

T.C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
GÜZEL SANATLAR FAKÜLTESİ

RUBIA DAVISIANA EHREND, BİTKİSİNİN  
ANTRAKİNONLARININ İZOLASYONU, İDENTİFİKASYONU  
VE BOYACILIKTA KULLANIMI

(Doktora Tezi)

Kim.Yük.Müh. Ayşe TABAKOĞLU UYGUR

İSTANBUL - 1988

**T. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

## T E Ő E K K Ü R

- Çalışmayı tüm güçlülere rağmen büyük bir ilgi ve iyiniyetle yöneten hocam Sayın Prof.Dr. Solmaz DOĞANCA'ya şükranlarımı sunarım.

- Antalya'ya bizzat gelerek bitkinin toplanmasını sağlayan ve teşhisini yapan Prof.Dr. Ertan TUZLACI'ya teşekkürlerimi sunarım.

- Araştırma için derin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız hocamız Sayın Prof.Dr. Ayhan ULUBELEN'e şükranlarımı sunarım.

- Araştırma süresince olanak ve deneyimlerini bizden esirgemeyen Prof.Dr. Sevil ÖKSÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

- Bazı standart maddelerin sağlanması ve yün boyacılığı konusundaki yardımlarından dolayı Dr. Harold BOHMER'e teşekkürlerimi sunarım.

- Yünle ilgili haslık testlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğümüz Altınyıldız Fabrikası Laboratuar Şefi Sayın Nesrin YAVUZ ve tüm fabrika yetkililerine, pamukla ilgili haslık testlerinin yapılmasında yardımlarını gördüğümüz Mensucat Santral Fabrikası Laboratuar Şefi Sayın Bahar YÜCEL ve tüm fabrika yetkililerine teşekkürlerimi sunarım.

## İ Ç İ N D E K İ L E R

### SAYFA

#### TEŞEKKÜR

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI . . . . .	1
2. TEORİK BÖLÜM . . . . .	2
2.1. BİTKİNİN TANIMI VE YAYILIŞI. . . . .	2
2.1.1. RUBIACEAE FAMILYASI . . . . .	2
2.1.2. RUBIA CİNSİ . . . . .	3
2.1.3. RUBIA DAVISIANA EHREND. . . . .	4
2.2. RUBIA TÜRLERİNİN HALK ARASINDA KULLANIMI VE BOYA- CILIKLA İLİŞKİSİ . . . . .	5
2.3. ANTRAKİNONLARLA İLGİLİ GENEL BİLGİLER. . . . .	6
2.3.1. DAĞILIMLARI . . . . .	6
2.3.2. OLUŞUMLARI. . . . .	7
2.3.3. KİNON İSKELETLERİ . . . . .	9
2.3.4. ELDE EDİLiŞLERİ . . . . .	10
2.3.4.1. BİTKİDEN TÜKETME . . . . .	10
2.3.4.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER. . . . .	10
2.3.5. TANINMALARI . . . . .	11
2.3.5.1. RENK REAKSİYONLARI . . . . .	11
2.3.5.2. DEKARBOKSİLASYON . . . . .	13
2.3.6. SPEKTRAL YÖNTEMLER. . . . .	13
2.3.6.1. UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ. . . . .	13
2.3.6.2. İR SPEKTROSKOPİSİ. . . . .	14
2.3.6.3. <sup>1</sup> H NMR SPEKTROSKOPİSİ. . . . .	16
2.3.6.4. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ . . . . .	16
2.4. RUBIA TÜRLERİYLE BUGÜNE KADAR YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	19
2.4.1. ANTRAKİNONLAR . . . . .	19
2.4.2. FLAVONLAR . . . . .	20
2.5. RUBIA DAVISIANA EHREND. BİTKİSİNDEN İZOLE EDİLEN ANTRAKİNONLAR . . . . .	20

A <sub>1</sub>	MADDESİ: 1-HİDROKSİ-2-METİLANTRAKİNON . . . . .	20
A <sub>2</sub>	MADDESİ: 1,4-DİHİDROKSİANTRAKİNON (QUİNİZARİN) . . . . .	26
A <sub>3</sub>	MADDESİ: 1,6-DİHİDROKSİ-3-METİLANTRAKİNON (PHOMARİN) . . . . .	31
A <sub>4</sub>	MADDESİ: 1,6-DİHİDROKSİ-2-METİL-8-METOKSİANTRAKİ- NON . . . . .	35
B <sub>1</sub>	MADDESİ: 1,3-DİHİDROKSİANTRAKİNON-2-KARBOKSİLİK ASİT (MUNJİSTİN) . . . . .	41
B <sub>2</sub>	MADDESİ: 1,2-DİHİDROKSİANTRAKİNON (ALİZARİN) . . . . .	46
B <sub>3</sub>	MADDESİ: 1,2,4-TRİHİDROKSİANTRAKİNON (PURPURİN) . . . . .	49
B <sub>4</sub>	MADDESİ: 1,2,4-TRİHİDROKSİANTRAKİNON-3-KARBOKSİ- LİK ASİT (PSEUDOPURPURİN) . . . . .	51
2.6.	RUBIA TÜRLERİNİN BOYACILIKLA İLİŞKİSİ . . . . .	52
2.6.1.	BOYARMADDE TARİHÇESİ . . . . .	52
2.6.2.	DOĞAL VE SENTETİK BOYARMADDELERİN KAR- ŞILAŞTIRILMASI . . . . .	52
2.6.3.	BOYARMADDELERDE RENKLİLİK . . . . .	55
2.6.4.	BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI . . . . .	56
2.6.5.	MORDAN BOYARMADDELERİ . . . . .	57
2.6.5.1.	MORDANLAMA VE BOYAMA METODLARI . . . . .	58
2.6.5.2.	MORDANLAMA VE BOYAMA MEKANİZMA- SI . . . . .	58
2.6.6.	BOYARMADDE HASLIKLARI . . . . .	62
2.6.7.	RUBIA DAVISIANA EHREND. BİTKİSİ İLE BO- YAMADA ELDE EDİLEN SONUÇLAR . . . . .	63
3.	DENEYSEL BÖLÜM . . . . .	66
3.1.	GENEL TEKNİKLER . . . . .	66
3.1.1.	KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER . . . . .	66
3.1.1.1.	SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ . . . . .	66
3.1.1.2.	İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ . . . . .	67
3.1.1.3.	KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ . . . . .	67
3.1.2.	SPEKTRAL YÖNTEMLER . . . . .	67
3.1.2.1.	UV SPEKTROSKOPİSİ . . . . .	67
3.1.2.2.	IR SPEKTROSKOPİSİ . . . . .	68

3.1.2.3.	<sup>1</sup> H NMR SPEKTROSKOPİSİ . . . . .	68
3.1.2.4.	KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ . . . . .	68
3.1.3.	ERİME DERESESİ . . . . .	68
3.1.4.	BELİRTEÇLER . . . . .	68
3.1.5.	KULLANILAN ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİ . . . . .	69
3.1.6.	YAPILAN İŞLEMLER . . . . .	69
3.1.6.1.	BİTKİNİN TÜKETİLMESİ. . . . .	69
3.1.6.2.	ANTRAKİNONLARIN TÜKETİLMESİ . . . . .	69
3.1.6.2.1.	SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ . . . . .	70
3.1.6.2.2.	PREPARATİF İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ. . . . .	76
3.1.6.2.3.	ASİTLİ SİLİKAJEL SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ . . . . .	77
3.1.7.	UYGULANAN REAKSİYONLAR . . . . .	82
3.1.7.1.	RENK REAKSİYONLARI. . . . .	82
3.1.7.2.	DEKARBOKSİLASYON . . . . .	82
3.2.	BOYAMA İŞLEMLERİ VE HASLIK TESTLERİ İLE İLGİLİ GENEL TEKNİKLER . . . . .	83
3.2.1.	MORDANLAMA VE BOYAMA İLE İLGİLİ UYGULAMALAR . . . . .	83
3.2.1.1.	YÜN ELYAFININ MORDANLANMA VE BOYANMASI . . . . .	83
3.2.1.2.	PAMUK ELYAFININ MORDANLANMA VE BOYANMASI . . . . .	84
3.2.1.3.	BOYANMIŞ NÜMUNELER. . . . .	89
3.2.2.	HASLIK TESTLERİ İLE İLGİLİ UYGULAMALAR . . . . .	92
3.2.3.	RUBIA DAVISIANA EHREND. İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİ . . . . .	96
3.2.4.	RUBIA TINCTORIUM L. İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİ . . . . .	97
3.2.5.	RUBIA DAVISIANA EHREND. VE RUBIA TINCTORIUM L. İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI . . . . .	99
	SONUÇ VE TARTIŞMA . . . . .	100
	ÖZET . . . . .	102
	SUMMARY . . . . .	104
	KAYNAKLAR . . . . .	106

## 1. GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI

Rubia türleri özellikle antrakinonlar ve flavonlar bakımından zengin olup, günümüze kadar *R.tinctorium*, *R.cor-difolia*, *R.peregrina*, *R. akane* türleri üzerinde yapı aydınlatma çalışmaları yapılmıştır. Rubia cinsinin en yaygın bulunan ve en çok kullanılan türü *R. tinctorium*'dur. Daha ilk çağlardan beri boya bitkisi olarak bilinen bu bitki, halen gerek ülkemizde, gerekse diğer ülkelerde tekstil el sanatlarını boyamak amacıyla kullanılmaktadır.

*Rubia davisiana* Ehrend. bitkisi, Rubia cinsinin yalnız ülkemizde yetişen (endemik) ve kimyasal yapısı araştırılmamış bir türüdür. Son yıllarda tekstil alanında özellikle halı, kilim boyacılığında doğal boyarmaddelerin kullanılması büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla M.Ü. Güzel Sanatlar Fakültesi'nde 'DOBAG (Doğal Boya Araştırma-Geliştirme) Projesi' yürütülmektedir. *R. davisiana* Ehrend. bitkisi hem DOBAG Projesine, hem de boyarmadde taşıyan bitkilerin yapı aydınlatma çalışmalarına katkısı olacağı düşünülerek seçilmiştir. Bitkinin öncelikle antrakinonları üzerinde çalışılmış ve elde edilen maddelerin yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca bitkinin kökü ile doğal elyaf boyanarak haslık tayinleri yapılmıştır.

Bu çalışmada 8 antrakinon izole edilerek yapısı açıklanmış olup, ikisinin Rubia türleri için yeni maddeler olduğu, beşinin ise boyarmadde niteliği taşıdığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bitki kimyasına ve tekstil doğal boyacılığına katkısı olacak niteliktedir.

## 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1. BİTKİNİN TANIMI VE YAYILIŞI

*Rubia davisiana* Ehrend. bitkisi, Rubiaceae Familyasından olan *Rubia* cinsinin bir türüdür.

#### 2.1.1. RUBIACEAE FAMILİYASI

Odunsudan otsuya kadar değişik yapılarda, bir yıllık veya çok yıllık bitkilerdir. Yapraklar karşılıklı, tam, dörtten ona kadar çevresel olarak dizilmiştir. Çiçek durumu çoğunlukla tirsusa benzer, brakteli veya braktesiz, gevşek veya sıklaşmış, hemen hemen spika veya baş şeklindedir. Çiçekler çoğunlukla hermafrodit olup, nadiren tek eşeyli ve monoik veya dioik, aktinomorf, çoğunlukla 4-5 parçalıdır. Sepaller genellikle serbest, bazen indirgenmiştir. Korolla gamopetal, hipokrateriform, huni, çan veya tekerlek şeklinde, korolla tübü kıtsadan çok uzuna kadar değişik şekillerde olup, lobları kıvrık, birbiri üstüne binmiş veya birbirine bitişiktir. Stamenler epipetaldir. Ovaryum alt durumlu, çoğunlukla sadece iki gözlü, her göz bir veya daha çok ovullüdür. Meyva kapsül, bakka veya drupa şeklinde veya iki merikarptan oluşmuştur (1).

Rubiaceae familyasının bitkileri bazı antrakinonları (2), glikozitleri (2), alkaloidleri (3), flavonoidleri (4), iridoidleri (5), asperulosidleri (6), triterpenoidleri, steroidleri, triterpenoid saponinleri (7), anorganik

maddeleri (8) ve biyolojik aktivite gösteren bileşikleri (9) taşırlar.

### 2.1.2. RUBIA CİNSİ

Alçak, azçok çalimsı, çok yıllık otsu, bazen tırmanıcı bitkilerdir. Yapraklar gövde üzerinde (2-) 4-6 (-7) li çevresel dizilişli, azçok sertleşmiş kenarlı ve alt yüzünde orta damar boyunca dikensidir. Çiçekler yan ve uç salkımlardan oluşan geniş tirsus halindedir. Kaliks belirgin değil veya yoktur. Korolla beş parçalı, tekerlek veya çandan huniye kadar değişen şekillerde, krem renkli veya sarımsı yeşildir. Stilus derin şekilde iki parçalı, stigmalar baş şeklindedir. Meyva genellikle tek merikarplı, yarı küre şeklinde, etli ve bakka tipindedir.

Rubia cinsinin Türkiye'de bulunan türleri şunlardır:

1. R. davisiana Ehrend.
2. R. rotundifolia Banks et Sol.
3. R. tenuifolia d'Urv.
4. R. peregrina L.
5. R. tinctorium L.

Bu türlerden R. davisiana ve R. rotundifolia, gövde üzerinde yaprakların dörtlü çevresel dizilişi ile diğer türlerden ayrılırlar.

Araştırma konusu olan R. davisiana, R. rotundifolia'dan aşağıdaki özellikler ile ayırđedilir.

R. davisiana Ehrend. azçok çalimsı, 1.5 m kadar boyda, yapraklar ovat-lanseolat biçiminde, 11 (-15)mm genişliğinde, korolla 2-3 mm çapındadır.



*R. rotundifolia* Banks et Sol. alçak, çok yıllık, 25 cm kadar boyda, yapraklar azçok geniş rombik eliptikten geniş ters ovata kadar değişik biçimlerde ve 25 (-30) mm genişliğinde, korolla 5-8 mm çapındadır (1).

### 2.1.3. RUBIA DAVISIANA EHREND.

Tamamen çıplak, azçok çalimsı, 1-1.5 m boyundadır. Gövdeler hemen hemen dik veya eğik, tabana doğru kuvvetli odunsu yapıda, 4 kenarlı, düz, gençken yeşil ve tozlu görünümde, daha sonra beyaz kahverengimsi, yarılmış kabukludur. Yapraklar 4 lü çevresel dizilişli, derimsi yapıda, 20-35 (-50)x5-11(-15) mm ebatlarında, ovat-lanseolat biçiminde, tepesi uzun aküminat, kenarları bir dereceye kadar geri kıvrık, düzensiz skabrid dişli, tabanda yuvarlak, sapsız, 3 ana damarlı, alt yüz daha soluktur. Çiçek durumu kesikli, uzun silindirik terminal ve lateral, kısmi çiçek durumları korimbus şeklinde salkımlı, taşıyıcı braktelere eşit veya onların iki mislinden daha fazla uzunluktadır. Çiçek sapları yaklaşık 1-3 mm dir. Korolla sarımsı yeşil, tekerlek şeklinde, yaklaşık 2-3 mm çapında, lobları ovat, tepesi aristattır. Anterler yarı küresel, yaklaşık 0.3-0.4 mm çapındadır. Merikarplar küresel biçimde, yaklaşık 3-4 mm çapında, siyahımsıdır.  $2n=44$  tür. Çiçeklenme dönemi temmuz ayıdır. Yetiştirme ortamı kalker kaya çatlakları ve çalılıklar arasındadır. Bulunduğu yükseklik 1050-1200 m dir (1).

*Rubia davisiana* Ehrend. yalnız ülkemizde yetişen bir bitki olup, sadece Antalya bölgesinde kaydedilmiştir. Araştırma için gerekli bitki 1985 yılının temmuz ayında, Elmalı-Finike yolu üzeri, Elmalı'dan 20 km uzaklıkta, eski Avlan Gölü çevresinin güneydoğu düzlüklerindeki çalılıklar arasından Prof. Dr. Ertan TUZLACI ile birlikte toplanmış ve teşhisi yine Prof. Dr. Ertan TUZLACI tarafından yapılmıştır. Bitki örneği Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Herbaryumunda kayıtlıdır (MARE 89!).



Resim: *R. davisiana* Ehrend. bitkisi.

## 2.2. RUBIA TÜRLERİNİN HALK ARASINDA KULLANIMI VE BOYACILIKLA İLİŞKİSİ

Rubia türleri daha ilk çağlardan beri tekstil elyaf boyacılığında kullanılmaktadır.

Rubia cinsinin bitkileri özellikle kök kısımlarında antrakinon boyarmaddeleri bakımından zengin olduklarından, kökleriyle beraber sökülür, kurutulurlar. Daha sonra kök kısımları ayrılır, boyamada kullanılır. Rubia cinsi bitkileri ayrıca flavonları, flavon glikozitlerini, iridoidleri, asperulosidleri, antosiyaninleri ve biyolojik aktivite gösteren bileşikleri taşırlar.

Rubia cinsinin en tanınmış türü *R. tinctorium*'dur. Ülkemizde boyacı kökü, kök boya, boyalık otu, kırmızı kök, boya pürçü, yumurta boyası, boya çili, dilkanatan, kırmızı boya, boya kökü, boya sarmaşığı, boya pürü gibi isimlerle tanınmaktadır (10). Dünya'da ise madder (İng.), Krapp (Alm.), garance (Fr.) adlarıyla bilinmektedir. Kök boya daha çok yün elyafının boyanmasında kullanılır. Yün elyaftan daha zor boyanan pamuklu elyafın boyanması ise Dünya'da 'Türk Kırmızısı' adı ile bilinmektedir (11). Saç boyası ve kozmetik sanayiinde (12), ayrıca seramiklerde, laklarda, kağıt baskısında, plastiklerde, resim boyalarında, bazı yiyeceklerde de boya olarak kullanılır (13). Böbrek ve mesanelerdeki taş ve kumların magnezyum-amonyum, oksalat, fosfat ve ürik asit yapısında olanlarını çözmek için kullanılmıştır (14,15). Kök boya ayrıca kimyasal ve biokimyasal reaktif olarak da kullanılmıştır (16).

*R. cordifolia*, *R. akane*, *R. peregrina* da tekstil elyaf boyacılığında kullanılmışlardır (17-19). *R. cordifolia* ise *S. aureus*'a antibakteriyel aktivite göstermiştir (20).

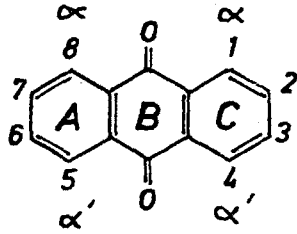
## 2.3. ANTRAKİNONLARLA İLGİLİ GENEL BİLGİLER

### 2.3.1. DAĞILIMLARI .

Doğal kinonlarda kinon grubu mevcut olup, tabiatta benzokinonlar, naftakinonlar, antrakinonlar, antrasiklinonlar ve genişlemiş kinonlar şeklinde bulunurlar (21).

Antrakinonlar, antrasen-9,10-dion iskeletine sahip renkli maddelerdir. Genelde hidroksi türevleri halinde bulunup, -OH, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>OH, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OCHO, -COOH, -CH<sub>2</sub>OR, -CH<sub>2</sub>Ph, -OAc, -Cl, -NH<sub>2</sub> süstitüentlerinden birini veya birkaçını taşıyabilirler. Antrakinonların çoğunda yalnız bir benzen halkası süstitüe olmuştur. Antrakinonlar, sarıdan kahverengiye kadar değişik renklerdeki bileşiklerdir.

Mantarlarda, likenlerde, küfte, bazı bakterilerde, bazı hayvanlarda, bazı bitkilerin kök, kabuk, dal, meyva ve tohumlarında serbest veya glikozitleri halinde bulunurlar. 12 Bitki familyasında antrakınon olduğu saptanmıştır. Antrakınonlar bakımından en zengin familya Rubiaceae familyasıdır (21).



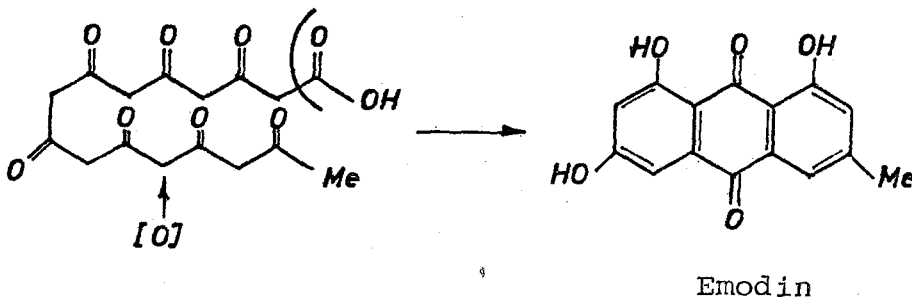
Antrakınon iskeleti

### 2.3.2. OLUŞUMLARI

Antrakınonlar ikincil metabolitlerdendir. Canlıların hayatsal gereksinimleri için kullandıkları karbonhidrat, aminoasit gibi birincil metabolitlerden türerler.

Antrakınonların oluşumu iki yolla olmaktadır:

1. Asetat-Malonat yolu ile antrakınonların oluşumu Birch, Donovan, Sandermann tarafından incelenmiştir. Bu görüşe göre aromatik poliketidler, asetat gibi bir başlangıç ünitesinden ve malonat ünitelerinin zincirinden meydana gelirler. Antrakınonların çoğunluğunun, 8 asetat ünitesinden oluşan aromatik poliketidlerin uygun şekilde bükülmesi ve kondansasyonuyla meydana geldiği radyoaktif ( $^{14}\text{C}$ )-asetat ile yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır (21).

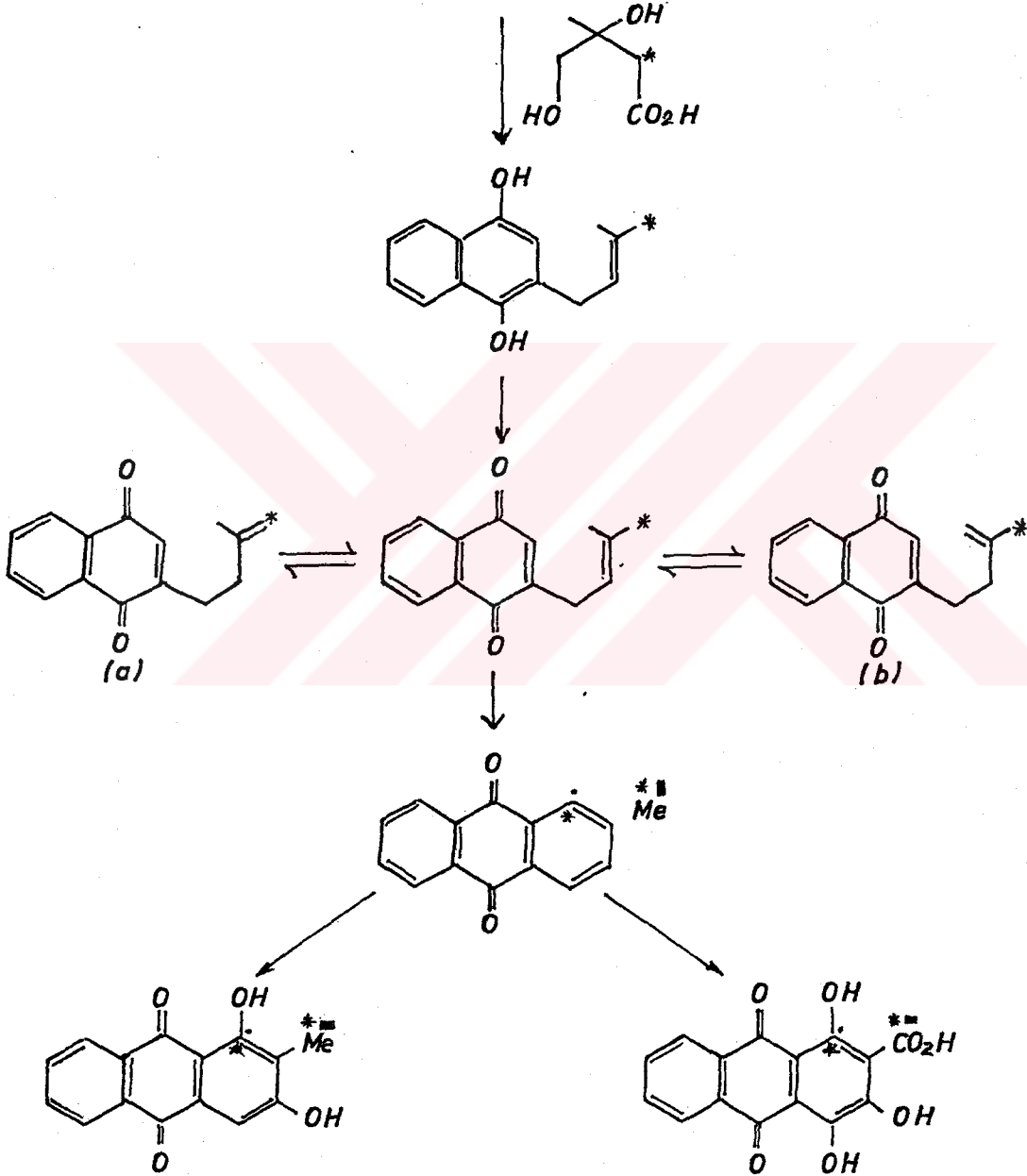


Emodin

2. Şikimat yolu ile antrakinonların oluşumu Zenk ve Leistner tarafından incelenmiştir. Radyoaktif ( $^{14}\text{C}$ )-şikimik asit ile yapılan çalışmalar neticesinde A halkası ve karbonil gruplarından birinin oluşumu açıklanmıştır (21).

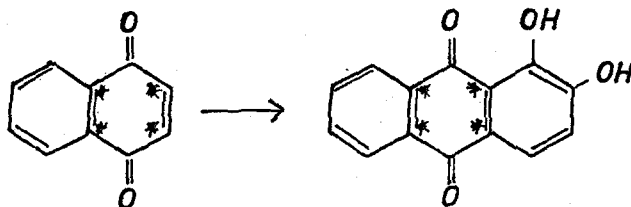
Şikimik Asit

$\text{C}_{10}$  Ara Bileşiği



(a) nin siklizasyonu ile

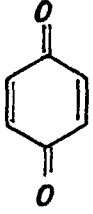
(b) nin siklizasyonu ile



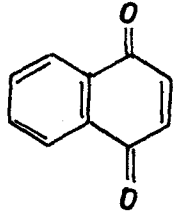
Şikimat yolu ile antrakinonların oluşumu hala tahmini niteliğini korumaktadır.

Bütün antrakinonlar asetat, malonat, mevalonat, şikimat kökenli olabilirler (21,22). Deneysel bir olgu mevcut değildir.

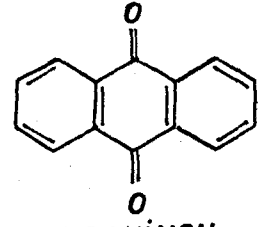
### 2.3.3. KINON İSKELETLERİ



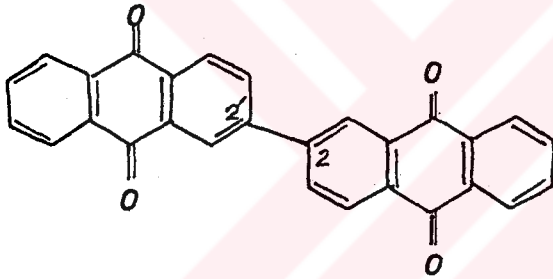
**BENZOKİNÖN**



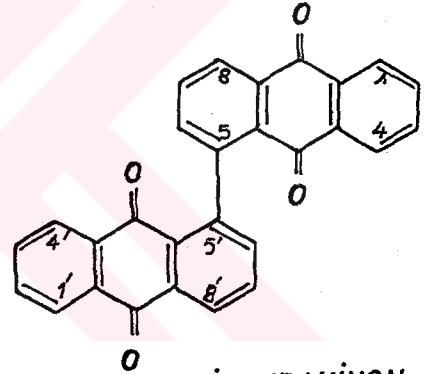
**NAFTAKİNÖN**



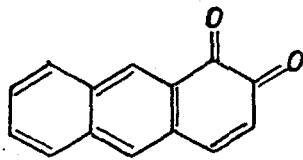
**ANTRAKİNÖN**



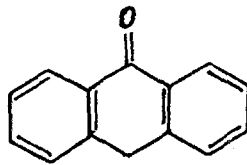
**BİANTRAKİNÖN**



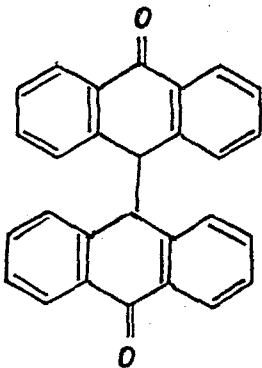
**BİANTRAKİNÖN**



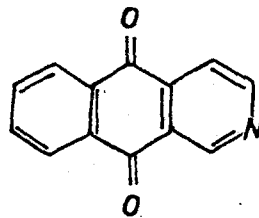
**HALLAKROM**



**9-ANTRON**



**Bi-9-ANTRON**



**AZA-ANTRAKİNÖN**

Çok rastlanan bu tiplerden başka, daha geniş moleküllü, daha kompleks yapıda antrakinonlar da mevcuttur (21).

#### 2.3.4. ELDE EDİLiŞLERİ

##### 2.3.4.1. BITKİDEN TÜKETME

Genel çalışmalarda bitkinin kurutulan ve kaba toz edilen kısımları artan polaritedeki çözücülerle ekstre edilir. Ekstraksiyon ya maserasyon yolu ile, ya da sokslet apareyinde yapılır, böylece antrakinoid bileşikler polaritelerine göre kabaca bir ön ayırma uğramış olurlar. Polar olmayan antrakinon bileşikleri benzen, kloroform veya eter gibi çözücülere kolaylıkla geçebilirler. Daha polar olanlar ise etil asetat, aseton, alkol, su gibi çözücüler ile tüketilerek elde edilirler. Elde edilen ekstreler kromatografik yöntemlerle saflaştırılırlar.

##### 2.3.4.2. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER.

Bitki ekstresinden antrakinon eldesi için sütun kromatografisi veya preparatif ince tabaka kromatografisi yöntemleri kullanılır.

Sütun Kromatografisi: Bu yöntemde adsorban olarak silikajel kullanılmıştır. Ancak polihidroksiantrakinonların ayrılması için asitli silikajel daha uygundur.

İnce Tabaka Kromatografisi: Antrakinonların ince tabaka kromatografisi ile tanınmalarında poliamit ve silikajel adsorbanlar kullanılmıştır. Preparatif ayırmalarda ise kalın tabaka silikajel plaklar kullanılmıştır. Preparatif ayırmalarda birkaç mg dolaylarında antrakinonlar izole edilebilmekte ve az madde gerektiren spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, Kütle, NMR) yapıları aydınlatılmağa çalışılmaktadır.

Bu yöntemlerden başka uçucu türevleri haline getirilmiş antrakinonları gaz kromatografisi ile ayırmak mümkündür (23). Son yıllarda yüksek basınçlı likit kromatografisi (HPLC) ile antrakinonların ayrılmaları mümkün olmaktadır (24).

Yine son yıllarda polarografik olarak antrakinonların tayini yapılmaktadır (25).

### 2.3.5. TANINMALARI

#### 2.3.5.1. RENK REAKSİYONLARI

Antrakinonların ince tabaka kromatografisi ile elde edilen kromatogramları önce gün ışığında, daha sonra 366 nm UV ışık altında incelenir. Daha sonra sırasıyla  $NH_3$  buharlarına ve çeşitli belirteçlere karşı göstermiş olduğu renk değişikliklerine bakılır. Her üç durumda tespit edilen renkler ile antrakinoid bileşiğin tipi ve taşıdığı süstitüentler hakkında ön bilgi edinilir. Antrakinonlar genelde görünür bölgede renkli bileşikler olarak gözlenirler.

Hidroksiantrakinonların NaOH ile verdikleri renkler yapı saptanmasında yararlıdır (Tablo 1) (21).

$\alpha$ -Hidroksil taşıyan antrakinonlar sadece %5 lik NaOH çözeltisinde,  $\beta$ -hidroksil taşıyanlar hem %5 lik  $Na_2CO_3$  çözeltisinde, hem de %5 lik NaOH çözeltisinde mordan turuncuya kadar değişen renklere çözünürler. Hidroksil grubu taşımayan antrakinonlar ise her iki çözücüde de çözünmezler (21). Bu özellik  $\alpha$  ve  $\beta$ -hidroksiantrakinonların ayrılmasında yararlıdır.

Shibata'nın metanollü magnezyum asetat belirteci de hidroksiantrakinonlardaki hidroksil gruplarının yerlerinin saptanmasında yararlıdır (Tablo 2) (26).



Tablo-1. Hidroksiantrakinonların Alkali Çözeltide Verdiği Renkler.

Antrakinon	Renk	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH/OH}^-}$ nm
1- Hidroksi	Kırmızı	500
2- Hidroksi	Turuncu-kırmızı	478
1,2-Dihidroksi	Mor-mavi	576
1,3-Dihidroksi	Kırmızı	485
1,4-Dihidroksi	Mor	560
1,5-Dihidroksi	Kırmızı	496
1,8-Dihidroksi	Kırmızı	513
1,2,3-Trihidroksi	Yeşil	668
1,2,4-Trihidroksi	Mor-kırmızı	544
1,4,5-Trihidroksi	Mor	561
1,4,5,8-Tetrahidroksi	Mavi	630

Tablo-2. Hidroksiantrakinonların Shibata Belirteciyle Verdiği Renkler.

Antrakinon	Renk
1,3-Dihidroksi	Turuncu-kırmızı
1,4-Dihidroksi	Mor
1,2-Dihidroksi	Menekşe

Zirkonyum nitrat ile alkali çözeltide tüm polihidroksiantrakinonlar, asidik çözeltide ise sadece o-dihidroksiantrakinonlar renkli çözeltiler verirler. Polihidroksiantrakinonların asitli ortamda %5 lik Zirkonyum Nitrat çözeltisiyle verdiği renkler Tablo 3'te gösterilmiştir (27).

Derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile metoksiantrakinonların konumu hakkında fikir edinilir.  $\alpha$ -Metoksiantrakinonlar d.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile kırmızı renk verirler (39).

Tablo-3. Polihidroksiantrakinonların Asitli Zirkonyum Nitrat Çözeltisiyle Verdiği Renkler.

Antrakinon	Renk
1,2-Dihidroksi	Sarı-mor
2,3-Dihidroksi	Turuncu-kırmızı
1,2,3-Trihidroksi	Turuncu-kahverengi
1,2,4-Trihidroksi	Turuncu-kırmızı
1,2,5,8-Tetrahidroksi	Kırmızı-mor
1,2,3,5,6,7-Hekzahidroksi	Sarı-mor

Ancak yapı aydınlatılmasına yardımcı olan çeşitli renk reaksiyonlarına fazla güvenilmemelidir.

#### 2.3.5.2. DEKARBOKSİLASYON

Karboksil grubu taşıyan antrakinonlar erime noktası üzerine kadar ısıtıldıklarında, CO<sub>2</sub> çıkararak süblime olurlar ve karboksil grubu taşımayan bileşiklerine dönüşürler. Bu özellik karboksil grubu taşıyan antrakinonların tanınmalarında yararlıdır.

#### 2.3.6. SPEKTRAL YÖNTEMLER

##### 2.3.6.1. UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROSKOPİSİ

Antrakinonlar yaklaşık 250 nm de kuvvetli, 322 nm de orta kuvvette benzenoid absorpsiyon yanında, 263 nm ve 272 nm de kuvvetli, 405 nm de zayıf kinonoid bantlar gösterirler. Ancak bütün doğal antrakinon bileşikleri hidroksil, alkil, alkoksil gibi sübstitüentler içerirler. Bu gruplara bağlı olarak kuvvetli benzenoid band 240-260 nm, orta kuvvette benzenoid band 320-330 nm arasında, kuvvetli kinonoid band 260-290 nm arasında, zayıf kinonoid band ise 405 nm dolaylarında gözlenir. Hidroksiantrakinonlar ise 220-240 nm arasında

ayrıca bir absorpsiyon bantı gösterirler. Moleküldeki sübstitüsyon UV sahadaki bantlarda önemli bir değişme yapmamaktadır. Hidroksil ve alkoksil gruplarının ilavesi genelde batokromik kaymaya neden olur, dolayısıyla 360 nm nin üzerindeki absorpsiyon hidroksil gruplarının yer ve sayısı ile ilgilidir.  $\alpha$  Mevkiindeki hidroksil grupları genelde batokromik kaymaya neden olur.  $\beta$ -Hidroksillerin etkisi,  $\alpha$ -hidroksille bitişik olduğu zaman önemli, diğer durumlarda oldukça zayıftır. Bir  $\alpha$ -hidroksil grubu içeren antrakinonlar 400-420 nm aralığında absorpsiyon yaparlar. İkinci  $\alpha$ -hidroksil grubunun varlığında, absorpsiyon 420 nm nin üzerine kayar. İki veya daha fazla  $\alpha$ -hidroksil taşıyan antrakinonların görünür bölge absorpsiyonları Tablo 4'te gösterilmiştir (21).

Tablo-4. $\alpha$ -Hidroksil Gruplarının Yer ve Sayısına Göre Görünür Bölge Absorpsiyonları.	
Antrakinon	Dalga Boyu (nm)
1,8-dihidroksiantrakinon	430-450 nm de tek bant
1,5-dihidroksiantrakinon	418-440 nm de iki bant
1,4-dihidroksiantrakinon	470-500 nm de bir bant, 500 nm üzerinde bir bant veya omuz
1,4,5-trihidroksiantrakinon	485-530 nm de iki veya daha çok bant
1,4,5,8-tetrahidroksiantrakinon	540-560 nm de çok bantlı absorpsiyon

#### 2.3.6.2. IR SPEKTROSKOPİSİ

Antrakinonlarda karbonil gruplarının frekansları yapı tayinlerinde önemlidir.  $1572-1678 \text{ cm}^{-1}$  Arasında görülen karbonil bant veya bantları karakteristiktir. 9,10-Antrakinon  $1678 \text{ cm}^{-1}$  de tek bir karbonil bantı verir. Moleküle giren sübstitüentler nedeniyle en fazla  $20 \text{ cm}^{-1}$  lik bir kayma meydana gelir. Karbonil grubunun frekansı hidrojen bağı olduğunda kayma gösterir. En yaygın sübstitüentler hidroksil, alkil, alkoksildir. Briggs ve arkadaşları 59 antrakinonla

yaptıkları çalışmalar sonucunda aşağıda belirtilen bağıntıları bulmuşlardır (28).

1.  $\beta$ -Hidroksil grupları  $3600-3150 \text{ cm}^{-1}$  arasında keskin bir bantın görülmesiyle tanınabilirler. Bu bölgede birden fazla bantın bulunması,  $\beta$  mevkiinde iki veya daha fazla farklı çevreli hidroksil grubunun varlığını gösterir.

2.  $\alpha$ -Hidroksil grubu olmayan antrakinon türevleri,  $1678-1653 \text{ cm}^{-1}$  arasında kuvvetli bir karbonil bantı gösterirler.

3. Bir  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıyan antrakinon türevleri biri serbest, diğeri hidrojen bağı yapmış kelatize iki karbonil bantı gösterirler. Bunlardan biri  $1675-1647 \text{ cm}^{-1}$  de, daha kuvvetli olan diğeri ise  $1637-1621 \text{ cm}^{-1}$  de izlenir. Bantlar arasındaki frekans farkı  $24-38 \text{ cm}^{-1}$  dir.

4. 1,4 ve 1,5 Mevkilerinde iki  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıyan antrakinonlar  $1645-1608 \text{ cm}^{-1}$  aralığında tek bir karbonil bantı gösterirler.

5. 1,8 Mevkilerinde iki  $\alpha$ -hidroksil içeren antrakinon türevleri biri  $1678-1661 \text{ cm}^{-1}$  arasında, diğeri  $1626-1616 \text{ cm}^{-1}$  de olmak üzere iki karbonil bantı gösterirler. Bantlar arasında  $40-57 \text{ cm}^{-1}$  lik bir frekans farkı vardır.

6. 1,4,5 Mevkilerinde üç adet  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıyan antrakinon türevleri  $1616-1592 \text{ cm}^{-1}$  arasında tek bir karbonil bantı gösterirler.

7. 1,4,5,8 Mevkilerinde dört adet  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıyan antrakinonlar  $1592-1572 \text{ cm}^{-1}$  arasında tek bir karbonil bantı gösterirler.

8. 1,4 ve 1,5-Dihidroksiantrakinonların C=C gerilim bantları  $1575 \text{ cm}^{-1}$  den büyüktür. Halbuki 1,4,5-trihidroksi-

antrakinonların C=C gerilim bantları  $1575 \text{ cm}^{-1}$  den küçüktür. 1,4,5,8-Tetrahidroksiantrakinonların C=O ve C=C bantları ayırdeilemez.

#### 2.3.6.3. $^1\text{H}$ NMR SPEKTROSKOPİSİ

NMR Spektrumundan elde edilen en önemli sonuç antrakinon molekülündeki süstitüentlerin cinsinin ve sayısının saptanmasıdır. Ayrıca  $\delta$  7.0-8.4 ppm arasında çıkan aromatik protonların integrasyonu proton sayısını belirler. Bu bölgedeki piklerin yorumu, ödevli grupların hangi karbonlarda olduğunun anlaşılmasını sağlar. Birbirine orto olan protonların J değeri 9 Hz iken, birbirine meta olan protonlarınkı 2.5 Hz ve para olanlarınkı ise 0.0 Hz dir. Ancak genelde bu bölgedeki pikler karmaşıktır (29,30). Doğal antrakinonlarda en sık rastlanan ödevli gruplar hidroksil, metil, metoksil, hidroksimetil ve karboksil gruplarıdır.

Kelatize  $\alpha$ -hidroksil grupları düşük alanda ( $\delta$  12.0-13.0 ppm) absorpsiyon yapmalarıyla tanınırlar.

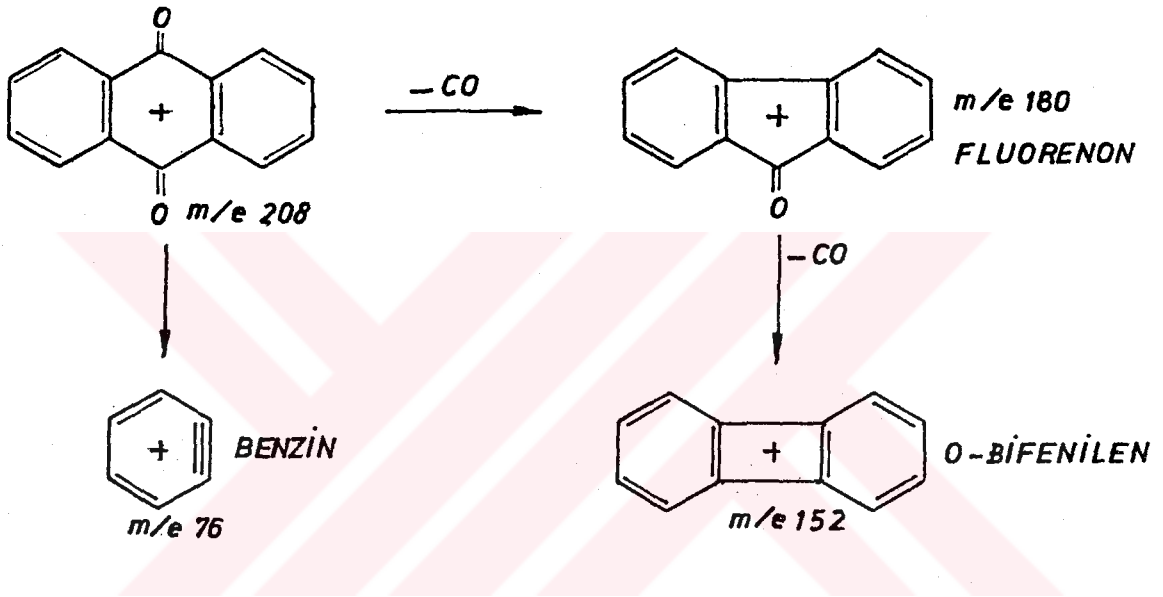
Metil grubu genellikle  $\beta$  mevkiindedir ve protonları  $\delta$  2.0-2.5 ppm arasında üç hidrojene tekabül eden keskin bir singlet halinde, metoksil grubu protonları ise  $\delta$  3.5-4.0 ppm arasında çıkar (31).

Yan zincir olarak bulunabilecek hidroksimetil grubunun  $-\text{CH}_2-$ protonları 4.6-4.9 ppm de,  $-\text{OH}$  protonu ise 5.4-5.6 ppm arasında görülür.

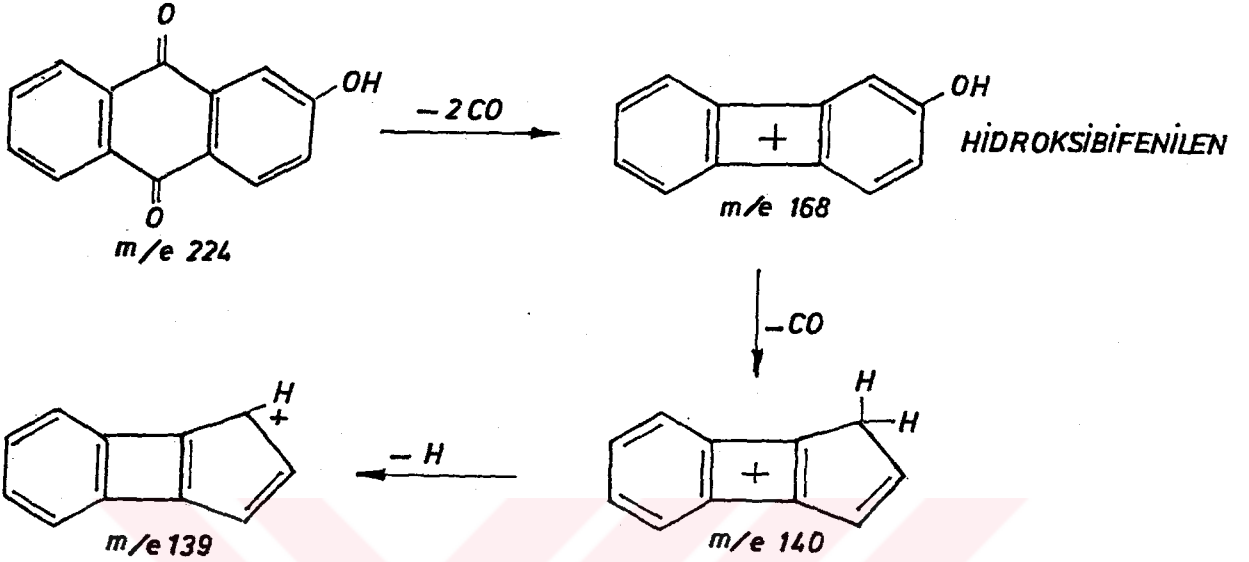
#### 2.3.6.4. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

Kütle spektroskopisi antrakinonların yapılarının aydınlatılmasında önemli rol oynar. Spektrumdan elde edilen en önemli husus maddenin mol ağırlığının ve kaba formülünün

saptanmasıdır. Antrakininonlarda genellikle moleküler iyon ana tepeyi oluşturur, buradan maddenin kesin molekül ağırlığı anlaşılır. Bütün kinonların kütle spektrumundaki yaygın özelliği CO moleküllerinin kaybı ile oluşan piklerdir. Antrakininonların bölünmeleri genellikle aşağıda gösterildiği şekilde yürür. M-CO ve M-2CO Çıkışı ile oluşan fluorenon ve bifenilen pikleri kuvvetli piklerdir.



2-Hidroksiantrakininon, kelatize l-izomerlerinden daha şiddetli M-CO ve M-OH pikleri gösterir. Her ikisi de fenolik gruptan doğan üçüncü karbon monoksitin kaybına tekabül eden  $m/e$  140 da bir pik gösterirler.



Dihidroksiantrakinonlar da benzer şekilde davranırlar ve dördüncü bir molekül CO kaybedebilirler,  $m/e$  128 ( $M-4CO$ ) naftalenin moleküler iyonu olabilir. Bir peri-metoksi grup,  $\beta$ -metoksi türevlerinde gözlenmiyen,  $M-OH$  ve  $M-H_2O$  piklerini verir. 1,8-Dimetoksiantrakinon belirgin  $M-Me$  iyonu ile 1,5 izomerinden ayırdedilir.  $\alpha$  ve  $\beta$ -Metoksi bileşiklerinin her ikisi de formil radikali ( $M-CHO$ ) kaybederler (21).

Spektrumda bulunan diğer pikler  $M-OH$ ,  $M-H_2O$ ,  $M-CH_3CO$  pikleridir. Bu piklerin şiddeti ödevli grupların yerlerine göre değişir (32).

## 2.4. RUBIA TÜRLERİYLE BUGÜNE KADAR YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

### 2.4.1. ANTRAKİNONLAR

Rubia türleri içinde üzerinde en fazla çalışma yapılmış olan *R. tinctorium*'dan elde edilen antrakinonlar şunlardır:

- 2-hidroksiantrakinon (21)
- 2-metoksiantrakinon (21)
- 1-hidroksi-2-metilantrakinon (21)
- 1-hidroksi-2-hidroksimetilantrakinon (33)
- 1-metoksi-2-metilantrakinon (21)
- 1,2-dihidroksiantrakinon (21)
- 1-metoksi-2-hidroksiantrakinon (21)
- 1-hidroksi-2-metoksiantrakinon (21)
- 1,3-dihidroksiantrakinon (21)
- 1-metoksi-3-hidroksiantrakinon (21)
- 1-hidroksi-3-metoksiantrakinon (21)
- 1,3-dimetoksiantrakinon (21)
- 1,3-dihidroksi-2-metilantrakinon (21)
- 1-metoksi-2-metil-3-hidroksiantrakinon (21)
- 1,3-dihidroksi-2-hidroksimetilantrakinon (21)
- 1,3-dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit (21)
- 1,2,3-trihidroksiantrakinon (21)
- 1,2-dihidroksi-3-metoksiantrakinon (21)
- 1-hidroksi-2,3-dimetoksiantrakinon (21)
- 1,2,4-trihidroksiantrakinon (21)
- 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit (21)
- 1,4-dihidroksiantrakinon (33)
- 1,4-dihidroksi-2-etoksimetilantrakinon (33)
- 1,4-dihidroksi-2-hidroksimetilantrakinon (33)

*R. cordifolia*'dan elde edilen antrakinonlar:

- 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit (21)
- 1,3-dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit (17)



- 1,2,4-trihidroksiantrakinon (17)
- 1,4-dihidroksi-2-karboetoksiantrakinon (34)
- 1-hidroksi-2-karboksi-3-metoksiantrakinon (34)
- 1-hidroksi-2-metil-6-veya-7-metoksiantrakinon (34)

R.akane'den elde edilen antrakinon:

- 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit(18)

R.peregrina'dan elde edilen antrakinon:

- 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit (19)

#### 2.4.2. FLAVONLAR

Rubia türlerinde rastlanan flavonların başlıcaları kamferol, kersetin, hiperin, rutin, isoramnetindir (35). Üzerinde çalışma yaptığımız R. davisiana Ehrend. bitkisinin flavonlarının incelenmesi ise bir başka çalışmanın konusu olacaktır.

Yapılan literatür incelemesinde, Rubia türlerinden ayrıca çeşitli iridoidlerin, asperulosidlerin, antosiyaninlerin elde edildiği saptanmıştır (5,6,36).

#### 2.5. RUBIA DAVISIANA EHREND. BİTKİSİNDEN İZOLE EDİLEN ANTRAKİNONLAR

##### A<sub>1</sub> MADDESİ

Madde sarı-turuncu renkli, iğne şeklinde kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünmemekte, %5 lik NaOH çözeltisinde ise pembe-kırmızı renkte çözünmektedir. Bu durum maddenin α-hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

IR Spektrumunda (Şekil 1) ( $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ ) 2920 cm<sup>-1</sup> de C-H gerilim, 1670 ve 1637 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1593 cm<sup>-1</sup> de

aromatik C=C gerilim,  $1355 \text{ cm}^{-1}$  de O-H eğilme,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  de fenolik hidroksil grubunun C-O gerilim bantları görülmektedir.

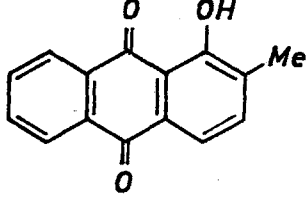
UV Spektrumunda (Şekil 2) ( $\lambda_{\text{max}}$  EtOH) 226, 256, 270, 330 nm de, görünür bölgede ise 404 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır.

$^1\text{H}$  NMR Spektrumunda (Şekil 3) ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) 2.4 ppm de bir metil grubu (3H, s) ile 7.55-8.31 ppm de altı aromatik protonu belirleyen bantlar mevcuttur {7.77 ppm ( $\text{H}_3$ , d, J=10 Hz), 7.80 ppm ( $\text{H}_4$ , d, J=9 Hz), 7.55 ppm ( $\text{H}_6, \text{H}_7$ , brd, J=9 Hz), 8.31 ppm ( $\text{H}_5, \text{H}_8$ , m)} .

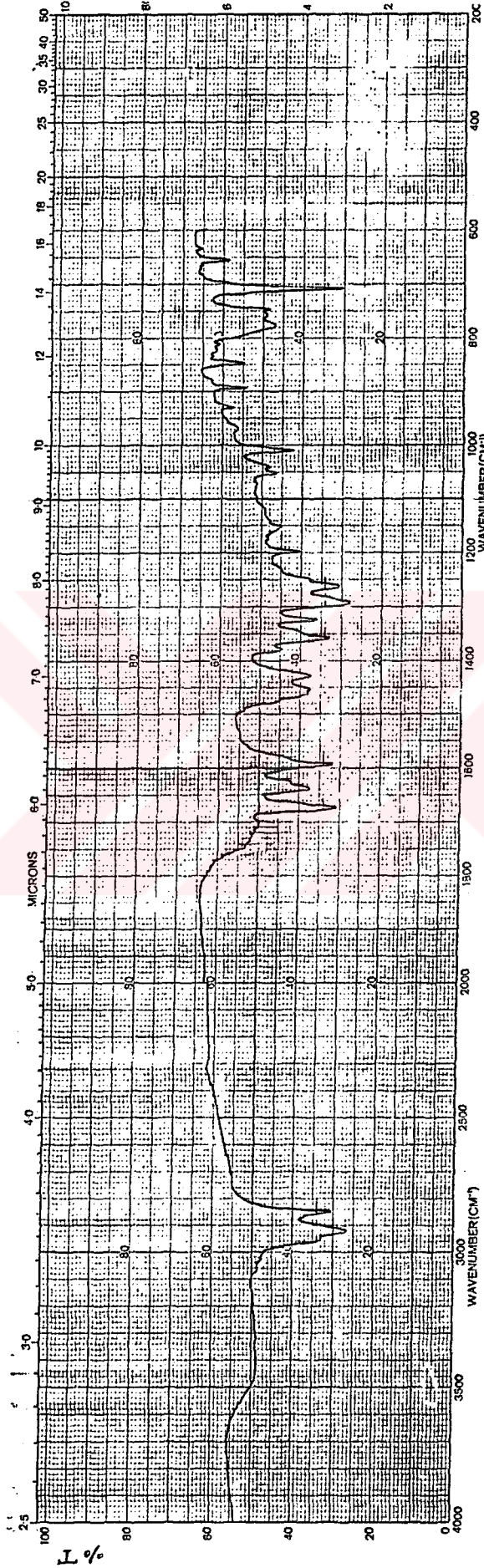
IR Spektrumunda  $1670$  ve  $1637 \text{ cm}^{-1}$  de iki karbonil bantının bulunması, karbonil gruplarından birinin serbest, diğerrinin kelatize olduğunu gösterir. Bu durumda maddenin en az bir  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıdığı düşünülebilir. Görünür bölgede 404 nm dolayındaki maksimum, bileşiğin  $\alpha$ -hidroksil taşıdığını doğrulamaktadır. Bu maksimumun UV bölgeye çok yakın olması  $\alpha$ -hidroksil sayısının birden fazla bulunmadığını düşündürmektedir. Ayrıca  $\text{A}_1$  maddesinin %5 lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinde çözünmeyip, %5 lik  $\text{NaOH}$  çözeltisinde çözünmesi de,  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıdığını doğrulamaktadır. NMR Spektrumunda 2.4 ppm de bir metil (3H, s) grubunun bulunduğu görülmektedir. Spektrumun aromatik protonları gösteren bölgesinde ise altı aromatik protonun varlığı ve yerleri belirtilmiştir. Dolayısı ile molekülde  $\alpha$ -hidroksil bulunduğuna göre, 1 mevkiinde hidroksil grubunu, 2 mevkiinde metil grubunu taşıması gerekmektedir.

Ayrıca yapılan literatür incelemesi (21),  $\text{A}_1$  maddesinin spektroskopik özelliklerinin 1-hidroksi-2-metilantrakinona uygunluğunu göstermiştir.

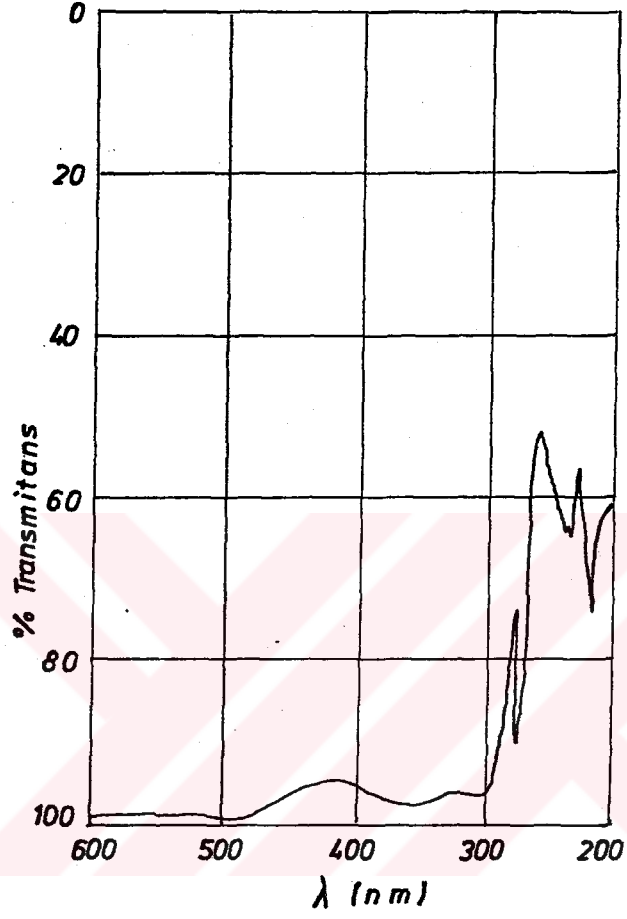
Tüm bu bulgulara dayanarak A<sub>1</sub> maddesinin 1-hidroksi-2-metilantrakinon olduğu saptanmıştır.



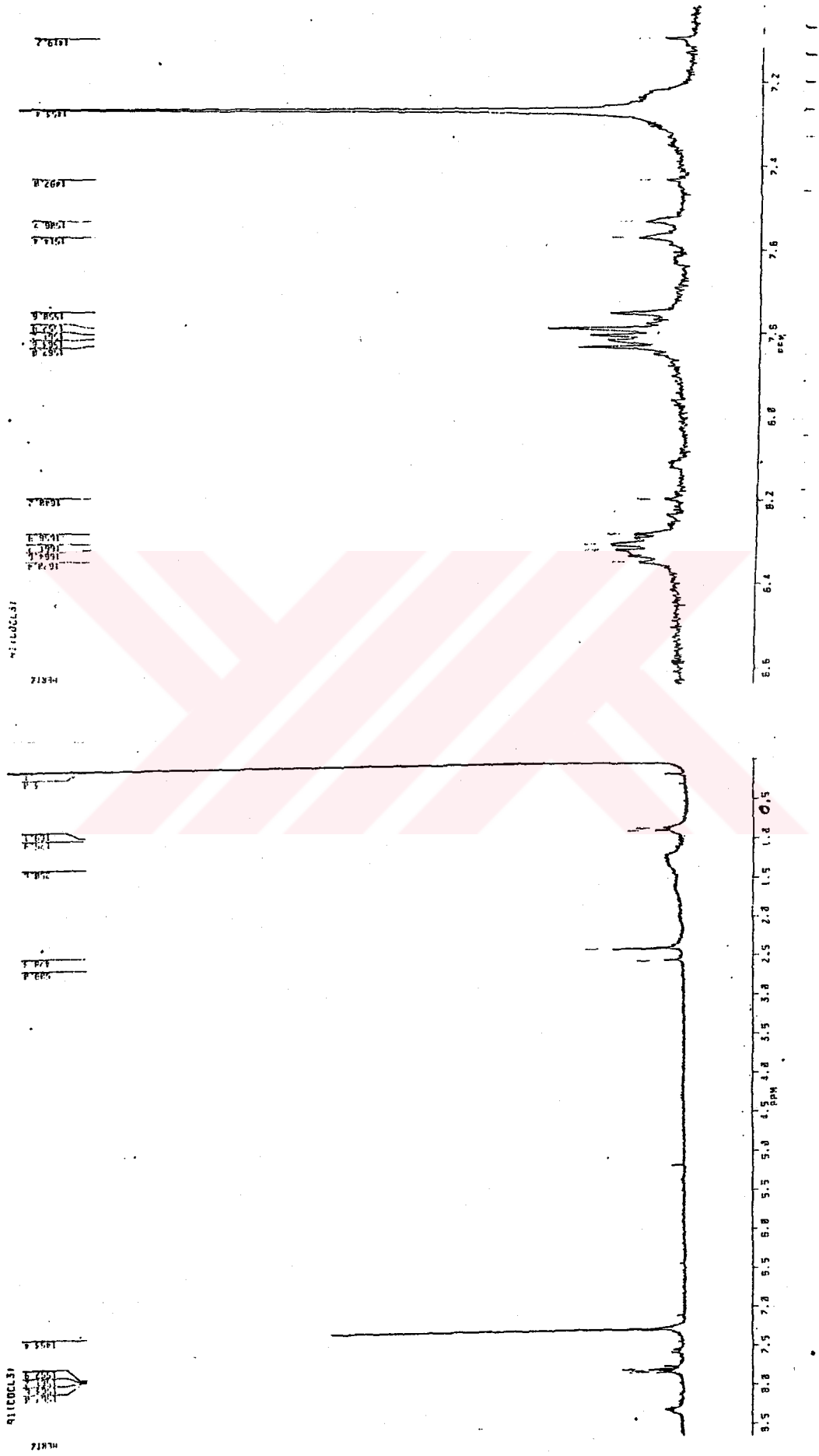
A<sub>1</sub> maddesi (1-hidroksi-2-metilantrakinon)



Şekil-1: A<sub>1</sub> Maddesinin IR Grafiği



Şekil-2: A<sub>1</sub> Maddesinin UV Grafiği



Şekil-3: A<sub>1</sub> Maddesinin NMR Grafiği

## A<sub>2</sub> MADDESİ

Madde turuncu renkli, iğne şeklinde kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünmemekte, %5 lik NaOH çözeltisinde ise mor renkte çözünmektedir. Bu durum madenin  $\alpha$ -hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

IR Spektrumunda (Şekil 4) ( $\nu_{\max}$  KBr) 1628 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1585 cm<sup>-1</sup> de aromatik C=C gerilim, 1355 cm<sup>-1</sup> de O-H eğilme, 1230 cm<sup>-1</sup> de fenolik hidroksil grubunun C-O gerilim bantları görülmektedir.

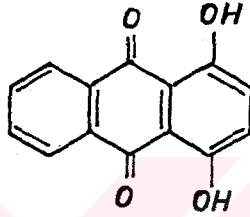
UV Spektrumunda (Şekil 5) ( $\lambda_{\max}$  EtOH) 220, 252, 278, 330 (sh) nm de, görünür bölgede ise 480 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır. NaOH ilavesi ile absorpsiyon 560 nm e kaymaktadır.

<sup>1</sup>H NMR Spektrumunda (Şekil 6) (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 7.12-8.36 ppm de altı aromatik protonu belirleyen bantlar görülmektedir |7.80 ppm (H<sub>3</sub>, d, J=9 Hz), 7.83 ppm (H<sub>2</sub>, d, J=9 Hz), 8.36 ppm (H<sub>5</sub>, H<sub>8</sub>, m), 7.12 ppm (H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, brd, J=9 Hz)|.

IR Spektrumunda 1628 cm<sup>-1</sup> de tek bir karbonil bantının olması  $\alpha$  ve  $\alpha'$  mevkilerinde hidroksil gruplarının bulunduğunu düşündürmektedir. C=C Gerilim bantının 1575 cm<sup>-1</sup> den yüksek alanda 1585 cm<sup>-1</sup> de çıkması, 1,4 veya 1,5 mevkilerinde iki hidroksil grubu bulunabileceğini belirtir (28). Görünür alanda 480 nm deki maksimum absorpsiyon  $\alpha$ -hidroksillerin varlığını doğrulamaktadır. A<sub>2</sub> Maddesinin %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünmeyip, %5 lik NaOH çözeltisinde mor renkte çözünmesi, 1,4-dihidroksiantrakinon türevi olgusunu doğrulamaktadır (21). NMR Spektrumunda ise aromatik protonların yerleri belirlendiğinden molekülün 1 ve 4 mevkilerinde sübstitüent taşıdığı anlaşılmaktadır.

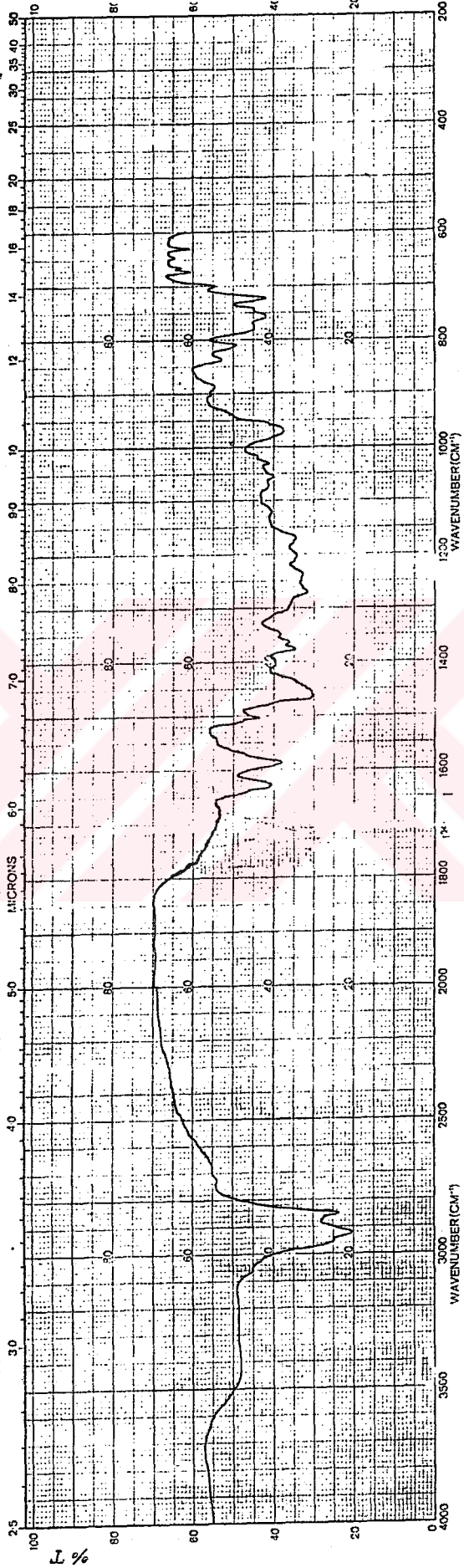
Yapılan literatür incelemesi A<sub>2</sub> maddesinin spektroskopik özelliklerinin 1,4-dihidroksiantrakinona uygunluğunu göstermiştir (37). Ayrıca standart kinizarin maddesiyle yapılan İTK tetkikleri de A<sub>2</sub> maddesinin kinizarin olduğunu doğrulamıştır.

Yukarıdaki bulgulara dayanarak A<sub>2</sub> maddesinin 1,4-dihidroksiantrakinon (quinizarin) olduğu saptanmıştır.

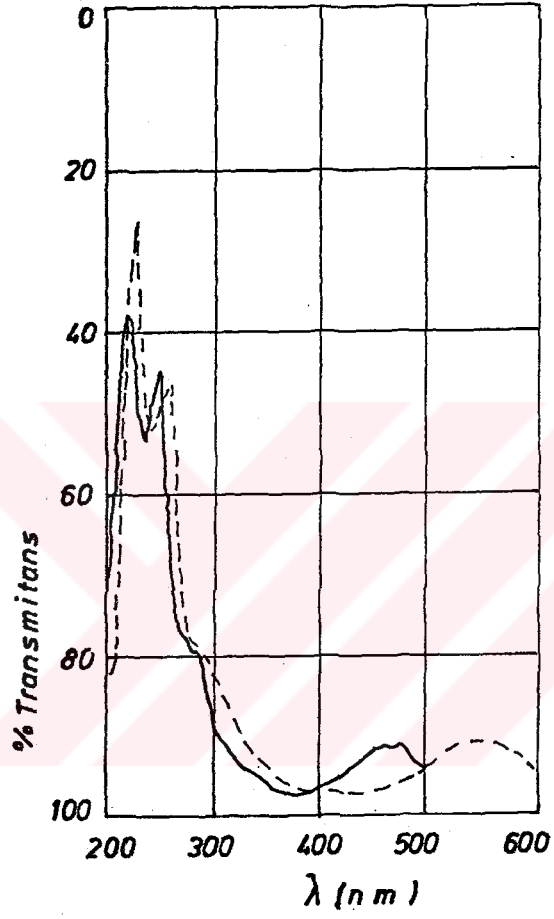


A<sub>2</sub> maddesi (1,4-dihidroksiantrakinon)

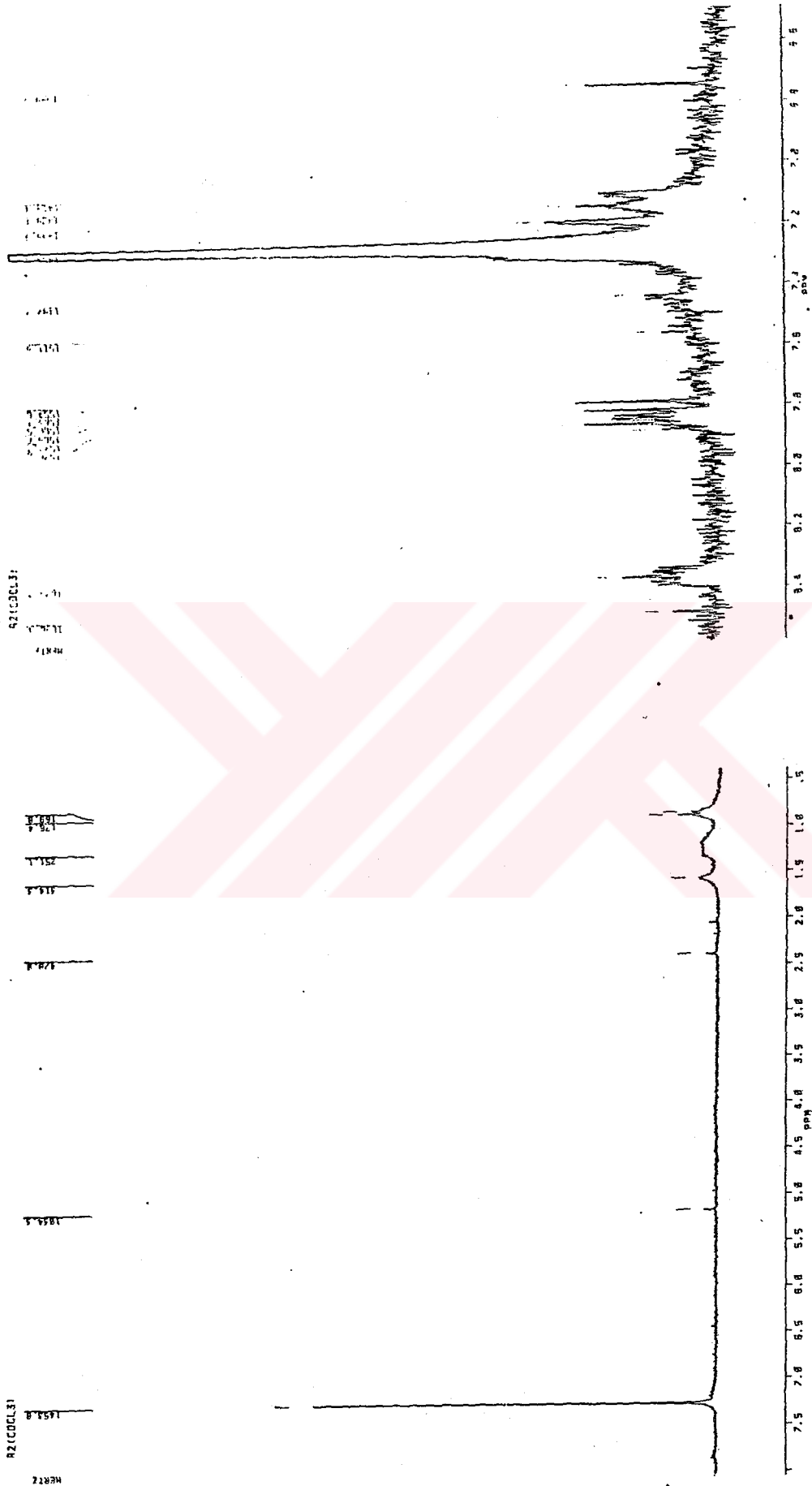




Şekil-4: A<sub>2</sub> Maddesinin IR Grafiği



Şekil-5: A<sub>2</sub> Maddesinin UV Grafiği



Şekil-6: A<sub>2</sub> Maddesinin NMR Grafiği

### A<sub>3</sub> MADDESİ

Madde sarı renkli, iğne kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve %5 lik NaOH çözeltilerinde kırmızı-pembe renkte çözünmektedir. Bu durum maddenin β-hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

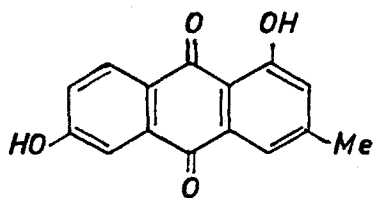
IR Spektrumunda (Şekil 7) ( $\nu_{\max}$  KBr) 3410 cm<sup>-1</sup> de OH gerilim, 1670 ve 1635 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1598, 1580, 1460 cm<sup>-1</sup> de C=C gerilim, 1378 ve 1362 cm<sup>-1</sup> de OH eğilme, 1275 cm<sup>-1</sup> de fenolik hidroksil grubunun C-O gerilim bantları görülmektedir.

UV Spektrumunda (Şekil 8) ( $\lambda_{\max}$  EtOH) 220, 246, 274 nm de, görünür bölgede ise 410, 425 (sh) nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır.

Maddenin IR spektrumunda 3410 cm<sup>-1</sup> de görülen serbest hidroksil bantı ve %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünürlük moleküldeki β-hidroksil grubunu, 1670 cm<sup>-1</sup> de serbest, 1635 cm<sup>-1</sup> de kelatize karbonil bantlarının varlığı ise α-hidroksil grubunu göstermektedir. Görünür bölgede 410 nm deki absorpsiyon α-hidroksil grubunun varlığını doğrulamaktadır (21).

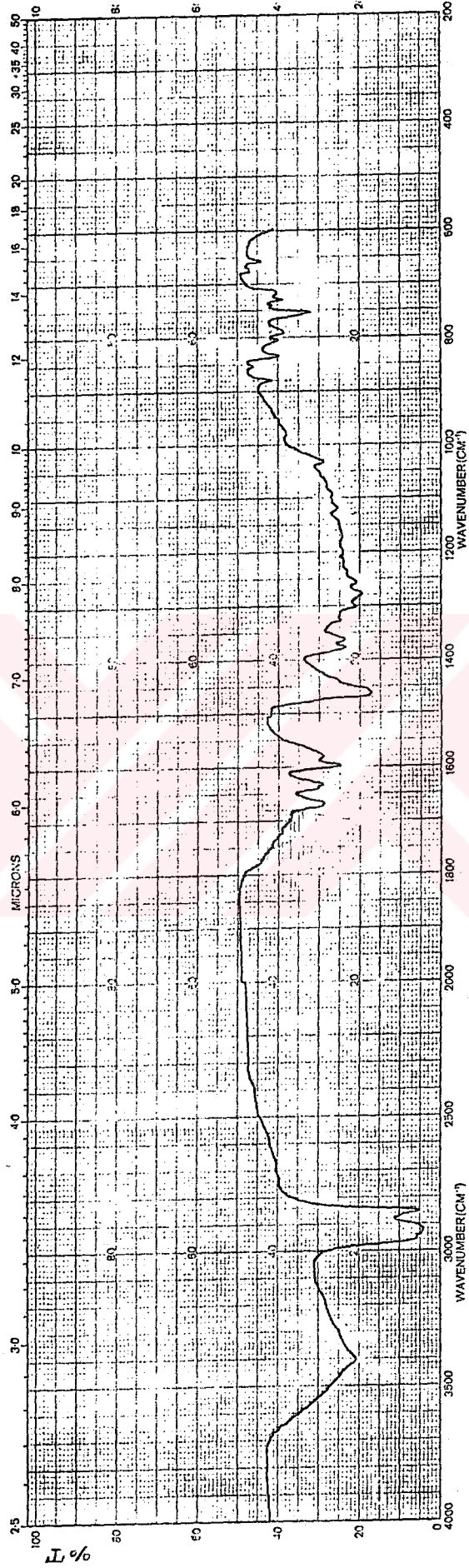
Böylece α,β-dihidroksiantrakinon türevi olduğunu düşündüğümüz A<sub>3</sub> maddesinin elimizde bulunan standart maddelerle İTK tetkiklerinde, 1,6-dihidroksi-3-metilantrakinonla aynı R<sub>f</sub> değerlerini ve aynı renkleri verdiği görülmüş, ayrıca A<sub>3</sub> maddesinin 1,6-dihidroksi-3-metilantrakinon ile karışık E.N. tetkikinde bir düşme gözlenmemiştir.

UV ve IR Spektrumlarının karşılaştırılması ve diğer bulgulara dayanarak A<sub>3</sub> maddesinin 1,6 dihidroksi 3-metilantrakinon (phomarin) olduğu saptanmıştır.

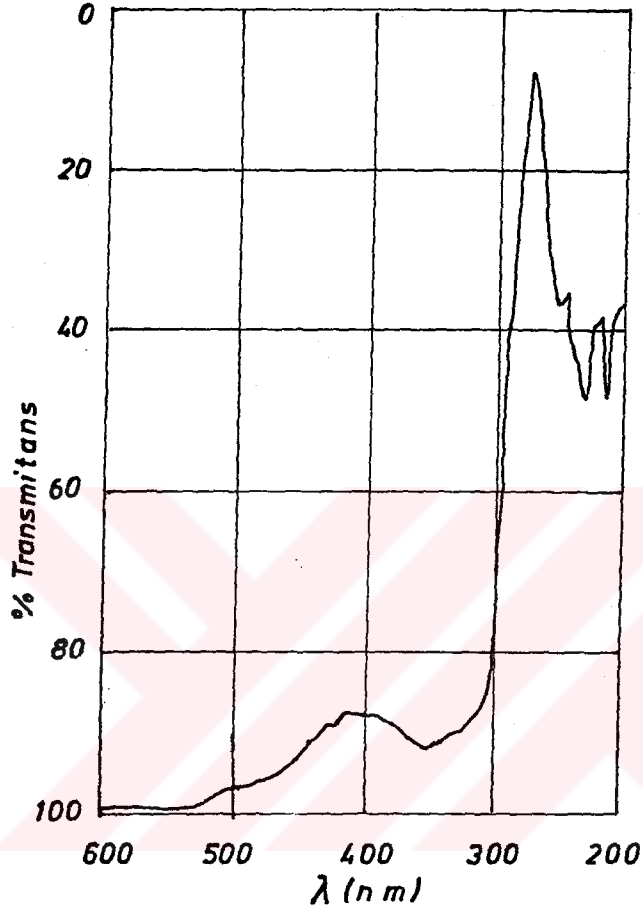


A<sub>3</sub> maddesi (1,6-dihidroksi-3-metilantrakinon)





Şekil-7: A<sub>3</sub> Maddesinin IR Grafiği



Şekil -8: A<sub>3</sub> Maddesinin UV grafiği

#### A<sub>4</sub> MADDESİ

Madde sarı-turuncu renkli, iğne şeklinde kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve %5 lik NaOH çözeltilerinde turuncu-kırmızı renk vererek çözünmektedir. Bu durum maddenin β-hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

IR spektrumunda (Şekil 9) ( $\nu_{\max}$  KBr) 3390 cm<sup>-1</sup> de OH gerilim, 1665 ve 1630 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1590, 1570, 1450 cm<sup>-1</sup> de C=C gerilim, 1325 cm<sup>-1</sup> de OH eğilme, 1280 cm<sup>-1</sup> de fenolik hidroksil grubunun C-O gerilim bantları görülmektedir.

UV Spektrumunda (Şekil 10) ( $\lambda_{\max}$  EtOH) 225, 254, 275 nm de, görünür bölgede ise 402 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır.

<sup>1</sup>H NMR Spektrumunda (Şekil 11) (CDCl<sub>3</sub>, TMS) 2.40 ppm de bir metil grubu (3H, s) 4.15 ppm de bir metoksil grubu (3H, s), 13.15 ppm de kelatize hidroksil grubu, 7.48-8.15 ppm de dört aromatik protonu belirleyen bantlar görülmektedir (7.48 ppm (H<sub>3</sub>, d, J=8 Hz), 7.60 ppm (H<sub>5</sub>, d, J=2.5 Hz), 8.07 ppm (H<sub>7</sub>, d, J=2 Hz), 8.15 ppm (H<sub>4</sub>, d, J=8 Hz).

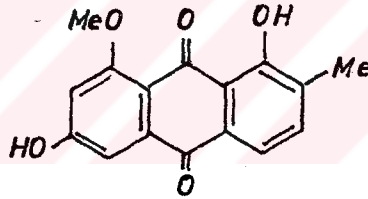
Maddenin IR spektrumunda 3390 cm<sup>-1</sup> de görülen serbest hidroksil bantı β-hidroksil grubunu ve ayrıca kelatize karbonil bantının varlığı, ikinci hidroksil grubunun karbonile komşu (α-mevkiinde) olduğunu açıklamakta, böylece molekülde bulunan iki hidroksil grubundan birinin karbonile göre α, diğerinin ise β mevkiinde olduğu anlaşılmakta ve karbonil bantları 1,6-dihidroksiantrakinonların karbonil bantlarına uygunluk göstermektedir.

Maddenin kütle spektrumu (Şekil 12) moleküler iyon pikini (M<sup>+</sup>) m/e 284 olarak belirlemiş ve kapalı formül C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> i doğrulamıştır. Mass bölünmelerinde 267 (M<sup>+</sup>-OH),

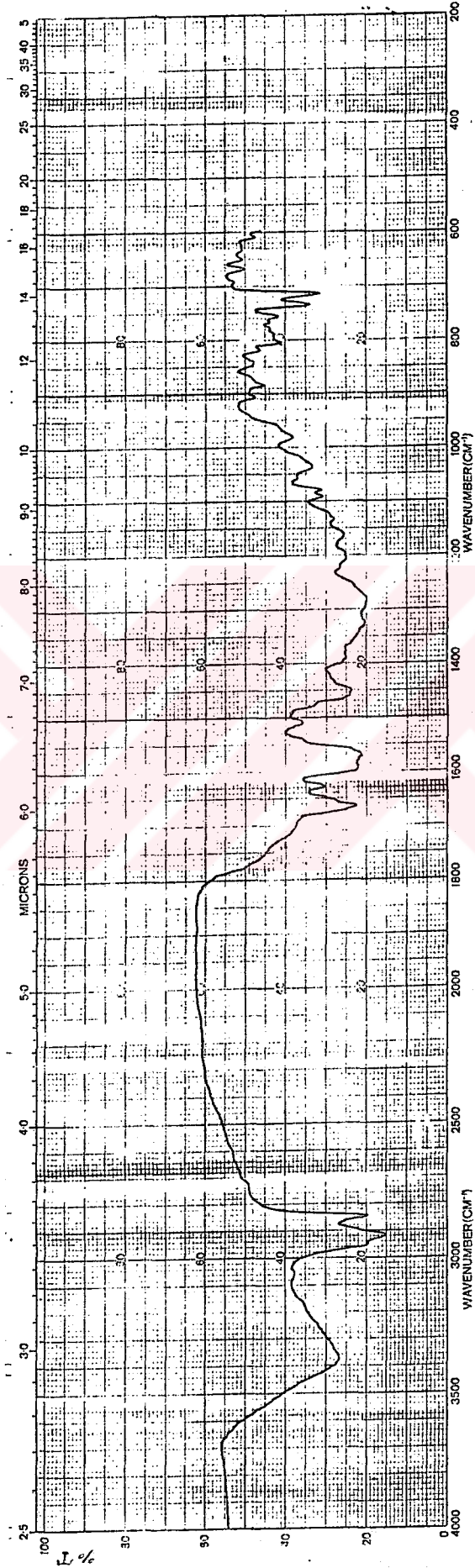


266 ( $M^+ - H_2O$ ), 241 ( $M^+ - CO - CH_3$ ), 213 ( $M^+ - 2 \times CO - CH_3$ ), 149 ( $M^+ - 2 \times CO - 2 \times OH - CH_3 - OCH_2$ ) bantları bulunmakta ve antrakinonlarda görülen bölünelere uymaktadır (38). Kütle spektrumu bölünelerinden  $M-OH$  ve  $M-H_2O$  piklerinin varlığı dolayısıyla metoksil grubunun karbonile göre  $\alpha$ -mevkiinde olabileceği anlaşılmaktadır (21). Ayrıca yapılan iki renk reaksiyonundan biri, maddenin d.  $H_2SO_4$  ile kırmızı renk vermesi, metoksil grubunun karbonile göre  $\alpha$ -mevkiinde olduğunu (39), diğeri %5 lik metanollü magnezyum asetatla turuncu-kırmızı renk vermesi, ikinci hidroksil grubunun 3 mevkiinde (ya da 6 mevkiinde) olduğunu doğrulamaktadır (26).

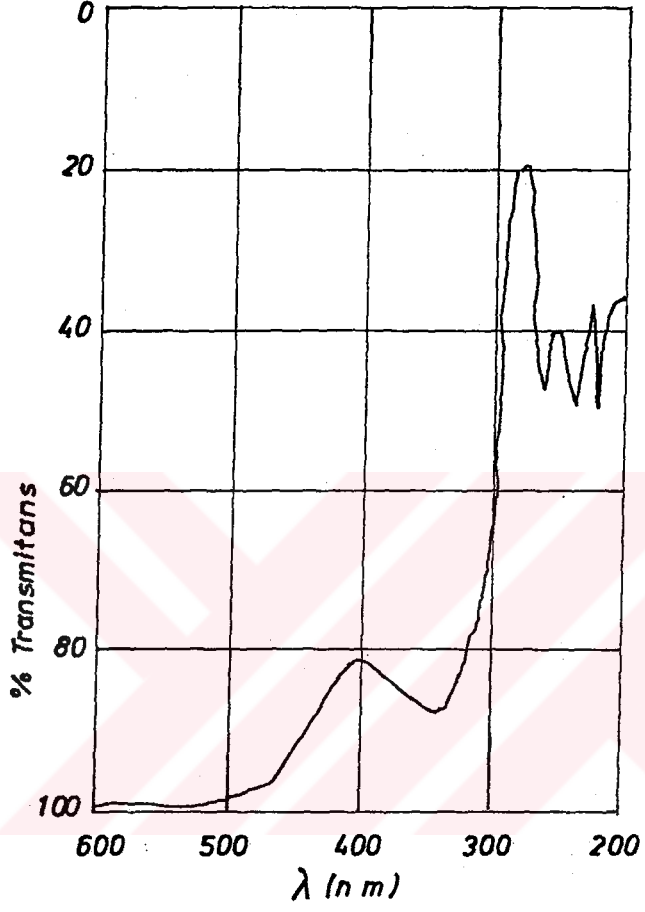
Böylece NMR spektrumu yardımıyla her bir aromatik halkada ikişer süstitüent olmak üzere  $\alpha, \beta$ -dihidroksi,  $\alpha$ -metoksi ve metil grubu taşıdığı saptanan  $A_4$  maddesinin yapısının, aşağıda verilen yapının izomerleri olabileceği düşünölmektedir.



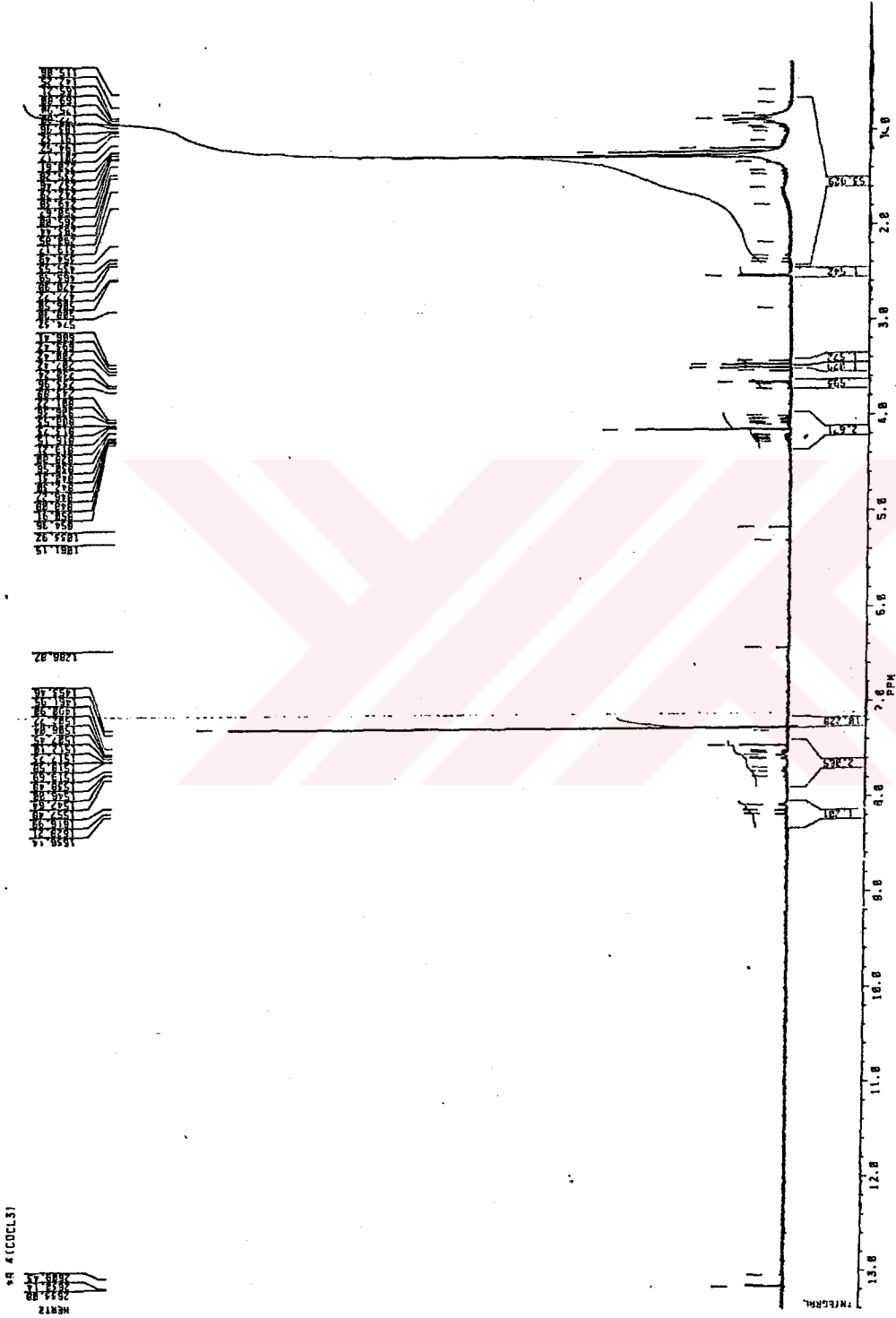
$A_4$  maddesi (1,6-dihidroksi-2-metil-8-metoksiantrakınon izomerleri)



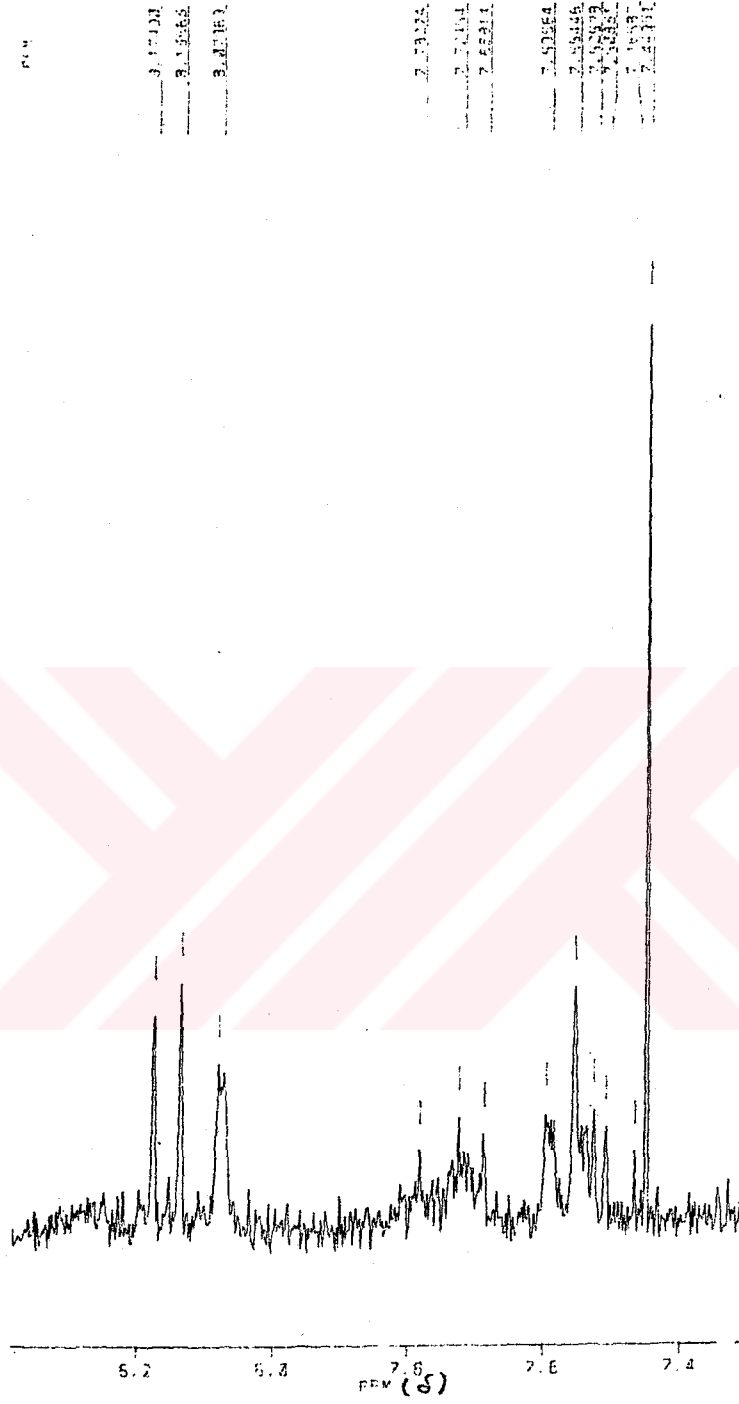
Şekil-9: A<sub>4</sub> Maddesinin IR Grafiği



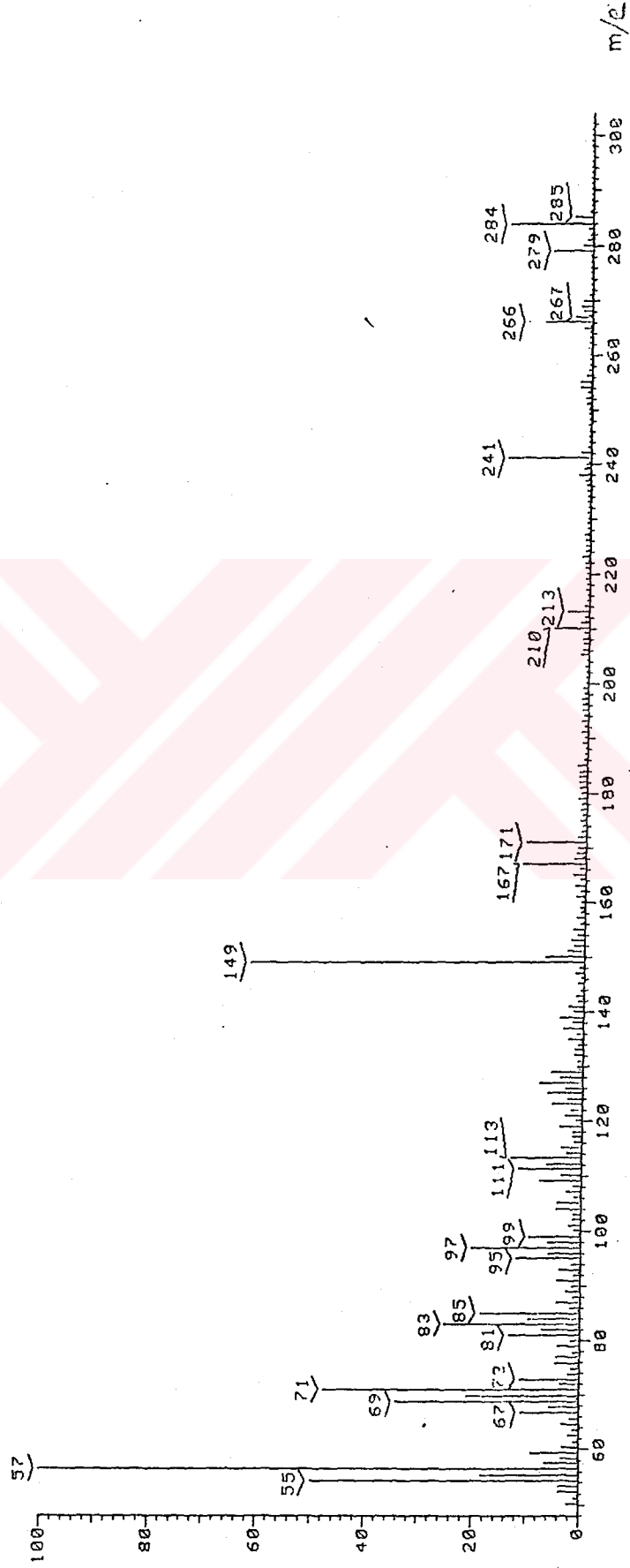
Şekil-10: A<sub>4</sub> Maddesinin UV Grafiği



Şekil-11: A<sub>4</sub> Maddesinin NMR Grafiği



Şekil-11: A<sub>4</sub> Maddesinin NMR Grafiği.  
(Aromatik Bölgenin Genişletilmiş Grafiği)



Şekil-12: A<sub>4</sub> Maddesinin Kütle Grafiği

## B<sub>1</sub> MADDESİ.

Madde sarı-turuncu renkli, iğne kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve %5 lik NaOH çözeltilerinde turuncu-kırmızı renkte çözünmektedir. Bu durum maddenin β-hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

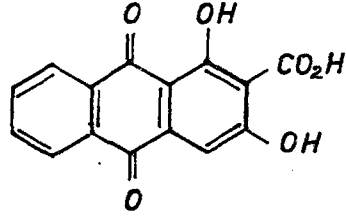
IR Spektrumunda (Şekil 13) ( $\nu_{\max}$  KBr) 3285 cm<sup>-1</sup> de OH gerilim, 2915, 2850 cm<sup>-1</sup> de C-H gerilim, 1718 cm<sup>-1</sup> de karboksil C=O gerilim, 1670, 1635 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1590, 1545 cm<sup>-1</sup> de C=C gerilim, 1381 cm<sup>-1</sup> de OH eğilme, 1270 cm<sup>-1</sup> de fenolik hidroksil grubunun C-O gerilim bantları görülmektedir.

UV spektrumunda (Şekil 14) ( $\lambda_{\max}$  EtOH) 248.5, 288, nm de, görünür bölgede ise 420 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır. Bu bant NaOH ilavesi ile 485 nm e kaymaktadır.

IR Spektrumunda 1718 cm<sup>-1</sup> bantı dolayısıyla molekülde karboksil grubunun bulunduğu düşünülebilir. Ayrıca 1670 cm<sup>-1</sup> de serbest, 1635 cm<sup>-1</sup> de kelatize karbonil bantının varlığı molekülde α-hidroksilin, 3285 cm<sup>-1</sup> deki serbest hidroksil bantı ise β-hidroksilin bulunduğunu göstermektedir. Maddenin %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünmesi β-hidroksilin varlığını, görünür bölgede 420 nm deki absorpsiyon da α-hidroksilin varlığını doğrulamaktadır.

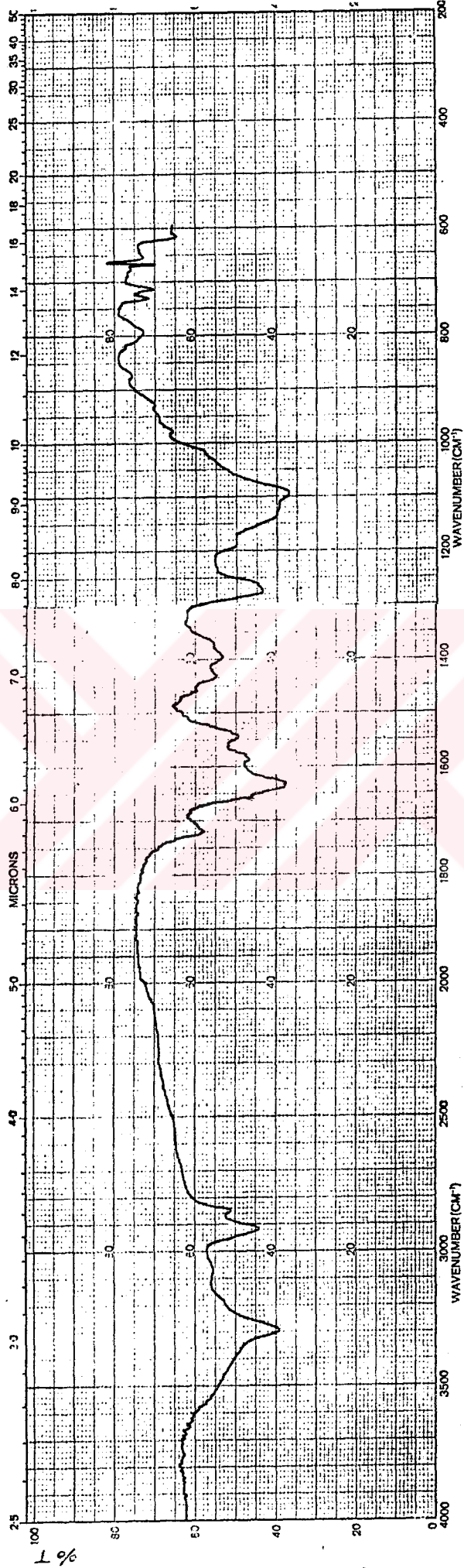
B<sub>1</sub> Maddesinin UV spektrum değerlerinin, 1,3-dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit(munjistin) için verilen literatür değerleriyle aynı olduğu, NaOH ile görünür bölgedeki absorpsiyonun 485 nm e kaydığı, IR spektrum değerlerinin munjistin için verilen literatür değerlerine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir (21). Ayrıca B<sub>1</sub> maddesinin farklı ITK sistemlerindeki R<sub>f</sub> değerlerinin, munjistin için literatürde verilen R<sub>f</sub> değerlerine uygunluk gösterdiği gözlenmiştir(40).

Tüm bu bulgulara dayanarak B<sub>1</sub> maddesinin 1,3-dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit(munjistin) olduğu saptanmıştır.

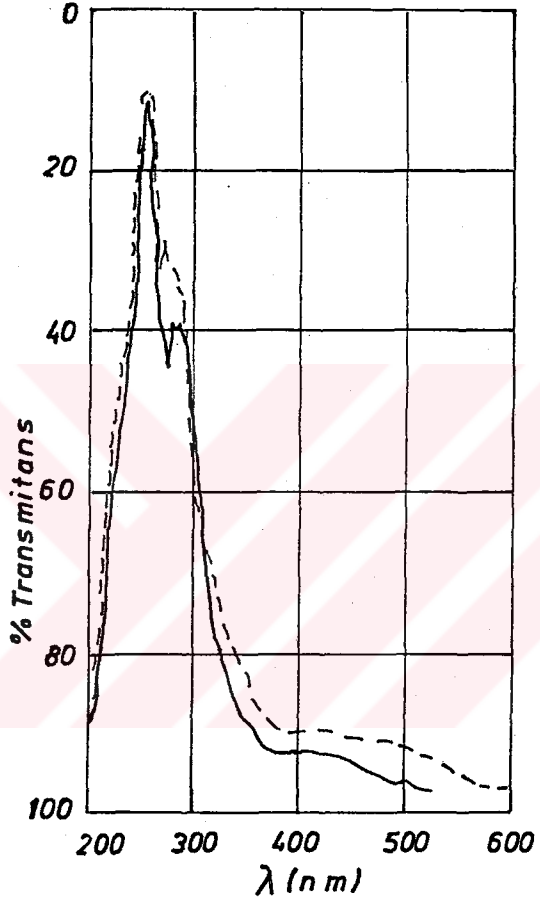


B<sub>1</sub> maddesi (1,3-dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit)





Şekil-13: B<sub>1</sub> Maddesinin IR Grafiği



Şekil-14: B<sub>1</sub> Maddesinin UV Grafiği

## B<sub>2</sub> MADDESİ

Turuncu-kırmızı renkli, iğne kristaller halinde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve %5 lik NaOH çözeltilerinde mor renkte çözünmektedir. Bu durum maddenin β-hidroksil grubu taşıdığını düşündürmektedir.

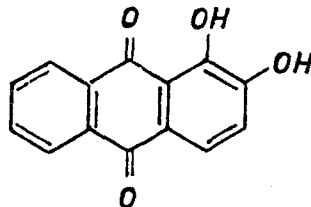
IR Spektrumunda (Şekil 15) (ν<sub>max</sub> KBr) 3340 cm<sup>-1</sup> de OH gerilim, 1658 cm<sup>-1</sup> ve 1628 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilim, 1585 cm<sup>-1</sup>, 1440 cm<sup>-1</sup> de C=C gerilim, 1390 cm<sup>-1</sup> de OH eğilme bantları bulunmaktadır.

UV Spektrumunda ise (Şekil 16) (λ<sub>max</sub> EtOH) 230, 247, 278, 330 nm de, görünür bölgede ise 435 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır. Bu bant NaOH ilavesi ile 576 nm e kaymaktadır.

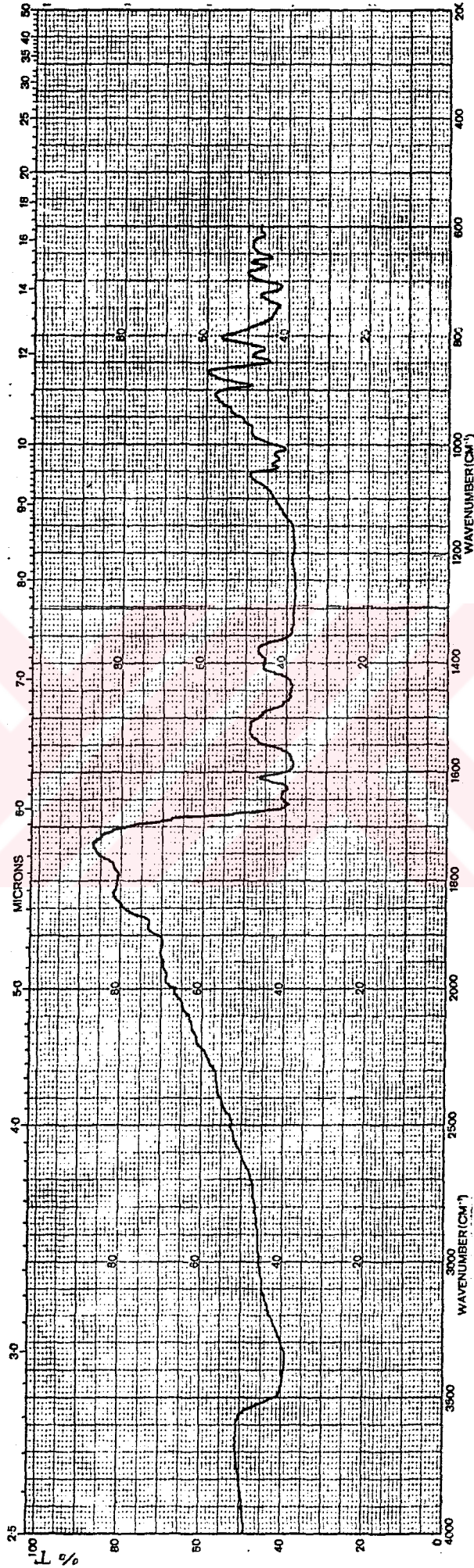
IR Spektrumunda 1658 cm<sup>-1</sup> de serbest, 1628 cm<sup>-1</sup> de ke-latize C=O bantları molekülde α-hidroksilin, 3340 cm<sup>-1</sup> de serbest hidroksil bantı β-hidroksilin bulunduğunu göstermektedir. Maddenin %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilisinde çözülmesi β-hidroksilin varlığını, görünür bölgede 435 nm deki absorpsiyon da α-hidroksilin varlığını doğrulamaktadır.

B<sub>2</sub> Maddesinin UV ve IR spektrum değerlerinin 1,2-dihidroksiantrakinon(alizarin) için verilen literatür değerlerine uygunluk gösterdiği ve NaOH ile görünür bölgedeki absorpsiyonun 576 nm e kaydığı tespit edilmiştir (21). Ayrıca B<sub>2</sub> maddesinin, elimizde bulunan standart alizarin maddesiyle farklı sistemlerde yapılan ITK tetkiklerinde aynı R<sub>f</sub> değerlerini ve renkleri verdiği gözlenmiştir.

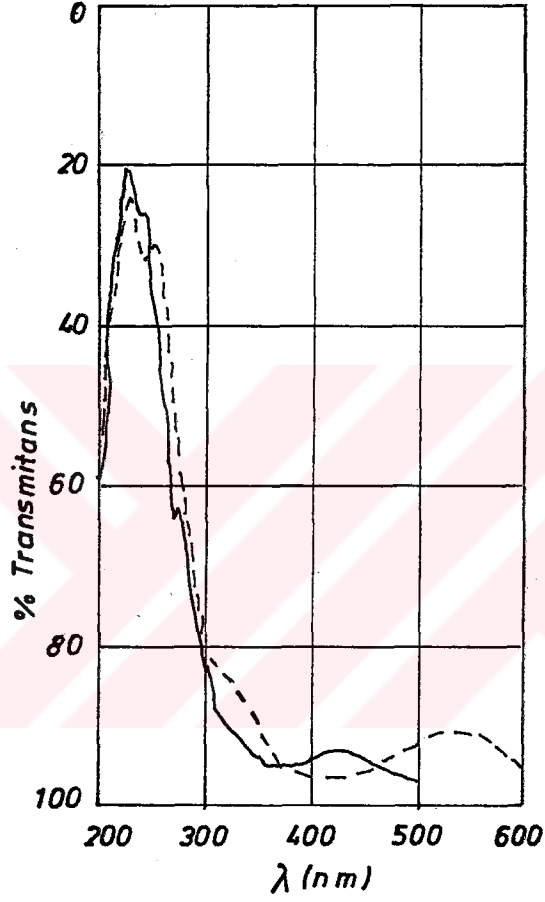
Tüm bu bulgulara dayanarak B<sub>2</sub> maddesinin 1,2-dihidroksiantrakinon (alizarin) olduğu saptanmıştır.



B<sub>2</sub> maddesi (1,2- dihidroksiantrakinon)



Şekil-15: B<sub>2</sub> Maddesinin IR Grafiği



Şekil-16: B<sub>2</sub> Maddesinin UV Grafiği

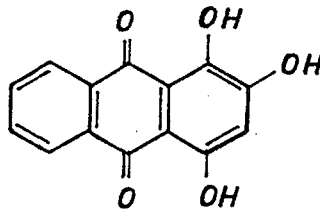
### B<sub>3</sub> MADDESİ

Kırmızı iğne kristaller görünümünde olup, %5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde turuncu-kırmızı, %5 lik NaOH çözeltisinde kırmızı-mor renkte çözünmektedir. Bu durum maddenin β-hidroksil grubu taşıdığını göstermektedir.

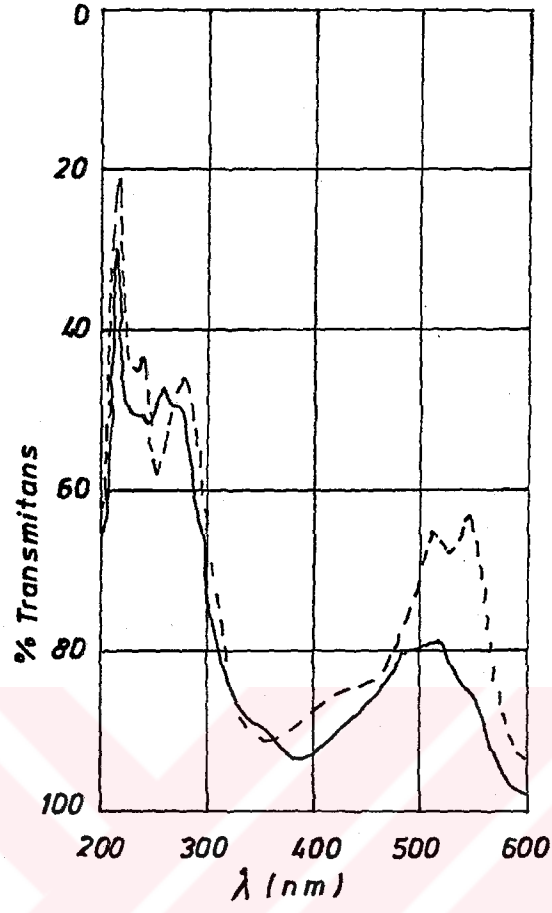
UV Spektrumunda (Şekil 17) ( $\lambda_{\max}$  EtOH) 218, 254, 290 (sh) nm de, görünür bölgede ise 458 (sh), 485, 520 nm de maksimum absorpsiyon bantları bulunmaktadır. 520 nm deki Bant NaOH ilavesi ile 544 nm e kaymaktadır.

Elimizde bulunan standart purpurin maddesiyle B<sub>3</sub> maddesinin farklı sistemlerle yapılan İTK tetkiklerinde aynı R<sub>f</sub> değerlerini ve renkleri verdiği tespit edilmiştir. Görünür bölgedeki 485 ve 520 nm deki absorpsiyon α-hidroksillerin varlığını göstermekte ve NaOH ilavesi ile absorpsiyon 544 nm e kaymaktadır. Bu durum B<sub>3</sub> maddesinin 1,2,4-trihidroksil grubu taşıdığını doğrulamaktadır (21). B<sub>3</sub> Maddesinin UV spektrumu değerleri, 1,2,4-trihidroksiantrakinon (purpurin) için literatürde verilen değerlere de uygunluk göstermektedir (21).

Tüm bu bulgulara dayanarak B<sub>3</sub> maddesinin 1,2,4-trihidroksiantrakinon (purpurin) olduğu saptanmıştır.



B<sub>3</sub> maddesi (1,2,4-trihidroksiantrakinon)



Şekil-17: B<sub>3</sub> Maddesinin UV Grafiği

#### B<sub>4</sub> MADDESİ

Standart maddelerle yapılan kromatografik tetkikler B<sub>4</sub> maddesinin 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit (pseudopurpurin) olabileceğini göstermiştir. Farklı sistemlerde saptanan R<sub>f</sub> değerleri ve gözlenen renkler standart madde ile tamamen aynı olup, literatürde verilen R<sub>f</sub> değerlerine ve renklere uygunluk göstermiştir (33,40). Ayrıca kum banyosu üzerinde E.N. aşularak yapılan dekarboksilasyon sonucu B<sub>4</sub> maddesinin 1,2,4-trihidroksiantrakinon (purpurin) maddesine dönüştüğü gerek bakiye, gerekse süblime olan kısımda yapılan ITK tetkikleri ile tespit edilmiştir (17). Açıklanan bulgulara dayanarak B<sub>4</sub> maddesinin 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit (pseudopurpurin) olduğu saptanmıştır.



B<sub>4</sub> maddesi (1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-karboksilik asit)

Böylece doğal boyamacılıkta çok kullanılan Rubia tinctorium ile aynı cinsten olan ve sadece yurdumuzda yetişen Rubia davisiana üzerinde yaptığımız fitokimyasal incelemeler sonucunda sekiz antrakinon izole edilerek yapısı aydınlatılmış olmaktadır. Tezin bundan sonraki bölümünde Rubia davisiana bitkisinin boyama nitelikleri ve boyama niteliklerinin Rubia tinctorium'la karşılaştırılması yer almaktadır.



## 2.6. RUBIA TÜRLERİNİN BOYACILIKLA İLİŞKİSİ

### 2.6.1. BOYARMADDE TARİHÇESİ

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

İnsanlar doğal elyaf olan pamuğu, yünü, ipeği, keteni daha tarihin ilk çağlarında boyamaya başlamışlardır. Kullanılan boyarmaddeler ise ya bitkilerden, ya hayvanlardan, ya da topraktan elde edilmekteydi. Bilinen en eski boyarmaddeler indigofera bitkilerinden elde edilen indigo, Rubia tinctorium'dan elde edilen alizarin, bir salyangozdan elde edilen purpur, cochenille böceğinden elde edilen karmin asidi (40), topraktan elde edilen krom sarısı ( $PbCrO_4$ ), schweifurt yeşili ( $Cu_3AsO_4$ ), zencefre ( $HgS$ ) vs. dir (41).

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

### 2.6.2. DOĞAL VE SENTETİK BOYARMADDELERİN KARŞILAŞTIRILMASI

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

4. Doğal boyarmaddelerle en çok sarı, kırmızı, kahve rengi gibi sınırlı renkler elde edilebilmektedir. Ara renkler bu renklerin karışımları ile elde edilebilmekte ise de, renk skalası oldukça dardır.

5. Boyama için fazla miktarda doğal boyarmaddeye (mal ağırlığına göre %50-100) ihtiyaç vardır. Halbuki aynı renk şiddeti, sentetik boyarmaddeler ile çok küçük miktarlarla (mal ağırlığına göre %2-3 gibi) 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 bulduklarında suda çözünebilirler. Bu durum 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 olduklarından 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 (42). Haslık değeri yüksek olan boyarmaddelerle çalışıldığında, solmalar olmamaktadır.
2. Kırsal kesim için, doğal boyarmaddelere nazaran daha pahalıdır.

### 2.6.3. BOYARMADELERDE RENKLİLİK

Bir ışık kaynağından gelen ışık, cisimlere çarptığında, cisimler kimyasal yapılarına bağlı olarak bu ışığın belirli dalga boylarını absorplar, komplementerini ise geri verirler. Eğer komplementer 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, ultraviole lambası vs. olabilir. Işık kaynağı değiştiğinde absorbe edilen ışığın dalga boyları değişeceğinden, aynı cisim farklı ışık kaynaklarıyla farklı renklerde görülür. Cisimlerin güneş ışığından absorpladıkları dalga boyuna göre ne renk görüleceği Tablo 5'te verilmiştir - tir (43).

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

Boyarmaddelerde ve tüm cisimlerde renklilik konusunda çeşitli görüşler mevcuttur.

Witt'in kromofor-oksochrom grup teorisine göre organik renkli cisimler  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $\text{>C}=\text{O}$ ,  $\text{>C}=\text{C}<$ ,  $\text{>C}=\text{S}$ ,  $\text{>C}=\text{NH}$ .

gruplarından birini veya birkaçını ihtiva eden renk verici kromofor grupları, ayrıca -OH, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COOH gibi süstitüentlerden oluşan kromofor grubun rengini kuvvetlendiren oksokrom grupları içerirler. Oksokrom gruplar ayrıca boyarmaddenin suda çözünmesini ve elyafa karşı afinitesini sağlarlar (43).

Spektroskopik incelemelerle bütün cisimlerin radyasyon absorpladıkları görülmüştür. Absorplanan enerji ne kadar düşükse dalga boyu o kadar büyük olur.  $E=h.\gamma=h.\frac{c}{\lambda}$ . Enerjisi en düşük bağlar II bağlarıdır. Moleküldeki II bağlarının sayısı arttıkça enerjileri daha da küçülür, görünür alana kaymaları kolaylaşır.

Sonuç olarak organik boyarmaddelerde renklilik kromofor-oksokrom grupların varlığına ve konjuge çifte bağların sayısına bağlıdır diyebiliriz.

#### 2.6.4. BOYARMADELERİN SINIFLANDIRILMASI

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, İndigoid, Antrakinin, Ftalosiyanın vs. gibi sınıflar bulunur (43).

Araştırma için seçilen R. davisiana bitkisi antrakinin boyarmaddeleri grubundan boyarmaddeler içermektedir.

b) Uygulanışlarına göre sınıflandırmada boyama ve baskı metodları aynı olan ve çok kere birbirine yakın haslık özellikleri gösteren boyarmaddeler aynı grup altında toplanırlar. Boyama özelliklerine göre Direkt, Küpe, Kükürt,

Naftol, Reaktif, Oksidasyon, Asit, Bazik, Mordan, Krom, Metal Kompleks, Dispers, Pigment boyarmadde grupları bulunmaktadır (43).

Araştırma konusu olan *R. davisiana* bitkisinin mordan boyarmaddeler grubundan boyarmaddeler içerdiği saptanmıştır. Bu boyarmaddelerin metal kompleksleri ise pigment boyarmadde olarak kullanılmaktadır (13).

Doğal veya sentetik antrakinonlar tekstil boyacılığında önemli yer tutmaktadır. Sentetik olarak elde edilen çeşitli antrakinoid boyarmaddeler küpe, pigment, asit, mordan, metal kompleks, dispers ve bazik boyarmadde gruplarında uygulanmaktadır (43).

#### 2.6.5. MORDAN BOYARMADELERİ

Mordan boyarmaddeleri mordan adı verilen metal katyonlarıyla 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  $K_2Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ;  $K_2Cr_2O_7$ ;  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ;  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  vs (44).

Mordan boyarmaddeler kimyasal bakımdan azo; antrakinon; trifenilmetan; ksanten yapılarında boyarmaddeler içerirler. Antrakinoid tiplerin ilk üyesi alizarindir. Farklı mordanlarla değişik renkler verebilir (poligenetik özellik). Alizarin doğal olarak bazı bitkilerde mevcut olup sentetik olarak ta elde edilmiştir. Alizarinden sonra birçok antrakinoid boyarmadde sentezi yapılmıştır (41).

#### 2.6.5.1. MORDANLAMA VE BOYAMA METODLARI

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 asit boyarmaddeleri gibi boyanır, daha sonra mordan maddesiyle muamele edilerek lak teşkil edilir.

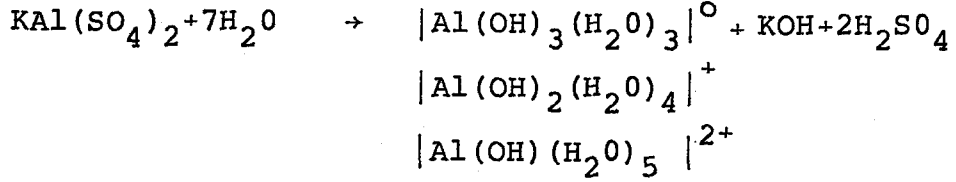
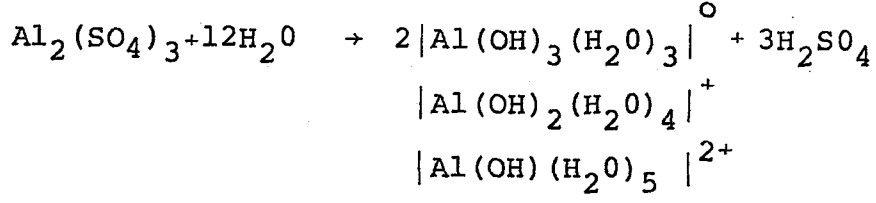
En iyi sonuçlar ön mordanlama metodu ile elde edilmektedir (44).

#### 2.6.5.2. MORDANLAMA VE BOYAMA MEKANİZMASI

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

Yün Elyafının Mordanlanma ve Boyanması:

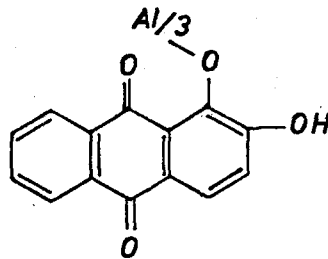
Yünün mordanlanmasında, mordan yünle kaynatılarak elyafa çektirilir. Boyama uygulamalarında mordan olarak en çok alüminyum tuzları kullanıldığından ilgili reaksiyonlar sadece alüminyum tuzları ile verilmiştir. Alüminyum tuzu olarak  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  veya  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (şap)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



Nötral veya asidik ortamda, yündeki karboksil grupları alüminyum iyonlarıyla bağ teşkil eder (43).

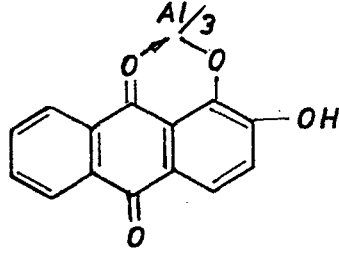
Mordanlama banyosuna ilave edilen potasyum hidrojen tartarat (krem tartar), okzalik asit, laktik asit gibi indirgen maddeler kelatlaşma etkileri nedeniyle metal iyonlarını yünden alır, çözeltiye verirler. Böylece migrasyonu kolaylaştırarak düzgün mordanlamayı sağlarlar (43).

Mordanlanan yün kurutulularak mordanın elyafa iyice nüfuzu sağlanır, daha sonra boyanmak üzere boyarmadde çözeltisiyle kaynatılır. Bu esnada mordan maddesinin yünle olan bağı kopar ve boyarmadde molekülleriyle 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.

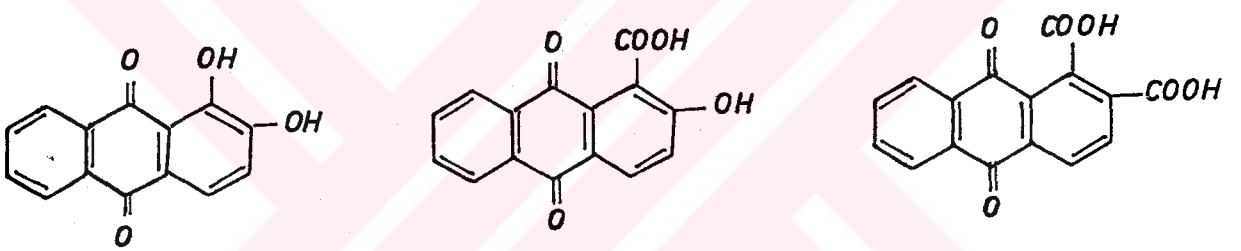


İkinci basamakta ise koordinatif bağ meydana gelir. Kinon oksijeni alüminyuma 2 elektronunu verir (43,45).





Alüminyumun koordinasyon sayısı 6 olduğundan bu şekilde üç boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturabilir. Metal-boyarmadde kompleksi yüne Van der Waals kuvvetleri ile bağlanır. Antrakinon mordan boyarmaddeleri karbonil grubuna göre orto mevkiinde aşağıdaki grupları içerirler. Böylece daha stabil kelat bağları teşkil ederler (46).



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

#### Pamuk Elyafının 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 (41). Pamuğun mordanlanmasında değişik metodlar vardır.

Pamuklu kumaş metal mordandan önce 'Türk Kırmızısı Yağı' ile mordanlanabilir. Türk kırmızısı yağı sodyum veya

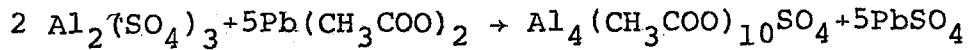
amonyum rizinat yapısında olup, reaksiyona girmemiş hint yağı, trizin asidi, dioksistearin asidi ve onun sulfo esteri, di ve polirizin asidi karışımlarına tekabül eder (46). Hava veya buhar etkisiyle kolayca ayrışır ve çok stabil biçimde elyafla birleşen, kolayca uzaklaştırılamayan yüksek molekül ağırlıklı komplekslere dönüşür. Günümüzde hala Türk kırmızısı yağının fonksiyonu tam olarak açıklığa kavuşmamış olmakla birlikte, dispergatör etkisi olduğu düşünülmektedir (47).

Pamuklu kumaş tanenle de mordanlanabilir. Tanen mazi, sumak yaprağı gibi bitkilerde doğal olarak bulunup, temel olarak elajik asidi içerir. Tanende bol hidroksil grupları bulunduğundan mordanlama etkisinin olduğu düşünülmektedir. Fakat tanenle mordanlama tanenin gri renk vermesinden dolayı rengin kirlenmesine neden olmaktadır (48). Bizim uygulamamızda ise tanenle yapılan boyamaların daha iyi egalize olduğu gözlenmiştir.

Metal tuzlarıyla mordanlama da yünden farklılık gösterir. Yün için  $Al_2(SO_4)_3$  kullanılabilmesine karşın, pamukta bazik türevleri kullanılır (46). Bu türevler  $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$ ;  $Al_2(SO_4)(OH)_4$ ;  $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$  olabilir.

Normal  $Al_2(SO_4)_3$  %13  $Al_2O_3$  e;  $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$  %51  $Al_2O_3$  e;  $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$  ise %58.7  $Al_2O_3$  e tekabül edecek şekilde pamukta hidroliz olmaktadır (46). Sonuç olarak  $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$  ve  $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$  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.

$Al(CH_3COO)_2OH$  in %50  $Al_2O_3$  e tekabül edecek 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 teşkili elyaf içinde gerçekleştirilir. Metal-boyarmadde kompleksi Van der Waals kuvvetleri ile selüloza bağlanır. Eğer pamuk Türk kırmızısı yağı ve tanenle de mordanlanmışsa, metal-boyarmadde kompleksi bu moleküllerle de birleşerek hacmi genişler, dolayısıyla elyafı kolayca terkedemez. Bu şekilde yıkama haslığı oldukça yüksek olan boyamalar elde edilebilir.

#### 2.6.6. BOYARMADDE HASLIKLARI

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 vs. haslıklarıdır.

Haslık tayinlerinin farklı oluşu ülkeler arasında sorunlar 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 Değerlendirilmesi: Işık haslığı 8, diğer haslıklar 5 üzerinden değerlendirilir.

Işık haslığında 8=Fevkalade, 7=Mükemmel, 6= Çok iyi, 5=iyi, 4=Oldukça iyi, 3=Orta, 2=Az, 1=Çok az anlamındadır.

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

Haslık testi uygulanan boyanmış tekstil malzemelerinin haslıkları gri ölçekle değerlendirilir.

#### 2.6.7. RUBIA DAVISIANA EHREND. BİTKİSİ İLE BOYAMADA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Rubia davisiana Ehrend. bitkisinden elde edilen antra-kinonların yapısı aydınlatılarak bunlardan  $A_2$ ,  $B_2$  maddelerinin alüminyum komplekslerinin pigment,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  maddelerinin doğal ve mordan boyarmaddesi olarak kullanıldıkları tespit edilmiştir (13,49). Bunun üzerine geleneksel boyama yöntemleri ile hayvansal elyafa örnek olarak yün, bitkisel elyafa örnek olarak ta pamuk R.davisiana kökü ile boyanmış ve haslıkları tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 8'de görülmektedir. Ayrıca yaygın kullanılan alüminyum mordan dışında, bazı geçiş elementlerinin tuzlarıyla da mordanlama yapılarak elde edilen renkler saptanmıştır.

Rubia cinsinin en çok kullanılan türü olan Rubia tinctorium ile de yün ve pamuk elyafı boyanarak haslık tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 9'da görülmektedir. Tablo 8 ve Tablo 9'daki R. davisiana ve R. tinctorium ile yapılan boyamaların haslık değerleri karşılaştırıldığında, birbirine yakın oldukları görülmektedir. Bu tablolardaki verilere göre R. davisiana bitkisinin de R. tinctorium gibi yün mordan boyarmaddesi olarak kullanılabileceği söylenebilir.

R. tinctorium bitki köklerinin alüminyum tuzuyla mor-  
danlandığında yünü turuncu-kırmızı, R. davisiana'nın ise  
kahverengi olarak boyadığı gözlenmiştir. Ülkemizde yetişen  
ve yünü kahverengi boyayan bitkilerin başlıcaları ceviz  
(Juglans regia), kına (Lawsonia inermis) ve kızılağaç (Alnus  
glitonas) tır (44). Bu bitkilere R. davisiana Ehrend. de  
tarafımızdan eklenmiş olmaktadır. Yün elyafının doğal boyar-  
maddelerle boyanması hem kolay hem de bu konuda yayınlar mev-  
cuttur. İnsanlık tarihi boyunca yünden daha çok kullanılan  
pamuk elyafının doğal boyarmaddelerle boyanması ise hem daha  
zordur, hem de bu konuda yeterli yayına rastlanmamaktadır.  
Örneğin Dünya'da meşhur olan 'Türk Kırmızısı' R. tinctorium'  
la yapılan pamuk boyamacılığı olup boyama metodu yerli yayın-  
lardan bulunamamış, ancak dış yayınlardan temin edilebilmiş-  
tir (47,50). Bu çalışma ile kendi adımızı taşıyan, atalarımı-  
zın boyacılık konusundaki sezgi ve becerileriyle yarattıkları  
ve Dünya'ya yaydıkları 'Türk Kırmızısı' boyama metodu da yer-  
li literatüre kazandırılmış olmaktadır. Doğal boyarmaddelerle  
pamuk elyafı boyandığında, ölçülen haslık değerlerinin boyama  
metoduna ve metodun uygulanışına bağlı olduğu gözlenmiştir.  
Bu konuyla ilgili olarak yapılan literatür taramasında da ay-  
nı gözlem vurgulanmaktadır (13). Pamuk üzerindeki en iyi has-  
lık değerleri (c) metodu ile alınabilmektedir. Fakat deneysel  
bölümde açıklandığı gibi, bu metod işlemlerin tekrarına ve  
koşullara bağlı olarak 10-20 gün gibi bir boyama sürecini ge-  
rektirmektedir. Günümüzde sentetik boyarmaddelerle pamuk el-  
yafının boyama sürecinin 1-2 saat olduğu düşünülürse (a), (c)  
gibi boyama metodlarının pratik olmaktan daha çok, tarihi de-  
ğer taşıdıkları söylenebilir. Sonuç olarak R. davisiana Eh-  
rend. bitkisinin ancak uzun süren işlemler neticesinde iyi  
bir pamuk boyarmaddesi olabileceği gözlenmiştir. R. davisia-  
na Ehrend. bitkisi ile pamuk ta yün gibi kahverengi tonlarda  
boyanmaktadır.

R. davisiana Ehrend. ve R. tinctorium L. bitkileri  
genelde benzer antrakinonları içermelerine karşın,

R. davisiana yünü kahverengi, R. tinctorium ise turuncukırmızı renkte boyamaktadır. İleriki çalışmalarda R. davisiana bitkisi taşıdığı flavon tipi maddeler bakımından da incelenerek bu duruma açıklık getirilmeğe çalışılacaktır.



### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. GENEL TEKNİKLER

##### 3.1.1. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER

###### 3.1.1.1. SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ

###### Adsorban:

Kieselgel 60 (parçacık büyüklüğü 0.063-0.200 mm) (70-230 mesh, Merck).

###### Sütunların Hazırlanması:

Ekstre miktarına uygun çap ve uzunlukta (3x70 cm) cam sütunlar kullanıldı.

###### Silikajel Sütun:

Sütuna yerleştirilecek ekstrenin yaklaşık 60 katı kadar silikajel tartıldı. Çok az bir kısım silikajel, yoğunlaştırılmış ekstre çözeltisiyle homojen bir şekilde karıştırılıp önce oda temperaturünde, sonra vakum etüvünde tamamen kurutuldu. Silikajel adsorban, sütun boyunun 2/3'ünü dolduracak şekilde doldurulup üzerine kurutulan ekstre-adsorban karışımı ilave edildi ve sütun organik çözücülerle yıkandı.

Asitli Silikajel: 150 g Silikajel, 500 ml 0,5 N okzalik asit ile yarım saat çalkalandı, süzüldü, kurutuldu. Yaklaşık iki gün sonra 90°C lik etüvde yarım saat aktive edildi. Yukarıda belirtildiği gibi sütun hazırlandı.

### 3.1.1.2. İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ

#### Adsorbanlar:

Silikagel G (Kieselgel 60 G, Merck)

Silikagel HF<sub>254</sub> (Kieselgel 60 HF<sub>254</sub>, Merck)

DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (0.2 mm, Merck)

DC-Mikropolyamidfolien TLC, F 1700 (Schleicher & Schuell).

DC-Alufolien Polyamid 11, F<sub>254</sub> (0.15 mm, Merck)

#### Plakların Hazırlanması:

70 g Silikajel G, 140 ml distile su ile 5 dakika sürekli çalkalandı. Camag plak kaplama aygıtıyla, (5x20 cm) (20x20 cm) boyutlarındaki cam plakların üzerine 0.25 ve 0.50 mm kalınlıkta kaplandı. Oda ısısında kurutulup 105°C lik etüvde 1 saat tutularak aktive edildi. İTK Tetkiklerinde 0.25 mm kalınlığındaki plaklar, preparatif ayırmalarda ise 0.50 mm kalınlığındaki plaklar kullanıldı. Hassas ayırmalarda ise alüminyum tabaka üzerine özel olarak kaplanmış (0.2 mm) hazır plaklar kullanıldı.

### 3.1.1.3. KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ

Kağıt kromatografisinde 'Whatman No 1' tipi kağıt kullanıldı.

### 3.1.2. SPEKTRAL YÖNTEMLER

#### 3.1.2.1. UV SPEKTROSKOPİSİ

Spektrumlar 'Varian Techtron 634 UV-Visible Spectrophotometers', 'Varian Techtron 635 UV-Visible Spectrophotometers', 'Perkin-Elmer 330 (UV/Vis)', 'Varian DMS 90 (UV/Vis)' aygıtlarında 1 cm lik kuvars küvetlerde alındı. Ölçmeler bileşiklerin etanoldeki çözeltilerinde yapıldı.



### 3.1.2.2. IR SPEKTROSKOPİSİ

IR Spektrumları NaCl kristalleri arasında ya da KBr tabletleri hazırlanarak 'Perkin Elmer Model 98 Infrared Spectrophotometer', 'Perkin Elmer 983 (IR)', 'Perkin Elmer 177 (IR)' aygıtlarında alındı.

### 3.1.2.3. $^1\text{H}$ NMR SPEKTROSKOPİSİ

$^1\text{H}$  NMR Spektrumları 'Bruker AC 200 MHz' aygıtında alındı. Çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanıldı. İç standart olarak tetrametil silan (TMS) ilave edildi.

### 3.1.2.4. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

Kütle spektrumu 'MS-MAT 711 (Varian) (70 eV)' aygıtında alındı.

### 3.1.3. ERİME DERECESESİ

Bileşiklerin erime dereceleri Reichert firmasının Kofler model aygıtında temperatur ayarı yapılmadan ölçüldü.

### 3.1.4. BELİRTEÇLER

1.  $\text{NH}_3$  Buharları: Konsantre  $\text{NH}_3$  çözeltisi buharları.
2. Borntraeger Belirteci: Potasyum hidroksitin metanol-su 1:1 deki %5 lik çözeltisi (51).
3. Shibata Belirteci:  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ın metanoldeki %0.5 lik çözeltisi (26).
4. Uranil Asetat: Uranil asetatın su-metanol 1:1 deki %1 lik çözeltisi (40).

### 3.1.5. KULLANILAN ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİ

- I. Petrol Eteri-Etil Asetat (35:15)
- II. Metanol
- III. Benzen-Kloroform-Etil Asetat-Asetik Asit (4:4:1.5:0.5)
- IV. Benzen
- V. Hekzan-Kloroform-Metanol (7:2:1)
- VI. Metil Etil Keton-Formik Asit (95:5)
- VII. Kloroform
- VIII. Metanolle doyurulmuş petrol eteri (45-70°C)

### 3.1.6. YAPILAN İŞLEMLER

#### 3.1.6.1. BİTKİNİN TÜKETİLMESİ

Rubia davisiana bitkisi Temmuz 1985 tarihinde Antalya-Elmalı'dan toplandı ve bitki Prof.Dr. Ertan Tuzlacı tarafından teşhis edildi (MARE 89).

Çalışmada bitkinin toprak altı kısımları (kökleri) kullanıldı. Kaba toz edilmiş 520 g kuru kök sokslet apareyinde etanol ile renksizliğe kadar tüketildi, vakumda yoğunlaştırılarak koyu kıvamlı 37 g ekstre elde edildi.

#### 3.1.6.2. ANTRAKİNONLARIN TÜKETİLMESİ

Etanol ekstresinden 15 g alındı, sütun kromatografisi ile fraksiyonlandırılmak üzere 600 ml kadar su ile akıcı hale getirildi ve 300 ml lik kısımlar halinde ayırma hunisi yardımıyla petrol eteri ile renksizliğe kadar ekstre edildi. Petrol eteri ekstresinin İTK tetkikleri antrakinonlar bakımından zengin olmadığını gösterdiğinden çalışılmadı. Geriye kalan sulu faz yine 300 ml lik kısımlar halinde renksizliğe kadar benzenle tüketildi. Benzen fazları birleştirildi, vakumlu distilasyon

aygıtında distillendi, 2.2 g benzen ekstresi elde edildi. Benzen ekstresinin İTK tetkikleri antrakinonlar bakımından zengin olduğunu gösterdiğinden sütun kromatografisi ile fraksiyonlandırıldı.

### 3.1.6.2.1. SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ

2.2 g Benzen ekstresi asetonda çözüldükten sonra bir miktar silikajel ile karıştırılıp kurutuldu ve uygun şekilde hazırlanan silikajel sütundan (3x70 cm boyutlarında) fraksiyonlandırıldı. Tablo 6'da belirtilen çözücü sistemleri ile 100 ml lik fraksiyonlar halinde 262 fraksiyon toplandı. Fraksiyonlar silikajel ve poliamit İTK ile I ve II no lu çözücü sistemleri kullanılarak kontrol edildi ve benzer olanlar birleştirildi. Böylece 10 fraksiyon grubu elde edildi. Karışım halinde bulunan antrakinonlar preparatif silikajel plaklarda çeşitli çözücü sistemleri kullanılarak birbirinden ayrıldı ve temizlendi. Elde edilen fraksiyon grupları ve maddeler Tablo 6'da görülmektedir.

Elde Edilen Fraksiyonlar	Elde Edilen Maddeler	Kullanılan Çözücü Sistemleri
1-5	-	Petrol Eteri
6-11	-	Benzen
12-19	A <sub>1</sub>	Benzen
20-48	A <sub>2</sub>	Benzen
49-126	-	Benzen
127-149	A <sub>3</sub> , A <sub>4</sub>	Benzen
150-211	A <sub>3</sub> , A <sub>4</sub>	Kloroform
212-227	-	Kloroform
228-241	-	Kloroform-Alkol 1:1
242-262	-	Alkol

Sütun Kromatografisi Fraksiyon Gruplarının Saflaştırılması:

1-5 Fraksiyon grubunda antrakınon bulunmadığı saptandığından çalışılmadı.

6-11 Fraksiyon grubu çok az miktarlarda antrakınon içerdiğinden çalışılmadı.

12-19 Fraksiyon grubundaki A<sub>1</sub> maddesi preparatif silikajel plaklarda I no'lu çözücü sistemi kullanılarak, eser miktarlardaki diğer antrakınonlardan ayrıldı, saflaştırıldı ve etanolden kristallendirildi (20 mg).

#### A<sub>1</sub> MADDESİ

Sarı-turuncu renkli, iğne şeklinde kristaller.

E.N. 185°C.

	ITK ile Leke Renkleri	
	<u>Poliamid Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>
Görünür Renk	Sarı (kanarya sarısı)	Sarı (kanarya sarısı)
UV <sub>366nm</sub>	Sarı-turuncu	Sarı-turuncu
NH <sub>3</sub> Buharları	Sarı (kanarya sarısı)	Sarı (kanarya sarısı)
Borntraeger belirteci		Kırmızı

R<sub>f</sub>=0.77 (Silikajel, sistem No=I)

R<sub>f</sub>=0.69 (Silikajel, sistem No=IV)

R<sub>f</sub>=0.66 (Poliamid, sistem No=II)

%5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile çözünmedi.

%5 lik NaOH ile kırmızı-pembe renk vererek çözüldü.

IR Spektrumu (Şekil 1):

v <sub>max</sub> 2920 cm <sup>-1</sup>	C-H gerilim
1670 cm <sup>-1</sup>	C=O gerilim (serbest)
1637 cm <sup>-1</sup>	C=O gerilim (kelatize)
1593 cm <sup>-1</sup>	aromatik C=C gerilim

$\nu_{\max}$  1355  $\text{cm}^{-1}$  OH eğilme  
1200  $\text{cm}^{-1}$  fenolik hidroksil C-O gerilme

UV Spektrumu (Şekil 2):

$\lambda_{\max}$  (EtOH) 226, 256, 270, 330, 404 nm

$^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (Şekil 3):

$\delta$  (ppm) 2.4- $\text{CH}_3$  (3H, s)  
7.55-8.31 altı aromatik proton  
7.77 ( $\text{H}_3$ , d, J=10 Hz)  
7.80 ( $\text{H}_4$ , d, J= 9 Hz)  
7.55 ( $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ , brd, J=9 Hz)  
8.31 ( $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_8$ , m)

20-48 Fraksiyon grubundaki  $\text{A}_2$  maddesi preparatif silikajel plaklarda I ve III no lu çözücü sistemleri kullanılarak yanındaki antrakinonlardan ayrıldı ve etanolden kristallendirildi (16 mg).

$\text{A}_2$  MADDESİ :

Turuncu renkli, iğne kristaller. E.N 200-203°C.

	ITK ile Leke Renkleri		
	Poliamid Plak	Silikajel Plak	Kağıt Kromatografisi
Görünür Renk	Turuncu	Turuncu	Turuncu
UV <sub>366</sub> nm	Sarı-turuncu (parlak)	Sarı-turuncu (parlak)	Turuncu
$\text{NH}_3$ buharları	Vişne kırmızı-pembe	Pembe-vişne kırmızı	
Borntraeger belirteci	Mor	Mor	
Shibata belirteci			Mor

$R_f=0.66$  (Silikajel, sistem No=I)

$R_f=0.77$  (Silikajel, sistem No=IV)

$R_f=0.49$  (Poliamid, sistem No=II)

$R_f=0.85$  (Kağıt, sistem No=VIII)

%5 lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile çözünmedi.

%5 lik NaOH ile mor renk vererek çözündü.

IR Spektrumu (Şekil 4):

$\nu_{\max}$  1628  $\text{cm}^{-1}$  C=O gerilim (kelatize)  
1585  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C=C gerilim  
1355  $\text{cm}^{-1}$  OH eğilme  
1230  $\text{cm}^{-1}$  fenolik hidroksil C-O gerilme

UV Spektrumu (Şekil 5):

$\lambda_{\max}$  (EtOH) 220, 252, 278, 330 (sh), 480 nm

$\lambda_{\max}$  (EtOH+NaOH) 560 nm

$^1\text{H}$  NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) (Şekil 6):

$\delta$  (ppm) 7.12-8.36 altı aromatik proton

7.80 ( $\text{H}_3$ , d, J=9 Hz)

7.83 ( $\text{H}_2$ , d, J=9 Hz)

7.12 ( $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ , brd, J=9 Hz)

8.36 ( $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_8$ , m)

49-126 Fraksiyon grubundan çok az miktarlarda antra-kinonlar elde edildiğinden çalışılmadı.

127-149 Fraksiyon grubunda  $\text{A}_3$  ve  $\text{A}_4$  maddeleri elde edilebilecek miktarlarda fakat oldukça karışık olarak gözlen-  
di. Bu maddeler, preparatif silikajel plaklarda I, III ve V  
no lu çözücü sistemleri kullanılarak birbirinden ayrıldı, te-  
mizlendi, daha sonra metanolden kristallendirildi.

150-211 Fraksiyon grubunda da  $A_3$  ve  $A_4$  maddeleri elde edilebilecek miktarlarda ve diğer maddelerle karışık olarak gözlemlendi. Bu fraksiyon grubunda  $A_4$  maddesinin daha fazla bulunduğu görüldü.  $A_3$  ve  $A_4$  Maddeleri yine preparatif silika-jel plaklarda I, III ve V no lu çözücü sistemleri kullanılarak birbirinden ayrıldı, temizlendi ve metanolden kristallendirildi. Her iki fraksiyon grubundan elde edilen  $A_3$  ve  $A_4$  maddeleri birleştirildi  $A_3$  (14 mg),  $A_4$  (18 mg).

### $A_3$ MADDESİ

Sarı-turuncu renkli, iğne kristaller. E.N.254-255°C.

	ITK ile Leke Renkleri	
	<u>Poliamit Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>
Görünür Renk	Sarı-turuncu	Sarı-turuncu
UV <sub>366 nm</sub>	Turuncu (parlak)	Turuncu (Parlak)
NH <sub>3</sub> buharları	Turuncu (koyu)	Turuncu (koyu)
Borntraeger belirteci	Karmen kırmızısı	Tuğla kırmızısı
$R_f=0.26$ (Silikajel, sistem No=I)		
$R_f=0.36$ (Silikajel, sistem No=V)		
$R_f=0.38$ (Poliamit, sistem No=II)		

%5 lik  $Na_2CO_3$  ile pembe-kırmızı renk vererek çözüldü.

%5 lik NaOH ile pembe-kırmızı renk vererek çözüldü.

IR Spektrumu (Şekil 7):

$\nu_{max}$	3410 $cm^{-1}$	OH gerilim
	1670 $cm^{-1}$	C=O gerilim (serbest)
	1635 $cm^{-1}$	C=O gerilim (kelatize)
	1598,1580,1460 $cm^{-1}$	C=C gerilim
	1378, 1362 $cm^{-1}$	OH eğilme
	1275 $cm^{-1}$	fenolik hidroksil C-O gerilim

UV Spektrumu (Şekil 8):

$\lambda_{\max}$  (EtOH) 220, 246, 274, 410, 425 (sh) nm

A<sub>4</sub> Maddesi:

Sarı renkli, prizmatik kristaller. E.N. 150-155°C.

Görünür Renk	ITK ile Leke Renkleri	
	<u>Poliamid Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>
UV <sub>366</sub> nm	Sarı(kirli)	Sarı-Turuncu
NH <sub>3</sub> Buharları	Turuncu-Kahve- rengi	Kahverengi
Borntraeger belirteci	Turuncu (Koyu)	Turuncu
	Kırmızı	

R<sub>f</sub>=0.24 (Silikajel, sistem No=I)

R<sub>f</sub>=0.35 (Silikajel, sistem No=VII)

R<sub>f</sub>=0.50 (Poliamid, sistem No=II)

%5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile turuncu-kırmızı renk vererek çözüldü.

%5 lik NaOH ile turuncu-kırmızı renk vererek çözüldü.

d.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kırmızı renk vererek çözüldü.

Shibata belirteci ile turuncu-kırmızı renk vererek çözüldü.

IR Spektrumu (Şekil 9):

$\nu_{\max}$  3390 cm<sup>-1</sup> OH gerilim  
1665 cm<sup>-1</sup> C=O gerilim (serbest)  
1630 cm<sup>-1</sup> C=O gerilim (kelatize)  
1590, 1570, 1450 cm<sup>-1</sup> C=C gerilim  
1325 cm<sup>-1</sup> OH eğilme  
1280 cm<sup>-1</sup> Fenolik hidroksil C-O gerilim

UV Spektrumu (Şekil 10):

$\lambda_{\max}$  (EtOH) 225, 254, 275, 402 nm



<sup>1</sup>H NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>, TMS) (Şekil 11):

δ (ppm) 2.4-CH<sub>3</sub> (3H, s)  
4.15-OCH<sub>3</sub> (3H, s)  
13.15-OH (kelatize)  
7.48-8.15 dört aromatik proton  
7.6 (H<sub>5</sub>, d, J=2.5 Hz)  
8.07 (H<sub>7</sub>, d, J=2 Hz)  
7.48 (H<sub>3</sub>, d, J=8 Hz)  
8.15 (H<sub>4</sub>, d, J=8 Hz)

Kütle Spektrumu (Şekil 12):

m/e 284 (M<sup>+</sup>), 267, 266, 241, 213, 149

212-227; 228-241; 242-262 Fraksiyon gruplarında çok az miktarlarda madde karışımları bulunduğundan çalışılmadı.

### 3.1.6.2.2. PREPARATİF İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ

Sütun kromatografisi için hazırlanan etanol ekstresinin 5 gramı 150 ml su ile sulandırıldı (52).

a) Petrol Eteri Fazı: Sulandırılan etanol ekstrəsi birkaç kez (renksizliğe kadar) petrol eteri ile tüketildi. Petrol eterine geçen kısımlar birleştirilerek %5 lik NaOH çözeltisi ile renksizliğe kadar çalkalandı. Sodyum hidrok- sit fazına geçen kısımlar %5 lik HCl çözeltisi ile nötrali- ze edildi ve benzenle birkaç kez ekstre edildi, distillendi. Elde edilen ekstrenin (0.140 g) İTK ile yapılan tetkikleri, antrakinon bakımından zengin olmadığını gösterdiğinden üze- rinde çalışılmadı.

b) Benzen Fazı: Sulandırılan etanol ekstresi renksiz-liğe kadar benzenle tüketildi. Benzen fazı %5 lik NaOH ile birkaç kez çalkalandı. Antrakinonların geçtiği kırmızı-vişne

renkli sodyum hidroksit fazı %5 lik HCl ile nötralize edilerek benzenle ekstre edildi. Sarı renkli benzen fazları birleştirilerek distillendi. Elde edilen ekstrenin (0.230 g) İTK tetkikleri antrakınon taşıdığını gösterdiğinden ekstre 20x20 cm boyutlarında 0.5 mm kalınlığındaki silikajel plaklardan preparatif olarak I nolu çözücü sistemi ile kromatografiye edildi. Sonuçta başlıca A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> ve B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> maddelerinin preparatif olarak elde edilebileceği gözlemlendi. Ancak verim düşük olduğundan bu metodla çalışmak uygun görülmedi.

### 3.1.6.2.3. ASİTLİ SİLİKAJEL SÜTUN KROMATOĞRAFİSİ

Silikajel sütundan alizarin, purpurin gibi birden fazla hidroksil grubu taşıyan antrakınonlar elde edilemedi. Ancak preparatif ayırmalar sırasında alizarin, purpurin gibi antrakınonların varlığı anlaşılmıştı. Diğer taraftan yünden desorpsiyon yöntemine göre, R. davisiana ile boyanmış yün desorbe edilip İTK ile incelendiğinde alizarin, purpurin gibi polihidroksiantrakınonların varlığı gözlenmişti (40). Yapılan literatür araştırmaları sonucunda polihidroksiantrakınonların asitli silikajel sütundan elde edilebildiği anlaşıldığından (52), 150 g kök sokslet apareyinde alkolle ekstre edilip vakumlu distilasyon aygıtında distillendi. Elde edilen 22 g ekstre 500 ml kadar su ile sulandırılıp benzenle tüketildi, 2.7 g benzen ekstresi elde edildi. Benzen ekstresi asetonda çözüldükten sonra bir miktar silikajel ile karıştırılıp kurutuldu ve polihidroksiantrakınonların elde edilebilmesi için uygun şekilde hazırlanan asitli silikajel sütuna (3x70 cm boyutlarında) konuldu, Tablo 7'de belirtilen çözücü sistemleri ile 100'er ml lik fraksiyonlar halinde 260 fraksiyon toplandı. Toplanan fraksiyonlar silikajel ve poliamit plaklarda I, II, III no lu çözücü sistemleri kullanılarak kontrol edildi ve benzer fraksiyonlar birleştirildi. Böylece 6 fraksiyon grubu elde edildi. Fraksiyonlarda karışım halinde bulunan maddeler, preparatif silikajel plaklarda çeşitli

çözücü sistemleri kullanılarak birbirinden ayrıldı ve temizlendi. Elde edilen fraksiyon grupları ve maddeler Tablo 7'de görülmektedir.

Tablo-7. Asitli Silikajel Sütun Kromatografisi ile Elde Edilen Fraksiyonlar.		
Elde Edilen Fraksiyonlar	Elde Edilen Maddeler	Kullanılan Çözücü Sistemleri
1-12	-	Benzen
13-49	B <sub>1</sub>	Benzen
50-238	B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , B <sub>3</sub> , B <sub>4</sub>	Benzen
239-249	-	Benzen
250-254	-	Kloroform
255-260	-	Alkol

Asitli Silikajel Sütun Kromatografisi Fraksiyon Gruplarının Saflaştırılması:

1-12 Fraksiyon grubunda çalışılmaya değer miktarda antrakinon bulunmadığı saptandığından çalışılmadı.

13-49 Fraksiyon grubundaki B<sub>1</sub> maddesi, preparatif silikajel plaklarda sistem III kullanılarak ayrıldı, saflaştırıldı ve metanolden kristallendirildi (10 mg).

B<sub>1</sub> Maddesi:

Sarı-turuncu renkli, iğne şeklinde kristaller.

	İTK ile Leke Renkleri	
	<u>Poliamit Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>
Görünür Renk	Sarı	Sarı
UV <sub>366 nm</sub>	Sarı-turuncu	Turuncu
NH <sub>3</sub> buharları	Sarı-turuncu	Turuncu
Uranil Asetat belirteci	Kırmızı	

$R_f=0.48$  (Silikajel, sistem No=VI)  
 $R_f=0.13$  (Silikajel, sistem No=III)  
 $R_f=0.25$  (Poliamit, sistem No=VI)  
 $R_f=0.06$  (Poliamit, sistem No=II)

%5 lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile turuncu-kırmızı renk vererek çözüldü  
%5 lik NaOH ile turuncu-kırmızı renk vererek çözüldü.

IR Spektrumu (Şekil 13):

$\nu_{\text{max}}$  3285  $\text{cm}^{-1}$  OH gerilim  
2915,2850  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilim  
1718  $\text{cm}^{-1}$  karboksil C=O gerilim  
1670  $\text{cm}^{-1}$  karbonil C=O gerilim (serbest)  
1635  $\text{cm}^{-1}$  karbonil C=O gerilim (kelatize)  
1590, 1545  $\text{cm}^{-1}$  C=C gerilim  
1381  $\text{cm}^{-1}$  OH eğilme  
1270 fenolik hidroksil C-O gerilim

UV Spektrumu (Şekil 14):

$\lambda_{\text{max}}$  (EtOH) 248.5, 288, 420 nm  
 $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH+NaOH) 485 nm

50-238 Fraksiyon grubunda  $B_1, B_2, B_3, B_4$  maddeleri karışık olarak gözlemlendi.  $B_1, B_2, B_3$  Maddeleri preparatif silikajel plaklarda III no lu çözücü sistemi kullanılarak birbirinden ayrıldı, temizlendi, metanolden kristallendirildi.  $B_1$  maddesi 5 mg,  $B_2$  maddesi 15 mg,  $B_3$  8 mg olarak elde edilmelerine rağmen,  $B_4$  maddesi silikajel plaktan zorlukla ve çok az miktarda alınabildi. Bu nedenle  $B_4$  maddesi ancak kromatografik olarak ve dekarboksilasyon metodu ile saptanabildi. Bu gruptan elde edilen  $B_1$  maddesi, 13-49 fraksiyon grubundan elde edilen  $B_1$  maddesi ile birleştirildi.

B<sub>2</sub> Maddesi:

Turuncu-kırmızı renkli, iğne kristaller.

	ITK ile Leke Renkleri		Kağıt Kroma- tografisi
	Poliamid Plak	Silikajel Plak	
Görünür Renk	Sarı,zamanla sarı- mor	Mor	Menekşe
UV <sub>366</sub> nm	Kirli sarı-kahve- kırmızı	Mor	Menekşe
NH <sub>3</sub> buharları	Mor	Mor	
Uranil asetat belirteci	Mavi(grimsi)		
Shibata belir- teci			Menekşe

R<sub>f</sub>=0.79 (Silikajel, sistem No=III)

R<sub>f</sub>=0.91 (Poliamid, sistem No=VI)

R<sub>f</sub>=0.45 (Poliamid, sistem No=II)

R<sub>f</sub>=0.54 (Kağıt, sistem No=VIII)

%5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile mor renk vererek çözüldü.

%5 lik NaOH ile mor renk vererek çözüldü.

IR Spektrumu (Şekil 15):

v<sub>max</sub> 3340 cm<sup>-1</sup> OH gerilim  
1658 cm<sup>-1</sup> C=O gerilim (serbest)  
1628 cm<sup>-1</sup> C=O gerilim (kelatize)  
1585, 1440 cm<sup>-1</sup> C=C gerilim  
1390 cm<sup>-1</sup> OH eğilme

UV Spektrumu (Şekil 16):

λ<sub>max</sub> (EtOH) 230, 247, 278, 330, 435 nm

λ<sub>max</sub> (EtOH+NaOH) 576 nm

B<sub>3</sub> MADDESİ

Kırmızı, iğne şeklinde kristaller.

	ITK ile Leke Renkleri		
	<u>Poliamid Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>	<u>Kağıt Kromatografisi</u>
Görünür Renk	Koyu pembe	Koyu pembe	Pembe
UV <sub>366 nm</sub>	Pembe (parlak)	Koyu pembe	Pembe
NH <sub>3</sub> buharları	Koyu pembe	Koyu pembe	
Uranil asetat belirteci	Gri-mavi		
Shibata belirteci			Pembe

R<sub>f</sub>=0.73 (Silikajel, sistem No=III)

R<sub>f</sub>=0.80 (Poliamid, sistem No=VI)

R<sub>f</sub>=0.19 (Poliamid, sistem No=II)

R<sub>f</sub>=0.44 (Kağıt, sistem No=VIII)

%5 lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile turuncu-kırmızı renk vererek çözündü.

%5 lik NaOH ile kırmızı-mor renk vererek çözündü.

UV Spektrumu (Şekil 17):

λ<sub>max</sub> (EtOH) 218, 254, 290 (sh), 458 (sh), 485, 520 nm

λ<sub>max</sub> (EtOH+NaOH) 544 nm

B<sub>4</sub> MADDESİ

Kırmızı-kahve amorf madde.

	ITK ile Leke Renkleri	
	<u>Poliamid Plak</u>	<u>Silikajel Plak</u>
Görünür Renk	Koyu pembe	Koyu pembe
UV <sub>366 nm</sub>	Koyu pembe (parlak)	Koyu pembe
NH <sub>3</sub> buharları	Koyu pembe	Koyu pembe
Uranil asetat belirteci	Gri-mavi	

$R_f=0.04$  (Silikajel, sistem No=III)

$R_f=0.31$  (Poliamit, sistem No=VI)

$R_f=0.03$  (Poliamit, sistem No=II)

Dekarboksilasyon sonucunda elde edilen maddenin standart purpurin ile yanyana saptanan  $R_f$  değerleri;

$R_f=0.79$  (Poliamit, sistem No=VI)

$R_f=0.20$  (Poliamit sistem No=II)

### 3.1.7. UYGULANAN REAKSİYONLAR

#### 3.1.7.1. RENK REAKSİYONLARI

Magnezyum Asetat: Magnezyum asetatın metanoldeki %0.5 lik çözeltilisine madde ilave edilir, oluşan renge göre hidroksillerin konumu hakkında fikir edinilir (26).  $A_2, A_4, B_3, B_2$  maddeleri ile literatürde belirtilen renkler elde edildi.

$d.H_2SO_4$ :  $d.H_2SO_4$  Maddenin üzerine ilave edilir, oluşan renge göre metoksil grubunun konumu hakkında fikir edinilir (39).  $A_4$  Maddesinin  $d.H_2SO_4$  ile kırmızı renk vermesi  $\alpha$ -metoksil grubunu belirledi.

#### 3.1.7.2. DEKARBOKSİLASYON

Madde erime noktası üzerine kadar kum banyosu veya elektrikli ısıtıcıda ısıtılır, süblime olan kısımlar süblimasyon kabının üzerine kapatılan saat camı vs. yardımıyla alınır (17). Karboksil grubu taşıdığını düşündüğümüz  $B_4$  maddesi elektrikli ısıtıcıda E.N. üzerine kadar ısıtıldı. Isıtma kabının üzerine kapatılan saat camında toplanan süblime olmuş kısmın dekarboksilasyona uğrayarak purpurine dönüşmüş olduğu İTK ile çeşitli solvan sistemleri kullanılarak saptandı.

### 3.2. BOYAMA İŞLEMLERİ VE HASLIK TESTLERİ İLE İLGİLİ GENEL TEKNİKLER

#### 3.2.1. MORDANLAMA VE BOYAMA İLE İLGİLİ UYGULAMALAR

Mordanlama ve boyama çalışmaları alüminyum kazanlarda elle karıştırılarak yapılmıştır. Isıtma gerektiğinde tüp gazdan yararlanılmıştır.

##### 3.2.1.1. YÜN ELYAFININ MORDANLANMA VE BOYANMASI

İşlem görmemiş kirli yün malzeme kullanıldığından önce soğuk, sonra ılık, daha sonra da 40-50°C de 2-5 g/l sabun içeren banyolarda fazla hareket ettirilmeden yıkandı, çalkalandı (53). Islak halde iken aşağıdaki reçeteye göre mordanlandı:

1000 g	kuru yün
150-250 g	şap
60 g	krem tartar
36-40 l	su

Şap ve krem tartar (tartarik asit) suda çözüldü. Yün suyla ıslatıldı, sıkıldı ve banyoya ilave edildi. Yavaşça kaynama noktasına çıkıldı ve bir saat kaynatıldı. Bu işlemler esnasında yün, keçeleşmemesi için yavaşça çalkalandı. Kaynatmadan sonra yün banyodan alındı, sıkıldı ve 1-2 gün loş bir ortamda kurutuldu (44).

Mordanlanan yün aşağıdaki reçeteye göre boyandı:

1000 g	mordanlanmış yün
300 g	öğütülmüş kök boya
40 l	su



Kökler suda 1-2 saat ıslatıldı, daha sonra mordanlanmış yün banyoya ilave edildi. Yaklaşık 30-60 dakikada kaynamaya çıkıldı ve bir saat kaynatıldı, banyodan çıkarılarak çalkalandı, sabunla (2-5 g/l) 40-50°C de yıkandı, çalkalandı, kurutuldu.

### 3.2.1.2. .PAMUK ELYAFININ MORDANLANMA VE BOYANMASI

Piyasadan alınan poplin türü pamuklu kumaş kullanıldı. Üzerinde apre maddeleri olduğundan, ılık suda bir gün bekletilerek kumaş üzerindeki nişasta kökenli apre maddeleri giderildi (53). Daha sonra aşağıdaki reçetelere göre mordanlandı ve boyandı.

#### a) Tanen-Şap Mordanlı Boyama (11):

1000 g pamuklu kumaş  
450 g şap  
115 g soda  
225 g sumak yaprağı  
30-35 l su

225 g şap ve 57.5 g soda, 30-35 l sıcak, yumuşak suda çözüldü. Islatılmış ve sıkılmış pamuklu kumaş banyoya atıldı. Yavaşça kaynamaya çıkıldı ve bir saat karıştırılarak kaynatıldı. Banyo soğumaya bırakıldı, kumaş içinde bir gece bekletildi.

Ayrıca 225 g sumak yaprağı 30-35 l suda yarım saat ıslatıldı, yarım saat kaynatıldı, 60-65°C ye soğutuldu ve süzüldü. Şapla mordanlanmış pamuklu kumaş hazırlanan bu banyoya konuldu, bir saat 60-65°C de tutuldu, soğumaya bırakıldı, kumaş bu banyoda da bir gece bekletildi.

225 g şap ve 57.5 g soda, 30-35 l sıcak, yumuşak suda çözüldü ve sumak yaprağı ile mordanlanan pamuklu kumaş bu

banyoya konularak ısıtıldı, bir saat kaynatıldı, soğutuldu. Kumaş bir gece de bu banyoda bekletildi, çalkalandı ve kurutuldu.

Yukarıdaki şekilde mordanlanan pamuklu kumaş aşağıdaki reçeteye uygun olarak boyandı:

1000 g pamuklu kumaş  
500 g öğütülmüş kök  
30 l su

125 g Kök az miktar suyla bir gece ıslatıldı. Ertesi sabah 30 l ye tamamlandı. Pamuklu kumaş bu banyoda 35°C de bir saat bekletildi ve bir gece bu banyoda soğumaya bırakıldı. Aynı anda yeni 190 g kök az miktar suda bir gece ıslatıldı.

Ertesi sabah birinci banyodan çıkarılan kumaş, 190 g kökü ıslatarak 30 l ye tamamlanmış ikinci banyoya konuldu, 35°C de bir saat tutuldu, soğumaya bırakıldı ve bir gece de bu banyoda bekletildi. Aynı zamanda 190 g yeni kök az miktar suda bir gece ıslatıldı.

Ertesi sabah son olarak ıslatılan kök suyla 30 l ye tamamlandı. İkinci banyodan çıkarılan pamuklu kumaş hazırlanan bu üçüncü banyoya konuldu ve 35°C de bir saat tutuldu, daha sonra soğumaya bırakıldı, kumaş bir gece de bu banyoda bekletildi. Ertesi sabah çalkalandı, durulandı ve kurutuldu.

Sumak yaprağı ile mordanlanan boyamanın diğerlerine nazaran daha kirli ve koyu olduğu görüldü.

b) Kurşun asetat-Şap Mordanlı Boyama (44):

1000 g pamuklu kumaş  
1000 g şap  
50 g kurşun asetat  
50 g boraks  
30 l su

Yukarıdaki reçeteye hazırlanan mordan banyosu bir süre (0.5-1.0 saat) kaynatıldı. Yarım ile bir saat kadar dinlendirildi. Islatılmış sıkılmış pamuklu kumaş bu banyoya konuldu ve yarım saat kadar bekletildi. Mordanlanan bez hafifçe sıkıldı ve loş bir yerde bir iki gün kurumaya bırakıldı.

Yukarıdaki şekilde mordanlanan kumaş:

1000 g kumaş  
500 g öğütülmüş kök  
30-35 l su

ile hazırlanan boyama banyosunda bir saat kaynatılarak boyandı, banyodan çıkarılarak durulandı, kurutuldu.

c) Üçüncü ve uzun bir diğer metod ise tüm mordanları kapsayan 'Türk Kırmızısı' boyama metodudur (50). Bu metod aşağıda belirtilen altı aşamada uygulanmaktadır:

1. Yağlama:

120-150 g/l Türk kırmızısı yağı  
2-3 g/l NaOH

Apresi giderilmiş pamuklu kumaş yukarıdaki reçeteye göre hazırlanmış banyoda 40-45°C de yaklaşık 12 saat bekletildi. Çekimden sonra banyodan çıkarıldı, 40-60°C de 12 saat kurutuldu. Aynı işlemler birkaç kere tekrarlandığında daha koyu renklerin elde edildiği görüldü.

2. Mordanlama:

300-500 g pamuklu kumaş  
50 g  $Al_2(SO_4)_3$  veya 71 g  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$   
9.6 g  $Na_2CO_3$   
10 ml  $CH_3COOH$

Alüminyum sülfat ağırlığının 5-10 katı kadar suda çözüldü. Soda ağırlığının 5-10 katı kadar suda çözülerek alüminyum sülfat çözeltisine ilave edildi. Bu karışıma asetik asitte eklendi. Banyo çözeltisi suyla 6<sup>o</sup>Be olacak şekilde ayarlandı. Pamuklu kumaş suyla ıslatıldı, sıkıldı ve hazırlanan banyoya konuldu, 40-50<sup>o</sup>C de 4-6 saat bekletildi, banyodan çıkarıldı ve 40-50<sup>o</sup>C de kurutuldu.

### 3. Fikse:

Mordanlanan pamuklu kumaş 5g/l CaCO<sub>3</sub> süspansiyonunda 30-40<sup>o</sup>C de 1 saat tutuldu; sonra çıkarıldı, suyla yıkandı, kurutmadan boyamaya geçildi.

### 4. Boyama:

%50-100 öğütülmüş kök (mal ağırlığına göre)  
%1-1.5 Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (mal ağırlığına göre)  
%2-2.5 tanen (mal ağırlığına göre)

Mordanlanan kumaş yukarıdaki reçeteye göre hazırlanmış banyoya suyla ıslatılarak daldırıldı, 1-1.5 saatte kaynamaya çıkıldı, 1 saat kaynatıldı, banyodan çıkarılıp çalkalandı.

### 5. Buharlama:

Boyanan kumaş 1 kg basınçaltında 1-2 saat veya basınçsız ortamda 2 saat buharlandı. Bu işlem kompleks oluşumunu kuvvetlendirir.

## 6. Sabunlama:

Yukarıdaki işlemleri gören pamuklu kumaş:

4 g/l marsey sabunu (potasyum içeren)

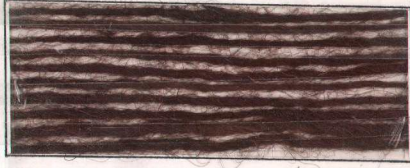
2 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

İçeren banyoda  $60^\circ\text{C}$  de 1 saat sabunlandı, yıkandı, orta sıcaklıkta kurutuldu. Boyanın renginin sarıya dönmesi istendiği takdirde yukarıdaki banyoya 0.3 g/l  $\text{SnCl}_2$  eklenebilir.

Açıklanan reçetelerden başka 1.5-2 ay süren boyama metodları vardır. Temel olarak pamuklu kumaş birkaç gün yağ ve koyun gübresiyle muamele edilir, soda ile ıslatılır. Daha sonra nitrik asit, mazi ve nihayet alüminyum tuzuyla muamele edilir, çalkalanır, kurutulur, 1-2 gün sonra da boyanır. Bu aşamalara ayrıca koyun, dana kanı, geviş getiren hayvanların barsak enzimleri ilave edilebilir (11,54).

3.2.1.3. BOYANMIŞ NÜMUNELER

FARKLI KİMYASAL MADDELERLE MORDANLANARAK  
R. DAVISIANA KÖKÜ İLE BOYANMIŞ YÜN ELYAFI ÖRNEKLERİ



$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ile Mordanlanarak Boyanmış Yün



$SnCl_2 \cdot 2H_2O$



$FeSO_4 \cdot 4H_2O$



$K_2Cr_2O_7$



$KMnO_4$



$CuSO_4 \cdot 5H_2O$



$NiCl_2 \cdot 6H_2O$



$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$



$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

FARKLI MORDAN MADDELERİYLE MORDANLANARAK RUBIA DAVISIANA  
KÖKÜ İLE BOYANMIŞ PAMUK ELYAFI ÖRNEKLERİ



(a) Metoduna Göre Mordanlanan Pamuk  
(Şap + Sumak Yapağı (tanen))



(a) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + Sumak Yapağı (tanen))



(a) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + 1/2 Miktar Sumak Yapağı (tanen))

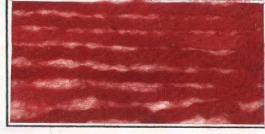


(b) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + Kurşun Asetat + Boraks)



(c) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Türk Kırmızısı Yağı + Şap + Sumak Yapağı (tanen))

FARKLI MORDAN MADDELERİYLE MORDANLANARAK RUBIA TINCTORIUM  
KÖKÜ İLE BOYANMIŞ YÜN ve PAMUK ELYAFI ÖRNEKLERİ



Şap ile Mordanlanarak Boyanmış Yün



(a) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + Sumak Yaprağı (tanen))



(a) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + 1/2 Miktar Sumak Yaprağı (tanen))



(b) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Şap + Kurşun Asetat + Boraks)



(c) Metoduna Göre Mordanlanarak Boyanmış Pamuk  
(Türk Kırmızısı Yağı + Şap + Sumak Yaprağı (tanen))



### 3.2.2. HASLIK TESTLERİ İLE İLGİLİ UYGULAMALAR

Haslık testlerinin yapılmasında kullanılan aygıtlar:

Yıkama haslığı: 'Arçelik' tam otomatik 2100 no lu çamaşır makinesi kullanılmıştır.

Ter Haslığı: 'Perspirometre' aygıtı kullanılmıştır.

Sürtme Haslığı: 'Karl Schöreder' marka aygıt kullanılmıştır.

Işık Haslığı: 'Original Hanau Xenotif' tip aygıt kullanılmıştır.

Dekatür Haslığı: İşletmede kullanılan (1.5 kg/cm<sup>2</sup>) basınçlı buhardan yararlanılmıştır.

Diğer haslık tayinleri için ise uygun çözeltiler hazırlanmış olup, ya boyanmış nümune bu çözeltilerde uygun süre bekletilmiş, ya da çözeltiler nümuneye damlatılarak özel taşıyıcı levhalar arasında uygun süre bekletilmiştir.

Testler sadece boyanmış nümunelere uygulanmış olduğundan, aynı veya farklı cinsteki refakat nümunelerinden bahsedilmeyecektir.

#### Haslık Uygulamaları:

Karbonizasyon haslığı: ISO/R 105/I, Bölüm 9 (55).

50 g/l %96 lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltiye 10x10 cm gibi boyutlarda kesilmiş nümune, 20°C de, 1/20 banyo oranında (mal ağırlığı/banyo hacmi) 15 dakika daldırıldı. Suyunu almak için sıkıldı, yarım saat 60°C de, 15 dakika 105°C de ısıtıldı. Nümunenin yarısı 2g/l soda çözeltisiyle nötrale edildi ve çalkalandı. Bu test yünlü mamuller için söz konusudur.

Klor Haslığı: ISO 105 No :2 1978 (55).

2g/l Aktif klor içeren NaClO çözeltisine 10 g/l soda ilave edilerek pH=11 yapıldı. Işık almayan bir yerde 20°C de bir saat bekletildi, 1,5 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 10 dakika muamele edildi.

Dekatür Haslığı: ISO/ R 105/II, Bölüm 5 (55).

Test edilebilecek ölçülerde kesilmiş nümune sıcak su buharı ile muamele edildi.

Yumuşak olarak: 0.5 kg/cm<sup>2</sup> Basınçlı buhar ile 110°C de 15 dakika,

Sert olarak: 1.5 kg/cm<sup>2</sup> Basınçlı buhar ile 127°C de 15 dakika uygulandı.

Yaş ütü haslığı: Ciba-Geigy Firmasının önerdiği metod (56)

Islak beyaz pamuklu kumaş arasına konulan boyanmış nümune, ıslak kumaşlar kuruyana kadar ütülendi.

Işık Haslığı: TS 1008, Xenon Ark Lambası ile (57).

Işık haslığında kullanılan standart boyarmaddeler:

Işık Haslığı Değeri	Boyarmaddeler
1	CI 2. baskı, Asit Mavi 104
2	CI 2. baskı, Asit Mavi 109
3	CI 2. baskı, Asit Mavi 83
4	CI 2. baskı, Asit Mavi 121
5	CI 2. baskı, Asit Mavi 47
6	CI 2. baskı, Asit Mavi 23
7	CI 2. baskı, Kúp Mavisi 5
8	CI 2. baskı, özünmüş Kúp Mavisi 8

Aletin şablonuna uygun olarak kesilmiş 1x6 cm boyutlarındaki nümune standartlarla aynı anda alete yerleştirildi. Başlangıçta bir saat ara ile, sonra daha uzun süreli

periyotlarla deneyin gidişini kontrol edildi. Teste 7 numaralı standartta gri skalanın 4 no lu haslık değerine eşit renk solması meydana gelinceye kadar devam edildi (Işık haslılığının 8 olması bekleniyorsa, 8 nolu standart, gri skalanın 4 nolu haslık değerine eşit oluncaya kadar teste devam edilir).

Alkali Dink Haslılığı: ISO/R 105/2, Bölüm I (55).

10x10 cm Boyutunda kesilmiş nümune 10 g/l soda, 50 g/l sabun içeren banyoda, banyo oranı=1/3 olacak şekilde 40°C de iki saat bekletildi. Çıkarıldıktan sonra banyo oranı=1/100 olacak şekilde 40°C de on dakika daha muamele edildi.

Asit Dink Haslılığı: ISO/R 105/2, Bölüm 3 (55).

10x10 Boyutunda kesilmiş nümune 1 ml/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%96) içeren banyoda, banyo oranı=1/40 olacak şekilde 60°C de bir saat bekletildi.

Ter Haslılığı: ISO 105/4, 1978(E) (55).

10x4 cm Boyutunda kesilmiş nümune test aletinde spesifik basınç altında iki plak arasına yerleştirildi ve histidin içeren iki farklı çözeltide 1/50 banyo oranında otuz dakika test edildi.

Alkali Banyo:

0.5 g/l 1-Histidin monoklorid monohidrat (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·HCl.H<sub>2</sub>O)

5 g/l NaCl

2.5 g/l Disodyum hidrojen orto fosfat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)

0.1 N NaOH ile pH=8 yapılır.

Asit Banyo:

0.5 g/l 1-Histidin monoklorid monohidrat

5 g/l NaCl

2.2 g/l sodyum dihidrojen orto fosfat dihidrat  
( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

0.1 N NaOH ile pH=5,5 yapılır.

37<sup>±</sup>2°C de 4 saat tutuldu, 60°C deki etüvde kurutul-

du.

Su Damlası Haslığı: ISO 105 E 07, 1978 (55).

4x10 cm Boyutunda kesilmiş kumaşa bir damla (0.15ml) distile su damlatıldı, oda sıcaklığında kurutuldu. Su damlası eğer kumaş tarafından emilmiyorsa bagetle ezilir.

Deniz Suyu Haslığı: ISO/R 105/I, Bölüm 23 (55).

6x6 cm Boyutunda kesilmiş nümune 30 g/l NaCl içeren saf sulu çözeltide 37<sup>±</sup>2°C de 4 saat bekletildi, çıkarılıp 60°C de kurutuldu.

Yıkama Haslığı: AATCC-61-1968 (58).

Tam otomatik çamaşır makinesinde, renkli kumaşlar için olan program uygulanarak test yapıldı. Bu programa göre 60°C de, yarım saat, anyonik veya noniyonik deterjanla (2 g/l) yıkandı, durulandı, kurutuldu.

Kuvvetli Su Haslığı: ISO/R 105/1, Bölüm 22.

Nümune su içinde 4 saat bekletildi, kurutuldu,

Sürtme Haslığı: AATCC-8-1969 (58).

10x11 cm Boyutunda kumaş kesildi ve alete yerleştirildi. Aletin üstüne yerleştirilen beyaz pamuklu kumaşla, 0.5 atü/cm<sup>2</sup> basınç altında 50 kere sürtünmeye maruz bırakıldı.

Kuru Temizleme Haslığı: ISO 105 No:1, 1978 E (55)

Nümune trikloretilende 20°C sıcaklıkta, yarım saat bekletildi, çıkarılıp kurutuldu.

3.2.3. RUBIA DAVISIANA İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİ

R. davisiana bitkisi kökü ile boyanmış yün ve pamuğun ölçülen haslık değerleri Tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8 : R. Davisiana İle Yapılan Boyamaların Haslık Değerleri

Haslık	Karbonil- zasyon	Klor	Dekatür	Sıcak ütil	Işık	Dink alkali	Dink asit	Ter alkali	Ter asit	Su Demlasi	Deniz Suyu	Yıkama	Su	Sütlme	Kuru temizleme
Test Metodu	ISO/R 105/I Bö1.9	ISO 105N2 1978	ISO/R 105/2 Bö1.5	Ciba Geluy Yağ/kuru	TS L008 1966	ISO/R 105/2 Bö1.1	ISO/R 105/2 Bö1.3	ISO/R 105/4 Bö1.4	ISO/R 105/4 Bö1.4	ISO 105-07 1978(E)	ISO/R 105/1 Bö1.23	AATCC 61 1968	ISO/R 105/1 Bö1.22	AATCC -8- 1969	ISO 105N1 1978-E
Yün (Şap mordan)	1	4	4	4-5	4	4-5	2	5	5	5	3-4	5	5	5	5
Pamuk (a) metodu (koyu)	-	1	-	4-5	3	-	-	4	4	5	4	2	4	3	5
Pamuk (a) metodu (açık)	-	1	-	4-5	3	-	-	4	4	5	4	2	4	4	5
Pamuk (b) metodu	-	1	-	4-5	4	-	-	4	4	5	4	3	4	4	5
Pamuk (c) metodu	-	1	-	5-5	3-4	-	-	4	4	5	4	4	4-5	4	5

## 3.2.4. RUBIA TINCTORIUM İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİ

R. tinctorium kökü ile boyanmış yün ve pamuğun ölçülen haslık değerleri Tablo 9'da gösterilmiştir.

Haslık	Karbonil zasyon	Klor	Dekatir	Sıcak ütü	Işık	Dink alkali	Dink asit	Ter alkali	Ter asit	Su damlası	Deniz suyu	Yıkama	Sı	Sürtme	Kuru Temizleme
Test Metodu	ISO/R 105/L BÖL.9	ISO 105No2 1978	ISO/R 105/2 BÖL.5	Ciba Celigr yaz/kuru	TS 1008	ISO/R 105/2 BÖL.1	ISO/R 105/2 BÖL.3	ISO/R 105/4 BÖL.4	ISO/R 105/4 BÖL.4	ISO 105-07 1978( )	ISO/R 105/L BÖL.23	AMTC 61-1968	ISO/R 105/L BÖL.22	AMTC -8-1969	ISO 105No1 1978-E
Yün (Şap morдан)	2	5	4-5	5-5	4	4-5	2-3	4	4	5	4-5	5	4	4-5	5
Pamuk (a) metodu (koşu)	-	2	-	4-5	3	-	-	4	4	5	4-5	4	4-5	5	5
Pamuk (a) metodu (açık)	-	3	-	4-5	3	-	-	4-5	4-5	5	4-5	5	4-5	5	5
Pamuk (b) metodu	-	3	-	4-5	2-3	-	-	4-5	4-5	5	4-5	4	4-5	4-5	5
Pamuk (c) metodu	-	5	-	5-5	4	-	-	4-5	4-5	5	4-5	5	4-5	4-5	5

Tablo 9 : R. Tinctorium ile Yapılan Boyamaların Haslık Değerleri

R. tinctorium (kökboya) ile boyanan yün ve pamuklu elyafın eski yıllarda farklı normlara göre ölçülen ve literatürde belirtilen haslık değerleri Tablo 10'da gösterilmiştir (10,50,59).

Tablo-10. R. tinctorium ile Yapılan Boyamaların Haslık Değerleri.			
Haslık	Kökboya ile Boyanmış Yün		Kökboya ile Boyanmış Pamuk
	Işık	4	5
Sürtme	3	3	-
Su	4	5	-
Yıkama	4-5	3	4-5
Dink	4	3	-
Ter	3-4	3	-
Alkali	2	1	-
Dekatür	3	-	-
Karbonizasyon	2	-	-
Ütü	4	5	4-5
Kükürt	-	3	-
Açartma	-	4	3-4
Deniz Suyu	-	4	-
Klor	-	-	4-5
	(59)	(10)	(50)

Tablo 10'da verilen haslık değerleri ile ilgili test metodları hakkında bilgi edinilmek istendiğinde bildirilen kaynaklara başvurulabilir.

### 3.2.5. HER İKİ BİTKİNİN KÖKÜ İLE YAPILAN BOYAMALARIN HASLIK DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

R. davisiana ve R. tinctorium bitkilerinin kökü ile yapılan boyamalara ait Tablo 8 ve Tablo 9'da verilen haslık değerleri karşılaştırıldığında gerek yün gerekse pamuk üzerindeki boyamaların haslık değerlerinin birbirine uygunluk gösterdiği söylenebilir.

Her iki bitkinin de yün elyafı boyamalarının ışık haslıkları 4 gibi orta bir değerde olup, asit haslıkları oldukça düşüktür. Buna karşın yıkama ve diğer haslıkları oldukça iyidir. Bu tablolardan her iki bitkinin yün elyafı için mordan boyarmaddesi olarak kullanılabilmesi anlaşılmaktadır.

Her iki bitkinin pamuk elyafı boyamalarının haslık değerlerinin boyama metoduna ve metodun uygulanışına bağlı olduğu görülmektedir. Yine her iki bitkinin pamuk üzerindeki boyamalarının haslık değerleri birbirine uygunluk göstermekle beraber, R. tinctorium la yapılan boyamaların yıkama ve klor haslıklarının R. davisiana ile yapılanlardan daha yüksek olduğu dikkati çekmektedir. En iyi neticeler (c) metodu ile alınabilmektedir. (b) Metodu ile kötü sayılmayacak neticeler alınmakta, ancak bu methodla açık renkler elde edilmektedir.

Sonuç olarak ancak (c) metodu (Türk Kırmızısı boyama metodu) gibi uzun süren metodlarla, her iki bitkinin iyi birer pamuk boyarmaddesi olabileceği söylenebilir.



## SONUÇ ve TARTIŞMA

Ülkemize has bir bitki olan *Rubia davisiana*'nın kökünü doğal boyarmaddelerinin incelenmesi amacı ile yapılan bu çalışmada sekiz antrakinon bileşiği elde edilmiş ve bu bileşiklerin yapısı çeşitli yöntemler yardımı ile açıklanmıştır. Bu bileşiklerden 1,3-dihidroksiantrakınon-2-karboksilik asit ( $B_1$ ) (munjistin), 1,2-dihidroksiantrakınon ( $B_2$ ) (alizarin), 1,2,4-trihidroksiantrakınon ( $B_3$ ) (purpurin), 1,2,4-trihidroksiantrakınon-3-karboksilik asit ( $B_4$ ) (pseudopurpurin) doğal ve mordan boyarmaddeleri olup, 1,4-dihidroksiantrakınon ( $A_2$ ) (quinizarin), 1,2-dihidroksiantrakınon ( $B_2$ ) (alizarin) maddelerinin metal kompleksleri ise pigment boyarmaddelerdendir. Bu maddeler aynı zamanda ilk çağlardan beri tekstil elyaf boyacılığında kullanılan bir diğer *Rubia* türü olan *R. tinctorium*'da da mevcuttur. *R. davisiana*'dan elde edilen 1,6-dihidroksi-3-metilantrakınon ( $A_3$ ) (phomarin) ve yapısını 1,6-dihidroksi-2-metil-8-metoksiantrakınon yada izomerleri ( $A_4$ ) olarak düşündüğümüz maddelere *R. tinctorium* ve diğer *Rubia* türlerinde rastlanmamıştır.

Araştırmanın ikinci bölümünde ise *R. davisiana* bitkisinin kökü ile yün ve pamuk boyamacılığı üzerinde çalışılmış ve bu boyamaların çeşitli haslık değerleri saptanmıştır. Elde edilen renkler ve değerler *R. tinctorium* kökü ile yapılan boyamaların haslık değerleri ile karşılaştırılmış ve birbirlerine olan üstünlükleri belirtilmiştir. Sonuçta *R. davisiana* kökünün yün boyamacılığı için iyi bir mordan boyarmaddesi olduğu, ancak pamuk için özel boyama reçetelerine ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır.

Halk arasında, doğal boyarmaddelerin sentetik boyarmaddelerden daha has olduğu görüşü yaygındır. Kanımızca bilimsel bir yorum ancak doğal boyarmaddelerle boyanmış mamullerin haslık değerlerinin, sentetik boyarmaddelerle boyanmış mamullerin haslık değerleri ile karşılaştırılmasıyla getirilebilir. Örneğin kökboyanın (R. tinctorium) yün üzerindeki ışık haslığı (TS 1008) 1966 metoduna göre 4 olarak tayin edilmiştir. Işık haslığında 8=Fevkalade, 7=Mükemmel, 6=Çok iyi, 5=İyi, 4=Oldukça iyi anlamında olduğuna göre, kökboyanın ışık haslığının en yüksek değerde olduğu söylenemez. Halbuki ışık haslığı 7,8 olan birçok sentetik boyar madde mevcuttur. Bu nedenle karşılaştırmalar bilimsel denetimlerle yapılmalıdır.

Doğal boyarmaddelerin el sanatlarında önem kazandığı bir dönemde tekstil boyacılığında kullanılan boya malzemesinin kimyasal yapısını bilmek ve bu yapıya uygun boyama metodunu önermek, ayrıca yapılan boyamaların haslık değerlerini bilmek çok önemlidir. Bu nedenle çalışmamız tekstil doğal boyacılığında gerekli olan yapı aydınlatma, boyama çalışmalarına bilimsel bir katkıda bulunacaktır.

**T. C.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**

### ÖZET

Bu çalışmada yalnız ülkemizde yetişen (endemik) *R. davisiana* Ehrend. bitkisinin köklerindeki antrakinonlar ve boyama nitelikleri incelendi.

Rubiaceae familyasından bir bitki olan *Rubia davisiana* Ehrend. Temmuz 1985 te Antalya'dan toplandı.

Kurutularak kaba toz edilen *R. davisiana* kökleri sokset apareyinde etanol ile ekstre edildi, vakumda uçurulduktan sonra sulandırılan bakiye benzenle tüketildi. Benzen ekstresinin bir kısmı silikajel sütun kromatografisi ile fraksiyonlandırılarak 10 ana grupta toplandı. Elüsyon işlemine petrol eteri ve benzenle başlandı, benzene artan oranlarda kloroform ilave edilerek devam edildi ve alkol ile tamamlandı. Bu fraksiyonlardan dört antrakinon bileşiği preparatif silikajel plâklar kullanarak çok az miktarlarda ve saf kristal halde izole edildi. Maddelerin yapısı spektral yöntemler (IR, UV, NMR, MS), renk reaksiyonları, sulu NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilerindeki çözünürlük testleri, standart örneklerle ince tabaka kromatografisi ve erime derecesi kıyaslamaları yapılarak aydınlatıldı. Antrakinonların yapısı 1-hidroksi-2-metil-antrakinon (A<sub>1</sub>), 1,4-dihidroksiantrakinon (quinizarin) (A<sub>2</sub>), 1,6-dihidroksi-3-metil-antrakinon (phomarin) (A<sub>3</sub>), 1,6-dihidroksi-2-metil-8-metoksiantrakinon (veya izomerleri) (A<sub>4</sub>) olarak belirlendi.

Benzen ekstresinin ikinci kısmı asidik silikajel sü-  
tundan fraksiyonlandırıldı. Benzenle yapılan elüsyonlarda  
 $B_1, B_2, B_3, B_4$  maddeleri karışım halde elde edildi. Maddeler  
bu karışımdan preparatif silikajel plaklar kullanılarak iz-  
zole edildi.

Bu maddelerin yapıları renk reaksiyonları, sulu NaOH  
ve  $Na_2CO_3$  çözeltilerindeki çözünürlükleri, standart örneklerle  
ince tabaka kromatografisi ve erime dereceleri kıyaslamaları  
ve ayrıca IR, UV gibi spektral yöntemler vasıtasıyla 1,3-  
dihidroksiantrakinon-2-karboksilik asit (munjistin) ( $B_1$ );  
1,2-dihidroksiantrakinon (alizarin) ( $B_2$ ); 1,2,4-trihidroksian-  
trakinon (purpurin) ( $B_3$ ); 1,2,4-trihidroksiantrakinon-3-  
karboksilik asit (pseudopurpurin) ( $B_4$ ) olarak saptandı.

Böylece R. davisiana üzerinde yapılan ilk kimyasal  
araştırmada 8 antrakinon izole edildi ve yapısı aydınlatıldı.  
Literatüre göre bu maddelerden dördü  $B_1, B_2, B_3, B_4$  doğal  
ve mordan boyarmaddesi,  $A_2$  ve  $B_2$  nin metal kompleksleri ise  
pigment boyarmaddesidir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde R. davisiana bitkisi-  
nin kökleri ile geleneksel mordan boyama metodları kullanı-  
larak yün ve pamuk boyandı, haslık testleri yapılarak has-  
lıkları saptandı. Belirlenen haslık özelliklerine göre  
R. davisiana yün boyacılığı için tavsiye edilebilir mor-  
dan boyarmaddesi olabilir, fakat pamuk için ancak boyama  
metodlarında verilen özel reçeteler vasıtasıyla iyi bir  
mordan boyarmaddesi olabilir.

#### SUMMARY

In this study anthraquinones of the roots and dyeing properties of *Rubia davisiana* Ehrend. which is an endemic species, were investigated.

*Rubia davisiana* Ehrend. is a plant from Rubiaceae family, collected from Antalya in July 1985.

Air-dried and crudely powdered roots of *R. davisiana* was extracted in a Soxhlet apparatus with ethanol. After evaporation in vacuo, the aqueous residue was extracted with benzene. A part of benzene extract was separated into ten main fractions using a silicagel column. The elution started with petroleum ether, then with benzene, increasing amounts of chloroform were added into benzene and the elution completed with alcohol. From the fractions four anthraquinones were isolated as pure crystals in very small amount by preparative silicagel TLC. The identification and structure determination of the compounds were done by spectral methods (IR, UV, NMR, MS), colour reactions, solubility tests in aqueous NaOH and in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions, thin layer chromatographic comparison with authentic sample and by melting point. The structure of the anthraquinones were determined as 1-hydroxy-2-methylantraquinone (A<sub>1</sub>), 1,4-dihydroxyanthraquinone (quinizarin) (A<sub>2</sub>), 1,6-dihydroxy-3-methylantraquinone (phomarin) (A<sub>3</sub>), 1,6-dihydroxy-2-methyl-8-methoxyanthraquinone (or its isomers) (A<sub>4</sub>).

The second part of benzene extract was fractionated on an acidic silicagel column. The benzene elutions yielded four compounds  $B_1, B_2, B_3$  and  $B_4$  as mixtures. The compounds were isolated by preparative silicagel plates from this mixture. The structure of these compounds were determined as 1,3-dihydroxyanthraquinone-2-carboxylic acid (munjistin) ( $B_1$ ), 1,2-dihydroxyanthraquinone (alizarin) ( $B_2$ ), 1,2,4-trihydroxyanthraquinone (purpurin) ( $B_3$ ) and 1,2,4-trihydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid (pseudopurpurin) ( $B_4$ ) by colour reactions, solubility tests in aqueous NaOH and in  $Na_2CO_3$  solutions, thin layer chromatographic comparison with authentic sample, melting point measurement and spectral methods such as IR, UV.

Therefore, in this first chemical investigation of *R. davisiana* we have isolated and identified eight anthraquinones. According to the literature four of these compounds,  $B_1, B_2, B_3$ , and  $B_4$  are natural and mordant dye and metal complex of  $A_2$  and  $B_2$  are pigment dye.

In the second part of this study, wool and cotton were dyed with *R. davisiana* roots using traditional mordant dyeing methods and fastness properties were determined. According to the fastness properties *R. davisiana* roots which dyes the wool into a brown-red colour could be an advisable natural mordant dye for wool, but it could be a good mordant dye for cotton with special receipts on dyeing methods.

KAYNAKLAR

1. Davis, P.H., Flora of Turkey and The East Egean Islands,,  
Volum 7, Edinburg University Press, Edinburg (1982).
2. Hill, R., Richter, D., Proc.Roy.Soc. (London), B 121,  
547-60 (Eng) (1937). Ref.,C.A. 31, 2639<sup>8</sup> (1937).
3. Hemingway, S.R., Philipson, S.D., Annu.Proc.Phytochem.  
Soc.Eur., 17, 63-90 (Eng) (1980). Ref., C.A. 94, 136041  
n (1981).
4. Borisov, M.I., Lisovaya, L.I., Priçtupa, N.N., Khim.  
Prir. Soedin, 6 (3), 368 (Russ) (1970). Ref., C.A. 73,  
117179p (1970).
5. Mathe, Imre, Jr., Vadasz, A., Mathe, Imre., Tetenyi, P.,  
Szabo, L., Herba Hung, 21(2-3) 185-96 (Hung) (1982).  
Ref. C.A. 99, 85142q (1983).
6. Trim, A.R., Biochem. J., 50, 319-26 (Eng) (1952).  
Ref., C.A. 46, 3616e (1952).
7. Hui, W.H., Ho, C.T., Aust. J. Chem., 21 (2), 547-9  
(Eng) (1968), Ref., C.A. 68, 75707y (1968).
8. Kalmet, R., Michelson, H., Tead. Toode Kogumik, 12,  
117-30 (USSR) (1970). Ref., C.A. 72, 54163k (1970).
9. Zanyin Gaw, H., Wang, H.D., Science, 110, 11-12 (1949)  
Ref., C.A. 43, 7644a (1949).
10. Harmancıoğlu, M., Türkiye'de Bulunan Önemli Bitki Boya-  
larından Elde Olunan Renklerin Çeşitli Müessirlere Karşı  
Yün Üzerinde Haslık Dereceleri, Ankara Üniversitesi Ba-  
sımevi, Ankara (1955)

11. Adrosko, J.R., *Natural Dyes and Home Dyeing*, Dover Publications, Inc., New York (1971).
12. Belle, R., *Fr. Demande*, 2, 483, 226 (Fr.) (1981). Ref., C.A. 96, 148981y (1982).
13. *Colour Index*, Lund Humphries Press, 3<sup>th</sup>. Edition, Volum 3, London (1971).
14. Keller, J., Görlich, B., *Z. Urol.* 38, 1-18 (1944). Ref., C.A. 40, 4479<sup>5</sup> (1945).
15. Nikonov, G.K., Rozanova V.D., Kraevskii, A.A., Dec. 25, 134, 388 (USSR) (1960). Ref., C.A. 55, 13780f (1961).
16. Bauer, A., *Arch. Exptl. Path. Pharmacol.*, 151, 172(4) (1930). Ref., C.A. 25, 344<sup>6</sup> (1931).
17. Tagaki, Y., *Kagaku, N., Zasshi* 82, 1561-3, (1961) (Japan). Ref., C.A. 57, 6296e (1962).
18. Hayashi, K., Suzushino, G., *Research Inst. Nat. Resources*, No 24, 60-4 (1951) (Tokyo). Ref., C.A. 47, 870b (1953).
19. Hill, R., *Nature* 134, 628 (1934). Ref., C.A. 29, 472<sup>8</sup> (1935).
20. Zanyin Gaw H., Wang H.P., *Science*, 110, 11-12 (1949). Ref., C.A. 43, 7644a (1949).
21. Thomson, R.H., *Naturally Occuring Quinones*, Academic Press, London and New York (1971).
22. Leistner, E., Zenk, M.H., *Tetrahedron Letters*, No 11, 1395-96, Great Britain (1968).
23. Henriksen, L.M., Kjosen, H., *J. Chromatogr.*, March, 258, 252-57, Norway (1983), Ref., *Anal. Abst.* 46 (3), 3C 25 (1984).
24. Van den Berg, A.J.J., Labadie R.P., *J. Chromatogr.*, Jul., 329 (2) 311-314, Netherlands (1985). Ref., *Anal. Abst.* 48(4), 4D140 (1985).



25. Zhang, X., Xu, L., Yaowu Fenxi Zazhi, 4(6), 347-50 (China) (1984). Ref., Anal. Abst. 47(6), 7E21(1985).
26. Shibata, S., Takito, M., Tanaka, O., J. Am. Chem. Soc., 72, 2789 (1950).
27. Feigl, F., Spot Tests I Inorganic Applications, Elsevier, Amsterdam (1954).
28. Blom, H., Briggs, L.H., Cleverly, B., J. Chem. Soc., s.178, London (1959).
29. Chan, A.W.K., Crow, W.D., Aust. J. Chem. 19, 1704(1966). Ref., C.A. 65, 15293a (1966).
30. Venkataraman, K., J. Sci. Ind. Res. (India), 25, 97 (1966). Ref., C.A. 65, 2524d (1966).
31. Steglich, W., Loesel, W., Tetrahedron, 25, 4391 (1969). Ref., C.A. 71, 124850n (1969).
32. Beynon, J.H., Williams, A.E., Appl. Spect., 14, 156 (1960).
33. Berg, W., Hesse, A., Hermann, M., Kraft, R., Pharmazie 30, H.5, 330-34 (DDR) (1975).
34. Vidal-Tessier, A.M., Delaveau, P., Champion, B., Ann. Pharm. 44(2), 117-22, Fr. (1986). Ref., C.A. 105, 168923p (1986).
35. Karrer, W., Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe, Birkhauser Verlag Basel und Stuttgart, Band 12, Switzerland(1958).
36. Hayashi, K., Acta Phytochim. 14, 39-46 (1944) (Japan) Ref., C.A. 45, 4786e (1951).
37. Inhoffen, H.H., Muxfeldt, H., Koppe, V., Heimann-Trosien J., Ch. Berichte, 90, 1448-54 (Deutschland) (1957).
38. Budzikiewiccz, H., Djerassi, C., Williams, D.H., Interpretation of MASS Spectra of Organic Compounds, 203, Holden-Day, San Francisco (1964).

39. Graebe, C., *Annalen*, 211, 349 (1906).
40. Schewpe, H., *Mikrochimica Acta*, 583-596, 30 Mai (1977).
41. Çiftçi, A., Çiftçi, F., *Pamuk Basmacılığı, Şafak Matbaası*, Ankara (1975).
42. Eşberk, T., *Türkiye'de Köylü El Sanatlarının Mahiyeti ve Ehemmiyeti*, Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara (1939).
43. Özcan, Y., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul (1978).
44. Eyüboğlu, Ü., Okaygün, I., Yaraş, F., *Doğal Boyalarla Yün Boyama*, Özkur Basımevi, İstanbul (1983).
45. Martell, A., Calvin, M., *Chemistry of The Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., California (1956).
46. Diserens, L., *Die Neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Hilfsmittel in der Textilindustrie*, Scheurer, Lauth & Co., Basel (1951).
47. Haller, R., *Ciba Review*, May, 1417-22 (Switzerland) (1941).
48. Kashiwagi, M.K., *Textile Research Journal*, 43 (7), 404-8 (U.S.A.) (1973).
49. *Colour Index*, Lund Humphries Press, 3.<sup>th</sup> Edition, Volume 4, London (1971).
50. *Francolor, La Teinture Du Coton*, Compagnie Française des Matieres Colorantes, Francolor, Paris (1951).
51. Çubukçu, B., *Analitik Farmakognozi*, Baha Matbaası, İstanbul (1976).
52. Büyüktimkin, N., İmre, S., *Phytochemistry*, Pergamon Press, Vol. 14, 2310-11 (England) (1975).
53. Başer, İ., *Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul (1983).

54. Schaefer, G., Ciba Review, May, 1407-16 (Switzerland) (1941).
55. I.S.O.Bültenleri.
56. Ciba-Geigy Firması Test Kataloğu.
57. T.S.E. Haslık Test Bültenleri.
58. A.A.T.C.C. Test Kataloğu (1979).
59. Naumann, K., Melliand Textilber. 22, 29-34 (1941).

ÖZGEÇMİŞ

1954 yılında Bolu'da doğdum. İlk, orta, lise tahsilimi İstanbul'da yaptım. 1971 yılında Çamlıca Kız Lisesi'ni bitirdikten sonra İ.Ü. Kimya Fakültesine girdim, 1977 yılında Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum. 1979 yılında Tatbiki Güzel Sanatlar Yüksek Okulu'nda Boya-Baskı Teknolojisi Asistanı olarak göreve başladım. Halen M.Ü. Güzel Sanatlar Fakültesine dönüşen aynı kurumda çalışmaktayım.

Ayşe UYGUR

**T. C.**  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi