpenes from *Quercus spicata*, *Phytochemistry*, **28** (12), 3437-3442, (1989).

THOMPSON, R. S., Jacques, D., Haslam, E., Tanner, R. J. N., The Isolation, Structure, and Distribution in Nature of Plant Procyanidins, *J. Chem. Soc. (Perkin Trans.)*, 1387-1399, (1972).

URSZULA, W., Sterols from Wood of *Quercus robur*, *Roczniki Chem.*, **39** (6), 943-946, (1965). Ref. CA: **64**, 783f (1966).

VIVAS, N., Glories, Y., Bourgeois, G., Vitry, C., The Heartwood Ellagitannis of Different Oak (*Quercus* sp.) and chesnut species (*Castanea sativa* Mill.). Quantity Analysis of Red Wines Aging in Barrels, *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **2**, 25-75, (1996). Ref. CA: **125**, 166178p (1996).

VOVK, I., Simonovska, B., Andrensek, S., Vuorela, P., Rotation Planar Extraction and Planar Rotation Chromatography of Oak (*Quercus robur* L.) Bark, *J. Chromatog. A*, **991** (2), 267-274, (2003).

WILLIAMS, D. H., Fleming, I., *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, The McGraw-Hill Companies, London (1995).

WEINGES, K., Bahr, W., Ebert, W., Göritz, K., Marx, H. D., *Konstitution, Entstehung und Bedeutung der Flavonoid-Gerb-stoffe*, *Fortschr. Chem. Organ. Naturst.*, Zechmeister, L. Bd. XXVIII Wien, Springer, New York (1969).

YALTIRIK, F., *Türkiye Meşeleri Teşhis Kılavuzu*, Yenilik Basımevi, İstanbul (1984).



YUAN, J., Sun, Q., Studies on Chemical Constituents of *Quercus mongolica* fish, *Zhongguo Zhongyao Zazhi*, **23** (9), 548-549, (1998). Ref. CA: **130**, 179913c (1999).

YUN, C. S., Jong, D. S., Deodorants Containing Herbal Extracts, **Repub. Korea KR 9, 500, 063** (Cl. A61L9/01), 9 Jan 1995, Appl. 9, 202, 994, (26 Feb 1992).

ZHENTIAN, L., Jervis, J., Helm, R. F., C-glycosidic Ellagitannins from White Oak Heartwood and Callus Tissues, *Phytochemistry*, **51** (6), 751-756, (1999).

ZHOU, Y., Sun, Q., Study on Chemical Constituents of *Quercus engleriana*, *Shenyang Yaoke Daxue Xuebao*, **16** (3), 194-197, (1999). Ref. CA: **132**, 134728w (2000).

ZHOU, Y., Xu, S., Sun, Q., Zhang, P., Wu, L., Study on Chemical Constituents of *Quercus engleriana*, *Shenyang Yaoke Daxue Xuebao*, **17** (4), 263-266, (2000). Ref. CA: **134**, 97852a (2001).



## ÖZGEÇMİŞ

14.5.1980 tarihinde Niksar (Tokat)' da doğdum. İlk öğrenimimi Niksar Albayrak İlkokulu' nda, orta öğrenimimi ise Niksar Ortaokulu ve Özel Samsun Fen Lisesi' nde tamamladım. 2001 yılında Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi' nden mezun oldum. Aynı yıl H.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Programına Yüksek Lisans öğrencisi olarak kaydoldum ve H.Ü. Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı' nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım. Halen bu görevime devam etmekteyim.