



Sığla yağının sinamik asit ve alkollerinden elde edilen türevler

Nilay Teker¹ , Hakan Kolancılar^{2*} 

¹ Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 22030 Edirne

^{2*} Trakya Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, 22030 Edirne

Sorumlu Yazar: hakankolancilar@trakya.edu.tr

Özet

Ormanların kesilmesi ve aşırı üretim gibi sebeplerden günümüzde sığla ormanlarının miktarı çok düşmüştür. Sığla yağı, ağacın gövdesi kazınarak elde edilir. Bir zamanlar önemli bir ihraç maddesi olan sığla yağı günümüzde bu önemini kaybetmiştir. Kahverengimsi sarı renkte olup yarı sıvıdır. Acı bir tada ve sinamik aside benzer bir kokuya sahiptir. % 35-40 civarındaki sinamik asit, serbest ve ester halinde bulundurulur. %1 civarında uçucu yağa sahip olan sığla yağı aynı zamanda % 60 civarında sitoresin denilen triterpen asitleri de içerir. Çalışmamızda sığla yağı, Muğla Orman Bölge Müdürlüğü, Köyceğiz Orman İşletmesinden sağlandı. Yağ içinde bulunan sinamik asit esterleri alkollü KOH çözeltisi ile hidroliz edilerek potasyum sinamat ve alkollerle dönüştürülmüştür. Potasyum sinamat asitlendirilerek oluşan sinamik asit üzerinden metil ve etil esterlerine çevrilmiştir. Diğer parçalanma ürünü olan alkoller, asetat türevlerine dönüştürülmüştür. Bu oluşan esterler, ¹H NMR ve IR ve GC/MS gibi değişik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sığla yağı, sinamik asit, sinamil alkol, sinamil asetat, lityum alüminyum hidrür.

The obtained derivatives from cinnamic acid and alcohols of Turkish sweetgum balsam

Abstract

Due to the reasons such as cutting of forests and excessive production, the amount of sweetgum tree forests has declined. Turkish sweetgum balsam is obtained by injuring the tree trunk. Turkish sweetgum balsam, which was once an important export item, lost its importance today. It is brownish yellow and semi-liquid. It has a bitter taste and a similar smell to cinnamic acid. It contains about 35-40% cinnamic acid free and ester. Turkish sweetgum balsam, which has an essential oil of about 1%, also contains about 60% of the triterpene acids called storesin. In our study, Turkish sweetgum balsam was provided from Köyceğiz Forestry Administration, Muğla Forest Regional Directorate. Cinnamic acid esters found in balsam were hydrolyzed with alcoholic KOH solution. The cinnamic acid esters in the oil were hydrolyzed with an alcoholic KOH solution and converted into potassium cinnamate and alcohols. Potassium cinnamate was converted to methyl and ethyl esters over cinnamic acid formed by acidification. The alcohols which other degradation products were converted into acetate derivatives. These formed esters were characterized by various techniques such as ¹H NMR, IR and GC/MS.

Keywords: Turkish sweetgum balsam, cinnamic acid, cinnamyl alcohol, cinnamyl acetate, lithium aluminum hydride.

1. Giriş

Altingiaceae (eskiden *Hamamelidaceae* ailesinden kabul edilirdi) ailesinin önemli bir sınıfı olan *Liquidambar* cinsi, 4 türe sahiptir ve dünyada Türkiye, Amerika ve Çin gibi çok dar bir bölgede yayılış gösterir (Gürbüz ve ark., 2013; Ürker, 2014). Türkiye'nin güney-batı kıyılarında, Muğla ilinde

özellikle Köyceğiz, Fethiye, Ula ve Marmaris (Hafizoğlu ve ark., 1996) gibi yerleşim yerlerinde yayılış gösteren tür *Liquidambar orientalis* Miller (oriental sweetgum (Öztürk ve ark., 2008), Turkish sweetgum (Charehsaz ve ark., 2016))'dir. Ülkemizde, Sığla ağacı veya Günlük ağacı olarak bilinen bu ağaç, relik ve endemik bir tür olup gövdesinin kazınması ile bir balsam (reçine) salar. Bu balsam, sığla veya sığla yağı (Sweetgum, *Styrax liquidus*, Turkish sweetgum balsam (Gürbüz ve ark., 2013), *Styrax*, *Styrax* (Sağdıç ve ark., 2005), Levant *styrax* (Hafizoğlu ve ark., 1996) olarak bilinir. Sığla yağı olarak adlandırılan bu balsamın trigliserid (yağ) içermediğini unutmamız gerekir.

Sığla ağacı, görünüm olarak çınar ağacına benzemekle birlikte çınara göre daha açık renkli ve daha ufak olan yapraklar 5 loplu olup lop kenarları daha keskin dişlidir. 25-30 metreye kadar boylanan ağaçlar 200-300 yıl yaşayabilirler. Tohum, kök ve kütük sürgünlerden çoğalırlar (İstek, 1994). Sığla ağacının kapladığı alan 1947 yılında 7000 hektar iken bu alan günümüzde (2012) 2000-2500 hektara kadar düşmüştür. Bunun nedenleri, ormanların hem tarım arazisi kazanmak hem de bina inşa etmek için kesilmesinin yanında yanlış tarımsal su kullanımına bağlı yaşanan kuraklıklar ve iklim değişikliği ile kaçak ve fazla Sığla yağı üretimi sonucu ağaçların verimliliğini kaybetmesidir. Sığla ormanlarının kapladığı alan düşerken sığla yağ üretimi de düşmüştür. 1940 yıllarında 200 tona varan sığla yağ üretimi 2000'li yıllarda 3000-127 kilogramlar ile bahsedilen rakamlara gerilemiştir (Ürker, 2014).

Sığla yağı, kahverengimsi sarı renkte olup yarı sıvı, yapışkan ve opak bir görünüme sahiptir. Karakteristik acı bir tada ve sınnamik aside benzer bir kokuya sahiptir. Özgül ağırlığı 1,091-1,113, asid sayısı 50-85 ve sabunlaşma sayısı 160-180 gibi özelliklere sahip olan yağ suda çözünmeyip benzen, eter, aseton gibi çözücülerde çözünür (Hafizoğlu ve ark., 1996). Sığla yağı, toplam ağırlığın % 30-45 oranında sınnamik asidi (tarçın asidi) hem serbest hem de ester halinde bulundurur (Charehsaz ve ark., 2016). Bu yağın kimyasal yapısı değişik araştırmacılar tarafından araştırılmış olup kullanmış oldukları yöntem ve cihazlar farklı olduğundan ve çalışmaların eski tarihlere denk gelmesi nedeniyle farklı sonuçlar bulunmuştur.

Guenther (Hafizoğlu ve ark., 1996) sığla yağının bileşenlerini, stirasin (sınnamil sınnamat), 3-fenilpropil sınnamat, etil sınnamat, benzil sınnamat, 3-fenilpropil alkol, benzil alkol, sınnamil alkol, stiren, stirokamfen, vanilin ve naftelen, Tanker ve Sayron (1974), sınnamik asit ve esterleri (sınnamil, fenilpropil, benzil, etil), stiren, vanilin, fenilpropanol, benzil alkol, sınnamaldehit, benzaldehit ve storesin, Hafizoğlu ve arkadaşları (1996) ise etilen glikol, 3-heptanol, 2,3-butandiol, 3-fenilpropil alkol, sınnamil alkol, sınnamik asit, p-hidroksisınnamik asit bulunduğunu ileri sürmüşlerdir. Hovaneissian ve arkadaşlarının ticari sığla yağında yapmış oldukları bir çalışmada ise şimdiye kadar rastlanmayan ve yağın büyük bir kısmını oluşturan benzil benzoat ve benzoik asit, isovanilin, sınnamik asit ve az miktarda benzil sınnamat bulmuşlardır (Hovaneissian ve ark., 2008). Bu beklenmedik farklılık, çalışılan ticari ürünün şirket tarafından hazırlanma şekline bağlanabilir. Şirket iki farklı sığla yağını (Türk ve Amerikan sığla yağı) karıştırmış olabilir.

Sığla yağı ayrıca % 60'a yakın oranda sitoresin denilen triterpen asitleri de içerir. Sitoresin bazı araştırmacılara göre tek madde (Berkel ve Huş, 1945) bazılarına göre iki (Huneck, 1963), bazılarına göre de üç maddeden (Tanker ve Sayron, 1974; Hafizoğlu ve ark., 1996) oluşur. Bu farklılığı, yöntem ve teknik cihaz yetersizliğine bağlayabiliriz. Bu üç asit oleanolik, 3-epioleanolik ve likuidambronovik asitlerdir. Oleanolik asidin, HL-60 hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda güçlü bir büyüme inhibitörü olduğu bulunmuştur (Wang ve ark., 2006).

Sığla yağının içerdiği uçucu yağlar (esansiyel yağ) üzerine yapılan araştırmalarda uçucu yağ miktarının en fazla % 1 oranında olduğu bulunmuştur (Fernandez ve ark., 2005). Hafizoğlu ve arkadaşları (1996) uçucu yağ miktarını yaklaşık % 0,5 bulmuşlardır. Lee (2009) ve Kim'de (2008) sığla yağının uçucu bileşenlerini çalışmışlar ve elde ettikleri sonuçlar Hafizoğlu'nun sonuçları ile birlikte Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Sığla yağının uçucu bileşenleri (%)

Bileşikler	Hafizoğlu	Kim
Stiren	89,5	1,56
α -Pinen	7,2	1,02
Kamfen	0,3	
β -Pinen	1,1	0,15
β -Mirsen	+	
Benzaldehid		0,47
Benzil alkol		1,22
α -Fellandren	+	
Metilstiren	+	
α -Terpinen	+	
p-Simen	+	
Limonen	0,3	
γ -Terpinen	+	
Asetofenon	0,2	0,19
Terpinolen	+	
p-Etilfenol	0,2	
1-fenil-1-etanol		0,17
4-Terpineol	+	
α -Terpineol	+	
3-Fenilpropanol	0,2	
Sinnamaldehyd	+	0,24
Sinnamil alkol	0,3	45,07
Hidrosinnamil alkol		41,13
Etil sinnamat	+	
β -Karyofilen		3,60

(+); % 0,1 den daha düşük miktarları ifade eder

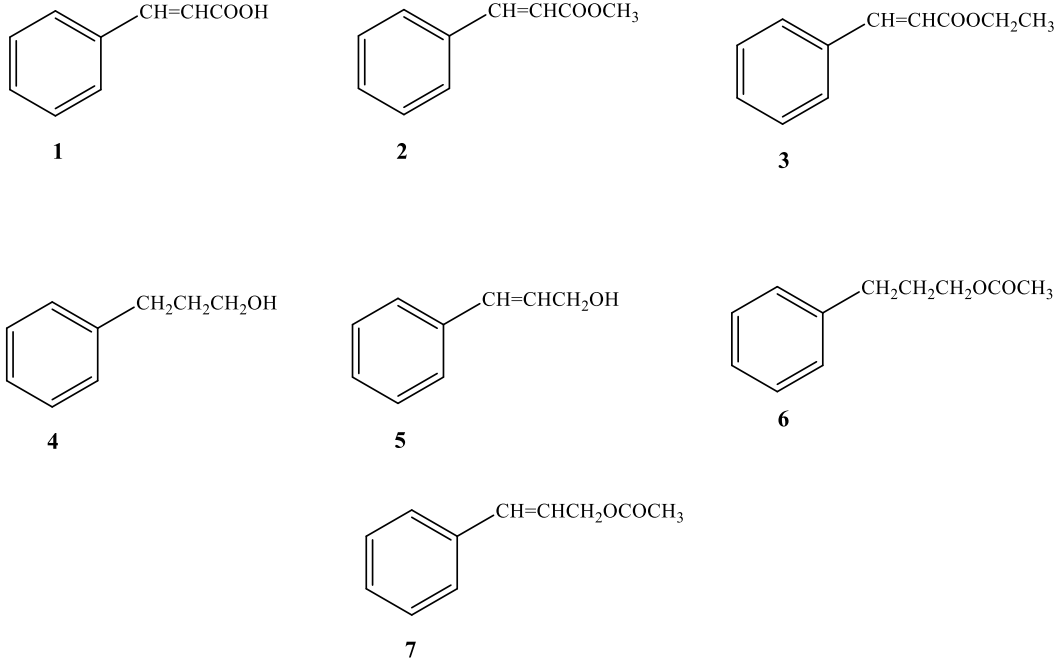
Sığla yağı, ilaç ve kozmetik özellikle parfümeri sanayinde kullanılır. Parfümeri sanayinde genelde % 1-3 oranında bağlayıcı (fiksator) olarak kullanılır. Fakat daha farklı ve daha ucuz bağlayıcılar piyasaya çıktığından sığla yağı eski önemini kaybetmiştir. Anadolu'da halk tarafından farmakolojik özelliklerinden dolayı haricen veya dahilen kullanılmaktadır. İyi bir balgam söktürücü (ekspektoran) olduğundan dahilen 1-2 gramı aşmayacak şekilde alındığında astım, bronşit, akciğer hastalıklarına iyi gelmektedir. Haricen ise dudak çatlaklarında, yanıklarda, yaralarda, uyuz ve mantar gibi cilt hastalıklarında, böcek kovucu olarak ve böcek ısırıklarından sonraki acıyı almak için pomat halinde kullanılır (İstek, 1994; Gürbüz ve ark., 2013). Peptik ülser tedavisinde, sığla yağının bal ile 1:5 oranında karıştırılması veya dövülmüş kuru nohut ile karıştırılması ile elde edilen macunun yenmesi tavsiye edilir (Honda ve ark., 1996). Bilimsel çalışmalarda, antibakteriyal (Sağdıç ve ark., 2005), genotoksik ve sitotoksik (Karadeniz ve ark., 2011), anti-ülserik (Gürbüz ve ark., 2013), antioksidant (Andrikopoulos ve ark., 2003; Topal ve ark., 2008), sedatif ve antikonvülsan (Guo ve ark., 2011) gibi biyolojik aktivite gösterdiği ayrıca yaralara iyi geldiği (Öçsel ve ark., 2012) bulunmuştur.

Sığla yağının esansiyel yağı birçok parfümün bileşiminde kullanılır. Yapılan çalışmalarda bu esansiyel yağın, antifungal (Lee ve ark., 2009; Onaran ve Bayan, 2016) ve nematisidal aktivite (Kim ve ark., 2008) gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Sığla yağının canlı bir organizmadaki toksikolojik etkisi hakkında herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Fakat Avrupa Komisyonunun Tüketilen ürünler üzerine çalışan Bilim Komite'sine göre sığla yağı alerjenik potansiyele sahiptir ve kontak bir alerjen olarak tanımlanmıştır. Bu yüzden kozmetiklerde kullanıldığında tüketicilerin uyarılması gerekmektedir (Charehsaz ve ark., 2016).

Bu çalışmanın amacı, sığla yağını meydana getiren serbest ve ester halinde bulunan sinnamik asiti bazik hidroliz ile saf olarak elde etmek ve bu bileşiğin parfümeride kullanılan katma değeri yüksek

türevlerine dönüştürmektir. Ayrıca ester hidrolizi sonucu oluşan alkollerin asetat türevlerini sentezlemektir. Elde edilecek her iki grup esterde kokulu bileşikler olup parfümeri sanayinde kullanılmaktadır.



Şekil 1. Sıgla yağının Sınnamik asit ve alkollerinden elde edilen türevler

2. Materyal ve Metod

2.1. Bitki Materyali

Sıgla ağacının (*L. orientalis*) kazınması ile elde edilen sıgla yağı Muğla Orman Bölge Müdürlüğü, Köyceğiz Orman İşletmesinden tedarik edilmiştir. Sıgla yağı kullanılıncaya kadar buzdolabında 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

2.2. Kimyasallar ve Cihazlar

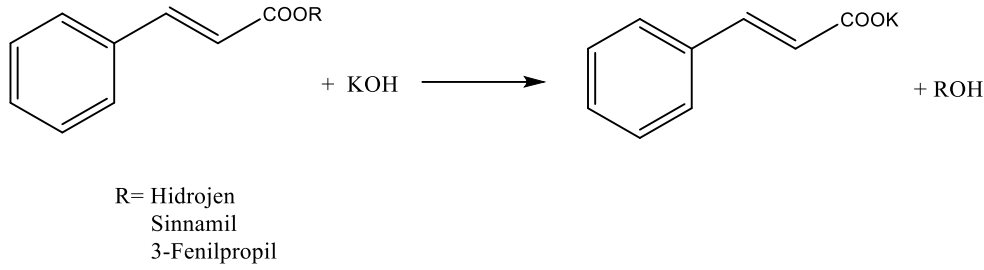
Deneyde kullanılan bütün kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmasından satın alınmış ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. NMR spektrumları, Varian 300 MHz nükleer manyetik rezonans spektrometresiyle kaydedilmiştir. IR spektrumları, Shimadzu IR 470 infrared spektrometresi yardımıyla oluşturulmuştur. Thermo Scientific DSQ Single Quadrupole GC/MS cihazı ile kromatografik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.3. Sıgla Yağının Hidrolizi (Hafizoğlu ve ark., 1996)

250 mL’lik bir balona 12,0050 g sıgla yağı tartılmış ve üzerine 50 mL etil alkol konularak çözünmesi sağlanmıştır. Karışım üzerine 200 mL 0,5 M’lık etanollü potasyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek 75-80 °C’de 2 saat ısıtılmıştır. Bu sürenin sonunda balonda sarı renkli potasyum sınımat çökeltileri görülmüştür. Çökelti süzülerek potasyum sınımat süzgeç kağıdı üzerinde toplanmıştır. Esterin parçalanması ile oluşan alkoller süzüntüden almak için süzüntü 100 mL dietileter ile iki defa ekstrakte edilmiştir. Elde edilen dietileter çözeltisi susuz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra çözücü rotevaporatörle uçurularak alkoller (2,3134 g, % 19,27) elde edilmiştir. Bu karışım daha sonra incelenmek amacı ile buzdolabına kaldırılmıştır. Dietileter ekstratından geriye kalan çözelti yarıya kadar uçuruldu ve tekrar sarı renkli potasyum sınımat çökeltilerinin oluştuğu görülmüştür. Oluşan bu çökeltiler de süzülerek daha önce elde edilen çökeltilerle birleştirilmiştir. Toplanan bu maddeler

500 mL’lik bir behere alınmış ve üzerine 200 mL saf su konularak bir süspansiyon oluşturulmuştur. Buz banyosuna alınan bu behere yavaş yavaş der.HCl ilave edilerek potasyum sınnamatın sınnamik aside dönüşmesi sağlanmıştır. Çözeltinin asitliği pH kağıdı ile kontrol edilerek dönüşümün tam olması sağlanmıştır. Çökelti süzülerek, açık havada kurutulmuş ve 4,2335 g (% 35,26) sınnamik asit (**1**) elde edilmiştir. Beyaz renkli olan bu katı maddenin erime noktası 132-135 °C olarak tespit edilmiştir.

$^1\text{H NMR}$ (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). FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3645, 3460, 3310, 2975, 1681, 1626, 1446, 1418, 1338, 1309, 1282, 979, 929, 867, 761, 701, 672.



Şekil 2. Sınnamik asit esterlerinin hidrolizi

2.4. Sınnamik Asitten Metil Sınnamat Sentezi (Schulz ve ark., 2010)

100 mL’lik bir balona 0,6008 g (4,06 mmol) sınnamik asit alınmıştır. Balona 25 mL metil alkol konularak çözünmesi sağlanmıştır. Buz banyosuna konulan balona 0,3 mL (4,14 mmol) tiyonil klorür ilave edilmiş ve buz banyosundan uzaklaştırılan balon oda sıcaklığında 4,5 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığına ince tabaka kromatografisi ile karar verilmiştir. Balondaki karışım 10 mL su ile seyreltilerek 10 mL metilen klorür ile 3 defa ekstrakte edilmiştir. Sulu faz atılıp organik faz susuz sodyum sülfat yardımıyla kurutulmuştur. Kurutucu süzülerek elde edilen organik faz rotevaporatör yardımıyla uçurularak 0,4684 g (% 71,13) verimle metil sınnamat (**2**) elde edilmiştir.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 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).

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3438, 3336, 3080, 3055, 2978, 2851, 1753, 1651, 1574, 1472, 1344, 1319, 1191, 1012, 885, 782, 706, 502.

2.5. Sınnamik Asitten Etil Sınnamat Sentezi (Schulz ve ark., 2010)

100 mL’lik bir balona 0,6022 gram (4,07 mmol) sınnamik asit ve üzerine 25 mL etil alkol konularak çözünmesi sağlanmıştır. Buz banyosuna konulan balona 0,3 mL (4,14 mmol) tiyonil klorür ilave edilmiş ve buz banyosundan uzaklaştırılan balon, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyonun tamamlandığına ince tabaka kromatografisi ile karar verilmiştir. Balondaki karışım 10 mL su ile seyreltilerek 10 mL metilen klorür ile 3 defa ekstrakte edilmiştir. Sulu faz atılıp organik faz susuz sodyum sülfat yardımıyla kurutulmuştur. Kurutucu süzülerek elde edilen organik faz rotevaporatör yardımıyla uçurularak 0,2231 g (% 31,10) verimle etilsınnamat (**3**) elde edilmiştir.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 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).

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.

2.6. Sınnamik Asitten 3-Fenil-1-Propanol Sentezi (Hu ve ark., 2005)

100 mL'lik bir balona azot gazı altında 0,1880 g (4,95 mmol) lityum alüminyum hidrür ve 13,5 mL kuru tetrahidrofuran konularak süspansiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Üzerine 20 mL kuru tetrahidrofuranda çözülmüş 0,2508 g (1,69 mmol) sınnamik asit ilave edilip oda sıcaklığında 4 saat karıştırılmıştır. Sürenin sonunda 13,5 mL su ilave edilerek reaksiyona girmemiş lityum alüminyum hidrürün fazlası hidroliz edilmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğundan bir buz banyosunda soğutulan balonun içindeki karışım, su ilave edildikçe griden başlayarak kirli sarı ve beyaz renge döndüğü gözlemlenmiştir. Ortam berrak oluncaya kadar 1 N HCl ilave edilmiştir. Karışım, 10 mL dietil eterle üç defa ekstrakte edilmiştir. Sulu faz atılıp organik faz susuz sodyum sülfat yardımıyla kurutulmuştur. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrılmıştır. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak 0,2152 g (% 93,5) verimle 3-fenil-1-propanol (**4**) elde edilmiştir.

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).

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

2.7. Metil Sınnamattan Sınnamil Alkol Sentezi (Nunez ve Martin, 1990)

100 mL'lik bir balona azot gazı altında 0,1138 g (3,0 mmol) lityum alüminyum hidrür ve 25 mL kuru dietiler konularak süspansiyon çözeltisi hazırlanmıştır. Balon bir buz banyosuna konularak 0-5 °C'ye getirilmiş ve balona 0,1316 g (0,99 mmol) susuz alüminyum klorür yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım 10 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine 4 mL kuru dietilerde hazırlanmış 0,4008 g (2,47 mmol) metil sınnamat çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 2,5 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyonun bitip bitmediğini anlamak için ince tabaka kromatografisi yapılmıştır. Reaksiyonu sonlandırmak için balona % 5'lik sulu HCl çözeltisinden 50 mL ilave edilmiş ve karışım 15 dakika karıştırılmıştır. Karışım 10 mL dietil eter ile 3 defa ekstrakte edilmiştir. Sulu faz atılıp organik faz susuz sodyum sülfat yardımıyla kurutulmuştur. Kurutucu süzülerek organik fazdan ayrılmıştır. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak 0,2530 g (% 76,34) sınnamil alkol (**5**) elde edilmiştir. Beyaz katı olan bu maddenin erime noktası 30-34 °C olarak tespit edilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7,40-7,25 (m, 5H), 6,62 (d, 1H), 6,37 (dt, 1H), 4,33 (d, 2H).

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3387, 3055, 2953, 2876, 1651, 1472, 1293, 1114, 1038, 987, 808, 757, 706.

2.8. Sığla Yağındaki Estere Bağlı Alkol Bileşiklerinin Belirlenmesi

Sığla yağının hidrolizinden elde edilen alkollerin tespiti Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır. Cihazda kullanılan kolon Zebron ZB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) olup detektör sıcaklığı 60-300 °C'ye ayarlanarak cihaza verilen maddelerin helyum ile taşınması sağlanmıştır. Maddelerin birbirinden iyi ayrılması için cihaza uygulanan metot; Fırın başlangıç sıcaklığı 60 °C (5 dakika), 60-200 °C (dakikada 5 °C), 200 °C (5 dakika), 200-260 °C (dakikada 10 °C), ve 260 °C (20 dakika) şeklindedir.

2.9. Sığla Yağının Hidrolizinden Elde Edilen Alkol Bileşiklerinin Esterleşmesi (Jain ve ark., 1998)

Çift boyunlu bir balona 15 mL metilen klorür, 0,5056 g alkol karışımı ve 1 mL piridin konulmuştur. Balon boyunlarından birine bir geri soğutucu diğerine ise bir damlatma hunisi takılmıştır. Damlatma hunisine 5 mL metilen klorür ve 0,5 mL (7,03 mmol) asetil klorürden oluşan çözelti konulmuştur. Balondaki karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla karışırken damlatma hunisindeki çözelti damla damla balona ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışıma, 1:1 oranında su ile der.HCl'in karıştırılarak hazırlanan çözeltisinin 20 mL'si ilave edilmiştir. Bu karışım ekstraksiyon balonuna alındıktan sonra oluşan organik faz ayrılmıştır. Sulu faz,

10 mL metilen klorür ile 3 defa ekstrakte edilmiştir. Organik fazlar birleştirildikten sonra susuz sodyum sülfat yardımıyla kurutulup süzölmüştür. Organik çözücü rotevaporatörle uçurularak 0,4379 g (% 66,5) ester karışımı elde edilmiştir. Bu ester bileşiklerinin tespiti Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır. Alkollerin tespitinde kullanılan kolon ve şartlar kullanılmıştır. Yapılan analiz sonucu elde edilen verilere göre sığla yağından elde edilen alkol bileşiklerinin esterleştirildiği görölmüştür. Esterleşen karışımın, % 39,68'inin 3-fenilpropil asetat (6) ve % 49,81'inin de sinnamil asetat (7) olduğu belirlenmiştir.

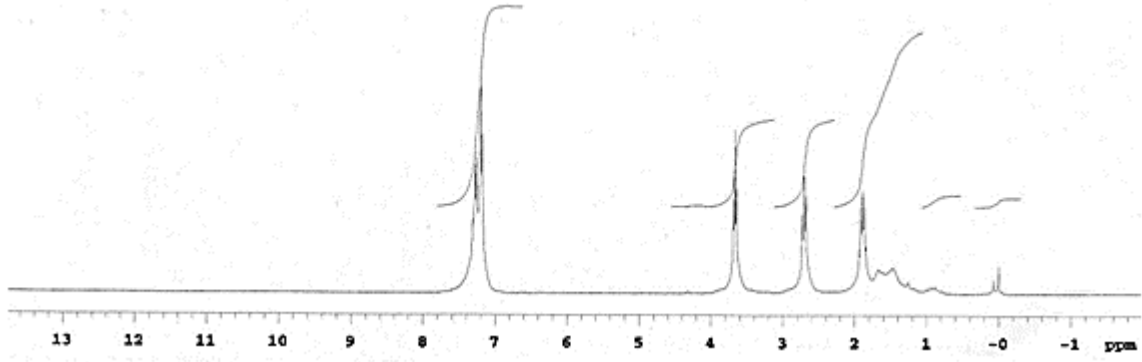
3. Bulgular ve Tartışma

Sığla yağı, sınnamik asidi serbest veya ester halinde bulundurur. Hafizoğlu ve arkadaşlarının kullanmış oldukları bazik hidroliz yöntemi biraz değiştirilerek çalışmamıza uyarlanmıştır. (Hafizoğlu ve ark., 1996). Onlar denemelerinde, bazik hidroliz gerçekleşikten sonra ortamı asitlendirmişlerdir. Fakat böyle yapınca potasyum tuzu halindeki sınnamik asit serbest hale geçmiş olacak ve organik bir çözücü ile çekildiğinde hem bu asitler hem de esterin alkol kısmı organik çözücüye geçmiş olacaktır. Alkoller, bir sonraki aşamada esterlerine dönüştürüleceklerinden sınnamik asitten ayrı olmaları gerekmektedir. Bu çalışmada, sığla yağı (12,0050 g) 0,5 M etanollü potasyum hidroksid ile hidroliz edilmiş, organik çözücü ile alkoller reaksiyon ortamından çekilmiş (% 19,27) ve geriye kalan sulu ortam asitlendirilerek sınnamik asit (1) (% 35,26) elde edilmiştir. Sınnamik asidin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 7,80 ve 6,47 ppm'deki dublet piklerin çift bağa, 7,59-7,27 ppm'deki multipler piklerinin aromatik halkaya ait olduğu belirlenmiştir. Sınnamik asitteki karboksilik asit grubu, infrared spektrumunda görölen 3460 cm⁻¹ (O-H) ve 1681 cm⁻¹ (C=O) bantlar ile ispatlanmıştır. Bu veriler elde ettiğimiz bileşiğin sınnamik asit olduğunu kanıtlamaktadır.

Elde edilen sınnamik asit, tiyonil klorür varlığında metil ve etil alkoller kullanılarak metil (% 71,13) ve etil (% 31,10) esterlerine çevrilmiştir. (Schulz ve ark., 2010). Metil sınnamatın (2), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, 7,72 ve 6,42 ppm'deki dublet piklerin çift bağa, 7,69-7,27 ppm' deki multipler piklerin aromatik halkaya, 3,82 ppm'deki singlet pikin ise metil grubuna ait olduğu belirlenmiştir. Infrared spektrumunda ise sınnamik asitte görölen yayvan hidroksid grubunun yok olduğu ve 1753 cm⁻¹'de karbonil bandının olduğu görölmüştür. Bu veriler metil sınnamatın sentezlendiğini göstermiştir.

Etil sınnamatın (3) ¹H NMR spektrumu, 7,67 ve 6,42 ppm'deki dublet piklerin çift bağa, 7,53-7,25 ppm'deki multipler piklerin aromatik halkaya, 4,26 ppm'deki kvartet piklerin metilen grubuna, 1,34 ppm' deki triplet pikin ise metil grubuna ait olduğunu göstermektedir. Infrared spektrumunda 1727 cm⁻¹'de karbonil gerilmesine ait pik görölmüştür. Bu verilerden faydalanılarak bileşiğin etil sınnamat olduğu kanıtlanmıştır.

Hu ve arkadaşları, sınnamik asidin dimetoksi türevini lityum alüminyum hidrür ile karbonil grubunu indirgeyerek dimetoksi sinnamil alkol elde ettiler (Hu ve ark., 2005). Sınnamik aside bu deney şartları uygulandığında 3-fenil-1-propanol (4) (% 93,48) elde edilmiştir. Bu bileşiğin, Şekil 3'te görölen ¹H NMR spektrumu incelendiğinde 7,31-7,19 ppm'deki multipler 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 görölmüştür. İki triplet bir pentet pik sistemi üç tane komşu metilen grubunun bir kanıtıdır. Hu ve arkadaşlarının indirgenme ürününde bulunan 5,5-6 ppm civarındaki çift bağa ait pik, bu bileşikte bulunmadığı görölmüştür. Reaksiyon şartlarında, sınnamik asidin hem çift bağ hem de karbonil grubunun indirgenmediği görölmüştür. Infrared spektrumundaki 3361 cm⁻¹ pik hidroksil gerilmesine aittir. Bu veriler, 3-fenil-1-propanolün kanıtı için yeterlidir.



Şekil 3. 3-Fenil-1-propanolün ¹H NMR spektrumu

Metil sinamat, lityum alüminyum hidrür ve alüminyum klorür varlığında sadece karbonil grubu indirgenerek sinamil alkol (**5**) (% 76,34) elde edilmiştir. (Nunez ve Martin, 1990). Sinamil alkolün ¹H NMR spektrumunda, 7,40-7,25 ppm'de multiplet pik (aromatik halka), 6,62 ppm'de dublet pik ve 6,37 ppm'de dubletin triplet piki (çift bağ) ve 4,33 ppm'de dublet pik (metilen) görülmüştür. Infrared spektrumunda ise 3387 cm⁻¹'deki yayvan hidroksil bandı sinamil alkolün sentezlendiğini kanıtlamıştır.

Sığla yağının alkali hidrolizinden elde edilen alkol bileşenlerinin analizi GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Bunun sonucunda iki pik elde edilmiştir. Alıkonma zamanı 18,4 dakika olan pikin % 35,47'lik bir alana ve 136 molekül ağırlığına sahip 3-fenil-1-propanol olduğuna 20,9 dakika alıkonulan pikin ise % 64,53'lik bir alana ve 134 molekül ağırlığına sahip sinamil alkol olduğuna karar verilmiştir.

Karışım halinde elde edilen alkol bileşikleri asetil klorür ile asetat esterlerine dönüştürülmüştür (Jain ve ark., 1998). Analiz yine GC-MS cihazı ile yapılmıştır. Alıkonma zamanı 21,85 dakika olan pikin % 39,68'lik bir alana ve 178 molekül ağırlığına sahip 3-fenilpropil asetat (**6**) olduğu, 23,95 dakika alıkonulan pikin ise % 49,81'lik bir alana ve 176 molekül ağırlığına sahip sinamil asetat (**7**) olduğu görülmüştür.

Sığla yağının alkali hidrolizinden elde edilen sinamik asit ve alkollerin esterleşmesi sonucu elde edilen ürünler Tablo 2'dedir. Tablodan da görüleceği gibi, iyi verimler ile esterler sentezlenmiştir.

Tablo 2. Sığla yağının hidrolizi sonucu oluşan ürünler

Oluşan ürünler	% Verim
Sinamik asit (1)	35,26
Metil sinamat (2)	71,13
Etil sinamat (3)	31,10
3-Fenil-1-propanol (4)	93,48
Sinamil alkol (5)	76,34
3-Fenilpropil asetat (6)	39,68
Sinamil asetat (7)	49,81

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada sığla yağının içermiş olduğu esterlerin alkali hidrolizi sonucu sinamik asit (**1**) (% 35,26) ve esterin içermiş olduğu alkol bileşikleri (% 19,27) elde edilmiştir. Sinamik asit, metil alkol ile metil sinamatı (**2**) (% 71,13) ve etil alkol ile etil sinamatı (**3**) (% 31,10) vermiştir. Sinamik asit, lityum alüminyum hidrür ile indirgenerek 3-fenil-1-propanol (**4**) (% 93,5) elde edilmiştir. Ayrıca metil sinamatın aynı indirgeyici ile indirgenmesinden sinamil alkol (**5**) (% 76,34) oluşmuştur. Hidroliz sonucu oluşan alkol karışımının % 35,47'sinin 3-fenil-1-propanol ve % 64,53'ünün de sinamil alkol

olduğu belirlenmiştir. Bu karışım asetil klorür ile asetat esterlerine çevrilmiştir. Esterleşen karışımın, % 39,68'inin 3-fenilpropil asetat (6) ve % 49,81'inin de sinnamil asetat (7) olduğu belirlenmiştir. Hem alkol hem de ester karışımlarının tespiti Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi cihazı ile yapılmıştır.

Her iki şekilde elde edilen esterler ticari olarak satılmakta olup parfümeri sanayinde kullanılan kokulu bileşiklerdir. Sığla yağının üretimi arttırılıp alkali hidrolizi ile elde edilecek katma değeri yüksek kokulu bileşiklerin elde edilmesi ülkemizin ekonomisine katkı sağlayacağı bir gerçektir.

Kaynaklar

Andrikopoulos, N.K., Kaliora, A.C., Assimopoulou, A.N., Papapeorgiou, V.P. (2003). Biological Activity of Some Naturally Occurring Resins, Gums and Pigments Against In Vitro LDL Oxidation. *Phytotherapy Research* 17: 501–507.

Berkel, A., Huş, S. (1945). Sığla Ağacı Ormanları ve Sığla Yağı Üzerine Araştırmalar. *Ankara Yüksek Ziraat Enstitüsü Dergisi* 3(1):5-10.

Charehsaz, M., Reis, R., Helvacıoğlu, S., Sipahi, H., Güzelmeriç, E., Acar, E.T., Çiçek, G., Yeşilada, E., Aydın, A. (2016). Safety evaluation of styrax liquidus from the viewpoint of genotoxicity and mutagenicity. *Journal of Ethnopharmacology* 194:506–512.

Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A.M., Perichet, C., Delbecque, C., Arnaudo, J.F. (2005). Chemical composition of the essential oils from Turkish and Honduras Styrax. *Flavour And Fragrance Journal* 20:70–73.

Guo, J., Duan, J., Tang, Y., Li, Y. (2011). Sedative and anticonvulsant activities of styrax after oral and intranasal administration in mice. *Pharmaceutical Biology* 49(10):1034–1038.

Gürbüz, İ., Yeşilada, E., Demirci, B., Sezik, E., Demirci, F., Başer, K.H.C. (2013). Characterization of volatiles and anti-ulcerogenic effect of Turkish sweetgum balsam (*Styraxliquidus*). *Journal of Ethnopharmacology* 148:332–336.

Hafızoglu, H., Reunanen, M., İstek, A. (1996). Chemical Constituents of Balsam from *Liquidambar orientalis*. *Holzforschung* 50:116-117.

Honda, G., Yeşilada, E., Tabata, M., Sezik, E., Fujita, T., Takeda, Y., Takaishi, Y., Tanaka. (1996). Traditional medicine in Turkey VI. Folk medicine in West Anatolia: Afyon, Kütahya, Denizli, Muğla, Aydın provinces. *Journal of Ethnopharmacology* 53:75-87.

Hovaneissian, M., Archier, P., Mathe, C., Culioli, G., Vieillescazes, C. (2008). Analytical investigation of styrax and benzoin balsams by HPLC- PAD-fluorimetry and GC-MS. *Phytochemical Analysis* 19:301–310.

Hu, L.H., Zou, H.B., Gong, J.X., Li, H.B., Yang, L.X., Cheng, W., Zhou, C.X., Bai, H., Gue'ritte, F., Zhao, Y. (2005). Synthesis and Biological Evaluation of a Natural Ester Sinenin and Its Synthetic Analogues, *Journal of Natural Products* 68:342-348.

Huneck, S. (1963). Triterpene-IV: Die Triterpensuren des Balsams von *Liquidambar orientalis* Miller. *Tetrahedron* 19(3):479-482.

İstek, A. (1994). Sığla yağı (*Storax*)'nın Kimyasal Bileşenleri. [Yüksek Lisans] Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, TÜRKİYE.

Jain, R.K., Piskorz, C.F., Huang, B.G., Locke, R.D., Han, H.L., Koenig, A., Varki, A., Matta, K.L. (1998). Inhibition of L- and P-selectin by a rationally synthesized novel core 2-like branched structure containing GalNAc-Lewisx and Neu5Aca2–3Galb1–3GalNAc sequences. *Glycobiology* 8(7):707-717.

Karadeniz, B., Ülker, Z., Alpsoy, L. (2011). Genotoxic and cytotoxic effects of storax in vitro. *Toxicology and Industrial Health* 29(2):181–186.

Kim, J., Seo, S.M., Lee, S.G., Shin, S.C., Park, I.K. (2008). Nematicidal Activity of Plant Essential Oils and Components from Coriander (*Coriandrum sativum*), Oriental Sweetgum (*Liquidambar orientalis*), and Valerian (*Valeriana wallichii*) Essential Oils against Pine Wood Nematode (*Bursaphelenchus xylophilus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56:7316–7320.

Lee, Y.S., Kim, J., Lee, S.G., Oh, E., Shin, S.C., Park, I.K. (2009). Effects of plant essential oils and components from Oriental sweetgum (*Liquidambar orientalis*) on growth and morphogenesis of three phytopathogenic fungi. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 93:138–143.

Nunez, M.T., Martin, V.S. (1990). Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)-7-Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*. *Journal of Organic Chemistry* 55:1928-1932.

Onaran, A., Bayan, Y. (2016). Antifungal Activity of *Liquidambar Orientalis* L., and *Myrtus Communis* L. Against Some Plant Pathogenic Fungi. *Scientific Papers. Series A. Agronomy* 59:360-364.

Öçsel, H., Teke, Z., Sacar, M., Kabay, B., Düzcan, S.E., Kara, İ.G. (2012). Effects of Oriental Sweet Gum *Storax* on Porcine Wound Healing. *Journal of Investigative Surgery* 25:262–270.

Öztürk, M., Çelik, A., Güvensen, A., Hamzaoğlu, E. (2008). Ecology of tertiary relict endemic *Liquidambar orientalis* Mill. forests. *Forest Ecology and Management* 256:510–518.

Sağdıç, O., Özkan, G., Özcan, M., Özçelik, S. (2005). A Study on Inhibitory Effects of Sığla Tree (*Liquidambar orientalis* Mill. var. *orientalis*) *Storax* Against Several Bacteria. *Phytotherapy Research* 19:549–551.

Schulz, M.J., Wang, Y., Ghergurovich, J.M. (2010). Prolyl hydroxylase inhibitors, Patent WO 2010/059555

Tanker, M., Sayron, E. (1974). *Styrax Liquidus* Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar. *Ankara Eczacılık Fakültesi Mecmuası* 4:108-148.

Topal, Ü., Sasaki, M., Goto, M., Otles, S. (2008). Chemical compositions and antioxidant properties of essential oils from nine species of Turkish plants obtained by supercritical carbon dioxide extraction and steam distillation. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 59(7-8):619-634.

Ürker, O. (2014). Çevre Etiği Bağlamında Anadolu Sığla Ormanları. [Doktora tezi] Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara, TÜRKİYE.

Wang, F., Hua, H., Pei, Y., Chen, D., Jing, Y. (2006). Triterpenoids from the Resin of *Styrax tonkinensis* and Their Antiproliferative and Differentiation Effects in Human Leukemia HL-60 Cells. *Journal of Natural Products* 69:807-810.

Başvuru tarihi: 11.09.2020 Yayına kabul edildiği tarih: 28.09.2020