

Orman Bakanlığı Yayın No: 078
Müdürlük Yayın No: 12

ISSN 1300 - 9508



**TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN GÖVDE REÇİNESİ
TEREBENTİNİ İLE SÜLFAT TEREBENTİNİ
BİLEŞİMLERİNİN TAYİNİ VE BİLEŞENLERİNİN
ENDÜSTRİYEL ÖNEMİ OLAN BAŞKA
BİLEŞİKLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

**Studies on the Compositions of Gum and Sulphate
Turpentine Produced in Turkey and the Production of Some
New Commercial Products**

(ODC : 892.6)

Dr. G. Sevinç GÜL

TEKNİK BÜLTEN NO. : 12

1999

**T. C.
ORMAN BAKANLIĞI
EGE ORMANCILIK ARAŞTIRMA
ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ**

**EGE FORESTRY RESEARCH
INSTITUTE**

İZMİR - TÜRKİYE

I. ÖNSÖZ

Bu çalışma Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalında doktora çalışması olarak 1992-1998 yılları arasında yapılmıştır. Çalışmada Ege Ormanlık Araştırma Enstitüsü ve Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarının imkanlarından yararlanılmıştır.

Doktora tezi danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarım boyunca yardım ve teşviklerini esirgemeyerek beni yönlendiren hocam, Sayın Prof. Dr. Hüseyin ANIL'a ve yakın desteğini gördüğüm aynı bölümden kimyager Bircan DİNDAR ve Dr. Özgen Alankuş ÇALIŞKAN'a, ayrıca Enstitü Müdürlüğümüzde görevli Kimya Mühendisi Mustafa GÜL, Laborant Gülsün CÖMERT, Bilgisayar Teknisyeni Bülent TOKSOY ve çalışmaya emeği geçen personele teşekkürü bir borç bilirim.

İZMİR-1998

Dr. G. Sevinç GÜL

II. ÖZ

Bu çalışmada yurdumuzda geniş yayılışa sahip iğne yapraklı ağaçlardan kızılçam (*Pinus brutia*) reçinesinden elde edilen gövde reçinesi terebentini ve kraft kağıt endüstrisinin bir yan ürünü olan sülfat terebentini, ve bu ağacın iğne yapraklarından su buharı distilasyonu ve solvent ekstraksiyonu elde edilen uçucu yağların içerdiği terpenik bileşikler; gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) yöntemi ile kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiş ve tablolar halinde verilmiştir.

Çalışmada ayrıca terebentinin bileşiminde en yüksek oranda bulunan α -pinenin kiral kolon kullanarak GC-MS yöntemi ile enantiomerleri belirlenmiş ve bu enantiomerleri başlangıç olarak yapılan işlemlerle iğne yapraklı ağaçlara zarar veren kabuk böcekleri ile yapılan biyoteknik mücadelede feromon etkinliğine sahip cis-, trans- verbenol ve verbenon gibi yeni bileşiklerin elde edilmesi amacıyla çeşitli sentezler denenmiştir. Denenen yöntemler arasında allilik oksidasyon ile oluşan verbenonun verbenole indirgenmesi bu bileşik için en uygun yöntem olarak belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Terebentin, kızılçam, *Pinus brutia*, α -pinen, verbenol, verbenon

III. ABSTRACT

It has been determined qualitatively and quantitatively that natural turpentine obtained from the resin of Turkish Red Pine that has a very large extension in Turkey and sulphate turpentine that is a by product of pulp industry and terpenic compounds existing in the volatile oils acquired from needles of this tree by using water distillation and solvent extraction methods by utilising Gas Chromatography and Mass spectrometry (GC-MS) methods in the study.

Besides, the enantiomers of α -pinen that has the largest amount of turpentine composition determined by using chiral column. Starting from these enantiomers various synthesis have been tried to get new compounds such as cis-, trans- verbenol and verbenone showing pheromone effect against bark beetles that harmful for conifers. Reduction of verbenone to verbenol following allilic oxidation determined as the most suitable among the tried methods for the process

Key Words: turpentine, Turkish Red Pine, Pinus brutia, α -pinene, verbenol, verbenone

İÇİNDEKİLER

I. ÖNSÖZ.....	I
II. ÖZ.....	II
III. ABSTRACT	III
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
3. 1. Genel Bilgiler	9
3.2. GC-MS Çalışma Koşulları:	9
3. 3. Yapılan Çalışmalar	10
3. 3. 1. Kızılcām Gövde Reçinesinden Terebentin Eldesi	10
3. 3. 2. Ham Sülfat Terebentininde Koku Giderme	10
3.3.3. Kızılcām İğne Yapraklarından Pine-oil	11
3. 3. 4. Kızılcām İğne Yapraklarının Distilasyonu	11
3. 3. 5. Kiral Kolonda α - Pinenin Enantiomerlerine Ayrılması	11
3. 3. 6. α -Pinenin Saf Enantiomerlerinin Oksimerkürasyon -Demerkürasyonu	11
3. 3. 7. α -Pinenin Allilik Oksidasyonu	12
3. 3. 7. 1. Yöntem 1	12
3. 3. 7. 2. Yöntem 2	12
3. 3. 8. Verbenonun Verbenole İndirgenmesi	13
3. 3. 9. α -Pinene Su Katılması	13
3. 3. 10. α -Pinenin Allilik Bromlanması ve Bunu İzleyen Hidroliz	13
3. 3. 11. Kullanılmakta Olan Feromon Preparatının Bileşenlerinin Belirlenmesi.....	13
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
4. 1. Gövde Reçinesi Terebentininin Bileşimi	14
4. 2. Ham Sülfat Terebentininin Bileşimi.....	15
4.3. Kızılcām İğne Yapraklarından Elde Edilen Pine-oil Bileşimi.....	16
4.4. Kızılcām İğne Yapraklarının Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın Bileşimi ...	16
4. 5. α -Pinenin Enantiomerlerine Ayrılması	17
4.6. α -Pinenin Oksimerkürasyon-Demerkürasyon Ürünleri	18
4. 7. α -Pinenin Allilik Oksidasyonu	19
4. 7.1. Yöntem 1	19
4. 7. 2. Yöntem 2	21
4. 8. Verbenonun Verbenole İndirgenmesi	22
4. 9. α -Pinenin Hidrasyonu	23
4. 10. α -Pinenin Allilik Bromlanması ve Bunu İzleyen Hidrolizi	24
4. 11. Feromon Preparatının bileşimi	24
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	26
ÖZET	28
KAYNAKÇA	30

1. GİRİŞ

Çalışmanın konusunu Kızılcım (*Pinus brutia*) reçinesinden izole edilen gövde reçinesi terebentini ile, iğne yapraklarından ekstrakte edilen pine-oil ve kraft yöntemi ile çalışan kağıt fabrikalarında bir yan ürün olarak elde edilen sülfat terebentinde bulunan terpenik bileşiklerin kompozisyonlarının belirlenerek bu bileşiklerin karşılaştırılması, daha sonra terebentinde yüksek oranda bulunan α -pinenden çıkılarak iğne yapraklı orman ağaçlarında büyük zarara neden olan kabuk böcekleri ile biyoteknik mücadelede kullanılacak feromon aktivitesine sahip bileşiklerin elde edilmesi çalışmaları oluşturmaktadır.

Terpen adı verilen uçucu organik bileşiklerin bir karışımı olan terebentin çeşitli çam ağaçlarının sekonder metabolizma ürünü olarak salgılanarak sızan reçineden veya bu ağaçların reçineli odunundan elde edilir. Terebentini oluşturan terpenler, genel olarak 10 karbon atomu içeren monoterpenler ve daha az miktarda da 15 karbon atomu içeren seskiterpenlerdir. Terpenler kolay ekstrakte edilmeleri, gaz kromatografisi teknikleri ile analizlerinin basit ve tekrarlanabilir olması, genotipik özellik taşımaları sayesinde koniferlerin tür içi ve türler arası seviyelerde ilişkileri, popülasyonların varyasyonları, orijinlerin karakterizasyonu, introgression, ıslah gibi çalışmalara yoğun olarak konu olmaktadır. Ayrıca terpenler konukçu-patojen ilişkilerinde de etkilidir ve ağaçlarda hastalıklara direncin belirteci olarak kullanılabilirler.

Terebentin; 1800'lü yıllarda aydınlatma amaçlarıyla, daha sonraki yıllarda da alkit bazlı boyaların inceltmesinde kullanıldı. Artık bu alanlarda petrole dayalı ürünler terebentinin yerini almıştır. Günümüzde terebentin birçok sentetik bileşiğin yapımında bir çıkış maddesi olması ve tükenmez bir kaynak olması yönünden önem taşır.

Terebentin elde etmek için dört yöntem vardır:

- I. Canlı ağaç gövdesinin yaralanması ile sızan reçinenin distilasyonu.
- II. Çam ağaçlarını kullanan teknolojiye sahip kraft kağıt hamuru üretiminde açığa çıkan uçucu bileşiklerin yoğunlaştırılması (sülfat terebentini).
- III. Ağacın çeşitli kısımlarının yongalanıp bir çözücü ile ekstraksiyonu veya distilasyonu.
- IV. Ağacın çeşitli kısımlarının karbonizasyonu (destructive distillation) ile elde edilen ürünler arasından terebentinin fraksiyonlanması.

Bu yöntemler arasında sülfat terebentini, sülfat yöntemi ile kağıt üreten endüstrinin bir yan ürünü olduğundan ele geçmesi en kolay olan ve sürekliliği bulunan bir yöntemdir. Canlı ağaçlar üzerinde tek yönlü bir yararlanma sonucunu

ortaya çıkaran diğer yöntemlerden daha ekonomik ve pratik, ayrıca daha az işgücü gerektiren bir yöntemdir.

Dünyada terebentin üretimi kabaca bir tahminle 250 000- 265 000 tondur. Bununda yaklaşık 140 000 tonu sülfat terebentinidir. Bu gün A.B.D.' de toplam terebentin üretiminin % 90'ı sülfat terebentini, % 9'u odun terebentini ve yalnızca % 1'i akma terebentindir. Kanada ve İskandinavya ülkeleri de önemli sülfat terebentini üreticilerindedir.

Yurdumuzda kağıt ve kağıt hamuru sanayiinin kullandığı ağaç türleri; göknar, ladin, karaçam, kızılçam, sarıçam, kayın ve kavaktır. Bunlardan iğne yapraklı olan karaçam, kızılçam, sarıçam, göknar ve ladin karışık olarak kullanılmaktadır. Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları Genel Müdürlüğü (SEKA) Akdeniz, Çaycuma ve Dalaman müesseselerinde yan ürün olarak sülfat terebentini elde edilmektedir. Dalaman müessesesinde üretilen sülfat terebentini büyük ölçüde bu tesiste yapılan kolofan üretiminde kullanılmakta, fazlası ise satılmaktadır. Akdeniz ve Çaycuma müesseselerinde üretilen selülozun tonu başına 8 kg sülfat terebentini üretilmektedir. Yıllık kağıt hamuru ve kimyasal selüloz üretimi toplam olarak kuru madde bazında 350 000 ton civarındadır. Bu durumda yaklaşık 40 ton sülfat terebentini yan ürün olarak geri kazanılmaktadır. Ayrıca bu müesseselerde yan ürün olarak Akdeniz'de 3 000 ton, Çaycuma'da 1 200 ton, Dalaman'da 3 000 ton/yıl tall-oil üretilerek piyasaya satılmaktadır.

Terebentinin temel bileşenleri çok fazla reaktiviteye sahip olan pinenlerdir. Bunlar kolaylıkla kondensasyon veya çevrilme reaksiyonlarına gidebilen bisiklik terpenlerdir. Asidik koşullarda monosiklik ve trisiklik terpenleri oluşturma veya çevrilme ile farklı halka sistemindeki bisiklik terpenlere dönüşme eğilimindedirler. Ortamda su veya diğer hidroksil içeren bileşikler bulunuyorsa halka açıldığında çift bağa katılma reaksiyonları oluşarak monosiklik terpenler elde edilir. Alfa pinen halkası termal olarak da açılabilir ve dipenten ile açık zincirli terpenler oluşur.

Kızılçam terebentininin bileşenlerinden en düşük kaynama noktasına sahip ve en yüksek oranda bulunan bileşeni olan α -pinen, en önemli bileşeni α -terpineol olan terpen alkollerin karışımından oluşan sentetik pine-oil yapımında kullanılmaktadır. Bugün üretilen pine-oil'in %80-85 kadarı α -pinenin seyreltik mineral asitlerle hidrasyonu ile elde edilen sentetik üründür. Natürel pine-oil denilen kalan %15-20'si ise sülfat terebentininin ve gövde odunundan elde edilen terebentinin fraksiyonlanması ile üretilmektedir. Pine-oil antibakteriyel etkisi, çamsı kokusu, kokusunun sabitliği ve düşük fiyatı nedeniyle dezenfektanlar, temizleme maddeleri ve deterjanlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Ayrıca tekstil üretiminde, mineral flotasyonunda da yaygın olarak kullanılır.

α -Pinenin ikinci gelen kullanım yeri kamfen üretimidir. Kamfen ise bir klorlu hidrokarbon insektisid olan toxaphen ile sabun ve deterjan kokulandırılmasında kullanılan izobornilasetat üretimlerinde çıkış maddesidir. Bunların dışında çeşitli tutkalların yapımında, temel bileşen olarak çikletlerin yapımında, solvent olarak kauçuğun ıslahında ve ham madde olarak politerpen

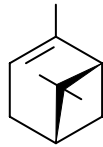
reçinelerinin yapımında kullanılan dipenten de α -pinenin kullanımında önemli yer tutar. Ve bu alanlarda petrolden üretilen reçinelerle terebentin arasında önemli bir rekabet bulunmaktadır. α -Pinen ayrıca bazı doğal ve sentetik uçucu yağların ana bileşeni olan ve çiçeksi kokusu ile parfümeride geniş kullanıma sahip linalool içeren çeşitli koku ve parfümlerin bileşimlerinde bir çıkış maddesi olarak da kullanılır. Koku ve lezzet verici maddeler, uçucu bileşiklerin farklı fonksiyonlu guruplara sahip kompleks karışımlarından oluşurlar. Bu bileşikler ile yapılan çalışmalar uzun yıllardır GC ve GC-MS analizleri üzerinde yoğunlaşmıştı ve bu karışımların bileşenlerinin bir envanterini yapmaya yönelikti. Son yıllardaki çalışmalar ise biyogenesis ve biyoteknolojik sentezlerin önem kazanmasıyla duyuşsal algılama ile ilişkili duyuşsal aktif bileşenlerin stereokimyasal yapılarının aydınlatılmasına yönelmiştir. Uçucu bileşiklerde bu tür analizler için yüksek ayırım sağlamaş, kompleks maddeler içindeki enantiomerik bileşimi tayin etmeye uygun olması, çok düşük koku eşliğine sahip bileşiklerin tayini için uygun olması yüzünden en fazla tercih edilen analiz yöntemi gaz kromatografisidir. Enantiomerik bileşiklerin gaz kromatografisinde analizi için iki yöntem vardır:

İndirek yöntem: Çeşitli kiral türevlendirme vasıtaları ile diastereomerleri hazırlanmış bileşiklerin akiral taşıyıcı faz içeren kolonlarda ayrılması

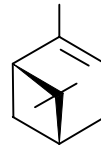
Direk yöntem: Enantiomerlerin kiral taşıyıcı faz içeren kolonlarda ayrılması

İndirek yöntemde uygun bulunan kiral türevlendirme vasıtasının enantiomerik saflığının yetersiz oluşu, ortamda enantiomer ile reaksiyonu tamamlanmamış türevlendirme vasıtasının kalması, türevlendirme reaksiyonu sırasında rasemizasyon oluşması gibi olumsuzluklar nedeniyle son zamanlarda direk metod daha fazla tercih edilmektedir. İncelediğimiz yayınlarda enantiomerik kompozisyon diastereomerlerle belirlenirken bizim çalışmamızda kiral kolon kullanarak gerçekleştirilmiştir.

α -Pinenin enantiomerleri aşağıda görölmektedir

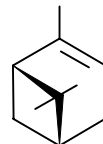
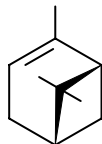


(-)-[1S,5S]- α -pinen



(+)-[1R,5R]- α -pinen

Terebentinin bileşiminde bulunan beta-pinen de α -pinen gibi kamfen ve pine-oil oluşturacak benzer reaksiyonlara girer. Beta-pinen için başlıca kullanım alanları; koku ve tatlandırıcıların, bazı vitaminlerin ve terpen reçinelerinin



üretimidir. Beta-pinen ayrıca mirsen, limonen, dipenten gibi birçok bileşiğin üretiminde kullanılır.

Ağaçlarda zarar yapan kabuk böcekleri ile mücadelede kullanılan mekanik, biyolojik, kimyasal, biyoteknik ve biyolojik insektisitlerle mücadele yöntemleri arasında özellikle biyoteknik mücadele önemli yer tutmaktadır. Böceklerin besin, yumurtlama yeri, cinsel eşlerini bulma, biraraya toplanma gibi davranışlarını uyaran doğal olarak salgıladıkları veya sentetik kimyasal maddelere genel adlandırma ile semiokimyasallar denilmektedir. Semiokimyasallardan aynı türün fertleri tarafından algılanan doğal salgılara feromon veya ektohormon denilmektedir. Bir biyoteknik mücadele yöntemi olan feromonla mücadele doğayı kirletmemesi, doğal dengeyi korumaya yardımcı olması, uygulama kolaylığı ve yoğun emek istemeyişi, etki periyodunun uzun oluşu, zararlıya ulaşma kolaylığı taşıması, zararlının direnç geliştirmesinin söz konusu olmaması gibi üstünlüklere sahiptir. Buna karşılık ülkemizde üretilmemeleri ve ithal ediliyor olmaları, pahalı olmaları, gerektiğinde satın alınmalarının zaman alması, satın alınan feromonların etkinlikleri konusunda yeterli garantinin bulunmayışı, saklama koşulları ile ilgili sorunlar bulunması, farklı böcek türleri için etkili olacak feromon türlerinin her zaman bulunamaması gibi olumsuzlukları bulunmaktadır (OGM 1995). Son yıllarda yurdumuzda da feromon kullanarak mücadele uygulamaları yapılmaktadır

Feromonların yapıları incelendiğinde bunların terpen ve yağ asitleri metabolizmasının ürünleri olduğu anlaşılmaktadır. Böcek feromonları modifikasyona uğramış pullarla, segmentler arası deriyle veya dışkı ile dışarıya verilir. Her kabuk böceği türünün bünyesinde ürettiği feromonların farklı bileşikler olduğu ve konukcu olarak buldukları ağacın terpenleri ile yakınlık taşıdıkları, genellikle de bu terpenlerin oksijenli bileşiklerinden olan alkoller veya ketonları oldukları bilinmektedir. Bunun yanısıra kabuk böceklerinin aynı bileşiklerin farklı izomerlerine karşı tepkisinin farklı olduğu da bilinmektedir.

Orman ağaç ve ağaçcıkları üzerinde etkili olan zararlılar ormanlarımız üzerinde önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bunlar arasında en önemli yeride tüm gelişim dönemlerini kambiyum tabakasında geçirdiğinden konukçu ağacın iletim borularını kesip bitkilerin odunlaşmış kısımlarını tahrip ederek zarar veren *Scolytidae* familyası (kabuk böcekleri) tutmaktadır. Bu zarar sonucu genellikle kısa bir zaman içinde konukcu ağaç ölür. Bu familyanın; *Scolytinae*, *Hylesininae* ve *Ipinae* alt familyalarına ait çeşitli türler ormanlarımızda geniş ölçüde zarara neden olmaktadır. Bu zararlılardan etkilenen ağaçlar nedeniyle her yıl büyük miktarlarda plan dışı kesimler yapılmaktadır. Türler ve Orman Bölge Müdürlükleri itibariyle son yıllarda bu şekilde yapılan kesimler ve buna neden olan zararlılar ile feromon kullanılan alanların miktarları çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1 Kabuk Böceği Zararlılarının Ormanlarımıza Verdiği Zarar ve Feromon Kullanımı.

Table 1 Damages of the Bark Beetles on our Forests and Usages of Pheromones

Bölge Müdürlüğü ve Yılı <i>The region and years</i>	Ağaç Türü <i>Tree species</i>	Böcek Türü <i>Beetle species</i>	Feromon Kullanım Alanı (Ha) <i>Pheromone used areas (Ha)</i>	Plan Dışı Kesim miktarı (m3) <i>Amounts of unplanned harvesting (m3)</i>
İzmir 1995-1997	Kızılçam <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus</i>	2050	65.735
		<i>erosus</i>	180	850
		<i>B.piniiperda</i> <i>İps sextendatus</i>	50	150
Çanakkale 1993-1997	Kızılçam <i>Pinus brutia</i> Karaçam <i>Pinus nigra</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	57300	116400
İstanbul 1993-1997	Kızılçam <i>Pinus brutia</i> Karaçam <i>Pinus nigra</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	1535	914
Kastamonu 1997	Göknar fir	<i>Cryphalus piceae</i>	1089	12293
Antalya 1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i> Sedir <i>Cedrus libani</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	50	100
Denizli 1997	Kızılçam <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	200	250
Mersin 1996-1997	Kızılçam- Sedir <i>Pinus brutia</i> <i>Cedrus libani</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	2480	13300
Muğla 1997	Kızılçam <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus</i> <i>erosus</i>	800	1300

Kızılçam terebentininde en yüksek oranda bulunan bileşik α -pinen olduğundan çalışmada bu bileşiğin elde edilebileceği çeşitli kaynaklardaki % miktarlarının belirlenmesi üzerinde durulmuştur. Kızılçamda α -pinenin enantiomerik izomerlerinin belirlenmesi ile ilgili yapılmış yerli veya yabancı bir çalışma bulunmamaktadır. Ağaçta α -pinenin en fazla hangi enantiomerinin bulunduğu bilinmesi ağacın kabuk böcekleri için uygun ortam olup olmadığı, bunun sonucu olarak da bu zararlıya direncinin olup olmadığı araştırılmasında bir temel oluşturacaktır. Çalışmada α -Pinenin farklı enantiomerlerini başlangıç maddesi olarak yapılan bazı organik prosesler sonunda feromon özelliği taşıyan bileşiklerin sentezleri denenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Farklı çam türlerinin içerdiği terpenlerin miktar ve bileşim yönünden farklılıklar gösterdiği bilinmektedir. Bu konuda yurdumuzdan toplanan örneklerle yapılan bir çalışmada kızılçam, karaçam, ve fıstık çamı reçinelerinin terebentin ve kolofan analizleri ve bunların birbirinden farklılıkları tablolar halinde gösterilmiştir (Acar 1984). Son zamanlarda yapılan çalışmalarla monoterpenlerin aynı tür içinde de farklılıklar gösterdikleri ve bu durumun genetik kontrolle ilgili olduğu anlaşılmıştır. Bu özellikten yararlanarak monoterpen kompozisyonlarındaki farklılıktan yola çıkarak aynı tür içindeki farklı klonları saptamak mümkündür (Thorin 1974; Rottmink and Hanover 1972). Başka bir çalışmada Roberts (1970), *Pinus elliotii* iğne yaprakları, dalları, gövdesi, ve köklerinde bulunan reçinenin monoterpenlerini gaz kromatografisi ile incelemiş, dallar ve iğne yapraklarda monoterpen bileşimlerinin benzer, buna karşılık gövdede farklı olduğunu açıklamıştır. Zavarin et al., (1968), farklı populasyonlardan toplanan *Pinus khasya* terebentinlerinin bileşimini gaz kromatografisi ile incelemiş ve birbirleri ile karşılaştırmıştır. Bir başka çalışmada Zavarin (1970), *Pinus ve Abies* türlerinin ksilem ve kortekslerinden elde edilen uçucu yağları oluşturan bileşikleri, bunların matematiksel ve teorik biyosentez ilişkilerini ve birbirleri ile olan oransal bağlantılarını açıklayan hipotezlere ulaşmıştır. Çalışmada α -pinen, β -pinen, β -fellandren, kamfen, trisiklen, bornil asetat, γ -terpinen, α -thujen, sabinen, terpinolen, Δ -3-karen, limonen ve mirsen temel alınmış ve analizler GC yöntemi ile yapılmıştır. Yazdani'de (1986), *Pinus sylvestris* populasyonlarında yaptığı çalışmada monoterpen kompozisyonlarının bilinmesinden genetik farklılıkların belirlenmesi ve tohum sertifikasyonu amacıyla yararlanılabileceği sonucuna varmıştır. Schiller ve Grunwald(1987a), orijinleri farklı kızılçamlardan toplanan reçinelerin monoterpenlerinin bileşimlerinin farklılığını göstermiştir. Diğer bir çalışmada Schiller ve Grunwald (1987b), halepçamında ksilem reçinesi monoterpenlerinin kompozisyonu ile tohum kaynağı arasındaki ilişkiyi gaz kromatografisi (GC) ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) yöntemi ile araştırmış, monoterpen kompozisyonundaki varyasyonun önemli düzeyde olmadığını, iklim ve enlemin monoterpen kompozisyonu ile ilişkisi olduğunu, ayrıca aynı kaynaktan elde edilen korteks monoterpenleri ile ksilem monoterpenleri arasında önemli düzeyde fark bulunduğunu, korteks reçinedeki α -pinen miktarının daha düşük olduğunu belirtmektedir. Mirov et al. (1966), *P. brutia*, *P. elderica*, *P. pityusa*, *P. stankewiczii* ve *P. halepensis* terebentinlerinin bileşimlerinden hareketle taksonomik ilişkilerine değinmişler ve bunların coğrafik dağılımını irdelemişlerdir. Başka çalışmalarda terebentin kompozisyonunun genler tarafından kontrol edildiği buna karşılık verimin çevresel faktörlerden etkilendiği gösterilmiştir (Rudlof 1972b; Powell and Adams 1973). Gut et al. (1989) Ukrayna'da yürüttükleri bir çalışmada 9 farklı orijinden seçilen *Pinus sylvestris* örneklerinden elde ettikleri monoterpenleri incelemişler, kalitatif olarak monoterpenlerin orijinler arasında farklılık göstermediğini ancak kantitatif olarak farklılıklar bulunduğunu

belirtmektedirler. Δ -3-Karen miktarında azalma olduğunda α - ve β - pinen miktarlarında artış görüldüğünü ve bunun da ağacın hastalıklara ve zararlılara direncinin ve büyüme hızının azalması ile ilişkili olduğunu, ayrıca α - pinen miktarının Δ -3-karen miktarına oranının büyüme enerjisini çok iyi yansıttığını ileri sürmektedirler.

Koppenhoefer et al. 1994 enantiomerik bileşiklerin ayrılması konusunda uygulanan en son teknikler hakkında bilgi vermektedir. (-)-[1S,5S]- α -Pinen ve (+)-[1R,5R]- α -pinen olmak üzere iki enantiomeri bulunan α -pinenin çeşitli çam ağaçlarında farklı enantiomerik kompozisyonda üretildiği bilinmektedir (Lindstrom 1989, Zavarin 1966). Son zamanlarda yapılan çalışmalarla çeşitli çamların kabuk böceklerine karşı dirençli veya dirençsiz oluşunun içerdiği monoterpenlerden α -pinenin enantiomerik yapısına bağlı olduğu ve üstelik bu böceklerin salgıladıkları feromonların konukçu ağaçtaki α -pinenin optik izomerleri ile çok yakın ilişkisi olduğu gösterilmiştir. (Norin 1989; Leufvén 1984; Renwick 1976; Byers and Birgersson 1990; Hunt and Borden 1989a ; Haring 1978 ; Hunt et al., 1989b;) Kohnle et al. (1988) konukçu ağacın monoterpeni olan (-)- α -pinen buharlarına maruz bırakılan *Ips acuminatus* un biraraya toplanma feromonu olan cis- verbenol ve yanısıra ipsenol ve ipsdienol gibi bileşikler, *I. Cembrae*'nin ise aynı monoterpen buharlarına maruz kaldığında başlıca mirtenol ve trans- verbenol ile, çok az oranda da cis- verbenol salgıladığını, diğer yandan *I. Cembrae* kabuk ile beslendiğinde önemli miktarda amitinol salgıladığını ve amitinolün, bu tür için arazide toplanma feromonlarının etkisini artırırken *I. acuminatus*, *I. erosus* için azalttığını. bulmuşlardır.

Serez (1987),. kabuk böceklerinde toplanma feromonunun üretimi konukçu ağacın monoterpeninin, böceğin bünyesindeki enzim faaliyeti ile oksidasyona uğraması sonucunda gerçekleştiğini, Birgersson (1988), erkek *Ips typographus* salgı bezlerindeki pinen alkollerin miktarları ve kompozisyonları ile konukçusu olan ladin ağacının monoterpenlerinin ilişkisini araştırmış, böceğin feromonları olan pinen alkoller ile böcek galerilerinin duvarına yerleşen bir mantarın aktivitesi sonucu oluşan borneol arasında lineer bir ilişki olduğunu bulmuştur. Rudinsky (1973) erkek *D. frontalis*in feromonu olan verbenonun farklı konsantrasyonlarının hem dişiler hem de erkekler üzerinde farklı etkilere neden olduğunu göstermiştir. Smith et al. (1988) üç farklı *Ips* türünün dişi ve erkeklerinin İpsdienol, İpsenol, cis ve trans-verbenol, endo-brevicomin, α -pinen, frontalin ve verbenon gibi konukçu ağaca ait kokular ve kendi feromonlarını oluşturan maddeleri algılama kapasiteleri ile her bileşiğin böceklerin davranışlarındaki rolünü araştırmıştır. Haring (1978) tarafından Avrupa göknarının (*Abies alba*) önemli zararlıları olan *Pityokteins curvidens*, *P.spinidens* ve *P.vorontzovinin* farklı cinsiyetleri için toplanma feromonu olan bileşiğin belirlenmesi ve feromon biyosentezinde juvenil hormonun rolünü araştırmak için yapılan kapsamlı bir çalışmada (+) ve (-)- α -pinen, β -pinen, kamfen, Δ -3-karen, mirsen ve limonen gibi göknarın kortikal reçinesinde tespit edilen uçucu bileşikler ile denemeler yapılmıştır. Bu çalışmada *Pityoktenis* türlerinin α -pinen ve mirsen dışında diğer

bileşiklerden etkilenmediğini ve her iki sekste de (+), (-) ve rasemik- α -pinenin etkisi ile cis- ve trans- verbenolün olduğu, mirsen buharlarının etkisiyle ise ipsenol ve ipsdienol olduğu belirlenmiştir. Juvenil hormon muamelesinin sonunda ise feromon biyosentezinin gerçekleşmesinde başka salgıların da gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Gries et al.(1988) *Dendroctonus ponderosae*, *D. rufipennis* ve *Ips pini* gibi bazı kabuk böceklerinin oluşturduğu galerilerdeki uçucu bileşenlerin toplanması ve analizi için uygun olacak düzenek ve analiz yöntemlerini ve farklı cinsiyetlerdeki, farklı erginlikteki böceklerin farklı feromonlar salgıladıklarını göstermiştir. Serez (1993) bazı feromon preparatları kullanarak değişik tip tuzaklarla denemeler yapmış, *Orthotomicus erosus* başta olmak üzere bazı kabuk böcekleri üzerinde istenen seviyede etkili bir mücadele yöntemi olduğunu bildirmiştir .

Greenhagh (1982), Reçine endüstrisi ve bu endüstrinin ürünlerinin üretim, pazarlama ve kullanımını kapsayan geniş bir çalışma yapmıştır. α - Pinen pek çok endüstriyel ürünün başlangıç maddesi olarak kullanılabilir (Mattson 1984-a; Derfer 1978). Diğer bir çalışmada Mattson (1984b), terebentinin ana bileşeni olan α -pinenden β -pinen , A ve E vitaminleri üretilmesine dayanan prosesler hakkında bilgiler vermiştir.

Hafizoğlu (1986) kağıt fabrikalarında elde edilebilecek yan ürünleri topluca ortaya koymuştur. Zerrudo (1983) tarafından yapılan çalışmada kağıt hamuru tonu başına 4 litre kraft terebentini elde edildiği ve ham madde olarak benguet çamı (*Pinus insularis Endl.*) kullanıldığı bildirilmektedir. Bu çalışma ile ham terebentine sodyum hidroksit ilave edilerek tek bir distilasyon işlemi ile kokunun giderildiği, sodyum hidroksit ilave etmeyerek distilasyon yapılmasında ise iki kez distilasyon yapılması sonunda kokunun giderildiği ve sodyum hidroksit ilave edilmesi ile elde edilen rafine terebentin oranının daha düşük olduğu belirtilmektedir. Maloney (1978) , kraft kağıt hamuru prosesi sırasında açığa çıkan sülfat terebentini ve bu endüstrinin kükürtlü kirlilik içeren diğer yan ürünlerinin trietilen glikol içindeki bortriflorür-üre kompleksi kullanarak kötü kokularının giderilmesi üzerinde çalışmıştır. Prokshin (1962), terebentin numunesinin 3:1 etanol ve benzen karışımı içinde çözülerek sulu $Ag(NH_3)_2NO_3$ ile titrasyonu yolu ile kükürtlü bileşiklerin tayini üzerinde çalışmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel Bilgiler

Çalışmada kullanılan iki çeşit terebentin örneğinden ham sülfat terebentini SEKA Dalaman müessesesinden sağlandı. Gövde reçinesi terebentini elde etmek için ise İzmir Kemalpaşa'daki ormanlarda bulunan kızılçam ağaçlarının gövdelerinde burğu ile yaralar açılarak şişeler tutturuldu. Akan reçine bu şekilde kapalı yara yöntemi ile toplanarak distilasyon işlemi ile terebentin elde edildi. Pine-oil elde etmek için ise aynı yerden kızılçam iğne yaprakları toplanarak taze iken öğütüldü.

α -Pinenin enantiomerlerine ayrılması denemeleri için yüksek saflıkta (1R)-(+)- α -Pinen (Merck, Art.818632) ve (1S)-(-)- α -Pinen (Merck, Art.818405) referans olarak kullanıldı.

Reçinenin distilasyonu ASTM D - 889 - 58 de verilen Clevenger tuzağı ile yapıldı.

Gaz kromatografisi ve GC-MS analizleri için Hewlett Packard 7694 "Headspace sampler" sistemine sahip HP 5890 Gaz kromatografisi ve HP 6890 Mass Selective dedektör kullanıldı. Çalışmalar için uygun koşullar çok sayıda denemeler yapılarak belirlendi. Kullanılan kolonlar, kolonların özellikleri ve bu kolonlarda uygulanan metotlar aşağıda gösterilmiştir.

3.2. GC-MS Çalışma Koşulları:

Ön çalışmalar gaz kromatografisinde kapiler kolon ve FID detektör kullanılarak yapılmıştır. İyi bir ayırtılma sağlayan koşullar bu şekilde belirlendikten sonra bu çalışmada yer alan kromatogramlar MS detektör kullanılarak elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Çalışmada biri kirali olmak üzere üç farklı kapiler kolon kullanılmıştır. Kirali kolonda izotermal olarak Carbowax 20M ve AT 225 kolonlarda ise yaptığımız çok sayıda denemeler sonunda belirlenen uygun sıcaklık programlarına göre çalışılmıştır. GC-MS sisteminde sabit tutulan özellikler aşağıdaki gibidir:

Enjektör sıcaklığı: 250°C

Taşıyıcı gaz: Helyum

Detektör: MSD

Detektör sıcaklığı: 280°C

Kütle aralığı: 30-550

Scan aralığı: 2 sn

Kütle spektrumlarının değerlendirilmesinde ‘‘Wiley 275.ve NBS 75k.library search software’’den yararlanılmıştır.

Kullanılan kolonlar ve özellikleri :

Kolon 1:

Kolon: HP-20 M (Carbowax 20 M)

Özellikleri: 50 m x 0,2 mm x 0,1 µm

Split oranı: 10:1

Kolon 2:

Kolon: Alltech ChiralDEX GTA

Özellikleri: 30m x 0,32mm.

Split oranı: 100:1

Kolon 3:

Kolon: Alltech heliflex AT-225

Özellikleri: 30 m x 0,32 mm x 0,25µm

Split oranı: 10:1

3. 3. Yapılan Çalışmalar

3. 3. 1. Kızılçam Gövde Reçinesinden Terebentin Eldesi

Kızılçam ağaçlarının gövdelerine yerleştirilen şişeler içinde kapalı yarı yöntemi ile biriktirilen reçineden, ‘‘Clevenger tuzağı’’ ile distillenmek suretiyle terebentin izole edildi. Kolon 1 ile 75 °C(1dak.), 210⁰(6⁰C/dak), 210⁰C(1dak.) fırın koşulları ve 0,4 ml /dak gaz akışı ile GC-MS analizi yapıldı.

3. 3. 2. Ham Sülfat Terebentininde Koku Giderme

Ham sülfat terebentini fraksiyonlu destilasyonla 170°C'a kadar ve daha yüksek kaynayanlar olmak üzere iki fraksiyona ayrıldı. Birinci fraksiyon yeniden distillenerek hafif fraksiyon (KN.135 -155°C), orta fraksiyon (rafine terebentin KN.156 -163°C) ve ağır fraksiyon (KN.163°C'den daha yüksek) olmak üzere üç fraksiyona ayrıldı. Orta fraksiyon sodyum hipoklorit çözeltisi ile yıkandı. Bu işleme ilave olarak ham sülfat terebentini içine 100 ml terebentin için 1 g katı sodyum hidroksit eklenerek önce 178°C'a kadar kaynayan distilat ve dip ürün olmak üzere iki fraksiyona ayrıldı. Distilat ise 155-159°C arası hafif, 160-175°C arası orta ve 176°C ve üzeri ağır fraksiyon olarak ayrıldı.

Bu işlemlerden sonra elde edilen ürünlerin Kolon 1 ile 65⁰C(2dk), 210⁰C (3⁰C/dk), 210⁰C(1dk) fırın koşulları ve 0.5 ml /dk gaz akışı ile GC-MS analizi yapıldı.

3.3.3. Kızılcam İğne Yapraklarından Pine-oil

Taze kızılcam iğne yaprakları öğütülerek diklormetan ile ekstrakte edildi. Koyu yeşil ve çok viskoz olan bu ekstraktan clevenger tuzağı ile su buharı distilasyonu yapılarak pine-oil elde edildi. Kolon 1 kullanılarak 65⁰C (2dk), 210⁰C (3⁰C/dk), 210⁰C (1dk) fırın koşulları ve 0,3 ml/dk gaz akışı ile GC-MS'de bileşenleri incelendi.

3. 3. 4. Kızılcam İğne Yapraklarının Distilasyonu

Taze kızılcam iğne yaprakları parçalanarak ‘‘Clevenger tuzağı’’ ile su buharı distilasyonu yapıldı. Elde edilen uçucu yağ Kolon 1’de, 65⁰C (2dk), 210⁰C (3⁰C/dk), 210⁰C(1dk) fırın koşulları ve 0,2 ml /dk gaz akışı ile GC-MS’de incelendi.

3. 3. 5. Kiral Kolonda α - Pinenin Enantiomerlerine Ayrılması

Saf (+)- α -pinen ve saf (-)- α -pinen ve ayrıca bunların karışımının kirale kolon kullanılarak kolon 2 ile 143⁰C’da izotermal olarak ve 1,5 ml /dk gaz akışı ile GC-MS analizi yapıldı. Daha sonra gövde reçinesi terebentini ve sülfat terebentini içindeki α -pinenin enantiomerlerinin oranlarını belirlemek amacıyla aynı koşullarda GC-MS analizleri yapıldı.

3. 3. 6. α -Pinenin Saf Enantiomerlerinin Oksimerkürasyon - Demerkürasyonu

Saf (+) ve (-) α -pinenlerden çıkılarak oksimerkürasyon ve demerkürasyon reaksiyonları ile hidrasyon ürünlerinin elde edilmesi amaçlandı.

20 ml tetrahidro furan ile 20 ml su karıştırıldı, 6,38 g civa asetat ve 3,2 ml saf (+)- α -pinen eklenerek geri soğutucu altında 20-25⁰C’da kalmasına dikkat ederek 20 dakika karıştırma sonunda kirli beyaz renkte bir çökelek oluştu. Karıştırmaya devam ederek ve eksotermik olan bu reaksiyon sırasında sıcaklığın fazla yükselmesi önlenerek önce 20 ml 3M NaOH çözeltisi, daha sonra 20 ml 0,5 M NaBH₄ çözeltisi eklendi. Bir süre civanın çökmesi için beklendi. Cıvalı kısım ayrılarak önce az miktarda su ile çalkalandı, daha sonra üst üste diklor metan ile çalkalanarak hidrasyon ürünleri diklor metan fazında toplandı. Bu işlemler sonunda elde edilen ara ürünlerin verimlerinin belirlenmesi amacıyla Kolon 2 ile 145⁰C’da izotermal olarak ve 1 ml /dk gaz akışı ile GC-MS analizleri yapıldı.

Oluşan ürünlerin bir kez de silan türevleri hazırlanarak GC-MS analizleri yapıldı. Bunun için 0,5 ml örnek 0,5 ml piridin içinde çözündürüldü, 0,25 ml trimetil klorosilan ve 0,25 ml hegzametil disilazan ile karıştırılarak geri soğutucu altında bir saat süreyle 90⁰C'da ısıtıldı. Solvent evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra türev diklor metanda çözündürüldü. Kolon 2 ile 120⁰C'da izotermal olarak ve 1,5 ml/dak. gaz akışı ile GC-MS analizi yapıldı.

3. 3. 7. α -Pinenin Allilik Oksidasyonu

3. 3. 7. 1. Yöntem 1

Piridin-kromtrioksit kompleksi kullanarak saf (+)- α -pinen ve (-)- α -pinenden allilik oksidasyon ile verbenon oluşturulması amaçlandı. α -Pinen yalnızca bir metilen gurubuna sahip olduğundan bu yöntem α -pinenin allilik oksidasyonu için çok uygundur (Dauben et al. 1969). Bu reaksiyon (+) ve (-)- α -pinen yanında gövde reçinesi terebentini ile de denendi. Reaksiyon aşağıdaki şekilde uygulandı.

5g piridin-kromtrioksit kompleksi 58 ml metilen klorür içinde beş dakika karıştırıldı. 0,5 ml α -pinen (veya 1 ml terebentin) eklenerek 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürünlerin kolon 2 ile 120⁰C'da izotermal olarak ve 1,5 ml /dak. gaz akışı ile GC-MS analizi yapıldı.

Piridin-kromtrioksit kompleksinin hazırlanması: Üç boyunlu bir balon içinde 42 ml piridin 3-4 damla dimetoksi propan ile kurutularak aseton-buz banyosunda -15⁰C'a soğutuldu. Bir mekanik karıştırıcı ile sürekli karıştırarak P₂O₅ üzerinde düşük basınçta kurutulmuş 4 g kromtrioksit beş dakika içinde eklendi. 6 saat daha karıştırmaya devam edildi. Oluşan kırmızı çamur görüntüsündeki kompleks hızlı olarak tromptan süzüldü, petrol eteri ile yıkandı ve kullanılabilecek P₂O₅ üzerinde desikatörde bekletildi.

3. 3. 7. 2. Yöntem 2

3,2 ml α -pinen veya (3,5 ml terebentin) 10 ml aset anhidrit, 10 ml karbon tetraklorür ve 2g kromtrioksit ile karıştırılıp yükseltgenmesi için +4⁰C'da iki gün bekletildi. Su ile yıkayıp karbontetraklorür ile çalkalanarak verbenon ve verbenol asetat karışımı ayrıldı. Karışım bazik hidroliz için %1'lik alkollü KOH ile geri soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Nötralize edildi, diklormetan fazına çekilerek Na₂SO₄ ile kurutuldu Elde edilen ürünlerin GC-MS spektrumları kolon 2 ile ve yöntem 1 ile aynı koşullarda çekildi.

Aynı reaksiyon aynı çıkış maddeleri ile, fakat kromtrioksit yerine kromtrioksit-piridin kompleksi kullanılarak tekrarlandı. Yine aynı koşullarda GC-MS analizi yapıldı.

3. 3. 8. Verbenonun Verbenole İndirgenmesi

1 ml susuz örnek 50 ml susuz eterde çözüldürüldükten sonra 180 mg LiAlH_4 eklenerek 2 saat ısıtıldı. Soğuduktan sonra 100 ml su ile doyurulmuş eter eklenerek 15 dakika karıştırıldı. 100ml 0,2 N. H_2SO_4 ile asitlendirilerek eter fazı ayrıldı. Eteri uzaklaştırıldıktan sonra cis ve trans izomerlerin ayrılmasında daha etkin olan kolon 3 ile 3,4 ml /dk gaz akışı ile 75°C, 175 °C (5°C /dk) 175 °C (1 dk) fırın koşullarında GC-MS analizi yapıldı.

3. 3. 9. α -Pinene Su Katılması

3 ml derişik sülfürik asit içine birkaç gram buz koyup 2 ml α -pinen eklendi, homojen karışım elde edilene kadar karıştırıldı, 2 ml daha α -pinen eklenerek karıştırmaya devam edildi. 30 ml su eklenerek bir saat su banyosunda geri soğutucu altında ısıtıldı. Diklormetan ile çekildi. Bu işlemler (-)- α -pinen ve (+)- α -pinen ile arı ayrı yapıldı ve elde edilen ürünlerin GC-MS analizi kolon 3 ile 3,4 ml/dk gaz akışı ile 75°C, 175 °C (5°C /dk) 175 °C (1 dk) fırın koşullarında yapıldı.

3. 3. 10. α -Pinenin Allilik Bromlanması ve Bunu İzleyen Hidroliz

Bir halojen atomunun allilik pozisyonda yaptığı yer değiştirme reaksiyonu olan bu reaksiyon saf (+) - α -pinen ve saf (-) - α -pinenlerden çıkılarak denendi. 1,75 g N-bromosüksinimid 3,2 ml α -pinen, 5 ml karbontetraklorür ile karıştırılarak su banyosunda 12 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Vakumda süzölüp, solventi vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra sıcak su, metanol, etanol, %1'lik KOH çözeltileri ile hidrolizi yapılarak ürünler kolon 3 ile 75°C, 150°C (6°C/dk) sıcaklık programı ve 3,9 ml/dk gaz akışı uygulanarak GC-MS'de incelendi

3. 3. 11. Kullanılmakta Olan Feromon Preparatının Bileşenlerinin Belirlenmesi

1997 yılı mücadele sezonunda İzmir Orman Bölge Müdürlüğü tarafından kullanılan ithal bir ürün olan Trifolio-M ticari adlı feromon preparatının içeriği diklormetanda çözüldürülerek kiral kolonda (kolon 2) 120°C sabit fırın sıcaklığı ve 1,5 ml /dk gaz akışı ile GC-MS analizi yapılarak incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu yayında, yapılan GC-MS analizlerine ait kromatogramların verilmesi ile yetinilmiş, her bir pike ait kütle spektrumları verilmemiştir. Bulgularda adı geçen bileşiklerin yapı formüllerine ise EK 1’de yer verilmiştir.

4. 1. Gövde Reçinesi Terebentininin Bileşimi

Terebentin, gövde reçinesinden izole edildikten sonra GC-MS sistemi ile kolon 2 koşullarında analiz edildi. Gövde reçinesi terebentininin temel bileşenlerini gösteren kromatogram Ek 2’de verilmiştir. Kromatogramda gözlenen piklerin alıkonma zamanları, her bir pike karşılık gelen bileşenlerin terebentin içindeki % miktarları ile MS analizi sonunda tespit edilen bileşenler Çizelge 2’de görülmektedir.

Çizelge 2. Gövde reçinesi terebentininin temel bileşenleri

Table 2. *THA mail components of natural turpentine*

Alıkonma Zamanı (Dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Bileşiğin adı <i>Components</i>
5,6	50	α -pinen (C ₁₀ H ₁₆) <i>α-pinene</i>
5,9	1,6	Kamfen (C ₁₀ H ₁₆) <i>Camphene</i>
6,3	29	β -pinen (C ₁₀ H ₁₆) <i>β-pinene</i>
6,7	14	Δ -3-karen (C ₁₀ H ₁₆) <i>Δ-3-carene</i>
7,2	0,6	Limonen (C ₁₀ H ₁₆) <i>Limonene</i>
7,4	0,05	β -fellandren (C ₁₀ H ₁₆) <i>β-phellandrene</i>
8,1	0,2	p-cymene (C ₁₀ H ₁₄)
9,8	1,1	α -pinenoksit (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>α-pinene oxide</i>
13,4	0,33	(+)-Longifolen (C ₁₅ H ₂₄) <i>(+)-Longifolene</i>
14,2	0,01	Myrtenal (C ₁₀ H ₁₄ O)
17,1	0,6	Myrtenol (C ₁₀ H ₁₆ O)
20,5	0,5	Karyofilenoksit (C ₁₅ H ₂₄ O) <i>Caryophyllene oxide</i>
-	2,01	Diğer <i>Other</i>

4. 2. Ham Sülfat Terebentininin Bileşimi

Ham sülfat terebentininin ilk distilasyonunda kötü kokusunun kaybolmadığı, buna karşılık bu distilatın fraksiyonlarına ayrıldığı ikinci işlemde elde edilen orta fraksiyonun tamamen kötü kokusundan arındırıldığı, bu fraksiyonun verimi ile bileşenlerinin yüzdesel dağılımlarının gövde reçinesi terebentini ile yakın benzerlik taşıdığı görülmüştür. Bu işlemin değişik fraksiyonlarının kromatogramları Ek 3; 4, 5 ve 6'da kromatogramları ve Çizelge 3'de verimleri ile bu kromatogramlardan tespit edilen bileşenlerin yüzdesel dağılımları görülmektedir.

Çizelge 3. Ham sülfat terebentininin fraksiyonlanması ile elde edilen fraksiyonların verimleri ve bileşenleri

Table 3. The yields and components of fractions obtained by fractionation of crude sulphate turpentine

Fraksiyonlar <i>Fractions</i>	Sıcaklık aralıkları (°C) <i>Temperature ranges</i>	%					
		Verim <i>Yields</i>	α - pinen α - pinene	β - pinen β - pinene	Δ -3- karen Δ -3- carene	Limonen <i>Limonene</i>	Diğer <i>Other</i>
İlk distilat <i>First distillate</i>	<170	81	70,2	4,6	7,3	3,3	14,6
Hafif fraksiyon <i>Light fraction</i>	135-155	4,6	83	5,5	5,7	2	3,8
Orta fraksiyon <i>Middle fraction</i>	156-163	76	80	6,5	7,4	2,7	3,4
Ağır fraksiyon <i>Heavy fraction</i>	163>	5,3	33	6,1	17,8	17,5	25,6

Ham sülfat terebentinine katı NaOH eklenerek yapılan distilasyonla 178°C'a kadar kaynayan distilatın verimi %77 bulunmuştur. GC-MS analizi ile belirlenen bileşenleri ve oranlarında ise önemli bir farklılık olmadığı görülmüştür. Distilatın fraksiyonlarının verimleri ise hafif fraksiyon % 0,7; orta fraksiyon %86,7; ağır fraksiyon %5,3 olarak belirlenmiştir.

4.3. Kızılçam İğne Yapraklarından Elde Edilen Pine-oil Bileşimi

Pine-oil 1 numaralı kolon kullanılarak GC-MS sisteminde analiz edilmiş, kromatogram Ek 7’de, ve buna ait piklerin alıkonma zamanları, % oranları ve hangi bileşiğe ait oldukları Çizelge 4’de verilmiştir.

Çizelge 4. Pine-oil’in temel bileşenleri

Table 4. The main components of pine-oil

Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Bileşiğin adı <i>Components</i>
6,58	5,48	α -pinen (C10H16) <i>α-pinene</i>
8,22	60,91	β -pinen (C10H16) <i>β-pinene</i>
9,16	4,4	Δ -3-karen (C10H16) <i>Δ-3-carene</i>
10,52	0,55	Limonen (C10H16) <i>Limonene</i>
10,79	0,53	β -fellandren (C10H16) <i>β-phellandrene</i>
25,16	5,9	β -karyofilen (C15H24) <i>β-caryophyllene</i>
28,45	0,8	α -terpineol (C10H18O)
28,61	2,89	α -amorfen (C15H24) <i>α-amorphene</i>
28,72	2,81	α -terpinenil asetat (C12H20O2) <i>α-terpinenyl acetate</i>
31,13	4,18	Δ -kadinen (C15H24) <i>Δ-cadinene</i>
31,85	0,9	Mirtenol (C10H16O) <i>Myrtenol</i>
38,35	1,2	Karyofilenoksit (C15H24O) <i>Caryophyllene oxide</i>
-	9,45	Diğer <i>Other</i>

4.4. Kızılçam İğne Yapraklarının Distilasyonu ile Elde Edilen Uçucu Yağın Bileşimi

Bu yöntemle elde edilen uçucu yağın 1 numaralı kolon kullanılarak GC-MS ile alınan kromatogramı Ek 8’de, kromatogramda tesbit edilen bileşenlere ait bilgiler çizelge 5’de görülmektedir.

Çizelge 5. Kızılcım iğne yaprağı uçucu yağının temel bileşenleri

Table 5. The main components of *P. brutia* needle oil

Alıkonma zamanı (dakika) <i>Retention times</i> (min)	% Miktarı <i>Percentages of</i> <i>components</i>	Bileşğin adı <i>Components</i>
7,17	17,62	α -pinen (C ₁₀ H ₁₆) <i>α-pinene</i>
8,63	57,93	β -pinen (C ₁₀ H ₁₆) <i>β-pinene</i>
10,1	0,15	Δ -3-karen (C ₁₀ H ₁₆) <i>Δ-3-carene</i>
10,80	0,15	Limonen (C ₁₀ H ₁₆) <i>Limonene</i>
22,87	1,83	Linalool (C ₁₀ H ₁₈ O)
23,52	3,02	Linalilasetat (C ₁₂ H ₂₀ O ₂) <i>Linalyl acetate</i>
24,9	0,5	β -karyofilen (C ₁₅ H ₂₄) <i>β-caryophyllene</i>
25,54	1,0	Mirtenal (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>Myrtenal</i>
26,64	1,62	Pinokarveol (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>Pinocarveol</i>
28,20	1,90	α -Terpineol (C ₁₀ H ₁₈ O)
28,33	0,4	α -Amorfen (C ₁₅ H ₂₄) <i>Amorphene</i>
31,61	0,53	Mirtenol (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>Myrtenol</i>
38,11	8,33	Karyofilenoksit (C ₁₅ H ₂₄ O) <i>Caryophyllene oxide</i>
-	5,02	Diğer <i>Other</i>

4. 5. α -Pinenin Enantiomerlerine Ayrılması

Ek 9'da saf (-)- α -pinene ait kromatogram ve kütle spektrumu, Ek. 10'da saf (+)- α -pinene ait kromatogram ve kütle spektrumu, Ek 11'de saf (+) ve (-)- α -pinen karışımına ait kromatogram görülmektedir. Ek. 9 ve Ek 10'daki kromatogramlarda alıkonma zamanları farklı olan yalnızca birer pik bulunurken Ek. 11'de alıkonma zamanları 1,30 ve 1,40 olan iki ayrı pik gözlenmektedir. Bu verilerden kullandığımız kirali kolonun bu iki enantiomeri ayırabildiği anlaşılmaktadır.

Aynı koşullarda gövde reğinesini terebentininin ve sülfat terebentininin iğerdiği α -pinenin enantiomerlerinin oranları da sırasıyla Ek 12 ve Ek 13'de gösterilen GC-MS kromatogramları ile belirlenmiştir. Buna göre üzerinde ęalıřtıđımız gövde reğinesini terebentininde toplam α -pinenin %62'si (+)- α -pinen, %38'i (-)- α -pinen, sülfat terebentininde ise, %31'i (+)- α -pinen, %69'u (-)- α -pinen olarak belirlenmiştir.

Bu sonuç yapılacak sentezlerde amağlanan ürünün daha fazla hangi izomerine ulaşılacağını bilmek ve ağaçların monoterpenlerinin stereoizomerisini kolaylıkla belirleyerek kabuk böceği zararlılarına direnęlerinin araştırılması konularında yararlı olacaktır.

4.6. α -Pinenin Oksimerkürasyon-Demerkürasyon Ürünleri

(+)- α -Pinenin hidroksilasyonu için yapılan bu işlem sonucu elde edilen ürünün kromatogramı (Ek 14) ve (-)- α -pinenin hidroksilasyonu için yapılan işlem sonucu elde edilen ürünün kromatogramının (Ek 15) incelenmesinden reaksiyonun (+) enantiomerden yola ęıkıldıęında %79, buna karşılık (-) enantiomerden ęıkıldıęında %28 verimle geręekleřtięi saptanmıştır. Elde edilen piklerin temsil ettiği bileşiklerin % verimleri ile alıkonma zamanları ęizelge 6.'da görölmektedir.

Çizelge 6. α -Pinenin enantiomerlerinin oksimerkürasyon-demerkürasyon işlemlerinden elde edilen ürünler

Table 6. The components obtained from oxymercuration-demercuration of α -Pinene

Bileşiğin adı <i>Components</i>	(+)- α -Pinen <i>(+)-α-Pinene</i>		(-)- α -Pinen <i>(-)-α-Pinene</i>	
	Alıkonma zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Alıkonma zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>
α -Pinen (C ₁₀ H ₁₆) <i>α-Pinene</i>	1,54	21	1,53	72
2-Pinanol (C ₁₀ H ₁₆ O)	2,32	3,3	2,30	3,8
Exo-2-hidroksisineol (C ₁₀ H ₁₈ O ₂) <i>Exo-2-hydroxycineole</i>	2,75	16	2,70	13,2
2-hidroksi-2-propil-5-metil-siklohegzanol (C ₁₀ H ₂₀ O ₂) <i>2-hydroxy-2-propyl-5-methyl cyclohexanol</i>	3,35	30	3,33	7,0
Diğer <i>Other</i>	-	29,7	-	4

4. 7. α -Pinenin Allilik Oksidasyonu

4. 7.1. Yöntem 1

Verilen yöntemle (+)- α -pinenden çıkılarak yapılan reaksiyonda verbenon %42 verimle oluştu ve alıkonma zamanı 12,9 olarak tespit edildi. Ek 16'da bu işlem sonucu oluşan ürünün kromaogramı verilmiştir. (-)- α -Pinenen çıkılarak ise alıkonma zamanı 12,1 olan %28 verimle ve alıkonma zamanı 12,9 olan yine %28 verimle verbenonun iki izomerik şekli (cis ve trans) elde edildi (Ek 17). Çizelge 7'de bu kromatogramlardan belirlenen bileşikler görülmektedir.

Terebentinden çıkılarak yapılan reaksiyon sonunda da alıkonma zamanı 12,1'de % 7,1, 13,01'de %9,3 verime sahip olan yine iki ayrı verbenon piki görüldü. Buna ait kromatogram da Ek .18'de görülmektedir.

Çizelge 7. α -Pinenin yöntem 1 izlenerek yapılan allilik oksidasyonunda elde edilen ürünler

Table 7. Allylic oxidation products of α -Pinene using by method 1

Bileşikler <i>Components</i>	(-)- α -Pinen <i>(-)-α-Pinene</i>		(+)- α -Pinen <i>(+)-α-Pinene</i>	
	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Alıkonma Zamanı <i>Retention times</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>
α -Kamfolenaldehit (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>α-Campholene aldehyde</i>	4,1	3,15	4,1	8,9
α -Pinenoksit (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>α-Pinene oxide</i>	4,9	10	5	20,5
trans-Karveol (C ₁₀ H ₁₈ O) <i>trans-Carveol</i>	-	-	6,1	2,9
Pinokarvon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>Pinocarvone</i>	6,8	8,4	6,8	9,4
cis-Verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>cis-Verbenone</i>	12,1	27,6	-	-
trans-Verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>trans-Verbenone</i>	12,9	28	12,9	42
Diğer <i>Other</i>	-	22,9	-	16,3

4. 7. 2. Yöntem 2

a) Kromtrioksit kullanılarak

Yapılan reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin GC-MS analizi sonucunda belirlenen bileşimleri Çizelge 8’de topluca verildi. Bunlarla ilgili kromatogramlar Ek 19 ve 20’de bulunmaktadır. Ürünler arasında verbenon miktarı oldukça yüksek bulunmaktadır. Karveol ve α -terpineol gibi alkoller bulunmasına karşılık verbenol piki bulunmamaktadır.

Çizelge 8. α -Pinenin kromtrioksit kullanılarak yapılan allilik oksidasyon ürünleri

Table 8 Allylic oxidation products of α -Pinene using by chromium trioxide

Bileşikler <i>Components</i>	(-)- α -Pinen <i>(-)-α-Pinene</i>		(+)- α -Pinen <i>(+)-α-Pinene</i>	
	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>
α -Terpineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	5,12	9,6	-	-
Karvon (C ₁₀ H ₁₄ O) Carvone	5,25	19,3	5,26	8,9
3-Pinanon (C ₁₀ H ₁₆ O)	-	-	6,46	10,8
Cis-verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>Cis-verbenone</i>	12,9	61,5	12,8	56,8
Diğer <i>Other</i>	-	9,8	-	23,5

Kromtrioksit yerine kromtrioksit-piridin kompleksi kullanılarak yapılan işlemlerde cis-verbenon ve trans-verbenonun oluştuğu görülmektedir. Ek 21 ve 22’de görülen kromatogramlardan tespit edilen bileşiklerle ilgili bilgiler çizelge 9’da özetlenmiştir.

Çizelge 9. α -Pinenin kromtrioksit-piridin kompleksi kullanılarak yapılan allilik oksidasyon ürünleri

Table 9. Allylic oxidation products of α -pinene by using chromium trioxide-pyridine complex

Bileşikler <i>Components</i>	(+)- α -Pinen <i>(+)-α-Pinene</i>		(-)-Pinen <i>(-)-α-Pinene</i>	
	<i>Alıkonma Zamanı (dakika) Retention times (min)</i>	<i>% Miktarı Percentages of components</i>	<i>Alıkonma Zamanı (dakika) Retention times (min)</i>	<i>% Miktarı Percentages of components</i>
Trans-Karveol (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>Trans-carveol</i>	2,82	13,6	-	-
Karvon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>Carvon</i>	5,25	7,8	5,24	11,1
Karveol-1 (C ₁₀ H ₁₆ O) <i>Carveol-1</i>	6,15	16,3	6,1	5,4
cis-Verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>cis-Verbenone</i>	9,4	32	10,1	27
Trans-Verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>trans-Verbenone</i>	13,1	15	12,7	19
Diğer <i>Other</i>	-	15,3	-	37,5

4. 8.Verbenonun Verbenole İndirgenmesi

(-)- α -Pinen'den elde edilen verbenonun verbenole indirgeme işlemi sonunda elde edilen ürünün kromatogramı Ek 23'de verilmiştir. (+)- α -Pinen'den elde edilen verbenonun verbenole indirgeme işlemi sonunda elde edilen ürünün kromatogramı Ek.24'de, bu kromatogramlardan belirlenen bileşiklerle ilgili bilgiler çizelge 10'da özetlenmiştir.

Çizelge 10. Verbenonun verbenole indirgenmesi sırasında oluşan ürünler

Table 10. The products obtained from the reduction of verbenone to verbenol

Bileşikler <i>Components</i>	(+)- α -Pinen (+)- α -Pinene		(-)- α -Pinen (-)- α -Pinene	
	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı Percentages of components	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı Percentages of components
Cis-Verbenol	6,5	33	6,5	20
Cis-Verbenol	-	-	6.93	64
Trans-Verbenol	6,95	42	-	-
Diğer <i>Other</i>	-	25		16

4. 9. α -Pinenin Hidrasyonu

Hidrasyon işleminden sonra kiral kolon ile yapılan GC-MS analizi sonunda kaydedilen kromatogramlar (+)- α -pinen için Ek 25; (-)- α -pinen için Ek 26'da verilmiştir. Bu kromatogramlardan belirlenen bileşikler, alıkonma zamanları ve bileşim oranları çizelge 11'de görülmektedir.

Çizelge 11. α -Pinenin Hidrasyonundan Elde Edilen Bileşikler

Table 11. The products obtained by hydration of α -Pinene

Bileşikler <i>Components</i>	(+)- α -Pinen (+)- α -Pinene		(-)- α -Pinen (-)- α -Pinene	
	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı Percentages of components	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı Percentages of components
Terpinen-4-ol (C ₁₀ H ₁₈ O)	1,66	5,4	1,66	3,7
α -terpineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	1,74	44,4	1,75	45,5
α -fenchyl alkol (C ₁₀ H ₁₈ O) <i>α-fenchyl-alcohol</i>	2,07	14,4	2,12	22,2
Borneol (C ₁₀ H ₁₈ O)	3,27	10,2	3,28	25,2
Diğer <i>Other</i>		25,6		3,4

4. 10. α -Pinenin Allilik Bromlanması ve Bunu İzleyen Hidrolizi

α -Pinenin her iki enantiomerinin bromlanması ve sonra hidrolizi ile elde edilen ürünlerin GC-MS sonuçlarının incelenmesi sonunda KOH ile yapılan hidrolizden alınan sonuç diğerlerinden daha iyi bulunduğundan yalnızca bunlara ait kromatogramlar Ek 27 ve 28’de verilmiştir. Bu kromatogramlardan belirlenen bileşiklerin alıkonma zamanları ve % miktarları Çizelge 12’de gösterilmiştir.

Çizelge 12. α -Pinenin Allilik Bromlanması ve Bunu İzleyen Hidrolizinden Elde Edilen Bileşikler

Table 12. The products obtained by allylic bromination and hydrolysis of α -Pinene

Bileşikler <i>Components</i>	(+)- α -Pinen <i>(+)-α-Pinene</i>		(-)- α -Pinen <i>(-)-α-Pinene</i>	
	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Alıkonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>
α -Terpineol (C ₁₀ H ₁₈ O)	6,753	15	6,7	6,6
Trans-Karveol (C ₁₀ H ₁₈ O) <i>Trans-carveol</i>	8,05	10	8,08	17
Cis-Karveol (C ₁₀ H ₁₈ O) <i>Cis-Carveol</i>	8,34	1,8	8,35	5,1
Verbenon (C ₁₀ H ₁₄ O) <i>Verbenone</i>	8,96	7	-	-
Diğer <i>Other</i>	-	66,2	-	71,3

4. 11. Feromon Preparatının bileşimi

Kromatogramı ek 29’da verilen preparatın bileşenleri, bileşenlerin alıkonma zamanları ve % miktarları Çizelge 13’de yer almaktadır.

Çizelge 13. Feromon Preparatının bileşimi

Table 13. The compounds of pheromone preparate

Alikonma Zamanı (dakika) <i>Retention times (min)</i>	% Miktarı <i>Percentages of components</i>	Bileşiğın adı Components
1,67	3,1	1-Metil-3-izopropil benzen (C ₁₀ H ₁₄) <i>1-Methyl-3-isopropyl benzene</i>
3,97	21,6	İps –dienol (C ₁₀ H ₁₆ O)
7,86	75,3	Cis-verbenol (C ₁₀ H ₁₆ O)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Terebentin çam ağaçlarından çeşitli yöntemlerle elde edilebilen terpenik bileşiklerin bir karışımıdır ve endüstride geniş bir kullanıma sahiptir. Ağacın sekonder metabolit olarak salgıladığı bu terpenik bileşiklerin genetik yapı ile ilişkili olduğu ve kalıtsal özelliği nedeniyle ağaç ıslahı çalışmalarında terpenik bileşiklerin kompozisyonu ile o türün adaptasyon kabiliyeti, zararlılara dayanıklılığı ve büyüme gibi özellikleri ilişkilendirilebilmektedir. Bütün bu nedenlerle terpenik bileşiklerin belirlenmesi çalışmaları önem taşımaktadır.

Yurdumuzda terebentin geniş doğal yayılış alanına sahip olan kızılçamdan elde edilmektedir. Çalışmada doğal kızılçam reçinesinden elde edilen terebentinin GC-MS yöntemi ile analizinde 12 adet terpenik bileşik belirlenmiş, ayrıca toplam terpenlerin %93'lük kısmını α -pinen, β -pinen ve Δ -3-karenin oluşturduğu saptanmıştır.

Terebentin elde etmek için kullanılan çeşitli yöntemler irdelendiğinde kraft yöntemini kullanan kağıt sanayiinde ham madde olarak kullanılan ağaçların içerdiği terpenlerin değerlendirilmesi önemli bir kaynak olarak görünmektedir. Bu fabrikaların bir yan ürünü olan sülfat terebentini basit bir distilasyon işlemi ile rafine edilmesi sonunda α -pinen içeriği yüksek değerli bir terebentin kaynağı olacaktır.

GC-MS analizi sonunda gövde terebentininde oranı en yüksek bileşik α -pinen iken kızılçam iğne yapraklarının su buharı distilasyonu ve diklormetan ile ekstraksiyonundan elde edilen uçucu yağlarda β -pinen en yüksek orana sahiptir.

Terebentinin ana bileşeni endüstride çok geniş kullanım alanına sahip olan α -pinendir. İki farklı enantiomeri bulunan α -pinenin çeşitli çam ağaçlarına yerleşen kabuk böceklerinin konukçu ağacı tercihlerinde önem taşıdığı bilinmektedir. Bu zararlılar konukçu ağacın terpenlerine maruz kaldıklarında feromon aktivitesine sahip olduğu bilinen bazı oksijenli monoterenler salgılamaktadırlar.

Bu çalışmada terpenlerin belirlenmesi GC-MS analiz yöntemleri ile ve üç farklı kolon kullanılarak yapılmıştır. α -Pinenin enantiomerleri kiral kolon ve standart enantiomerler kullanılarak belirlenmiştir. α -Pinenin izomerlerinin bu şekilde basitçe ayırtedilebilmesi ağaçların kabuk böceklerine karşı dirençlerinin araştırılması ve genetik yapı üzerinde yapılan çalışmalar için kolaylık sağlayacaktır.

Çalışmada feromon aktivitesine sahip olduğu bilinen alkol ve keton gurupları içeren bileşiklerin sentezi α -pinenin saf enantiomerlerinden çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli çam türlerinde feromon olarak etkinliği bilinen cis-ve trans-verbenol ile cis-,trans- ve rasemik verbenon elde edilmesi için allilik oksidasyon yöntemlerinin uygun olduğu anlaşılmıştır. Kızılcamların önemli bir zararlısı olan kabuk böcekleri ile yapılan biyoteknik mücadelede halen kullanılan ithal bir ürün olan feromon preparatı GC-MS yöntemi ile incelenmiş %75 oranında cis-verbenol içerdiği bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin çeşitli çam türlerinde etkili olan kabuk böceği zararlıları üzerindeki biyolojik denemeleri yapılarak etkinliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Bununla ilgili arazide ön denemeler yapılmış ve ürünlerin saflandırma çalışmalarına ağırlık verilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

ÖZET

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN GÖVDE REÇİNESİ TEREVENTİNİ İLE SÜLFAT TEREVENTİNİ BİLEŞİMLERİNİN TAYİNİ VE BİLEŞENLERİNİN ENDÜSTRİYEL ÖNEMİ OLAN BAŞKA BİLEŞİKLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Bu çalışmada yurdumuzda geniş yayılışa sahip iğne yapraklı ağaçlardan kızılçam (*Pinus brutia*) reçinesinden elde edilen gövde reçinesi tereventini ve kraft kağıt endüstrisinin bir yan ürünü olan sülfat tereventini ile bu ağacın iğne yapraklarından su buharı distilasyonu ve solvent ekstraksiyonu ile elde edilen uçucu yağın içerdiği terpenik bileşikler gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) yöntemi ile kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiştir. Buna göre gövde reçinesi tereventini ve sülfat tereventininde en yüksek oranda bulunan temel bileşen α -pinen, iğne yapraklardan elde edilen uçucu yağda ise β -pinendir.

İğne yapraklı ağaçlarda büyük zarara neden olan kabuk böcekleri ile yapılan biyoteknik mücadelede feromon olarak etkinlik gösteren bileşikler kullanılmaktadır. Bu bileşikler arasında alkol ve keton grupları içeren terpenlerin izomerleri önemli yer tutmaktadır. Çalışmada α -pinenin kiral kolon kullanarak GC-MS yöntemi ile enantiomerleri belirlenmiş ve bu enantiomerleri başlangıç alarak yapılan işlemlerle feromon etkinliğine sahip cis-, trans- verbenol ve verbenon gibi yeni bileşikler elde edilmiştir. Bunlar arasında cis-verbenol kızılçamlarda zarara neden olan kabuk böcekleri ile mücadelede halen kullanılan ithal bir ürün olan feromon preparatının içeriğinin % 75'ini oluşturmaktadır. Denenen yöntemler arasında allilik oksidasyon ile oluşan verbenonun indirgenmesi bu bileşik için en uygun yöntemdir.

Anahtar sözcükler: Tereventin, kızılçam, *Pinus brutia*, α -pinen, verbenol, verbenon

SUMMARY

STUDIES ON THE COMPOSITIONS OF SULPHATE AND GUM TURPENTINES PRODUCED IN TURKEY AND THE PRODUCTION OF SOME NEW COMMERCIAL PRUDUCTS

In this study, the terpenic compounds of the natural turpentine from the resin of Turkish red pine (*Pinus brutia*) and the sulphate turpentine, which is a by product of the kraft pulp industry, as well as the volatile oil obtained both by water steam distillation and solvent extraction from the needle of this tree, have been investigated qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) methods. According to these studies; α -pinene is the major compound of the natural turpentine and sulphate turpentine, and β -pinene is the major compound of the needle oil.

In coniferous trees, some compounds, which have pheromone activities, are being used for the biotechnical fight against bark beetles. Occupying an important part among these compounds are different isomers of terpenes which contain alcohol and ketone groups. In this study, enantiomers of α -pinene have been determined in GC-MS by using chiral column, and some new compounds such as cis-, trans- verbenol and verbenone, which have pheromone activities, obtained by using enantiomers as a starting point. 75% of the pheromone preparate, which is an imported product that is still used for bark beetle fighting on *Pinus brutia*, is cis-verbenol. Among the methods that have been tried, for this compound the allylic oxidation method used in this study has been found to be the most suitable.

Keywords: Turpentine, Turkish red pine, *Pinus brutia*, α - pinene, verbenol, verbenone.

KAYNAKÇA

- ACAR, İ.** 1984: Kızılcım, Karaçam, Fıstıkçamı Reçinelerinin Terebentin ve Kolofan Analizleri, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, B, 34, 198-205s.
- ASTM. D 889-58** 1981: Standard Test Method for Volatile Oil in Rosin.
- ASTM. D.233-65** 1981: Standard Methods of Sampling and Testing Turpentine.
- BİRGERSSON, G., LEUFVÉN, A.** 1988: The Influence of Host Tree Response to *Ips typographus* and Fungal Attack on Production of Semiochemicals, Insect Biochem, Vol.18, No. 8, 761-770 pp.
- BYERS, J. A., BİRGERSSON, G.** 1990: Pheromone Production in a Bark Beetle Independent of Myrcene Precursor in Host Pine Species, Naturwissenschaften, 77, 385-387 pp.
- DAUBEN,W.G., LORBER, M., FULLERTON, D.S** 1969: Allylic Oxidation of Olefins With Chromium Trioxide-Pyridine Complex. The Journal of Organic Chemistry, Vol. 34, 11,Nov., 3587-3592 pp.
- DERFER, J.M.** 1978: Turpentine as a Source of Perfume and Flavour Materials, Perfumer and Flavorist 45. Vol.3 February-March, 45-50pp.
- GREENHALGH, P.** 1982: The Production, Marketing and Utilisation of Naval Stores, Tropical Products Institute, 56-62 Gary's Road London. WC1X8LU November.
- GRİES, G., PIERCE, H. D., LİNDGEN, B. S. and BORDEN, J. H.** 1988: New Techniques for Capturing and Analysing Semiochemicals for Scolytid Beetles (*Coloeptera: scolytidae*), Journal of Economic Entomology, Vol. .816, 1715-1720 pp.
- GUT, R. T., KRİNİTSKİİ, G. T.** 1989: Izvestiya Vysskikh Uchebnykh Zavedenii Lesnoi Zhurnal, Lesotekhnicheskii Institut,Lvov, Ukraine, No 3, 85-88 pp.
- HAFIZOĞLU, H.** 1986: Kağıt Fabrikası Atık Sularından Yararlanma Olanakları, KTÜ Orman Fakültesi., C.9 1-2, 72-90s.

- HARRING, M. C.** 1978: Aggregation Pheromones of the European Fir Engraver Beetles *Pityokteines curvidens*, *P. spinides* and *P. vorontzovi* and the Role of Juvenile Hormone in Pheromone Biosynthesis, *Zeitschrift Für Angewandte Entomologie*, 85, H., 3, 281,317 pp.
- HUNT, D. W. A. and BORDEN, J. H., LIDGREN, B. S., GRIES, G.** 1989b: The Role of Autoxidation of α -Pinene in the Production of Pheromones of *Dendroctonus ponderosae*, *Can. J. For. Res.*, Vol.19, 1275-1282 pp.
- HUNT, D. W. A., BORDEN, J. H.** 1989a: Terpene Alcohol Pheromone Production by *Dendroctonus ponderosa* and *Ips paraconfusus* (*Coleoptera:Scolytidae*) in the Absence of Readily Culturable Microorganisms, *Journal of Chemical Ecology*, Vol.15, No.5, 1433-1463 pp.
- KOHNLE, U., VITÉ, J. P., ERBACHER, C., BARTELS, J., FRANCKE, W.** 1988: Aggregation Response of European Engraver Beetles of the Genus *Ips* mediated by Terpenoids Pheromones, *Entomol Exp. Appl.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 49: 43-53 pp.
- KOPPENHOEFER, B., BEHNISCH, R., EPPERLEIN, U., HOLZSCHUH, H.** 1994: Enantiomeric Odor Differences and Gas Chromatographic Properties of Flavors and Fragrances, *Perfumer and Flavorist*, Vol. 19, September/October. 1-3, 1-2 pp.
- KÖNIG, W. A., FRANCKE, W. and BENECKE, I.** 1982: Gas Chromatographic Enantiomer Separation of Chiral Alcohol's, *Journal of Chromatography*, 239, 227-231s.
- LEUFVÉN, A., BERGSTRÖM, G. and FALSEN, E.** 1984: Interconversion of Verbenols and Verbenone by Identified Yeasts Isolated From the Spruce Bark Beetle *Ips typographus*, *Journal of Chemical Ecology*, Vol.10, 9, 1349-1361 pp.
- LINDSRÖM, M., NORIN, T., BIRGERSSON, G. and SCHLYTER, F.** 1989: Variation of Enantiomeric Composition of α -Pinene in Norway Spruce, *Picea abies* and it's Influence on Production of Verbenol Isomers by *Ips typographus* in the Field, *Journal of Chemical Ecology*, Vol. 15, No 2, 541-548 pp.
- MALONEY, G.T.** 1978: *Chemicals From Pulp and Wood Waste Production and Applications*. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA.

- MATTSON, R.H.** 1984b: Turpentine, a by-product of the Craft Paper Industry, Part 2 Naval Stores Review, September- October, 4-8 pp.
- MATTSON, R.H.** 1984a: Turpentine, a By-Product of the Craft Paper Industry, Part 1, Naval Stores Review, July-August, 10-16 pp.
- MİROV, T. N., ZAVARİN, E., SNAJBERK, K.** 1966: Chemical Composition of the Turpentines of Some Eastern Mediterranean Pines in Relation to Their Classification, Phytochemistry, Vol. 5, 97-102 pp.
- NORİN, T.** 1989: Synthetic and Chemical Studies on Pheromones of Some Forest pest Insects, Pure & Appl. Chem., Vol.61, 547-550 pp.
- OAE.** 1987: Kızılçam, El Kitabı Dizisi 2, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Ankara.
- OGM.,** 1995: Orman zararlıları ile mücadele esasları, Tebliğ No:268, Tasnif No:IV-1519.O.G.M Matbaası, Ankara.
- POWELL, R.A., ADAMS, R. P.** 1973: Seasonal Variation in the Volatile Terpenoids of *Juniperus scopulorum* (Cupressaceae), American Journal of Botany, 60, 1041-1050 pp.
- PROSHİN, G. F.** 1962: Determination of Sulphur Compounds in Sulphate Turpentine İzv. Skikh Uchebn. Zavedenii Lesn. Zh.5, No 5, 161-167 pp.
- RENWICK, J.A., KRULL, I. S.** 1976: Selective Production of Cis- and Trans-Verbenol from (-) and (+) - α -Pinene by a Bark Beetle, Science 191, 199-201 pp.
- ROBERTS, D. R.** 1970: Within-Tree Variation of Monoterpene Hydrocarbon Composition of Slash Pine Oleoresin, Phytochemistry Vol.9, 809-815 pp.
- ROEBUCK, A., ADKİNS, H. :** Trans-1,2-Cyclohexanediol, Organic Syntheses, Collective Vol. 3, 217-129 pp.
- RUDİNSKY, J. A.** 1973: Multiple Functions of the Southern Pine Beetle Pheromone Verbenone, Environmental Entomology, Vol. 2, No. 4, 511-514 pp.

- RUDLOF VON, E.** 1972b: Seasonal Variation in the Composition of the Volatile Oil of the Leaves, Buds, and Twigs of White Spruce (*Picea glauca*), Canadian Journal of Botany, 50, 1595-1630 pp.
- SCHILLER, G., GRUNWALD, C.** 1987a: Cortex Monoterpene Composition in *Pinus brutia* Provenances Grown in Israel, Biochemical Systematics and Ecology, Vol. 15, No. 4, 389-394 pp.
- SCHILLER, G., GRUNWALD, C.** 1987: Resin Monoterpenes in Range-Wide Provenance Trials of *Pinus halepensis* Mill. In Israel, Silvae Genetica, 36, 3-4, 109-114 pp.
- SEREZ, M.** 1987: Bazı Önemli Kabuk Böcekleri ile Savaşta Feromonların Kullanılma Olanakları, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi, 99-131s.
- SEREZ, M., EROĞLU, M.** 1993: Kızılcım Zararlısı *Orthotomicus erosus* (Woll.) (*Col.: Scolytidae*)'a Karşı Feromonlu Tuzak Denemeleri, Orman Bakanlığı Uluslararası Kızılcım Sempozyumu, 18-23 Ekim 1993, .439s.
- SMITH, M. T., BUSH, G. R., PAYNE, T. L. and DICKENS, J. C.** 1988: Antennal Olfactory Responsiveness of Three Sympatric *Ips* Species (*Ips avulsus*, *Ips caligraphus*, *Ips grandicollis* to Intra-and Interspecific Behavioral Chemicals), Journal of Chemical Ecology, Vol. 14, No. 4, 1289-1304 pp
- THORIN, J., NOMMIK, H.** 1974: Monoterpene Composition of Cortical Oleoresin from Different Clones of *Pinus sylvestris*, Phytochemistry, Vol.13, 1879-1881 pp.
- WASSON, R. L., HOUSE, H. O.** 1964: Isoprone Oxide, Organic Syntheses (Rabjhon) Vol. IV .552-553 pp.
- YAZDANI, R., NILSSON, J. E.** 1986: Cortical Monoterpene Variation in Natural Populations of *Pinus sylvestris* in Sweden, Scandinavian Journal of Forest Research, Dep. For. Genet. & Pl. Physiol, SLU, S-901, 85-93 pp.
- ZAVARIN, E.** 1970: Qualitative and Quantitative Co-Occurrence of Terpenoids as a Tool for Elucidation of their Biosyntheses, Phytochemistry, Vol. 9, 1049-1063 pp.

ZAVARIN, E., MIROV, N. T. and SNAJBERK, K. 1966: Turpentine Chemistry and Taxonomy of Three Pines of South-eastern Asia, *Phytochemistry*, Vol.5, .91-96 pp.

ZAVARIN, E., MIROV, N.T. COOLING, E.N., SNAJBERK, K., COSTELLO, K. 1968: Chemical Composition of Turpentine from *Pinus khasya* , *Forest Science* Vol. 14, No 9, .55-61 pp.

ZERRUDO, E. G., EXCONDE and C. M. 1983: Carambas Recovery and Refining of Kraft Turpentine, *NSTA Technology Journal*, Apr-June (33).