

99806

# **MICROMERIA CONGESTA UÇUCU YAĞININ BİLEŞİMİ.**

**Temel ÖZEK**

**Anadolu Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği Uyarınca  
Farmakognozi Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.**

**Danışman: Y.Doç.Dr.Neş'e KIRIMER**

**Anadolu Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü**

Temel ÖZEK'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "*Micromeria congesta* Uçucu Yağının Bileşimi" başlıklı bu çalışma jürimizce Lisansüstü Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.... / .... / ....

Üye :

Üye :

Üye :

---

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

Bu çalışmada, Gaziantep yöresinden toplanan ve "Kaya yarpuzu" yaygın adıyla bilinen *Micromeria congesta* bitkisinin toprak üstü kısımlarından hem su hem de buhar distilasyonu yöntemiyle laboratuvar ve pilot ölçekte uçucu yağ elde edilmiştir.

Elde edilen uçucu yağ üzerinde GC, GC / MS ve diğer analitik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca uçucu yağda %40-45 oranlarda bulunan ana bileşik Piperitenonoksit izole edilmiş ve spektral yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır.

Anahtar kelimeler : *Micromeria congesta*, Kaya yarpuzu, Uçucu yağ, Distilasyon, Piperitenonoksit, Gaz kromatografisi, Kütle spektrometrisi, NMR

## SUMMARY

In this study, essential oils of the above ground parts of *Micromeria congesta* collected from Gaziantep region where it is known as "Kaya yarpuzu", were obtained both by hydrodistillation in laboratory scale and steam distillation in pilot scale.

The essential oils were subjected to GC, GC / MS and other analytical techniques. The major component of the oils, Piperitenoneoxide, the major component of both oils (40-45%) was isolated and identified by spectroscopic methods.

**Key words** : *Micromeria congesta*, Essential oil, Distillation, Piperitenone oxide, Gas Chromatography, Mass Spectrometry, NMR

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı sürdürebilmem için her türlü imkanı sağlayan ve büyük destek göstererek yardımcı olan Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi Müdürü Prof.Dr.Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Yüksek Lisans öğrenimim süresince büyük ilgi ve destek göstererek konuyu yönlendiren danışmanım Y.Doç.Dr.Neş'e KIRIMER'e,

Çalıştığım bitkinin teşhisinde yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Prof.Dr.Asuman BAYTOP'a,

Uçucu yağdan izole ettiğim ana bileşiğin NMR Spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan Karachi Üniversitesi HEJ Kimya Araştırma Enstitüsü Müdürü Prof.Dr. Atta-ur-Rahman'a,

Çalışmalarım süresince konuya ilgi gösterip yardımda bulunan Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyelerine,

Yaptığım çalışmalarda yakın ilgi ve şahsi gayretleriyle bana daima destek olan TBAM'daki tüm arkadaşlarıma,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1	Volumetrik Nem Tayin Apereyi..... 13
3.2	Clevenger Apereyi..... 14
3.3	Buhar Distilasyonu Apereyi..... 15
4.1	Su Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın IR Spektrumu..... 23
4.2	Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın IR Spektrumu..... 24
4.3	Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın Gaz Kromatogramı ..... 25
4.4	2,5 Dietiltetrahidrofuran'ın Kütle Spektrumu..... 27
4.5	2-Hekzenal'in Kütle Spektrumu ..... 27
4.6	$\beta$ -Tuyen'in Kütle Spektrumu..... 28
4.7	p-Allilanol'un Kütle Spektrumu..... 28
4.8	Karvakrol'ün Kütle Spektrumu ..... 29
4.9	cis-Karvakrol'ün Kütle Spektrumu ..... 29
4.10	Öjenol'ün Kütle Spektrumu ..... 30
4.11	Piperitonoksit-I'in Kütle Spektrumu ..... 30
4.12	Piperitonoksit-II'nin Kütle Spektrumu ..... 31
4.13	p-Simen-8-ol'ün kütle Spektrumu ..... 31
4.14	Sinerolon'un Kütle Spektrumu ..... 32
4.15	D-Verbenon'un Kütle Spektrumu ..... 32
4.16	Germakren B'nin Kütle Spektrumu ..... 33
4.17	(+)- $\beta$ -izobisiklogermakren'in Kütle Spektrumu ..... 33
4.18	$\alpha$ -Kubeben'in Kütle Spektrumu ..... 34
4.19	(-)-Spatulenol'ün Kütle Spektrumu ..... 34
4.20	Piperitenonoksit'in UV Spektrumu ..... 35
4.21	Piperitenonoksit'in IR Spektrumu ..... 36
4.22	Piperitenonoksit'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu ..... 37
4.23	Piperitenonoksit'in COSY Spektrumu ..... 38
4.24	Piperitenonoksit'in NOESY Spektrumu ..... 39
4.25	Piperitenonoksit'in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu ..... 40
4.26	Piperitenonoksit'in DEPT Spektrumu ..... 41
4.27	Piperitenonoksit'in Kütle Spektrumu ..... 42

## TABLÖLAR DİZİNİ

vii

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	<i>Micromeria</i> türlerinin Uçucu yağları ile Yapılan Çalışmalar .....	5
4.4	<i>Micromeria congesta</i> Uçucu Yağının Bileşenleri ve Relatif Yüzdeleri	26

## Tezde Adı Geçen Bileşiklerin İngilizce Yazılışları

Formül No	Bileşik
52	p-Allylanisole
41	d- $\beta$ -Bicycloelemene
44	Bicyclogermacrene
18	(-)-Borneol
20	(-)-Bornylacetate
40	$\beta$ -Bourbonene
45	d-(+)- $\delta$ -Cadinene
5	Camphene
21	(+)-Camphor
53	Carvacrol
54	cis-Carveol
23	Carvone
46	Caryophyllene
47	L- $\beta$ -Caryophyllene
34	Cineole
34	1,8-Cineole
35	Citral
63	$\alpha$ -Cubebene
14	p-Cymene
58	p-Cymen-8-ol
49	2,5-Diethyltetrahydrofuran
55	Eugenol
61	Germacrene B
42	Germacrene D
43	$\alpha$ -Guaiene
50	2-Hexenal
62	(+)- $\beta$ -Isobicyclogermacrene
19	(+) -Isoborneol
26	(+)-Isomenthol
26	d-Isomenthol
28	(+)-Isomenthone
6	Limonene
6	d-Limonene
24	(-)-Linalool



(Devam)

Formül No	Bileşik
25	(-)-Menthol
27	d-Menthone
27	(-)-Menthone
22	Methylcarvacrol
7	Myrcene
48	Nerolidol
8	cis-Ocimene
8	cis- $\beta$ -Ocimene
9	trans-Ocimene
1	3-Octanol
2	1-Octen-3-ol
3	(-)- $\alpha$ -Phellandrene
4	(-)- $\beta$ -Phellandrene
10	(-)- $\alpha$ -Pinene
11	(-)- $\beta$ -Pinene
12	d- $\alpha$ -Pinene
29	Piperitenone
56	Piperitenone oxide
30	(-)-Piperitone
57	Piperitone oxide-I
57	Piperitone oxide-II
31	(+)-Pulegone
32	d-Pulegone
13	Sabinene
33	cis-Sabinene hydrate
33	trans-Sabinene hydrate
64	(-)-Spathulenol
15	$\alpha$ -Terpinene
16	$\gamma$ -Terpinene
36	(-)-Terpinen-4-ol
37	(-)- $\alpha$ -Terpineol
17	Terpinolene
38	Terpinyl acetate
51	$\beta$ -Thujene
39	Thymol
60	D-Verbenone

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iii
SUMMARY .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	vii
Tezde Adı Geçen Bileşiklerin İngilizce Yazılışları .....	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	2
2.1. Botanik Özellikleri ve Yayılışı .....	2
2.2. Kullanımı .....	4
2.3. <i>Micromeria</i> Türlerinin Uçucu Yağları ile Yapılan Çalışmalar .....	4
2.4. Uçucu Yağlar .....	10
2.5. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri .....	10
2.5.1. Su Distilasyonu Yöntemi .....	11
2.5.2. Buhar Distilasyon Yöntemi .....	11
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER .....	12
3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler .....	12
3.1.1. Bitkisel Materyal .....	12
3.1.2. Kimyasal Maddeler .....	12
3.1.3. Aletler .....	12
3.2. Deneysel Çalışma .....	13
3.2.1. Nem Tayini .....	13
3.2.2. Distilasyon İşlemleri.....	14
3.2.2.1. Su Distilasyonu .....	14
3.2.2.2. Buhar Distilasyonu .....	14
3.2.3. Analitik Çalışmalar .....	15
3.2.3.1. Yoğunluk Tayini .....	16
3.2.3.2. Kırılma İndisi .....	16

## İÇİNDEKİLER (Devam)

3.2.3.3. Optik Çevirme .....	16
3.2.3.4. Gaz Kromatografisi (GC) .....	17
3.2.3.5. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (GC/MS) .....	17
3.2.3.6. Kolon Kromatografisi .....	18
3.2.3.7. Ultraviyole Spektroskopisi (UV) .....	18
3.2.3.8. Infrared Spektroskopisi (IR) .....	18
3.2.3.9. NMR Spektroskopisi .....	18
4. DENEYSEL BULGULAR .....	19
4.1. Nem Tayini .....	19
4.2. Uçucu Yağ Eldesi .....	19
4.2.1. Su Distilasyonu Sonuçları .....	19
4.2.2. Buhar Distilasyonu Sonuçları .....	20
4.3. Uçucu Yağlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar .....	20
4.3.1. Analitik Çalışmaların Sonuçları .....	20
4.3.2. Infrared Spektroskopisi (IR) .....	21
4.3.3. Gaz Kromatografisi (GC) Sonuçları .....	21
4.3.4. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (GC/MS) Sonuçları .....	21
4.3.5. Kolon Kromatografisi Sonuçları .....	21
4.3.6. Uçucu Yağda Ana Madde Olan Piperitenonoksit'in Özellikleri .....	22
5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	43
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	45

## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Ülkemiz florası uçucu yağ taşıyan bitkilerin çokluğu ve çeşitliliği yönünden önem arzeder. Türkiye 'nin coğrafik konumu ve iklim çeşitliliği yanında 3 önemli floristik bölgenin kesişme noktasında bulunması, diğer cins ve türlerde olduğu gibi aromatik bitkilerde de çeşitliliğin artışına neden olmuştur. Türkiye florasında kayıtlı 10.000 'e yakın türün 1/3 'ünü aromatik bitkilerin oluşturduğu belirlenmiştir (1).

Güzel kokuları ve tedavi edici özellikleri nedeniyle çoğu aromatik bitkiler halk arasında ve endüstride kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı Gaziantep yöresinde çeşni olarak "Kaya yarpuzu" (2) adıyla yaygın kullanımı olan *Micromeria congesta* bitkisinin kurutulmuş toprak üstü kısımlarından elde edilen uçucu yağın bileşiminin ortaya çıkartılmasıdır. Literatür taramasında bu tür ile yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde üzerinde çalışılan *Micromeria congesta* Boiss. & Hausskn. ex Boiss. bitkisi tanıtılmış, uçucu yağların Türk ekonomisindeki önemi ve bu yağların kullanım alanları belirtilerek yağın elde edilme şekilleri açıklanmıştır.

### 2.1. Botanik Özellikler ve Yayılışı

*Micromeria* cinsi, Labiatae (Lamiaceae) familyasına dahildir. Labiatae familyası bitkileri genellikle uçucu yağ taşıyan, bir veya çok yıllık otsu bitkiler veya çalılardır.

Labiatae familyası bitkilerinde gövde 4 köşeli, yapraklar basit, bazen pennat damarlı, karşılıklı dekusat dizilişli. Çiçekler braktelerin koltuğunda, sık kümeler halinde, her nodusta vertisillastrum durumunda, erdişi ve zigomorf. Kaliks kalıcı, 5 loplu, bazen bilabiata. Korollo tüpsü, 5 loplu, bilabiata, bazen üst dudak eksik. Stamen 4 ve çoğunlukla didinam, bazen 2, 2 tanesinin flamenti uzun, 2 tanesinin ki ise kısa. Ovaryum üst durumlu, 2 karpelli, 4 gözülü, her göz bir ovüllü. Stilus ginobazik olup çiçeğin dışına kadar uzanır. Meyva 4 nuksa ayrılan bir şizokarp.

Tıpta ve parfümeride kullanılan birçok uçucu yağı veren bir familya olarak önem taşımaktadır. Uçucu yağ yaprak epiderması üzerindeki salgı tüylerinde bulunur. Başı 8 hücreli pul şeklindeki salgı tüyleri bu familya için karakteristiktir.

Yeryüzünde 200 kadar cins ve 3200 tür, yurdumuzda ise 42 cins ve 570'e yakın tür yetişmektedir (3,4,5,6)

*Micromeria* Benthams cinsi yarı çalimsı otlar, nadiren tek yıllık. Yapraklar düz yada kenarı sık damarlı, her iki kenarı dışa doğru kıvrılmış, saplı, palizat dokusu sadece üst tarafta. Çiçek durumu tirsustan kısa saplı simozlara yada sapsız çiçekli vertisillere kadar değişir. Kaliks tüpsü yada obkonik,  $\pm$  dik, 13 (-15) damarlı, aktinomorf ya da hemen hemen iki dudaklı. Dişler triangulardan subulat'a kadar değişen, boğazı tüylü ya da değil. Korolla iki dudaklı, mor, leylak ya da beyaz. Tüb dik, alt dudak 3 loplu. Stamenler 4, nadiren korolladan daha uzun. Genellikle eğik ve yaklaşmış. Tekalar divergent. Stilus şeritsi dallı yada mızraksı, eşit-eşit değil. Nutletler tüysüz yada küçük ince tüylü, obtus, akut, apikulat yada akuminat. Sıklıkla ginodioik (3).

Yurdumuzda 14 *Micromeria* türü bulunmaktadır.

*Micromeria fruticosa* (L) Druce

*M. congesta* Boiss. & Hausskn. ex Boiss.

- M. mollis* Benth  
*M. nervosa* (Desf.) Benth  
*M. myrtifolia* Boiss. & Hohen  
*M. juliana* (L) Benth ex Reichb.  
*M. graeca* (L) Benth ex Reichb.  
*M. cristata* (Hampe) Griseb.

endemik olanlar;

- M. cilicica* Hausskn. ex P.H. Davis  
*M. dolichodonta* P.H. Davis  
*M. carica* P.H. Davis  
*M. cymuligera* Boiss. & Hausskn.  
*M. cremnophila* Boiss. & Heldr.  
*M. elliptica* C. Koch 'dır (3).

*Micromeria congesta* Boiss. and Hausskn. ex Boiss., Fl. Or. 4 : 575 (1879)

Sin : *Nepeta shepardii* Post, J. Linn. Soc. (Bot.) 24 : 439 (1888)

*Micromeria shepardii* (Post), Bull. Herb. Boiss. Ser. 1,1:405 (1893)!

Çok yıllık otlar, gövde besit ( nadiren tabanda dallı), 20 - 30 cm . *M. cilicica* dan daha dayanıklı bir tür olup, internodları yapraklardan daha uzun. Orta yapraklar genişçe ovattan suborbicular'a kadar değişen, 7-17 x 6 -12 mm , kalın, obtus, hemen hemen düzden oymalıya kadar, *M. fruticosa* dan daha geniş ve belirgin çıkıntılı damarlı. Yoğun basık tüylü, grimsi, 2 -3 mm saplı. Çiçek durumu alt kısımda aralıklı sütun şeklinde, üstte yoğun. Simuller yoğun çiçekli, kısa saplı ve sapçıklı, 6 -60 çiçekli yoğun vertisillastlı, takriben 1 cm genişlikte. Çiçek yaprakları vertisillerden çok daha kısa. Kaliks obkonik - silindirik, takriben 2.5 mm , Dişler triangular obtus ve kaliksin 1/6 sı kadar. Korolla beyaz yada mor, takriben 6 mm . Nutletler ovat, ovat - oblong, takriben 0.9 mm, sivri, salgı tüylü. Ginodioik .

Çiçek açma zamanı : Temmuz - Eylül

Yetiştirme ortamı : Kalkerli kayalıklar ve çayırlar, 1830 m

Tip örneği : C7 : Adıyaman, Adıyaman - Malatya arasında Akdağ da kalkerli kayalıklardan toplanan örnekten tanımlanmıştır. (1830 m, 12.9.1865), Haussknecht (holo. G! iso. BM! W!)

Yayılışı : Doğu Anadolu (Mezopotamya), C6 : Gaziantep, C7 : Urfa

Türkiye'de yetişen türlerden yalnızca *M. congesta* ve *M. mollis*'in nutletleri salgı tüyü taşımaktadır. *M. congesta*, *M. fruticosa*'ya büyük benzerlik göstermektedir. Kuzey Irak'tan toplanan materyaller Türkiye örneklerinden farklılık göstermiştir (3).

## 2.2. Kullanımı

*Micromeria* türlerinden *M. fruticosa*'nın kurutulmuş yaprakları Erzurum bölgesinde "Taşnanesi", Gaziantep yöresinde "Kaya yarpuzu" adı ile bilinmekte ve nane yerine kullanılmaktadır. *M. myrtifolia* ise "Dağ çayı", "Topuk çayı" adı ile Güney Anadolu da, Alanya, Anamur, Kaş yörelerinde çay halinde iştah açıcı, gaz söktürücü ve uyarıcı olarak kullanılmaktadır (2,7). İsrail'de *M. fruticosa*'nın taze yapraklarından hazırlanan nane aromasındaki çay halk arasında; hazımsızlıklarda, öksürükte, soğukalgınlığında ve kan basıncını düşürmek için kullanılmaktadır (8).

## 2.3. *Micromeria* Türlerinin Uçucu Yağları ile Yapılan Çalışmalar

*Micromeria* türlerinin uçucu yağları ile yapılan çalışmalarda türlere göre uçucu yağ yüzdeleri şu şekilde bulunmuştur;

	Menşei	%
	-----	-----
<i>M. dalmatica</i> Bentham	Yugoslavya	1.78 (9)
<i>M. douglasii</i> Bentham	Amerika	1.3 (10)
<i>M. capitellata</i> Bentham	Hindistan	1.6 (11)
<i>M. fruticosa</i> (L) Druce ssp. <i>serpillifolia</i> (Bieb.) P.H. Davis	Türkiye	3 (12)

Bunlardan *M. capitellata* uçucu yağının % 80 oranında parfümeri sanayiinde kullanılabilen pulegon taşıdığı belirtilmektedir (11).

<i>M. abysinica</i> Bentham	İtalya (13)
<i>M. biflora</i> Bentham	İtalya (13)
<i>M. fruticosa</i> (L) Druce	İsrail (8)
<i>M. teneriffae</i> Bentham	Kanada (14)

Türlerinin ve *M. dalmatica*, *M. douglasii*, *M. fruticosa* ssp. *serpillifolia* 'nın uçucu yağlarının bileşenleri ve yüzdeleri ile ilgili çalışmaların sonuçları Tablo 1.1 de verilmiştir.

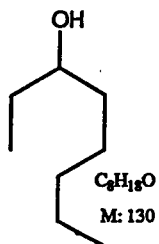
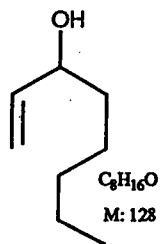
Tablo 1.1 *Micromeria* Türlerinin Uçucu Yağları ile Yapılan Çalışmalar

Bileşen	Formül No	<i>M. abyssinica</i>	<i>M. biflora</i>	<i>M. dalmatica</i>	<i>M. douglassi</i>	<i>M. fruticosa</i> *	<i>M. teneriffae</i>	<i>M. fruticosa</i> ssp. <i>serpillifolia</i>
(-)- Borneol	18		+		<0.1		14.9	
(+)- İzoborneol	19		+					
(-)- Bornilasetat	20						4.7	
β-Burbonen	40				4.1			
d-β- Bisikloelemen	41							+
(-)-α--Fellandren	3						1.9	
(-)-β-Fellandren	4						1.9	
Germakren D	42				0.2		2.1	
α- Guayen	43							+
Bisiklogermakren	44				<0.1			
d-(+)-δ-Kadinen	45				0.1			+
(+)- Kafur	21		+		18.4			
Kamfen	5			0.057	9.1	<0.1	4.7	
Metilkarvakrol	22				0.5			
Karvon	23				8.0			
Karyofillen	46				0.3			
L-β-Karyofillen	47					8.8		
Limonen	6				1.8	8.0	5.6	+
d-Limonen	6	+	+					
(-)- Linalol	24				1.4		0.8	
(-)- Mentol	25					10.1		
(+)- İzomentol	26	+	+					
d-izomentol	26	+						
(-)- Menton	27			0.099	2.8	<0.1		
d-Menton	27	+	+					
(+)- İzomenton	28	+	+	0	32.9	3.7		23.6
Mirsen	7			0.36	0.8	1.0	1.7	
Nerolidol	48						10.9	
3-Oktanol	1					<0.1		
1-Okten-3-ol	2					0.4		
cis-Osimen	8				1.8			
trans-Osimen	9				1.1			
cis-β-Ocimen	8					0.4		
(-)-α - Pinen	10	+		0.62	2.3	1.3	20.3	+
(-)-β - Pinen	11			0.86	1.0	3.2	1.1	
d - α -Pinen	12		+					
Piperitenon	29			23.55	0.7			
(-)- Piperiton	30			4.27	8.2	2.8		
(+)- Pulegon	31	+	+	6.26	0.7	45.9		25.7
d-Pulegon	32	+						45.7
Sabinen	13				0.2		2.3	
cis-Sabinenhidrat	33						2.2	
trans-Sabinenhidrat	33						3.5	
p-Simen	14			0.13	0.2	0.5	1.1	
Sincol	34	+	+					
1,8-Sincol	34				0.5			
Sitral	35	+	+					
α - Terpinen	15				0.1		0.9	
γ - Terpinen	16				<0.1	<0.1	2.3	
(-)- Terpinen-4-ol	36				0.9	8.2	1.4	
(-)- α - Terpineol	37				0.3	<0.1	1.7	
Terpinilasetat	38						1.9	
Terpinolen	17				0.3	<0.1	0.8	
Timol	39				0.3			

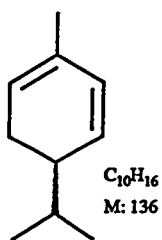
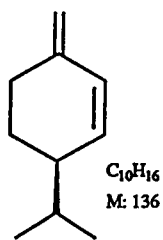
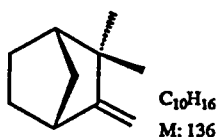
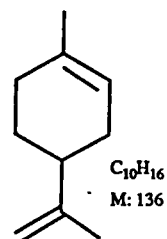
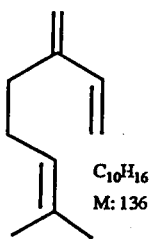
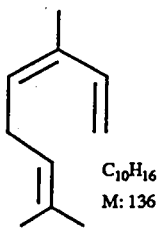
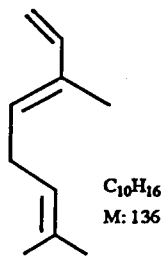
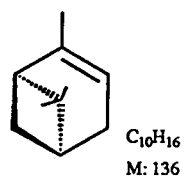
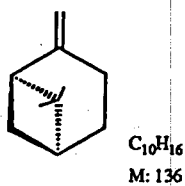
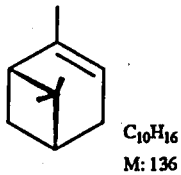
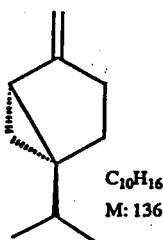
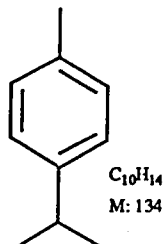
\* Baytop (7)'un yayınlanmamış bir araştırmasına göre Türkiye menşeli bitkinin yaprakları %3 uçucu yağ içinde %60 Pulegon ve %20 Menton içermektedir.

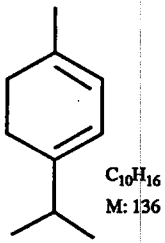


## Alifatik Alkoller

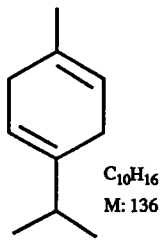
3- Oktanol  
( 1 )1- Okten-3-ol  
( 2 )

## Oksijensiz Monoterpenler

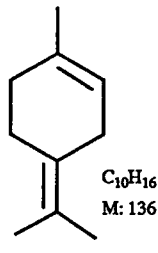
(-)- $\alpha$ - Fellandren  
( 3 )(-)- $\beta$ - Fellandren  
( 4 )Kamfen  
( 5 )Limonen  
( 6 )Mirsen  
( 7 )cis- $\beta$ - Osimen  
( 8 )trans- Osimen  
( 9 )(-)- $\alpha$ - Pinen  
( 10 )(-)- $\beta$ - Pinen  
( 11 )d- $\alpha$ - Pinen  
( 12 )(+)- Sabinen  
( 13 )p- Simen  
( 14 )



$\alpha$ - Terpinen  
( 15 )

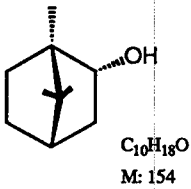


$\gamma$ - Terpinen  
( 16 )

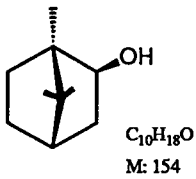


Terpinolen  
( 17 )

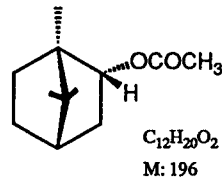
### Oksijenli Monoterpenler



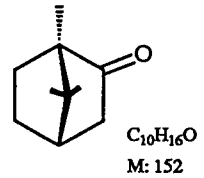
(-)- Borneol  
( 18 )



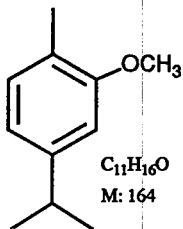
(+)- İzoborneol  
( 19 )



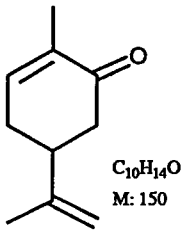
(-)- Bornilasetat  
( 20 )



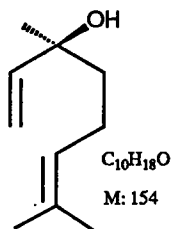
(+)- Kafur  
( 21 )



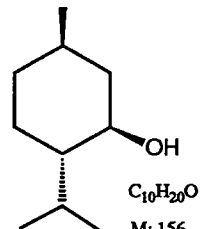
Metilkarvakrol  
( 22 )



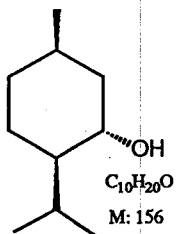
Karvon  
( 23 )



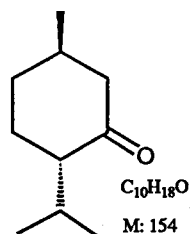
(-)- Linalol  
( 24 )



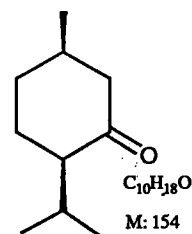
(-)- Mentol  
( 25 )



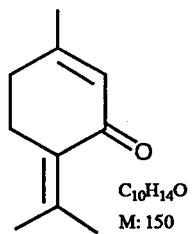
(+)- İzomentol  
( 26 )



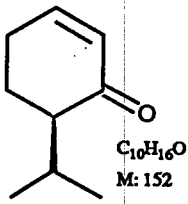
d- Menton  
( 27 )



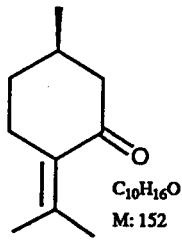
(+)- İzomenton  
( 28 )



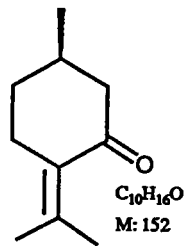
Piperitenon  
( 29 )



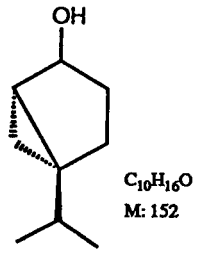
(-)- Piperiton  
( 30 )



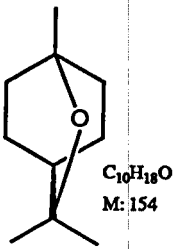
(+)- Pulegon  
( 31 )



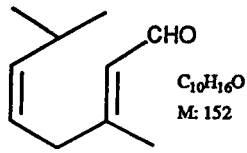
d- Pulegon  
( 32 )



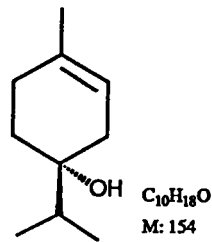
Sabinenhydrat  
( 33 )



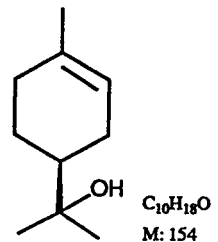
1,8- Sineol  
( 34 )



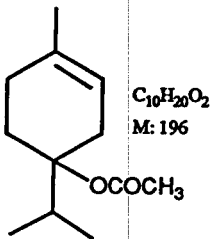
Sitral  
( 35 )



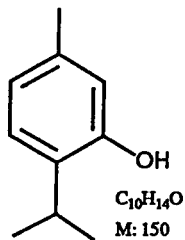
(-)- Terpinen-4-ol  
( 36 )



(-)- $\alpha$ - Terpineol  
( 37 )

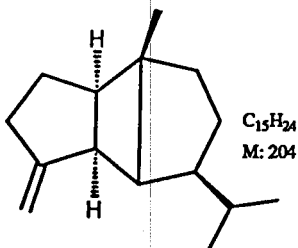


Terpinilasetat  
( 38 )

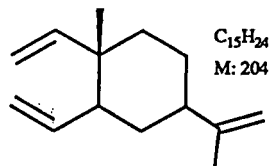


Timol  
( 39 )

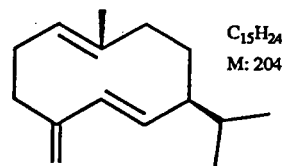
### Seskiterpenler



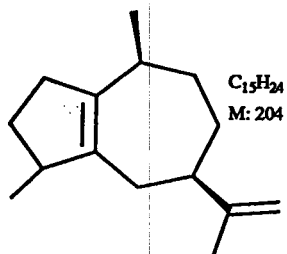
$\beta$ - Burbonen  
( 40 )



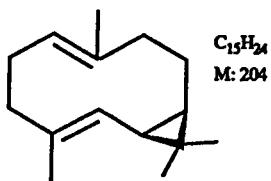
d- $\beta$ - Elemen  
( 41 )



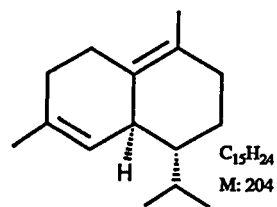
Germakren D  
( 42 )



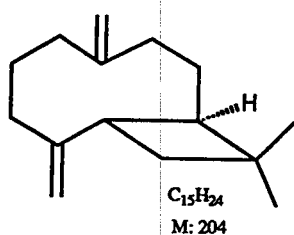
$\alpha$ - Guayen  
( 43 )



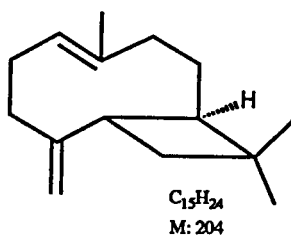
Bisiklogermakren  
( 44 )



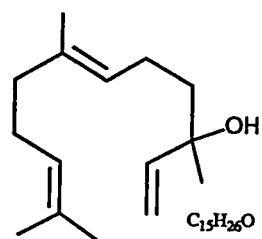
d-(+)- $\delta$ - Kadinen  
( 45 )



Karyofillen  
( 46 )



L- $\beta$ - Karyofillen  
( 47 )



Nerolidol  
( 48 )

## 2.4. Uçucu Yağlar

Bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan, kendine has koku, tad, renk ve görünümünün yanısıra uçucu özelliğe sahip olan bu maddeler uçucu yağ diye adlandırılmaktadır. Halk arasında uçan yağ ve eterik yağ da denilen bu yağlarda terpenik hidrokarbonlar ve bunların oksijenli türevlerinin yanısıra organik asitler, alkoller, fenoller ve ketonlar da bulunabilmektedir (4,15,16).

Bitkilerdeki uçucu yağlar; bitkilerin salgı sistemleri olan salgı tüyleri, salgı hücreleri, salgı kanalları ve salgı ceplerinde oluşmaktadır. Bitkinin bu salgıyı hangi amaçla yaptığı tam olarak bilinmemekle birlikte bunu yaralanmalara karşı oluşan reçineyi çözücü olması, böceklere karşı koruyucu veya cezbedici olması ve dolayısı ile tozlaşmaya yardımcı olduğu düşünülmektedir (17). Ayrıca, uçucu yağ taşıyan bitkilerin genellikle Akdeniz ve step iklimleri gibi sıcak iklimlerde fazla miktarda olması sebebiyle bitkinin uçucu yağı üzerindeki havayı bağlayarak fazla su kaybını önlemek amacıyla da salgıladığı düşünülmüştür (18).

## 2.5. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri

Uçucu yağlar bitkilerden; miktar, kararlılık ve bileşenlerine bağlı olarak değişik şekillerde elde edilebilir (19).

Uçucu yağ elde etmede uygulanan yöntemler başlıca üç ana grupta toplanabilir. Bunlar;

- Distilasyon
- Ekstraksiyon
- Sıkma

Distilasyonla uçucu yağ eldesinde şu yöntemler uygulanır.

- a) Su Distilasyonu
- b) Buhar Distilasyonu
- c) Su - Buhar Distilasyonu
- d) Kuru Distilasyon

Ekstraksiyonla uçucu yağ elde etme yöntemleri iki ana başlık altında toplanabilir.

- 1) Organik çözücü ile ekstraksiyon
- 2) Sabit yağ ile ekstraksiyon

Çalışmalarda uçucu yağ eldesi için yukarıda belirtilen yöntemlerden sadece su distilasyonu ve buhar distilasyonu yöntemleri uygulanmış olup bu yöntemler hakkında açıklamalar yapılmıştır.

### 2.5.1. Su Distilasyonu Yöntemi

Su ile temasta iken kaynatıldığında üründe bozunmanın olmadığı hallerde uygulanan yöntemdir. Bu yöntemle bitkilerden uçucu yağ elde edilebildiği gibi aromatik su da elde edilebilmektedir.

Uçucu yağların çoğunun kaynama noktası suyun kaynama noktasından yüksek olmasına rağmen uçucu yağların subuharı ile sürüklenebilme özelliğinden ve subuharının kısmi basıncının da etkisiyle normal kaynama noktalarının altındaki sıcaklıklarda buharlaştırılabilmektedir (20).

Bu işlem için kullanılacak olan su miktarı kullanılan bitkisel droğu örtecek kadardır. Sistem daha sonra dıştan ısıtılır. Buharlaşan su ve beraberindeki yağ soğutucuda yoğunlaştırılır ve buradan ayırma kabına gelir. Ayırma kabında yağ ve su yoğunluk farkı esasına dayanılarak ayrılır.

Su distilasyonu ile uçucu yağ elde edilmesi sırasında uçucu yağ bitki membranlarından sıcak su ile diffüzlenmektedir. Ancak bu işlemler sırasında bazı istenmeyen etkiler de ortaya çıkmaktadır.

Bu etkiler;

- Uçucu yağdaki bazı bileşenlerin hidroliz olması
- Isı etkisiyle yağda bozunma - parçalanma olmasıdır (20).

### 2.5.2. Buhar Distilasyonu Yöntemi

Doygun veya aşırı ısıtılmış buharla taze bitkilere uygulanan bir yöntemdir. Atmosferik basınçta yapılabildiği gibi nisbeten atmosferik basınçtan yüksek basınçlarda da uygulanabilmektedir.

Buhar bitkinin bulunduğu kaba alttan gönderilir. Beraberinde uçucu yağ da sürükleyen buhar kondenserde yoğunlaştırıldıktan sonra ayırma kabına gönderilerek yağ ve su birbirinden ayrılır (20).

### 3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bu bölümde, öncelikle çalışmalarımızda kullanılan bitkisel materyal, kimyasal maddeler ve aletler belirtilmiş ve daha sonra ise yapılan deneysel çalışmalar konusunda bilgi verilmiştir.

#### 3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler

##### 3.1.1. Bitkisel Materyal

Bu çalışmada kullanılan *Micromeria congesta* 15.7.1989 tarihinde Gaziantep Perilikaya mevkiinde, 843 m den, İlhan Aslanyürek tarafından toplanmıştır. Bitki örnekleri Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumu'nda saklanmaktadır (ESSE 8747).

##### 3.1.2. Kimyasal Maddeler

- n-Hekzan (Merck)
- Dietileter (Merck)
- Metanol (Merck)
- Ksilen (Merck)

##### 3.1.3. Aletler

- Abbe Refraktometresi, (Shimadzu Bausch & Lomb)
- Polarimetre, (Optical Activity )
- İnfrared Spektrofotometrisi (IR), (Shimadzu IR-435)
- Ultraviyole Spektrofotometrisi (UV), (Shimadzu UV-240)
- Gaz Kromatografı (GC), (Shimadzu GC-9A+ C-R4A Entegratör)
- Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi Sistemi (GC/MS), (Shimadzu GC 14A/QP2000A)
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi (NMR), (<sup>1</sup>H-NMR : Bruker AM-400 NMR Spectrometer (400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR : Bruker AM-100 NMR Spectrometer (100 MHz)

- Volumetrik Nem Tayin Apareyi
- Clevenger Apareyi
- Rotovapor
- Paslanmaz Çelik Distilasyon Ünitesi

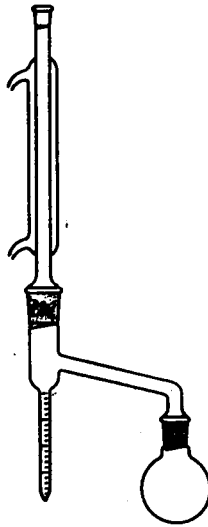
### 3.2. Deneysel Çalışma

Bu bölümde *M. congesta* bitkisinden uçucu yağ eldesi için yapılan su ve buhar distilasyonu işlemleri ve elde edilen yağın özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan analitik çalışmalar verilmiştir.

#### 3.2.1. Nem Tayini

Distilasyon işlemlerinde elde edilen uçucu yağ verimini kuru baz üzerinden hesaplamak amacıyla distilasyon işlemlerinden önce materyalin içerdiği nem miktarı volumetrik yöntemle belirlenmiştir (21). Bu amaçla yapılan nem miktarı tayinlerinde Şekil 3.1 'de görülen volumetrik nem tayin apareyi kullanılmıştır.

İşlemler için 10 - 15 g kadar elle ufalanmış materyal tam olarak tartılıp, 250 ml lik bir balona konulmuş ve üzerine 100 ml su ile doyurulmuş ksilen ilave edip, su miktarı sabit kalıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen + su karışımı tamamen ayrıldıktan sonra dip kısımda toplanan suyun miktarı okunup materyalin içerdiği nem miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1 Volumetrik Nem Tayin Apareyi

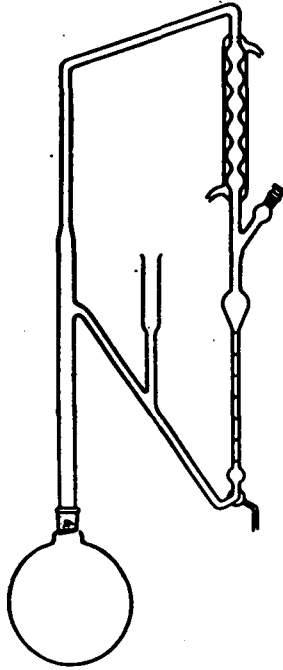


### 3.2.2. Distilasyon İşlemleri

Bitkiden uçucu yağın alınması işlemleri laboratuvarıda su distilasyonu, pilot ölçekte ise buhar distilasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.2.1. Su Distilasyonu

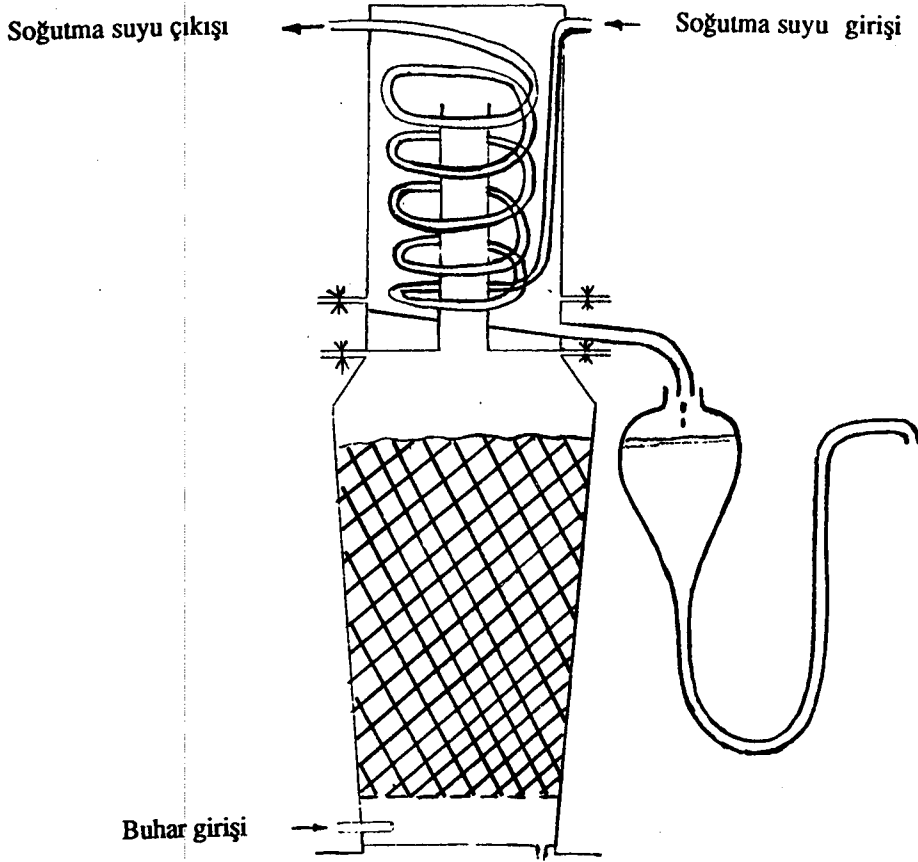
Laboratuvarıda Clevenger apareyinde yapılan su distilasyonu işlemi için yaklaşık 100 g materyal 2 L 'lik balona doldurulduktan sonra üzerine 1 L su ilave edilerek 4 saat süreyle işlem sürdürülmüştür. Su distilasyonu işlemi için kullanılan Clevenger apareyi Şekil 3.2 'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Clevenger Apareyi

#### 3.2.2.2. Buhar Distilasyonu

Pilot ölçekteki uçucu yağ distilasyonu için paslanmaz çelik ünite kullanılmıştır. Bu işlem için 17 kg materyal kazana yüklenmiş ve alttan buhar gönderilerek 4 saat distilasyona devam edilmiştir. Bu amaçla kullanılan ünite Şekil 3.3 'de görülmektedir.



Şekil 3.3 Buhar Distilasyonu Ünitesi

### 3.2.3. Analitik Çalışmalar

Elde edilen uçucu yağlarda şu çalışmalar yapılmıştır.

- Yoğunluk tayini ( $d_{20}$ )
- Kırılma İndisi ( $n_D^{20}$ )
- Optik Çevirme ( $[\alpha]_D^{20}$ )
- İnfrared Spektrofotometrisi (IR)
- Ultraviyole Spektrofotometrisi (UV)
- Gaz Kromatografisi (GC)
- Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC/MS)
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi (NMR), ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY, NOESY, DEPT)

### 3.2.3.1. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini için 1 ml 'lik hassas ayarlı kab kullanılmıştır. Kab önce boş, sonra distile su ve daha sonra da yağ numunesi ile doldurularak tartılmış ve yoğunluk aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (22).

$$d = \frac{c - a}{b - a}$$

Burada;

a : Boş kabın tartımı (g)

b : Su ile dolu kabın tartımı (g)

c : Yağ ile dolu kabın tartımı (g)

### 3.2.3.2. Kırılma İndisi

Elde edilen uçucu yağların kırılma indisleri Abbe Refraktometresi 'nden doğrudan okunmuştur (22).

### 3.2.3.3. Optik Çevirme

Uçucu yağların optik çevirme açıları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (21,23)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}$$

Burada;

$\alpha$  : Çevirme açısı

l : Tüp uzunluğu (dm)

p : Seyreltme konsantrasyonu ( g / 100 ml )

d : Yoğunluk

### 3.2.3.4. Gaz Kromatografisi (GC)

Uçucu yağ içinde bulunan bileşenler gaz kromatografisi kolonunda tutunma sürelerine göre ayrılarak ve relatif oranlarına göre değerlendirilmiştir.

#### Gaz Kromatografisi Analiz Koşulları :

Kolon	: Thermon 600T (50 m x 0.25 mm Ø)
Dedektör	: FID
Taşıyıcı gaz	: Azot
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250 °C
Kolon	: 70 °C de 10 dak, 180 °C ye 2 °C/dak, 180 °C de 30 dak
Dedektör	: 250 °C
Split oranı	: 60:1
Enjeksiyon miktarı	: 1 µl
Kağıt hızı	: 5 mm/dak

### 3.2.3.5. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Uçucu yağ içindeki bileşenler Gaz Kromatografisi kolonunda ayrılıp iyonlaştırıldıktan sonra herbirinin tek tek kütle spektrumları alınmıştır. Değerlendirme işlemleri GC/MS cihazının 43.000 maddelik NBS/NIH/EPA kütüphanesinin yanısıra "The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data" ve diğer kaynaklar kullanılarak yapılmıştır(24-30).

#### GC Koşulları :

Kolon	: Thermon 600T (50 m x 0.25 mm Ø)
Taşıyıcı Gaz	: Helyum
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250 °C
Kolon	: 70 °C de 10 dak, 180 °C ye 2 °C/dak, 180 °C de 30 dak
Dedektör	: 250 °C
Split oranı	: 60 :1

**MS Koşulları :**

İyon kaynağı sıcaklığı	: 250 °C
Elektron enerjisi	: 70 eV
Kütle aralığı	: 10 - 400 m/z
Threshold	: 35
Çözücü kesme süresi	: 4.5 dak
Scan aralığı	: 2 sn

**3.2.3.6. Kolon Kromatografisi**

Preparatif amaçla kullanılmak üzere koku takip edilerek kromatografik ayırım yapılmıştır. Toplanan fraksiyonlar gaz kromatografisi yöntemi ile kontrol edilmiştir.

**3.2.3.7. Ultraviyole Spektroskopisi (UV)**

Kolon kromatografisinde ayrılmış olan ana maddenin metanol deki çözeltisinin 190 - 400 nm dalga boyları arasında spektrumu alınmıştır.

**3.2.3.8. İnfrared Spektroskopisi (IR)**

Kolon kromatografisinde ayrılmış olan ana maddenin n-hekzan 'daki çözeltisinin n-hekzan 'a karşı 0.025 mm 'lik (NaCl) mikro hücresiyle, yağların ise hazır KBr disk kullanılarak havaya karşı 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında spektrumları alınmıştır.

**3.2.3.9. NMR Spektroskopisi**

Kolon kromatografisinde ayrılmış olan ana maddenin  $\text{CDCl}_3$  daki çözeltisinin  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınmış, COSY, NOESY ve DEPT deneyleri yapılmıştır.

## 4. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde, *Micromeria congesta* uçucu yağının özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir.

### 4.1. Nem Tayini

Bölüm 3.2.1. de belirtildiği şekilde volumetrik yöntemle yapılan nem tayininde elde edilen sonuçların ortalaması alınarak, materyalin içerdiği nem miktarı belirlenmiştir.

Buna göre materyalin ortalama nem miktarı % 10 olarak bulunmuştur.

### 4.2. Uçucu Yağ Eldesi

Materyalden uçucu yağ eldesinde hem su distilasyonu, hem de buhar distilasyonu yöntemleri uygulanmıştır.

#### 4.2.1. Su Distilasyonu Sonuçları

Su distilasyonu ile laboratuvar ölçekte Clevenger aпараты kullanarak yapılan çalışmalarda sudan ağır ve hafif olmak üzere iki uçucu yağ fraksiyonu elde edilmiştir. Sudan ağır kısım balona geri dönmesine engel olunarak ayrı toplanmıştır.

Yağ veriminin kuru baz üzerinden hesaplandığı çalışma sonuçları Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Clevenger Aпаратыinde Elde Edilen Su Distilasyonu Sonuçları

Yağ	Yağ verimi %	Tüm yağdaki payı %
Sudan hafif olan kısım	0.3 - 0.7	43 - 51
Sudan ağır olan kısım	0.4 - 0.7	49 - 57
Toplam yağ	0.8 - 1.3	100

#### 4.2.2. Buhar Distilasyonu Sonuçları

Pilot ölçekte, Buhar Distilasyonu ile elde edilen yağda da ayrılmalar görülmüştür. Sudan ağır olan bu kısım ayrı olarak toplanmış ve kuru baz üzerinden yağ verimi hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Pilot Ölçekte Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Sonuçlar

Yağ	Yağ verimi %	Tüm yağdaki payı %
Sudan hafif olan kısım	0.4 -0.5	43 - 52
Sudan ağır olan kısım	0.5 - 0.6	48 - 57
Toplam yağ	1.0	100

#### 4.3. Uçucu Yağlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar

##### 4.3.1. Analitik Çalışmaların Sonuçları

Clevenger apareyinde Su Distilasyonu ile ve pilot ölçekte Buhar Distilasyonu ile elde edilen yağlar üzerinde yapılan analitik çalışmaların sonuçları Tablo 4.3 'de verilmiştir.

Tablo 4.3 Uçucu Yağların Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Fiziko Kimyasal Özellik	Su Distilasyonu			Buhar Distilasyonu		
	Toplam	Üst Faz	Alt Faz	Toplam	Üst Faz	Alt Faz
$d_{20}$	1.0036	0.9732	1.0281	1.0021	0.9750	1.0259
$[\alpha]_D^{20}$	+ 67.96	(*)	(*)	+ 60.27	(*)	(*)
$[n]_D^{20}$	1.4991	1.4996	1.4990	1.5002	1.4970	1.5017

(\*) Miktar azlığından yapılamamıştır

### 4.3.2. İnfared Spektroskopisi (IR)

Su ve buhar distilasyonları ile elde edilen toplam yağların 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında alınan IR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de verilmiştir.

### 4.3.3. Gaz Kromatografisi (GC) Sonuçları

Çalışmalarda elde edilen uçucu yağların gaz kromatogramları ve bileşiklerin relatif yüzdeleri belirlenmiştir. Buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağın kromatogramı Şekil 4.3 'de verilmiştir.

### 4.3.4. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometrisi (GC/MS) Sonuçları

Uçucu yağdaki bileşiklerin belirlenmesi amacıyla gaz kromatografisiyle ayrılan her bileşiğin kütle spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar aynı zamanda elde mevcut standart maddelerin gaz kromatogramlarındaki  $R_t$  değerleri ile de karşılaştırılıp doğrulanmış ve sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Literatürdeki verilerden farklı olarak bulunan maddelerin kütle spektrumları Şekil 4.4 - 19 'da verilmiştir.

### 4.3.5. Kolon Kromatografisi Sonuçları

105.4 mg uçucu yağ kolon kromatografisinde ayrılmıştır. Bu amaçla musluklu cam kolona (25 x1 cm) 10 g silikajel 60 ( Merck 7734 ) 'in hekzanla oluşturulan süspansiyonu doldurulmuştur. Daha sonra ise tartılan yağ numunesi ayrılan az miktardaki silikajele iyice yedirilip kolon üzerine ilave edilmiş, n-hekzan ile elusyona başlanarak fraksiyonlar toplanmıştır. Fraksiyonlar koku değişimine göre ayrılmış, değişinceye veya koku gelmeyinceye kadar toplama işlemine devam edilmiştir. Toplanan fraksiyonlar şu şekildedir:

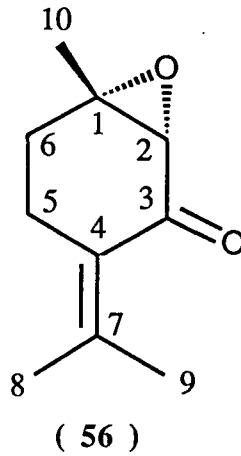
1. Fraksiyon	59 ml	n-Hekzan
2. Fraksiyon	41 ml	n-Hekzan : Eter ( 99 : 1 )
3. Fraksiyon	156 ml	n-Hekzan : Eter ( 98 : 2 )
4. Fraksiyon	23 ml	n-Hekzan : Eter ( 98 : 2 )



5. Fraksiyon	33 ml	n-Hekzan : Eter ( 95 : 5 )
6. Fraksiyon	37 ml	n-Hekzan : Eter ( 90 : 10 )
7. Fraksiyon	51 ml	n-Hekzan : Eter ( 80 : 20 )
8. Fraksiyon	56 ml	n-Hekzan : Eter ( 50 : 50 )
9. Fraksiyon	27 ml	Eter
10. Fraksiyon	50 ml	Metanol

Toplanan fraksiyonların gaz kromatogramlarında, 5. ve 6. fraksiyonda anamaddenin tek pik olduğu görülmüştür. % 96.89 saflıktaki 5. fraksiyon UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.

#### 4.3.6.Uçucu Yağda Ana Madde olan Piperitenonoksit 'in Özellikleri



Hoş kokulu, renksiz sıvı

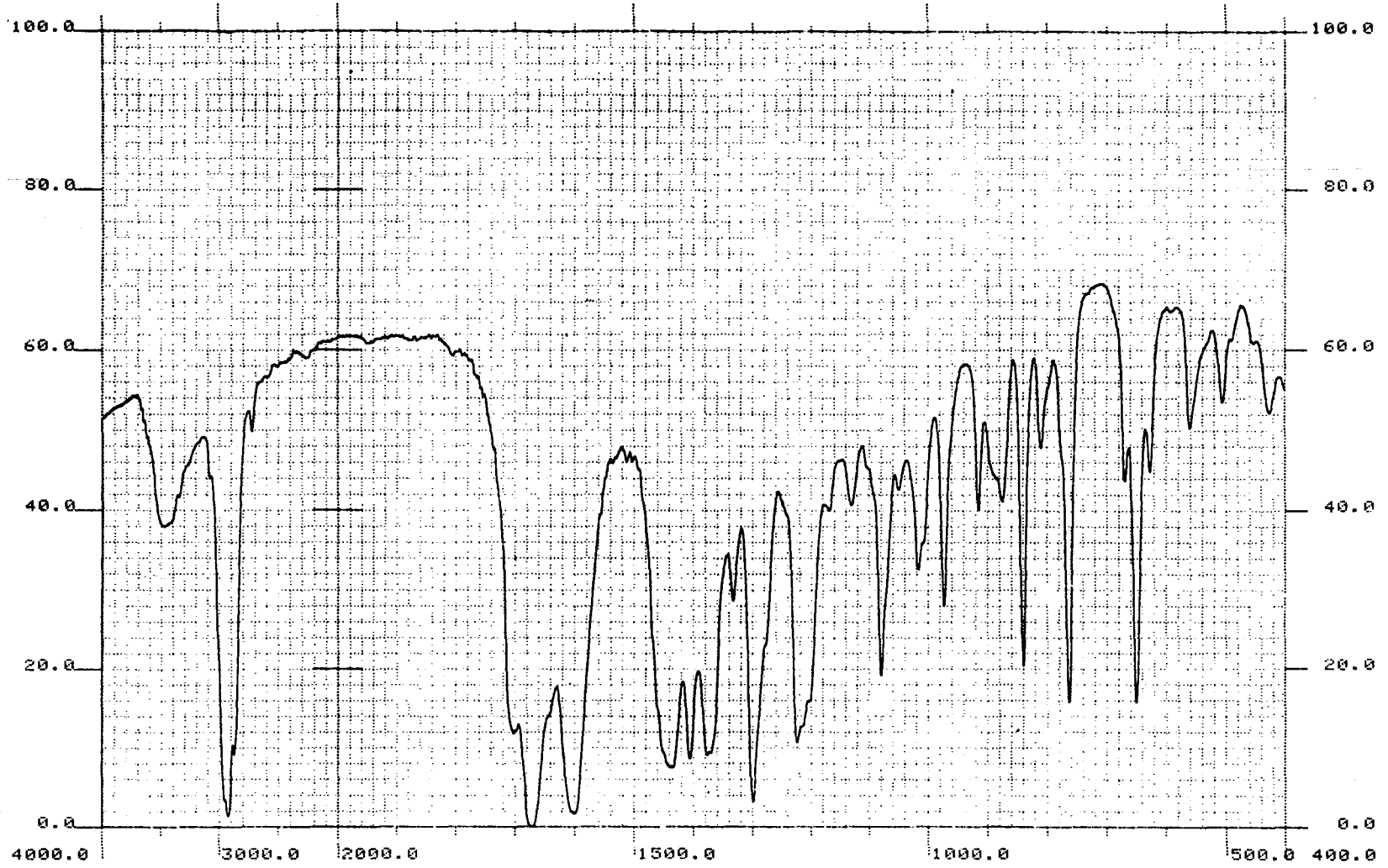
UV (MeOH) :  $\lambda_{\text{max}}$  260 nm (Şekil 4.20)

IR :  $\nu_{\text{max}}$  1673 ve 1606 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış keton ), 764  $\text{cm}^{-1}$  (epoksit)  
(Şekil 4.21)

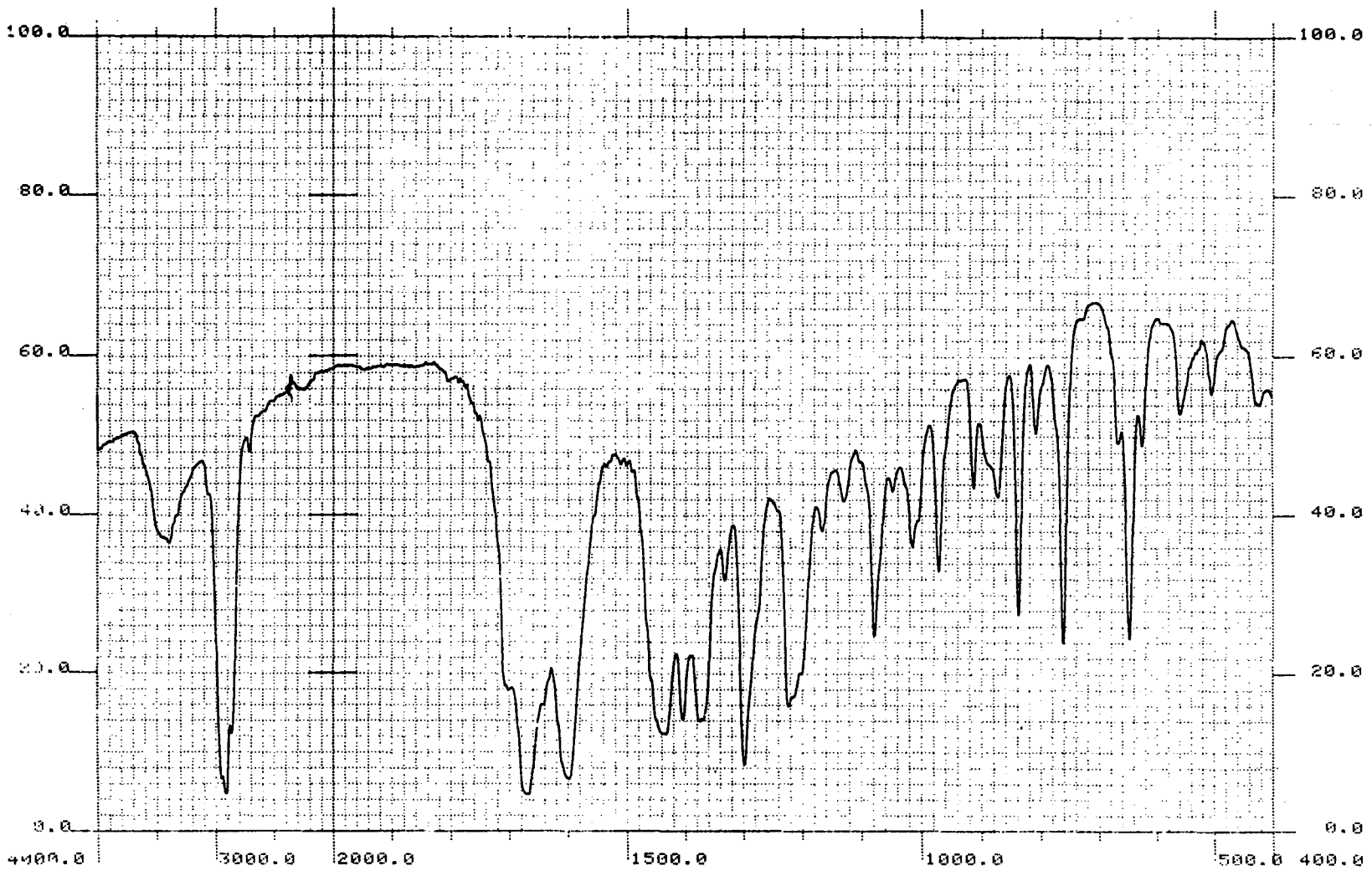
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.45 (3H,s, $\text{CH}_3$ -10), 1.78 (3H,d, $\text{CH}_3$ -9), 1.86 (2H,m, $\text{CH}_2$ -5), 2.09 (3H,d, $\text{CH}_3$ -8), 2.42 (2H,m, $\text{CH}_2$ -6), 3.21 (1H, s, H-2) (Şekil 4.22)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  21.6 (C-10), 23.0 (C-5), 23.1 (C-8), 23.2 (C-6), 28.1 (C-9), 63.3 (C-1), 63.5 (C-2), 127.7 (C-4), 149.1 (C-7), 198.3 (C-3) (Şekil 4.25)

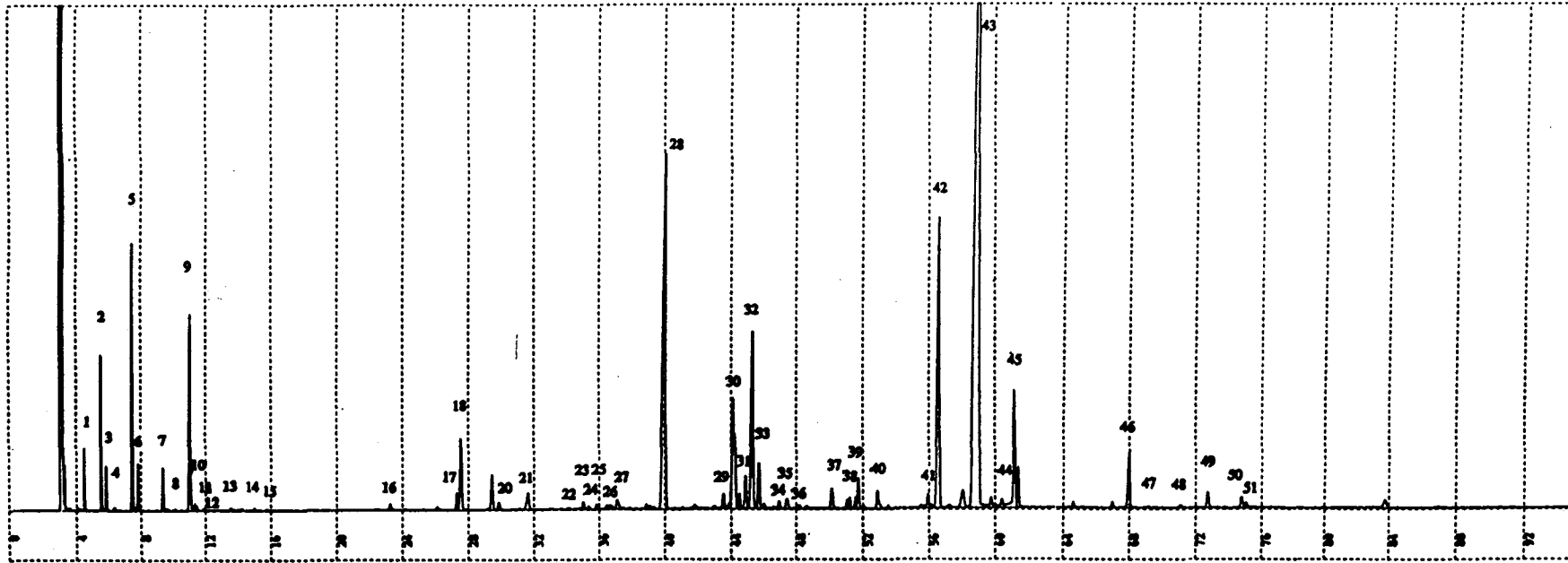
Kütle Spektrumu : (Şekil 4.27)



Şekil 4.1 Su Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın IR Spektrumu



Şekil 4.2 Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın IR Spektrumu

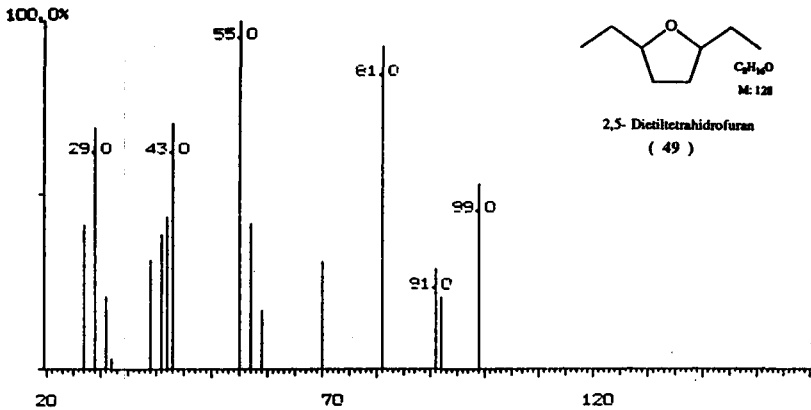


Şekil 4.3 Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın Gaz Kromatogramı

Tablo 4.4 *Micromeria congesta* Uçucu Yağının Bileşenleri ve Relatif Yüzdeleri

Pik No	Bileşen	Formül No	Molekül Ağırlığı	R <sub>f</sub>	Toplam Yağ		Buhar Distilasyonu		Su Distilasyonu	
					Buh. Dist. %	Su Dist. %	Üst %	Alt %	Üst %	Alt %
1	Etanol	-	46	4.49	0.36	<0.01	3.85	0.09	<0.01	<0.01
2	α - Pinen	10	136	5.53	1.29	0.94	0.33	0.48	0.70	0.94
3	2,5-Dietiltetrahidrofur	49	128	5.86	0.37	0.01	3.47	0.09	<0.01	<0.01
4	Kamfen	5	136	6.06	0.01	0.05	<0.01	0.04	<0.01	0.03
5	β - Pinen	11	136	7.48	3.18	2.77	0.83	1.10	2.36	2.68
6	Sabinen	13	136	7.83	0.56	0.40	0.12	0.14	0.36	0.38
7	β - Mirsen	7	136	9.36	0.64	0.40	0.18	0.22	0.40	0.40
8	α - Terpinen	15	136	10.08	0.02	0.02	0.01	0.02	<0.01	<0.01
9	D- Limonen	6	136	11.04	3.57	2.74	1.02	1.20	2.84	2.70
10	1,8- Sineol	34	154	11.36	0.13	0.12	0.03	0.02	0.21	0.15
11	β - Tuyen	51	136	11.46	0.06	0.05	0.02	0.02	0.06	0.04
12	2- Hekzenal	50	98	11.89	0.04	0.04	<0.01	0.01	0.06	0.06
13	γ - Terpinen	16	136	13.53	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05
14	p- Simen	14	134	14.98	0.05	<0.01	0.03	0.03	<0.01	0.03
15	α - Terpinolen	17	136	15.76	0.03	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
16	3- Oktanol	1	130	23.25	0.13	0.12	<0.01	<0.01	0.12	0.11
17	1- Okten-3-ol	2	128	27.32	0.35	0.32	0.06	0.04	0.32	0.32
18	Menton	27	154	27.57	1.72	1.64	1.44	1.42	1.63	1.65
19	İzomenton	27	154	29.43	0.82	0.80	0.20	0.18	0.80	0.82
20	α - Kubeben	63	204	29.83	0.19	0.14	0.11	0.13	0.12	0.13
21	β - Burbonen	40	204	31.65	0.55	0.44	0.42	0.49	0.35	0.36
22	Linalol	24	154	34.10	0.03	<0.01	0.04	0.04	<0.01	0.03
23	Monoterpen	-	152	35.02	0.16	0.16	0.04	0.03	0.17	0.17
24	Seskiterpen	-	204	35.35	0.08	0.04	0.06	0.07	0.05	0.05
25	Monoterpen	-	152	35.85	0.14	0.07	0.05	0.04	0.08	0.10
26	(+)-β - İzobisiklogermakren	62	204	36.68	0.15	<0.01	0.09	0.16	0.06	0.05
27	Terpinen-4-ol	36	154	37.13	0.28	0.27	0.03	0.12	0.13	0.24
28	Pulegon	31	152	40.03	11.84	9.73	4.43	4.27	9.51	9.72
29	α - Terpineol	37	154	43.54	0.35	0.41	0.15	0.19	0.41	0.05
30	Piperitonoksit - I	57	168	44.12	4.28	3.62	1.85	2.10	3.77	3.78
31	Piperiton	30	152	44.89	0.70	0.61	0.48	0.48	0.65	0.63
32	Piperitonoksit - II	57	168	45.32	4.69	5.20	1.41	1.26	5.59	5.74
33	Germakren B	61	204	45.71	0.10	0.40	0.64	0.88	0.42	0.40
34	cis- Karveol	54	152	46.96	0.16	0.24	0.05	0.03	0.20	0.21
35	Seskiterpen	-	204	47.44	0.30	0.24	0.34	0.45	0.22	0.18
36	Seskiterpen	-	202	48.20	0.28	0.06	0.07	0.09	0.06	0.05
37	Monoterpen	-	168	50.15	0.50	0.30	1.05	1.20	0.30	0.31
38	p- Allilanol	52	148	51.56	0.24	0.28	0.14	0.16	<0.01	<0.01
39	(+)- İzopiperitenon	29	150	51.74	0.63	0.83	0.56	0.40	0.89	0.86
40	p- Simen-8-ol	58	150	52.86	0.48	0.36	0.67	0.57	0.38	0.33
41	d- Karvon	23	150	55.93	0.32	0.12	0.53	0.25	0.10	0.09
42	D-Verbenon	60	150	56.61	8.27	9.36	12.24	11.98	9.57	9.67
43	Piperitenonoksit	56	166	59.03	39.86	44.71	38.64	36.89	46.44	47.03
44	Monoterpen	-	148	60.42	0.27	0.35	0.37	0.62	<0.01	0.10
45	Sinerolon	59	166	61.20	3.04	1.84	<0.01	<0.01	1.14	1.21
46	(-) - Spatulanol	64	220	67.97	1.39	3.31	3.52	4.90	3.23	2.85
47	Öjenol	55	164	69.15	0.05	0.13	0.14	0.20	0.13	0.03
48	Seskiterpen	-	204	71.09	0.13	0.30	0.34	0.47	0.16	0.26
49	Timol	39	150	72.74	0.41	0.33	0.98	1.36	0.30	0.32
50	Karvakrol	53	150	74.76	0.31	0.20	0.27	0.32	0.22	<0.01
51	Seskiterpen	-	220	75.04	0.15	0.36	0.38	0.58	0.23	<0.01

## Siklik Eter

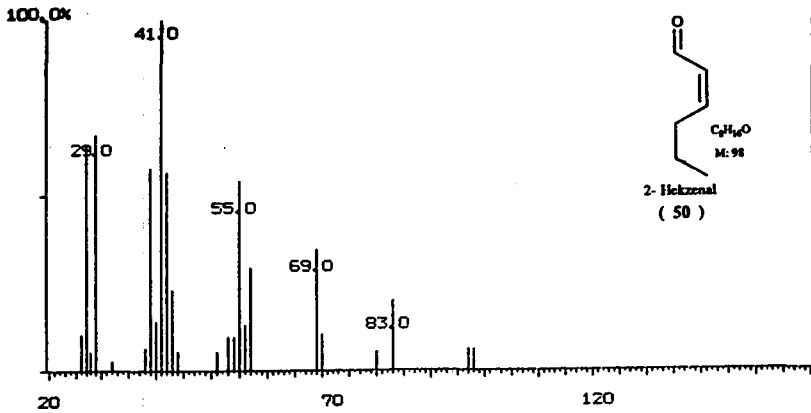


Mode: EI Col Temp: 69 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	41.1	5.8	124	42.0	43.7	6.2	132	70.0	30.8	4.4	93
29.0	69.2	9.9	209	43.0	70.5	10.0	213	81.0	93.0	13.2	281
31.0	20.5	2.9	62	55.0	100.0	14.2	302	91.0	38.5	4.1	88
32.0	3.0	.4	9	57.0	41.4	5.9	125	92.0	20.5	2.9	62
39.0	31.5	4.5	95	59.0	16.9	2.4	51	95.0	53.3	7.6	161
41.0	38.4	5.5	116								

Şekil 4.4 2,5-Diethyltetrahydrofuran'ın Kütle Spektromu

## Alifatik Aldehit

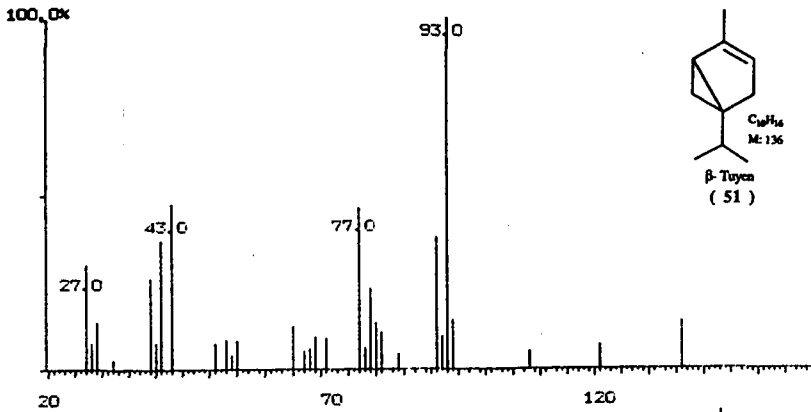


Mode: EI Col Temp: 79 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
25.0	10.4	1.7	90	41.0	100.0	16.2	865	56.0	13.1	2.1	113
27.0	64.6	10.5	559	42.0	56.9	9.2	492	57.0	29.4	4.7	254
28.0	5.3	.9	46	43.0	23.0	3.7	199	69.0	34.6	5.6	299
29.0	67.4	10.9	583	44.0	5.4	.9	47	70.0	10.3	1.7	89
32.0	2.8	.4	24	51.0	5.3	.9	46	80.0	5.5	.9	48
38.0	6.6	1.1	57	53.0	9.5	1.5	82	83.0	20.0	3.2	173
39.0	58.2	9.4	503	54.0	9.6	1.6	83	97.0	6.1	1.0	53
40.0	14.0	2.3	121	55.0	54.3	8.8	470	98.0	6.1	1.0	53

Şekil 4.5 2-Hekzenal'ın Kütle Spektromu

## Oksijensiz Monoterpen

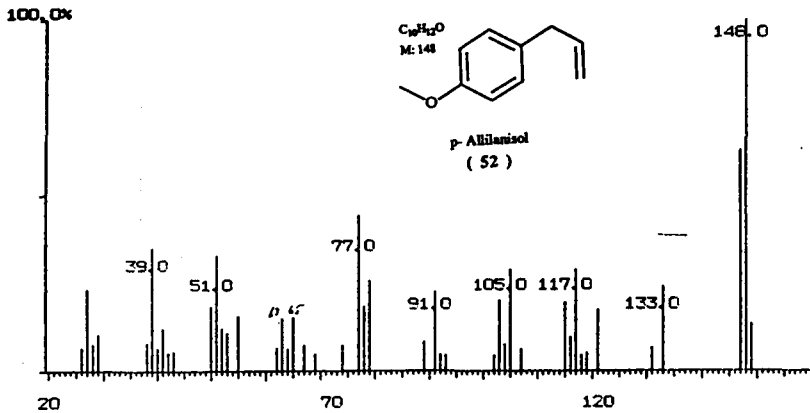


Mode: EI Col Temp: 78 IS Temp: 250 EV: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	30.0	5.6	255	54.0	4.1	.8	35	80.0	13.4	2.5	114
28.0	7.5	1.4	64	55.0	8.0	1.5	68	81.0	10.7	2.0	91
29.0	13.7	2.6	117	65.0	12.3	2.3	105	84.0	4.5	.8	38
32.0	2.7	.5	23	67.0	5.1	.9	43	91.0	37.8	7.1	322
39.0	26.1	4.9	222	68.0	5.9	1.1	50	92.0	9.5	1.8	81
40.0	7.5	1.4	64	69.0	9.2	1.7	78	93.0	100.0	18.8	851
41.0	36.9	6.9	314	71.0	8.7	1.6	74	94.0	14.0	2.6	119
43.0	47.6	8.9	405	77.0	46.4	8.7	395	108.0	4.9	.9	42
44.0	.2	.0	2	78.0	6.2	1.2	53	121.0	6.8	1.3	58
51.0	7.4	1.4	63	79.0	23.1	4.4	197	136.0	12.3	2.5	112
53.0	8.5	1.6	72								

Şekil 4.6  $\beta$ -Tuyen'in Kütle Spektrumu

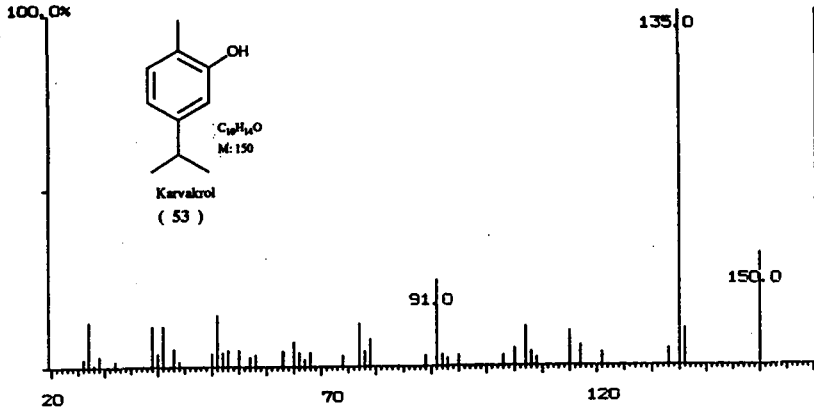
## Oksijenli Monoterpenler



Mode: EI Col Temp: 159 IS Temp: 250 EV: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	P. Int	R. Tot	A. Int
26.0	6.5	.9	56	62.0	6.4	.8	55	103.0	19.9	2.6	171
27.0	23.0	3.1	198	63.0	14.8	2.0	127	104.0	7.4	1.0	64
28.0	7.5	1.0	65	64.0	5.9	.8	51	105.0	28.7	3.8	247
29.0	10.3	1.4	89	65.0	15.2	2.0	131	107.0	6.0	.8	52
38.0	7.9	1.0	68	67.0	7.2	1.0	62	115.0	19.4	2.6	167
39.0	34.8	4.6	300	69.0	4.8	.6	41	116.0	9.4	1.2	81
40.0	6.3	.8	54	74.0	7.2	1.0	62	117.0	28.8	3.8	248
41.0	11.8	1.6	102	77.0	44.3	5.9	381	118.0	4.2	.6	36
42.0	4.9	.6	42	78.0	18.2	2.4	157	119.0	5.1	.7	44
43.0	5.2	.7	45	79.0	25.7	3.4	221	121.0	17.3	2.3	149
50.0	18.2	2.4	157	89.0	8.1	1.1	70	131.0	6.4	.8	55
51.0	33.0	4.4	284	91.0	22.5	3.0	194	133.0	23.9	3.2	206
52.0	11.8	1.6	102	92.0	4.5	.6	39	147.0	63.0	8.4	542
53.0	10.6	1.4	91	93.0	4.4	.6	38	148.0	100.0	12.3	861
55.0	15.6	2.1	134	102.0	4.3	.6	37	149.0	12.0	1.7	112

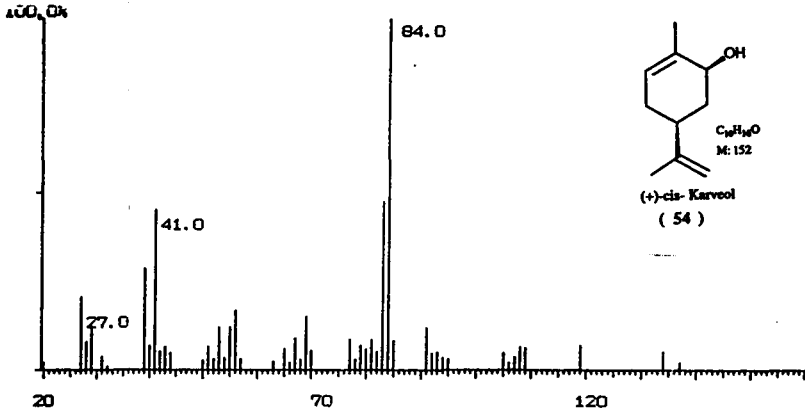
Şekil 4.7 p-Allilanisol'ün Kütle Spektrumu



Mode: EI Col Temp: 178 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	P. Tot	A. Int
25.0	2.2	.6	38	55.0	4.8	1.3	82	93.0	2.2	.6	37
27.0	12.9	3.5	222	57.0	2.7	.7	47	95.0	2.9	.8	49
28.0	.6	.2	10	58.0	3.3	.9	56	103.0	3.1	.8	53
29.0	2.9	.8	50	63.0	4.2	1.2	73	105.0	4.9	1.3	84
32.0	1.5	.4	25	65.0	7.3	2.0	125	107.0	11.2	3.0	192
39.0	11.8	3.2	202	66.0	3.8	1.0	66	108.0	4.1	1.1	71
40.0	3.5	1.0	61	67.0	1.7	.5	30	109.0	2.4	.6	41
41.0	11.7	3.2	201	68.0	4.0	1.1	68	115.0	10.1	2.7	173
43.0	4.9	1.3	85	74.0	2.8	.8	48	117.0	5.6	1.5	97
44.0	1.1	.3	19	77.0	12.2	3.3	210	121.0	3.7	1.0	63
45.0	.2	.0	3	78.0	4.2	1.2	73	133.0	4.8	1.3	83
50.0	3.8	1.0	65	79.0	7.9	2.1	135	135.0	100.0	27.2	1719
51.0	14.7	4.0	252	89.0	3.0	.8	51	136.0	10.8	2.9	185
52.0	3.8	1.0	66	91.0	24.5	6.7	422	150.0	31.9	8.7	548
53.0	4.8	1.3	83	92.0	3.2	.9	55				

Şekil 4.8 Karvakrol 'ün Kütle Spektrumu

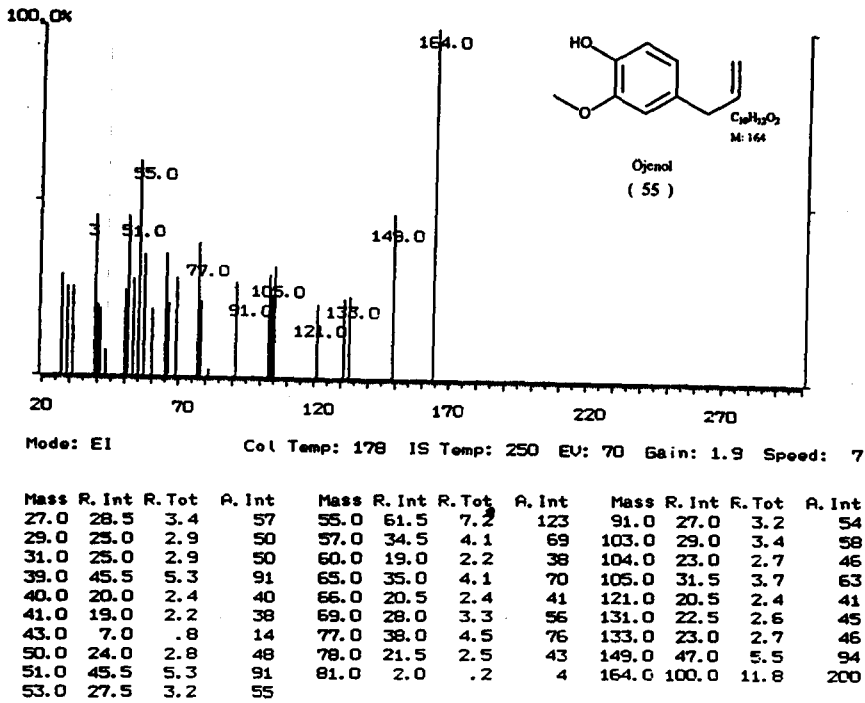


Mode: EI Col Temp: 150 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

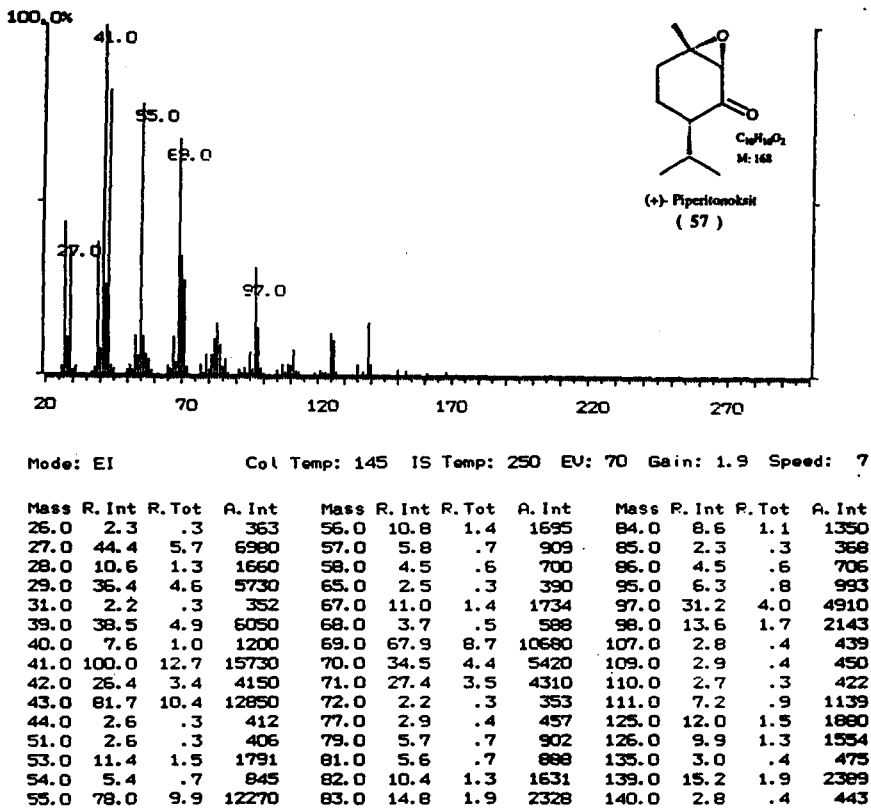
Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	P. Tot	A. Int
20.0	1.8	.3	40	55.0	12.0	2.4	273	83.0	47.7	9.5	1088
27.0	20.8	4.1	474	56.0	16.9	3.4	366	84.0	100.0	19.9	2279
28.0	7.7	1.5	176	57.0	3.1	.6	70	85.0	8.1	1.6	184
29.0	12.2	2.4	279	63.0	2.4	.5	55	91.0	12.0	2.4	274
31.0	3.6	.7	81	65.0	5.9	1.2	134	92.0	4.8	1.0	110
39.0	28.6	5.7	652	66.0	2.1	.4	47	93.0	5.0	1.0	113
40.0	6.9	1.4	157	67.0	8.7	1.7	199	94.0	3.3	.7	76
41.0	45.3	9.0	1033	68.0	3.0	.6	68	95.0	2.9	.6	65
42.0	5.1	1.0	117	69.0	15.3	3.0	348	105.0	4.8	1.0	110
43.0	6.6	1.3	150	70.0	5.5	1.1	126	106.0	1.9	.4	44
44.0	4.7	.9	107	77.0	8.6	1.7	196	107.0	3.6	.7	82
50.0	2.5	.5	58	78.0	2.9	.6	66	108.0	6.4	1.3	145
51.0	6.3	1.3	144	79.0	6.8	1.4	155	109.0	6.0	1.2	137
52.0	2.8	.6	64	80.0	5.7	1.1	130	119.0	6.7	1.3	152
53.0	12.1	2.4	276	81.0	8.5	1.7	193	134.0	4.9	1.0	111
54.0	3.2	.6	73	82.0	5.0	1.0	114	137.0	2.0	.4	45

Şekil 4.9 cis- Karveol 'ün Kütle Spektrumu

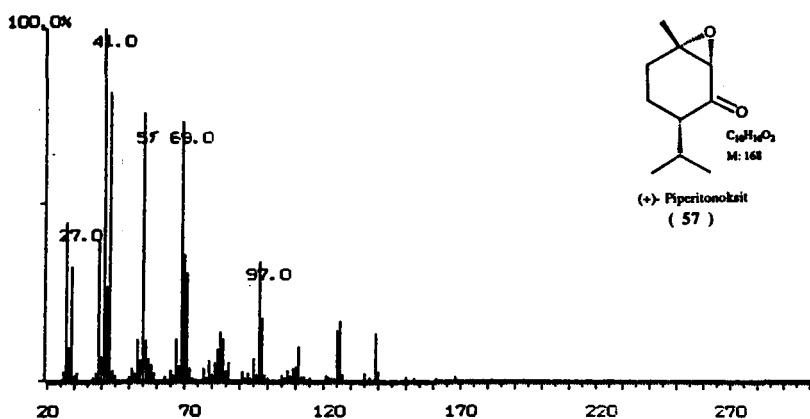




Şekil 4.10 Öjenol 'ün Kütle Spektrumu



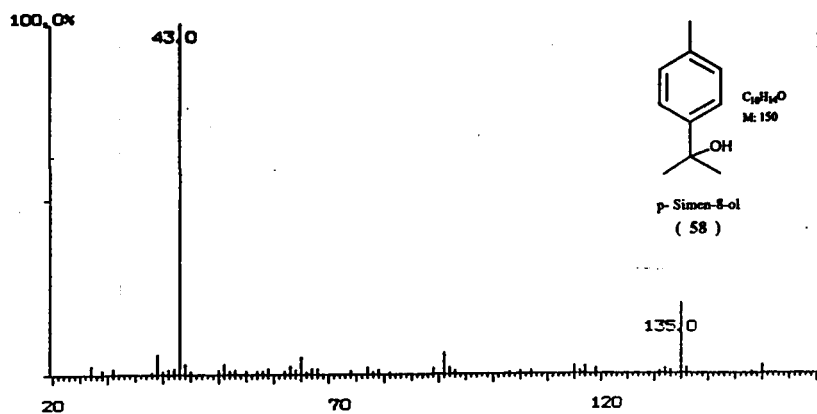
Şekil 4.11 Piperitonoksit - I 'in Kütle Spektrumu



Mode: EI Col Temp: 148 IS Temp: 250 EV: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
26.0	2.1	.3	488	57.0	5.9	.7	1365	85.0	2.8	.3	636
27.0	44.6	5.5	10300	58.0	4.3	.5	999	86.0	5.2	.6	1194
28.0	9.3	1.1	2139	65.0	2.8	.3	641	91.0	2.2	.3	508
29.0	32.0	4.0	7400	67.0	11.8	1.5	2725	93.0	2.0	.3	469
39.0	39.7	4.9	9170	68.0	3.8	.5	883	95.0	6.1	.8	1401
40.0	6.9	.8	1565	69.0	73.6	9.1	17000	97.0	33.4	4.1	7720
41.0	100.0	12.4	23100	70.0	35.5	4.4	8190	98.0	17.6	2.2	4070
42.0	26.5	3.3	6110	71.0	30.5	3.8	7050	107.0	2.7	.3	618
43.0	81.9	10.1	18920	72.0	3.2	.4	734	109.0	3.3	.4	768
44.0	2.6	.3	603	77.0	3.3	.4	765	110.0	3.6	.4	835
51.0	3.4	.4	780	79.0	5.4	.7	1255	111.0	9.6	1.2	2215
53.0	11.6	1.4	2684	81.0	5.1	.6	1184	125.0	14.1	1.7	3247
54.0	5.6	.7	1300	82.0	8.9	1.1	2057	126.0	17.0	2.1	3930
55.0	75.8	9.4	17520	83.0	13.7	1.7	3173	139.0	13.3	1.6	3067
56.0	11.2	1.4	2593	84.0	11.5	1.4	2658	140.0	2.4	.3	547

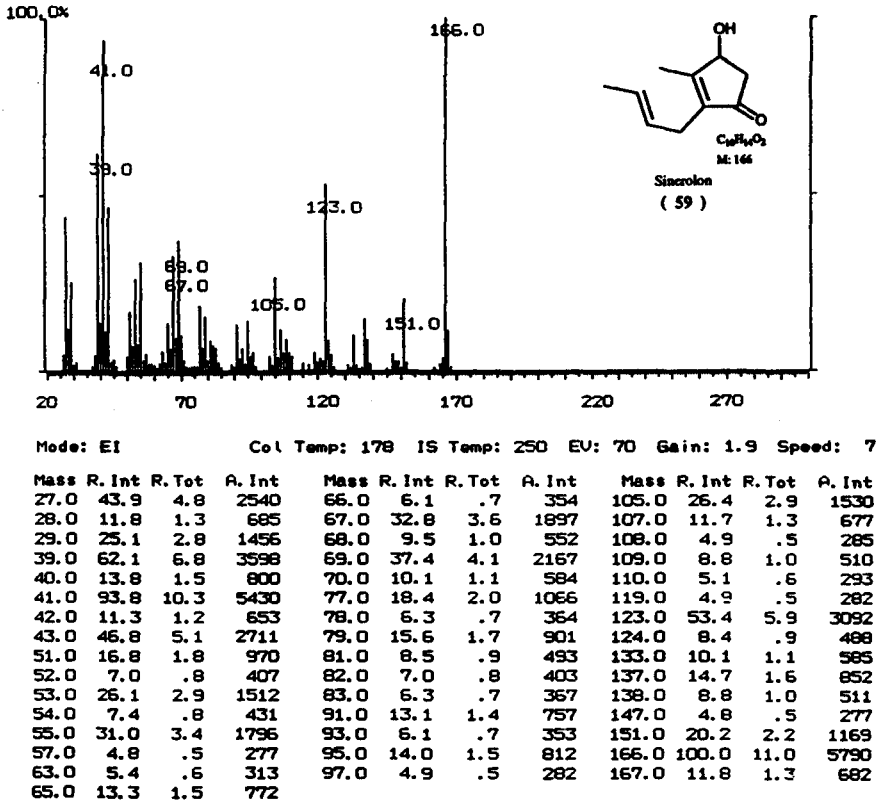
Şekil 4.12 Piperitonoksite - II 'nin Kütle Spektrumu



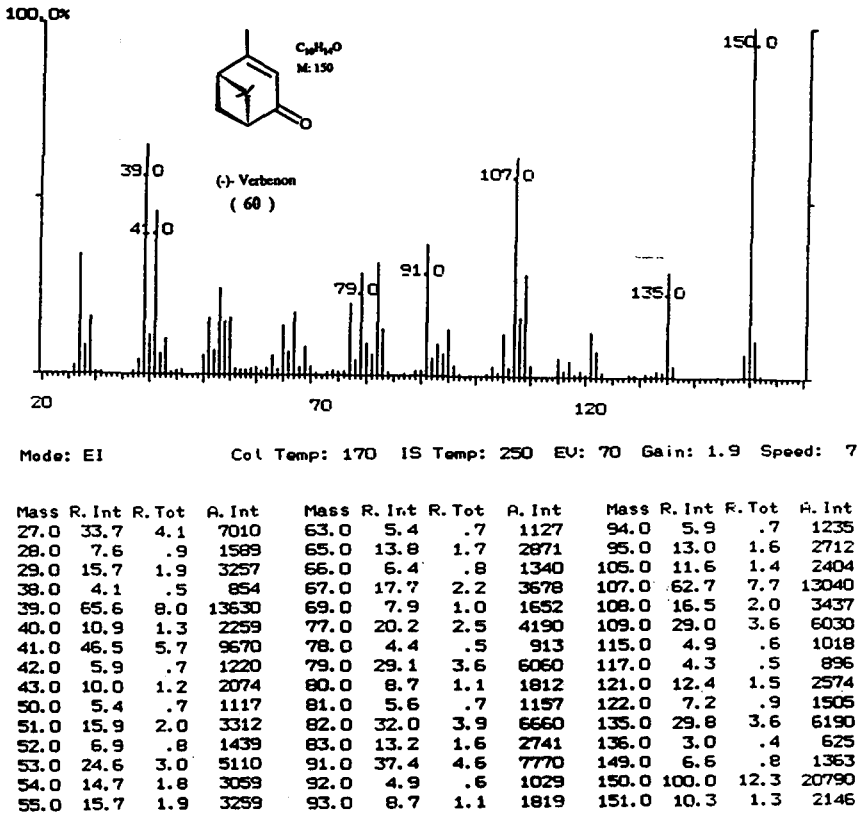
Mode: EI Col Temp: 161 IS Temp: 250 EV: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	2.6	1.3	200	57.0	.9	.5	71	92.0	1.8	.9	135
29.0	1.3	.7	100	58.0	.9	.5	71	93.0	.7	.4	55
31.0	1.7	.8	126	59.0	1.5	.8	117	103.0	.6	.3	45
38.0	.6	.3	44	62.0	.7	.4	55	105.0	1.0	.5	73
39.0	5.8	3.0	440	63.0	2.1	1.1	159	107.0	1.0	.5	79
40.0	1.0	.5	75	64.0	1.3	.7	97	115.0	2.3	1.2	172
41.0	1.4	.7	103	65.0	5.1	2.6	384	116.0	.9	.4	66
42.0	1.5	.7	111	66.0	.6	.3	46	117.0	2.4	1.2	181
43.0	100.0	51.2	7590	67.0	1.5	.8	115	119.0	1.4	.7	107
44.0	3.0	1.6	230	68.0	1.4	.7	106	131.0	.6	.3	47
45.0	1.0	.5	74	74.0	.9	.5	71	132.0	1.5	.8	114
50.0	1.3	.7	97	77.0	1.9	1.0	142	133.0	1.0	.5	73
51.0	3.0	1.5	226	78.0	.6	.3	42	135.0	20.3	10.4	1537
52.0	1.0	.5	79	79.0	1.1	.6	83	136.0	1.7	.9	130
53.0	1.4	.7	105	89.0	1.6	.8	123	148.0	.5	.3	41
55.0	1.0	.5	77	91.0	6.0	3.1	454	150.0	2.1	1.1	163

Şekil 4.13 p-Simen-8-ol 'ün Kütle Spektrumu

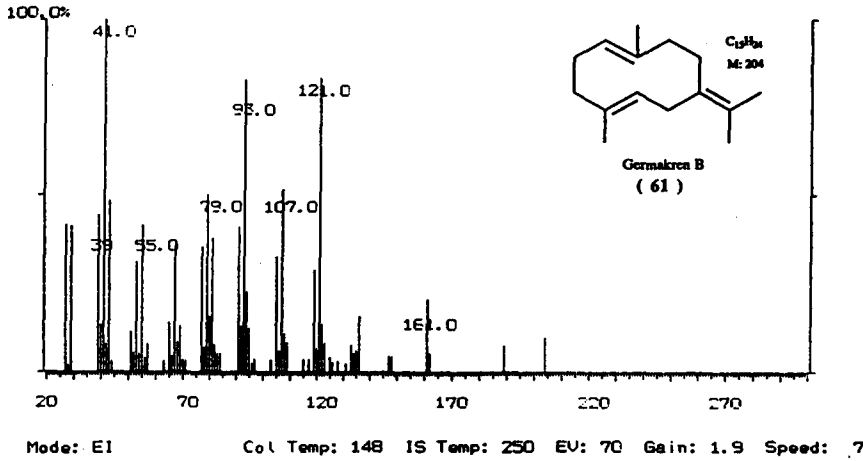


Şekil 4.14 Sinerolon 'un Kütle Spektrumu



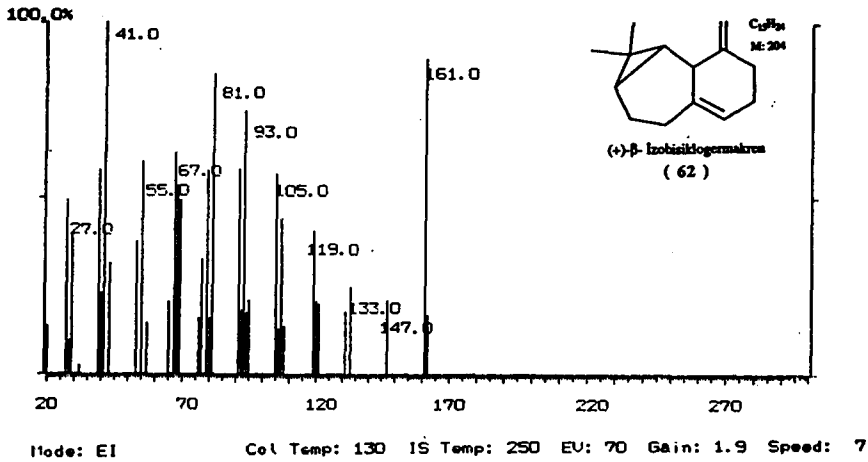
Şekil 4.15 D- Verbenon 'un Kütle Spektrumu

## Seskiterpenler



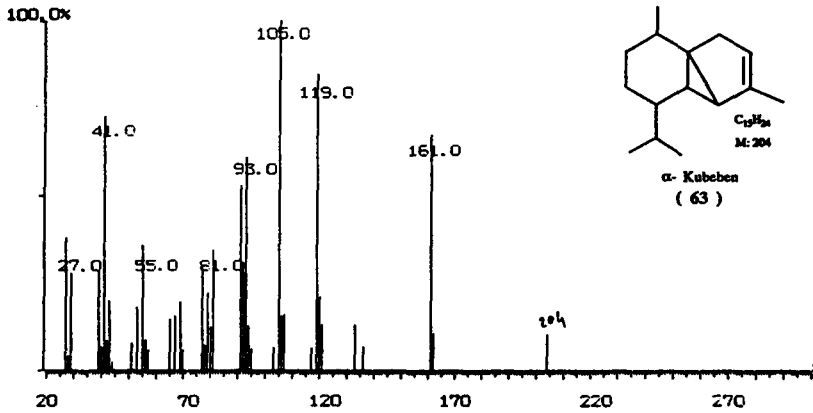
Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	41.5	3.7	723	69.0	12.6	1.1	219	108.0	10.7	1.0	186
29.0	41.2	3.7	719	77.0	35.2	3.1	614	109.0	8.0	.7	140
39.0	44.3	4.0	772	78.0	6.8	.6	118	119.0	28.7	2.6	501
40.0	13.0	1.2	227	79.0	50.2	4.5	876	120.0	6.4	.6	111
41.0	100.0	8.9	1744	80.0	15.3	1.4	267	121.0	83.4	7.5	1454
42.0	7.7	.7	134	81.0	37.7	3.4	657	122.0	13.4	1.2	234
43.0	48.3	4.3	843	82.0	7.6	.7	132	123.0	8.3	.7	145
51.0	11.2	1.0	195	91.0	40.7	3.6	710	133.0	7.6	.7	133
52.0	5.3	.5	93	92.0	12.8	1.1	224	134.0	5.2	.5	90
53.0	31.0	2.8	541	93.0	82.7	7.4	1442	135.0	5.7	.5	99
54.0	5.1	.5	89	94.0	22.4	2.0	390	136.0	15.5	1.4	270
55.0	41.5	3.7	723	95.0	12.1	1.1	211	161.0	20.2	1.8	353
57.0	8.0	.7	139	105.0	32.6	2.9	569	162.0	5.0	.4	87
65.0	13.8	1.2	241	106.0	5.8	.5	102	189.0	7.6	.7	133
67.0	36.2	3.2	631	107.0	51.7	4.6	902	204.0	9.6	.9	168
68.0	8.2	.7	143								

Şekil 4.16 Germakren B'nin Kütle Spektrumu



Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
20.0	13.6	1.0	52	67.0	63.2	4.5	242	105.0	56.7	4.0	217
27.0	49.6	3.5	190	68.0	53.5	3.8	205	106.0	12.8	.9	49
28.0	9.4	.7	36	69.0	49.6	3.5	190	107.0	44.1	3.1	169
29.0	38.9	2.8	149	76.0	15.9	1.1	61	108.0	13.8	1.0	53
32.0	2.1	.1	8	77.0	32.6	2.3	125	119.0	40.7	2.9	156
39.0	58.2	4.2	223	79.0	58.0	4.1	222	120.0	20.6	1.5	79
40.0	23.0	1.6	88	80.0	15.9	1.1	61	121.0	20.1	1.4	77
41.0	100.0	7.1	383	81.0	85.4	6.1	327	131.0	17.8	1.3	68
43.0	31.3	2.2	120	91.0	58.5	4.2	224	133.0	24.8	1.8	95
53.0	37.6	2.7	144	92.0	18.3	1.3	70	147.0	21.1	1.5	81
55.0	60.6	4.3	232	93.0	74.9	5.3	287	161.0	89.8	6.4	344
57.0	14.4	1.0	55	94.0	17.5	1.2	67	162.0	17.0	1.2	65
65.0	20.6	1.5	79	95.0	20.9	1.5	80				

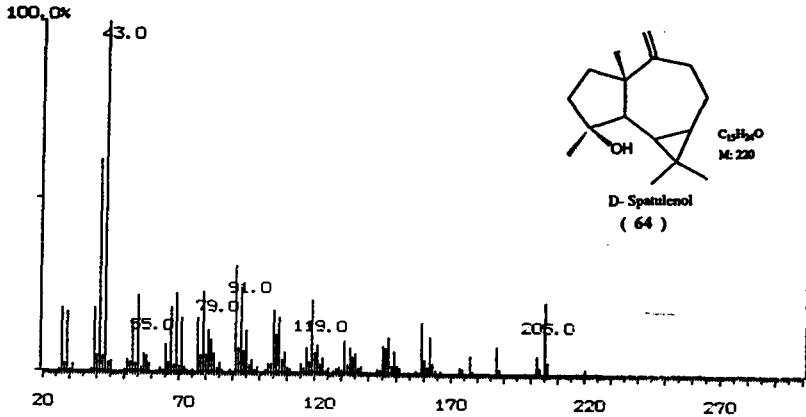
Şekil 4.17 (+)-β-İzobisiklogermakren'in Kütle Spektrumu



Mode: EI Col Temp: 117 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	38.0	3.9	253	65.0	14.3	1.5	95	103.0	6.3	.6	42
28.0	3.9	.4	26	67.0	15.3	1.6	102	105.0	100.0	10.2	665
29.0	27.5	2.8	183	69.0	19.4	2.0	129	106.0	15.3	1.6	102
39.0	28.6	2.9	190	70.0	5.9	.6	39	107.0	15.6	1.6	104
40.0	6.6	.7	44	77.0	29.6	3.0	197	117.0	6.5	.7	43
41.0	73.2	7.5	487	78.0	7.2	.7	48	119.0	85.3	8.7	567
42.0	8.4	.9	56	79.0	22.1	2.3	147	120.0	21.1	2.1	140
43.0	19.5	2.0	130	80.0	12.2	1.2	81	121.0	13.1	1.3	87
44.0	2.3	.2	15	81.0	34.4	3.5	229	133.0	12.9	1.3	86
51.0	8.0	.8	53	91.0	52.8	5.4	351	136.0	6.8	.7	45
53.0	17.7	1.8	118	92.0	31.0	3.2	206	161.0	68.0	6.9	452
55.0	35.8	3.6	238	93.0	61.2	6.2	407	162.0	10.7	1.1	71
56.0	9.0	.9	60	94.0	12.6	1.3	84	204.0	10.4	1.1	69
57.0	5.9	.6	39	95.0	6.2	.6	41				

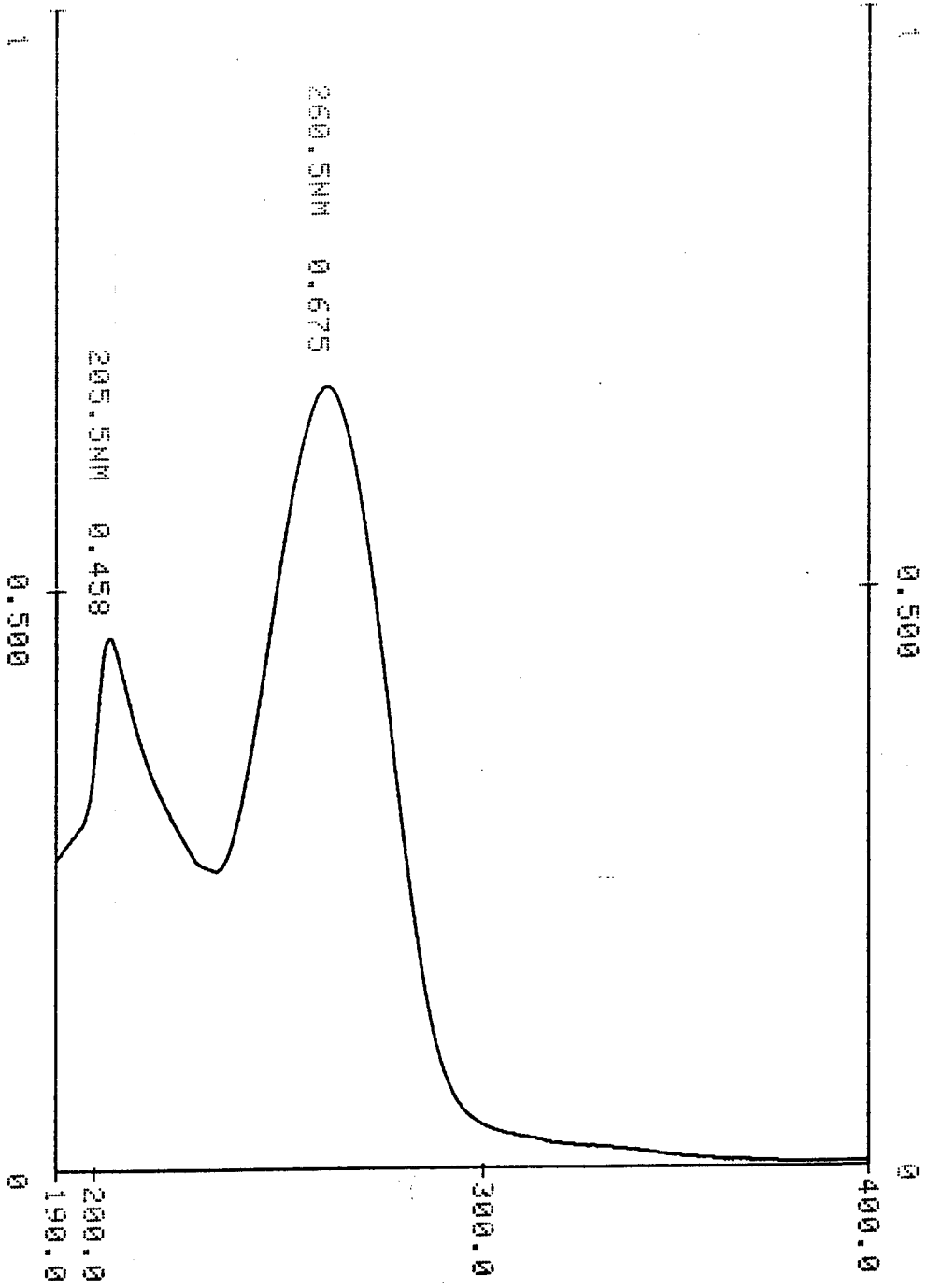
Şekil 4.18  $\alpha$ -Kubeben 'in Kütle Spektrumu



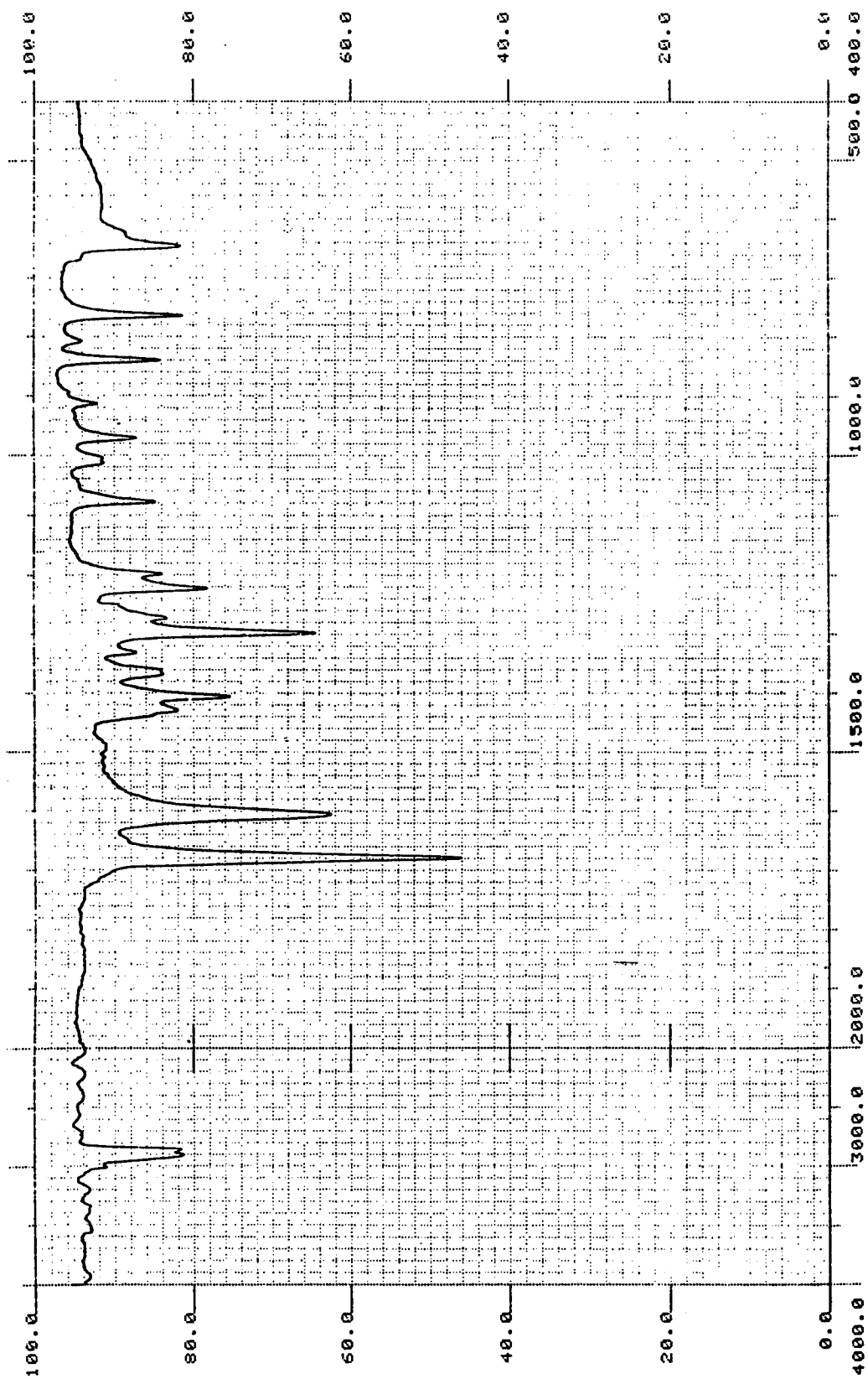
Mode: EI Col Temp: 178 IS Temp: 250 EU: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int	Mass	R. Int	R. Tot	A. Int
27.0	18.1	2.7	2242	82.0	9.3	1.4	1146	121.0	8.0	1.2	966
29.0	17.1	2.5	2122	83.0	5.3	.8	661	131.0	9.4	1.4	1158
39.0	18.3	2.7	2262	91.0	30.7	4.5	3799	133.0	7.2	1.1	897
41.0	61.1	9.0	7560	92.0	7.1	1.1	883	135.0	5.3	.8	655
43.0	100.0	14.8	12380	93.0	24.6	3.6	3050	145.0	7.9	1.2	972
53.0	13.7	2.0	1702	94.0	6.0	.9	746	146.0	7.2	1.1	894
55.0	22.0	3.3	2724	95.0	12.0	1.8	1483	147.0	10.4	1.5	1288
57.0	5.1	.8	636	105.0	18.0	2.7	2233	149.0	6.1	.9	749
65.0	7.9	1.2	978	106.0	10.9	1.6	1347	159.0	14.3	2.1	1767
67.0	18.4	2.7	2284	107.0	15.8	2.3	1955	162.0	10.2	1.5	1266
69.0	22.7	3.4	2816	109.0	5.7	.9	711	177.0	5.1	.8	628
71.0	15.3	2.3	1900	117.0	7.3	1.1	902	187.0	7.8	1.1	961
77.0	15.4	2.3	1912	119.0	21.2	3.1	2621	202.0	5.1	.8	635
79.0	23.0	3.4	2853	120.0	5.9	.9	729	205.0	20.8	3.1	2575
81.0	12.1	1.8	1498								

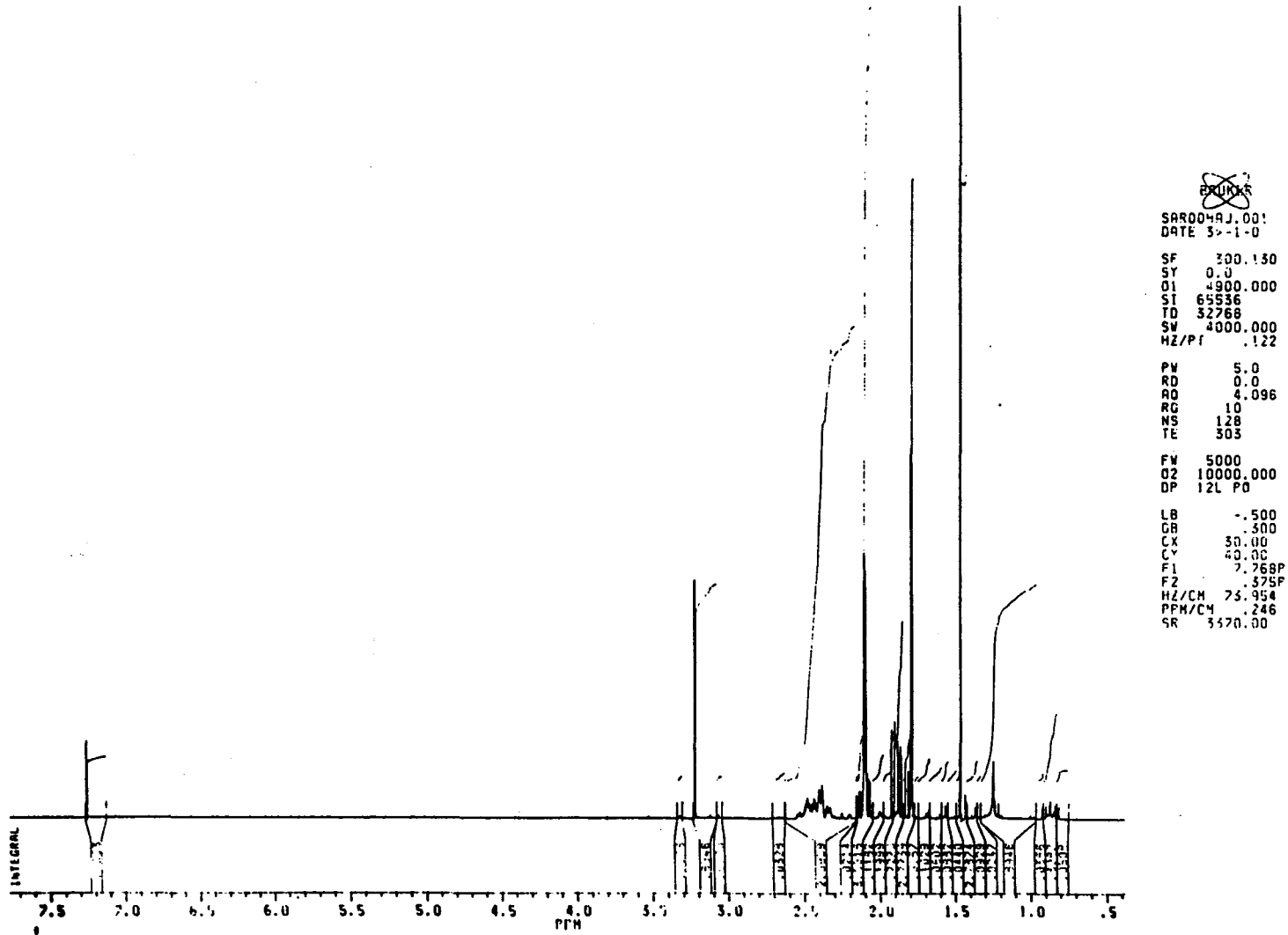
Şekil 4.19 (-)-Spatulenol 'ün Kütle Spektrumu



Şekil 4.20 Piperitenonoksit 'in UV Spektrumu

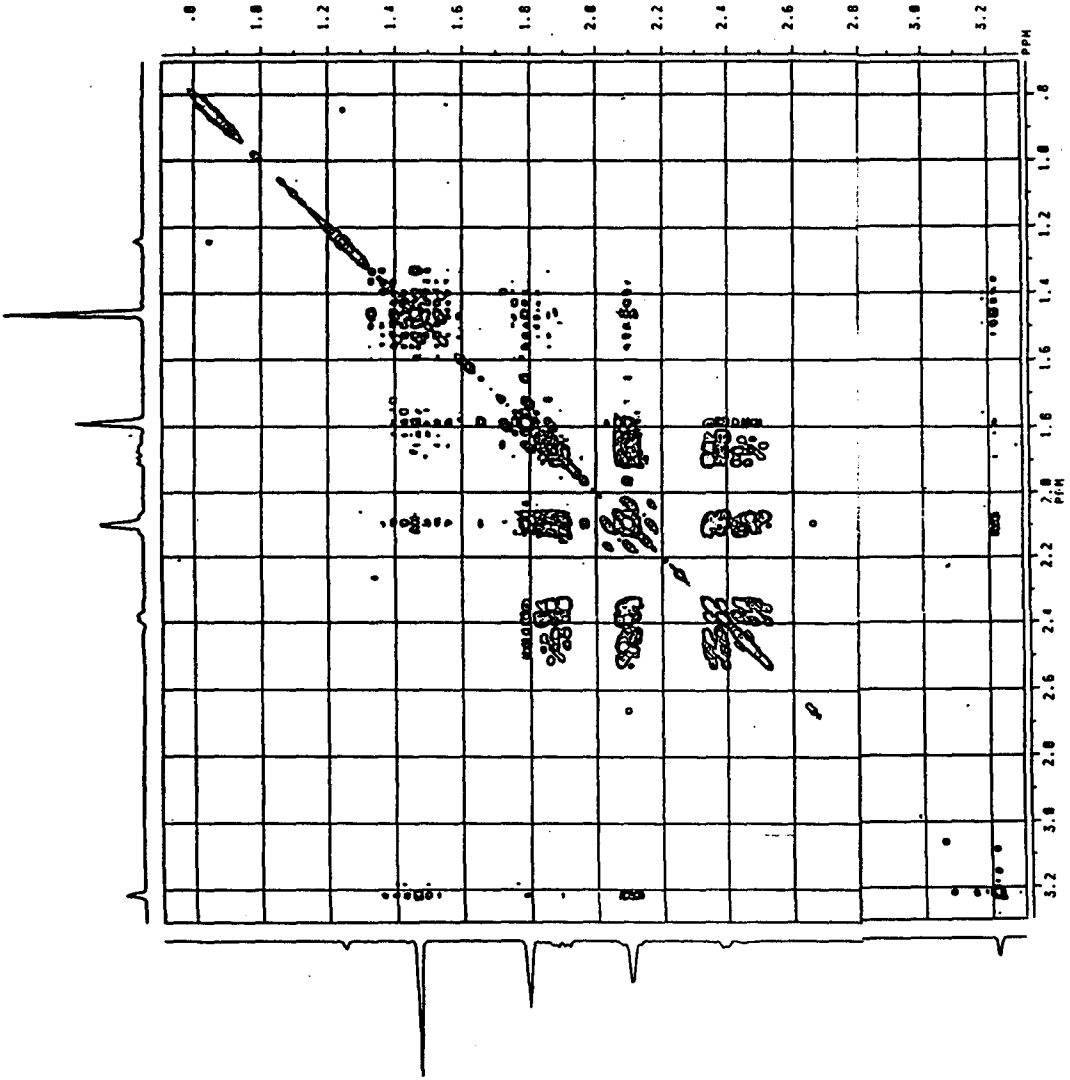


Şekil 4.21 Piperitenonoksit'in IR Spektrumu

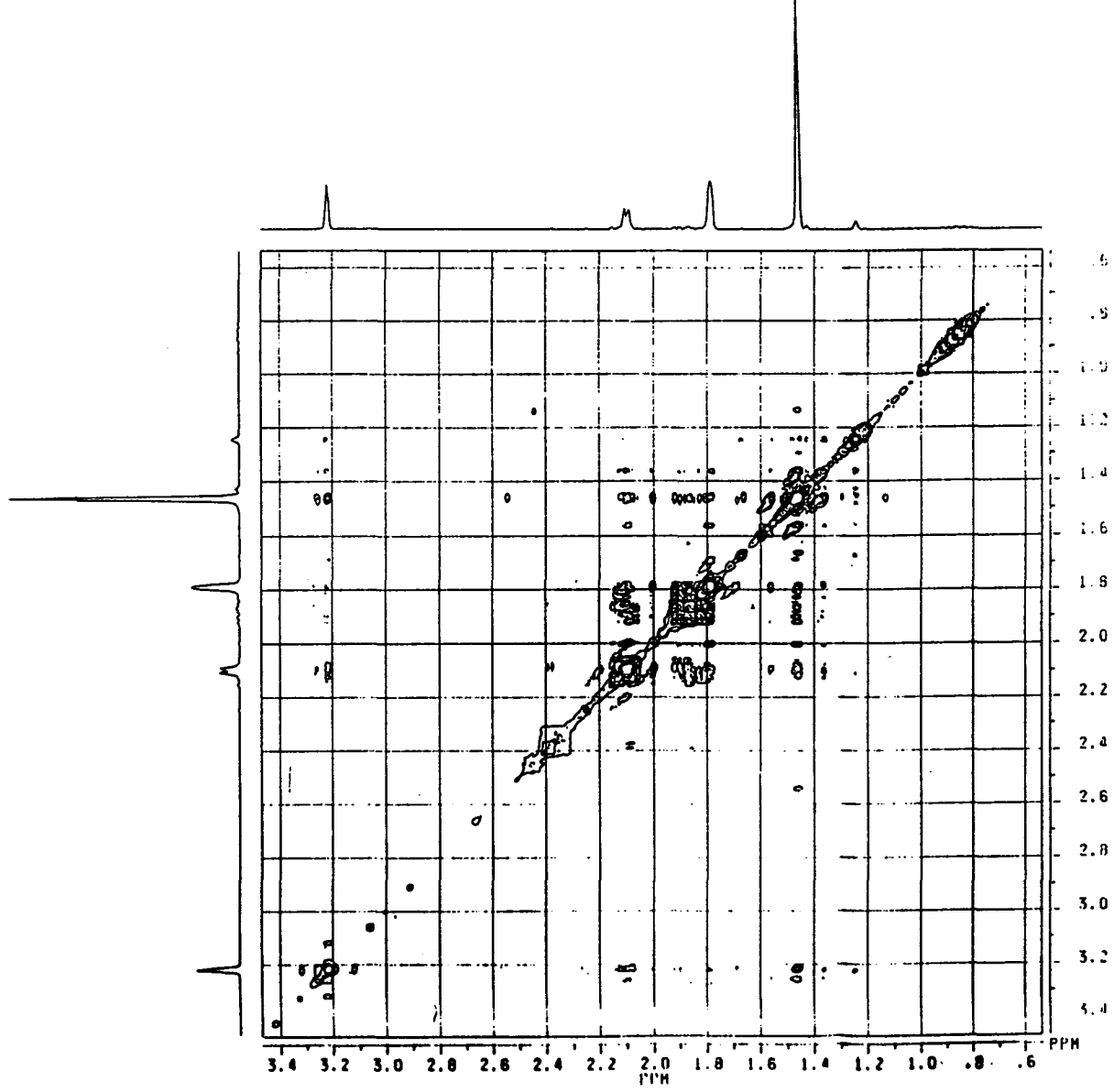


Şekil 4.22 Piperitenonoksit 'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

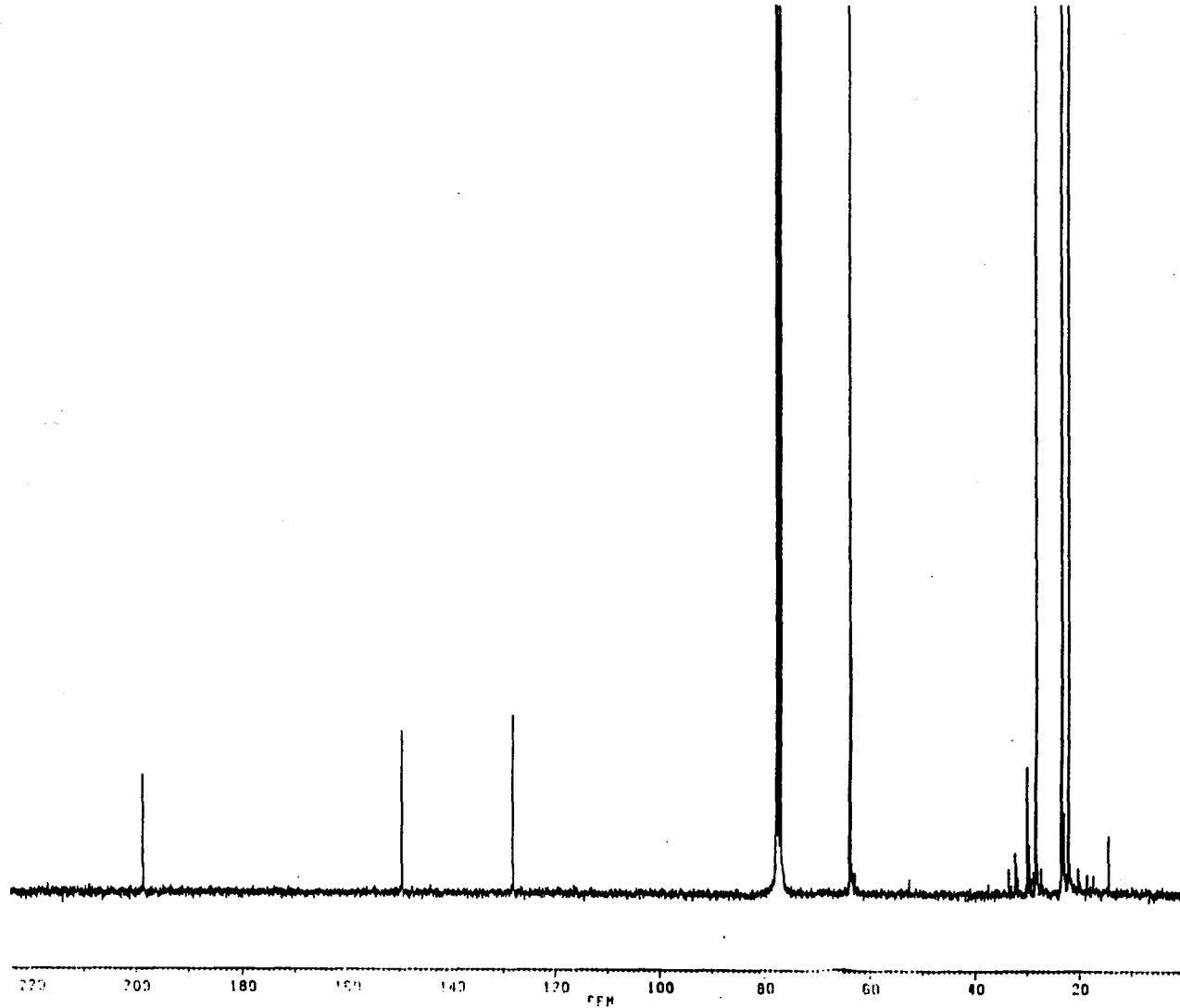




Şekil 4.23 Piperitenonoksit'in COSY Spektrumu

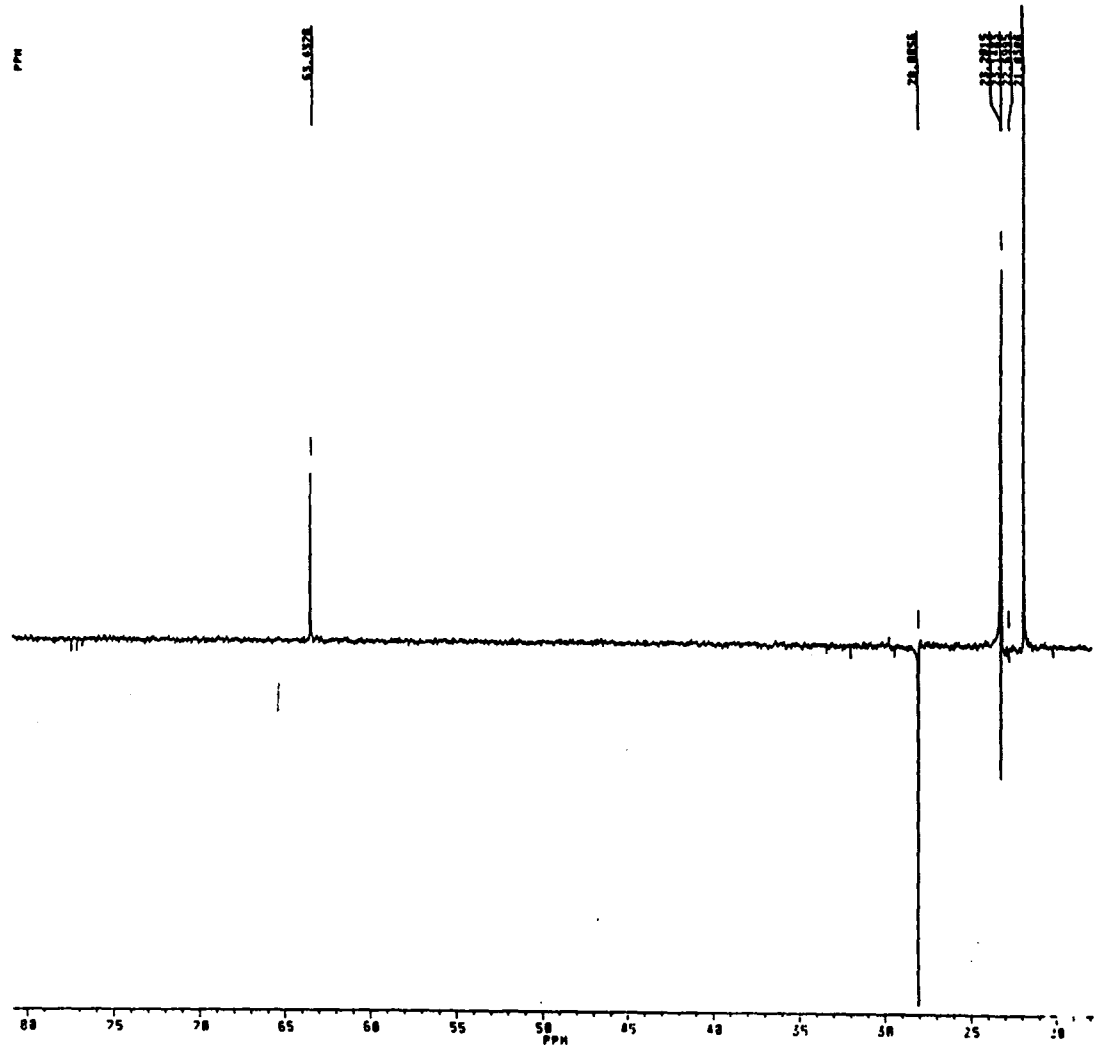


Şekil 4.24 Piperitenonoksit 'in NOESY Spektrumu



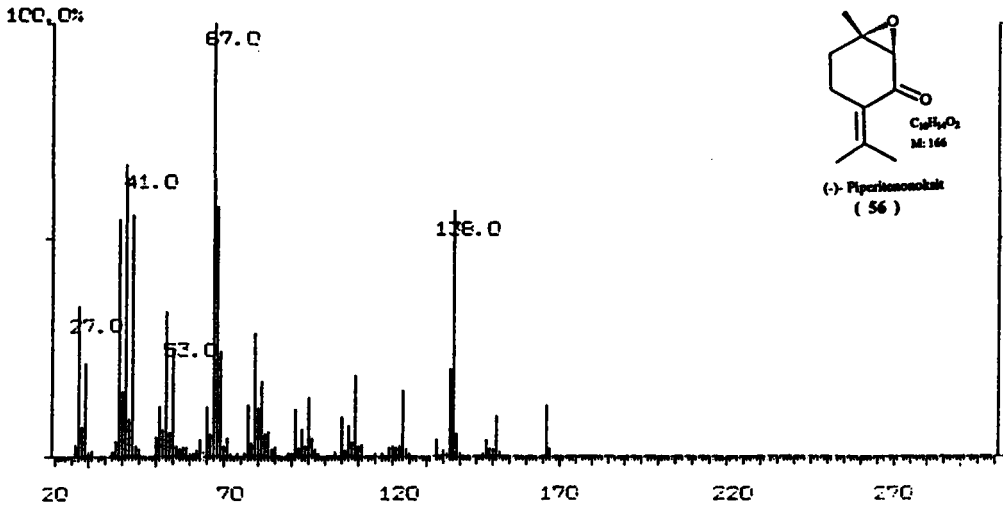
~~SECRET~~  
 SAJ0048.031  
 AU PROC.  
 POWGATE.AU  
 DATE 5-1-0  
  
 SF 75.432  
 SY 0.0  
 O1 77000.000  
 SI 32768  
 TD 32768  
 SW 20000.000  
 HZ/PT 1.221  
  
 PW 5.0  
 RD 0.0  
 AD .319  
 RC 1600  
 NS 50000  
 TE 300  
  
 FW 25000  
 O2 4900.000  
 DP 14H P0  
  
 LB 1.500  
 GB 0.0  
 CX 30.00  
 CY 40.00  
 F1 223.769P  
 F2 -.963P  
 HZ/CM 565.065  
 PPM/CM 7.491  
 SR 69132.00

Şekil 4.25 Piperitenonoksit 'in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



~~SECRET~~  
 SAR880AS.001  
 AU PROG.  
 DEPT. RUN  
 DATE 15-2-90  
 SP 100.615  
 SY 74.0  
 O1 12145.240  
 S1 3276A  
 T0 3276A  
 SW 21400.522  
 HZ/PT 1.055  
 PV 0.7  
 RD 0.2  
 AD 1.694  
 RL 16.70  
 MS 26838  
 TE 583  
 FW 20020  
 O2 6715.122  
 DP 12L PD  
 LB 1.500  
 CB 0.0  
 CA 30.00  
 CY 16.00  
 F1 00.7000  
 F2 17.7000  
 HZ/CH 211.240  
 PPM/CH 2.122  
 SR 971.22

Şekil 4.26 Piperitenonoksit 'in DEPT Spektrumu



Mode: EI

Col Temp: 176 IS Temp: 250 EV: 70 Gain: 1.9 Speed: 7

Mass	R. Int	F. Tot	A. Int	Mass	R. Int	F. Tot	A. Int	Mass	F. Int	F. Tot	A. Int
27.0	34.4	4.1	11100	63.0	3.6	.4	1160	95.0	13.2	1.6	4270
28.0	6.9	.8	2236	65.0	11.2	1.3	3607	96.0	4.1	.5	1313
29.0	21.3	2.6	6860	66.0	4.9	.6	1575	105.0	8.8	1.1	2872
39.0	3.4	.4	1098	67.0	100.0	12.0	32260	107.0	6.7	.8	2177
39.0	54.3	6.5	17520	68.0	57.5	6.9	18550	108.0	3.5	.4	1118
40.0	14.8	1.8	4760	69.0	24.3	2.9	7830	109.0	18.4	2.2	5540
41.0	67.3	8.1	21700	71.0	3.9	.5	1258	123.0	15.0	1.8	4650
42.0	8.6	1.0	2762	77.0	11.5	1.4	3697	133.0	3.5	.4	1122
43.0	55.5	6.7	17890	79.0	28.1	3.4	9080	137.0	20.1	2.4	6470
50.0	4.4	.5	1409	80.0	10.8	1.3	3496	138.0	56.5	6.8	18220
51.0	11.2	1.3	3609	81.0	17.0	2.1	5500	139.0	4.9	.6	1576
52.0	5.9	.7	1910	82.0	5.1	.6	1656	142.0	3.6	.4	1167
53.0	33.1	4.0	10680	83.0	5.2	.6	1682	151.0	9.3	1.1	3003
54.0	5.2	.6	1688	91.0	10.5	1.3	3391	166.0	11.8	1.4	3762
55.0	24.5	3.0	7900	93.0	6.2	.7	2001				

Şekil 4.27 Piperitenonoksit'in Kütle Spektrumu

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada *M. congesta*'nın kurutulmuş toprak üstü kısımlarından su ve buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağlar, verimleri ve bileşimleri yönünden karşılaştırıldı, aralarında büyük fark bulunmadığı gözlemlendi.

Bu arada, distilasyon esnasında toplama kabında sudan ağır ve sudan hafif olmak üzere 2 yağ fraksiyonu elde edildi. Bu fraksiyonların yapılan yoğunluk, RI, GC analizlerinde aralarında çok bariz farklar bulunmadığı belirlendi. Bu sebepten alt ve üst fraksiyonlar birleştirilerek elde edilen toplam yağ üzerinde yapılan analizlere ağırlık verildi.

Uçucu yağda 42 bileşik tam olarak, 9 bileşik ise kısmen tanımlandı. Bu bileşikler, buhar distilasyonu ve su distilasyonu ile elde edilen yağlarda sırasıyla toplam yağın %93.71 ve %94.88 'ne tekabül etmektedir.

Uçucu yağın ana bileşiği kolon kromatografisi yardımıyla izole edildi ve spektral analizler sonucunda Piperitenonoksit ( 56 ) olduğu belirlendi. Ayrıca, Pulegon ( 31 ), D-Verbenon ( 60 ) ve Piperitonoksit ( 57 ) 'in 2 diastereo izomerinin ana bileşikler olduğu gözlemlendi. Sadece bu bileşikler toplam olarak uçucu yağın % 68.94 ila 72.62 'sini teşkil ediyor.

Piperitenonoksit ve Piperitonoksitler ana bileşikler olarak çok az bitkide bulunmaktadır. *Mentha* türlerinde; bilhassa *M. rotundifolia* (L) Huds. (31), *M. longifolia* (L) Huds. (32), *M. suaveolens* Ehrh (33), *M. x cordifolia* (34), *M. silvestris* L (35), *M. x niliaca* (36), *Satureja* türlerinde; *S. parvifolia* (Phil.) Epling (37), *S. odora* (Griseb.) Epl (38), *Plectrantas rugosus* Wall. (37), *Calamintha nepeta* (L) Savi (39) ve *C. nepeta* (L) Savi subsp. *glandulosa* (Req.) P.W. Ball (37) 'da yüksek konsantrasyonda mevcuttur. Bu türlerde, Piperitonoksit ( 57 ) ve Piperitenonoksit ( 56 ) oranları değişkenlik göstermektedir. Daha önceki bir gözleme göre, bitki olgunlaştıkça, Piperitenonoksit miktarı % 52 den % 5 'e düşerken Piperitonoksit miktarı artar.

Bugüne kadar üzerinde çalışma yapılan *Micromeria* türlerinin hiçbirinde Piperiton ve Piperitenon 'un epoksitlerine rastlanmamıştır (Tablo 1.1). *M. abyssinica* 'da iki kemotip incelenmiş "Mentata" kemotipinde d-Menton ( 27 ), "Citrata" kemotipinde ise Sitral ( 35 ) ana bileşik olarak bulunmuştur (11).

*M. bifolia* 'nın ise 3 kemotipi tesbit edilmiş "Camphorata" kemotipinde Kafur ( 21 ), "Citrata" kemotipinde sitral ( 35 ), "Mentata" kemotipinde ise d- Menton ( 27 ) 'un ana bileşikler olduğu belirlenmiştir. Ancak Sitral 'in Neral 'e mi Geranial 'e mi karşılık geldiği belirtilmemiştir (11).

*M. dalmatica* (9) uçucu yağında Piperitenon ( 29 ); *M. douglasii* (8) uçucu yağında İzomenton ( 28 ); *M. fruticosa* (7,12) ve Türkiye de yetişen *M. fruticosa* subsp. *serpillifolia* (10) uçucu yağlarında Pulegon ( 31 ); *M. tenerifae* (13) uçucu yağında ise  $\alpha$ -Pinen ( 10 ) ana bileşiktir.

Çalıştığımız *M. congesta* 'da ise Piperitenonoksit ( 56 ) 'in ana bileşik olması *Micromeria* türlerinde farklı enzimlerin varlığını açıkça göstermektedir. Her tür içinde kemotiplerin varlığının tesbiti için detaylı çalışmaların yapılması gereklidir.

*M. congesta* 'da bulunduğu belirlenen ve Tablo 4.4 'ü takibeden formülleri ve kütle spektrumları verilen bileşiklerin *Micromeria* türlerindeki varlığı ilk kez rapor edilmektedir. *M. congesta* uçucu yağında

% 7.6-10.0	oranında oksijensiz monotерpenler,
% 78.6-80.8	oranında oksijenli monotерpenler,
% 2.2-4.2	oranında seskiterpenler mevcuttur.

Bilindiği gibi epoksi bileşikler, memelilerde toksik etkilere yol açarlar ve kansere kadar varan tahribata sebep olabilirler. Zira bu bileşikler kimyasal açıdan oldukça aktif nükleofilik maddelerdir. Bu özellikleri nedeniyle DNA moleküllerinde alkilasyona yol açarlar. Ancak bu etkinin doza bağlı olduğu da bilinmektedir. Ayrıca nitrojen mustard, hardal gazı gibi bazı alkilleyici ajanların faz spesifitesi göstermeyen antineoplastik ajanlar olarak kanser kemoterapisinde kullanıldığı da unutulmamalıdır (40,41). "Kaya yarpuzu" adı ile bilinen ve halk arasında çesni ve çay olarak yaygın kullanımı olan *M. congesta* 'nın herhangi bir toksik etkisinin rapor edilmemiş olması güvenilir olduğunun bir işareti sayılmalıdır. Ancak, toksikolojik araştırmalar yapılmadan, uçucu yağının dahilen kullanılmaması gerekir.

Bazı yayınlarda, Gaziantep'te "Kaya yarpuzu" adı ile bilinen bitkinin *Micromeria fruticosa* olduğu yazılıdır (2,7). Bu çalışma esnasında yapılan yoğun incelemeler sonucunda bitkinin *Micromeria congesta* olduğu anlaşılmış, bu bulgu Prof.Dr.Asuman Baytop tarafından da teyit edilmiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Türkiye'nin Biyolojik Zenginlikleri, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Ankara, 1987.
2. Başer, K.H.C., Honda, G., Miki, W.: Herb Drugs and Herbalists in Turkey, *Studia Culturae Islamicae* 27, Institute for the Study of Language and Cultures of Asia and Africa, Tokyo, 1986.
3. Davis, P.H.: Flora of Turkey and the East Egean Islands, Vol.7, Edinburgh University Press, Edingburgh, 1982.
4. Baytop, A.: Farmasötik Botanik, 4. İlaveli Baskı, Dilek Matbaası, İstanbul, 1983.
5. Zeybek, N.: Farmasötik Botanik Ders Kitabı, Ege Üniv. Ecz.Fak. Yay.No.1, Ege Üniv. Basımevi, İzmir, 1985.
6. Karamanoğlu, K.: Türkiye Bitkileri, Cilt 1, Ankara Üniv. Ecz. Fak. Yay. No.32, Ankara, 1974.
7. Baytop, T.: Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, İstanbul Üniv. Yay.No. 2355, Ecz.Fak.No.40, İstanbul, 1984.
8. Svendsen, A.B., Scheffer, J.J.C. (Ed.): Essential Oils and Aromatic Plants, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Dordrech, 1985.
9. Stojakoviç, K., Stamenka, L.P., Predrag, Z., Branislava, T., Arh. Farm., 39 (3), 50-63, 1989. CA 112: 4600 z (1990).
10. Lawrance, B.M., Bromstein, A.C.: *Phytochemistry*, 13, 1014, 1974
11. Puri, H.S., Jain, S.P.: Parfuem. Kosmet., 69 (3), 163, 1988. CA 109: 43302m (1988).
12. Harmandar, M.: Doğa Tu J. Chem., 12 (2), 188, 1988.
13. Rovesti, P.: *Ind. Parfum.*, 7, 165, 1952. CA 46: 11585g (1952)
14. Lawrence, B.M.: J.S.Oil. Res., 1 (43), 43, 1989.
15. Tanker, M., Tanker, N.: Farmakognozi Cilt II, Reman Matbaası, İstanbul, 1976.
16. Evans, W.C.: Trease and Evans' Pharmacognosy, 13th Ed., Bailliere Tindall, London, 1989.
17. Tyler, V.E., Brady, L.R., Robbers, J.E.: Pharmacognosy, 8th Ed., Lea & Febiger, Philadelphia, 1981.
18. Berk, A.: Esanslar (Eterik Yağlar), Hüsnütabiat Matbaası, İstanbul, 1953.
19. Hill, A.F.: Economic Botany: A Texbook of Useful Plants and Plant Products, 2nd Ed., Mc Graw Hill Book Company, New York, 1952.
20. Guenther, E.: The Essential Oils, Vol.1, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, 1972.



21. The United States Pharmacopeia (U.S.P. XX), Mach Printing Co. Easton, Pa. 1980.
22. Williams, S., (Ed.) : Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14th. Ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, 1984.
23. British Pharmacopeia, Vol. II, The University Printing House, Cambridge, England, 1980.
24. McLafferty, F.W., Stauffer, D.B.: The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data, Vol. 1-7, John Wiley & Sons, New York, 1988.
25. Masada, Y.: Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Hirokawa Publishing Company, Inc., Tokyo, 1975.
26. Swigar, A.A., Silverstein, R.M.: Monoterpenes: Infrared, Mass,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra, and Kovats Indices, Aldrich Chemical Company, Inc., Wisconsin, 1981.
27. Bauer, K., Garbe, D.: Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses, Weinheim VCH Verlagsgesellschaft, Darmstadt, 1985
28. Ardrey, R.E., Brown, C., Allan, A.R., Bal, T.S., Moffat, A.C.: An Eight Peak Index of Mass Spectra of Compounds of Forensic Interest, Scottish Academic Press, Edinburgh, 1983.
29. Formacek, V., Kubeczeka, K-H.: Essential Oil Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Bristol, 1985.
30. Brunke, Ernst-Joachim (Ed.): Progress in Essential Oil Research, Proceedings of the International Symposium on Essential Oils, Holzminden/Neuhaus, Federal Republic of Germany, September 18-21, 1985, Berlin, 1986.
31. Nagell, V.A., Hefendehl, F.W.: Planta Medica , 26, 1, 1974.
32. Bellakhdar, J., Berrada, M., Holeman, M., Il Idrissi, A.: Al Birunia, 1 (1), 15, 1985.
33. Il Idrissi, A., Bellakhdar, J.: Al Birunia, 5 (2), 79, 1989.
34. Contoria, M.: Philip J.Sci., 97 (3), 277 , 1968.
35. Vidal, J.P., Noleau, I., Bertholon, G., Lamy, I., Richard, H.: Parfums, Cosmet., Aromes, 64, 83, 1985.
36. Van Os, F.H.L., Hendriks, H.: Acta Bot. Neerl., 24 (2), 129, 1975.
37. Kokkalou, E., Stefanou, E.: Flavour and Fragrance J., 5, 23, 1990.

38. De Iglesias, D.I.A., Retamar, J.A., Riv. Ital. Essenze. Profumi. Piante Off., Aromat., Syndets. Saponi, Cosmet., Aerosols, 60 (10), 548, 1978.
39. Souleles, C., Argyriadou, N., Philianos, S.: J.Nat. Prod. , 50 (3), 510, 1987.
40. Keeler, P.F., Tu, A.T.: Plant and Fungal Toxins, Vol.1, 1983.
41. Goldstein, A., Aronow, L., Kalman, S.M., Principles of Drug Action : The Basis of Pharmacology, 2nd. Ed., New York, 1974.