

JUNIPERUS EXCELSA L.(KARA ARDIÇ)'İN
İÇİNDEKİ DİTERPENOIDLERİN
İZOLASYONU VE YAPI AYDINLATILMASI

Mehmet Çalış

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Doç.Dr. Sevim Bilgiç

Ocak-1989

Mehmet Çalış'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı
 " Juniperus Excelsa L.(Kara Ardıç)'tan diterpenoidlerin izo-
 lasyonu ve yapı aydınlatılması" başlıklı çalışma, jürimizce
 lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değer-
 lendirilerek kabul edilmiştir.

..24/3/1989.

Üye: **Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR**
 Kimya Bölüm Başkanı

Üye: *Juerr* Prof. Dr. Lale ZOR

Üye: Doç. Dr. Serim Bilgiç

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **10 NISAN 1989**
gün ve **209/7**sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
 Enstitü Müdürü

ÖZET :

Bu çalışma kaynak verisine rastlanmayan *Juniperus Excelsa* L.'in içindeki diterpenoidlerin izolasyonunu ve yapılarının bulunmasını içermektedir. Bilecik'ten toplanan *Juniperus Excelsa* L. incelenmiştir.

Meyve ve yaprakların ham-özütü asidik ve nötr fraksiyona ayrılmıştır. Nötr ve asidik fraksiyonlar analitik gaz kromatografisi ile incelenmiştir ve nötr fraksiyonda yirmidört, asidik fraksiyonda yedi maddenin olduğu anlaşılmıştır. Asidik fraksiyon için en uygun çözücü sisteminin toluen: etil asetat(9.3:0.7)olduğu bulunmuştur.

Asidik fraksiyon kolon kromatografisi(SiO_2)ile saflaştırılmaya çalışılmıştır ve yaklaşık 8-10 mg. saf olarak kabul edilebilecek beş madde izole edilmiştir. I,II,III ve V'in I.R. ve U.V. spektrumları ve tümünün $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumları alınmıştır. Dört maddenin I.R. spektrumunda karakteristik karbonil ve aromatik absorpsiyon bantları vermiştir ve aynı maddelerin U.V. spektrumları λ_{max} ı etkileyen konjugasyonun olduğunu göstermiştir. $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumlarından aromatik yapının ve olefinik yapının doymuş metillen ve metil protonları ile birlikte bulunduğu anlaşılmıştır. Bu spektroskopik verilerle izole edilen maddelerin yapıları maalesef bulunamamıştır.

SUMMARY

This work contains the isolation and finding of the structures of the diterpenoids in *Juniperus Excelsa* L. since there is no literature data about it. *Juniperus Excelsa* L. that was collected from Bilecik was investigated.

The crude extracts of the fruits and the leafs has been separated into acidic and neutral fractions, neutral and acidic fractions were investigated by analytical gas-chromatography, and it was understood that there were twenty-four substance in neutral fraction and seven substance in acidic fraction. It was found that the most reasonable solvent system was toluen:ethyl acetate(9.3:0.7) for acidic fraction.

Acidic fraction was tried to the purified by column chromatography(SiO_2) and five compounds about 8-10 mg. which could be accepted as pure were isolated. I.R. and U.V. spectrums of I, II, III and V and $^1\text{H-N.M.R.}$ spectrums of all has been taken. Four compounds gave a characteristic carbonyl and aromatic absorbtion bands in their I.R. spectrums and U.V. spectrums of the same compounds. showed that there was a conjugation which effects the λ_{max} . From their $^1\text{H-N.M.R.}$ spectrums it was understood that there was an aromatic structure and olefinic structure together with

the saturated methyl and methylene protons. With these spectroscopic data, configurations of the isolated compounds unfortunately couldn't be found.

TEŞEKKÜR

Juniperus Excelsa L. (Kara Ardıç)'in içindeki diterpenoidlerin izolasyonu ve yapı aydınlatılması konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Doç.Dr.Sevim Bilgiç'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam Doç.Dr.Sevim Bilgiç'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel ve teorik çalışmalarımda, büyük yardımlarını gördüğüm Değerli Hocam Yrd.Doç.Dr.Orhan Bilgiç'e teşekkür ederim.

Yine deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan, başta Sayın Dekanımız Prof.Dr.Ercan Güven olmak üzere, Bölüm Başkanımız Prof.Dr.Cemil Öğretir'e ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışmalarım sırasında, maddi, manevi yardımları ve sonsuz anlayışları ile beni destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da Juniperus Excelsa L. yaprak ve meyvelerini temin eden Doç.Dr.M.Koray Sakar'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Çalış

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. TERPENOID BİLEŞİKLER.....	1
1.1. Terpenoid Bileşiklerin Kimyası.....	3
1.1.1. Monoterpenler.....	9
1.1.2. Seskiterpenler.....	13
1.1.3. Diterpenler.....	14
1.1.4. Sesterpenler.....	20
1.1.5. Triterpenler.....	20
1.1.6. Karotenler.....	22
2. CUPRESSACEAE (SELVİGİLLER).....	24
2.1. Juniperus L. (Ardıç).....	25

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

3. JUNİPERUS L. TÜRÜNDEN İZOLE EDİLEN TERPENOID BİLEŞİKLER.....	38
4. ÇALIŞMANIN AMACI.....	52
5. DENEL BÖLÜM.....	53
5.1. Kullanılan Çözücüler.....	53
5.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması....	53
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	55
6.1. Juniperus Excelsa L.'in Özütlenmesi ve Asidik Nötür Fraksiyonlara Ayrılması.....	55
6.2. Nötür Fraksiyonun Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi.....	55
6.3. Asidik Fraksiyonun Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi.....	57
6.4. Asidik Fraksiyonun İ.T.K. İle Ayrılması.....	58
6.5. Asidik Fraksiyonun Kolon Kromatografisi Ve Preperatif İ.T.K. İle Ayrılması.....	59

İÇİNDEKİLER (devamı)

Sayfa

6.6.	Asidik Fraksiyonun Metillenmesi Ve İ.T.K. İle İncelenmesi.....	62
6.7.	Metillenmiş Asidik Fraksiyonun Kolon Kromatog- rafisi ve Preperatif İ.T.K. ile Ayrılması.....	63
7.	TARTIŞMA.....	76
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
	KAYNAKLAR DİZİNİ.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Gibberallik asitin isopren yapısı.....	19
2.1. Cupressaceae(Selvigiller)familyası örneklerinin pul yapraklı sürgün parçaları.....	24
2.2. Juniperus(Ardıç)sınıflandırılması.....	27
2.3. Juniperus Communis'in Türkiye'deki dağılımı.....	29
2.4. Juniperus Oxycedrus'un Türkiye'deki dağılımı.....	31
2.5. Juniperus Phoenicia ve Juniperus Sabina'nın Türkiye'deki dağılımı.....	33-34
2.6. Juniperus Foetidissima'nın Türkiye'deki dağılımı.....	33
2.7. Juniperus Excelsa'nın Türkiye'deki dağılımı.....	36
6.1a. Nötür fraksiyonun analitik gaz kromatogramı.....	56
6.1b. Nötür fraksiyonun analitik gaz kromatogramında gözlenen piklerin R_t değerleri ve yüzde derişimleri....	57
6.2. Asidik fraksiyonun analitik gaz kromatogramı.....	58
6.3. Asidik özütün analitik İ.T.K.'si.....	60
6.4. Metillenmiş asidik özütün analitik İ.T.K.'si.....	63
6.5-6. Metilli asidik fraksiyondan alınan ilk iki maddenin analitik gaz kromatogramı.....	64
6.7. Metilli asidik fraksiyondan alınan III nolu maddenin analitik gaz kromatogramı.....	65
6.8. I nolu maddenin I.R. spektrumu.....	66
6.9. I nolu maddenin U.V. spektrumu.....	66
6.10. I nolu maddenin N.M.R. spektrumu.....	67
6.11. II nolu maddenin I.R. spektrumu.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.12. II nolu maddenin U.V. spektrumu.....	68
6.13. II nolu maddenin N.M.R. spektrumu.....	69
6.14. III nolu maddenin I.R. spektrumu.....	70
6.15. III nolu maddenin U.V. spektrumu.....	70
6.16. III nolu maddenin N.M.R. spektrumu.....	71
6.17. IV nolu maddenin N.M.R. spektrumu.....	72
6.18. V nolu maddenin I.R. spektrumu.....	73
6.19. V nolu maddenin U.V. spektrumu.....	73
6.20. V nolu maddenin N.M.R. spektrumu.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Terpenoid Bileşiklerin Sınıflandırılması.....	5
1.2. Bazı İsoprenoid Hidrokarbonlar.....	6
7.1. I,II,III ve V Nolu Maddelerin I.R. Spektrumları.....	82
7.2. I,II,III ve V Nolu Maddelerin U.V. Spektrumları.....	83
7.3. I,II,III,IV ve V Nolu Maddelerin ¹ H-N.M.R. Spektrumları.....	83

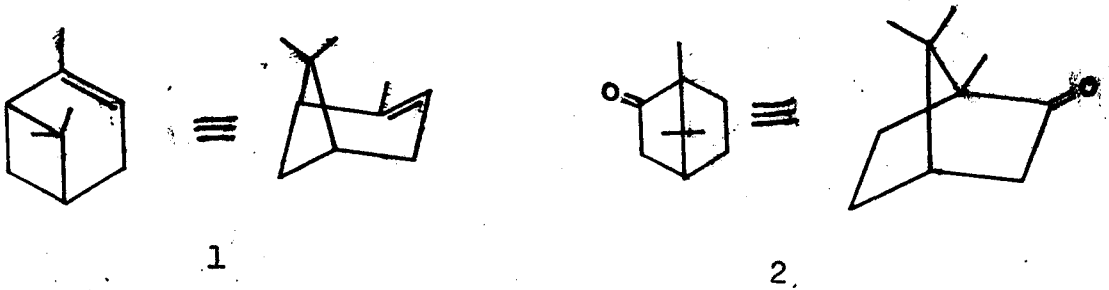
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
s	Singlet
d	Doublet
t	Triplet
m	Multiplet
cm ⁻¹	Dalga Boyu
nm	Nanometre
sh	Shoulder(omuz)
CDCl ₃	Dötorokloroform
CCl ₄	Karbontetraklorür
I.R.	Infrared
U.V.	Ultraviyole
N.M.R.	Nükleer Manyetik Rezonans
i.T.K.	İnce Tabaka Kromatografisi

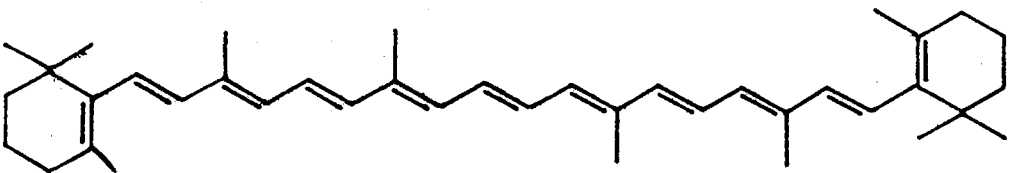
1. TERPENÖID BİLEŞİKLER

Bitki dünyasının doğal ürünleri olan terpenleri izole etmek ve yapılarını aydınlatmak için organik kimyacılar oldukça fazla zaman harcamışlardır ve bu alandaki çalışmalar bugünde güncelliğini korumaktadır.

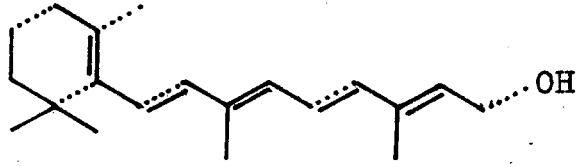
Bitki ve çiçeklerdeki uçucu olan hoş kokulu maddeler terpen olarak bilinirler. Sıcak yaz günlerinde çam ormanlarından gelen kokular çam ağaçlarındaki terpenlerden dolaydır. Aslında terpen ismi "turpentin" den izole edilen maddelerden türetilmiştir. Turpentine çam ağaçlarından izole edilen uçucu bir sıvıdır. Turpentinin esas bileşeni α -pinen'dir(1).



Turpentin, boya endüstrisinde, kâfuru(2)(ilaç yapımında), selüloidin sentezinde ve diğer plastiklerin yapımında kullanılır. Karotenler(3)ve vitamin A(4)da terpen yapısındadır.



3 β -Karoten



4

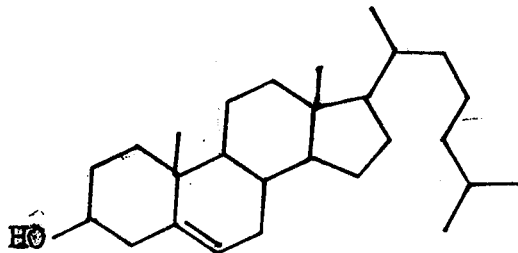
Terpenler antik zamandan beri bilinmektedir. İlaç ve koku maddesi olarak kullanılmışlardır ve kullanılmalarına da devam edilmektedir. Genelde gerekli yağlar olarak bilinen suda çözünmeyen hidrokarbonlar, bitkilerdeki materyallerin ısıtılmasıyla elde edilen destilatlardır.

Uçucu yağlar(esanslar)bitkide bulunan özel kokulu ve uçucu maddelerdir. Genellikle sıvı ve taze iken hemen hemen renksizdirler. Suda pek az, etanol ve diğer organik çözücüler ve yağlarda kolaylıkla çözünürler. Yoğunlukları, karanfil ve tarçın uçucu yağları gibi birkaç tanesi dışında suyun yoğunluğundan daha küçüktür.

Bitkilerden, mantarlardan, deniz organizmalarından ve bazı böceklerden(termite)elde edilen maddelerin üzerindeki çalışmaların yanısıra değişik terpenoid iskeletleri de desteklenmiştir. Bu incelenen maddeler arasında biyolojik aktiviteleri en geniş olanları terpenoidlerdir(Harborne, J.B. , 1984). Yapı tayininde yüksek alanlı $^1\text{H-NMR}$ 'ın yanında $^{13}\text{C-NMR}$ 'ının kullanımı ve bazı teknik gelişmeler esas iskeletin bulunmasına yardımcı olmuştur. Ağır atom içermeyen yapılarda X-ışınları kristallografisinin önemi de artmıştır. Ancak, hala karbon iskeletinin önerilmesinde ve gerçek stereokimyanın bulunmasında kısıtlamalar vardır. Özellikle

seski-terpen ve diterpenoidler iskelet olarak birbirine çok benzediğinden yapı bulunması oldukça zordur. Biyosentezde pekçok teknik ilerlemeler kaydedilmiştir. ^{13}C -Etiketleme-
sinin kullanımı değişik iskeletlerin bulunmasına yardımcı olmuştur. Kağıt üzerinde düzenlemelerin nerede olduğunun gösterilmesi mümkündür. Ancak biyosentezde durum böyle değildir. Sentetik çalışmalarda gibberalik asitin sentezinde önemli ilerlemeler olmuştur.

Yakın geçmişteki biyosentetik çalışmalar steroidlerin **Kolesterol**(5) ve steroid hormonlarının testosteron terpen öncüsünden oluştuğunu göstermiştir. Terpenler de biyolojik öncü isopren biriminden oluşmuşlardır.



5

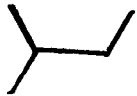
1.1. Terpenoid Bileşiklerin Kimyası

Uçucu yağlar esas itibarıyla terpenik karbürler (alifatik, monosiklik, bisiklik veya seski-terpen) ve bunların oksijenli türevleri (alkol, aldehit, keton v.s.) nin bir karışımından oluşmuştur (Baytop, 1953). Bu bileşikler yanında organik asitler, alkoller, ketonlar, fenoller v.s. gibi maddelerde bulunmaktadır. Kâfuru, kâfuru ağacından, α -pinen çam ağacından elde edilen ve ticari önemi olan monoterpenlerdir (Baytop,

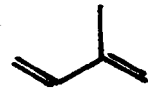
1954).

Terpenoidlerin çoğu kez bitki aleminin içinde yaygın doğal düzenlenmeleri mümkündür. Bunlar hakkında bilinenler oligomerlerden ve isopren ünitelerinden türemiş olduklarıdır. Erken 20.yıllarda Rusicka, terpenlerde yaygın olan yapısal birimi tanımlamıştır. Bu birimin isopren olduğunu belirtmiştir. Terpen molekülündeki isopren birimi genellikle "head to tail" baştan-uca sırasıyla düzenlenirler. Böylece bir isopren biriminin dallanmış ucu diğerinin dallanmamış ucuyla birleşir. "Head to tail" sırasının terpen kimyasında yapısal işaretlemeler için esas olarak alınması yeterlidir. Isopren biriminin baş-uç bağlanması ile tekrarlanması sonunda farklı terpenoid bileşikler oluşur (Harborne, J. B., 1984).

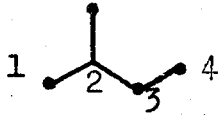
"Head"



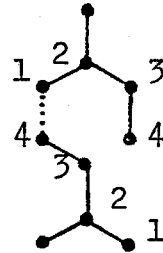
"Tail"



6



7



8



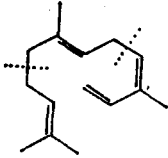
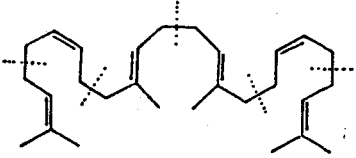
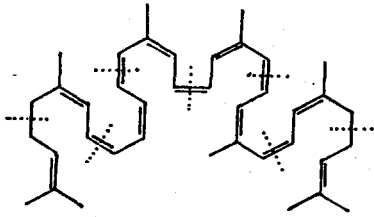
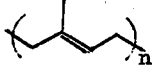
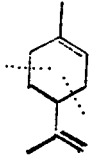
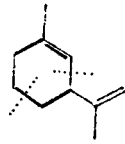
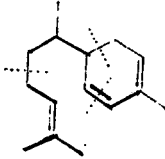
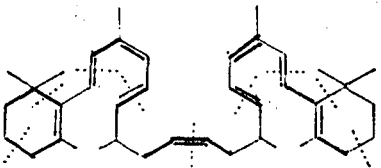
Isoprenin yapısal birimi

Genelde bağlanmalar baş ve uç kısımlarının birleşmeleri şeklindedir. En basit terpenler monoterpenlerdir($C_{10}H_{16}$). Monoterpenler iki isopren ünitesi içerirler. Karbon sayısı 10'dur. Seski-terpenler 15 karbon içerirler ve 3 isopren ünitesinden oluşurlar. Diterpenler, triterpenler ve tetraterpenler 10 karbonlu monoterpen iskeletinin sırasıyla 2, 3, 4 katı karbon içerirler. Yakın geçmişteki buluşlar 25 karbonlu terpenlerin bulunduğunu göstermiştir. Bu terpenlere SESTERPENLER adı verilmiştir($C_{25}H_{40}$).

Çizelge 1.1 Terpenoid Bileşiklerin Sınıflandırılması

<u>Sınıf</u>	<u>Kapalı Formül</u>	<u>C^xAtom Sayısı</u>	<u>İsopren birim sayısı</u>
Monoterpen	$C_{10}H_{16}$	10	2
Seskiterpen	$C_{15}H_{24}$	15	3
Diterpen	$C_{20}H_{32}$	20	4
Sesterpen	$C_{25}H_{40}$	25	5
Triterpen	$C_{30}H_{50}$	30	6
Tetraterpen	$C_{40}H_{56}$	40	8

Terpenler ya açık zincirli yada halkalı yapılarda veya ikisinin kombinasyonu halinde bulunurlar.

TİP	İSİM	YAPI
Asiklik Terpen $C_{10}H_{16}$	Myrcene(10)	
	Ocimene(13)	
Asiklik Seskiterpen $C_{15}H_{24}$	α -farnesene(35)	
Asiklik Triterpen $C_{30}H_{50}$	Squalene(54)	
Asiklik Tetraterpen $C_{40}H_{56}$	Lycopene	
Asiklik Politerpen $(C_5H_8)_n$	Rubber(cis) Gutta percha(trans)(12)	
Monosiklik Terpen $C_{10}H_{16}$	Limonene(9)	
	Sylvestrene	
Monosiklik Seskiterpen $C_{15}H_{24}$	Zingiberane(36)	
Monosiklik Tetraterpen $C_{40}H_{56}$	γ -carotene	

Bisiklik Terpen
C₁₀H₁₆

Sabinene(22)



α-pinene(1)

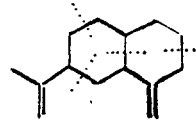


Camphene

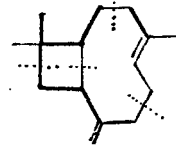


Bisiklik Seskiterpen
C₁₅H₂₄

β-selinene(37)

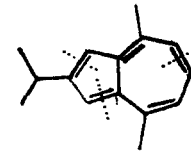


Caryophyllene(38)



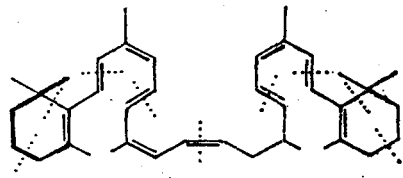
C₁₅H₁₈

Vetivazulene



Bisiklik Tetraterpen
C₄₀H₅₆

β-carotene(5)



Trisiklik Terpen
C₁₀H₁₆

Tricyclene(23)

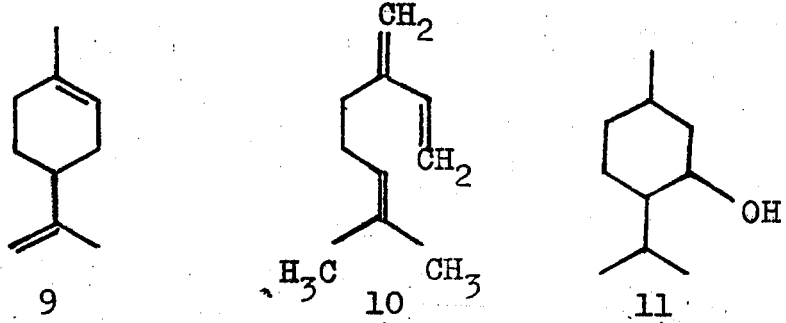


Trisiklik Seskiterpen
C₁₅H₂₄

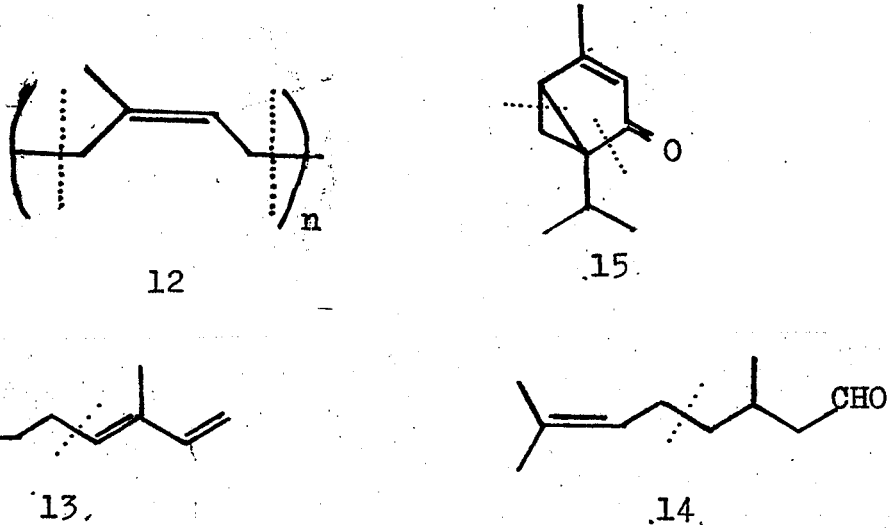
Cedrene(59)



Bazı terpenler yalnızca karbon ve hidrojen içerirler, örneğin limonene(9). Bazılarında ise oksijen de bulunabilir, örneğin myrcene(10), menthol(11)v.s.



İsopren kuralına uyan, en yaygın doğal kauçuk olan poliisopren(12)'dir. Diğer örnekler ise ocimene(13), citronella(14), unbellulone(15)v.s.



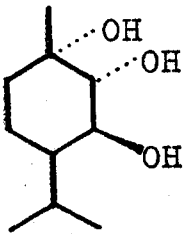
Terpenler veya seski-terpenler alkol, aldehit, asit, keton ve ester gibi kompleks yapılarında da bulunurlar. Uçucu yağlar bitkilerde çok yaygın olmasına karşın özellikle Coniferae(kozalaklı bitkiler), Rutaceae(sedefotugiller), Lauraceae(defne), Myrtaceae(mersin), Rosaceae(gülgiller), Labiatae(ballıbaklagiller), Umbelliferae(maydanoz) ve Compositae(pa-

patya)familyaları uçucu yağ taşıyan türler bakımından zengindir.

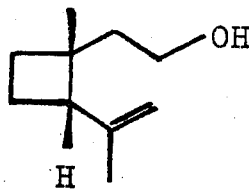
Uçucu yağlar bitkilerde genellikle özel salgı organlarında(tüyler, salgı kanalları, salgı cepleri v.s.)bulunurlar. Nadiren parenkima dokusu içinde yayılmıştır.

1.1.1. Monoterpenler

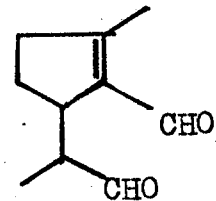
Kapalı formülleri $C_{10}H_{16}$ olan pekçok monoterpenoid bileşiklerinin yakın geçmişte gaz kromatografisinin, kütle spektrometresinin ve özellikle cam kapiler kolonların kullanılması ile yapılarının aydınlatılması mümkün olmuştur(Guenther, Gilbertson and Koeing, 1977). Monoterpenoid bileşiklerinin büyük bir kısmı glikozidleri halinde bulunurlar. Halkasız monoterpenlere örnek olarak Mycrene(10)verilebilir. Tek halkalı monoterpenoidlere örnek olarak p-mentantriol(16), Grandisol(17), Chrysomelidial(18), Violacene(19)verilebilir. İki-halkalı monoterpenlere örnek olarak Verbenone(20), Plagiolactone(21) ve Sabinene(22)verilebilir. Üç-halkalı monoterpenlere örnek olarak Tricyclene(23)verilebilir. Bu ilgili terpenlerin yapıları ve isopren ünitelerinin ayırımına Çizelge 2'den bakılabilir.



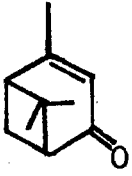
16



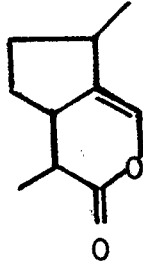
17



18



20



21

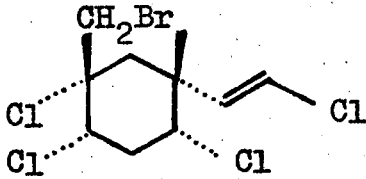


22,

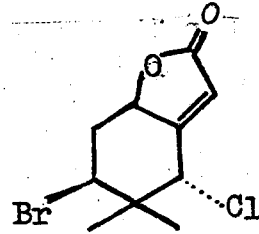


23

Deniz organizmaları da terpenoidler için iyi bir kaynaktır. Yosun (*Aplysia*, *Chondiococcus*, *Microcladia* ve *Plocamium*) türleri halojenli monoterpenoid bileşiklerini vermiştir. Örnek olarak *Violacene* (19) ve *Chondicolactone* (24) verilebilir (Faulkner, 1977).



19

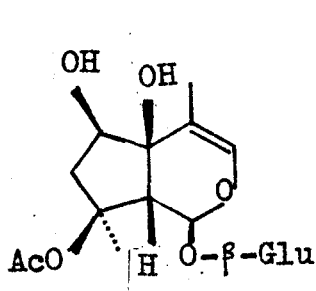


24

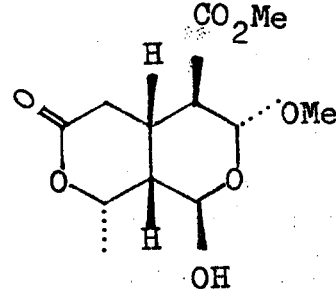
Pekçok durumda bu yapılar X-ışınları kristalografik çalışmalarla da desteklenmiştir. Bu maddelerin anti-mikrobik aktivitelerinin olduğu da saptanmıştır. Pekçok monoterpenoid pheromon (böceklerdeki aktif madde)'ları olarak izole edilmişlerdir (Baker and Bradshaw, 1979).

Doğal olarak bulunan monoterpenoidlere diğer bir örnekte yüksek oksijenli iridoidlerdir. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ yön-

temleriyle yapı aydınlatılması mümkün olmuştur(Damtoft, Jensen and Nielsen 1981). Tipik örnekler Lamioside(25)ve Secoiridoid Xylomollin(26)'dır.

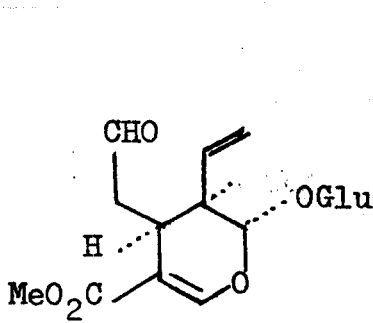


25

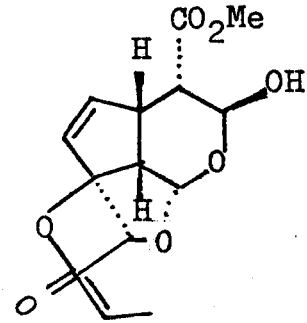


26

Bu monoterpenoid bileşiklerinden Secolaganin(27), indol alkaloidlerin monoalkaloid kısmının sentez öncüsü olarak önemlidirler. Diğerlerinin ise, örneğin Allamandin(28)'in anti-lösemik aktivitesinin olduğu saptanmıştır(Damtoft, Jensen and Nielsen, 1981).

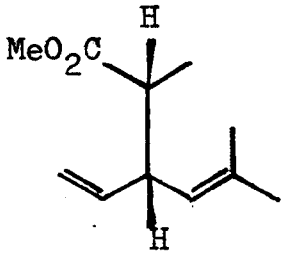


27

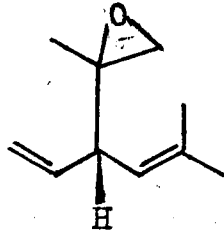


28

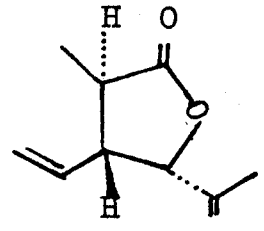
Artemisia türlerinden düzgün olmayan monoterpenoid iskeletinde yeni ürünler izole edilmiştir. Metil Santilinate(29), epoksiti(30)ve Santolinolid lactone(31)'u artemisia tridentata'dan izole edilmiştir.



29

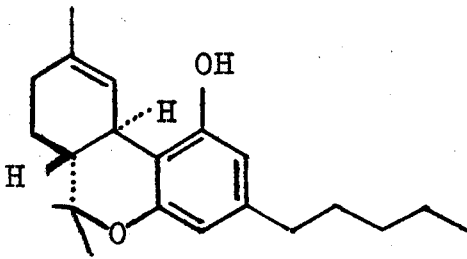


30

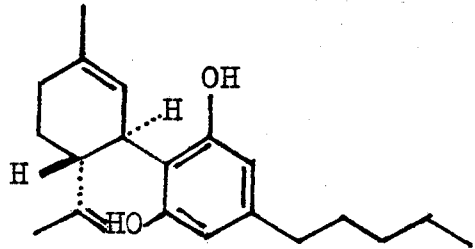


31

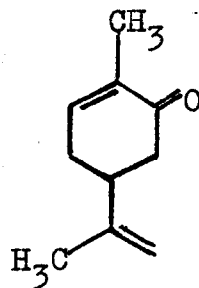
Kannabinoidler, cannabi satiba'dan izole edilen monoterpenoidlerdir. Δ^1 -tetrahidro kannabinol(32)ve kannabidiol(33), kannabislerin(kendir, kenevir, haşhaş)psikolojik hayal alemine götürme etkisinin araştırılmasında önemlidirler. Monoterpenoidler, pekçok seski-terpenoidlerin sentezinde kayral başlangıç maddelerini oluştururlar. Örneğin Pikrotoxin'-in sentezi Carvone(34)'dan başlar.



32



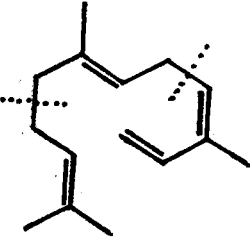
33



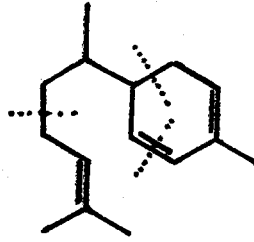
34

1.1.2. Seskiterpenler

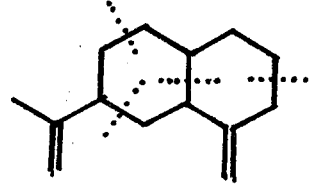
Kapalı formülleri $C_{15}H_{24}$ olan seski-terpenlere çok örnek verilebilir. Halkasız seski-terpene örnek olarak α -farne-sene(35)verilebilir. Tek halkalı seski-terpenlere örnek Zin-geberane(36), iki halkalı seski-terpenlere β -selinen(37) ve Caryophyllene(38)verilebilir. Bilinen üç halkalı seski-terpen Cedrene(39)ve Santonin(40)'dır.



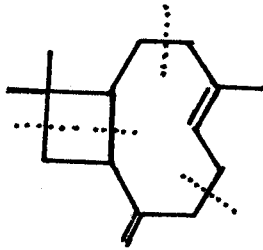
35



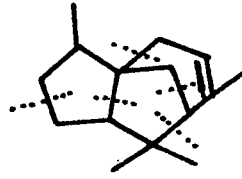
36



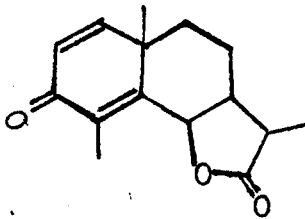
37



38



39

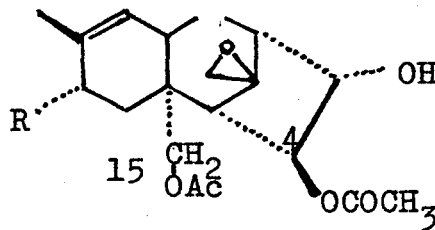


40

Santonin(40), Santonica(Pelin)'in olgunlaşmamış çiçek başlarından büyük bir yüzdeyle elde edilmiştir ve bağırsak parazitlerinin düşürülmesinde kullanılır. Santoninin iskelet yapısındaki üç isopren biriminin baş-uç bileşimi yukarıda gösterilmiştir.

Şu ana kadar 924 tane doğal olarak bulunan seski-terpenoid laktonları izole edilmiştir(Fischer, Olivier and Fischer, 1979).

Monoterpenoidlerin tersine pekçok bilinen mantar seski-terpeni bulunmuştur. Mycotoxin(41)(T-2 toxin $R=OCOCH_2CH(Me)_2$)'in tümör inhibitör etkisinin olduğu anlaşılmıştır(Tamm, 1974).



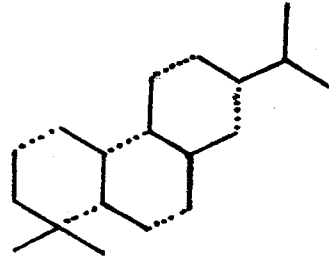
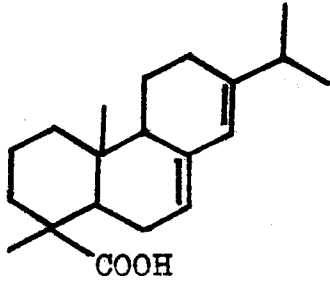
41

1.1.3. Diterpenler

Kapalı formülleri $C_{20}H_{32}$ olarak bilinen diterpenoidlerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Geçen 20 yıl içinde bilinen diterpenlerin sayısı oldukça artmıştır. Halkalı terpenoidlerin iki esas halkalaşma reaksiyonuyla oluştuğunu belirten kanıtlar vardır. Birincisinde mono ve seski-terpenlerin karakteristiği olan pirofosfatın çıkıcı grup olarak dav-

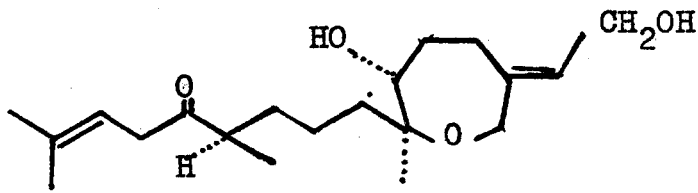
ranması ve halka oluşumunu başlatmasıdır. Diğerinde yüksek terpenlerin karakteristiği olan halkalaşmanın çift bağın polarlaşması veya epoksit halkasına dönüştürülmesiyle halkalaşmasıdır. Her ikisinde de bu ilk halkalaşmayı ikinci bir halkalaşma ve düzenlenme reaksiyonları izler. Diterpenler bu iki tip halka oluşumuyla oluşur.

Çam ağacının kabuğu çizildiğinde berrak katranımsı bir sıvı sızar. Bu sıvı su buharı damıtmasıyla iki fraksiyona ayrılır. Uçucu kısmı turpentin ve uçucu olmayan kısmı rosin(1:4)oranındadır. Bu iki madde gemilerin teknelerinin macunlanmasında ve su geçirmez halatların yapımında kullanılmışlardır. Rosin, diterpenik asitlerin karışımıdır. Esas bileşeni Abietik asit(42), linoleumun sentezinde, cila, kağıt endüstrisi ve parafilm yapımında kullanılmaktadır. Abietik asitin sodyum veya potasyum tuzları da ucuz sabun yapımında kullanılmaktadır.



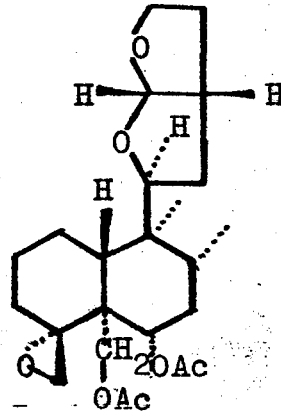
42

Son 20 yılda diterpenlerin sayısında büyük artış olmuştur. Halkalı eter Zoapatanol(43) Montana tomentosa'dan elde edilmiştir. İlaç olarak kullanılmaktadır.



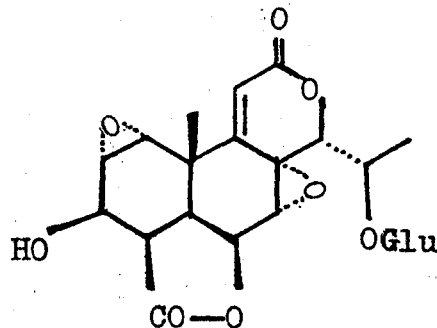
43.

Labiaticinin kimyasal incelemesi iki ve dört halkalı diterpenleri vermiştir (Fujita, Nagao and Node, 1976) (Piozzi, 1981). Klerodin(44)'in gerçek stereokimyası bilinmektedir.



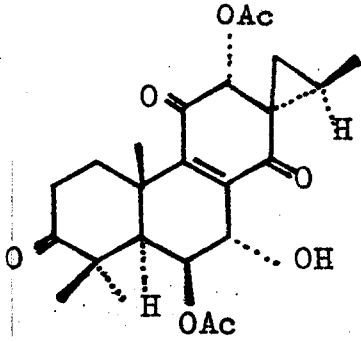
44

Üç halkalı diterpenlerin sitotoksik laktonlar Podocarpus türlerinden izole edilmişlerdir. Bu podolaktonlar bitki büyümesini düzenlerler.

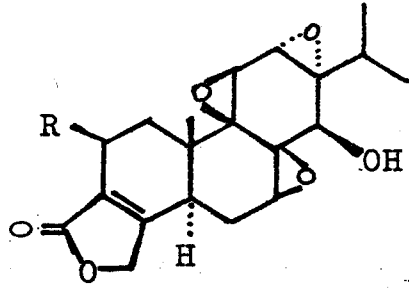


45.

Colleus ve bununla ilgili *Plectranthus* türleri oksitlenmiş diterpenoid kinonlara ve kinon metidlere, tipik örnek Barbatusin'i(45) vermişlerdir.



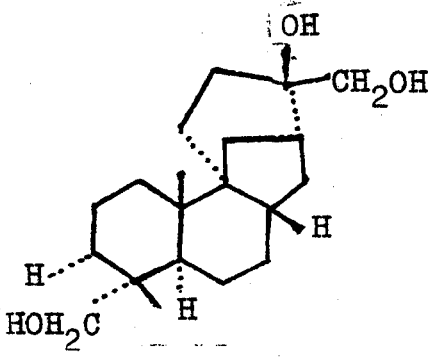
46



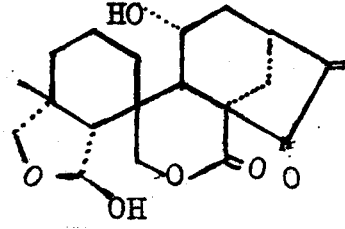
47

Triptolide(46)(R=H)ve Triptodioidide(47)(R=OH) anti-lösemik aktivitesi olan diterpenoid epoksitlere örnek olarak verilir ve *tripterigium wilfordii*'den izole edilmişlerdir. Tipik yapıları ve biyolojik aktivitesinden dolayı önem kazanmışlardır.

Oldukça fazla sayıda tetrasiklik kaurenoid diterpenoidler *Sideritis* ve *Isodon* türlerinden izole edilmişlerdir. Bu maddelerin büyük bir kısmı antipodal A/B stereokimyasında olup ent-kaurenoid konfigürasyonundadırlar. Bu terpenoidlerden bazıları hidroksil grupları içerir. Örneğin (48) nolu maddenin tümör engelleyici özelliği vardır. Diğer bir diterpenoid ise normal steroid benzeri A/B stereokimyasında olan mantar(*Cephalosporium aphidicola*)'dan elde edilen anti-tümör antibiyotik Aphidicolin(49) (Fujito, 1976; Piozzi, 1981).

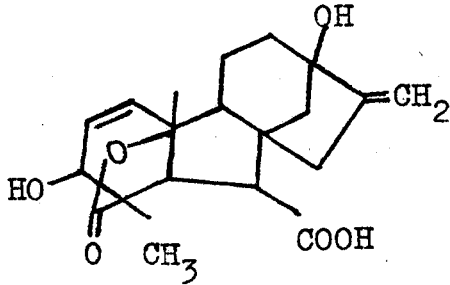


49

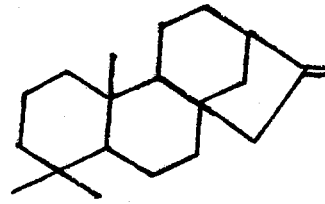


48.

Vitamin A(4)'da tipik diterpene örnek olarak verilebilir. Diğer diterpen Japonya'da Gibberella fujikurool (pirinç ürününü etkileyen bir mantar)'dan izole edilen gibberalik asittir(50). Asit pekçok bitkinin esas bileşeni olarak bulunmuştur ve büyümeyi kontrol eden hormon olarak önemli rol oynar. Gibberalik asit 19 karbon içermesine, ilk bakışta isoprenoid bileşik gibi görünmemesine rağmen biyosentetik olarak diterpenlerle ilişkilidir.

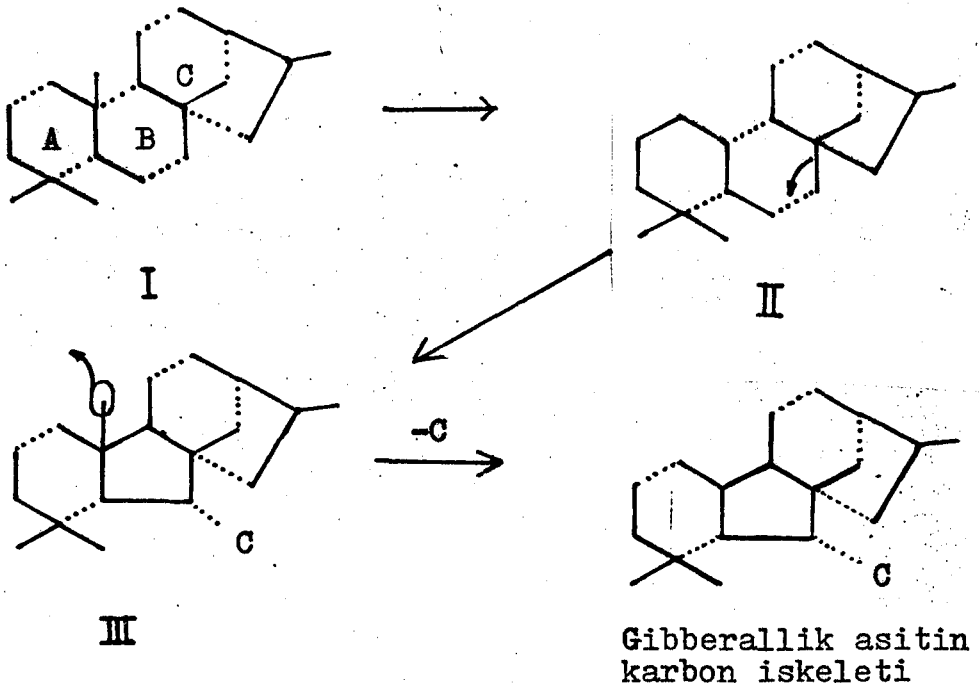


50



51

Gibberallin bitki hormonları tetrasiklik diterpenoidlerdir. 66-Gibberalin bitki hormonu bilinmektedir(Gracbe and Ropers, 1978 ;Lenton, 1980). Bu maddeler iki seridir. Gibberallin A_{13} ile gösterilen C_{20} grubu ve gibberalik asitle gösterilen A_{19} grubudur. Diterpenlerle gibberalik asitin biyosentetik ilişkisi Şekil 1'de gösterilmiştir.



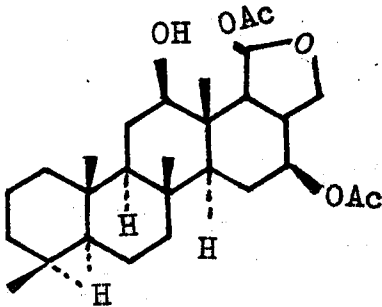
Şekil 1.1 Gibberallik asitin isopren yapısı

I.formül 4 isopren biriminin nasıl birleşerek II nolu iskeleti oluşturduğunu göstermektedir. II yapısı tipik diterpen Phylloxadene(51) yapısındadır. B Halkasındaki düzenleme 6 üyeli halkayı 5 üyeli halkaya dönüştürür. Bir metil grubu çıkar. Karbon iskeletinde bir metil grubunun azalması karakteristik gibberallik asit iskeletini verir.

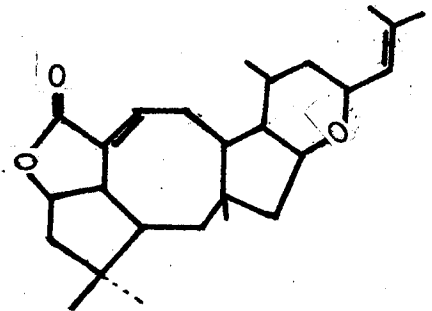
Gaz kromatografisinin kütle spektrometresiyle kombinasyonu diterpenlerin gözlenmesini kolaylaştırmıştır.

1.1.4. Sesterpenler

Sesterpenoidler 25 karbonlu bileşikler olup böcek, bitki, mantar ve deniz organizmaları gibi değişik kaynaklardan izole edilmişlerdir(Cordell, 1977). Heteronemin(52)ve lakton(53) yakın geçmişte izole edilmişlerdir.



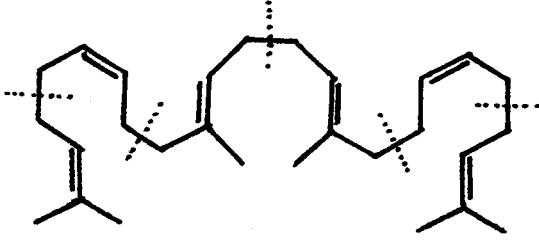
52



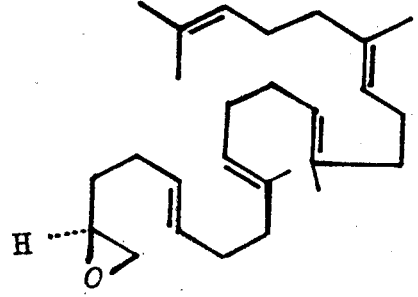
53

1.1.5. Triterpenler

Yakın geçmişte dikkati çeken ve kapalı formülleri $C_{30}H_{50}$ olan triterpenlere örnek olarak Squalene(54) verilebilir(bkz.çizelge 12).Squalene 2,3-epoksitin 3S izomerinin(55) triterpenoide dönüşümü ayrıntısı ile incelenmiştir(Caspi, 1980)(Tamelen, 1982).

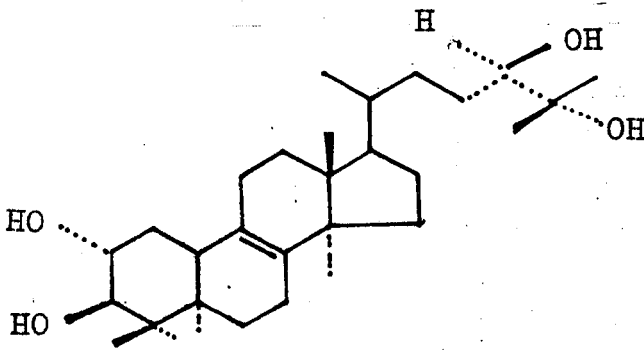


54.

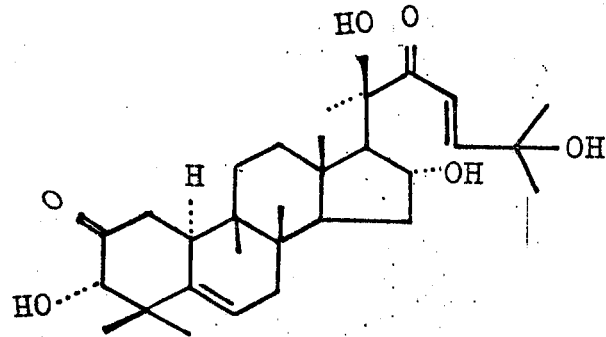


55.

A Halkasının oluşumu Δ^6 -çift bağının S_N2 benzeri reaksiyonu ile olur. Δ^6 ve Δ^{10} -çift bağları da halka oluşturur. Δ^{14} ve Δ^{18} -çift bağları da dördüncü halkanın oluşumunu gerçekleştirir. Naemetoloma fasciculare'den elde edilen fasciculollet, Örneğin(56) bitki büyümesini düzenlerler. İsocucurbitacin D(57)'in tümör engelleyici özelliği saptanmıştır.

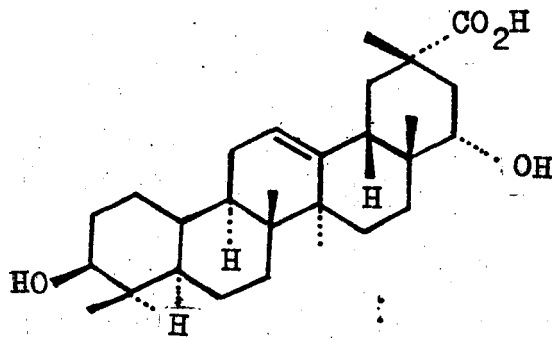


56

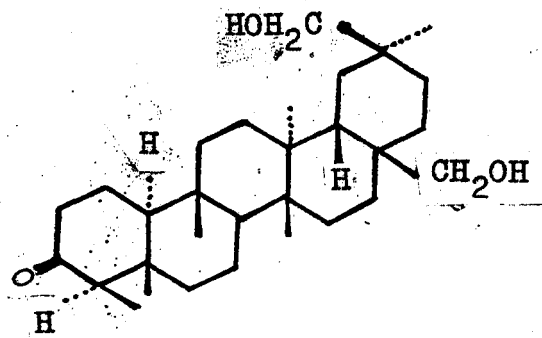


57

Beş üyeli triterpenoidlerin sayıları da artmakta olup bilinen bazıları lupane, oleanene, ursane ve hopane iskeletindedirler(Chandler and Hooper, 1979). Tipik beş üyeli triterpenoidlere örnekler β -amirin türevi olan maytenfolik asit(58)ve friedelin türevi maytenfoliol(59)'dür. Anti-lösemik özelliği vardır. Yapıları X-ışınları analiziyle bulunmuştur (Chandler and Hooper, 1979).



(58)

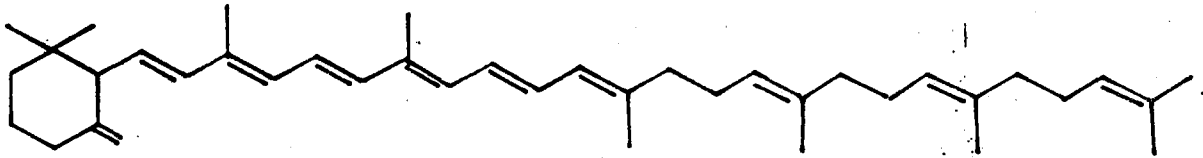


(59)

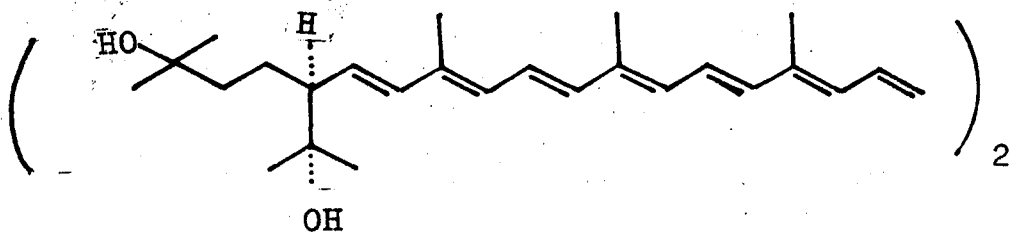
1.1.6. Karotenler

400'den fazla karotenoid bilinmektedir(Britton and Goodwin, 1982). HPLC ayırım tekniğinin kullanılmasıyla uv, kütle, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının da alınmasıyla yapı aydınlatılması kolaylaşmıştır(Eugster, 1979)(Taylor and Ikawa, 1980). Karotenoide bilinen en basit örnek Karoten(60)'dir. Pekçok karotenoid bileşiği 40-karbonludur. 30-Karbonlu karotenoide örnek olarak Bacterioruberin(61) verilebilir.

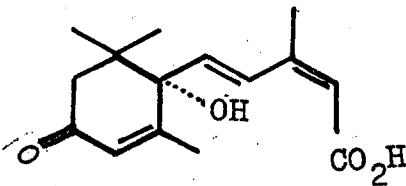
Parçalanmış karotenoid olabilecek Abscisik asit(62) üzerinde çalışmalar yapılmıştır(Zeevaart, 1979).



60.



61



62

Kozalak olgunlaştığı zaman açılan derimsi veya odunsu pullardan, veya Juniperodeae alt familyası örneklerinde (andıç ve ardıç) olduğu gibi hiç bir zaman açılmayan etli pullardan meydana gelmiştir.

Cupressaceae (selvigiller) familyası taksonları çok dallanan her zaman yeşil ağaç, ağaççık veya yerde sürünen çalılar halindeki bitkilere dir. Bazı örneklerinde iğne, bazılarında pul yapraklar, bundan önceki familyalardan ayrı olarak sürgünlere çevrel veya karşılıklı olarak yerleşmişlerdir. Hiç bir taksonunun odununda reçine kanalı yoktur. Biz burada konumuz olan "Juniperus L." alt familyası ile ilgileneceğiz.

2.1. Juniperus L. (Ardıç)

Dünya üzerinde 60 değişik türü bulunan ardıç cinsinde çiçekler bir veya iki evciklidir. Erkek çiçekler sürgünlerde pulların koltuklarında ya üzeri pullu kısa bir sap veya sürgüncüğün üzerinde bulunur.

Ardıçlar çok dallanan ağaççık, bazen boylu bir ardıç veya dik duran, yerde sürünen çalı halinde bulunurlar (Kayaçık, 1980).

Dioecious veya monoecious yapraklarını dökmeyen tür çalı yada ağaçlardır. İnce kabuklu ağaçlardır. İğne ve diken şeklinde sert yaprakların körpe dalları üzerinde bulunur; olgun yaprakları iğnemsî sert olup üçlü halka dizilişli yapraklar veya pullu bir görünümü andıran çaprazımsî dizilişte, nadiren kısa, iğnemsî ve birleşmemiş yapraklar görülebilir. Çok sayıda ercikli erkek çiçeklere sahiptir. Dişi çiçekler

dibinden küçük devamlı bürgülerle sarılmış olup 3-8 puldan oluşan, etli sert bir meyve oluşturur, 1-3 yılda olgunlaşır. Tohumları kanatçiksizdir(Pamay, 1955).

Cupressaceae(selvigiller)'nın bir alt grubu olan Juniperus L.'i aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

1. Koltuk altında yetişen çiçekleri; tamamı iğne biçiminde ve dipten birleşmiş yaprakları vardır.

2. Kozalaklar 20-25 mm.'dir; üç tohumlu, meyve çiçeği oluşturmak üzere birleşirler. J. Drupacea

2. Kozalaklar genellikle 15 mm.'yi aşmaz; tohumlar serbesttir.

3. Yapraklar yukarısında beyazımsı bir stomalı banta sahiptir(Nadiren dipten belirsiz bir orta damarla ayrılır).

J. Communis

3. Yukarısında iki belirgin stoma bantları bulunan yapraklar vardır.

4. Kuvvetle bükülmüş yapraklar; siyahımsı kahverengi renkte olgunlaşmış minicik kozalaklar. J. Oblonga

4. Kuvvetle bükülmemiş yapraklar, olgunlaşmış kozalaklar koyu kırmızı, menekşe ya da parlak kahverengi.

J. Oxycedrus

1. Çiçekler dalın ucunda; yapraklar pullu görünümlü veya iğnemi yapraklar şeklinde ise dipte birleşmemiş olurlar.

5. Dar, dişli kenarlı pullu yapraklar; olgun kozalaklar koyu kırmızı renktedir. J. Phoenicia

5. Böyle bir görüntüsü olmayan pullu yapraklar; olgun kozalaklar, koyu menekşeden siyahımsıya değişir.

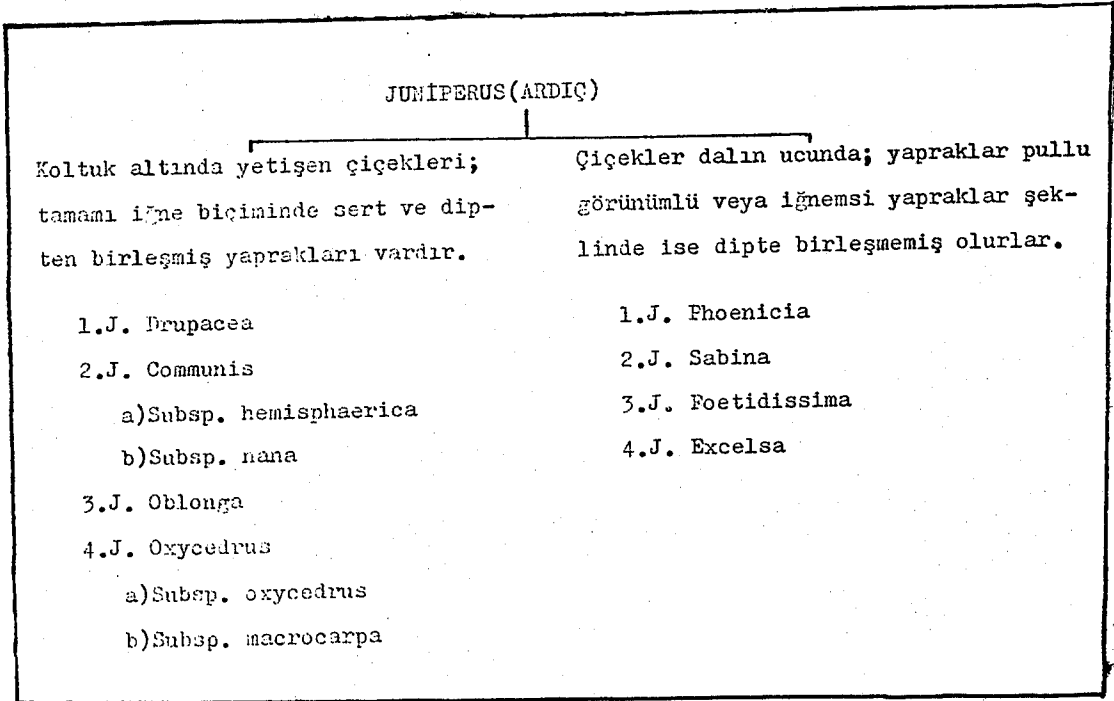
6. Olgun kozalaklar 4-6 mm. yere doğru eğilmiş, bitki sapına tutunmuş durumdadır. J. Sabina

6. Olgunlaşmış kozalaklar 7-12 mm.'dir, doğrusal bir bitki sapına bağlıdır veya değildir.

7. Dört kenarlı ince dallar, 1 mm. veya daha fazla kalınlıkta; tohumlar 1-2(+3). J. Foetidissima

7. İnce dallar narin, 0.8 mm.'den daha az kalınlıkta; tohumlar 4-6(-9). J. Excelsa

Bu gruplandırma Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Juniperus(Ardıç) Sınıflandırılması

Sect. Juniperus. Çiçekler, koltuk altından çıkar. Yapraklar daima üçlü halka dizilişli, iğnemsî, sert dipte birleşmiştir.

1. J. Drupacea L. (Lab.): Küçük dioecious ağaç, geniş taçlı yapraklar, mızrakımsı ucu uzun ve sivri 11-23 x 3-4mm. yukarıda iki geniş stoma bandı içerir. Kozalak 20-25mm. çapında yumurta şeklinden küremsiye değişir. Önemli ölçüde, büyükçe tepeli, kahverengiden siyaha değişen renklerde tozumsu salgıyla kaplıdır. Üç küçük tohumlu büyükçe bir çekirdek oluşturmak üzere birleşmiştir. Ormanlarda ya da fundalıklarda 1000-1500m.'de kayalık yamaçlarda bulunur.

Tip: (Türkiye'de Hatay), Monte Cassio, Labillardiere'de.

Toros, Amanos. Antalya Akseki civarı 1500m.'de, Antalya Kargı çayından Beydam'a kadar 1200m. yüksekliklerde, İçel'de Silifke'de, Gökbelen yaylasında 1050m.'de, Konya Karaman'dan Ermenek'e kadar, İçel'de Gözne civarında J. drupacea L.'e rastlanır.

Yunanistan, Batı Suriye'de çoğunlukla monotipik bir takım olarak incelenir. Arceuthos Ant. Kotschy, büyük kozalaklı olup tohumlar birleşerek bir bütün oluştururlar.

2. J. Communis L., (Şekil23)

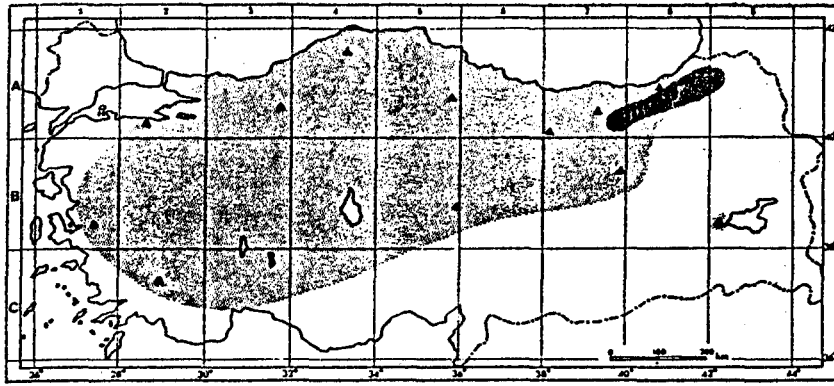
Dioecious çalılık veya ağaçlar tek bir genişçe stoma bandının üst düzeyinde görüldüğü yapraklar (nadiren çapraşık bir ana damar alt yarısındaki bandı böler) vardır. Kozalaklar 6-9mm., yumurta biçiminden küresele değişir. Olgunlaştıklarında rengi siyahtır. Üç toumlu serbesttir.

Franco tarafından birçok alt türe bölünmüştür. Bu

alt türlerden iki tanesi Türkiye'de vardır.

i-subsp. hemispherica: Düzgün yapraklar, hemen hemen takım veya grup halinde 2.5m.'ye kadar fundalık halinde bulunurlar.

ii-subsp. nana: Eğik yapraklar, çok yakın dizilmiş ya da üstüste konulmuş gibi, alçak fundalıklar 6m.'ye kadardır.



▲ *Juniperus communis* subsp. *nana*; ■ subsp. *hemisphaerica*.

Şekil 2.3

Tip:(Sicilya).

Doğu Karadeniz. Çoruh: Ardanuç, Kordevan Dağları., 2700m., Erzincan: Keşiş Dağları, 2600m. Cimin üzerinde.

Akdeniz Bölgesi, Kırım.

Kayalık yamaçlar, fundalıklar ve ormanlık etekler, 1100-2600m.; ağaç hattının üzerinde ve ağaç hattında genellikle bu tür baskındır.

Tip: Yerel değil.

Yaygındır fakat Kuzey Anadolu'da en yoğun olarak bulunur. Bursa: Uludağ., 1800-2180m., Bolu: Gerece'den Kızılcahamam'a kadar, 1350m., Kastamonu: Daday'dan Azdavay'a kadar,

1100m., Amasya: Sana Dağları., Sivas: Zara'dan Susehri'ne kadar, 2000m., Gümüşhane, Rize: Kardeş, 2600m., İzmir: Ödemiş Dağı, Bozdağ., 1800m., Kayseri: Erciyas Dağı., Bitlis: Nemrut Dağının krateri., 2400m., Denizli: Baba Dağı., 1800m.

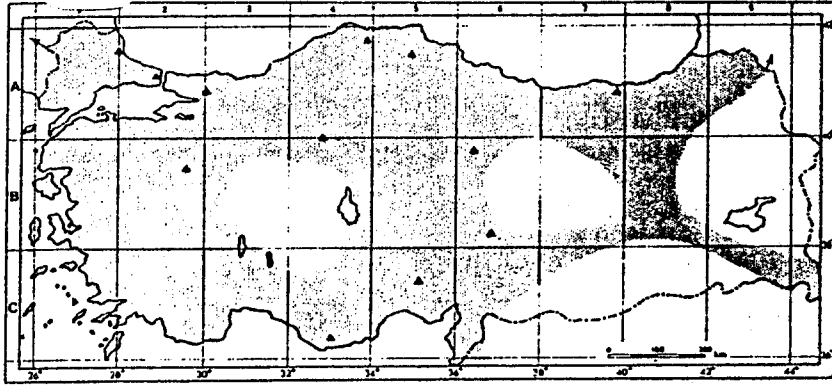
Kuzey ılıman bölgelerin dağlarında bulunur. Türkiye'de bu iki alt tür(subspecies)arasındaki dış farklılık oldukça az ve bir miktar ara ürün türlerine rastlanır. Örneğin: Çankırı'dan Ilgaz'a kadar, 2000m., Kütahya: Gediz ve Şaphane Dağı., 1700m., Murat Dağı., 1700m. Bunların bir kısmı epeyce uzun ve seyrek yapraklı ağaç ya da çalılar olan subsp. communis şeklinde olup genişçe dağılmıştır. Subsp. nana alt türünün Türkiye örnekleri genellikle çok az yere yakın olarak bulunur ve Avrupa'nın pekçok bölgesinden daha çok yelpaze şeklinde veya yelpaze şeklinde olmayan çalı oluştururlar. Öte yandan Avrupa'dakilere göre daha karmaşık yığınlar biçimindedir. Tekir Dağlarında J. Communis kayda tutulmuş olup bu nana subsp. communis ile ilişkili olabilir. Ancak desteklenmesi gerekir.

3. J. Oblonga beib.: Fundalık yapraklar gevşek olup daracık veya mızrakımsı görünümündedir. En büyüğü 16-20 x 1-1.5mm. kesitindedir. Yukarı kısmından açık seçik görünen bir orta damarla bölünen geniş beyaz stoma bandı bulunur. Bant çoğunlukla dipten kuvvetlice yansır. Olgun kozalaklar siyah-kahverengi olup 7mm.'ye kadar çaplı küremsi biraz tepesi taçı andırır. Üç tohumludur.

Türkiye'nin Kuzey Doğu Bölgeleri. Çoruh: Artvin; Erzurum: oltu; Kars yakınlarında Digor.

Kafkasya, Kuzey-Batı İnan. Bu örneğın özel türlerini Türkiye'de göremiyoruz, fakat örnekler Sovyet Ermenistan'ında mevcuttur. Bunlar karakteristik bir yaprak yayılımı gösterir ki yaprak şekil ve kozalak rengi bu türün tanınmasını kolaylaştırır.

4. J. Oxycedrus L., (Şekil24).



▲ *Juniperus oxycedrus*.

Şekil 2.4

Dioecious funda veya ağaçtır. Yapraklar, mızrak biçiminde seyrek, 6-25 x 1.5-2.5mm., ucu uzun sivri, yeşil, yüzeyin üst kısmında iki belirgin stoma bandı bulunur. Olgun kozalaklar küremsi veya küremsi şekilde değildir, çapı 20mm. kadardır, koyu kırmızı veya eflatundan canlı kahverengiye değişir, buruşuktur. İki alt subspecies'e ayrılabilir:

i-subsp. oxycedrus: Kozalaklar 6-8mm.; yaprakların genişliği 1.5mm.'ye kadardır.

ii-subsp. macrocarpa: Kozalaklar 10-20mm.; yaprakların genişliği 2.5mm.'ye kadardır.

Subsp. oxycedrus İspanya ve Fransa tarafından tanım-

lanmıştır.

Yaygındır, Kırklareli: Çilingöz, Çanakkale, İstanbul: Domuzdere, Büyükada; Bilecik: Bilecik'in kuzeyi, 300m.; Sakarya: Adapazarı'nın batısı, 50m.; Kastamonu: Seydiler'in kuzeyi, 1100m.; Sinop: Boyabat, 300m.; Samsun; Trabzon: Maçka, 300m.; İzmir; Kütahya: Çavdarhisar'dan Kütahya'ya kadar, 1100 m.; Ankara: Bala, Küre Dağı., 1800m.; Kayseri: Erciyas Dağı., Sivas: Yıldızeli'nin 5 km. kuzeyi; Bitlis; Antalya; İçel: Alahan, Mut'un 20 km. kuzeyi, 1500m.; Seyhan: Pozantı Dağı, Bü-rücek, 1300m.; Maraş: Koyunoluk Dağı; Adıyaman.

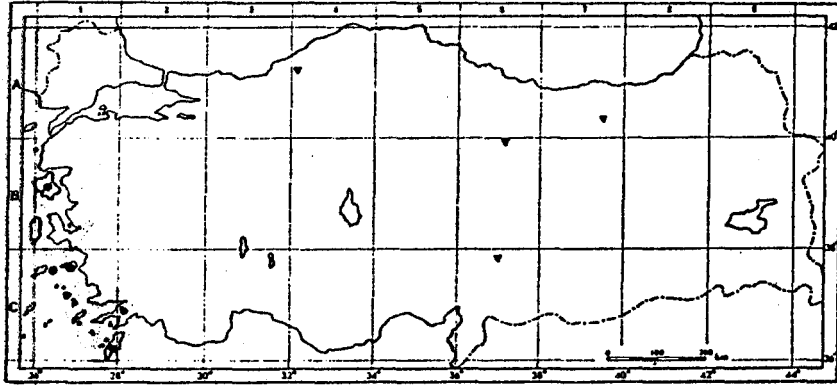
Güney Avrupa, Batı Suriye, Kuzey İran'da, Kafkasya'da E. hariç.

Akdeniz'in kıyılarında, subsp. oxycedrus ile birbirine karıştığını göstermiştir.

Sect. Sabina Spach. Çiçekler uçta, yetişkin bitkilerde yapraklar çaprazvari pullu ve kiremit dizilişi gibi, nadiren iğnemsî, fakat bu taktirde dipten birleşmemiş yapıdadır.

5. J. Bhoenicia L. (Şekil25).

Küçük monoecious ağaç, 4 metreye kadar ince dallar çok zayıf bir yapıya sahiptir, pullu yapraklar 1.5mm.'ye kadar kalınlıkta paralel kenar biçiminde sıkışık sırtlı dikdörtgenimsî basık torbacıklı kenarları (scarious) biçimindedir. Kozalaklar düzensiz biçimde küremsî c. 10mm., olgunlaştıklarında siyahımsıdan yeşile, son şeklinde de koyu kırmızıya dönerler. Tohumlar 3-9. Fundalıklar deniz kıyıları civarında 350m.'ye kadardır.



● *Juniperus phoenicia*; ▼ *J. sabina*.

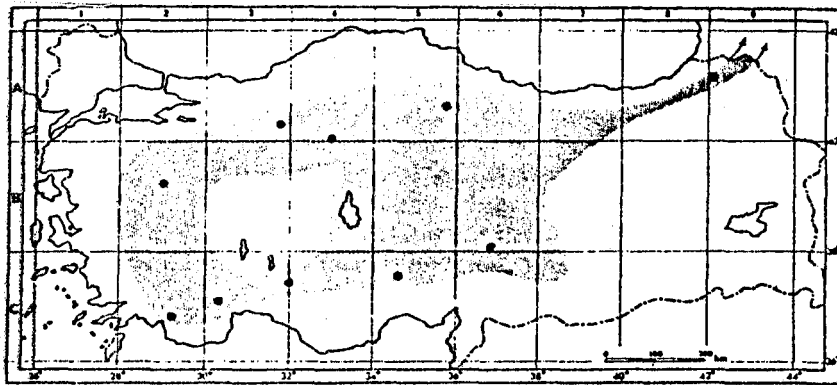
Şekil 2.5

Güney Avrupa ve Montpellier'de bulunmaktadır.

Batı Anadolu, Adalar.; Muğla: Marmaris'ten Emecik'e kadar, 350m.

Akdeniz kıyılarında da bulunmaktadır. Pamay, düzeltilmemiş bir yayılım haritası vermektedir.

6. *J. foetidissima* willd., (Şekil 26).



● *Juniperus foetidissima*.

Şekil 2.6

Dik ağaç 10m.'ye kadar, nadiren 20m.'ye kadar çıkar. Keskince dörtköşeli. Yetişkin yapraklar üçgenimsi, sivri veya iğne şeklindedir. Kozalaklar küresel, 6-9mm., dik çiçek sapsarı üzerine tutulmuş, koyu kahverengi veya siyahtır. Tohumlar 1-2(-3) serbesttir. Genellikle ağaç hattının üzerinde 700-900m. fundalık oluştururlar.

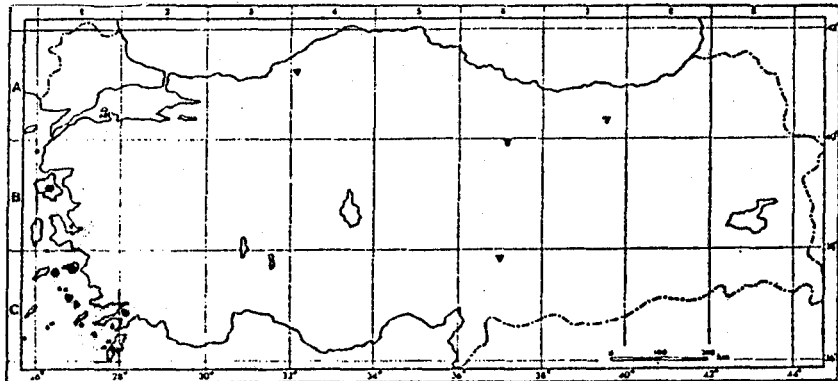
Tip: Ermenistan, Tournefort.

E.'nin dışındakiler seyrek olarak dağılmışlardır.

Ankara: Beypazarı, 1250m.; Amasya: Ak. Dağı., 1700-1900m.; Gümüşhane; Çoruh: Ardanuç ve Artvin arasında, 700m.; Balıkesir: Ida(Kaz Dağı); Kütahya: Murat Dağı., 1000m.; Ankara: Beynam; Maraş: Göksun'un 5 km. güneyi, 1600m.; Muğla: Baba Dağları., Fethiye üzerinde, 1100m.; Antalya: Termesus, 700m.; Konya: Konya'nın batısı, 1300m.; Niğde: Pozantı ve Y. Meydan arasında., 1500-1700m.

Balkan Peninsula bölgesi, Batı Suriye, trans Kafkasya, Kıbrıs. Genellikle *J. Excelsa* ile karıştırılır. Fakat dağılımı daha sınırlıdır.

7. *J. sabina* L.: (Şekil25):



● *Juniperus phoenicia*; ▼ *J. sabina*.

Bir metreye kadar bodur fundalık şeklindedir. İncecik dalları fazlasıyla narindir, tombul-dörtköşelidir. Pullu yapraklar c.1mm., birbirine çok yakın ve düzenli biçimde basık, üçgenimsi, oblong sırt torbacığı biraz basık durumundan ötürü belirgindir. Küremsi kozalaklar, 6mm.'ye kadar olgunlaştıklarında mavi-siyah renkli olup, yansımış çiçek sapına tutulmuştur. Tohumlar genellikle ikilidir. Rakım 1400-2000m.'dir.

İtalya'dan Siberya, Olympus, Ağrı ve Portekiz'de görülmektedir.

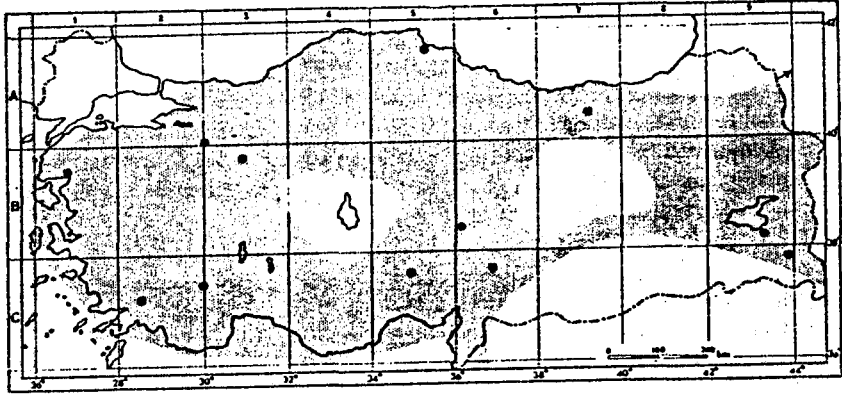
Kuzey Anadolu, Anti-Toroslar. Zonguldak: Kel Tepe, 1700m.; Gümüşhane: 1400m.; Sivas: Yıldız Dağı., 1800m.; Maraş: Ahir Dağı., 2000m.

Kuzey ve merkezi Avrupa, Kırım, Batı Kafkasya, İran. J. Sabina ve J. Foetidissima arasındaki farklılıklar pek belirgin değildir. J. Foetidissima tepesindeki serbest yapraklara sahip olarak tanımlanır (Bu nedenle muhtemelen en azından uçlarının dorukları bir parça önemlidir). Halbuki J. Sabina tamamıyla sıkışık yapraklara sahiptir. Bazı Türkiye tipleri J. Sabina'nın sıkışık yapraklarını içerir, fakat 6mm.'den uzun dik kozalakları vardır. J. Foetidissima'nın karakteristiğidir. Örneğin Antalya: Gediz Dağı, Bozburun Dağı.; Konya: Beyşehir'den Konya'ya kadar, 1400m.

8. J. Excelsa bieb.: (Şekil 27).

20m.'ye kadar uzunlukta ağaçlardır. İnce dallar çok narin bir yapıya sahiptir. 0.8mm.'den daha düşük genişliktedir. Yetişkin yapraklar üçgenimsi olup az çok sıkışık-

tır. 1 ve 1.5mm. Arkada ovalden doğrusala değişen açıkça görünür torbacığı vardır. Kozalaklar küremsi 7-10mm., koyu menekşemsi kahverengi. Tohumlar 4-6'lı kuru kayalık yamaçlarda bulunur(300-2300m.). Toroslarda sık ağaç hatını oluştururlar.



● *Juniperus excelsa*.

Şekil 2.7

Oldukça geniş miktarda yayılmışlardır. Bilecik: 300-400m.; Sinop: Gerze'den Boyabat'a kadar, 500m.; Tokat; Gümüşhane: Torul, 1000m.; Balıkesir: İda(Kaz Dağı); Eskişehir: Eskişehir'in kuzeyi, 400m.; Kayseri: Bakir Dağı., 2300m.; Van: Şatak'ın 5 km. kuzeyi; Muğla: Kara Tepe, 500m.; Burdur: Hacılar, Burdur'un 25 km. güneyi, 1075m.; Antalya: Beydan, Alanya'nın kuzey-doğusu, 1000m.; Seyhan: Pozantı ve Y.Meydan arası., 1400-1700m.; Maraş: Ahir Dağı; Hakkari.

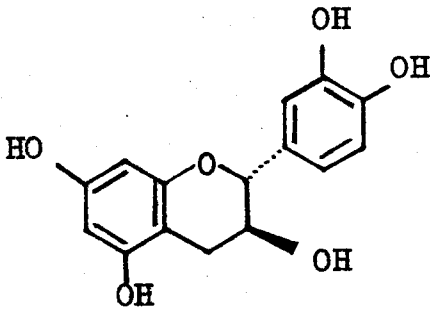
Balkan Penisula Bölgesi, Kırım, Kıbrıs, Batı Suriye, İran ve Afganistan. *Juniperus macropoda* boiss., İran'da bulunmakta olup diğerlerinden ayrılabilir gibi gözükmemektedir. *Juniperus excelsa* özellikle bir Irano-Turanian bitkisidir.

Fakat Anadolu'da *Juniperus foetidissima* ile buluştuğu Akdeniz bölgesine kadar yayılır.

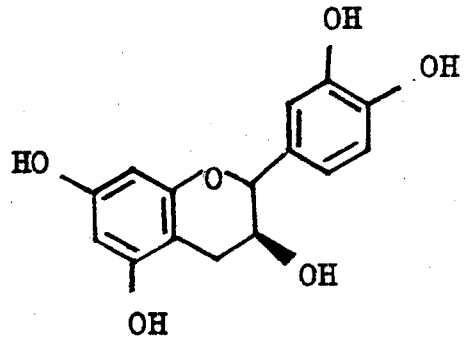
3. JUNIPERUS L. TÜRÜNDE İZOLE EDİLEN TERPENOID BİLEŞİKLER

Bu bölümde 2. bölümde incelediğimiz *Juniperus L.* (ardıç) türünün alt familyası olan *J. drupacea*, *J. oblonga*, *J. oxycedrus*, *J. phoenicea*, *J. sabina*, *J. foetidissima*, *J. communis*'den izole edilen, yapısını 1. bölümde incelediğimiz terpenoid bileşiklerden bahsedilecektir.

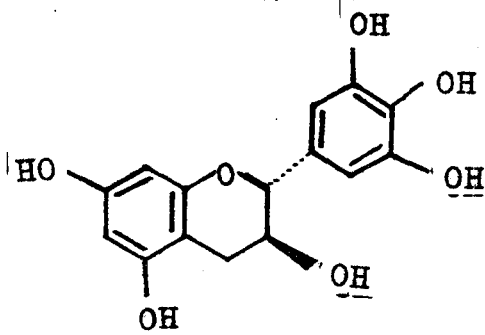
J. Drupacea: Bu alt grup hakkında Türkiye'de yetişen bu tür ardıçtan flavan yapısında (+)-catechin(63), (-)-epicatechin(64) ve (+)-gallocatechin(65), (-)-epigallocatechin(66)'in bulunduğu bildirilmiştir(Sakar, M.K., 1985).



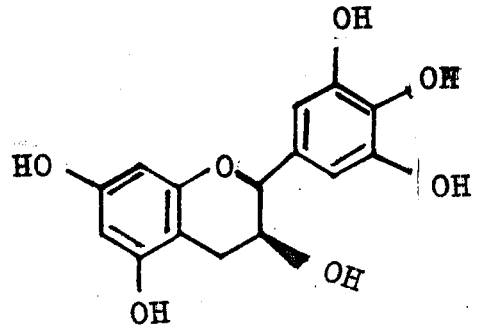
63



64



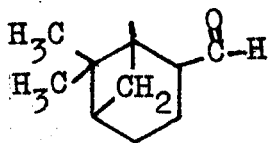
65



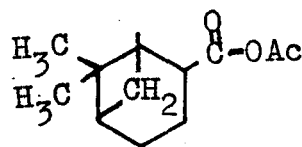
66

J. Communis(bodur ardıç): Bu alt grup İspanyol araştırmacı Pascual Teresa ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir. Bu araştırmacı grup bodur ardıcın meyvelerinin içindeki uçucu yağları ve uçucu olmayan kısmı izole etmiştir.

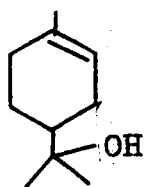
Meyvelerin içinde monoterpenik yapıda citronellal(14), myrtenal(67), myrtenil acetate(68), menthol(11), terpineol(69), p-cymenol(70), p-menthane-1,2,4-triol(71); seski-terpen yapısında α -copaene(72), γ -elemene(73), α -muurolene(74), γ -muurolene(75), β -selinene(37), selinan-7(11)-diene(76), cis-calamane(77), caryophyllene(38), humulene oxide(78) ve aromadendrene(79) bileşiklerinin bulunduğu ilk defa rapor edilmiştir(Teresa, J. de P., 1976).



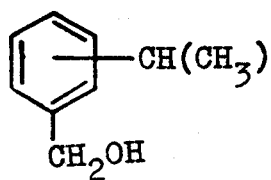
67



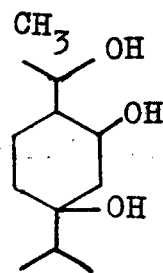
68



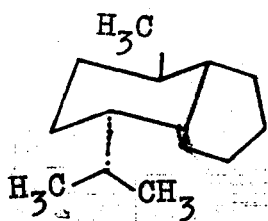
69



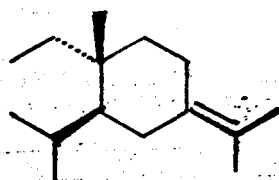
70



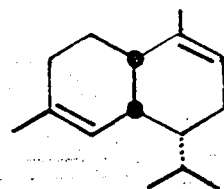
71



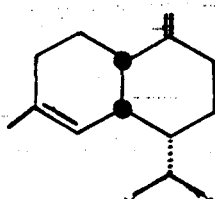
72



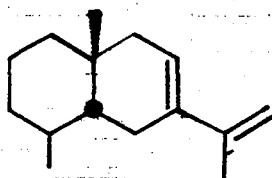
73



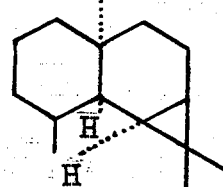
74



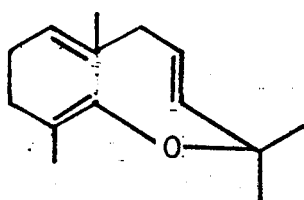
75



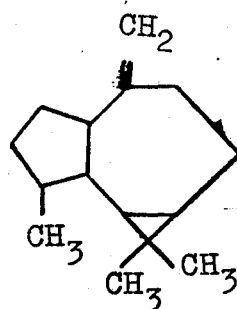
76



77

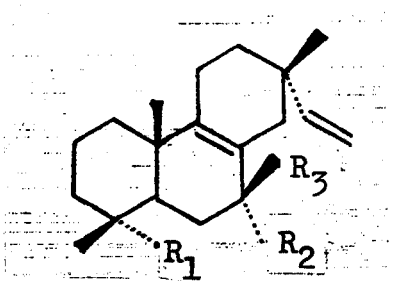


78

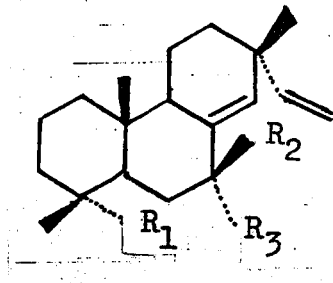


79

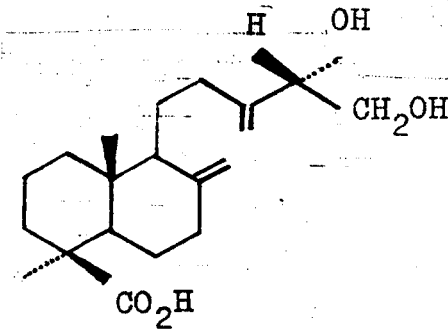
Ayrıca bodur ardıcın yaprakları da incelenmiş ve yaprakların içinde 7-oxo-13-epi-pimera-8-15-dien-18-oic acid (80, $R_1=R_2=OH$, $R_3=CO_2Me$), 7 α -hydroxysandaracopimaric acid(81, $R_1=CO_2H$, $R_2=H$, $R_3=OH$), (14S)-14,15-dihydroxyabda-8(17),13(16)-dien-19-oic acid(82), biflavanoil yağ asitle birlikte izole edilmişlerdir.



80



81

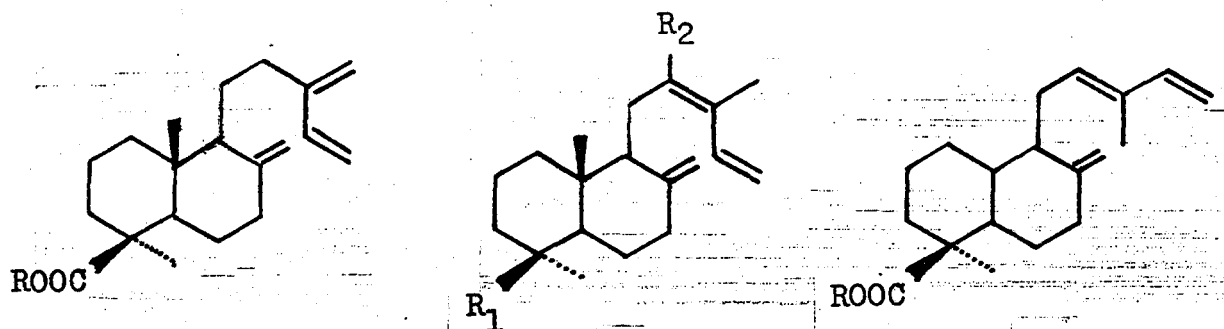


82

J. Oblonga: Bu alt gruba ait bilgiye kaynaklarda rastlanmamıştır.

J. Oxycedrus(katran ardıcı): Bu alt grupta İspanyol Pascual Teresa ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir. Katran ardıcının meyvelerinden myrce-communic acid [abda-8(17),13(16),14-trien-19-oic] (83), cis-communic acid(84),

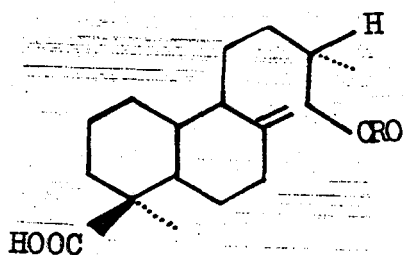
trans-communic acid(85), sandaracopimaric acid(81, $R_1=CO_2H$, $R_2=R_3=H$), imbricatalic[15-oxo-labd-8(17)-en-19-oic](86, $R=H$) ve Junicedric [labd-8(17)-en-15,19-dioic](87)ve myrce-communic asidin dimerinin(88)izole edildiği rapor edilmiştir(Teresa, J. de P. and etals, 1974).



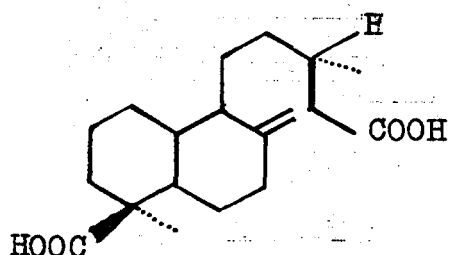
83

84

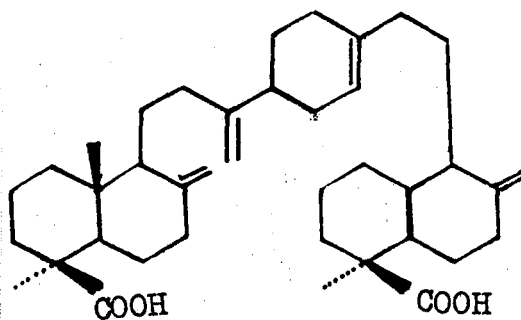
85



86

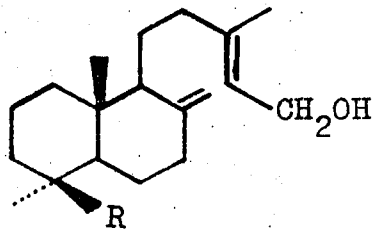


87

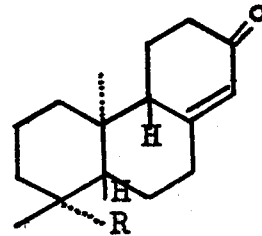


88

J. Phoenicea(finike ardıcı): Bu alt grup da yine İspanyol araştırmacı Pascual Teresa ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir. Finike ardıcının meyvelerinden labdane iskeletli diterpenik asitlerden myrceommunic acid(83, R=H), cis-communic acid(84, R₁=CO₂H, R₂=H), trans-communic acid(85), isocupressic acid(89, R=CO₂H), imbricatalic acid(86), 15-methyl-imbricatalic(86, R=Me), junicedric acid(87) ve 12(R)-hydroxy-myrceommunic acid(84, R₁=H, R₂=OH) yapılarındaki maddelerin izole edildiği bildirilmiştir. Ayrıca sandaracopimaric acid(81, R₁=CO₂H, R₂=R₃=H) ve abietane(90) iskeletindeki yapılar izole edilmiştir(Teresa, J. de Pascual and etals, 1978).



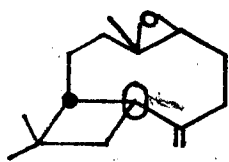
89



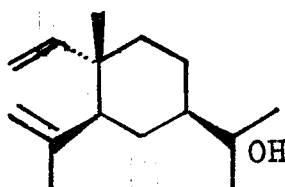
90

Ayrıca *J. phoenicea*'nın nötral fraksiyonundan da bazı diterpenoidler izole edilmiştir. Caryophyllene(38), caryophyllene oxid(91), elemol(92) ve yeni bileşik olan α -cadinol methyl ether(93); labdane iskeletindeki diterpenler, manoyl-oxide(94), cis-comunal(95), agatholal(96), agathadiol(97),

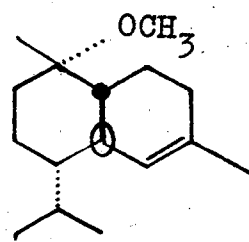
trans-comunal(98) ve sandaracopimaral (81,R=CHO); abietane iskeletindekiler ise abieta-8,11,13-triene(99), 4-epi-dehidroabietal(90, R=CHO), 4-epi-abietal(90, R=Me), 4-epi-abietol (90, R=CO₂H) ve ayrıca abieta-7,13-dien-3-one(99), 7 α -hydroxy-4-epi,dehydroabietal(100) izole edilmiştir(Teresa,J. de P. and etals, 1978).



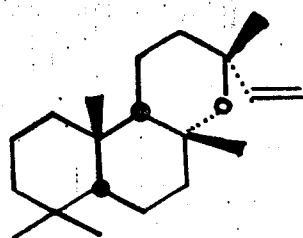
91



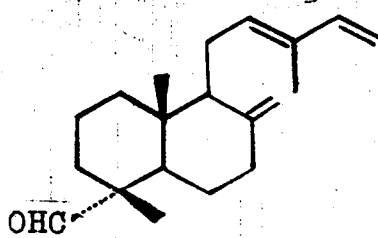
92



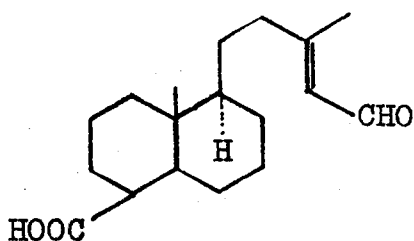
93



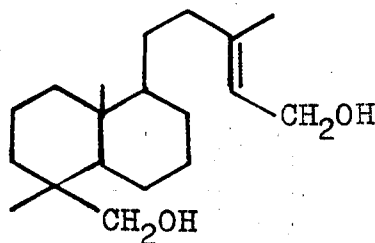
94



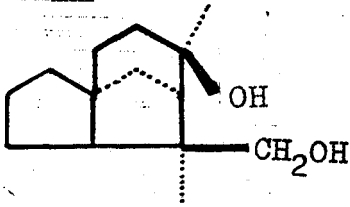
95



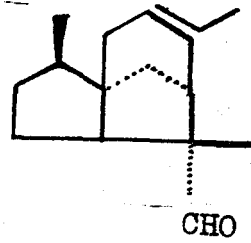
96



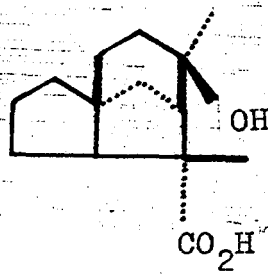
97



103



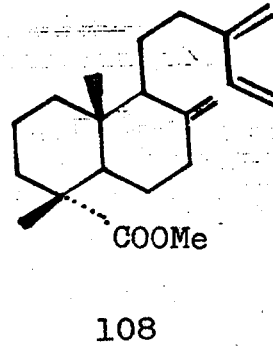
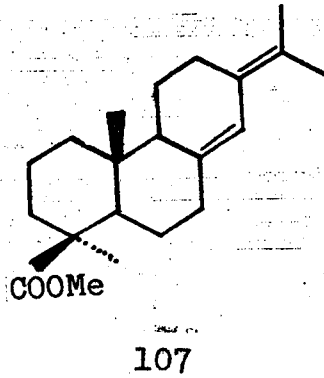
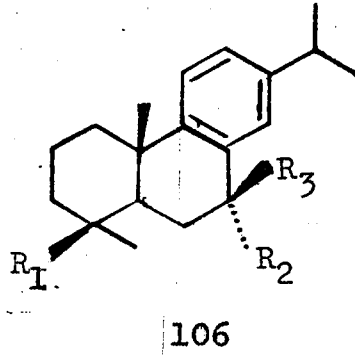
104



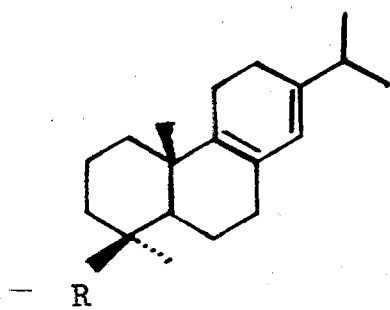
105

J. Sabina(sabin ardıcı): Bu alt grup yine İspanyol araştırmacı gruplar Joaquin de Pascual ve arkadaşlarıyla, Pascual Teresa ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Joaquin de Pascual ve arkadaşları sabin ardıcının meyvelerinden labdane, pimarane ve abietane iskeletinde diterpenoid ve seski-terpenoid izole etmişlerdir. Bu terpenoid bileşikler methyl-calitrisate(106, $R_1=COOMe$, $R_2=R_3=H$), methyl-4-epi-abietate(90, $R=Me$), methyl-4-epi-neoabietate(107), [6], methyl myrcecommunate(isocommunate)(108), methyl-cis-communate(85, $R=Me$), methyl sandaracopimarate(81, $R_1=CO_2Me$, $R_2=R_3=H$), methyl-trans-communate(84, $R_1=CO_2Me$, $R_2=H$), myrcecommunate(83, $R=Me$), cis-communate(85, $R_1=Me$), methyl sandaracopimarate(81, $R=Me$),

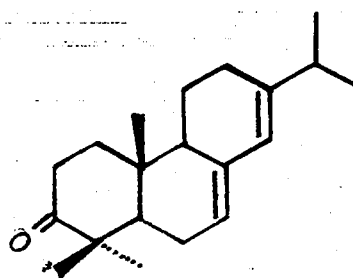
methyl-trans-communate(84, $R_1=CO_2Me$, $R_2=H$), methyl 7-oxo-callitrisate(90, $R=H$) ve methyl-7 α -hydroxy callitrisate(90, $R=OH$)' dir.



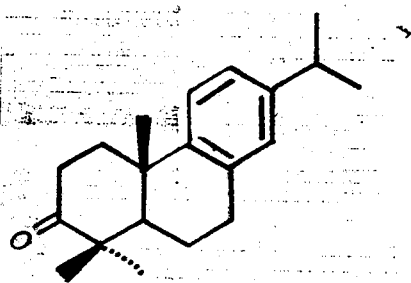
Ayrıca nötür fraksiyondan da abieta-7,13-dien(106, $R_1=R_2=Me$), trans-bioformene(84, $R_1=Me$, $R_2=H$), 4-epi-dehydroabietal(90, $R=CHO$), 4-epi-abietal(90, $R=Me$), trans-communal(84, $R_1=CHO$, $R_2=H$), sandaracopimaral(81, $R=CHO$), 4-epi-palustral (109, $R=CHO$), abieta-7,13-dien-3-one(110), abieta-7,11,13-trien-3-one(111), epi-dehydroabietol(106, $R_1=CH_2OH$, $R_2=R_3=H$), 4-epi-abietol(90, $R=CH_2OH$), sandaracopimarol(81, $R_1=CH_2OH$, $R_2=R_3=H$), abietol(90, $R=CH_2OH$), labd-E-13-ene-8,15-diol(112) ve seski-terpen yapısında olan oplopanone(113) ve oplopenone (114) izole edilmiştir(Joaquin, de P. and etals,1983).



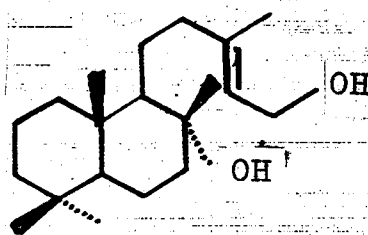
109



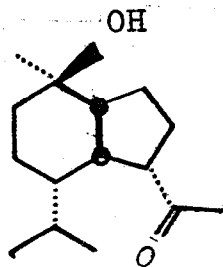
110



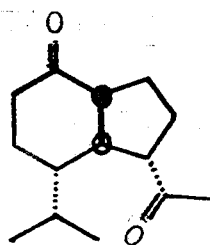
111



112

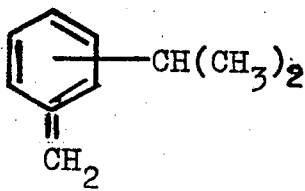


113

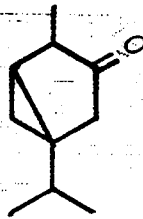


114

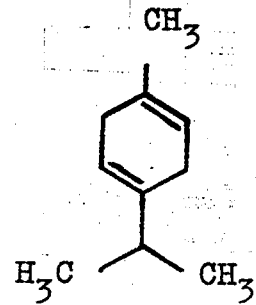
Sabina ardıcının meyveleri Pascual Teresa ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Monoterpen yapısında α -pinene(1), p-cymene(115), α -thujone(116), γ -terpinene(117), camphane(118), β -pinene(119), Δ^3 -carene(120), limonene(9), ve myrcene(10); seski-terpen yapısında germacrene(121), δ -cadinene(122), β^1 -cadinene(123), δ -muurolene(75), γ -cadinene(124), δ -elemene(125), β -selinene(37), caryophyllene(38), γ -elemene(73), β -elemene(126), γ -selinene(127) ve diterpen abieta-7,13-dien(90, R=Me), sandaracopimaradiene(128), abieta-trien(106), palustridiene(abieta 8,13-diene)(109, R=Me)'in izole edildiği bildirilmiştir(Teresa, J. de Pascual and etals, 1978).



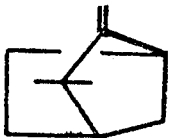
115



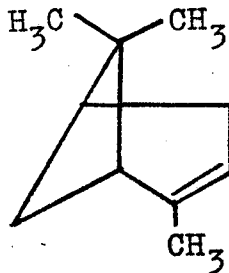
116



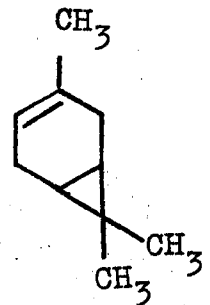
117



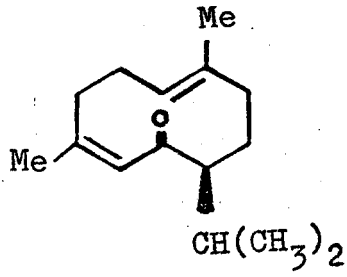
118



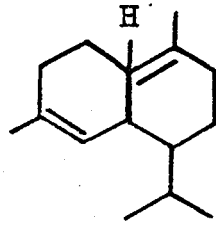
119



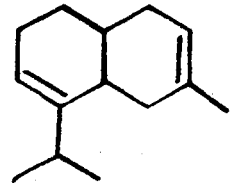
120



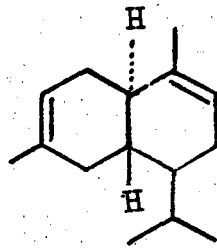
121



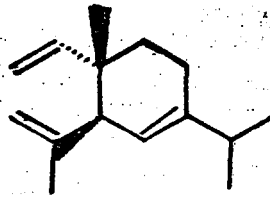
122



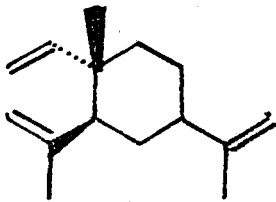
123



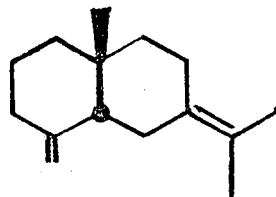
124



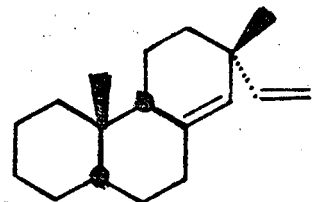
125



126

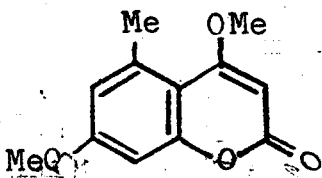


127

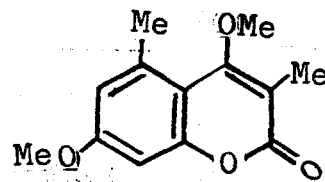


128

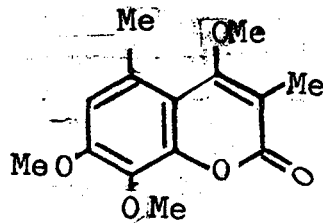
Sabina ardicının yapraklarının incelenmesi sonucunda da coumarine yapısında siderine(129), coumarsabine(130), 8-methoxycoumarsabine(131) izole edilmiştir(Joaquin, de Pascual and etals,1981).



129



130



131

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bölüm 3'de Juniperus L.'in alt familyası olan Juniperus Drupacea, Juniperus Communis(bodur ardıç), Juniperus Oxycedrus(katran ardıç), J. Phoenicea(finike ardıç), J. Foetidissima(kokulu ardıç), J. Sabina(sabin ardıcı) incelenmiş, meyveleri ve yaprakları içindeki terpenoid bileşikleri izole edilmiştir. Az miktarda da olsa flavanoid yapısında bileşiklere(J. Communis)'de rastlandığı rapor edilmiştir(Teresa, J. de Pascual and etals, 1974).

Juniperus Oblonga, Juniperus Excelsa hakkında kaynaklarda herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Bu iki alt gruptan J. Excelsa'nın(kara ardıç) Bölüm 2'de(bkz. sayfa 35) Türkiye'de bulunduğu yerler belirtilmişti. Bu çalışma da Eskişehir'e en yakın bölge olan Bilecik'den toplanan kara ardıç yaprak ve meyveleri incelenmek istenmiştir.

5. DENEL BÖLÜM

5.1. Kullanılan Çözücüler

Metanol ve etanol, önce kalsiyum oksit ile, sonra magnezyum ve iyot ile geri soğutucu altında refluks edilmiş, ve damıtılmıştır.

Kloroform önce su ile özütlenmiş, sonra susuz kalsiyum klorür'de bir gece bekletilip, damıtılmıştır.

Petrol eteri(40-60°C), toluen, etil asetat, n-heksan Merck kalitede kullanılmıştır.

5.2. Maddelerin Fiziksel Verilerinin Saptanması

I.R. Spektrumları: 270-30 Hitachi Spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) ile alınmıştır.

U.V. Spektrumları: 150-20 Hitachi Spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) ile alınmıştır.

N.M.R. Spektrumları: Jeol PMX 60 MHz'lik SI Spektrofotometer (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) ve Bruker AC-80 200 MHz'lik Spektrofotometer (TÜBİTAK. MAE) ile alınmıştır.

Gaz Kromatografisi: Shimadzu GC-9AM Gaz Kromatografisi ve Shimadzu C-R3A Gaz Kromatografisi Yazıcısı (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi) kullanıldı.

Öğütücü: Retsch "ZM-1" markalı cihaz ve 0.5mm.'lik e-lek kullanarak (Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi).

alınmıştır.

Kolon Kromatografisi için Merck kalitede silikagel (GF.254 60) kullanılmıştır.

İnce Tabaka Kromatografisi için Merck kalitede silikagel (GF.254 60) kullanılmıştır. Analitik çalışmalar için plaka kalınlığı 0.25mm., preparatif çalışmalar için plaka kalınlığı 0.75mm.'dir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Juniperus Excelsa L.'in Özütlenmesi ve Asidik, Nötür Fraksiyonlara Ayrılması

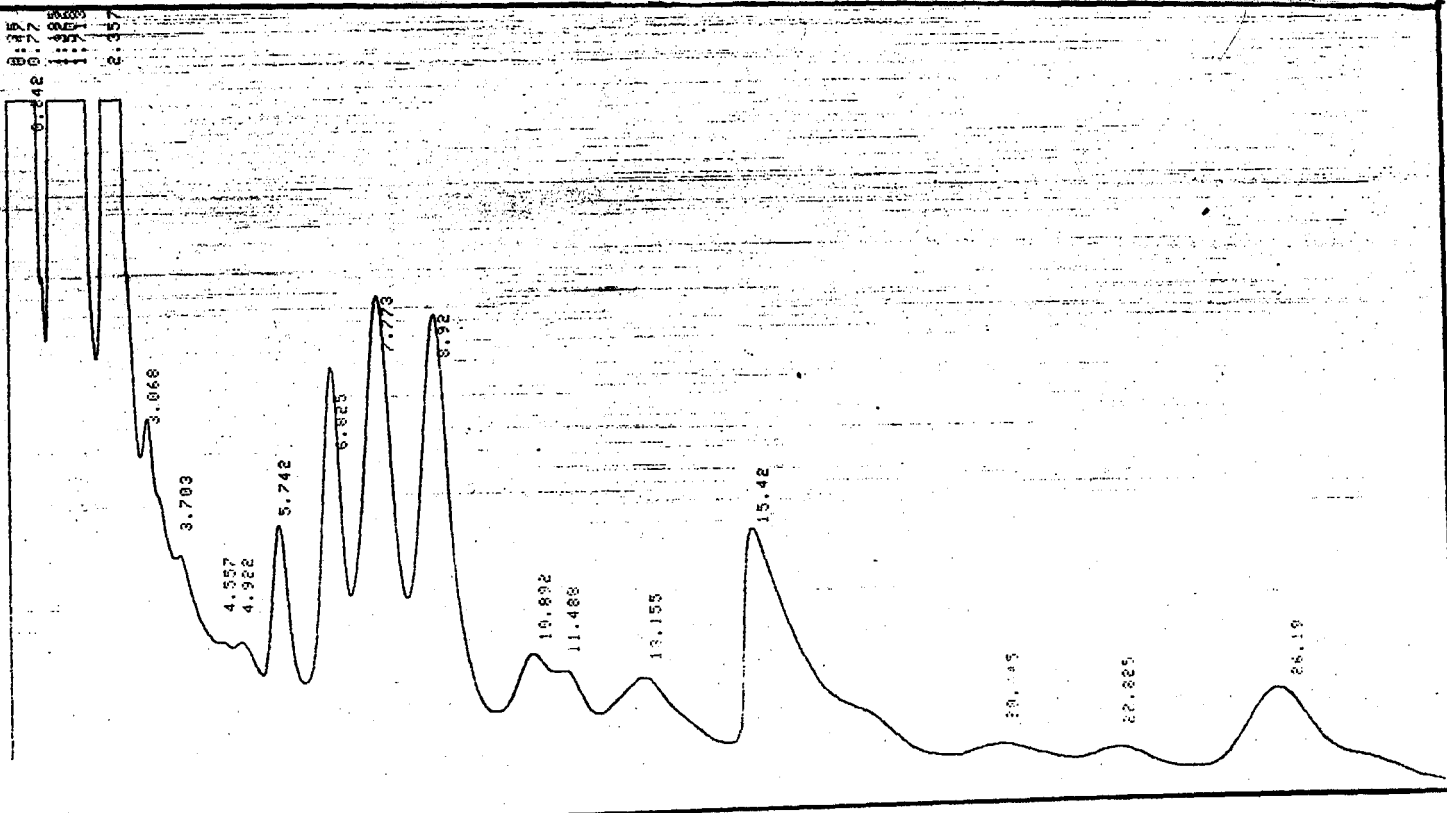
Bilecik bölgesinden toplanan (Şekil 2.7, sayfa 36) yaprak ve tomurcuklar otomatik öğütücüde 0.5 mesh büyüklüğünde öğütüldü. Öğütülen kısımdan 200 gram alındı ve petrol eteri ile sokslet de 8 saat süre ile özütlendi. Petrol eterinin vakum altında buharlaştırılmasından sonra, 6.73 gram ham-özüt elde edildi. Ham özüte %5'lik Na_2CO_3 çözeltisi eklendi ve karışım kloroform ile özütlendi. Kloroform fazı vakum altında yoğunlaştırıldı. Bu faz nötür faz olarak ayrıldı. Su fazındaki asit tuzları %10'luk HCl ilavesiyle tuzlarından kurtarıldı ve tekrar kloroform ile özütlendi. Kloroformun vakum altında buharlaştırılmasıyla asidik fraksiyon da uzaklaştırıldı.

6.2. Nötür Fraksiyonun Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi

Nötür fraksiyonun analitiksel olarak gaz kromatografisi incelendi. GE-SE 30 Polyetilenglikol (Carbowax) kolonu, FID dedektörü kullanıldı.

Kolon Sıcaklığı	130°C
Dedektör Sıcaklığı	170°C
Enjeksiyon Sıcaklığı	170°C
Atten. Ayarı	Atten 0
Azot Akış Hızı	20 ml/dk
Hidrojen Akış Hızı	400 ml/dk

Yukarıdaki şartlarda alınan gaz kromatogramında 24 madde olduğu anlaşılmıştır(Şekil 6.1a ve 6.1b). Kromatogramda ilk gelen madde ile son gelen madde arasındaki zamanın 26.19 dakika olduğu da gözlemlendi.



Şekil 6.1a Nötür fraksiyonun kromatogramı (GE SE-30, polyetilenglikol, kolon sıcaklığı 130°C).

CHROMATOPAC C-RSA		FILE		0		
SAMPLE NO 0		METHOD		41		
REPORT NO 140						
PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.35	5428992	E		62.6725	
2	0.47	586601	SV		6.9358	
3	0.77	199	T		0.003	
4	0.842	1146	TU		0.0174	
5	1.185	5469	T		0.0833	
6	1.322	62846	V		0.957	
7	1.508	24371	V		0.3711	
8	1.713	35183	V		0.5358	
9	2.357	293937	SV		4.4761	
10	3.068	1098	T		0.0107	
11	3.703	325	T		0.0649	
12	4.557	114	T		0.0617	
13	4.922	597	TU		0.0091	
14	5.747	5027	T		0.0766	
15	6.825	13246	T		0.2017	
16	7.773	25099	TU		0.3827	
17	8.92	24686	TU		0.3759	
18	18.892	4182	T		0.0622	
19	11.468	2674	TU		0.0467	
20	13.155	6265	TU		0.6954	
21	15.42	27507	T		0.4189	
22	20.445	1463			0.0223	
23	23.825	1393			0.0212	
24	26.19	14308			0.2179	
TOTAL		6566864			99.9999	

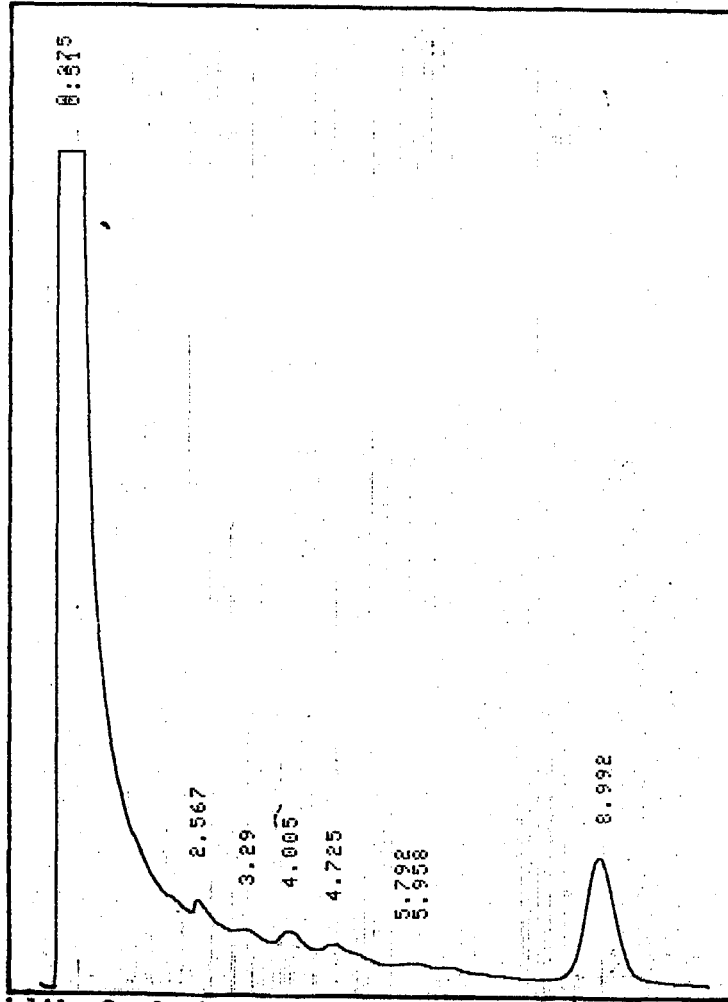
Şekil 6.1b Şekil 6.1a'daki kromatogramda gözlenen piklerin R_t değerleri ve yüzde derişimleri.

6.3. Asidik Fraksiyonun Gaz Kromatografisiyle İncelenmesi

Asidik fraksiyon analitiksel olarak gaz kromatografisiyle incelendi. GE-SE 30 Polyetilenglikol (Carbowax) kolonu, FID dedektörü kullanıldı.

Aşağıdaki şartlarda alınan gaz kromatogramında 7 madde olduğu anlaşıldı (Şekil 6.2). Kromatogramda ilk gelen madde ile son gelen madde arasındaki zamanın 8.992 dakika olduğunda gözlemlendi. Kolon sıcaklığı 120°C 'den 170°C 'ye kadar ayarlanarak optimum rezolüsyonun hangi sıcaklıkta olduğu incelendi. 130°C 'nin optimum sıcaklık olduğu anlaşıldı.

Kolon Sıcaklığı	130°C
Dedektör Sıcaklığı	170°C
Enjeksiyon Sıcaklığı	170°C
Atten. Ayarı	Atten. 0
Azot Akış Hızı	20 ml/dk
Hidrojen Akış Hızı	400 ml/dk



Şekil 6.2. Asidik fraksiyonun kromatogramı (GE SE-30, polyetilen glikol, kolon sıcaklığı 130°C).

6.4. Asidik Fraksiyonun İ.T.K. İle İncelenmesi

Asidik fraksiyonun İ.T.K. (SiO_2) değişik çözücü karışımları (kloroform:etil asetat, 9:1), (n-heksan:eter, 1.5:8.5), (toluen:etil asetat, 9.3:0.7) denendi. En iyi ayırımın (toluen:etil asetat, 9.3:0.7) karışımı kullanıldığında olduğu görüldü. İ.T.K.'nde beş madde olduğu gözlemlendi. Renkleri gözleyebilmek için anisaldehit-sülfürik asit reaktifi plakaya püskürtüldü ve 110°C'de 10 dakika etüvde bekletildi. Daha sonra İ.T.K. plakası incelendiğinde (şekil 11), beş maddenin varlığı saptandı. İlk olarak $R_f=0.2469$ da kahverengi renkte bir spot halinde bir numaralı madde gözlemlendi. Ardın-

dan $R_f=0.3209$ da pembe renkli bir madde tespit edildi. R_f 0.3950 de ise açık-kahverenkli madde gözlemlendi. Plakada bu maddenin üstünde $R_f=0.5185$ de açık-kahverenkli maddenin varlığı saptandı. Plakanın en üst kısmında $R_f=0.6913$ de kahverenkli madde teşhis edildi.

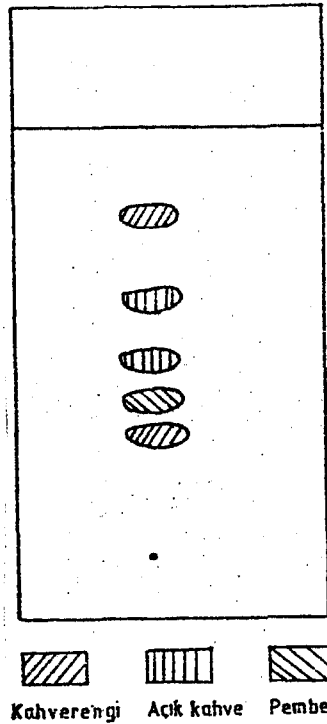
6.5. Asidik Fraksiyonun Kolon Kromatografisi ve Preperatif İ.T.K. İle Ayrılması

2.67 gram asidik fraksiyon 3cm. çapında, 60cm. yüksekliğinde kolonda(SiO_2) ayrılmaya çalışıldı. Yaklaşık 10ml.'lik kısımlar halinde toplandı.

1-5	I nolu madde	(kahverengi)	$R_f=0.692$
6-10			
13-20	II nolu madde	(açık-kahve)	$R_f=0.519$
21-24	III nolu madde	(" ")	$R_f=0.395$
25-26	IV nolu madde	(pembe)	$R_f=0.320$
27-40			
41-43	V nolu madde	(kahverengi)	$R_f=0.247$
44-48			

Kolondan alınan ilgili numaralı maddelerin birbirleriyle aynı olanları analitik İ.T.K. ile belirlendi. Ardından aynı olan kısımlar birleştirilerek preperatif İ.T.K. ile saflaştırılmaya çalışıldı. Yapılan analitik İ.T.K. ile saf olup olmadığı kontrol edildi. Ancak saf gözükmesine rağmen yapılan preperatif İ.T.K. sonucunda saf olmadığı tespit edildi. Bu yapılan saflaştırma işlemi 4-5 kez tekrarlandı ve sonuçta

herbiri yaklaşık 8-10mg. saf olabilecek tarzda madde elde edildi ve bunun sonucunda saf kabul edilebilecek bes maddenin I.R., U.V., N.M.R. spektrumları alınıp yapıları tayin edilmeye çalışıldı.



Şekil 6.3. Asidik özütün analitik i.T.K.'si.

I. MADDE:

I.R. (CCl_4 , $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 3500-3300, 1724, 1700, 1550-1460, 910 cm^{-1} (Şekil 6.8).

U.V. (EtOH, λ_{max} , nm): 235.94, 262, 275(sh) nm (Şekil 6.9).

N.M.R. (CDCl_3 , δ); 0.889(3H, d), 0.9206(3H, s), 0.957(3H, s), 1.255(3H, s), 1.3793-1.4926 ve 1.627-1.747 ppm (glikosidik yapı), 2.1745(2H, s), 3.655(2H, s), 4.20-4.21 (1H, dxd), 7.55-7.70 ppm (aromatik yapı) (Şekil 6.10).

II. MADDE:

I.R. (CCl_4 , $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 3500-3300, 1740, 1558-1480, 1280

(Şekil 6.11).

U.V. (EtOH, λ_{max} , nm): 274, 288(sh), 320.3, 335.9(sh)

(Şekil 6.12).

N.M.R. (CDCl_3 , δ): 0.838(3H, d), 0.88(3H, s), 0.905(3H, d), 1.25(3H, s), 3.66ppm(d)-4.20ppm(d), 4.23(1H, d), 7.53-7.71ppm
(Şekil 6.13).

III. MADDE:

I.R. (CCl_4 , $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 3600-3300, 1720, 1560, 1260-1020, 780(kuvvetli, monosübstitüsyon)(Şekil 6.14).

U.V. (EtOH, λ_{max} , nm): 238, 274.2, 284.4, 320.3(omuz), 338(omuz), 372.3(omuz)(Şekil 6.15).

N.M.R. (CDCl_3 , δ , ppm): 0.838(3H, d), 0.88(3H, s), 0.905(3H, d), 1.25(3H, s), 2.17(2H, s), 2.29(t, CH_2CH_2), 3.64(m, O- CH_2), 4.05(t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.20(d), 4.23(d), 4.52(yayvan s, -OH), 7.53-7.71(Şekil 6.16).

IV. MADDE:

I.R. (CCl_4 , $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): Alınamadı.

U.V. (EtOH, λ_{max} , nm): Alınamadı.

N.M.R. (CDCl_3 , δ , ppm): 0.838(3H, d), 0.88(3H, s), 0.905(3H, d), 1.25(3H, s), 2.29(t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.64(m, O- CH_2), 4.05(t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.10(t, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.20(d), 4.23(d), 7.53-7.71(Şekil 6.17).

V. MADDE:

I.R. (CCl_4 , $\bar{\nu}_{\text{max}}$, cm^{-1}): 3600-3300, 1720, 1560, 1270, 1050 780(kuvvetli)(Şekil 6.18).

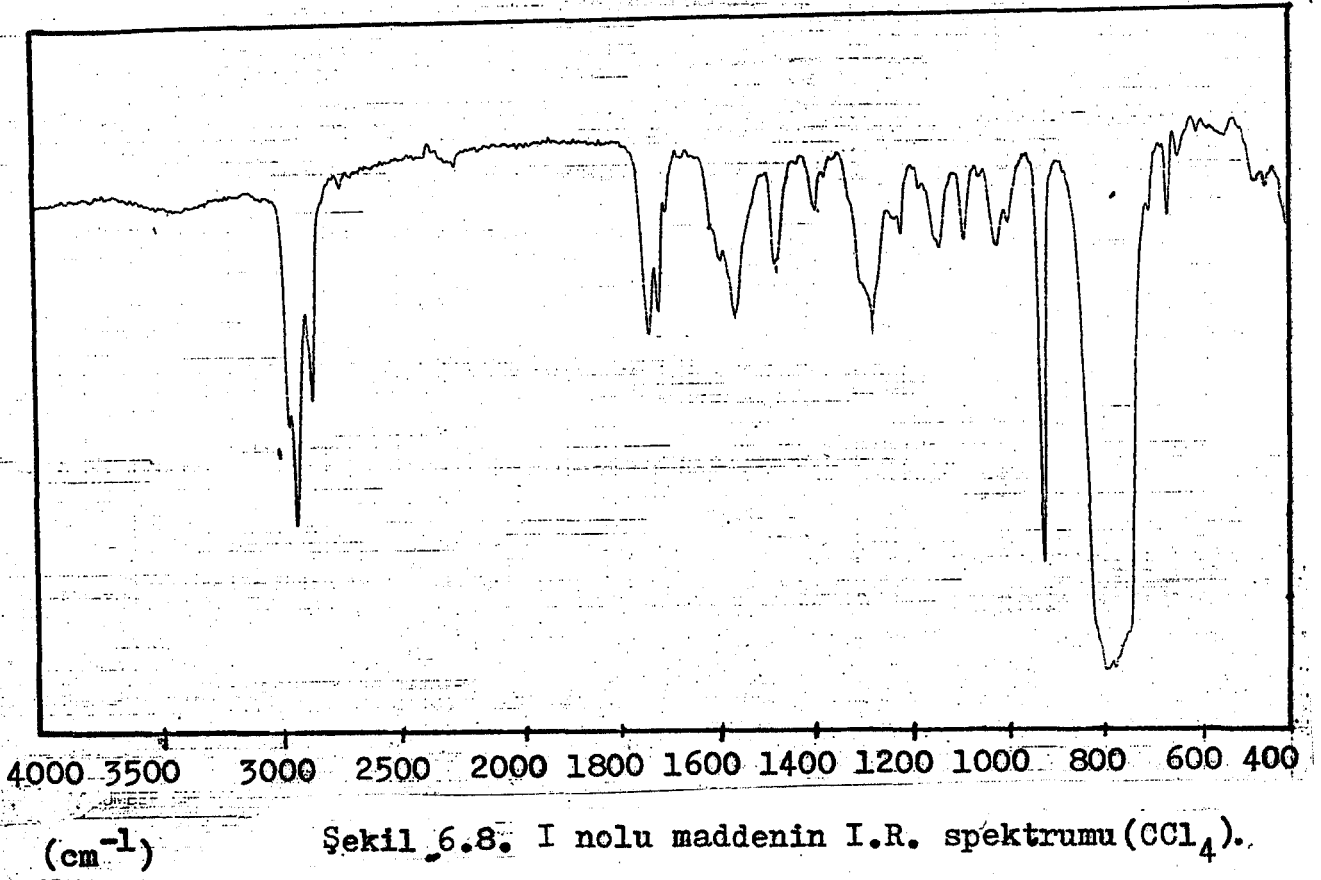
U.V. (EtOH, λ_{max} , nm): 282.81, 270.3, 279.6, 285.93, 384.37, 389.06 nm(Şekil 6.19).

N.M.R. (CDCl_3 , δ , ppm): 0.889(3H, d), 0.9260(3H, s), 0.957(3H, s), 1.254(3H, s), 2.29(t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.65(d, O- CH_2), 4.20(d), 4.23(d), 7.53-7.71(Şekil 6.20).

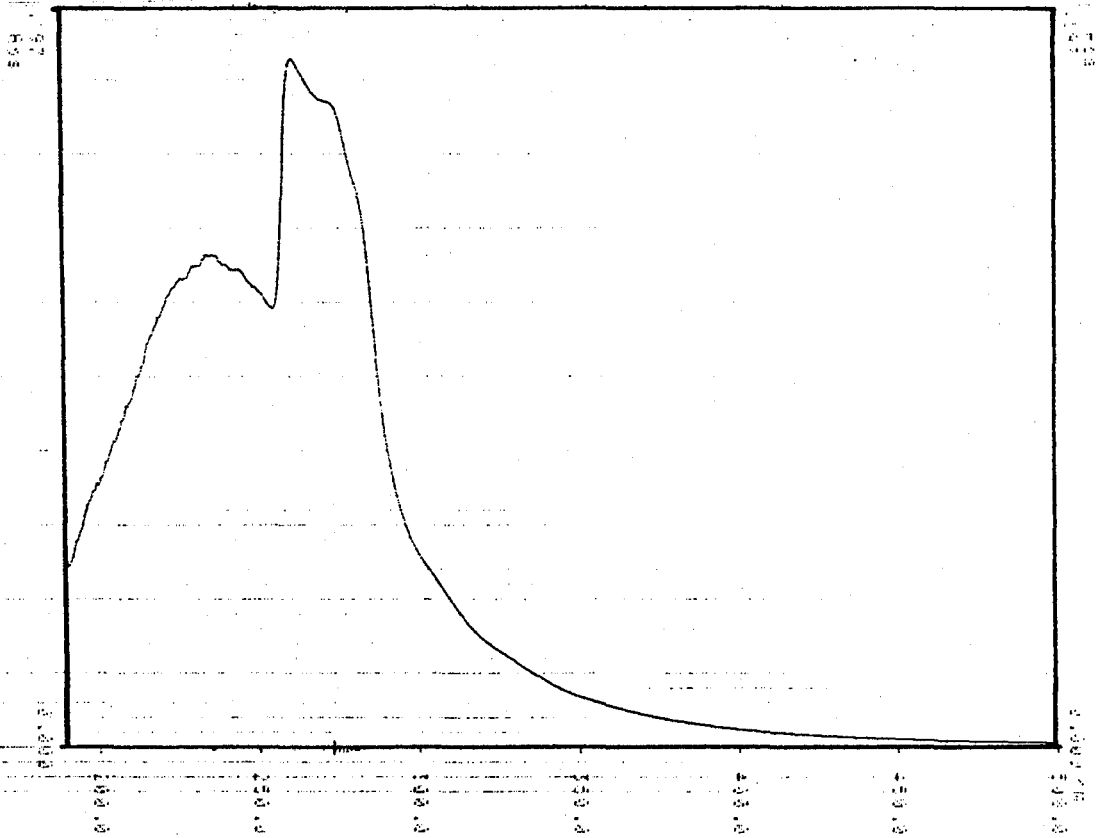
6.6. Asidik Fraksiyonun Metillenmesi ve İ.T.K. İle İncelenmesi

Asidik fraksiyon 6 ml metanollü %10'luk KOH çözeltisiyle 2 saat refluks edildi(Joaquin, de Pascual and etals, 1981).

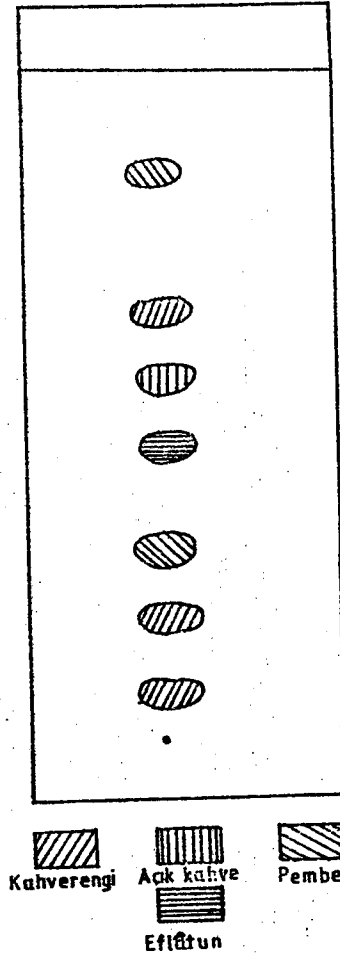
Asidik fraksiyonun metilasyonu sonunda İ.T.K.(SiO₂) (toluen:etil asetat; 9.3:0.7) çözücü karışımı ile analitik olarak incelendi. İ.T.K.'de 7 madde olduğu gözlemlendi. Renkleri gözleyebilmek için anisaldehit-sülfürik asit reaktifi püskürtüldü ve 110°C de 10 dakika beklendi. Daha sonra İ.T.K. plakası incelendiğinde(Şekil 25) 7 maddenin varlığı saptandı. İlk olarak R_f=0.055 de kahverengi bir renk gözlemlendi. Daha sonra R_f=0.164 de yine kahverengi renkte bir nokta halinde II nolu madde izole edildi. Ardından R_f=0.264 de pembe renkli bir madde tespit edildi. R_f=0.418 de ise eflatun renginde madde gözlemlendi. Plakada bu maddenin hemen üstünde R_f=0.518 değerinde açık-kahve renginde bir madde teşhis edildi. Daha sonra R_f=0.627 de kahve renkli madde gözlemlendi ve son olarak plakanın en üstünde R_f=0.837 de ise pembe renkli maddenin varlığı tespit edildi.



Şekil 6.8. I nolu maddenin I.R. spektrumu (CCl_4).



Şekil 6.9. I nolu maddenin U.V. spektrumu (EtOH).

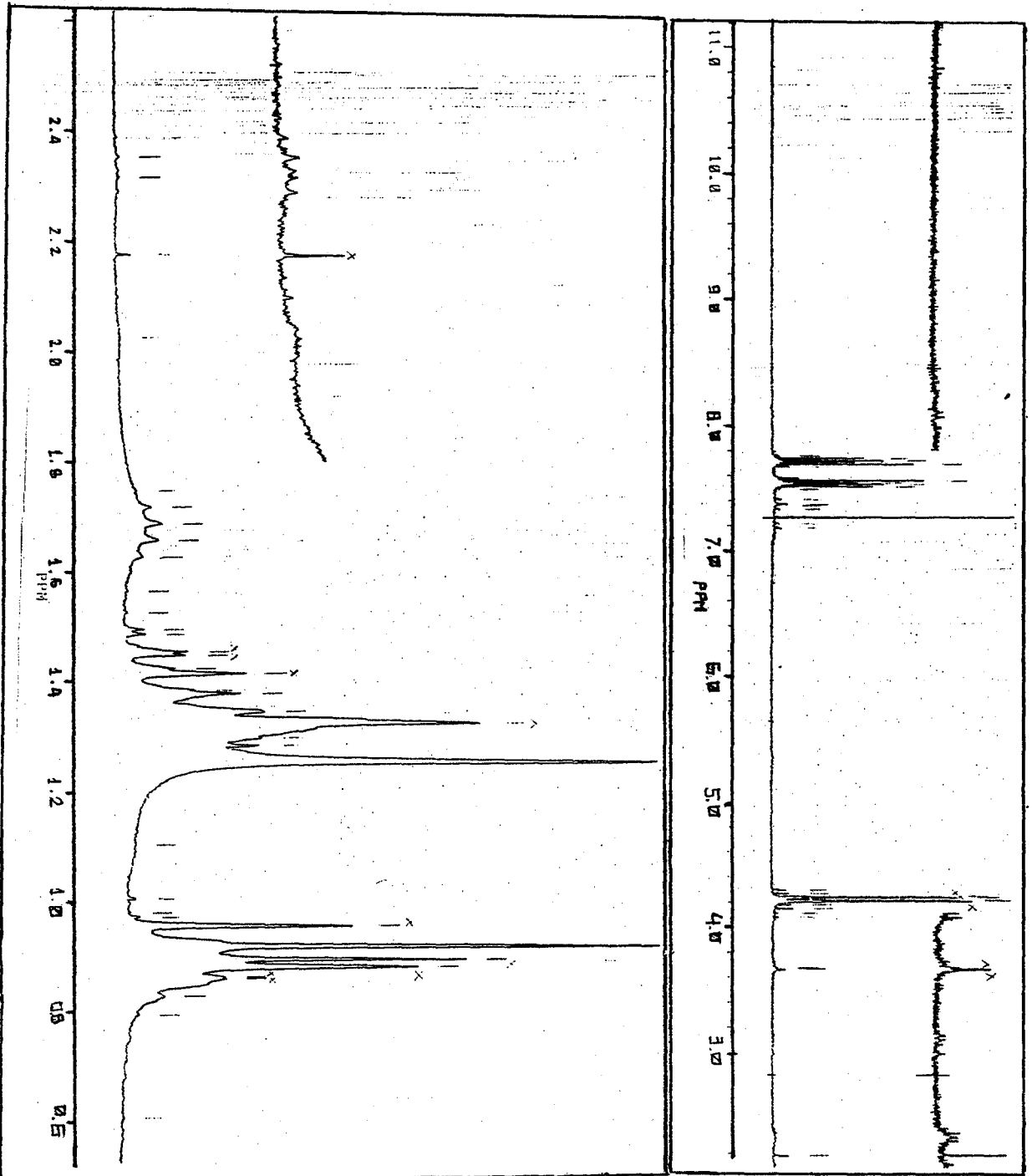


Şekil 6.4 . Metillenmiş özütün analitik İ.T.K.'si.

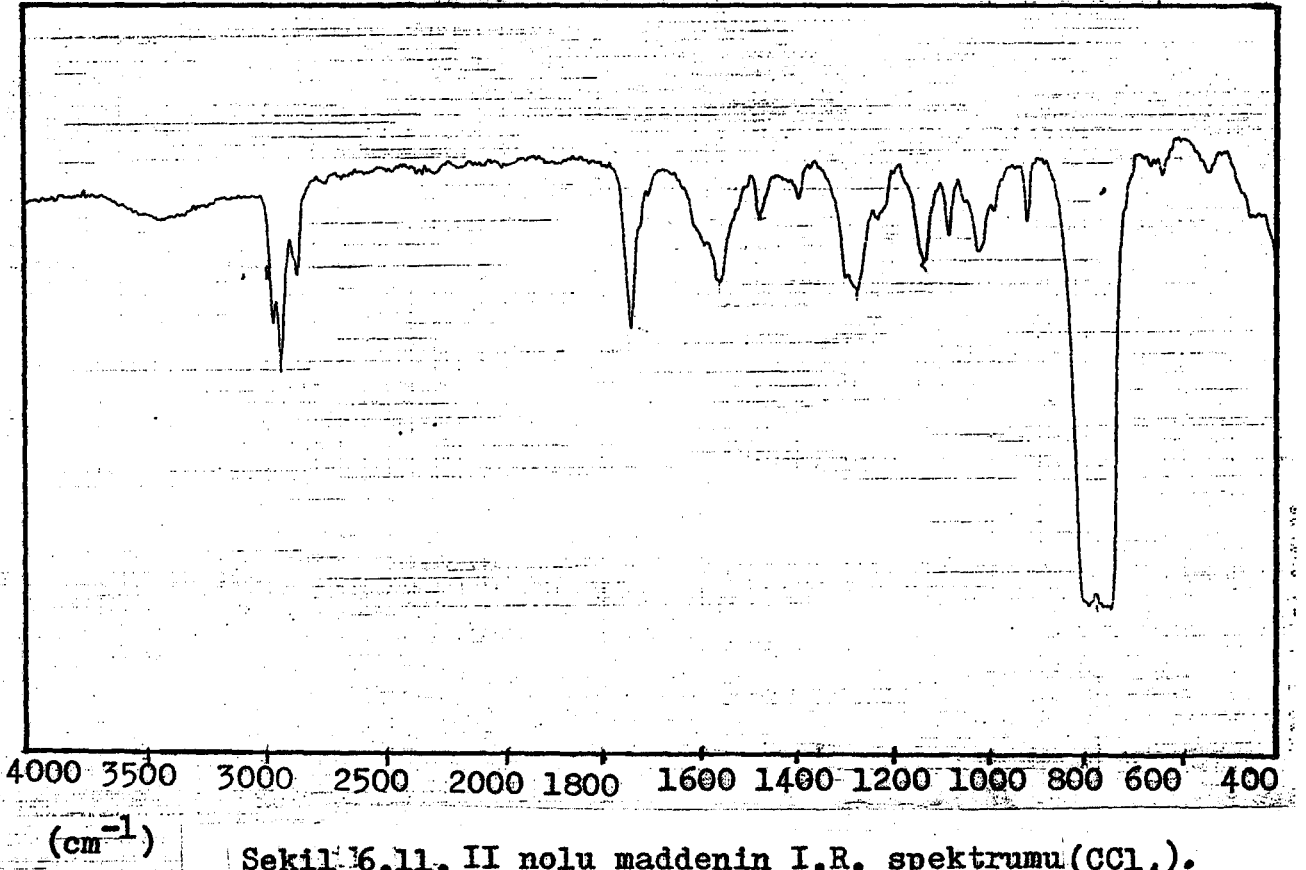
6.7. Metillenmiş Asidik Fraksiyonun Kolon Kromatografisi ve Preperatif İ.T.K. İle Ayrılması.

1.58 gram metillenmiş asidik fraksiyon 1.5cm. çapında ve 30cm. yüksekliğinde kolonda(SiO_2) ayrılmaya çalışıldı. Yaklaşık 10 ml.'lik kısımlar halinde toplandı.

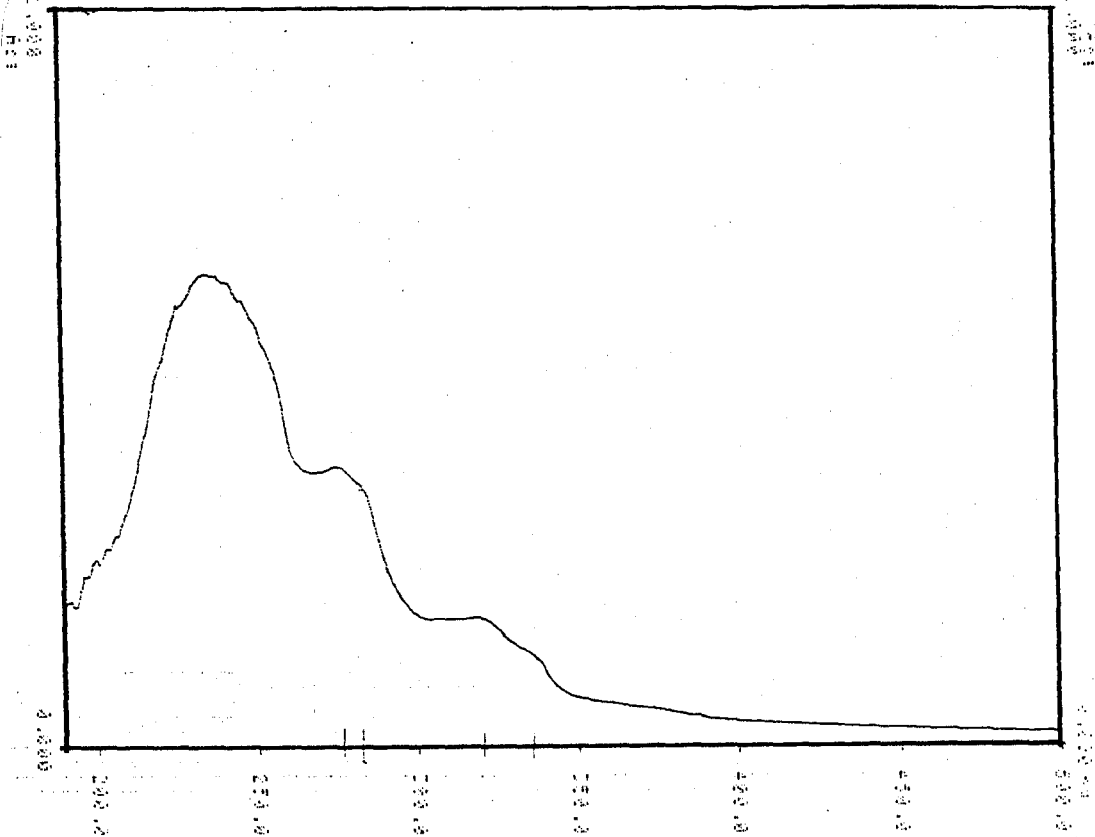
1-20	I nolu madde	(Pembe)
20-60	II nolu madde	(Kahverengi)
60-80	III nolu madde	(Eflâton)
80-120		



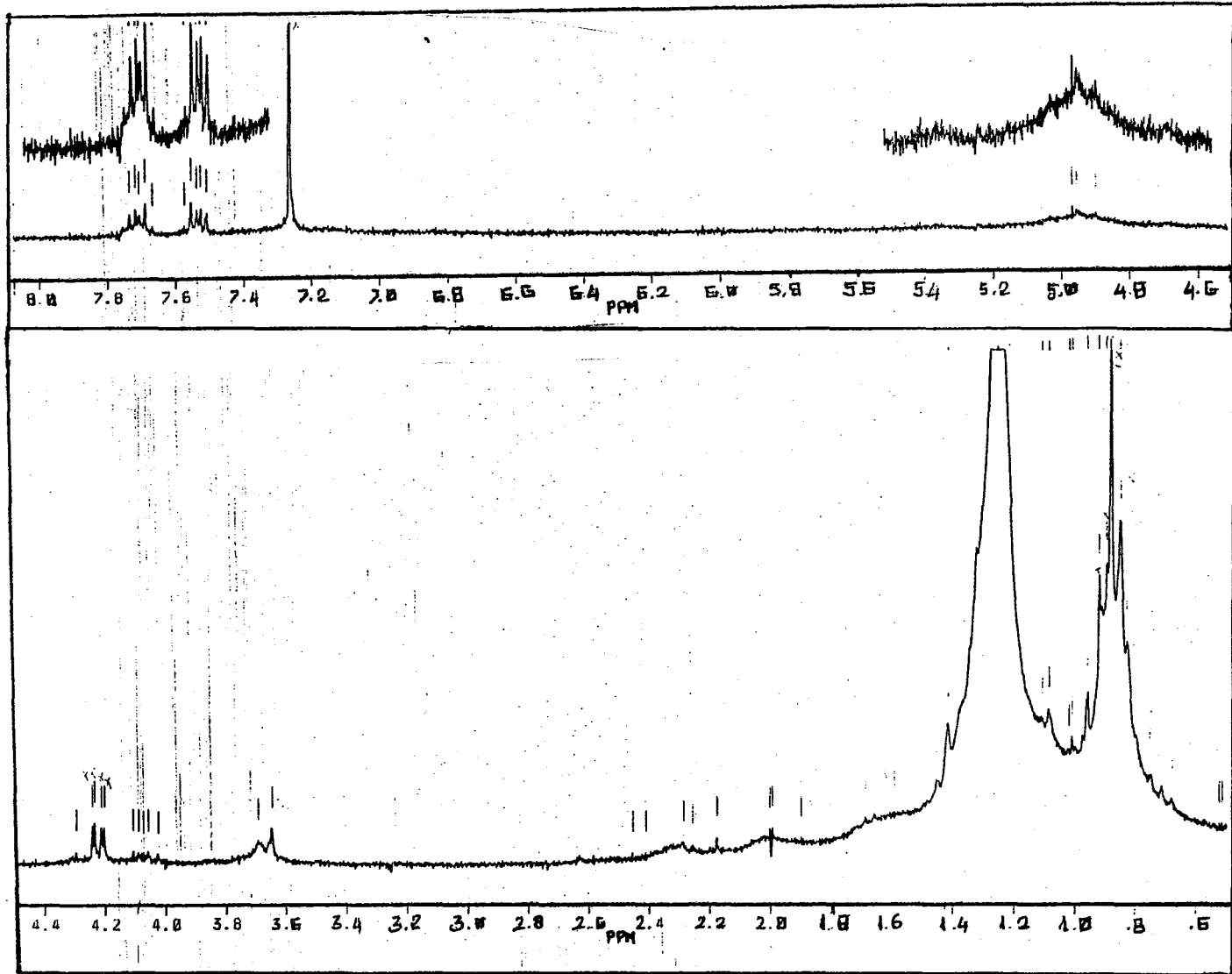
Şekil 6.10. I no.lu maddenin N.M.R. spektrumu (CDCl_3).



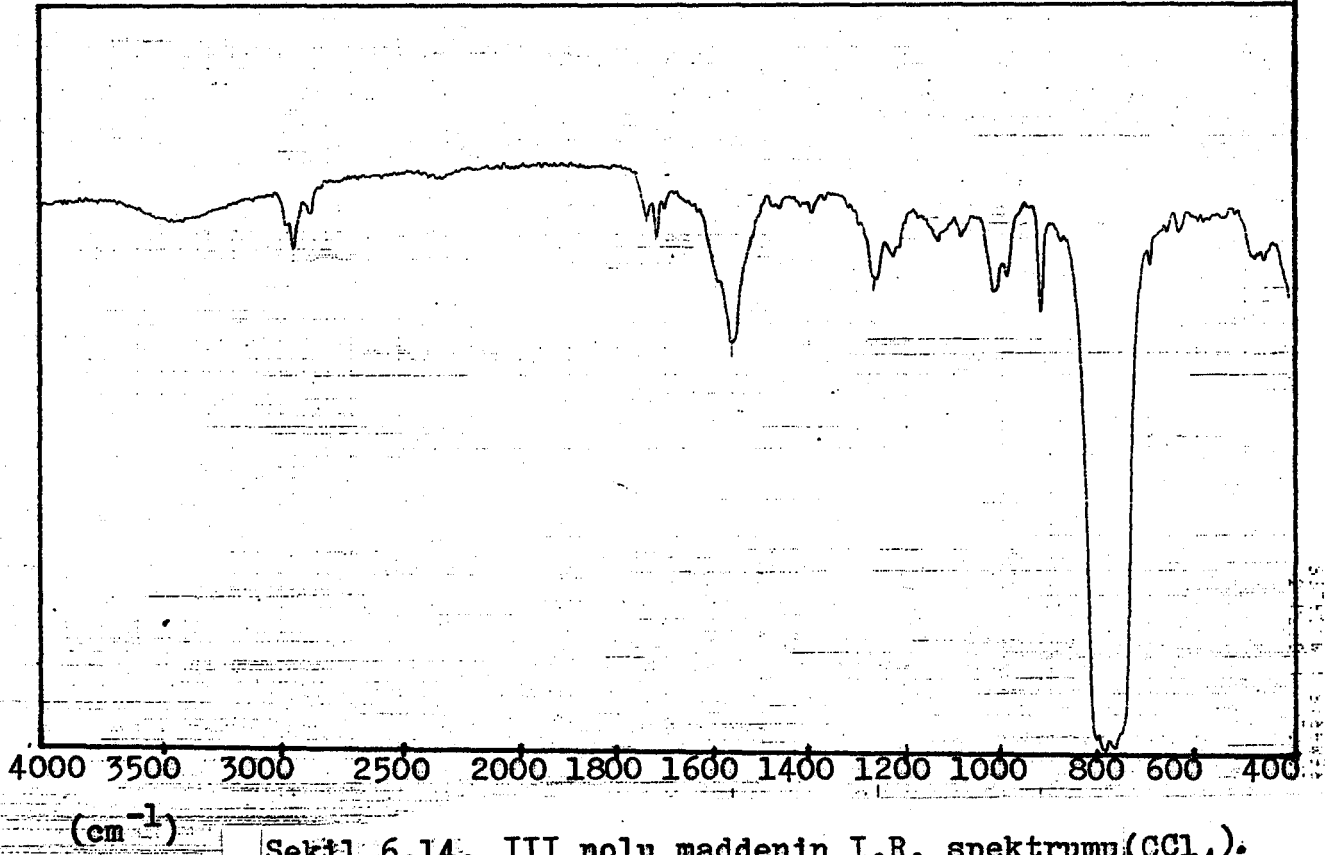
Şekil 6.11. II nolu maddenin I.R. spektrumu (CCl₄).



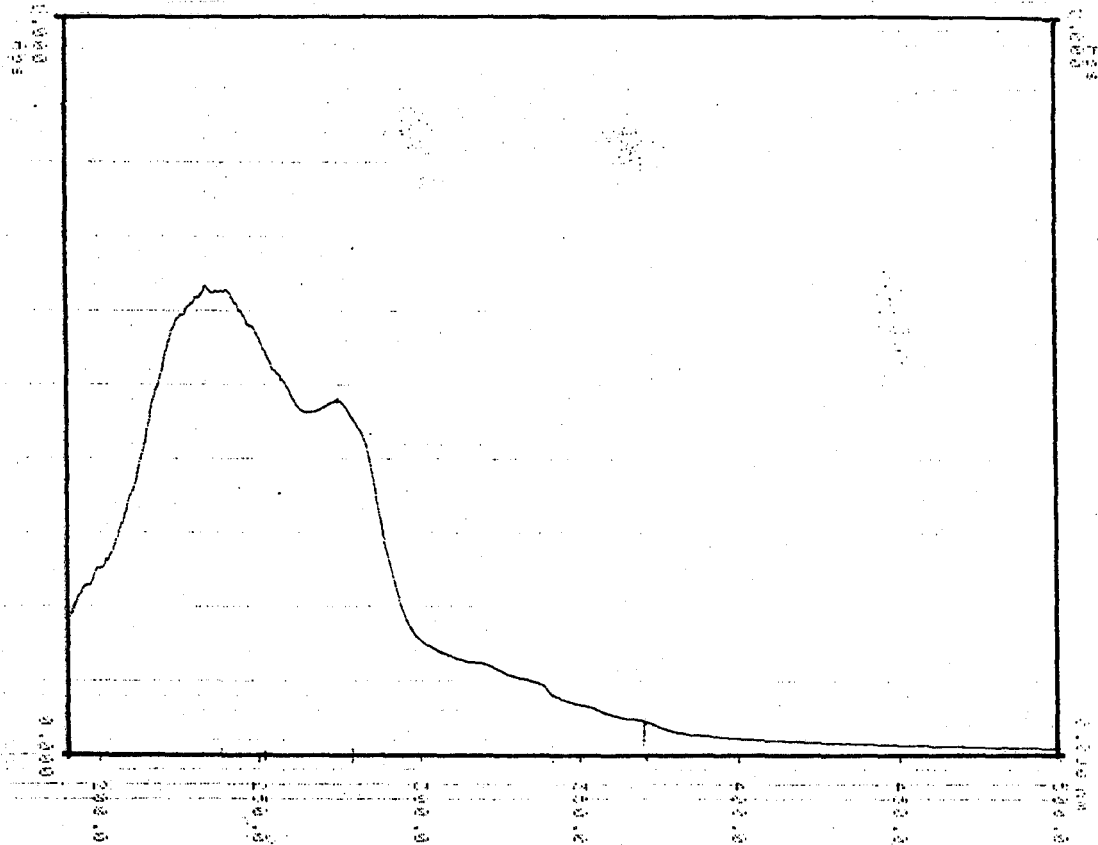
Şekil 6.12. II nolu maddenin U.V. spektrumu (EtOH).



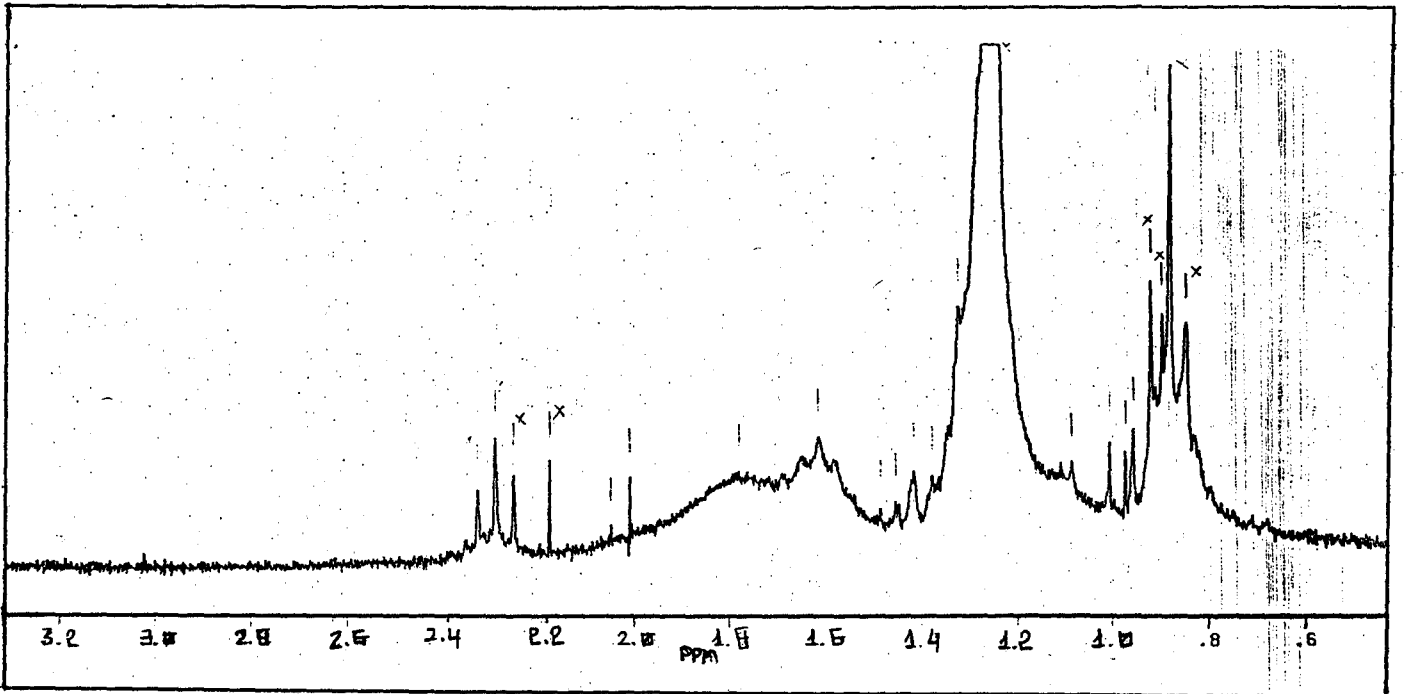
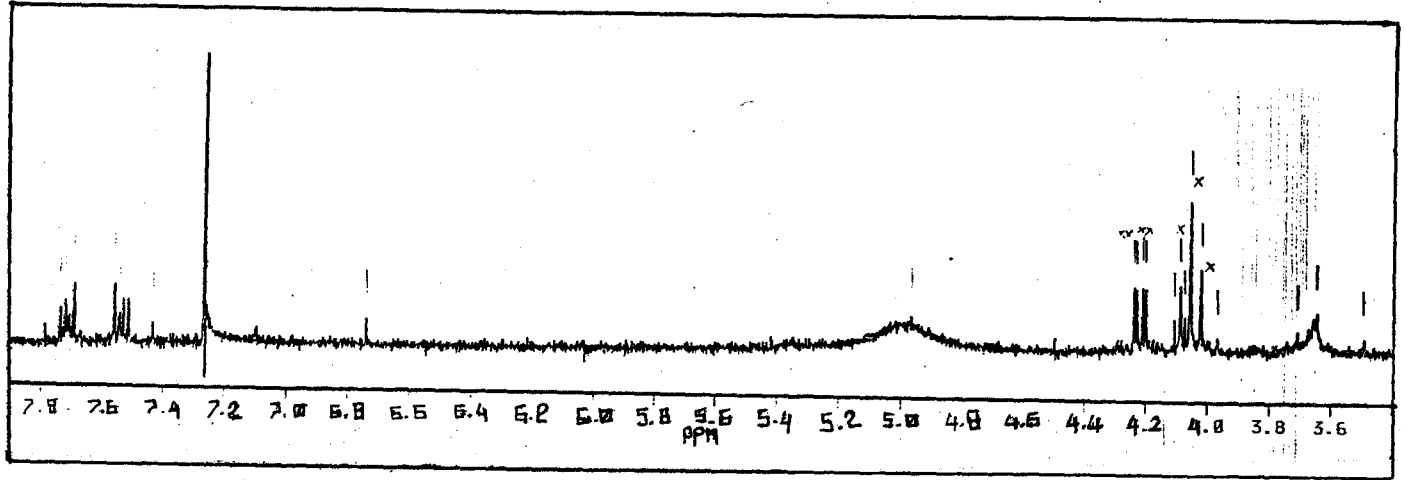
Şekil 6.13. II nolu maddenin N.M.R. spektrumu(CDCl_3).



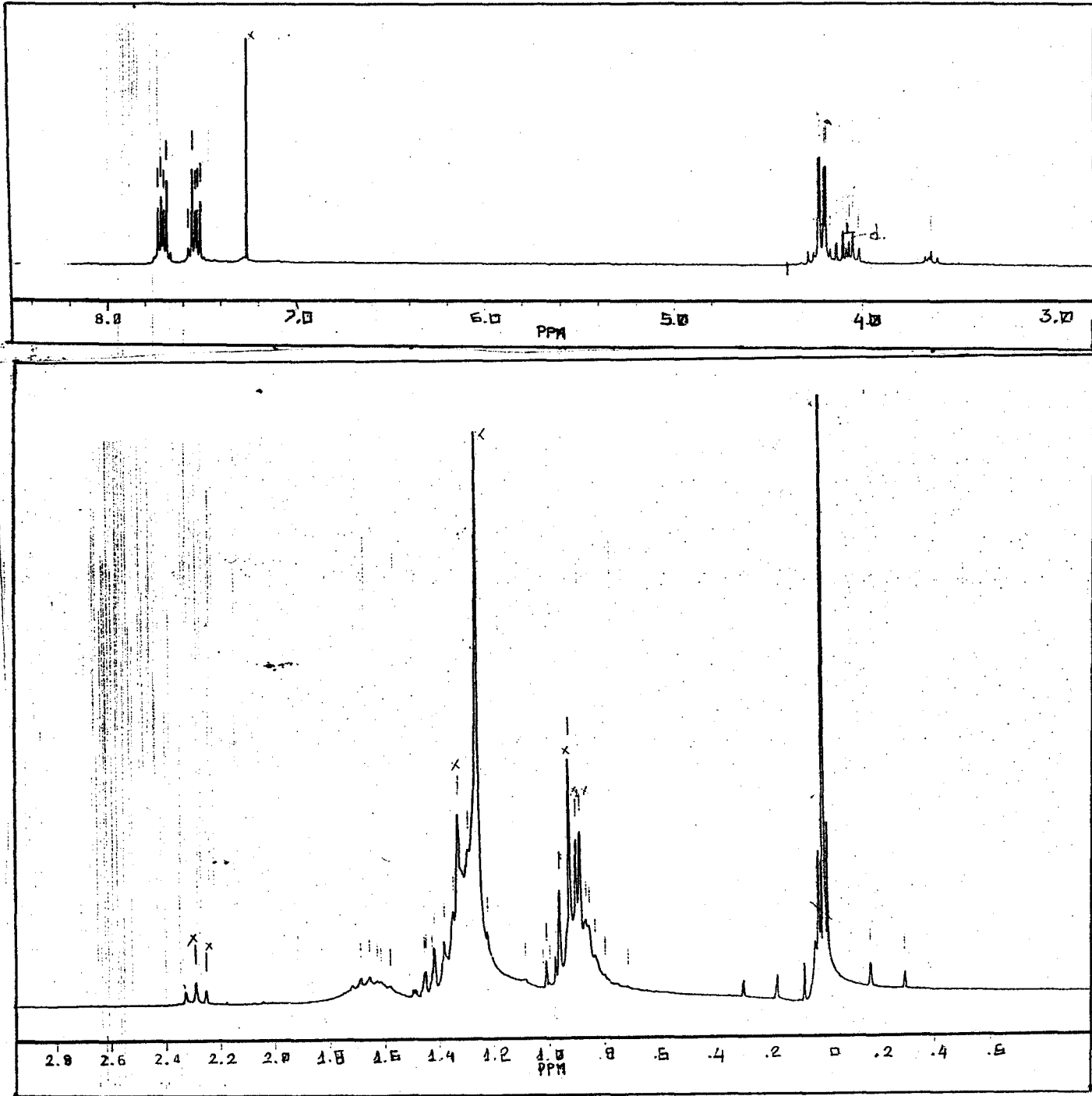
Şekil 6.14. III nolu maddenin I.R. spektrumu(CCl_4).



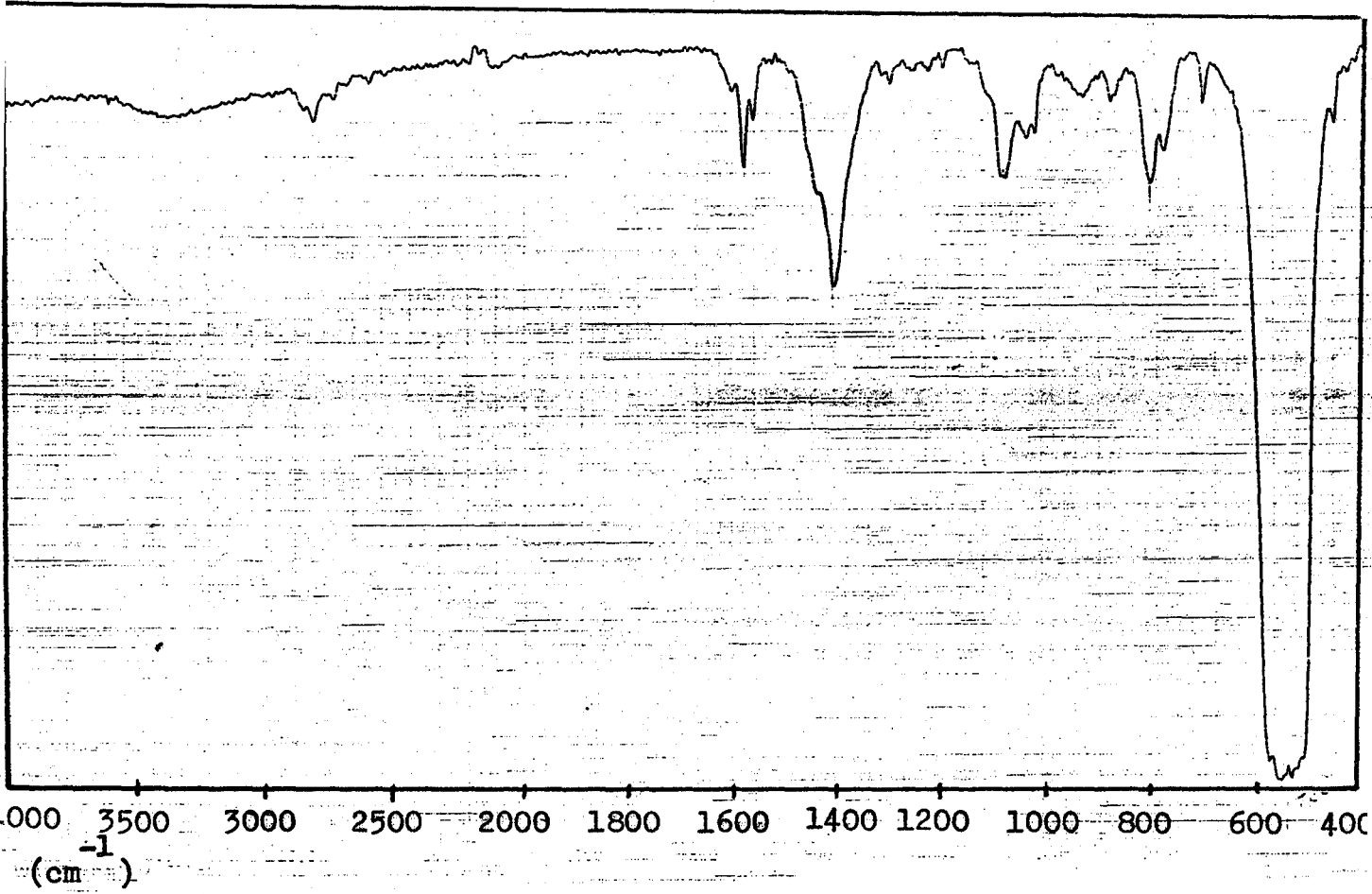
Şekil 6.15. III nolu maddenin U.V. spektrumu(EtOH).



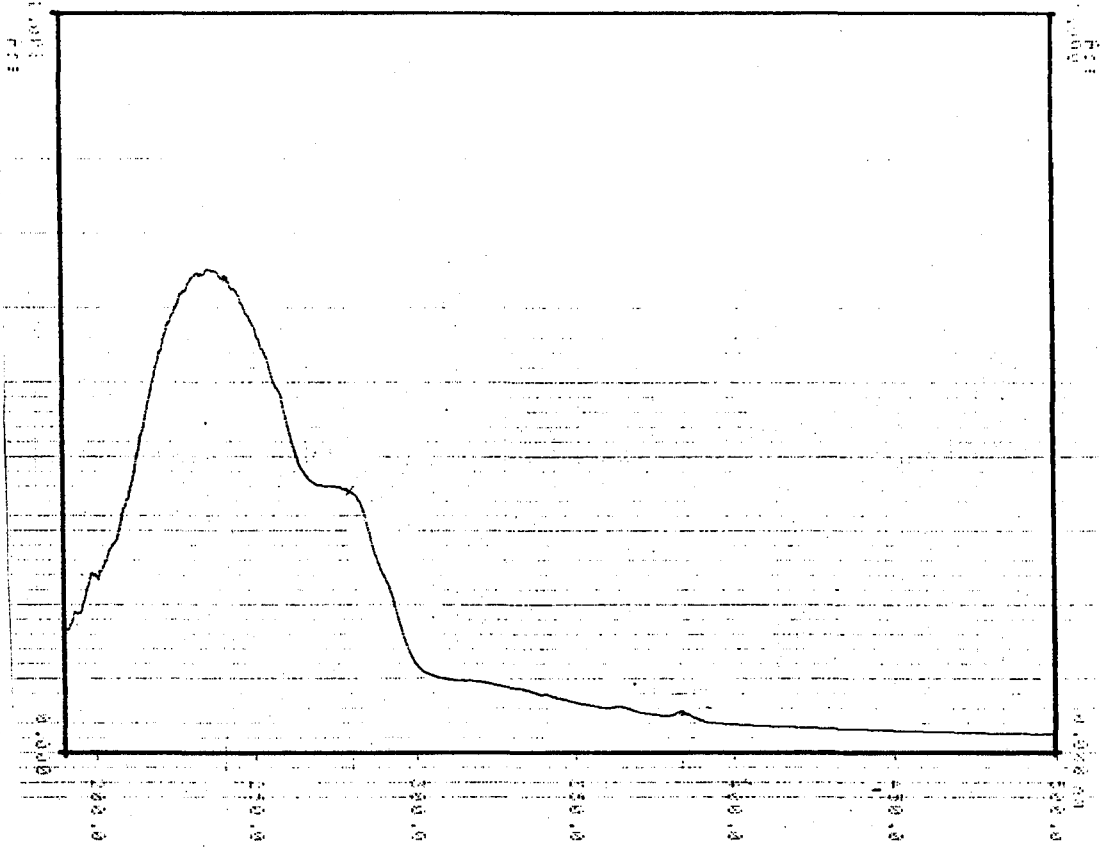
Şekil 6.16. III nolu maddenin N.M.R. spektrumu(CDCl_3).



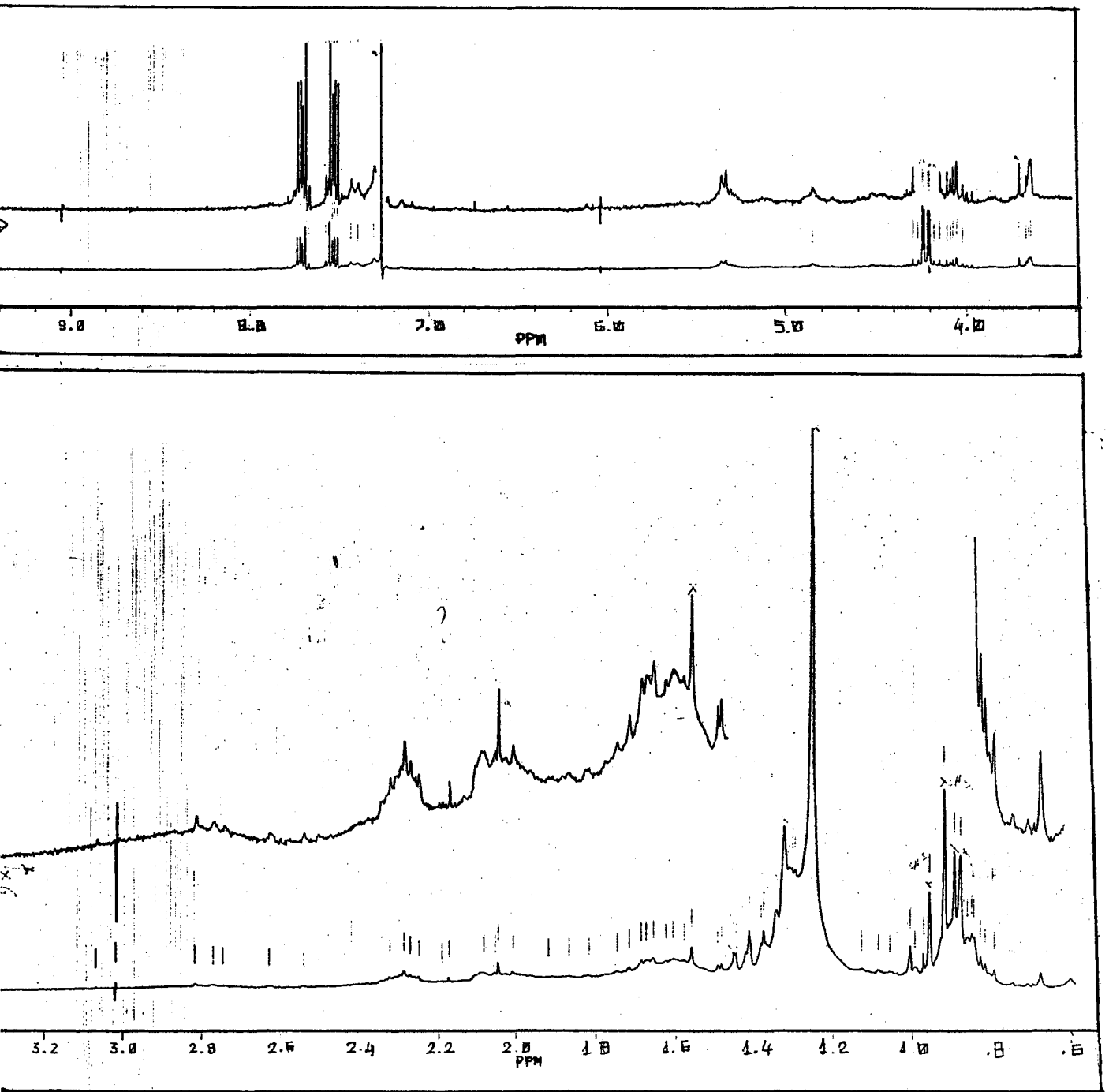
Şekil 6.17. IV nolu maddenin N.M.R. spektrumu (CDCl_3).



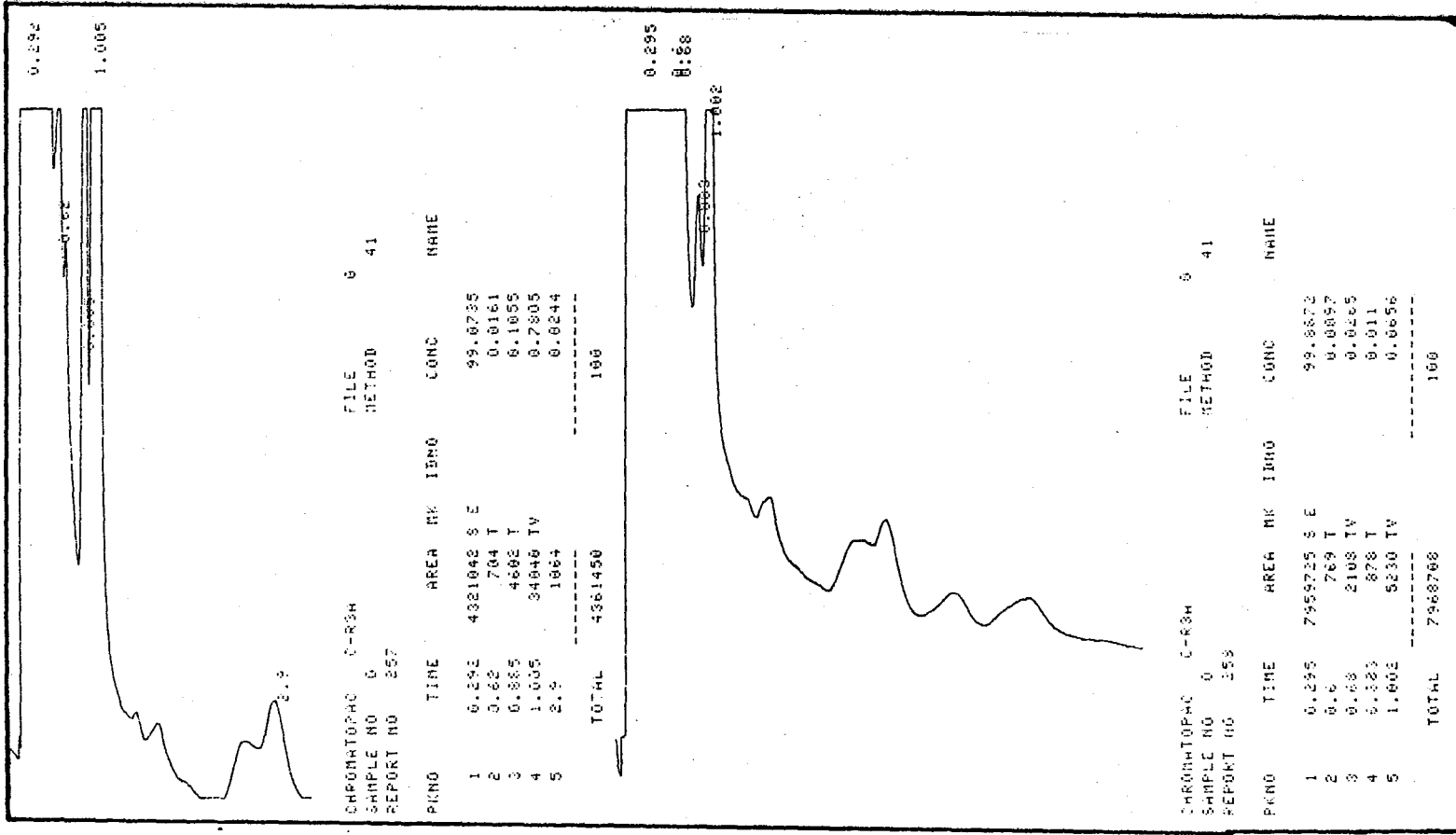
Şekil 6.18. V nolu maddenin I.R. spektrumu (CCl₄).



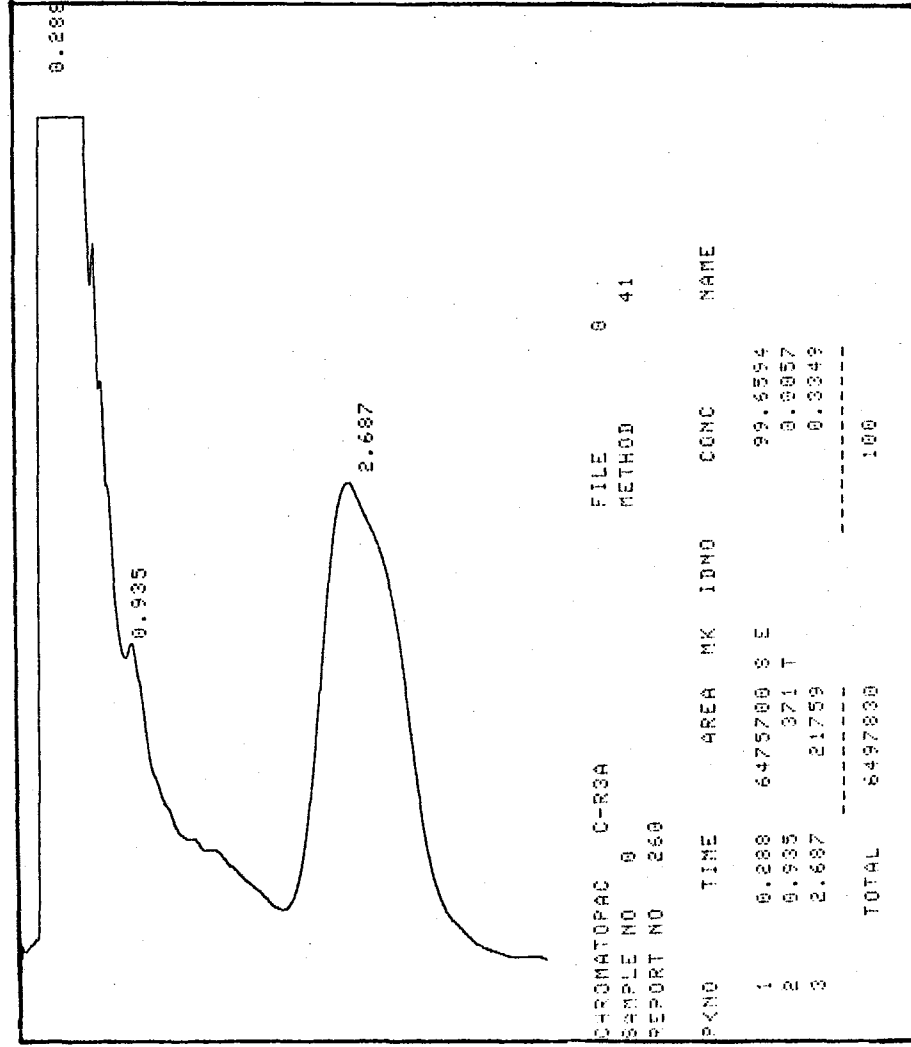
Şekil 6.19. V nolu maddenin U.V. spektrumu.(EtOH).



Şekil 6.20. V nolu maddenin N.M.R. spektrumu (CDCl_3).



Şekil 6.5-6.6. Metilli asidik fraksiyondan alınan ilk iki maddenin analitik gaz kromatogramı.



Şekil 6.7. Metilli asidik fraksiyondan alınan III nolu mad-
denin analitik gaz kromatogramı.

7. TARTIŞMA

1. Bölümde belirtildiği gibi terpenoid bileşikler çok eskiden beri bilinmektedir. İlaç ve parfümeride kullanılmışlardır ve kullanılmalarına da devam edilmektedir. Monoterpen yapısında olan allamandin'in(28) anti-lösemik aktivitesinin (Damtoft, etals, 1981), cannabinoidlerin hayal alemine götürme etkilerinin, seski-terpen yapısındaki mycotoxin'in(41) tümör engelleyici etkisinin olduğu bilinmektedir(Tamm, 1974). Diterpenoidlerden aphidicolin'in(49) tümör engelleyici özelliğinin bulunduğu, gibberallic asit'in(50) büyümeyi kontrol eden hormon olduğu bilinmekte olup(Gracbe and Ropers, 1978; Lenton, 1980), abietic asit(42) ise parfümeride, cila, kağıt, sabun yapımında kullanılmaktadır. Bir triterpen olan isocurbitacin D'in(57) tümör engelleyici özelliği, beş halkalı triterpenoid mayten foliolin(59), anti-lösemik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir(Chandler and Hooper, 1979).

Amaç kısmında da belirtildiği gibi Türkiye'de Bilecik, Sinop, Tokat, Gümüşhane, Balıkesir, Eskişehir, Kayseri, Van, Muğla, Burdur, Antalya, Adana, Maraş ve Hakkari gibi oldukça yaygın bölgede bulunan(bkz bölüm 2, sayfa 35) *Juniperus Excelsa L.*'in Bilecik bölgesinden toplanan meyve ve yapraklarındaki diterpenoidler incelenmek istenmiştir.

Toplanan ve kurutulan kara ardıç yaprak ve meyveler halinde otomatik değirmende öğütülmüştür. Daha sonra sokset de petrol eteri(40-60) ile 8 saat geri soğutucu altında refluks edilmiştir. Petrol eterinin vakum altında buharlaş-

tırılmasıyla 6.73 gram ham-özüt elde edilmiştir. Ham-özüte %5'lik Na_2CO_3 çözeltisi eklenmiş ve karışım kloroform ile özütlenmiştir. Kloroform fazı vakum altında yoğunlaştırılarak nötür faz olarak ayrılmıştır. Su fazı içindeki asit tuzları %10'luk asit ilavesiyle tuzlarından kurtarılmış ve yeniden kloroform ile özütlenmiştir. Kloroformun vakum altında buharlaştırılmasıyla asidik fraksiyon elde edilmiştir.

Nötür fraksiyonun analitiksel olarak gaz kromatografisi (GE SE-30 polyetilenglikol, 130°C) incelenmiş, sonuçta 24 maddenin varlığı saptanmış olup (bkz. Şekil 6.1), preparatif gaz kromatografisi yapılamadığından bu aşamada nötür fraksiyonun preparatif incelenmesi daha ileride çalışılmak üzere bırakılmıştır.

Asidik fraksiyonda analitiksel gaz kromatografisi ile (GE SE-30 polyetilenglikol, 130°C) incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda alınan kromatogramda (bkz. Şekil 6.2) 7 maddenin varlığı saptanmıştır. Bu aşamada kolon sıcaklığı 120°C den 170°C ye kadar ayarlayarak optimum rezolüsyonun hangi sıcaklıkta olduğu incelenmiş ve 130°C nin optimum sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tip bir çalışmada İtalyan bilim adamı Bonaga ve arkadaşı tarafından J. Communis L. üzerinde ilk olarak gaz kromatografisinde 40 maddenin varlığı analitiksel olarak teşhis edilmiş ve ardından GC-MS ile incelenmesi sürdürülmüştür. Sonuçta monoterpen, seski-terpen ve diterpen yapısında olan terpenlerin varlığı doğrulanmıştır (Bonaga and Galletti, 1985).

Asidik fraksiyonun analitik İ.T.K. (SiO_2) ile incelenmesi

gerçekleştirilmiş, en iyi çözücü karışımının toluen:etil asetat(9.3:0.7) olduğu saptanmıştır. Renkleri gözleyebilmek için anisaldehit-sülfürik asit reaktifi plakaya püskürtülmüş ve 110°C de 10 dakika etüvde bekletilmiştir. Daha sonra İ.T.K. plakası incelendiğinde(bkz Şekil6.3), beş maddenin varlığı saptanmıştır. İlk olarak $R_f=0.2469$ da kahverengi bir spot halinde I nolu maddenin geldiği belirlenmiştir. Ardından $R_f=0.3209$ da pembe renkli bir madde tespit edilmiştir. $R_f=0.3950$ de ise açık-kahverenginde bir madde izole edilmiştir. Plakada bu maddenin üstünde $R_f=0.5185$ değerinde açık-kahverenkli maddenin varlığı saptanmıştır. Plakada son olarak $R_f=0.6913$ de kahverenkli madde teşhis edilmiştir.

2.67 gram asidik fraksiyon 3cm. çapında, 60cm. yüksekliğinde kolonda(SiO_2) toluen:etil asetat(9.3:0.7) ayrılmaya çalışılmıştır. Yaklaşık 10 ml.'lik kısımlar halinde toplanmıştır. 1-10, 13-20, 21-24, 25-40, 41-48 nolu kısımlar İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat(9.3:0.7)ile kontrol edildikten sonra birleştirilmiştir ve sırasıyla 1,2,3,4 ve 5 numaraları verilmiştir. Kolondan toplanan bu beş fraksiyon, preperatif İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat(9.3:0.7) ile saflaştırılmaya çalışılmıştır. Preperatif İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat (9.3:0.7) ile saflaştırılmaya çalışılan maddeler, her saflaştırmadan sonra analitik İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat(9.3:0.7) ile kontrol edilmiştir. Beş kez tekrarlanan preperatif İ.T.K. sonunda herbiri yaklaşık 8-10 mg. gelen ve saf kabul edilebilen beş madde izole edilmiştir. Bu beş maddeden dördüncü maddenin I.R. ve U.V. spektrumları dışında diğer madde-

lerin I.R., U.V. ve $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumları alınmış, $^{13}\text{C-N.M.R.}$ spektrumları maddenin az olması nedeniyle alınamamıştır.

Alınan bu spektrumlardan yapılar aydınlatılmaya çalışılmış, ancak $^{13}\text{C-N.M.R.}$ spektrumu ve kütle spektrumları alınmadığından, yapılar tam olarak aydınlatılamamıştır.

Preperatif İ.T.K.(SiO_2) toluen:etil asetat(9.3:0.7)'-sinde en üstte gelen madde($R_f=0.692$) I nolu madde olup, bu maddenin I.R. spektrumu(CCl_4),(Şekil 6.8) $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ de -OH grubuna ait olabileceğini düşündüğümüz yayvan bandı vermiştir. 1724 cm^{-1} deki keskin pikin karbonil grubuna ait olabileceği, $1550-1460\text{ cm}^{-1}$ deki bantların ise aromatik yapıdan kaynaklanacağı ve 910 cm^{-1} deki oldukça kuvvetli pikin de doymamış yapıya >C=CH_2 ait olabileceği düşünülmüştür. Aynı maddenin U.V. spektrumunda(EtOH),(Şekil 6.9) 235.9, 262 ve 275 nm. de absorpsiyon maksimumlarının gözlenmesi yapıda konjugasyonun olabileceği düşüncesini getirmiştir. Maddenin N.M.R. spektrumu (CDCl_3),(Şekil 6.10), aromatik yapıyı ve doymamış yapıyı desteklemiştir. Ancak N.M.R. spektrumunda doymamışlık bölgesinde ve aromatik bölgede iki farklı pike rastlandığı için, iki izomerik yapının olabileceği de düşünülmüştür. N.M.R. spektrumunda(200 MHz) bitki için alınan N.M.R. spektrumlarında integrasyon yapılmadığı için (TÜBİTAK.MAE) integrasyon değerleri ölçülememiştir. 0.889 ppm'deki dubletin, 0.9206-0.957-1.255 ppm'deki singletin metil gruplarından kaynaklanabileceği, 1.3793-1.4926 ppm ve 1.627-1.747 ppm'deki çoklu piklerin glikosidik yapıdan kaynaklanabileceği, 2.1745 ppm'deki küçük singletin ve 3.655 ppm'deki singletin $-\text{CH}_2$ gruplarından kay-

naklanabileceği düşünülmüştür. 4.20 ve 4.215 ppm'deki iki dublet I.R. spektrumunda 910 cm^{-1} deki $\text{CH}_2=\text{C}$ yapısını doğrulamıştır. Ancak iki dubletin gözlenmesi stereoizomerik yapının bulunduğu düşüncesini getirmiştir. Yine benzer şekilde 7.55 - 7.71 ppm değerlerindeki çoklu pikleri aromatik yapıyı ve stereoizomerik yapıları desteklemiştir.

^{13}C -N.M.R. spektrumunun ve kütle spektrumunun alınamaması nedeniyle yapı tam aydınlatılamamış, I nolu maddenin yapısının terpenoid yapısında değilde flavanoid yapısında olabileceği sonucuna varılmış, ancak gerçek yapı önerilememiştir.

Kolondan alınan ve preperatif i.T.K. (SiO_2), toluen:etil asetat (9.3:0.7) de defalarca saflaştırılan II nolu maddenin ($R_f=0.519$) I.R. spektrumu (CCl_4), (Şekil 6.11). $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ de -OH grubuna ait pik vermiştir. 1740 cm^{-1} de karbonil bandı, $1558-1480 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik yapıyı gösteren bantlar, 1280 cm^{-1} de eterik olabileceğini düşündüğümüz bandı vermiştir. Maddenin U.V. spektrumunda (EtOH), (Şekil 6.12) 274 ve 320 nm'de absorpsiyon maksimumları ve 288 ve 335.9 nm'de omuz şeklinde bantlar gözlenmiştir. I nolu maddenin U.V. spektrumu ile karşılaştırıldığında II nolu madde de 300 nm'nin üzerinde bantların gözlenmesi ya konjugasyonun artmasından yada sübsitüent etkisinden dolayı olabilir. Maddenin N.M.R. spektrumunda (CDCl_3), (Şekil 6.13), 0.838-0.88 ppm'deki iki singletin, 0.905 ppm'deki dubletin ve 1.25 ppm'deki singletin metil gruplarından kaynaklanabileceği, 3.66 ppm'deki dubletin $-\text{CH}_2$ gruplarına ait olabileceği düşünülmüştür. 4.20 ve 4.23 ppm

deki iki dubletin olefinik protonlardan kaynaklanabileceği düşünölmüş, ayrıca bu iki değerde pikin gözlenmesi nedeniyle stereoizomerik yapıların olabileceği de unutulmamıştır.

7.53 ve 7.71 ppm'deki çoklu piklerin de aromatik yapıdan kaynaklandığı ve stereoizomerik yapıyı desteklediği sonucuna varılmıştır. Bu madde için de yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı gerçek yapı bulunamamıştır.

Kolondan alınan ve preperatif İ.T.K.(SiO₂)toluen:etil asetat(9.3:0.7)'de birçok kez saflaştırılan III nolu maddenin(R_f=0.395) I.R. spektrumu(CCl₄),(Şekil 6.14), 3600-3300 cm⁻¹ de -OH grubuna ait pik gözlenmiştir. 1720 cm⁻¹ de karbonil bandı, 1560 cm⁻¹ de >C=C<veya aromatik yapıyı gösteren bantlar, 1260-1020 cm⁻¹ de eterik bir yapının olabileceği bantlar ve 780 cm⁻¹ de ise monosübstitüsyona ait bantlar gözlenmiştir. Maddenin U.V.(EtOH) spektrumunda(Şekil 6.15), 274.2 ve 320.3 nm'de absorpsiyon maksimumu gözlenmiştir. 288,338 ve 372.3 nm'de omuz şeklinde bantlara rastlanmıştır. Ayrıca 238 nm'de de bir bant vermiştir. Diğer iki maddenin U.V. spektrumu ile karşılaştırıldığında, III nolu maddenin de 300 nm'nin üzerinde bantların gözlenmesi, ya konjugasyonun artmasından ya da süstitüent etkisinden dolayıdır. Maddenin N.M.R. spektrumunda(CDCl₃),(Şekil 6.16), 0.838-0.905 ppm'deki iki singletin ve 0.88-1.25 ppm'deki iki dubletin metil gruplarından kaynaklanabileceği, 2.17 ppm'deki singletin -CH₂ gruplarının 3.66 ppm'deki dubletin ise oksijene bağlı -CH₂ gruplarına ait olabileceği düşünölmüştür. 2.29 ppm'deki tripletin -CH₂-CH₂ gruplarının eşleşmesinden dolayı olabile-

ceği varsayılmıştır. 4.05 ppm'deki tripletin ise $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$ gibi bir yapıya ait olabileceği düşünülmüştür. 4.20 - 4.23 ppm'deki dubletin olefinik protonlardan kaynaklanabileceği, 4.52 ppm'deki yayvan singletin $-\text{OH}$ gruplarının varlığını doğruladığı, 7.53 ve 7.71 ppm'deki çoklu piklerin de aromatik yapıdan kaynaklandığı ve stereoizomerik yapıyı desteklediği sonucuna varılmıştır. Bu madde için de yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı gerçek yapı bulunamamıştır.

Preperatif İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat (9.3:0.7)'nde IV. olarak gelen madde ($R_f=0.320$) için I.R. ve U.V. spektrumları yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı alınamamıştır. Maddenin N.M.R. spektrumunda (CDCl_3), (Şekil 6.17), 0.838-0.905 ppm'deki iki dubletin ve 0.88-1.25 ppm'deki iki singletin metil gruplarından kaynaklanabileceği, 2.29 ppm'deki tripletin ise $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2$ grubuna ait olabileceği düşünülmüştür. 3.64 ppm'deki pikin de oksijene komşu metilen protonlarından kaynaklanabileceği, 4.05 ve 4.10 ppm'de gözlenen iki tripletin olefinik $=\text{CH}_2$ ye komşu $-\text{CH}=\text{}$ protonundan kaynaklandığı, ayrıca iki stereoizomer yapısını da desteklediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca 7.53 ve 7.71 ppm'deki çoklu piklerin de aromatik yapıyı ve stereoizomerik yapıları desteklediği sonucuna varılmıştır. Bu madde için de yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı gerçek yapı bulunamamıştır.

Kolondan alınan ve preperatif İ.T.K. (SiO_2) toluen:etil asetat (9.3:0.7)'nde birçok kez saflaştırılan V nolu maddenin ($R_f=0.247$) I.R. spektrumunda (CCl_4) (Şekil 6.18), $3600-3300 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{OH}$ grubuna ait pikler vermiştir. 1720 cm^{-1} de karbonil

bandı, 1560 cm^{-1} de ise >C=C< veya aromatik yapıya ait bantlar, $1270\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ de eterik bir grubun varlığını doğrulayan pikler ve 780 cm^{-1} de monosüstitüsyonu destekleyen absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Maddenin U.V.(EtOH) spektrumunda(Şekil 6.19), 270.3 ve 279.6 nm 'de absorpsiyon maksimumları gözlenmiş, 282.81 , 285.93 ve 384.37 nm 'de omuz şeklinde bantlara rastlanmıştır. Ayrıca 389.06 nm 'de konjugasyonun oldukça fazla olduğunu göstermiştir. Maddenin N.M.R. spektrumunda(CDCl_3), (Şekil 6.20), 0.890 ppm 'deki dubletle 0.9200 , 0.9565 ve 1.254 ppm 'deki üç singletin metil gruplarından kaynaklanabileceği, 2.29 ppm 'deki tripletin ise $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubuna ait olabileceği düşünülmüştür. 3.65 ppm 'deki dubletin de oksijene bağlı metilen grubuna ait olarak işaretlenmiştir. $4.20\text{-}4.23\text{ ppm}$ değerindeki dubletin olefinik protonlardan, 7.51 ve 7.71 ppm 'deki çoklu piklerin de aromatik bir yapıdan kaynaklanabileceği ve stereoizomerik yapıyı desteklediği sonucuna varılmıştır. Bu madde için de yukarıdaki nedenlerden dolayı gerçek yapı bulunamamıştır.

Çizelge 7.1. I,II,III ve V nolu maddelerin I.R. spektrumları

Madde	Absorpsiyon Değerleri($\bar{\nu}_{\text{max}}$; cm^{-1})							
I	3500-3300	1724	1550	1460	-	-	910	780
II	3500-3300	1740	1558	-	1280	-	-	780
III	3600-3300	1720	1560	-	1260	1050	-	780
V	3600-3300	1720	1560	-	1270	1050	-	780

Çizelge 7.3. I,II,III,IV ve V nolu maddelerin N.M.R. spektrumları

Madde	(ppm)																			
I	-	0.889	-	0.9206	0.957	1.255	1.3793	1.4926	1.627	1.747	2.17	2.29	3.655	-	-	4.20	4.215	-	7:55	7.71
II	0.838	0.88	0.905	-	-	1.25	"	"	"	"	-	-	3.66	-	-	4.20	4.23	-	7.53	7.71
III	0.838	0.88	0.905	-	-	1.25	"	"	"	"	2.17	2.29	3.66	4.05	-	4.20	4.23	4.52	7.53	7.71
IV	0.838	0.88	0.905	-	-	1.25	"	"	"	"	-	2.29	3.64	4.05	4.10	4.20	4.23	-	7.53	7.71
V	-	0.889	-	0.9260	0.957	1.254	"	"	"	"	-	2.29	3.65	-	-	4.20	4.23	-	7.53	7.71

Çizelge 7.2. I,II,III ve V nolu maddelerin U.V. spektrumları

Madde	Absorbsiyon Maksimumları (λ_{max} ; nm)																				
I	262	-	275	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	-	-	274	-	-	-	288	320	335.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
III	-	-	274.2	-	-	-	-	320.3	338	372.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	270	-	279.6	282.8	285.9	-	-	-	-	-	-	384.3	389.06	-	-	-	-	-	-	-

I,II,III ve V nolu maddelerin I.R. spektrumlarını (Çizelge 7.1) incelediğimizde hepsinde de 3500-3300, 1720 ve 1740 cm^{-1} de absorpsiyon bantlarının aromatik yapıya ait bantlarla birlikte geldiği gözlenmiştir.

Aynı maddenin U.V. spektrumları (Çizelge 7.2) incelendiğinde en az konjugasyonun I nolu madde de olduğu, bunu sırasıyla II,III ve V nolu maddelerin izlediği anlaşılmıştır.

Beş maddenin N.M.R. spektrumları (Çizelge 7.3) incelendiğinde de beş maddede de 1.3793, 1.4926, 1.627 ve 1.747 ppm bölgelerinde glikosidik yapıyı destekleyen bant gözlenmiştir. I ve V nolu maddelerin I.R. spektrumlarına bakıldığında, I nolu maddede 910 cm^{-1} de keskin pik gözlenmişken V nolu maddede konjugasyonun daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. V nolu maddenin I'in dimeri olabileceği düşünülmüştür. II, III ve IV nolu maddenin N.M.R. spektrumlarının 4.05 ve 4.10 ppm dışında aynı olduğu (II nolu maddede 4.05 ve 4.10 ppm'de pik gözlenmemiştir. III nolu maddede 4.05 ppm'de V nolu maddede ise her iki pik de) gözlenmiştir. Buradan da bu üç maddenin yapıları arasında yakın benzerliğin olabileceği düşünülmüştür. Ancak II nolu maddenin I.R. spektrumu 1740 cm^{-1} de karbonil bandı verirken III nolu maddenin karbonil bandının 1720 cm^{-1} e kaydığı gözlenmiştir. Bu iki maddenin U.V. spektrumları karşılaştırıldığında III nolu maddenin I nolu maddeden farklı olduğu sonucuna varılmıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma *Juniperus Excelsa L.* (Kara Ardıç)'ın içindeki diterpenlerin izolasyonu ve yapı aydınlatılması ana teması üzerine kurulmuş olup, kara ardıcın meyve ve yaprakları ekstraksiyon işlemi sonucunda asidik ve nötr fraksiyona ayrılmış, asidik ve nötr fraksiyonun analitiksel gaz kromatogramları alınmış, asidik özüt. önce analitik İ.T.K.'si (SiO_2 , toluen:etil asetat; 9.3:0.7), kolon kromatografisi (SiO_2 , toluen:etil asetat; 9.3:0.7) ve preperatif İ.T.K.'si (SiO_2 , toluen:etil asetat; 9.3:0.7) ile saflaştırılması sonucunda herbiri yaklaşık 8-10 mg. civarında beş madde izole edilmiş olup dördünün I.R., U.V. spektrumları, beş maddenin $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumları alınmış ancak madde miktarı azlığı ve imkansızlıklar nedeniyle $^{13}\text{C-N.M.R.}$, M.S.(kütle) ve GC-MS spektrumları alınamadığından gerçek aydınlatılması yapılamamıştır. Ayrıca asidik özütün metillenmesi gerçekleştirilmiş ve kolon kromatografisi (SiO_2 , toluen:etil asetat; 9.3:0.7) ile saflaştırılmış ve herbiri yaklaşık 5-8mg. üç madde izole edilmiş olup, analitik gaz kromatografisinde incelenmiş, ancak zaman yetersizliği nedeniyle çalışma ileride çalışılmak üzere sonuçlandırılmıştır.

i) *Juniperus Excelsa L.* (Kara Ardıç)'den izole edilen diterpenlerin miktarları preperatif gaz kromatografisi de kullanılarak artırılabilir.

ii) İzole edilen maddelerin miktarları çok az olduğundan yapı aydınlatılmasında çekilen güçlükler, $^{13}\text{C-N.M.R.}$ ve kütle spektrumlarının alınması ile ortadan kaldırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Baggaley, K.H., Ertman H. and Norin T., 1968, Tetrahedron.,

Vol. 24, 3399-3405 p.

Baker, R. and Bradshaw., 1979, Roy. Soc. of Chem., 76, 404 p.

Baytop, A., 1954, Rev. Başlıca Esanslar.

Berk(Baytop), A., 1953, Rev. Esanslar.

Chandler, R.F. and Hooper, S.N., 1979, Phytochemistry., 18,

711 p.

Cordell, G.A., 1977, Progr. Phytochem ., 4, 209 p.

Damtoft, S., Rosendal, S. Jensen and Nielsen, B.J., 1981,

Phytochemistry., 20, 2717 p.

Eugster, C.H., 1979, Pure Appl. Chem., 51, 463 p.

Faulkner, D.J., 1977, Tetrahedron., 33, 1421 p.

Fischer, N.H., Olivier, E.J. and Fischer, H.D., 1979, Prog.

Chem. Org. Nat. Prod., 38, 47 p.

Fujita, E., Nagao, Y. and Node, M., 1976, Heterocycles.,

5, 793 p.

Gracbe, J.E. and Ropers, H.J., 1978, Phytohormones., Vol. 1,

107 p.

Guenter, E., Gilbertson, G. and Koeing, R.T., 1977, Anal.

Chem., 49.83.R.

Harborne, J.B., 1984, Rev. Phytochemical Methods A Guide

to Modern Techniques of Plant Analysis., 158-191 p.

Joaquin, de P. and etals., 1983, Phytochemistry., Vol. 22,

No 1, 300-301 p.

Joaquin, de P. and etals., 1981, Phytochemistry., Vol. 20,

No 12, 2778-2779 p.

Kayacık, H., 1980, Rev. Orman ve Park Ağaçlarının Özel

Sistematigi., No 2642.

Lenton, J.R., 1980, British Plant Growth Regulator Group

Monograph., No 5.

Oleg, P., 1969, Rev. Flowers of Europe., 39-42 p.

Pamay, B., 1955, Rev. Türkiye Ardıç(Juniperus L.)Türleri ve

Yaylılışları., Cilt 5, Sayı 2.

Piozzi, F., 1981, Heterocycles., 15, 1489 p.

Richards, Cram and Hammond., 1967, Rev. Elements of Organic

Chemistry., 358 p.

- Roberts, J.D. and Caseiro, M.C., 1965, Rev. Basic Principles
of Organic Chemistry., 1137 p.
- Sakar, M.K., 1985, Fitoterapia., 56(2), 119-121 p.
- Tamelen, E.E. van., 1982, J. Amer. Chem. Soc., 104, 6480 p.
- Tamm, Ch., 1974, Prog. Chem..Org. Nat.Prod., 42, 1 p.
- Taylor, R.F. and Ikawa, M., 1980, Meth. Enzymol., 67, 233 p.
- Teresa, de P. and etals., 1974, An. Quim., 70, 1015 p.
- Teresa, de P. and etals., 1976, An. Quim., 72, 657 p.
- Teresa, de P. and etals., 1978, An. Quim., 74, 519 p.
- Zeevaart, J.A.D., 1979, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 111, 99 p.