



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ANTEP FISTIĞI DAL GÜVESİNİN
(*KERMANIA PISTACIELLA*)
CİNSEL ÇEKİCİLİK FEROMONUNUN
SENTEZİ

Ümmü VURAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA Anabilim Dalı

Temmuz-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Ümmü VURAL tarafından hazırlanan “ANTEP FISTIĞI DAL GÜVESİNİN (*KERMANIA PISTACIELLA*) CİNSEL ÇEKİCİLİK FEROMONUNUN SENTEZİ” adlı tez çalışması 03/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

.....

Danışman

Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT

.....

Üye

Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ahmet Coşkun
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ümmü VURAL

03.07.2017

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****ANTEP FISTIĞI DAL GÜVESİNİN (*KERMANIA PISTACIELLA*) CİNSEL ÇEKİCİLİK FEROMONUNUN SENTEZİ****Ümmü VURAL****Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT****2017, 84 Sayfa****Jüri****Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT****Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU****Yrd. Doç. Dr. Nejdett ŞEN**

Feromon bir organizma tarafından çevreye salgılandığında ya da atıldığında aynı türden bir ya da daha çok organizmayı fizyolojik ve sosyal olarak etkileyen kimyasal bir maddedir. Böcek feromonları, böceklerin kullandığı bir dil olarak kabul edilir ve birçok böcek birbiriyle iletişim kurmak için bu kimyasalları kullanır. Ayrıca feromonlar, alıcı bireyin davranışlarını etkilemek üzere salgılayıcı bireyin vücudunun dışında hareket etme yeteneğine sahiptir.

Feromonlar; izleme ve belirleme, kitlesel tuzaklama, cezbet-öldür ve çiftleşmeyi engelleme gibi farklı amaçlarla kullanılabilirler. Alarm feromonları, toplanma feromonları, bölge belirleme feromonları, iz-işaret feromonları, cinsiyet feromonları ve diğer birçoğu davranış veya fizyolojiyi etkilemektedir. Feromonlar, basit tek hücreli prokaryotlardan karmaşık çok hücreli ökaryotlara kadar kullanılır.

Bu çalışmada uygun başlangıç maddelerinden yola çıkılarak antep fıstığı dal güvesinin (*Kermania pistaciella*) dişi bireyleri tarafından erkek bireyleri etkilemek üzere salgılanan ve yapısı bilim adamları tarafından **(2S,12Z)-2-asetoksi-12-heptadeken** olarak aydınlatılan kimyasal madde streoseçici olarak sentezlenmiştir. Bir dizi reaksiyon sonucunda elde edilen hedef molekül uygun yöntemler ile saflaştırılmıştır. **(2S,12Z)-2-asetoksi-12-heptadeken** ve sentezlenen diğer bileşiklerin yapısı FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elementel analiz, GC-MS ve optik çevirme açısı ölçümü teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Feromon, Antep fıstığı dal güvesi (*Kermania pistaciella*), ¹H NMR spektroskopisi, GC-MS.

ABSTRACT**MS THESIS****SYNTHESIS OF SEX PHEROMONE OF PISTACHIO TWIG BORER
(*KERMANIA PISTACIELLA*)****Ümmü VURAL****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF IN CHEMISTRY****Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT****2017, 84 Pages****Jury****Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT****Doç. Dr. İbrahim Ender MÜLAZIMOĞLU****Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN**

Pheromone is a chemical substance that is secreted or excreted by an organism into the environment, which evokes physiological and social responses in one or more organisms of the same species. Insect pheromones may be regarded as insect language and many insects use these compounds to communicate with each other. Pheromones also are capable of acting outside the body of the secreting individual to impact the behavior of the receiving individuals.

Pheromones are used in different ways such as monitoring, mass trapping, lure-kill and mating disruption methods. There are alarm pheromones, aggregation pheromones, territorial pheromones, trail pheromones, sex pheromones, and many others that affect behavior or physiology. Pheromones are used from basic unicellular prokaryotes to complex multicellular eukaryotes

In this study; its structure is defined as **(2*S*,12*Z*)-2-acetoxy-12-heptadecene** by scientists and secreted by female pistachio twig borer (*Kermania pistaciella*) as a main sex pheromone component (to attract male individuals) has been stereoselectively synthesized from commercially available starting materials. A series reactions were carried to prepare the target molecule which was purified by the suitable techniques. The structure of **(2*S*,12*Z*)-2-acetoxy-12-heptadecene** and other synthesized compounds were identified by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis, GC-MS and optical rotation measurements.

Keywords: Pheromone, Pistachio twig borer (*Kermania pistaciella*), ¹H NMR spectroscopy, GC-MS.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT danışmanlığında hazırlanarak Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, organik kimya alanında çok önemli bilgi ve deneyim kazanmamı sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdulkadir SIRIT' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin tüm aşamalarında yardım ve desteğini gördüğüm, beni bilgi ve önerileriyle yönlendiren değerli hocam Arş. Gör. Dr. Hayriye Nevin GENÇ'e; ayrıca çalışma arkadaşlarım, Aysun ÖZSEVER ve Hörü YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak varlıklarını her daim yanımda hissettiğim sevgili aileme sonsuz sevgi, sabır ve destekleri için teşekkür ederim.

Ümmü VURAL
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖZET | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| ÖNSÖZ | 3 |
| İÇİNDEKİLER | 4 |
| SİMGELER ve KISALTMALAR | 6 |
| 1. GİRİŞ | 8 |
| 1.1. Feromonlar | 10 |
| 1.1.1. Feromonların sınıflandırılması | 17 |
| 1.1.1.1. Cinsiyet feromonları | 17 |
| 1.1.1.2. Toplanma feromonları | 18 |
| 1.1.1.3. Feromonların spesifik sınıflandırılması | 18 |
| 1.1.1.3.1. İz-işaret feromonları | 19 |
| 1.1.1.3.2. Koklama yoluyla etki eden eşey feromonları | 20 |
| 1.1.1.3.3. Koklama yoluyla etki eden diğer feromonlar | 20 |
| 1.1.1.3.4. Afrodisyaklar | 20 |
| 1.1.1.3.5. Alarm feromonları | 21 |
| 1.1.1.3.6. Eşeyssel olgunluğun kontrolü ile ilgili feromonlar | 21 |
| 1.1.2. Feromonların mücadele amaçlı kullanım şekilleri..... | 22 |
| 1.1.2.1. Kitle tuzaklama (mass trapping) tekniği | 22 |
| 1.1.2.2. Çiftleşmeyi engelleme (mating disruption) tekniği | 22 |
| 1.1.2.3. İzleme ve belirleme (monitoring) tekniği | 23 |
| 1.1.3. Zararlılarla mücadelede feromon kullanımının avantajları | 23 |
| 1.1.4. Zararlılarla mücadelede feromon kullanımının dezavantajları | 23 |
| 1.2. Antep Fıstığı Ağacı | 24 |
| 1.2.1. Antep fıstığı meyvesinin besin değerleri | 27 |
| 1.2.2. Antep fıstığı meyvesinin sağlığınıza yararları | 27 |
| 1.2.3. Antep fıstığı ağacın üretilmesi | 27 |
| 1.2.4. Antep fıstığı ağacın yetiştirilmesi | 27 |
| 1.2.5. Antep fıstığı ağacın zararlıları | 28 |
| 1.3. Antep Fıstığı Dal Güvesi (Kermania Pisteciella) | 29 |
| 1.3.1. Tanımı ve yaşayışı | 29 |
| 1.3.2. Zarar şekli | 31 |
| 1.3.3. Mücadele yöntemleri | 32 |
| 1.3.3.1. Biyolojik mücadele | 32 |
| 1.3.3.2. Biyoteknik mücadele | 33 |
| 1.3.3.3. Mekanik mücadele | 34 |
| 1.3.3.4. Kimyasal mücadele | 34 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 35 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler..... | 38 |
| 3.2. Kullanılan Aletler | 38 |
| 3.3. Sentez Çalışmaları | 39 |
| 3.3.1. (2S)-asetoksi-(12Z)-heptadeken sentez şeması | 39 |
| 3.3.1.1. 9-Tetrahidropiranioksi-1-nonanol (2)..... | 40 |
| 3.3.1.2. 9-Tetrahidropiranioksi-1-nonanal (3) | 40 |
| 3.3.1.3. 1-Tetrahidropiranioksi-9-tetradeken (4) | 41 |
| 3.3.1.4. 9-Tetradeken-1-ol (5)..... | 41 |
| 3.3.1.5. 1-Bromo-9-tetradeken (6) | 42 |
| 3.3.1.6. (2S)-hidroksi-12Z-heptadeken (7) | 43 |
| 3.3.1.7. (2S)-asetoksi-12Z-heptadeken (8)..... | 43 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA | 45 |
| 4.1. Çalışmanın Önemi | 45 |
| 4.2. Şemada Yer Alan Maddelerin Sentezi..... | 45 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 49 |
| KAYNAKLAR..... | 50 |
| EKLER | 53 |
| ÖZGEÇMİŞ | 81 |

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

| | | |
|--------------|---|--|
| $[\alpha]_D$ | : | çevirme açısı |
| δ | : | kimyasal kayma değeri |
| Å | : | Ångström |
| bs | : | broad singlet |
| d | : | dublet |
| g | : | gram |
| J | : | etkileşme sabiti |
| m | : | multiplet |
| M | : | molarite |
| mL | : | mililitre |
| mmol | : | milimol |
| ppm | : | parts per million (Milyonda bir birim) |
| s | : | singlet |
| t | : | triplet |
| ter | : | tersiyer |
| da | : | dekar |
| hg/ha | : | hektogram/hektar |

Kısaltmalar

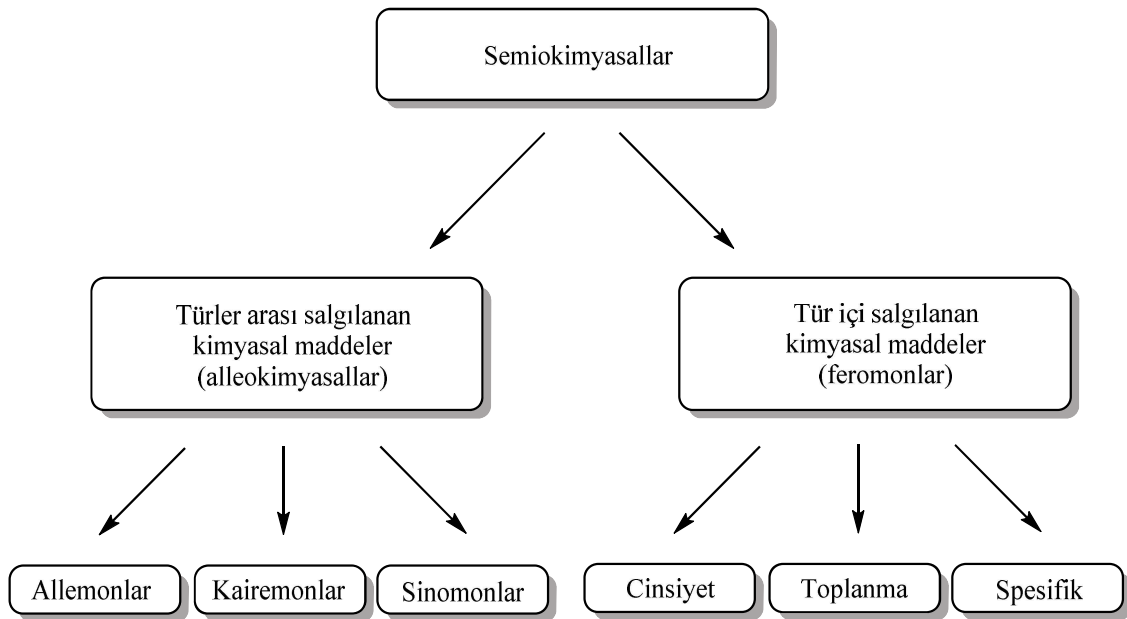
| | | |
|--------------------------------|---|--|
| NMR | : | Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| FTIR | : | Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi |
| GC | : | Gaz Kromatografisi |
| MS | : | Kütle Spektrometri |
| FID | : | Alev İyonizasyon Dedektörü |
| ATR | : | Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflection) |
| E.N. | : | Erime noktası |
| İTK | : | İnce Tabaka Kromatografisi |
| THF | : | Tetrahidrofur |
| DCM | : | Diklormetan |
| MeOH | : | Metil alkol |
| EtOAc | : | Etil asetat |
| Et ₂ O | : | Dietil eter |
| Ac ₂ O | : | Asetik anhidrit |
| CaCl ₂ | : | Kalsiyum klorür |
| CDCl ₃ | : | Döterokloroform |
| K ₂ CO ₃ | : | Potasyum karbonat |
| MgSO ₄ | : | Magnezyum sülfat |
| NaCl | : | Sodyum klorür |
| NaHCO ₃ | : | Sodyum bikarbonat |
| NH ₄ Cl | : | Amonyum klorür |
| <i>p</i> -TsOH | : | Para toluen sülfonik asit |
| <i>p</i> -TsCl | : | Para toluen sülfonil klorür |

| | | |
|------------------|---|--|
| LiBr | : | Lityum bromür |
| SiO ₂ | : | Silisyum dioksit |
| NaOH | : | Sodyum hidroksit |
| HCl | : | Hidroklorik asit |
| FAO | : | Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization) |
| PCC | : | Piridinyum kloro kromat |



1. GİRİŞ

Hayvanlar aleminde bireyler arasındaki iletişim çoğunlukla kimyasal maddeler aracılığıyla sağlanır. Bu kimyasal duyu iletişimi omurgalılarda ve omurgasızlarda farklılıklar göstermektedir. Omurgalı canlılarda koku moleküllerini algılamakla görevi özelleşmiş organlar bulunmaktadır (Buck, 2000). Böcekler ise türün canlılarının fizyolojik ve davranışsal özelliklerini değiştiren semiokimyasallar ve bitkisel kaynaklı uçucu moleküller ile iletişim kurmaktadır. Böcekler bu haberleşme türüne ait kimyasalları algılamak üzere duyu nöronlarına ve antenlere sahiplerdir. Böceklerde bulunan antenler, kokuyu bağlayabilen proteinlere, feromon bağlayan proteinlere, kimyasal duyu proteinlerine ve küçük ligantları bağlayabilen proteinlere sahiptir. (Breer, 2003). Bu özellik sayesinde tür içi ve türler arasındaki kimyasal etkileşim üst düzeyde sağlanmaktadır. İletişimde görev alan bu proteinlerin taşıyıcı olarak mı yoksa reseptör uyarıcısı olarak mı görev aldıkları hâlâ tartışılmaktadır. Fakat son zamanlardaki araştırmalar yüksek bir ihtimalle reseptör uyarıcısı olarak çalıştıklarını göstermektedir. Feromonlar, canlıların iletişiminde çok büyük önem taşırlar. Omurgasız canlılarda çoklu doymamış yağ asiti olan ve ekofizyolojik boyutta davranış adaptasyonlarını sağlayan eikosanoid türevlerinden sonra en önemli iletişim birimi feromonlardır (İçen ve Büyükgüzel, 2002). En basit canlı olan protozoa'dan en karmaşık canlılara kadar tür içi ve türler arası iletişim, feromonlarında içinde bulunduğu semiokimyasallar sayesinde gerçekleşmektedir (Jurenka ve Roelofs, 1989; Breer, 1994). Semiokimyasallar canlı organizma tarafından doğal olarak üretilen geniş aktiviteli kimyasal maddelerdir. Bu maddeler tür içi ve türler arasında beslenmeyi engelleyici-uyarıcı, karşı cins ya da aynı cins bireyleri çekici-uzaklaştırıcı, bireyler arasındaki rekabeti artırıcı-azaltıcı gibi etkiler gösteren hidrokarbonlardır. Doğada yaşayan birçok canlı türü yapısında epoksi hidrokarbon, yağ asiti, terpen, asetat, aminoasit, aldehit, alkol ve keton gibi gruplar içeren farklı alifatik ya da aromatik bileşikleri kendi bünyelerinde sentezleme kabiliyetine sahiptir. Bu tür bir iletişimin sağlıklı olmasında türe özgü bir biçimde sentezlenmesinin yanısıra, mesaj iletilen bireyin reseptör özgülüğü, sentezlenen feromon karışımının miktarı, yapısı ve oranı, alıcı bireydeki koku bağlayıcı proteinlerin sayısı, reseptörün uyarılma derecesi de oldukça etkilidir.



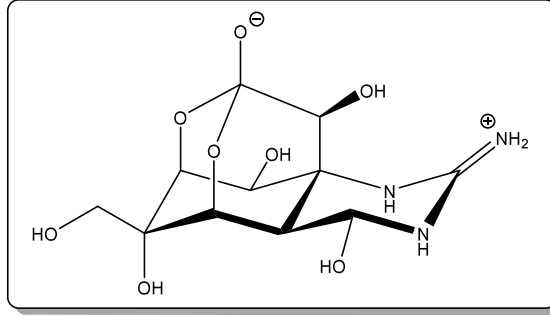
Şekil 1.1. Böcekler tarafından salgılanan kimyasal maddelerin şematik gösterimi

“Sinyal” anlamına gelen semio- ön eki ile birlikte kimyasal kelimesinin kullanılmasıyla oluşan semiokimyasal kelimesi, “kimyasal sinyal” anlamı taşımaktadır. Semiokimyasallar, türler arası salgılanan kimyasal maddeler; alleokimyasallar ve tür içi salgılanan kimyasal maddeler; feromonlar olarak iki grupta incelenmektedir (Şekil 1.1.). Bilgi aktarımını sağlamak için kullanılan ve biyolojik olarak etkinliği olan bu kimyasallar aynı türün bireyleri (intraspesifik) arasında ya da farklı türlerin bireyleri (interspesifik) arasında iletişimi düzenlemektedir (Karlson ve Lüscher, 1959). Gelişmiş canlıların sahip olduğu duyu organlarına sahip olmayan türlerde ya da bu duyu organları az gelişmiş olan türlerde böyle bir iletişim oldukça önemlidir (Ali ve Morgan, 1990).

Allemonlar (Yayıcılar): Kendilerini tehlikelerden ve diğer türlerden korumak veya diğer böcek türlerinden faydalanmak amacıyla salgılanan kimyasal maddelere allemon denilmektedir. Örneğin fugu balığında ve bazı kurbaçalarda bulunan. Tetradotoksin adlı kimyasal, merkezi ve periferik sinir sistemi, kalp, dalak, ciğer, böbrek gibi organlarda bulunan sodyum kanallarını bloke ederek, metabolizmayı son derece yavaşlatabilir ve sonunda öldürebilir (Şekil 1.2.) (Francke, 2014).

Kairemonlar (Alıcılar): Bireylerin salgılamış olduğu ve kendilerine zararlı olan kimyasallara kairemon denilmektedir. Çünkü bu kimyasallar böceklerin kendi türlerine

düşman olan diğer türleri cezbetmektedir. Örneğin bazı kabuk böcekleri üreme yerlerine ve yiyecek kaynaklarına bu kokuları bırakarak avcı böceklere davetiye çıkarırlar.



Şekil 1.2. Tetrodotoksin in kimyasal yapısı

Sinomonlar: Alleo kimyasal maddelerden olan bu kimyasallar hem alıcı tür hem de verici tür için yarar sağlamaktadır.

1.1. Feromonlar

Feromon Yunanca “Pherin” (taşımak) ve “Hormon” (teşvik, uyarmak) sözcüklerinden oluşmaktadır. Feromonlar ayrıca türün bazı bireyleri tarafından salgılanan ve türün diğer bireylerinde hormonal bir etkiyle reaksiyona neden olan, endo ve ekzohormonal kimyasal bileşikler olarak tanımlanmışlardır (Serez ve Zümreoğlu, 2001).

Hayvanlar aleminin sahip olduğu önemli özelliklerden biri buldukları ortamın farkında olabilmeleridir. Böylece bir türün bireyleri hem kendi türündeki bireylerle haberleşir, hem de diğer türden olan bireylerle iletişim içinde olabilir. Bu sayede onlarla olan dostluk-düşmanlık, av-avcı gibi ilişkilerini düzen içinde devam ettirirler. İnsanların ileri teknoloji ve elektronik bilgilerle kısmen yakalayabildiği haberleşme ve karşı tarafa etki etme gibi etkileşimleri hayvanlar çeşitli mekanizmalar kullanarak gerçekleştirebilmektedirler. (Doving, 1976; Sade, 2007).

Feromonlar, vücut dışına salgılanmalarıyla hormonlardan farklılık göstermesine karşın az miktarda salgılanmaları ve belli bir işleve yönelik sentezlenmeleriyle hormonlarla benzerlik göstermektedirler. Feromonlar birçok türde cinsel ve toplumsal davranışları düzenler ve her türe özgü feromonlar olduğu gibi aynı zamanda tür içinde

de farklı işlevler için farklı feromonlar salgılanır. Her feromonda farklı olmakla beraber genellikle 7-8 km gibi uzaklıklardan bile etkisini gösterebilen feromonların, yayılma yetenekleri nem, rüzgar, sıcaklık gibi çevresel unsurlardan pozitif ya da negatif olarak etkilenmektedir. Karınca, termit, arı gibi sosyal yaşayan türlerde feromonlar kullanılarak haberleşme sağlanır (Keeling ve ark., 2003; Kaib ve ark., 2004; Sade, 2007).

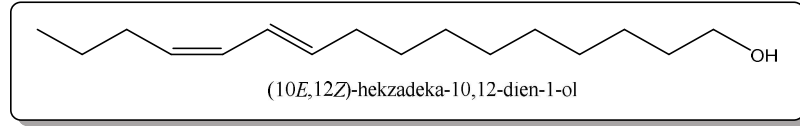
Feromonlar genel olarak, bir canlıdan salgılandıktan sonra aynı türden başka canlılarda haberleşme gibi birçok etkileşimi sağlayabilir ve davranış değişikliklerine yol açabilirler. Feromon kelimesinin sözlüklere girmesi 1950'lerden sonra olmuştur (Karlson ve Lüscher, 1959). Feromonlar oldukça etkili ve uçucu maddeler olduğundan salgılandıktan sonra hedef türün bireyleri dışındaki diğer canlılar çok az miktarda da olsa etkilenebilir.



Şekil 1.3. Yetişkin ipekböceği

İlk feromon 1959 yılında bulunmuştur ancak feromonların varlığı 1800 lerin sonlarında gözlenmiştir. *Lasiocampa quercus* adıyla bilinen bir kelebek türünün dişi bireyinin salgısının erkek bireyleri cezbediği ve hatta ortamda mevcut halde bulunan diğer kokuların bu etkilenmeyi engelleyemediği belirlenmiştir (Butenandt ve ark., 1959). Bulunan feromon, şekil 1.3. de gösterilen yetişkin ipek böceklerine ait cinsel çekicilik feromonudur (Şekil 1.4.). Bir Alman araştırma ekibi bunu izole edebilmek için uzun süre çalışmıştır. Ekip, yaklaşık 500.000 dişi ipek böceğinin karnındaki bezleri alıp gerekli işlemlerden geçirdikten sonra bu kimyasal maddeye ulaşmışlardır. Elde edilen bu kimyasalın çok az bir miktarının bile erkek bireyleri etkilediği ve bu etkilenme

sonucunda dişi bireyleri kendilerine çekmek üzere özel dans hareketleri yaptıkları gözlenmiştir. Dişi tarafından salgılanan bu kimyasal madde, türün erkek bireylerini kilometrelerce uzaktan etkilemekte ve adeta 'yanıma gel' mesajı iletmektedir. Araştırmacılar bu türdeki tek bir dişinin kesesinde bulunan feromonun kısa bir sürede çok sayıda erkek bireyi kendine çekebileceğini hesaplamışlardır (Butenandt ve ark., 1959).



Şekil 1.4. İpek böceğine ait cinsel çekicilik feromonu

Koloni halinde yaşayan böcek türlerinde sosyal hayatın düzenlenmesi ve bu böceklerin çok uzaklara gitselerde de yuvalarını şaşırmadan bulabilmesi, tehlike anında mevcut tehlikeyi bildirmesi ve bir araya toplanması, bir dişi bireyin üreme zamanını erkek bireye bildirmesi, türlerin yaşadıkları çevrede hakimiyet kurması, çiftleşmek isteyen erkek ve dişi bireyin uzak mesafelerden bile birbirlerini rahatlıkla bulabilmesi, kraliçe arı hariç diğer dişi arıların üremelerinin engellenmesi ve onların işçi olarak kalmasının sağlanması feromonlar tarafından gerçekleştirilen önemli olaylardır (Wigglesworth, 1972; Demirsoy, 1995).

Tüm bu haberleşmelerde kullanılan bu dilde bilinmesi gereken önemli bir nokta da şu ki feromonal olarak etkileşen her türün kullandığı formül kendi türüne özgüdür ve kimyasal yapıları birbirinden farklıdır. Her türün feromonunu salgılayan ve algılayan bireyler bu kimyasal maddeden haberdardır (Sade, 2007; Breithought ve Thiel, 2011). Bu kimyasallar spesifikler ve uygun koşullarda aynı performansı gösterirler. Ayrıca başka türe ait formülleri taklit eden yaşam süreçlerinde bunları yarar olarak kullanan canlılar da vardır.

Günümüzde başlıca böceklerde olmak üzere, aynı zamanda kabuklu böcekler, eklembacaklılar, örümcekler, balıklar, kurbağalar, sürüngenler ve memelilerde de feromona rastlanmıştır ve toplamda 1.000'in üzerinde feromon tespit edilmiştir. Kuşlarda yapılan araştırmalarda ise herhangi bir feromona rastlanmamıştır. Her ne kadar bu omurgalı sınıfında feromonların varlığı resmi olarak kanıtlanmadıysa da, fırtına kuşu, dalıcmartıgiller ve ördekler gibi farklı kuş gruplarının, tür içi sosyal etkileşimlerde belirgin bir rol oynayabilecek belirli

kokular ürettiği gösterilmiştir. Bu nedenle, kuşların işlevsel bir koku alma duygusuna sahip oldukları belirlenmiştir fakat feromonları etkin şekilde kullanıp kullanmadıkları henüz netlik kazanmamıştır (Caro ve Balthazart, 2010)

Memelilerde türün dışının salgıladığı feromonların erkek bireyleri kendine çektiği, türün erkeğinin salgıladığı feromonların ise üreme zamanını ve yumurtlama evresinin düzenini belirlediği bilinmektedir. Örneğin erkek hayvanın bulunmadığı koyun ve keçi sürülerinde yumurtlama dönemlerinde düzensizleşme görülür.

Memeliler içinde en çok kemirgenlerin davranışlarını etkileyen feromonların bilgi aktarımında dahi kullanıldığı tespit edilmiştir. Farelerde dişi bireylerin üreme zamanları erkek bireylerin varlığı ile düzene girer. Ayrıca kendi eşinden başka bir erkek fare ile yaşayan gebe farelerin düşük yaptığı, erkek fare idrarı koklatılan dişilerin ergenliğe daha hızlı ulaştıkları yapılan araştırmalarla açığa çıkarılmıştır. Tüysüz köstebek faresi kendi yuvasındaki diğer dişi bireylere tesir eden bir feromon salgılar ve bu şekilde diğer dişilerin cinsiyet gelişimini durdurarak yaklaşık 80-90 köstebek faresini kontrol altına alır.

İnsanda da feromonlar bulunmaktadır ve bunlar da tıpkı diğer türlerde olduğu gibi karşı cinsi cezbeden kimyasal maddelerdir. Koltuk altı ve kasık bölgesinden yayılan bu feromonların varlığı uzun yıllardan beri bilinmektedir ve bunun cinsiyete özgü olduğu düşünülmektedir.

İnsanlar bu kokuyu bilinçli olarak hissetmezler fakat vücutta bununla görevli bir yapı bulunmaktadır. Jacobson organı veya vomeronazal organ (VNO) olarak adlandırılan bu yapı birçok hayvanda da bulunan yardımcı bir koku duyu organıdır. İlk olarak Frederik Ruysch tarafından ve daha sonra Ludwig Jacobson tarafından 1813 yılında keşfedilmiştir. Memeli canlılarda esas amacı feromon tespiti olan bu organ flehmen tepkisinde rol oynar.

Flehmen tepkisi memelilerin çoğunda görülen, hayvanın ön dişlerini göstermek suretiyle üst dudaklarını yukarıya doğru kıvrması ve bu esnada burun delikleri kapalı olarak nefes almasıyla oluşan birkaç saniyelik bir davranıştır. Bu davranış sayesinde hayvanın burnunun hemen altında ağzının tavanında yani ön dişlerin hemen arkasında konumlanmış olan vomeronazal organa feromonun ulaşması ve gereken mesajın alınması kolaylaşır ve alınan mesaja uygun cevap verilir.

Böceklerin hızlı hareket etmeleri ve küçük olmaları sebebiyle dişi ve erkek bireylerin birbirlerini bulması ve dolayısıyla nesillerinin devamlılığının sağlanması tehlikede gibi düşünülse de esasen feromonlar sayesinde bu tehlike ortadan kalkmaktadır. 8 km gibi devasa uzaklıklardan bile koku yoluyla algılanabilen cinsiyet feromonları sayesinde erkek ve dişi bireyler birbirlerini bulabilirler. *Lymantridae* ailesinden olan bir kelebek türünde, kanatsız olduğu için hareket edemeyen dişi, erkeği cezbeden bir koku salgılar ve erkek bu kokuyu takip ederek dişiyi bulur ve çiftleşme gerçekleşir.

Kiraz sineği olarak bilinen *Rhagoletis cerasi* türünün bireyleri de yine feromonlar sayesinde iletişimlerini sağlarlar. Dişi birey kiraz meyvesine yumurtalarını bırakırken aynı yerde feromon salgılar ve bu feromon sayesinde aynı meyveye yumurta bırakmak üzere gelen ikinci bir dişi bireye başka bir meyve bulması yönünde mesaj iletmış olur.

Florida'nın yaygın kelebek türlerinden olan *Barred Sulphur* ün dişi bireylerinin ön kanatlarında bir siyahlık bulunmamasına rağmen erkek bireylerinde bu siyahlık mevcuttur. Kanatlardaki bu siyahlık üzerinde koku pulları bulunur. Bu pullar dişiyi etkileyen ve erkeğin bulunduğu yere çeken özel bir parfüm yaymaktadır.

Sporganothis pilleriana türü kelebeklerde farklı bir özellik görülmektedir. Bu kelebeklerin dişi bireylerinin salgıladıkları ve erkek bireylere çağrı mesajı veren feromon her zaman gündüz 11.00–16.00 saatleri arasında salgılanmaktadır.

Koloni halinde yaşayan böceklerde besin kaynağının haber verilmesi ve besin alışverişinin sağlanmasında kullanılan feromonlar ayrıca koloninin dışarıdan gelen tehlikelere karşı korunmasında ve koloni üyelerinin birbirlerini tanımada oldukça etkili bir biçimde kullanılmaktadır. Böylece aynı tür olmasına rağmen koloniye ait olmayan bireyler yuvaya alınmamaktadır. *Holictidae* adındaki bir tatlı arı türü, kovanlarına özgü bir feromon sayesinde koloni bütünlüğünü sağlar. Yuva girişi kolonideki her bir bireyin kendine özgü olarak salgıladığı, "makrosiklik lakton" ismi verilen ve her bir bireyin lakton salgısının ortak kompozisyonu olarak oluşturulan bir karışım ile kaplanır. Ortak salgılarla oluşturulan bu karışım her yuvanın kendine has bir yuva kokusu sağlar. Bu sayede yüzlerce yuvanın bir arada bulunduğu mekanlarda bile işçi arı yuvanın girişindeki kokudan kendi yuvasını

tanır. Yuva girişinde bekleyen bekçi arılar da yuvaya gelen işçi arının gerçekten bu yuvaya ait olduğunu teyit etmiş olurlar.

Feromonlar konusunda pek çok ilginç olaya rastlamak mümkündür. Böyle bir duruma örnek olarak böcek ya da bitki türünden bazı canlıların, başka türdeki canlıların salgıladıkları feromonları taklit edebiliyor olmaları verilebilir. Böceklerin feromona olan duyarlılığını kendileri için faydalı bir duruma dönüştüren bu türler, feromonları taklit ederek böcekleri kandırırlar.

Bir tür örümcek beslenme ihtiyacını karşılamak adına yakalamak istediği türün dışısının cinsel çekicilik feromonunu salgılayarak o türün erkeklerini av olarak tuzağa düşürmektedir. Bazı orkide türleri ise tozlaşmayı sağlamak için feromonları taklit etmektedir. Yine sinekkapan (*Venus flytraps*) olarak bilinen bitki de bazı feromonları taklit ederek ya da çürümüş et kokusu salgılayarak böcekleri kendine çekmektedir (Francke, 2014).

Feromonlar ayrıca nesillerin devamlılığının sağlanmasında da etkin bir görev üstlenmektedirler. Orta Amerika'da yaşayan bir tür olan ve "Florida kraliçesi" olarak bilinen *Danaus gilippus* adındaki bir kelebek türünün kanatlarındaki renk ve desen, başka bir kelebek türünün kanatlarındaki renk ve desen ile büyük benzerlik göstermektedir. Bu her iki türün dişi kelebekleri eş bulmak için çabalarken birbirlerinin renk ve desenlerine aldansalar da türlerin erkek bireyleri kendi türlerinin dişilerini salgıladıkları feromonlar sayesinde kolayca tanırırlar.

Buraya kadar verilen örneklerin tamamında bulunan ortak nokta, bütün canlıların kendi türlerine ait olan feromonun formülünü tanıması, bu feromon ile verilen mesajı anlaması ve bu mesaja uygun cevap vermesidir. Bilim adamlarının oldukça dikkatini çeken bu konu için öncelikli olarak bu kimyasal maddeleri belirlenmesi gerekmektedir ve nitekim de öyle olmuştur. Bunun için öncelikle salgılanan maddenin içeriği bilmeli yani analizini yapmaları gerekmektedir. Analiz işlemi için ise teçhizatlı bir laboratuara ihtiyaç vardır ve elbette ki bu konuda bilgi sahibi olmak da gerekmektedir.

Bilim adamları feromonların kimyasal yapılarını çözebilmek için ilk etapta çeşitli böcek türlerinden çok sayıda toplayıp her bir türün ayrı ayrı salgıladıkları maddeleri elde edip izole etmişlerdir. Elde edilen bu kimyasalların yapıları cihazlar sayesinde analiz edilmiş ve böylece böceklerin salgıladıkları kokuların kimyasal

yapıları tespit edilmiştir. Yıllar süren araştırmalar sonunda bilim adamları her bir türde farklılık gösteren bu feromonları tanımlamalarının yanı sıra, feromonları laboratuvarında sentetik olarak elde etme başarısına da ulaşmışlardır. Sentezlenen feromonlar, çeşitli maddelere absorbe edilmiş ve tuzaklarla birlikte mücadele edilecek ortama asılarak yıllar süren denemeler yapılmıştır.

Gelinen son noktada birçok türe ait feromon sentezlenmiştir ve aktif olarak kullanılmaktadır. Böceklerin haberleşme dünyasına feromonlar sayesinde girebilmemiz bize böceklerin davranışlarını etkileme ve zararlarını en aza indirebilme şansı vermiştir.

Zararlılarla mücadele ederken, zararlının hangi dönemlerde, nerede, yaşamının hangi evresinde iken ortaya çıktığını bilmek, bu zararlının davranış ve popülasyonu hakkında oldukça önemli bilgiler vermektedir. Elde edilen bu bilgiler ışığında mücadelede etkin, kolay ve ucuz çözümlere ulaşılabilir.

Zararlılarla mücadelede zehirlerin kullanımı, zararlının bu zehiri keşfedip bu zehire karşı bağışıklık oluşturması ve kullanılan zehirin elde edilen ürünlerde kalıntı bırakması gibi sebeplerden dolayı her geçen gün etkinliğini yitirmektedir. Bu noktada zararlılarla mücadelede feromon kullanımı, çevreye zarar vermediği ve yüksek başarı sağladığı için oldukça avantajlıdır.

Feromonların uçuculuğu fazla olduğundan tek başına tuzaklarda kullanılması tercih edilmez. Düzenli salınımını sağlamak ve etki süresini artırmak adına dispenser ile birlikte kullanılmaları gerekmektedir. Böylece feromonlar tuzaklarda kaldığı sürece etkin ve değişik sıcaklıklarda bile stabil olarak yayılabilirler.

Feromonların istenilen sürede yayılmasını sağlamak amacıyla çeşitli firmalar tarafından dispenserler geliştirilmiştir. Dispenserler içi boş lif (conrel), çok tabakalı malzeme (hercon), pasta-macun (clemarck) ve polietilen torba gibi maddelerden üretilmektedir. Burada önemli olan kimyasal maddenin buharlaşma hızıdır. Çünkü tuzak içinde sıcaklık 5 °C den 35 °C ye kadar değişmekte ve bu durum güneşli günlerde 5-10 °C daha yüksek olabilmektedir. Uygun bir dispenser ile kullanılan feromon ilk günlerde yüksek bir yayılmaya sahip olsa da zamanla stabil duruma gelmektedir.

1.1.1. Feromonların sınıflandırılması

Böceklerin buluşmasına yarayan feromonlar; cinsiyet feromonları ve toplanma feromonları olmak üzere ikiye ayrılır. Cinsiyet feromonu, tek olarak yaşayan böceklerin çiftleşmek üzere eşini bulmasına yarar. Toplanma, yani genel buluşma feromonu ise kuluçka için uygun bir yer bulunduğunu haber verir. Toplanmadaki amaç, konukçu ağacın elbirliği ile işgal edilmesi ve bu arada eşlerin de birbirini bulabilmesidir (Oğurlu, 2000).

1.1.1.1. Cinsiyet feromonları

Böceklerde meydana gelen ve nesillerinin devamı için gerekli olan eşeyli üremede, erkek ve dişi bireyin buluşması gerekmektedir. Buluşma, birçok türde, salgılanan feromonlar sayesinde gerçekleşmektedir (Oğurlu, 2000). Erkek ya da dişi tarafından salgılanmakta olan ve bireylerin çiftleşmek için birbirini cezbetmesini sağlayan bu kimyasallar genellikle uzun zincirli primer alkoller ve onların asetatı şeklindedir (Serez ve Zümreoğlu, 2001). Seks feromonları kelebeklerde (*Lepidoptera*), toplanma feromonları ise kınkanatlılarda (*Coleoptera*) ve diğer böcekler arasında yaygın olarak görülmektedir (Ünal, 1989).

Bazı böceklerin önceleri sadece mikro kimyasal tekniklerle analiz edilebilen cinsiyet feromonları, daha sonra sentetik yolla elde edilmiş ve arazide denenmiştir. Günümüzde sentezlenen bu yapılar, gerek popülasyon araştırması gerekse mücadele amacıyla, feromon tuzaklarında kullanılmaktadır.

Cinsiyet feromonunun etki mesafesi ancak teorik usullerle tahmin edilebilmektedir. Çünkü bu mesafe üzerinde, rüzgarın, hava akımlarının ve feromon preparatının kullanılacağı arazinin topoğrafyasının büyük ölçüde etkisi vardır. Örneğin çingene güvesinin (*Lymantria dispar*) feromona karşı olan tepkisinin tuzak yöntemiyle tahmin edildiği bir denemede, 100 cm/sn hızındaki bir rüzgar ve hava anaförlerinin etkili olduğu bir ortamda, dışının, 4560 m'lik bir mesafeden rüzgara karşı uçarak koku kaynağına yöneldiği tespit edilmiştir. Bu denemede, rüzgar hızı 300 ve 500 cm/sn'lere çıkınca, reaksiyonun başladığı mesafe 2420 ve 1820 m'lere düşmüştür.

1.1.1.2. Toplanma feromonları

Biyokimyada monoterpen ve bisiklik ketaller gurubuna giren maddelerdir. Kabuk böceklerinde (*Scolytidae*) yaygın olarak görülürler. Bu sebeple bunlara “Genel Buluşma Feromonu” da denilmektedir (Serez ve Zümreoğlu, 2001). Bir türe bağlı her hangi bir birey tarafından üretilmekte, ancak hem dişi hem de erkek bireylere etki ederek aynı nitelikte uyarıda bulunmaktadır. Yine kabuk böcekleri (*Scolytidae*) ile ambrosia böceklerinin (*Xyleborus* ve *Xyloterus* türlerinde) salgıladıkları feromonlar üzerinde yapılan araştırmalar da feromonun yalnız bir cinsiyet tarafından salgılandığını göstermiştir. Kabuk böceklerinde toplanma feromonu, cinsiyet feromonunun aksine bir salgı bezinden verilmez; genelde dışkıyla dışarı verilir.

Feromonun verimi ve yayılımında günlük bir düzen vardır. Örneğin, *Lepidopter* lerin çoğunda, dışının feromon verimi, erkeğin arama uçuşlarının düzenine uygundur. Yine dışkıyla verilen toplanma sinyali de günlük bir düzen üzere gerçekleşmektedir. Havanın durumuna göre ergin çıkışı, uçma ve konma zamanları gibi feromon verimi de farklılık gösterir (Oğurlu, 2000).

Ipidae ve *Scolytidae* gibi kabuk böcekleri türlerinde beslenme ve yumurta bırakma gibi yaşamsal faaliyetler için uygun bir yer bulan bireyler, grubun diğer bireylerini buraya çağırmak için feromon salgılar.

1.1.1.3. Feromonların spesifik sınıflandırılması

- İz-işaret feromonları
 - Havaya bırakılan feromonlar
 - Toprağa bırakılan feromonlar
- Koklama yoluyla etki eden eşey feromonları
- Koku yoluyla etki eden diğer feromonlar
- Afrodizyaklar
- Alarm feromonları

- Eşeyssel olgunluğun kontrolü ile ilgili feromonlar

olmak üzere işlevlerine ve bırakıldıkları ortamlara göre farklı başlıklar altında sınıflandırılmaktadır (Butler, 1968; Wigglesworth, 1972; Demirsoy, 1995).

1.1.1.3.1. İz-işaret feromonları

Bir birey tarafından bırakılan kimyasal madde izleri, diğer bireyler tarafından algılanmakta ve davranışsal cevaplar verilmektedir. Bu izler koku yolu ile alınır, bazı hallerde ise tatma duygusu ile fark edilirler. İz-işaretleme feromonları havaya bırakılan izler ve toprağa bırakılan izler olmak üzere ikiye ayrılır. Toprağa ve havaya bırakılan izler geçici veya kalıcı olabilir. Geçici ya da kalıcı olması, türün özelliği ile ilgilidir.

✓ Havaya bırakılan feromonlar

Uçan böcekler tarafından havaya izler bırakılır ve bu izlerin sürekli yenilenmeleri gerekir. Bu izler koklama yolu ile etkili seks feromonlarının çoğunu içermektedir.

Bu feromon, örneğin, işçi arılarda izi takip etmeyi uyarır ve arılar izi takip ederek gıda kaynağına kolayca ulaşırlar. İz, sürekli olarak gıda taşıyan işçi arılar tarafından kuvvetlendirilir, gıda kaynağı bitince izin kuvvetlendirilmesi de kesilir ve bir süre sonra iz kaybolur.

✓ Toprağa bırakılan feromonlar

Karada ve toplu halde yaşayan karınca, termit gibi canlılarda; ağaç, dal, yaprak, meyve yani böceklerin gezdiği tüm mekanlarda kimyasal izler bırakılmaktadır. Feromon, tipik olarak abdomenin ucu ya da ayaklarda bulunan bezlerden toprak yüzeyine, gözcülük görevini üstlenen birey tarafından yuvaya dönerken bırakılır.

1.1.1.3.2. Koklama yoluyla etki eden eşey feromonları

Çiftleşmek isteyen dişi kelebekler (Örneğin, *Lasiocampidae*, *Bombyidae* ve *Saturnidae* familyasının türleri) belirli bir uzaklıktan erkekleri çeken kimyasal maddeler salgılayıp yaymaktadırlar. Bu maddeler, karşı cinsiyetteki iki bireyi çiftleşmek üzere bir araya getirme hususunda; görme ve işitme duyularının zayıf olduğu ve popülasyon yoğunluğunun az olduğu türlerde daha da önem kazanmaktadır.

Seks feromonları daha çok dişi tarafından salgılanmakta ve erkeği çekmektedir. Bununla birlikte erkek birey de seks feromonu salgılamakta ve dişi bireyi kendine çekebilmektedir.

Koklama yoluyla etki eden seks feromonları farklı bezlerden, çoğunlukla da abdomen bezlerinden salgılanmaktadır. *Lepidoptera* türlerinde bu bezler abdomen ucuna yakın bir yerde bulunmaktadır.

1.1.1.3.3. Koklama yoluyla etki eden diğer feromonlar

Koklama yoluyla etki eden ve bir türe ya da topluluğa özgü olan bu feromonlar toplulukta bulunan bireyleri besin kaynağına yönlendirmede, ait olduğu yuvayı tanımayı sağlamada ve bireyin bu topluluğa ait olup olmadığının doğrulanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, işçi arının kokusu bir topluluğun tüm üyelerinde bulunan topluluk kokusudur.

Bu tip feromonların kimyasal yapısı bilinmemekle birlikte, bazı araştırmacılar birkaç tanesinin yapısını belirlemeyi başarmışlardır. Bunlardan biri de, bal arılarının üzerinde gezindiği yerlerde bıraktığı kimyasal maddedir ki bu madde işçi arının bacaklarında bulunan bezlerden salgılanmaktadır.

1.1.1.3.4. Afrodisyaklar

Afrodisyaklar, eşeylerden biri ya da diğeri tarafından salgılanan maddelerdir. Çoğunlukla erkek bireyler tarafından oluşturulmaktadır. Bu maddeler, seks feromonu ya da diğer yollarla, bir araya gelmiş olan erkek ve dişiye çiftleşmeye

hazırlamaktadır. Seks feromonu ile bir araya gelmiş bireyler arasında afrodisyak salgılanamıyorsa çiftleşme gerçekleşmemektedir. Afrodisyak maddeler dişi ve erkeğin bir araya geldikten sonra çiftleşmesini sağlarken anti-afrodisyak maddeler salgılandığında anti-afrodisyak maddeyi hangi taraf salgıladıysa diğer taraf vazgeçer ve çiftleşme meydana gelmez.

1.1.1.3.5. Alarm feromonları

Karıncalar, bal arısı gibi sosyal olarak yaşayan böceklerde; kurt, köpek, çakal, tilki, vaşak, aslan ve kaplan gibi yırtıcı memelilerde yaşanan mekanın söz konusu bireylere ait olduğunu belirtmek amacıyla salgılanan ve koklama yolu ile etki eden bir feromondur. Memelilerde idrar ile karışık olarak verilmektedir

Herhangi bir tehlike anında tüm koloniyi harekete geçirmek için bir haberleşme yöntemi olarak kullanılan bu feromonlar hayati önem taşımaktadır.

Uçucu özellikte olan ve kısa bir süre etkinliği olan alarm feromonları karıncalarda vücudun son kısmında bulunan bezlerden, bal arılarında iğne bezlerinden, diğer bazı böcek türlerinde ise ağız bölümlerinde bulunan bezlerden salgılanır. Karıncalar savunma amaçlı saldırılar için toplanmalarda da yine alarm feromonlarını kullanırlar.

Termitler yuvalarında bir yarıık fark ettikleri zaman alarm feromonu ile grubun diğer üyelerine yarıığın tamir edilmesi mesajını verirken, bazı tür yaprak bitleri de saldırıya uğradıklarında bu feromonu salgılayarak yakın çevrede beslenmekte olan diğer yaprak bitlerini uyarmakta ve uzaklaşmalarını sağlamaktadırlar.

1.1.1.3.6. Eşeyssel olgunluğun kontrolü ile ilgili feromonlar

Sosyal yaşantı süren böceklerde eşeyssel olgunluk, kolonideki bireylerin salgıladığı feromonlar ile belirlenmektedir. Bu feromonlar ile işçi arıların seksüel olgunluğu geciktirilmekte ya da engellenmekte, çöl çekirgesinin (*Schistocerca gregaria*) seksüel olgunluğu ise hızlandırılmaktadır (Serez ve Zümreoğlu, 2001).

1.1.2. Feromonların mücadele amaçlı kullanım şekilleri

1.1.2.1. Kitle tuzaklama (mass trapping) tekniği

Erkek böcek popülasyonunun baskı altında tutulması prensibine göre çalışan bu yöntemde, zararlı böcek türünün erkek bireylerinin büyük çoğunluğunu yakalamak ya da sayılarını baskı altında tutmak suretiyle çiftleşmeyi ve dolayısıyla yeni yavruların oluşması engellemek amaçlanmaktadır. Bu yöntemde başarı sağlanması için erkek popülasyon yoğunluğunun orta ya da düşük seviyede olması ve birim sahaya konulacak tuzakların parametrelerinin önceden doğru bir şekilde belirlenmiş olması gerekmektedir. Uygulama, zararlı popülasyonunun oluşmaya henüz başlamadığı erken dönemde yapılmalıdır. Her böcek türüne karşı etkin bir yöntem olmayıp dünyada kiraz sineği (*Rhagoletis cerasi*), zeytin sineği (*Bactrocera oleae*) ve kısmen elma iç kurdu (*Cydia pomonella*) na karşı başarılı sonuçlar alınmıştır. Ülkemizde de bazı zararlılara karşı uygulamalar yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

Zararlılara karşı kitlesel tuzaklamaların başarısını kısıtlayan bazı faktörler vardır. Bunlar; çok yüksek popülasyon, tuzaklarda kullanılan yapışkan tablanın kirlenmesi, yeterince izole edilmemiş ortamlar, ağaç başına ya da birim alana asılacak tuzak sayısını belirleyen parametrenin yetersiz olması, her iki cinsiyeti çeken feromon+besi cezbedicisi kombinasyonunun eksikliği olarak sıralanabilir.

1.1.2.2. Çiftleşmeyi engelleme (mating disruption) tekniği

Eşey feromonlarından yararlanan bu teknik, feromonların ilgili bölgeye gerekenden çok fazla konulmasıyla erkek böceğin davranışını değiştirmeye yöneliktir. Yoğun bir şekilde feromon salınımına maruz kalan erkek birey hangi yöne gideceğini şaşırır ve dişiye bulamaz. Bu şekilde çiftleşme engellenmiş olur ve yeni yavrular oluşmadığından zararlı popülasyonunda düşme gözlenir.

Dişiden gelen eşeyssel uyarıcıya normal bir şekilde cevap verebilen erkek bireyin, yoğun konsantrasyonda uyarıcıya maruz kaldığında duyu organları ve sinir sistemi etkilenmekte ve düzgün çalışmamaktadır. Feromonu algılama yeteneği hasar görmektedir fakat uyarılmış duyu organları feromon maruziyetinden kurtulunca eski haline geri dönmektedir (Knight, 1994).

1.1.2.3. İzleme ve belirleme (monitoring) tekniği

İzleme ve belirleme olarak adlandırılan bu teknikte amaç, erginlerin çıkış zamanını, zararlı davranışlarını, tuzak kullanımının uygun olduğu zamanı, ilaçlama döneminin uygun olduğu zamanı tespit etmektir. Ayrıca feromon tuzaklarının birbirine olan uzaklığı ve belli bir alanda ne kadar tuzağın bulunması gerektiği de yine bu teknik kullanılarak bulunmaktadır. Bu teknikte kitlesel bir tuzaklamadan ziyade araştırmalar için sonuç oluşturabilecek sayıda zararlı yakalanması yeterlidir.

1.1.3. Zararlılarla mücadelede feromon kullanımının avantajları

- Yüksek derecede özellikli oluşu,
- Çevre koşullarına yüksek derecede uyum sağlayabilmesi,
- İnsan sağlığı ve çevre üzerinde arzu edilmeyen hiçbir yan etkisinin olmaması,
- Ekolojik koşullar yönünden güvenilir olması,
- Uygulanmasının kolay olması,
- İlaç kullanıma göre oldukça güvenli bir işlem olması,
- Özellikle kimyasal ve biyolojik yöntemlerle entegre edilebilmeleri,
- Tamamıyla zehirsiz maddelerden oluşmaları,
- Türe özgü cezbedici ve çekici kokular olduklarından doğadaki diğer canlılara zarar vermemeleri,
- Seçici bir mücadeleye olanak tanınması,
- Hedef canlı dışında başka hiç bir canlıya maddeye zarar vermemesidir.

Zararlılarla mücadelede avantaj bakımından açık ara önde olan feromon kullanımı yöntemi, ilaçlama yöntemine göre hem daha basit hem de daha güvenilirdir. Çetin arazi şartlarında dahi kullanılması ve zirai ilaç kalıntısının olmadığı ürünler yetiştirilmesini sağlaması yönüyle de oldukça büyük önem taşımaktadır.

1.1.4. Zararlılarla mücadelede feromon kullanımının dezavantajları

- Her türlü zararlıya karşı aynı derecede uygulanabilir olmaması,
- Özellikle başlangıç yatırımlarının yüksek olması,

- Popülasyon yoğunluğunun yüksek olması halinde etkilerinin nispeten düşük olması
- Henüz ülkemizde feromon üretim firması mevcut olmadığından feromonların ithal edilmesidir.

1.2. Antep Fıstığı Ağacı

Antepfıstığı (*Pistacia vera* L.) sakız ağacıgiller (*Anacardiaceae*) familyasından, yenilebilen kabuklu bir meyve ve bunun ağacına verilen addır. Kısa boylu bir ağaçtır ve beş küçük yaprakçıktan oluşan yeşil yaprakları, salkım şeklinde açan küçük çiçekleri vardır. Bu çiçekler olgunlaştığında, 2-2,5 cm. uzunluğunda meyve verir (Şekil 1.5.). Bu meyvenin dışında kırmızımsı ve yumuşak bir kabuk, bunun içinde de sert bir kabuk vardır. Kabukların içinde meyve yeşil ya da sarı renkli olarak bulunur. Sert kabuğu kavrulduğunda ikiye ayrılan ve uzun bir süre saklanabilen fındık, kuruyemiş olarak tüketilmesinin yanında şeker, pasta, tatlı, helva gibi ürünlerde de kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Antep fıstığı ağacı meyve salkımı

Antepfıstığı lezzetli ve besin değeri yüksek olan bir üründür. 100 gram antepfıstığı içi, 600 kalori, % 22 protein, % 55 yağ ve % 15 karbonhidrat içermektedir. Fosfor, potasyum, kalsiyum, E, B1, B2 vitaminleri ve nikotinamid bakımından zengindir. Ülkemiz dünya antepfıstığı üretiminde İran'dan sonra ikinci sırada yer alırken son yıllarda ikinciliği ABD'ye bırakmış ve üçüncü sıraya düşmüştür. Ülkemizde

antepfıstığı üretimi çok eskilere dayanmaktadır ve günümüzde de üretiminin hızla artmasıyla ihracatta önemli bir rol oynamaya başlamıştır (Tekin ve ark., 2001).

Türkiye’de pistacia türleri olarak *Pistacia khinjuk*, *P. terebintus*, *P. Vera*, *P. anlantica* ve birbirleriyle aşı yapılarak elde edilen melezleri yaygın olarak bulunmaktadır. Ülkemizdeki antepfıstığı ağaçlarının yaklaşık % 90’nı Gaziantep, Şanlıurfa, Adıyaman, Kahramanmaraş ve Siirt illerinde bulunmakta ve üretimimizin de yaklaşık %90’ı bu illerden elde edilmektedir. Antepfıstığı diğer kültür bitkilerinin üretimi için elverişli olmayan kıraç, taşlık ve meyilli arazilerde de yetiştirilebilmektedir (Tekin ve ark., 2001).

Dünyada Yakın Doğu bölgesinde, Asya’nın batı bölgelerinde, Avrupa’da ve Amerika’da antepfıstığı yetiştirilmektedir. Dünyada 2012 yılı rakamlarına göre hektarda 37404 hg ile ABD birinci sıradayken 28800 hg ile ikinci sırada Çin, 28264 hg ile ise üçüncü sırada Türkiye yer almaktadır. 2014 verilerinde ise ilk üç ülke sırasıyla; Çin, ABD ve Yunanistan’dır (Çizelge 1.1.) (FAO, 2017).

Ülkemizde antepfıstığı alanlarının iller bazında dağılımında ise Gaziantep 1.299 milyon dekar ile toplam antepfıstığı alanların %46’ sına sahiptir (Çizelge 1.2.). Gaziantep’i sırasıyla Şanlıurfa, Adıyaman ve Siirt illeri takip etmektedir. Şanlıurfa antepfıstığı alanlarından aldığı %31 ile ikinci büyük ildir.

Çizelge 1.1. Ülkeler itibariyle Dünya antepfıstığı üretimi (hg/ha) (FAO 2017).

| Ülkeler | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| İran | 5631 | 9014 | 17762 | 17762 | 17762 | 12433 | 12420 | 12677 | 13117 |
| ABD | 24251 | 40546 | 26407 | 31580 | 42707 | 32527 | 37404 | 25951 | 26068 |
| Türkiye | 27243 | 18055 | 29329 | 18994 | 30253 | 25399 | 28264 | 3149 | 2834 |
| Suriye | 19799 | 13712 | 12796 | 16180 | 15265 | 13617 | 9550 | 9101 | 4806 |
| Çin | 21648 | 21714 | 22222 | 22500 | 24167 | 29600 | 28800 | 29600 | 29278 |
| Yunanistan | 16612 | 16683 | 16531 | 16706 | 17288 | 17591 | 19118 | 16806 | 13936 |
| Afganistan | 11113 | 11930 | 11379 | 11000 | 11382 | 11707 | 11734 | 11875 | 12012 |
| Tunus | 551 | 556 | 593 | 595 | 602 | 589 | 527 | 776 | 936 |
| İtalya | 3117 | 7578 | 5714 | 8848 | 7849 | 8742 | 2661 | 9106 | 10024 |

Adıyaman'ın antepfıstığı alanları toplam antepfıstığı alanlarının %9'unu oluştururken, Siirt'in sahip olduğu antepfıstığı alanları da toplam alanların %7'sidir. Bu illerin sahip olduğu antepfıstığı alanları ise toplam antepfıstığı alanlarının %93'ünü oluşturmaktadır.

Antepfıstığı üretimi incelendiğinde; üretimin 2013 yılı rakamlarına göre yaklaşık 89 bin ton olduğu anlaşılmaktadır. Antepfıstığı üretiminde ilk sırayı Güneydoğu Anadolu Bölgesi almaktadır. Bu bölge 75 bin ton üretim ile toplam üretimin %84'ünü karşılamaktadır.

Çizelge 1.2. İllere göre Türkiye Antepfıstığı alanları, üretimi ve verimi (Anonim, 2013)

| İLLER | Toplu meyveliklerin alanı(dekar) | Üretim (%) | Üretim(ton) | Ağaç başına ortalama verim(kg) | Meyve veren yaşta ağaç sayısı |
|----------------------|----------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Gaziantep | 1.299.346 | 11,21 | 9.936 | 1 | 16.188.714 |
| Şanlıurfa | 887.663 | 34,51 | 30.574 | 3 | 11.018.310 |
| Siirt | 189.575 | 21,25 | 18.831 | 7 | 2.891.600 |
| Adıyaman | 245.119 | 9,55 | 8.460 | 2 | 3.789.780 |
| Kahramanmaraş | 68.685 | 5,92 | 5.245 | 6 | 855.500 |
| Kilis | 53.027 | 3,52 | 3.115 | 6 | 520.770 |
| İzmir | 6.694 | 1,42 | 1.255 | 5 | 245.700 |
| Manisa | 8.424 | 1,89 | 1.677 | 2 | 697.336 |
| Mardin | 10.145 | 1,87 | 1.661 | 9 | 178.157 |
| Çanakkale | 4.744 | 0,88 | 783 | 2 | 382.226 |
| Batman | 16.735 | 0,74 | 652 | 6 | 108.710 |
| Denizli | 355 | 0,83 | 735 | 5 | 149.475 |
| Diyarbakır | 4.411 | 2,23 | 1.978 | 15 | 135.512 |
| Türkiye | 2.813.553 | 100,00 | 88.600 | 2 | 38.116.209 |

Güneydoğu Anadolu Bölgesini sırasıyla Akdeniz ve Ege Bölgeleri izlemektedir. Bu bölgelerin toplam antepfıstığı üretiminden aldığı pay ise %4 ve %3'tür. Söz konusu üç bölgede toplam antepfıstığı üretiminin %94'ü ile neredeyse tamamını karşılamaktadır.

Antepfıstığı üretiminin iller bazında dağılımında ise Gaziantep 10 bin ton üretim ile toplam antepfıstığı üretiminin %11'ini karşılamaktadır. Şanlıurfa ise 30 bin ton üretim ile toplam antepfıstığı üretiminin %34'ünü karşılamaktadır. Siirt ve Adıyaman illeri ise yaklaşık olarak üretimin %30'ünü karşılamaktadır.

1.2.1. Antep fıstığı meyvesinin besin değerleri

100 g antepfıstığı içinin içerdiği besin değerleri şöyle sıralanabilir: 594 kalori; 20,8 g protein; 51,6 g yağ; 16,4 g karbonhidrat; 0 kolesterol; 2 g lif; 500 mg fosfor; 136 mg kalsiyum; 7,3 mg demir; 1,020 mg potasyum; 158 mg magnezyum; 66 IU A vitamini; 0,62 mg B1 vitamini; 1,45 mg B2 vitamini; 0,4 mg B6 vitamini; 7 mg C vitamini ve 5.2 mg E vitamini.

1.2.2. Antep fıstığı meyvesinin sağlığımıza yararları

Belirtilen önemli besin değerlerinin yanı sıra antepfıstığı bronşite iyi gelir, ince bağırsakta glikoz emilimini azaltır. Ayrıca antepfıstığı, yapısındaki doymamış yağ oranının yüksekliğiyle kan şekerinin yükselme riskini azaltır. Kolesterol içermediği gibi, kandaki kolesterol düzeyini düşürücü etkisi de vardır. Antepfıstığının afrodisyak etkileri de vardır. Bunun için fıstık içi bolca yenilebilir ya da içine fıstık içi katılmış besinler tüketilebilir.

1.2.3. Antep fıstığı ağacın üretilmesi

Herhangi bir işlem görmemiş ham antep fıstığı meyvesinin (tohumlarının) ekilmesiyle antep fıstığı ağacı elde edilir. Ancak, sakız ağacıgiller familyasından daha dayanıklı bir tür olan menengiç (çitlembik) ağacı (*Pistacia terebinthus*) fidanlarının aşılması daha iyi sonuç verir. Senede ortalama 10 kg civarında ürün elde edilir ve ürün oranı dikim işleminden yaklaşık 10 sene sonra artış göstermektedir.

1.2.4. Antep fıstığı ağacın yetiştirilmesi

İklim isteği: Yüksek sıcaklıklara, kuraklığa ve donlara karşı dayanıklı olan antepfıstığı ağacı, yazları sıcak ve kurak, kışları nisbeten soğuk bölgelerde rahatlıkla yetiştirilebilir.

Ağaç yaz aylarında meyvenin gelişmesi ve olgunlaşması için uzun süre yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar. Kış aylarında da belli dönemlerde düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyan ağaç -15 °C ve daha altına düşme ihtimali olan bölgelerde meyve verimi açısından zarar görebilir. Çiçeklenme periyodunda uzun süre devam eden serin ve yağışlı hava tozlaşmayı olumsuz etkiler.

Toprak isteği: Antepfıstığı ağacı güçlü kök yapısı ile başka hiçbir bitkinin yetişemeyeceği alanlarda yetişmekte ve ürün verebilmektedir. Ancak bu antepfıstığı ağacı kötü karakterli toprakları sever anlamına gelmemelidir. Kısmen kireçli ve derin toprakları seven bu ağaç zayıf nitelikli topraklara 8 m. kadar aralıkla dikilir.

Toprak işleme: Antepfıstığı ağaçlarının yılda en az 6 kez çapalanması ve çevresindeki yabancı otların temizlenmesi gerekir. Dikilen fidanın da çabuk gelişmesi, erken meyve vermeye başlaması ve bol ürün verebilmesi için toprak şartlarının istenilen nitelikte olması ve bakım işlerinin iyi yapılması gerekmektedir.

Sulama: Antepfıstığı ağacı suya fazlaca gereksinim duymayan bir ağaç türüdür.

Gübreleme: Antepfıstığı ağacına, sonbahar mevsiminde fosfatlı, ilkbahar mevsiminde ise azotlu gübre verilmelidir. Gübreleme işlemlerinde iyi yanmış çiftlik gübresi de yine bu ağaç için fayda sağlamaktadır.

Budama: Fıstık ağaçlarında kuruyan ve aşağı doğru sarkan dalları kesmek suretiyle budama işlemi gerçekleştirilmektedir.

Hasat: Fıstıklar kendi türüne özgü olgunluğa eriştiğinde toplanmalıdır şayet gecikilirse fıstıklar yere dökülür.

Hastalık ve zararlılarla mücadele: Antepfıstığı ağaçlarını olumsuz etkileyen zararlılara ve hastalıklara karşı, uzmanlarla istişare edilerek uygun bitki koruma ilaçları, zamanında ve eksiksiz olarak verilmelidir.

1.2.5. Antep fıstığı ağacın zararlıları

- Antepfıstığı Pisillidi
- Antepfıstığı Dal Güvesi

- Antepfıstığı Göz Kurdu
- Antepfıstığı Meyve İç Güvesi
- Antepfıstığı Karagöz Kurdu
- Antepfıstığı Meyve İç Kurdu
- Meyvede Fidan Dip Kurtları
- Antepfıstığı Kabuklu Biti
- Antepfıstığı Siyah İçkurdu
- Antepfıstığında Karazenk
- Antepfıstığında Meyve Kararmaları

1.3. Antep Fıstığı Dal Güvesi (Kermania Pisteciella)

1.3.1. Tanımı ve yaşayışı

Yumurta: Antep fıstığı dal güvesinin dişi çiftleştikten yaklaşık 4-6 gün sonra yumurtlamaya başlar. Yumurtalar açık portakal rengindedir ve üzerinde uzun ince çizgiler bulunmaktadır. Güve, yumurtalarını fıstık ağacının olgunlaşmış meyve, sürgün ya da yaprak kısımlarına, her bir dala bir yumurta veya nadiren iki yumurta olacak şekilde bırakır. Yumurtayı eğer sürgüne bırakacaksa en tepede bulunan sürgünü tercih etmektedir.

Larva: Güve yumurtayı bıraktıktan yaklaşık 10 gün sonra kadar larva çıkar ve yumurtanın yapışık olduğu yer neresi ise bulunduğu yerden içeri girer.



Şekil 1.6. Antep fıstığı dal güvesi larvası

Süt beyaz renkte olan olgun larva, 1,5 mm kalınlığında ve 7,4-7,5 mm boyundadır. Larvanın göğsünde 3 çift bacak, abdomeninde 5 çift bacak bulunmaktadır (Şekil 1.6.). Larvaya üstten bakıldığında mandibula (alt çene kemiği) gözlenir. Üzerinde 5 diş bulunan mandibulanın dış tarafında antenler yer alır. Başın yandan görünüşünde ağızdan geriye doğru üç adet nokta göz, bu üç gözün hizasında biraz ilerde iki nokta göz ve ortadaki nokta gözün hemen altında daha küçükçe bir nokta göz vardır.

Pupa: Başkalaşım gösteren böceklerin hayat evresinde larva evresinden sonra gelen ve larvanın koruyucu bir kılıf olan koza içinde muhafaza edildiği, hareketsiz görüldükleri, larvaya ait organların otoliz ile yok edilip ergin organlar geliştiğinde ve süreç tamamlandığı evredeki haline pupa denir.

Olgunlaşan larva ağaç dalının içinden çıkarak çıktığı deliğin birkaç cm yakınında tutunur ve burada kendine koza ördüğü kozanın içinde sakin vaziyette kalarak pupa haline gelir. Koza, renk itibariyle ağaç kabuğunun rengine uygun kahverengi tonlarındadır.



Şekil 1.7. Antep fıstığı dal güvesi pupası

Baş kısmı daha küt olmakla beraber geriye doğru sivrilen pupanın uzunluğu 6,4 mm ve çapı ise 2,2 mm'dir (Şekil 1.7.).

Ergin: Kanat açıklığı 11-12 mm uzunluğunda olan ergin siyah renkli bir kelebeğdir ve baş kısmı tamamen tüylerle kaplıdır (Şekil 1.8.). İp kadar ince ve 66

segmentten oluşan antenler gözün üst kısmından çıkar ve abdomenin sonuna kadar uzanır. Erginin üstten görünümünde siyah, alttan görünümünde sarı renk hakimdir. Senede bir kez döl verirler. Uzun, ince ve dar olan ön kanatlar uç kısımlara doğru sivrilik gösterir. Saçak şeklinde kıllarla çevrili olan kanatların uç kısımlarına yakın yerlerde siyah zemin üzerinde iki adet altın sarısı leke gözlenmektedir.



Şekil 1.8. Antep fıstığı dal güvesi ergini

1.3.2. Zarar şekli

Larvalar, sürgünden galeri oluşturmak suretiyle gövdeye doğru beslenme ya da meyvenin uç kısımlarından galeri oluşturmak suretiyle meyve sapına doğru beslenme olmak üzere ağaca iki şekilde zarar verir.



Şekil 1.9. Antep fıstığı dal güvesi zararı

Gövdeye doğru beslenme dallardaki yaprakların ve meyve gözlerinin dökülmesine sebep olurken (Şekil 1.9.) meyve sapına doğru beslenme oluşan meyvenin küçük ve içinin boş olmasına sebep olur. Larva 10 ay kadar bir sürede sürgün içindeki ömrünü tamamlar. Larva tarafından üst üste iki yıl zarara uğrayan dallarda kuruma meydana gelir.

Fıstık ağaçlarının yıllık sürgünlerindeki özler ile beslenen dal güvesi, sürgüne giriş yeri ve sürgün içindeki hareketine bağlı olarak ağaçta farklı zararlar oluşturmaktadır. Genellikle dalın uç kısmından girip öz kısmında aşağı-yukarı doğru birçok kez hareket ederek beslenen larvanın tahrip ettiği yerlerde sürgün ve yaprak oluşumu gözlenmez. Tahrip olan kısımlardan daha geri olan bölgelerde halk arasında "Körcumba" ismi verilen yapraksız salkımlar oluşur ve oluşan meyve taneleri, normal meyve tanelerinden daha iri fakat içi boş olarak meydana gelir.

1.3.3. Mücadele yöntemleri

1.3.3.1. Biyolojik mücadele

Zararlının doğal düşmanını doğada artırarak zararlının verdiği zararı azaltmak ya da durdurmak suretiyle yapılan bu mücadele yöntemi diğer yöntemlere göre daha ekonomik, çevre canlısı, doğal dengeyi koruyucu, dayanıklılık sorunu olmayan ve insan sağlığına olumsuz etkisi olmayan bir yöntemdir.

Zararlılar için kullanılan doğal düşmanlar, zararlılar üzerinde parazit, parazitoit, predatör olarak yaşarlar. Parazit, ömrünü tek bir konukçu üzerinde tamamlar, onu öldürmez fakat zayıflatır. Parazitoit, ömrünü tek bir konukçu üzerinde tamamlar ve konukçunun ölümüne sebep olur. Predatör ise yaşamını birden fazla konukçu üzerinde sürdüren bir organizmadır.

Diyarbakır ilinde 2010-2011 yılları arasında antep fıstığı ağacı bulunan alanlarda yapılan bir araştırma sonucunda doğal düşman olarak 4 böcek takımına bağlı 9 familyaya ait 28 yararlı tür belirlenmiştir. Yararlı türlerden *Dinocampus coccinellae* Schrank (Hymenoptera: Braconidae) in fıstık ağacı zararlısı *Kermania pistaciella* 'nın parazitoidi olduğu dünyada ilk olarak bu çalışma ile kayıtlara girmiştir (Şimşek ve Bolu, 2016).

Yapılan araştırmalarda antepfıstığı dal güvesinin ölkemizde bulunan doğal dūřmanları; *Chelonus flavipalpis* (Szépliget, 1896) (Hymenoptera: Braconidae), *Mirax rufilabris* (Haliday, 1833) (Hymenoptera: Braconidae), *Microchelonus fissilis* (Tobias, 1985) (Hymenoptera: Braconidae), *Dinocampus coccinellae* (Schrank, 1802) (Hymenoptera: Braconidae) olarak tespit edilmiştir.

1.3.3.2. Biyoteknik m¼cadele

Bilim insanları zararlılarla m¼cadele ederken sadece hedef zararlıya etki eden yöntemler üzerinde çalışmayı hedefleyip buna yönelik araştırmalar yapmışlardır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan biyoteknik m¼cadele, zararlının fizyolojik, morfolojik, biyolojik davranışları üzerinde etkili olan ve zararlının davranışlarını değiştiren maddeler kullanılarak yapılmaktadır. Biyoteknik m¼cadelede kullanılan yöntemler;

- 1) Fiziksel uyarıcılar
 - a) Ses
 - b) Işık
- 2) Kimyasal uyarıcılar
 - a) Cezbediciler
 - i) Feromonlar
 - ii) Besin cezbedicileri
 - iii) Uygun yumurtlamayı engelleyici cezbediciler
 - b) Uzaklaştırıcılar
 - c) Beslenmeyi engelleyiciler

Fiziksel uyarıcı olarak kullanılan ses, eşeyleler arasındaki çekici frekans etkileşimiyle iletişim sağlarken ışık ise böceklerin dikkatini çekerek yönelimi etkilemektedir.

Kimyasal uyarıcı olarak, eşeysel feromonlar ya da böceğin ilgi duyduğu besinler cezbedici olarak kullanılmaktadır. Böceğin yönelimi olduğu bazı maddeler tespit edilerek böceği cezbetmek amacıyla kullanılır. Bu maddeler bitkilerin yapısında doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da sentezlenmekte ve feromonlar gibi uçucu

özelliğinde olup etrafa dağılmaktadır. Yine başka bir cezbedici olan uygun yumurtlamayı engelleyici cezbediciler, dişilerin yumurta bırakabilecekleri uygun yer seçiminde caydırıcılık esasına dayanır ve dişi bireyin yumurta bırakacağı yerin seçiminde dişiye şaşırtarak dişiye yanlış tercih yaptırmaktadır.

Son dönemlerde aktif olarak kullanılan karışık bitki yetiştirme modeli de yine biyoteknik mücadele amaçlıdır. Uzaklaştırıcı olarak kullanılan bu bitkilerin bazılarının bizzat kendisi böcekleri uzaklaştırırken bazılarının ise yapışkan dokusu, rengi, üzerinde bulunan tüyleri, dikenleri, uzaklaştırıcı etki göstermektedir.

Bitkilerin yapısında doğal olarak bulunan ve böceklerde beslenmeyi engelleyici ya da durdurucu özellik gösteren bazı maddeler de yine biyoteknik mücadele amacıyla kullanılmaktadır.

1.3.3.3. Mekanik mücadele

Mekanik mücadele, fıstık ağaçlarının bir veya iki yıllık sürgünlerinde bulunan pupaların mart ayı başı ile nisan ayı ortalarına kadar olan dönemlerde el ile toplamak suretiyle yapılır.

1.3.3.4. Kimyasal mücadele

Fıstık ağcında dal güvesine karşı kimyasal mücadele yapıp yapılmayacağını belirlemek için mart ayıyla birlikte bir ve iki yıllık sürgün uçlarda bir inceleme yapılmaktadır. Yapılan bu incelemeler sonucunda 10 ağaç üzerinde bulunan 100 sürgünde %10 koza bulunuyorsa şayet bu durumda kimyasal mücadele yapılmalıdır. Burada temel amaç yumurtadan henüz çıkacak olan larvaların beslenmek için ağaca girmesini ilaçlama yaparak engellemektir. Dişilerin yumurtalarını bırakması ve yumurtaların larva fazına geçme süresi iyi hesaplanarak süresel etkinliği uygun olan bir insektisit tercih edilmelidir. Bu açıdan ilaçlama zamanının doğru belirlenmesi de oldukça önemlidir (Bolu, 2014)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kimya biliminin ilerlemesi ile bilim insanları çeşitli konularda sentetik maddeler üretmeye başlamıştır. Feromonlar da sentetik olarak üretilmeye başlanılan kimyasallar arasındadır.

Salgılanıp vücuttan dışarı atılmasından dolayı ekto-hormonlar olarak da adlandırılan feromonlar ilk yıllarda Jean-Henri Fabre, Joseph A. Lintner, Adolf Butenandt ve etolojist Karl von Frisch gibi bilim insanları tarafından alarm maddeleri olarak isimlendirilmiştir. Feromon kelimesi ilk olarak Peter Karlson ve Martin Lüscher tarafından Yunanca “Pherin” (taşımak) ve “Hormon” (teşvik, uyarmak) sözcüklerine dayandırılarak bu ismi almıştır (Karlson and Lüscher, 1959).

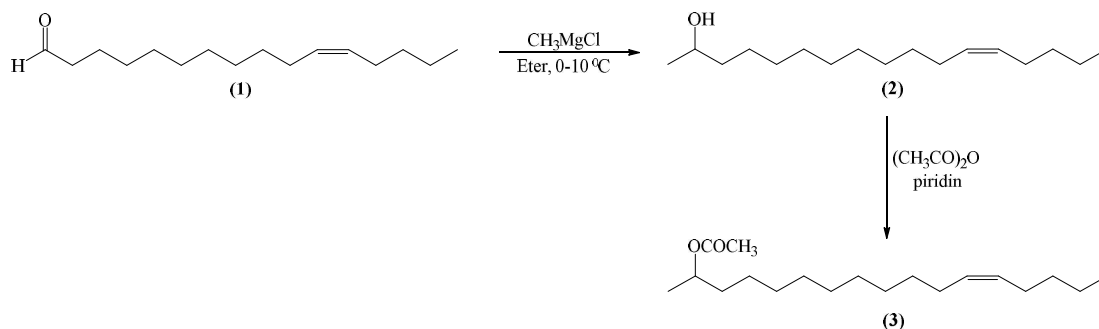
Birçok canlının yaşamında çok önemli bir yeri olan ve iletişimi sağlayan bu kimyasal haberciler vücudun dışına taşınır ve alıcıda hormon veya sitokin aracılı fizyolojik değişikliklerle birlikte otonom sinir sistemi dahil olmak üzere, bağışıklık sistemi değişiklikleri, sinir sistemi değişiklikleri ve davranış değişikliklerine yol açar (Kohl ve ark., 2001)

Cinsiyet feromonları ilk olarak 1959 yılında ipek böceği güvesinde Alman bilim adamları tarafından izole edilmiş ve tanımlanmıştır. Alman biyokimyacı Adolf Butenandt, dişi ipek böceğinden doğuştan gelen bir yetenekle salgılanan ve erkek ipek böceklerini cezbeden bu kimyasalı önce izole edip daha sonra karakterizasyonunu yapmıştır ve böylece feromon araştırmaları için bu çalışma güzel bir başlangıç niteliği taşımıştır (Butenandt ve ark., 1961)

İzole edilmiş kimyasal maddelerin yapı tayininde kullanılan sofistike cihazların gelişmesiyle ve kısa dakikalar süren kimyasal yapı analizleriyle bu alan gelişiminde kısa sürede çok büyük hız kazanmıştır. Öyle ki 1965 yılına kadar üç güve feromonunun izolasyonu ve karakterizasyonunu yapılmışken 1970 yılına kadar 20 feromon, 1975 yılına kadar 40'dan fazla feromon ve 1978 yılına kadar da 100 böcek feromonunun hem izolasyonu hem de karakterizasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Günümüzde içinde çok çeşitli türlerin 1000'den fazla feromonu tespit edilmiştir. Üstelik bunların birçoğu laboratuvar ortamında sentezlenmekte ve gerekli alanlarda kullanılmaktadır (Anonymous, 2017)

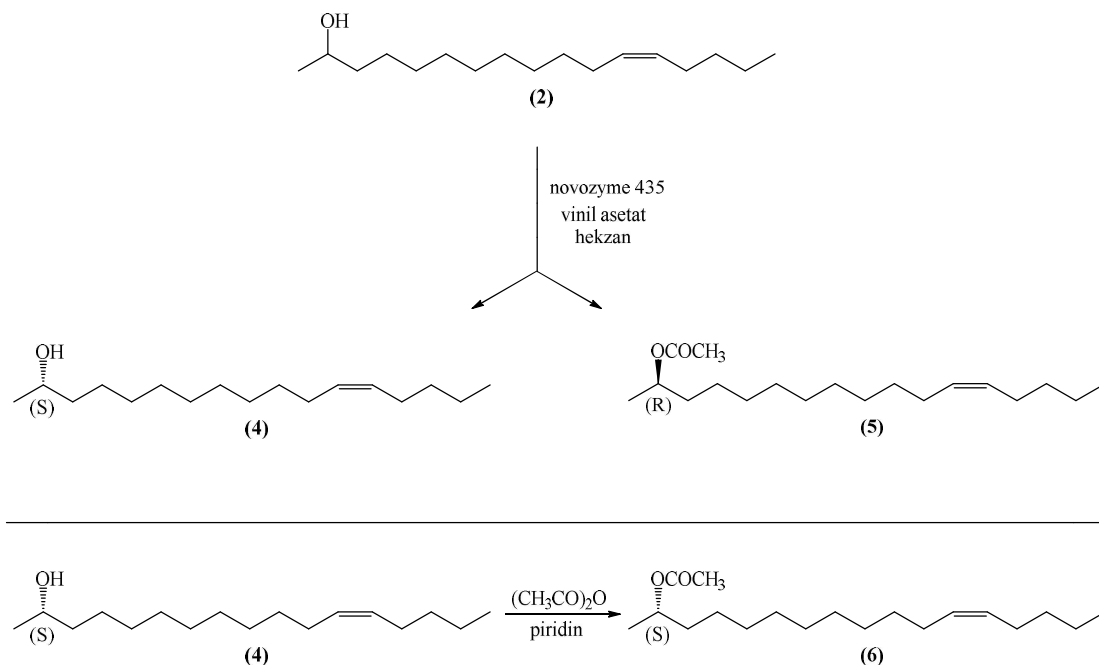
Antep fıstığı dal güvesi dışısının cinsel çekicilik feromonunu ilk olarak Gries ve ark. (2006) sentezlemişlerdir. Grup ilk olarak 11-hekzadekenal **(1)** den bir grignard tepkimesi ile **(2)** nolu bileşiği ardından asetilleme ile **(3)** nolu bileşiği elde etmiştir. Elde

edilen **(3)** nolu bileşik rasemiktir. Fakat dışıdan alınan ve analiz edilen kimyasal yapının konfigürasyonunun S olduğu gözlenmiştir.



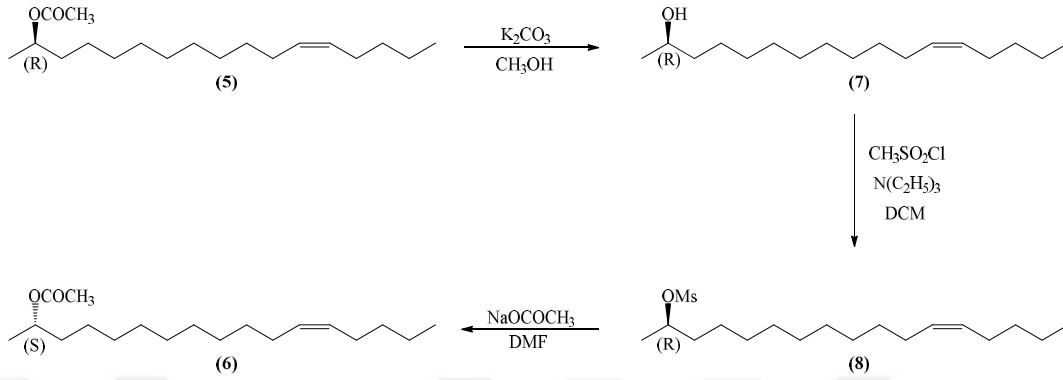
Şekil 2.1. Rasemik 2-hidroksi-(12Z)-heptadeken(2) ve 2-asetoksi-(12Z)-heptadeken(3) in sentezi

Elde edilen rasemik yapı novozyme 435 yardımıyla seçimli olarak asetillenmiştir. Rasemik halde bulunan **(3)** nolu maddenin R enantiyomeri asetillenirken **(5)** S enantiyomeri alkol **(4)** olarak kalmış ve her iki maddede ayrı ayrı saf olarak kolaylıkla izole edilebilmiştir. **(4)** nolu S konfigürasyonuna sahip alkol asetillenerek hedef molekül olan **(6)** nolu madde elde edilmiştir.



Şekil 2.2. (2S)-hidroksi-(12Z)-heptadeken **(4)**, (2R)-asetoksi-(12Z)-heptadeken **(5)** ve (2S)-asetoksi-(12Z)-heptadeken **(6)** in enantiyoselektif sentezi

(5) nolu madde ise R konfigürasyonuna sahip bir alkole (7) dönüştürülerek daha sonra mesilleme ürünü (8) elde edilmiştir. Ardından bir S_N2 tepkimesi ile yine S konfigürasyonuna sahip olan hedef molekül (6) elde edilmiştir.



Şekil 2.3. (2R)-asetoksi-(12Z)-heptadeken (5) den (2S)-asetoksi-(12Z)-heptadeken (6) in sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler; Merck, Fluka, Aldrich ve Acros gibi yabancı firmalardan satın alınmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı başlangıç maddeleri laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri ve ara maddelerin sentezi inert atmosfer gerektirdiğinden tüm cam malzemeler 110°C'de bir gece etüvde bekletildikten sonra kullanılmıştır. Maddeler reaksiyon ortamına kuru enjektörler yardımıyla eklenmiştir (*SyringeTechnique*).

Reaksiyonlarda kullanılan çözücülerin hemen hemen hepsi uygun yöntemlerle kurutulmuştur. DCM CaH₂ üzerinden destile edilip kurutulduktan sonra azot atmosferi altında 3Å *moleküler sieve* (elek) üzerinden saklanmıştır. MeOH ve Et₂O gibi çözücüler sodyum parçacıkları üzerinden muhafaza edilmiştir. İnert reaksiyonlarda kullanılan THF de kuru olarak temin edilmiştir.

Katı maddeler 1–2 gün 110°C'de etüvde bekletildikten sonra desikant olarak mavi renkli silika boncuklarının kullanıldığı vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir.

Reaksiyonların her aşaması İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlenmiştir ve ürünlerin pek çoğu kolon kromatografisi ve flaş kromatografisi ile saflaştırılmıştır. İTK da Merck 60 F₂₅₄ kodlu silika jel kartlar kullanılırken kolon ve flaş kromatografide adsorban olarak silika jel 60 (230–400 Mesh) kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası ekstraksiyon işlemlerinde organik fazı kurutmak için susuz MgSO₄ kullanılmıştır.

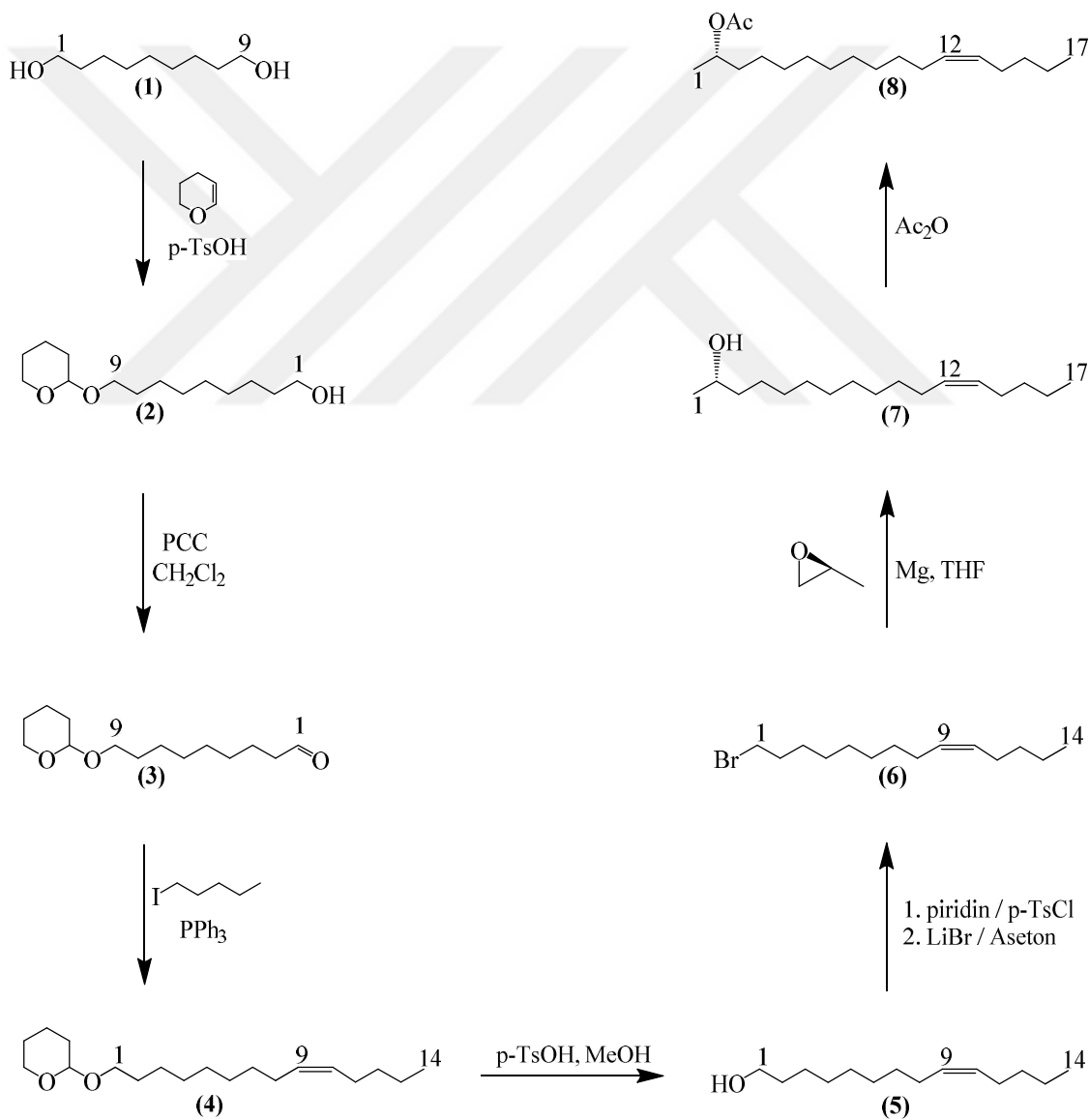
3.2. Kullanılan Aletler

Erime noktası tayinleri, Electrothermal 9100 marka cihaz ile yapılmış ve literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır. IR spektrumları ATR probe ile katı ya da çözelti içerisinde ThermoScientificNicolet iS5 spektrometresinden alınmıştır. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak Varian 400 MHz spektrometre ile alınmıştır. NMR spektrumunda kayma değerleri (δ) ppm cinsinden belirlenmiştir. Gaz kromatografisi ve MS ölçümleri Agilent GC system 7890B ve 5977A MSD cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İnert atmosfer sağlamak için kullanılan azot tüpü OTOJEN firmasından sağlanmıştır. Optikçe aktif bileşiklerin çevirme açıları maddelerin kloroformdaki çözeltisinin Atago AP-100 polarimetre cihazıda ölçülmesiyle elde edilmiştir. Sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazından elde edilen saf su ile hazırlanmıştır. pH ölçümleri ise Orion 2-Star Benchtop digital pH metre ile yapılmıştır. Brand marka mikro pipetler kullanılmıştır.

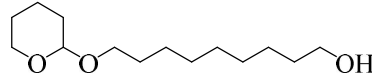
3.3. Sentez Çalışmaları

3.3.1. (2S)-asetoksi-(12Z)-heptadeken sentez şeması



Şekil 3.1. (2S)-asetoksi-(12Z)-heptadeken (8) in sentez şeması

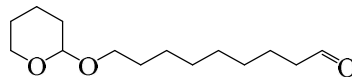
3.3.1.1. 9-Tetrahidropiranioksi-1-nonanol (2)



1,9-nonandiol (2.5 g, 15.6 mmol) ve katalitik miktarda *p*-TsOH 60 mL kuru DCM de çözüldü ve bu çözeltiye oda sıcaklığında damla damla 3,4-dihidro-2H-piran (1.31 g, 15.6 mmol) ilave edildi. Karışım 3 saat karıştırıldıktan sonra NaHCO₃ ile nötrleştirildi, doymun NaCl çözeltisine ilave edildi ve Et₂O ile ekstrakte edildi. Eter fazı su ve doymun NaCl çözeltisi ile yıkandı ve MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve ham ürün flaş kromatografi ile saflaştırıldı (SiO₂, hekzan/EtOAc).

2: renksiz sıvı, verim: %52. IR (cm⁻¹): 1119, 1352, 3407. GC t_R: 11.5dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 min 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (%100), 69, 85, 95, 101, 124. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: CDCl₃; 1.26-1.29 (m, 10 H), 1.51-1.78 (m, 11 H), 3.33-3.86 (m, 5H), 4.55 (br. s, 1 H). ¹³C NMR (100 MHz): 19.6, 25.4, 25.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.7, 32.7, 62.3, 62.9, 67.6, 98.8. Anal. Hesapl. C₁₄H₂₈O₃ (244,38): C, %68.81; H, %11.55. Bulunan: C, %68.60; H, %11.35.

3.3.1.2. 9-Tetrahidropiranioksi-1-nonanal (3)

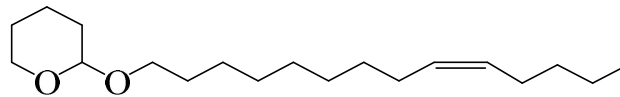


2 boyunlu bir balonda 9-tetrahidropiranioksi-1-nonanolün (1.1 g, 4.5 mmol) 15 mL kuru DCM de hazırlanan çözeltisine 0.98 g, 4.5 mmol PCC eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde ve oda sıcaklığında 4 saat karıştıktan sonra İTK ile izlendi. Reaksiyonu sonlandırmak için çözücüsü uzaklaştırıldı. Ana reaksiyon balonunda kalan siyah renkli kalıntı pentan ile yıkanarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Ham ürün kuru flaş kromatografi ile saflaştırıldı (SiO₂, pentan).

3: Renksiz sıvı, verim: %64. IR (cm⁻¹): 1030, 1726. GC t_R: 11.2dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 min 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (% 100), 67, 85, 101, 123, 141. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 1.50-1.79 (m, 19 H), 2.32-2.36 (m, 1H), 3.32-3.36 (m, 1H), 3.40-3.44 (m, 1H), 3.62-3.68 (m, 1H), 3.77-3.82 (m, 1H),

4.50 (br s, 1H), 9.69 (t, 1H, $J=2.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz): 19.6, 21.9, 25.4, 26.1, 29.0, 29.1, 29.2, 29.6, 30.7, 43.8, 62.2, 67.5, 98.7, 202.7. Anal. Hesapl. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (242,36): C, %69.38; H, %10.81. Bulunan: C, %69.47; H, %10.61.

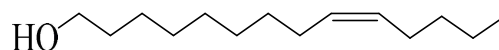
3.3.1.3. 1-Tetrahidropiraniloksi-9-tetradeken (4)



Pentiltripenilfosfonyum iyodür (4.47 g, 9.7mmol) ün 25 mL kuru THF deki süspansiyonuna damla damla potasyum *ter*-butoksit (0.94 g, 8.4 mmol) in 20 mL kuru THF deki çözeltisi -25 °C de ve azot atmosferi altında ilave edildi. Çözelti -20 °C de 2 saat karıştırıldıktan sonra 9-Tetrahidropiraniloksi nonanalın (1.569 g, 6.47 mmol) 20 mL kuru THF deki çözeltisi -13 °C de ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına getirildi ve 12 saat karıştırıldı. Daha sonra doymuş NH_4Cl çözeltisi eklenerek tepkime sonlandırıldı ve karışım hekzan ile ekstrakte edildi. Çözücü uzaklaştırıldı ve hekzan ile yeniden ekstrakte edildi. Ekstrakt doymuş NaCl ile yıkandı ve MgSO_4 ile kurutulurak çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı flaş kromatografi ile saflaştırıldı (SiO_2 , hekzan/EtOAc).

4: Renksiz sıvı, verim: %72. IR (cm^{-1}): 722, 1032, 1136, 1743, 2853, 2924. GC t_R : 12.63 dk (FID: 240°C ; sıcaklık programı: 1 min 50°C de, sonra $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 280°C ye). MS: m/z 85 (% 100), 194, 223, 278, 296 (M^+). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.89 (t, 3H, $J=6$ Hz), 1.29-1.83 (m, 22H). 2.01 (m, 4H). 3.34-3.88 (m, 4H). 4.57 (br.s, 1H), 5.32 (t, 2H, $J=4.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz): 13.9, 19.6, 22.3, 25.4, 26.2, 26.8, 27.1, 29.2, 29.4, 29.7, 30.7, 31.9, 62.3, 67.6, 98.8, 129.8. Anal. Hesapl. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (296,49): C, %76.97; H, %12.24. Bulunan: C, %76.82; H, %12.12.

3.3.1.4. 9-Tetradeken-1-ol (5)

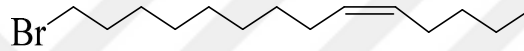


1-Tetrahidropiraniloksi-9-tetradeken (2.74 g, 9.98 mmol) ve *p*-TsOH (100 mg) in 40 mL % 95 lik MeOH deki çözeltisi oda sıcaklığında 40 dk karıştırıldı ve sonra 50 °C de 2.5 saat karıştırıldı. pH= 8 olana kadar susuz K_2CO_3 ortama ilave edildi, karışım

süzüldü ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün flaş kromatografi ile saflaştırıldı (SiO₂, hekzan/EtOAc).

5: Renksiz sıvı, verim: %80. IR (cm⁻¹): 3323. GC t_R: 10.2dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 dk 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (%100), 67, 82, 95, 109, 138, 151, 166, 194, 212 (M⁺). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, 3H, J= 5.4), 1.29-1.37 (m, 15H), 1.53-1.56 (m, 3H), 1.98-2.03 (m, 3H), 3.62 (t, 2H), 5.33 (t, 2 H). ¹³C NMR (100 MHz): 13.9, 22.3, 25.7, 26.8, 27.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.7, 31.9, 32.7, 63.0, 129.7, 129.8. Anal. Hesapl. C₁₄H₂₈O (212,38): C, %79.18; H, %13.29. Bulunan: C, %79.31; H, %13.08.

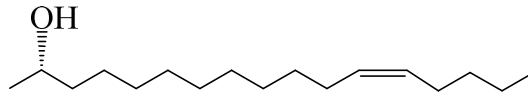
3.3.1.5. 1-Bromo-9-tetradeken (6)



9Z-tetradeken-1-ol (1.56 g, 7.34 mmol) 12 mL piridin içerisinde çözüldü ve *p*-TsCl (1.97 g, 10.36 mmol) bu çözeltiye 0 °C de ilave edildi. Karışım 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı CH₂Cl₂ de çözülerek sırasıyla 1M HCl, doygun NaHCO₃ ve doygun NaCl ile yıkandı. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla tosilat türevi elde edildi (3.44 g). Susuz LiBr (1.43 g, 16 mmol), tosilat türevi ve 70 mL aseton birlikte 3 saat süreyle kaynatıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra kalıntının üzerine hekzan ve su ilave edildi. Organik faz sırasıyla sulu NaHCO₃ ve doygun NaCl ile yıkandı, MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Ham ürün flaş kromatografi ile saflaştırılarak (SiO₂, hekzan) bromür türevi elde edildi.

6: Renksiz sıvı, verim: %57. IR (cm⁻¹): 1480, 1650. GC t_R: 10.8dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 dk 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (%100), 69, 83, 97, 111, 123, 137, 148/150, 162/164, 274/276 (M⁺). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (t, 3H, J=5.4 Hz), 1.19-1.54 (m, 15H), 1.75-86 (m, 2H), 1.93-2.04 (m, 2H), 3.25 (t, 2H, J = 6.2 Hz), 5.35 (t, 2H, J = 4 Hz). ¹³C NMR (100 MHz): 13.9, 22.1, 26.9, 28.1, 28.7, 28.6, 29.1, 29.5, 29.6, 32.5, 32.8, 33.9, 129.7, 129.9. Anal. Hesapl. C₁₄H₂₇Br (275,27): C, %61.09; H, %9.89. Bulunan: C, %61.21; H, %9.76.

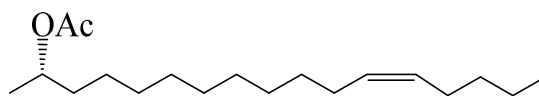
3.3.1.6. (2S)-hidroksi-12Z-heptadeken (7)



İçerisine 0.088 g, 3.6 mmol Mg metali tartılmış ve bir gece etüvde bekletilmiş iki boyunlu bir balon ve geri soğutucu N₂ atmosferi altında soğutuldu. 5 mL kuru THF ve 1 damla dibromoetan balona transfer edildi. Bu karışımın geri soğutucu altında kaynaması sağlandı, kaynama başlayınca 0.5 g, 1.82 mmol 1-bromo-(9Z)-tetradeken ortama damla damla ilave edildi ve bu şekilde 2.5 saat kaynatıldı. 2.5 saatten sonra reaksiyon önce oda sıcaklığına daha sonra da -10 °C a soğutuldu. Bir gece etüvde bekleyen CuI (0.0346 g, 0.182 mmol) 1.5 mL kuru THF de çözülerek bir süspansiyon oluşturuldu ve oluşturulan bu süspansiyon enjektör yardımıyla reaksiyon balonuna transfer edildi. Daha sonra 0.122 g, 2.1mmol S-propilen oksit in 1.5 mL kuru THF deki çözeltisi -10 °C a soğutulularak yine bu da reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Reaksiyon -10 °C ta 20 dakika karıştıktan sonra oda sıcaklığına gelmesi sağlandı. Reaksiyon oda sıcaklığında 5 dakika kadar karıştıktan sonra İTK ile izlendi. Ham ürün flaş kromatografi ile saflaştırıldı (SiO₂, hekzan/EtOAc).

7: Renksiz sıvı, verim: %52. IR (cm⁻¹): 720, 3338. GC t_R: 11.5dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 dk 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (%100), 68, 82, 96, 109, 123, 138, 152, 166, 194, 236 (M-18). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, 3H, J = 7.1 Hz), 1.18 (d, 3H, J = 6.3 Hz), 1.21–1.49 (m, 21H), 2.05 (m, 4H), 3.78 (m, 1H), 5.34 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz): 13.9, 22.3, 23.4, 25.7, 26.8, 27.1, 29.2, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 39.3, 68.1, 129.8, 129.8. Anal. Hesapl. C₁₇H₃₄O (254,46): C, %80.24; H, %13.47. Bulunan: C, %80.36; H, %13.23.

3.3.1.7. (2S)-asetoksi-12Z-heptadeken (8)



Azot atmosferinde tek boyunlu bir balona 0.1 g, 0.4 mmol 12Z-heptadeken-2-ol, piridin (0.053 g, 0.67 mmol) ve asetik anhidrit (0.055 g, 0.54 mmol) transfer edildi.

Karışım oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Ham ürün flaş kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO₂, hekzan).

8: Renksiz sıvı, verim: %78. $[\alpha]_D^{20}$: + 0.72 (c= 4.0; CHCl₃). IR (cm⁻¹): 1737. GC t_R : 12.05 dk (FID: 240°C; sıcaklık programı: 1 dk 50°C de, sonra 20°C/dk ile 280°C ye). MS: m/z 55 (%100), 68, 82, 96, 109, 123, 138, 152, 166, 194, 207, 236 (M-60). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.87 (t, 3 H, $J = 7.0$ Hz), 1.18 (d, 3 H, $J = 6.3$ Hz), 1.21–1.38 (m, 18 H), 1.39-1.60 (m, 2 H), 1.95-2.05 (m, 7 H), 4.86 (m, 1 H), 5.33 (m, 2 H). ¹³C NMR (100 MHz): 13.9, 19.9, 21.3, 22.3, 25.3, 26.8, 27.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.7, 31.9, 35.9, 71.0, 129.8, 129.8, 130.2, 170.7. Anal. Hesapl. C₁₉H₃₆O₂ (296,49): C, %76.97; H, %12.24. Bulunan: C, %76.85; H, %12.37.

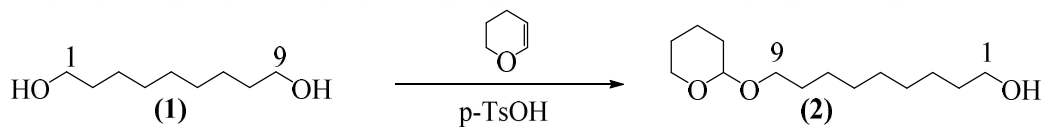


4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çalışmanın Önemi

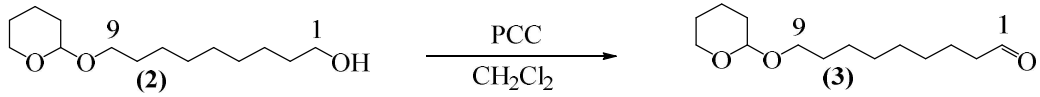
Tarım tüm dünyada önemli bir sektördür ancak tarımda daha da önemli olan bir konu vardır ki o da yetiştirilen ürünlerin, sağlıklı ve doğal olmasıdır. Tarımda karşılaşılan zararlılarla mücadelede en çok başvurulan yöntem kimyasal yöntem olmasına rağmen son zamanlarda geliştirilen ve hem sağlıklı hem de çevre dostu olan biyoteknik mücadelenin yıldızı parlamaktadır. Bu mücadele yönteminde feromonlar aktif rol oynamaktadır. Zararlıları kontrol altına almada ve yönlendirmede feromon kullanımı ülkeler için gelecek vaat eden bir tekniktir. Feromonların kullanılmasıyla kimyasal mücadele minimuma düşer ve ürün kalitesinde artış sağlanır. İlaç kullanılmadan yetiştirilen ürünlerin hem iç pazarda hem de dış pazarda değeri artar ve ülkeye büyük fayda sağlar. Tüm bu sebeplerden dolayı tarımda zararlılarla mücadelede feromon kullanımı gün geçtikçe vazgeçilmez bir yöntem olma yönünde ilerlemektedir.

4.2. Şemada Yer Alan Maddelerin Sentezi



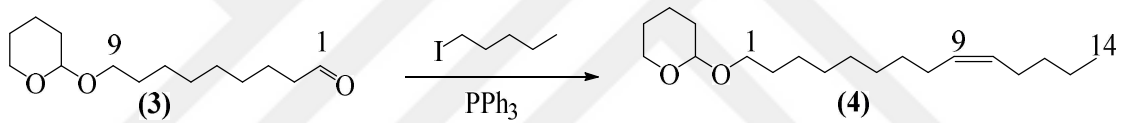
Şekil 4.1. Tek taraflı korunmuş alkol (2) sentezi

1,9-nonandiol ve katalitik miktarda *p*-TsOH kuru DCM de çözülmüş ve bu çözeltiye oda sıcaklığında damla damla 3,4-dihidro-2H-piran ilavesiyle (2) nolu madde sentezlenmiştir (Şekil 4.1.). Yapı THP grubuyla tek taraflı olarak korunmuştur. Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda δ_H1-2 ppm aralığında THP den gelen CH₂ protonlarına ait pikler gözlenmektedir. Ayrıca δ_H4.56 ppm'de OCHO protonu gözlemlenmektedir. Yine (1) nolu bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda 100 ppm civarında bir pik gözlenmezken (2) nolu bileşikte OCHO karbon atomundan dolayı 98.8 ppm de pik gözlenmektedir. MS de temel pik 55 m/z dir. Fragman piklerden 85 m/z ve 101 m/z ise THP grubunun karakteristik pikleridir.



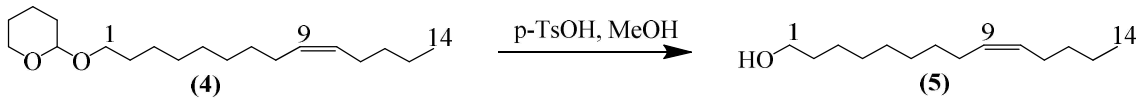
Şekil 4.2. Alkolden (2) aldehit (3) eldesi

9-tetrahidropirani-1-nolanol (2) ün kuru DCM de PCC ile olan reaksiyonunda (3) nolu madde sentezlenmiştir (Şekil 4.2.). Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumunda δ_H 9.69-9.70 ppm aralığında aldehitin protonu $J = 2.4$ Hz ile triplete ayrılmıştır. Ayrıca δ_H 4.50 ppm'de OCHO protonu yine gözlemlenmesi istenildiği gibi yapıda THP grubunun hala var olduğunu göstermektedir. Bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda 202.8 ppm civarında karbonil karbonuna ait pik gözlenmiştir. (2) nolu bileşiğin FT-IR spektrumunda 3407 cm⁻¹'de -OH a ait bantlar, alkolün aldehite yükseltgenmesiyle (3) nolu bileşiğin spektrumunda kaybolmuş, 1726 cm⁻¹'de ise C=O gerilmesine ait bantlar gözlenmiştir. MS de temel pik 55 m/z dir.



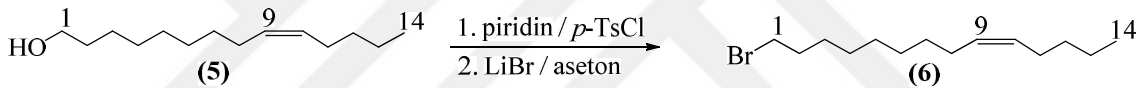
Şekil 4.3. Aldehitin (3) fosfonyum tuzu ile tepkimesi

Daha önceden hazırlanmış olan pentiltrifenilfosfonyum iyodürün kuru THF deki süspansiyonuna damla damla potasyum *ter*-bütoksitin kuru THF deki çözeltisi -25 °C de ve azot atmosferi altında ilave edildi. Çözelti -20 °C de 2 saat karıştırıldıktan sonra oluşan ylide 9-Tetrahidropirani-1-nolanal (3) in 20 mL kuru THF deki çözeltisi -13 °C de ilave edilerek bir Wittig tepkimesi ile (4) nolu bileşik sentezlenmiştir (Şekil 4.3.). Bir önceki basamağın ¹H NMR spektrumunda δ_H 9.69-9.70 ppm aralığında gözlenen aldehitin protonu artık gözlenmemektedir. δ_H 5.30-5.34 ppm aralığında *cis*-alkene bağlı CH=CH protonları $J = 4.8$ Hz ile triplete ayrılmıştır. Yine aynı şekilde ¹³C NMR spektrumunda 202.8 ppm civarında karbonil karbonuna ait pik kaybolmuş ve 129.8 ppm de çift bağı oluşturan karbonlar gözlemlenmiştir. FT-IR spektrumunda 1726 cm⁻¹'de ise C=O gerilmesine ait bantlar kaybolmuştur. MS de temel pik 85 m/z, M⁺ piki ise 296 m/z dir. Temel pik olan 85 m/z, ve 101 m/z ise yapıda hala mevcut olan THP grubunun karakteristik fragman pikleridir.



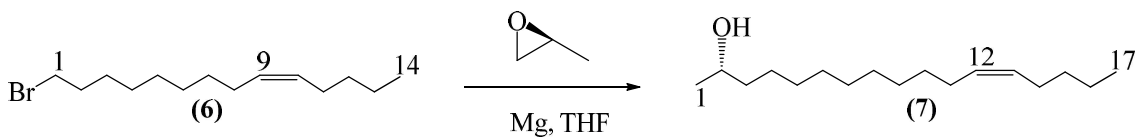
Şekil 4.4. Koruma grubunun kaldırılması

1-Tetrahidropiraniloksi-9-tetradeken (4) in *p*-TsOH katalizörlüğünde MeOH de önce oda sıcaklığında 40 dk karıştırılıp daha sonra 50 °C de 2.5 saat karıştırılmasıyla (5) nolu bileşik elde edilmiştir (Şekil 4.4.). Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda δ_H5.30-5.37 ppm aralığında *cis*-alkene bağlı protonlar (2H), δ_H3.60-3.64 ppm aralığında ise CH₂CH₂OH protonları gözlenmiştir. ¹³C NMR spektrumunda 98.8 ppm de bulunan OCHO karbonuna ait pik kaybolmuştur. FT-IR spektrumunda 3329 cm⁻¹'de ise –OH a ait bant gözlemlenmiştir. MS de temel pik 55 m/z, M⁺ piki ise 212 m/z dir. Yapıdan OH in kopmasıyla oluşan fragman 194 m/z de pik vermiştir. THP grubunun karakteristik fragman piklerden 85 m/z ve 101 m/z ise kaybolmuştur.



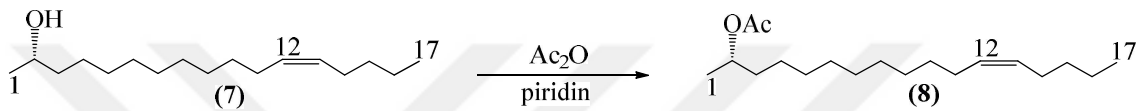
Şekil 4.5. Alkolün (5) bromlanma (6) tepkimesi

9Z-tetradeken-1-ol (5) ve *p*-TsCl ün piridin içerisinde 12 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla elde edilen tosilat türevinin LiBr ile asetonunda 3 saat kaynatılmasıyla (6)nolu madde elde edilmiştir (Şekil 4.5.). (5) nolu maddenin ¹H NMR spektrumunda bulunan CH₂CH₂OH ya ait iki proton (6) nolu maddenin spektrumunda bromdan dolayı daha yukarı alana kaymış ve bu nedenle δ_H3.25 ppm de CH₂CH₂Br protonları *J* = 6.2 Hz ile triplete yarılmıştır. Yine benzer şekilde ¹³C NMR spektrumunda da aynı olay söz konusudur. FT-IR spektrumunda (5) nolu maddenin 3329 cm⁻¹'de bulunan –OH a ait bant kaybolmuştur. MS de temel pik 55 m/z, M⁺ piki ise 274/275 m/z dir. Ayrıca yapıda Br un olduğu MS spektrumunda gözlenen 148/150 m/z ve 162/164 m/z izotop piklerden de anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. Grignard tepkimesi ile epoksit halkasının açılması

(6) nolu bileşik ile hazırlanan grignard bileşiğinin CuI katalizörlüğünde *S*-propilen oksit ile tepkimesi sonucunda (7) nolu bileşik sentezlenmiştir (Şekil 4.6.). (6) nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda $\delta_{\text{H}}3.25$ ppm de bulunan $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ye ait iki proton kaybolmuş bunun yerine (7) nolu bileşikte $\delta_{\text{H}}3.78$ ppm de OH a yakın konumda bulunan tersiyer proton gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda çift bağ karbonlarına ait pik hala dururken ayrıca 68.1 de OH in bağlı olduğu sekonder karbona ait pik gözlenmiştir. Grignard tepkimesi ile yapıda oluşturulan $-\text{OH}$ grubuna ait pik FT-IR spektrumunda 3338 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. MS de temel pik 55 m/z dir. Yapıdan OH in kopmasıyla oluşan fragman 236 m/z (M-18) de pik vermiştir.



Şekil 4.7. Alkolün (7) Asetilleme (8) tepkimesi

12Z-heptadeken-2-ol (7) ün piridin ve asetik anhidrit varlığında oda sıcaklığında 18 saat karıştırılmasıyla hedef molekül olan (8) elde edildi (Şekil 4.7.). (7) nolu bileşikte $\delta_{\text{H}}3.78$ ppm de bulunan tersiyer proton, (8) nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda asetil grubundan dolayı aşağı alana kaymış ve pik $\delta_{\text{H}}4.86$ ppm de gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda da yine asetilden dolayı aşağı alana kayma meydana gelmiş ve bir önceki spektrumda 68.1 ppm de bulunan sekonder karbon piki (8) nolu bileşiğin spektrumunda 71.0 ppm e kaymıştır. FT-IR spektrumunda 3338 cm^{-1} 'de gözlenen OH piki kaybolmuş ve estere ait olarak 1737 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi ve 1240 cm^{-1} 'de C-O gerilmesi gözlenmiştir. MS de temel pik 55 m/z dir. Yapıdan asetatın kopmasıyla oluşan fragman 236 m/z (M-60) de pik vermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Başlangıç maddesi olan 1,9-nanondiol N₂ atmosferinde 3,4-dihidro-2H-piran kullanılarak tek taraflı korunmuş olan bileşik **2** elde edildi. Elde edilen bu madde ile yine inert ortamda PCC kullanılarak bir yükseltgenme tepkimesi gerçekleştirildi ve oluşan aldehit (**3**) in bir fosfonyum tuzu ile wittig tepkimesi üzerinden seçimli olarak cis izomer elde edecek şekilde tepkime vermesi sağlandı ve bir alken(**4**) elde edildi. Elde edilen alkende bulunan OTHP koruma grubunu kaldırmak üzere *p*-TsOH ile metanol varlığında gerçekleştirilen tepkime ile bir alkenol(**5**) elde edildi. Elde edilen **5** nolu bileşik bromlanarak elde edilen **6** nolu bileşik bir grignard bileşiğine dönüştürüldü ve *S*-propilen oksit ile tepkime vermesi sağlanarak hedef üründen bir önceki basamak olan alkole (**7**) ulaşıldı. Son olarak elde edilen **7** nolu bileşik asetik anhidrit varlığında asetillenerek hedef molekül olan 8 nolu madde sentezlenmiş oldu.

Her bir basamakta sentezlenen her bileşik uygun yöntemlerle saflaştırıldı ve bir sonraki basamakta kullanıldı. Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve GC-MS gibi metodlarla aydınlatıldı.

KAYNAKLAR

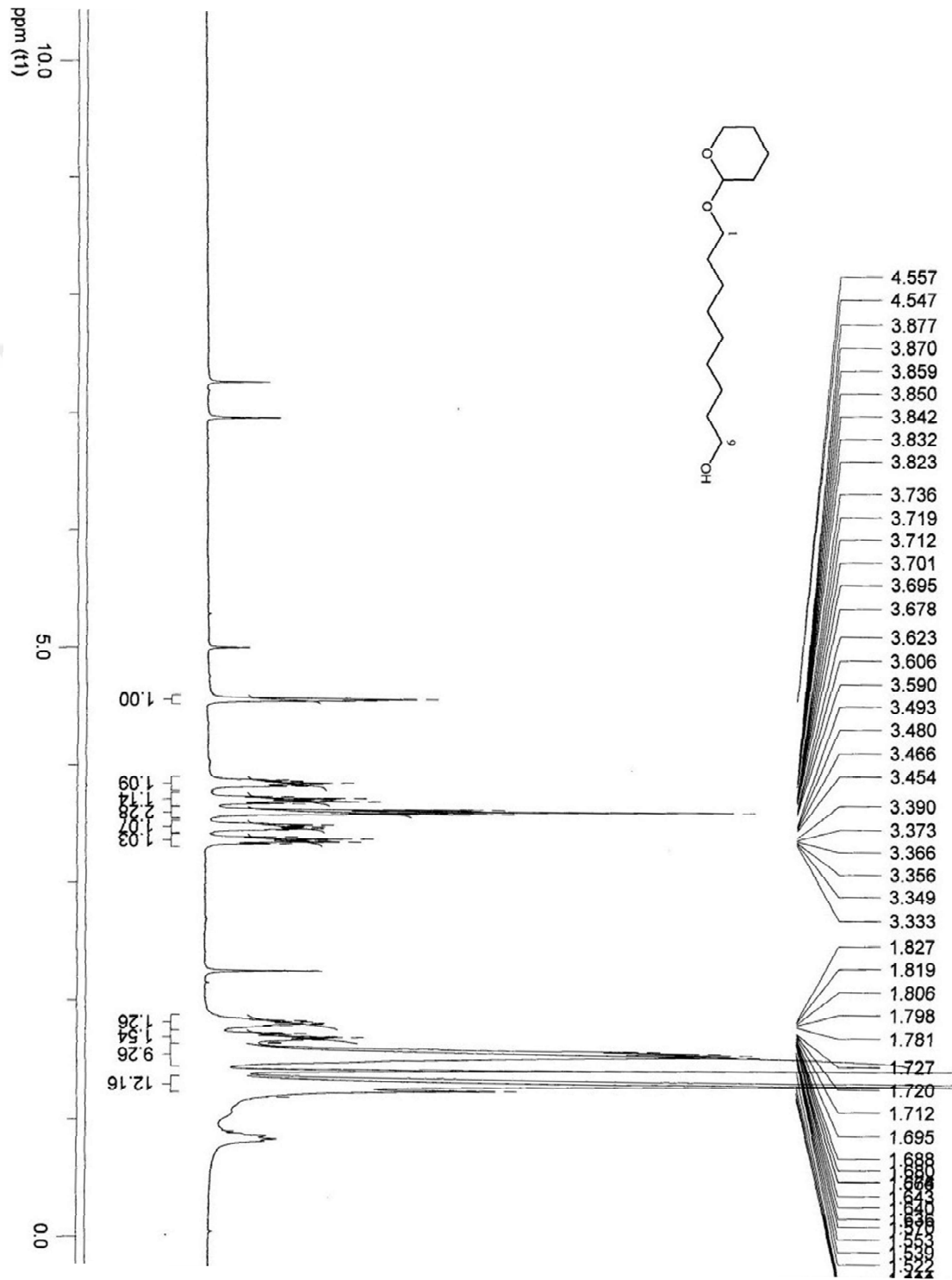
- Ali, M. F., Morgan, E. D., 1990, Chemical communication in insect communities: a guide of insect pheromones with special emphasis on social insects, *Biol. Rev.* 65, 227-247.
- Anonim, 2013, <http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>
- Anonymous, 2017, FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [05.03.2017]
- Anonymous, 2017, The History Of Pheromones, <http://www.streetdirectory.com/etoday/the-history-of-pheromones-upepja.html> [15.01.2017]
- Bolu, H., 2014, Meyve Ve Bağ Zararlıları, 1-7.
- Breer, H., 1994, Signal recognition and chemo-electrical transduction in olfaction, *Biosens. Bioelectron.*, 9, 625-632.
- Breer, H., 2003, Olfactory receptors: molecular basis for recognition and discrimination of odors, *Anal. Biochem.*, 377, 27-433.
- Breithought, T., Thiel, M., 2011, Chemical Communicaiton in Crusteceans, *Spinger Newyork Dardrecht heidelberg, Londdon*, 565.
- Buck, L. B., 2000, The Molecular architecture of odor and pheromone sensing in mammals, *Cell*, 100, 611-618.
- Butenandt, A., Beckmann, R., Stom, D., Hecker, E., 1959, Über den Sexuallockstoff den Seidenspinner Bombyx morf. Reiderstellung und Konsitution, *Z Naturforsch*, 146, 283-284.
- Butenandt, A., Beckmann, R., Hecker, E., 1961, Über den Sexuallockstoff des Seidenspinners, I. Der biologische Test und die Isolierung des reinen Sexuallockstoffes Bombykol, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie*, 324, 71-83.
- Butler, C. G., Callow, R. K., 1968, Pheromones of the honeybee (*Apis mellifera* L.): the “inhibitory scent” of the queen, *Proc. R. ent. Soc. Lond.*, 43, 62-65.
- Caro S. P., Balthazart J., 2010, Pheromones in birds: myth or reality?, *J Comp Physiol A*, 196, 751-766.
- Demirsoy, A., 1995, Yaşamin Temel Kuralları Omurgasızlar / Böcekler “Entomoloji”, *Meteksan Matbacılık ve Teknik Sanayi Anonim Şirketi*, Ankara.
- Doving, K., 1976, Evolutionary trends in olfaction. In: The Structure-Activity Relationships in Olfaction, *IRL Press*, London, 149-159.

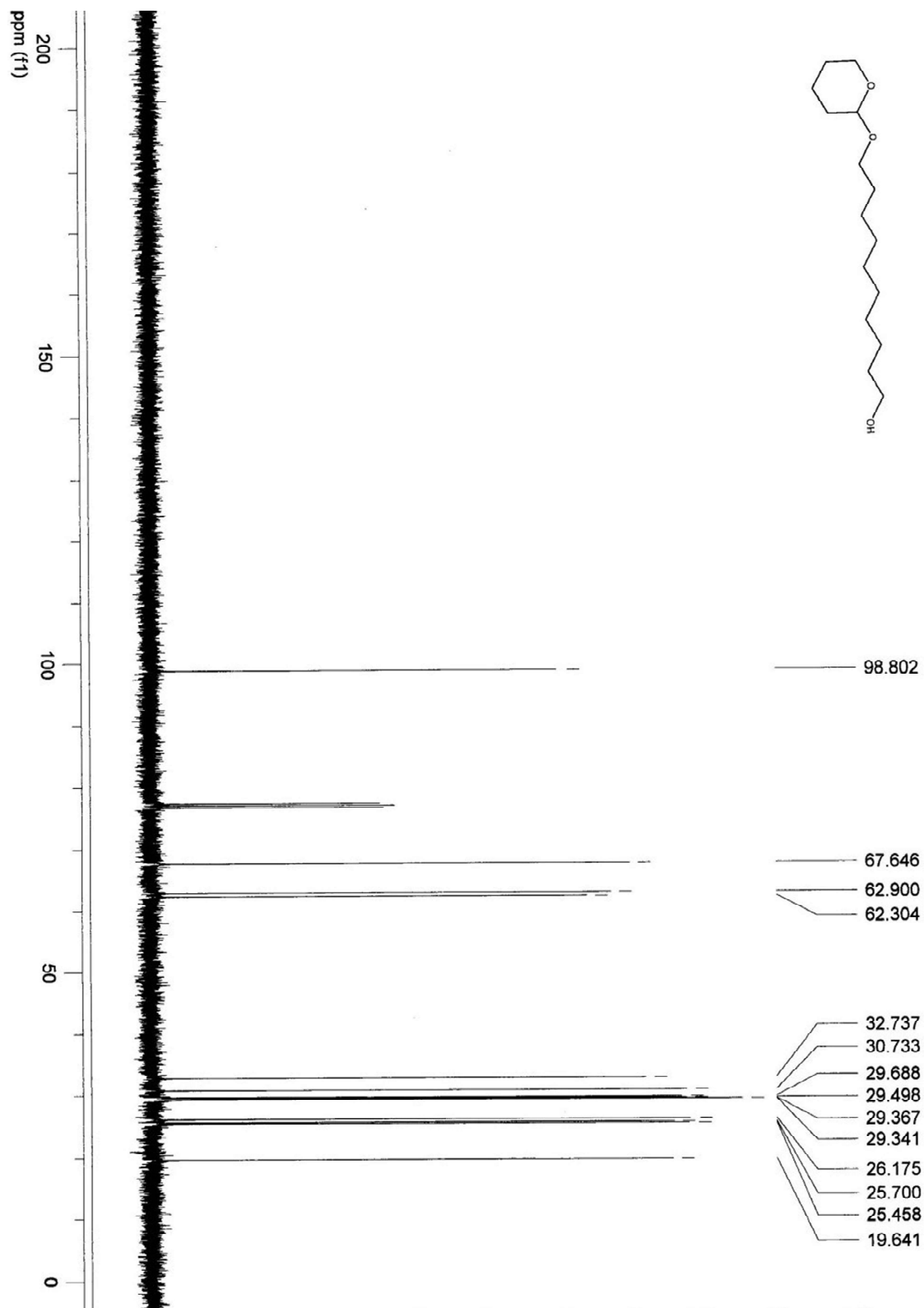
- Francke, W., 2014, Of sirens and venus flytraps, *Natural Products Research in Germany*, 52-57.
- Gries, R., Khaskin, G., Daroogheh, H., Mart, C., Karadağ, S., Er, M. K., Britton, R., Gries, G., 2006, (2S,12Z)-2-Acetoxy-12-heptadecene: Major Sex Pheromone Component of Pistachio Twig Borer, *Kermania pistaciella*, *J. Chem. Ecol.*, 32, 2667-2677.
- İçen, E., Büyükgüzel, K., 2002, Eikosanoidlerin omurgasızlardaki biyokimyasal fizyolojisi, *Turk J. Biochemistry*, 27, 175-186.
- Jurenka, R. A., Roelofs, W. L., 1989, Characterization of the acetyltransferase involved in pheromone biosynthesis in moths: specificity for the Z isomer in Tortricidae, *Insect Biochem.*, 19, 639-644.
- Kaib, M., Jmhasly, P., Wilfert, L., Durka, W., Franke, S., Francke, W., Leuthold, R. H., Brandl, R., 2004, Cuticular hydrocarbons and aggression in the Termite *Macrotermes subhyalinus*, *J. Chem Ecol.*, 30, 365-385.
- Karlson, P, Lüscher, M., 1959, "Pheromones" A new term for a class of biologically active substances, *Nature (Lond.)*, 183, 55-56.
- Keeling, C. I., Slessor, K. N., Higo, H. A., Winston, M. L., 2003, New components of the honey bee (*Apis mellifera* L.) queen retinue pheromone, *Proc Nat Acad Sci USA*, 100, 4486-4491.
- Knight, A., 1994, Insect pest and natural enemy populations in paired organic and conventional apple orchards in the Yakima Valley, Washington, *J. Entomol. Soc. Brit. Columbia*, 91, 27-36.
- Kohl, J. V., Atzmueller, M., Fink, B., Grammer, K., 2001, Human pheromones: integrating neuroendocrinology and ethology, *Neuro Endocrinol Lett.*, 22(5):309-21.
- Oğurlu, İ., 2000, Biyolojik mücadele, *Süleyman Demirel Üniversitesi*, Yayın No:8 *Orman Fakültesi* Yayın No:1,439 s, (ISBN: 975-7929-18-2).
- Sade, E., 2007, Bazı Feromon Preparatlarının (Coleoptera, Scolytidae) Karşı Biyoteknik Mücadelede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi*, *Orman Mühendisliği Anabilim Dalı*, Bartın, 34-45.
- Serez, M., Zümreoğlu, A., 2001, Tarım ve Orman Zararlılarına Karşı Biyoteknik Yöntemler, *Dilek Ofset*, Çanakkale, 107.
- Şimşek, A., Bolu, H., 2016, Diyarbakır ili Antep fıstığı (*Pistacia vera* L.) alanlarındaki yararlı böcek faunasının belirlenmesi, *Bitki Koruma Bülteni*, 267-282. (ISSN 0406-3597).

- Tekin, H., Arpacı, S., Atlı, H.S., Açar, İ., Karadağ, S., Yükçeken, Y. Yaman, A., 2001, Yayın No:13, *Antepfıstığı Yetiştiriciliği. Antepfıstığı Arş. Enst. Müd.*, Gaziantep, 132s.
- Ünal, A., 1989, Feromon Kimyası ve Kelebek (Lepidoptera) Feromonlarının Analizi ve Uygulamada Kullanım Tekniği, Yüksek Lisans Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı*, Trabzon, 65.
- Wigglesworth, V. B., 1972, The principles of insect physiology (7th ed.), *Chapman and Hall*, London-England, 265.

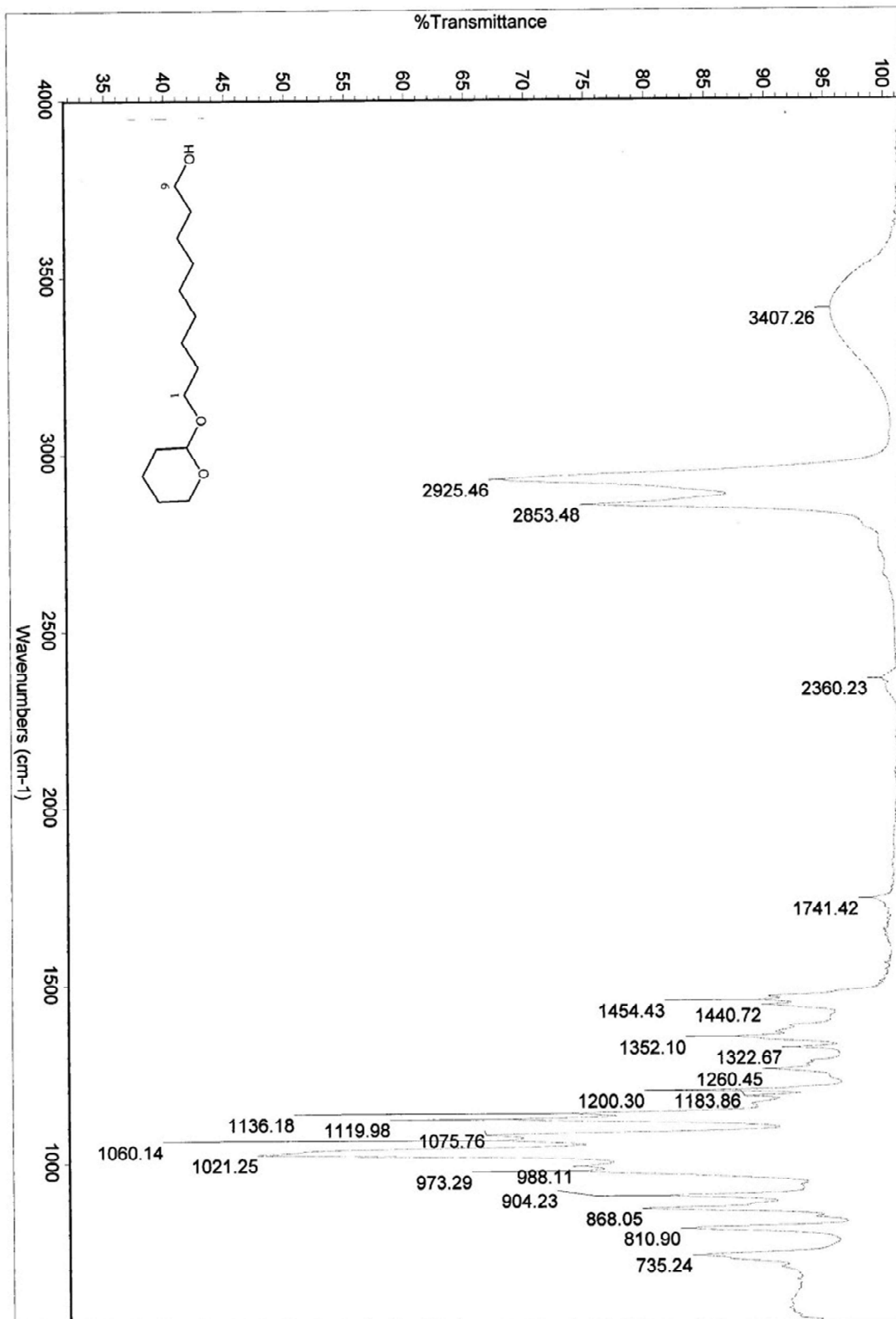


EKLER

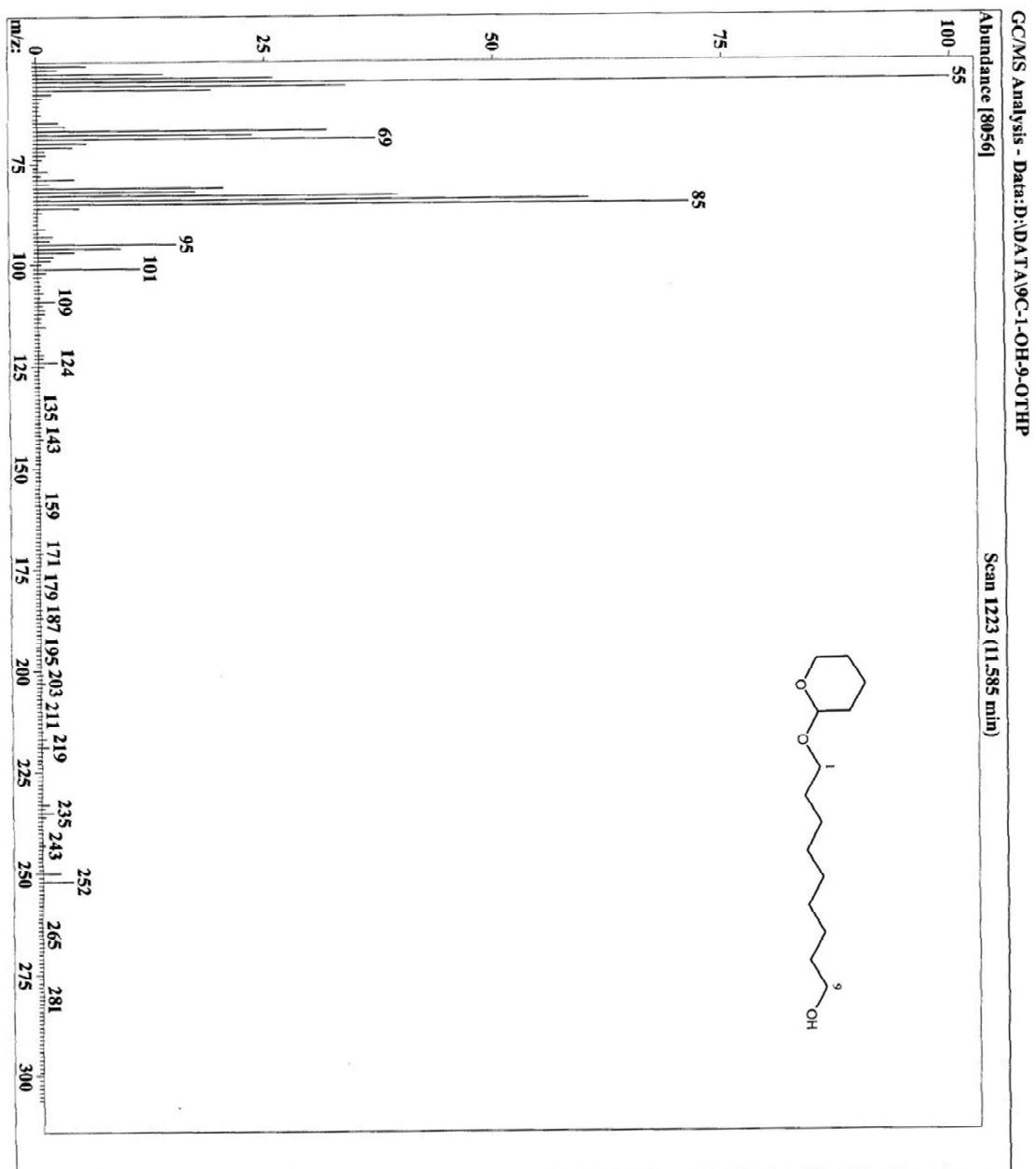
EK-1 Bileşik (2) ^1H NMR spektrumu

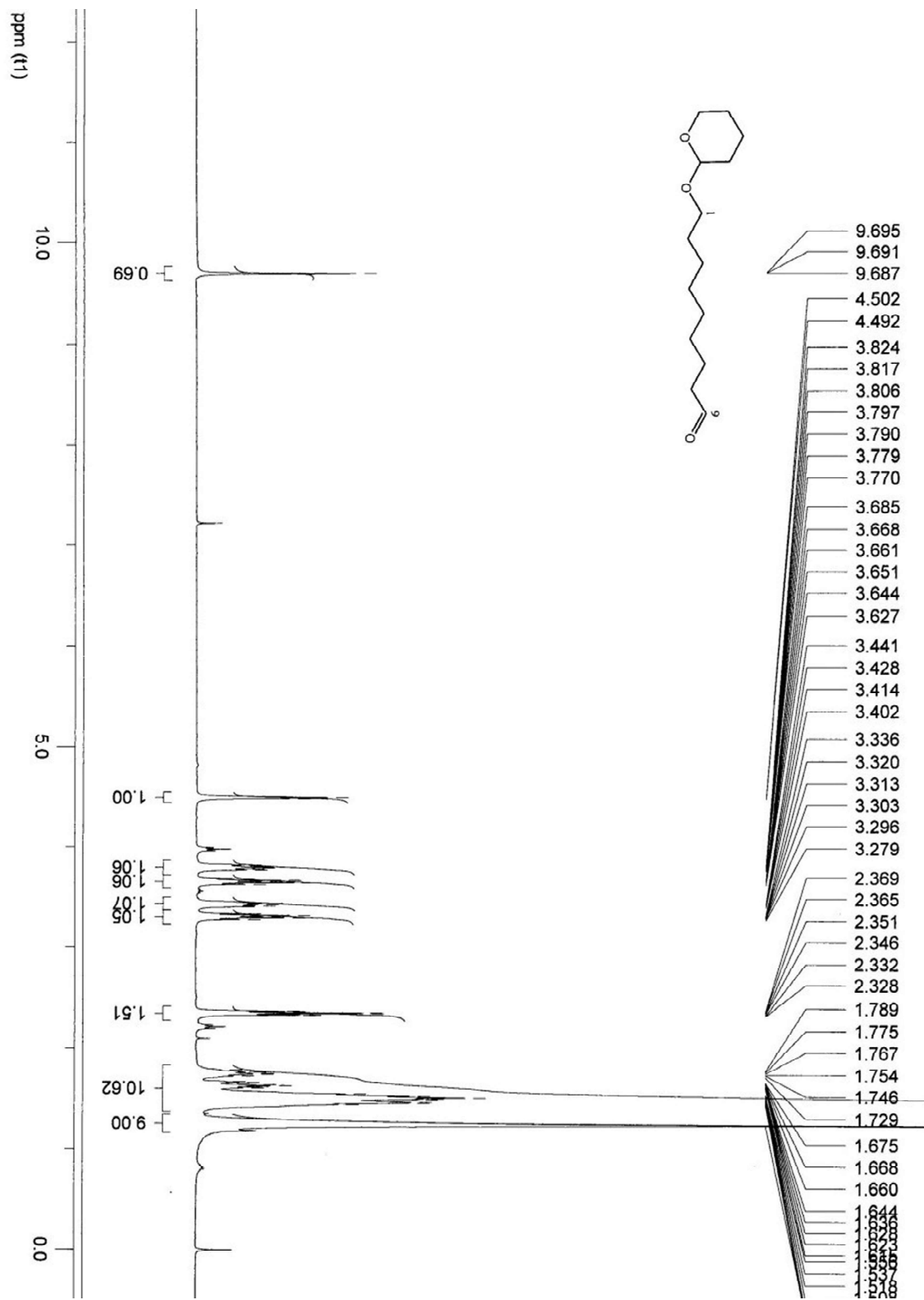
EK-2 Bileşik (2) ^{13}C NMR spektrumu

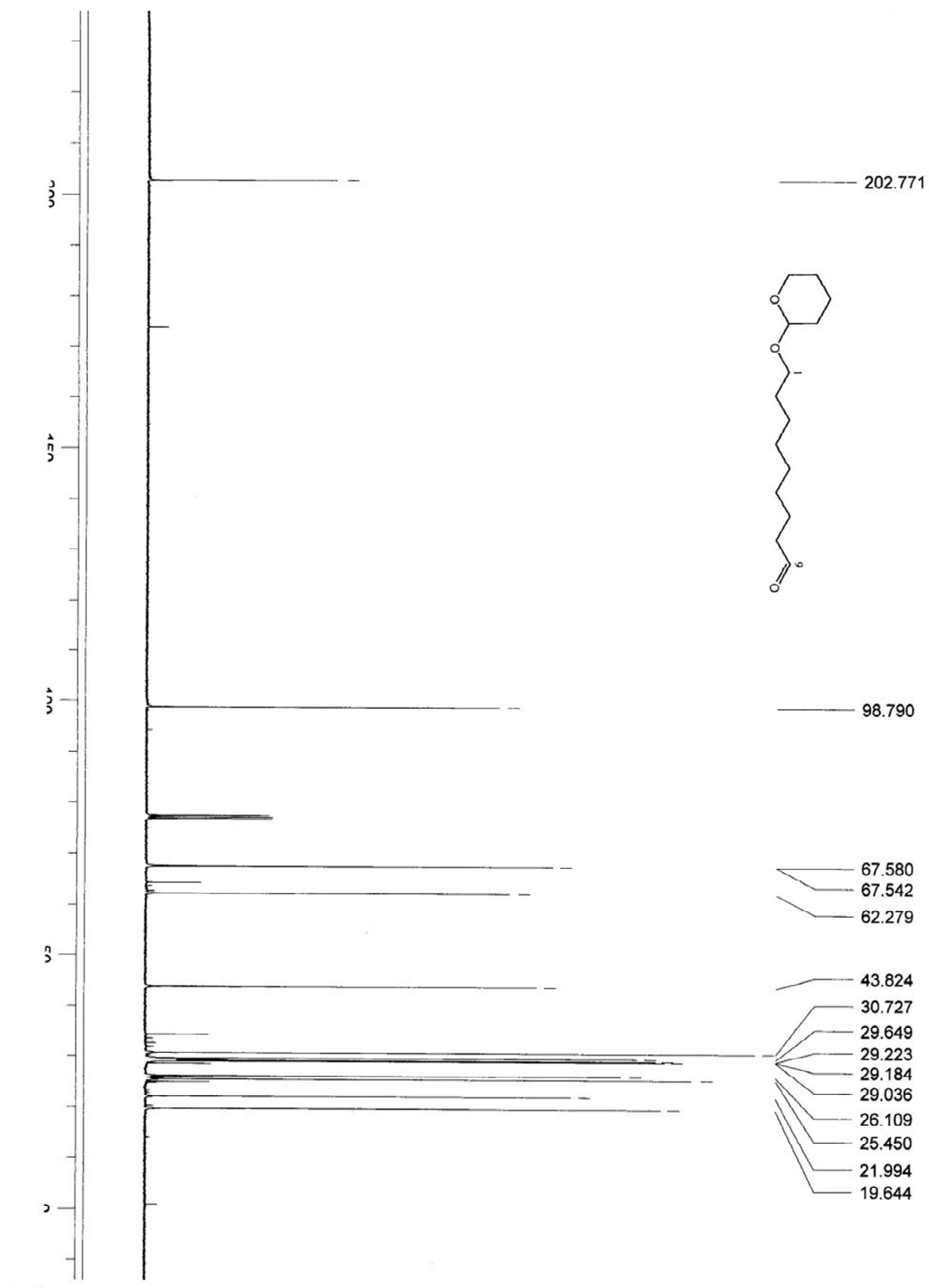
EK-3 Bileşik (2) FT-IR spektrumu



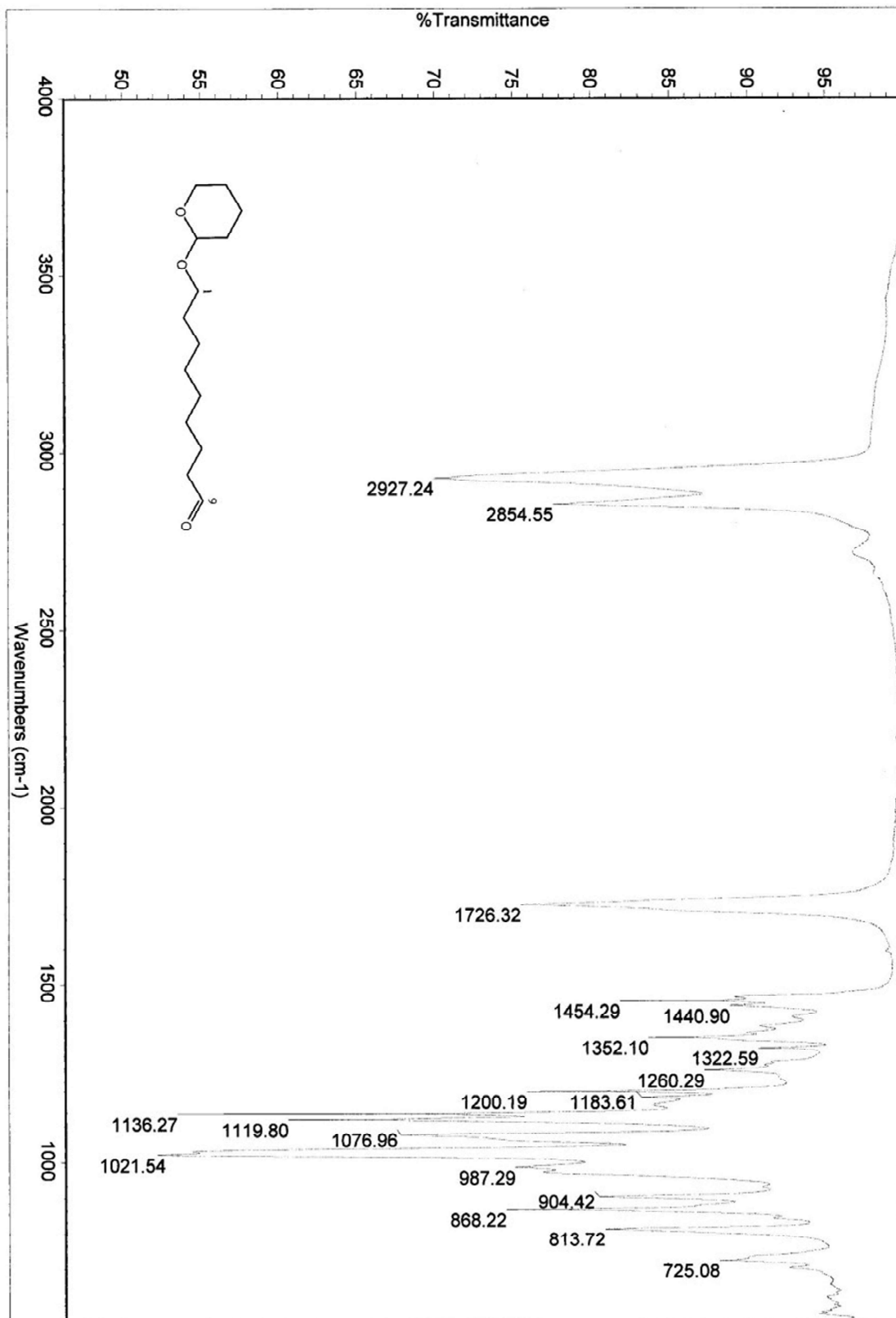
EK-4 Bileşik (2) MS spektrumu



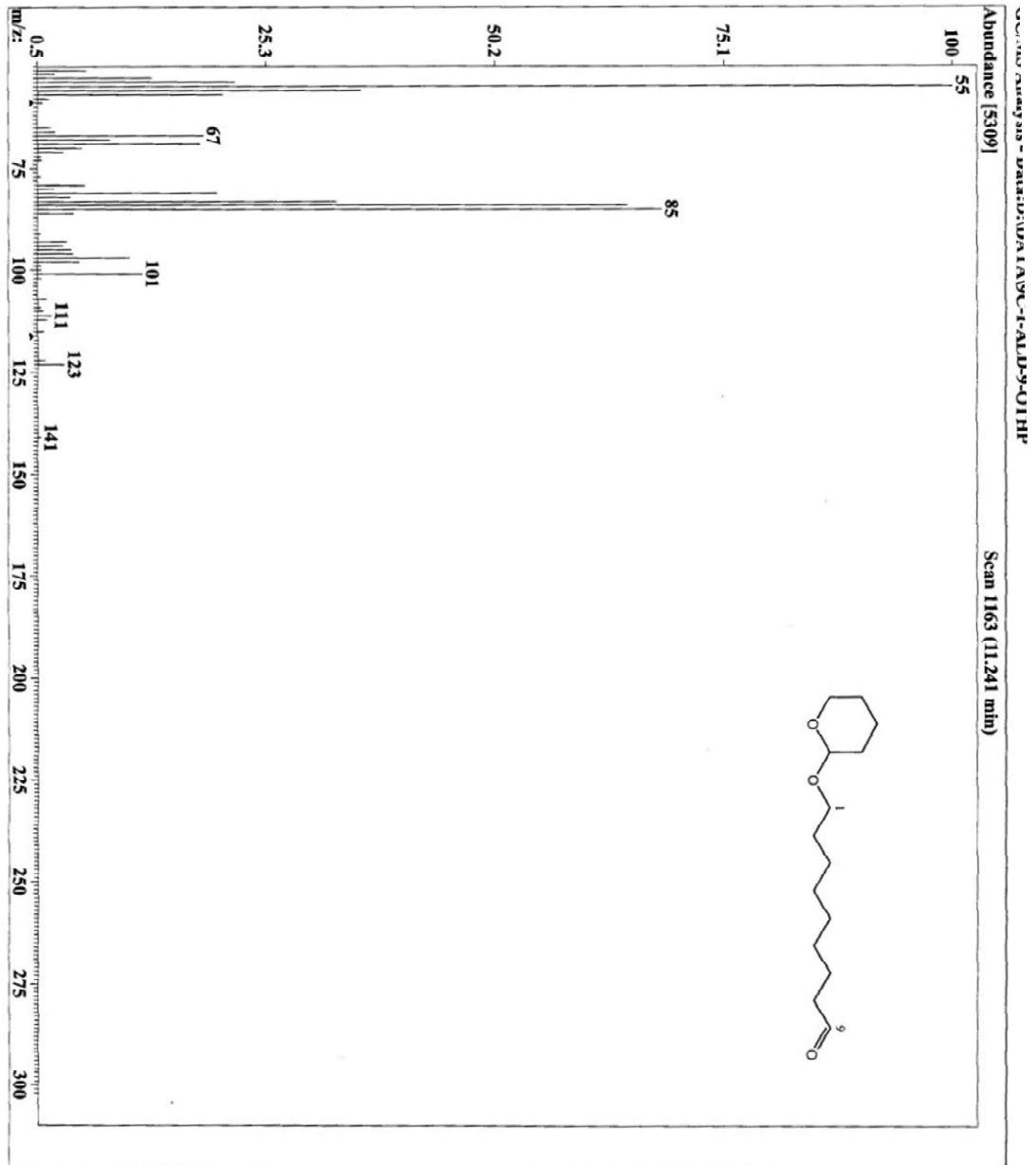
EK-5 Bileşik (3) ^1H NMR spektrumu

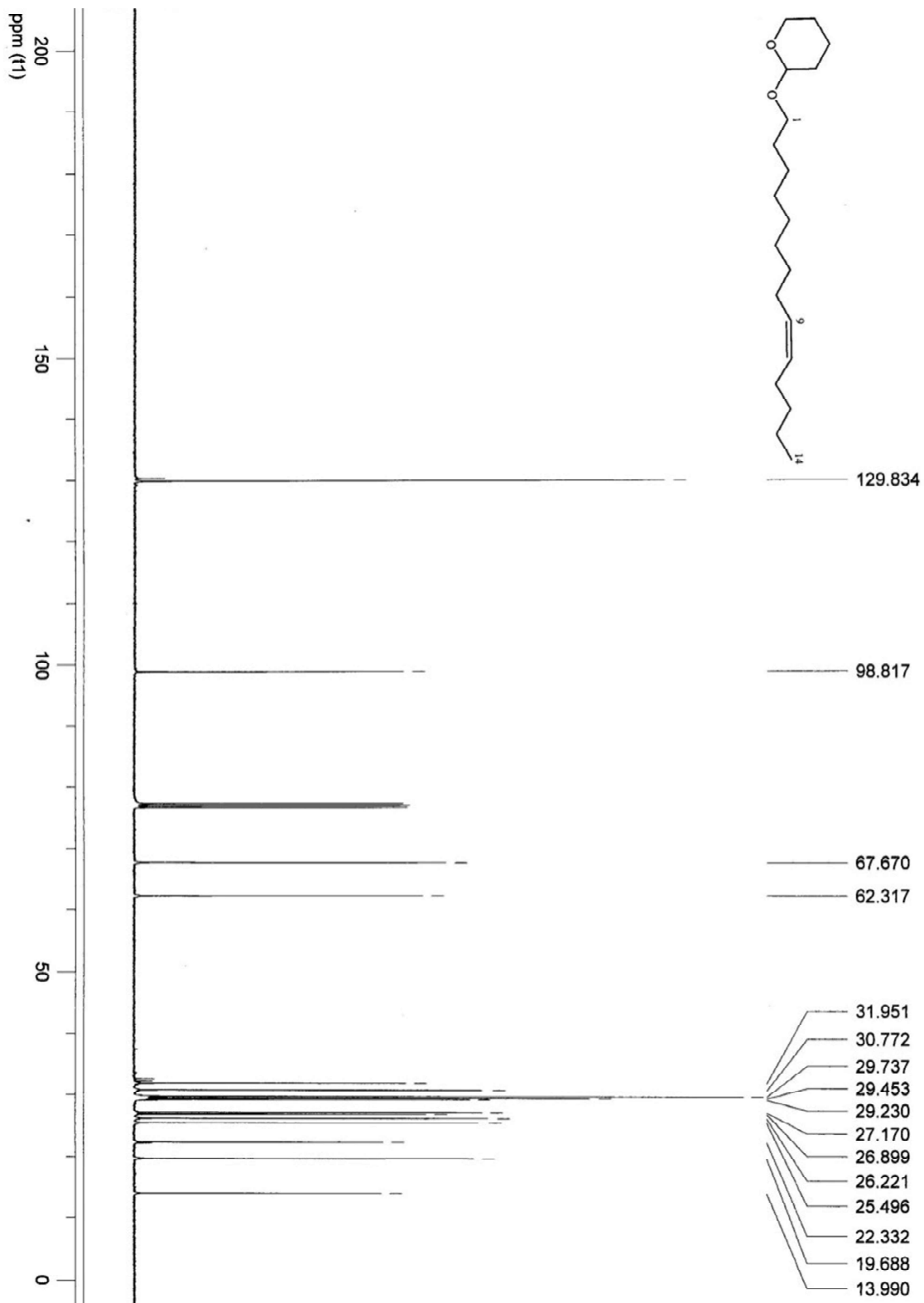
EK-6 Bileşik (3) ^{13}C NMR spektrumu

EK-7 Bileşik (3) FT-IR spektrumu

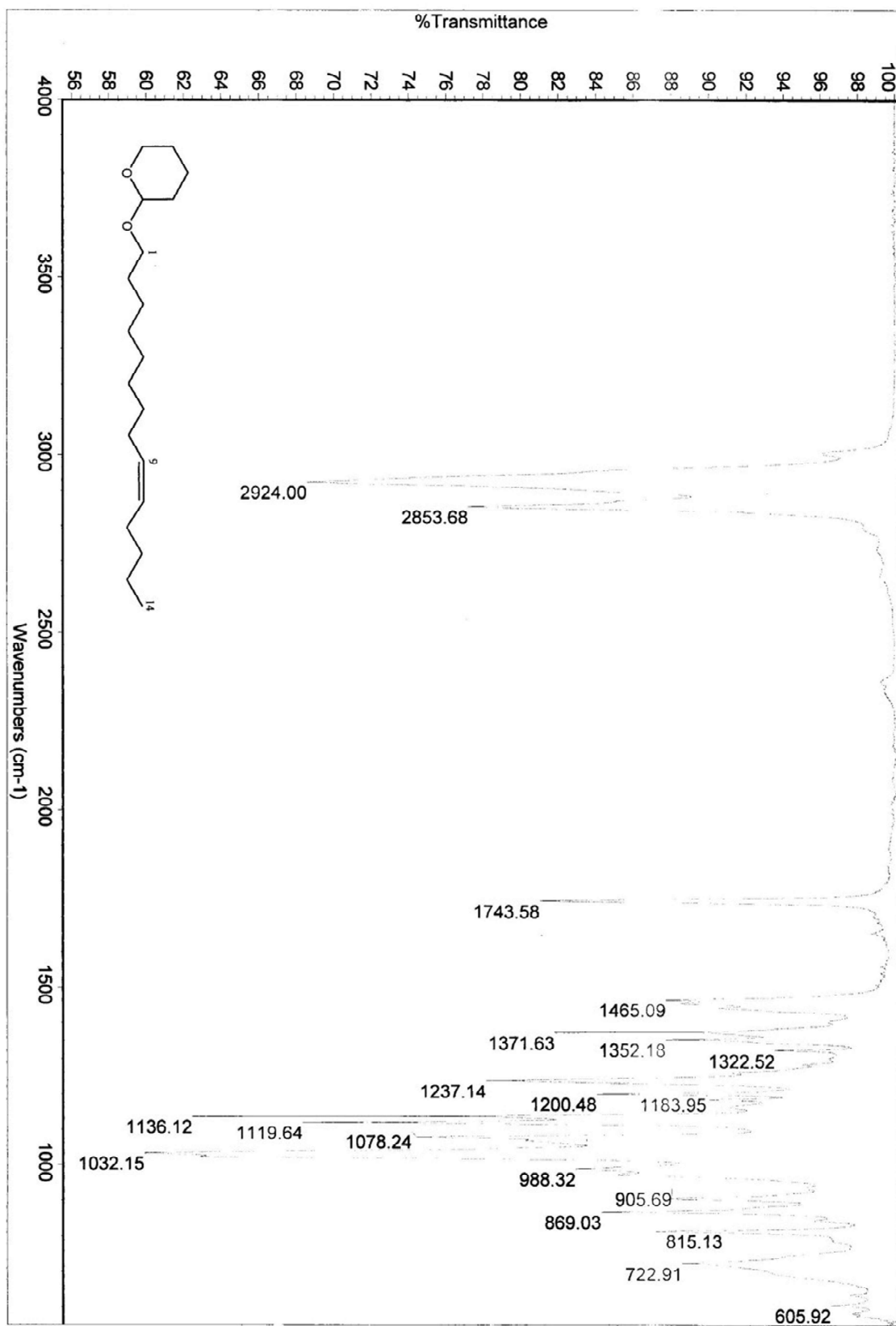


EK-8 Bileşik (3) MS spektrumu

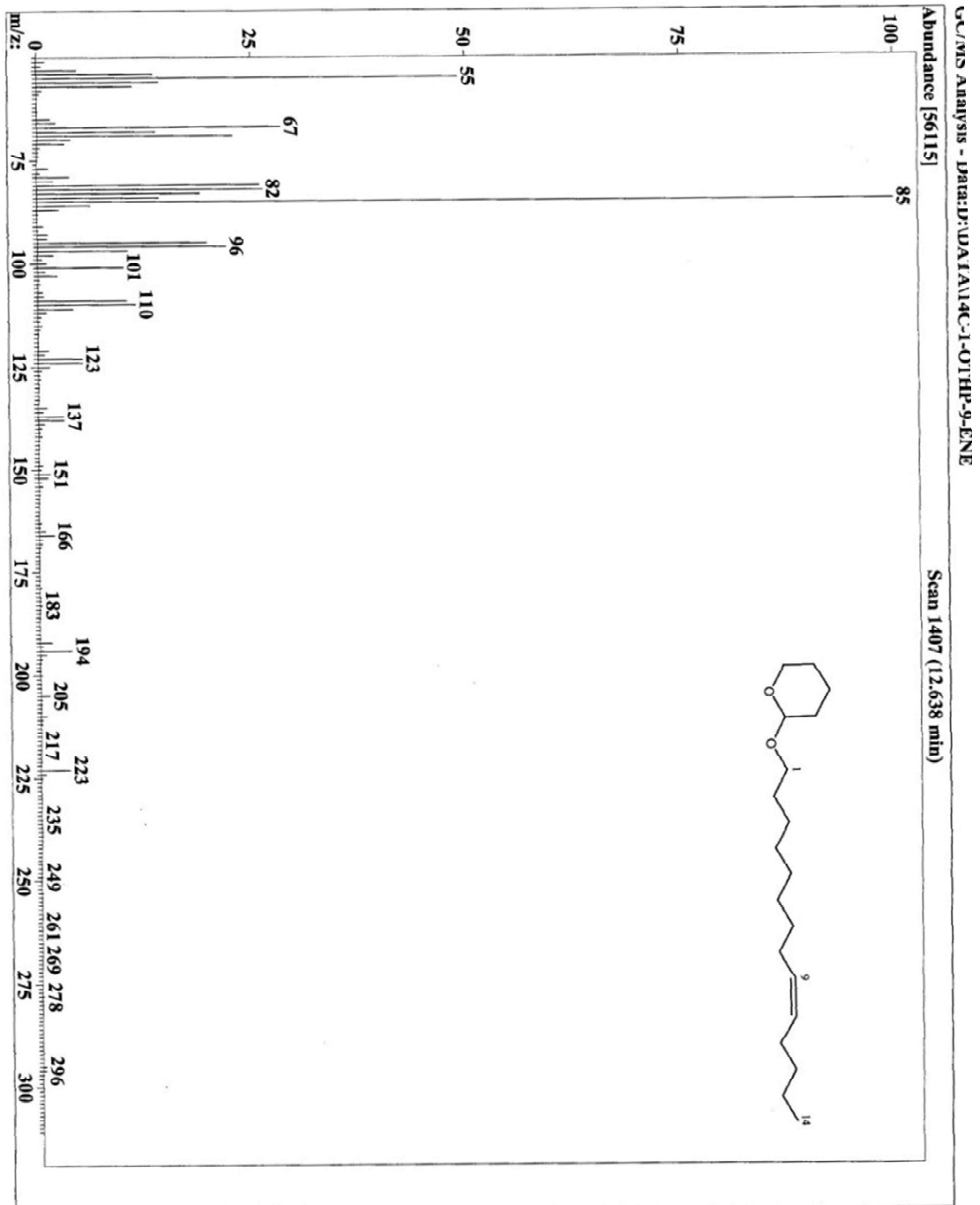


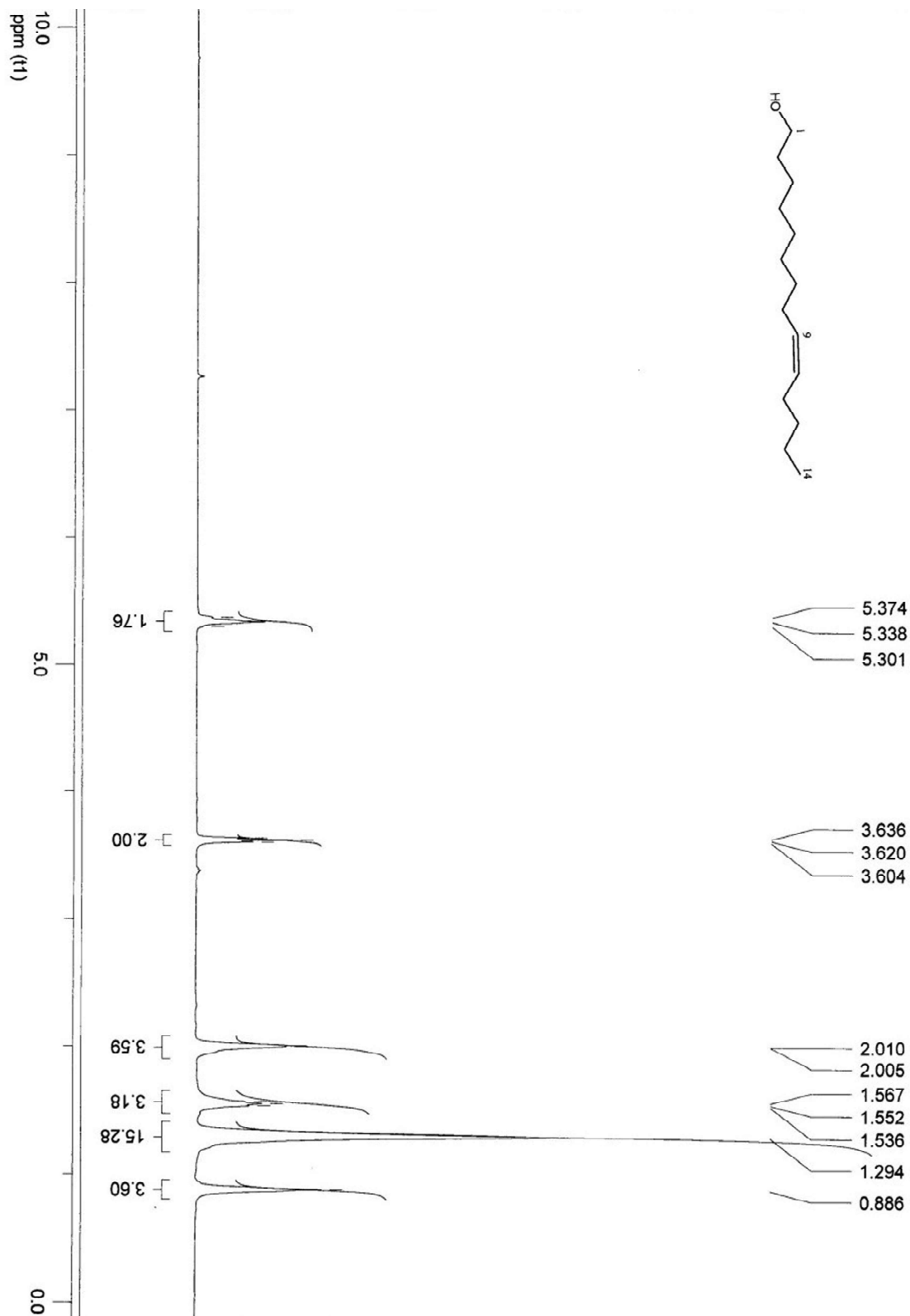
EK-10 Bileşik (4) ^{13}C NMR spektrumu

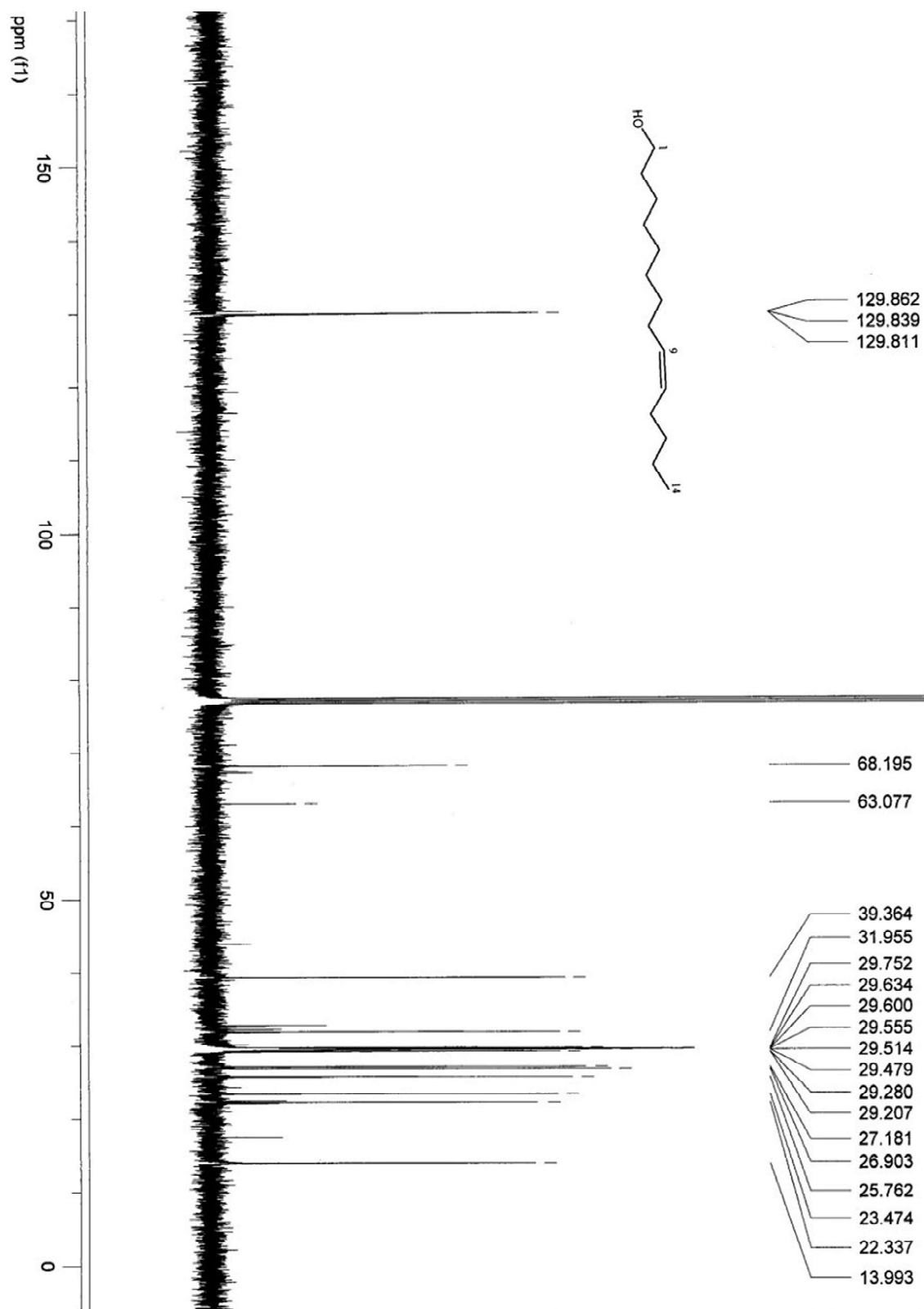
EK-11 Bileşik (4) FT-IR spektrumu



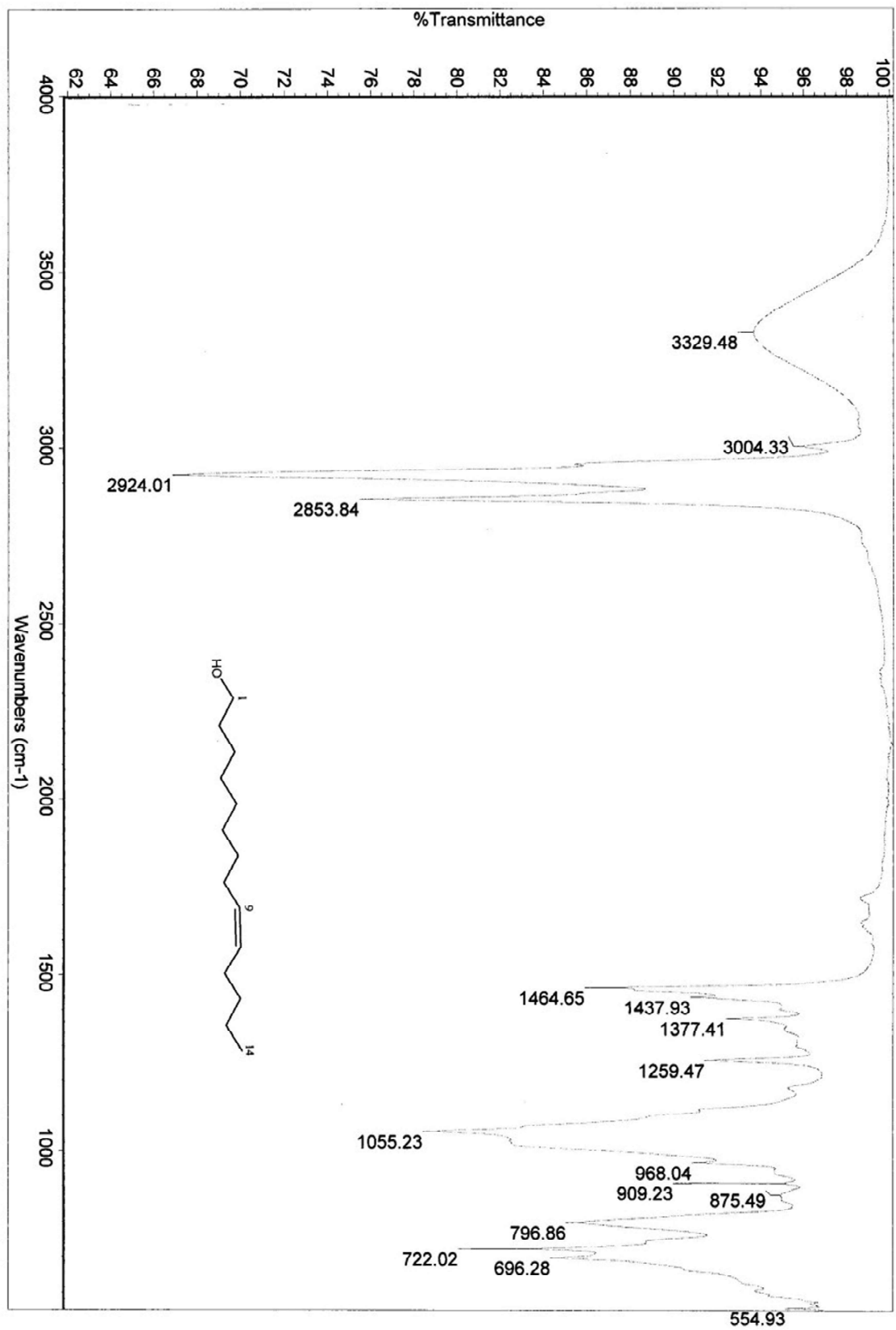
EK-12 Bileşik (4) MS spektrumu



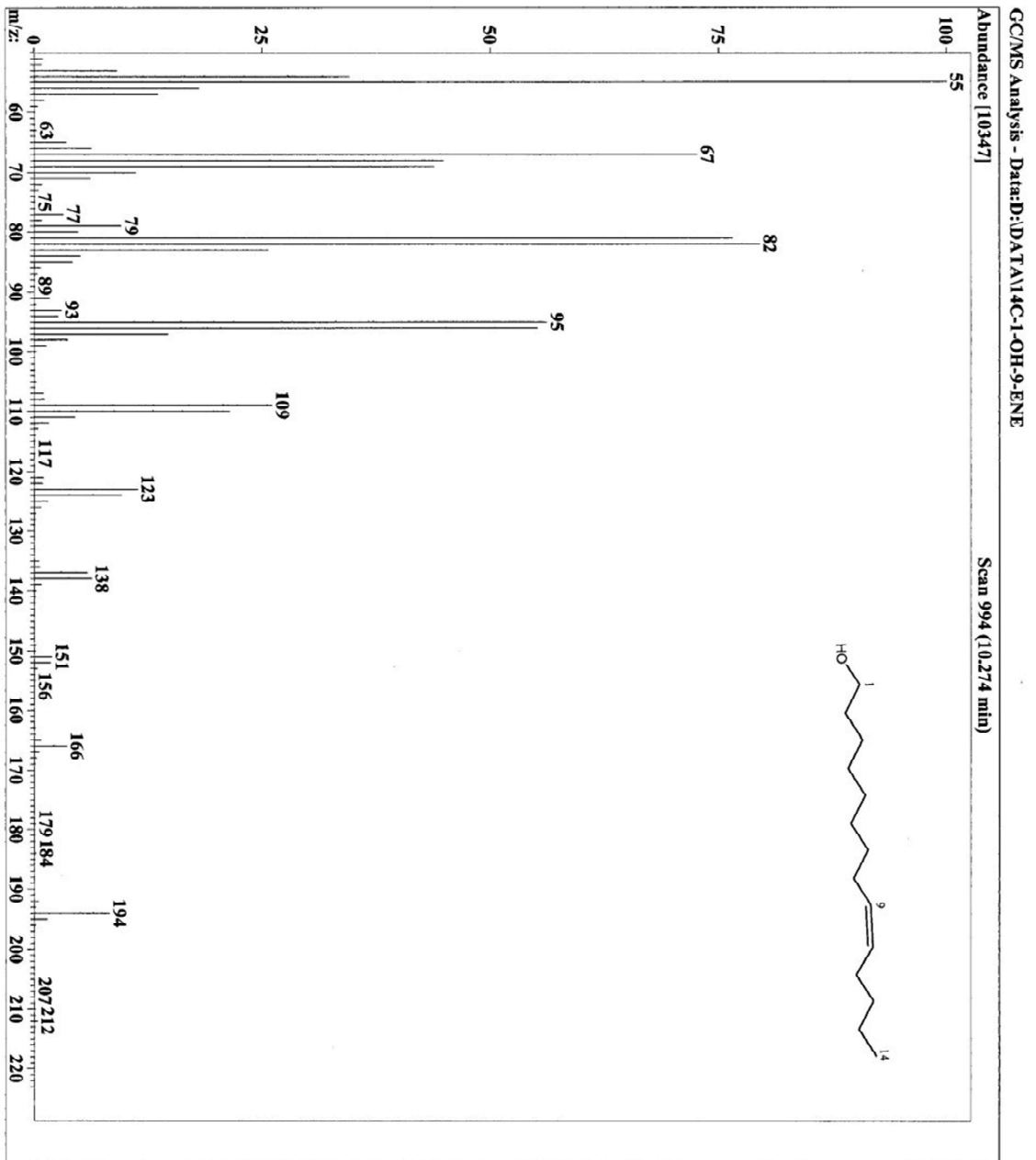
EK-13 Bileşik (5) ^1H NMR spektrumu

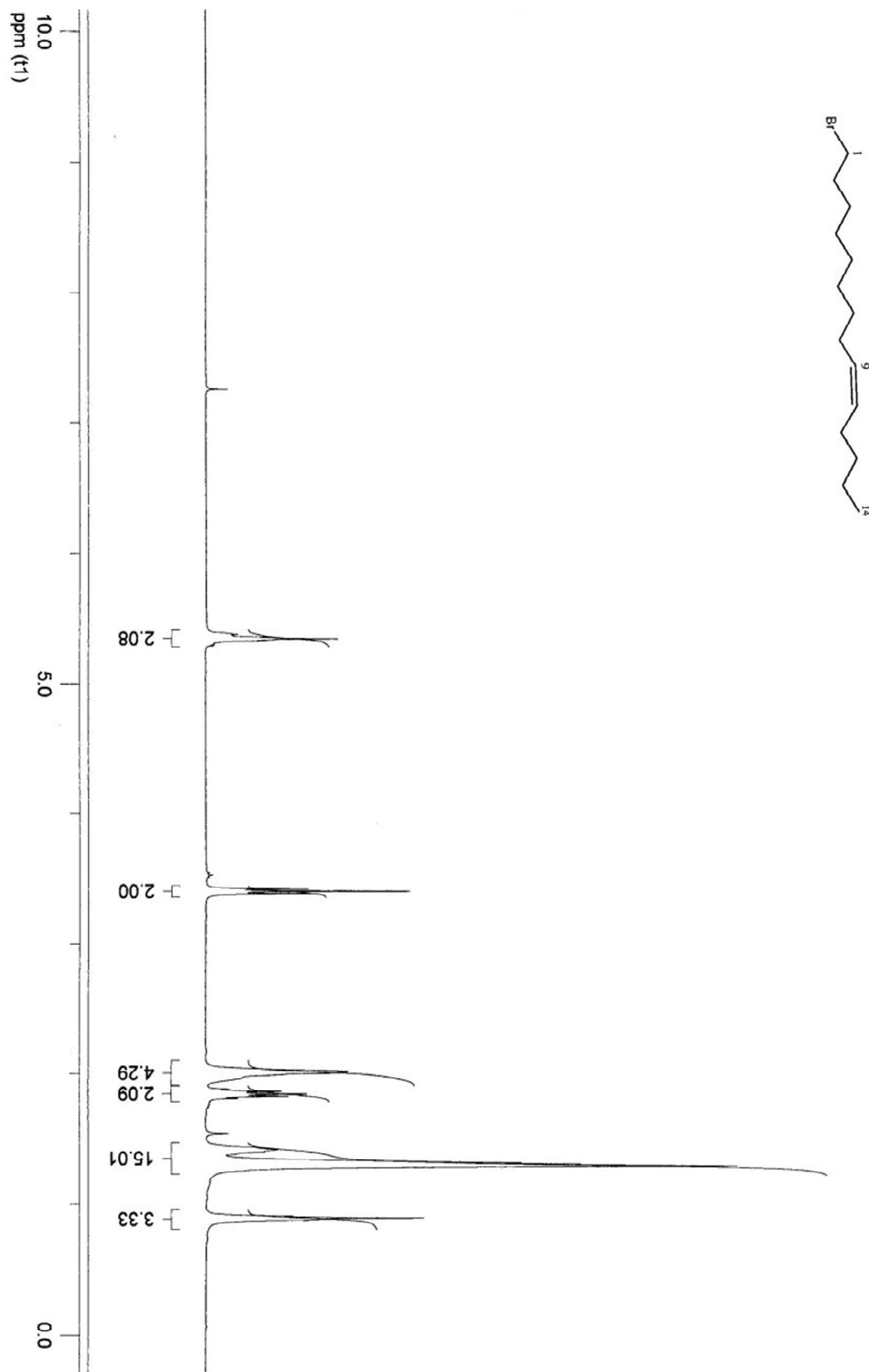
EK-14 Bileşik (5) ^{13}C NMR spektrumu

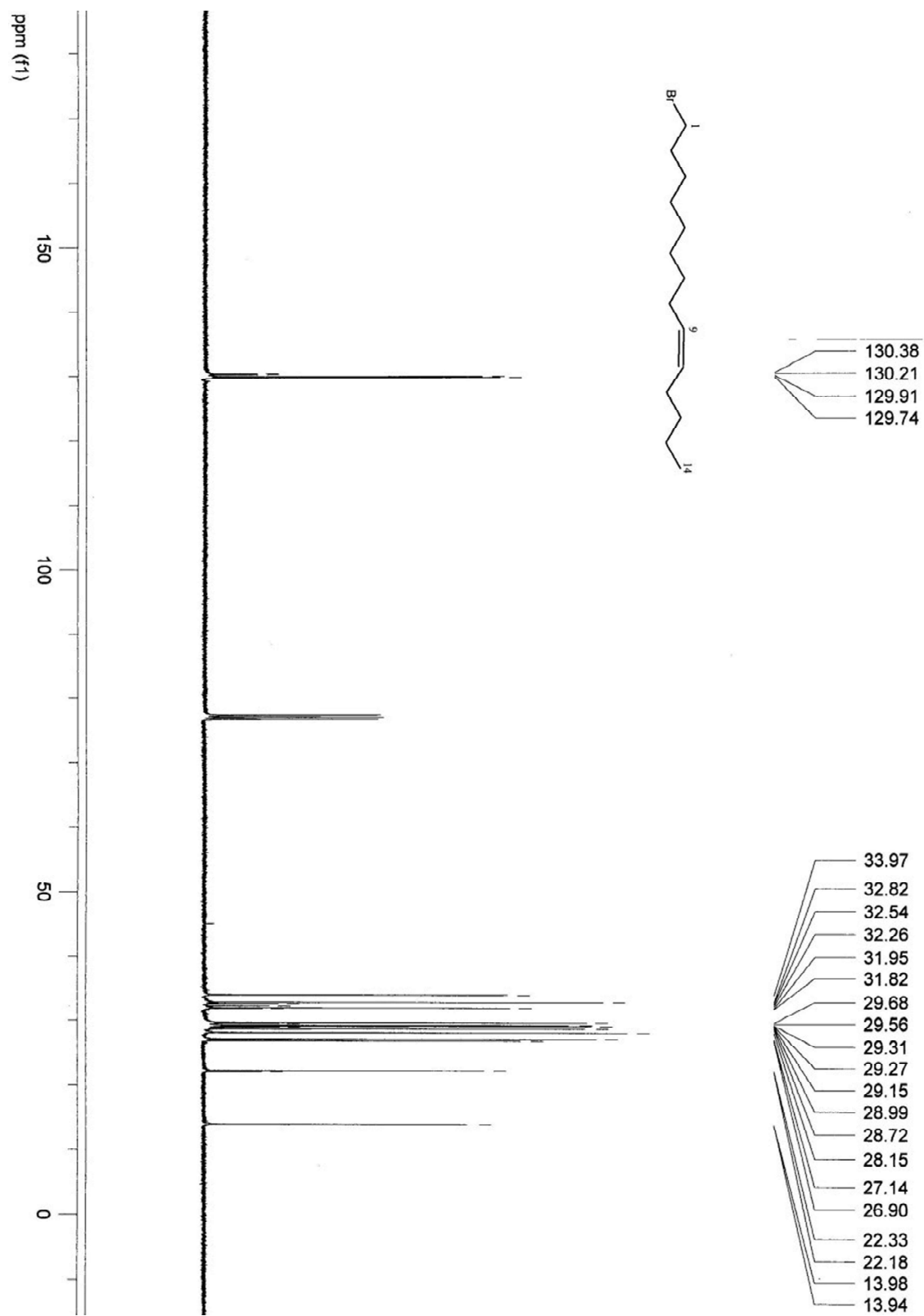
EK-15 Bileşik (5) FT-IR spektrumu



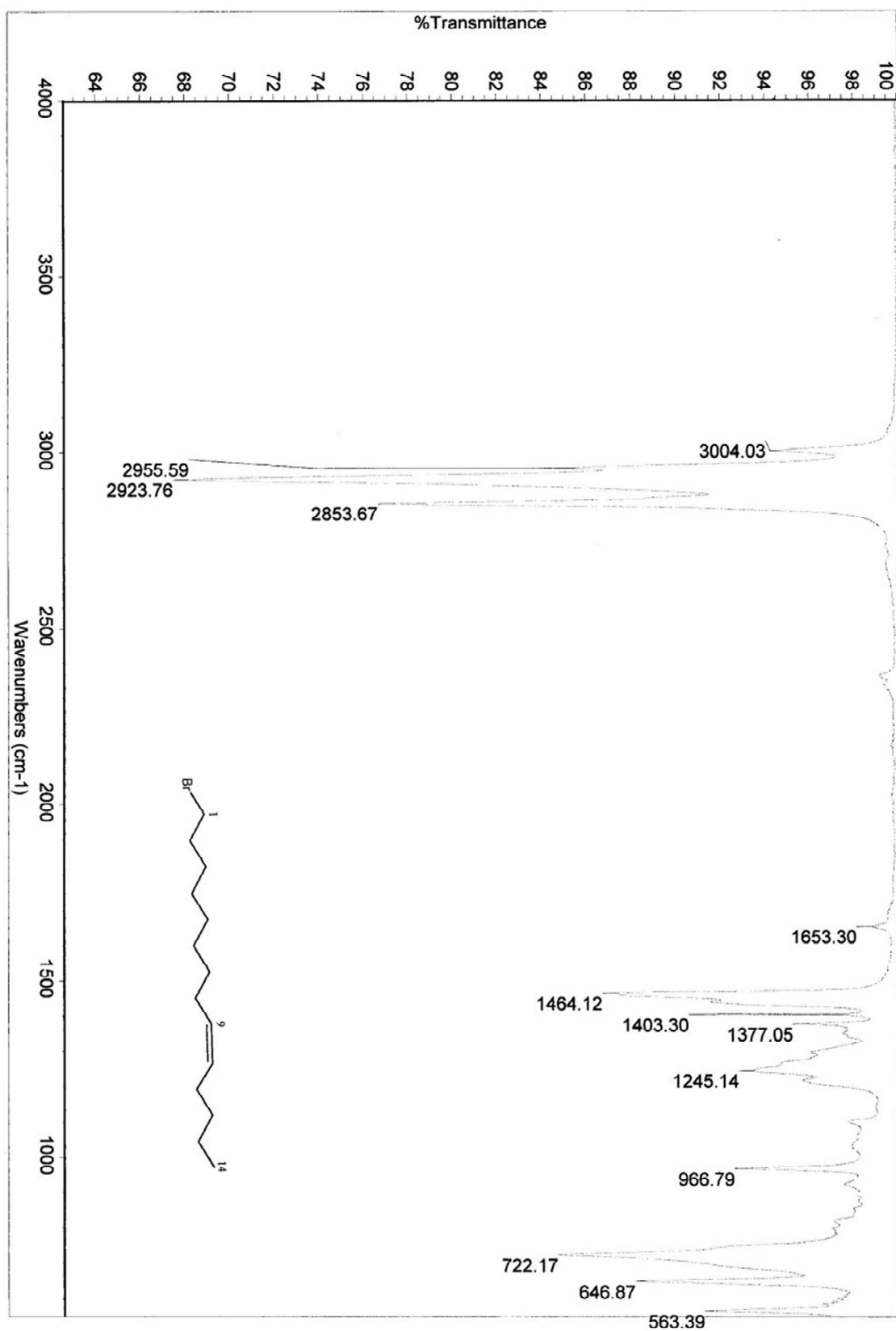
EK-16 Bileşik (5) MS spektrumu



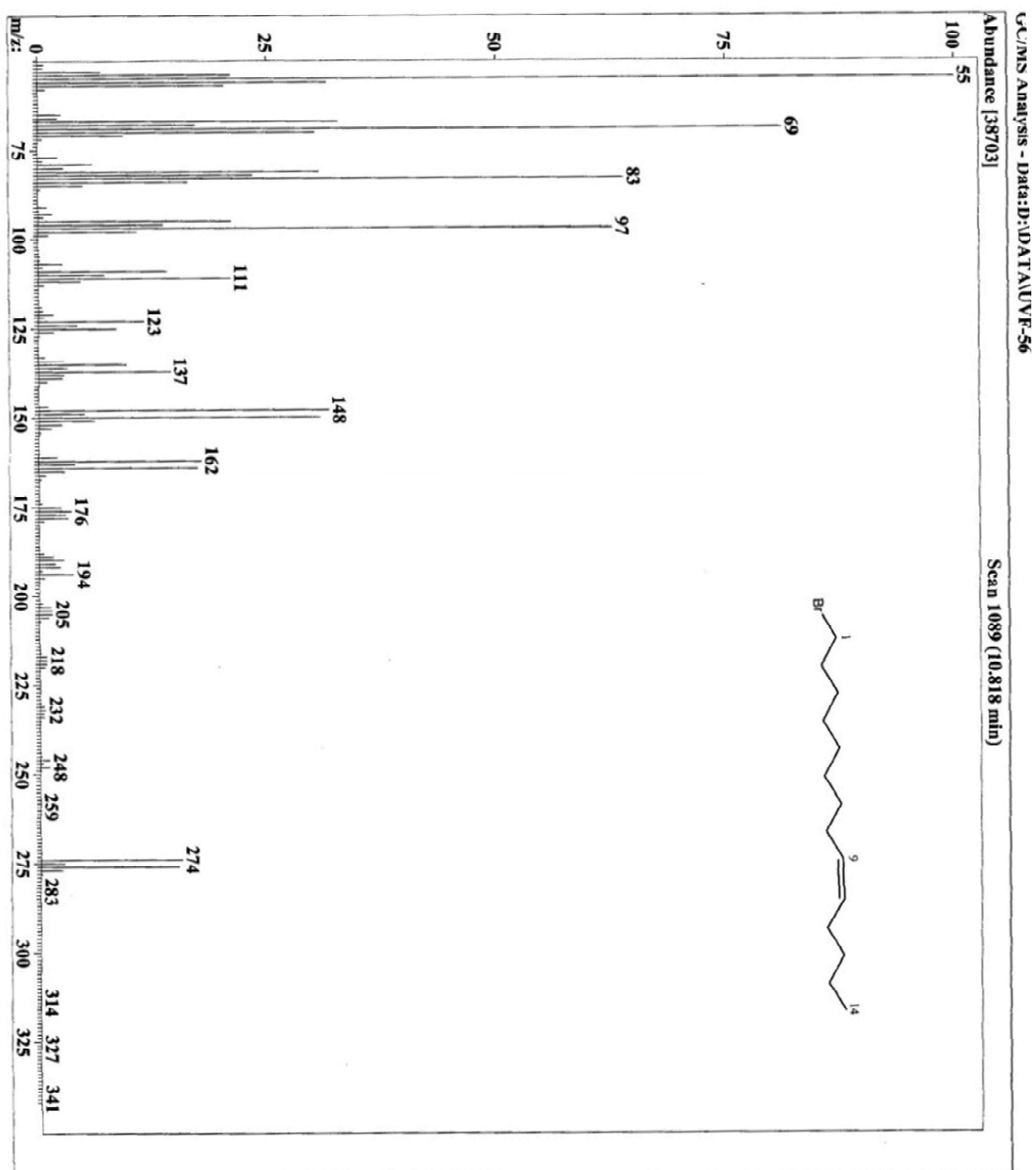
EK-17 Bileşik (6) ^1H NMR spektrumu

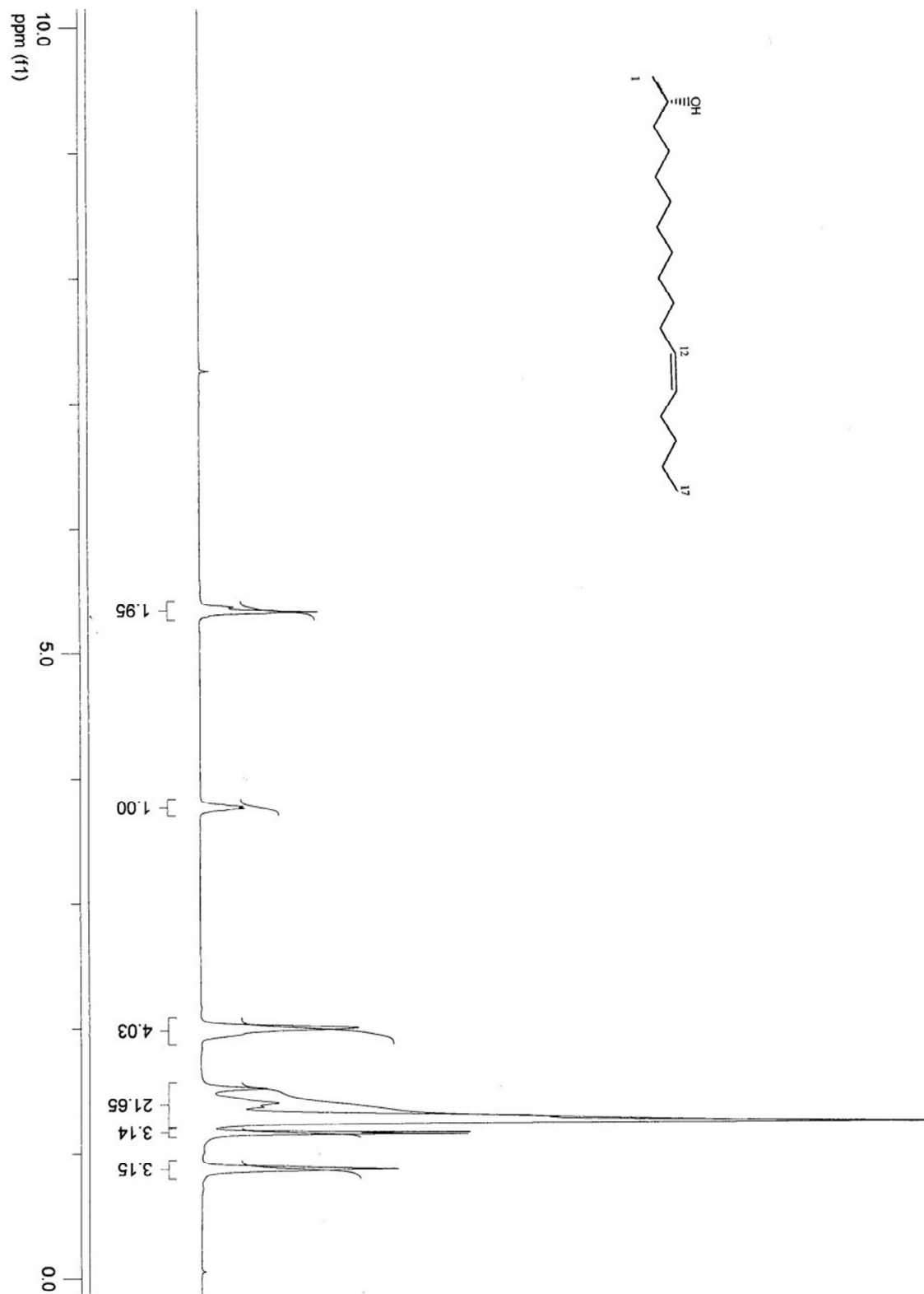
EK-18 Bileşik (6) ^{13}C NMR spektrumu

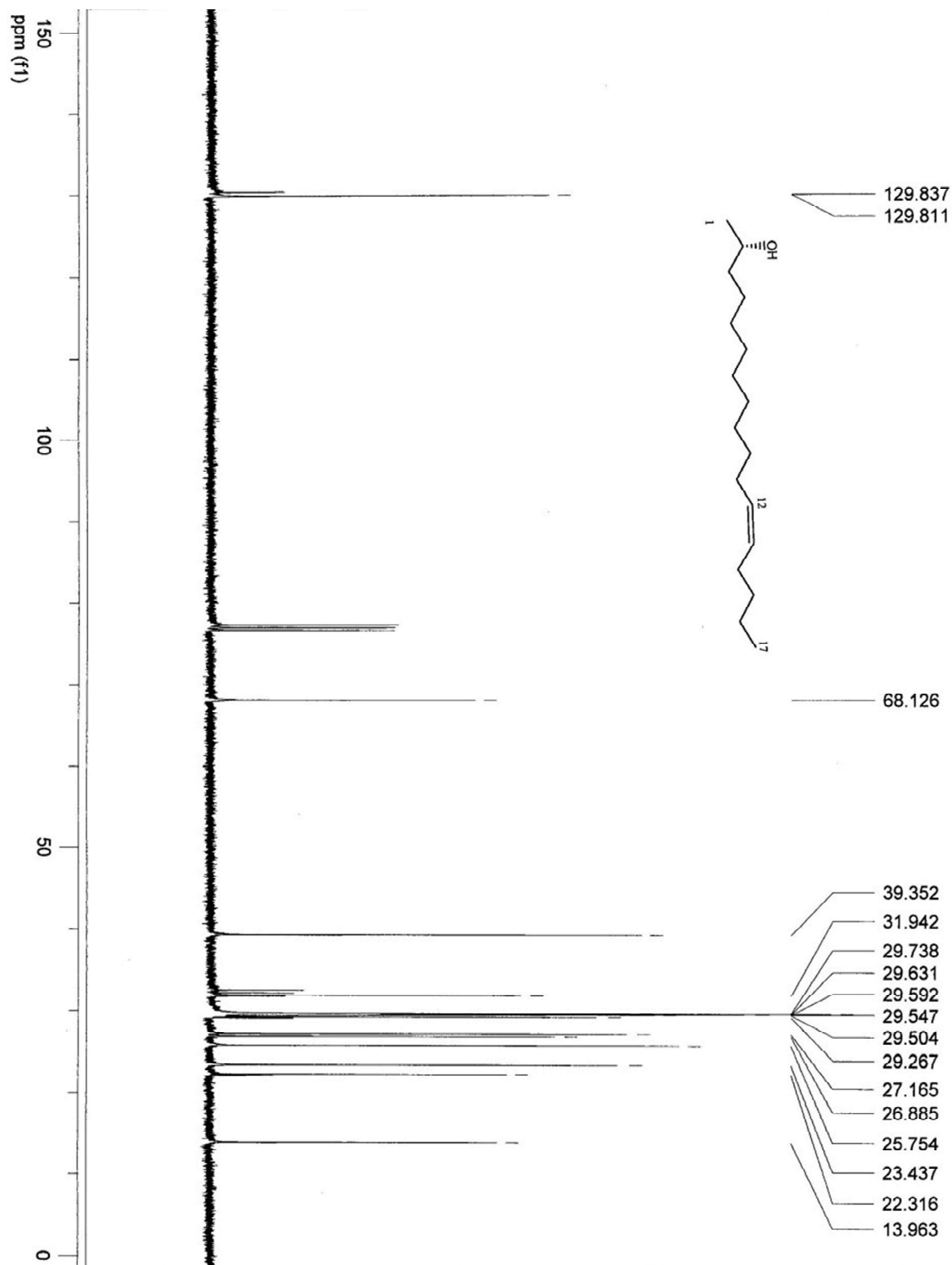
EK-19 Bileşik (6) FT-IR spektrumu



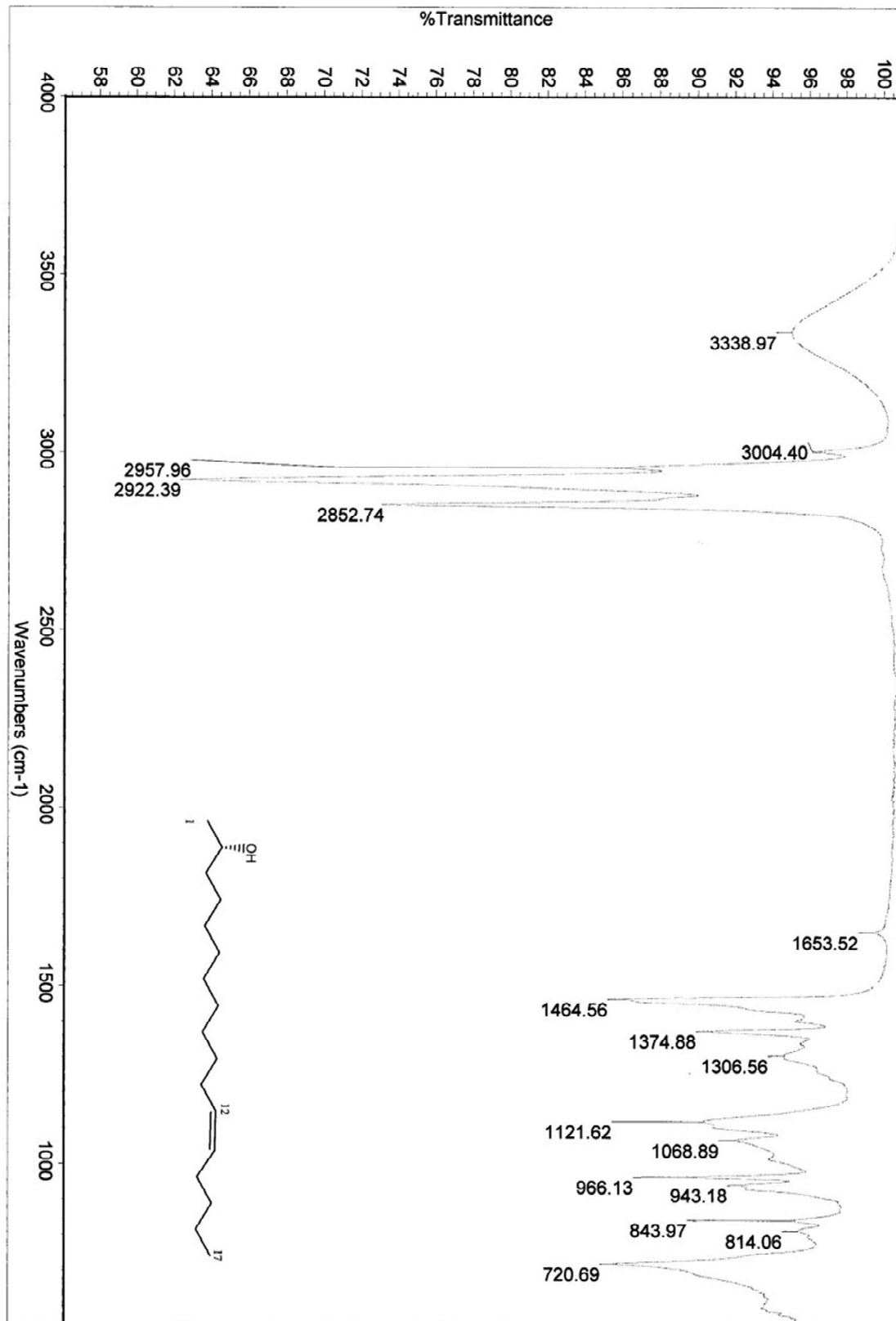
EK-20 Bileşik (6) MS spektrumu



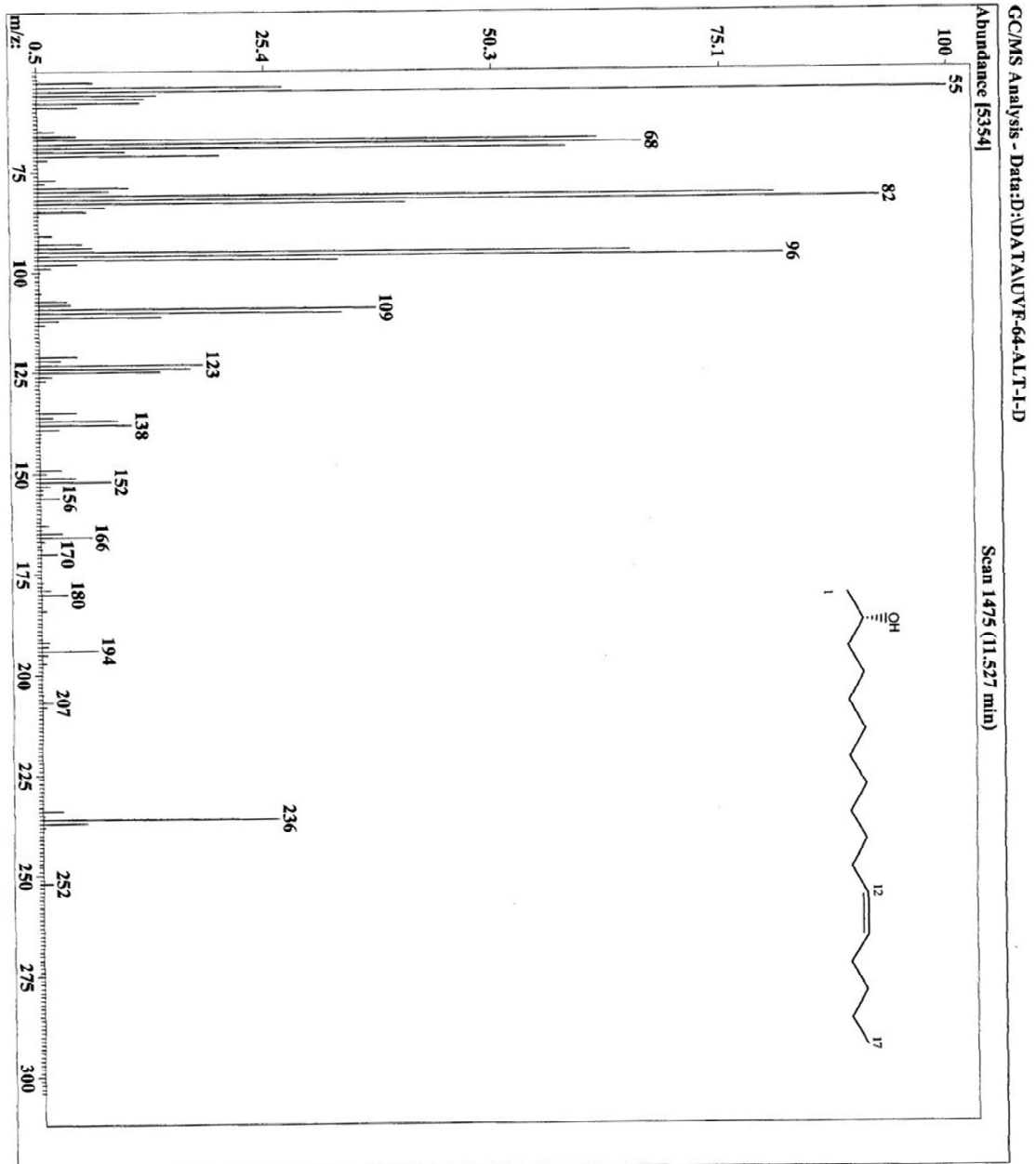
EK-21 Bileşik (7) ^1H NMR spektrumu

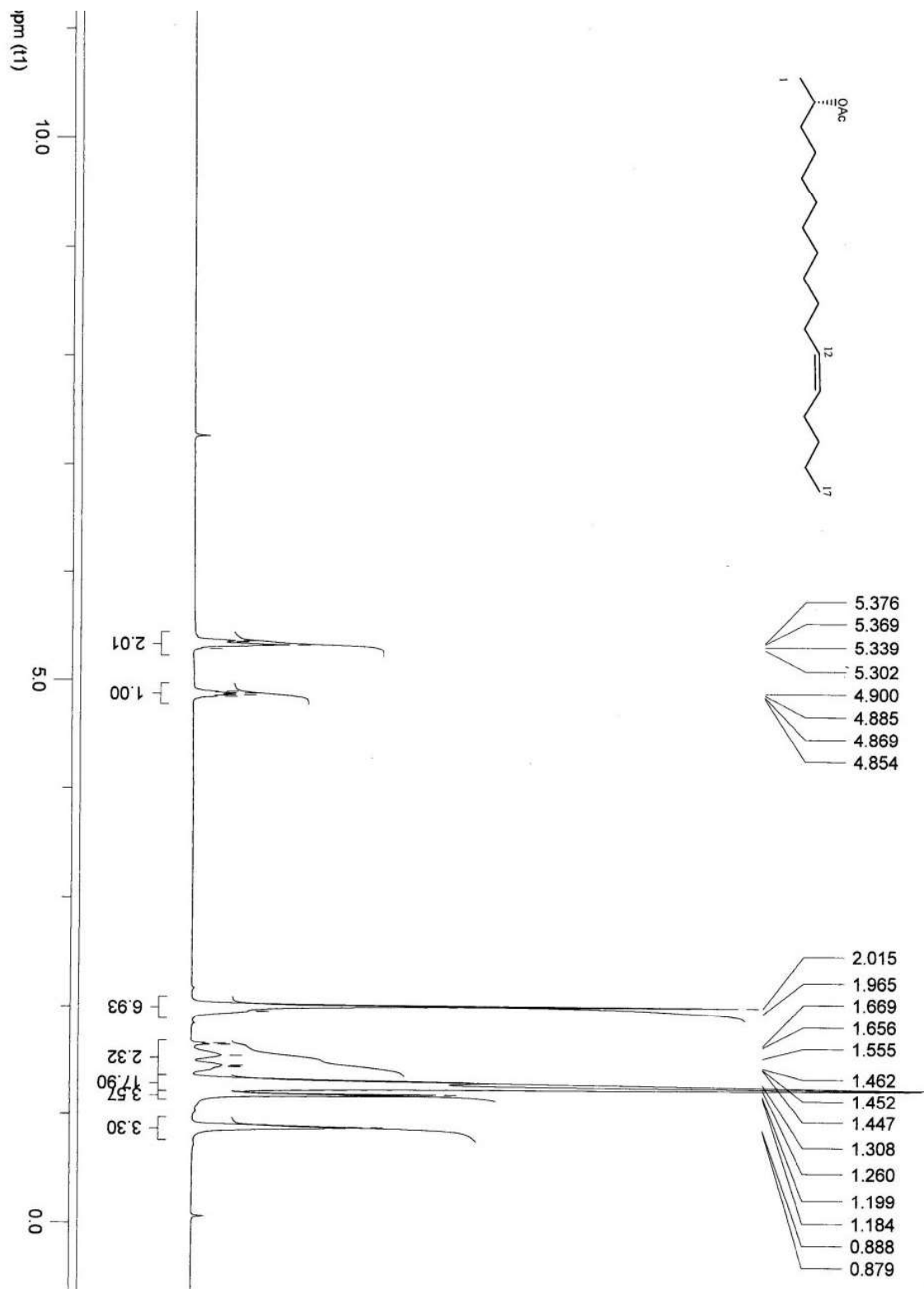
EK-22 Bileşik (7) ^{13}C NMR spektrumu

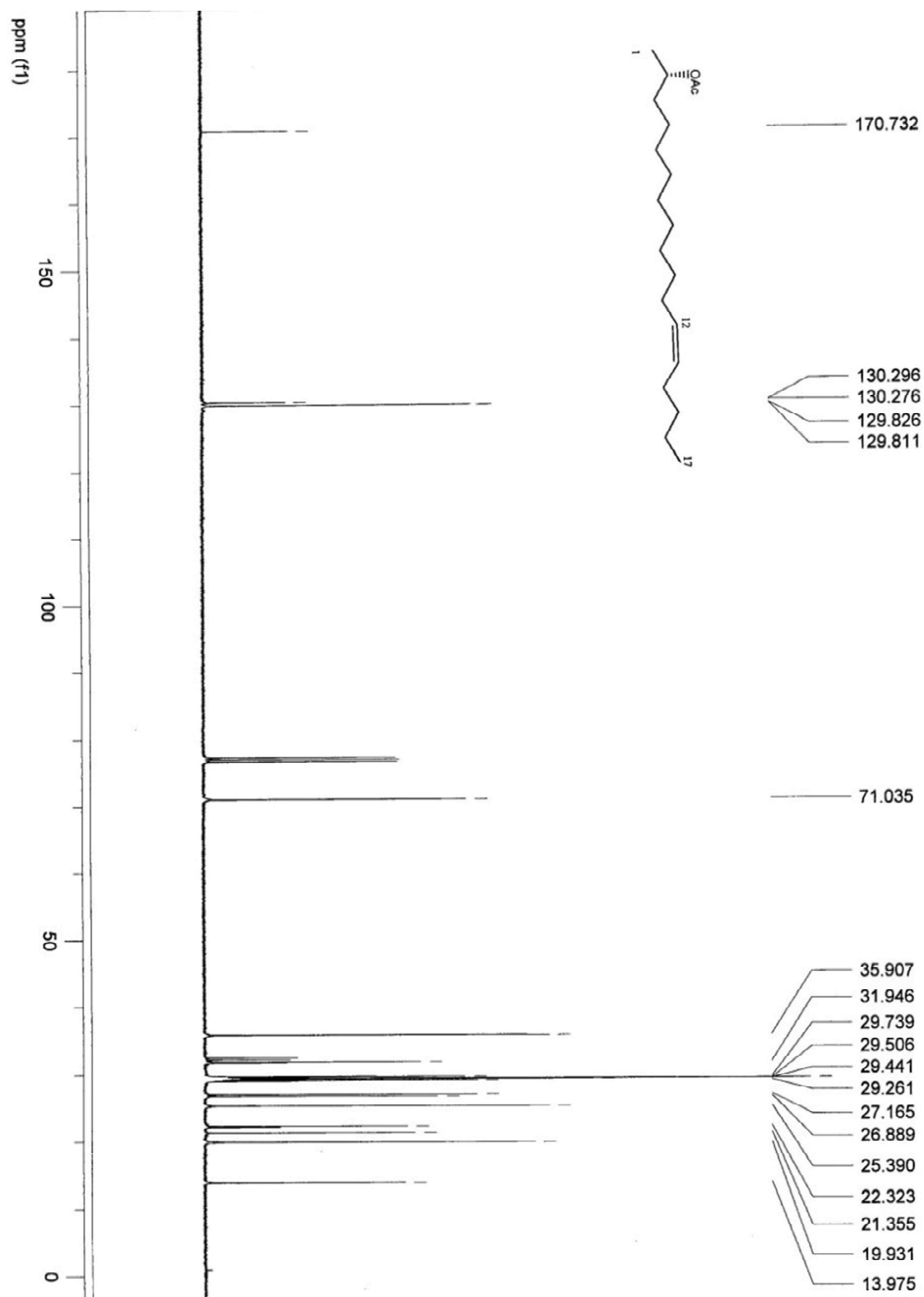
EK-23 Bileşik (7) FT-IR spektrumu



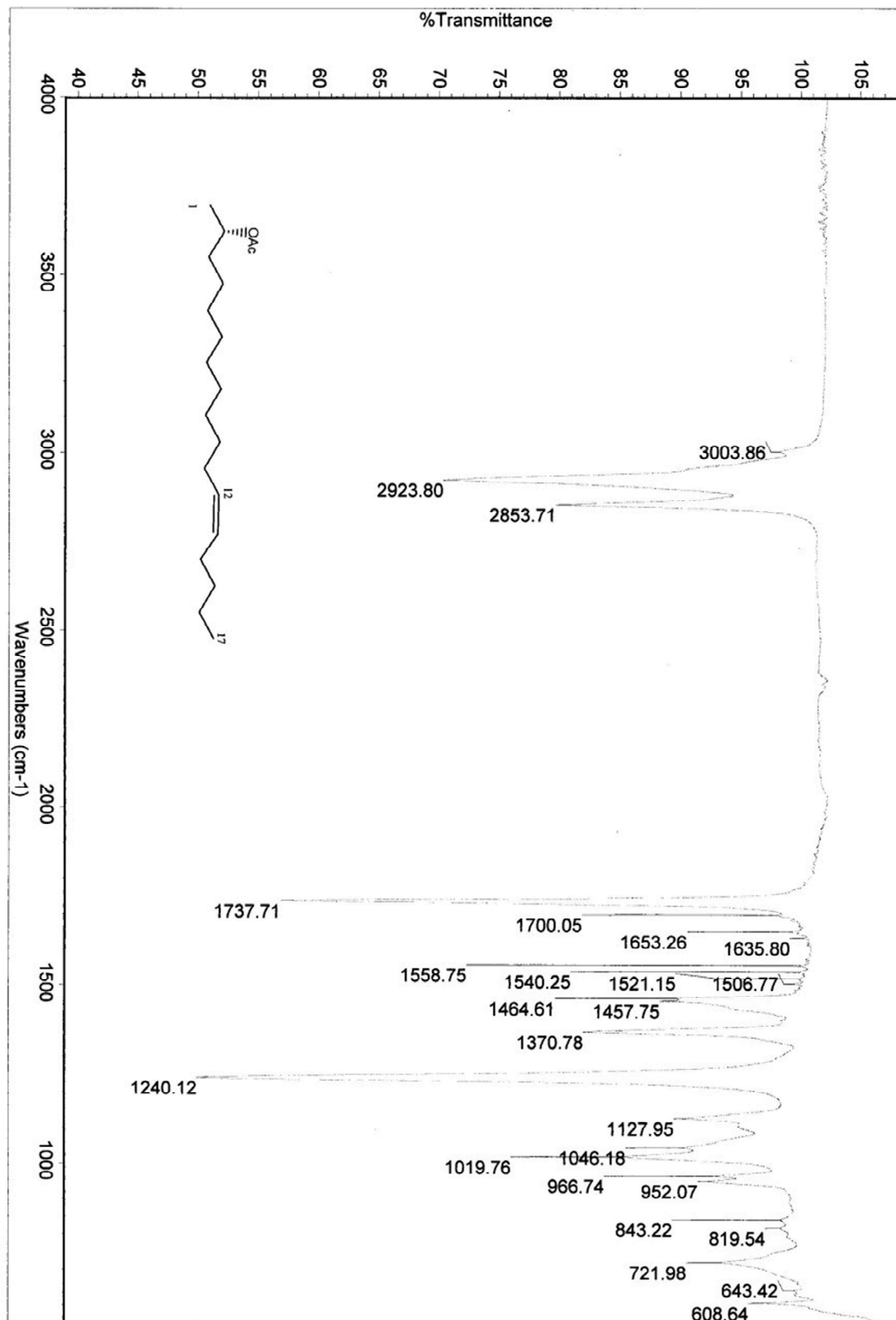
EK-24 Bileşik (7) MS spektrumu



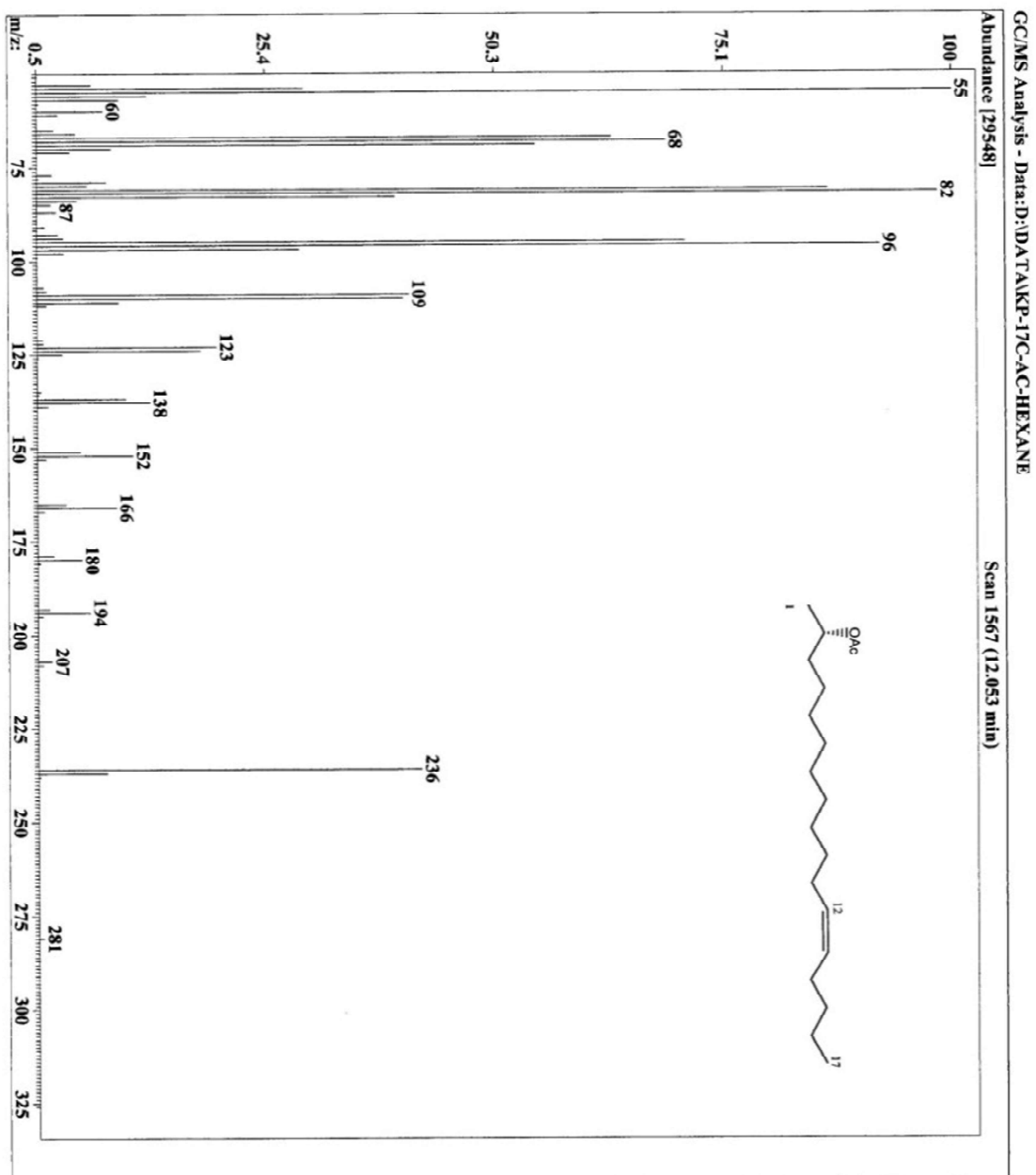
EK-25 Bileşik (8) ^1H NMR spektrumu

EK-26 Bileşik (8) ^{13}C NMR spektrumu

EK-27 Bileşik (8) FT-IR spektrumu



EK-28 Bileşik (8) MS spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ümmü VURAL
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Meram, 1990
Telefon : (507) 795 03 83
Faks :
e-mail : ummu.vural@gmail.com

EĞİTİM

| Derece | Adı, İlçe, İl | Bitirme Yılı |
|---------------|--|---------------------|
| Lise | : Zeki Özdemir Lisesi, Meram, Konya | 2007 |
| Üniversite | : Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya | 2013 |
| Yüksek Lisans | : Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya | 2016 |
| Doktora | : | |

UZMANLIK ALANI

Organik Kimya, Doğal Bileşikler Kimyası, Supramoleküler Kimya, Kiral Tanınma

YABANCI DİLLER

İngilizce