

DOGAL BOYAMACILIK VE ISATIS INCTORIA BITKISININ

DOGAL BOYAR MADDELERI

YUKSEL CIRAK

YUKSEK LISANS TEZI

KIMYA MUHENDISLIGI ANA BILIM DALI

1 9 9 1

DOGAL BOYAMACILIK VE ISATIS TINCTORIA BITKISININ•

DOGAL BOYARMADDELERI

Yuksel ÇIRAK

Anadolu Universitesi
Fen Bilimleri Enstitusu
Lisansustu Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Muhendisliđi Anabilim Dalı
Kimyasal Teknoloji Bilim Dalında
YUKSEK LISANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Ersan PUTUN

Şubat-1991

Yüksel ÇIRAK'ın YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı "Doğal boyamacılık ve Isatis tinctoria bitkisinin doğal boyarmaddeleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.13./02/1991

Uye : Doç. Dr. Erhan PÖTÜN

Uye : Doç. Dr. Özgünce Özgünce

Uye : Y. Doç. Dr. Ömürte Köçkar

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **13. MART 1991.**

gün ve **270-24** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitu Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, Temmuz 1988'de Eskişehir Anadolu Üniversitesi Yunus Emre Kampüsü'nde toplanan *Isatis tinctoria* bitkisi flavonoid bileşikleri açısından incelenmiştir.

Kurutulup toz haline getirilmiş bitki sokslet apareyinde etanol ile tüketildi. Elde edilen ekstratlar yoğunlaştırıldıktan sonra sırasıyla petrol eteri, kloroform ve etil asetat ile tekrar tüketildi. Değişik çözücü sistemlerinde yapılan İTK'inde petrol eteri ve kloroform sistemlerinin flavonoid bileşik taşımadığı buna karşılık etil asetat ekstresinin flavonoid bileşik taşıdığı saptanmıştır. Etil asetat ekstresi poliklar sütuna yerleştirildikten sonra yıkamaya kloroform-etanol (2:1) karışımı ile başlanmış, daha sonra karışıma etanol eklenerek polarite arttırılmıştır. Bu sütundan elde edilen karışık fraksiyonlar; selüloz veya poliklar sütunlardan geçirilerek temizlenmiş, elde edilen tek maddeler sefadeks LH-20 sütunlarda metanol ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapılarının Apigenin 7-O-glikozit ve Luteolin olduğu renk reaksiyonları ve spektroskopik yöntemlerle (UV, ¹H-N.M.R.) belirlenmiş, yapıları, standart maddeler ile kıyaslanarak doğrulanmıştır.

Sonuçta, *Isatis tinctoria* bitkisinden bir flavon glikoziti, bir flavonoid bileşik elde edilmiştir.

SUMMARY

In this work, *Isatis tinctoria* was investigated for its flavonoidal compounds.

Isatis tinctoria was collected from Eskişehir-Anadolu University Yunus Emre Campus in July 1988.

Air dried and powdered above ground part of the plant was extracted in a soxhlet apparatus with ethanol. The crude alcoholic extract, after evaporation in vacuum was reextracted with petroleum ether, chloroform and ethyl acetate. Extracts showed the presence of the same flavonoid compounds in thin layer chromatography with various solvent systems. The two extracts were brought together and packed on top of a polyclar column and elution started with chloroform-ethanol (2:1) and the polarity of the solvent was increased by gradual addition of ethanol. The further separations of the fractions obtained from polyclar column done by using either a polyclar or cellulose and the final purification was made by Sephadex LH-20.

The structures of the flavonoid compounds were determined as Apigenin 7-O-glucoside, Luteolin.

The structures of all compounds were elucidated by using physical methods, colour reactions and spectral methods such as UV, ¹H-NMR. The structures were compared with the standart compounds.

TEŞEKKUR

Çalışmalarında yakın ilgi ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Hocam Doç.Dr. Ersan PUTUN'e ,
Oneri ve yardımlarından dolayı Hocam Yrd.Doç.Dr. Ayşe Eren
PUTUN'e ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı
Arş.Gr.Adnan CECAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksel ÇIRAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Boyarmadde tarihçesi.....	2
2.2. Doğal Ve Sentetik Boyarmaddelerin Karşılaştırılması.....	3
2.3. Boyarmaddelerde Renklilik.....	4
2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.5. Mordan Boyarmaddeleri.....	7
2.5.1. Mordanlama ve boyama metodları..	7
2.5.2. Mordanlama ve boyama mekanizması	8
2.5.2.1. <u>Yun elyafın mordanlama ve</u> <u>boyanması</u>	8
2.5.2.2. <u>Pamuk elyafın mordanlama ve</u> <u>boyanması</u>	10
2.5.3. Boyarmadde haslıkları.....	12
3. BITKİSEL VE HAYVANSAL KÖKENLİ DOĞAL BOYARMADDELER	13
3.1. Birincil Renklerdeki Doğal boyarmaddeler.	13
3.1.1. Mavi renk doğal boyarmaddeler.....	13
3.1.2. Kırmızı renk doğal boyarmaddeler..	14
3.1.3. Sarı renk doğal boyarmaddeler.....	15
3.1.3.1. <u>Fisetin</u>	16
3.1.3.2. <u>Luteolin</u>	16
3.1.3.3. <u>Kersetin</u>	16

	Sayfa
3.2. İkinciil Renklerdeki Doğal Boyarmaddeler...	17
3.2.1. Mor renk doğal boyarmaddeler.....	17
3.2.2. Portakal renk doğal boyarmaddeler..	17
3.2.3. Yeşil renk doğal boyarmaddeler.....	18
3.3. Üçüncül renk doğal boyarmaddeler.....	18
3.3.1. Kahverengi doğal boyarmaddeler.....	18
3.3.2. Siyah renk boyarmaddeler.....	18
4. FLAVONOİD BİLEŞİKLER.....	19
4.1. Dağılımları.....	19
4.2. Oluşumları.....	20
4.3. Elde Edilmeleri ve Saffaştırma Metodları.	22
4.3.1. Bitkiden Tüketme.....	22
4.3.2. Kromatografik yöntemler.....	22
4.3.2.1. <u>Sütun kromatografisi</u>	22
4.3.2.2. <u>Preperatif ince tabaka</u> <u>kromatografisi</u>	23
4.4. Tanınmalar.....	24
4.4.1. Renk reaksiyonları.....	24
4.4.2. Spektral yöntemler.....	24
4.4.2.1. <u>UV spektroskopisi</u>	25
4.4.2.2. <u>¹H-N.M.R. spektrumu</u>	29
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	31
5.1. Isatis Tinctoria'dan Elde Edilen Flavonoidler.....	31
I ₁ Bileşigi.....	31
I ₂ Bileşigi.....	34
5.2. Uygulanan Teknikler.....	37
5.2.1. Kromatografisi.....	37
5.2.1.1. <u>Sütun kromatografisi</u>	37
5.2.1.2. <u>İnce tabaka kromatografisi</u> .	38
5.2.2. Spektroskopisi.....	38
5.2.2.1. <u>UV spektroskopisi</u>	38
5.2.2.2. <u>¹H-N.M.R. spektroskopisi</u>	39

	Sayfa
5.2.3. Belirteçler.....	39
5.2.4. Kimyasal reaksiyonlar.....	40
5.2.4.1. <u>Asit hidrolizi</u>	40
5.2.4.2. <u>TMS türevlerinin hazırlanması</u>	41
5.3. Yapılan işlemler.....	41
5.3.1. Flavonoid bileşiklerin tüketilmesi.	41
5.3.2. Flavonoid bileşiklerin elde edilmesi	42
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1. Metalle Boyarmadde Arasında Oluşan Kovalent Bağ
- Şekil 2.2. Metal Boyarmadde Kompleksi
- Şekil 2.3. Kompleks Oluşturabilen Boyarmaddeler
- Şekil 3.1. Indigo Sulfon Asidi
- Şekil 3.2. Alizarin, Pseudopurpurin, Purpurin
- Şekil 3.3. Kartemin
- Şekil 3.4. Fisetin
- Şekil 3.5. Luteolin
- Şekil 3.6. Kersetin
- Şekil 4.1. 2-fenil Benzopiron
- Şekil 4.2. Flavonoidlerin Oluşumu
- Şekil 5.1. I₁ Bileşiğinin UV Spektrumları
- Şekil 5.2. I₁ Bileşiğinin ¹H-N.M.R. Spektrumları
- Şekil 5.3. I₂ Bileşiğinin UV Spektrumları
- Şekil 5.4. I₂ Bileşiğinin ¹H-N.M.R. Spektrumları

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 2.1. Işık Absorpsiyonu ve Cisimlerin Görünen Rengi
- Çizelge 4.1. Flavonoid Bileşiklerin Renk Reaksiyonları
- Çizelge 5.1. 1. Tinctoria'dan Elde Edilen Flavonoid Bileşiklerin Miktarı, R_f Değerleri ve Renk Reaksiyonları

SIMGELER VE KISALTMALAR DIZINI

ITK	:	İnce Tabaka Kromatografisi
UV	:	Ultraviyole (mor ışıması)
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
s(singlet)	:	Tek Pik
d(doublet)	:	Çift Pik
dd (double of doublets)	:	İki Çift Pik
J (coupling constant)	:	Etkileşim Sabiti
nm	:	Nanometre
ppm (part per million)	:	Milyonda bir
BAW	:	n-bütanol-Asetik asit-Su (4:1:5)
TBA	:	Tersiyer bütanol-Asetik asit-Su(3:1:1)

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Sentetik boyarmaddelerin gelişiminden önce özellikle yün boyamacılığında kullanılmış olan çoğunluğu bitkisel kökenli doğal boyalar, XIX. yüzyılın sonuna kadar önemini korumuştur. Doğal boyaların sentetik boyalarla birlikte veya tek başlarına kullanımı Anadolu'da yerel olarak sürdürülmektedir. Bunlardan mavi renkteki boyaların yapıldığı ve indigonun elde edildiği *isatis tinctoria* bitkisi yabancı olarak Anadolu'da oldukça yaygın olarak bulunmaktadır.

Bu çalışmada Hindistan'da ticari olarak doğal indigo elde edilen bu bitkinin doğal boyarmaddelerinden flavonoid bileşiklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyarmadde tarihçesi

Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddelere ise boyarmadde denilir. Boyarmadde ile tekstil malzemesi arasında bir kimyasal bağ vardır.

İnsanlar doğal elyaf olan yünü, pamuğu ipeği ve keteni tarihin ilk çağlarından bu yana boyamaktadırlar. Kullanılan boyarmaddeler ise bitkilerden, hayvanlardan topraktan elde edilmektedir. Bilinen en eski boyarmaddeler indigofera bitkilerinden elde edilen indigo, Rubia tinctorium'dan elde edilen alizarin, bir salyangozdan elde edilen karmin asidi (Schweppe, 1977), topraktan elde edilen krom sarısı ($PbCrO_4$), schweifurt yeşili (Cu_3AsO_4), zencefre (HgS) vs. dir (Çiftçi ve Çiftçi, 1975).

1856 yılında Perkin'in ilk sentetik boyarmadde olan Mauvein'i sentezlemesiyle boyarmaddelerin üretimi başladı ve büyük hızla arttı. Böylece doğal boyarmaddelerin kullanılması büyük ölçüde azalmaya başladı. Kökboyanın temel boyarmadde si olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Lieberman tarafından sentez edildi. Günümüzde artık tamamen sentetik boyarmaddeler kullanılmakla beraber halı, kilim, yazma gibi el sanatlarında doğal boyarmaddeler halâ uygulama alanı bulmaktadır.

2.2. Doğal Ve Sentetik Boyarmaddelerin Karşılaştırılması

Doğal boyarmaddelerin olumlu yönleri:

1. Doğal boyarmaddelerin bazılarının haslık değerleri oldukça iyi olup, zamanımıza kadar bozulmadan kalabilmişlerdir. Bazılarının ise haslık değerleri oldukça düşüktür.

2. Doğal boyarmaddelerin solma dereceleri, genelde diğer renklerin armonisini bozmayacak şekilde olmaktadır.

3. Doğal ürünlerden olduğundan, boyarmadde maliyeti söz konusu değildir. Özellikle işgücü potansiyelinin fazla olduğu, el sanatlarının geliştiği kırsal kesimlerde bu nedenle uygulanmaktadır.

Doğal boyarmaddelerin olumsuz yönleri :

1. Belli bir kırsal kesimde istenen tüm renkleri veren bitkilerin bulunmaması boyacılık açısından sorun olmaktadır.

2. Bitkileri senenin 12 ayında elde etmek mümkün değildir. Bitkiler ancak çiçek açtıkları ilkbahar-yaz dönemlerinde toplanabilir.

3. Doğal boyarmaddelerle ençok sarı, kırmızı, kahverengi gibi sınırlı renkler elde edilebilmektedir. Ara renkler bu renklerin karışımları ile elde edilmekte ise de, renk skalası oldukça dardır.

4. Bitkinin içerdiği boyarmaddeler iklim koşullarına, toprağın cinsine, toplandığı mevsime, yaşına göre değiştiğinden istenilen rengi her zaman elde etmek mümkün değildir.

5. Boyama için fazla miktarlarda doğal boyarmaddeye gereksinim vardır. Halbuki aynı renk şiddeti, sentetik boyarmaddeler ile çok küçük miktarlarla sağlanabilmektedir.

6. Fabrikasyon boyacılığı için düşünüldüğünde geniş tarım alanı, kırsal bölgeden toplama, nakliye, depolama maliyeti, boyarmadde ekstraksiyonu gibi nedenlerle oldukça pahalıya mal olmaktadır.

7. Bazı boyama süreçleri örneğin "Türk Kırmızısı Boyaması" oldukça uzundur.

8. Ortamda boyarmadde dışında bitkiden gelen tanen,

selüloz gibi maddelerin bulunması rengi etkilemekte ve boyama işlemini güçleştirmektedir.

9. Doğal pigmentler genelde suda çözünmezler, ancak glikozitleri halinde bulduklarından suda çözünebilirler. Bu durumda boyacılık açısından önemli bir dezavantaj teşkil eder.

Sentetik boyarmaddelerin olumlu yönleri :

1. Renk çeşidi oldukça zengindir.
2. Aynı koşullar uygulandığında aynı rengin elde edilmesi mümkündür.
3. Renkleri parlaktır.
4. Boyama süreci oldukça kısadır.
5. Her zaman istenilen miktarda temini mümkündür.
6. Haslık değerleri çok iyi olanlar yanında düşük olanlar da mevcuttur.
7. Genelde suda çözünen maddeler olduğundan elyafı daha kolay boyarlar.

Sentetik boyarmaddelerin olumsuz yönleri :

1. Haslık değeri düşük olan boyarmaddelerle çalışıldığında solmalar meydana gelmekte bu solmalar diğer bölgelerle renk ahengini bozmaktadır (Eşberk, 1939). Haslık değerleri yüksek olan boyarmaddelerle çalışıldığında, solmalar olmamaktadır.
2. Kırsal kesim için, doğal boyarmaddelere nazaran daha pahalıdır.

2.3. Boyarmaddelerde Renklilik

Bir ışık kaynağından gelen ışık, cisimlere çarptığında, cisimler kimyasal yapılarına bağlı olarak bu ışığın belirli dalga boylarını absorplar, komplementerini ise geri verirler. Eğer komplementerler ışığın dalga boyu 400-800 nm arasındaysa, cisimler insan gözü tarafından renkli olarak, eğer komplementer ışığın dalga boyu 400-800 nm dışında ise cisimler renksiz olarak algılanır. Işık kaynakları güneş ışığı, tungsten lambası, ultraviyole lambası vs olabilir. Işık kaynağı değiştikçe absorbe edilen ışığın

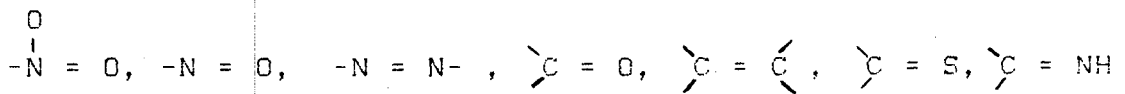
dalga boyları deęiőeceęinden, aynı cisim farklı ışık kaynaklarıyla farklı renklerde görülür. Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları ışığı dalga boyuna göre, ne renkte görüleceği Çizelge 2.1'de verilmiştir (Üzcan,1978).

Absorplanan Işık		Cismin Görünen Rengi (Komplemanter Renk)
Dalga boyu (nm)	Renk	
400-450	menekşe	sarımsı yeşil
440-480	mavi	sarı
480-490	yeőilimsi mavi	turuncu
490-500	mavimsi yeşil	kırmızı
500-560	yeşil	mor
560-580	sarımsı yeşil	menekşe
580-595	sarı	mavi
595-605	turuncu	yeőilimsi mavi
605-750	kırmızı	mavimsi yeşil

Çizelge 2.1. Işık absorpsiyonu ve cisimlerin görünen rengi.

Boyarmaddelerde ve tüm cisimlerde renklilik konusunda çeşitli görüşler mevcuttur.

Witt'in kromofor-oksokrom grup teorisine göre organik renkli cisimler ,



gruplarından birini veya birkaçını içeren renk verici kromofor grupları, ayrıca -OH, -NH₂, -OCH₃, -SO₃H, -COOH gibi substituentlerden oluşan kromofor grubun rengini kuvvetlendiren oksokrom grupları içerirler. Oksokrom gruplar ayrıca boyarmaddenin suda çözünmesini ve elyafa karşı afinitesini sağlarlar (Üzcan,1978).

Spektroskopik incelemelerle bütün cisimlerin radyasyon absorpladıkları görülmüştür. Absorplanan enerji ne kadar düşüğe dalga boyu o kadar büyük olur ($E=h.v=h.c/\lambda$). Enerjisi en düşük bağlar π bağlarıdır. Moleküldeki π bağlarının sayısı arttıkça enerjileri daha da küçülür, görünür alana kaymaları kolaylaşır.

Sonuç olarak organik boyarmaddelerde renklilik kromofor-oksochrom grupların varlığına ve konjuge çift bağların sayısına bağlıdır, diyebiliriz.

2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; a) Kimyasal yapılarına, b) Uygulanışlarına göre sınıflandırılırlar.

a) Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada, kromofor grupların varlığı, kimyasal bileşimleri dikkate alınır. Bu sınıflandırmada Nitro, Nitroso, Monoazo, Diazo, Kükürt, indigoid, Antrakinin, Ftalosiyenin vs. gibi sınıflar bulunur (Üzcan, 1978).

b) Uygulanışlarına göre sınıflandırmada boyama ve baskı metodları aynı olan çok kere birbirine yakın haslık özellikleri gösteren boyarmaddeler aynı grup altında toplanırlar. Boyama özelliklerine göre Direkt, Küpe, Kükürt, Naftalin, Naftol, Reaktif, Oksidasyon, Asidik, Bazik, Mordan, Krom, Metal kompleks, Dispers, Pigment boyarmadde grupları bulunmaktadır (Üzcan, 1978).

Doğal ve sentetik antrakininler tekstil boyacılığında önemli yer tutmaktadır. Sentetik olarak elde edilen çeşitli antrakininoid boyarmaddeler küpe, pigment, asidik, mordan, metal kompleks, dispers ve bazik boyarmadde gruplarında uygulanmaktadır (Üzcan, 1978).

2.5. Mordan Boyarmaddeleri

Mordan boyarmaddeleri mordan adı verilen metal katyonları ile elyaf içinde koordinasyon bileşikleri teşkil ederler. Bu bileşikler suda çözünmeyen ve lak denilen metal kompleksleridir. Suda çözünmedikleri için yıkama haslıkları oldukça yüksektir. Mordan, boyarmaddeyi elyafa sağlam bir şekilde bağlamaya yarar. Suda çözünmeyen hidroksitler veren geçiş metallерinin tuzları mordan olarak kullanılabilir. Örneğin $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $K_2Cr_2O_7$; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vs. (Eyüboğlu vd., 1983).

Mordan boyarmaddeler kimyasal bakımdan azo; antrakınon; trifenilmetan; ksanten yapılarında boyarmaddeler içerirler. Antrakinoid tiplerin ilk üyesi alizarindir. Farklı mordanlarda değişik renkler verirler. Alizarin doğal olarak bazı bitkilerde mevcut olup, sentetik olarak da elde edilmiştir. Alizarinden sonra birçok antrakinoid boyarmadde sentezi yapılmıştır.

2.5.1. Mordanlama ve boyama metodları

1. Ön Mordanlama Metodu : Bu metotta elyaf önce mordan madde çözeltisiyle bir süre kaynatılır, yıkanmadan kurutulur, daha sonra boyarmadde ile boyanır.

2. Beraber Mordanlama Metodu : Mordan, elyaf ve boyarmadde aynı banyoya ilave edilir. Mordanın ve boyarmaddenin elyaf üzerine çekilmeleri, dolayısıyla lak teşkili aynı banyoda olmaktadır.

3. Son Mordanlama Metodu : Elyaf önce boyarmadde ile asidik boyarmaddeler gibi boyanır, daha sonra mordan maddeyle muamele edilerek teşkil edilir.

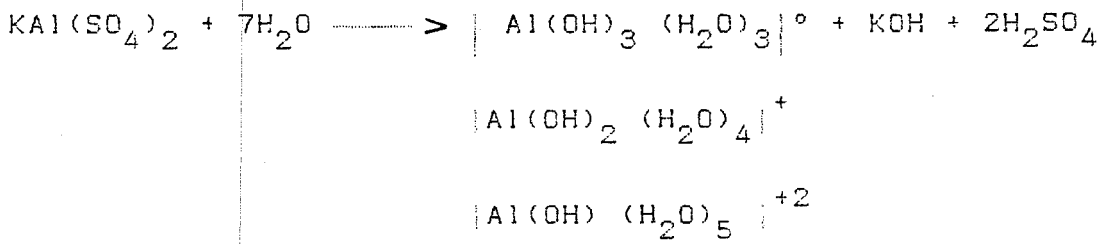
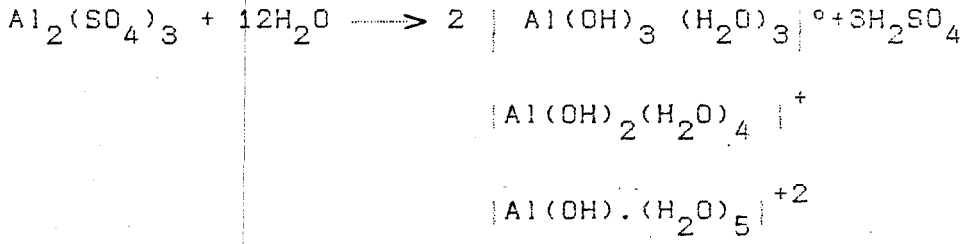
En iyi sonuçlar ön mordanlama metodu ile elde edilmektedir (Eyüboğlu vd., 1983).

2.5.2. Mordanlama ve boyama mekanizması

En iyi boyama sonuçları ön mordanlama metodu ile elde edildiğinden, önce bu metoda göre mordanın elyafa bağlanma mekanizması, sonra da boyarmaddenin mordana bağlanma mekanizması açıklanacaktır.

2.5.2.1. Yün elyafının mordanlama ve boyanması

Yünün mordanlamasında, mordan yünle kaynatılarak elyafa çektirilir. Boyama uygulamalarında mordan olarak en çok alüminyum tuzları kullandığından ilgili reaksiyonlar sadece alüminyum tuzları ile verilmiştir. Alüminyum tuzu olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ veya $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (şap) kullanılır. Bu tuzlar sulu çözeltilerinde hidratize, iyonik alüminyum hidroksitler verirler.

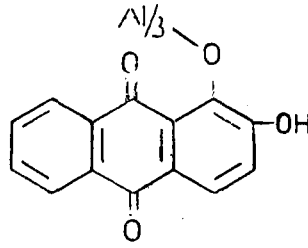


Nötral veya asidik ortamda, yündeki karboksil grupları alüminyum iyonları ile bağ oluşturur.

Mordanlama banyosuna ilave edilen potasyum hidrojen tartarat (krem tartar), okzalik asit, laktik asit gibi indirgen maddeler kelatlaşma etkileri nedeni ile metal iyonlarını yünden alır, çözeltiye verirler. Böylece migrasyonu kolaylaştırarak düzgün mordanlamayı sağlarlar (Üzcan, 1978).

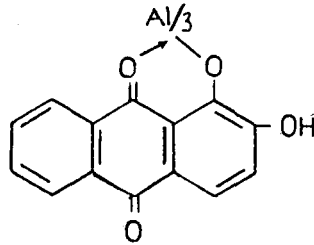
Mordanlanan yün kurutulularak mordanın elyafa iyice nüfuzu sağlanır, daha sonra boyanmak üzere boyarmadde çözeltisi ile kaynatılır. Bu esnada mordan maddesinin yünle olan bağı kopar ve boyarmadde molekülleri ile kompleks meydana getirir.

Kompleks oluşumu elyafın içinde meydana geldiğinden yaş haslıkları oldukça yüksek boyamalar elde edilmektedir. Kompleks oluşumunun ilk basamağında, fenolden fenolat meydana gelmesine benzer şekilde metalle boyarmadde birleşir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonize olmaz.



Şekil 2.1. Metalle boyarmadde arasında oluşan kovalent bağ

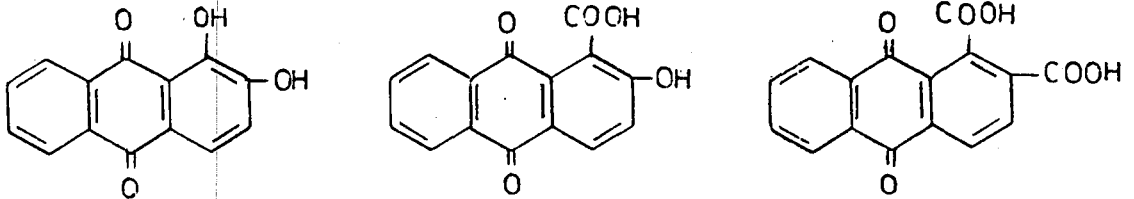
İkinci basamakta ise koordinatif bağ meydana gelir. Kinon oksijeni alüminyuma 2 elektronunu verir.



Şekil 2.2. Metal boyarmadde kompleksi

Alüminyum koordinasyon sayısı 6 olduğundan bu şekilde üç boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturabilir. Metal boyar-

madde kompleksi yüne Van der Waals kuvvetleri ile bağlanır. Antrakinon mordan boyarmaddeleri ile karbonil grubuna göre orta konumunda aşağıdaki grupları içerirler. Böylece daha kararlı kelat bağları oluştururlar (Martell and Calvin, 1956).



Şekil 2.3. Kompleks oluşturabilen boyarmaddeler.

Suda az çözünen antrakinon boyarmaddeleri elyaf tarafından çekildikçe, eşdeğer miktarda boyarmadde süspansiyonundan çözeltiye geçer. Boyarmaddeye $-SO_3H$ ve $-COOH$ grupları ilave edilerek suda çözünürlüğü artırabilir.

2.5.2.2. Pamuk elyafın mordanlama ve boyanması

Pamuğun mordanlanması yünden farklıdır. Pamuğun afinitesi az olduğu için artırılmalıdır. Bunun için işlemler genelde bazik ortamda yapılır. Selüloz bazik ortamda daha nükleofil olur. Pamuğun mordanlanmasında değişik metodlar kullanılır.

Pamuklu kumaş metal mordandan önce "Türk Kırmızısı yağı" ile mordanlanabilir. Türk Kırmızısı yağı sodyum veya amonyum rizinat yapısında olup, reaksiyona girmemiş hint yağı, trizin asidi, diksistearin asidi ve onun sülfö esterleri, di ve polizerin asidi karışımlarına karşılık gelir. Hava veya buhar etkisiyle kolayca ayrışır ve çok kararlı biçimde elyaf ile birleşen, kolayca uzaklaştırılamayan yüksek molekül ağırlıklı komplekslere dönüşür. Günümüzde hala Türk kırmızısı yağının fonksiyonu tam olarak açıklığa kavuşmamış olmakla birlikte, dispergator etkisi olduğu düşünülmektedir (Haller)

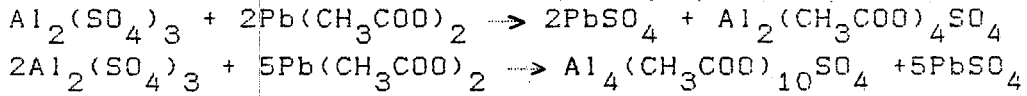
and Ciba, 1941).

Pamuklu kumaş tanenlede mordanlanabilir. Tanen mazi, sumak yaprağı gibi bitkilerde doğal olarak bulunup, temel olarak elajik asidi içerirler. Tanende bol hidroksil grupları bulunduğundan mordanlama etkisinin olduğu düşünülmektedir. Fakat tanenle mordanlama tanenin gri renk vermesinden dolayı rengin kirlenmesine neden olmaktadır (Kashiwagi, 1973).

Metal tuzları ile mordanlama da yünden farklılık gösterir. Yun için $Al_2(SO_4)_3$ kullanılabilmesine karşın, pamukta bazik türevler kullanılır. Bu türevler; $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$; $Al(SO_4)(OH)_4$; $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$ olabilir.

Normal $Al_2(SO_4)_3$, % 13 Al_2O_3 'e; $Al(SO_4)_2(OH)_2$, %51 Al_2O_3 'e; $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$ ise % 58.7 Al_2O_3 'e karşılık gelecek şekilde pamukta hidroliz olmaktadır. Sonuç olarak $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$ ve $Al_2(SO_4)_3(OH)_6$ 'nın pamukta mordan olarak kullanıldığını söyleyebiliriz.

Baskı için asetat türevleri kullanılır. Boyama için de asetat türevleri tercih edilebilir.



Oluşan asidik tuzlar bazik ortamda bazik tuzlarına dönüşür.

$Al(CH_3COO)_2OH$ 'ın % 50 Al_2O_3 'e karşılık gelecek şekilde pamuk üzerinde hidroliz olduğu saptanmıştır.

Türk kırmızısı yağı, tanen, metal tuzu mordanlarından biri, ikisi veya her üçüyle mordanlanan pamuklu kumaş daha sonra boyanır. Boyama mekanizması yünde olduğu gibidir. Kompleks oluşumu elyaf içinde gerçekleştirilir. Metal-boyarmadde kompleksi Van der Waals kuvvetleri ile seluloza bağlanır. Eğer pamuk Türk kırmızısı yağı ve tanenle de mordanlanmışsa, metal-boyarmadde kompleksi bu moleküllerlede birleşerek hacmi genişler dolayısıyla elyafı kolayca terk

edemez. Bu şekilde yıkama haslığı oldukça yüksek olan boyamalar elde edilebilir.

2.5.3. Boyarmadde haslıkları

Haslık, bir tekstil malzemesinin üretim ve kullanılma esnasında karşılaştığı çeşitli etkenlere karşı gösterdiği dayanıklılık derecesidir.

Kullanılma esnasında istenilen haslıklar ışık, yıkama, sürtünme, deniz suyu, ter, ütü, çözücü vs. haslıklarıdır.

Üretim esnasında istenilen haslıklar ise asit, alkol, soda, klor, dink, karbonizasyon, dekatür, su vb. haslıklarıdır.

Haslık tayinlerinin farklı oluşu ülkeler arasında sorun yaratmaktadır. Örneğin; Amerika'da AATCC (Amer. Assoc. of Textile Chemist and Colourists), İngiltere'de SDC (Society of Dyers and Colourists) farklı tayin yöntemleri geliştirmişlerdir. Bu nedenle 1947'de ISO (International Organisation for Standardization) kuruldu. ISO testleri yukarıda belirtilen komisyonların test metodlarının en uygunları seçilerek oluşturulmuştur. Ülkemizde ise test metodlarını TSE (Türk Standartları Enstitüsü) düzenlemektedir.

Haslık değerlendirmesi : Işık haslığı 8, diğer haslıklar 5 üzerinden değerlendirilir.

Işık haslığında 8 = Fevkalade , 7 = Mükemmel , 6 = Çok iyi , 4 = Oldukça iyi, 3 = Orta , 2 = Az, 1 = Çok az anlamındadır.

Diğer haslıklarda 5 = Çok iyi, 4 = iyi , 3 = Oldukça iyi, 2 = Orta, 1 = Çok az anlamındadır.

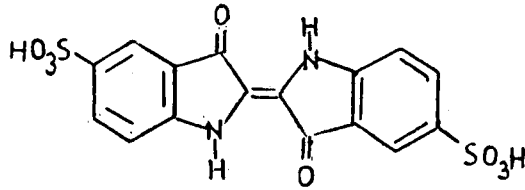
Haslık testi uygulanan boyanmış tekstil malzemelerinin haslıkları gri ölçekle değerlendirilir.

3. BITKİSEL VE HAYVANSAL KÖKENLİ DOĞAL BOYARMADELER

3.1. Birincil Renklerdeki Doğal Boyarmaddeler

3.1.1. Mavi renk doğal boyarmaddeler

Mavi renkteki tüm boyamalar ya indigo veya indigonun türevidir olan sülfon asidi ile yapılır. Indigo sülfon asidi, indigonun derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Indigodan farklı olarak suda çözülebilen bu boyarmaddeyle, şap mordanla veya doğrudan boyama yapılır (Enez,1987). Boyama işleminin için indigo sülfon asidinin kendisi veya bazik tuzları kullanılır.



Şekil 3.1. Indigo sülfon asidi

Koyu mavi her zaman indigo rengidir. Anadolu'da halen yabancı bir bitki olarak bulunan ve indigo veren *Isatis tinctoria* veya çivit otunun yakın zamana kadar tarımı yapılmıyordu. Indigo fero *tinctoria* bitkisi, kelebeksimsi bir çiçek olup, çivit otundan 30 kez daha fazla indigo verir.

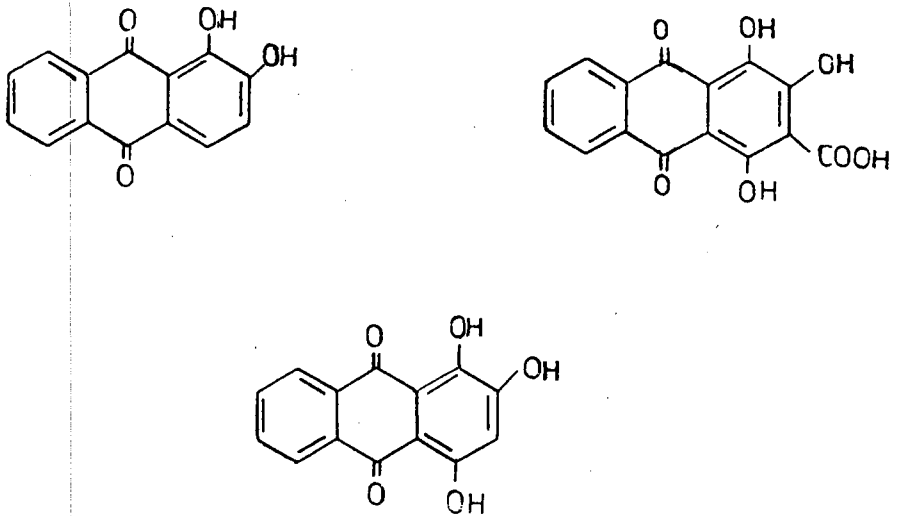
3.1.2. Kırmızı renk doğal boyarmaddeler

Kırmızı renk ilk olarak kökboya (*Rubia tinctorium*)'dan elde edilmiştir. Kökboyanın yapısında glikozit halinde alizarin boyarmaddesi bulunmaktadır. Alizarin, açık turuncu renkte olmasına karşın alüminyum ve kalsiyum tuzları ile mordanlanmış pamuğu çok güzel parlak kırmızı renkte boyamaktadır.

Rubia tinctorium ile yapılan boyamalarda dokuz ayrı boyarmaddenin var olduğu görülmüştür. Bunların başlıcaları pseudopurpurin, alizarin, munjistin ve rubuadindir. Kökteki glikozitleri hidrolizleri sonucu serbest hale geçerler.

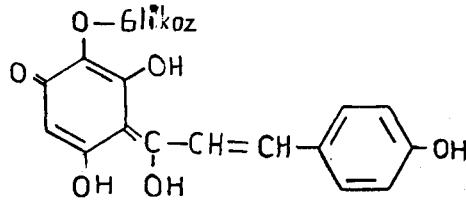
Kökboya ile yapılan boyama yöntemlerinden biri Türk-kırmızısı boyamacılığıdır. Mordanlama ve boya banyosuna eklenen diğer maddelere bağlı olarak elde edilen kırmızı renk, çok geniş renk spektrumu gösterir. Örneğin, şap mordanlardan kahverengi-kırmızı renk elde edilir. Tanen (yaşmazı) eklendiğinde ise koyu kırmızı, menekşe-kahverengi ve mor-siyah renk çeşitleri elde edilir.

Kırmızı renklerin analizinde gerçek belirleyici maddeler arasında en önemlisi pseudopurpurin'dir. Bununla beraber açık kırmızı renklerde purpurin oldukça azdır.



Şekil 3.2. Alizarin , Pseudopurpurin , Purpurin

Aspir, Anadolu'da genellikle çiçeklerinden yağ üretmek üzere yetiştirilir. Analizlerde Kartemin'e (Çiçeğin içerisindeki kırmızı boya) hiç rastlanılmadığından bu bitkinin kırmızı boyamacılıkta kullanıldığına dair hiçbir kanıt yoktur. Kartemin ile boyama yalnızca özel boyacılar tarafından başarılabilen çok karmaşık bir işlemdir.



Şekil 3.3. Kartemin

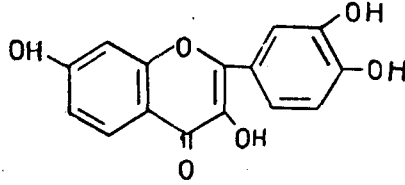
3.1.3. Sarı renk doğal boyarmaddeler

Anadolu'da kırmızı ve mavi renklerin elde edildiği boya bitkileri (*Rubia tinctorum*, *isatis tinctoria*) olmasına karşılık, sarı rengin elde edildiği bitki sayısı 20 den fazladır.

Bazı durumlarda, teşhis edilen boyalara göre bir rengin hangi bitkilerden veya bitkiden elde edildiğini söylemek mümkündür. Birden fazla bitkide bulunabilecek olan renklerin tanınmasında ilk tayin şüpheli olabilir. Daha büyük kesinlik sağlamak için, çökelti örnekleri üzerinde incelemeler yapılmalıdır. Eğer sarı boyarmadde Kersetin ve mirisetin ile birlikte elde ediliyorsa büyük bir kesinlikle bu bitkinin sumak (Debbağ sumağı : *Rhus Coriaria*) olduğu söylenebilir.

3.1.3.1. Fisetin

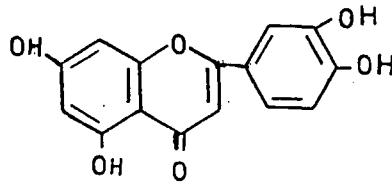
Fisetin, sarıdan turuncu ve kahverengi sarıya kadar olan renklerin boyasıdır. Yalnızca boyacı sumağında bulunur.



Şekil 3.4. Fisetin

3.1.3.2. Luteolin

Bu bitkisel boyarmadde, şap mordanla ışık etkisi altında kısa sürede solan ancak geriye kalan renk şiddetini uzun süre koruyan ve aynı zamanda saf sarı renk veren bitkisel boyarmadde dir.



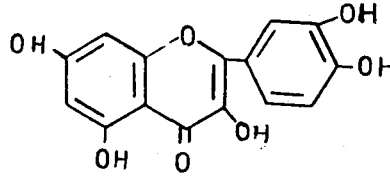
Şekil 3.5. Luteolin

3.1.3.3. Kersetin

Sarı boyarmadde dir. Kökboya ile karıştırıldığında sıcak altın sarısı bir renk verir. Anadolu'da yapılan araştırmalar ve kaynak taramalarından elde edilen bilgi-

ler sonucu boyamacılıkta kullanılan ve kersetin içeren bitkiler şunlardır.

1. Soğan (Yemek pişirmede kullanılan)
2. Sarı piren (Hypericum empetri folium)
3. Asma (Vitis vinifera)
4. Sakız ağacı
5. Kuzu kulağı çeşitleri
6. Beyaz çiçekli funda (Erica arborea)
7. Bazı tavşan kulağı çeşitleri (Bupleurum çeşitleri)



Şekil 3.6. Kersetin

3.2. İkincil Renklerdeki Doğal boyarmaddeler

3.2.1. Mor renk doğal boyarmaddeler

Mor renk, mavi ve kırmızı rengin karışımıdır. Mor renklere Rubia tinctorium boyarmaddeleri olan alizarin ve pseudopurpurin içerir. Bu renk kökboya veya demir mordanla oluşturulur. Şap, krem tartar, demir sülfat, değişik oranlarda kullanılarak farklı tonlarda mor renk elde edilir.

3.2.2. Portakal renk doğal boyarmaddeler

Sadece fisetin ve emodin, mordanlar ve boya banyosuna yapılan uygun ilavelerle portakal-sarıdan, sarı-portakal renklere doğru renk serileri verirler. Portakal rengi, sarı ve kırmızı rengin karışımıdır. Portakal renk elde etmek için, apigenin içeren beyaz papatyada kullanılır.

3.2.3. Yeşil renk doğal boyarmaddeler

Tüm yeşil renkler, mavi ve sarının karışımı olup, indigo ve indigo sulfon asidi ile birlikte çeşitli sarı boyaların bileşiminden elde edilir. Ayrıca indigo olmaksızın yalnızca sarı boyaların, bakır mordanla işleme sokulmasından elde edilir.

Yeşil renk elde etmek için indigo beraberinde kullanılan sarı boyarmaddeler kersetin, luteolin ve cehri boyarmaddeleridir.

3.3. Üçüncül Renklerdeki Doğal Boyarmaddeler

3.3.1. Kahverengi doğal boyarmaddeler

Bu renk için en önemli boya maddesi yeşil veya kuru cevizlerin kabuklarıdır. Bu kabuk ve yapraklar Juglon boyarmaddesi içerir.

3.3.2. Siyah Renk Doğal Boyarmaddeler

Siyah renkler, tanen içeren bitkilerin (meşe kabuğu, mazi, sumak yaprakları, nar kabuğu) demir veya demir bileşikleriyle reaksiyonu sonucu elde edilir. Yun bu boyarmaddelerle kaynatıldığında kahverengi siyah veya siyah renge dönüşür.

Yun önce mordanlanıp sonra tanenlenir veya tersi yapılır. Tannik asit ve demir mordanla siyah renk elde etmenin dezavantajı, yünün ışık etkisiyle çürümesidir.

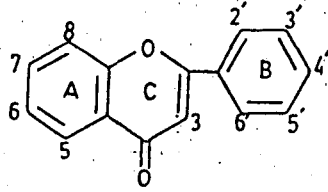
Siyah renk ayrıca mavi boya ağacı ve bakkam ağacından elde edilebilir. Bunlarda bulunan hematoksilin yapısındaki boyarmadde, tanen ve demir tuzları ile uygun siyah renk vermektedir.

4. FLAVONOİD BİLEŞİKLER

4.1. Dağılımları

Sarı renkli olmaları nedeni ile latince sarı anlamına gelen "flavus" sözcüğünden türetilerek flavonoid adını alan bileşikler kimyasal bakımından 2-fenil benzopiron yapısı gösterirler (Şekil 4.1).

Bu bileşikler kromon iskeleti türevidir olan doğal kaynaklı fenolik bileşiklerin en geniş sınıflarından biridir.



Şekil 4.1. 2-fenil benzopiron (fenil kromon)

Flavonoidler yosunların büyük kısmı ile bakteriler hariç hemen her bitki türünde yaygın olarak bulunurlar. Bitkilerdeki yayılışı, hidroksisinnamik asit türevleri ve ligninlerin yayılışına paraleldir.

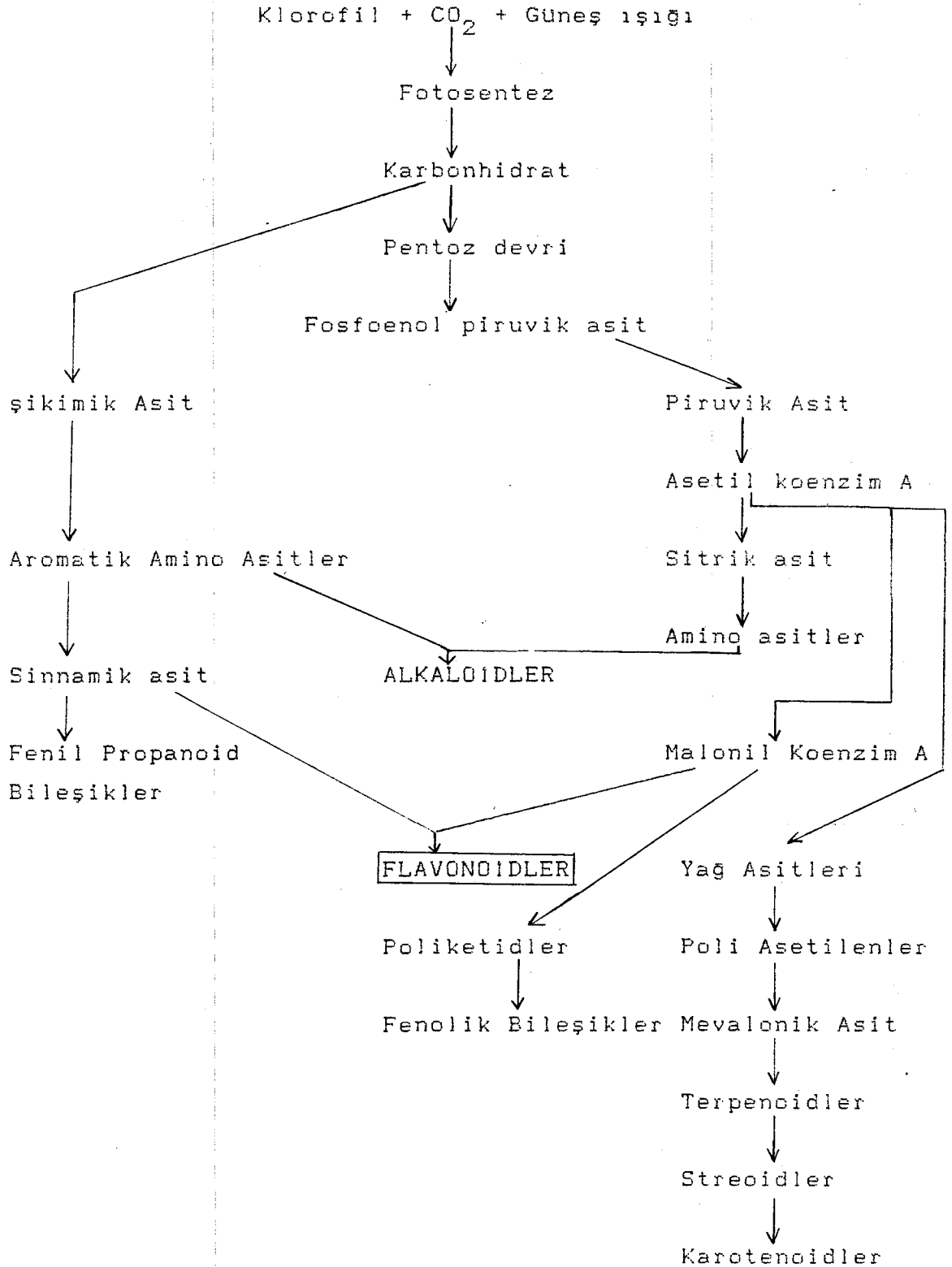
Flavonoidler, doğada aglikonları ya da glikozitleri halinde, bitkilerin kök, sap, çiçek, polen, meyva ve tohum gibi hemen her bölümünde bulunabilirler (Geissman and Crout, 1969).

4.2. Oluşumları

Flavonoidler bitkilerin ikincil metabolitlerinden-
dir. Bitkilerin fotosentez ile oluşturdukları ve hayatsal
gereksinmeleri için kullandıkları karbonhidratlar, amino
asitler vb. gibi birincil metabolitlerden türerler
(Geissman and Crout, 1969).

Flavonoidlerin oluşumu, diğer doğal kaynaklı bileşiklerle
birlikte (Şekil 4.2) de genel olarak gösterilmiştir.

Flavonoidlerin karbon iskeleti sırası ile A, C ve B halka-
larını oluşturan $C_6-C_3-C_6$ şeklindedir (Şekil 4.1). Biyosen-
tez araştırmalarından elde edilen bilgilere göre flavonoid-
lerin A halkasının asetil koenzim-A moleküllerinden veya uç
molekül malonil koenzim-A'dan, B ve C halkalarının ise şiki-
mik asit üzerinden oluşan sinnamik asit gibi fenil propanoid
bileşiklerinden oluştuğu saptanmıştır. A halkasını oluşturan
asetat uniteleri ile B ve C halkalarını oluşturan fenil
propanoid bileşiklerinin kondensasyonu ile flavonoidler
oluşur (Geissman and Crout, 1969; Harborne, et al., 1975).



Şekil 4.2 Flavonoidlerin oluşumu

4.3. Elde Edilmeleri Ve Safılaştırma Metodları

4.3.1. Bitkiden Tüketme

İncelenecek bitkisel materyal, önce kurutulup toz edilir, sonra % 96'lık etanol ile tüketilir. Vakum altında rotavoporda kısmen yoğunlaştırıldıktan sonra sırasıyla petrol eteri, kloroform, etil asetat gibi çözücülerle tekrar tüketilir. Tüketme maserasyon şeklinde veya sokslet aparatında yapılır. Böylece flavonoid bileşikler polaritelerine göre kabaca bir ön ayırma uğramış olurlar.

Materyaldeki sterol, karotenoid, lipid, klorofil gibi yan maddeler petrol eteri özütüne geçerler. Fakat bazen metillenmiş flavon veya flavonollerin de bu özüte geçtiği görülür (Thomas and Mabry 1968; Herz, et al., 1972).

Daha polar flavonoidler, yani polar aglikonlar ve glikozitleri ise etil asetat gibi daha polar çözücü ile tüketilerek elde edilirler (Harborne, et. al., 1975).

4.3.2. Kromatografik yöntemler

Flavonoidlerin elde edilen ham özütten ayrılması ve saflaştırılması için kromatografik yöntemlerden yararlanılır. Büyük miktarda flavonoid eldesi için yaygın olarak sütun kromatografisi kullanılır. Küçük miktarlar içinse preparatif ince tabaka ya da kağıt kromatografisinden yararlanılır (Geissman, 1962).

4.3.2.1. Sütun kromatografisi

Flavonoidlerin ayrımı için kullanılan bu yöntemde adsorban olarak silikajel, selüloz, poliklar ve sefadeks tercih edilir.

Silikajel : İzoflavonlar, polimetoksiflavonlar, flavononlar ve dihidroflavonlar için kullanılır.

Seluloz (Mikrokristal) : Tüm flavonoid aglikon ve glikozitlerin ayırımından kullanılabilir. Yıkama için su-alkol, su-asit veya su-aseton karışımlarından yararlanılır.

Poliklar (Polivinil poliprolidon) : Flavonoid bileşikler için yüksek ayırma gücüne sahip olduğundan sütun kromatografisinde en çok kullanılan adsorbandır (Markham and Mabry, 1968) Flavonoidlerin ayrılmasında rol oynayan faktör, polikların yapısında bulunan amid gruplarının içerdiği karbonil fonksiyonlarının fenolik hidroksil grupları ile hidrojen bağı yapmasıdır.

Sefadeks LH-20 : Flavonoid bileşiklerin temizlenmesinde ve ayrılmasında kullanılır. Hidroksi propillenmiş dekstran yapısında olup, molekül büyüklüğüne göre ayırım sağlar. Özellikle organik çözücüyle çalışma olanağı sağladığından kullanımı kolay ve yaygındır (Jonston, et al., 1968) . Bu adsorbanlardan başka bazı durumlarda alumina, magnezyum silikat ve iyon değiştirici reçineler de flavonoidlerin ayırımlarında kullanılmaktadır (Harborne, et al., 1975).

4.3.2.2. Preperatif ince tabaka kromatografisi

Bu yöntemle az miktarda ve karışım halinde bulunan flavonoidler, poliklar, silikajel, mikrokristalin seluloz gibi adsorbanlarla preparatif ince tabaka kromatografisinde birbirlerinden ayrılabilirler (Mabry, et al., 1970)

Kullanılan çözücü sistemleri flavonoid tipine göre değişir. Kromatogramdaki flavonoidler UV ışığında, amonyak buharına tutularak ve reaktif püskürtülerek tanınırlar (Harborne and Mabry, 1982).

4.4. Tanınmalar

4.4.1. Renk reaksiyonları

Flavonoidlerin ince tabaka kromatografisindeki lekeleri önce 336 nm UV ışığında incelenir. Daha sonra bu lekelerin UV ışığı altında amonyak buharına (Mabry, et al., 1970) ve NA (Naturstoffreagenz A:Difenil borik asit β -amino etil ester) belirtecine karşı göstermiş olduğu renk değişimleri gözlenir (Mabry and Ulubelen, 1980). Böylece yapılarına göre değişik renklerde floresans veren flavonoid bileşiğinin tipi ve süstitüentleri hakkında kabaca ön bilgi edinmek mümkün olabilir (Çizelge 1) (Mabry and Ulubelen, 1980).

4.4.2. Spektral yöntemler

Saf halde elde edilen flavonoidin yapısı UV, N.M.R. ve kütle spektrometresi ile yapılan analizlerle aydınlatılır. Eğer aglikon bilinen bir bileşikse UV spektrumları ve kromatogramlardaki R_f değerlerinin standart maddeler ile karşılaştırılması yeterli olmaktadır.

Elde edilen madde bir glikozit ise, aglikon ve şekerin ayrı ayrı tanımlanabilmesi için glikozit hidroliz edilir. Bu işlem sonucu şeker grubu aglikondan kopar ve hem aglikon hemde şeker grubunun ayrı ayrı yapıları saptanır (Mabry, et al., 1970)

Glikozitin aglikonunun ve şekerlerin tanınmasından sonra, glikozitin UV spektrumları ile aglikon UV spektrumlarının karşılaştırılmasıyla şeker veya şekerlerin aglikona bağlanma yerleri saptanır.

Ayrıca, glikozitin trimetil silil eter türevi halinde karbondetetraklorür, dötero veya dötero dimetil sulfoksitte alınan $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumu da şekerin cinsini, bağlı olduğu konumu, α ve β durumunu belirler (Wagner and Seligman, 1973; Chari, et al., 1977).

4.4.2.1. UV Spektroskopisi

Bu yöntem flavonoidlerin yapılarının aydınlatılmasında önemli temel bilgiler verdiği ve az miktarda (0.1 mg kadar) madde gerektirdiği için çok kullanılmaktadır.

Bu amaçla, bileşiğin önce metanol çözeltisinin spektrumu alınır. Sonra bu çözeltiye sırasıyla sodyum metoksit, alüminyum klorür, alüminyum klorür/hidroklorik asit, sodyum asetat, sodyum asetat/borik asit reaktifleri ayrı ayrı eklenerek alınan spektrumlarda gözlenen kaymalar, bileşiğin ana iskeleti ve substituentleri hakkında geniş bilgi verir.

Flavonoid bileşiklerinin UV spektrumunda iki büyük absorpsiyon bandı gözlenir. Bunlardan biri uzun dalga boyunda, diğeri kısa dalga boyundadır. Uzun dalga boyunda olanı Bant-I adını alır ve flavonoidin B halkası (sinnamoil) için bilgi verir. Kısa dalga boyunda olanı ise Bant-II adını alır ve A halkası (benzoil) ile ilgili bilgi verir (Geismann, 1962).

UV	UV/NH ₃	UV/NA	FLAVONOİD BİLEŞİK
koyu mor	koyu mor	koyu mor	5-OH serbest, 3-OH yok ya da substitue, 3'4'-OH yok ya da subs.,
koyu mor	koyu mor	sarı	5-OH serbest, 3-OH yok ya da subs., 4'-OH subs., 3'-OH serbest
koyu mor	sarı	sarı	5-OH serbest, 3-OH yok ya da subs., 4'-OH serbest, 3'-OH yok ya da subs.
koyu mor	sarı	turuncu	5-OH serbest, 3-OH yok ya da subs., 3'4'-OH serbest
koyu mor	koyu kah-verengi	kahverengi	5,6-OH serbest, 3-OH yok ya da subs. 3'-OH yok ya da 4'-OH serbest
koyu mor	koyu kah-verengi	turuncu	5,6-OH serbest, 3-OH yok ya da subs. 3'4'-OH serbest
sarı	sarı	sarı	3,5-OH serbest
sarı	sarı	kırmızı-turuncu	3,5-OH serbest, 3'4'-OH serbest
parlak flo-resan mavi	parlak flo. mavi-yeşil	mavi	5-OH yok ya da subs., 3-OH yok ya da substitue.
parlak flo-resan mavi	parlak flo. mavi-yeşil	mavi-yeşil	5-OH yok ya da subs., 3-OH yok ya da subs., 3'4'-OH serbest
parlak flo-resan sarı	daha parlak flo. sarı	mavi	5-OH yok ya da subs., 3'4'-OH serbest
parlak flo-resan sarı	daha parlak flo. sarı	mavi-yeşil	5-OH yok ya da subs., 3'4'-OH serbest

Çizelge 4.1. Flavonoid bileşiklerin renk reaksiyonları

Metanol Spektrumu

Flavonoid bileşiğın metanol spektrumu, özellikle Bant-I'in yeri, bileşiğın iskelet tipi hakkında bilgi verir.

Flavonlarda Bant-I 304-350 nm arasında, flavonollerde 3-hidroksil grubu serbest ise 352-385 nm arasında, serbest değilse 328-357 nm arasında gözlenir (Harborne and Mabry, 1982). B halkasının 3' ve 4' konumlarında oksijen fonksiyonu bulunması Bant-II'nin genellikle ikiye bölünmesine neden olur (Mabry, et al., 1970). Ayrıca Bant-I, 6-hidroksi flavonollerde 8-12 nm, flavonlarda ise 9 nm kısa dalga boyuna kayar. Bu kayma 6-metoksi flavonollerde görülmez (Harborne and Mabry, 1982).

Sodyum metoksit spektrumu

Sodyum metoksit kuvvetli bir baz olduğundan flavonoid molekülündeki tüm hidroksil gruplarını iyonize eder (Mabry, et al., 1970). Özellikle 4'-hidroksil taşıyan bileşiklerde Bant-I'in 40-65 nm kadar uzun dalga boyuna kayması ve şiddetinin artması çok karakteristiktir. Serbest 3-hidroksil grubuna sahip flavonoidlerde, 4 hidroksil serbest olmasa bile 50-60 nm'lik bir kayma gözlenir., fakat bant şiddeti azalır. Eğer 305-350 nm arasında düşük şiddetli bir üçüncü bant veya omuz varsa, bileşikte 7-hidroksil grubu bulunmaktadır (Bacon, et al., 1976). Bu bant yoksa 7-hidroksil grubunun hidrojeni, metil veya şeker kökü ile yer değiştirmiştir.

Alüminyum klorür ve alüminyum klorür/hidroklorik asit spektrumu

Alüminyum klorür reaktifi, flavonoid molekülündeki 5-hidroksi-4-keto, 3-hidroksi-4-keto ve B halkasındaki ortodihidroksil grupları ile ayrı ayrı kelat oluşturur. Ortodihidroksil gruplarıyla oluşan kelat zayıf olduğundan seyreltik hidroklorik asit eklenmesiyle bozunur (Mabry, et al.,

1970). Orto-dihidroksil grupları içeren flavonoidlerde, alüminyum klorür spektrumundaki Bant-I, hidroklorik asit eklenmesiyle 30-40 nm kısa dalga boyuna kayar.

Alüminyum klorür/hidroklorik asit spektrumundaki Bant-I, 5-hidroksi flavon ve 3-süstitüe flavonollerde metanol spektrumuna oranla 35-55 nm uzun dalga boyuna kayar. Bu kayma 3,5-dihidroksiflavonlarda 50-60 nm arasındadır (Mabry, et al., 1970). Ayrıca 5-hidroksil, 6-metoksil grubu içeren flavonlarda 16-23 nm (Sakakibara and Mabry, 1977). 5-hidroksil, 6-hidroksil grubu içeren flavonlarda 25-30 nm (Mears and Mabry, 1972), 5-hidroksil, 6-hidrojen içerenlerde ise 35-55 nm uzun dalga boyuna kayma gözlenir (Mabry, et al., 1970)

Sodyum asetat spektrumu

Sodyum asetat, sodyum metoksitten daha zayıf bir baz olduğundan flavon ve flavonollerin daha fazla asidik hidroksil gruplarına etkilidir. Bu nedenle 7-hidroksil grubunu daha fazla iyonize eder (Rösler, et al., 1985)

Serbest 7-hidroksil grubu taşıyan flavon ve flavonollerde sodyum asetatın eklenmesiyle Bant-II, 5-20 nm uzun dalga boyuna kayar (Farkas, et al., 1966). Ayrıca 7-hidroksil grubu serbest olan 4'-hidroksiflavon ve flavonollerde sodyum asetat spektrumundaki Bant-I, kısa dalga boyuna kayar (Bacon, et al., 1977).

Sodyum asetat/borik asit spektrumu

Borik asit-sodyum asetat varlığında, flavonoid molekülündeki C-5 ve C-6 dışındaki tüm orto-dihidroksil gruplarıyla kelat yapar. B halkasında orto dihidroksil durumu varsa flavon ve flavonollerde Bant-I, 12-30 nm uzun dalga boyuna kayma gösterir (Mabry, et al., 1970).

4.4.2.2. ¹H-N.M.R. spektrumu

Büyük kısmı polar olan flavonoid bileşiklerinin ¹H-N.M.R. spektrumu için uygun çözücü bulunamadığından bir süre ancak apolar olan flavonoidlerin analizi yapılabilmektedir (Mabry, 1964). Daha sonraları dötero dimetil sulfoksit (d₆-DMSO) gibi polar çözücüler kullanılarak veya trimetil silyl eter türevleri (TMS) halinde karbondioksit, dötero kloroform, dötero benzen, dötero piridin ve bunların karışımları gibi polar olmayan çözücülerle tüm flavonoid bileşiklerinin ¹H-N.M.R. analizleri yapılabilmektedir (Mabry, et al., 1970).

A halkası protonları

A halkasının 5 ve 7 konumlarında hidroksil grupları içeren flavon, flavonol ve izoflavonların C-6 ve C-8 protonları 6-6,7 ppm arasında iki ayrı dublet verirler. C-6 proton dubleti C-8 proton dubletlerinden daha yukarı alanda bulunur.

C-5,6,7 veya C-5,7,8 substitüe flavonoidlerde C-6 veya C-8 protonu 6-6,5 ppm arasında bir singlet olarak gözlenir. Flavonoid sadece 7-hidroksil grubu taşıyorsa C-6 protonu, C-5 ve C-8 protonları ile etkileşeceğinden bir dublet-dublet halinde belirir (Mabry, et al., 1964).

B halkası protonları

B halkası protonları genellikle, A halkası protonlarından daha aşağıda 6,7-7,9 ppm civarında gözlenir. Eğer C-4' oksijenlenmiş ise C-3' ve C-5' protonlarının dubleti C-2' ve C-6' protonlarının dubletine göre daha yukarı alanda 6,65-7,1 ppm arasında iki dublet halinde bulunur (Mabry, et al., 1970).

C-3' ve C-4'de oksijen fonksiyonuna sahip flavonoidlerde C-5' protonu 6,7-7,1 ppm arasında bir dublet verir. Genellikle birbirleriyle üst üste görünen C-2' ve C-6' protonları

7,2-7,9 ppm arasındadır (Rodríguez, et al., 1972).

C halkası protonları

Flavonlarda C-3 protonu 6.3 ppm civarında keskin singlet olarak gözlenir (Mabry, et al., 1964)

Şeker protonları

Flavon glikozitleri şekerlerin bağlanışlarına göre O-glikozitleri ve C-glikozitleri diye sınıflandırılır.

O-glikozitlerinde şekerin C-1 protonu 4,8-6,0 ppm civarında dublet olarak, şekere ait diğer protonlar ise daha yukarı alanda 3-4 ppm arasında multiplet olarak gözlenir (Mabry, et al., 1970). Flavonoid glikozitlerinde C-1 protonunun kimyasal kayma değeri, şekerin bağlanma yeri, cinsi ve stereokimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. 3-O glikozitlerinin C-1 protonu 5.8 ppm'de, 4'-O, 5-O ve 7-O glikozitlerin C-1 protonu ise 5-5,1 ppm'de gözlenir.

C-glikozitlerde şeker genellikle C-6 ya da C-8'den bağlanır. C-5,7-dihidroksil mono C-glikozitlerin C-3, C-6 ve C-8 protonlarının veya glikozit asetillendiğinde, şekerin C-2 asetil protonunun gösterdiği farklı kimyasal kaymadan, şekerin 6 veya 8 konumunda olduğunu saptamak mümkündür (Harborne, et al., 1975; Harborne and Mabry, 1982).

Metoksil protonları

Flavonoid molekülüne bağlı metoksil gruplarına ait protonlar 3,5-4,1 ppm arasında sinyal verirler. C-3 metoksil grubu ve orto durumundaki iki metoksil ve hidroksil grupları ya çok küçük bir kayma yaparlar ya da hiç kayma göstermezler. Bununla birlikte en büyük kayma 7 konumundaki metoksil grubunda gözlenir (Rodríguez, et al., 1972).

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. *Isatis Tinctoria*'dan Elde Edilen Flavonoidler

1₁ bileşiğinin tanınması

Bileşik koyu sarı renkte, amorf görünümde olup, UV ışığında koyu mor, NH₃ buharı ve NA belirteci ile sarı renk vermektedir.

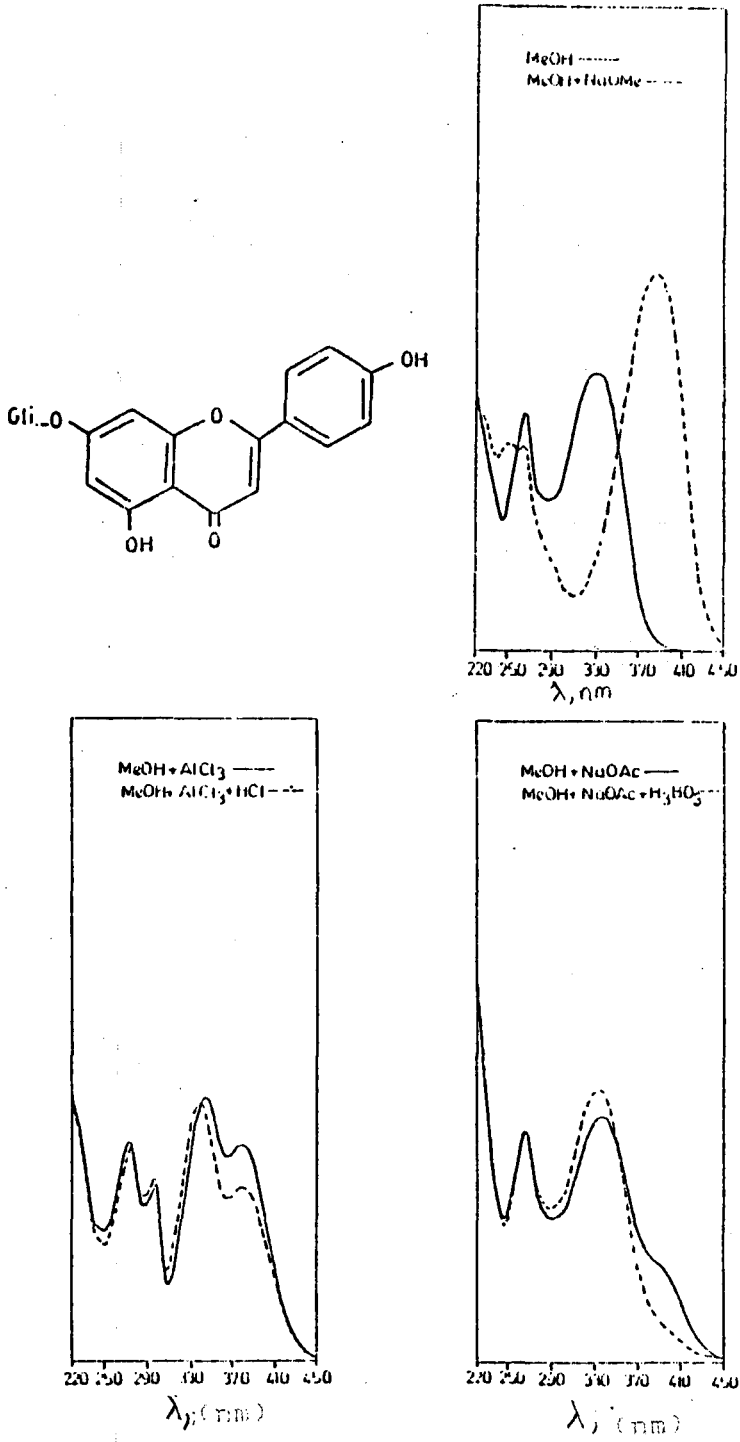
Metanolde ve kayma belirteçleri ile alınan UV spektrumları (Şekil 5.1) bileşiğin 7-konumunda serbest hidroksil bulunmadığını göstermektedir. Metanol spektrumunda Bant-I'in 334 nm'de çıkması bileşiğin flavon olduğunu, sodyum metoksit spektrumunda Bant-I'in 54 nm uzun dalga boyuna kayması ve şiddetinin artması da 4'-hidroksil grubu varlığını belirtmektedir. Ayrıca sodyum metoksit spektrumunda Bant-III'un bulunmaması ve sodyum asetat spektrumunda Bant-II'nin kayma göstermemesi 7 yerinde hidroksil grubu dışında bir substitüent olduğunu doğrulamaktadır.

Alüminyum klorür/hidroklorik asit spektrumunda Bant-I'in 49 nm uzun dalga boyuna kayması 5-hidroksilin serbest olduğunu ve 6 konumunda substitüent bulunmadığını gösterir.

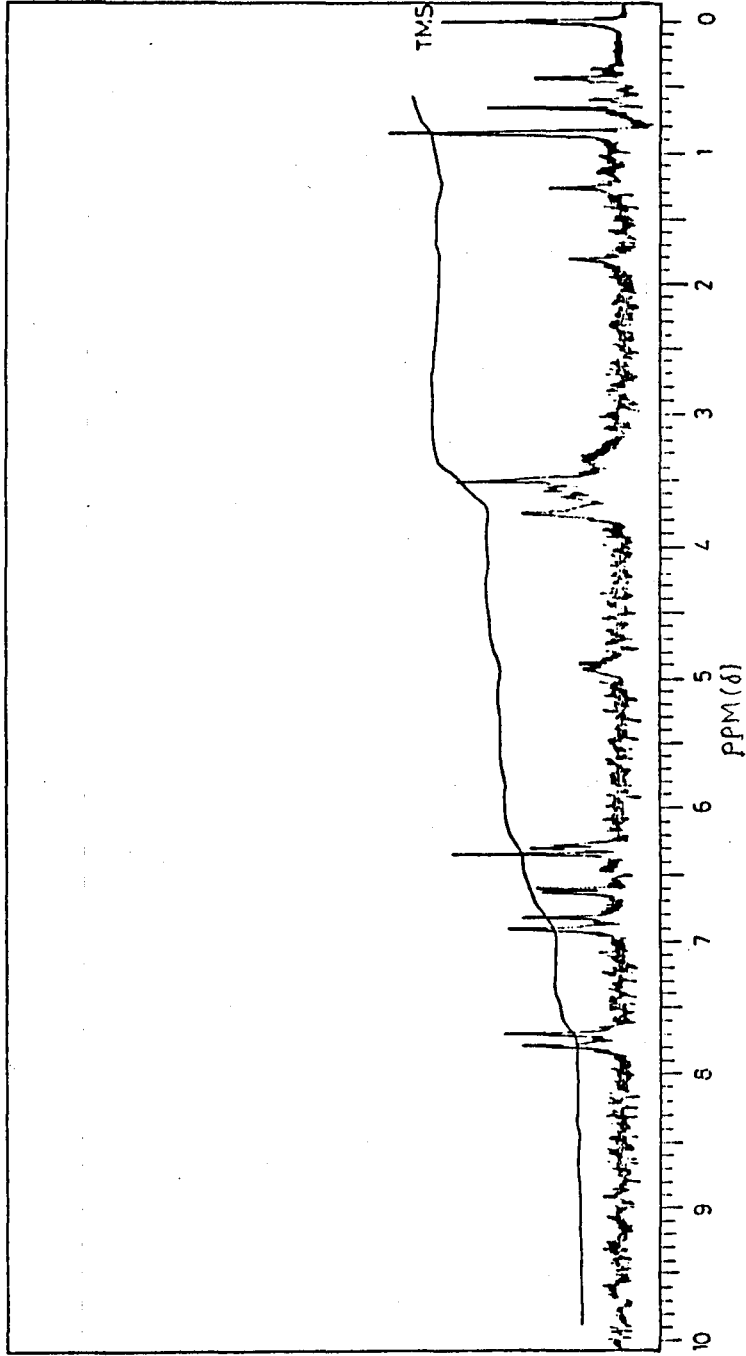
Alüminyum klorür ve alüminyum klorür/hidroklorik asit spektrumlarının aynı olması B halkasında orto-dihidroksil durumunun olmadığını belirtmekte ve sodyum asetat/borik asit spektrumunda Bant-I'in uzun dalga boyuna doğru belirgin bir kayma göstermemesi orto-dihidroksilin olmadığını doğrulamaktadır.

Uygulanan asit hidrolizinden sonra bileşiğin şeker taşıdığı anlaşılmış ve bu şekerin standart örneklerle karşılaştırılmasından glikoz olduğu saptanmıştır.

Trimetil silyl eteri (TMS) halinde CDCl₃'da alınan ¹H-N.M.R. spektrumunda (Şekil 5.2) 3,4-3,8 ppm arasında gözlenen altı protonluk şeker multipletinin bulunması da bunu doğrulamaktadır. Şekerin C-1 protonu 5,1 ppm'deki bir



Şekil 5.1. I₁ bileşiğinin UV spektrumları



Şekil 5.2. 1₁ bileşiğinin $^1\text{H-N.M.R.}$ spektromu

protonluk dublet ile gözlenirken, $J=7$ Hz'lik yarılanması aglikona B bağıyla bağlı olduğunu göstermektedir.

B halkasındaki C-3' , C-5' protonlarını 6,85 ppm'deki dublet, C-2' ve C-6' protonlarını ise 7,75 ppm'deki dublet belirtmektedir.

C-3 protonu 6,33 ppm'de singlet olarak bulunurken C-6 ve C-8 protonları 6,6 ppm ve 6,25 ppm'de birer protonluk dubletler halinde gözlenmektedir.

Bileşiğin spektral bulguları ve standart örneklerle hidroliz öncesi ve sonrası karşılaştırılması sonucunda apigenin 7-O-glikozit olduğu saptanmıştır.

I₂ bileşiğinin tanınması

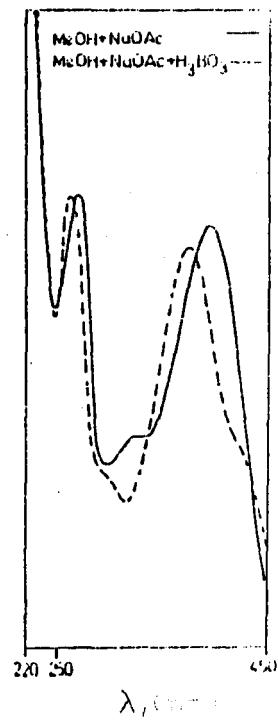
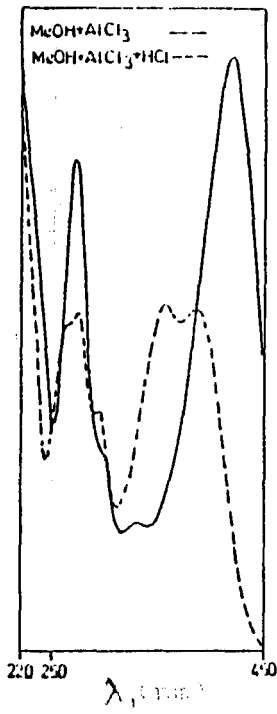
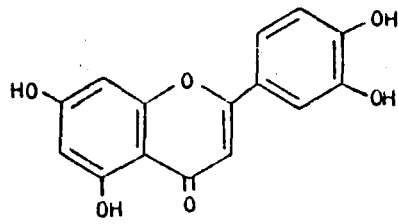
Bileşik sarı renkli, küçük kristal iğnecikleri görünümünde olup, UV ışığında koyu mor, NH_3 buharı ile sarı, NA belirteci ile turuncu renge dönüşmektedir.

Metanoldeki UV spektrumunda (Şekil 5.3) Bant-I'in 349 nm'de çıkması bileşiğin flavon olduğunu ve kayma belirteçleriyle alınan UV spektrumları ise molekülde sadece serbest hidroksil gruplarının bulunduğunu göstermektedir. Sodyum metoksit spektrumu Bant-I'in şiddetinin artması ve 54 nm uzun dalga boyuna kayması 4'-hidroksilin, 320 nm'de gözlenen Bant-III ise 7-hidroksilin serbest olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca 7-hidroksilin varlığı sodyum asetat spektrumunda Bant-II'nin 15 nm uzun dalga boyuna kayması ile doğrulanmaktadır.

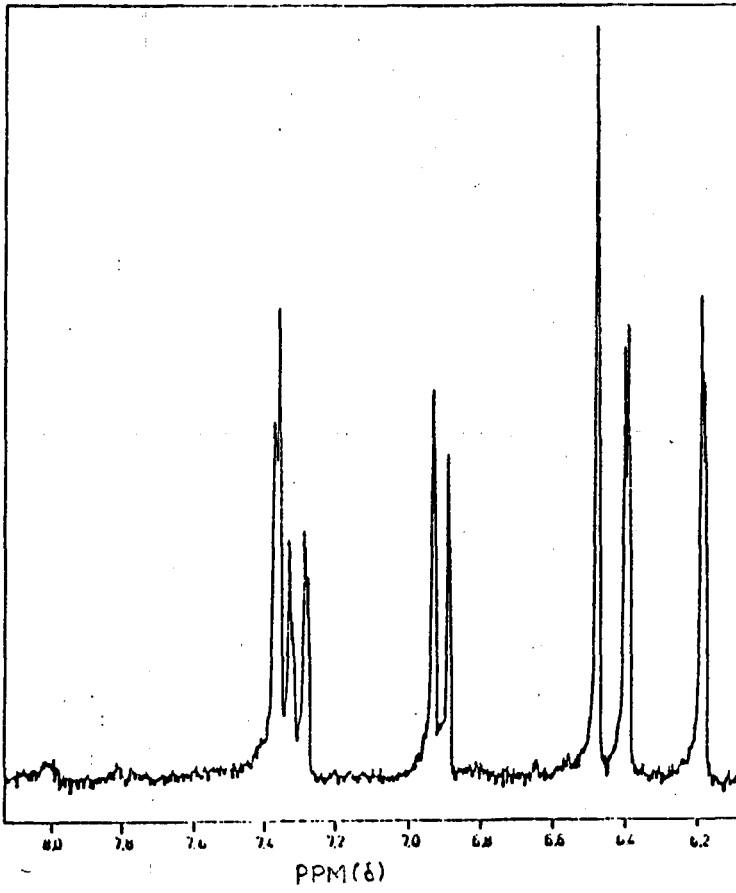
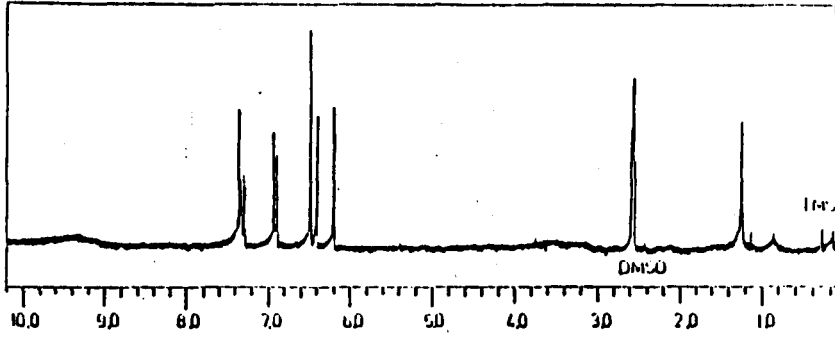
Alüminyum klorür/hidroklorik asit spektrumunda Bant-I'in metanoldeki Bant-I'e göre 37 nm uzun dalga boyuna kayması 5-hidroksilin serbest olduğunu, 6 konumunda bir substituent bulunmadığını göstermektedir.

Sodyum asetat/borik asit spektrumunda Bant-I'in metanol spektrumuna göre 25 nm uzun dalga boyuna kayması, ayrıca alüminyum klorür ile meydana gelen kompleksin hidroklorik asit ile bozunması, orto-dihidroksil durumunu belirtmektedir.

Bileşiğin bir aglikon olduğu hidroliz olmamasından ve



Şekil 5.3. 1₂ bileşiminin UV spektrumları



Şekil 5.4. 1₂ bileşiminin ¹H-N.M.R. spektrumu

d_6 -DMSO'da alınan $^1\text{H-N.M.R.}$ spektrumunda 3-4 ppm arasında şeker protonlarına ait bir multipletin görülmemesinden anlaşılmıştır.

B halkasının C-2' protonuna ait dublet $J=2\text{Hz}$ olarak 7,36 ppm'de gözlenirken, C-6 protonuna orto ve meta etkileşiminden dolayı 7,31 ppm'de ($J=2,8\text{Hz}$) dublet-dublet olarak ortaya çıkmaktadır. C-5' protonuna ait dublet 6.91 ppm'de ($J=8\text{Hz}$) görülürken, C-3 protonu 6,48 ppm'de keskin bir singlet olarak, C-8 ve C-6 protonları da 6,38 ppm ve 6,18 ppm'de $J=2\text{Hz}$ 'lik dubletler olarak gözlenmektedir.

Bu bulgular ve standart örneklerle yapılan kromatografik karşılaştırmalar I_2 bileşiğinin Luteolin olduğunu kanıtlamıştır.

5.2. Uygulanan Teknikler

5.2.1. Kromatografi

5.2.1.1. Sütun kromatografisi

Adsorbanlar

Poliklar (Gaf Corporation)

Sefadex (Sephadex LH-20) (Pharmacia Fine Chemicals)

Mikrokristalin Selüloz (E. Merck)

Sütunların hazırlanması

Özüt miktarına uygun çap ve uzunlukta cam sütunlar kullanıldı.

Poliklar sütun

Kloroform-etanol (2:1) çözücü sisteminde 24 saat şişirilen poliklar, özüt miktarına uygun olarak cam sütunun 2/3'unu kaplayacak şekilde doldurulup, üzerine özütün yoğun

çözeltisi eklendi. Üzüt adsorbana tamamen emdirildikten sonra sütun elüsyon çözeltisi ile yıkanmaya başlandı.

Sefadeks sütun

Üzüte uygun miktarda sefadeks 48 saat metanolde şişirildi. Sonra sütunun 2/3'ü kaplanacak şekilde doldurulup üzerine özütün derişik çözeltisi eklendi.

Selüloz sütun

Selüloz kuru halde sütuna doldurulup sıkıca yerleştirildikten sonra, üzerine uygun miktarda selüloz ile karıştırılıp kurutulmuş özüt yerleştirildi.

5.2.1.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Adsorbon

Selüloz (Cellulose Microcrystallin E. Merck)

Hazırlanması

Selüloz plaklar için 30 g mikrokristalin selüloz 90 ml distile su ile 5 dakika sürekli çalkalanıp Camag plak kaplama aygıtıyla (5x20) cm boyutlarındaki cam plaklara dökülerek 0,3 mm kalınlığında kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

5.2.2. Spektroskopi

5.2.2.1. UV spektroskopisi

Spektrumlar Vanan Techtron 635 aygıtında 1 cm'lik kuvars küvetlerde alındı. Ölçmeler bileşiklerin metanoldeki çözeltilerinde yapıldı. Kayma spektrumlarının alınabilmesi için bileşiğin metanoldeki çözeltisine sıra ile

NaOMe , AlCl₃ , AlCl₃/HCl , NaOAc ve NaOAc/H₃BO₃ çözeltileri belirli miktarlarda eklendi.

5.2.2.2. ¹H-N.M.R. spektroskopisi

¹H-NMR spektrumları

Jeol FT 90 MHz (I₁)

Bruker 200 Mhz (I₂)

aygıtlarıyla alındı.

Çözücü olarak d₆DMSO , CDCl₃ kullanıldı.

5.2.3. Belirteçler

Flavonoid Belirteçleri

NH₃ buharı

NA belirteci (Naturstoffreagenz A, difenil borik asit β-aminoetilester)

100 mg NA belirteci 100 ml metanolde çözülerek hazırlandı (Mabry, 1980).

Şeker belirteci

Anilin Ftalat

1.66 g ftalanhidrit ve 0,93 g taze distillenmiş anilin suyla doyurulmuş bütanol ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlandı.

C₆H₅N:EtOAc:AcOH:H₂O (36:36:7:21) veya n-BuOH:AcOH:H₂O (4:1:5) gibi çözücü sistemlerinde yürütülen kromatografi plağı, belirteç püskürtüldükten sonra 100°C'de 15 dakika bekletildikten sonra oluşan lekeler saptandı.

UV spektrumu kayma belirteçleri

Sodyum metoksit

2.5 g temizlenmiş metalik sodyum küçük parçacıklar halinde 100 ml metanolde çözüldü.

Alüminyum klorür

5 g susuz alüminyum (III) klorür 100 ml metanolde çözüldü.

Hidroklorik asit çözeltisi

50 ml derişik HCl 100 ml distile suda çözüldü.

Sodyum asetat

Toz halinde susuz saf sodyum asetat bir krozede eritilerek asetik asitten kurtarıldıktan sonra kullanıldı.

Borik asit

Toz halinde susuz borik asit kullanıldı.

5.2.4. Kimyasal reaksiyonlar

5.2.4.1. Asit hidrolizi

Yaklaşık 2 mg madde 5 ml etanolde çözüldü 10 ml 0,1 N CF_3COOH ile karıştırılarak, küçük armudi bir balonda geri çeviren soğutucu altında su banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra düşük basınçta etanol uçuruldu, kalan sulu karışım etil asetat veya eter gibi bir organik çözücü ile ekstre edildi. Organik fazda bileşiğin ağırlık oranı, sulu fazda da şeker kısmı saptandı.

5.2.4.2. Trimetil silil eter (TMS) türevlerinin hazırlanması

Yaklaşık 10 mg bileşik 1 ml susuz pridinde çözülüp üzerine 0,5 ml trimetilklorasilan ile 0,5 ml hegzametildisilazan eklendi ve oda sıcaklığında yarım saat beklendi. Düşük basınçta ve oda sıcaklığında çözücü ve reaktiflerin fazlası kuruluğa kadar uçurulup, kalan kısmı karbon tetraklorürde çözüldü. Çözülmeyen tuzlardan küçük bir selit sütundan geçirilerek temizlendi ve TMS eklemesiyle ¹H-N.M.R. spektrumu alındı.

5.3. Yapılan İşlemler

Isatis tinctoria bitkisi, Temmuz 1988'de Eskişehir Anadolu Üniversitesi Yunus Emre Kampüsünden toplanmıştır.

5.3.1. Flavonoid bileşiklerin tüketilmesi

Çalışmada bitkilerin tüm kısımları (gövde, yaprak, çiçek) kullanıldı. Kurutulup toz haline getirilmiş bitkinin 1000 gramı sokset apereyinde etanol ile tüketildi. Vakum altında rotavoporda yoğunlaştırılan ekstreler bir miktar su ile seyreltikten sonra ayırma hunisinde sırasıyla petrol eteri, kloroform ve etil asetat ile tüketildi. Böylece uç ekstre elde edildi. Bu ekstrelerin herbiri vakumda yoğunlaştırıldıktan sonra ince tabaka kromatografisi ile seluloz plakta % 15 asetik asit, % 40 asetik asit, n-butanol; asetik asit, su (4:1.5:) çözücü sistemleriyle incelendi. Herbirini UV ışığı amonyak buharları ve NA belirteciye karşı verdikleri renklerle flavonoidlerin varlığı kontrol edildi. Petrol eteri ve kloroform ekstrelerinin flavonoid bileşik taşımadığı buna karşılık etil asetat ekstresinin flavonoid bileşik taşıdığı saptandı.

5.3.2. Flavonoid bileşiklerin elde edilmesi

Etil asetat ekstresi

Egger (kloroform 2 : etanol 1) çözültüsü ile 24 saat bekletilerek şişirilen poliklar 2,5x30 cm boyutunda bir sütuna yerleştirildi. Uzerine az etanolde çözülmüş 2 g etil asetat ekstresi bir pipet yardımıyla dikkatli bir şekilde konuldu.

Yıkamaya kloroform-etanol (2:1) karışımı ile başlandı, bir süre sonra karışıma etanol eklenerek polarite artırıldı ve sonunda saf etanole geçilerek yıkama tamamlandı. Sütundaki bantların hareketleri UV lambası (336 nm) ile takip edildi. Genellikle 100-150 ml olarak toplanan fraksiyonlar selüloz ince tabaka kromatografinde kontrol edildikten sonra benzer olanlar birleştirilerek yoğunlaştırıldı. Toplanan fraksiyonlardan 45-50 ve 70-76'da flavonoidlerin varlığı saptandı. Bu fraksiyonlar kirliliklerinden kurtarılmak ve saflaştırılmak için 1,5x30 cm boyutunda sefadeks LH-20 sütundan geçirildi. Metanol ile yıkanan sütundan saf halde bileşikler elde edildi.

Elde edilen flavonoid bileşiklerin miktarları R_f değerleri ve renk reaksiyonları (Çizelge 5.1)'de gösterilmiştir.

Maddeler	Miktarları (mg)	Çözücü Sistemleri					UV ışığı	NH ₃ /UV buharı	NA/UV belirteci
		%15 AcOH	%40 AcOH	%60 AcOH	TBA	BAW			
I ₁	10	0.22	0.49	-	-	-	mor	sarı	sarı
I ₂	17	-	0.19	0.35	0.79		mor	sarı	turuncu

Çizelge 5.1. I. tinctoria'dan elde edilen flavonoid bileşiklerin miktarları, R_f değerleri ve renk reaksiyonları

SONUÇ VE ÖNERİLER

Anadolumuzun çok eski geleneği olan doğal boyamacılık, gelişen teknoloji etkisiyle unutulma tehlikesiyle karşı karşıyadır. Sentetik boyarmaddelerin ışık, yıkama, sürtünme gibi etkenlere karşı dayanıksız olmaları ve renk değişimine uğramaları nedeniyle doğal boyarmaddeler çok önemlidir.

Doğal boya kullanımının sağlayacağı avantajlardan bazı- larını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Ülkemizde doğal boya sanayi oluşturulabilir. Bu sanayi- de iş alanları yaratılabilir.

2. Doğadaki bitkilerin çoğu flavonoid türü boyarmadde içermektedir. Bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılarak boyamacılıkta kullanılması sonucu sentetik boya ithalatı azalarak döviz kaybı önemli ölçüde önlenecektir.

3. Doğal boyamalarla elde edilen ürünlerin dış pazar bulması sonucu ülkemize girecek döviz miktarı arttırılabilir.

Doğal boyarmaddelerin el sanatlarında gün geçtikçe önem kazandığı bu dönemde tekstil boyamacılığında kullanılan, doğal boya malzemesinin izolasyonunu yapabilmek ve kimyasal yapısını bilmek çok önemli olmaktadır. Bu nedenle çalışmamız tekstil doğal boyamacılığında gerekli olan doğal boyanın elde edilmesine ve bunların kimyasal yapısının aydınlatılmasına az da olsa bir katkıda bulunacaktır. Ülkenizin çok geniş olan florasında seçilecek bitkilerden doğal boya üretiminin laboratuvar ve pilot ölçeklerinde araştırılmasının ekonomik ve bilimsel açıdan büyük yararlar sağlayacağı anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bacon, J.D., Mabry, T.J. and Mears, J.A. (1976, 1977), Rev. Latinoamer Quim, 7, 83; 88, 15873-m.
- Chari, V.M., Jordon, M., Wagner, H. and Thiest, P.W., (1977), Phytochemistry, 16, 1110.
- Çiftçi, A, Çiftçi, F., (1975), Pamuk Basmacılığı, Şafak Matbaası, Ankara.
- Enez, N., (1987), Doğal Boyamacılık, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Eşberk, T., (1939), Türkiye'de Köylü El sanatlarının Mahiyeti ve Ehemmyeti, Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara.
- Eyüboğlu, U., Okaygün, I., Yavaş, F., (1983), Doğal Boyalarla Yün Boyama, Uzkur Basımevi, İstanbul.
- Farkas, L., Nogradi, M., Sudarsanan, V. and Merz, W., (1966), Journal of Organic Chemistry, 31, 3228.
- Geismann, T.A., (1962), The Chemistry of Flovonoid Compounds, Pergamon Press., Oxford.
- Geissman, T.A. and Crout, D.H.G., (1969), Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism, Freeman, Cooper and Company, California, 299 p.
- Haller, R., Ciba Revlew, (1941), May, 1417-22 (Switzerland).
- Harborne, J.B., Mabry, T.J. and Mabry, H., (1975), The Flavonoids, Chapman and Hall Ltd., London.
- Harborne, J.B. and Mabry, T.J., (1982), The Flavonoids, Advances in Resaarch, Chapman and Hall, New York, 744 p.
- Herz, W., Gibaja, S., Bhat, S.V. and Srivisan, A., (1972), Phytochemistry, 11, 2859.
- Jonston, K.M., Stern, D.J. and Waiss, A.C., (1968), Journal Chromatog., 33, 539.
- Kashiwagi, M.K., (1973), Tekstile Research Journal, 43 (7), 4048 (U.S.A.).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam Ediyor)

- Mabry, T.J., Kagan, J. and Rösler, H., (1984), Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Flavonoids, The University Texas Publication.
- Mabry, T.J., Markham, K.R. and Thomas, M.B., (1970), The Systematic Identification of Flavonoids, Springer-Verlag, Berlin.
- Mabry, T.J. and Ulubelen, A., (1980), Agric and Food Chemistry, 28, 188.
- Markham, K.R. and Mabry, T.J., (1968), Phytochemistry, 7,791.
- Martell, A., Calvin, M.,(1956), Chemistry of The Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., California.
- Mears, J.A. and Mabry, T.J., (1972), Phytochemistry, 11,411
- Uzcan, Y., (1978), Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Rodriguez, E., Carmen, N.J. and Mabry, T.J. (1972), Phytochemistry, 11, 409.
- Rösler, K.H., Wong, D.P.C. and Mabry, T.J., (1985), Journal of Natural Products, 48,5.
- Sakakibara, M, and Mabry, T.J., (1977), Rev. latinoamer, Quim., 8,99; 88,117746
- Schwepe, H.,(1977), Mikrochimica Acta, 583-586, 30 Mai.
- Thomas, M.B. and Mabry, T.J., (1968), Tetrahedron, 24, 3675.
- Uygun, T., Ayşe , (1988), Rubia Davisiana Ehrend Bitkisinin Antrakinonlarının İzolasyonu, İdentifikasyonu ve boyacılıkta kullanımı, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü ,İstanbul.
- Wagner, H. and Seligman, G., (1973), Tetrahedron, 29, 3029.