

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIĞLA AĞACI (*Liquidambar orientalis* Mill.) YAĞININ BİLEŞİMİNİN
BELİRLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI BİLEŞENLERİNDEN
KOKULU TÜREVLERİN SENTEZLENMESİ**

NİLAY TEKER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
Danışman: Yrd. Doç. Dr. HAKAN KOLANCILAR
EDİRNE – 2013

**SIĞLA AĞACI (*Liquidambar orientalis* Mill.) YAĞININ BİLEŞİMİNİN
BELİRLENMESİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI BİLEŞENLERİNDEN
KOKULU TÜREVLERİN SENTEZLENMESİ**

NİLAY TEKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2013

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

İmza

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU

Doç. Dr. Murat YURTCAN

Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR

Tarih: 11 / 10 / 2013

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORGANİK KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

11 / 10 / 2013

Nilay TEKER

Yüksek Lisans Tezi

Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Yağının Bileşiminin Belirlenmesi,
Karakterizasyonu ve Bazı Bileşenlerinden Kokulu Türevlerin Sentezlenmesi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Sığla yağı relict ve endemik bir tür olan Anadolu Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.)' ndan elde edilir. Bu balsam hem uçucu yağları hem de reçineli yapıları içerdiğinden oleoresin grubuna aittir. Bu tezin amacı sığla yağında bulunan bileşikleri izole etmek ve kokulu bileşiklerin sentezinde hammadde olarak kullanmaktır. İzole edilen bileşikler kokulu bileşikler olan ester ve alkollere dönüştürülmüştür. Bileşiklerin yapıları NMR ve IR spektrometreleri ile tayin edilmiştir.

Yıl : 2013

Sayfa sayısı : 78

Anahtar Kelimeler : Sığla yağı, Anadolu Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.),
Sinnamik asit türevleri

Master Thesis

Characterization and Determination of Composition of Sığla Tree (*Liquidambar orientalis* Mill.) Oil and Synthesis of Some Scented Derivatives of Some Compounds

Trakya University Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Chemistry

ABSTRACT

Sığla oil is obtained from Anatolia Sığla Tree (*Liquidambar orientalis* Mill.) which is a kind of relict and endemic. This balsam is belong to oleresin group because of including both essential oil and resin structure. The goal of this thesis is to isolate the compounds which are found in sığla oil and to use as a raw material in the synthesis of scented compounds. The isolated compounds have been converted to esters and alcohols which are scented compounds. The structure of the compounds have been determined by NMR and IR spectrometer.

Year : 2013

Number of Pages : 78

Keywords : Sığla oil, Anatolia Sığla Tree (*Liquidambar orientalis* Mill.), cinnamic acid derivatives

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR danışmanlığında hazırlanarak, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne tez olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamın her safhasında bilgi ve tecrübesiyle yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince üzerimde emeği geçen hocalarım Prof. Dr. Ömer ZAIM, Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU, Doç. Dr. Mesut KAÇAN, Yrd. Doç. Dr. Hayrettin BENEK, Yrd. Doç. Dr. H.R. Ferhat KARABULUT, Yrd. Doç. Dr. Özlem DEMİRKIRAN, Yrd. Doç. Dr. Mesut BOZ ile analizlerime yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Kenan SEZER ve Uzm. Tahir BAKKAL'a teşekkür ederim.

Literatür araştırmamda bilgi, öneri ve kaynaklarını paylaşan Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa CENGİZ' e, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY' a, Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Öğretim Üyesi Abdullah İSTEK' e, Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Temel ÖZEK' e; sığla yağının temininde yardımcı olan Köyceğiz Orman İşletme Müdürü Ramazan USLU ve Teknisyen Burhan DUYGULU' ya; sığla yağının GC-MS analizlerini gerçekleştiren Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Merkez Laboratuvarı Uzmanları' ndan Uzm. Dr. Bayram KIZILKAYA ve Uzm. Dr. Gülen TÜRKER' e; sığla yağı ile ilgili bir tez hazırlayacağımı söylediğimde bu konuda destek veren Biyolog Okan ÜRKER' e ve Kali Kimya Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi Laboratuvar Şefi Olcay EMRE' ye teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan arkadaşlarım alfabetik sıraya göre: Ali Osman' a, Betül' e, İlyas' a, Nil' e, Nur' a, Pınar' a, Semih' e ve Yusuf' a teşekkür ederim. Adlarını yazmam sayfalar alacak olan çeşitli dönemlerde tanıştığım tüm arkadaşlarıma da teşekkür ediyorum.

Ama en büyük teşekkürü beni dünyaya getiren, her türü sıkıntı ve mutluluğuma ortak olan ve sonuna kadar yanımda olmasını istediğim aileme ve sevdiklerime ediyorum. Umarım bir gün benimle daha fazla gurur duyarsınız...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Amaç	1
BÖLÜM 2: KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Sığla Ağacının Genel Özellikleri	3
2.2. Sığla Yağı Elde Etmede Kullanılan Yöntemler	6
2.3. Sığla Yağının Özellikleri	8
2.3.1. Sığla Yağının Kimyasal Yapısı	9
2.3.2. Sığla Yağının Kullanım Alanları	18
2.3.3. Sığla Yağının Ticari Kullanım Çeşitleri	19
2.3.4. Sığla Yağının Standardı	21
2.4. Sığla Yağının Ekonomisi	22
2.5. Sığla Yağının İhracatı	25
2.6. Koku ve Parfüm	26
2.7. Doğal ve Sentetik Ürünlerdeki Kokulu Bileşik Grupları	27
2.7.1. Hidrokarbonlar	28
2.7.2. Alkoller ve Fenoller	28
2.7.3. Aldehitler	29
2.7.4. Ketonlar	30
2.7.5. Asit, Eter, Ester ve Laktonlar	30
2.7.6. Terpenler	30

2.8. Sıgla Yağında Bulunan Bileşenlerin Fonksiyonel Gruplarının Reaksiyonları	32
2.8.1. Alkenlerin Reaksiyonları	32
2.8.2. Alkollerin Reaksiyonları	32
2.8.3. Asit ve Esterlerin Reaksiyonları	36
BÖLÜM 3: MATERYAL VE YÖNTEMLER	39
3.1. Kullanılan Kimyasallar	39
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	41
3.3. Uygulanan Yöntem	42
BÖLÜM 4: DENEYLER VE SONUÇLAR	43
4.1. Ham Sıgla Yağından Sinamik Asit Eldesi	43
4.2. Sinamik Asitten Metil Sinamat Sentezi	46
4.2.1. Yöntem 1	46
4.2.2. Yöntem 2	47
4.3. Sinamik Asitten Etil Sinamat Sentezi	49
4.4. Sinamik Asitten 3-Fenil Propanol Sentezi	51
4.5. Sinamik Asitten 3-Hidroksi-3-Fenil Propanoik Asit Sentezi	53
4.5.1. Yöntem 1	53
4.5.2. Yöntem 2	54
4.6. Metil Sinamattan Sinamil Alkol Sentezi	54
4.7. Ham Sıgla Yağındaki Estere Bağlı Alkol Bileşiklerinin Belirlenmesi	56
4.8. Ham Sıgla Yağından Elde Edilen Alkol Bileşiklerinin Esterleşmesi	58
4.9. Ham Sıgla Yağındaki Triterpenik Yapıların Araştırılması	61
BÖLÜM 5: TARTIŞMA VE ÖNERİLER	63
BÖLÜM 6: EKLER	66
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

CAS	Kimyasal Kayıt Servisi
d	Dublet
DMSO₄	Dimetil sülfat
dt	Dubletin tripleti
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü-Infrared Spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GC-MS-DS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi-Kayıt Sistemi
IR	Infrared (Kızıl ötesi)
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği Adlandırma Sistemi
m	Multiplet
MeOH	Metanol
MHz	Mega Hertz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
p	Pentet
q	Kuartet
RT	Alıkonma zamanı
s	Singlet
t	Triplet
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
UV	Ultraviyole

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. H. Hafizoğlu' na göre sığla yağının kimyasal bileşimi	11
Tablo 2.2. Sığla yağının uçucu bileşenleri	12
Tablo 2.3. Alkali ile hidroliz edilmiş sığla yağının bileşenleri	12
Tablo 2.4. Üç farklı teknik kullanılarak elde edilen sığla yağının belirlenebilen bazı bileşenleri	14
Tablo 2.5. Türk ve Honduras tipi sığla yağlarının uçucu bileşenlerinin % miktarının karşılaştırması	15-16
Tablo 2.6. Türk ve Honduras tipi sığla yağının standartlarının karşılaştırması	22
Tablo 2.7. 1950-2007 yılları arasında Devlet Orman İşletmeleri tarafından yapılan sığla yağı üretim miktarları	23
Tablo 4.1. Sinnamik asidin genel zellikleri	45
Tablo 4.2. Metil sinnamatın genel zellikleri	48
Tablo 4.3. Etil sinnamatın genel zellikleri	50
Tablo 4.4. 3-Fenil propanolün genel zellikleri	52
Tablo 4.5. Sinnamil alkolün genel zellikleri	55
Tablo 4.6. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin GC-MS analiz verileri	57
Tablo 4.7. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterlerinin GC-MS analizi	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. <i>Liquidambar</i> türlerinin Dünya üzerindeki dağılımı	4
Şekil 2.2. Sığla ağacı (<i>Liquidambar orientalis Mill.</i>)' nın Türkiye' deki dağılımı	4
Şekil 2.3. Sığla ağacının yaprak, tohum ve meyvesi	5
Şekil 2.4. Sığla yağının bazı bileşenleri	17
Şekil 3.1. Ham sığla yağına uygulanan yöntemlerin akım şeması	42
Şekil 4.1. Ham sığla yağından sinnamik asit eldesi	43
Şekil 4.2. Sinnamik asitten metil sinnamat sentezi (1. Yöntem)	46
Şekil 4.3. Sinnamik asitten metil sinnamat sentezi (2. Yöntem)	47
Şekil 4.4. Sinnamik asitten etil sinnamat sentezi	49
Şekil 4.5. Sinnamik asitten 3-Fenil propanol sentezi	51
Şekil 4.6. Sinnamik asitten 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezi (1. Yöntem)	53
Şekil 4.7. Sinnamik asitten 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezi (2. Yöntem)	54
Şekil 4.8. Metil sinnamattan sinnamil alkol sentezi	54
Şekil 4.9. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin GC-MS analizi	56
Şekil 4.10. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin asetil klorürle esterleşmesi	58
Şekil 4.11. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterlerinin GC-MS analizi	59
Şekil 4.12. Sitoresin (Sitoresinon ve Sitoresinol) yapıları	62
Şekil 4.13. Mavi renkli lekeye ait ¹ H NMR spektrumu	62
Şekil 4.14. Kırmızı renkli lekeye ait ¹ H NMR spektrumu	62
Şekil 6.1. Sinnamik asidin ¹³ C NMR spektrumu	66
Şekil 6.2 Sinnamik asidin ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil 6.3. Sinnamik asidin IR spektrumu	67
Şekil 6.4. Metil sinnamatın ¹ H NMR spektrumu (1. ve 2. Yöntem)	68
Şekil 6.5. Metil sinnamatın FT-IR spektrumu (1. ve 2. Yöntem)	68

Şekil 6.6. Etil sinnamatın ^1H NMR spektrumu	69
Şekil 6.7. Etil sinnamatın FT-IR spektrumu	69
Şekil 6.8. 3-Fenil propanolün ^1H NMR spektrumu	70
Şekil 6.9. 3-Fenil propanolün FT-IR spektrumu	70
Şekil 6.10. Sinnamil alkolün ^1H NMR spektrumu	71
Şekil 6.11. Sinnamil alkolün FT-IR spektrumu	71
Şekil 6.12. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin ^1H NMR spektrumu	72
Şekil 6.13. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin FT-IR spektrumu	72
Şekil 6.14. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirilmesiyle oluşan karışıma ait ^1H NMR spektrumu	73
Şekil 6.15. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirilmesiyle oluşan karışıma ait FT-IR spektrumu	73

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Giriş ve Amaç

Sığla yağı (storaks), Dünya’ da sadece güneybatı Türkiye’ de sınırlı bir alanda yayılış gösteren Anadolu Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Miller)’ ndan elde edilen bir balsamdır. Normal şartlarda ağacın gövdesinde bulunmayan bu balsam ancak bir yaralanma neticesinde ortaya çıkar [1,2,3].

Farmakognozide bu balsam *Styrax liquidus*, *Styrax cradus*, *Styrax* reçinesi ve sığla yağı olarak adlandırılır [4]. Sığla yağı yapısı itibariyle oleoresinler grubuna dahildir. Oleoresin grubu maddeler, uçucu yağ ve reçine karışımı olarak tanımlanır. Sığla yağının bu gruptaki maddelerden tek farkı fazla miktarda serbest ve ester halinde aromatik asit (sinnamik asit) bulundurmasıdır [5].

Sığla ağacı Üçüncü Tersiyer Dönem’ den beri, yani 65 milyon yıldır varlığını sürdürmektedir. Rodos ve Kıbrıs adalarındaki bölgesel yayılışının dışında doğal olarak sadece Türkiye’ nin güneybatısında yetişen relik⁽¹⁾-endemik⁽²⁾ bir türdür [4,6,7,8,9,10,11,12]. Fakat bazı Türk araştırmacıları Anadolu sığlasının Rodos ve Kıbrıs’ ta da yetişmesinden dolayı endemik tür olamayacağını söylemektedirler. Hâlbuki kaynaklarda bu türün, eski dönemlerde Rodos ve Kıbrıs’ a götürülerek kültüre alındığı bildirilmektedir [9,10].

(1) Relikt: kalıntı, eskiden günümüze kalma. Relikt bitki, 4. Jeolojik zamandaki Buzul Devri’ nde geniş bir yayılım alanına sahipken, iklim koşullarının değişmesi üzerine günümüzde zorlukla yaşamını sürdüren bitki toplulukları veya bunların üyelerine verilen isimdir.

(2) Endemik: alanları belirli bir ülkeye veya bölgeye ait olan yerel ve çok ender bulunan türlere denir.

Sığla ağacı bugün Çine Çayı, Datça, Köyceğiz, Fethiye arasındaki alanda dağılım göstermektedir. Dere boylarında ve taban suyu yüksek alanlarda gruplar halinde veya tek tek görülebilen bu ağaç türünün orman olabildiği tek yer Köyceğiz Gölü çevresidir [4,8,9,10,11,12].

Bu çalışmada sığla ağacının genel özellikleri, sığla yağı elde etmede kullanılan yöntemler, sığla yağının özellikleri (kimyasal yapısı, kullanım alanları, ticari kullanım çeşitleri ve standardı), ekonomisi ve ihracatı hakkında genel bilgiler verilmiştir. Ardından sığla yağının kullanım alanlarından biri olan parfümün tarihçesinden ve kokulu uçucu yağlar içerisinde bulunan bileşik grupları ile bunların verdiği bazı reaksiyonlardan bahsedilmiştir.

Bu tezde amaç, sığla yağının yapısında doğal olarak bulunan birtakım bileşikleri çeşitli yöntemler kullanarak elde etmektir. Ayrıca elde edilen bileşiklerden de yola çıkarak farklı bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için de öncelikle sığla yağının yapısında fazla miktarda bulunan ve parfümeride de kullanılan sinnamik asit elde edilmeye çalışıldı. Sığla yağının içerisinde ester halinde bulunan sinnamik asit alkali ile hidroliz edilerek serbest sinnamik asit, estere bağlı alkol bileşikleri ve triterpenik yapıların elde edilmesi hedeflendi. Daha sonra da elde edilen bileşiklere çeşitli sentez yöntemleri uygulanarak farklı kimyasal maddeler elde edildi. Elde edilen maddelerin yapıları Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve Infrared (IR) spektrometresi ile tayin edildi.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sığla Ağacının Genel Özellikleri

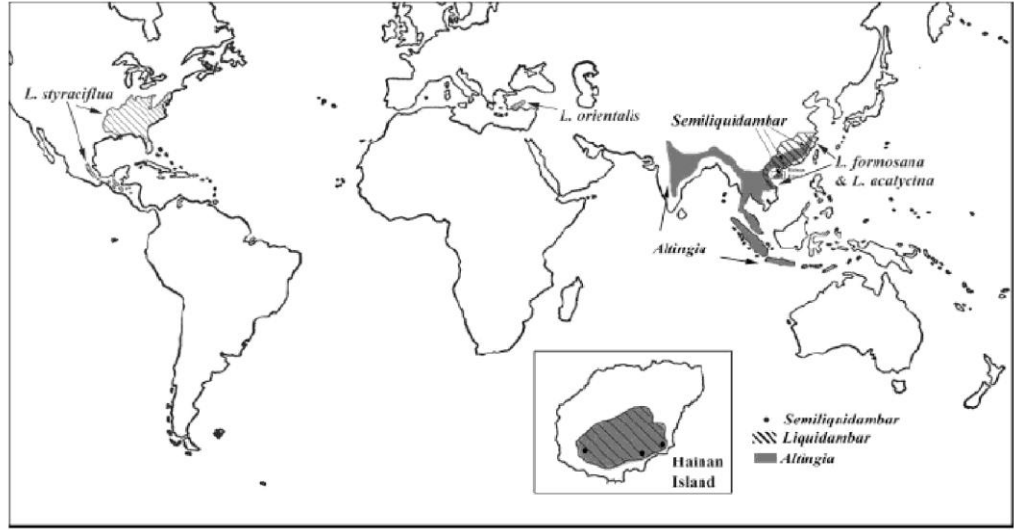
Ülkemizde amberi sail denilen [9,13] bugünse günlük yada sığla ağacı olarak bilinen *Liquidambar orientalis*, *Hamamelidaceae* familyasının *Bucklandioideae* alt familyasının, *Liquidambar* cinsinin ülkemizde yayılış gösteren türüdür [1,4,9,11,13,14]. Ancak son yıllarda yapılan sistematik çalışmalarda bu cins, *Altingia* ve *Semiliquidambar* cinsleri ile birlikte *Altingiaceae* familyası altında değerlendirilmeye başlanmıştır. *Liquidambar*, Latince *liquidus* ve Arapça *amber* sözcüklerinin birleştirilmesinden meydana gelen güzel kokulu sıvı anlamına gelmektedir [4,9,10].

Liquidambar cinsinin dünyada yaygın olarak 5 türü bulunmaktadır [3,4,9,10,13,14,15].

1. *Liquidambar orientalis* Mill. (Türkiye' nin güneybatısı, Rodos ve Kıbrıs' ta),
2. *Liquidambar styraciflua* (Kuzey Amerika' nın doğusunda ve Atlas Okyanusu' na yakın yerlerde),
3. *Liquidambar macrophylla* Oerst. (Kuzey Amerika' nın orta kesimlerinde),
4. *Liquidambar adentata* Merr. (Çin' in doğusunda),
5. *Liquidambar formosana* veya *Liquidambar acalycina* (Güney, Güneybatı ve Orta Çin ve Tayvan' da),

L. acalycina, *L. formosana*' ya kıyasla Çin' in daha yüksek kesimlerinde yayılış göstermektedir.

Ayrıca *L. formosana*' ya yakın akraba olan *Liquidambar maximowiczii* Miq. Japonya' da; *Liquidambar Rosthornii* Diels ise Çin' de doğal yayılış göstermektedir [3,13,14].



Şekil 2.1. *Liquidambar* türlerinin Dünya üzerindeki dağılımı [4,10]

Doğal yayılışı bakımından sadece Türkiye' ye özgü bir tür olan *L. orientalis* Muğla iline bağlı Marmaris, Fethiye, Köyceğiz ve Ula yörelerinde; Denizli ilinin Günlük Çayı, Gerenis Çayı, Gölcük Köyü çevresinde; Antalya' daki Aksu Vadisi çevresinde ve Isparta ili Sütçüler' de yetişmektedir [4,8,9,10,11,12].



Şekil 2.2. Sığla ağacı (*Liquidambar orientalis* Miller)' nın Türkiye' deki dağılımı [4,10]

Yayılış alanları, taban suyunun bulunduğu vadiler ve deniz seviyesinin 300-400 metre yüksekliğinde bulunan yerlerdir. Sığla ağacı yaprak döken ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak 15-25 metre boylanabilen çınara benzeyen bir ağaçtır. Fakat sığla ağacının yaprakları çınardan daha açık renkli; meyvesi de çınara nazaran daha küçük, daha az tüylü ve daha sivridir. Bu benzerlik sığla ağaçlarının geçmişte tahribatına da yol açmıştır.



Şekil 2.3. Sığla ağacının yaprak, tohum ve meyvesi [10]

Sığla ağacı yetiştiği bölgelerde Günlük ağacı olarak bilinmektedir. Alçak yerlerde, ovalarda ve dere boylarında yetişen ağaçlara Taban Günlüğü; yüksek yerlerde ve dağlarda yetişen ağaçlara da Dağ Günlüğü adı verilmektedir. Ağaç tohum, kök ve kütük sürgünlerinden yetişir ve 200-300 yıl kadar yaşayabilir. Kökleri genellikle yatay gelişir fakat yamaçlarda ve kurak yerlerde kazık kök şeklinde yetişebildiği literatürlerde belirtilir [1,2,3,4,8,9,10,11,12,13,14,16].

2.2. Sığla Yağı Elde Etmede Kullanılan Yöntemler

Sığla ağacından yağ ve buhur elde edilmesi yüzyıllar öncesine dayanmaktadır [1,2,3,4,11,15]. Günümüzde sığla yağı elde etmede kullanılan yöntemler yöre halkının kullandığı geleneksel yöntemlerdir.

Sığla yağı eldesi vejetasyon⁽³⁾ mevsimiyle başlayıp yaprak dökümüne kadar devam etmektedir. Sığla yağının elde etme aşamaları sırasıyla;

- Ağaç seçimi
- Kabuk sıyırma
- Damar açma (yaraların açılması)
- Sur
- Sur arkası
- Sefer
- Kara kap
- Kapçıkların⁽⁴⁾ taşınması ve depolanması
- Kaynatma
- Presleme
- Dinlendirme
- Kaplara doldurma şeklindedir [1,3].

a) Ağaç Seçimi: Üretimin sürekliliği ve ağaçların fazla zarar görmemeleri için ağaç seçimi önemlidir. Yağ çıkarılacak ağaçların çapı taban günlüklerinde 15 cm, dağ günlüklerinde ise 10 cm' den az olmamalıdır. Ayrıca seçilecek ağaçların gövdeleri de düzgün olmalıdır. Bu etkenler göz önüne alınmadığında verim düşük olacak ve ağaçların gelişimi kötü yönde etkilenecektir. Sığla yağı üretiminde kullanılan ormanlar gen ormanlar ve nadas ormanlar şeklinde ikiye ayrılmaktadır. İlk defa yağ çıkarılacak olan ormanlara gen ormanlar; daha önceden yağ çıkarılmış ve sonradan ağacın eski halini alması için 3-4 yıl dinlenmeye bırakılan ormanlara ise nadas orman denir.

(3) Vejetasyon: Bitkinin tohumdan gelişip tekrar tohum verecek hale gelene kadar geçen dönemidir.

(4) Kapçık: Diri odun parçacıkları, kambiyum dokusu, kabuk ve yağ ile karışık olan kısmıdır.

b) Kabuk Sıyırma (Kızartma) : Bu işlem mart ayının son haftasında yapılır. İnsan kolunun uzanabileceği yükseklikten başlayarak 50 cm uzunluğundaki kabuk ve kambiyum tabakasının az bir kısmının kaşık denilen aletle sıyırılması işlemidir.

c) Damar Açma (Yaraların Açılması) : Kabuğu sıyırılmış olan ağaçlar bu şekilde 1 ay bekletilir. Damar açma işlemine mayıs ayı içerisinde başlanılır. Dış kabuk, kambiyum ve çok az miktarda diri oduna girilerek yapılan bu işleme damar açma adı verilir.

Sığla ağacından sürekli yağ elde etmek ve ağacın yaşamını sürdürebilmesini sağlamak için gövdede açılacak damarların uzunluğu, genişliği ve derinliği önemlidir. Açılacak damarların uzunluğu 50-70 cm, genişliği en fazla 5 cm ve derinliği ise 3-4 mm olmalıdır. Damar sayısı ise ağacın çapına göre belirlenir. Damar sayısı 20 cm çapta 1 damar; 21-30 cm çapta için 2 damar, 31-36 cm çapta 3 damar; 37-40 cm çapta 4 damar ve 40 cm çapından büyük ağaçlarda ise 5 damar şeklindedir.

d) Sur: Damar açma işlemi mayıs ayı sonuna kadar devam eder. Bu işlem tamamlandıktan 1 hafta sonra yara yüzeyinin tekrardan kaşıkla sıyırılması işlemine sur adı verilir.

e) Sur Arkası (Sur Ardı) : Sur işleminden 15 gün sonra yağ alma işlemi başlamaktadır. İlk alınan kabukla karışık halde bulunan ve yağ miktarı oldukça düşük olan kapçığa sur arkası denir.

f) Sefer: Sur arkası işleminden 2 hafta sonra temmuz ayı ortalarından başlayıp genellikle hava koşullarına bağlı olarak 15 günde bir, ekim ayı sonuna kadar devam eden asıl yağ toplama işlemine denir.

g) Karakap: Bazen ağaçtan fazla miktarda yağ sızmaktadır. Bu fazla miktarda sızan yağ ağacın dip kısımlarına kadar ilerlemekte, güneş, rüzgâr ve diğer hava koşullarının etkisiyle katılaşmakta ve renkleri değişmektedir. İşte bu yağların kasım ayı içerisinde son ürün olarak toplanmasına karakap adı verilmektedir.

- h) Kapçıkların Taşınması ve Depolanması:** Damarlardan sızan yağlar kaşıklar yardımıyla toplanıp kıl torbalara, kıl torbalardan da çuvallara doldurulur. Bu çuvallar aynı gün içerisinde preslenmeye götürülür ve en fazla 2 gün içinde sıkma (yağ ile buhurun birbirinden ayrılması) işlemine tabi tutulur. Sıkma işleminin yapıldığı yerlere döğen adı verilir.
- i) Kaynatma:** Döğen yerine getirilen kapçıklar, kabuk ve yağının birbirinden ayrılması için kaynatılır. Bu işlem su kaynamaya başladıktan 15-20 dakika sonra sona erer.
- j) Presleme (Sıkma):** Presleme işlemi yağın, diri odun parçacıkları, kambiyum dokusu ve kabuklardan ayrılması için yapılan işlemlerin tümüdür. Yağın bu maddelerden ayrıldıktan sonra geriye kalan kısmına buhur denilmektedir.

Bu şekilde geleneksel olarak elde edilen balsamik madde ham sığla yağıdır ve endüstriyel olarak kullanılmamaktadır. Koyu gri-siyah renktedir. Bu şekilde sığla yağı üretim ve satış işlemleri Orman Genel Müdürlüğü' ne bağlı Orman İşletmeleri' nde yapılmaktadır [1,3,4,6].

2.3. Sığla Yağının Özellikleri

Sığla yağı; Storaks, Levant storaks, *Styrax orientalis liquidus* ve Sweet gum isimleriyle bilinen bir balsamdır. Kahverengimsi sarı renge sahip olan sığla yağının oksidasyona maruz kalan yüzeyi grimsi renktedir. Balsam kıvamlı, yapışkan ve bulanık bir görünümündedir. Vanilya kokusuna benzeyen, ısıtıldığı zaman da tarçın kokusu veren bir koku tipine sahiptir. Yoğunluğu $1.091-1.113 \text{ g/cm}^3$ tür. Arıtılmamış (rafine edilmemiş) sığla yağında % 11-14 su bulunurken, arıtılmış sığla yağında ya hiç su bulunmamakta veya çok az miktarda su bulunmaktadır. Suda çözünmez fakat eter, aseton ve petrol eteri gibi çözücülerde büyük oranda çözünebilmektedir. Asit sayısı 50-85; sabunlaşma sayısı da 160-180 arasında değişmektedir [3,15].

2.3.1. Sığla Yağının Kimyasal Yapısı

Sığla yağının kimyasal yapısının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar 16. yüzyılda başlamış ve elde edilen ilk bileşik sinnamik asit (tarçın asidi) olmuştur. Bu konuda ilk ciddi çalışma 1827 yılında Bauillon-Lagrange tarafından yapılmıştır. Bauillon-Lagrange sığla yağının destillenme sürecinde elde etmiş olduğu bileşiği benzoik asit olarak nitelendirmiştir. Fakat daha sonradan E. Simon' un yaptığı çalışmada benzoik asit olarak nitelendirilen bu yapının aslında sinnamik asit olduğu ispatlanmıştır.

1831 yılında M. Bonastre sığla yağının uçucu bir bileşeni olan ve yalnızca % 0,1' lik kısmını teşkil eden stireni (styren, styrol) ve daha sonra da sığla yağının başka bir bileşeni olan stirasini (styracin, sinnamil sinnamat) bulmuştur Böylece, sığla yağı içerisindeki sinnamik asidin hem ester halinde hem de serbest halde bulunabileceği ortaya çıkmıştır.

İlerleyen zamanlarda sığla yağının yapısındaki diğer bileşenlerin bulunmasına devam edilmiştir. Toel, 33 °C' de eriyen sığla yağının bir diğer bileşenini bulmuş fakat yapısını açıklayamamıştır. A. Strecker, Toel' in bulmuş olduğu bu bileşenin yapısının sinnamil alkol olduğunu açıklamıştır [2,3].

W.V. Miller' de sığla yağının yapısını aydınlatmak için çeşitli çalışmalar yapmıştır. Miller, sığla yağını soğuk su ve petrol eteriyle muamele ederek içerisindeki serbest halde bulunan sinnamik asidin varlığını belirlemiştir. Daha sonra da sinnamik asidin sinnamil alkolle oluşturduğu ve kapalı formülü $C_{18}H_{16}O_2$ olan stirasin yapısını belirlemiştir.

1877 yılında W.V. Miller, sığla yağının içerisinde çok miktarda bulunan fakat diğer araştırmacıların dikkatinden kaçan iki izomer madde bulmuştur. Bu izomere storaks ve resin kelimelerini birleştirerek sitoresin (storesin) adını vermiştir. Miller bu iki bileşikten α -sitoresinin erime noktasını 158-160 °C ve β -sitoresinin erime noktasını da 140-150 °C olarak belirlemiştir. W.V. Miller, bu iki izomeri de potasyum hidroksitle muamele ettiğinde farklı kristallendiklerini gözlemlemiştir ve bu çalışmaya dayanarak iki izomeri birbirinden ayırmıştır. W.V. Miller analiz yoluyla her iki izomer maddenin kapalı formülünü $C_{36}H_{58}O_3$ olarak belirlemiştir. Miller' den sonra H. Körner' de sitoresin üzerinde çalışmış ve α -sitoresinin kapalı formülünü $C_{30}H_{48}O_3 \cdot 1/2H_2O$ ve β -sitoresinin kapalı formülünü de $C_{30}H_{48}O_3 \cdot H_2O$ olarak bulmuştur. Bu açıklamalardan da

anlaşıldığı gibi Miller ve Körner tarafından bulunan sitoressinlerin aynı yapıda olup olmadığı anlaşılamamıştır. Bunun sebebi de yöntem farklılığına bağlanmıştır [2,3,5].

Bu çalışmalardan sonra 1943 yılında Guenther, su buharı destilasyonu ile sığıla yağı içerisindeki uçucu yağ miktarının % 0,5-1 arasında olduğunu belirlemiştir [2,3,6,17]. Guenther tarafından yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin sinamik asit, sinamil sinamat, 3-Fenilpropil sinamat, etil sinamat, benzil sinamat, stiren, stirokamfen, vanilin, naftalin, 3-Fenil propanol, benzil alkol ve sinamil alkol oldukları açıklanmıştır [3,15,17,18,19].

1949’ da S. Huş’ da sığıla yağının yapısındaki bileşenlerin tespitine yönelik çeşitli çalışmalar yapmıştır. Huş, sığıla yağını eterle karıştırıp çözünen ve çözünmeyen şekilde iki ayrı kısım elde etmiştir. Çözünen kısma eter ilave edip sulu bazla muamele ederek sinamik asidin tuzunun sulu ortama geçmesini sağlamıştır. Fazlar ayrıldıktan sonraki sulu kısma da asit ilave ederek serbest hale geçen sinamik asidi elde etmiştir [2,3].

1963 yılında S. Huneck sığıla yağının yapısında oleanolik asit, 3-Epioleanolik asit şeklinde triterpenik asitler tespit etmiştir [3,15,19,20].

1973 yılında G. Igolen sığıla yağının uçucu bileşenlerini aydınlatmaya yönelik çalışmalar yapmış ve bu çalışmalar neticesinde sığıla yağının yapısındaki stiren, sinamil alkol, 3-Fenil propanol, 3-Fenilpropil sinamat, sinamil sinamat, sinamik asit ve vanilin gibi çeşitli uçucu bileşenlerini belirlemiştir [3,19].

1974 yılında M. Tanker ve E. Sayron sığıla yağının bileşiminde bulunan ve yapısı tam olarak aydınlatılamamış olan sitoressinin ve diğer bileşiklerin tespitine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda sığıla yağının yapısındaki sinamik asit ile stiren, sinamil sinamat, 3-Fenilpropil sinamat, etil sinamat, benzil sinamat, 3-Fenil propanol, benzil alkol, benzaldehit, sinamaldehit ve vanilin gibi diğer bileşiklerin ince tabakada verdiği lekeler incelenmiştir. Ayrıca Tanker ve Sayron sığıla yağından kolon kromatografisi ve balsam ekstratlarını çöktürme yoluyla sitoressini elde etmişler ve elde etmiş oldukları sitoressine ince tabaka, elementel analiz, UV, IR ve NMR spektroskopisi yöntemlerini uygulamışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda sitoressinin aromatik yapıda olmadığı, keton grubu, glikol grupları halinde iki adet asetillenebilen alkol grubu, metil ve metilen grupları içeren triterpenik bir karışım olduğu belirlenmiştir. Bu karışımın büyük olasılıkla birbirine dönüşebilen biri keton (sitoressinon), biri alkol (sitoressinol) ve bir diğeri de yüksek erime noktalı üç bileşikten

oluştugu ileri sürülmüştür. Bileşiklerin kapalı formüllerinin de $C_{30}H_{46}O_3$ veya $C_{30}H_{48}O_3$ şeklinde olabileceği belirtilmiştir [6].

1982 yılında H. Hafizoğlu Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) yöntemini kullanarak sığla yağının kimyasal yapısını aydınlatmaya çalışmıştır. Hafizoğlu' nun bulmuş olduğu bileşikler Tablo 2.1.' de verilmiştir [3,15,19].

Tablo 2.1. H. Hafizoğlu' na göre sığla yağının kimyasal bileşimi [3,15,19]

Bileşenler	Yüzde (%)
Stiren	0,5
3-Fenil propanol	0,5
Sinnamil alkol	2,0
Sinnamik asit	4,0
Fenilpropil sinnamat	7,5
Stirasin (Styracin, sinnamil sinnamat)	21,0

Geri kalan % 60' lık kısmın oleanolik asit ve epi-oleanolik asitten oluştuğunu ifade etmiştir [3,15].

H. Hafizoğlu, sığla yağına daha sonra da su buharı destilasyonu uygulamış ve yağın % 0,5' lik kısmını teşkil eden uçucu bileşenlerini yine Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi yöntemini kullanarak Tablo 2.2.' deki gibi tespit etmiştir [3,15].

Tablo 2.2. Sıgla yağının uçucu bileşenleri [3,15]

(+): Miktarı % 0,1' den az olan bileşenleri ifade etmektedir.

Bileşenler	Yüzde (%)
Stiren	89,5
α -Pinen	7,2
Kamfen	0,3
β -Pinen	1,1
β -Mirsen	+
α -Fellandren	+
Metil stiren	+
α -Terpinen	+
p-Simen	+
Limonen	0,3
Terpinen	+
Asetofenon	0,2
Terpinolen	+
p-Etil fenol	0,2
4-Terpineol	+
α -Terpineol	+
3-Fenil propanol	0,2
Sinnamaldehit	+
Sinnamil alkol	0,3
Etil sinnamat	+

H. Hafizoğlu, ayrıca sıgla yağını alkali ile hidroliz ederek elde ettiği örneğin de gaz kromatografik analizini yapmış ve Tablo 2.3.' teki bileşikleri elde etmiştir [3,15].

Tablo 2.3. Alkali ile hidroliz edilmiş sıgla yağının bileşenleri [3,15]

Bileşenler	Yüzde (%)
Etilen glikol	1,0
3-Heptanol	2,0
2,3-Bütandiol izomeleri	10,0
3-Fenil propanol	8,3
Sinnamil alkol izomerleri	30,2
Sinnamik asit izomerleri	40,0
p-Hidroksisinnamik asit	0,4

1988 yılında S. Fıçıoğlu sığla yağını saflaştırmak için çeşitli çözücüler kullanmış ve bu çözücülerde saflaştırdığı sığla yağının birtakım kalite kontrol parametrelerini (kuru miktar üzerinden ekstraksiyon verimi, görünüş, koku, serbest ve bağlı halde bulunan sinamik asit yüzdesi ile asit, ester ve sabunlaşma sayıları) analitik olarak incelemiştir [5].

1989 yılında M.İ. Acar sığla balsamının uçucu bileşenlerini Gaz-Likit Kromatografisi (GLC) yöntemiyle analiz etmiştir. Acar analizinde sığla ağacından üç farklı teknik uygulanılarak elde edilen sığla yağının uçucu bileşenlerini Tablo 2.4.' teki gibi tesbit etmiştir [21].

Bu teknikler:

- 1- Geleneksel balsam elde etme tekniği,
- 2- Kuru ısıtmalı pres tekniği,
- 3- Latin Amerikan cep yöntemi tekniğidir.

Analiz sonucu elde edilen bulgular farklı üretim metotlarının karşılaştırılması bakımından önemli fakat kantitatif bir analiz için yeterli değildir. Bunun için de daha fazla örnekle daha fazla yinelenen kromatografik analizler yapılmalıdır [19].

Ayrıca ham yağın uçucu yağ fraksiyonlarının kalitatif belirlenmesinin dışında nötral ve asit fraksiyonlarının da belirlenmesi önemlidir. Uçucu yağın Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi-Kayıt Sistemi (GC-MS-DS) ile yapısal olarak aydınlatmasına yönelik olan bu çalışmanın benzeri, balsamın nötral ve asit fraksiyonlarının kimyasal yapılarının aydınlatılmasına yönelik de yapılmıştır. Nötral fraksiyonda belirlenen bazı bileşenlerin uçucu yağın bileşiminde de bulunduğu tespit edilmiştir. Tablo 2.4.' te "*" simgesiyle işaretli 19, 20, 24 numaralı piklerin karşılığı olan sinamaldehit, 3-Fenil propanol ve sinamil alkol aynı zamanda nötral fraksiyonun da bileşenleridir [21].

Tablo 2.4. Üç farklı teknik kullanılarak elde edilen sığla yağının belirlenebilen bazı bileşenleri [21]

Pik no	Bileşenler	Altkonma zamanları (Retention times)		
		Geleneksel balsam elde etme tekniği	Kuru ısıtmalı pres tekniği	Latin Amerikan cep yöntemi tekniği
1	α -Pinen	8,94	8,89	8,87
2	Kamfen	10,46	10,41	T
3	β -Pinen	11,87	11,86	11,80
4	Mirsen	12,98	12,98	T
5	Limonen	14,83	14,84	14,70
6	1-8-Sineol	T	15,30	15,14
7	Stiren	16,84	16,82	T
8	p-Simen	T	T	17,25
9	Terpiolen	19,18	T	T
10	Benzaldehit	26,06	26,00	26,07
11	Linalol	T	T	T
12	Terpinen-4-ol	28,07	27,99	T
13	Asetofenon	T	30,01	30,10
14	α -Terpineol	30,72	30,64	30,68
15	Propiofenon	T	31,16	T
16	Naftalin	T	T	31,30
17	Metil stiren	İki izomer		37,28 38,29
18	Dihidroksiasetofenon	T	39,60	39,71
19*	Sinnamaldehit	39,69	T	T
20*	3-Fenil propanol	40,89	40,79	40,97
21	Trans-Metil sinnamat	41,64	41,52	T
22	Etil sinnamat	42,94	T	T
23	Etil fenol	45,41	45,27	45,51
24*	Sinnamil alkol	51,71	51,53	51,81
25	2,3-Dihidrobenezofuran			

(T): Eser miktarı ifade eder.

Birçok araştırmacı yayınlarında sığla yağı içerisindeki uçucu yağ miktarının % 0,5-1 arasında olduğunu belirtmektedir. Daha önce de belirttiğimiz birçok *Liquidambar* türü vardır. Ancak bu türlerin yalnızca ikisinden elde edilen uçucu yağlar parfümeride kullanılmaktadır. Bunlar *L. orientalis* Mill.' den elde edilen Türk sığla yağı ile *L. styraciflua* ' dan elde edilen Honduras / Amerikan türü sığla yağıdır [3,6,19].

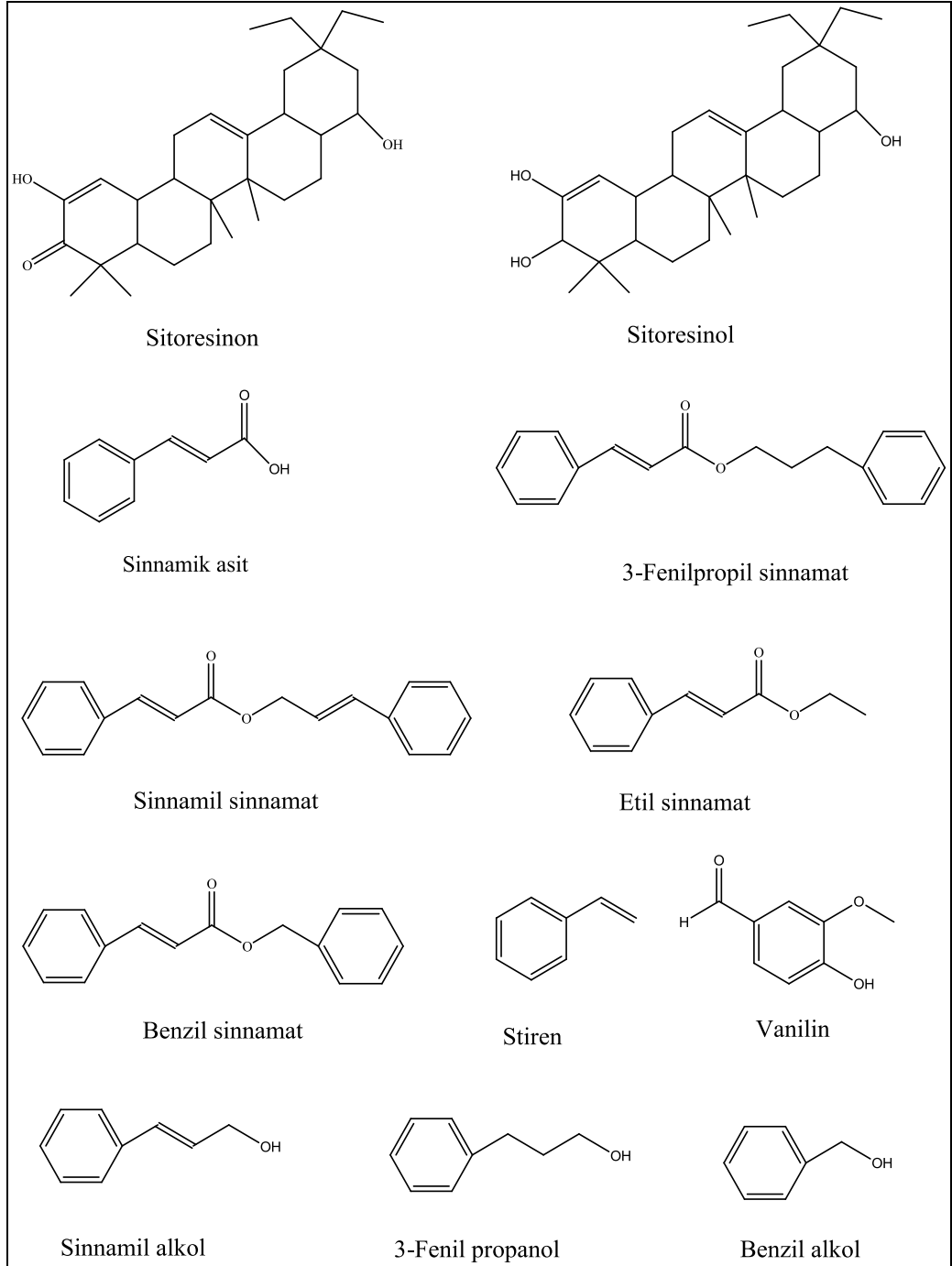
2005 yılında X. Fernandez tarafından yapılan bir çalışmada Türk ve Honduras tipi sığla yağlarının uçucu bileşenleri karşılaştırılmıştır ve bu karşılaştırmanın sonucu Tablo 2.5.' te verilmiştir [19,22,23].

Tablo 2.5. Türk ve Honduras tipi sığla yağlarının uçucu bileşenlerinin % miktarının karşılaştırması [19,22,23]

Sığla yağı tipi	Türk	Honduras
Bileşenler	% miktarı	% miktarı
Etil benzen	0,1	0,5
Stiren	70,4	30,9
α -Tujen	T	0,1
Benzaldehit	T	0,6
α -Pinen	19,0	19,6
Kamfen	0,7	0,6
Tuja-2,4-(10)-dien	0,1	1,5
β -Pinen	4,3	4,1
Mirsen	0,4	t
α -Fellandren	0,1	0,1
(E)- β -Metil stiren	0,2	0,8
p-Simen	0,1	0,2
Limonen	1,2	0,5
Asetofenon	0,2	3,2
γ -Terpinen	0,1	0,1
Dehidro-p-simen	T	t
Terpiolen	0,10	0,10
allo Osimen*	-	t
Isoborneol	T	-
3-Fenil propanal	0,1	0,2
Pinokarveol*	T	-
4-Etil fenol	0,2	1,7
Pinokamfon	T	-
Etilbenzoat	-	t
Borneol	T	t
Terpinen-4-ol	0,1	t

α -Terpineol	0,2	-
Metil şavisol	-	0,3
Mirtenol	T	0,1
Verbenon	T	t
3-Fenil propanol	0,2	1,4
Şavisol	0,1	0,2
(E)-Sinnamaldehit	T	t
Metil fenilpropionat	-	t
(Z)-Anetol	-	t
Sinnamil alkol	0,3	0,9
3-Fenilpropil asetat	T	0,1
α -Kubeben	T	2,1
α -Longipinen	0,1	-
α -Ylangen	T	0,4
α -Kopaen	T	0,9
α -Sedren	T	t
β -Sedren	T	0,3
Sinnamil asetat	T	t
Isokaryofilen	T	t
Longifolen	0,1	0,9
β -Karyofilen	0,2	20,2
Etil sinnamat	T	t
β -Gurjunen	T	0,7
α -Humulen	0,1	1,1
Germasren D	T	0,3
γ -Muurolen	T	t
α -Muurolen	T	0,9
Kalamenen*	T	0,3
δ -Kadinen	0,1	1,6
Valensen	T	0,1
α -Kalakoren	T	0,1
Karyofilen oksit	T	0,4
α -Murolol	T	0,2
Benzil sinnamat	T	0,1
3-Fenilpropil sinnamat	0,2	0,4
Sinnamail sinnamat	0,4	0,2
t: < %0,1; *simgesi: doğru belirlenemeyen isomerleri ifade eder.		

Tüm bu araştırmalar sonucunda sıgla yağının bileşiminin sitoresin, sinnamaik asit, stiren, vanilin, 3-Fenilpropil sinnamat, sinnamil sinnamat, benzil sinnamat, 3-Fenil propanol, sinnamil alkol ve benzil alkol gibi kimyasal yapılardan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Sığla yağının bazı bileşenleri [3,5]

2.3.2. Sığla Yağının Kullanım Alanları

Sığla yağı birçok kullanım alanına sahiptir. En yaygın kullanım alanları parfümeri, kozmetik ve ilaç sanayidir [1,3,4,9,10,11,14,16].

Relikt bir bitki türü olmasından dolayı da birçok medeniyet tarafından çeşitli amaçlarda kullanılmıştır. Örneğin Fenike gemi batıklarında yapılan kazılarda bulunan, içi sığla yağı dolu amforalar bir zamanlar bu değerli ürünün Akdeniz ticaretinde ne kadar önemli yer tuttuğunun bir kanıtıdır [21]. Bir diğer örnek ise sığla yağının Eski Mısırlılar tarafından mumyalama işlemlerinde kullanılışındır. Mısır mumyalarının hemen hemen hepsinde kullanılmış olan sığla yağı, bu mumyaların birçoğunun binlerce yıl bozulmadan günümüze kadar gelmesini sağlamıştır. Ayrıca Mısır kraliçesi Kleopatra bu yağı aşk iksiri parfümü olarak da kullanmıştır [4,11]. 17. yüzyılın önde gelen gezginlerinden biri olan Evliya Çelebi, sığla yağının önemini şu sözlerle vurgulamıştır: "Menteşe toprağında sığla yağı elde edilir. Kavak gibi küçük bir ağaçtan elde edilir. Ucu sivri demir ile ağaçların kabuklarını kazırlar ve cenderelerde sıkırlar, tulumlara doldurup yedi iklime gönderirler. Amberden güzel kokusu vardır. Yağı Mısır' a oradan Hindistan' a gönderilir. Cüzzam hastaları yüzlerine sürüp iyileşirler. Altın ile eşdeğer satılır".

Sığla yağının Avrupa' da tıbbi amaçlarla kullanılması 17. yüzyıla rastlamaktadır. Fakat doğadan gelen bu maddenin hangi ağaçtan ve nasıl elde edildiği bilim çevrelerinde ancak 1876 yılında Hanbury' in araştırması sonucu kesinlik kazanmıştır. Eczacılıkta saflaştırılmış sığla yağı (*Styrax Depuratus*) kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu alanlardaki kullanılışı önemini yitirmişse de bazı droglar halen farmakopelerde kayıtlıdır [6].

Çok güçlü bir antiseptiktir. Cilt hastalıklarında, yaralarda, yanıklarda ve kesiklerde hızlı bir şekilde iyileşmeyi sağlamaktadır. Ayrıca ağız yoluyla kullanıldığında özellikle ülser, gastrit, reflü, astım, bronşit gibi hastalıklarda da tedavi edici özellik göstermektedir [3,4,5,6,10,14,15,24].

Zehirli etkileri: Sığla yağı bileşiminden dolayı diğer balsamlardan farklı olduğu için daha az tahriş edici ve daha az zehirli bir bitkisel üründür. Gerek dahilen, gerekse haricen kullanımında görülen yan etkileri oldukça azdır. En sık rastlanan zehirli etkiler dermatolojik olanlardır. Bu etkilerin en önemlisi egzama ve alerjik cilt reaksiyonları

biçiminde ortaya çıkmaktadır. Alerjik reaksiyonların sığla yağının bileşiminde bulunan sitoresinden kaynaklandığı zannedilmektedir [6].

Sığla yağı, günümüzde özellikle sabun ve parfümeri endüstrinde önemli bir kullanım alanına sahiptir. Cilt güzelleştirici özelliğe sahip krem, sabun ve şampuanlarda kullanılmasının yanı sıra parfümlerde de % 1-3 oranında fiksatör olarak kullanılmaktadır. Bünyesindeki yüksek kaynama noktalı bileşikler, farklı uçuculuklara sahip parfüm bileşenlerinin buhar basıncını arttırmakta ve böylece hızlı buharlaşmalarını önlemektedir [3,15,24].

Özel kokusundan dolayı ciklet ve tütünlerin kokulandırılmasında da kullanılmaktadır [3,4].

Ayrıca sığla yağı elde edildikten sonra geriye kalan yağı alınmış, preslenmiş ve kurutulmuş ağaç kabukları yani buhur (*Cortex Thuris veya Cortex Thymiamitis*) hoş kokusundan dolayı cami ve kiliselerde tütsü olarak kullanılmaktadır [3,4,15].

Tüm bu kullanım alanlarına ek olarak sığla ağacı mobilyacılıkta ve süs eşyası yapımında; kızılılaşan yaprakları ise Çin gibi bazı Uzakdoğu ülkelerinde dekoratif amaçlarda kullanılmaktadır [14].

2.3.3. Sığla Yağının Ticari Kullanım Çeşitleri

Sığla balsamı ham olarak kullanılmaz. Ham balsam (crude storaks) çeşitli işlemlere tabii tutularak temel kullanıma uygun hale getirilir. Bu işlemler sonucunda çok çeşitli ticari isim ve niteliklerde sığla yağı ürünleri hazırlanarak pazara sunulmaktadır. Bu ürünleri başlıca iki grupta toplamak mümkündür:

- 1-Sığla eterik yağları (Styrax oils)
- 2-Sığla ekstratları

Kullanılan çoğul ifadelerin anlamı bu ürünler için herhangi bir ulusal veya uluslararası standardizasyon veya spesifikasyonun bulunmayışıdır. Bu nedenle sığla balsamı esasına dayalı ürünler ticari isimlerle veya markalarla satılmaktadır. Aynı isim altında birbirinden çok farklı fiyatlarda ürün bulunmasının sebebi de mevsime bağlı olarak ürünün verimindeki artış veya azalış, yetiştiği bölgenin iklimine bağlı olarak kalitesi ve bu ürünü satan firmaların karlılık oranlarıyla ilgilidir [21].

1-Sığla eterik yağları (Styrax oils):

Sığla eterik yağı ham balsamdan buhar destilasyonu ile elde edilen üründür. Ancak pazarda gerçek sığla eterik yağı adı altında fiyatları çok farklı birçok ürüne rastlanmaktadır. Bunun nedeni doğal ürünlerin yanı sıra özellikle son yıllarda çok düşük fiyatlarla satılan sinnamil alkolden türetilen sentetik ürünlerin olmasıdır. En pahalı ürünler en çok bileşen içeren ürünlerdir [21].

Buhar destile sığla eterik yağının hoş olmayan ve istenmeyen hidrokarbon karakterde bir kokusu vardır. Bu koku büyük ölçüde stirenden kaynaklanmaktadır. Buhar destile eterik yağın ilk fraksiyonlarının ayrılması ile bu hidrokarbon karakterdeki koku uzaklaştırılmış olur. Ancak bu yolun dışında ikinci bir uzaklaştırma yolu daha vardır ki o da destilatın dinlendirilmesidir. Dinlenen destilattaki stiren, polistirene dönüşecektir. Polistiren de kokusuz bir madde olduğundan stirenden kaynaklanan baskın koku kendiliğinden yok olmuş olacaktır. Bu sayede de ilk fraksiyonlardaki bazı hoş kokulu bileşenler de kaybedilmemiş olduğundan daha zengin bir eterik yağ elde edilmiş olacaktır [21].

2-Sığla ekstratları:

Sığla eterik yağlarında olduğu gibi sığla ekstratlarında da farklı kalite ve fiyatlara rastlamak mümkündür [21].

Ham sığla yağı çeşitli rafine işlemlerine tabi tutulduğunda içeriğindeki bazı alerjen özelliği olan kimyasallar ve çok az orandaki su giderilir. İşlem görmüş bu maddeye sığla ekstratı denir. Bu madde, uçucu yağ ile birlikte ve çeşitli reçineleri içerir.

Ham sığla balsamından çeşitli yöntemlerle çeşitli ekstratlar elde edilebilmektedir.

Bu ekstratlara örnek vermek gerekirse;

- ❖ Ham balsamın benzenle ekstraksiyonu neticesinde elde edilen ekstrat piyasada **ham resinoid (true resinoid)** olarak adlandırılır.
- ❖ Ham balsamın doğrudan alkolle ekstraksiyonu neticesinde elde edilen ekstrat **resin-absolut** olarak adlandırılır.
- ❖ Ham balsamın önce benzenle ekstrakte edilip sonra da alkolle ekstrakte edilmesi sonucu elde edilen ekstrat **styrax-absolut** olarak pazarlanır.

- ❖ Ham balsamın petrol eteri ile ekstrakte edilmesi ve ekstratın asidik fraksiyonunun nötralize edilmesi sonucu elde edilen ekstrat **nötralize-rafine styrax** olarak satılmaktadır.
- ❖ Ekstraktan uzaklaştırılmayan dietilfitalat gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerle ham balsam ekstrakte edildiğinde **styrax resinoid-%50 dietilfitalat** gibi isimlerde pazarlanan ürünler bulunmaktadır.

Birçok durumda ise styrax firma adına patent ismi yazılarak çeşitli ekstratlar şeklinde satılmaktadır [21].

2.3.4. Sığla Yağının Standardı

Sığla yağı standardını ifade eden T.S. 85 numaralı rapor Türk Standartları Enstitüsü' nün Kimya Hazırlık grubunca kurulan sığla yağı teknik komitesi tarafından hazırlanarak T.S.E. teknik kuruluna sunulmuş ve 3 Kasım 1963 tarihinde kabul edilmiştir [3]. Bu standarda göre ham sığla yağının sahip olması gereken özellikler şu şekilde olmalıdır:

- Taze halde iken gri renkli olmalıdır. Zamanla üst yüzeyinin esmerleşmesi normaldir.
- Yarı akışkan, yapışkan ve saydam olmayan bir yapıya sahip olmalıdır. Ancak ince tabakalar halinde saydam görünümde olması mümkündür.
- Kendisine has kokusu ve tadı olmalıdır.
- En çok % 2 oranında su içermelidir.
- İçerisinde bir miktar kabuk ve odun kıymıkları bulunabilmesine karşılık taş, kil, kum, iri kabuk ve yaprak gibi yabancı maddelerle reçine gibi katkı maddelerinin bulunmaması gereklidir.
- Kuruma kaybı % 5'i geçmemeli, kül miktarı % 1' den fazla olmamalıdır.
- Alkolde çözünmeyen madde miktarı % 5' den fazla; çözünen madde miktarı ise % 70' ten az olmalıdır.
- Saflaştırılmış numune için asit sayısı 50-80 arasında bulunmalıdır.
- Toplam sinnamik asit miktarı % 20'den az olmamalıdır.
- Saflaştırılmış numune için sabunlaşma sayısı 160-200 arasında bulunmalıdır.

Türk sığla yağının standardı en çok kendisi gibi bir kullanım alanına sahip olan Honduras tipi sığla yağının standardıyla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmanın sonucu Tablo 2.6.' da verilmiştir [6].

Tablo 2.6. Türk ve Honduras tipi sığla yağının standartlarının karşılaştırması [6]

Sığla yağı tipi	Kurutmada ağırlık kaybı	Alkolde çözünmeyen kısım	Alkolde çözünen kısım	Asit sayısı	Sabunlaşma sayısı	Uçucu kısım
Türk	% 5' i geçmemeli	% 5' ten fazla olmamalı	% 70' ten az olmamalı	50-85	160-200	% 1
Honduras	% 5' i geçmemeli	% 5' ten fazla olmamalı	% 70' ten az olmamalı	36-85	160-200	% 15-20

2.4. Sığla Yağının Ekonomisi

Ülkemizde orman yan ürünleri çok çeşitli olup, yapılan araştırmalar ve mevcut göstergelere göre bu ürünlerden elde edilen gelir tüm orman ürünleri ihracat değerinin büyük bölümünü oluşturmaktadır. Yan veya tali ürün adını verdiğimiz bu ürünler arasında sığla yağının geçmişte payı büyük olmasına rağmen günümüzde önemini yitirmiştir [3].

Ülkemizde sığla yağı üretimi modern olmayan geleneksel üretim yöntemleriyle yapılmaktadır. Bu şekilde elde edilen ürünün kalitesi TS 85 Standart' ına uygun olsa bile verimi çok düşüktür. Üretim, Orman Genel Müdürlüğü' ne bağlı Orman İşletmeleri' nce ve bazı özel orman kurumlarınca yapılmaktadır. Bugün Muğla Orman Bölge Müdürlüğü gözetiminde Marmaris, Köyceğiz, Ula ve Fethiye İşletme Müdürlükleri' ne bağlı Orman Şeflikleri' nde üretim yapılmaktadır [3].

1950-2007 yılları arasında yapılan sığla yağı üretim miktarları Tablo 2.7.' de gösterilmiştir [3,4,14,21].

Tablo 2.7. 1950-2007 yılları arasında Devlet Orman İşletmeleri tarafından yapılan sığla yağı üretim miktarları [3,4,14,21].

Yıllar	Üretim Miktarı (Kg)	Yıllar	Üretim Miktarı (Kg)
1950	181.279	1982	11.600
1951	102.098	1983	5.470
1952	74.877	1984	9.700
1953	78.092	1985	8.000
1954	86.008	1986	7.800
1968	63.100	1987	6.800
1970	60.419	1988	3.500
1971	44.771	1989	3.300
1972	37.000	1990	1000
1973	8.739	2000	-
1974	45.590	2001	-
1975	19.627	2002	2000
1976	23.348	2003	1702
1977	21.303	2004	1000
1978	26.408	2005	-
1979	20.317	2006	127
1980	19.515	2007	187
1981	18.700		

Tablo 2.7.' den de anlaşıldığı gibi bir zamanlar yılda 180 tona yakın sığla yağı üretilen ülkemizde sığla ormanlarının hızla tahrip edilmesi nedeniyle bu rakam giderek azalmıştır. 1940' larda 7000 hektar sığla ormanı mevcutken 1980 yılında yapılan Orman Envanteri' ne göre mevcut sığla ormanları 1332 hektar olarak tespit edilmiştir. Günümüzde ise yaklaşık 700-800 hektarlık bir sığla orman alanı kalmıştır [3,4,9,10,11,13,14].

Dünya' da sayıları gittikçe azalan *L. orientalis* türleri IUCN (International Union for Conservation of Nature and Natural Resources-Uluslar arası Doğayı ve Doğal

Kaynakları Koruma Birliği) tarafından hazırlanan listede "Doğada Orta Vadeli Gelecekte Yüksek Tehdit Altında Olan Türler" kategorisine alınmıştır. Ayrıca, *L. orientalis* 2001 yılında EUFORGEN (European Forest Genetic Resources Program-Avrupa Orman Genetik Kaynakları Programı) tarafından "Değerli Yapraklılar" kategorisine alınarak Avrupa çapında korunacak bir tür olarak kabul edilmiştir [9,10].

Türkiye’deki sığla orman alanları homojen genetik yapıda olmayıp farklı varyetelere sahiptir. Davis’e göre [21] *L. orientalis*’in iki varyetesi bulunmaktadır. Bunlar *Var. orientalis* ve *Var. integriloba*’dır [21,23]. Muğla yöresinde de bu şekilde varyete farklılığı ve tür içi genetik farklılık arz eden iki çeşit sığla ormanı bulunmaktadır [23]. Bu ormanlar da mahalli olarak ‘veren günlük’ ve ‘sağır günlük’ şeklinde adlandırılmaktadır. Bunlardan ‘veren günlük’ şeklinde tabir edilen varyasyon sığla yağı üretimi yapılabilen çeşidi; ‘sağır günlük’ şeklinde tabir edilen varyasyon ise sığla yağı üretimi yapılmayan çeşidi temsil etmektedir. Geleneksel balsam üretim metotlarında kambiyumun kabukla birlikte sıyrılarak alınması esnasında veren günlüklerin gelişmeleri olumsuz yönde etkilenmekte ve bu durum sığla yağı ekonomisine de yansımaktadır [21,23].

Sığla yağının ekonomisini olumsuz yönde etkileyen birçok faktör mevcuttur. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir.

- Bu faktörlerin başında sığla ormanlarının yetiştiği arazilerin turistik tesislere ve tarımsal alanlara dönüştürülmesi ile sığla ağacının çınar ağacına benzetilerek tahrip edilmesi gelmektedir. 1900’ lü yılların başında pamuk, susam ve mısır üretimi; 1970’ lerin sonunda da narenciye üretimi yapmak için sığla orman arazileri tahrip edilmiştir [10,11,12,21].

- Ayrıca drenaj, kuraklık ve su rejiminin bozulması gibi etkenler de sığla yetiştirme bölgelerinde tuzlanmaya, taban suyu seviyesinin düşmesine ve dolayısıyla ormanların yok olmasına neden olmaktadır [10,11,12,21].

Sığla yağının ekonomisi doğrudan etkileyen bu faktörlerin dışında dolaylı olarak etkileyen faktörler de mevcuttur. Geleneksel üretim yöntemlerine bağlı kalındığından talebi karşılayabilecek ve pazarla rekabet edebilecek uygun fiyatlarda sığla yağı üretilmemiştir. Bundan dolayı da sığla yağına yönelik talepler zamanla azalmaya başlamış ve mevcut gereksinime uygun yeni alternatifler bulunmaya çalışılmıştır. Özellikle dünya savaşları sırasında Latin Amerika ülkelerinde sığla balsamı benzeri

balsamların (Balsam Peru, Balsam Tolu, Amerikan Storaks gibi) üretimlerinin gelişmesi Anadolu sığla balsamına alternatif gösterilmiştir. Latin Amerika menşeli bu balsamların piyasaya girişinin yanı sıra 2000' li yıllardan itibaren parfümeri sanayisinin sabitleyici ihtiyacını sentetik maddelerden karşılaması bir diğer alternatiftir [9,21].

Mevcut kötü gidişatın önüne geçebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar sığla ağacınının DNA' sına ve çoğaltılmasına yöneliktir. Çalışmalar sonucunda sığlanın sistematigi belirlenmiş olacak ve verim için gerekli tedbirler alınmış olacaktır. Ayrıca parçalar halinde bulunan sığla ormanları arasındaki bağlantılar güçlendirilerek sığla ormanları çoğaltılacaktır [8,9,10]. Yapılan bu çalışmalar kamuoyuna sunularak konunun önemine dikkat çekilmiş olunacaktır.

2.5. Sığla Yağının İhracatı

Ülkemizde sığla yağı üretim ve satış işlemleri Orman Genel Müdürlüğü' ne bağlı Orman İşletmeleri' nce yapılmaktadır. Sığla yağını ihraç eden ülkeler arasında Fransa, Almanya, İngiltere, A.B.D., Rusya, Belçika, Lüksemburg, İsviçre, İtalya, Polonya, Hollanda, Pakistan, Lübnan, Hindistan ve Kanada bulunmaktadır. Fakat 1980 yılından sonra bu ülkelerin sayısı azalmıştır. 1987 yılından sonra sığla yağını ithal ettiğimiz ülkeleri Almanya, Fransa, İngiltere, İsviçre, Belçika ve Lüksemburg ile sınırlı kalmıştır. Bu sınırlamanın en önemli nedeni ise sığla orman alanlarının azalmasına bağlı olarak üretimin kısıtlı şekilde yapılması ve buna bağlı olarak da dış piyasanın sığla yağı ihtiyacını artık daha ucuz sentetik maddelerden karşılamaya çalışmasıdır [3].

2.6. Koku ve Parfüm

Koku, havada çözülmüş halde bulunan moleküllerin koku alma duyusuyla hissedilmesidir. Yalnızca buharlaşabilen maddelerin kokusu alınabilir. Ancak bu da yeterli değildir. Söz konusu moleküllerin koku alıcı hücreler ve sinir hücrelerinde işlenebilmesi için hücre zarından da geçebilmesi gerekir. Bu nedenle de suda veya yağda da çözünebilmesi gerekir [25].

Koku denince akla gelen ilk kelime parfüm kelimesidir. Parfüm, ismini Latince bir kelime olan *perfumare* (dumanla doldurma) kelimesinden alır. Bugünkü manasıyla parfüm, doğada bulunan veya sentetik olarak elde edilen hoş kokuların formüle edilmiş halidir ve kokuyu ifade etmede kullanılır. Koku M.Ö. 4000' li yıllarda kokulu bitki ve

reçinelerin yakılması yani tütüsü olarak insanoğlunun hayatına girmiş, bugün ve gelecekte de varlığını sürdürecektir [25,26].

İnsanoğlunu adeta büyülemiş olan kokunun tarihçesi insanlık tarihi ile birlikte başlar. Menşei eski Mezopotamya, Mısır ve Çin' e dayanır. Gelişmesi ise Doğu kültürleriyle beraber Avrupa ile olmuştur [26].

Eski Mısırlılar dini törenlerde kokulu bitki ve çiçeklerden elde edilen hoş kokulu yağları tütüsü ile birlikte tanrıları memnun etmek üzere kullanırlardı. Güzel kokuları yaşamın ötesine de taşıma isteğiyle ölülerini güzel kokulu yağlar ile mumyalayıp, mezarlarına armağan olarak kokulu yağlar ve kremler koyarlardı. Firavun Tutankhamon' un mezarında yapılan kazılarda parfüm şişeleri ve krem içeren vazolar bulunması ayrıca II. Ramses' in tanrı Ra için Karnak' taki Ammon Ra tapınağının duvarlarına “Sana güzel kokulu bitkiler ve en görkemli kokularla birlikte otuz bin öküz kurban ettim.” yazdırması, kokunun ne kadar değerli kabul edildiğinin göstergesidir. Sık sık yıkanmayı gerektiren Doğu kültüründe insanların vücutlarına kokular sürmesi de koku kullanımını dini amacının dışına taşımıştır.

11. yy' da İbn-i Sina (Avicenna), damıtma yoluyla bugün uçucu yağ veya eterik yağ dediğimiz hoş kokulu maddeleri elde etmeyi bulmuştur. Bir Türk tıp doktoru olan İbn-i Sina tıbbi ilaçlar bulmayı amaçlayan araştırmaları esnasında, bir imbik içerisinde su ile kaynatılan çiçeklerin, esanslarının bir kısmını destilata geçtiğini gözlemlemiştir. Gülden gülsuyu eldesi ile başlayan bu çalışmayı zamanla diğer çiçekler de izlemiştir.

Koku kullanımını savaşlar, gezginler ve İpek Yolu vasıtası ile 14. yy' da Avrupa' ya kadar ulaştı. Ancak modern parfümü dünya ile ilk tanıştıran Macarlar oldu. Avrupa' da o yıllarda kokulu yağların tüketicileri Avrupa saraylarıydı. 1370 yılında ilk alkol temelli parfüm olan Macar Suyu güzelliği ile ünlü Macar Kraliçesi Elizabeth von Ungar' a ithafen yapılmıştır. Muhteşem güzelliği ile tanınan Elizabeth 25 yaşındaki Polonya Kralı kendisine evlenme teklifinde bulunduğu 72 yaşındaydı. Elizabeth' in muhteşem güzelliğinin sırrının Macar Suyu olduğu söylenmektedir.

14. yy' da Fransa' nın güneyinde başlamış olan hoş kokulu çiçeklerin ekimi zamanla büyük bir sanayiye dönüşmüş ve Fransa kısa sürede, parfüm imalatının Avrupa' daki merkezi haline gelmiştir. Günümüzde de Fransa, Avrupa parfüm tasarımının ve ticaretinin merkezidir.

Parfüm yapımı İtalya’ da 16. yy’ da Rönesans ile birlikte gelişmeye başlamıştır. İtalyan Catherine de Medici Fransa Kralı II.Henry ile evlenmek üzere İtalya’ dan Fransa’ ya gelmiş, Rene le Florentin isimli kişisel parfüm satıcısı ile Fransa’ nın Grasse bölgesinde Florentin araştırma laboratuvarını kurmuş ve gizli bir pasajla kendi evine bağlantı yaptırmıştır. 16. yy’ dan bu yana Grasse Fransa deri işletme endüstrisinin de merkezi olmuştur. Burada yapılan deri eldivenler amber, baharat, yasemin gibi çok sayıda koku ile kokulandırılmıştır.

18. yy’ da deri ticareti önemini kaybetmeye başlayınca kokulu eldiven üreticileri sadece parfüm üretmeye yöneldiler ve bunun için de çeşitli ağaçlar yetiştirdiler.

İnsanlar koku ihtiyaçlarını 19. yy başlarına kadar bitki ve çiçeklerden elde ettikleri kokulu yağlar ile karşılamışlardır. Modern parfümeri 1806 da Jean Maria Farina tarafından Eau de Cologne’ un pazarlanması ile başlamıştır. Almanya kaynaklı olan formüle 1818 yılında patent alınmıştır. Modern parfümerinin başlangıcı sayılan formül ise alkol su karışımının portakal tomurcuğu, bergamot, biberiye ve limon yağı ile karışımından oluşmaktaydı.

Ülkemizde ise 19. yy’ da, gülyağı ile uçucu yağ üretimine başlanmıştır. Isparta gül yağı kalitesi ile dünyada aranan bir ürün olma özelliğindedir.

Dünyada, 19. yy sonları ile 20. yy başlarından itibaren kimya sanayindeki hızlı gelişme ve sentetik kimyasal maddelerin eldesi koku konusunu da olumlu bir şekilde etkilemiştir. Diğer yandan dünya nüfusunun hızlı ve büyük oranda artışı, kültür düzeyindeki yükselme, çok çeşitli kişisel temizlik, kozmetik ürünlerle, evsel ve endüstriyel temizlik ürünlerinin büyük oranda üretilerek tüketilmesine neden olmuştur. Bu artışa paralel olarak koku maddelerine olan gereksinim de artmıştır. Doğal yağların çıkarıldığı bitkilerin bu ihtiyacı karşılayamaması ve ayrıca kokuyu daha ucuza mal etme çabaları kimya sanayini ve kimyacıları sentez yoluyla koku üretmeye yönlendirmiştir [26].

2.7. Doğal ve Sentetik Ürünlerdeki Kokulu Bileşik Grupları

Doğal ve sentetik ürünlerdeki kokulu bileşikleri alifatik ve aromatik bileşikler ile terpenler şeklinde gruplandırabiliriz [26].

2.7.1. Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar, adından da anlaşıldığı gibi molekülleri sadece karbon ve hidrojen içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler alkanlar, alkenler, alkinler ve aromatik hidrokarbonlar şeklinde sınıflandırılırlar [27].

Alifatik ve aromatik doymuş ve doymamış hidrokarbonlar doğal ve sentetik ürünlerin yapısında bulunmakta ve bu ürünlerin koku ve tat gibi özelliklerini değiştirmektedir. Aromatik hidrokarbonların, doğal ve sentetik ürünlerin koku ve tat özelliklerine katkısı alifatik hidrokarbonlardan daha fazladır [26].

Stiren (fenil etilen) kokulu bir hidrokarbondur. Naftalin güve kovucu olarak kullanılmasının dışında birçok parfüm esansının da bileşiminde yer almaktadır [27].

2.7.2. Alkoller ve Fenoller

Serbest ve esterleşmiş doymuş primer alkoller doğada yaygın olarak bulunmaktadır.

Hidroksil grubunun benzen halkasına doğrudan bağlı olduğu bileşiklere fenol denir. Fenoller doğada yaygın olarak bulunur. Fenol gruplarının koku düzenlemelerine katkıları alkollerden daha fazladır ve biyoteknolojik prosesler kullanılarak üretilmektedirler [26,].

Linalol, geraniol, sitronellol, terpineol ve borneol kokulu alkol bileşiklerine; öjenol, timol ve karvakrol de kokulu fenol bileşiklerine örnek gösterilebilir [26,28].

Linalol, bergamot, kişniş, lavanta, tatlı portakal ve limon yağlarının yapısında bulunan renksiz, tersiyer bir alkoldür. (R)-(-) ve (S)-(+) şeklinde izomerleri vardır. (R)-(-)-Linalol lavanta; ayna görüntüsü olan (S)-(+)-Linalol ise portakal yağında bulunan odunumsu, tatlı bir koku notuna sahiptir. Esterleri parfüm sanayi için daha kıymetlidir.

Geraniol, gül ve sitronella yağlarının yapısında bulunan renksiz bir alkoldür. Tatlı, floral, meyve ve gül kokularına benzer koku notlarına sahiptir.

Sitronellol de geraniol gibi gül sınıfı yağların yapısında bulunur ve kırmızı gül kokusuna benzer bir koku notuna sahiptir.

Terpineol, renksiz ve viskoz bir yapıdadır. Çam ve olgunlaşmamış portakal yağlarının yapısında bulunur. Çam, leylak, sitrus ve odunumsu koku notlarına sahiptir.

Borneol, kristalize bir madde olup esterleri parfüm yapımında kullanılmaktadır. Borneolün L-izomeri Ngai kafuru; D-izomeri ise Borneo kafuru olarak adlandırılır. Çam benzeri koku notuna sahiptir.

Öjenol, karanfil, tarçın, Hindistan cevizi, fesleğen, defne gibi yağların yapısında bulunan bir fenoldür. Başlangıçta renksiz olan görünümü durdukça kahverengiye dönmektedir.

2.7.3. Aldehitler

Alifatik ve aromatik aldehitler parfümeride kullanılan en önemli bileşik gruplarından [26].

Sitral, sitronellal, benzaldehit, sinnamaldehit, vanilin kokulu aldehit bileşiklerine örnektir [26,28].

Sitral, limon ve olgunlaşmamış portakal yağlarının ana bileşeni olup, parlak renkte bir sıvıdır. E ve Z şeklinde izomerleri vardır. E izomeri geranial ve Z izomeri de neral olarak adlandırılır. Keskin limon kokusu oluşturmakta kullanılır.

Sitronellal, sitronella yağının ana bileşenidir. Geraniol ile değişik oranlarda birleşerek bu yağın değişik kokularını verirler. Renksiz bir görünüşe sahip olan sitronellal parfümeride ve özellikle böcek kovucularda çok sıklıkla kullanılmaktadır.

Benzaldehit, badem, kayısı, elma ve kiraz çekirdeklerinin yağlarında bulunur. Keskin, acı badem koku karakterindedir. Leylak ve kiraz kokusu ihtiva eden parfümlerde kullanılır. Klorlu bileşiklerle reaksiyona girip rengi kararttığı için klor ihtiva etmeyen sabunlarda koku kuvvetlendirici olarak kullanılır.

Sinnamaldehit, doğada hem serbest hem de ester halinde bulunur. Tarçın ve sığla ağaçlarından elde edilir. Tatlı, baharatımsı bir koku notuna sahip olan sinnamaldehit gül ve benzeri tip parfümlerin bileşiminde kullanılır.

Vanilin, beyaz kristal şeklinde bir görüntüye sahiptir ve vanilya kokusunu taşımaktadır. Parfümeride koku notunu tatlı hissettirmede kullanılır.

2.7.4. Ketonlar

Alifatik monoketonlar koku düzenleyici olarak çok sık kullanılmazlar. Fakat birçok meyve ve gıda maddesinin uçucu yapılarında yer alan C₃ – C₁₅ arası karbon zincirine sahip alifatik monoketonlar önemli koku düzenleyicilerdir. Alifatik ketonların aksine aromatik ketonlar daha sık kullanılan koku düzenleyicileridir [26].

Karvon, pulegon, menton, kamfor kokulu keton bileşiklerine örnektir [26,28].

Karvon yeşil nane, kimyon ve dereotunun bir bileşenidir. Kiral bir bileşiktir. (R)-(-)-Karvon nane; onun ayna görüntüsü olan (S)-(+)-Karvon ise kimyon ve dereotunu anımsatan baharatımsı bir şekilde kokar.

2.7.5. Asit, Eter, Ester ve Laktonlar

Asit, eter, ester ve laktonlar çok sayıda esansiyel yağ ve yiyeceğin yapısında bulunmaktadır [26].

Benzoik asit ve sinnamik asit hoş kokulu asitlere; sineol, anetol ve safrol hoş kokulu eterlere; sinnamil sinnamat hoş kokulu esterlere ve kumarin de hoş kokulu laktonlara örnektir [26,28].

Sinnamik asit, doğada hem serbest hem de esterleri şeklinde bulunur. Tatlı bir kokusu vardır. Gül ve benzeri tipte parfümlerin bileşiminde kullanılır.

Anetol, anason, rezene gibi yağların bileşiminde bulunur.

Safrol, kafur yağının yapısında bulunur. Renksiz veya hafif sarı renkli bir görünümde. Genellikle bazı sabunlardaki baskın yağ kokusunu kapatmak amacıyla kullanılır.

Kumarin, kristalize bir görünüşte olup tonka fasulyesinin ağır kokusuna sahiptir. Heliotropin, vanilin ve benzaldehitte birleştirilerek parfümeride fiksator olarak kullanılmaktadır.

2.7.6. Terpenler

Terpenler beş karbonlu izopren moleküllerinden oluşmuştur. İzopren moleküllerinin birbirleriyle baş ve kuyruk konumundan bağlanması ile mono, seski, di, tri, tetra ve politerpenler meydana gelmektedir. Terpenler alifatik ve alisiklik yapıda olabilirler. Hidrokarbonlu terpenlerin oksijen molekülü içerenlerine terpenoidler denir. Oksijen molekülü içeren fonksiyonel gruplar alkol, keton, eter, aldehit, karboksilik asit

olabilmektedir. Terpenoidler, bitkilerde ve hayvanlarda bulunan doğal bileşiklerin en önemli ve en geniş sınıflarından birisidir. Bitkilerde serbest halde bulunabildikleri gibi, glikozitleri, organik asit esterleri ve bir kısmı da proteinlerle birlikte bulunabilmektedir.

Monoterpenler ve seskiterpenler gibi küçük moleküllü terpenoidler su buharı damıtması ile, daha büyük moleküllü terpenoidler ise ekstraksiyon yöntemleri ile ayrılabilirlerdir.

Diterpenler, doğal ürünler içerisinde yaygın olarak bulunmaktadırlar. Doğal ürünler içerisinde en geniş farmakolojik etkiye sahip olan diterpenlerin araştırılmasına çok eski yıllarda başlanmasına rağmen kromatografik ve spektroskopik yöntemlerin yetersizliği nedeniyle yapılarının aydınlatılması zaman almıştır. Son yıllarda kromatografik yöntemlerin gelişmesine paralel olarak diterpenlerin yapılarının aydınlatılması daha kolay ve hızlı olmuştur. Diterpenler, steroidlerden ve triterpenlerden daha kolay oksitlenir. Bu nedenle diterpenlerdeki kimyasal reaksiyonlarda farklılıklar gözlenmektedir.

Triterpenler, altı izopren biriminden oluşmuş 30 karbonlu iskelete sahip yapılardır. Triterpenler, bitkilerde serbest veya bağlı olarak bulunmaktadır. Serbest triterpenler, asit, alkol, aldehit, keton, epoksit, ve lakton gibi fonksiyonel gruplardan birini veya birkaçını bir arada taşıyabilirler veya hiçbirini taşımayabilirler.

Triterpenik asitlerin metil esterleri, asetatları gibi esterler ile glikozit halindeki triterpenler, bağlı haldeki triterpenlerin başlıcalarını oluşturur. Ayrıca triterpenoid polimerleri veya reçineleri, triterpenik asitlerin şekerlerle yaptığı esterler ve metoksi grubu taşıyan triterpenler de bağlı triterpenler grubuna dahildir [29].

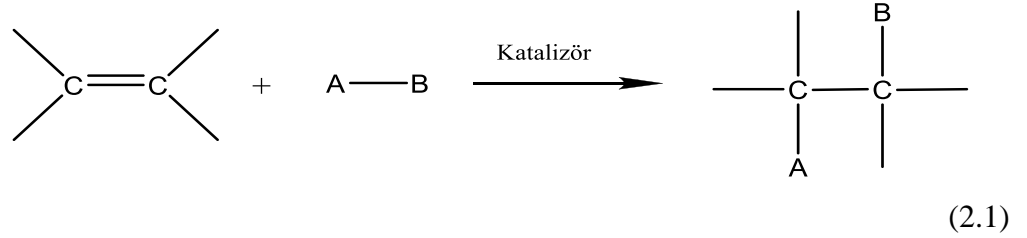
Kamfen, pinen, limonen, fellandren, sedren gibi bileşikler kokulu terpenlere örnek gösterilebilir [26]. Bir terpen türevidir olan ve turunçgillerin kabuklarında bulunan limonenin (S)-(-)-enantiyomeri limon kokusu verirken, (R)-(+)-enantiyomeri portakal kokusu vermektedir [27].

2.8. Sıgla Yağında Bulunan Bileşenlerin Fonksiyonel Gruplarının Reaksiyonları

2.8.1. Alkenlerin Reaksiyonları

İlk olarak sıgla yağının bileşiminde de bulunan alken gruplarının reaksiyonları hakkında bilgi verilecektir.

Doymamış hidrokarbonlardan olan alkenlerin en önemli tepkimeleri, bağıl olarak daha zayıf olan π bağlarının kırılarak daha kuvvetli olan σ bağlarının oluşumu ile doymuş bileşiklere dönüştüğü katılma tepkimeleridir [27,30,31,32]. Genel reaksiyon denklemi (2.1)' deki gibidir.



Ham sıgla yağından elde edilen sinnamik asidin yapısında da alken grubu vardır ve alkenler çeşitli katılma tepkimeleri verirler. Bunlar;

- 1) Hidrojen Katılması
- 2) Hidrojen Halojenür Katılması
- 3) Halojen Katılması
- 4) Alkol Katılması
- 5) Karben Katılması
- 6) Su Katılması

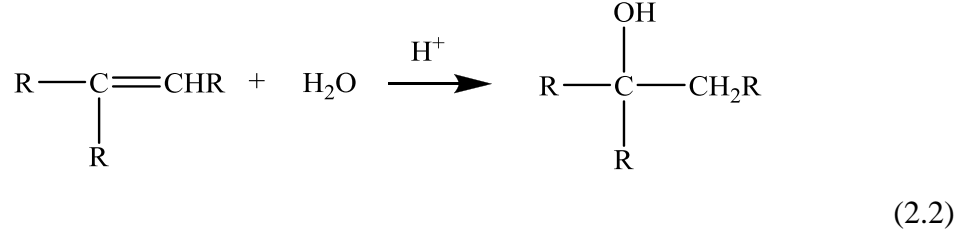
2.8.2. Alkollerin Reaksiyonları

Alkoller, çeşitli yöntemlerle elde edilirler. Bu yöntemler;

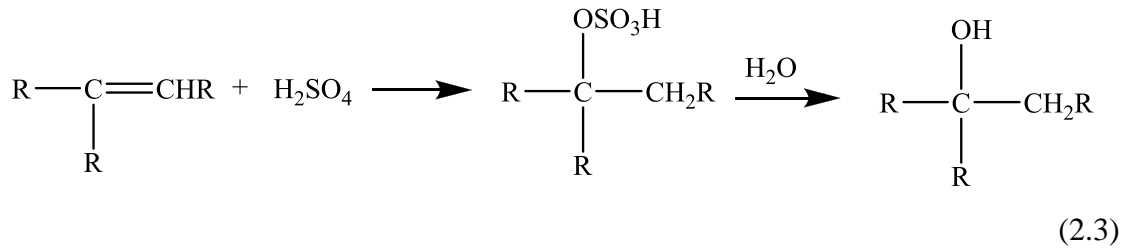
- 1) Alkenlerden alkol eldesi: Alkenlere dört farklı yolla su katılarak alkol elde edilir [27,30,31,32].

i) Asit katalizli su katılması: Alkenlere bir asit katalizörlüğünde su katılır. Katılma, Markovnikov kuralını izler. Etene su katılması hariç, tepkimeler ikincil ve üçüncül alkollerin oluşmasıyla sonuçlanır. Tepkime tersinirdir ve bir alkenin hidrasyonuna ilişkin mekanizma, bir alkolün dehidrasyonundakinin tersidir. Çoğu kez

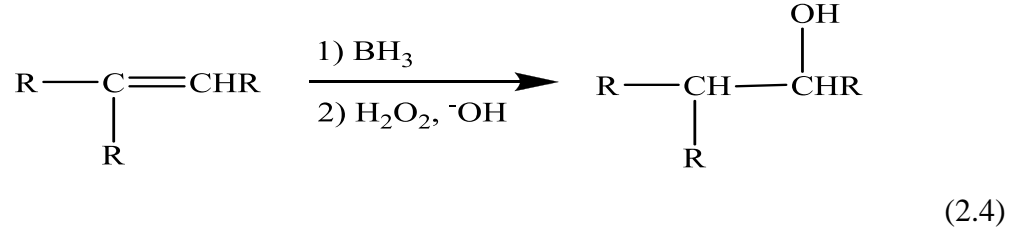
çevrilme olması nedeniyle, alkenlerin asit katalizli hidrasyonu, bir laboratuvar yöntemi olarak yararlı değildir. Genel reaksiyon denklemi (2.2)' deki gibidir.



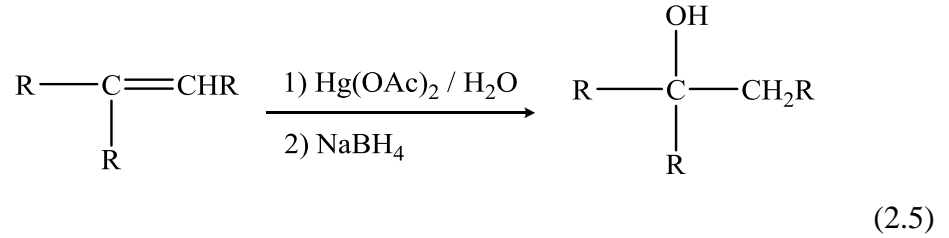
ii) Alkenlere sülfürik asit katılması: Alkenler, soğuk derişik sülfürik asitle etkileştirildiklerinde, katılma şeklinde tepkime vererek alkil hidrojen sülfatları oluşturduklarından çözünürler. Tepkimenin birinci basamağında, alkenin sülfürik asitten bir proton almasıyla bir karbokatyon oluşur; ikinci basamaktaysa karbokatyon, bir alkil hidrojen sülfat oluşturmak üzere bir hidrojen sülfat iyonu ile tepkimeye girer. Sülfürik asit katılması da yer seçimlidir ve Markovnikov kuralını izler. Alkil hidrojen sülfatlar da suyla ısıtılarak kolaylıkla alkollere hidroliz edilebilirler. Genel reaksiyon denklemi (2.3)' teki gibidir.



iii) Bor hidrür katılması: Çift bağı suyun katılması, laboratuvarında diboran veya THF: BH_3 kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Suyun katılması doğrudan değil, ardarda iki tepkimeyle meydana gelir. Birincisi boranın ikili bağı katılması, yani hidroborasyon; ikincisi, organoboran ara ürününün bir alkol ve borik aside yükseltgenmesi ve hidrolizidir. Bu yöntemde, H ve OH alkene anti Markovnikov tarzı sin olarak katılır. Genel reaksiyon denklemi (2.4)' teki gibidir.

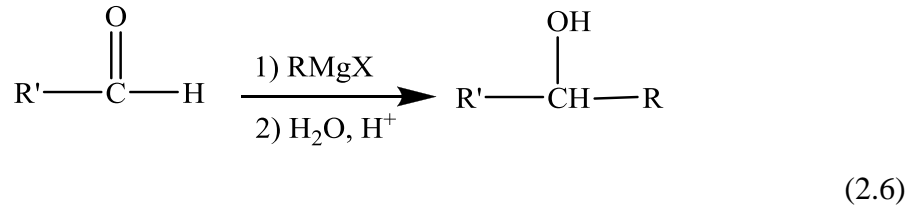


iv) Oksiciva katılması-civa ayrılması üzerinden su katılması: Oksiciva katılması-civa ayrılması üzerinden su katılması alkenlerden alkol elde etmek için kullanılan yararlı bir laboratuvar yöntemidir; çünkü çevrilme olmadığından uygulaması kolaydır. Birinci basamakta (oksiciva katılması), su ve civa (II) asetat ikili bağa katılır; ikinci basamakta (civa ayrılması) ise bir indirgen (çoğunlukla sodyum bor hidrür) asetoksiciva grubunu indirger ve bu grup hidrojenle yer değiştirir. Genel reaksiyon denklemi (2.5)' teki gibidir.

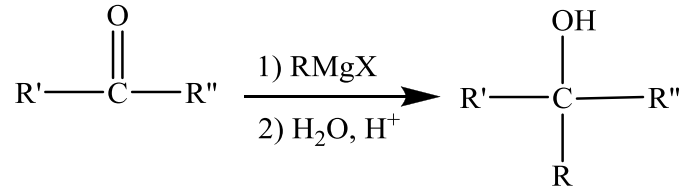


2) Karbonil bileşiklerine Grignard reaktiflerin katılmasıyla alkol eldesi: Grignard reaktifleri karbonil bileşiklerine etki ederek primer, sekonder ve tersiyer alkoller meydana getirir [27].

Aldehitlerle Grignard reaktifinin reaksiyonundan sekonder alkoller meydana gelir. Genel reaksiyon denklemi (2.6)' daki gibidir.

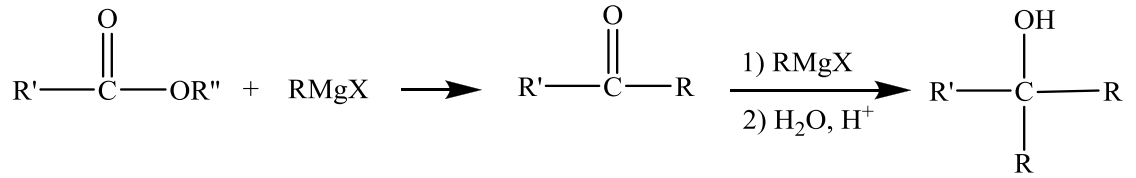


Ketonlarla Grignard reaktifinin reaksiyonundan tersiyer alkoller meydana gelir. Genel reaksiyon denklemi (2.7)' deki gibidir.



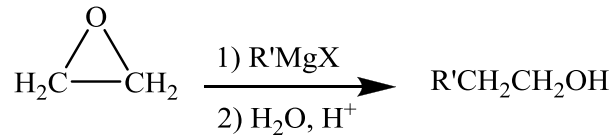
(2.7)

Esterlerin iki eşdeğer mol Grignard reaktifi ile reaksiyonundan tersiyer alkoller meydana gelir. Genel reaksiyon denklemi (2.8)' deki gibidir.



(2.8)

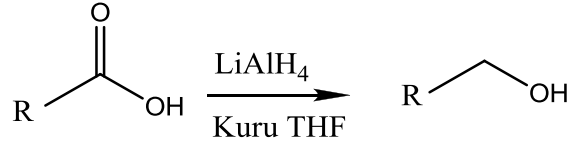
Grignard reaktiflerinin oksiranlarla tepkimesi birincil alkollerin eldesi için uygun bir sentez yöntemidir. Genel reaksiyon denklemi (2.9)' daki gibidir.



(2.9)

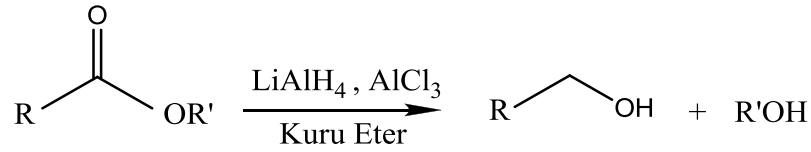
3) Karbonil bileşiklerinin indirgenmesiyle alkol eldesi: Birincil ve ikincil alkoller, karbonil grubu içeren çeşitli bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilebilirler [27].

Karbonil bileşiklerinden indirgenmesi en zor olan karboksilik asitlerdir. Fakat güçlü bir indirgen olan lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4 , LAH) ile karboksilik asitlerin indirgenmesi başarılabilir. LiAlH_4 , karboksilik asitleri çok yüksek verimle birincil alkollere indirger. LiAlH_4 suyla şiddetli tepkime verir ve bu nedenle LiAlH_4 ile indirgemeler genellikle kuru eter veya kuru tetrahidrofur (THF) gibi çözücülerde gerçekleştirilir. Genel reaksiyon denklemi (2.10)' daki gibidir.



(2.10)

Esterler ise yüksek basınçlı hidrojenlemeyle veya LiAlH₄ kullanılarak indirgenebilir. Genel reaksiyon denklemi (2.11)' deki gibidir.



(2.11)

Aldehit ve ketonlar da hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla veya alkol içerisinde sodyumla yada lityum alüminyum hidrürle alkollere indirgenebilir. Ancak, en fazla kullanılan indirgen, sodyum borhidrürdür (NaBH₄).

NaBH₄, LiAlH₄' den daha zayıf bir indirgendir. LiAlH₄ asitleri, esterleri, aldehitleri ve ketonları indirger; fakat NaBH₄ yalnızca aldehit ve ketonları indirger.

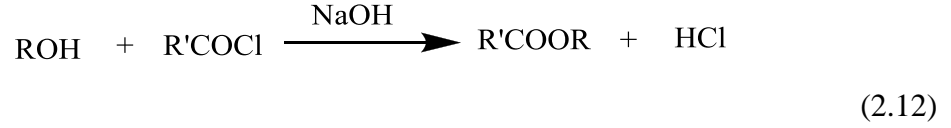
2.8.3. Asit ve Esterlerin Reaksiyonları

Esterler; genellikle bir asit katalizörü varlığında, karboksilik asitler ile alkollerin reaksiyonundan elde edilir [27,32]. Karboksilik asit esterlerinin sentez yöntemleri:

- 1-Asit klorürlerden esterleşme
- 2-Asit anhidritlerinden esterleşme
- 3-Esterlerden ve alkollerden (transesterleşme veya ester değişmesi) esterleşme
- 4-Karboksilik asitlerden esterleşme
- 5-Nitrillerden esterleşme
- 6-Asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden esterleşme şeklinde sınıflandırılabilir.

1-Asit Klorürlerden Esterleşme: Ester sentezinde bu yöntem çok fazla kullanılır çünkü reaksiyon tersinir değildir. Alkoller ve fenoller, en çok asit klorürleri ile

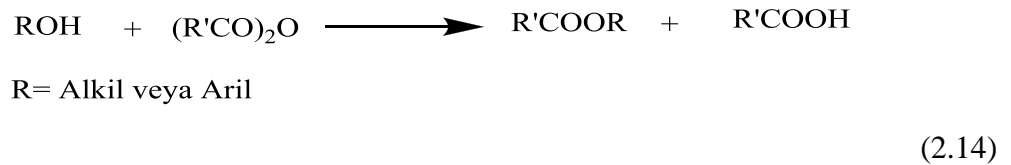
esterleştirilir. Açığa çıkan HCl gazı uçar veya dimetilanilin, piridin ve sodyum hidroksit gibi bir bazla tutulur [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.12)' deki gibidir.



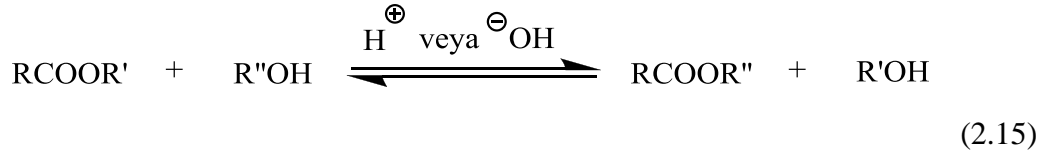
Bu yöntemin modifiye edilmesiyle karboksilik asitlerden alkol ve SOCl_2 varlığında tek kademede esterler elde edilebilmektedir. Burada ilk önce asit klorür oluşmakta o da ortamda bulunan alkolle estere dönüşmektedir [34]. Genel reaksiyon denklemi (2.13)' teki gibidir.



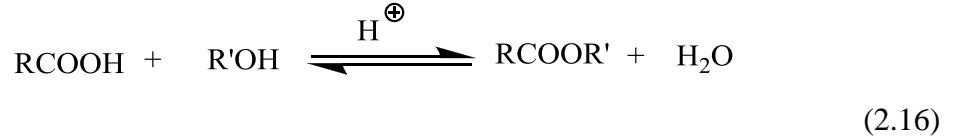
2-Asit anhidritlerinden esterleşme: Esterleştirmede asit anhidritler çok kullanılır ve katalizör olarak genellikle sülfürik asit, çinko klorür, borik asit ve sodyum asetat kullanılır [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.14)' teki gibidir.



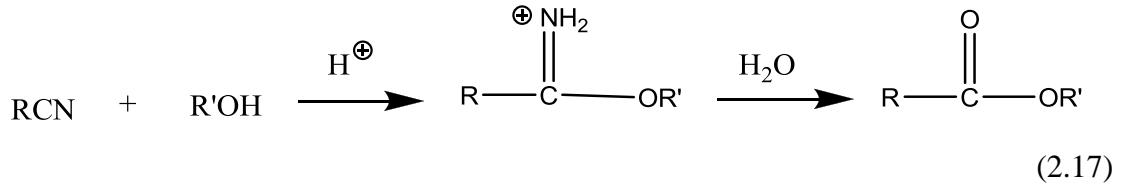
3-Esterlerden ve alkollerden (transesterleşme veya ester değişmesi) esterleşme: Transesterleşme reaksiyonunda reaktiflerden biri (örneğin, $\text{R}''\text{OH}$) aşırı alınarak veya ürünlerden biri (örneğin, $\text{R}'\text{OH}$) ortamdan uzaklaştırılarak denge sağa kaydırılır. $\text{R}'\text{OH}$, $\text{R}''\text{OH}$ ' tan daha düşük kaynama noktasına sahip ise ayırma, ayrımsal damıtma ile yapılabilir. Bu değişme sülfürik asit, p-toluensülfonik asitlerle veya alüminyum alkolat gibi bazlarla katalizlenir. Dönüşüm en iyi olarak primer alkollerle, özellikle metil alkolle sağlanır [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.15)' teki gibidir.



4-Karboksilik asitlerden esterleşme: Yöntem primer alkollerle en iyi sonuç verir. Karboksilik asit ve alkolden ester oluşması bir denge reaksiyonudur. Reaksiyonun dengeye çabuk ulaşması için sülfürik asit, hidroklorik asit ve en iyisi p-toluensülfonik asit kullanılır. Asit ve alkol mineral asitlerden bozunuyorsa katalizör olarak bor triflorür eterat veya ortamda hiç asit olmaması isteniyorsa güçlü asidik iyon değiştirme reçineleri de kullanılabilir [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.16)' daki gibidir.



5-Nitrillerden esterleşme: Nitriller bir asit katalizörlüğünde (derişik sülfürik asit veya en iyisi p-toluensülfonik asit) alkollerle ısıtılarak esterlere dönüştürülür. Aside hidroliz ve alkolle esterleşme bir arada olur [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.17)' deki gibidir.



6-Asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden esterleşme: Etkin halojenürlerin Na veya Ag tuzları ile trimetil amin katalizörlüğünde etkileşmeleri esterleri verir. Bu yöntem zaman alıcı ve pahalı olduğundan diğer yöntemlerin sonuç vermemesi durumunda uygulanır [27,33]. Genel reaksiyon denklemi (2.18)' deki gibidir.



BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Alüminyum klorür (Merck)

Asetil klorür (Teknik)

Aseton (Aldrich)

Civa (II) asetat (Merck)

Derişik Hidroklorik asit (Merck)

Dietil eter (Merck)

Diklorometan (Teknik)

Dimetilsülfat (Aldrich)

Etanol (Teknik)

Etil asetat (Teknik)

Hekzan (Teknik)

Kloroform (Aldrich)

Lityum alüminyum hidrür (Merck)

Metanol (Teknik)

Piridin (Merck)

Potasyum hidroksit (Merck)

Potasyum karbonat (Aldrich)

Silika Jel GF 254 (Aldrich)

Sodyum bor hidrür (Aldrich)

Sodyum Hidroksit (Teknik)

Sodyum sülfat (Merck)

Tetrahidrofur (Merck)

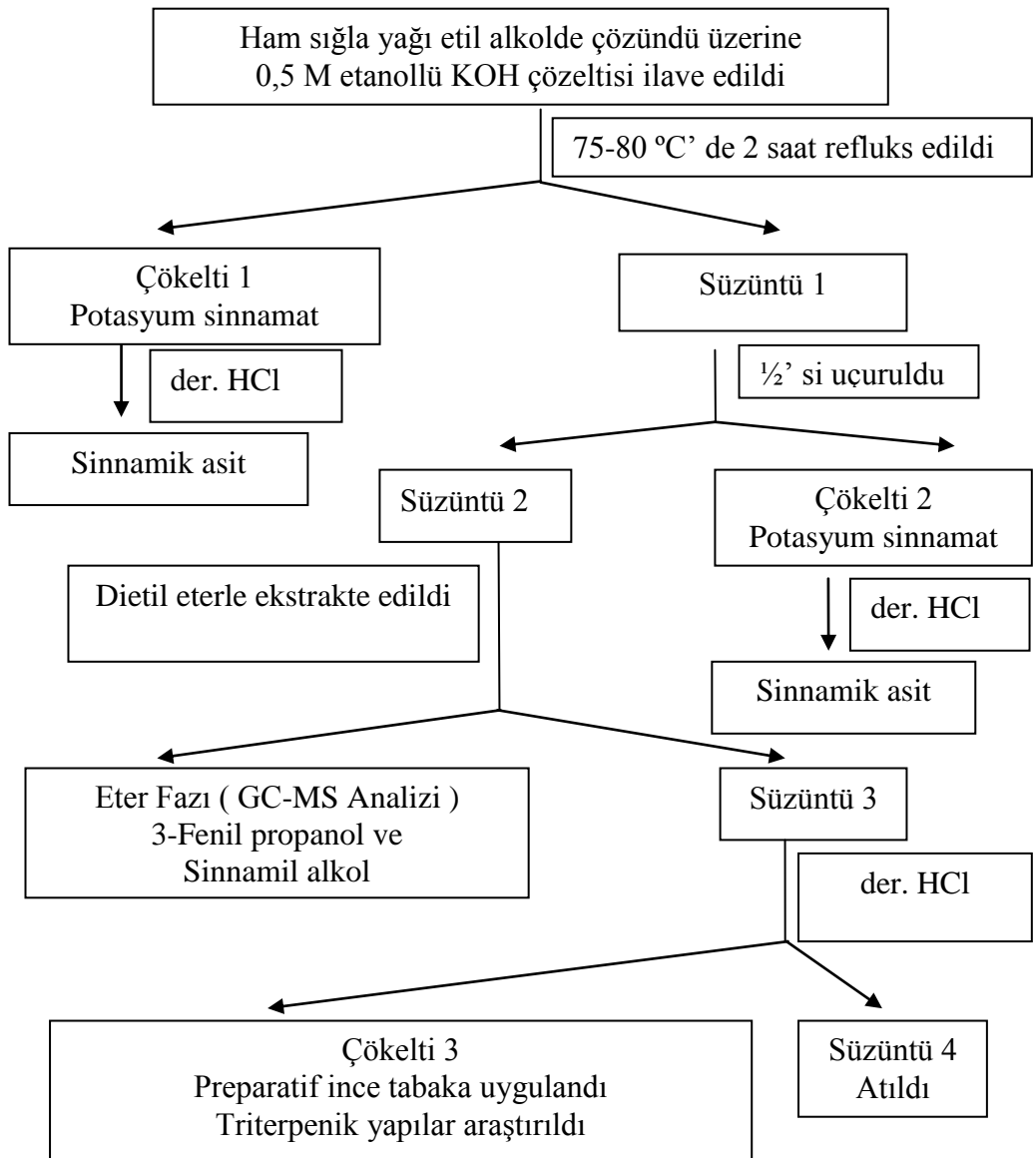
Tiyonil klorür (Aldrich)

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

- Buchi Labortechnik AG, R-114a29 B-480 tip Rotevaporatör
- Chittern Scientific magnetik karıştırıcılı ısıtıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademe karıştırıcı, hız ayarı
- Desaga Sarstedt-Gruppe Min UVIS 254/366 nm UV lambası
- Elektro-mag, 300 °C termostatlı ısıtıcı
- Elektrothermal marka ceketli ısıtıcı, 450 °C termostatlı ısıtıcı
- Gec Avery dört haneli terazi
- Mattson 1000 FTIR Spektrometresi
- Nüve EV 0180 (Vakum etüvü, 250 °C, -760 mmHg vakummetre)
- Nüve FN 500 termostatlı etüv (0-300 °C)
- Precisa 4 haneli dijital terazi
- Shimadzu IR 470 Infared Spektrometresi
- Thermo Scientific DSQ Single Quadrupole GC/MS (Thermo Scientific Finnigan Trace GC Ultra GC kısmı ve Thermo Scientific Finnigan DSQ MS kısmı)
- Varian 300 MHz Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi

3.3. Uygulanan Yöntem

Şekil 3.1.' deki akım şemasında uygulanan yöntemlerin işleyişi hakkında genel bir bilgi verilmektedir. Deneyde ham sığla yağı kullanılmıştır. Bu yağ, Muğla Orman Bölge Müdürlüğü' ne bağlı Köyceğiz Orman İşletme Müdürlüğü' nden temin edilmiştir. Yağın çıkarılmasında geleneksel yağ elde etme metodu kullanılmış olup; herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmaksızın sadece kabuk ve yaprak gibi safsızlıklarından arındırılan numune tezimizde hammadde olarak kullanılmıştır.



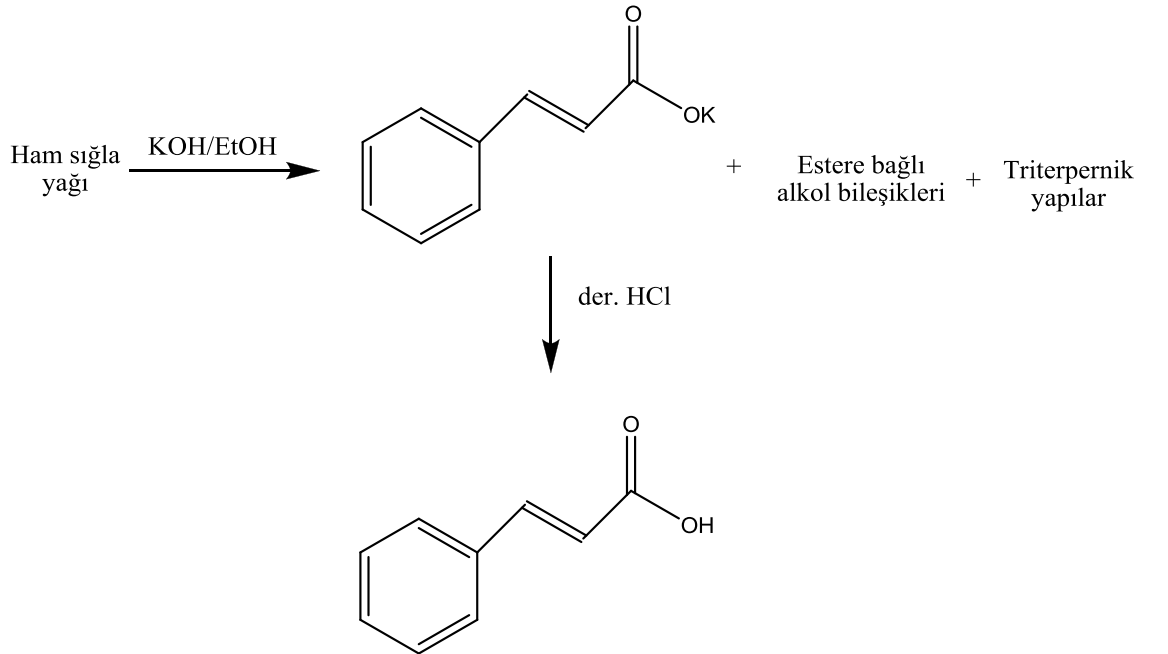
Şekil 3.1. Ham sığla yağına uygulanan yöntemlerin akım şeması

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Ham Sıgla Yağından Sınnamik Asit Eldesi

Daha önce de belirtildiği gibi sıgla yağı ester halinde sınnamik asidi bünyesinde bulundurmaktadır. Bu yapılar (Şekil 2.4.)' te gösterilmiştir. Ester halindeki bu yapıların parçalanması için ham sıgla yağı alkali ile hidroliz edildi [3]. Alkali hidrolizinden sonra elde edilen çökelti süzülüp asitlendirildiğinde serbest halde sınnamik asit elde edildi. Kalan süzüntü estere bağlı alkol bileşikleri ile triterpenik yapıları içerdiğinden sonraki analizler için saklandı.



Şekil 4.1. Ham sıgla yağından sınnamik asit eldesi

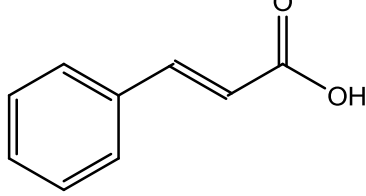
Bir balona 12,0050 g ham sığla yağı alınarak üzerine 50 mL EtOH konulup çözünelmesi sağlandı. Bu karışım üzerine 200 mL 0,5 M'lık etanollü KOH çözeltilisi ilave edilerek 75-80 °C' de 2 saat boyunca refluks edildi. Bu sürenin sonunda sarı renkli potasyum sinamat çökeltileri elde edildi. Daha sonra elde edilen bu çökelti süzülerek Çökelti 1 ve Süzüntü 1 şeklinde ayrıldı. Çökelti 1'in sulu çözeltilisine buz banyosunda yavaş yavaş der. HCl ilave edilerek sinamik asit elde edildi (3,5853 g). Süzüntü 1'in yarısı uçuruldu ve yine sarı renkli potasyum sinamat çökeltileri oluştu. Oluşan bu çökeltiler de süzülerek Çökelti 2 ve Süzüntü 2 şeklinde ayrıldı. Çökelti 2'nin de sulu çözeltilisine buz banyosunda yavaş yavaş der. HCl ilave edilerek yine sinamik asit elde edildi (0,6482 g) [3]. Toplamda % 35,26 verimle e.n 132-135 °C olan 4,2335 g sinamik asit elde edildi.

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 171.5 (C, karbonil), 147.3 (C, vinil), 134.3-128.6 (C, aromatik), 117.3 (C, vinil), (Şekil 6.1. Sayfa 66).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.80 (d, $J=16.2$ Hz, 1H), 7.59-7.27 (m, 5H), 6.47 (d, $J=16.2$ Hz, 1H), (Şekil 6.2. Sayfa 67).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3645, 3460, 3310, 2975, 1681, 1626, 1446, 1418, 1338, 1309, 1282, 979, 929, 867, 761, 701, 672, (Şekil 6.3. Sayfa 67).

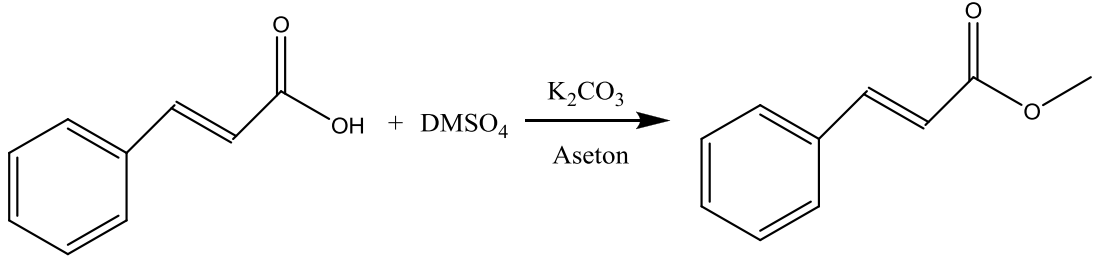
Tablo 4.1. Sınnamik asidin genel 6zellikleri [35,36]

	
Moleköl yapısı	
IUPAC Adı	(E)-3-Fenilprop-2-enoik asit
CAS Numarası	140-10-3
Moleköl Formülü	C ₉ H ₈ O ₂
Moleköl Ağırlığı	148,16 g/mol
Erime Noktası	132-135 °C
Kategori	Tat ve koku verici madde
Koku Tipi	Balsamik
Koku Notu	Dip
Koku Tarifi	Tatlı, bala benzeyen balsamik storaks
Görünüş	Beyaz veya soluk amber sarısı renkli toz

4.2. Sınnamik Asitten Metil Sınnamat Sentezi

Sınnamik asitten metil sınnamat sentezi için iki farklı sentez yöntemi kullanıldı.

4.2.1. Yöntem 1



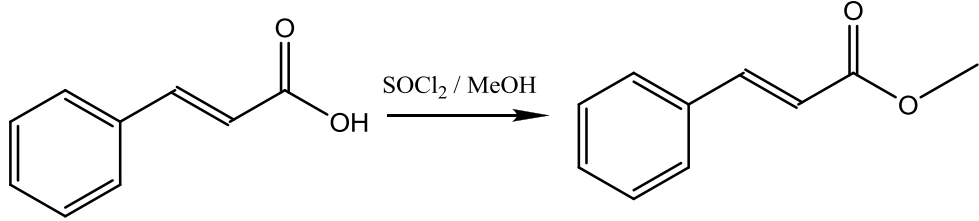
Şekil 4.2. Sınnamik asitten metil sınnamat sentezi (1. Yöntem)

Bir balona sınnamik asit (0,7535 gram, 5,10 mmol) alındı. zerine 5 mL aseton konulup znmesi sağlanıldı. Daha sonra bu karışıma K₂CO₃ (2,3710 g, 17,16 mmol) ve DMSO₄ (0,32 mL, 3,37 mmol) eklenip 80 C’de 6 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra K₂CO₃ süzülüp sznt 1 M HCl ile asitlendirildi ve dietil eterle (10 mLx3) ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutuldu. Kurutucu szlrek organik fazdan ayrıldı. Organik üzücü rot evaporatörle uçurularak % 27,69 verimle e.n. 34-38 C olan 0,2290 g metil sınnamat elde edildi [37].

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : ̈́ 7.72 (d, *J*=16.2 Hz, 1H), 7.69-7.27 (m, 5H), 6.46 (d, *J*=16.2 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), (Şekil 6.4. Sayfa 68).

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3438, 3336, 3080, 3055, 2978, 2851, 1753, 1651, 1574, 1472, 1344, 1319, 1191, 1012, 885, 782, 706, 502, (Şekil 6.5. Sayfa 68).

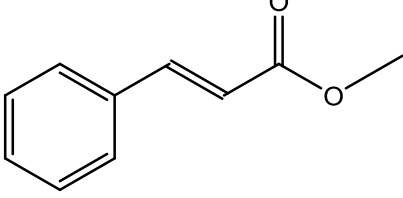
4.2.2. Yöntem 2



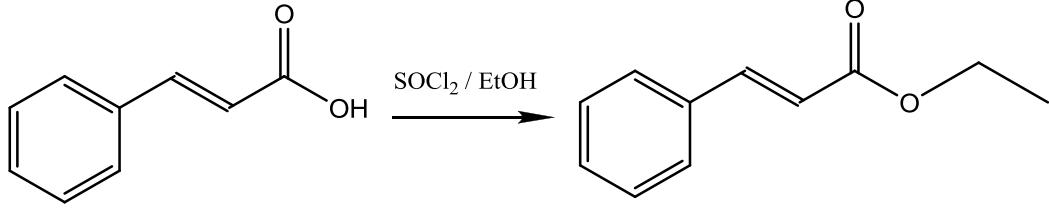
Şekil 4.3. Sınnamik asitten metil sınnamat sentezi (2. Yöntem)

Bir balona sınnamik asit (0,6008 g, 4,06 mmol) alındı. Üzerine 25 mL MeOH konularak çözünmesi sağlandı. Daha sonra buz banyosunda SOCl_2 (0,3 mL, 4,14 mmol) konularak oda koşullarında 4,5 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasına TLC alınarak karar verildi. Balondaki karışım su ile karıştırılıp CH_2Cl_2 (10 mLx3) ile ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na_2SO_4 yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak % 71,13 verimle e.n. 34-38 °C olan 0,4684 g metil sınnamat elde edildi [34].

Tablo 4.2. Metil sinnamatın genel özellikleri [38,39].

Molekül yapısı	
IUPAC Adı	Metil (E)-3-Fenilprop-2-enoat
CAS Numarası	1754-62-7
Molekül Formülü	C ₁₀ H ₁₀ O ₂
Molekül Ağırlığı	162,185 g/mol
Erime Noktası	34-38 °C
Kategori	Tat ve koku verici madde
Koku Tipi	Balsamik
Koku Notu	Orta
Koku Tarifi	Tatlı, balsamik çilek, kiraz, tarçın
Görünüş	Beyaz kristal katı

4.3. Sınnamik Asitten Etil Sınnamat Sentezi



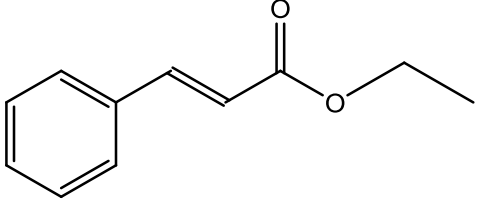
Şekil 4.4. Sınnamik asitten etil sınnamat sentezi

Bir balona sınnamik asit (0,6022 gram, 4,07 mmol) alındı. Üzerine 25 mL EtOH konularak çözünmesi sağlandı. Daha sonra buz banyosunda SOCl₂ (0,3 mL, 4,14 mmol) konularak 24 saat oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığına TLC alınarak karar verildi. Balondaki karışım su ile karıştırılıp CH₂Cl₂ (10 mLx3) ile ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak % 31,10 verimle e.n. 6,5-8 °C olan 0,2231 g etil sınnamat elde edildi [34].

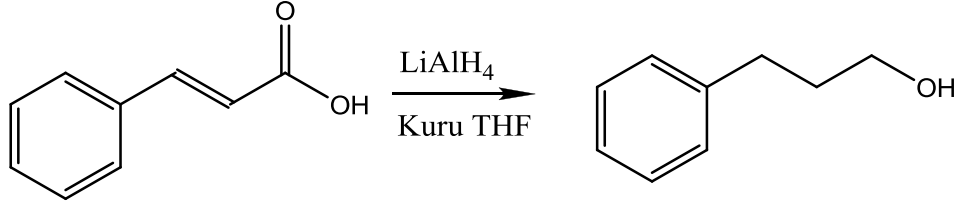
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.67 (d, *J*=16.2 Hz, 1H), 7.53-7.25 (m, 5H), 6.42 (d, *J*=16.2 Hz, 1H), 4.26 (q, 2H), 1.34 (t, 3H), (Şekil 6.6. Sayfa 69).

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3412, 2978, 2365, 1727, 1651, 1600, 1472, 1421, 1344, 1293, 1191, 1114, 1038, 987, 885, 782, 731, 680, 604, 502, (Şekil 6.7. Sayfa 69).

Tablo 4.3. Etil sinnamatın genel özellikleri [40,41]

	
Molekül yapısı	
IUPAC Adı	Etil 3-Fenilprop-2-enoat
CAS Numarası	103-36-6
Molekül Formülü	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
Molekül Ağırlığı	176,21 g/mol
Erime Noktası	6,5-8 °C
Kategori	Tat ve koku verici madde
Koku Tipi	Balsamik
Koku Notu	Orta
Koku Tarifi	Tatlı, balsamik, meyveye benzer, baharatlı
Görünüş	Renksiz-açık sarı berrak sıvı

4.4. Sınnamik Asitten 3-Fenil Propanol Sentezi



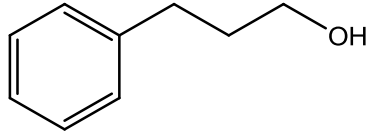
Şekil 4.5. Sınnamik asitten 3-Fenil propanol sentezi

Azot gazı altında bir balona LiAlH₄ (0,1880 g, 4,95 mmol) ve 13,5 mL kuru THF konularak süspansiyon çözelti hazırlandı. Üzerine 20 mL kuru THF' da çözülmüş sınnamik asit (0,2508 g, 1,69 mmol) oda koşullarında ilave edilip 4 saat karıştıktan sonra 13,5 mL su ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Bu aşamada rengin griden başlayarak kirli sarı ve beyaza döndüğü gözlemlendi. Ekzotermik gerçekleşen bu reaksiyon dışarıdan soğutulularak oda koşullarına getirildi. Buz banyosunda 1 N HCl ilave edildi. Bu aşamada da rengin berraklaştığı gözlemlendi. Karışım dietil eterle (10 mLx3) ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak. % 93,48 verimle 0,2152 g 3-Fenil propanol elde edildi [42].

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.31-7.19 (m, 5H), 3.67 (t, J=6.9, 2H), 2.71 (t, J=6.9, 2H), 1.90 (p, J=6.9, 2H), (Şekil 6.8. Sayfa 70).

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3361, 3055, 3029, 2953, 2876, 2365, 2625, 1497, 1446, 1293, 1165, 1063, 937, 836, 757, 706, 604, 502, (Şekil 6.9. Sayfa 70).

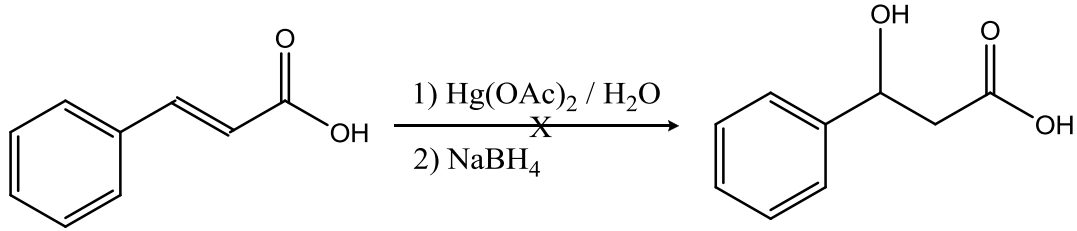
Tablo 4.4. 3-Fenil propanolün genel özellikleri [43]

	
Molekül yapısı	
IUPAC Adı	3-Fenilpropan-1-ol
CAS Numarası	122-97-4
Molekül Formülü	C ₉ H ₁₂ O
Molekül Ağırlığı	136,19 g/mol
Erime Noktası	-18 / -34 °C
Kategori	Tat ve koku verici madde
Koku Tipi	Balsamik
Koku Notu	Orta
Koku Tarifi	Tatlı, baharatlı, balsamik bitki
Görünüş	Renksiz-soluk sarı yağimsı sıvı

4.5. Sınnamik Asitten 3-Hidroksi-3-Fenil Propanoik Asit Sentezi

Sınnamik asitten 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezi için iki farklı sentez yöntemi uygulandı fakat uygulanan her iki yöntemden de olumlu sonuçlar elde edilemedi.

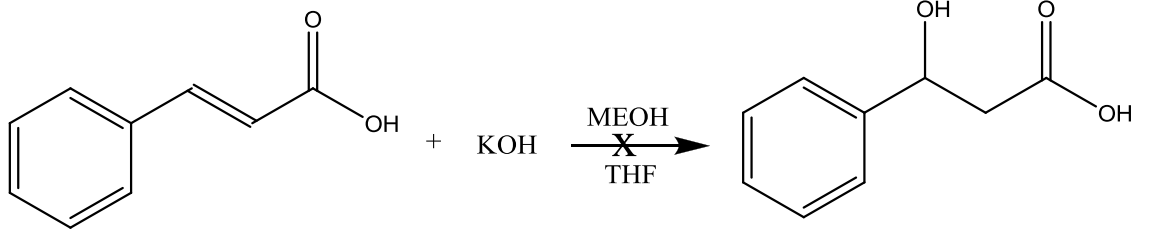
4.5.1. Yöntem 1



Şekil 4.6. Sınnamik asitten 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezi (1. Yöntem)

Bir balonda 10 mL THF ve 10 mL su karıştırılıp üzerine sınnamik asit (0,4062 g, 2,74 mmol) eklendi. Bu karışımın üzerine de Hg(OAc)₂ (0,8629 g, 2,71 mmol) ilave edilip oda koşullarında 1 saat karıştırıldı. Açık sarı bir renk gözlemlendi. Daha sonra yine aynı karışıma 10 mL 3 M NaOH ilave edildi ve açık sarı rengin koyulaştığı gözlemlendi. Son olarak da yine aynı karışımın üzerine 10 mL 0,5 M NaBH₄ ilave edildi. Bu aşamada da gri bir rengin oluştuğu gözlemlendi. Karışım oda koşullarında 40 dakika daha karıştırıldı. Civalı kısmın ayrılması sağlandı ve karışım CH₂Cl₂ (10 mLx3) ile ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik zc rotevaporatörle uçurulduğunda bir madde elde edildi. Bu maddelerin analizinde hedeflenen 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asidin olmadığı görüldü [44].

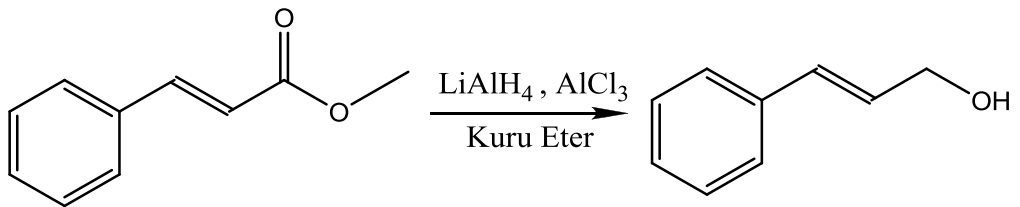
4.5.2. Yöntem 2



Şekil 4.7. Sınnamik asitten 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezi (2. Yöntem)

Bir balonda sınnamik asit (0,3646 g, 2,46 mmol) ve 20 mL THF karıştırılıp elde üzerine 15 mL MeOH eklenerek oda koşullarında 0,5 saat karıştırıldı. Bu karışıma buz banyosunda damla damla 5 mL 2 N sulu KOH çözeltisi eklenip 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra yine aynı karışıma 5 mL 2 N sulu HCl çözeltisi ilave edilip 5 dakika karıştırıldı. Son olarak karışıma 10 mL su eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışım CHCl_3 (10 mLx3) ile ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na_2SO_4 yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik çözücü rotevaporatörle uçurulduğunda bir madde elde edildi. Bu maddelerin analizinde hedeflenen 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asidin olmadığı görüldü [45].

4.6. Metil Sınnamattan Sınnamil Alkol Sentezi



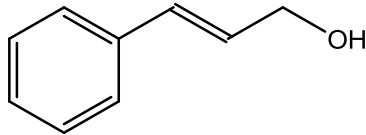
Şekil 4.8. Metil sınnamattan sınnamil alkol sentezi

Azot gazı altında bir balona LiAlH_4 (0,1138 g, 3,0 mmol) ve 25 mL kuru eter konularak süspansiyon çözelti hazırlandı. Üzerine 0 °C' de AlCl_3 (0,1316 g, 0,99 mmol) yavaş yavaş eklenildi. Karışım 10 dakika karıştırıldı. Daha sonra üzerine 4 mL kuru eterle hazırlanmış sinnamik asit (0,4008 g, 2,47 mmol) çözeltisi damla damla ilave edilip oda koşullarında 2,5 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığına TLC alınarak karar verildi. Üzerine renk biraz açılıncaya kadar sulu HCl çözeltisi (50 mL, % 5) ilave edildi ve bu şekilde 15 dakika karıştırıldı. Karışım dietil eterle (10 mLx3) ekstrakte edildi. Sulu faz atılıp organik faz Na_2SO_4 yardımıyla kurutuldu. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrıldı. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak % 76,34 verimle e.n. 30-34 °C olan 0,2530 g sinnamil alkol elde edildi [46].

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.40-7.25 (m, 5H), 6.62 (d, $J=15.9$, 1H), 6.37 (dt, 1H), 4.33 (d, $J=5.4$, 2H), (Şekil 6.10. Sayfa 71).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3387, 3055, 2953, 2876, 1651, 1472, 1293, 1114, 1038, 987, 808, 757, 706, (Şekil 6.11. Sayfa 71).

Tablo 4.5. Sinnamil alkolün genel özellikleri [47,48]

	
Molekül yapısı	
IUPAC Adı	(2E)-3-Fenilprop-2-en-1-ol
CAS Numarası	104-54-1
Molekül Formülü	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$
Molekül Ağırlığı	134,17 g/mol
Erime Noktası	30-34 °C
Kategori	Tat ve koku verici madde
Koku Tipi	Balsamik
Koku Notu	Orta
Koku Tarifi	Yeşil, tatlı, balsamik, baharatlı bitki, toz tarçım
Görünüş	Açık sarı katı

4.7. Ham Sığla Yağındaki Estere Bağlı Alkol Bileşiklerinin Belirlenmesi

Süzüntü 2' ye su konulup dietil eterle ekstrakte edildi. Altta kalan sulu faz (Süzüntü 3) daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere saklandı. Üstte kalan eter fazının pH' ı GC-MS analizi için % 5' lik HCl ile 5,0-5,5 arasına ayarlandı. Oluşan çözeltiden sulu faz dietil eterle tekrardan ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutulup süzöldü Organik çözücü rotevaporatörle uçurulduğunda ham sığla yağından 2,3134 g karışım halinde alkol bileşikleri elde edildi. Bu alkol bileşiklerinin tespiti GC-MS yöntemiyle yapıldı. GC-MS koşulları:

Taşıyıcı gaz: Helyum

Detektör: MS

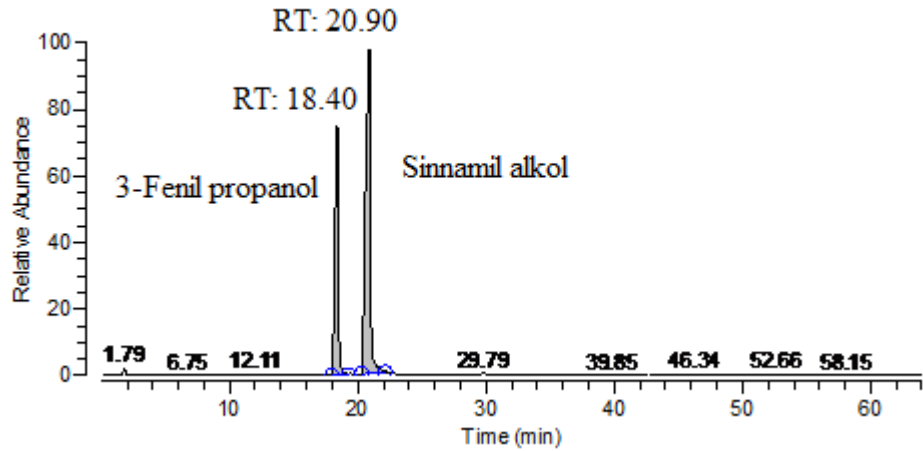
Detektör sıcaklığı: 60-300 °C

Kütle aralığı: 55-300

Kolon: Zebron ZB-5ms

Kolon özelliği: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

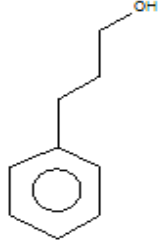
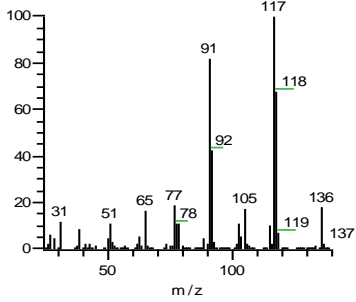
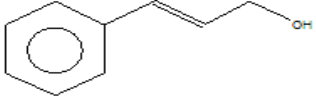
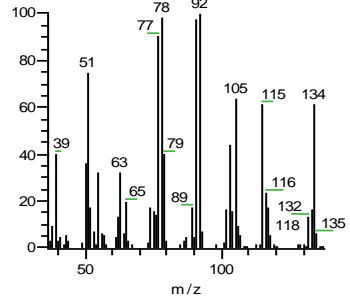
Uygulanan metot: Fırın başlangıç sıcaklığı 60 °C (5 dakika bekletildi), 60-200 °C (5 °C/dakika), 200 °C (5 dakika bekletildi), 200-260 °C (10 °C/dakika) ve 260 °C (20 dakika bekletildi).



Şekil 4.9. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin GC-MS analizi

Yapılan analiz sonucu elde edilen verilere göre alkol karışımının % 35,47' sinin 3-Fenil propanol ve % 64,53' ünün de sinnamil alkol olduğu belirlendi (Tablo 4.6.).

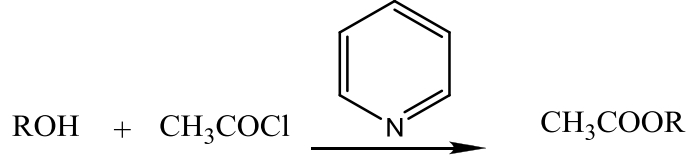
Tablo 4.6. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin GC-MS analiz verileri

İsim	Alkoyma Zamanı	CAS	Molekül Ağırlığı	Alan %
3-Fenil propanol	18.40	122-97-4	136	35,47
Bileşğin Şekli		Hit Spektrumu		
				
İsim	Alkoyma Zamanı	CAS	Molekül Ağırlığı	Alan %
Sinnamil alkol	20.90	104-54-1	134	64,53
Bileşğin Şekli		Hit Spektrum		
				

Ayrıca bu karışımın ^1H NMR (Şekil 6.12. Sayfa 72) ve FT-IR (Şekil 6.13. Sayfa 72).spektrumları da alınarak sonuç desteklendi.

4.8. Ham Sıgla Yağından Elde Edilen Alkol Bileşiklerinin Esterleşmesi

Ham sıgla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin asetil klorür yardımıyla esterleştirilmesi gerçekleştirildi.



R= -CH₂CH₂CH₂Ph ve -CH₂CH=CHPh

Şekil 4.10. Ham sıgla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin asetil klorürle esterleşmesi

Çift boyunlu bir balona 15 mL CH₂Cl₂, 0,5056 g ham sıgla yağından elde edilen alkol bileşiklerini içeren karışım ve piridin (1 mL, 12,41 mmol) konularak karıştırıldı. Balon üzerine bir geri soğutucu ve bir damlatma hunisi takıldı. Damlatma hunisine de 5 mL CH₂Cl₂ ve CH₃COCl (0,5 mL, 7,03 mmol) konularak damla damla balona ilave edilip oda koşullarında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, içerisinde 20 mL (1:1) su ve der. HCl bulunan ekstraksiyon balonuna alınarak CH₂Cl₂ fazı ayrıldı. Bu faz CH₂Cl₂ ile (10mLx3) ekstrakte edildi Organik faz Na₂SO₄ yardımıyla kurutulup süzülde Organik çözücü rotevaporatörle uçurulduğunda 0,4379 g ester karışımı elde edildi [32]. Bu ester gruplarının tespiti GC-MS yöntemiyle yapıldı. GC-MS koşulları:

Taşıyıcı gaz: Helyum

Detektör: MS

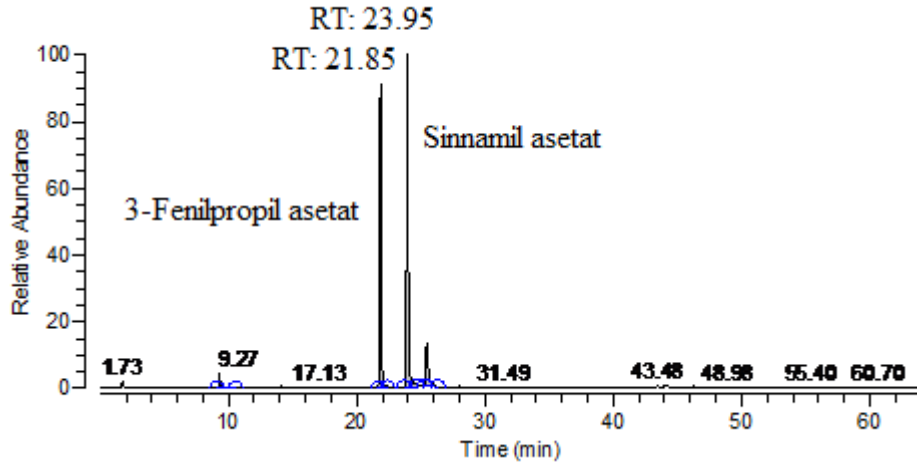
Detektör sıcaklığı: 60-300 °C

Kütle aralığı: 55-300

Kolon: Zebron ZB-5ms

Kolon özelliği: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

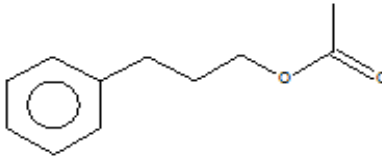
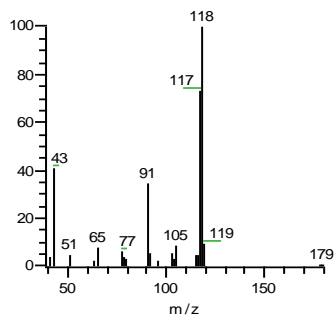
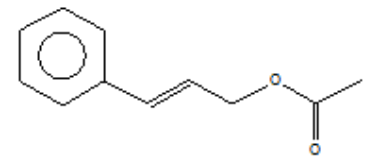
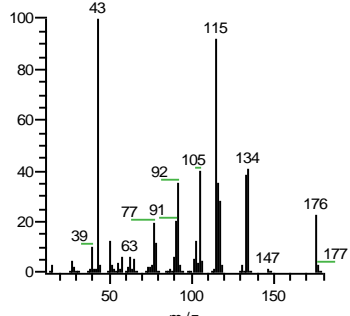
Uygulanan metot: Fırın başlangıç sıcaklığı 60 °C (5 dakika bekletildi), 60-200 °C (5 °C/dakika), 200 °C (5 dakika bekletildi), 200-260 °C (10 °C/dakika) ve 260 °C (20 dakika bekletildi).



Şekil 4.11. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterlerinin GC-MS analizi

Yapılan analiz sonucu elde edilen verilere göre ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirildiği görüldü. Esterleşen karışımın % 39,68' inin 3-Fenilpropil asetat ve % 49,81' inin de Sinnamil asetat olduğu belirlendi (Tablo 4.7.)

Tablo 4.7. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterlerinin GC-MS analizi

İsim	Alkoyma Zamanı	CAS	Molekül Ağırlığı	Alan %
3-Fenilpropil asetat	21.85	122-72-5	178	39,68
Bileşiğin Şekli		Hit Spektrumu		
				
İsim	Alkoyma Zamanı	CAS	Molekül Ağırlığı	Alan %
Sinnamil asetat	23.95	103-54-8	176	49,81
Bileşiğin Şekli		Hit Spektrum		
				

Ayrıca bu karışımın ^1H NMR (Şekil 6.14. Sayfa 73) ve FT-IR (Şekil 6.15. Sayfa 73).spektrumları da alınarak sonuç desteklendi.

4.9. Ham Sıgla Yağındaki Triterpenik Yapıların Araştırılması

Şekil 4.1.' deki akım şemasında ham sıgla yağından triterpenik yapıların elde edilmesi için uygulanan yöntemin genel hatları verilmiştir. Süzüntü 3 baget yardımıyla karıştırılarak üzerine yavaş yavaş der. HCl eklenerek çökelti (Çökelti 3) 0,8558 g elde edildi. Geriye kalan süzüntü (Süzüntü 4) atıldı.

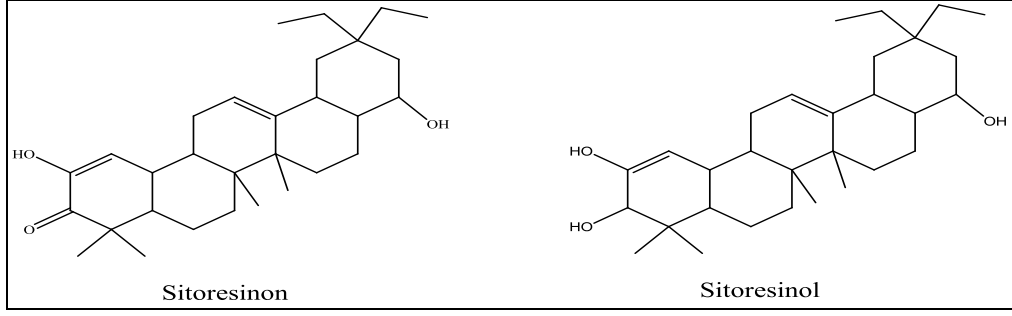
Triterpenik yapılar olması beklenen ve saf olmayan bu karışıma (Çökelti 3) preparatif ince tabaka uygulandı.

Preparatif ince tabakanın hazırlanması:

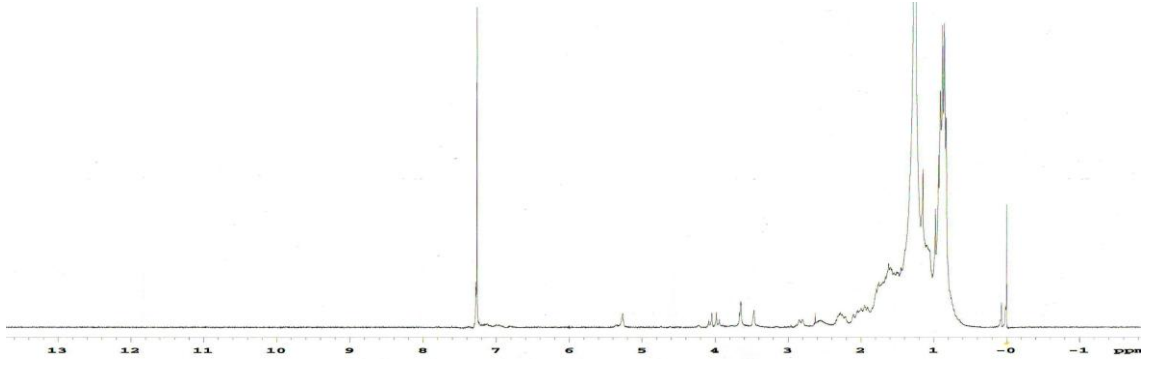
- 8 gram Silika Jel GF254 22 mL suda çözünüp iyice karıştırıldı. Bu sırada herhangi bir topaklaşmanın olmamasına dikkat edildi.
- Bu karışım 20x20 cm ebatlarındaki cam tabakaların her yerine eşit incelikte olacak şekilde sürüldü. Bu şekilde oda koşullarında 2 gün bekleyen cam tabakalar daha sonra 105 °C' ye ayarlanmış etüvde 1,5 saat bekletildi.

Etüvden çıktıktan 2 saat sonra cam tabakalara metanolde çözünen Çökelti 3 ekildi. Ekilen cam tabakalar içinde (Hegzan-Etil asetat, 2:3) çözücü karışımı bulunan yürütücü tanka konuldu. İlerleme tamamlandığında cam tabakaların sadece 20x1 cm' lik kısmına serik sülfat sürülerek yakıldı ve tabakanın alt kısmında mavi ve onun üstünde de kırmızı renkte iki adet leke gözlemlendi. Yakım işlemiyle yeri belirlenen mavi ve kırmızı lekeler bir spatül yardımıyla ayrı ayrı kazınıp yine ayrı ayrı metanolde çözünmeleri sağlandı. Silika jel süzüldükten sonra süzüntüdeki metanol rotevaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı.

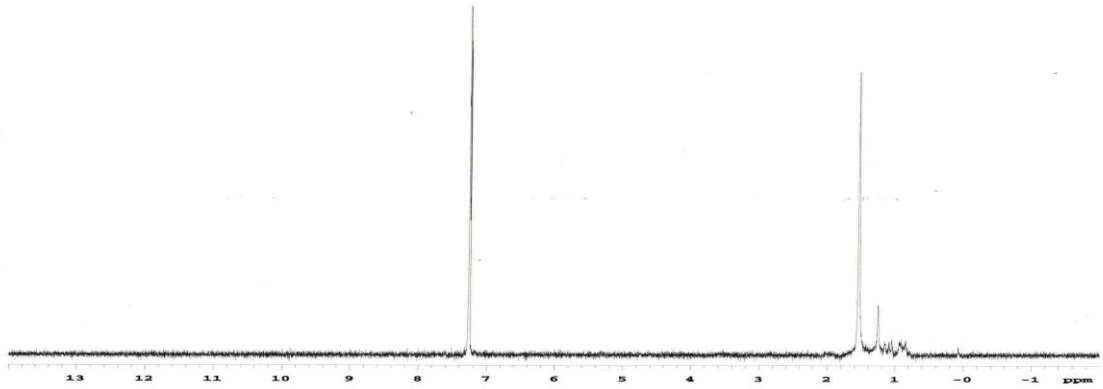
Mavi ve kırmızı renkte leke veren maddelere ait yapıların ¹H NMR spektrumu (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) alındığında mavi renk leke veren maddenin sitoressin (sitoressinon veya sitoressinol) olabileceği tahmin edildi (Şekil 4.12.). Bu tahmin Mekin Tanker ve Erendiz Sayron' un 1974 yılında yaptıkları bir çalışmada [6] elde ettikleri ¹H NMR spektrumuyla karşılaştırılarak yapıldı.



Şekil 4.12. Sitoresin (Sitoresinon ve Sitoresinol) yapıları



Şekil 4.13. Mavi renkli lekeye ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.14. Kırmızı renkli lekeye ait ¹H NMR spektrumu

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Sığıla yağının bileşiminin belirlendiği ve bazı bileşenlerinden de kokulu türevlerin sentezlendiği bu tezde başlangıç maddesi olarak saf olmayan ham yağ kullanıldı.

İlk olarak ham sığıla yağındaki ester gruplarının parçalanması hedeflendi. Ester halindeki bu yapıların parçalanması için ham sığıla yağı alkali ile hidroliz edildi. Alkali hidrolizinden sonra elde edilen potasyum sinamat çökeltisi süzülüp asitlendirildiğinde % 35,26 verimle sinamik asit elde edilmiş oldu. Kalan süzüntü estere bağlı alkol bileşikleri ile triterpenik yapıları içerdiğinden sonraki analizler için saklandı. Elde ettiğimiz sinamik asidin ^1H NMR spektrumunu incelendiğinde 7.80 ve 6.47 ppm' deki dublet piklerin çift bağa, 7.59-7.27 ppm' deki multiplet piklerinin aromatik halkaya ait olduğu belirlendi. IR spektrumunda da 3460 cm^{-1} ' de O-H gerilmesine, 1681 cm^{-1} ' de C=O gerilmesine ait soğurma bantları gözlemlendi. Ayrıca ^{13}C NMR spektrumunda 171.5 ppm' deki pikin karbonil karbonuna, 147.3, 134.3, 131.0, 129.2, 128.6, 117.3 ppm' deki piklerin ise çift bağ ve aromatik halkadaki karbonlara ait olduğu tespit edildi. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin sinamik asit olduğu kanıtlandı.

Elde ettiğimiz sinamik aside değişik reaksiyonlar uygulayarak farklı kokulu bileşikler elde ettik. İlk önce sinamik asit güzel kokulara sahip olduğu bilinen ester bileşiklerine dönüştürüldü. Bu amaçla metil ve etil sinamat sentezlendi.

İki farklı yöntem uygulanarak metil sinamat sentezlenmeye çalışıldı. Sinamik asit klasik yöntem olan dimetil sülfat ile reaksiyona sokularak % 27,69' luk bir verimle metil sinamat elde edildi. Daha sonra daha yüksek bir verim elde edebilmek amacıyla sinamik asit, tiyonil klorür ve metil alkol varlığında reaksiyona sokularak % 71,13' lük verimle metil sinamatın elde edilmesi sağlandı. Her iki yöntemin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde 7.72 ve 6.42 ppm' deki dublet piklerin çift bağa, 7.69-7.27 ppm' deki

multiplet piklerin aromatik halkaya, 3.82 ppm' deki singlet pikin ise metil grubuna ait olduğu belirlendi. IR spektrumunda da 1753 cm⁻¹' de C=O gerilmesine, 1651 cm⁻¹' de aromatik C=C gerilmesine, 1319 cm⁻¹' de C-O gerilmesine ait soğurma bantları gözlemlendi. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin metil sinamat oluşu kanıtlandı.

Metil sinamat elde etmede yüksek verim sağlayan 2. yöntem kullanılarak sinamik asitten etil sinamat sentezlenmeye çalışıldı. Bu defa sinamik asit tiyonil klorür ve etil alkol varlığında reaksiyona sokularak % 31,10' luk verimle etil sinamat elde edildi. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 7.67 ve 6.42 ppm' deki dublet piklerin çift bağa, 7.53-7.25 ppm' deki multiplet piklerin aromatik halkaya, 4.26 ppm' deki kuvartet piklerin metilen grubuna, 1.34 ppm' deki triplet pikin ise metil grubuna ait olduğu görüldü. IR spektrumunda da 1727 cm⁻¹' de C=O gerilmesine, 1651 cm⁻¹' de aromatik C=C gerilmesine, 1293 cm⁻¹' de C-O gerilmesine ait soğurma bantları gözlemlendi. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin etil sinamat oluşu kanıtlandı.

Daha sonra sinamik asitten 3-Fenil propanol sentezlenmeye çalışıldı. Sinamik asit kuru tetrahidrofuran varlığında lityum alüminyum hidrür ile indirgenerek % 93,48 verimle 3-Fenil propanol elde edildi. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 7.31-7.19 ppm' deki multiplet piklerin aromatik halkaya, 3.67 ppm' deki triplet pikin oksijene komşu metilen grubuna, 2.71 ppm' deki triplet pikin aromatik halkaya komşu metilen grubuna ve 1.90 ppm' deki pentet pikin ise ortadaki metilen grubuna ait olduğu görüldü. IR spektrumunda da 3361 cm⁻¹' de O-H gerilmesine, 1063 cm⁻¹' de C-O gerilmesine ait soğurma bantları gözlemlendi. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin 3-Fenil propanol olduğu kanıtlandı.

Yine sinamik asit kullanılarak sinamik asitteki alken grubuna su katılıp 3-Hidroksi-3-Fenil propanoik asit sentezlenmeye çalışıldı. İlk olarak oksiciva katılması-civa ayrılması üzerinden su katılması hedeflendi. Bu reaksiyonun ilk kademesinde, su ve civa (II) asetat varlığında bir katılma gerçekleşmesi ikinci aşamada ise sodyum bor hidrür vasıtasıyla civanın uzaklaştırılması hedeflendi. Fakat reaksiyondan istenilen sonuç alınamadı. İkinci olarak sinamik aside sulu bazik ortamda su katılmaya çalışıldı ve bu reaksiyondan da ilk reaksiyonda olduğu gibi olumlu bir sonuç alınamadı.

Daha önce elde edilen metil sinamattan sinamil alkol eldesine çalışıldı. Metil sinamat inert azot ortamında alüminyum klorür katalizörlüğünde lityum alüminyum hidrür ile indirgenerek % 76,34 verimle sinamil alkol elde edildi. ¹H NMR spektrumu

incelendiğinde 7.40-7.25 ppm' deki multipler piklerin aromatik halkaya, 6.62 ppm' deki dublet piki ile 6.37 ppm' deki dubletin triplet pikinin çift bağa, 4.33 ppm' deki dublet pikinin ise metilen grubuna, ait olduğu görüldü. IR spektrumunda da 3387 cm⁻¹' de yayvan O-H gerilmesine, 1038 cm⁻¹' de C-O gerilmesine ait soğurma bantları gözlemlendi. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin sinnamil alkol olduğu kanıtlandı.

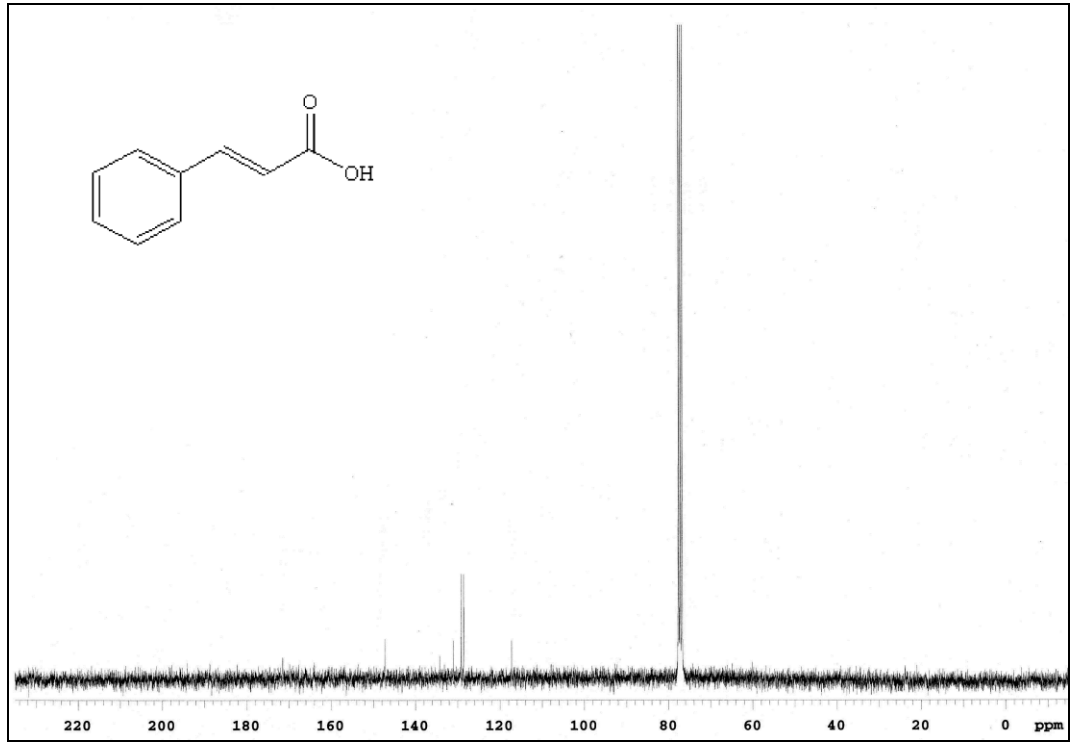
Ham sığla yağının alkali hidrolizinden sonra elde edilen süzöntü dietil eterle ekstrakte edilip estere bağlı alkol bileşiklerinin çözücüye geçmesi sağlandı. Bu süzöntüde ester yapısından ayrılan alkol gruplarının analizi GC-MS yöntemiyle yapıldı. Bunun sonucunda da karışımın % 64,53' ünün sinnamil alkol ve % 35,47' sinin de 3-Fenil propanol olduğu pik alanlarına bakılarak belirlendi. Ayrıca bu karışımın ¹H NMR ve FT-IR spektrumları da alınarak sonuç desteklendi.

Karışım halinde elde edilen alkol bileşikleri asetil klorür yardımıyla esterleştirilmeye çalışıldı. Analiz yine GC-MS yöntemiyle yapıldı. Yapılan analiz sonucu karışımın % 39,68' inin 3-Fenilpropil asetat ve % 49,81' inin de Sinnamil asetat olduğu pik alanlarına bakılarak belirlendi. Ayrıca bu karışımın ¹H NMR ve FT-IR spektrumları da alınarak sonuç desteklendi.

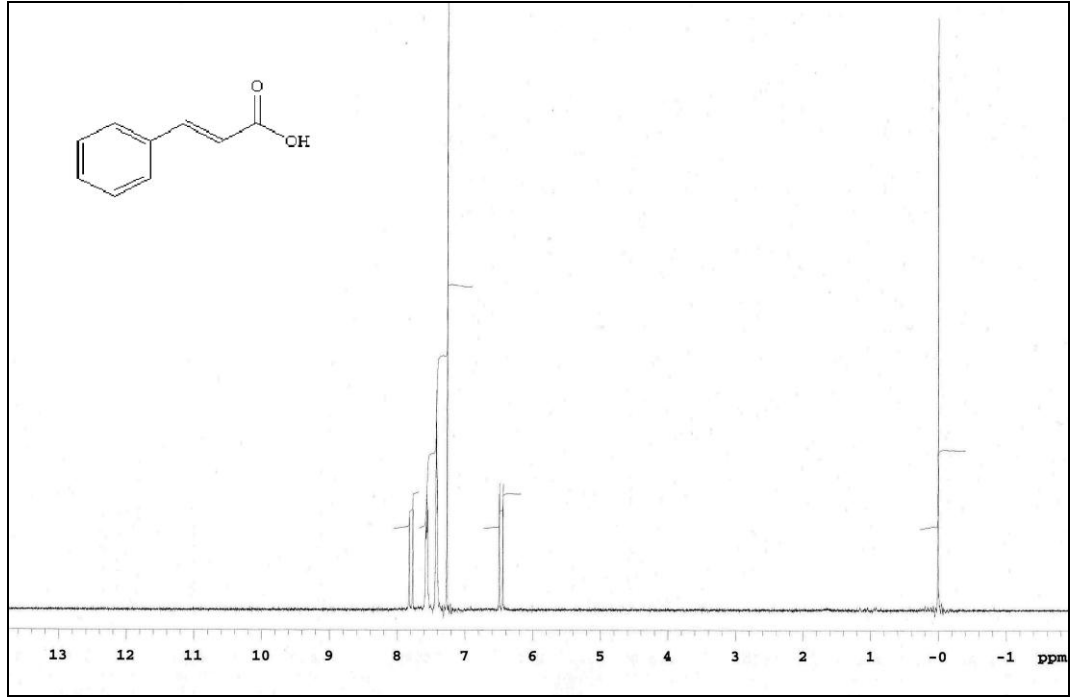
Son aşamada ise ham sığla yağında mevcut olan triterpenik yapılar saptanmaya çalışıldı. Estere bağlı alkol bileşikleri elde edildikten sonra geriye kalan süzöntüye asit katılarak triterpenik yapıların çöktürülmesi sağlandı. Çöktürülen yapılara preparatif ince tabaka uygulandığında mavi ve kırmızı renkli iki tane leke elde edildi. Mavi renk leke veren ait ¹H NMR spektrumu ile Mekin Tanker ve Erendiz Sayron' un 1974 yılında yaptıkları bir çalışmada elde ettikleri ¹H NMR spektrumu karşılaştırıldığında benzerlikler görüldü. Her iki ¹H NMR spektrumunda da alifatik bölgenin oldukça kalabalık olduğu, 4,5-6,5 ppm' de de çift bağa ait pikler görüldü. Sitoresin olarak adlandırılan bu yapılar hakkında kesin bir literatür bilgisinin olmayışı elde edilen sonucun yeni literatür verileriyle desteklenmesine ihtiyacı olduğunu gösterdi.

BÖLÜM 6

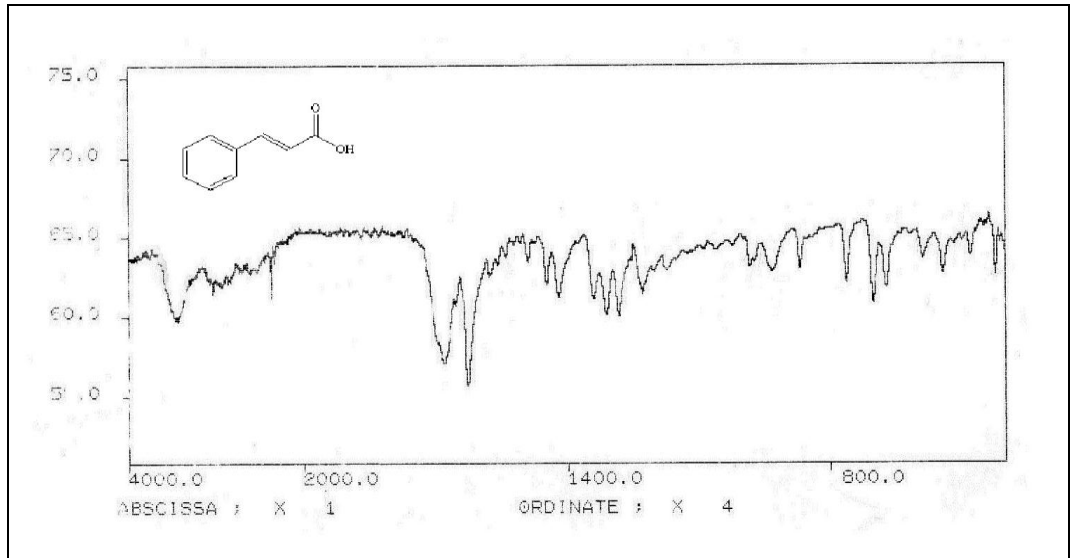
EKLER



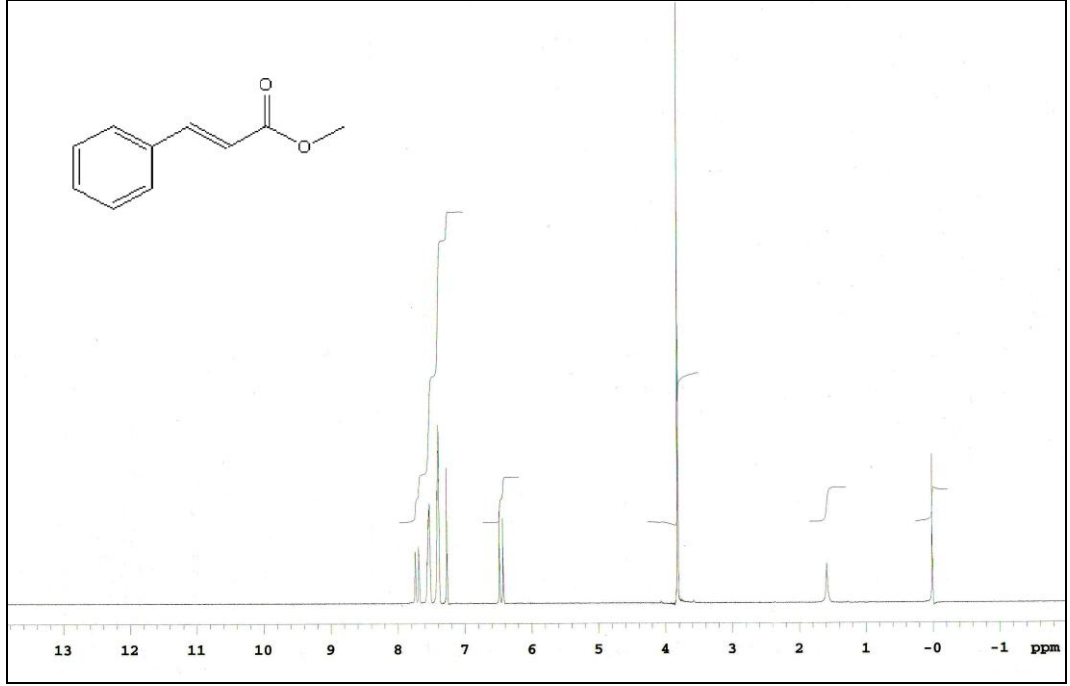
Şekil 6.1. Sınnamık asidin ^{13}C NMR spektrumu



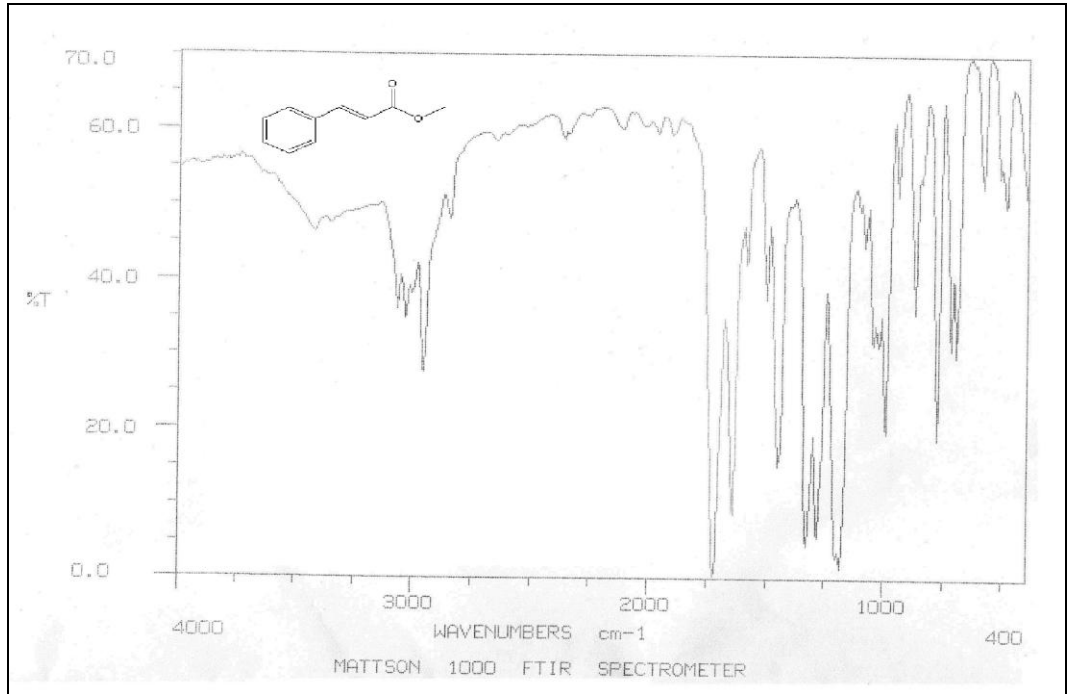
Şekil 6.2. Sınnamik asidin ¹H NMR spektrumu



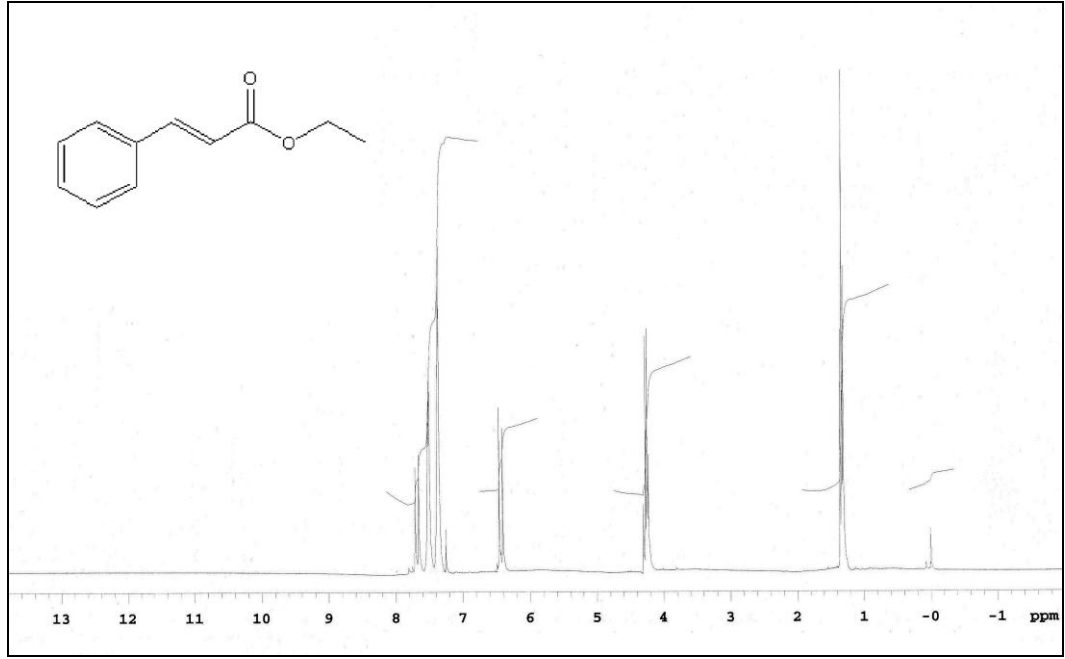
Şekil 6.3. Sınnamik asidin IR spektrumu



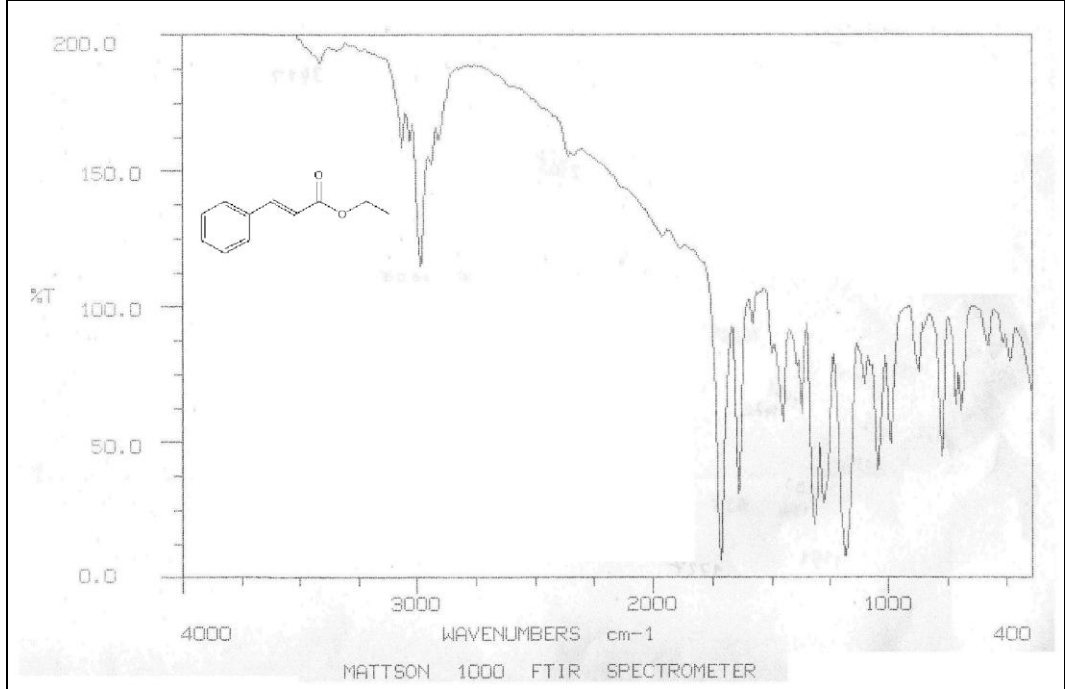
Şekil 6.4. Metil sinnamatın ¹H NMR spektrumu (1. ve 2. Yöntem)



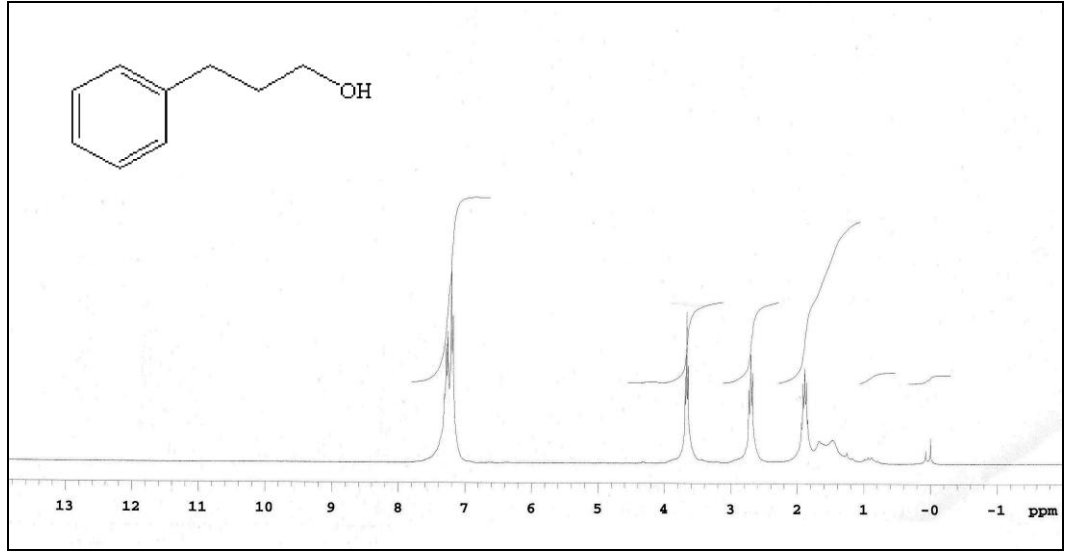
Şekil 6.5. Metil sinnamatın FT-IR spektrumu (1. ve 2. Yöntem)



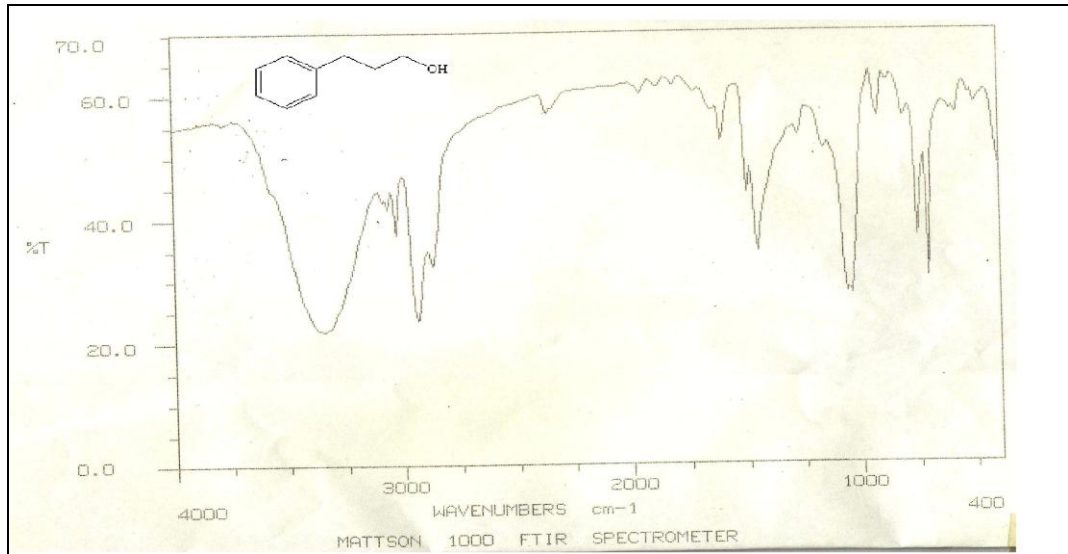
Şekil 6.6. Etil sinnamatın ¹H NMR spektrumu



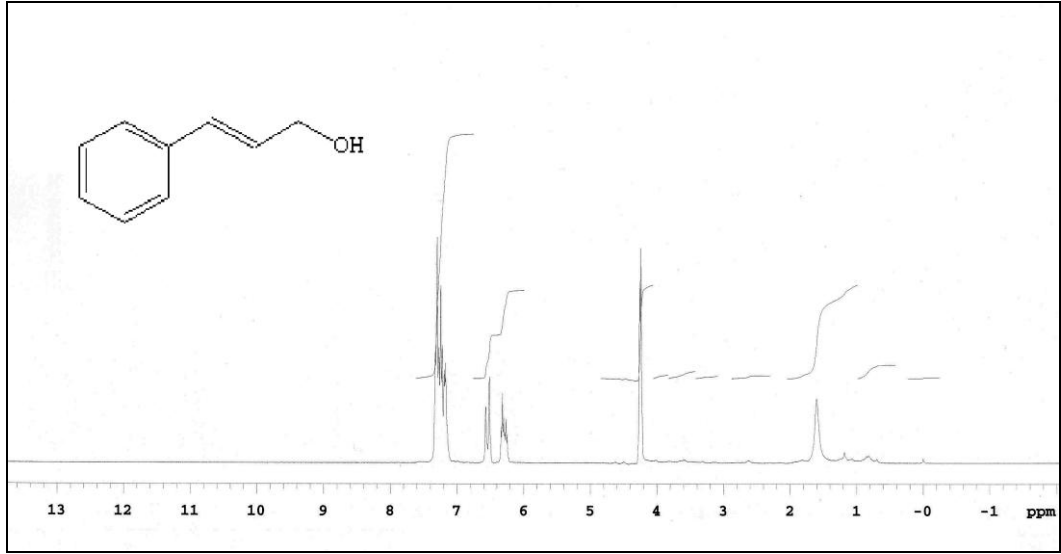
Şekil 6.7. Etil sinnamatın FT-IR spektrumu



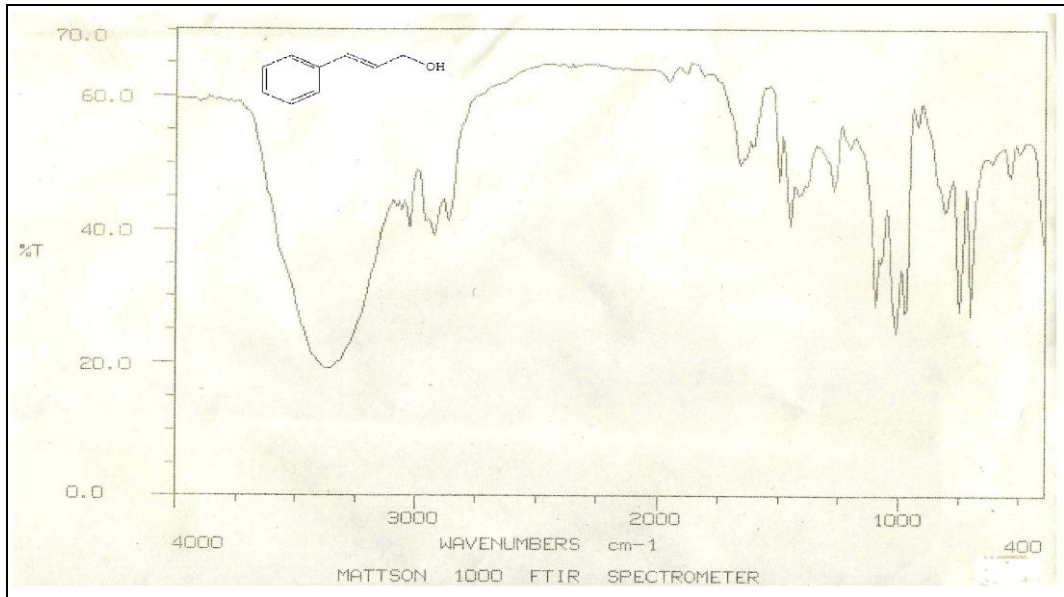
Şekil 6.8. 3-Fenil propanolün ¹H NMR spektrumu



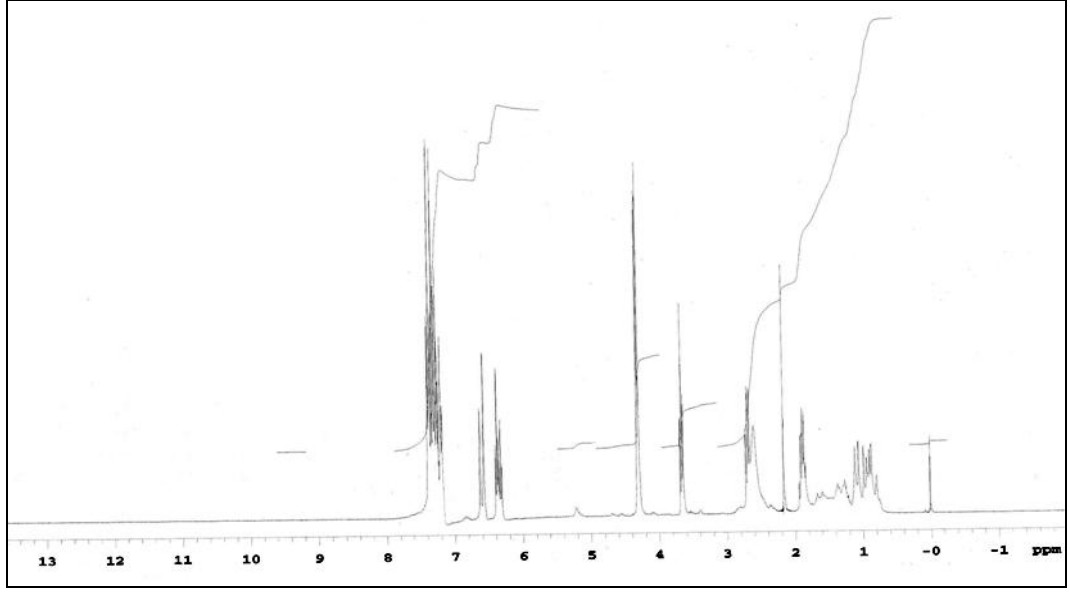
Şekil 6.9. 3-Fenil propanolün FT-IR spektrumu



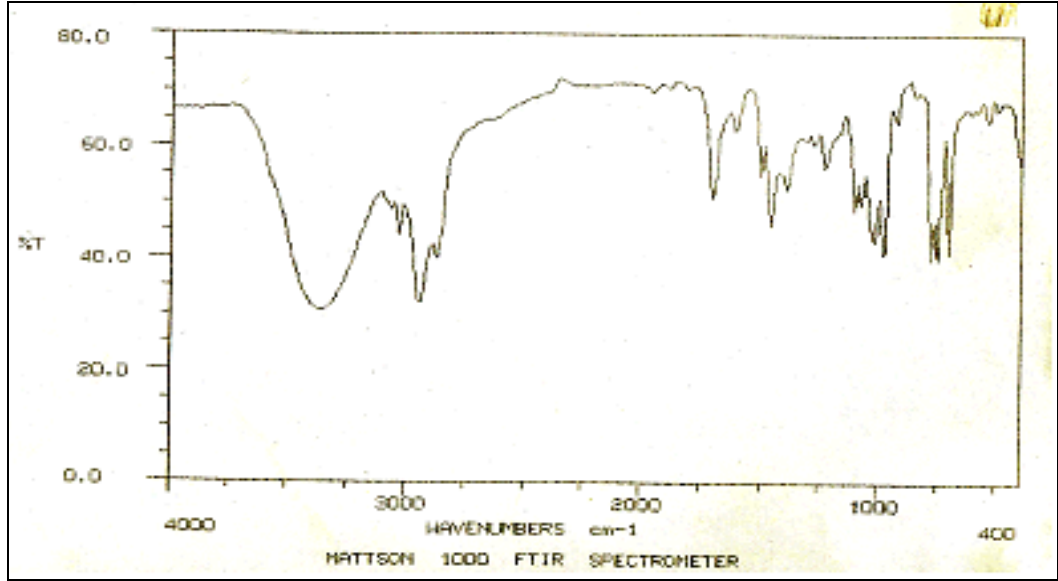
Şekil 6.10. Sınnamil alkolün ¹H NMR spektrumu



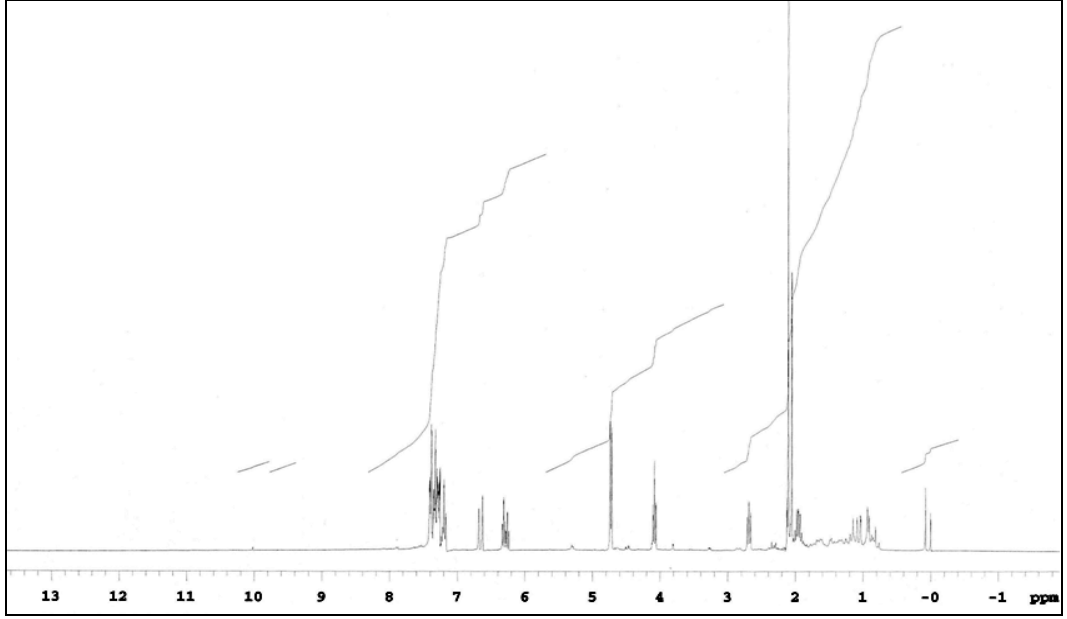
Şekil 6.11. Sınnamil alkolün FT-IR spektrumu



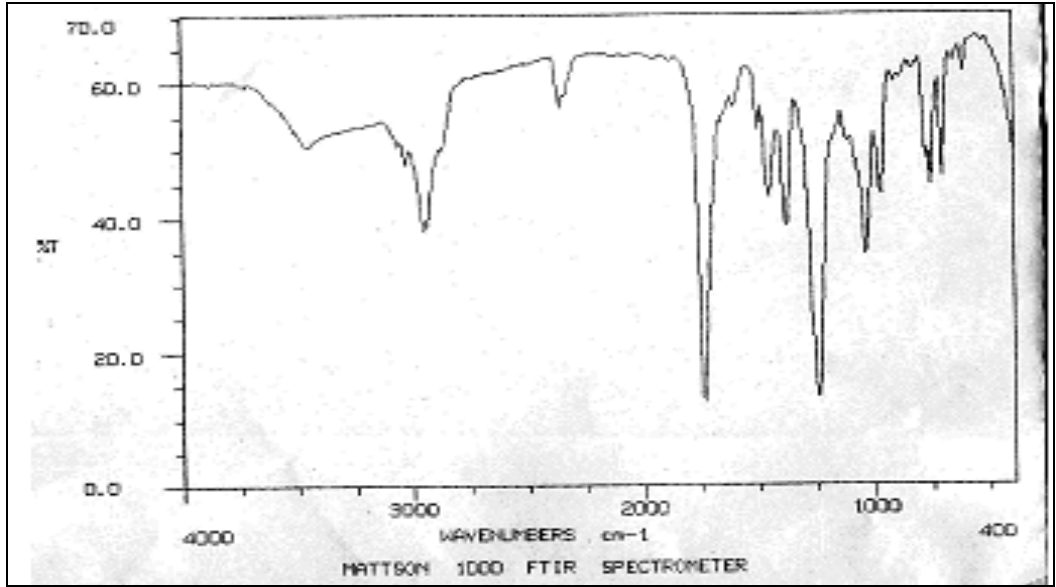
Şekil 6.12. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.13. Ham sığla yağındaki estere bağlı alkol bileşiklerinin FT-IR spektrumu



Şekil 6.14. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirilmesiyle oluşan karışıma ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 6.15. Ham sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirilmesiyle oluşan karışıma ait FT-IR spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] Savni Huş, *Reçine ve Sığla Yağı Elde Etme Metotları*, Hüsütabiyyat Basımevi, İstanbul, (1947).
- [2] S. Huş, *Sığla Ağacı (Liquidambar orientalis Mill.)' nın Ormancılık Bakımından Önemi ve Sığla Yağının Kimyasal Araştırılması*, İstanbul, (1949).
- [3] A. İstek, *Sığla Yağı (Storaks)' nın Kimyasal Bileşenleri*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, (1994).
- [4] L. Kurt, *Anadolu Sığla Ağacı (Günlük Ağacı-Liquidambar orientalis Mill.)*, Özel Çevre Koruma Kurumu, (2008).
- [5] S. Fıçıcıoğlu, *Saflaştırılmış Sığla Yağının Analitik İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1988).
- [6] M. Tanker, E. Sayron, *Styrax Liquidus Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara, (1974).
- [7] A. Genç, *Sığla Ağacı (Liquidambar orientalis Mill.)' nın Doku Kültürü Tekniği ile Üretilmesi*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1994).
- [8] M. Alan, *Anadolu Sığlasında, (Liquidambar orientalis Miller) Kantitatif Karakterlerin Varyasyonu*, Orman Ağaçları ve Tohumları Islah Araştırma Müdürlüğü, Proje No: ANK-033 1624/2009-2026, Ankara, (2009).
- [9] E. Velioğlu, G. Kandemir, Y. Tayanç, B. Çengel, M. Alan, Z. Kaya, *Türkiye' de Sığla (Liquidambar orientalis Miller) Populasyonlarının Genetik Yapısının Moleküler Belirteçlerle Belirlenmesi ve Koruma Stratejileri Geliştirilmesi*, Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Ağaçlarını ve Tohumlarını Islah Araştırma Müdürlüğü, Teknik Bülten No: 20, Ankara, (2008).
- [10] B. Göçmen, *Türkiye' deki Relikt Endemik Sığla Ağacı (Liquidambar orientalis Mill. var. ve L. orientalis Mill. var. integriloba Fiori) Populasyonlarında Genetik Çeşitliliğin İzoenzimler ve RAPD (Rastgele Üretilen Polimorfik DNA) Belirteçleri Yardımıyla Saptanması*, Proje No: Tovag-1040529, Muğla, 2010.
- [11] O. Ürker, S. Yalçın, *Köyceğiz' de Biterse Dünya' da da Biter Sığla Ormanı*, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 521, s. 58-63, (2011).
- [12] İ. Özkahraman, *Anadolu Sığla Ağacı Yok Oluyor*, Bilim ve Teknik Dergisi, Cilt 17, Sayı 194, s. 16-19, (1984).

- [13] A. Acatay, *Sıgla Ağacı (Liquidambar orientalis Mill.)' nın Türkiye'de Yayılışı, Yeni Tesbit Edilen Varyetesi ve Sıgla Ağaçlarına Musallat Olan Böcekler*, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi , Seri A, Cilt 8, Sayı 2, İstanbul, (1963).
- [14] Y. Bozkurt, Y. Göker, A. Kurtoğlu, *Sıgla Ağacının Bazı Özellikleri*, İ. Ü. Orman Fakültesi, İstanbul, (1990).
- [15] H. Hafızoğlu, M. Reunanen, A. İstek, *Chemical Constituents of Balsam from Liquidambar orientalis*, *Holzforschung* 50: 116-117, (1996).
- [16] http://tr.wikipedia.org/wiki/Anadolu_sıgla_ağacı.
- [17] E. Guenther, *Styrax and oil of styrax*, *Soap Sanitary Chemicals*, 19(10): 33-35, 73, (1943).
- [18] E. Guenther, *The essential oils*, Vol. 5, 243-254, (1975).
- [19] Reprinted from *Perfumer&Flavorist*, *Styrax Oil*, *Progress in Essential Oils*, Vol. 32, No: 8, P. 44, (2007).
- [20] M. Hovaneissian, P. Archier, C. Mathe, G. Culioli, C. Vieillescazes, *Analytical investigation of styrax and benzoin balsams by HPLC-Pad-fluorimetry and GC-MS, Phytochemical Analysis*, 19: 301-310, (2008).
- [21] M.İ. Acar, *Liquidambar orientalis Mill. Balsamı Eterik Yağının GC-MS-DS Sistemi ile Analiz Edilerek Bileşiminin Belirlenmesi*, *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Teknik Raporlar Serisi* 33: 11-21, Ankara, (1989).
- [22] X. Fernandez, L. Lizzani-Cuvelier, A.M. Loiseau, C. Perichet, C. Delbecque, J.F. Arnaudo, *Chemical composition of the essential oils from Turkish and Honduras Styrax*, *Flavour and Fragrance Journal* 20: 70-73, (2005).
- [23] M.E. Duru, A. Çakır, M. Harmandar, *Composition of the volatile oils isolated from the leaves of liquidambar orientalis Mill. var. orientalis and L. Orientalis var. integrifolia from Turkey*, *Flavour and Fragrance Journal*, 17: 95-98, (2002).
- [24] A. İstek, H. Hafızoğlu, *Sıgla Ağacı (Liquidambar Orientalis Mill.) Odunu ve Kabuğunun Kimyasal Bileşenleri*, *Gazi Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Cilt 5, No: 1, Kastamonu, (2005).
- [25] N. Teker, *Karvon Enantiyomerlerinin Koku Bileşiklerinde Kullanılması*, 2. Kozmetik Kongresi, Antalya, (2012).
- [26] B. Okçuoğlu, *Esterleşme Reaksiyonları ve Koku Bileşikleri*, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Sakarya, (2009).

- [27] T.W. Graham Solomons, Craig Fryhle, **Organik Kimya**, Çeviri: Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, 7.Baskı, Literatür Yayınları, İstanbul, (2002).
- [28] Ahmet Nevzat Güven, **Modern Kozmetik ve Parfümeri Formülleri**, Neva Kitabevi, Ankara, (1984).
- [29] N.D. Şensoy, **Adaçayı (Salvia Officinalis) Yapraklarından Süperkritik Karbon Dioksit Ekstraksiyonu İle Doğal Antioksidan Eldesi ve Tayini**, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).
- [30] A. Koç, **Katılma Tepkimeleri, Alken ve Alkinlerin Reaksiyonları**, (2012).
- [31] www.fatih.edu.tr/..b8.pdf.
- [32] M. Er, H. Tahtacı, S. Yıldırım, **Deneyisel Organik Kimya II**, Karabük Üniversitesi, Fen Fakültesi, Karabük, (2011).
- [33] M. Bozkurt, **Farklı Yağ Asitlerinin Trietanolamin İle Oluşturdukları Ürünlerin İncelenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Edirne, (2011).
- [34] M.J. Shulz, Y. Wang, J.M. Ghergurovich, **Prolyl hydroxylase inhibitors**, Patent WO 2010/059555 A1, (2010).
- [35] http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamic_acid.
- [36] www.thegoodscentscompany.com/data/rw1003271.html.
- [37] H.T. Aung, T. Furukawa, T. Nikai, M. Niwa, Y. Takaya, **Contribution of cinnamic acid analogues in rosmarinic acid to inhibition of snake venom induced hemorrhage**, Bioorganic&Medicinal Chemistry, (19) P. 2395-2396, (2011).
- [38] http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_cinnamate.
- [39] www.thegoodscentscompany.com/data/rw1417571.html.
- [40] http://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_cinnamate.
- [41] www.thegoodscentscompany.com/data/rw1014811.html.
- [42] L.H. Hu, H.B. Zau, J.X. Gang, H.B. Li, L.X. Yang, W. Cheng, C.X. Zhou, H. Bai, F. Guéritte, Y. Zhao, **Synthesis and Biological Evaluation of a Natural Ester Sintenin and Its Synthetic Analogues**, Journal of natural products, Vol. 68, No: 3, P. 343-345, (2005).
- [43] www.thegoodscentscompany.com/data/rw1010171.html.

- [44] S.Gül, *Türkiye' de Üretilen Gövde Reçinesi Terebentini ile Sülfat Terebentini Bileşimlerinin Tayini ve Bileşiklerinin Endüstriyel Önemi Olan Başka Bileşiklere Dönüştürülmesi*, Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Teknik Bülten No: 12, İzmir, (1999).
- [45] T. Ukita, Y. Nakamura, A. Kubo, Y. Yamamoto, Y. Moritani, K. Saruta, T. Higashijima, J. Kotera, M. Takagi, K. Kikkawa, K. Omori, *Novel, Potent and Selective Phosphodiesterase 5 Inhibitors: Synthesis and Biological Activities of a Series of 4-Aryl-1-isoquinolinone Derivatives*, J. Med. Chem, 44, 2204-2218, (2001).
- [46] M.T. Nuñez, V.S. Martin, *Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide*, Journal of Organic Chemistry, Vol. 55, No: 6, P. 1931, (1990).
- [47] http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamyl_alcohol.
- [48] www.thegoodscentcompany.com/data/rw1003291.html.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nilay TEKER
Doğum Yeri ve Yılı : Silivri / 1982
Yabancı Dil : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Yüksek Lisans : Trakya Üniversitesi, Organik Kimya
Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya
Lise : Silivri Lisesi (Y.D.A.L.), Fen Bilimleri Bölümü

KATILDIĞI KONGRE VE SEMİNERLER

17-18-19 Şubat 2012 : 2.Kozmetik Kongresi-Konuşmacı
28 Aralık 2011 : Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı-Seminer Dersi

İŞ DENEYİMİ

2012-2013 : Özel Sektör-Üretim Mühendisi
2008-2011 : Özel Sektör-Kalite Kontrol ve Uygulama Sorumlusu
2007-2008 : Özel Sektör-Kalite Güvence Sorumlusu Yardımcısı
2006-2007 : Özel Sektör-Likit Dolum ve Üretim Sorumlusu

ALDIĞI DERECE VE KAZANDIĞI BELGELER

- Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü Sınıf Birinciliği
- Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü Bölüm Birinciliği
- Süleyman Demirel Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakülte Dördüncüsü
- Dönem Sonları Alınan Başarı Belgeleri