

CEDRUS LIBANI UÇUCU YAĞININ BİLEŞİMİ

Ecz. Betül DEMİRÇAKMAK

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

Danışman: Prof.Dr.K.Hüsnü Can BAŞER

Eylül-1994

CEDRUS LIBANI UÇUCU YAĞININ BİLEŞİMİ



Ecz. Betül DEMİRÇAKMAK

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

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FARMASÖTİK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Danışman: Prof.Dr.K.Hüsnü Can BAŞER

Eylül-1994

Betül DEMİRÇAKMAK'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " *Cedrus libani* Uçucu Yağının Bileşimi" başlıklı bu çalışma jürimizce Lisansüstü Yönetmenliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

2/9/1994

Üye: *Prof.Dr. K.Hüsnü Can BAŞER*

Üye: *Doç. Dr. Neş'e KIRIMER*

Üye: *Doç.Dr. Gülendım TÜMEN*

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
26.08.1994 gün ve9..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. K. Hüsnü Can Başer
Sağlık Bilimleri Enstitüsü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİLLER DİZİNİ	i
TABLolar DİZİNİ	iv
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
1. AMAÇ	1
2. GİRİŞ	2
2.1. Sistematik ve Sinonimleri	2
2.2. Botanik Özellikleri	2
2.3. Toros Sedirinin Yayılışı.....	3
2.4. Tarihçesi.....	3
2.5. Kullanım Yerleri.....	4
2.6. Kaynak Taraması.....	5
2.7. Uçucu Yağlar.....	10
2.7.1. Monoterpenler.....	11
2.7.1.1. Monoterpenlerin Sınıflandırılması	12
2.7.2. Terpenoitlerin Biyosentezi.....	13
2.7.3. Seskiterpenler.....	18
2.7.3.1. Seskiterpenlerin Biyosentezi.....	26
2.8. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri.....	30
2.8.1. Distilasyon.....	30
2.8.1.1. Su Distilasyonu Yöntemi.....	30
2.8.1.2. Buhar Distilasyonu Yöntemi.....	31
2.8.1.3. Su-Buhar Distilasyonu Yöntemi.....	31
2.8.1.4. Kuru Distilasyon Yöntemi.....	31
2.8.1.5. Hidrodifüzyon Yöntemi.....	31
2.8.2. Organik Çözücü ile Tüketme.....	32
2.8.3. Sabit Yağ ile Tüketme.....	33
2.8.4. Sıkma.....	33

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.8.5. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	33
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	35
3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler.....	35
3.1.1. Kullanılan Bitkisel Materyal.....	35
3.1.2. Kimyasal Maddeler.....	35
3.1.3. Aletler.....	35
3.2. Deneysel Çalışma.....	36
3.2.1. Nem Tayini.....	36
3.2.2. Distilasyon İşlemleri.....	36
3.2.2.1. Materyalin Distilasyon İşlemine Hazırlanması.....	37
3.2.2.2. Su Distilasyonu.....	37
3.2.2.3. Buhar Distilasyonu.....	37
3.2.2.4. Fraksiyonlu Distilasyon.....	39
3.2.3. Analitik Çalışmalar.....	40
3.2.3.1. Yoğunluk Tayini.....	40
3.2.3.2. Kırılma İndisi.....	41
3.2.3.3. Optik Çevirme.....	41
3.2.3.4. Infrared Spektroskopisi (IR).....	41
3.2.3.5. Nükleer Manyetik Rezoans Spektroskopisi (NMR).....	41
3.2.3.6. Gaz Kromatografisi (GC).....	42
3.2.3.7. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (GC/MS).....	42
3.2.3.8. Kolon Kromatografisi.....	43
3.2.3.9. Analitik İnce Tabaka Kromatografisi.....	43
3.2.3.10. Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi.....	43
4. DENEYSEL BULGULAR.....	44
4.1. Nem Tayini.....	44
4.2. Uçucu yağ Eldesi.....	44
4.2.1. Su Distilasyonu Sonuçları.....	44
4.2.2. Buhar Distilasyonu Sonuçları.....	44

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. Fraksiyonlu Distilasyon Sonuçları.....	63
4.3. Uçucu Yağlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar.....	64
4.3.1. Analitik Çalışmaların Sonuçları.....	64
4.3.2. Yağdan İzole Edilen Maddeler.....	66
4.3.3. İzole Edilen Maddelerin Spektroskopik Değerlendirmeleri.....	68
4.3.3.1. β - Himakalen.....	68
4.3.3.2. α - Himakalen.....	68
4.3.3.3. Himakalol.....	68
4.3.3.4. Allohimakalol.....	68
4.3.3.5. <i>trans</i> - α - Atlanton.....	68
4.3.3.6. <i>cis</i> - α - Atlanton.....	69
4.3.3.7. <i>trans</i> - 10,11Dihidroatlanton.....	69
4.3.3.8. <i>cis</i> - 10,11Dihidroatlanton.....	69
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	93
KAYNAKLAR.....	98
EK- Sedir Türleri ile Yapılan Çalışmalardaki Bileşenlerin NMR Değerleri.....	104

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Terpenoitlerin Biyosentezi	14
2.2 Mono ve Seskiterpenlerin Biyosentezi	15
2.2a Monoterpenler	15
2.2b Seskiterpenler	15
2.3 Siklik Monoterpenlerin α -Terpinil Katyonu (a) ve Terpinen-4-il Katyonu Yoluyla Oluşumu	16
2.4 Siklik Seskiterpenlerin <i>trans, trans</i> ve <i>cis, trans</i> -Farnesil Katyonları Yoluyla Oluşumu	17
2.5 Siklik Seskiterpenlerin Katyonik Oluşumları	27
2.6 2E,6E-Farnesil pirofosfattan Albikanol Oluşumu	27
2.7 <i>cis</i> - Farnesil pirofosfattan Başlayarak γ -Bisabolen Oluşumu ve Buradan Bazı Seskiterpen Bileşiklerine Geçiş	28
2.8 <i>cis</i> - Farnesil pirofosfattan Himakalen ve Allohimakalen Bileşiklerine Geçiş	29
3.1 Volumetrik Nem Miktar Tayini Apareyi	36
3.2 Clevenger Apareyi	37
3.3 Buhar Distilasyonu Ünitesi	38
3.4 Fraksiyonlu Distilasyon Ünitesi	40
4.1 Uçucu Yağdaki Bileşenlerin Kütle Spektrumları	49
<i>Monoterpen Hidrokarbonlar</i>	49
α -Pinen	49
Limonen	49
Terpinolen	49
<i>Oksijenli Monoterpenler</i>	50
Kafur	50
<i>Seskiterpen Hidrokarbonlar</i>	50
Kalakoren	50
ar-Himakalen	50
α -ar-Himakalen	51
β -ar-Himakalen	51
8,9-Dehidroneoizolongifolen	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Kuparen	52
Longipinen	52
Longifolen (=Junipen)	52
α -Yılanen	53
Sativen	53
β -Sedren	53
(Z) - β -Farnesen	54
γ -Himakalen	54
<i>Oksijenli Seskiterpenler</i>	54
<i>cis</i> - β -Atlanton	54
<i>trans</i> - β -Atlanton	55
<i>cis</i> - γ -Atlanton	55
<i>trans</i> - γ -Atlanton	55
Oksidohimakalen	56
İzohimakalon	56
Longiborneol	56
Nerolidol	57
<i>Diğer Grup Bileşenler</i>	57
1-Metil-4-asetil-sikloheks-1-en	57
Libanon	57
4.2 Tarsus- <i>C. libani</i> Kök Odunu Uçucu Yağ verimi	58
4.3 Tarsus- <i>C. libani</i> Gövde Odunu Uçucu Yağ verimi	58
4.4 Tarsus- <i>C. libani</i> Kök Odunu Uçucu Yağında İki Ana Bileşenin Fraksiyonlardaki Dağılımı	59
4.5 Tarsus- <i>C. libani</i> Gövde Odunu Uçucu Yağında İki Ana Bileşenin Fraksiyonlardaki Dağılımı	59
4.6 Tarsus- <i>C. libani</i> Kök Odunu Uçucu Yağ Fraksiyonlarında Himakalenler'in Dağılımı	60
4.7 Tarsus- <i>C. libani</i> Gövde Odunu Uçucu Yağ Fraksiyonlarında Himakalenler'in Dağılımı	60
4.8 Himakalenlerin Fraksiyonlardaki Dağılımları	64
4.9a β -Himakalen'in IR Spektrumu	70

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.9b β -Himakalen'in Kütle Spektrumu	70
4.9c β -Himakalen'in ^1H -NMR Spektrumu	71
4.9d β -Himakalen'in ^{13}C -NMR Spektrumu	72
4.10a α -Himakalen'in IR Spektrumu	73
4.10b α -Himakalen'in Kütle Spektrumu	73
4.10c α -Himakalen'in ^1H -NMR Spektrumu	74
4.10d α -Himakalen'in ^{13}C -NMR Spektrumu	75
4.11a Himakalol'ün IR Spektrumu	76
4.11b Himakalol'ün Kütle Spektrumu	76
4.11c Himakalol'ün ^1H -NMR Spektrumu	77
4.11d Himakalol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu	78
4.12a Allohimakalol'ün IR Spektrumu	79
4.12b Allohimakalol'ün Kütle Spektrumu	79
4.12c Allohimakalol'ün ^1H -NMR Spektrumu	80
4.13a <i>trans</i> - α - Atlanton'un IR Spektrumu	81
4.13b <i>trans</i> - α - Atlanton'un Kütle Spektrumu	81
4.13c <i>trans</i> - α - Atlanton'un ^1H -NMR Spektrumu	82
4.13d <i>trans</i> - α - Atlanton'un ^{13}C -NMR Spektrumu	83
4.14a <i>cis</i> - α - Atlanton'un IR Spektrumu	84
4.14b <i>cis</i> - α - Atlanton'un Kütle Spektrumu	84
4.14c <i>cis</i> - α - Atlanton'un ^1H -NMR Spektrumu	85
4.14d <i>cis</i> - α - Atlanton'un ^{13}C -NMR Spektrumu	86
4.15a <i>trans</i> -10,11-Dihidroatlanton'un IR Spektrumu	87
4.15b <i>trans</i> -10,11-Dihidroatlanton'un Kütle Spektrumu	87
4.15c <i>trans</i> -10,11-Dihidroatlanton'un ^1H -NMR Spektrumu	88
4.15d <i>trans</i> -10,11-Dihidroatlanton'un ^{13}C -NMR Spektrumu	89
4.16a <i>cis</i> -10,11-Dihidroatlanton'un IR Spektrumu	90
4.16b <i>cis</i> -10,11-Dihidroatlanton'un Kütle Spektrumu.....	90
4.16c <i>cis</i> -10,11-Dihidroatlanton'un ^1H -NMR Spektrumu	91
4.16d <i>cis</i> -10,11-Dihidroatlanton'un ^{13}C -NMR Spektrumu	92

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Clevenger Apareyinde Elde Edilen Su Distilasyonu Sonuçları	44
4.2 <i>C. libani</i> Kök Odunu Uçucu Yağı Fraksiyonları	45
4.3 <i>C. libani</i> Gövde Odunu Uçucu Yağı Fraksiyonları	46
4.4 <i>C. libani</i> Kök ve Gövde Odunlarından Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağların Kompozisyonu	47
4.5 Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Tarsus- <i>C. libani</i> Kök Odunu Yağ Fraksiyonlarının Ana Bileşenleri ve Yüzdeleri	61
4.6 Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Tarsus- <i>C. libani</i> Gövde Odunu Yağ Fraksiyonlarının Ana Bileşenleri ve Yüzdeleri	62
4.7 Sedir Yağının Fraksiyonlu Distilasyon ile Alınan Fraksiyonları	63
4.8 Uçucu Yağların Fizikokimyasal Özellikleri	65
5.1 Antalya- <i>C. libani</i> Gövde Uçucu Yağının Bileşenleri ve Diğer Araştırmacıların Çalışmaları	96

ÖZET

Bu çalışmada Antalya ve Tarsus yörelerinden temin edilen ve Toros Sediri olarak adlandırılan *Cedrus libani* A. Rich. kök ve gövde odunlarından hem su hem de buhar distilasyonu yöntemi ile laboratuvar ve pilot ölçekte uçucu yağ elde edilmiştir. Yağların GC ve GC/MS analizleri yapılmıştır. Yağların % 90-93'ne tekabül eden 37 bileşik tanımlanmış olup, himakalenler (α -, β - ve γ) yağların % 58.6'sını oluşturmaktadır.

Yağda mevcut minör bileşenlerin ayrılması için fraksiyonlu distilasyon ve kromatografik teknikler uygulanmış, izole edilen bileşiklerin yapı tayinleri spektral yöntemlerle (IR, MS, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$) gerçekleştirilmiştir.

Cis ve *trans* -10,11-dihidroatlanton, *cis* ve *trans* - β -atlanton, 8,9-dehidroneoizolongifolen, longipinen, α -yılanen, kafur, sativen, α -gurjunen, junipen(=longifolen), β -sedren, α -kalakoren, oksidohimakalen, izohimakalon, nerolidol, longiborneol, kadelen, limonen ve terpinolen'in *Cedrus libani* A. Rich. yağındaki varlığı ilk kez duyurulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Cedrus libani* , Toros sediri, Uçucu yağ, Distilasyon, Himakalen, Atlanton, GC/MS, NMR

SUMMARY

Water and steam distilled essential oils from wood and roots of Taurus Cedarwood (*Cedrus libani* A. Rich.) obtained from Antalya and Tarsus provinces were analysed by GC and GC/MS. 37 components were characterized representing 90-93 % of the oils. Himachalenes (α -, β - and γ -) constituted 58.6 % of the oils.

In order to isolate minor sesquiterpenes, the oils were subjected to fractional distillation and chromatographic techniques. The isolated constituents were characterized by spectral analysis (IR, MS, ^1H - and ^{13}C -NMR).

Cis - and *trans* -10,11-dihydroatlantones, *cis* - and *trans* - β -atlantones, 8,9-dehydroneoisolongifolene, longipinene, α -ylangene, camphor, sativene, α -gurjunene, junipene (=longifolene), β -cedrene, α -calacorene, oxidohimachalene, isohimachalone, nerolidol, longiborneol, cadalene, limonene and terpinolene were found as constituent of *Cedrus libani* A. Rich. oil for the first time.

Key Words: *Cedrus libani*, Essential Oil, Distillation, Himachalene, Atlantone, GC, GC/MS, NMR.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü araştırma imkanı sağlayan ve çalışmalarımı yönlendiren danışmanım ve Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi Müdürü Prof. Dr. Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Bu süre içerisinde ilgi ve yardımını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Neş'e KIRIMER'e,

Bitkisel materyalin temininde yardımcı olan Antalya Orman Bölge Müdürlüğü ve Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Enstitüsü'ne,

Bazı sedir yağı bileşenlerinin kütle spektrumlarını gönderen Givaudan-Roure firmasından Dr. Roman KAISER'e,

Çalışmalarım boyunca bana destek ve yardımcı olan başta Kim. Y. Müh. Temel ÖZEK olmak üzere TBAM'daki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Bu süre içerisinde büyük bir sabır ve özveriyle bana destek veren aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

1. AMAÇ

Doğal kaynakların bütün dünyada öneminin arttığı günümüzde zengin bitki kaynaklarına sahip ülkemiz bu konuda büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde 9000'den fazla bitki türünün bulunduğu tahmin edilmektedir. Bu tür zenginliğin sebebi dördüncü zamanda Avrupa'yı kaplayan buz devirleri esnasında meydana gelen değişikliklerdir. Şiddetli soğuklar nedeniyle Avrupa florası büyük kayıplara uğrarken Anadolu'da bol yağışlı bir iklim sürmesi nedeniyle bu devirlerde nemi seven bir orman vejetasyonu oluşmuştur. Yağmurlu devirleri takip eden kurak devirler sebebiyle de Anadolu'da step florası meydana gelmiştir (1).

Türkiye florasına dahil türlerin %30'u aromatik, yani koku ve tat bitkileridir. Aromatik bitkiler önemli bir endüstriyel ürün olan uçucu yağların başlıca kaynaklarıdır.

Uçucu yağların çoğu hoş ve güzel kokulu olmaları nedeniyle parfümeri ve kozmetikte geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tedavi edici etkiye sahip çok sayıda uçucu yağ ise ilaç endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizin güney bölgelerinde düzenli bir yayılışa sahip olan Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich.) önemli bir endüstriyel ürün olma özelliğine sahiptir (2). Sedir ağacının kereste ve katranından yararlanılmaktadır. Diğer sedir türlerine oranla Toros sediri odunundan elde edilen uçucu yağ üzerinde fazla çalışma bulunmaması dikkati çeken bir konudur.

Sedir uçucu yağının güzel ve hoş kokusunun olması sabun ve kozmetik endüstrisinde geniş ölçüde ucuz fiksator olarak kullanılmasına imkan sağlamıştır (3).

Himalaya sediri *C. deodara* 'dan buhar distilasyonu ile yüksek verimle uçucu yağ elde edilmesine karşılık, Toros sediri ile bugüne kadar yapılmış endüstriyel ölçekli buhar distilasyonu çalışmasına rastlanmamıştır. Dolayısıyla Toros sedirinden buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağın kimyasal bileşimi konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ülkemizin yeterli potansiyele sahip bir ürünü olan Toros sediri kök ve gövde odunundan buhar distilasyonu ile uçucu yağ elde edilmesi ve elde edilen yağın bileşimi ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GİRİŞ

Bu bölümde üzerinde çalışılan *Cedrus libani* A. Rich. tanıtılmış ve uçucu yağın literatürde yer alan elde edilmiş şekilleri açıklanmıştır.

2.1. Sistematik ve Sinonimleri

Sedirler, bitki aleminin Spermatophyta (Tohumlu Bitkiler) olarak bilinen 7 bölümün Gymnospermae (Açık Tohumlular) alt bölümünden Coniferae sınıfı Pinaceae familyasının 10 cinsinden biri olan *Cedrus* Link cinsine ait olup *Cedrus* 'un 4 türü bulunmaktadır.

-*C. atlantica* Manetti., Syn. *C. libani* var. *atlantica* Hook.

Kuzey Afrika'da, Atlas Dağları'nda yayılış gösterir.

-*C. brevifolia* Henry., Syn. *C. libani* var. *brevifolia* Hook.

Kıbrıs'ta yayılış gösterir.

-*C. libani* A. Rich., Syn. *C. libanotica* Trew., *C. libani* Loud, *C. libanensis* Juss., *Cedrorum libani* Hist.

Toros ve Lübnan Dağları'nda yayılış gösterir.

-*C. deodara* Loud., Syn. *C. libani* var. *deodara* Hook., *C. deodara* Laws.

Himalaya Dağları'nda yayılış gösterir.

C. libani 4 forma sahiptir.

-*C. libani* 'argentea' Gord. (Gümüşi yapraklı)

✓ -*C. libani* 'nana' Loud. (Bodur form)

-*C. libani* 'nana pyramidata' Carr. (Bodur ve sivri tepeli)

✓ -*C. libani* 'pendula' Knight. et Perçy. (Sarkık dallı) (4).

2.2. Botanik Özellikleri

Toros sediri boyu 40 metre'ye ulaşabilen, dolgun gövdeli, kalın dallı, gösterişli bir orman ağacıdır. Piramidal olan tepe yapısı ağaç yaşlandıkça bozulur ve bir şemsiye görünümü alır. Dallar gövdeden hemen hemen 90°'lik bir açı ile çıkar. 1.5-3.5 cm. uzunluğundaki sert, sivri uçlu iğne yapraklar genç ağaçlarda koyu yeşildir. Ağaç yaşlandıkça mavi-yeşil renkli yapraklar artar. Çoğunlukla yassı ve üç köşeli olup kısa sürgünlerde 10-15 tanesi birarada bulunur.

Olgun kozalaklar 8-12x4-6 cm boyutlarda, açık kestane renkli, fiçı ya da yumurta biçiminde olup, sürgüne oturmuş gibidir. Kozalakların üzeri bol reçinelidir. Oysa sedir odunu normal olarak reçine kanallarına sahip değildir. Ancak yaralama sonucu travmatik reçine kanalları oluşur (5-7).

Davis, Schwarz'ın tüm Akdeniz yörelerinde yetişen *C. libani* A. Rich.'leri, buarada Türkiye'deki tüm sedir örneklerini bir alt tür *C. libani* A. Rich. ssp. *stenocoma* olarak belirtmesini kabul etmemektedir (5).

Asıl yayılışını Güney Anadolu ve Toroslarda gösteren *C. libani* için çeşitli literatürlerde geçen "Lübnan Sedir'i" yerine "Toros Sedir'i" olarak adlandırılmasının daha doğru olacağı belirtilmektedir (6).

Toros sediri Katran, Katran Ağacı, Kabalak adları ile de bilinir. Antalya-Akseki yöresinde Hamalak; Niksar-Erbaa yöresinde Kökmer ve Gökmar; Feke-Saimbeyli yöresinde Kamalak isimleriyle anılır (4).

2.3. Toros Sediri'nin Yayılışı

Doğu Akdeniz kıyısındaki ülkelerde yetişebilen bu tür , beğenilen bir ağaç olmasından dolayı şimdi artık çok az yerde görülebilmektedir. Sedirin asıl vatanı olarak sayılan Lübnan'da sedir ormanlarının büyük ölçüde tahrip edilmesinden dolayı bu tür ancak sınırlı bir alanda kalmıştır. Dünyadaki en geniş yayılış alanlarının ülkemizde bulunduğu Toros sediri yurdumuz içinde önemli ağaç türlerinden biridir.

Toros sediri'nin ülkemizdeki yayılışı batı sınırı Köyceğiz civarından başlar, doğuya doğru Toroslar üzerinde uzanır ve Göksun, Kahramanmaraş dolaylarında bir kavis çizerek Amanoslar üzerinden güneye yönelir.

Toroslardaki sedir ormanları genellikle 1200-2000 metre arasındaki alanlarda saf, ya da *Abies cilicica*, *Pinus nigra* ve çeşitli ardıç hatta meşe türleri ile karışık halde bulunmaktadır. Bu ağaç türünün en güzel ve en geniş ormanları Antalya civarında Elmalı, Bucak, Çıglıkara, Katrandağı ve Susuzdağ'da toplanmıştır (2). Anadolu'da sedirin sarp yerlerde korunmuş olması ulaşım zorluklarından dolayıdır.

2.4. Tarihçesi

Katran ağacı olarak da bilinen sedir ağacı çok eski çağlardan beri bilinmektedir. Bu nedenle sedir ağacı ile ilgili birçok tarihi kayda rastlamak mümkündür. Eski çağlarda sedir ormanlarında "Sedir Festivali" olarak adlandırılan sedir ağaçlarının korunmasını

amaçlayan dini törenler düzenlendiği bilinmektedir. Lübnan'daki sedir ağaçlarının sınırlı da olsa günümüze kadar kalabilmesi bu gibi dini nedenlere bağlanabilir (6).

Son derece değerli sedir odunun kullanıldığı tarihsel yapıtların olduğu bilinmektedir. Eski Gordion Kral mezarı, Efes'teki Diana Tapınağı, Hazreti Süleyman'ın ünlü tarihi sarayında sedir odunun kullanıldığı belirtilmektedir (6).

Lübnan'daki sedir ormanları uzun yıllar yoğun bir şekilde Mısır'lular, Filistin'e yerleşen Yahudi'ler, Fenike'liler ve Babil'liler tarafından suya dayanıklı oluşu nedeniyle gemi ve saray inşaatı, kent surları ve kapılarının yapımında kullanılmıştır. M.Ö. 4 yy.'da Büyük İskender Lübnan'ı işgal ettiği zaman, 500 gemi yapımı için gerekli olan sedir ağacını güçlükle bulabilmiştir (8).

En son Hicaz Demiryolu inşaatı için I. Dünya Savaşı'nın ilk üç yılında çok miktarda sedir ağacının kesildiği bilinmektedir (9).

2.5. Kullanım Yerleri

Sedir odunu sağlamlığı, güzel kokusu, iyi işlenebilme özelliği nedeniyle eskiden beri geniş bir kullanım alanının olduğu bilinmektedir. Sedir türlerinden olan ve Himalayalar'da yetişen *C. deodara* , 20. yy.'ın başlarında Hindistan'da demiryolu traversleri için değerli bir kereste olarak kullanılmıştır.

Günümüzde tel ve maden direği, köprü inşaatlarında, kapı, pencere doğramasında, kurşunkalem, arı kovani, ambalaj yapımında, kendine özgü kokusu ve güve uzaklaştırıcı etkisi nedeniyle elbise sandığı ve dolap yapımında, gemi inşasında, binaların iç ve dış dekorasyonlarında, döşemelik ve su altı inşaatlarında kullanılmaktadır. Kağıt, lif, selüloz odunu olarak ve yonga imalinde de aranılan bir malzemedir (2).

Gövde ve dallarının havasız yerde kuru distilasyonu ile elde edilen katran "Sarı Katran" adıyla halk arasında dahilen idrar ve teneffüs yolları hastalıklarında, haricen ise cilt hastalıklarında antiseptik olarak kullanılır. Hayvanlardaki (özellikle keçi ve develerde) uyuz hastalığına karşı yararlı olduğu ve iltihapları önleyici etkisinin bulunduğu bilinmektedir (1,10).

Eski çağlarda sedir ağacının bütün kısımları hazımsızlık, iltihaplanma, yüksek ateş, bronşit, uyuz, salgı bezi hastalıkları, göz iltihabı, basur ve diğer pekçok hastalıklar için ve diüretik olarak kullanılmaktaydı. Eklemlerdeki yaralanma ve incinmelere , tüberküloz, çıban ve çeşitli deri hastalıklarına karşı etkili olduğuna inanılmaktaydı. Kutsal kitaplarda sedirin cüzzam hastalığında kullanıldığı belirtilmektedir (7).

Güzel ve hoş kokusu nedeniyle sedir odunu yağı günümüzde özellikle Hindistan'da parfümeride, sabunların kokulandırılmasında, oda spreylerinde, dezenfektanlarda kullanılmaktadır. Bitki ve hayvan histolojisiyle ilgili olarak mikroskop tekniğinde kullanılmaktadır (7).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, sedir odunundaki seskiterpen alkollerin antispazmodik özellik taşıdığını ortaya koymuştur. Sedir uçucu yağının toksik özellikte olduğu, antibakteriyal ve antifungal etkilere sahip olduğu gösterilmiştir. Sedir odunu bileşenleri odun zararlılarından olan termitlere karşı toksik özellik taşımaktadır (37).

Sedir türlerinden olan *C. deodara* odununun % 50'lik etanollü ekstresinin sinir krizleri ve spazmları önleyici etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur (7).

2.6. Kaynak Taraması

Sedir türleri üzerinde ilk kimyasal araştırmalar 1916 yılında Roberts'in Himalayalar'da yaygın olarak yetişen *C. deodara* gövde odunundan subuharı distilasyonu ile elde ettiği uçucu yağın fiziksel ve kimyasal incelemesini yapmasıyla başlamıştır. Roberts yağdan bir keton olan *p*-metil- δ -3-tetrahidroasetofenonu izole etmiştir. Ayrıca yağın nötral kısmını hidroliz ederek hekzanoik, heptanoik ve stearik asitlerin bulunduğunu ortaya koymuştur (11).

Daha sonra yağı yeniden inceleyen Simonsen ve Rao (1922) Roberts'in bulgularını doğrulamıştır. Çalışmalarında bir seskiterpen alkol ile bazı yağ asit esterlerini izole etmişlerdir. Ancak yağdan herhangi bir fenol ayıramamışlardır (11).

Pfau (1932) sedir türleri olan *C. atlantica* ve *C. libanotica* üzerinde ilk kimyasal araştırmaları yapmıştır. Pfau, α ve γ atlanton olarak adlandırdığı iki izomerik ketonu ayırmış ve kimyasal yöntemlerle molekül yapılarını aydınlatmıştır. Daha sonra Pfau bu bileşenlerin *C. deodara* yağında da bulunduğunu göstermiştir (11).

Rao, Dev ve Guha (1952) subuharı distilasyonu ile elde ettikleri *C. deodara* uçucu yağından fraksiyonlu distilasyon yoluyla atlantonlar dışında üç tane seskiterpen ayırmışlardır. Bunlardan hidrokarbon olanları α -himakalen ve β -himakalen, alkol yapısında olanı ise himakalol olarak isimlendirilmiştir (11,12).

Joseph ve Dev (1961) *C. deodara* uçucu yağında α ve β -himakalen olarak adlandırılan seskiterpen hidrokarbonlar üzerindeki çalışmalarını sürdürmüşlerdir (13).

Bredenber ve Erdtman (1961) *C. atlantica* ve *C. libani* uçucu yağlarından α ve β -himakalenleri izole etmişlerdir. Yapılan tüm bu çalışmalar sonunda IR ve NMR

spektrumlarından sağlanan bilgiler ve biyogenetik kuralların ışığı altında bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır (14).

Bisarya ve Dev (1964 ve 1968), *C. deodara* uçucu yağının yaklaşık %15'ni oluşturan seskiterpen alkollerini üzerinde çalışmalarını sürdürmüşlerdir. (+)-Longiborneol'den başka fraksiyonlu distilasyon ve kromatografi yöntemleri ile himakalol ve allohimakalol olarak isimlendirilen iki tane yeni seskiterpen alkol izole etmişlerdir. Bu bileşiklerin IR ve NMR spektrumları incelenerek toplanan bilgilerin ışığı altında bu bileşiklerin formülleri saptanmıştır (15,16,58).

Daha sonra Joseph ve Dev (1968) himakalenler üzerindeki çalışmalarına devam etmişlerdir. Gelişen spektroskopik yöntemlerle tekrarlanan çalışmalarda himakalenlerin yapıları doğrulanmıştır. Ayrıca, mutlak stereokimyasal yapıları da aydınlatılmıştır (17,18).

Joseph ve Dev, himakalen monohidroklorit'in yapısı üzerinde çalışmalar yapmışlardır (19).

Pandey ve Dev (1968), *C. deodara* uçucu yağının ana bileşenlerinden olan α ve β -himakalenler üzerindeki çalışmalarını sürdürmüşlerdir ve ar-himakalen adını verdikleri bir bileşiğin sentezini yapmışlardır (20).

Dev ve arkadaşları (1971), daha önce Pfau tarafından izole edilen ve sadece kimyasal yöntemlerle yapıları aydınlatılan atlantonlar üzerinde yeniden çalışmalara başlamışlardır. Ekstraksiyon ve kromatografik yöntemler yardımıyla *cis* (minör) ve *trans* (major) olmak üzere iki izomerik ketonu izole etmişlerdir (21).

Daha sonraki çalışmalarda Dev ve arkadaşları (1973), *C. deodara* uçucu yağından deodaron adını verdikleri yeni bir seskiterpen izole etmişlerdir. UV, IR, NMR ve Kütle spektrumlarının verdiği bilgilerle deodaron'un yapısı açıklanmıştır (22).

C. deodara kök ve gövde odunundan buhar distilasyonu ile pilot ölçekte uçucu yağ eldesinde gerekli optimum şartları gösteren bir çalışma yapılmıştır (3).

Buarada Gopichand ve Chakravarti (1974) tarafından deodaron'un sentezi yapılmıştır (23).

Yapılan bir başka çalışmada; *C. atlantica* uçucu yağından izole edilen yeni 12 karbonlu bir ketonun sentezi gerçekleştirilmiş ve yapısı aydınlatılmıştır. Yine aynı çalışmada doğal bir madde olan α -karyofilen alkol ilk kez rapor edilmiştir (24).

"Atlas cedar" olarak adlandırılan *C. atlantica* odunun buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağının fizikokimyasal özellikleri ile kimyasal bileşimi incelenmiştir (25).

Dev ve arkadaşları tarafından (1976), *C. deodara* odun uçucu yağından yeni bir seskiterpen olan atlantolon ve deodaron'un izolasyonu yapılmıştır (26).

Shankaranarayan, Bisarya ve Dev (1976), *C. deodara* uçucu yağında minör bir bileşik olan oksidohimakalen'in izolasyonunu yapmışlardır. β -himakalen'in oksidohimakalen'e dönüşümü ve mutlak stereokimyasını ortaya koymuşlardır (27).

Shankaranarayan, Krishnappa ve Dev (1976), *C. deodara* uçucu yağından isohimakalon olarak adlandırılan yeni bir bisiklik seskiterpen ayırmışlardır (28).

Krishnappa ve Dev (1978), *C. deodara* yağında deodardion ve limonen karboksilik asit'in varlığını saptamışlardır (69).

Charanas ve arkadaşları (1978), *C. libani* yağında α -pinen (% 56), α -humulen (% 9) ve sedrol (% 5)'ün varlığını tespit etmişlerdir (72).

Dev ve arkadaşları (1980), *C. deodara* uçucu yağında minör bir seskiterpen alkol olan allohimakalol üzerinde yapılan çalışmalarda molekülün mutlak stereokimyasal yapısı tam olarak aydınlatılmıştır (29).

Dev ve arkadaşları himakalol ile ilgili yapılan çalışmaları yeniden gözden geçirerek himakalol'ün stereokimyasını tam olarak aydınlatmışlardır (30).

Sedir türlerinin odunundan başka kısımları ile de çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara bir örnek 1960 yılında Handa ve arkadaşlarının *C. deodara* yaprağından subuharı distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda yalnız kimyasal yöntemler kullanarak α -pinen, β -pinen, δ -3-karen, α -limonen, borneol ve esterleri ve de α -kadinen gibi monoterpenler teşhis etmeleridir (31).

Kolesnikova, Chernodubou, Deryuzhkin (1980), bazı Pinus türleriyle *C. libani* uçucu yağını incelemiş ve kabuk yağında % 69 heptan; yaprak yağında ise % 91 oranında α -pinen olduğunu bildirmişlerdir (73).

Kolesnikova (1985), *C. libani* uçucu yağında α -pinen ve n-pentan bileşenlerinin bulunduğunu belirtmiştir (79).

Hirao ve Izawa (1980), *C. deodara* yaprak ve ince dallarından elde ettikleri uçucu yağda α -pinen bulunduğunu saptamışlardır (74).

Hindistan'da "Himalayan cedarwood" yağı olarak bilinen *C. deodara* kök ve gövdesinden buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda ana bileşen olarak α -sedren, himakalen, sedrenol, sedrol, himakalol ve atlanton adlı bileşikler rapor edilmiştir (32).

C. atlantica odunundan buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağda ana bileşenler olarak α ve γ -atlanton rapor edilmiştir (33).

C. deodara uçucu yağının fizikokimyasal özellikleri Rao ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (12). Lucknow'daki Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Merkezi Araştırma Enstitüsü (CIMAP) son yıllarda yapılan çalışmalarda deodar yağının bazı bileşenlerinin (sedral ve deodrol) spazmolitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir (34).

C. deodara uçucu yağının diaforetik etkili olduğu, deri hastalıkları ve ülserde kullanıldığı belirtilmektedir (35).

Avcı *C. libani* A. Rich gövde odunundan hidrodistilasyon ile elde edilen uçucu yağın GC ve GC/MS sistemi ile analizi yaparak bileşimini incelemiştir (4).

Sedir türlerinde uçucu yağlarından başka ekstraksiyon ile elde edilmiş ürünler üzerinde de pekçok çalışma yapılmıştır.

Norin ve Winell (1971), *C. atlantica* kozalaklarının eter ekstraktını asidik ve nötral kısımlara ayırarak incelemiştir. Asidik kısmından reçine asitleriyle çoğu palmitik asit olan bazı yağ asitlerini izole etmişlerdir. Nötral kısmın sabunlaşmayan kısmından ise bazı yağ alkolleri, hidrokarbonlar ve bazı diterpenleri bulmuşlardır. Aynı yöntemlerle incelenen *C. libanotica* kozalak ekstraktının *C. atlantica* 'ninkine benzer bir bileşime sahip olduğu saptanmıştır (11). Yine bu çalışmalarda sedir kozalak ve sedir odunu yağlarının benzer kimyasal bileşime sahip olmadıkları gösterilmiştir. Ancak Avcıbaşı'nın yapmış olduğu bir çalışmada *C. libanotica* odun yağının reçine asidi ve diterpen bileşimlerinin aynı ağacın kozalak yağı için Norin ve Winell'in bulduklarına benzediği gösterilmiştir (11).

Adinarayan ve Seshadri (1965), *C. deodara* kabuğunu sırasıyla petrol eteri, benzen ve eterle ekstre ettikten sonra eter ekstraktında aseton-benzen karışımında kristallenen deodarin adı verilen yeni bir dihidroflavonol olan katı bir madde izole etmişlerdir (36). Ancak saf olmadığı anlaşılan bu madde Seshadri tarafından yeniden incelendiğinde kimyasal ve spektroskopik analizler sonucunda karışımdaki yüzdeleri yüksek olan taksifolin ve deodarin, yüzdeleri düşük olanlarında kersetin ve 8-metilkersetin olduğu gösterilmiştir (11).

Niemann ve Genderen (1980), *C. libani* yapraklarından kersetin-3-galaktozit, mirisetin-3-glikozit, larisitrin-3-glikozit, siringetin-3-glikozit ve kemferol-3-p-kumarilglikozit adlı flavonoidleri izole etmişlerdir (75).

Avcıbaşı (1977), *C. libanotica* odunu öz kısmının petrol eteri ekstraktının nötral kısmından 15'i orijinal olan 31 tane madde (27 seskiterpenoit, 2 diterpen, ve 2 fitosterol) izole etmiştir. Orijinal olduğu saptanan bileşikler şunlardır; γ -himakalen, α -arilhimakalen, β -arilhimakalen, 6,7-epoksihimakalen, dehidrolibanon, 7-epihimakalol, andiolakton, *trans*-atlanton-6-ol, α -torosol, β -torosol, binbogen, beriten, çitirikon, amanoson ve göksunon'dur. Ancak bunlardan binbogen, beriten, çitirikon, amanoson ve göksunon'un dışındakilerin yapıları tam olarak aydınlatılmıştır. Bu beş bileşiğin spektroskopik karakteristikleri yapılarının aydınlatılmasına yetmemiştir. Sedir türlerine özgü orijinal olanların dışındaki bileşikler; α -himakalen, β -himakalen, arilhimakalen, longiborneol, himakalol, allohimakalol, deodaron, *trans*-atlanton, *cis*-atlanton, libanon daha önceden

himakalol, allohimakalol, deodaron, *trans*-atlanton, *cis*-atlanton, libanon daha önceden *C. deodara* yağından izole edilip yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca bu çalışmada β -yılanen, kuparen, 8,11,13-abietatrien, manool fiziksel karakteristikleri karşılaştırılarak teşhis edilmiş bileşiklerdir (11).

Hafizoğlu (1987), sedir ağacı öz odunun ekstraktif bileşenlerini incelemiştir. Yapılan diğer bir çalışmada sedirin oleorezin bileşimi ele alınmıştır. Buradaki çalışmalar sedir kabuğu ve kozalaklarında oleorezinin % 83'nü reçine asitlerinin % 17'sini ise nötral maddelerin oluşturduğunu ortaya koymuştur. Yapılan diğer bir çalışmada sedir kabuğunun lipofilik ekstraktifleri ile suberin'in bileşimi incelenmiştir (37-41).

C. libani odunun petrol eteri ekstraktının asidik fraksiyonundan atlantonik asit, dihidroatlantonik asit, ve libanotik asit adı verilen üç yeni terpenik asit izole edilip IR, UV, ¹H-NMR ve Kütle spektrumları ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca yine aynı fraksiyondan üç tane reçine asidi; abietik asit, dehidroabietik asit, izodekstropimarik asit izole edilmiştir (42).

Avcıbaşı, Anıl, Toprak (1990), sedir (*C. libanotica*) katranının seskiterpen bileşenlerini incelemiştir (43).

Avcıbaşı, Anıl, Toprak (1987), *C. libanotica* petrol eteri ekstraktının nötral kısmından α -torosol, β -torosol, andiolakton ve *trans*-atlanton-6-ol olarak isimlendirilen dört yeni seskiterpen izole edip yapılarını aydınlatmışlardır (44).

Avcıbaşı, Anıl, Gül (1988) sedir ibrelerinin hekzan ekstraktında üç terpenik asit ile üç reçine asidi tespit etmişlerdir (4).

Kısa bir süre önce Fas menşeli *C. atlantica*'nin odun talaşından buhar distilasyonu sonucu % 0.7 verimle elde edilen uçucu yağın GC/MS analizi sonucu tayin edilen elli üç bileşikten α -, β - ve γ -himakalen'in yağın % 70'ini oluşturduğu bildirilmiştir. Ayrıca daha az oranda α -, β - ve γ -atlanton'un *cis* ve *trans* izomerlerinin varlığı rapor edilmiştir (61).

Agrawal ve Rastogi (1984), gerçek sedirlerin kimyasını konu alan yayınlarında *C. deodara*, *C. atlantica* ve *C. libani*'de o güne kadar varlığı belirlenmiş bileşiklerin bir dökümünü vermişlerdir. Buna göre 1984'e kadar varlığı rapor edilmiş terpenoitler α -pinen, α -himakalen, α -humulen, α -humulen alkol ve sedrol; hidrokarbonlar ise heptan ile n-pentan'dır (70). O tarihten sonra ise Avcıbaşı (11) ve Avcı (4) tarafından *C. libani* odun ekstresi ve uçucu yağında varlığı belirlenen bileşikler Tablo 5.1'de bu çalışmanın sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

7. Uçucu Yağlar

Uçucu yağlar, aromatik bitkilerden veya bitkisel droglardan elde edilen kendine has koku, tat, renk, ve görünümleri yanısıra uçucu özelliğe sahip, oda sıcaklığında sıvı halde olan fakat soğutulan donabilen yağimsı karışımlardır (45).

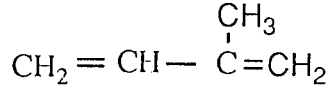
Açıkta bırakıldığında, oda sıcaklığında bile buharlaşabildiklerinden "uçucu yağ", "eterik yağ", "esans" gibi adlar verilir (45).

Uçucu yağlar bitkilerde genellikle özel salgı organlarında (salgı tüyleri, salgı kanalları, salgı cepleri) bulunurlar. Bazen Piperaceae familyasında olduğu gibi değişikliğe uğramış parenkima dokusu içine yayılmıştır. Bazen de gül de olduğu gibi epiderma ya da parenkima hücrelerinde dağılmış halde bulunur. Uçucu yağın bitkide doğrudan doğruya protoplazmada bulunduğu ya da hücre çeperinin reçinemi tabakasının dekompozisyonu ile oluştuğu ileri sürülmektedir. Bazen de glikozitlerin hidrolizi ile oluşurlar (45,46).

Bitkide herhangi bir biyolojik olaya katılmayan bu salgı maddesinin hangi amaçla oluştuğu bilinmemektedir. Ancak, bitkinin artık metabolizma ürünlerinin atılmasında rol oynadıkları ileri sürülmektedir. Bitkinin yaralanması sonucu meydana gelen reçineyi çözme özelliğine sahiptir. Uçucu yağların yaydıkları koku ile böcekleri cezbederek tozlaşmaya yardımcı olduğu, böcekleri kaçıracı etkide olanların ise bitkinin korunmasında etkili olduğu düşünülebilir.

Ayrıca uçucu yağ taşıyan bitkilerin genellikle Akdeniz ve Step iklimleri gibi sıcak iklimlerde fazla yetişmesi nedeniyle uçucu yağın bitkinin üzerindeki havayı bağlayarak fazla su kaybını önlediği düşünülmektedir (45,47,48).

Uçucu yağların çoğu sudan hafiftir ve suyla karışmadığından suyun üstünde toplanır. Ancak bileşimlerindeki oksijenli bileşiklerin bir kısmı suda çözünürler. Bu özelliklerine dayanılarak aromatik sular hazırlanabilmektedir. Uçucu yağlar petrol eteri, benzen, eter, etanol gibi organik çözücülerin çoğunda çözünürler. Sulu etanolde çözünebilme özellikleri uçucu yağları sabit yağlardan ayırır. Uçucu yağın belli derecedeki etanolde çözünürlük oranı saflık kontrolünde yardımcı olur. Kırılma indisleri yüksek olup çoğunluğu optikçe aktiftir. Spesifik çevirmeleri uçucu yağı tanımaya yardımcı olur. Ayrıca kırılma indisi ve polarize ışığı çevirme derecesindeki farklılıklar uçucu yağın saflığının bozulmuş olduğunu gösterir (45). Çoğu uçucu yağlar çok sayıda bileşiğin karışımından oluşmuşlardır. Bu yüzden kimyasal kompozisyonları oldukça karmaşıktır. Genellikle hidrokarbonlar ve oksijenli hidrokarbon türevlerinden meydana gelmişlerdir. Uçucu yağların çoğu terpenoit kökenlidir. Çok az bir kısmında aromatik benzen türevleri terpenlerle karışım halindedir. Terpenler $(C_5H_8)_n$ genel formülüne uyan hidrokarbonlardır ve 2 izopren molekülünün kondensasyonu ile meydana gelirler.



İzopren

İzopren "hemiterpen" adını alır. 2 izopren molekülünden oluşan 10 karbonlu terpenler "Monoterpen" ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), 3 izopren molekülünde oluşan 15 karbonlu terpenler "Seskiterpen" ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$), 4 izopren molekülünden oluşan 20 karbonlu terpenler "Diterpen" ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$) olarak adlandırılır. 25 karbonlular "Sesterpen" ($\text{C}_{25}\text{H}_{40}$), 30 karbonlular "triterpen" ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}$) adını alır. Çok sayıda izopren molekülünün kondensasyonu ile meydana gelen terpenler "Politerpen" olarak adlandırılır. Uçucu yağların çoğunda monoterpen yapısında olan maddeler ve bazı seskiterpenler yer alır.

Terpenlerin oksitlenmesiyle oluşan oksijenli türevler yağa özgü tat, koku ve terapötik özelliği veren bileşiklerdir. Uçucu yağların bileşiminde alkol, keton, ester, aldehit, oksit, eter ve bunlara benzer yapıdaki maddelere rastlanabilir (45).

Asitler	: Benzoik asit, sinnamik asit, asetik asit
Alkoller	: Benzil alkol, sinnamil alkol, sitronellol
Aldehitler	: Benzaldehit, sinnamil aldehit, sitral
Ketonlar	: Karvon, kafur, pulegon
Esterler	: Benzil benzoat, Bornil asetat, geranil asetat
Fenoller	: Timol, karvakrol, kavikol
Fenol esterleri	: Anetol, öjenol, safrol
Diğer bileşikler	: İndol, kumarin

Bu doğal maddeler bugün çok kullanılan sentetik esansların da esas maddelerini teşkil eder (49).

2.7.1. Monoterpenler

Monoterpenler, iki izopren ünitesinin bağlanmasından oluşan 10 karbonlu bileşiklerdir. Monoterpenler bitkiler aleminde yaygın olarak bulunur. Monoterpenlerin çoğu omurgalı hayvanlarda, böceklerde, deniz organizmalarında ve alglerde yaygın olarak bulunmuştur. Monoterpenler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Parfüm ve gıda maddelerine koku verici olarak kullanılır. Bazı monoterpenler antifungal, antibakteriyel ve antikanser etkiye sahiptir.

Monoterpenlerde 38 farklı iskelet tipine rastlanmıştır. Bunların çoğu düzenli tiptedir. Düzenli tip monoterpenlerde iki izopren ünitesi "baş-kuyruk" bağı ile bağlıdır. Bu grupta; asiklik mirsen, monosiklik p-mentan, iridan ve bisiklik tuyan, karan, bornan ve pinan sıkça rastlanan yapılarıdır.

Daha az yaygın olan düzenli yapılar; dört üyeli halka taşıyan fragranol ve grandisol, yedi üyeli halka taşıyan ökarvon ve tuyik asitlerdir. Oksijenli monoterpen türevlerine ise daha az rastlanır. Bunlara örnek olarak pironoit ve furanoit monoterpenler verilebilir.

Düzensiz monoterpenlerin çoğunun yeniden düzenlenme reaksiyonlarıyla düzenli rekürsörlerden meydana geldiği düşünülmektedir. Örneğin izokamfanlar kamfandan; fenkanlar kanan iskeletinden meydana gelmektedir.

Düzensiz monoterpenlerin bir kısmı biyojenetik izopren kuralına uymazlar. Buna örnek olarak santolinan, artemisan ve lavandulan verilebilir. Bu bileşenlerin biyosentezinde *trans*-rizantemil pirofosfatın parçalanması söz konusudur.

7.1.1. Monoterpenlerin Sınıflandırılması:

Asiklik Monoterpenler: Halka yoktur, üç çifte bağ taşırlar. Asimetrik karbon atomları nedeniyle optikçe aktifdirler. Asiklik monoterpenler kendi aralarında şu gruplara ayrılır.

1. **Hidrokarbonlar:** Mirsen, osimen
2. **Alkoller:** Geraniol, nerol, linalol, mirsenol, lavandulol
3. **Aldehitler ve asetaller:** Geranial (sital A), neral (sital B), sital dimetil asetal
4. **Asitler ve esterler:** Linalil asetat, geranil asetat, *cis* -geranik asit
5. **Diğer gruplar:** Geranonitril, sitronellik asit nitril

Monosiklik Monoterpenler: Bir halka ve iki çift bağ taşıyan bu yapılara örnek limonen, terpinolen, mentol, fellandren verilebilir. Bu sınıftaki en önemli ticari hidrokarbon portakal, limon ve greyfurt yağlarında bulunan D-limonen'dir. Monosiklik monoterpenler de kendi aralarında şu gruplara ayrılır.

1. **Hidrokarbonlar:** Limonen, α -terpinen, β -terpinen, α -fellandren
2. **Alkoller:** Mentol, (+)-neomentol, (+)-izomentol
3. **Aldehit ve ketonlar:** Karvon, piperiton, (+)-neoizomenton
4. **Esterler:** Metil asetat, α - terpinil asetat
5. **Diğerleri:** 1-p-menten-8-tiol

Disiklik Monoterpenler: İki halka ve bir çift bağ taşırlar. Sabinon, karon, pinan ya da kamfan iskeletinden türemişlerdir.

1. **Hidrokarbonlar:** α -pinen, β -pinen, kamfen
2. **Alkoler:** Sabinol, (-)-borneol, (+)-izoborneol
3. **Aldehitler:** Kafur, (+)-fenkon

4.Esterler: Sabinol asetat, (-)-bornil asetat

Trisiklik Monoterpenler: Üç halka taşırlar ve çift bağları yoktur. Trisiklik monoterpenler sadece doğal olarak bulunan teresantalik asit yapısına sahiptir.

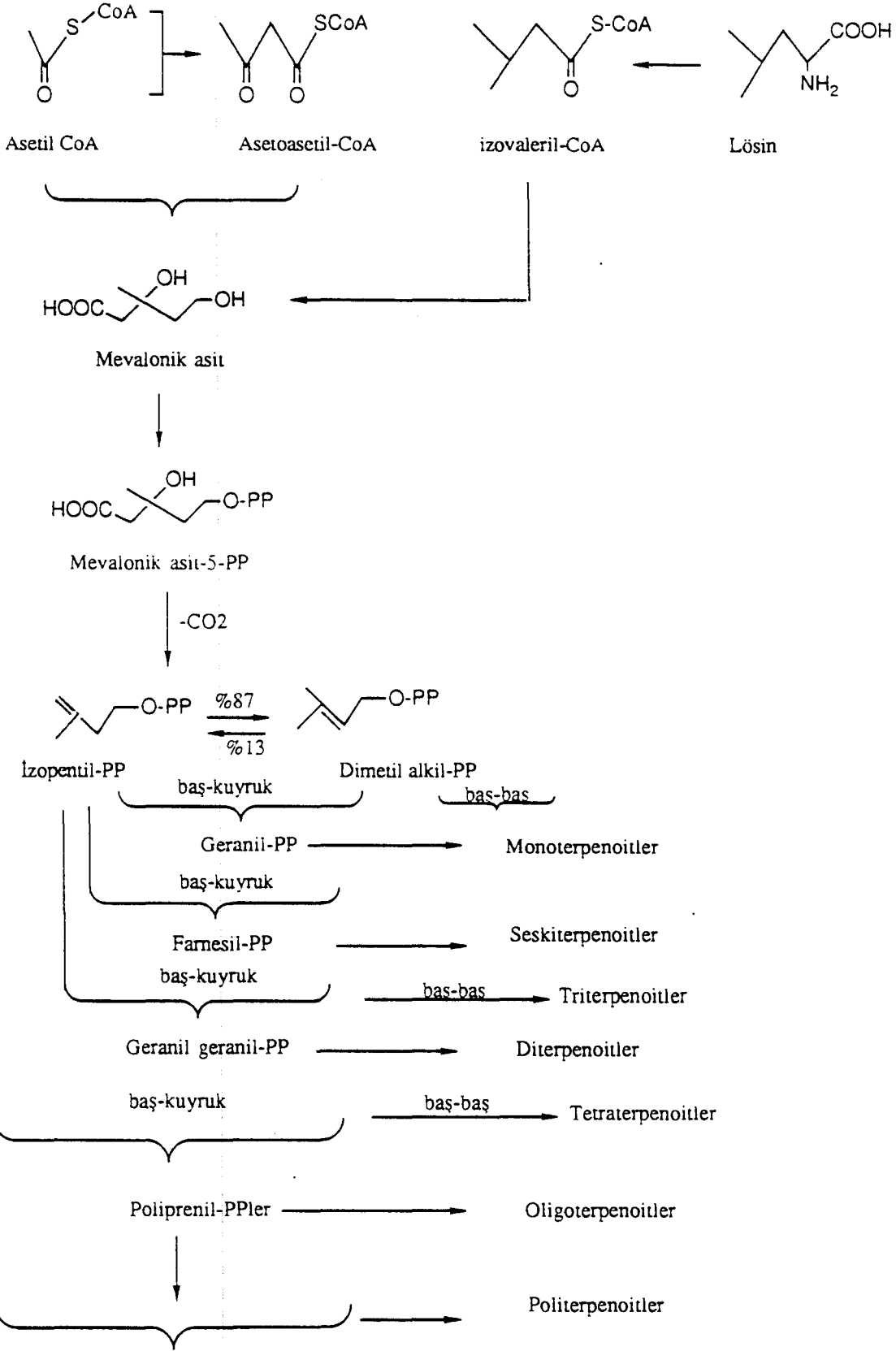
7.2. Terpenoitlerin Biyosentezi:

Terpenlerin biyosentezi asetil-CoA ile başlar. İki molekül asetil-CoA birleşerek asetoasetil-CoA' yı meydana getirir. Üçüncü bir asetil-CoA' nın katılımıyla dallanmış zincir şeklinde C₆ bileşiği oluşur. Yine altı karbonlu olan mevalonik asit bu bileşikten meydana gelir ve bu biyosentetik yolun anahtar maddesidir. Bu bileşiğin önce fosfatı sonra pirofosfatı yoluyla, dekarboksilasyona uğrayıp C₅ bileşiği Δ^3 -izopentenilpirofosfat'ı oluşturur. Bu maddenin, diğer bir beş karbonlu bileşik olan dimetil allil pirofosfat'a, denge kontrollü bir reaksiyonla kısmen dönüşmesi sonucu oluşan bu iki bileşik terpenoit biyosentezinin ana maddeleridir. Bu C₅ bileşiklerinin birleşme sayısına göre hemi-, mono-, seski-, sester-, di-, tri-, ... politerpenoitler meydana gelir.

Çoğu hallerde iki C₅ başlangıç maddesi öylesine kondanse olur ki dimetilallil-pirofosfat'ın pirofosfat grubu taşıyan baş kısmı, Δ^3 -izopentenilpirofosfat'ın kuyruk kısmıyla birleşir buna "Baş-Kuyruk Birleşmesi" denir. Meydana gelen on karbonlu bileşik, geranil-pirofosfat, monoterpenlerin genel bir prekürsoru olması yanında, yeni bir Δ^3 -izopentenilpirofosfat ile bağlanarak C₁₅ bileşiği olan farnesil-pirofosfat'a dönüşebilir. Bu madde, benzer tarzda, seskiterpenlerin sentezi için başlangıç maddesidir. Farnesil-pirofosfat yeni bir C₅ ilavesiyle terpenlerin biyosentezinde başlangıç maddesi olan 20 karbonlu geranil, geranil pirofosfat'a dönüşür.

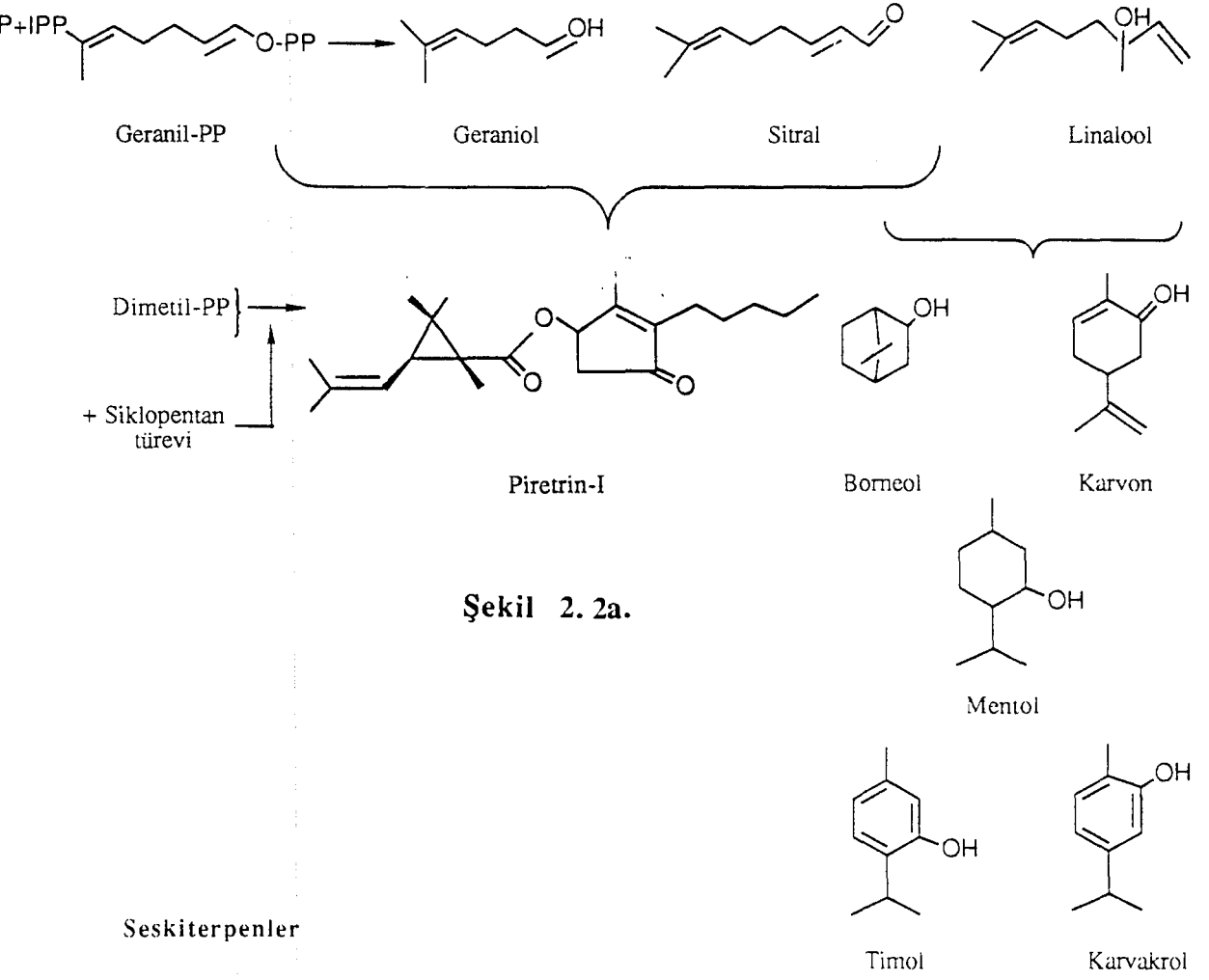
Ayrıca iki farnesil pirofosfat veya iki geranil pirofosfat "baş-baş birleşmesi" yaparak terpenoit ve tetraterpenoitlerin oluşumuna yol açabilir.

Çoğu monoterpenoitler geranil pirofosfat veya onun izomerizasyonu ile oluşan linalil pirofosfat'tan türerler. Geranil pirofosfat'da halkanın değişik şekillerde kapanması sonucu mentol, karvon, timol, karvakrol gibi bileşikler oluşur. Tuyon ve borneol'ün oluşumu biraz daha komplikedir. Piretrin I (Krizantemik asit) düzensiz bir monoterpendir ve muhtemelen iki dimetilallil pirofosfat'ın baş-baş birleşmesiyle oluşur (76,77).



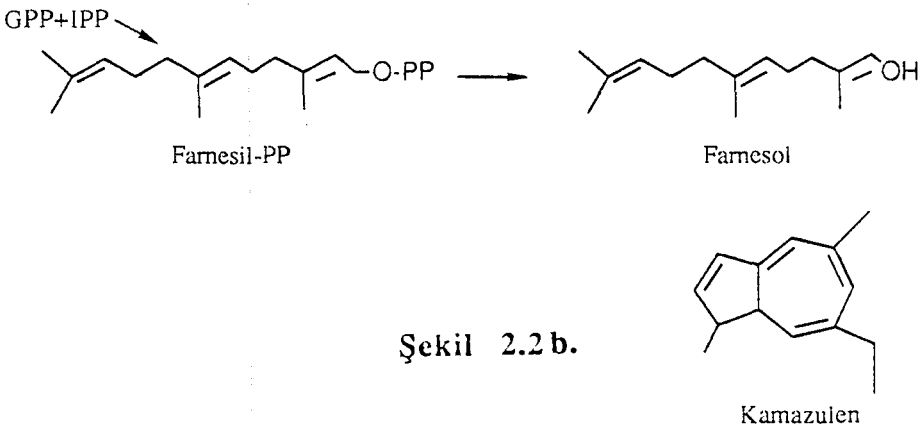
Şekil 2.1.

Monoterpenler



Şekil 2.2a.

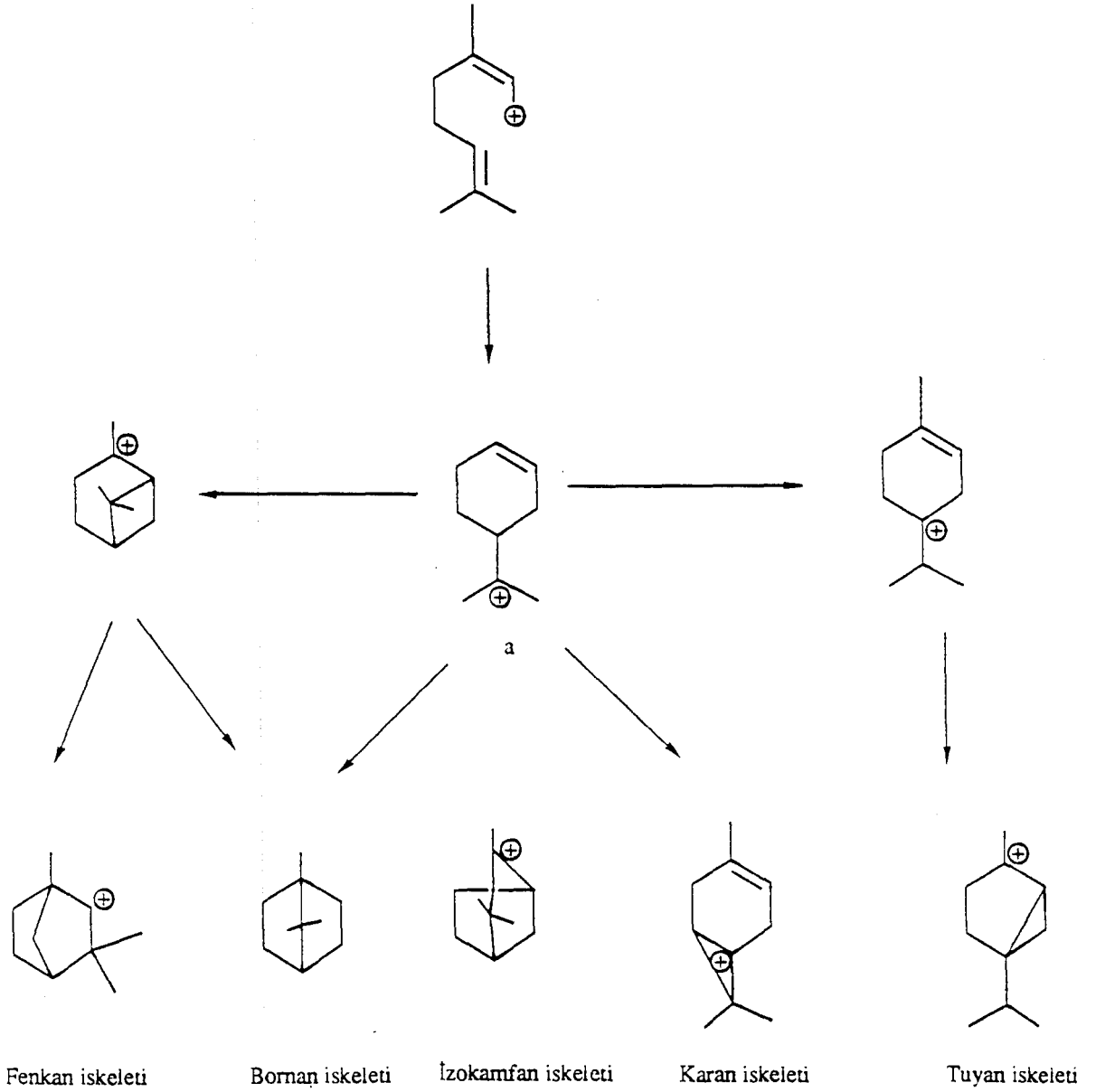
Seskiterpenler



Şekil 2.2 b.

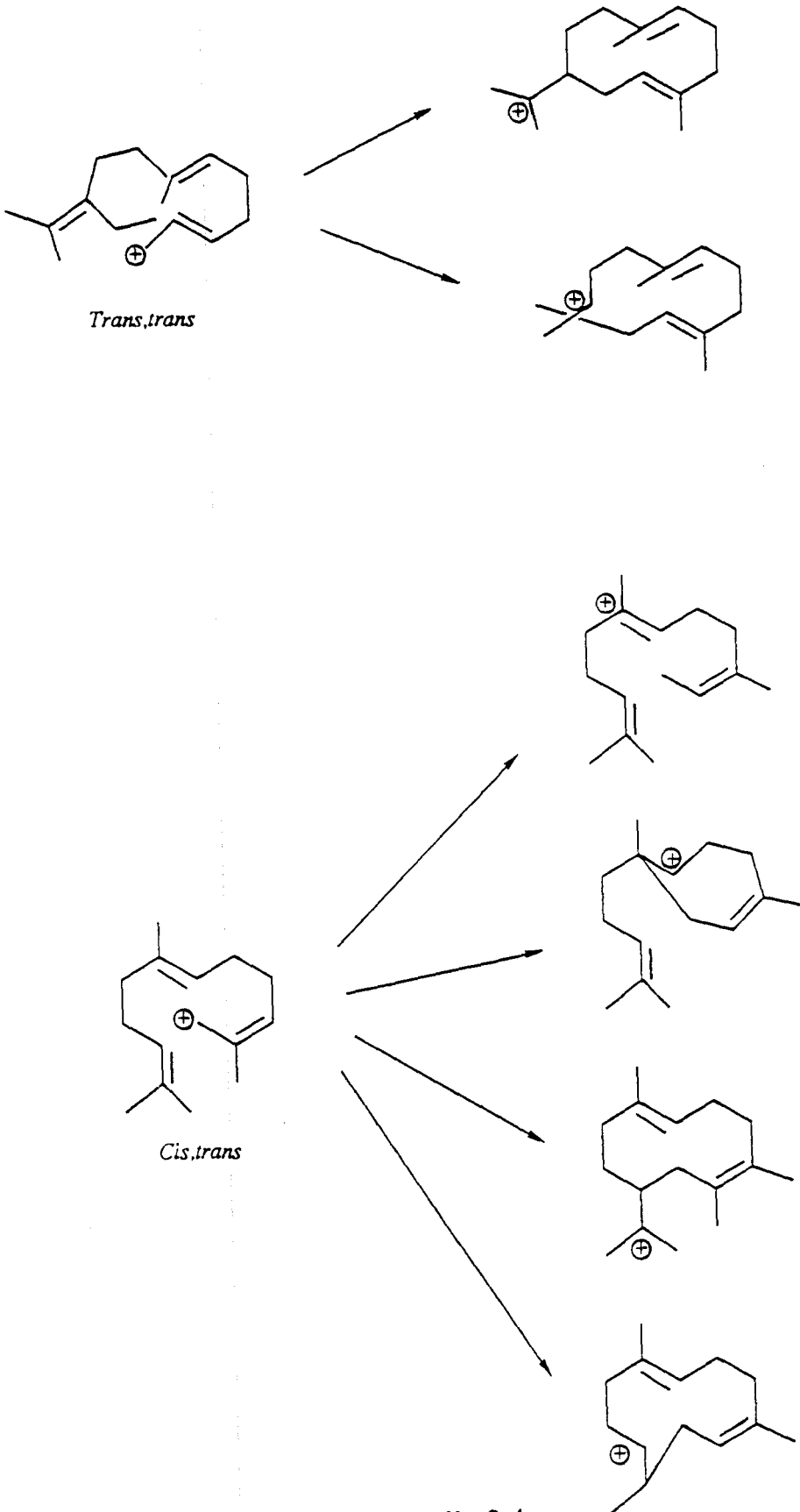
Şekil 2.2.

Siklik Monoterpenlerin α -terpinil Katyonu (a) ve terpinen-4-il Katyonu
Yoluyla Oluşumu



Şekil 2.3.

Siklik Seskiterpenlerin *trans, trans* ve *cis, trans* -Farnesil Katyonları Yoluyla Oluşumu



Şekil 2.4.

7.3. Seskiterpenler

Son yıllarda organik kimya açısından seskiterpenlerin izolasyonu ve yapılarının açıklanması önemli bir gelişme göstermiştir. Terpenoitlerin en geniş sınıfını oluşturan seskiterpenler, bir çok organizmada rastlanan büyük bir madde grubudur. Binlerce seskiterpeni izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (59). Bunlar 200'ü aşkın yapısal iskelet sistemi göstermektedir.

Karyofillen ve longifolen gibi hidrokarbonların yapılarının tayinindeki ilk başarılar paçuli kol ve β -vetivon gibi zor yapısal problemlerin çözümüne bir hazırlık olmuştur.

Günümüzde organik kimyacılar seskiterpenleri biyogenetik ilişkilere göre 18 grupta sınıflandırmaktadırlar. 15 karbonlu bileşikler olarak tanımlanan seskiterpenler daha az uçucu olan seskiterpenler arasında yer alır.

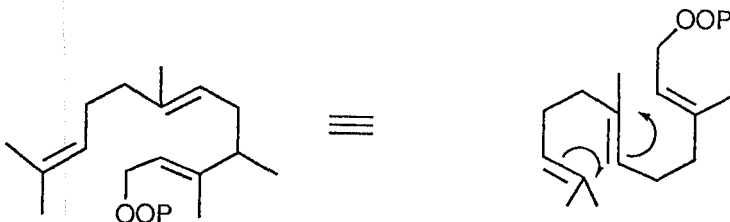
Germakren-D ve seskiterpenoit alkoller gibi seskiterpen hidrokarbonları arasında fiziksel özellikleri açısından oldukça çeşitlilik vardır. Bir kısmı saf olarak izole edildiği zaman kristal haldedir.

Grup

Farnesan grubu olarak tanımlanan 1. grup, geraniol, linalol benzeri farnesol ve nerolidol gibi yapı olarak birbirine benzeyen seskiterpenleri içerir. Sentetik farnesol ve nerolidol hem tütün A eldesinde kullanılır hem de çiçek kokusu nedeniyle parfümeride kullanımları vardır. Buna ilaveten, nerolidol *Myrocarpus ramosus* bitkisinden elde edilen "Cabreuva" yağının ana bileşenidir. Farnesol'ün okso analogu olan farnesal, az kullanıma sahiptir fakat diğer uçtan uçtuğu olan sinensal, Çin portakal yağının önemli bir bileşenidir.

Grup

İkinci grubu oluşturan **mono ve bisiklo farnesan**'lara örnek olarak, humbertiol ve drimenol verilebilir. Drimenol çoğunlukla ciğerotlarında bulunur. Drimenon gibi driman iskeleti taşıyan diğer oksijenli bileşikler ise tütünde bulunurlar.

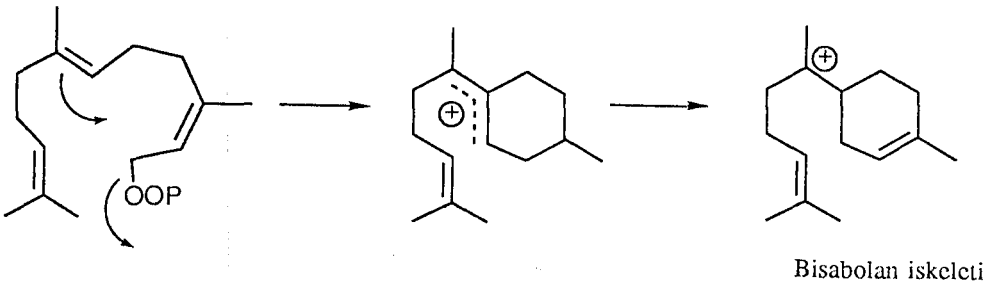


Grup

3. grup olan **bisabolanlar**, monosiklofarnesan'ların alt grubu olmasına rağmen hem mya hem de parfümeri alanında uzun bir geçmişe sahiptir. Bu grup hidrokarbonların çoğu ingiberen ve kurkumen'ler gibi) zencefil yağı (*Zingiber officinale*)'nın bileşenleri iken, ubun en önemli üyesi olan seskiterpen alkol- α -bisabolol, papatya yağının bileşiminde olup m güzel çiçeksi kokusu hem de antienflamatuvar etkisinden ötürü kullanılır.

β -bisabolol de çiçek kokulu doğal bir alkoldür. Sentetik olarak eldesi çok güçtür. Atlas ve imalaya sedir yağlarının ana bileşeni ise α -atlanton'dur.

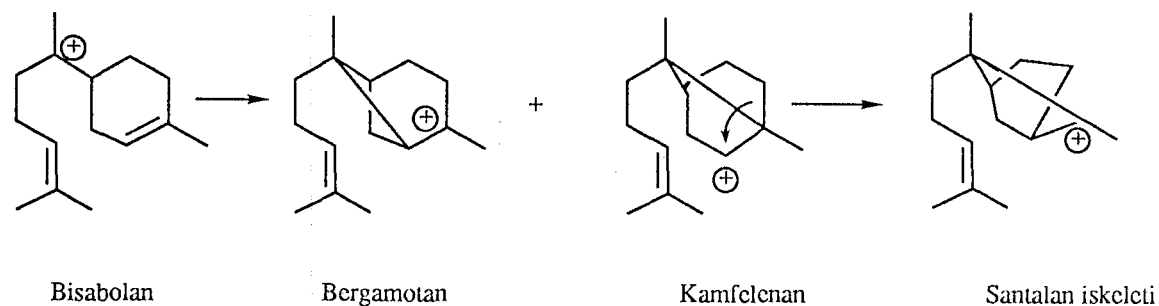
Santalum lanceolatum 'un ana bileşeni olan lanseol 1928'den beri bilinmektedir. lanseol'ün aromatik alkolü nusiferol'dür.



Grup

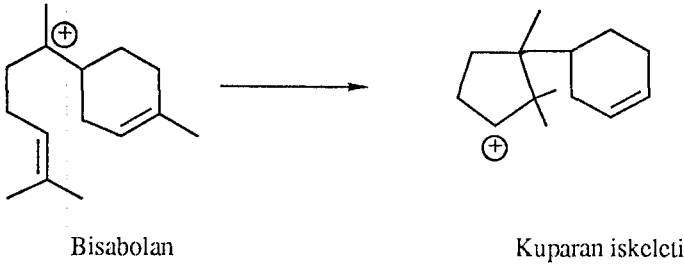
Seskiterpen iskeletinin moleküler rearanjmanı, bu grupta yer alan **santalan** iskeletinin oluşumuna yol açar. *Santalum album* 'un kök ve öz odununun buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağı, sandalağacı yağı adıyla çok kullanılır. Terkibinde hoş kokulu polisiklik alkoller olan α -santalol ve β -santalol adlı bileşikler içerir. Yağın alkolce zengin fraksiyonunun asetilasyonu santalil etatı verir. Lanseol ve nusiferol'ün *cis* formları da sandalağacı yağının önemli minör bileşenleridir.

Bisabolil kationunun farklı halka kapanmasıyla oluşan α ve β -bergamoten ve seskikaren, α ve β -pinen ve karen'in seskiterpen analogları olup bu grupta yer alırlar. α ve β -bergamoten parfümeride kullanılan uçucu yağlarda yaygın olarak bulunurken, bergamatol ve bergamotenal sandalağacı ve Costus yağları gibi bazı yağlarda bulunan nadir bileşenlerdir.



5. Grup

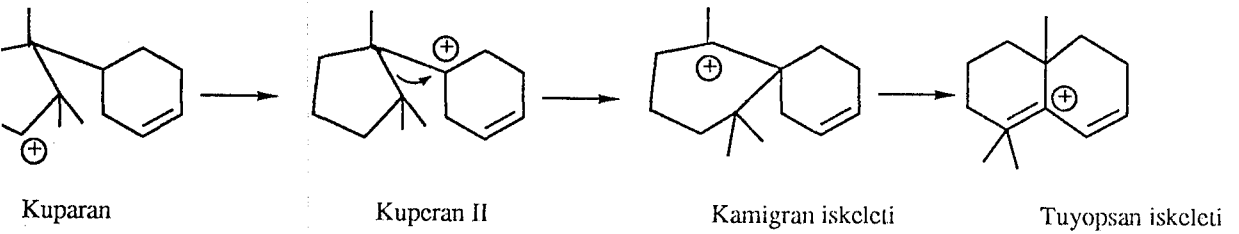
Kuparan'lar grubuna örnek olarak α -kuparenol α ve β -kuparenon verilebilir. Bazı "Cedarwood" yağlarında bulunan kuparen bu grup bileşenlerin başlangıç maddesi olarak kullanılır.



6. Grup

Kamigran grubu olarak adlandırılan 6. grup spiro karbon atomuna sahip nadir doğal bileşenler olan α ve β -Kamigran gibi bileşikler içerir. Daha ileri bir rearanjman ile tersiyer alkol hidrol'e, daha da önemlisi yapısında siklopropan halkasını taşıyan tuyopsen'e gidilir.

Bu hidrokarbonlar lixetone ve vertofix gibi ürünler için başlangıç maddesidir. Asetillenmiş ve rearanje olmuş tuyopsen türevleri her yıl yüzlerce ton üretilen önemli aroma kimyasallarıdır.

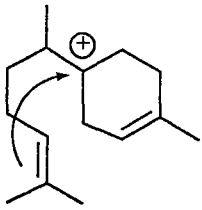


7. Grup

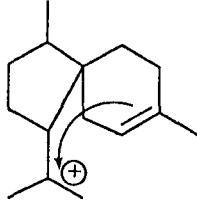
"Hibawood" yağının (*Thuja dolabrata*) ana bileşeni olan tuyopsen pekçok "Cedarwood" yağında da ana bileşendir. Bu yağların en önemli oksijenli bileşeni, **sedran** grubunun (7. grup)

emelini oluşturan kristal yapıda bir alkol olan sedrol'dür. Sedril asetat da odunmsu ve derimsi kokusu nedeniyle kullanılır. Bu grubun diğer üyeleri; kusenol olarak da bilinen trisiklovetivenol, lizanol ve vetiver yağının bileşiminde bulunan ilgili karbonik asitlerdir.

Yine bu grup içerisinde yer alan karotol, *Daucus carota* 'dan elde edilen Havuç tohumu yağı'nın karakteristik kokusunu veren bileşiktir.



Bisabolan



Sedran iskeleti

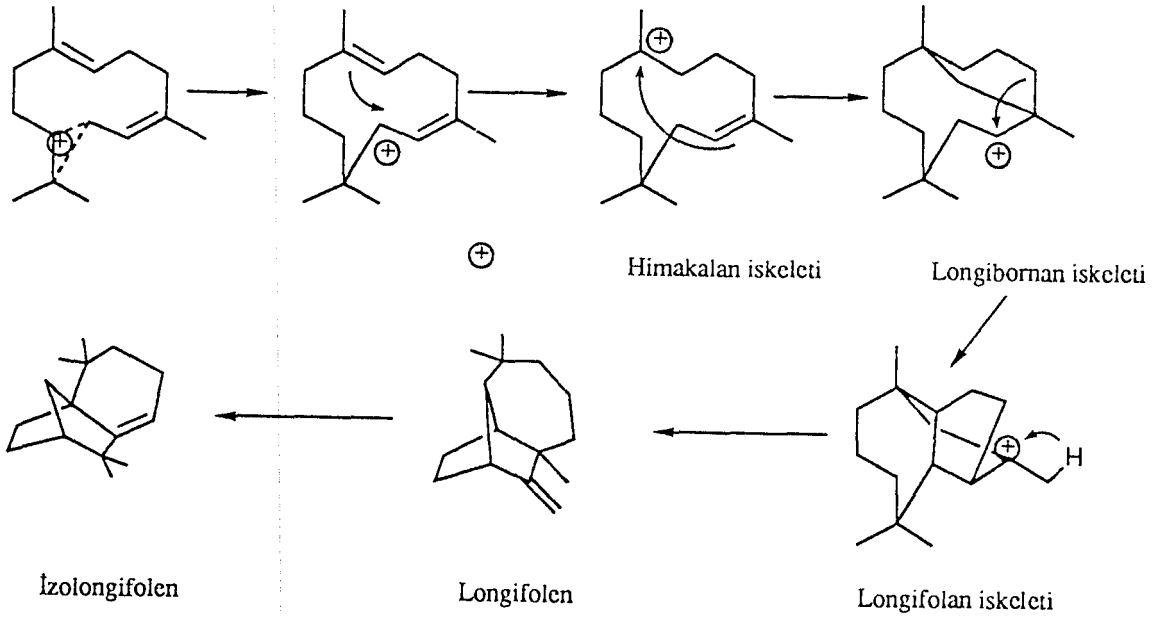
Grup

Daha az kompleks yapıya sahip ve genelde oktalin iskeletine dayalı **kadinanlar** 8. grupta yer alır. Bu grup bulgaren, kadinen, muurolen ve amorfen adlı bileşikleri içerir. Kadinanlar büyük bir grubu oluşturur ve doğada geniş bir dağılıma sahiptir. Bulgaristan'da yetişen *Mentha piperita* 'da bulunup ilk kez izole edilmiş olan bulgaren nadir bir bileşendir. Bunların oksijenlenmiş türevleri olan torreyol, kusimol ve kusol tek kullanım alanına sahip değildir. Ancak, bunlar da uçucu yağ bileşenleri olarak parfümlere girerler. Kalamenen ve α veya β -kalamakoren gibi aromatik hidrokarbonlar da doğal maddelerdir.

Parfümcüler bu grubun diğer maddeleri olan kubaben, yılanen ve kopaen gibi maddelere fazla itibar etmezler.

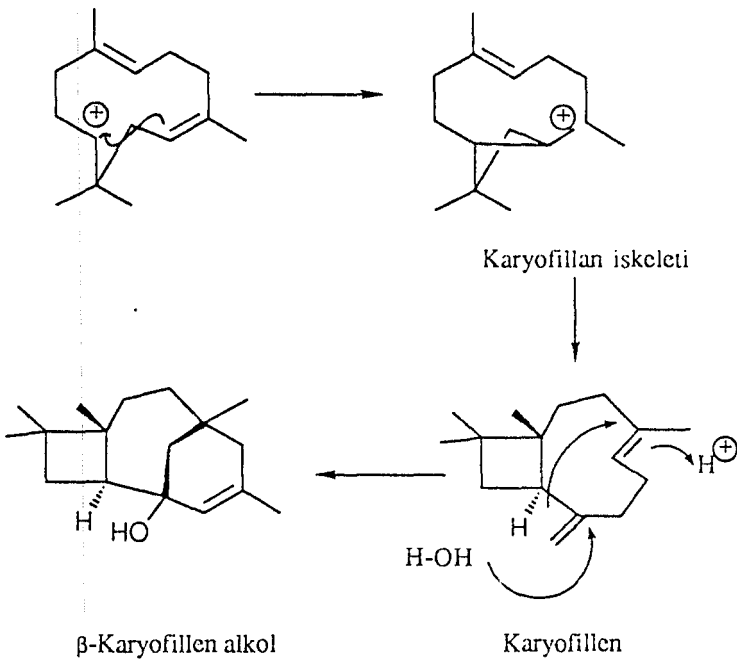
Grup

Bu grupta yer alan bileşikler **himakalenler** ve bunların halka kapanmış şekli olan **longifolen**'dir. Longifolen Hindistan Terementi'sinin yüksek sıcaklıkta kaynayan fraksiyonlarında bolca bulunur. Longifolen ya da onun asitle katalizlenmiş ürünü olan izolongifolen, izolongifolanon ve izolongifolenon adlı parfümeri ürünlerinde kullanılırlar. *C. leodara* 'dan izole edilen longiborneol yosunlu-odunsu ile ilginç bir kokuya sahiptir.



0. Grup

Bu grubu temsil eden hidrokarbon grubu **karyofillen**'dir. *Eugenia caryophyllata* 'dan elde edilen ve karanfil yağı olarak bilinen yağda % 80 oranında fenolik bir bileşen olan öjenol ve % 15 oranında bisiklik bir hidrokarbon olan karyofilen bulunur. Karyofillenepoksit pek çok reçine yağda bulunan ve parfümlerde kullanılan bir bileşiktir. Bir dahili trisiklik oksit olan karyofillen-2,6- β -oksit "Verbena" yağında (*Lippia citriodora* Kunth) bulunan bir bileşiktir.

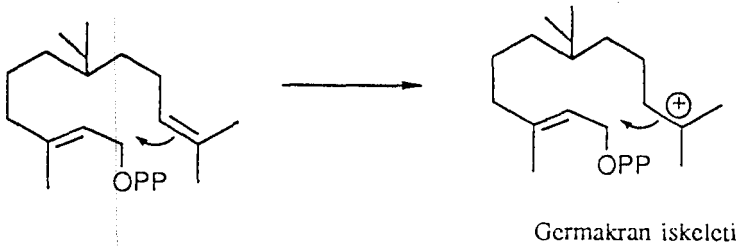


1. Grup

11. grup **humulen** grubu olarak bilinir. Karanfil yağında % 5 oranında bulunan ve yapı olarak halkası kapanmış karyofillene benzeyen humulenden oluşan en önemli bileşik α -karyofillen alkoldür. Ciğerotu bitkisinin metaboliti olan gimnomitrol nadir görülen bir halka yapısına sahiptir.

2. Grup

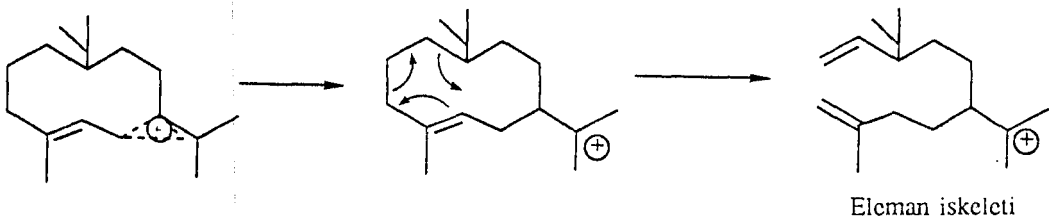
Bu grupta yer alan **germakrenler** hakkındaki kimyasal bilgiler oldukça yenidir. Germakren A, B, C ve D bileşiklerinin izolasyon ve yapısal tanımlanmaları 1970 yılının sonlarına doğru tamamlanmıştır. "Ylang-ylang" ve "Cananga" gibi uçucu yağlarda önemli miktarda bulunurlar. Hedikaryol ve germakron gibi oksijenli türevleri de oldukça reaktiftir. Bu yüzden ticari kullanımları sınırlıdır. Yine de Bulgaristan "Zdravetz" yağının (*Geranium macrorrhizum*) ana bileşeni germakron'dur ve bu bileşiğin kokusu, tatlı-odunumsu biraz otsu bir toku olarak tanımlanır.



3. Grup

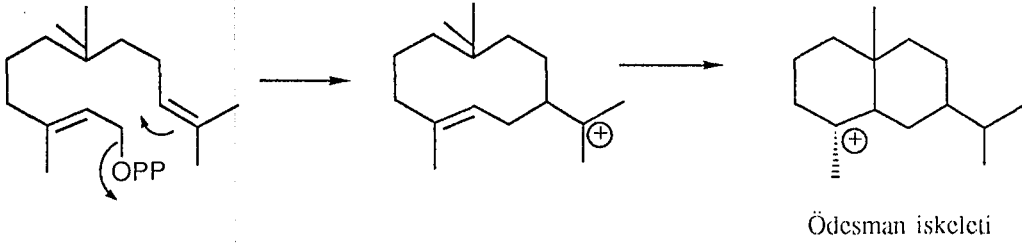
Bu grup, germakranların termal reorganizasyon sonucu **elemen**'lere dönüşmesiyle oluşur. Bu grupta yer alan β - ve δ -elemen, Elemi ve Amyris yağlarında ana bileşen olarak bulunur.

Hem Elemi hem de Amyris yağlarında büyük miktarda bulunan hidrokarbonlar α ve β -elemen, oksidenol ve şiyobunon gibi güçlü ve hoş kokulu bileşiklere dönüştürülebilirler. Kristal yapıya sahip monosiklik α -elemenol, Batı Hindistan Sandalağacı yağı (*Amyris balsamifera*) olarak tanımlanan Amyris yağından izole edilir ve çok hafif tatlı-odunumsu bir kokuya sahiptir.



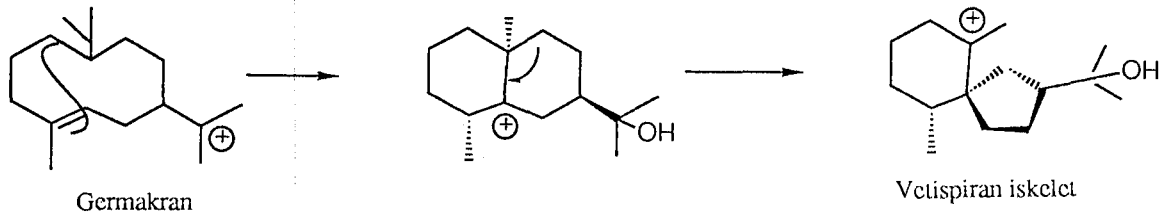
4. Grup

Ödesmanlar bu grubu oluşturur. Oksijenin yeri, β -ödesmol, juniper-kafur, siperol ve vetiselinol'de olduğu gibi halka etrafında çok değişik pozisyonlarda olabilir. Bu bileşikler uçucu yağlarda bulunurlar. Örneğin; β -ödesmol pekçok ökaliptus uçucu yağında, junifer-kafur ise ardıç yağında bulunan bileşiklerdir. Uygun selenen hidrokarbonları mevcutsa rozifoliyol ve β -agarofuran sentezlenebilir. α ve β -diktiyopterol, *Dictyoptelis divaricata* adlı kahverengi alg'in uçucu yağında bulunmuştur.



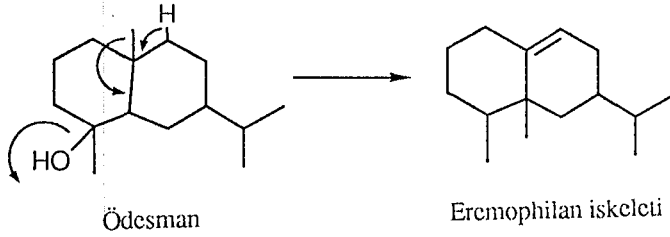
5. Grup

14. grupta yer alan vetiselinol, Vetiver yağında (*Vetiveria zizanoides*) yeni tanımlanmış bir bileşiktir ve 15. grup olan vetispiran'larla bağlantı sağlar. α ve β -vetispiren, alkol yapısında bileşiklerden agarospirol, hinesol ve β -vetivon bu gruba örnek bileşiklerdir. Hinesol baharlı-acımsı bir tat ve odunsu bir kokuya sahiptir. β -vetivon Vetiver yağının karakteristik kokusunu veren bileşiklerden biridir. Yağın, alkolce zengin fraksiyonu (vetiverol) parfümerilerinde kullanılmak üzere aşıtilenir. Oluşan vetiveril asetat çeşitli firmalarca üretilir ve evkalade özülü, odunsu kokuya sahip bir karışımdır.



6. Grup

Eremofilan'lar ödesman iskeletinin rearanjmanıyla oluşurlar. Bu grup bileşiklere örnek olarak Vetiver yağında bulunan α -vetivon ile β -vetivenen ; greyfurt yağında bulunan nootkaton ve portakal kabuk yağında bulunan valensan verilebilir.

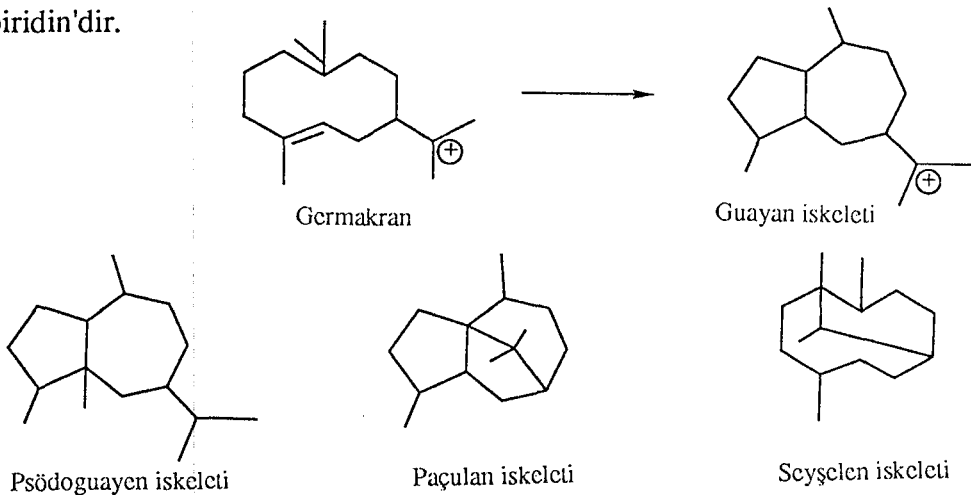


7. Grup

Germakran iskeletinin değişik bir siklizasyonu 5 ve 7 karbonlu halkalardan oluşan **Guayen** iskeletini oluşturur. Bunun rearanjmanı ve dahili siklizasyonu psödoguayen, paçulan ve seyšelen gibi alt grupların oluşumuna yol açar. Guayen iskeleti ilginçtir çünkü papatya yağının bir bileşeni olan ve kuvvetli mavi renge sahip gayazulen kimyasal aromatiklik teorisinin gelişmesinde önemli rol oynamıştır.

Bu sınıftaki bileşiklere paçuli yağındaki paçulan adlı bileşikler ve "Geranium bourbon" yağının karakteristik seskiterpen hidrokarbonu olan gua-6,9-dien örnek verilebilir. Bu son bileşiğin 7 üyeli halkasındaki çifte bağın yarılması ile ya da ek bir halka kapanması ile eurpelargon A ve β -burbonen meydana gelir.

Daha iyi bilinen oksijenli bileşikler olan iki izomerik alkol, guayol ve bulnesol doğada geniş bir dağılıma sahiptir. Paçuli yağında önemli bileşikler pogostol, paçuli alkol ve norpaçulol'dür. Paçuli yağının alışılmamış yapıdaki bileşenleri paçulipiridin ve piguayipiridin'dir.



8. Grup

18. grup; son iki grup üyelerini içine alan yaygın bir gruptur. Bunlarda izopropil yanlınciri halka kapatarak üçüncü bir üç karbonlu halka oluşturur. Bu gruba en tipik örnekler romadendren, α -gurjunen ve aristoladien'dir. Bu grup aynı zamanda geniş bir alkol grubunu da içerir. Bunlara örnek olarak, globulol, ledol, spatulenol, viridiflorol ve palustrol verilebilir (60).

2.7.3.1. Seskiterpenlerin Biyosentezi:

Seskiterpenler, üç izopren molekülünden oluşan 15 karbonlu bileşiklerdir. Çoğunlukla uçucu yağlarda yüksek kaynama noktalı fraksiyonlarında bulunurlar.

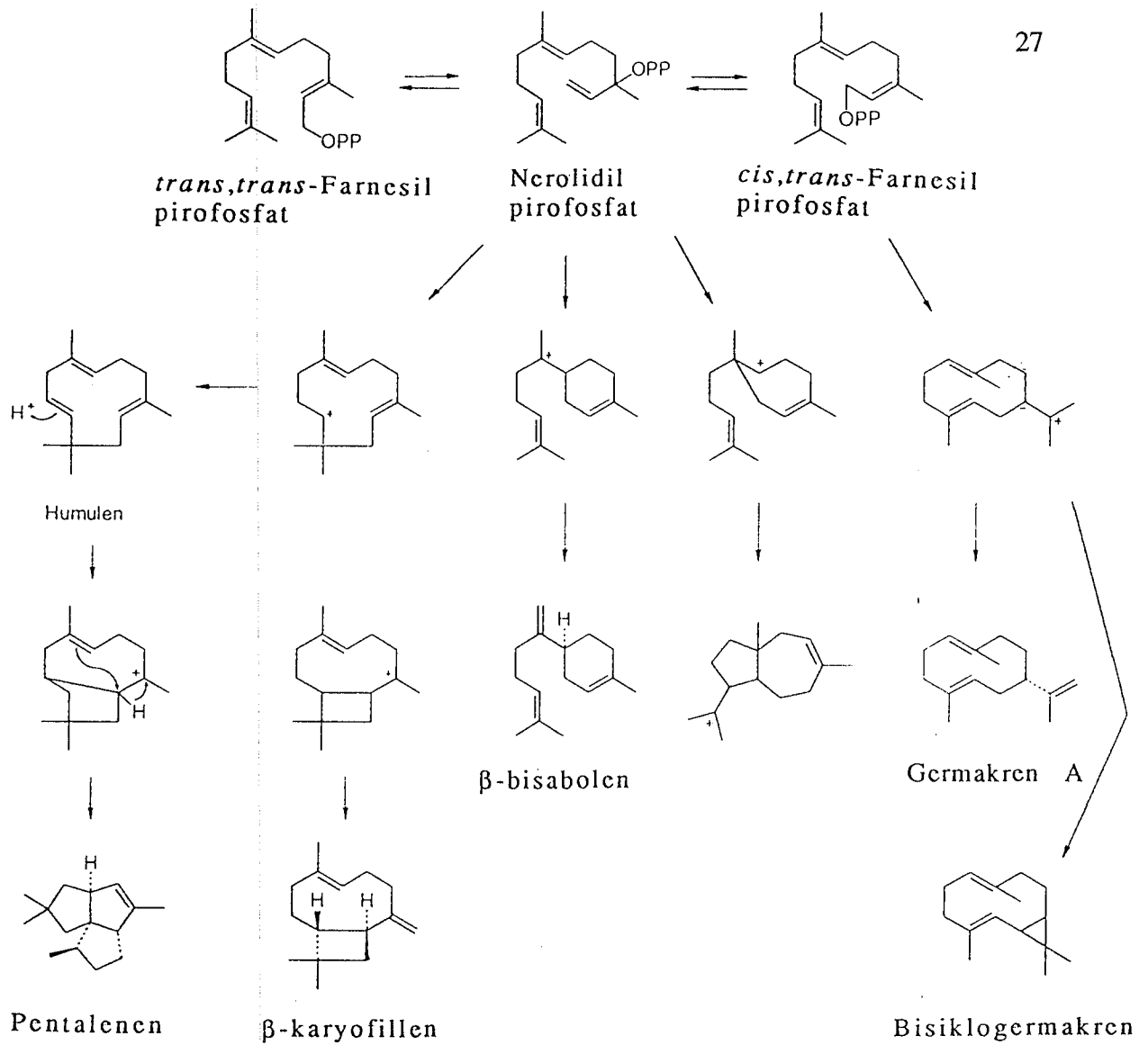
Seskiterpenler, izopentenil pirofosfat ile 3,3-dimetilallilpropil fosfat'ın kondensasyonu ile oluşup geranil pirofosfat'ı meydana getirirler. Buna bir molekül izopentenil pirofosfat ilavesi ile 15 karbon atomlu seskiterpen molekülü olan 2E,6E-farnesil pirofosfat oluşur. Bu iki basamakla farnesilpirofosfat sentetaz ile katalizlenir.

Siklik seskiterpenlerin biyosentezi; nerolidilpirofosfat ve farnesilpirofosfatın siklizasyonu üzerinden katyonik ara ürünlerle hipotetik olarak açıklanmıştır. Pirofosfatın solvalizi ile oluşan katyonik merkezin bu gruba allilik olmayan çifte bağlar üzerine atağını takiben oluşan siklizasyon, rearanjman, deprotonasyon gibi reaksiyonlar bu grup için karakteristik pek çok maddenin oluşumuna neden olur. Şekil 2.5'te bazı siklik seskiterpenlerin katyonik merkezlerinin oluşumu düzlemsel diagram ile verilmiştir.

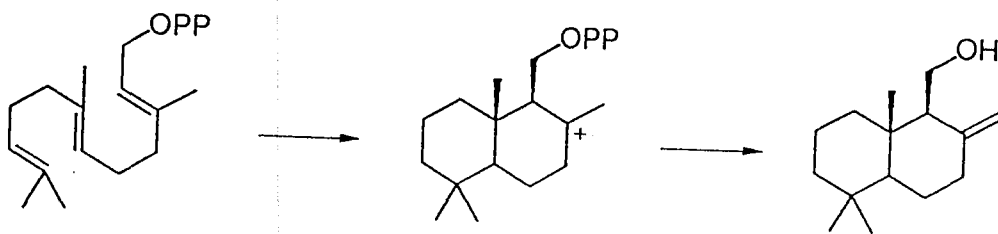
Pirofosfat grubunun katılımı olmaksızın gerçekleşen siklizasyon ile oluşan seskiterpenler de bulunmaktadır. Bunlar bazı diterpen ve triterpenlerin *gem*-dimetil çifte bağı üzerine elektrofilik bir atak sonucunda siklizasyonuna benzer bir biçimde oluşan mono- ve bisiklo-farnesenlerdir. Buna örnek olarak 2E,6E-farnesilpirofosfattan albikanol oluşumu verilmiştir (Şekil 2.6)

cis-Farnesil pirofosfattan başlayarak karbonyum ara iyonundan bir hidrojen kaybıyla doğal seskiterpenler içinde geniş bir yayılıma sahip γ -bisabolen oluşur. Daha ileriki basamakta yapıdaki çifte bağ izomerizasyonu veya oksidasyonla iyi bilinen yapılar olan γ -kurkumen, turmeron, lanseol ve atlanton oluşur (Şekil 2.7) (67).

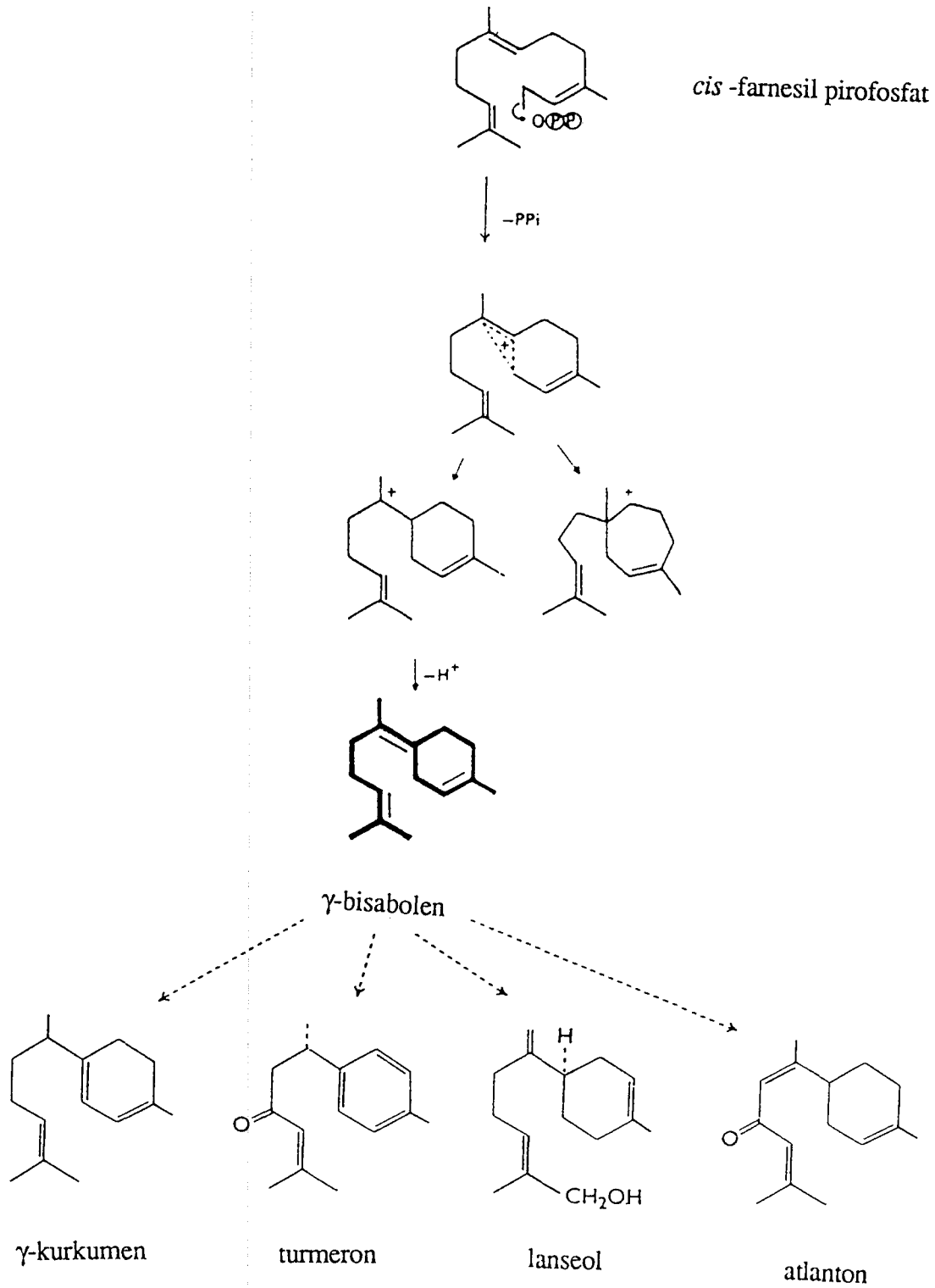
Şekil 2.8'de ise *cis*-farnesilpirofosfattan başlayarak himakalan ve allohimakalan iskeletine geçiş gösterilmiştir (68).



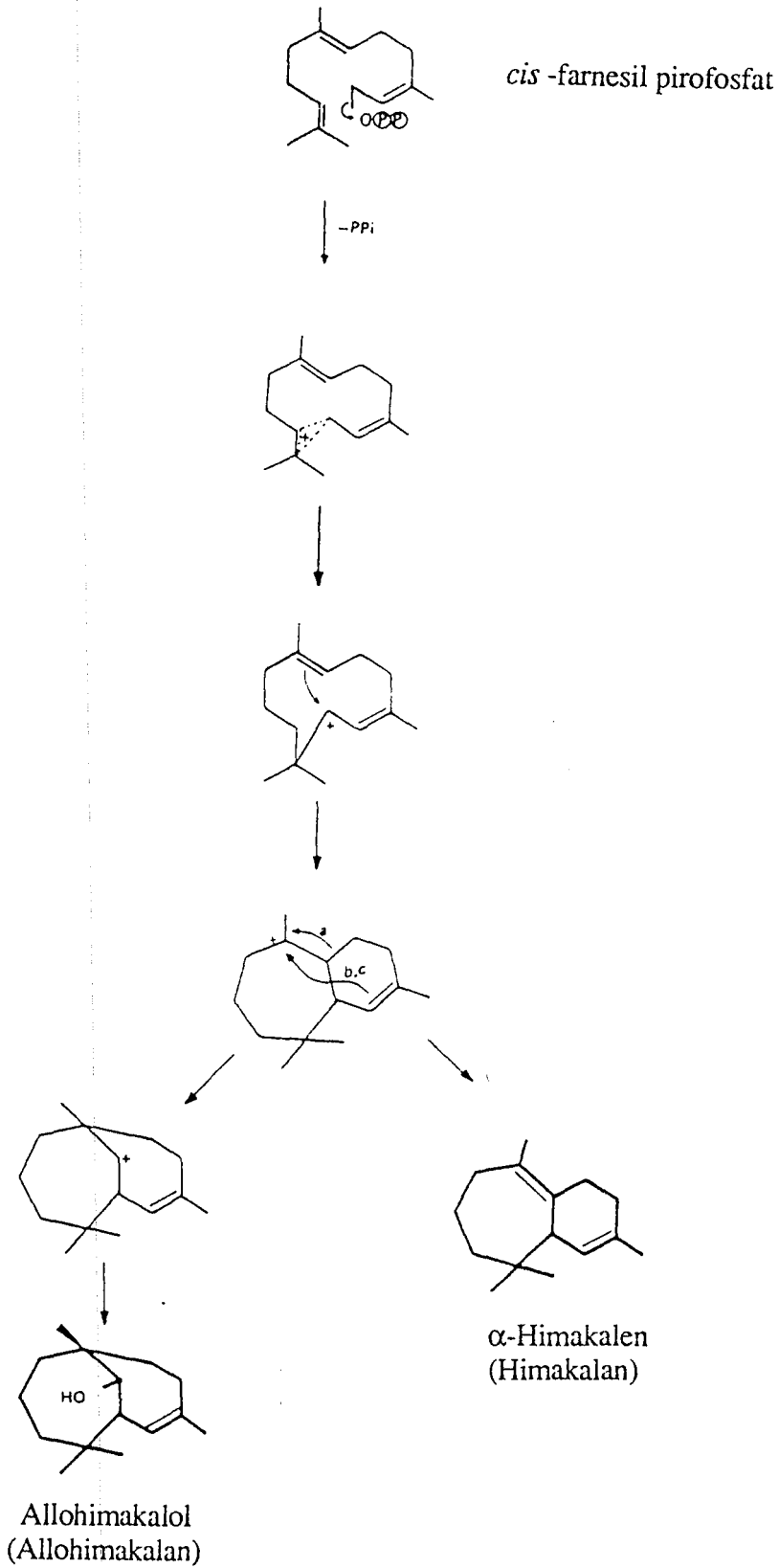
Şekil 2.5. Siklik Seskiterpenlerin Katyonik Oluşumları



Şekil 2.6. 2E,6E-Farnesil Pirofosfattan Albikanol Oluşumu



Şekil 2.7. *cis*-Farnesil Pirofosfattan Başlayarak γ -Bisabolen Oluşumu ve Buradan Bazı Seskiterpen Bileşiklerine Geçiş



Şekil 2.8. *cis*-Farnesil Pirofosfattan Himakalen ve Allohimakalen Bileşiklerine Geçiş

8. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri

Uçucu yağlar genellikle bitkinin uçucu yağı taşıyan kısımlarından distilasyon ile elde edilir. Uygulanacak yöntem bitkinin ısıya dayanıklılığına, uçucu yağın miktarına, suda çözünüp çözünmemesi ve bileşenlerine bağlı olarak seçilir.

Uçucu yağ elde etmede uygulanan yöntemler şu başlıklar altında toplanır:

- Distilasyon
- Organik çözücü ile tüketme
- Sabit yağ ile tüketme
- Sıkma
- Süperkritik gaz ekstraksiyonu

Distilasyon ile uçucu yağ elde edesinde ise şu yöntemler uygulanır:

- Su Distilasyonu
- Buhar Distilasyonu
- Su - Buhar Distilasyonu
- Kuru Distilasyon
- Hidrodifüzyon

8.1. Distilasyon

Distilasyon yönteminin prensibi; birbiriyle karışmayan iki sıvının distilasyonu teorisine dayanır. Birbiriyle karışmayan iki madde yanyana iken bunların buhar basınçları birbirini etkiler ve bu basınçların toplamı dış basınca eşit olduğu sıcaklıkta her iki madde birden kaynar ve distilasyona uğrar. Uçucu yağların çoğunun kaynama noktası suyun kaynama noktasından yüksek olmasına rağmen böyle iki fazlı bir sıvı sisteminde kaynama derecesi, ayrı ayrı her iki sıvının kaynama derecelerinden daima daha küçük olacaktır. Böylece uçucu yağlar distilasyon yöntemiyle bozunmaya uğramadan distile edilebilmektedir (49).

8.1.1. Su distilasyonu

Su ile temasta iken ısı etkisiyle bozulmayan bitkisel materyalden uçucu yağ su distilasyonu yöntemi ile elde edilir. Su ile direk temas halinde olan drog oluşan buhar etkisiyle yoğunlaşarak soğutucuda kondense olur ve florentin kabı adı verilen toplama kabında yoğunluğuna göre suyun altında ya da üstünde toplanır. Uçucu yağ alındıktan sonra kalan sulu kısım bir miktar uçucu yağ içerebilir. Bu sulu kısma tuz ilave edip çözünürlüğü azaltılarak uçucu yağ ayrılabilir.

8.1.2. Buhar distilasyonu

Buhar distilasyonu taze materyale uygulanabilen bir yöntemdir. Bitki taze olduğundan ve yeterli miktarda su taşıdığından bu yöntemde bitkiyi su ile maserasyona bırakma gereği yoktur. Bitkisel materyal delikli tava ya da tepsilere konarak distilasyon kazanına yerleştirilir. Basınç ile buhar üreten kazanın üzerine gönderilen buhar beraberinde yağı sürükleyerek toplama kabına getirir. Sıvılaştırılmış buhar - yağ karışımı toplama kabında yoğunluk farkından dolayı iki tabakaya ayrılır. Buhar distilasyonu boyunca bazı maddeler dayanıklılıklarını sürdürebildikleri halde bazı maddeler ısı etkisiyle hidroliz olurlar. Bu hidrolizi engellemek ya da en düşük düzeye indirebilmek için hücrelerinden su ve buharın difüzyon hızını çok iyi düzenlemek ve distilasyonu mümkün olduğu kadar hızlı yapmak gerekir (45).

8.1.3. Su - Buhar distilasyonu

Su distilasyonu (Hidrodistilasyon) sırasında kaynamayı hızlandırmak ve de distilasyon verimini kısaltmak amacıyla distilasyon kazanına buhar gönderilir. Kuru ya da taze materyale uygulanabilir. Kuru materyal önce toz edilir sonra su ile maserasyona bırakılır. Uçucu kısımlar maserattan su buharı geçirilmesiyle ayrılır. Taze materyel için uzun süre maserasyon uygulanmaz. Genellikle başka bir yerde elde edilen su buharı bir boru vasıtasıyla su drog karışımına gönderilir. Bu şekilde ısı ile parçalanma etkisi zayıflatılmış olur.

8.1.4. Kuru distilasyon

Bazı droglar kuru kuruya ısıtıldıkları zaman uçucu maddeler kısmen oldukları gibi kısmen parçalanarak distile olurlar. "Pirojenasyon" adını alan bu işlem özel imbiklerde uygulanır. Kuru distilasyon uygulanacak materyal kurutulur. Küçük parçalar halinde kazanlara doldurulur. Yüksek ısıda kuru kuruya distile edilir. Distilasyon ürünleri soğutucudan geçirilerek toplama kabında toplanır.

8.1.5. Hidrodifüzyon

Bitkisel dokulardaki uçucu yağın bir kısmı yüzeyde bulunurken, bir kısmı da iç dokulardaki hücre membranları içinde bulunur. Yüzeye yakın yerlerdeki uçucu yağ buhar ile kolayca çıkarılabilir. Yüzeye yakın olmayan bölgelerdeki uçucu yağ ise ince bir tabaka halinde olan dokudan ancak difüzyon işleminden sonra yüzeye ulaşır.

Difüzyon terimi; sistem içerisinde bir denge kurulana kadar farklı maddelerin karşılıklı olarak birbirleri içine nüfuz etmelerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Böyle bir difüzyon, moleküllerin elektriksel kuvvetlerinin etkisiyle olur. Geçirgen bir zar boyunca olan difüzyon osmoz olarak adlandırılır.

Bitkisel materyalin distilasyonu başta osmoz olmak üzere difüzyon olayı ile bağlantılıdır. Bu tür distilasyonda buhar tüm kuru hücre membranlarına tam olarak nüfuz etmeyebilir. Bu durumda bitkinin distilasyonunda aşırı ısıtılmış buhar (kuru buhar) kullanımı ile daha net olarak ortaya konabilir. Böyle bir durumda aşırı ısıtılmış buharla yağın daha fazla buharlaşmadığı anahtar kadar işlem sürdürüldükten sonra, kalan yağ doymuş buhar (ıslak buhar) uygulanarak alınır. Eğer bitki dokuları su ile iyice ıslatılırsa tamamen farklı durum ortaya çıkar.

Distilasyon, uçucu yağın osmozunu için daha iyi şartlar sağlar. Çünkü imbibisyon içerisindeki osmotik basınç ve sıcaklık nedeniyle oluşan yüksek sıcaklık ve suyun hareketi, difüzyon hızını artırır. Bu şekilde bitki dokuları içerisinde bulunan uçucu yağ alınabilir. Çok yüksek sıcaklık olumsuz bir etki yapabilir ancak, sıcak su daha fazla oranda uçucu yağı ekstre edecektir.

Von Rechenberg hidrodifüzyon işlemini şu şekilde tanımlar; suyun kaynama sıcaklığında bulunan hücrelerinde bulunan uçucu yağın bir kısmı suda çözünür. Bu sudaki yağ eriyiği osmoz yoluyla şişmiş hücre membranları içine nüfuz eder. Sonuçta buhar etkisiyle uçucu yağ dışarıya ulaşır. Bu esnada hücre membranı içine nüfuz eden su miktarı kadar yağ membrandan dışarıya çıkarak buharlaşır. Bu işlem uçucu yağ bezlerinden tüm uçucu bileşenlerin alınmasına kadar devam eder.

Hidrodifüzyon işlemi endüstride normal buhar distilasyonunun aksine buharın bitkisel materyal dolu kazana üstten verilmesi ve alttan çıkan buharın yoğunlaştırılması şeklinde uygulanır. Bu uygulama sonucu yağ veriminin yüksek olduğu belirtilmekle beraber suyla ekstre edilen maddelerin ya da sabit yağların uçucu yağa geçmesi nedeniyle geniş bir endüstriyel kullanıma girememiştir.

2.8.2. Organik çözücü ile tüketme

Drog uygun bir organik çözücü ile ekstre edilir. Organik çözücü, uçucu yağın yanı sıra sabit yağ, mum, renk maddelerini de çözer. Organik çözücünün alçak basınç altında uçurulmasıyla arta kalan maddeye konkret denir. Konkretin alkol ile ekstraksiyonu ve alkolün uçurulmasıyla "absolü" elde edilir. Absolü alkolde tamamiyle çözüldüğünden parfümeride kullanılır.

2.8.3. Sabit yağ ile tüketme

Uçucu yağ miktarının az olduğu ve buna bağlı olarak diğer distilasyon yöntemlerinin uygun olmadığı durumlarda uçucu yağ eldesinde kokusuz, renksiz, yumuşak bir sabit yağ karışımı ile temasta bırakılır. Bu işlem için en çok saf domuz yağı kullanılmaktadır. Sabit yağ önce bir yüzey üzerine yayılır. Materyal bu yağ üzerine serilir. Bir süre sonra bu materyal alınıp yerine yenisi konur. Uçucu yağ sabit yağa geçer. Bu sabit yağ etanol ile tüketilir. Etanollü ekstraktan soğukta mumların ve diğer maddelerin çöktürülmesini takiben çözücünün alçak basınçta yoğunlaştırılmasıyla uçucu yağ elde edilir.

2.8.4. Sıkma

Özellikle narenciye kabukları gibi diğer distilasyon yöntemleri ile bozulan materyaller için sıkma ya da benzeri mekanik yollar uygulanır. Akan yağ alınır. Sıkılmış kabukların su ile yıkanması sonucu ayrılan yağ da bir kaptan toplanır. Yağ- su emülsiyonu santrifuj edilerek uçucu yağ ayrılır. Narenciye esansları günümüzde meyva suyu fabrikalarında modern tesislerde yan ürün olarak elde edilmektedir.

2.8.5. Süperkritik gaz ekstraksiyonu

Gazlar yüksek basınç altında sıvı veya süperkritik evre bölgesinde çözücü özellik kazanırlar. Bu özellik, basınç ve sıcaklık değişimleriyle istenildiği gibi yönlendirilebilmektedir. Böylece sıkıştırılmış gazlar, çeşitli yöntemlerle birçok maddelerin taşıyıcı materyallerden ekstraksiyonlarına ayrılmasında veya madde karışımlarının rafinasyonunda kullanılabilir. Süperkritik ekstraksiyonunda amonyak, etilen, toluen ve CO₂ genel olarak amaca uygunluk gösterir. Bunlar arasında da amaca en uygun ve uygulamada en çok denenmiş olanı CO₂'dir (66).

CO₂ gibi sıvılaştırılmış gazlar kullanılarak bitkisel materyallerden uçucu yağların ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Bu yöntemin esası yüksek basınçlı ekstraksiyon kabı içinde sıvılaştırılmış gazın kritik noktası civarındaki sirkülasyonuna dayanır. Ekstreği çözücü gazdan kurtarmak basıncın değiştirilmesi ya da gazı tamamen buharlaştırmak ile mümkündür. Geri kazanılan gaz sıkıştırılarak yeniden kullanılabilir. CO₂'in kritik noktası 73 kg/cm² basınçta 31°C'dedir. CO₂ inert olduğu ve toksik olmadığı için tercih edilir.

Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Diğer yöntemle elde edilen ürünlere oranla daha iyi ürün elde edilir.
- Düşük sıcaklıkta çalışma imkanı vardır.

- CO₂ gazı ucuz, inert ve zehirsiz bir ekstraksiyon maddesidir.
- Çözücünün ekstreden tamamen uzaklaştırılma kolaylığı vardır.
- Sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin ayarlanarak çözünme için gerekli şartların kontrol edilme kolaylığı vardır.

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

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

3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler

3.1.1. Kullanılan Bitkisel Materyal

Bu çalışmada kullanılan *C. libani* gövde odunu Antalya Bölge Müdürlüğü tarafından sağlanmıştır. Tarsus-Cehennemdere mevkiinden temin edilen *C. libani* kök ve gövde odunları Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Enstitüsü tarafından gönderilmiştir.

3.1.2 Kimyasal Maddeler

- n-Hekzan
- Dietileter
- Kloroform
- Etil asetat
- Petrol eteri

3.1.3 Aletler

- Abbe Refraktometresi, (Shimadzu Bausch & Lomb)
- Polarimetre, (Optical Activity)
- İnfrared Spektrofotometrisi, (IR), (Shimadzu IR-435)
- Gaz Kromatografisi, (GC), (Shimadzu GC-9A+C-R4A Entegratör)
- Gaz Kromatografisi /Kütle Spektrometrisi Sistemi (GC/MS), (Shimadzu GC 14A/QP 2000A)
- Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi, (NMR),(JEOL JNM-EX90A, FT NMR Sistemi)
- Volumetrik Nem Miktar Tayin Apareyi
- Clevenger Apareyi
- Rotavapor
- Paslanmaz Çelik Distilasyon Ünitesi

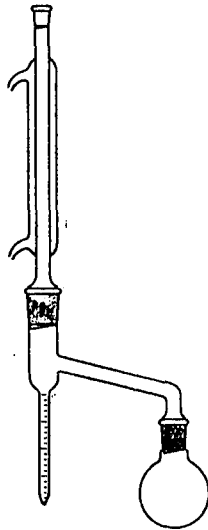
3.2. Deneysel Çalışma

Bu bölümde *Cedrus libani* kök ve gövde odunlarından uçucu yağ eldesi için yapılan su ve buhar distilasyon işlemleri ve elde edilen yağın özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan analitik çalışmalar ile ayırmda kullanılan kromatografik çalışmalar verilmiştir.

3.2.1. Nem tayini

Distilasyon yöntemiyle elde edilen uçucu yağ verimini kuru baz üzerinden hesaplamak amacıyla distilasyon işlemlerinden önce bitkisel materyalin içerdiği nem miktarı volumetrik yöntemle belirlenmiştir (50). Nem miktar tayini için Şekil 3.1 'de görülen volumetrik nem tayin apareyi kullanılmıştır.

10-15 g kadar materyal tam olarak tartılıp, 250 ml'lik bir balona konulmuş ve üzerine drog miktarının 10 katı kadar su ile doyurulmuş ksilen ilave edip, su miktarı sabit kalıncaya kadar geri çeviren soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen+su karışımı tamamen ayrıldıktan sonra dip kısmında toplanan su miktarı okunup materyalin içerdiği nem miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Volumetrik Nem Miktar Tayini Apareyi

3.2.2. Distilasyon işlemleri

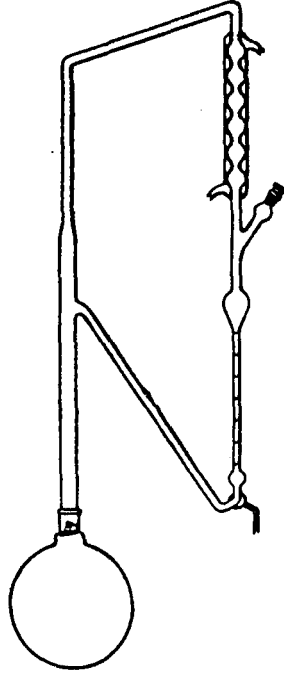
Bitkisel materyalden uçucu yağın eldesinde laboratuvarında su distilasyonu, pilot ölçekte ise buhar distilasyonu işlemleri uygulanmıştır.

3.2.2.1. Materyalin distilasyon işlemine hazırlanması

Antalya yöresinden temin edilen *C. libani* gövde odunu yonga haline getirildikten sonra, Tarsus yöresinden sağlanan kök ve gövde odunları ise saatte 50 kg madde kırma kapasiteli (Gondard) öğütücüden geçirildikten sonra distilasyon işlemine hazır duruma getirilmiştir.

3.2.2.2. Su distilasyonu

Laboratuvarda Clevenger apareyinde yapılan su distilasyonu işlemi için yaklaşık 100 g materyal 2 litrelik balona doldurulduktan sonra 10 katı kadar distile su ilave edilerek (11saat süreyle) distilasyon işlemi yapılmıştır. Su distilasyonu için kullanılan Clevenger apareyi Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Clevenger Apareyi

3.2.2.3. Buhar distilasyonu

Pilot ölçekteki uçucu yağ eldesi için değişik büyüklükte paslanmaz çelik üniteler kullanılmıştır. 44 kg Antalya-*C. libani* gövde odunu iki yükleme miktarı halinde (21+23 kg) 200 litre kapasiteli alüminyum alaşımdan yapılmış kazana iyice sıkıştırılarak

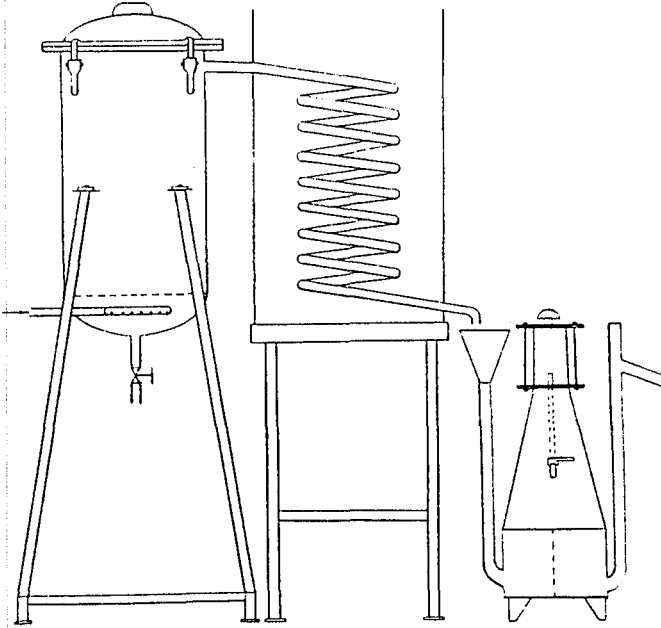
yerleştirildikten sonra 4 saat süreyle saatte yaklaşık kg-madde başına 0.6 kg-buhar gönderilerek distilasyon yapılmıştır. Her iki yükleme sonunda elde edilen yağlar birleştirilmiştir.

İşlenmiş yongalardan alınan örnekte laboratuvarında Clevenger apareyinde yapılan su distilasyonu ile hala yağ bulunduğunun görülmesi üzerine iki yükleme yapılarak yongalar aynı şartlarda 4 saat daha distile edilmiştir.

Yonga haline getirilmiş 4.6 kg Tarsus-*C. libani* kök odunu 30 litre kapasiteli, serpantin tipi kondenserli, paslanmaz çelikten imal edilmiş, çok iyi yalıtımlı bir kazana (Şekil 3.3) yerleştirildikten sonra ilk iki saatteki buhar akış hızı saatte kg-madde başına 1.3 kg-buhar daha sonra 2.5 kg-buhar uygulanarak uçucu yağ elde edilmiştir. İşleme, çok az miktarda yağ gelinceye kadar 10 saat süreyle devam edilmiştir. Bu çalışmada belirli zaman aralıklarında fraksiyonlar halinde yağ alınmıştır.

Yine yonga halindeki 14 kg Tarsus-*C. libani* gövde odunu 200 litre kapasiteli kazana sıkıca yerleştirildikten sonra başlangıçta saatte kg-madde başına 0.6 kg-buhar işlem sonunda 3.12 kg-buhar verilerek 10 saat süreyle distilasyon işlemine devam edilmiştir. Burada da belirli zaman aralıklarında fraksiyonlar halinde yağ alınmıştır.

Distilasyon sırasında oluşabilecek kanallaşmaları engellemek için materyali, kazanda destek görevi yapan delikli tepsinin üzerine buhar çıkış borusu seviyesine kadar homojen bir şekilde doldurmaya özen gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Buhar Distilasyonu Ünitesi

3.2.2.4 Fraksiyonlu distilasyon

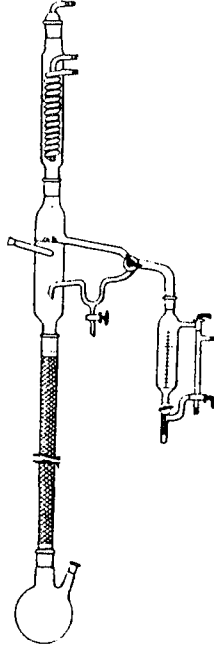
Bir ayırma tekniği olan fraksiyonlu distilasyon işlemi, hem laboratuvar, hem pilot ölçekte, hem de endüstriyel üretim amacıyla çok geniş kullanım alanı olan bir prosestir.

Distilasyon işleminde yaygın olarak kullanılan iki farklı metod vardır. Bunlardan birincisi sıvı karışımının ısıtılarak buharlaştırılması ve oluşturulan buharın yoğunlaştırılıp ayrı bir yerde toplanması esasına dayanan basit distilasyondur. Daha yaygın olarak kullanılan diğer metod da ise oluşturulan buharın bir kısmı yoğunlaştırıldıktan sonra kolona geri gönderilir. Maddelerin kaynama noktaları farklılığına bağlı olarak uygun bir dolgulu kolonla gerekli sıcaklık ve basınç kontrolü sağlanarak sıvı karışımlardaki maddeleri ya tek tek, ya da istenilen grupları bir arada almak için kullanılan bu tekniğe fraksiyonlu distilasyon işlemi denilir.

Fraksiyonlu distilasyon işlemlerinde kontroller elle yapılabilirdiği gibi otomatik olarak da yapmak mümkündür. Özellikle kaynama noktaları birbirine yakın olan bileşenlerden oluşun karışımları ayırmada basit distilasyon işlemleri yeterli ayırım sağlamazken fraksiyonlu distilasyon ile bu tür ayırımlarda mümkün olmaktadır. Distilasyon işleminde genellikle yüksek kaynama noktalı bileşenlerin ısıyla bozunmalarını önlemek amacıyla vakum altında çalışılır. Düşük basınçta bileşenlerin kaynama noktaları düşeceği için ısıyla bozunmaları önlenmiş olur.

Sedir yağında benzer yapıdaki izomerlerin diğer ayırma teknikleri ile ayırımlarının oldukça zor ve masraflı olması sebebiyle kaynama noktaları da nisbeten yakın olan bu tür maddelerin ayırımı için fraksiyonlu distilasyon tekniğinden faydalanılmıştır.

Bu amaçla Şekil 3.4 'de görülen 60 cm boyundaki fraksiyonlama kolonu kullanılmıştır. Fraksiyonlama çalışması için daha önce yapılan ön deneme çalışmaları ile α -himakalen'in ayrılmış olduğu yağ bu amaçla kullanılmıştır. Özel paslanmaz dolgu maddesi ile dolu kolonda 5 mm Hg basınçta yapılan çalışmada belirli miktarlarda fraksiyonlar alınmıştır. Alınan fraksiyonların İTK ile kontrolleri yapıldıktan sonra uygun fraksiyonlar GC ile miktarları açısından değerlendirilmiş ve himakalen grubunun (α , β ve γ -himakalen) fraksiyonlardaki dağılımı değerlendirilmiştir.



Şekil 3.4. Fraksiyonlu Distilasyon Ünitesi

3.2.3. Analitik Çalışmalar

- Yoğunluk Tayini (d^{20})
- Kırılma İndisi (n^{20})
- Optik Çevirme ($[\alpha]^{20}$)
- İnfrared Spektroskopisi (IR)
- Gaz Kromatografisi (GC)
- Gaz Kromatografisi -Kütle Spektrometrisi (GC/MS)
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi (NMR)

3.2.3.1. Yoğunluk tayini

Yoğunluk tayini için 10 ml'lik piknometre (hassas ayarlı kap) kullanılmıştır. Bunun için piknometre önce boş, sonra distile su ve daha sonra da yağ örneği ile doldurularak tartılmış ve örneğin yoğunluğu şu formüle göre hesaplanmıştır (51).

$$d = (c - a) / (b - a)$$

Burada;

a : Boş piknometre tartımı (g)

b : Distile su ile dolu piknometre tartımı (g)

c : Yağ örneği ile dolu piknometre tartımı (g)

3.2.3.2. Kırılma indisi

Uçucu yağların kırılma indisleri Abbe Refraktometresi'nden doğrudan okunmuştur (51).

3.2.3.3. Optik çevirme

Uçucu yağların optik çevirme açıları şu formüle göre hesaplanmıştır.

$$[\alpha]^{20} = \alpha \times 100 / l \times p \times d$$

Burada;

α : Çevirme açısı

l : Tüp uzunluğu (dm)

p : Seyreltme konsantrasyonu (g/100ml)

d : Yoğunluk

3.2.3.4. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Uygun kromatografik yöntemlerle ayrılmış saf maddelerin miktarları yeterli olanların hazır NaCl disk ile, miktarı az olanların ise uygun çözücüler içinde mikrosel ile IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3.5. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi (NMR)

Kolon kromatografisi ya da preparatif İTK ile ayrılmış saf maddelerin CDCl_3 'deki çözeltilisinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınmıştır.

NMR Ölçüm Koşulları:

Çözücü : CDCl_3

Referans Pik : TMS

^1H -Ölçümü : 90 MHz

^{13}C -Ölçümü : 22.4 MHz

3.2.3.6. Gaz Kromatografisi (GC)

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

Gaz Kromatografisi Analiz Koşulları

Kolon	: Thermon 600T (50m x 0.25mm 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

3.2.3.7. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC/MS)

Uçucu yağ içindeki bileşenler gaz kromatografisi kolonunda ayrılıp iyonlaştırıldıktan sonra herbirinin tek tek kütle spektrumları alınmıştır. Değerlendirmeler, LSS-30 Kütüphane Tarama Yazılımı kullanılarak 43.000 maddelik "NBS/NIH/EPA Kütüphanesinin" yanısıra "TBAM Uçucu Yağ Bileşenleri Kütüphanesi", "The Wiley /NBS Registry of Mass Spectral Data" ve diğer kaynaklar kullanılarak yapılmıştır (52-57).

GC/MS Analiz Koşulları

GC Koşulları:

Kolon	: Thermon 600T (50m x 0.25mm Ø)
Taşıyıcı Gaz	: Helyum
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250°C
Kolon	: 70°C'de 10 dak, 180°C'ye 2°C'dak, 180°C'de 35 dak
Dedektör	: 250°C
Split Oranı	: 60:1

MS Koşulları:

İyon Kaynak Sıcaklığı	: 250°C
Elektron Enerjisi	: 70eV
Kütle Aralığı	: 10-400m/z
İyon Eşik Değeri	: 35
Çözücü Kesme Süresi	: 4.5 dak
Tarama Aralığı	: 2 sn

3.2.3.8. Kolon Kromatografisi

Bu amaçla değişik ebatlarda musluklu cam sütunlar kullanıldı. Kolon dolgu maddesi olarak, silikajel 60 (Merck 7734, 0.063-0.200mm, 70-230 mesh, ASTM) kullanıldı. Hekzan ile homojen süspansiyon haline getirilen adsorban madde hava boşlukları olmayacak şekilde sütuna dolduruldu. Daha sonra yağ numunesi ayrılan bir miktar silikajele iyice emdirilip kolona ilave edildi ve uygun bir çözücü ile elüsyona başlandı. Kullanılan çözücüler ve elüsyon şartları konular içinde belirtilmiştir.

3.2.3.9. Analitik İnce Tabaka Kromatografisi

Rutin kontroller için 0.25mm kalınlıkta hazırlanmış 5x20 cm ya da 15x20 cm ebatlarında cam plaklar kullanıldı. Bunun için eşit miktar silikajel G (Merck 7731) ve silikajel GF₂₅₄ (Merck 7730) iki katı distile su homojen bir karışım haline getirildikten sonra cam plaklar üzerine kaplandı. Kaplanan plaklar oda ısısında akıcılığına kaybedene kadar tutulduktan sonra 1 saat 110°C'de aktive edildi.

3.2.3.10. Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi

Preparatif amaçlarla aynı şekilde hazırlanan 0.5 mm kalınlıkta 20x20 cm ebadında cam plaklar kullanıldı.

Yürütme işlemi, içerisine süzgeç kağıdı yerleştirilmiş cam kromatografi tanklarında, çözücü sistemi ile doyurulduktan sonra gerçekleştirildi.

4. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde *C. libani* kök ve gövde uçucu yağlarının belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

4.1. Nem Tayini

Bölüm 3.2.1 'de belirtildiği şekilde volumetrik yöntemle bitkisel materyallerin içerdiği nem miktarları belirlenmiş ve bu sonuçlara göre uçucu yağ verimleri kuru baz üzerinden hesaplanarak verilmiştir.

4.2. Uçucu Yağ Eldesi

Materyalden uçucu yağ eldesinde hem su distilasyonu hem de buhar distilasyonu yöntemleri kullanılmıştır.

4.2.1. Su distilasyonu sonuçları

Laboratuvar ölçekte Clevenger apareyi kullanılarak yapılan su distilasyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Clevenger Apareyinde Elde Edilen Su Distilasyonu Sonuçları

Materyal	Kuru baz üzerinden yağ verimi (%)
Antalya- <i>C. libani</i> gövde	4.02
Tarsus- <i>C. libani</i> kök	4.39
Tarsus- <i>C. libani</i> gövde	4.44

4.2.2. Buhar distilasyonu sonuçları

Pilot ölçekte Antalya-*C. libani* gövde odunundan ilk dört saat sonunda alınan yağın kuru drog üzerinden verimi % 6.24, ikinci dört saat sonunda alınan yağ için verim %

0.68'tir. Buna göre sekiz saatlik buhar distilasyonu sonunda yağ için kuru drog üzerinden toplam verim % 6.91 olarak hesaplanmıştır.

Tarsus-*C. libani* kök ve gövde talaşından buhar distilasyonu ile zamana karşı alınan yağ miktarları Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 'te verilmiştir.

Tablo 4.2 *C. libani* Kök Odunu Uçucu Yağı Fraksiyonları

Fraksiyon No	Süre (saat)	Miktar (ml)
1	0.5	40
2	1.0	28
3	1.5	37
4	2.0	15
5	2.5	30
6	3.0	22
7	3.5	19
8	4.0	10
9	4.5	5.0
10	5.5	6.0
11	7.5	9.0
12	8.5	3.0
13	10.0	1.5

- 221 ml

Yükleme Miktarı : 4.6 kg, alınan toplam yağ miktarı : 225.5 ml dir.
Kuru drog üzerinden verim : % 5.97 dir.

Tablo 4.3. *C. libani* Gövde Odunu Uçucu Yağı Fraksiyonları

Fraksiyon No	Süre (saat)	Miktar (ml)
1	1.0	165
2	1.5	148
3	2.0	54
4	2.5	26
5	3.0	38
6	3.5	30
7	4.0	28
8	5.0	52
9	7.0	46
10	8.0	53
11	9.0	16
12	10.0	8

Yükleme Miktarı : 14 kg, Toplam yağ miktarı : 664 ml dir.
Kuru drog üzerinden verim : % 5.27 dir.

C. libani kök ve gövde odunlarından buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağların kompozisyonları Tablo 4.4 'te kütle spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tarsus-*C. libani* kök ve gövde odunu yağlarının buhar distilasyonu işlemleri sırasında alınan fraksiyonlardaki ana bileşenleri ve fraksiyonlar içindeki yüzde miktarları Tablo 4.5 ve Tablo 4.6 'da verilmiştir. Aynı materyallerin buhar distilasyonları sırasındaki uçucu yağ verimlerinin zamana karşı değişimleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 'de, fraksiyonlar içindeki bazı ana maddelerin zaman ve fraksiyonlara göre değişim miktarları Şekil 4.4 -4.7 'da verilmiştir.

Tablo 4.4. *C.libani* Kök ve Gövde Odunlarından Buhar Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağların Kompozisyonu

Bileşen	A	B	C	D	E
α -pinen	0.16	0.03	0.17	0.24	0.26
limonen	e	e	e	0.01	0.02
terpinolen	e	e	e	0.01	e
longipinen	0.10	0.02	0.11	0.08	0.07
α -yılanen	e	e	0.02	0.02	e
kafur	0.02	e	0.03	0.03	0.02
sativen	e	e	0.01	0.01	e
1-metil-4-asetilsikloheks-1-en	0.28	0.16	0.29	0.07	0.08
α -gurjunen	e	e	e	e	e
longifolen (=junipen)	0.52	0.10	0.62	0.41	0.37
α -himakalen	11.7	2.57	12.82	11.52	10.25
(Z)- β -farnesene	0.03	e	0.08	0.05	0.04
γ -himakalen	7.54	1.68	7.61	6.80	7.07
β -sedren*	0.90	0.29	1.80	2.27	1.10
β -himakalen	34.23	9.24	38.17	34.34	27.46
8,9-dehidroneoizolongifolen*	0.90	0.36	0.89	0.25	0.25
kuparen	0.09	0.03	0.06	0.01	e
α -arilhimakalen	0.84	0.48	1.90	0.17	0.23
arilhimakalen	0.25	0.11	0.34	0.14	0.17
β -arilhimakalen	0.84	0.50	1.03	0.42	0.24
α -kalakoren	0.31	0.33	0.21	0.08	0.08
libanon	0.28	0.68	0.21	0.07	0.21

Tablo 4.4. (devamı)

Bileşen	A	B	C	D	E
oksidohimakalen	0.51	0.40	0.57	0.15	0.18
(Z)-10,11-dihidroatlanton	0.79	0.80	0.85	0.13	0.12
nerolidol	0.20	0.16	0.13	0.16	0.14
izohimakalon*	1.66	2.87	1.03	0.12	0.07
(E)-10,11-dihidroatlanton	3.24	3.19	3.65	0.02	0.13
longiborneol	0.84	0.67	0.75	0.74	0.66
cis- β -atlanton	0.99	3.21	1.09	2.50	2.28
himakalol	1.11	0.45	1.17	8.84	9.70
trans- β -atlanton	1.34	4.05	1.35	2.44	2.28
kadalin (=kadelen)	e	e	e	e	e
cis- γ -atlanton	0.92	2.75	1.05	0.37	0.34
trans- γ -atlanton	0.90	2.73	0.98	0.50	0.45
allohimakalol	1.50	3.78	1.80	2.26	2.19
cis- α -atlanton	0.91	4.70	1.06	2.10	2.83
trans- α -atlanton	3.91	32.23	7.77	14.78	23.72

e : eser (<% 0.01)

* : kütle spektrumu benzerliğinden

A : Antalya-C. *libani* gövde ilk 4 saat'deki uçucu yağ

B : Antalya-C. *libani* gövde son 4 saat'deki uçucu yağ

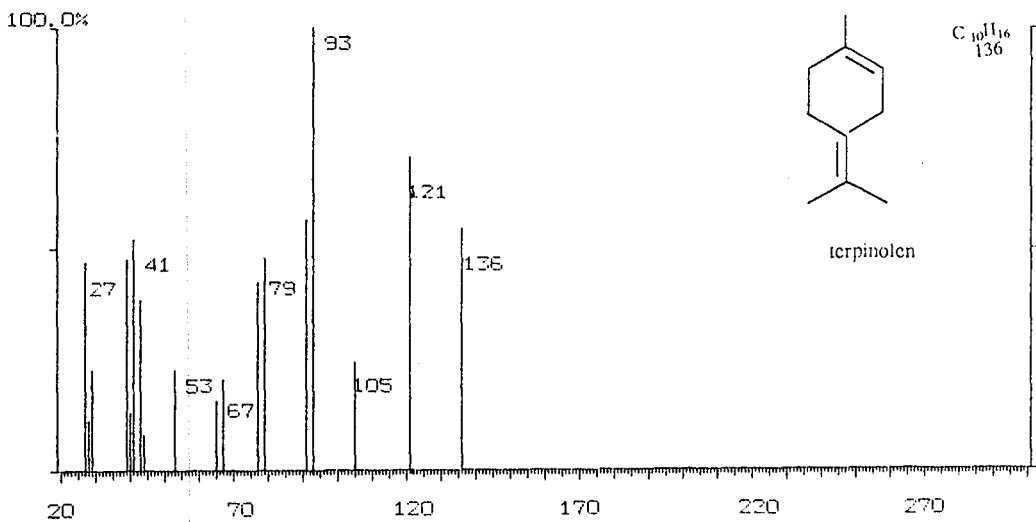
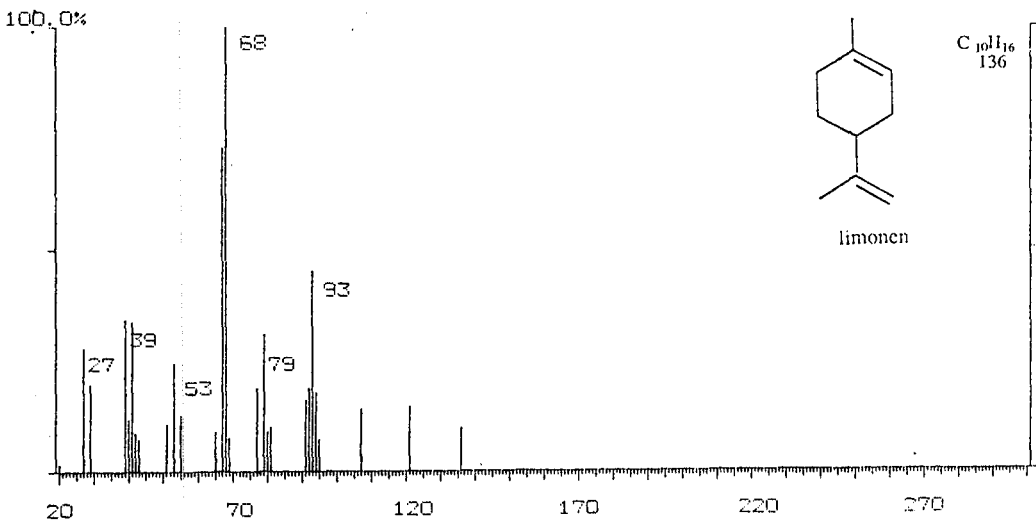
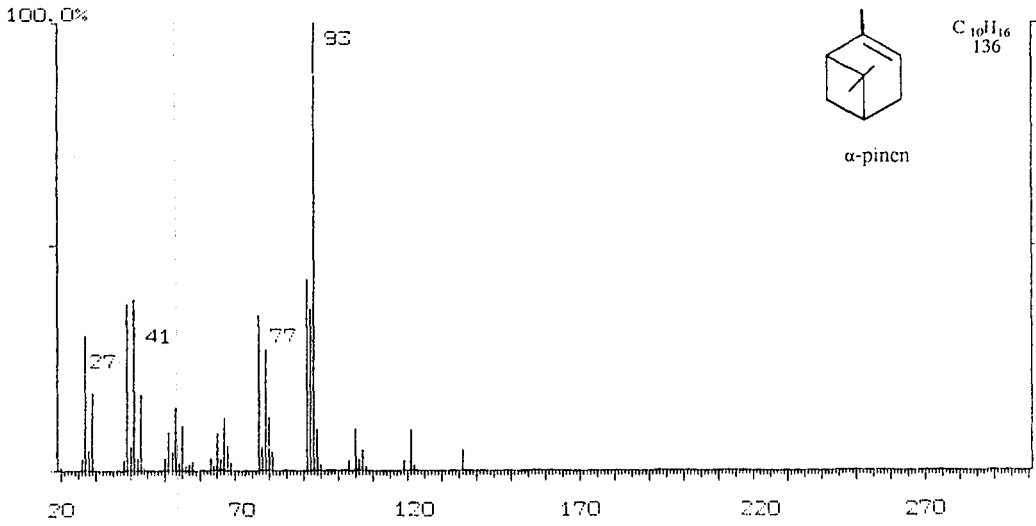
C : Antalya-C. *libani* gövde 8 saat sonundaki toplam uçucu yağ

D : Tarsus-C. *libani* gövde toplam uçucu yağ

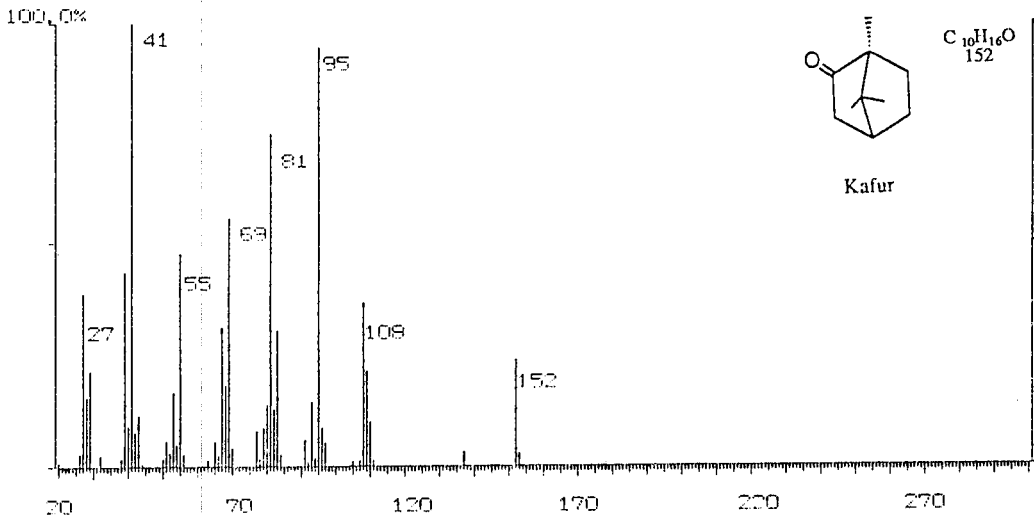
E : Tarsus-C. *libani* kök toplam uçucu yağ

Uçucu Yağdaki Bileşenlerin Kütle Spektrumları

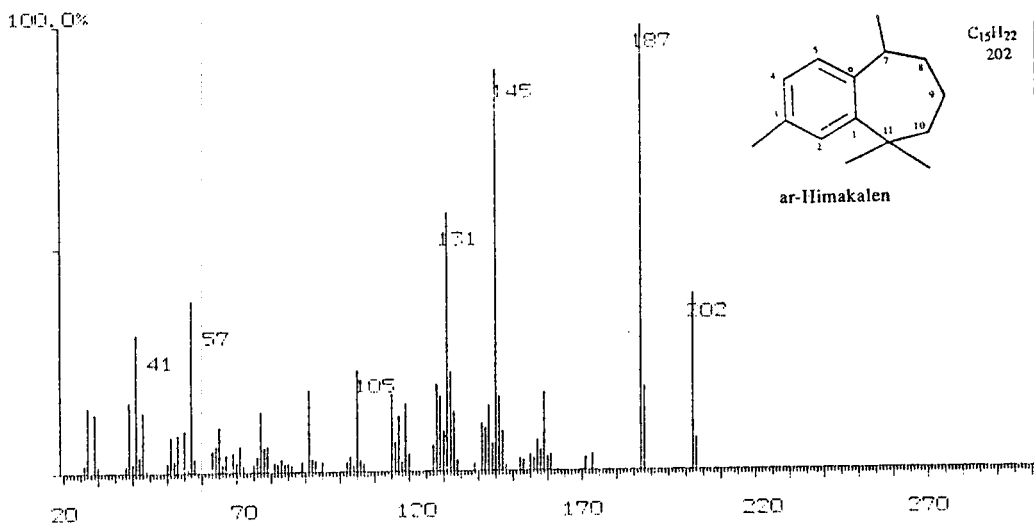
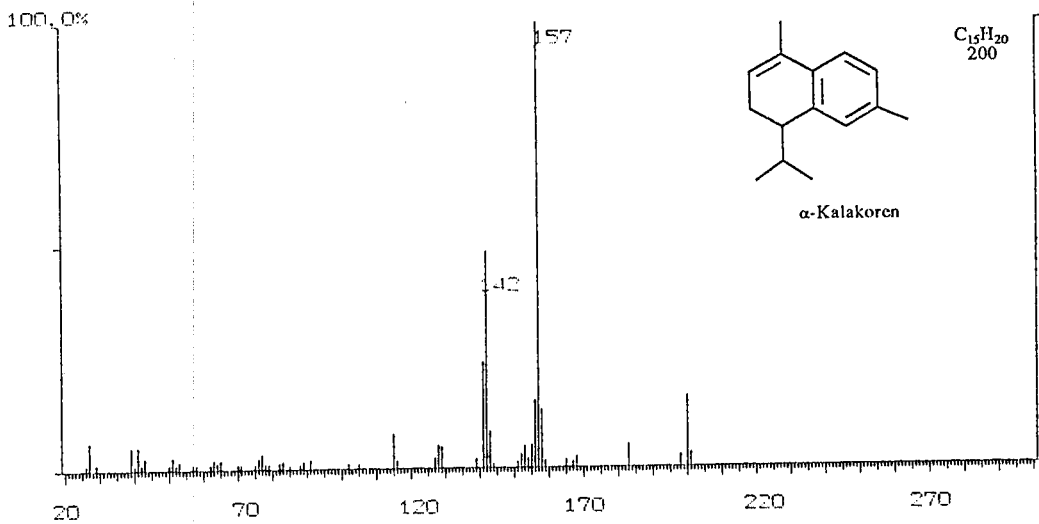
monoterpen Hidrokarbonlar

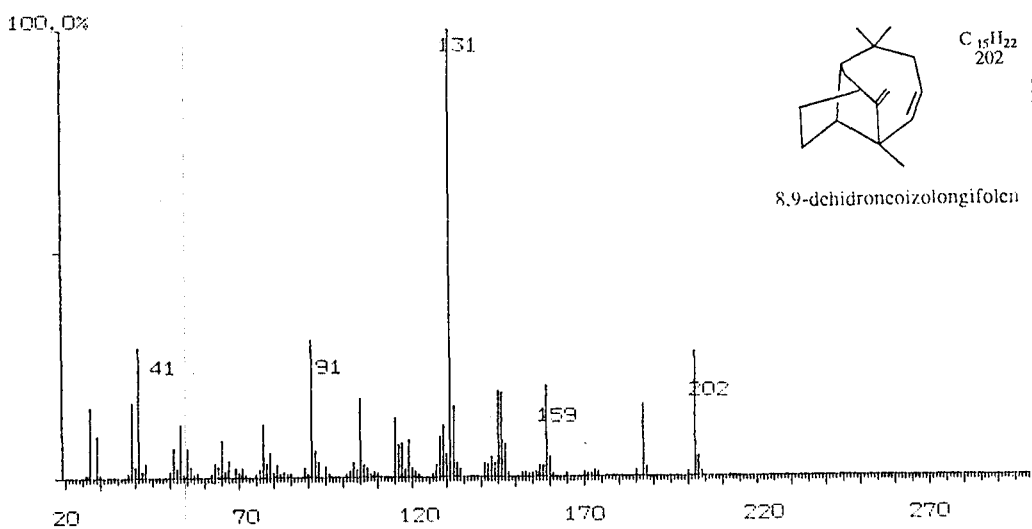
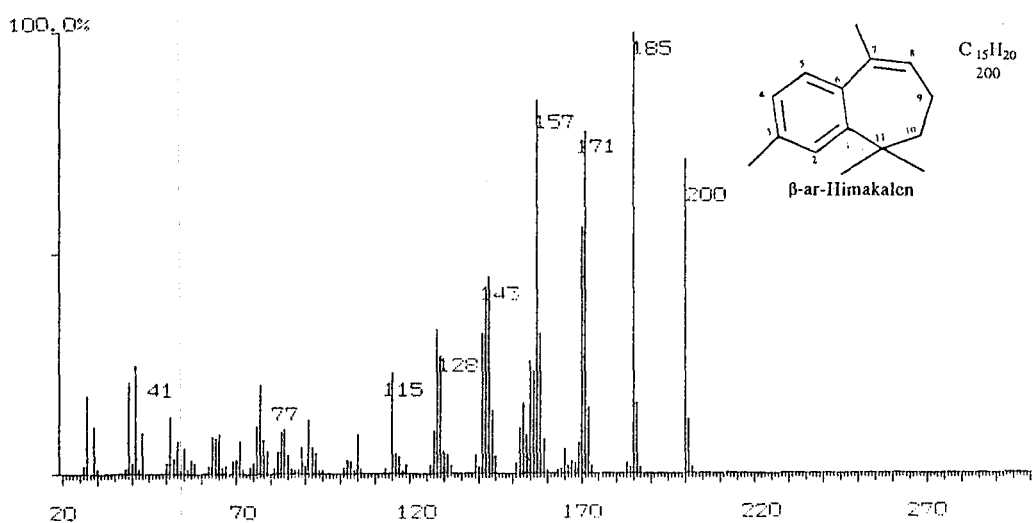
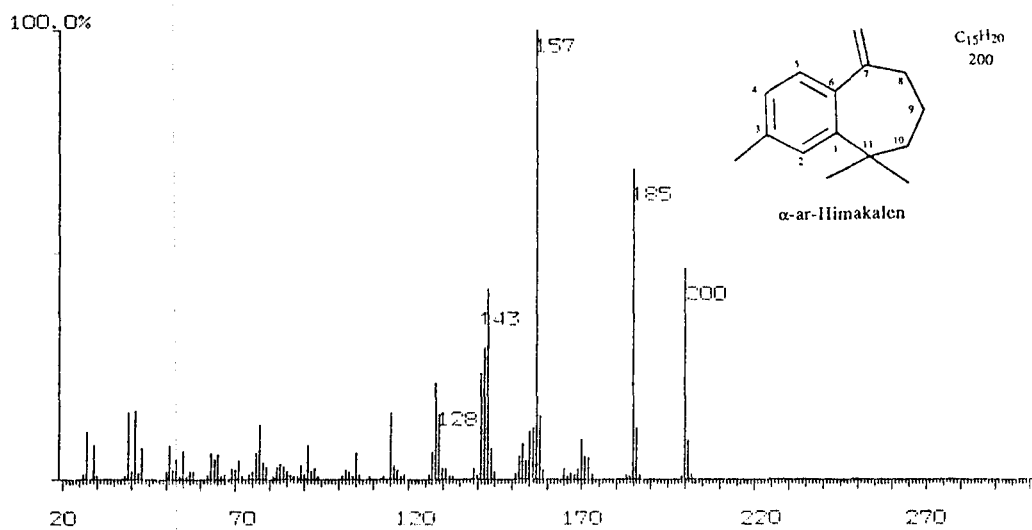


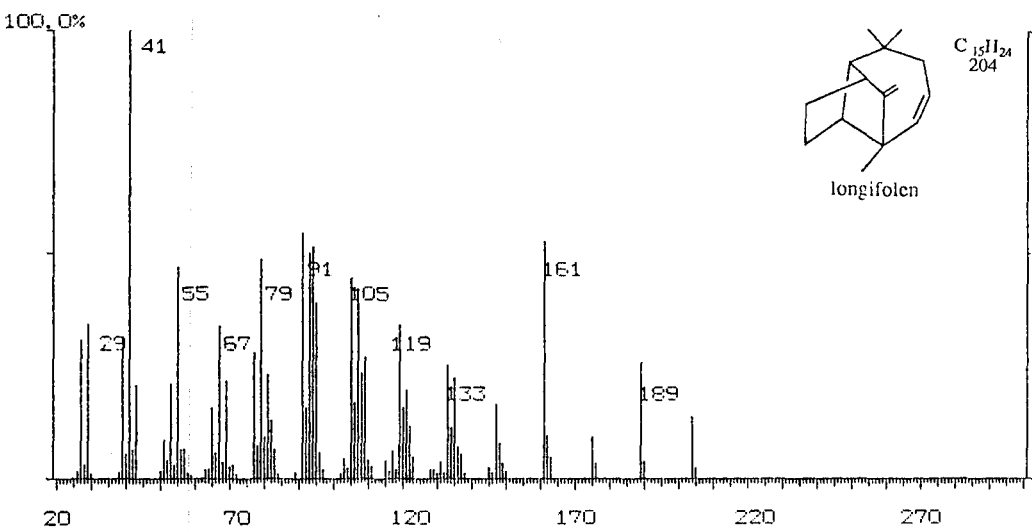
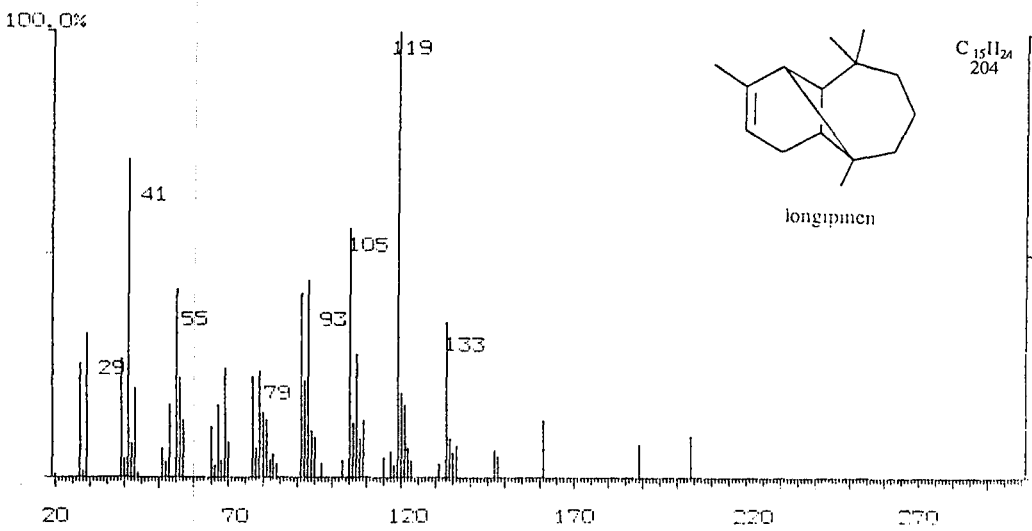
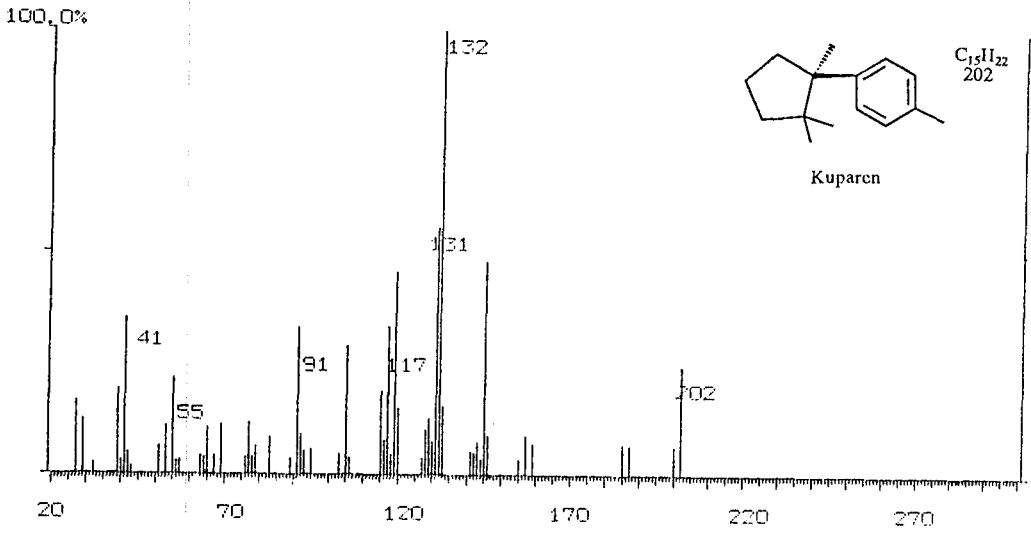
Oksijenli Hidrokarbonlar

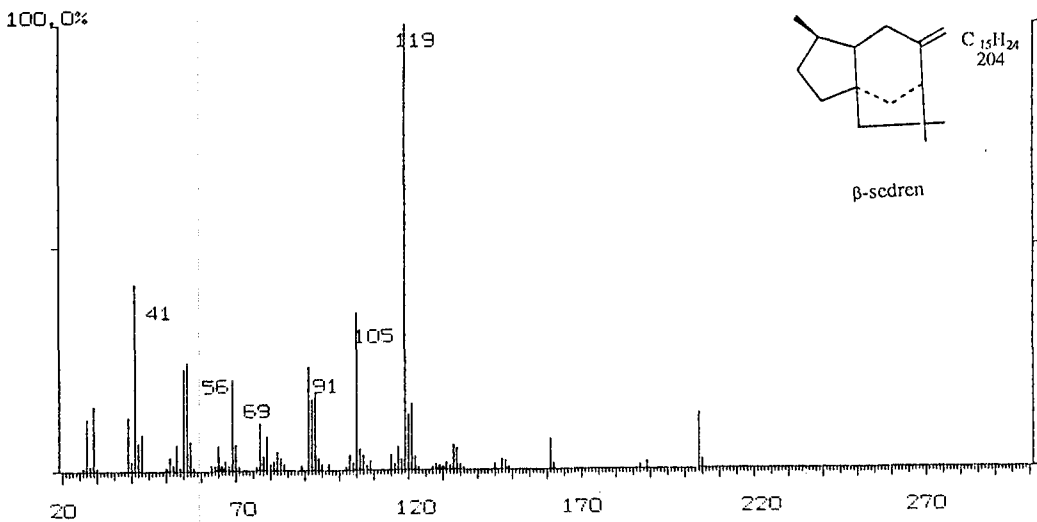
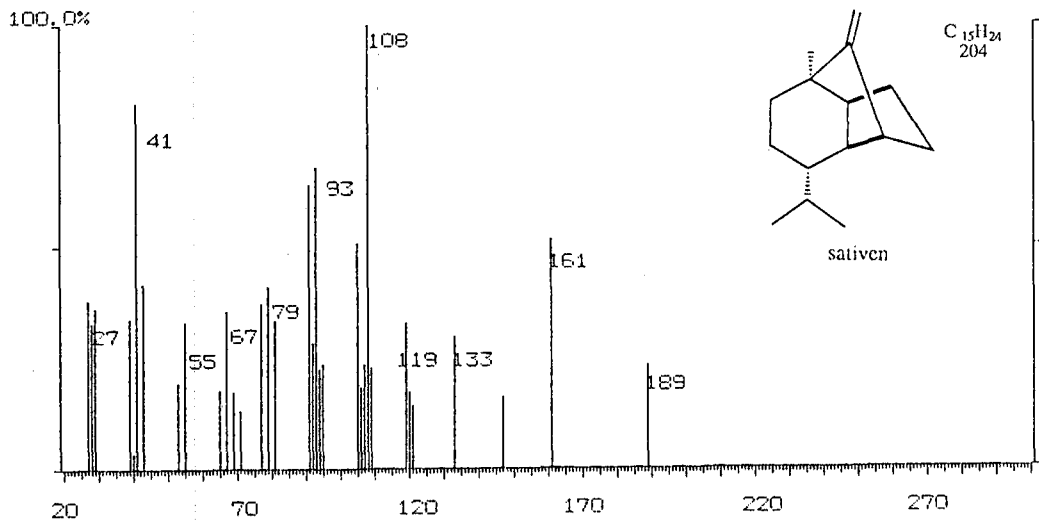
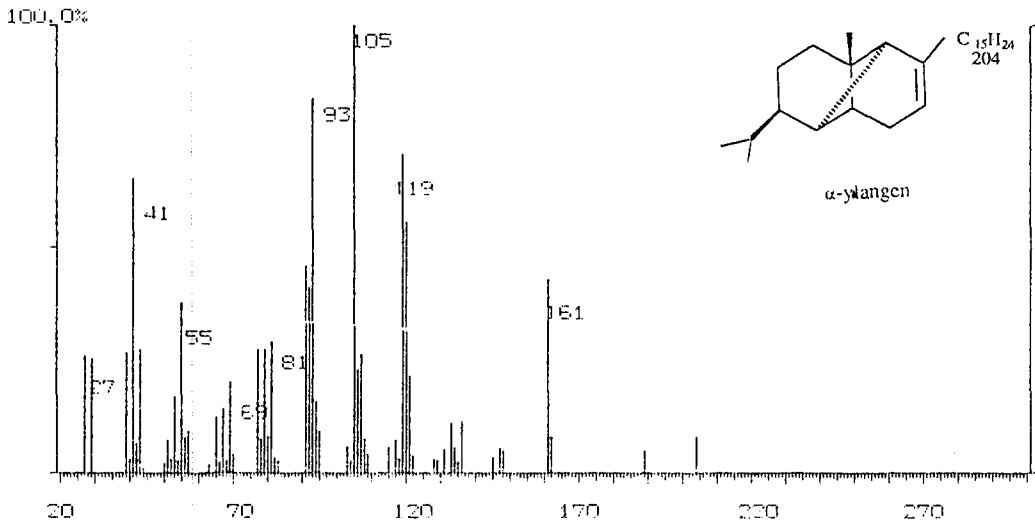


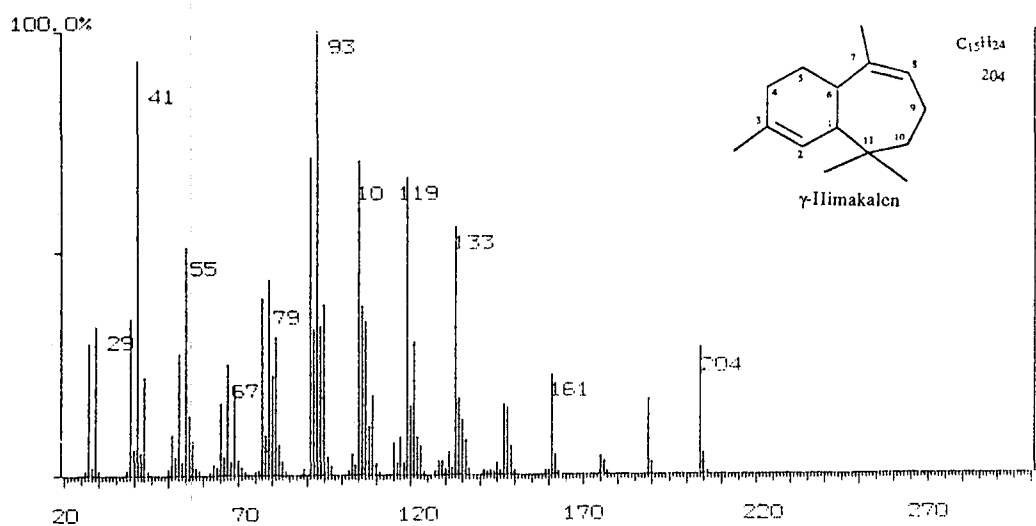
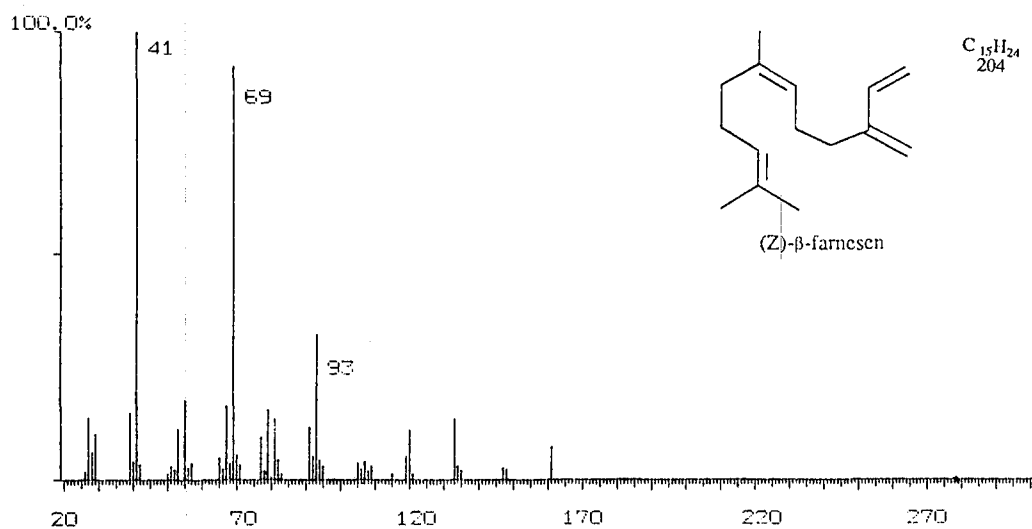
Seskiterpen Hidrokarbonlar



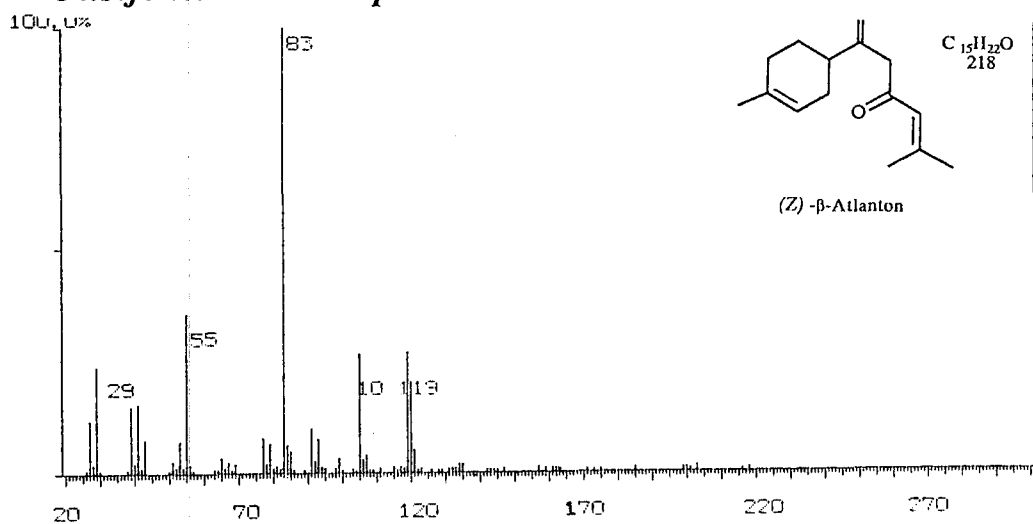


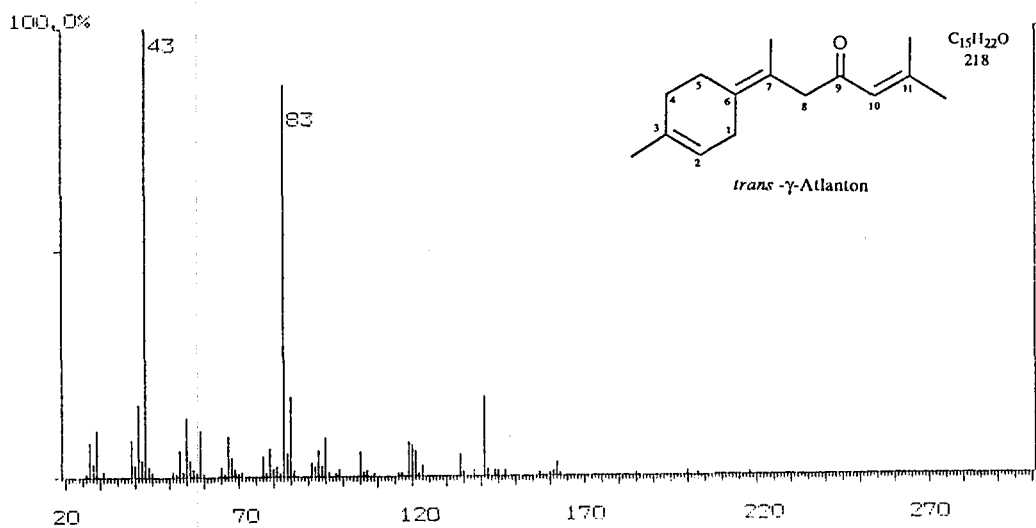
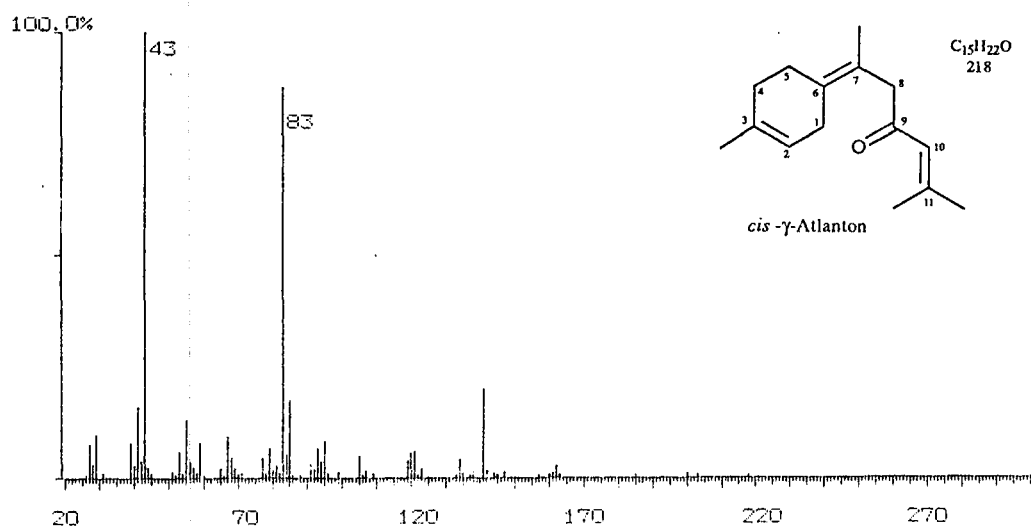
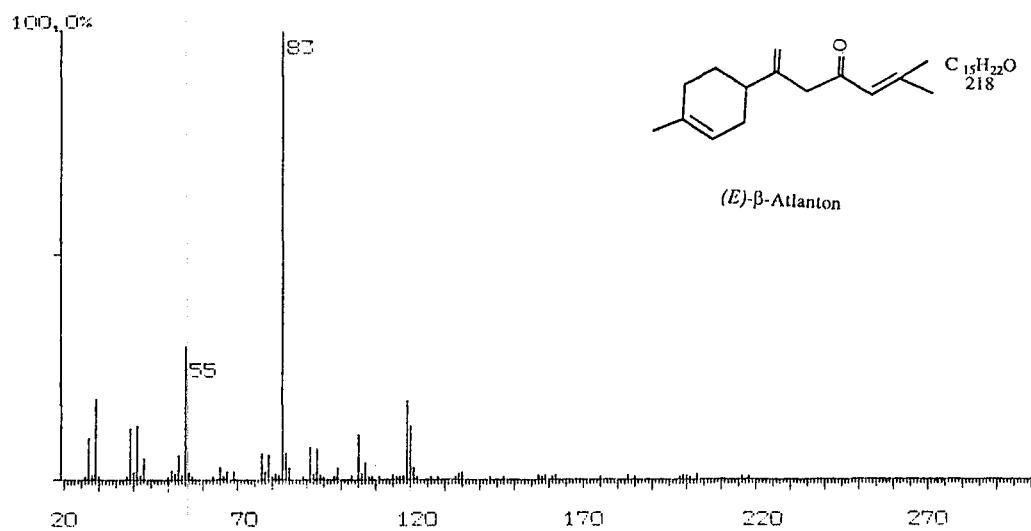


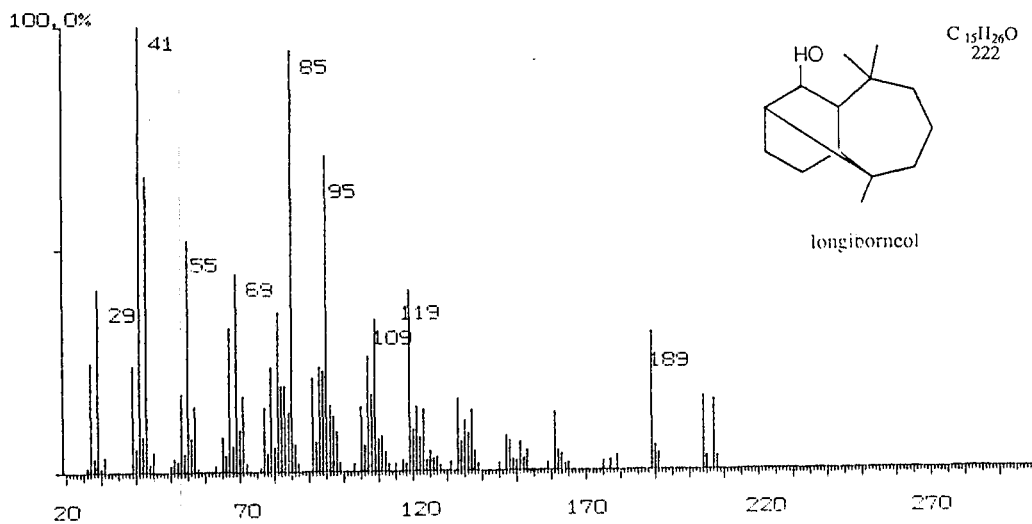
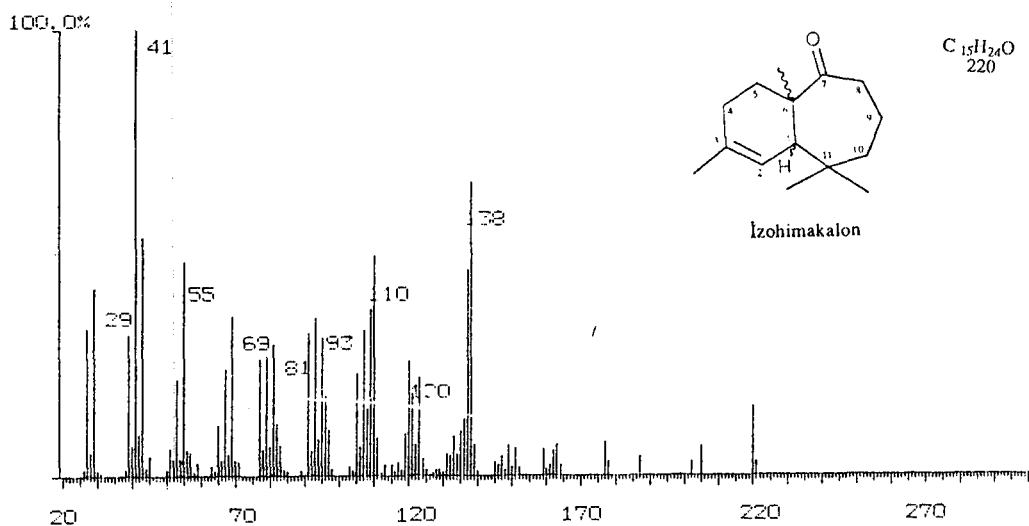
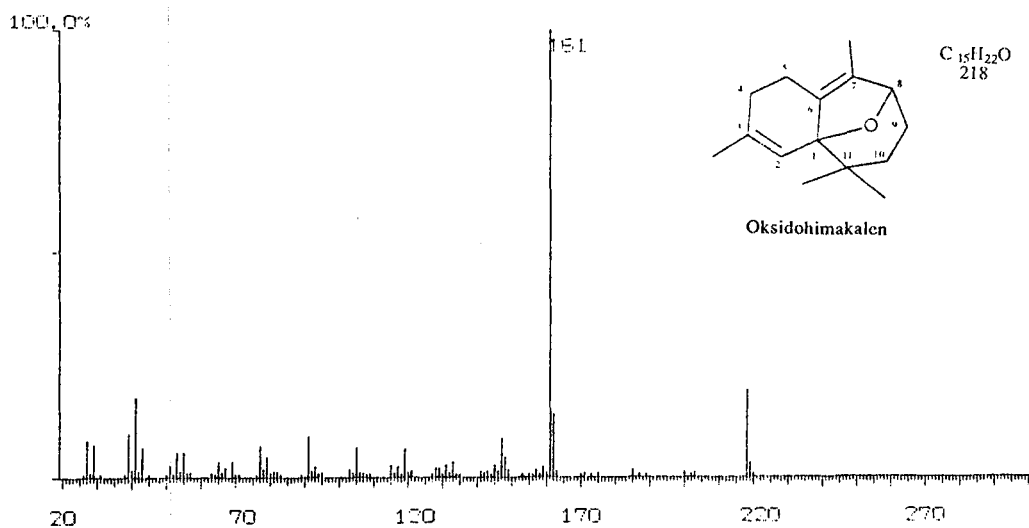


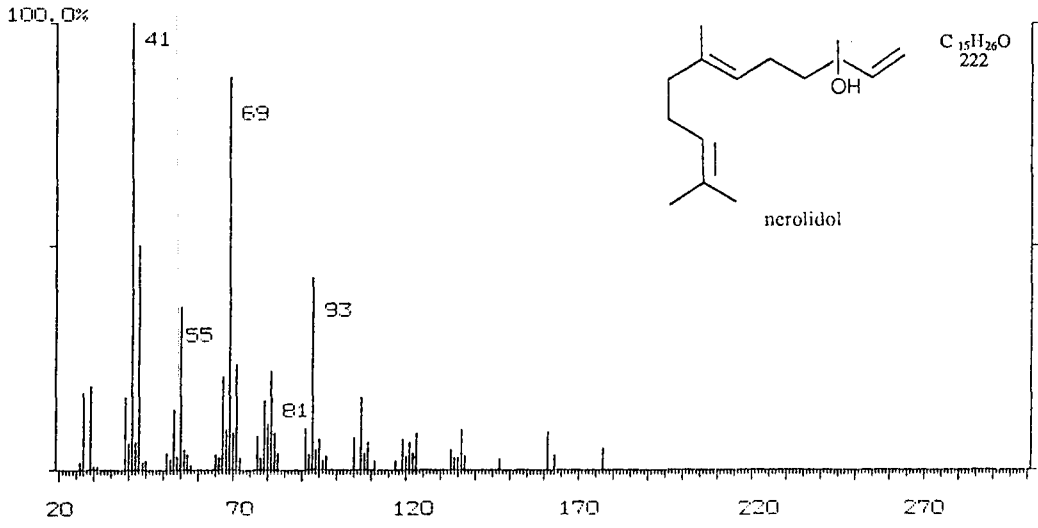


Oksijenli Seskiterpenler

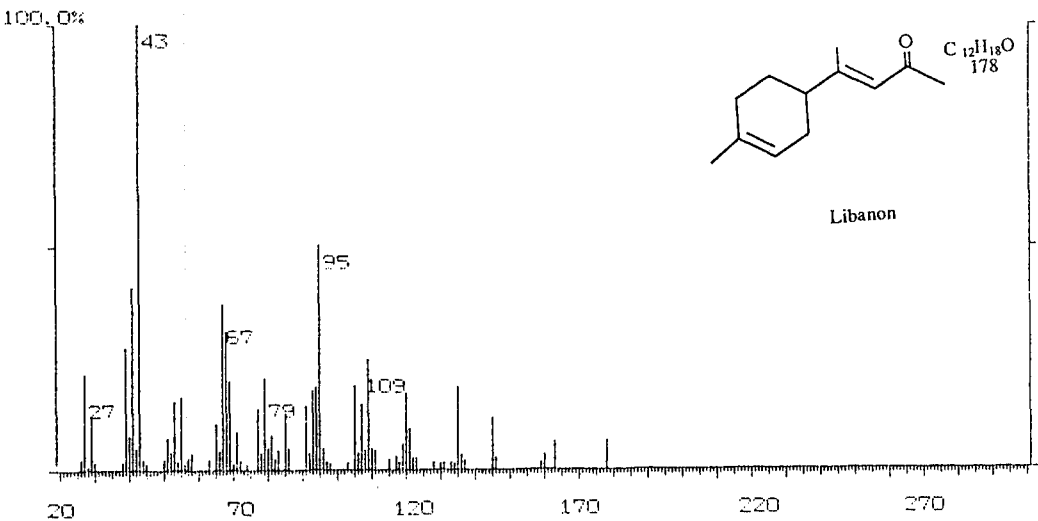
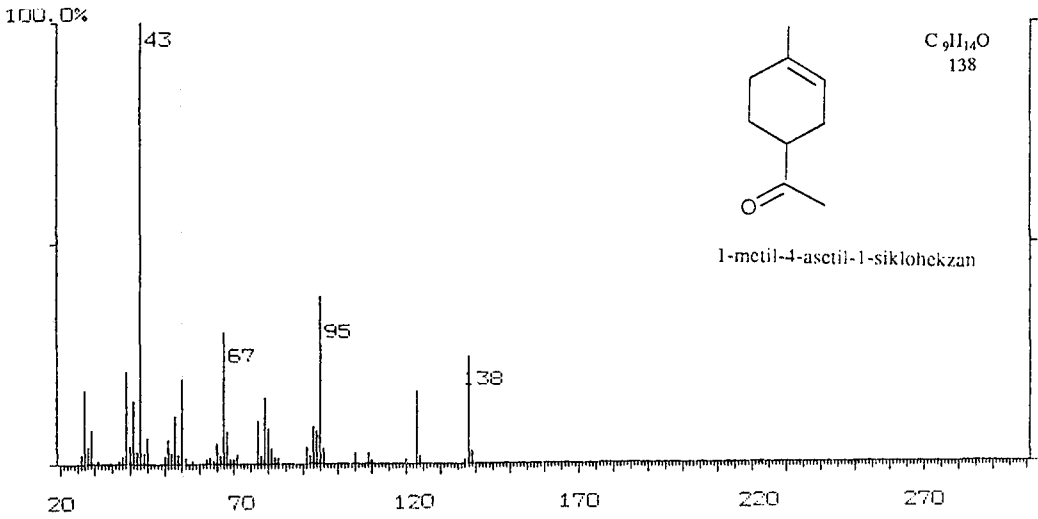




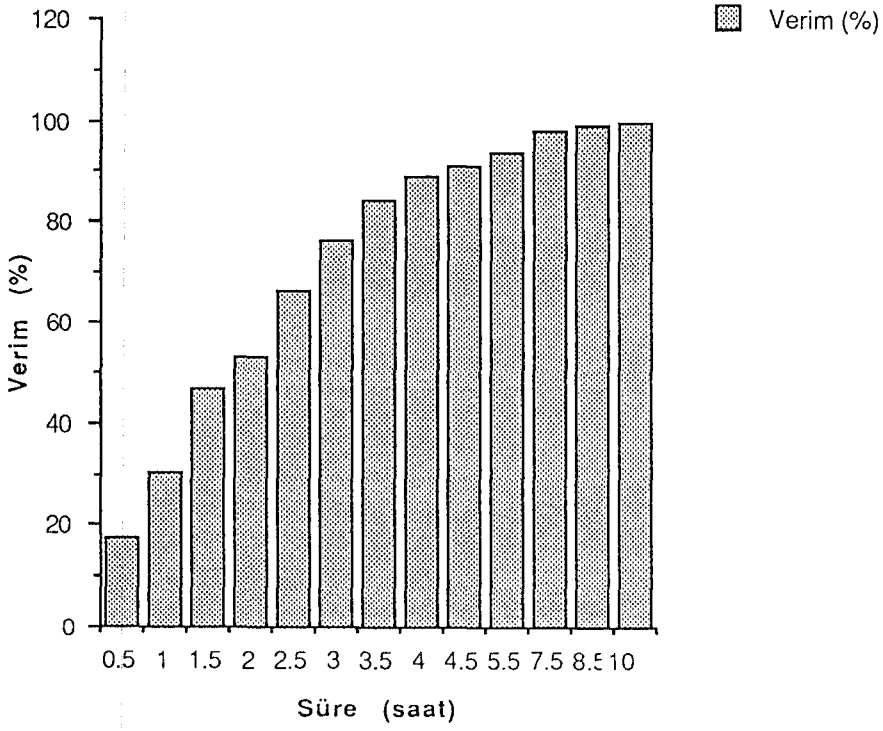




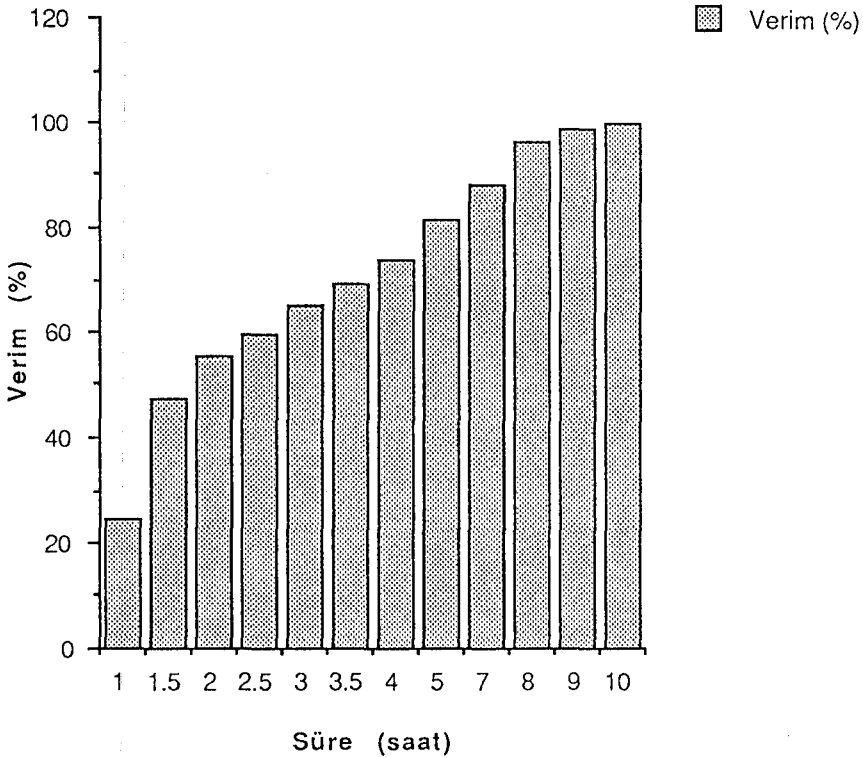
Diğer Grup Bileşenler



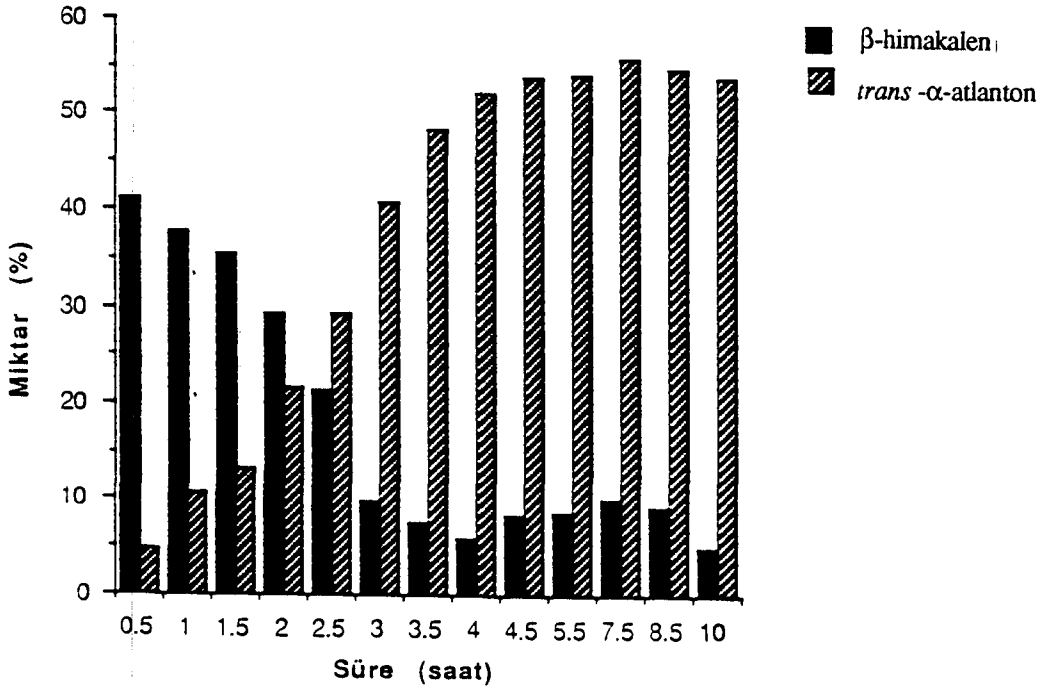
Şekil 4.1. Uçucu Yağdaki Bileşenlerin Kütle Spektrumları



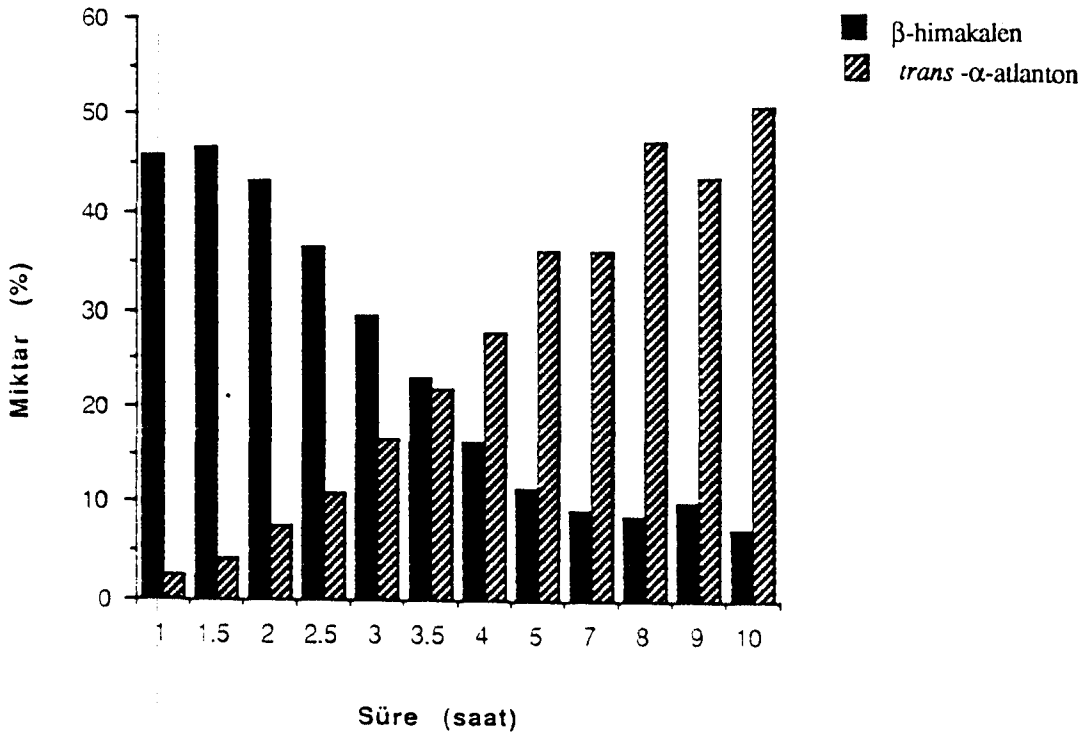
Şekil 4.2. Tarsus-C. libani Kök Odunu Uçucu Yağ Verimi



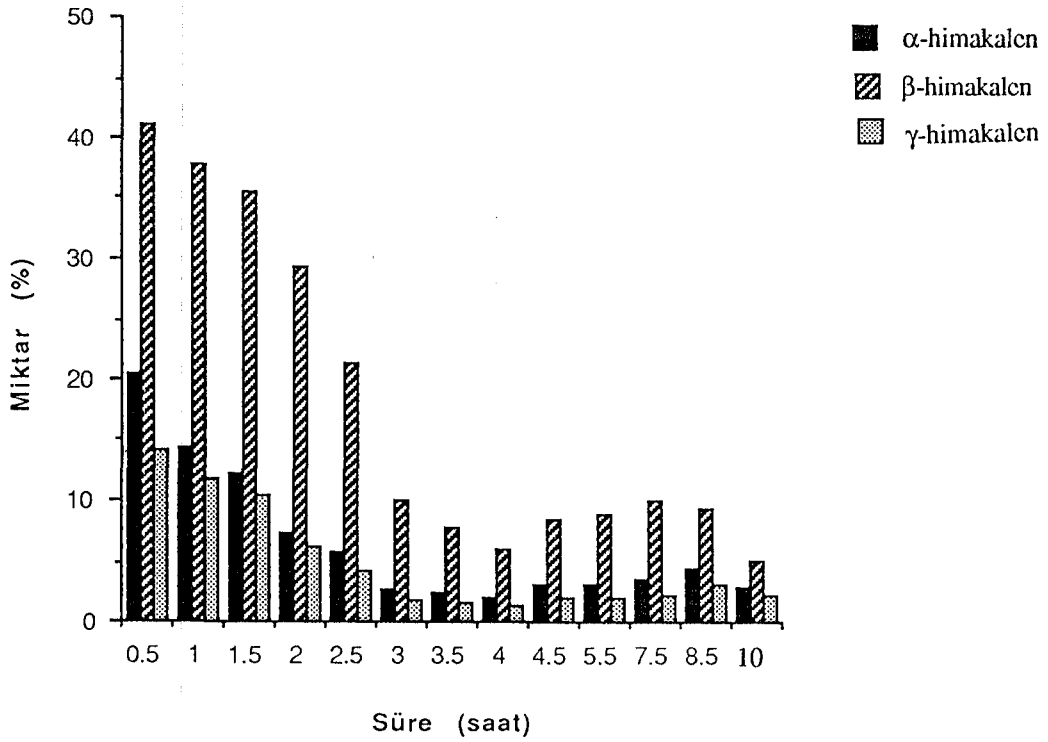
Şekil 4.3. Tarsus-C. libani Gövde Odunu Uçucu Yağ Verimi



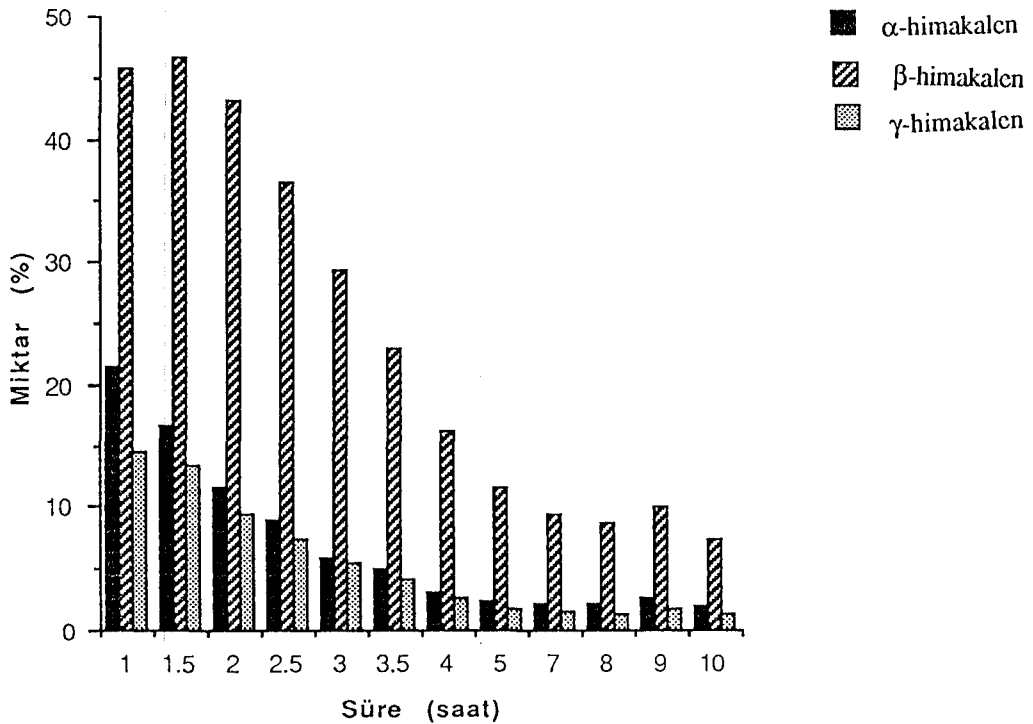
Şekil 4.4. Tarsus-*C. libani* Kök Odunu Uçucu Yağında İki Ana Bileşenin Fraksiyonlardaki Dağılımı



Şekil 4.5. Tarsus-*C. libani* Gövde Odunu Uçucu Yağında İki Ana Bileşenin Fraksiyonlardaki Dağılımı



Şekil 4.6. Tarsus-*C. libani* Kök Odunu Uçucu Yağ Fraksiyonlarında Himakalenler'in Dağılımı



Şekil 4.7. Tarsus-*C. libani* Gövde Odunu Uçucu Yağ Fraksiyonlarında Himakalenler'in Dağılımı

Tablo 4.5. Buhar Distilasyonu İle Elde Edilen *Tarsus-C. libani* Kök Odunu Yağ Fraksiyonlarının Ana Bileşenleri ve Yüzdeleri

Kök Fr.	α -himakalen	γ - himakalen	β - himakalen	himakalol	allohimakolol	<i>cis</i> - α -atlanton	<i>trans</i> - α -atlanton
1	20.39	14.19	41.6	5.35	0.73	0.71	4.65
2	14.44	11.68	37.88	9.02	1.41	1.59	10.59
3	12.25	10.40	35.5	9.55	1.59	1.88	13.20
4	7.25	6.20	29.40	12.02	2.39	3.12	21.60
5	5.67	4.22	21.38	13.38	3.04	4.10	29.20
6	2.75	1.79	9.9	14.70	3.91	5.50	40.98
7	2.36	1.45	7.74	12.67	3.95	6.10	48.46
8	2.00	1.23	6.00	8.59	3.59	6.29	52.48
9	3.02	2.00	8.40	8.22	3.21	5.92	54.16
10	3.21	2.07	8.81	5.66	2.52	5.83	54.24
11	3.61	2.31	10.3	5.60	2.59	6.01	56.0
12	4.50	3.07	9.37	4.98	2.10	5.18	54.92
13	2.96	2.26	5.06	5.17	2.50	5.12	54.10

Tablo 4.6. Buhar Distilasyonu İle Elde Edilen *Tarsus-C. libani* Gövde Odunu Yağ Fraksiyonlarının Ana Bileşenleri ve Yüzdeleri

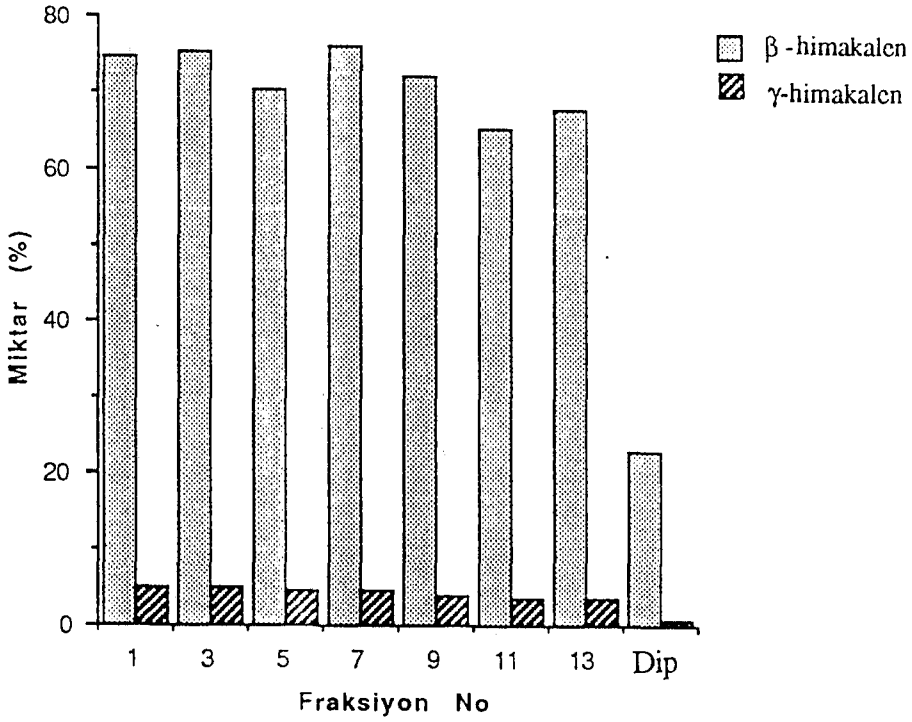
Gövde Fr.	α - himakalen	γ - himakalen	β - himakalen	himakalol	allohimakolol	<i>cis</i> - α -atlanton	<i>trans</i> - α -atlanton
1	21.58	14.39	45.80	3.67	0.62	0.42	2.62
2	16.73	13.32	46.65	5.69	0.98	0.70	4.29
3	11.72	9.41	43.28	9.52	1.79	1.35	7.70
4	9.01	7.46	36.63	12.83	2.42	1.86	10.99
5	6.01	5.43	29.44	15.22	3.44	2.89	16.60
6	5.14	4.15	23.03	16.64	4.10	23.60	21.88
7	3.17	2.61	16.20	16.63	4.70	4.59	27.9
8	2.44	1.79	11.57	14.46	4.74	5.33	36.26
9	2.18	1.48	9.38	13.24	4.59	5.24	36.24
10	2.11	1.41	8.79	12.55	4.69	5.97	47.67
11	2.69	1.73	10.16	11.15	4.27	5.97	43.99
12	2.06	1.29	7.36	8.19	3.91	6.12	51.37

4.2.3. Fraksiyonlu distilasyon sonuçları

Fraksiyonlama çalışmaları sonunda alınan fraksiyonlar Tablo 4.7 'de verilmiştir. Alınan fraksiyonların yapılan GC değerlendirmeleri ile fraksiyonlardaki himakalenlerin dağılımları Şekil 4.8 'de görülmektedir.

Tablo 4.7. Sedir Yağının Fraksiyonlu Distilasyon ile Alınan Fraksiyonları

Fraksiyon No	Sıcaklık (°C)	Miktar (ml)
1	118	7.5
2	118	5.0
3	117	5.0
4	117	5.0
5	116	6.0
6	116	5.0
7	116	5.0
8	116	5.0
9	116	5.0
10	116	6.0
11	115	5.0
12	114	5.0
13	113	5.0
14	113	4.0
Dip	-	160.0



Şekil 4.8. Himakalen'lerin Fraksiyonlardaki Dağılımları

4.3. Uçucu Yağlar Üzerinde Yapılan Çalışmalar

4.3.1. Analitik çalışmaların sonuçları

Antalya-*C. libani* gövde odunu ve Tarsus-*C. libani* kök ve gövde odunu için Clevenger apareyinde su distilasyonu ile ve pilot ölçekte buhar distilasyonu ile elde edilen yağlar üzerinde yapılan analitik çalışmaların sonuçları Tablo 4.8 'de verilmiştir.

Tablo 4.8. Uçucu Yağların Fizikokimyasal Özellikleri

Fizikokimyasal Özellikler	Antalya (Gövde)				Tarsus	
	Su Dist.	Buhar Distilasyonu			Buhar Distilasyonu	
		İlk 4 saat	Son 4 saat	Toplam	Kök Toplam	Gövde Toplam
d_{25}^{25}	0.9505	0.9338	0.9611	0.9363	0.9465	0.9382
$[\alpha]_D^{25}$	+44.1826°	+78.1584°	+22.9167°	+63.0342°	+50.7399°	+58.6229°
$[n]_D^{25}$	1.5085	1.5100	1.5165	1.5100	1.5155	1.5130

4.3.2. Yağdan izole edilen maddeler

β -Himakalen

Fraksiyonlu distilasyon işlemi sonunda alınan fraksiyonların bileşimleri GC ile değerlendirilmiştir. Bu fraksiyonlar içinde β -himakalen'in en fazla bulunduğu fraksiyon kolon kromatografisine tabi tutulmuştur. Bu amaçla musluklu cam kolona (60x1 cm) 25 g silikajel 60 (Merck 7734)'ın hekzanla hazırlanan homojen karışımı doldurulmuş ve 745 mg yağ örneği az miktardaki silikajele yedirilip kolon üzerine ilave edilmiş ve n-hekzan ile elüsyona başlanarak 5 ml'lik fraksiyonlar alınmıştır. Alınan fraksiyonlar 0.25 mm'lik S_{GF} plaklara uygulanıp hekzan çözücü sisteminde bir kez developpe edilmiştir. UV ışık altında 254 nm'de tek mor leke ve reaktif (% 5 H₂SO₄ + % 1 vanilin reaktifi + ısı) ile pembe-mor renk veren fraksiyonlar birleştirilmiştir. GC/MS analizi ile β -himakalen (110 mg) olduğu anlaşılan madde daha sonra IR ve NMR ölçümlerinde kullanılmıştır.

α -Himakalen

Kolon kromatografisinde hekzanla elüe edilerek ayrılan fraksiyondan (oksijensiz hidrokarbonlar) 510 mg yağ numunesi silikajel 60 (Merck 7734) dolgulu (25g) 60x1 cm ebadındaki cam bir kolona doldurulduktan sonra hekzan ile elüe edilmiştir. Bu çalışmada 3'er ml'lik fraksiyonlar alınmıştır. Alınan fraksiyonlar 0.25 mm'lik S_{GF} plaklara uygulanıp bir kez hekzan çözücü sisteminde developpe edilmiştir. Plaklar kuruduktan sonra önce UV ışık altında 254 nm.'de sonrada reaktif uygulayarak incelenmiştir. UV'de tek mor leke, reaktif ile pembe-mor renk veren fraksiyonların birleştirilmesi ile saf olarak α -himakalen (17 mg) elde edilmiştir. Daha sonra bu madde GC/MS, IR ve NMR spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.

Himakalol

Tarsus-*C. libani* kök odunundan buhar distilasyonu ile belirli zaman aralıklarında alınan fraksiyonların bileşimleri GC ile değerlendirilmiştir. Bu fraksiyonlar içinde himakalol'ün en fazla (% 14.7) bulunduğu fraksiyon kolon kromatografisinde kullanılmıştır. Bunun için musluklu cam kolona (65x1.5 cm) 50 g silikajel 60 (Merck 7734)'ın hekzanla hazırlanan homojen karışımı doldurulmuş ve 1.4 g yağ örneği ayrılan az miktardaki silikajele emdirilip kolona ilave edildikten sonra, önce hekzanla elüsyona başlanmıştır. Yağ örneğindeki oksijensiz hidrokarbonlar hekzanla alındıktan sonra (190 mg) çözücü polaritesi dietil eterle arttırılarak hazırlanan çözücü karışımları kolondan

geçirilip 7 ml'lik fraksiyonlar alınmıştır. Alınan fraksiyonlar 0.25 mm'lik S_{GF} plaklara uygulanıp polaritelerine göre uygun çözücü sistemlerinde develope edilmiştir. Hekzan:Eter (85:15) çözücü sisteminde 3 kez develope edilen plaklarda UV ışık altında 254 nm'de tek leke olarak gözlenen reaktif ile pembe-eflatun renk veren fraksiyonlar birleştirilmiştir. Birleştirilen bu fraksiyonun GC/MS analizi ile himakalol (93 mg) olduğu tespit edilmiştir. Ayrılan bu bileşiğin IR ve NMR spektrumları alınmıştır.

Diğer Maddeler

Antalya-*C.libani* gövde kısmından buhar distilasyonu ile ilk dört saat sonunda ve ikinci dört saat sonunda alınan yağların bileşimi GC ile değerlendirilmiştir. Bu çalışmada oksijenli hidrokarbonların miktarının fazla olduğu ikinci dört saat sonunda alınan yağ kullanılmıştır. Bunun için musluklu cam kolona (65x1.5 cm) 50 g silikajel 60 (Merck 7734)'in hekzanla hazırlanan homojen süspansiyonu doldurulmuş ve 1.4 g yağ numunesi az miktar silikajele yedirilip kolon üzerine ilave edilmiş ve n-hekzan ile elüsyona başlanmıştır. Önce hekzanla yağdaki oksijensiz hidrokarbonlar alındıktan sonra (200 mg) çözücü polarlığı dietil eter ile artırılarak hazırlanan çözücü karışımları kolondan geçirilerek 7 ml'lik fraksiyonlar alınmıştır.

Kolondan geçirilen çözücü sistemleri ve miktarları şu şekildedir;

<u>Çözücü Sistemi</u>	<u>Miktar (ml)</u>
Hekzan	245
Hekzan : eter, (95:5)	200
Hekzan : eter, (93:7)	100
Hekzan : eter, (90:10)	200
Hekzan : eter, (50:50)	100
Eter	60

Alınan fraksiyonlar İTK ile kontrol edilmiştir. Hekzan:eter (95:5) çözücü sisteminde develope edilen plağa uygulanmış sarı renkteki fraksiyonlar için UV ışık altında 254 nm'de 4 leke gözlenmiştir. Yukarıdan aşağıya doğru bu dört leke reaktif ile sırasıyla açık mavi, açık yeşil, koyu mavi ve koyu yeşil renk verdiler.

0.5 mm'lik silikajel tabakasına bu lekeleri veren fraksiyonlar bir hat şeklinde uygulanıp üç kez tepeye kadar arka arkaya Hekzan:eter (95:5) çözücü sisteminde develope edildi. UV ışık altında dört bant işaretlenerek kazındı. Yapılan benzer çalışmalarda alınan bu bantlardan yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla *cis* -10,11-

dihidroatlanton (18 mg), *cis* - α -atlanton (54 mg), *trans* -10,11-dihidroatlanton (42 mg), *trans* - α -atlanton (160 mg) elüe edilmiştir.

Yine aynı kolon kromatografisi çalışmasında hekzan:eter (84:16) çözücü sisteminde develope edilen plakta UV ışık altında koyu mor, reaktif ile koyu pembe-eflatun renk veren fraksiyonlar birleştirilip 0.5 mm'lik silikajel plaklarına uygulanmış, aynı sistemde develope edilerek alınan banttın GC/MS analizi ile allohimakalol (12 mg) olduğu anlaşılan madde saf olarak alınmıştır.

4.3.3. İzole edilen maddelerin spektroskopik değerlendirmeleri

4.3.3.1. β -Himakalen

Sedir yağından izole edilen β -himakalen'in IR spektrumu Şekil 4.9a, kütle spektrumu Şekil 4.9b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.9c ve Şekil 4.9d'de verilmiştir.

4.3.3.2. α -Himakalen

İzole edilen α -himakalen'in IR spektrumu Şekil 4.10a, kütle spektrumu Şekil 4.10b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.10c ve Şekil 4.10d'de verilmiştir.

4.3.3.3. Himakalol

İzole edilen himakalol'ün IR spektrumu Şekil 4.11a, kütle spektrumu Şekil 4.11b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.11c ve Şekil 4.11d'de verilmiştir.

4.3.3.4. Allohimakalol

İzole edilen allohimakalol'ün IR spektrumu Şekil 4.12a, kütle spektrumu Şekil 4.12b, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.12c 'de verilmiştir.

4.3.3.5. *trans* - α -Atlanton

İzole edilen *trans* - α -atlanton için IR spektrumu Şekil 4.13a, kütle spektrumu Şekil 4.13b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.13c ve Şekil 4.13d'de verilmiştir.

4.3.3.6. *cis* - α -Atlanton

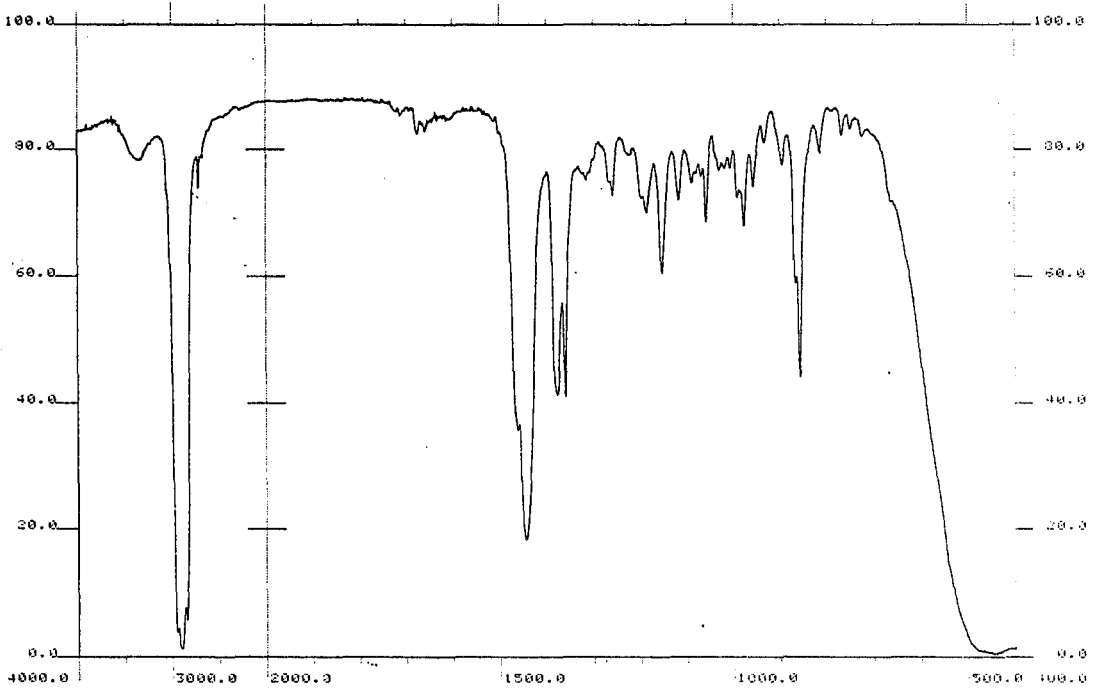
İzole edilen *cis* - α -atlanton için IR spektrumu Şekil 4.14a, kütle spektrumu Şekil 4.14b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.14c ve Şekil 4.14d'de verilmiştir.

4.3.3.7. *trans* -10,11-dihidroatlanton

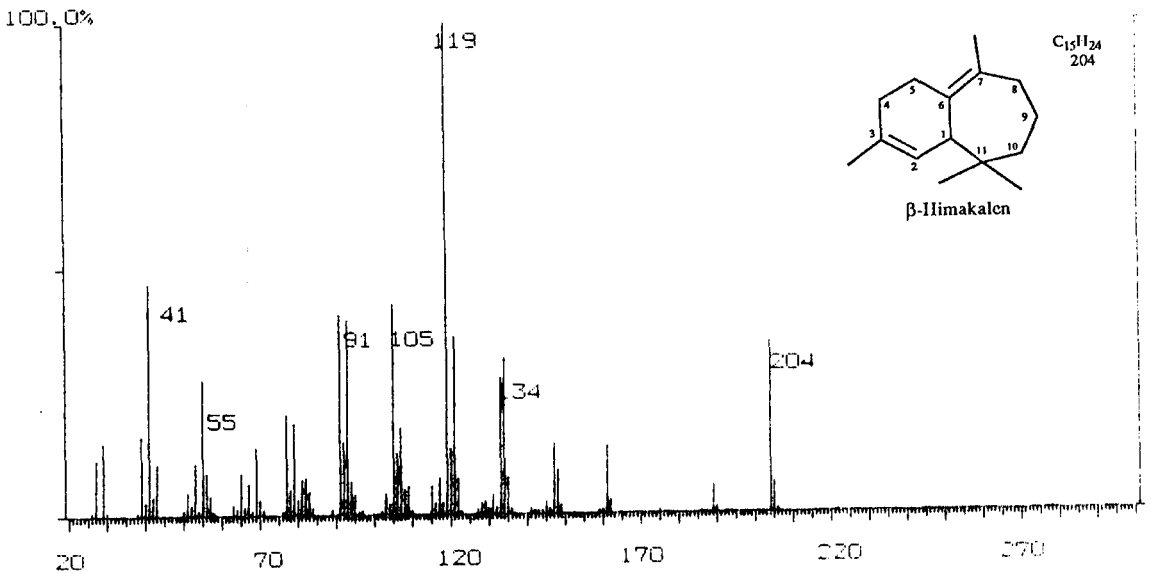
İzole edilen bu madde 'nin IR spektrumu Şekil 4.15a, kütle spektrumu Şekil 4.15b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.15c ve Şekil 4.15d'de verilmiştir.

4.3.3.8. *cis* -10,11-dihidroatlanton

İzole edilen madde 'nin IR spektrumu Şekil 4.16a, kütle spektrumu Şekil 4.16b, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.16c ve Şekil 4.16d'de verilmiştir.

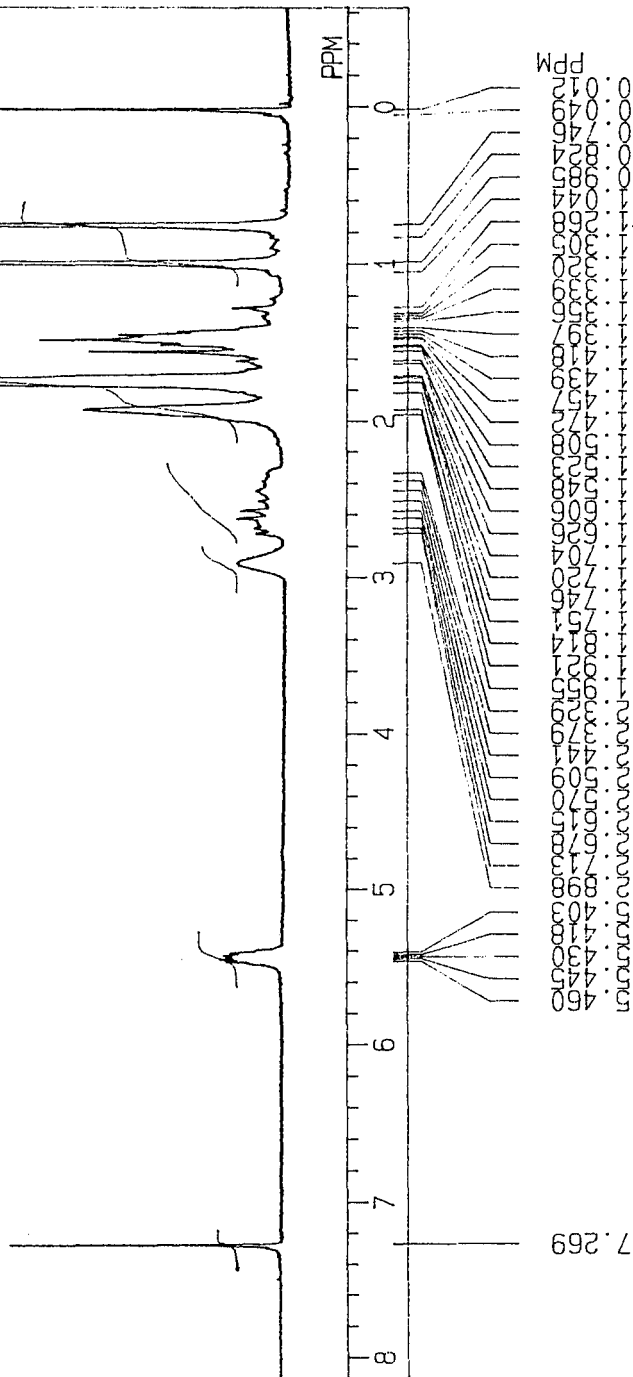


Şekil 4.9a. β -Himakalen'in IR Spektrumu

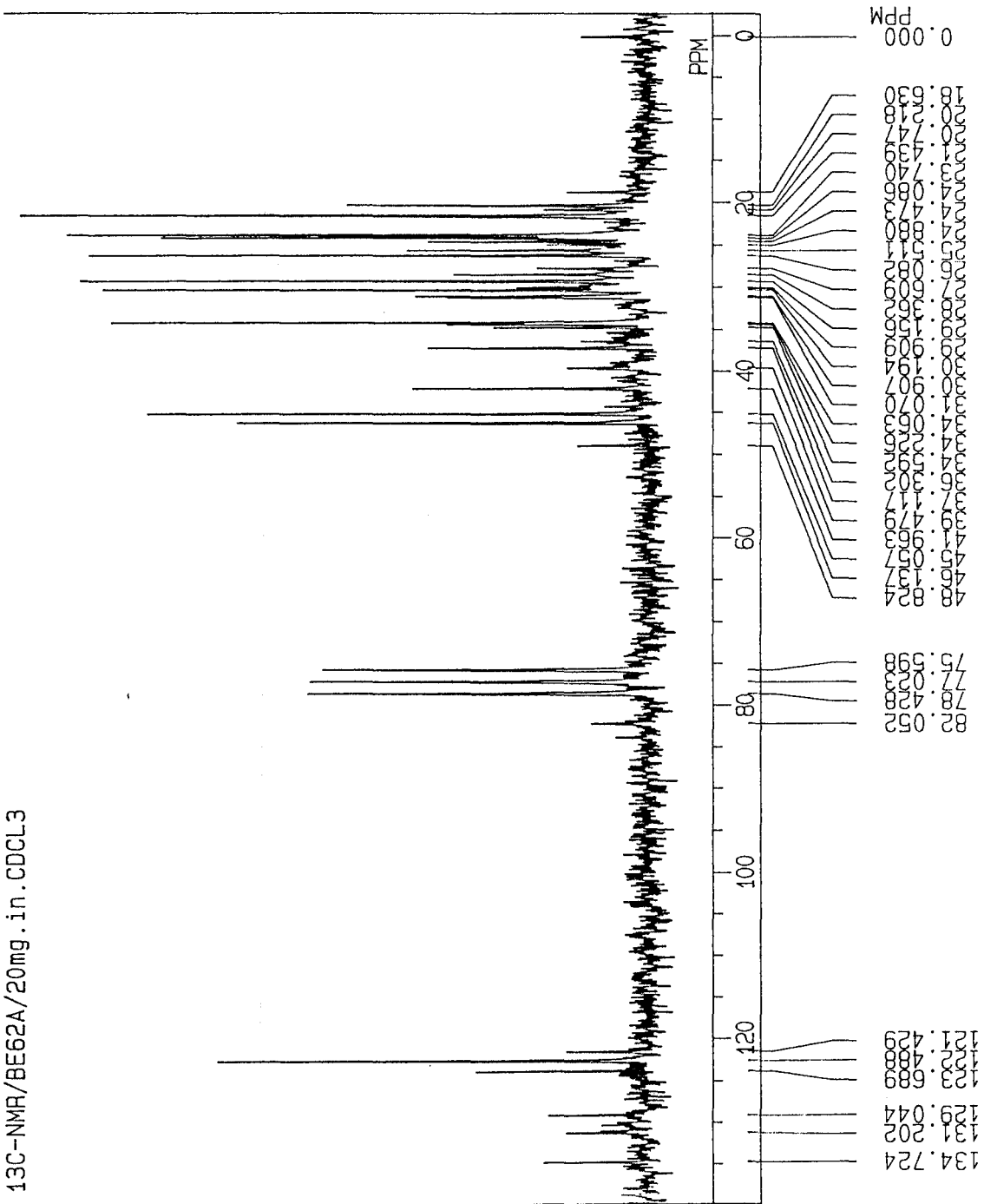


Şekil 4.9b. β -Himakalen'in Kütle Spektrumu

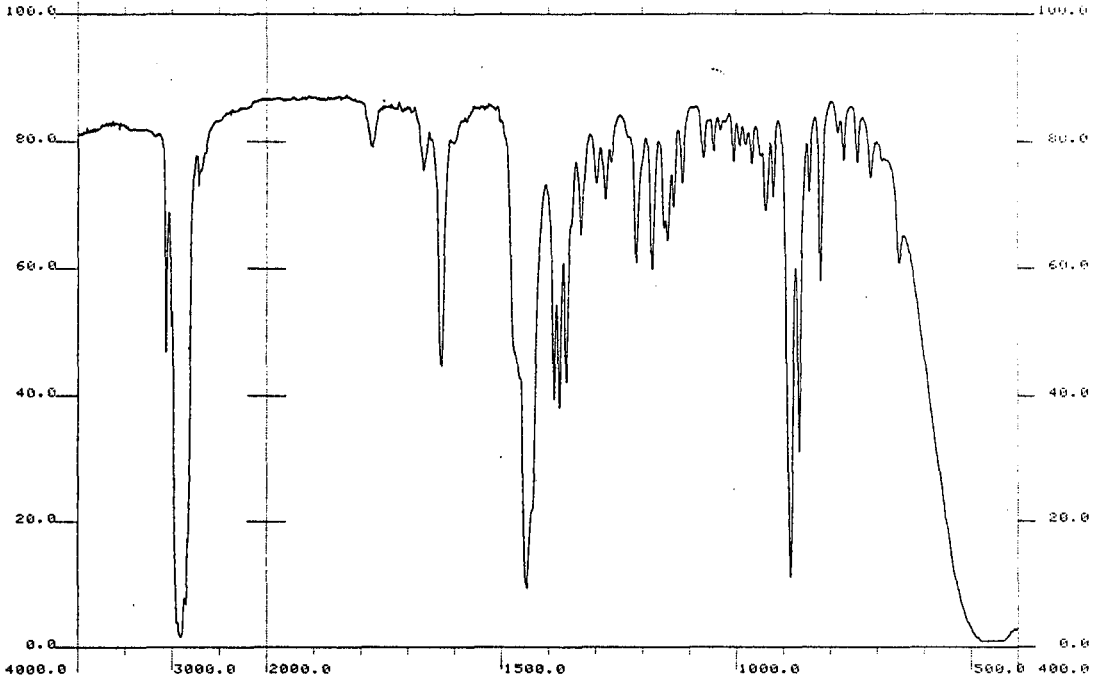
¹H-NMR/BE62A4/8MG. IN. CDCL₃



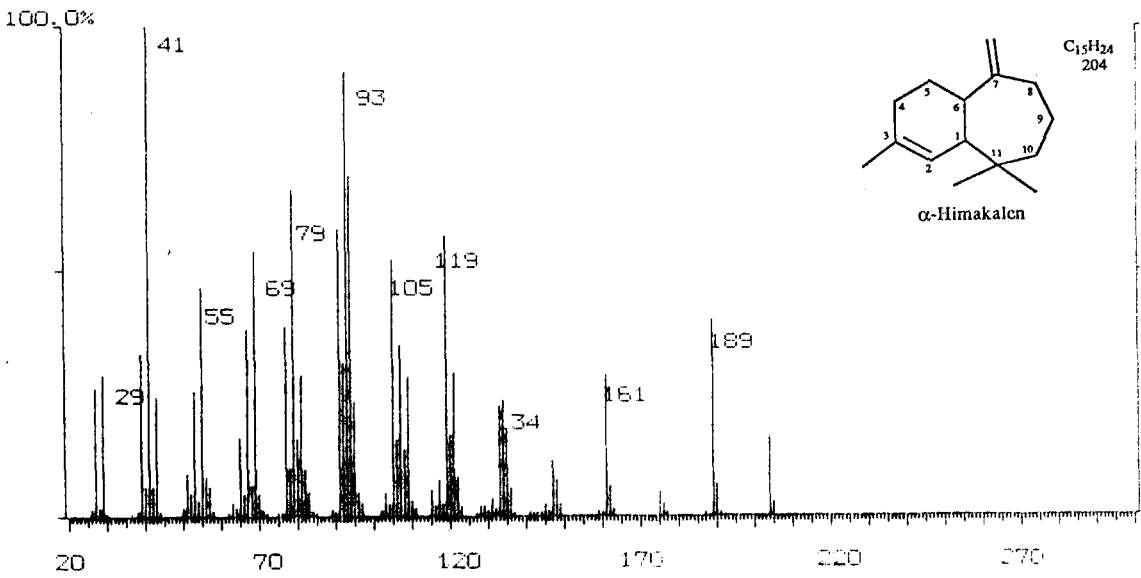
Şekil 4.9c. β-Himakalen'in ¹H-NMR Spektrumu



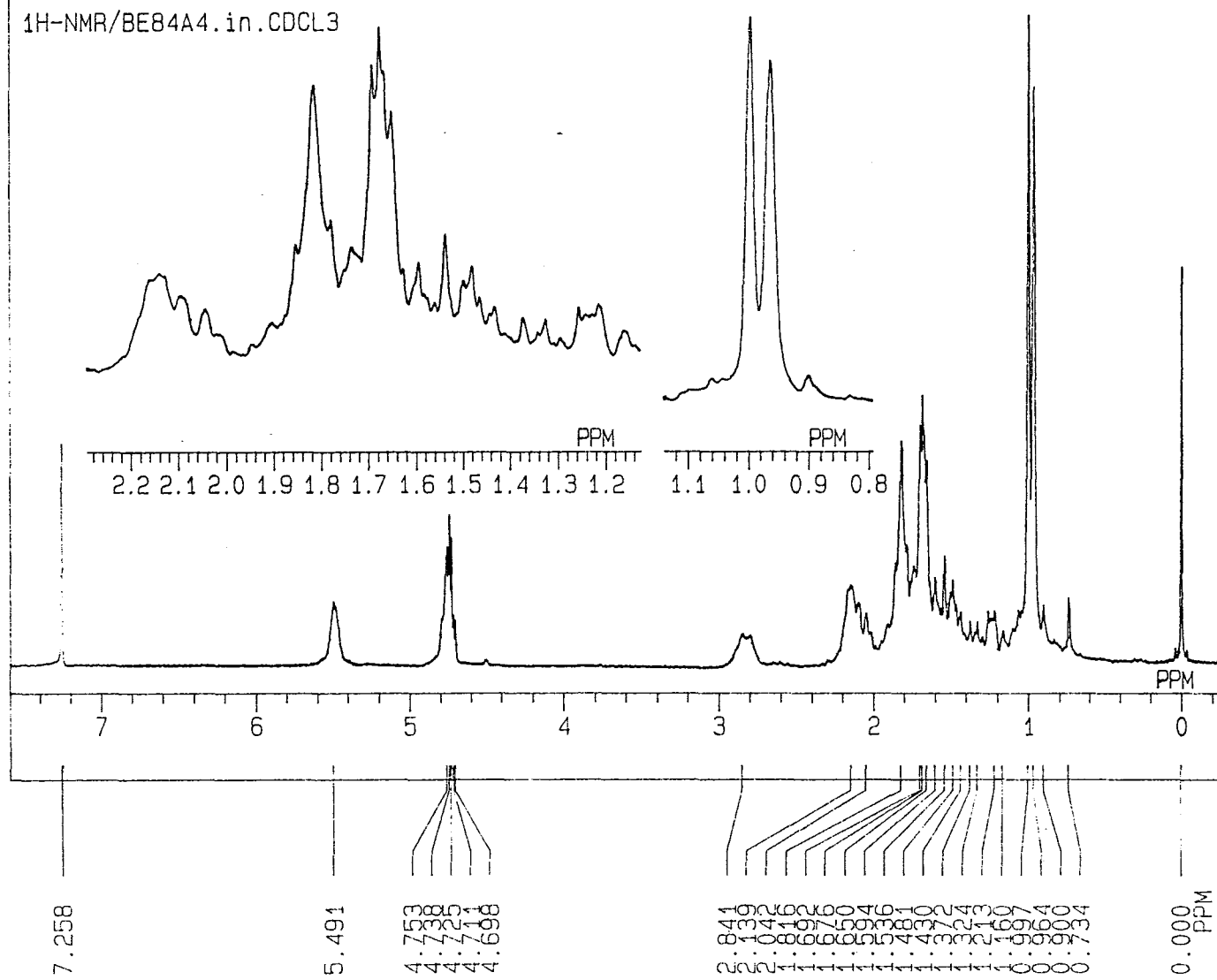
Şekil 4.9d. β -Himikalen'in ¹³C-NMR Spektrumu



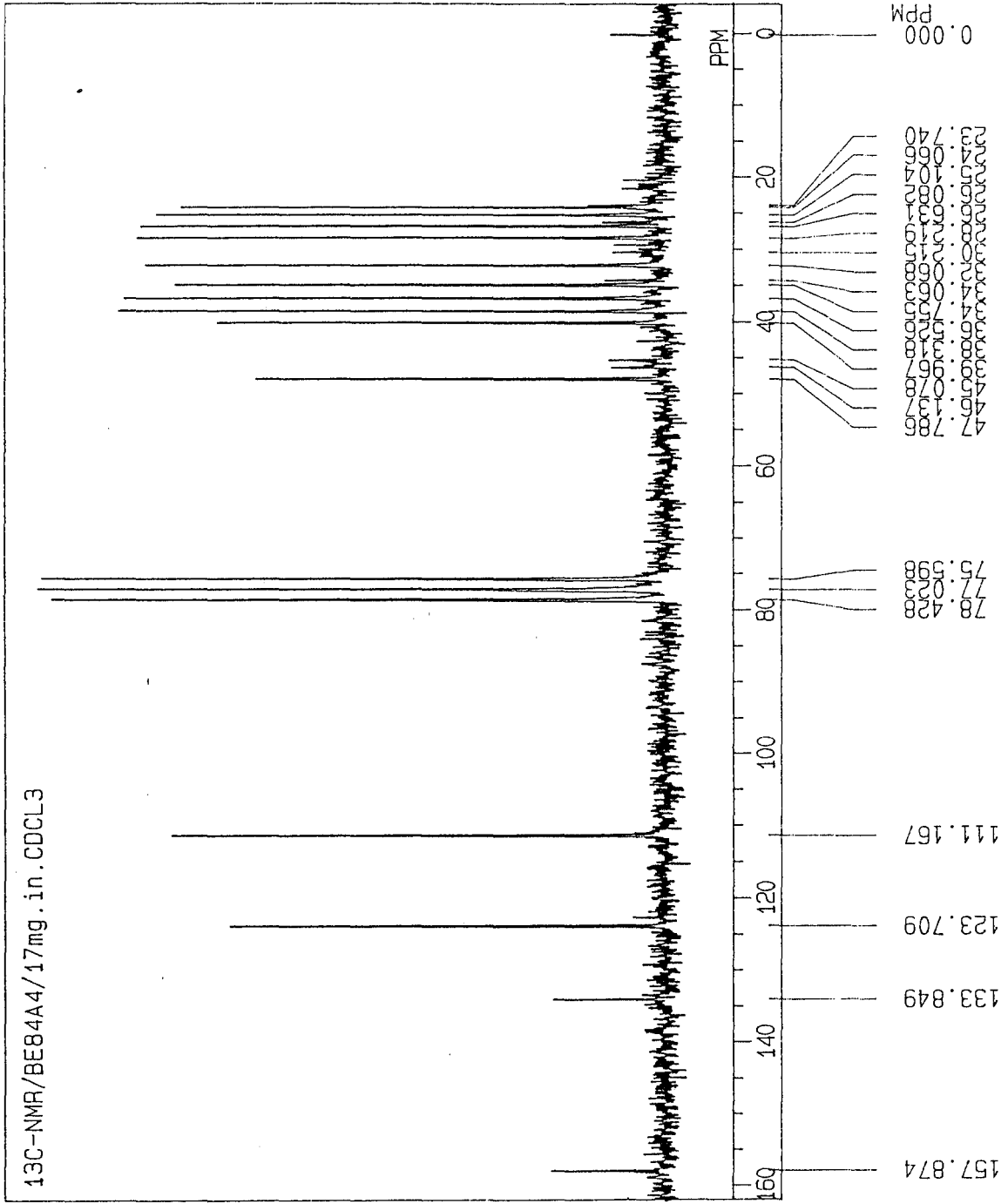
Şekil 4.10a. α -Himakalen'in IR Spektrumu



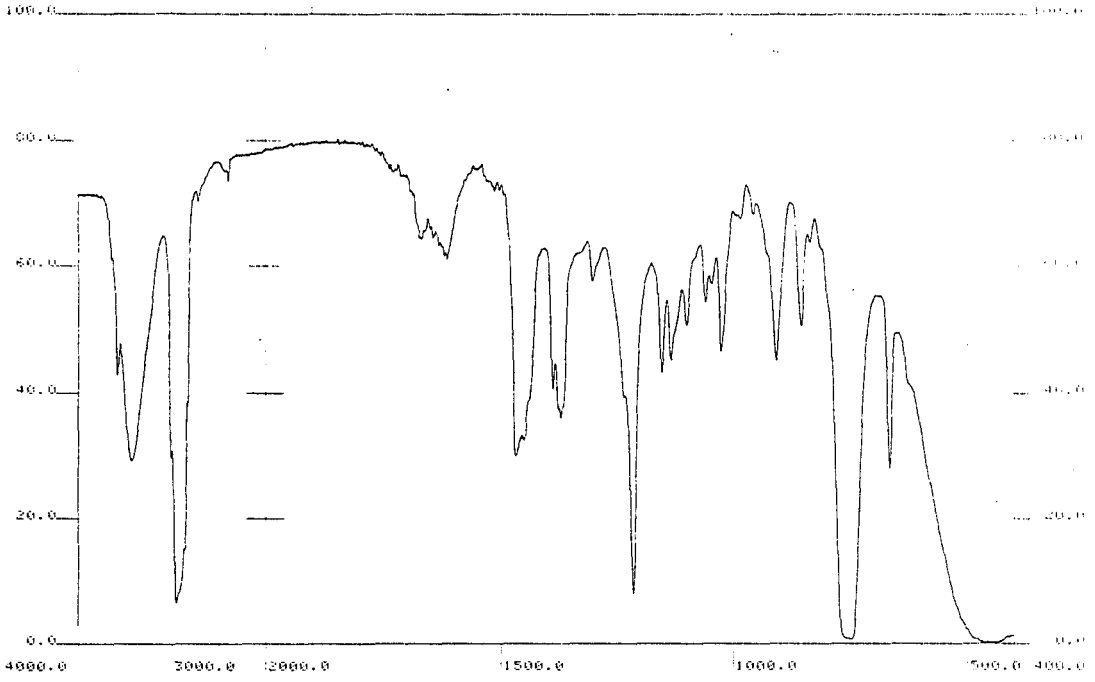
Şekil 4.10b. α -Himakalen'in Kütle Spektrumu



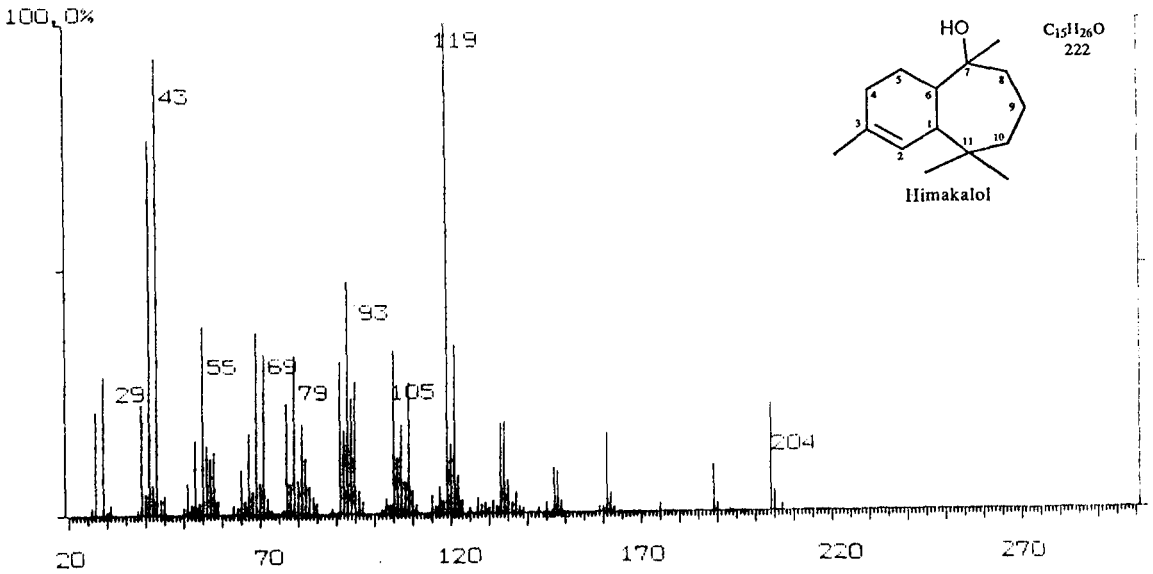
Şekil 4.10c. α-Himakalen'in ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.10d. α -Himakalen'in ¹³C-NMR Spektrumu

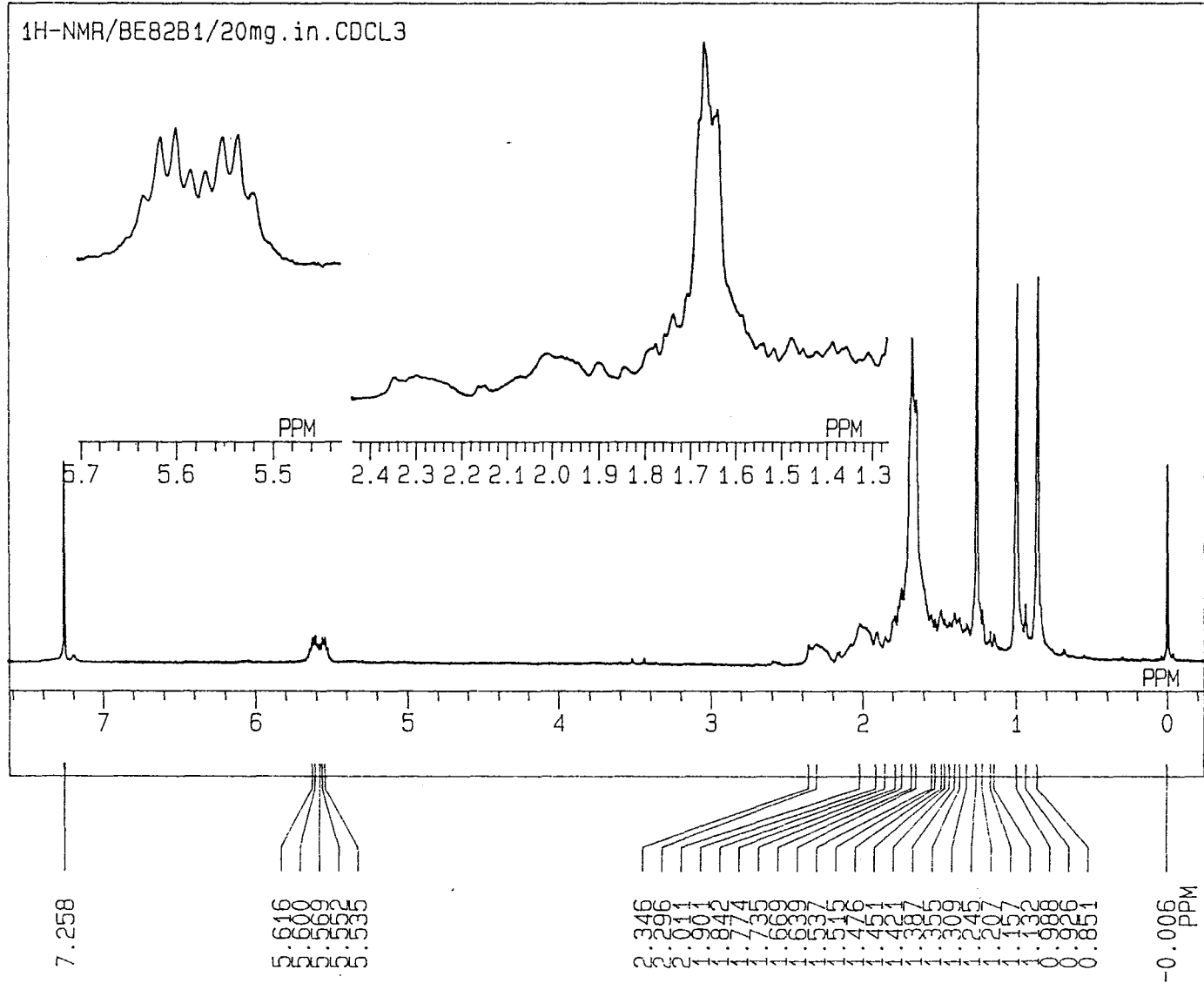


Şekil 4.11a. Himakalol'ün IR Spektrumu

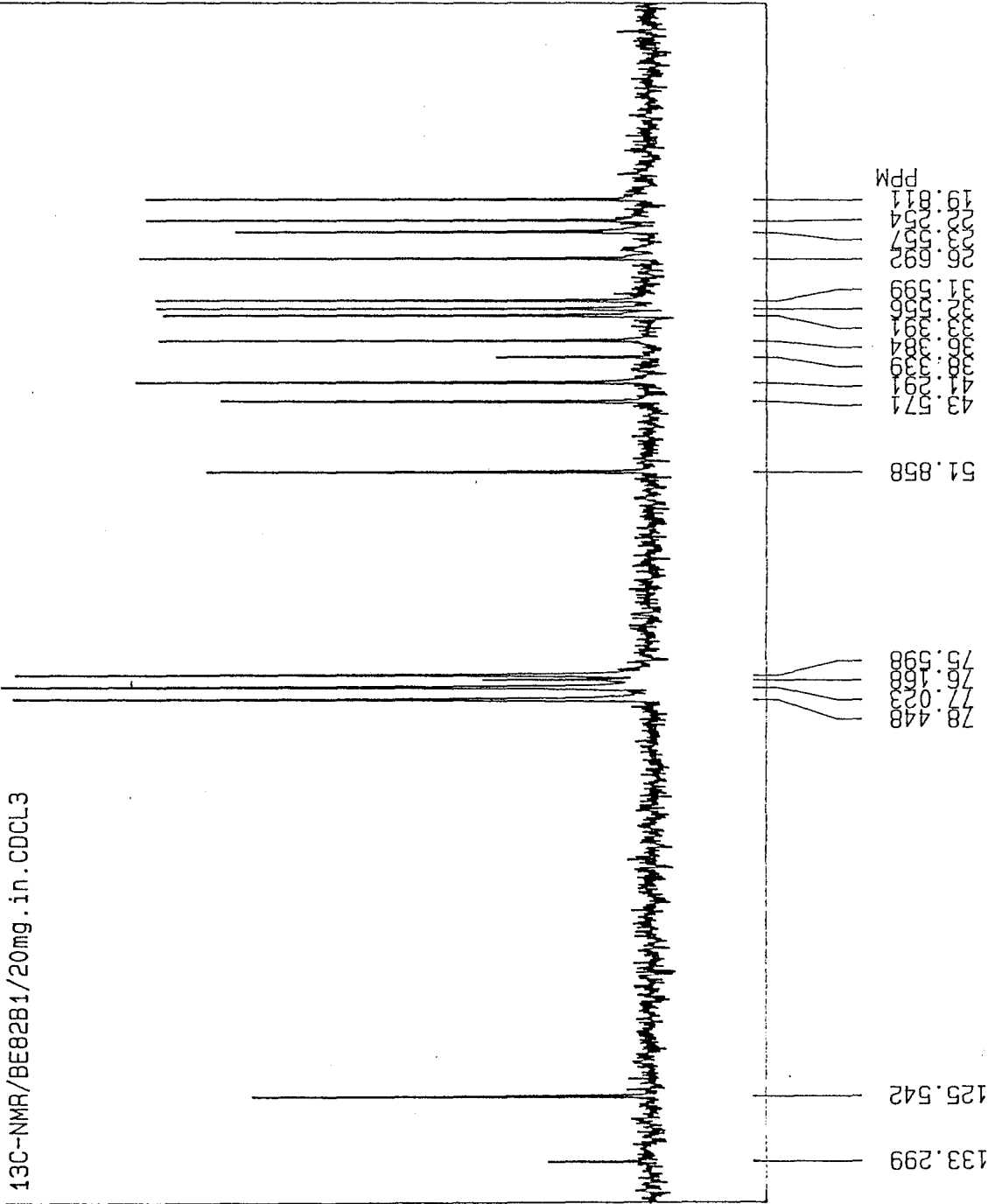


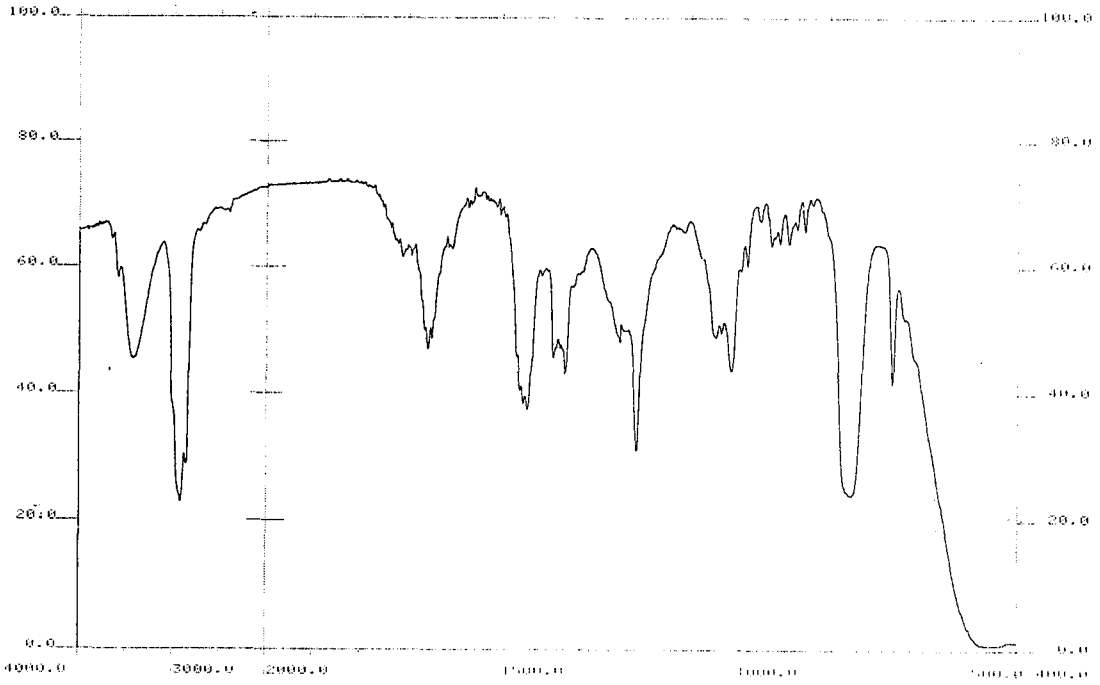
Şekil 4.11b. Himakalol'ün Kütle Spektrumu

$^1\text{H-NMR/BE82B1/20mg.in.CDCl}_3$

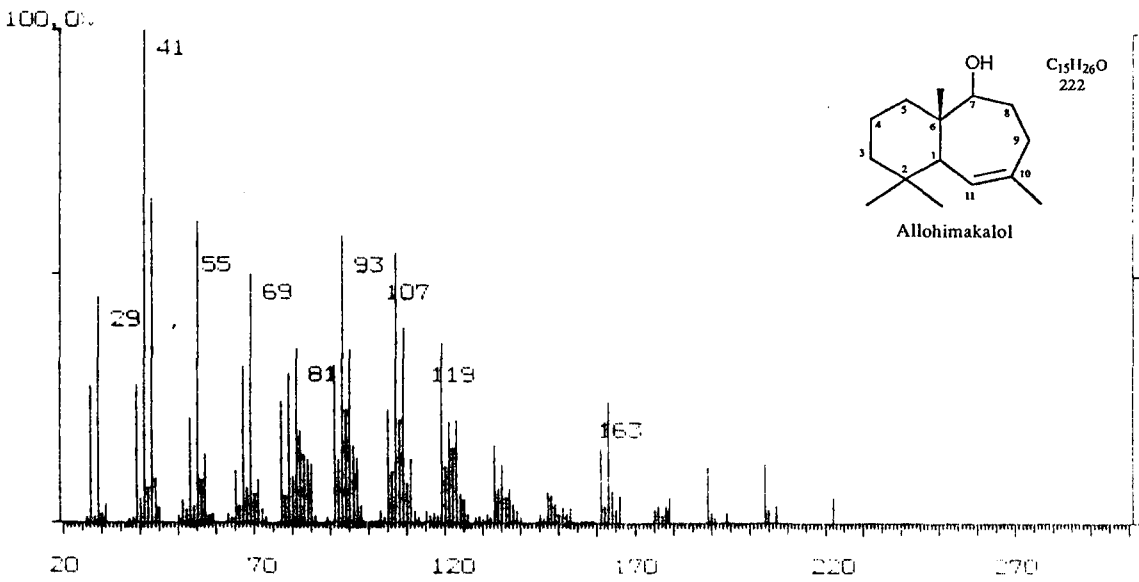


Şekil 4.11c. Himakalol'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 4.11d. Himakalol'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

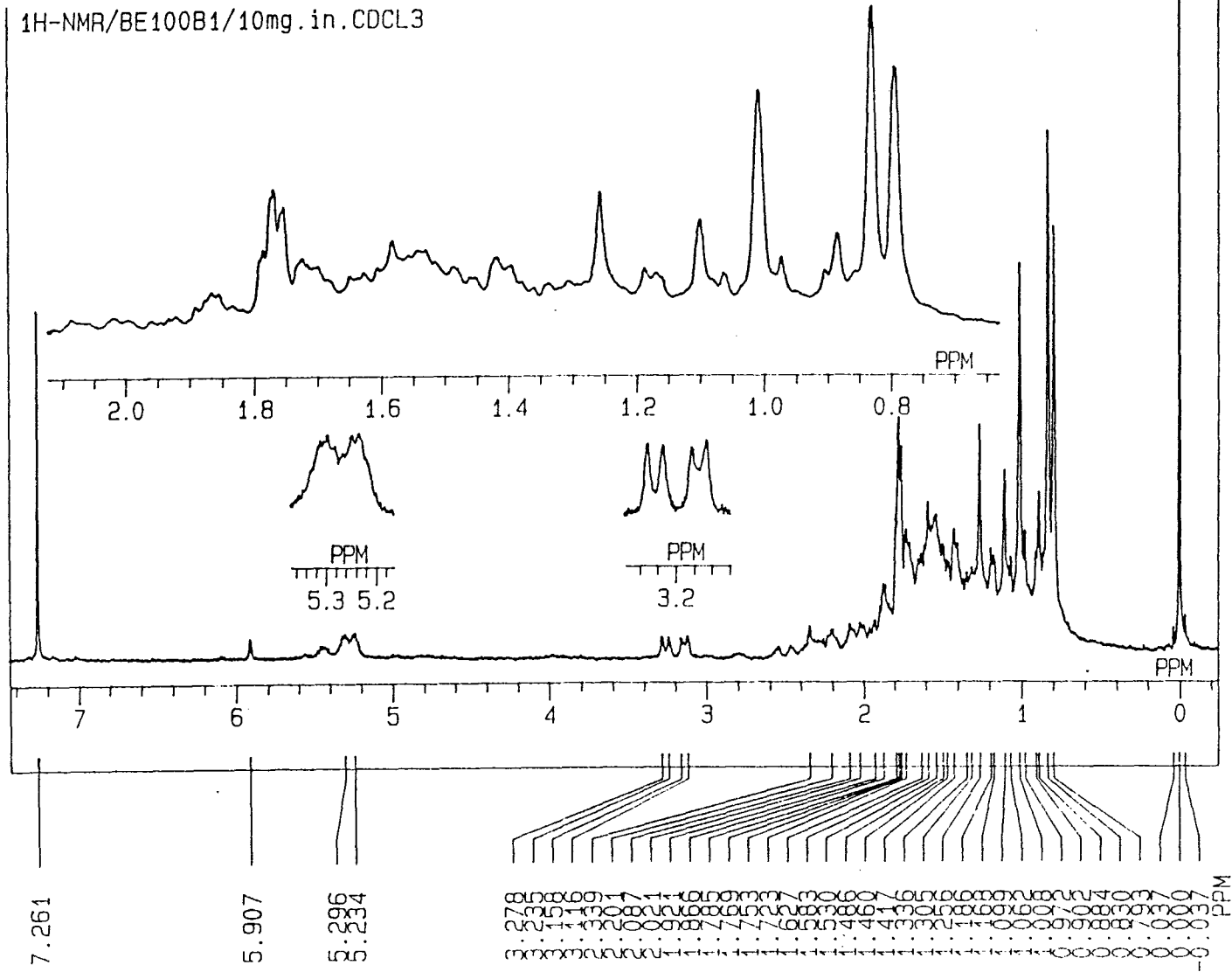


Şekil 4.12a. Allohimakalol'ün IR Spektrumu

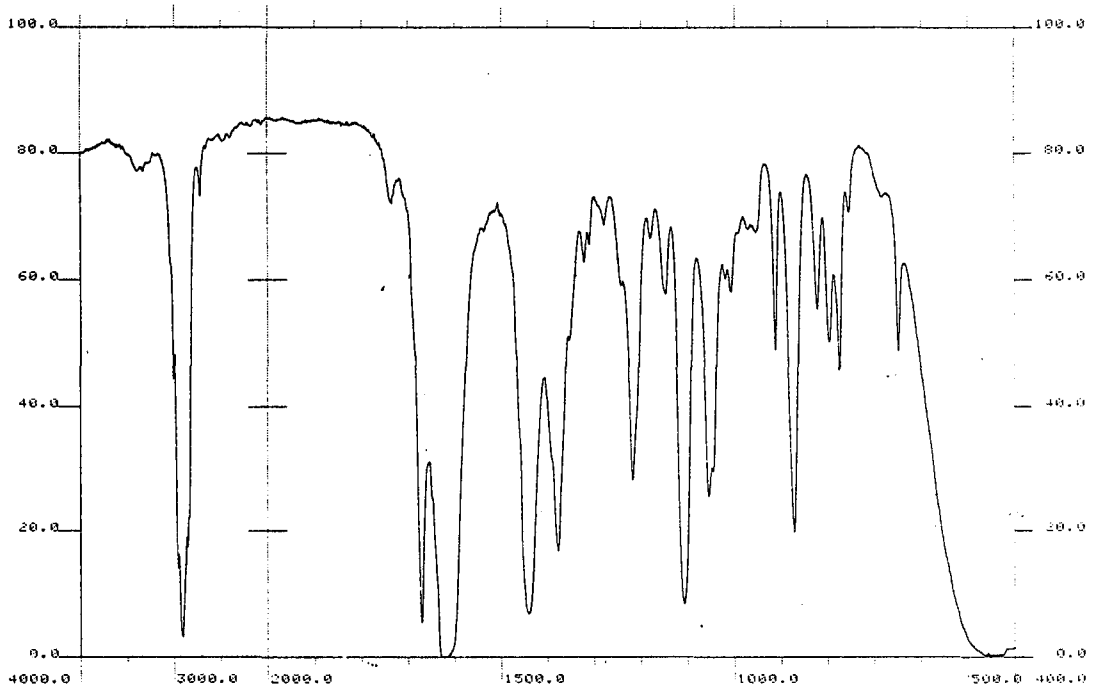


Şekil 4.12b. Allohimakalol'ün Kütle Spektrumu

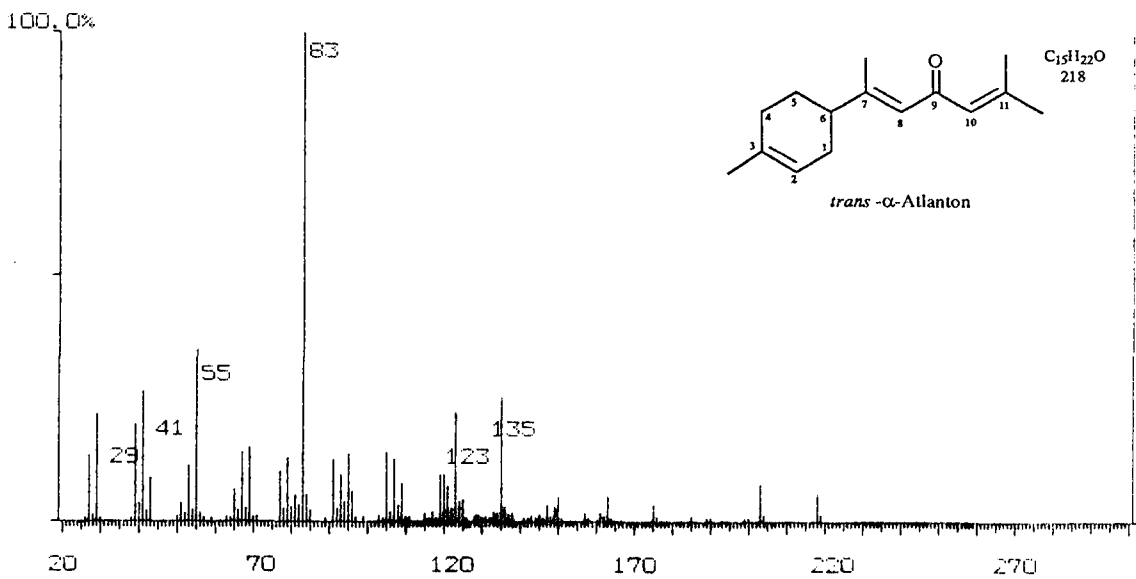
1H-NMR/BE100B1/10mg. in. CDCL3



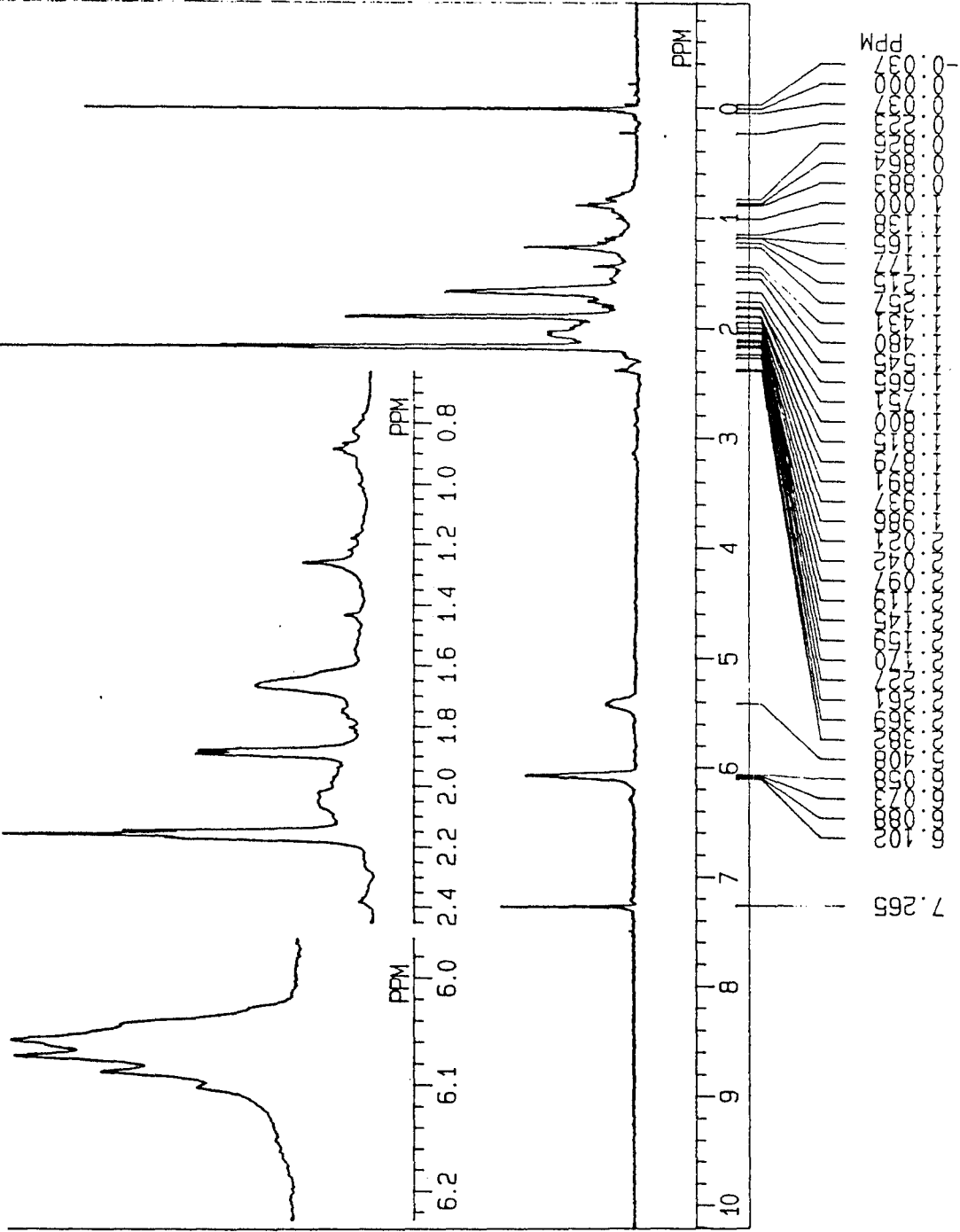
Şekil 4.12c. Allohimakalol'ün ¹H-NMR Spektrumu



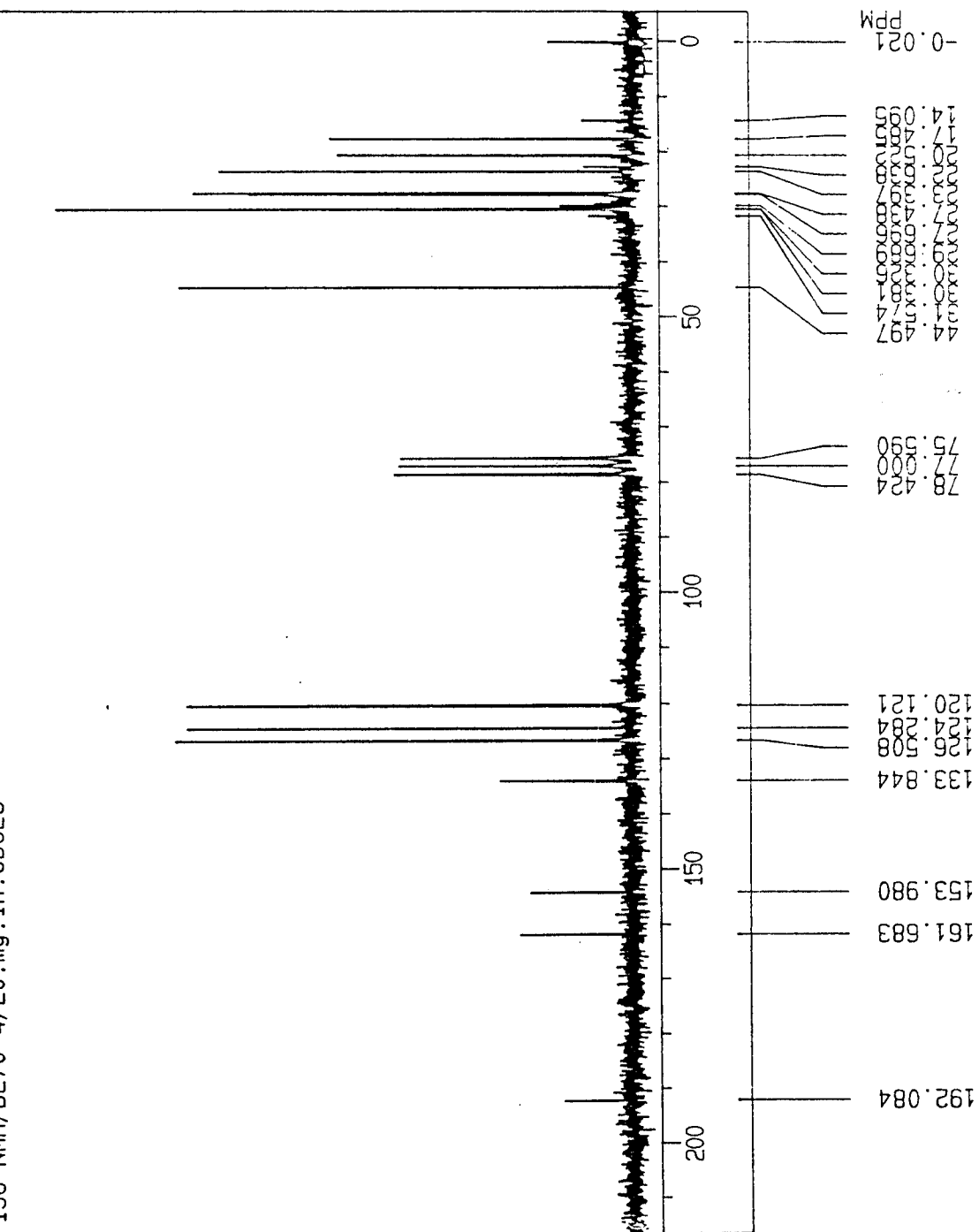
Şekil 4.13a. *trans* - α -Atlanton'un IR Spektrumu

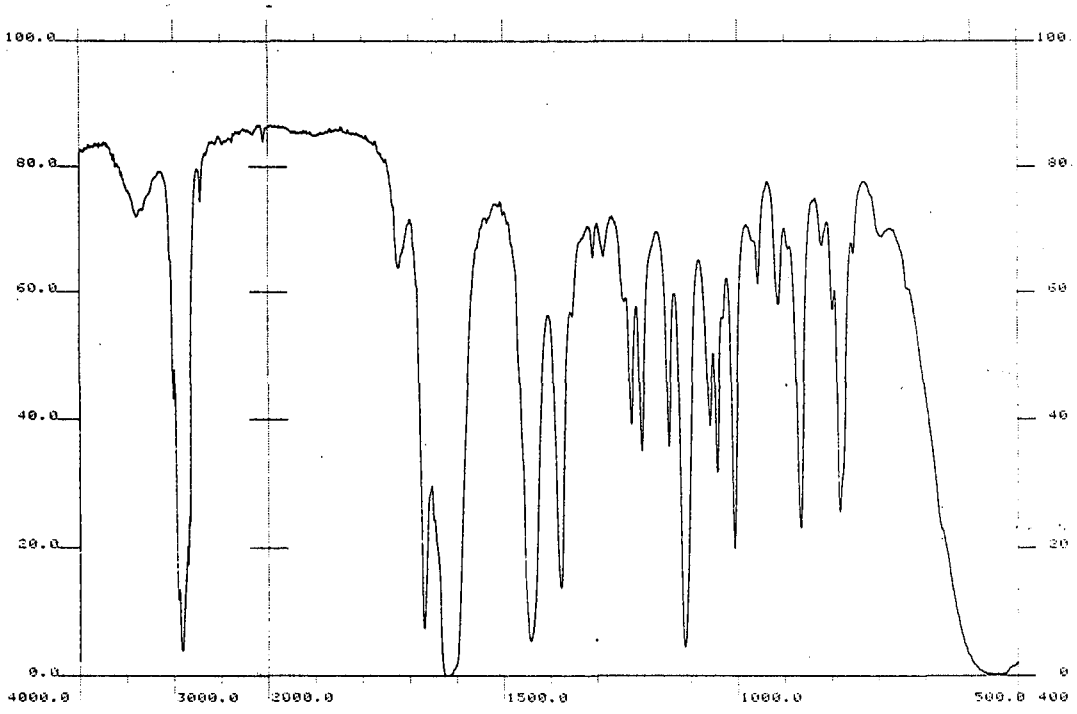


Şekil 4.13b. *trans* - α -Atlanton'un Kütle Spektrumu

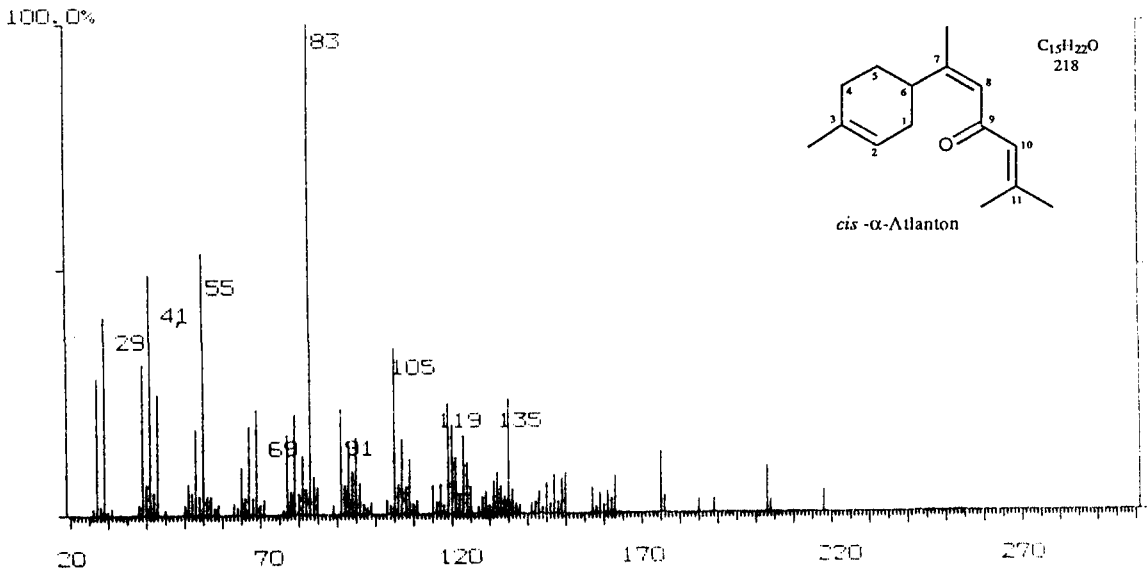


Şekil 4.13c. *trans* - α -Atlanton'ün ¹H-NMR Spektromu

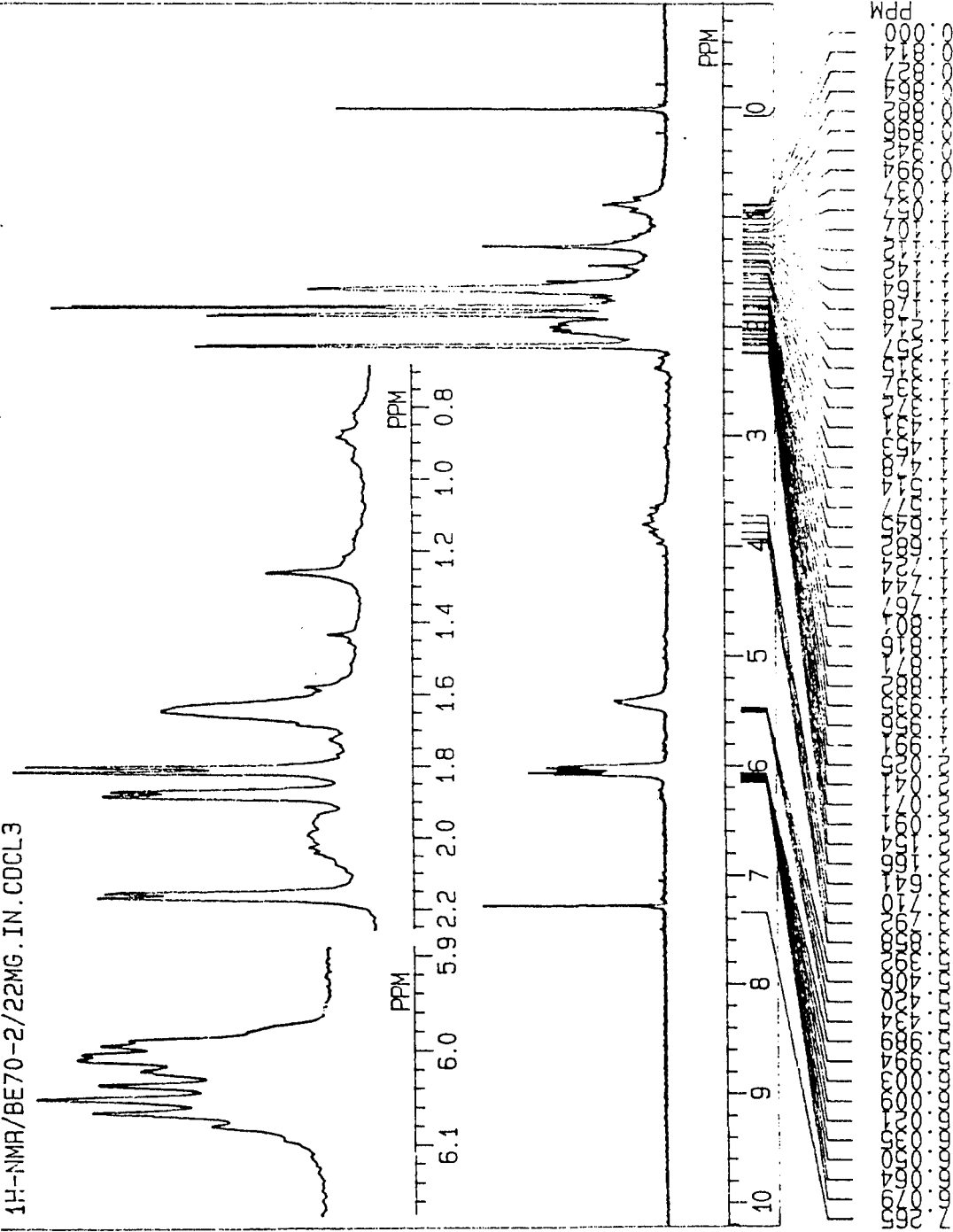
Şekil 4.13d. *trans* - α -Atlanton'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.14a. *cis* - α -Atlanton'un IR Spektrumu

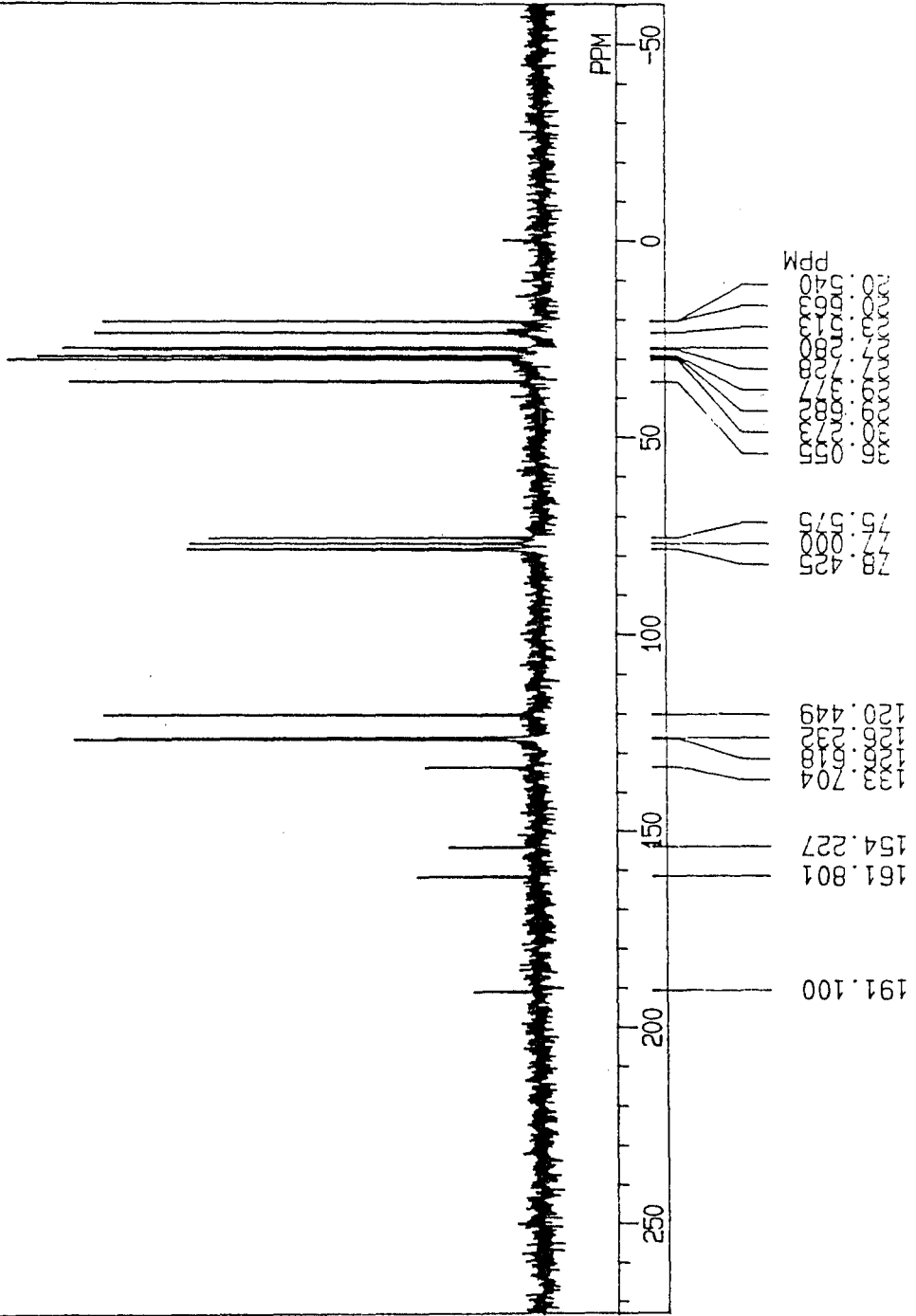


Şekil 4.14b. *cis* - α -Atlanton'un Kütle Spektrumu

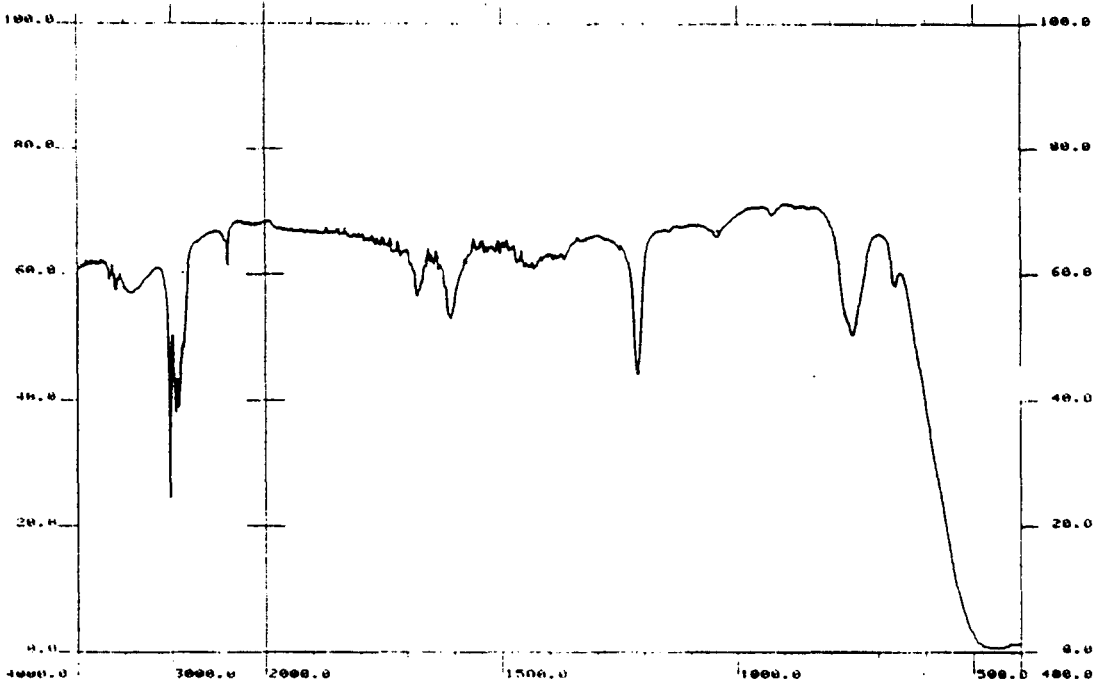


Şekil 4.14c. *cis*- α -Atlanton'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

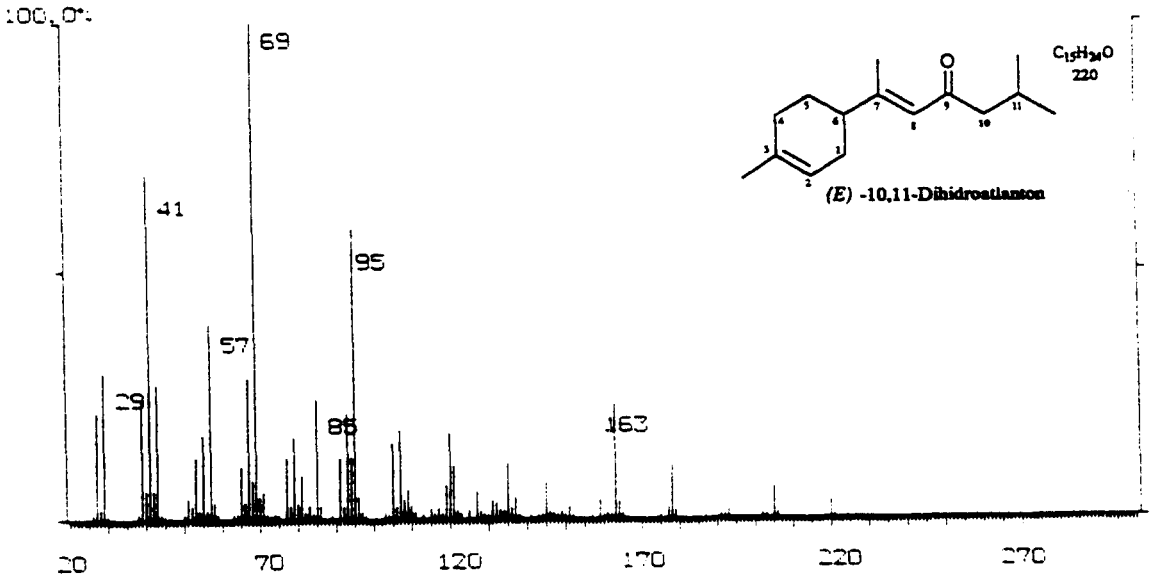
13C-NMR/BE70-2/22.mg.in.CDCL3



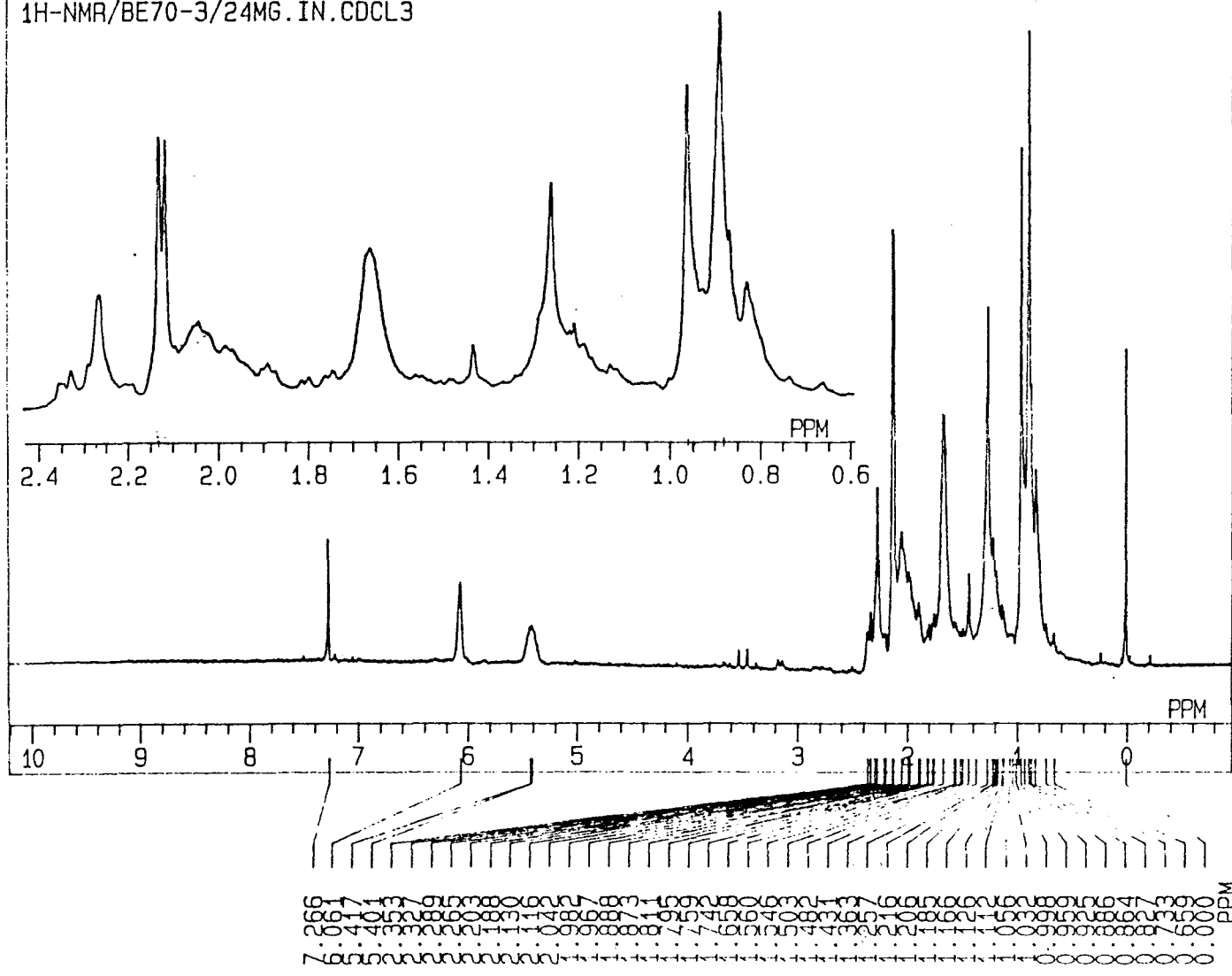
Şekil 4.14d. *cis*-α-Atlanton'un ¹³C-NMR Spektrumu



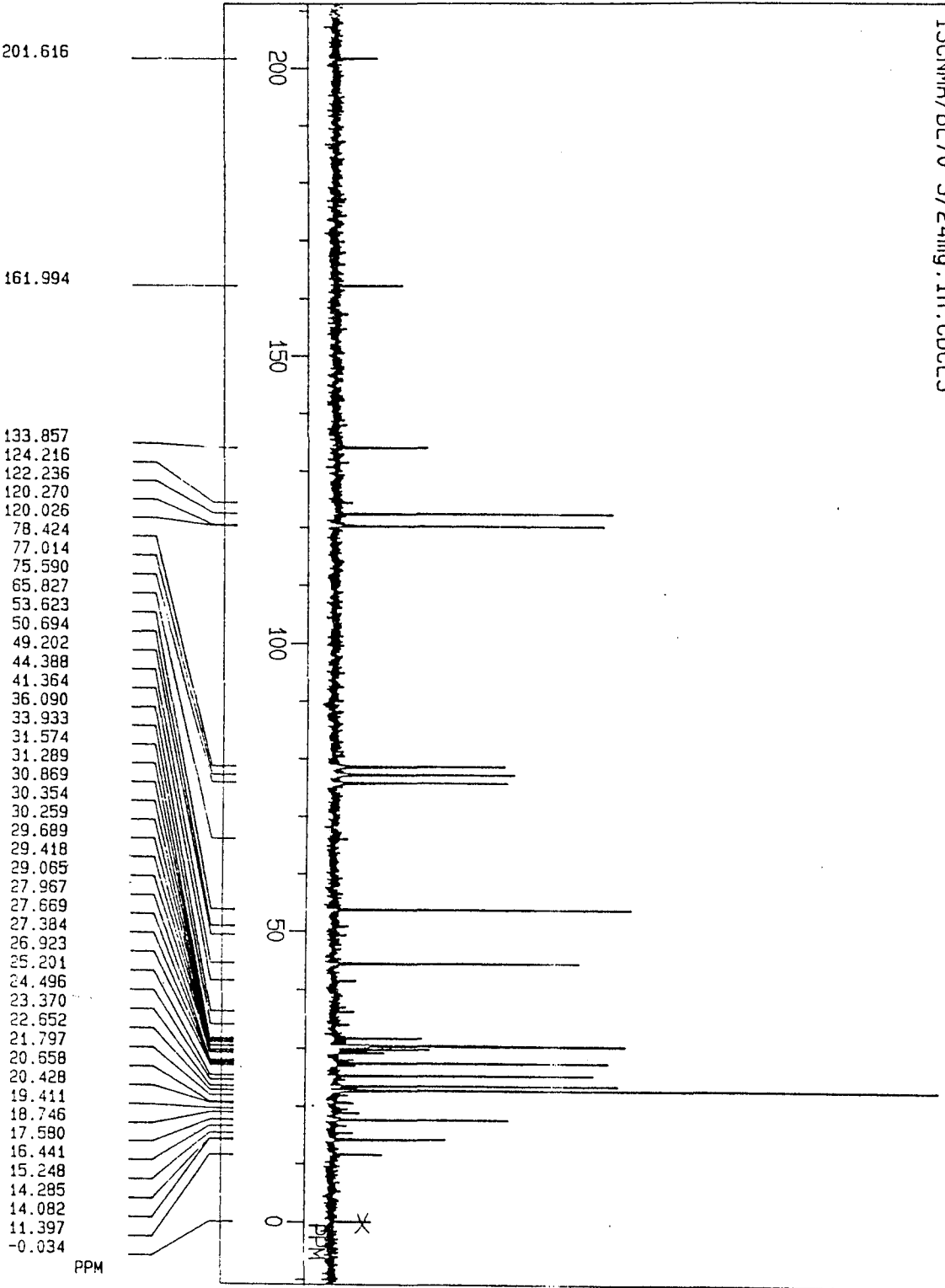
Şekil 4.15a. *trans* -10,11-Dihidroatlanton'un IR Spektrumu



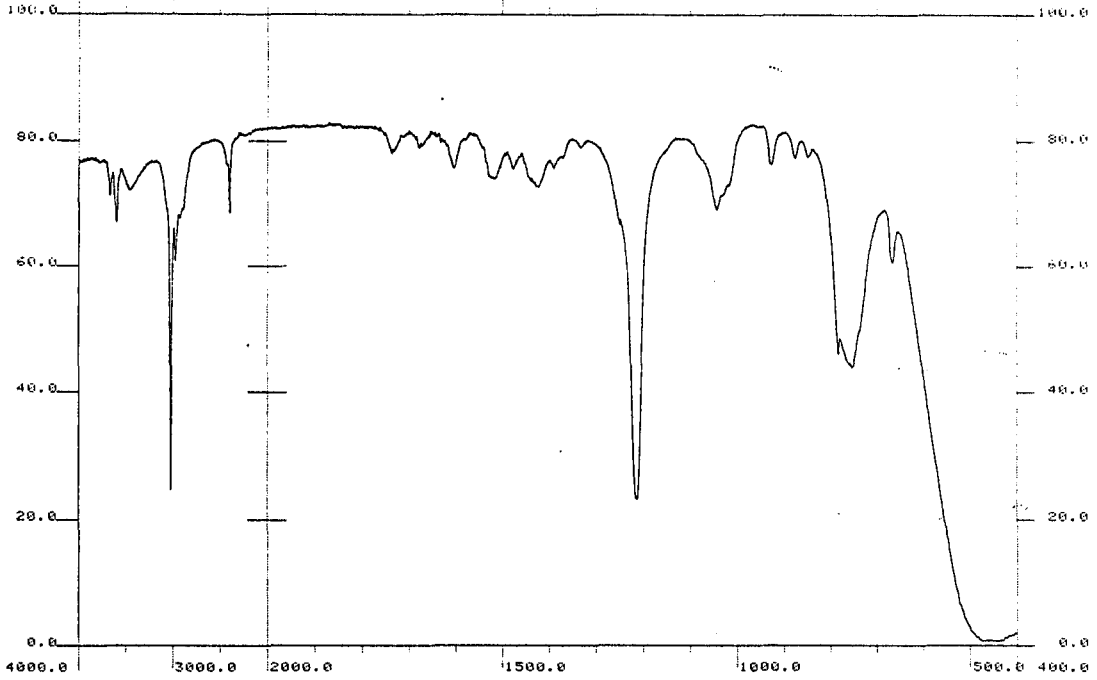
Şekil 4.15b. *trans* -10,11-Dihidroatlanton'un Kütle Spektrumu



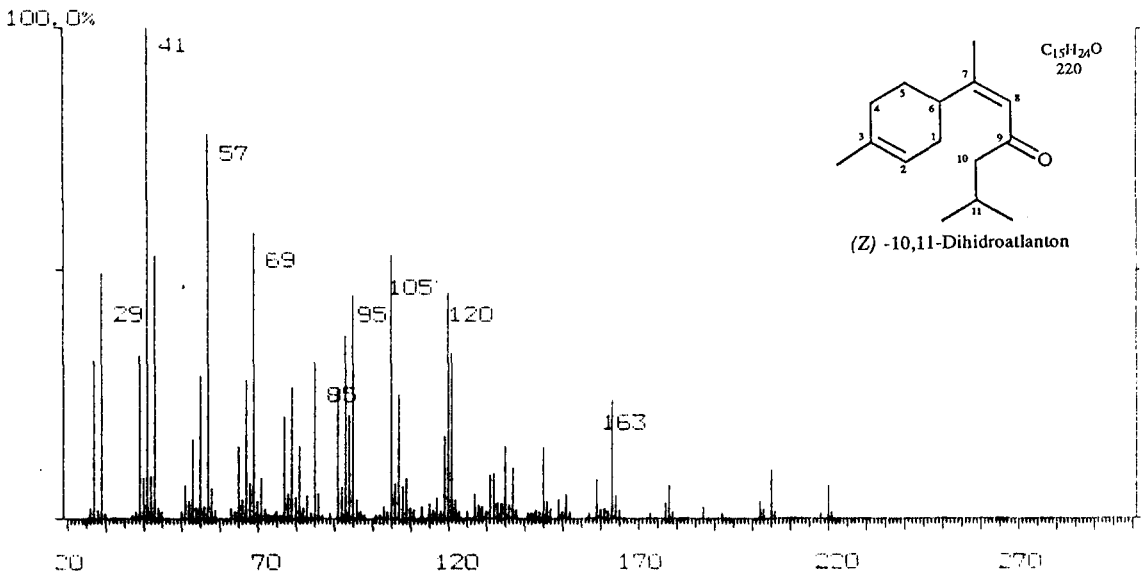
Şekil 4.15c. *trans*-10,11-Dihidroatlanton'un ¹H-NMR Spektrumu



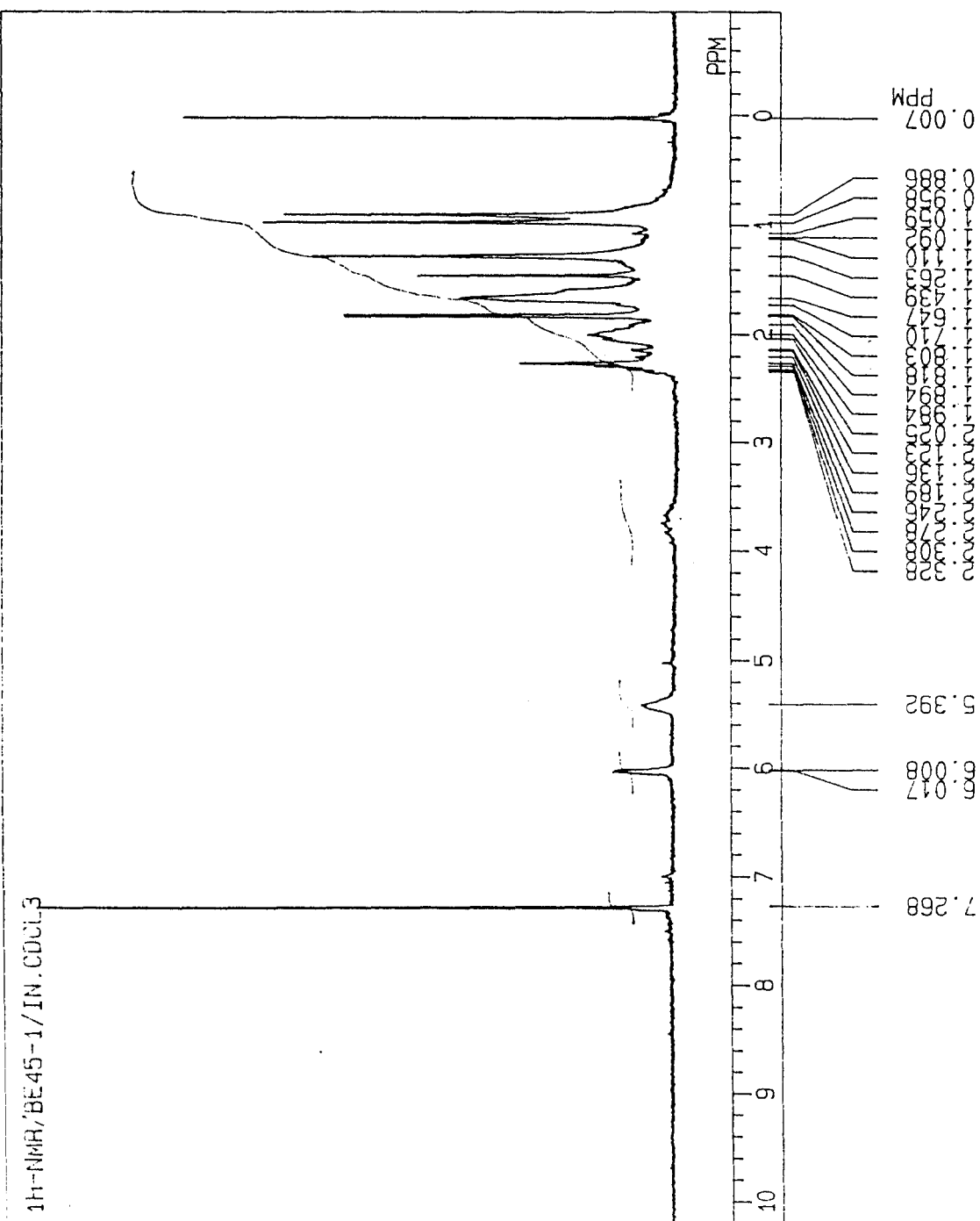
Şekil 4.15d. *trans*-10,11-Dihidroatantonin'ün ¹³C-NMR Spektrogramu



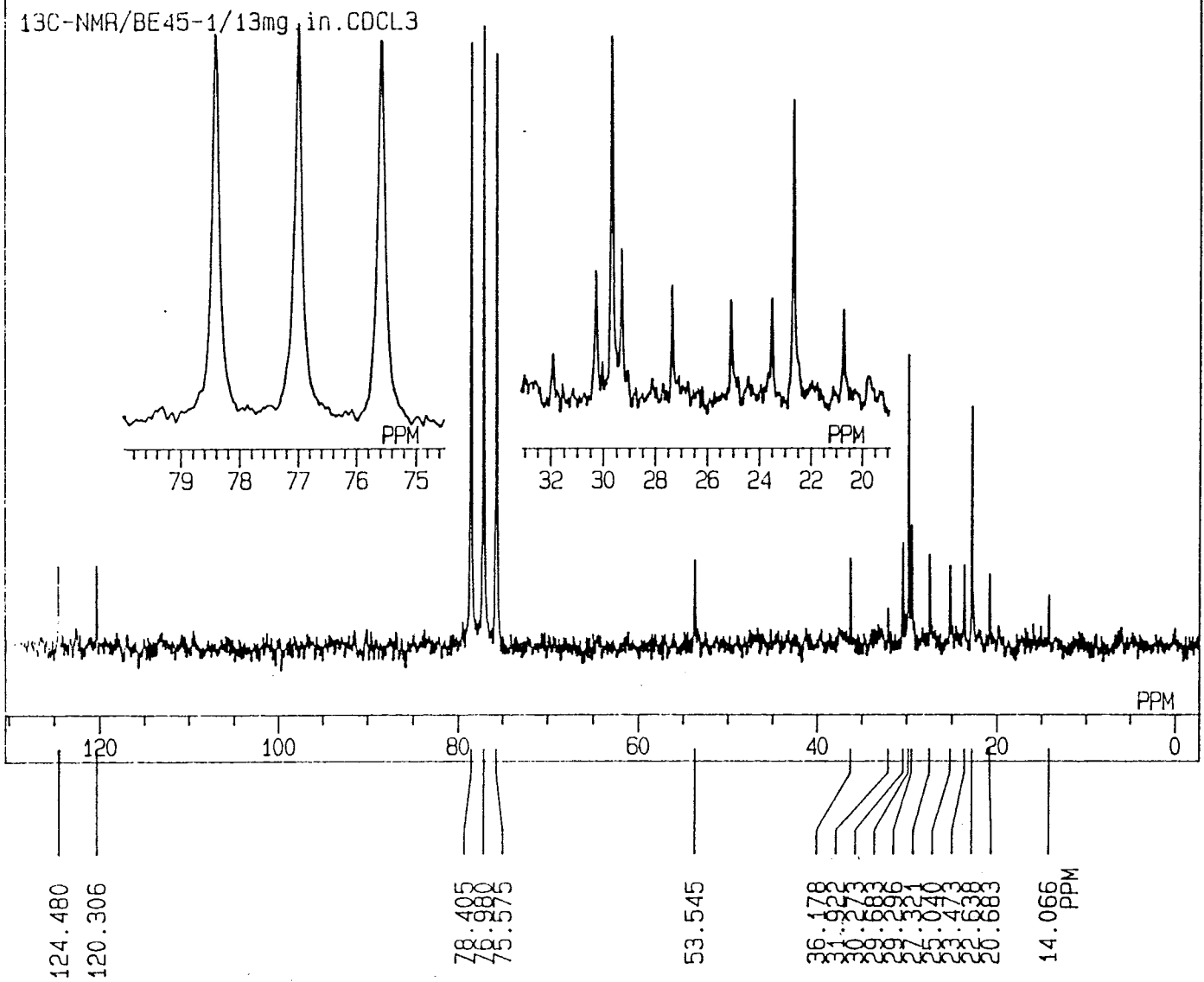
Şekil 4.16a. *cis* -10,11-Dihidroatlanton'un IR Spektrumu



Şekil 4.16b. *cis* -10,11-Dihidroatlanton'un Kütle Spektrumu



Şekil 4.16c. *cis*-10,11-Dihidroatlanton'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.16d. *cis* -10,11-Dihidroatlatanone'un ¹³C-NMR Spektrumu

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, ülkemizin güney bölgelerinde geniş bir yayılışa sahip olan Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich) ağacının kök ve gövde odunlarından su ve buhar distilasyonu ile uçucu yağ elde edilmiştir.

Cedrus deodara 'dan buhar distilasyonu ile uçucu yağ elde edilmiş olmasına rağmen Toros sediri ile endüstriyel ölçekli buhar distilasyonu çalışmasına rastlanmamıştır. Avcıbaşı (1977) çalışmasında *Cedrus libani* odunundan ekstraksiyon ile elde edilen karışımın bileşenleri üzerinde çalışırken, Avcı (1993) *Cedrus libani* gövde odunundan su distilasyonu ile uçucu yağ elde etmiş ve bu yağın kimyasal bileşimini araştırmıştır.

Avcıbaşı çalışmasında bileşenlerin verimleri ile ilgili bir açıklama yapmamıştır. Avcı, su distilasyonu ile gövde odunundan % 0.92 verimle uçucu yağ elde ederken çırallı gövde odunundan % 6.32'lik yağ verimi elde ettiğini belirtmiştir. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada ise Antalya-*Cedrus libani* gövde odunundan su distilasyonu ile % 4.02 verimle uçucu yağ elde edilirken, buhar distilasyonu ile sekiz saatlik çalışma sonucunda % 6.91 verimle uçucu yağ elde edilmiştir. Sekiz saatlik distilasyon işleminin ilk dört saatinde % 6.24 verim elde edilirken takip eden dört saatte ise sadece % 0.68'lik uçucu yağ verimi elde edilmiştir.

Tarsus-*Cedrus libani* gövde odunundan su distilasyonu ile % 4.44 uçucu yağ verimi alınmış olmasına karşılık buhar distilasyonundan 10 saat işlemden sonra % 5.27 verim elde edilmiştir. İlk dört saatlik distilasyon sonucu toplam yağın % 90'ı elde edilmiş, son dört saatte ise yağın sadece % 10'luk kısmı distile edilmiştir. İlk dört saatlik yağda oksijensiz seskiterpenler olan himakalenler elde edilirken, son dört saatlik distilasyon ürününün oksijenli seskiterpenler olan atlantonlarca zengin olduğu gözlenmiştir. Aynı bitkinin köklerinden su distilasyonu ile % 4.39 verim elde edilmesine karşılık buhar distilasyonu ile % 5.97 verim sağlanmıştır.

Buhar distilasyonu ile Antalya-*Cedrus libani* gövde odunundan % 6.24'lük uçucu yağ veriminin elde edildiği ilk dört saatte alınan fraksiyonda yağın % 53.47'sini oluşturan himakalenlerden % 34.23'lük miktarıyla β -himakalen yağın ana bileşeni durumundadır. Bu fraksiyonda yağın % 6.64'ünü oluşturan atlantonlar'dan miktarı en fazla olan *trans*- α -atlanton % 3.91 oranında bulunmaktadır. Oysa, ikinci dört saatte % 0.68 verimle alınan fraksiyonda ise yağın % 42.41'ini oluşturan atlanton grubundan % 32.23'lük miktarı ile *trans*- α -atlanton bu fraksiyonun ana bileşenidir. Bu fraksiyondaki β -himakalen 'nin miktarı % 9.24 iken toplam himakalenler % 13.49'unu oluşturmaktadır.

Bu sonuçlar *Cedrus libani* 'den uçucu yağ elde ederken yağın bileşenlerinin miktarı açısından yağın belirgin bir değişim gösterdiğini ve bu özellik yardımı ile ilgilenilen bileşenler doğrultusunda yağın ayrı fraksiyonlar şeklinde alınmasının çok daha faydalı olacağını ortaya koymuştur. Benzer bir durum Tarsus-*Cedrus libani* kök ve gövde odunundan elde edilen yağda da sözkonusudur. ve Şekil 4.4. ile Şekil 4.5.'de belirgin olarak görülmektedir. Kök ve gövde odunu yağlarının herbirinde yine ana bileşen β -himakalendir (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7).

Buhar distilasyonu işlemi için uygulanması gereken süre açısından çalışmalar değerlendirildiğinde Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'ten de görüleceği gibi ilk 4-5 saat içinde yağın büyük bir kısmını almak mümkün olmaktadır.

Su ve buhar distilasyonu ile elde edilen yağlar bileşenleri açısından bir farklılık göstermezken sadece bileşenlerin yüzde miktarlarında bir miktar değişimler tespit edilmiştir (Tablo 5.1).

Çalışmalarda elde edilen yağlardaki bileşenler diğer araştırmacıların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Tablo 5.1.'den görüldüğü gibi Avcı'nın çalışmasında ana bileşen olarak gövde uçucu yağında % 30.11, çıralı gövde uçucu yağında % 19.70 ile himakalol belirtilirken ikinci ana bileşen olarak gövde uçucu yağında % 28.01, çıralı gövde uçucu yağında ise % 19.69 ile *trans*- α -atlanton belirtilmektedir. Bizim çalışmalarımızda hem kök hemde gövde uçucu yağlarında β -himakalen ana bileşen olarak belirlenirken, Tarsus-*C. libani* kök ve gövde uçucu yağlarında ise *trans*- α -atlanton ikinci ana bileşen olarak bulunmuştur.

Çalışmalardan elde edilen yağlarda, yağların yaklaşık % 67-76'sını oluşturan sekiz madde izole edilerek ayrılmış ve daha sonra spektroskopik teknikler kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır. Yapıları aydınlatılan maddelerden α -himakalen, β -himakalen, himakalol, allohimakalol, *trans*- α -atlanton ve *cis*- α -atlanton *C. libani* ve diğer sedir türlerinde daha önce bulunmuş maddeler olmasına karşın bizim yapısını aydınlattığımız (Z)-10,11-dihidroatlanton ve (E)-10,11-dihidroatlanton *C. libani* uçucu yağında ilk kez rapor edilmiştir. Bu bileşenlerden (E)-10,11-dihidroatlanton ilk olarak *C. atlantica* yağından karakterize edilmiş (81), daha sonra *Ginkgo biloba* öz odunu ekstresindeki varlığı rapor edilmiştir (62). Çalışmalarımızda bu bileşenin *C. libani* gövde ve kök odunlarının uçucu yağlarındaki varlığı ilk kez, tabiattaki varlığı ise üçüncü kez ispatlanmıştır.

(Z)-10,11-dihidroatlanton ise ilk olarak *Ginkgo biloba* öz odunu ekstresinden izole edilip, yapısı aydınlatılmış olup, tabiattaki varlığı ikinci kez, *C. libani* gövde ve kök odunu uçucu yağlarındaki varlığı ise ilk kez rapor edilmektedir.

Sedir türleri ile yapılan çalışmalardaki bileşenlerin NMR değerleri toplu olarak Ek 'te verilmiştir.

C. libani gövde ve kök odunu yağlarında aşağıdaki minör bileşenlerin varlığı ilk kez bu çalışmada rapor edilmektedir. Bunlar; limonen, terpinolen, longipinen, α -yılanen, kafur, sativen, α -gurjunen, longifolen, β -sedren, 8,9-dehidroneoizolongifolen, α -kalakoren, oksidohimakalen, nerolidol, izohimakalon, longiborneol, (Z)- β -atlanton, (E)- β -atlanton ve kadalın. Bu bileşenlerden limonen (CD-Y, CA-U)*, terpinolen (CD-Y), α -gurjunen (CA-U), kalakoren (CA-U), oksidohimakalen (CD-U, CA-U), izohimakalon (CD-U), longiborneol (CD-U), (E)- β -atlanton (CA-U), (Z)- β -atlanton (CA-U)'un *Cedrus* türlerinde varlığı daha önce bildirilmiştir (61,70). Longipinen, α -yılanen, kafur, sativen, longifolen, β -sedren, 8,9-dehidroneoizolongifolen**, nerolidol ve kadalın'ın *Cedrus* türlerinde varlığı ilk kez rapor edilmektedir.

Bu çalışmada *C. libani* gövde ve köklerinden su ve buhar distilasyonu ile laboratuvar ve pilot ölçekte üretilmiş uçucu yağların üretim parametreleri incelenmiş, yağların fraksiyonlanması sonucu ayrılan bileşiklerin yapıları spektral yöntemlerle kanıtlanmıştır. GC/MS analizleri sonucu 37 bileşik ayrılarak tanımlanmıştır.

Sedir odunu yağı parfümeride kullanılan bir ürün olduğu gibi, aroma kimyasallarının üretiminde de kullanılabilir. Yağın himakalen fraksiyonunun koyun ve mandalardaki uyuz (mange) hastalığına karşı çok etkili olduğu bildirilmiştir (78).

Sedir odunu talaşının distilasyonu ile elde edilecek yağın koku ve sabun endüstrisi için ucuz bir hammadde olarak değerlendirilebileceği inancındayım.

* CD : *Cedrus deodara*
CA : *Cedrus atlantica*
Y : Yaprak
U : Uçucu Yağ

** Bu bileşiğin izomeri 8,9-dehidroizolongifolen'in *Cedrus atlantica* odun yağında bulunduğu kısa bir süre önce bildirilmiştir (61).

Tablo 5.1. Antalya -*Cedrus libani* Gövde Uçucu Yağının Bileşenleri ve Diğer Araştırmacıların Çalışmaları

Bileşen	Buhar Dist.†	Su Dist.	Avcı (4) ^Δ	Avcıbaşı (11)
α -pinen	0.17	0.10	-	-
limonen	e	0.05	-	-
terpinolen	e	0.03	-	-
α -tuyon	-	-	0.02	-
longipinen	0.11	0.07	-	-
α -yılanen	0.02	e	-	-
α -kopaen	-	-	0.02	-
kafur	0.03	0.02	-	-
sativen	0.01	e	-	-
1-metil-4-asetilsikloheks-1-en	0.29	0.68	0.23	-
α -gurjunen	e	e	-	-
junipen	0.62	0.42	0.31	-
α -bergamoten	-	-	0.13	-
β -yılanen	-	-	-	+
α -himakalen	12.82	8.51	4.87	+
(Z) - β -farnesen	0.08	0.05	0.07	-
γ -himakalen	7.61	6.02	4.44	+
β -sedren*	1.80	0.67	-	-
β -himakalen	38.17	23.94	8.08	+
8,9-dehidroneoizolongifolen*	0.89	0.96	-	-
kuparen	0.06	0.06	-	+
binbogen	-	-	-	+
α -ar-himakalen	2.90	1.22	1.56	+
ar-himakalen	0.34	0.34	-	+
β -ar-himakalen	1.03	1.26	1.49	+
α -kalakoren	0.21	0.22	-	-
libanon	0.21	0.58	0.48	+
oksidohimakalen	0.57	1.22	-	-

Tablo 5.1. (devam)

Bileşen	Buhar Dist.†	Su Dist.	Avcı (4) ^Δ	Avcıbaşı (11)
6,7-epoksihimakalen	-	-	7.52	+
(Z) -10,11-dihidroatlanton	0.85	2.10	-	-
Nerolidol	0.13	2.32	-	-
İzohimakalon*	1.03	0.21	-	-
(E) -10,11-dihidroatlanton	3.65	7.81	-	-
longiborneol	0.75	1.36	-	-
(Z) - β -atlanton	1.09	1.64	-	-
himakalol	1.17	1.36	19.70	+
(E) - β -atlanton	1.35	2.29	-	-
kadalin	e	e	-	-
<i>cis</i> - γ -atlanton	1.05	1.96	0.31	-
<i>cis</i> -atlanton	-	-	-	+
<i>trans</i> - γ -atlanton	0.95	1.76	0.28	-
<i>trans</i> -atlanton	-	-	-	+
allohimakalen	-	-	2.49	-
allohimakalol	1.80	2.74	-	+
<i>cis</i> - α -atlanton	1.06	1.20	1.89	-
<i>trans</i> - α -atlanton	7.77	9.54	19.69	-
amanoson	-	-	0.19	+
berit	-	-	-	+
dehidrolibanon	-	-	-	+
maraşon	-	-	-	+
7-epihimakalol	-	-	-	+
göksunon	-	-	-	+
andiolakton	-	-	-	+
<i>trans</i> -atlanton-6-ol	-	-	-	+

* : kütle spektrumu benzerliğinden

† : Antalya-*C. libani* gövde uçucu yağı Δ : Çıralanmış gövde uçucu yağı

e : eser miktarda (<% 0.01)

KAYNAKLAR

1. Baytop, T., Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri, İstanbul Üniv. Yayın no:1039, 77-78, İstanbul (1963).
2. Önal, S., Sözen, R., Toros sediri (*C. libani* A. Rich) odununun kimyasal bileşenleri. Orman Araştırma Ens. Teknik Raporlar Serisi no:206, Ankara (1989).
3. Aggarwal, K.K., Tikoo, C.I., Narasimha, M.B., Atal, C.K., Optimization studies on the production of Cedarwood oil from stumps and roots of *Himalayan deodar*. Research and Industry, 18(4), 135-137 (1973).
4. Avcı, S., Toros sediri (*C. libani* A. Rich) gövde odunu uçucu yağının kimyasal bileşimi, (Yükseklisans Tezi), Uludağ Üniv., Bursa (1993).
5. Davis, P.H., Flora of Turkey and the East Aegean Islands, vol.1, 71-72, Univ. Press Edinburgh (1972).
6. Anşın, R., Niksar-Erbaa yöresinde (*C. libani* A. Rich) Toros sediri meşceresinin incelenmesi. Orman Araştırma Yayınları Dergisi, seri no:73, Trabzon (1991).
7. Hafizoğlu, H., Sedir ağacının ekstraktif bileşimi ve yararlanma olanakları, Karadeniz Üniv. Orman Fak. (Yayınlanmamış notlar).
8. Özdemir, T., Yeşilkaya, Y., Usta, H.Z., Neyişçi, T., Sedir tohumlarının olgunlaşma zamanının saptanması ve erken toplanan kozalaklarda ekim zamanına kadar bekletilen tohumlarda olgunlaşmanın araştırılması. Ormancılık Araştırma Ens. Yayınları, Teknik Bülten Serisi no:156 (1982).
9. Güner, A. ve Duman, H., Türkiye Florası: *Cedrus libani* Bilim ve Teknik, 320, 68 (1994).
10. Baytop, T., Türkiye'de Bitkilerle Tedavi, İstanbul Üniv., Yayın no:2355, İstanbul (1984).
11. Avcıbaşı, H., Sedir odunu ekstraktif bileşenleri, (Doktora Tezi) Ege Üniversitesi, İzmir (1977).
12. Rao, G.S.K., Dev, S., Guha, P.C., Studies in sesquiterpenes part XII. Sesquiterpenes of the essential oil from the wood of the *Himalayan deodar*. Indian Chem. Soc., vol. 29, 721 (1952).
13. Joseph, T.C., Dev, S., Structure of himachalenes. Tet. lett., 216-222 (1961).
14. Brendenberg, J.B., Erdtman, H., Sesquiterpenes from *Cedrus* species. Acta Chem. Scand., 15, 685-686 (1961).
15. Bisarya, S.C., Dev, S., Allohimachalol, a new type in sesquiterpenoids. Tet. lett., 3761- 3765 (1964).
16. Bisarya, S.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XXXIV. Structure of allohimacalol. Tet. lett., 3869 (1968).

17. Joseph, T.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XXXI. The absolute stereochemistry of himachalenes. *Tetrahedron*, 24, 3841-3852 (1968).
18. Joseph, T.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XXIX. Structure of himachalenes. *Tetrahedron*, 24, 3809-3827 (1968).
19. Joseph, T.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XXXII. Structure of himachalene monohydrochloride and the preparation of *trans*-himachalenes. *Tetrahedron*, 24, 3853-3859 (1968).
20. Pandey, R.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XXX. Synthesis of ar- himachalene and himachalanes. *Tetrahedron*, 24, 3829-3839 (1968).
21. Pande, B.S., Krishnappa, S., Bisarya, S.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes XLVII, *cis* and *trans*-atlantones from *C. deodara* Loud. *Tetrahedron*, 27, 841-844 (1971).
22. Shankaranarayan, R., Krishnappa, S., Bisarya, S.C., Dev, S., Deodarone, a novel sesquiterpene tetrahydro- γ -pyrone from *C. deodara* essential oil. *Tet. lett.*, 427-428 (1973).
23. Gopichand, Y., Chakravarti, K.K., Total synthesis of α -bisabolol-3-one and deodarone. *Tet. lett.*, 3851-3852 (1974).
24. Adams, D.R., Bhatnaga, S.P., Cookson, R.C., Structure and synthesis of a new ketone from *Cedrus* species; Some new constituents of *C. atlantica* Manet. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1502 (1975).
25. Guenther, E., Robert, Ph. D., Krieger, E., The Essential Oils Publishing Co. Huntington, New York (1975).
26. Shankaranarayan, R., Krishnappa, S., Bisarya, S.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes LII. Deodarone and atlantone, new sesquiterpenoids from the wood of *C. deodara* Loud. *Tetrahedron*, 33, 1201-1205 (1976).
27. Shankaranarayan, R., Krishnappa, S., Dev, S., Studies in sesquiterpenes LIV. Oxidohimachalene, a novel sesquiterpenoid from the wood of *C. deodara* Loud. *Tetrahedron*, 33, 1207-1210 (1976).
28. Shankaranarayan, R., Krishnappa, S., Dev, S., Studies in sesquiterpenes LII. Isohimachalene: A constituent of the essential oil from wood of *C. deodara* Loud. *Tetrahedron*, 33, 885-886 (1976).
29. Bajaj, A. G., Dev, S., Tagle, B., Telsler, J., Clardy, J., The stereochemistry of allohimachalol. *Tet. lett.*, 21, 325-326 (1980).
30. Bhan, P., Dev, S., Bass, L.S., The stereochemistry of himachalol. *J. Chem. Research (S)*, 344-345 (1982).

31. Choudhary, S.S., Nazir, B.N., Handa, L., Chemical investigation of some Indian Pine-needle oils. *The Indian Oil and Soap Journal*, 25, 306 (1960).
32. Varshney, S.C., Utilization of forest based essential oils in perfumery, Cedarwood oil, *Indian Perfumer*, 36(2) 149 (1992).
33. Leung, A. Y., *Encyclopedia of Common Natural Ingredients*, Cedarwood Oil, 105-105 (1980).
34. Husain, A., Virmani, O. P., Sharma, A., Kumar, A., Misra, L.N., Major Essential Oil Bearing Plants of India Cedarwood Oil. Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Lucknow, India (1988).
35. Medicinal Plants of Nepal -*C. deodara* . Bulletin of the Department of Medicinal Plants, no:3, 68 (1967).
36. Adinarayana, D., Seshadri, T.R., Chemical investigation of the stem-bark of *Cedrus deodara* . Isolation of a new dihydroflavonol, deodarin. *Tetrahedron*, 21, 3727-3730 (1965).
37. Hafizoğlu, H., Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. I. Wood extractives of *Cedrus libani* . *Holzforschung*, 41(1), 27-38 (1987).
38. Hafizoğlu, H., Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. II. Lipophilic constituent of the Cedar bark. *Holzforschung*, 41(2), 73-77 (1987).
39. Hafizoğlu, H., Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. III. Oleoresin composition of cones and bark from *Cedrus libani*.. *Holzforschung*, 41(3), 141-145 (1987).
40. Hafizoğlu, H., Reunanen, M., Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. IV. Suberin composition of the Cedar bark. *Holzforschung*, 41(4), 261-263 (1987).
41. Hafizoğlu, H., Sedir ağacının ekstraktif bileşenleri. *Karadeniz Teknik Üniv. Dergisi Orman Fak.*, 10(1-2), 91-98, Trabzon (1987).
42. Avcıbaşı, H., Anıl, H., Toprak, M., Terpene acids from *Cedrus libani* . *Phytochemistry*, 27(12), 3967-3968 (1988).
43. Avcıbaşı, H., Anıl, H., Toprak, M., The chemical investigation of sesquiterpenoid constituent of the exudate of *Cedrus libanotica* link stump. *Journal of Faculty of Science Ege Univ. Series A*, 13, 2 (1990).
44. Avcıbaşı, H., Anıl, H., Toprak, M., Four terpenoids from *Cedrus libanotica*. *Phytochemistry*, 26(10), 2852-2854 (1987).
45. Tanker, M., Tanker, N., *Farmakognozi Cilt II*, Reman Matbaası, İstanbul (1976).
46. Baytop, T., *Farmakognozi Cilt II*, İstanbul Üniv. Yayınları no: 3399, Eczacılık Fak. no:51, İstanbul (1986).

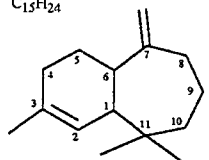
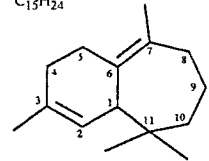
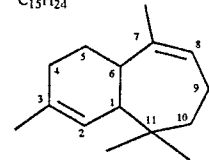
47. Berk, A., Esanslar (Eterik Yağlar), Hüsnütabiat Matbası, İstanbul (1953).
48. Tyler, V.E., Brady, L.R., Robbers, J.E., Pharmacognosy, 9th Ed., Lea and Febiger, Philadelphia (1988).
49. İzgü, E., Genel ve Endüstriyel Farmasi, Ayyıldız Matbaası, Ankara (1973).
50. The United States Pharmacopeia (U.S.P. XX), Mach Printing Co. Easton, Pa. (1980).
51. Williams, S., (Ed.): Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14th. Ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia (1984).
52. McLafferty, F.W., Stauffer, D.B., The Willey / NBS Registry of Mass Spectral Data, vol. 1-7, John Wiley & Sons, New York (1988).
53. Masada, Y.: Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, Hirokawa Publishing Company, Inc., Tokyo (1975).
54. Swigar, A.A., Silverstein, R.M., Monoterpenes: Infrared, Mass, ¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra and Kovats Indices, Aldrich Chemical Company, Inc, Wisconsin (1981).
55. Bauer, K., Garbe, D., Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses, Weinheim VCH Verlagsgesellschaft, Darmstadt (1985).
56. 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).
57. Formacek, V., Kubeczka, K-H.: Essential Oil Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Bristol (1985).
58. Bisarya, S.C., Dev, S., Studies in sesquiterpenes-XXXIII Himachalol. Tetrahedron, 24, 3861-3867 (1968).
59. Dey, P.M., Harborne, J.B., Methods in Plant Biochemistry, vol. 17, 146-212, London (1991).
60. McAndrew, B.A., Sesquiterpenoids: The lost dimension of perfumery. Perfumer and Flavorist, 17(4), 1-12 (1992).
61. Chalchat, J.-C., Garry, R.-P., Michet, A., Essential oil components in sawdust of *Cedrus atlantica* from Morocco. J. Essent. Oil Res., 6, 323-325 (1994).
62. Irie, H., Ohno, K., Ito, Y., Uyeo, S., Isolation and characterization of 10,11-Dihydroatlantone and related compounds from *Ginkgo biloba* L., Chem. Pharm. Bull., 23 (8), 1892-1894 (1975).

63. Manville, J.F., Fraser, T., Tracey, A.S., Characterization of lasiocarpenonol and conformation of four sesquiterpenoids from *Alpine fir*. *Phytochemistry*, 28(11), 3073-3080 (1989).
64. Bohlmann, F., Wallmeyer, M., Jakupovic, J., Gerke, T., King, R.M., Robinson, H., Cuauthemone sesquiterpenoids from *Blumea alata*. *Phytochemistry*, 24(3), 505-509 (1985).
65. Shastri M.H., Dev, S., *Tetrahedron*, 48(23), 4905-4918 (1992).
66. Pala, M., Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon ve gıda sanayiinde kullanım alanları. *Gıda Sanayii*, 5 (1988).
67. Geissman, T.A., Crout, D.H.G., *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism* (1969).
68. Manitto, P., Sammes, P.G. (Ed.), *Biosynthesis of Natural Products* (1981).
69. Krishnappa, S., Dev, S., Studies in sesquiterpenes LVIII. Deodardione, a sesquiterpene diosphenol and limonenecarboxylic acid, a possible norsesquiterpene-compounds from the wood of *Cedrus deodara* Loud., *Tetrahedron*, 34, 599-602 (1978).
70. Agrawal, P.K., Rastogi, P., *Chemistry of the True Cedars*. *Biochem. Syst. Ecol.*, 12(2), 133-144 (1984).
71. Crawford, R.J., Erman, W.F., Broaddus, C.D., Metalation of limonene, a novel method for the synthesis of bisabolene sesquiterpenes. *J. American Chem. Soc.*, 94, 4298 (1972).
72. Chararas, C., Ducauze, C., Revolun, C., Olfactive adaptation and allotrophy in some specific pine Scolytidae. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. D*, 287(4), 285-288 (1978). *CA*: 90:19458 (1979).
73. Kolesnikova, K.D., Chernodubov, A. I., Deryuzhkin, R.I., Composition of essential oils in some *Pinus* and *Cedrus* species. *Rastit. Resur.* 16(1) 108-112 (1980). *CA*:92: 152875 (1985).
74. Hirao, N., Izawa, I., The constituent of the essential oil Himaraya-sugi (*Cedrus deodara* Loud.) planted in Higashiosaka-shi. *Kinki, Daigaku Rikogakubu Kenkyu Hokoku*, 15, 61-64 (1980)., *CA*:93:91890 (1980).
75. Niemann, G.J., Van Gerderen, H.H., Chemical relationship between Pinaceae. *Biochem. Syst. Ecol.* 8(3), 237-240 (1980)., *CA*:93:164417 (1980).
76. Hornok, L., (Ed.), *Cultivation and Processing of Medicinal Plants*, Wiley (1992).

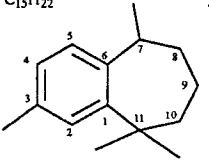
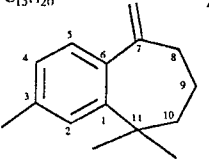
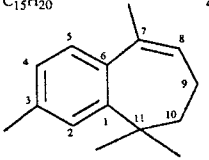
77. R. Croteau, Biochemistry of Monoterpenes and Sesquiterpenes of the Essential Oils, Herbs, Species and Medicinal Plants, Eds. L.E. Craker, J.E. Simon, Haworth Press, vol.1, 81-113 (1986).
78. S. Dev ile şahsi görüşme.
79. Kolesnikova, K.D., Essential oils of some Conifers. Rastit. Resur. 21(2), 130-140 (1985)., CA:103:42379 (1985).
80. Itokawa, H., Hirayama, F., Funakoshi, K., Takeya, K., Studies on the antitumor Bisabolene sesquiterpenoids isolated from *Curcuma xanthorrhiza*. Chem. Pharm. Bull., 33(8), 3488-3492 (1985).
81. Plattier, M., Teisseire, P., An. Acad. Bras. Cienc. 44(suppl.), 392-404 (1972).

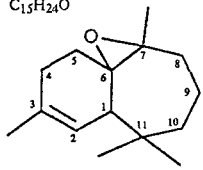
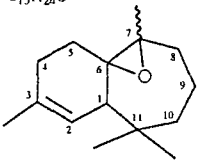
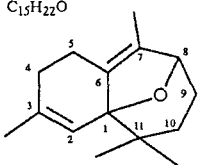
EK

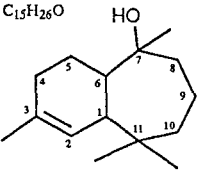
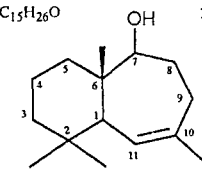
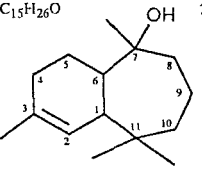
**Sedir Türleri ile Yapılan Çalışmalardaki Bileşenlerin
NMR Değerleri**

Adı	C-2	C-3	C-7	C-8	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{24}$ 204  α -Himakalen	δ 5.37 ppm 3H	δ 1.80 ppm 3H	δ 4.72 ppm 2H		δ 0.97 ppm 3H	δ 1.00 ppm 3H	18
	δ 5.45 ppm 1H, br s	δ 1.66 ppm 3H, br s	δ 4.70 ppm 2H, s		δ 0.97 ppm 3H, s	δ 1.00 ppm 3H, s	11
	δ 5.49 ppm 1H, s	δ 1.68 ppm 3H	δ 4.73 ppm 2H, m		δ 0.96 ppm 3H, s	δ 1.00 ppm 3H, s	*
$C_{15}H_{24}$ 204  β -Himakalen	δ 5.32 ppm 1H, br m	δ 1.73 ppm 6H, s	δ 1.73 ppm 6H, s		δ 0.73 ppm 3H, s	δ 0.97 ppm 3H, s	18
	δ 5.38 ppm 1H, br m	δ 1.70 ppm 6H, s	δ 1.70 ppm 6H, s		δ 0.70 ppm 3H, s	δ .095 ppm 3H, s	11
	δ 5.43 ppm 1H, br m	δ 1.92 ppm 6H, br s	δ 1.92 ppm 6H, br s		δ 0.75 ppm 3H, s	δ 0.99 ppm 3H, s	*
$C_{15}H_{24}$ 204  γ -Himakalen	δ 5.55 ppm ddq	δ 1.70 ppm br s	δ 1.71 ppm br s	δ 5.47 ppm dtq	δ 1.00 ppm	δ 1.00 ppm	64
	δ 5.40 ppm 2H, br m	δ 1.66 ppm 6H, s	δ 1.66 ppm 6H, s	δ 5.40 ppm 2H, br m	δ 0.95 ppm 3H, s	δ 1.00 ppm 3H, s	11

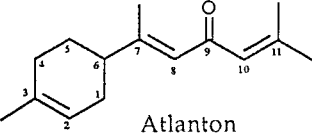
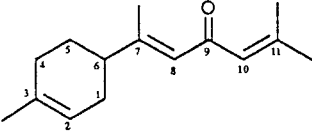
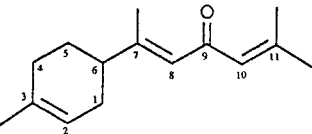
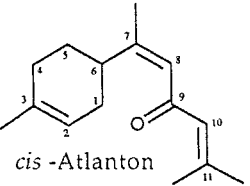
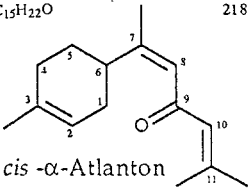
* Bu çalışmanın sonuçları

Adı	Aromatik	C-3	C-7a	C-7b	C-8	C-9	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{22}$ 202  ar-Himakalen	δ 6.75-7.07 ppm 3ArH, m	δ 2.25 ppm 3H, s	δ 1.31 ppm 3H, d, $j=7$ Hz	δ 3.18 ppm 1H, br s				δ 1.32 ppm 3H, s	δ 1.40 ppm 3H, s	20
	δ 6.75-7.07 ppm 3H, m	δ 2.25 ppm 3H, s	δ 1.31 ppm 3H, d, $j=7$ Hz	δ 3.18 ppm 1H, br s				δ 1.32 ppm 3H, s	δ 1.40 ppm 3H, s	43
$C_{15}H_{20}$ 200  α -ar-Himakalen	δ 6.83-7.10 ppm 3H, m	δ 2.28 ppm 3H, s	δ 4.91 ppm 2H, br m		δ 2.28 ppm 5H, s			δ 1.28 ppm 6H, s	δ 1.28 ppm 6H, s	43
$C_{15}H_{20}$ 200  β -ar-Himakalen	δ 6.91-7.21 ppm 3H, m	δ 2.31 ppm 3H, s	δ 2.08 ppm 3H, s		δ 5.80 ppm 1H, hump	δ 1.95 ppm 2H, s	δ 1.91 ppm 2H, d, $j=3.5$ Hz	δ 1.27 ppm 6H, s	δ 1.27 ppm 6H, s	43

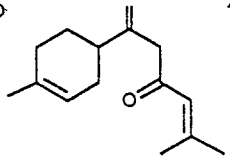
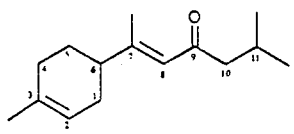
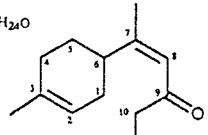
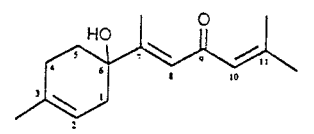
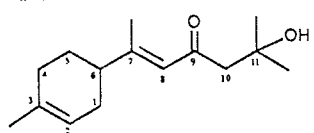
Adı	C-2	C-3	C-7	C-8	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{24}O$ 220  6,7-Epoxi himakalen	δ 5.33 ppm 1H, br m	δ 1.73 ppm 3H, d, $j=1$ Hz	δ 1.25 ppm 3H, s		δ 0.83 ppm 3H, s	δ 0.93 ppm 3H, s	43
$C_{15}H_{24}O$ 220  Epoksi- β -himakalen	δ 5.29 ppm 1H	δ 1.72 ppm 3H, d	δ 1.25 ppm 3H, s		δ 0.85 ppm 3H, s	δ 0.96 ppm 3H, s	24
$C_{15}H_{22}O$ 218  Oksidohimakalen	δ 5.43 ppm 1H, m	δ 1.68 ppm 3H, s	δ 1.72 ppm 3H, d, $j=1$ Hz	δ 4.26 ppm 1H, m	δ 0.68 ppm 3H, s	δ 1.09 ppm 3H, s	27

Adı	C-1	C-2a	C-2b	C-3	C-6	C-7	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{26}O$ 222  Himakalol		δ 5.50 ppm 1H, d j=6 Hz		δ 1.65 ppm 3H, s		δ 1.20 ppm 3H, s		δ 0.83 ppm 3H, s	δ 0.98 ppm 3H, s	58
		δ 5.55 ppm 1H, d j=6 Hz		δ 1.66 ppm 3H, br s		δ 1.20 ppm 3H, s		δ 0.83 ppm 3H, s	δ 0.98 ppm 3H, s	43
		δ 5.57 ppm 1H, m j=6 Hz		δ 1.67 ppm 3H, br s		δ 1.25 ppm 3H, s		δ 0.93 ppm 3H, s	δ 1.00 ppm 3H, s	*
$C_{15}H_{26}O$ 222  Allohimakalol	δ 2.12 ppm 1H, br d j=10 Hz	δ 0.75 ppm 3H, s	δ 0.83 ppm 3H, s		δ 1.00 ppm 3H, s	δ 3.10 ppm 1H, q j=5 Hz	δ 1.77 ppm 3H, br s	δ 5.22 ppm 1H, br d j=6 Hz		15
		δ 0.78 ppm 3H, s	δ 0.82 ppm 3H, s		δ 1.00 ppm 3H, s	δ 3.20 ppm 1H, q j=5 Hz	δ 1.77 ppm 3H, br s	δ 5.28 ppm 1H, m		43
		δ 0.79 ppm 3H, s	δ 0.83 ppm 3H, s		δ 1.01 ppm 3H, s	δ 3.20 ppm 1H, q j=4 Hz	δ 1.77 ppm 3H, m	δ 5.26 ppm 1H, br d j=5.5 Hz		*
$C_{15}H_{26}O$ 222  7-Epi-himakalol		δ 5.28 ppm 1H, br s		δ 1.70 ppm 3H, br s		δ 1.15 ppm 3H, s		δ 0.68 ppm 3H, s	δ 0.92 ppm 3H, s	43

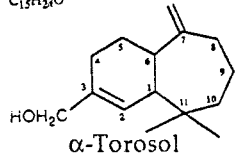
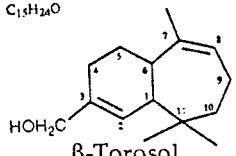
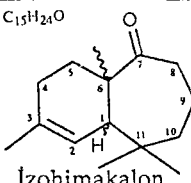
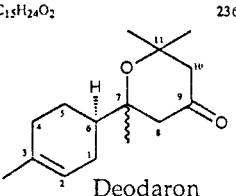
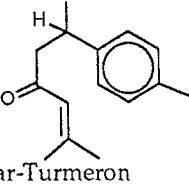
* Bu çalışmanın sonuçları

Adı	C-2	C-3	C-7	C-8	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{22}O$ 218  Atlanton	δ 5.33 ppm 1H, m	δ 1.63 ppm 3H, s	δ 2.10 ppm 3H, s	δ 5.90 ppm 1H, br s	δ 5.90 ppm 1H, br s	δ 1.85 ppm 3H, s	δ 2.10 ppm 3H, s	26
$C_{15}H_{22}O$ 218  <i>trans</i> -Atlanton	δ 5.33 ppm 1H, m	δ 1.63 ppm 3H, s	δ 2.10 ppm 6H, s	δ 5.90 ppm 2H,	δ 5.90 ppm 2H	δ 1.85 ppm 3H, s	δ 2.10 ppm 6H, s	21
	δ 5.38 ppm 1H, m	δ 1.65 ppm 3H, br s	δ 2.10 ppm 6H, s	δ 5.95 ppm 2H, br m	δ 5.95 ppm 2H, br m	δ 1.85 ppm 3H, s	δ 2.10 ppm 6H, s	43
$C_{15}H_{22}O$ 218  <i>trans</i> - α -Atlanton	δ 5.38 ppm	δ 1.63 ppm	δ 2.13 ppm	δ 6.03 ppm	δ 6.05 ppm	δ 1.86 ppm	δ 2.14 ppm	63
	δ 5.41 ppm 1H, m	δ 1.67 ppm 3H, s	δ 2.17 ppm 6H, m	δ 6.08 ppm 2H, br m	δ 6.08 ppm 2H, br m	δ 1.91 ppm 3H, d j=4 Hz	δ 2.17 ppm 6H, m	*
$C_{15}H_{22}O$ 218  <i>cis</i> -Atlanton	δ 5.40 ppm 1H, m	δ 1.66 ppm 3H, br s	δ 1.80 ppm 3H, d j=2 Hz	δ 5.95 ppm 2H, m	δ 5.95 ppm 2H, m	δ 1.89 ppm 3H, d j=1 Hz	δ 2.16 ppm 3H, d j=1 Hz	21
	δ 5.37 ppm 1H, br m	δ 1.65 ppm 3H, s	δ 1.77 ppm 3H, d j=2 Hz	δ 5.90 ppm 2H, br s	δ 5.90 ppm 2H, br s	δ 1.85 ppm 3H, d j=1 Hz	δ 2.12 ppm 3H, d j=1 Hz	43
$C_{15}H_{22}O$ 218  <i>cis</i> - α -Atlanton	δ 5.38 ppm	δ 1.61 ppm	δ 1.78 ppm	δ 5.97 ppm	δ 6.02 ppm	δ 1.85 ppm	δ 2.13 ppm	63
	δ 5.41 ppm 1H, br m	δ 1.65 ppm 3H, br s	δ 1.81 ppm 3H, d j=2 Hz	δ 6.02 ppm 2H, m	δ 6.02 ppm 2H, m	δ 1.88 ppm 3H, d j=1 Hz	δ 2.16 ppm 3H, d j=1 Hz	*

* Bu çalışmanın sonuçları

Adı	C-2	C-3	C-7	C-8	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{22}O$ 218  β -Atlanton	δ 5.30 ppm 1H, m	δ 1.61 ppm 3H, br s	δ 3.07 ppm 2H, s	δ 4.77 ppm 2H, br s	δ 6.06 ppm 1H, m	δ 1.84 ppm 6H, br s	δ 2.10 ppm 6H, br s	71
	δ 5.39 ppm 1H, s	δ 1.64 ppm 3H, s	δ 3.13 ppm 2H, s	δ 4.86 ppm 1H, s δ 4.97 ppm 1H, s	δ 6.15 ppm 1H, s	δ 1.89 ppm 3H, s	δ 2.15 ppm 3H, s	80
$C_{15}H_{24}O$ 220  (E)-10,11-Dihydroatlanton	δ 5.35 ppm 1H, m	δ 1.64 ppm 3H, br s	δ 2.09 ppm 3H, d j=1.5 Hz	δ 5.96 ppm 1H, d j=1 Hz		δ 0.91 ppm 6H, d j=6.5 Hz	δ 0.91 ppm 6H, d j=6.5 Hz	62
	δ 5.41 ppm 1H, br s	δ 1.66 ppm 3H, br s	δ 2.12 ppm 3H, d j=1.5 Hz	δ 6.06 ppm 1H, br s		δ 0.92 ppm 6H, d j=6.5 Hz	δ 0.92 ppm 6H, d j=6.5 Hz	*
$C_{15}H_{22}O$ 220  (Z)-10,11-Dihydroatlanton	δ 5.34 ppm 1H, m	δ 1.64 ppm 3H, br s	δ 1.78 ppm 3H, d j=1.5 Hz	δ 5.91 ppm 1H, q j=1 Hz		δ 0.91 ppm 6H, d j=6.5 Hz	δ 0.91 ppm 6H, d j=6.5 Hz	62
	δ 5.39 ppm 1H, br s	δ 1.65 ppm 3H, s	δ 1.81 ppm 3H, d j=1.5	δ 6.01 ppm 1H, br s		δ 0.92 ppm 6H, d j=6.5 Hz	δ 0.92 ppm 6H, d j=6.5 Hz	*
$C_{15}H_{22}O_2$ 234  <i>trans</i> -Atlanton-6-ol	δ 5.33 ppm 1H, m	δ 1.72 ppm 3H, br s	δ 1.88 ppm 3H, s	δ 6.13 ppm 1H, br s	δ 6.48 ppm 1H, br s	δ 2.13 ppm 6H, br s	δ 2.13 ppm 6H, br s	44
$C_{15}H_{24}O_2$ 236  Atlantolon	δ 5.37 ppm 1H,	δ 1.65 ppm 3H, s	δ 2.13 ppm 3H, s	δ 5.93 ppm 1H, br s		δ 1.19 ppm 6H, s	δ 1.19 ppm 6H, s	26

* Bu çalışmanın sonuçları

Ad ₁	C-2	C-3	C-6	C-7	C-8	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{24}O$ 220  α -Torosol	δ 5.72 ppm 1H, s	δ 3.92 ppm 2H, s		δ 4.72 ppm 2H, s		δ 0.97 ppm 3H, s	δ 1.02 ppm 3H, s	44
$C_{15}H_{24}O$ 220  β -Torosol	δ 5.52 ppm 1H, m	δ 4.03 ppm 2H, s		δ 1.73 ppm 3H, s	δ 5.88 ppm 1H, d	δ 1.00 ppm 3H, s	δ 1.05 ppm 3H, s	44
$C_{15}H_{24}O$ 220  Izohimakalon	δ 5.50 ppm 1H, br s j=8 Hz	δ 1.80 ppm 3H, br s	δ 1.13 ppm 3H, s		δ 2.60 ppm 2H, m	δ 0.75 ppm 3H, s	δ 0.98 ppm 3H, s	28
Ad ₁	C-2	C-3	C-7	C-8	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{24}O_2$ 236  Deodaron	δ 5.26 ppm 1H, m	δ 1.62 ppm 3H, br s	δ 1.16 ppm 3H, s	δ 2.28 ppm 2H, s		δ 1.28 ppm 6H, s	δ 1.28 ppm 6H, s	26
	δ 5.33 ppm 1H, br m	δ 1.62 ppm 3H, br s	δ 1.17 ppm 3H, s	δ 2.32 ppm 4H, br s	δ 2.32 ppm 4H, br s	δ 1.25 ppm 6H, s	δ 1.25 ppm 6H, s	43
Ad ₁	Ar	C-3	C-7	C-8	C-10	C-11a	C-11b	Kaynak
$C_{15}H_{20}O$ 216  ar-Turmeron	δ 6.97 ppm 4H, s	δ 2.21 ppm 3H, s	δ 1.20 ppm 3H, d δ 3.23 ppm 1H, m	δ 2.57 ppm 2H, m	δ 5.91 ppm 1H, m	δ 1.75 ppm 3H, s	δ 2.04 ppm 3H, s	71