

**KIRMIZI LAHANA ANTOSİYANİNLERİNİN  
MİKA/TİTANYA ÖZEL ETKİ PİGMENTLERİ ÜZERİNE  
ÇÖKTÜRÜLMESİ**

**DEPOSITION OF RED CABBAGE ANTHOCYANINS ON  
MICA/TITANIA SPECIAL EFFECT PIGMENTS**

**MEHMET ORKUN ÇORUH**

**DOÇ. DR. BORA MAVİŞ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014



**KIRMIZI LAHANA ANTOSİYANİNLERİNİN  
MİKA/TİTANYA ÖZEL ETKİ PİGMENTLERİ ÜZERİNE  
ÇÖKTÜRÜLMESİ**

**DEPOSITION OF RED CABBAGE ANTHOCYANINS ON  
MICA/TITANIA SPECIAL EFFECT PIGMENTS**

**MEHMET ORKUN ÇORUH**

**DOÇ. DR. BORA MAVİŞ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

**MEHMET ORKUN ÇORUH**'un hazırladığı “**Kırmızı Lahana Antosiyaninlerinin Mika/Titanya Özel Etki Pigmentleri Üzerine Çöktürülmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aynur ERAY .....  
Başkan

Doç. Dr. Bora MAVİŞ .....  
Danışman

Prof. Dr. Bora YILDIRIM .....  
Üye

Doç. Dr. Murat KÖKSAL .....  
Üye

Yar. Doç. Dr. Akın BACIOĞLU .....  
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/09/2014

MEHMET ORKUN ÇORUH

## ÖZET

# KIRMIZI LAHANA ANTHOSİYANİNLERİNİN MİKA/TİTANYA ÖZEL ETKİ PİGMENTLERİ ÜZERİNE ÇÖKTÜRÜLMESİ

**Mehmet Orkun ÇORUH**

**Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bora MAVİŞ**

**Eylül 2014, 175 sayfa**

Kırmızı lahanadan elde edilen antosiyanin pigmentleri, bir saflaştırma adımının ardından, farklı pH değerlerinde daha önceden üretilmiş olan mika/titanya pigmentlerinin üzerine çöktürülmüştür. Hem antosiyanin pigmentleri, hem de mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentleri kızılötesi, UV-görünür bölge ve Flüoresans Spektrometrisi yöntemleri ile incelenmiştir.

Antosiyanin pigmentleri, ışığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözelerinde “boyar madde” bileşenleri olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımlarda, genel olarak asidik ortamda kaplama yapılmış ve çözelti pH değeri bir parametre olarak kabul edilmemiştir. Flüoresans yayılım şiddetinin azalmasının daha etkin bir yük transfer kompleksinin oluşumunun göstergesi olarak kabul edildiği bu çalışmalarda, antosiyanin moleküllerinin bir formunun baskın olarak TiO<sub>2</sub> yüzeyine kaplandığı ve bu formun yük transferinden sorumlu olduğu iddia edilmiştir.

Bu çalışmada; kaplanma ortamının pH değerinin antosiyanin moleküllerinin yapısal dönüşümlerine etkisi, rutil formundaki nano yapıları titanya yüzeylerle etkileşimi ve bu etkileşimle ilişkilendirilmesi incelenmiştir. Yüksek pH değerinde yapılan kaplamalarda, düşük pH değerlerinde yapılan kaplamalara göre daha fazla flüoresans yayılımı kaybı gözlenmiştir. Bu gözleme dayanarak, kaplama ortamının

pH değerinin kontrol edilmesi ile ışığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözeleri için daha yüksek hücre verimliliklerine ulaşılabilceği önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Antosiyanin, pigment, titanya, mika, flüoresans, kırmızı lahana

## **ABSTRACT**

### **DEPOSITION OF RED CABBAGE ANTHOCYANINS WITH MICA/TITANIA SPECIAL EFFECT PIGMENTS**

**Mehmet Orkun ÇORUH**

**Master of Science, Department of Nanotechnology and  
Nanomedicine**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bora MAVİŞ**

**September 2014, 175 pages**

Anthocyanin pigments extracted from Red Cabbage (*Brassica oleracea*) were deposited at different pH values on formerly synthesized mica-titania pigments after a purification step. Both anthocyanin pigments and mica/titania/anthocyanin pigments are investigated by using infrared, UV/VIS and fluorescence spectroscopies in order to understand the interactions of anthocyanins with the nano-titania surfaces.

Anthocyanins have been considered as dye components in dye sensitized solar cells. The pH of the deposition medium was not investigated as a parameter in those studies and generally kept acidic (around a pH of 2-3). Therefore it was speculated that a dominant form of anthocyanin was deposited and responsible of the charge transfer reactions. It was reported that the lower the fluorescence, the higher would be the charge transfer efficiency.

Here the effect of pH on structural transformations of anthocyanins was investigated with a reference to their interaction with the rutile nano-titania surfaces in the

deposition medium. The fluorescence of the combination pigments at higher pH values was lower compared to those of at lower pH values, due to the quenching effect among different forms. It can be proposed that a control on pH of the deposition medium can improve the cell efficiencies.

**Keywords:** Anthocyanin, pigment, titania, mica, fluorescence, Red Cabbage

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında değerli katkı ve eleştirileriyle yol gösteren, sabırla beni her zaman çalışmaya teşvik eden ve güven veren danışmanım Sayın Doç. Dr. Bora MAVİŞ'e, önemli yorum ve değerlendirmeleri ile katkıda bulunan jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. Üner ÇOLAK'a, Sayın Prof. Dr. Aynur ERAY'a, Sayın Prof. Dr. Necdet SAĞLAM'a, Sayın Prof. Dr. Bora Yıldırım'a, Sayın Doç. Dr. Murat Köksal'a, Sayın Yar. Doç. Dr. Akın BACIOĞLU'na, her türlü desteği esirgemeyen ve çalışmalarımın her aşamasında manevi olarak yanımda olan Sayın Biyolog Zeynep Bal'a, meslektaşlarım Sayın Fizik Mühendisi Erdem Eşigüzel'e, Sayın Fizik Mühendisi Özgür Aslanbaş'a ve Sayın Fizik Mühendisi Alpay Levent'e, çalışma arkadaşlarım Sayın Fizik Mühendisi Sezin Çetinkaya'ya, Sayın Biyomedikal Mühendisi Nur Merve Kazaroğlu'na, Sayın Nükleer Enerji Mühendisi Kuday Karaaslan'a, Sayın Nükleer Enerji Mühendisi İdil Öğretim'e, Sayın Nükleer Enerji Mühendisi Ali Sarıgeçili'ye, çalışmanın önemli bir kısmını oluşturan deneylerin yapılması için laboratuvarını açan Prof. Dr. Ahmet Önal'a, engin kimya bilgisi ile ufuk genişleten Prof. Dr. Güngör Gündüz'e, güler yüzleri ve umut verici konuşmaları ile her zaman desteklerini hissettiği Mustafa Pehlivanoğlu, Erhan Akça ve tüm Ofis Ostim Kırtasiye çalışanlarına, her zaman yanımda olan ve bu çalışmayı yürütmemi sağlayan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Sedefli Pigmentler.....	2
1.2 Antosiyantinler .....	6
1.3 Işığa Duyarlılaştırılmış Boyar Maddeli Güneş Gözeleri.....	6
1.4 Sonuç .....	8
2. KAYNAK TARAMASI.....	10
2.1 Antosiyantin Molekülleri ile İlgili Kaynak Taraması .....	10
2.1.1 Antosiyantin Moleküllerinin Çıkarılması .....	10
2.1.2 Antosiyantin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge Spektrometrisi .....	10
2.1.3 Antosiyantin Moleküllerinin Termogravimetrik Analizi .....	23
2.1.4 Antosiyantin Moleküllerinin Kızılötesi Spektrometrisi .....	28
2.1.5 Antosiyantin Moleküllerinin Flüoresans Spektrometrisi .....	31
2.2 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmenti ile İlgili Kaynak Taraması.....	33
2.2.1 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Termogravimetrik Analizi ....	33
2.2.2 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Kızılötesi Spektrometrisi .....	35
2.2.3 Mika pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Flüoresans Spektrometrisi ..	38
2.2.4 Çıkarımlar ve Öngörüler .....	48

3.	GEREÇ VE YÖNTEM.....	53
3.1	Malzemeler .....	53
3.2	Yordam .....	54
3.3	Kırmızı Lahanadan Özüt Çıkartılması .....	54
3.4	Kırmızı Lahana Özütünün Saflaştırılması .....	54
3.5	Kaplama İşlemleri .....	55
3.6	Deney Yöntemleri .....	57
3.6.1	UV-Görünür Bölge Spektrometrisi .....	57
3.6.2	Kızılötesi Spektrometrisi .....	62
3.6.3	Flüoresans Spektrometrisi .....	65
3.6.4	Termogravimetri.....	68
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	71
4.1	Antosiyanin Moleküllerinin pH Değerine Bağlı Analizleri.....	71
4.1.1	Antosiyanin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisiyle İncelenmesi .....	71
4.1.1.1	Bulgular .....	71
4.1.1.2	Tartışma .....	72
4.1.2	Antosiyanin Moleküllerinin Termogravimetrik Analizi .....	76
4.1.2.1	Bulgular .....	76
4.1.2.2	Tartışma .....	77
4.1.3	Antosiyanin Moleküllerinin Kızılötesi Spektroskopisiyle İncelenmesi .....	79
4.1.3.1	Bulgular .....	79
4.1.3.2	Tartışma .....	82
4.1.4	Antosiyanin Moleküllerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi ....	89
4.1.4.1	Bulgular .....	89
4.1.4.2	Tartışma .....	93



4.2	Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Analizleri .....	95
4.2.1	Mika/Titanya Pigmentinin Termogravimetrik Analizi .....	95
4.2.1.1	Bulgular .....	95
4.2.2	Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrometrisiyle İncelenmesi .....	96
4.2.2.1	Bulgular .....	96
4.2.2.2	Tartışma .....	98
4.2.3	Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi .....	100
4.2.3.1	Bulgular .....	100
4.2.3.2	Tartışma .....	103
4.3	Mika/Titanya/Antosiyanin Kombinasyon Pigmentlerinin Kaplanma pH Derecesine Bağlı Analizleri.....	107
4.3.1	Mika/Titanya/Antosiyanin Pigmentlerinin Termogravimetrik Analizi .....	107
4.3.1.1	Bulgular .....	107
4.3.1.2	Tartışma .....	111
4.3.2	Mika/Titanya/Antosiyanin Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrometrisiyle İncelenmesi .....	112
4.3.2.1	Bulgular .....	112
4.3.2.2	Tartışma .....	113
4.3.3	Mika/Titanya/Antosiyanin Pigmentlerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi .....	116
4.3.3.1	Bulgular .....	116
4.3.3.2	Tartışma .....	119
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	160
5.1	Sonuç .....	160
5.1.1	Antosiyanin Molekülleri ile İlgili Sonuçlar .....	160

5.1.2	Mika ve Mika/Titanya Pigmentleri ile İlgili Sonuçlar .....	161
5.1.3	Kombinasyon Pigmentleri ile İlgili Sonuçlar .....	161
5.2	Öneriler .....	162
	KAYNAKLAR .....	164
	ÖZGEÇMİŞ .....	168

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Işığın Mika/Titanya Pigmenti ile Etkileşimi .....	3
Şekil 1.2. TiO <sub>2</sub> ile Kaplanmış Mikanın Elektron Mikroskobu Görüntüleri.....	4
Şekil 1.3. Bu Tez Çalışmasında Kullanılan Mika/Titanya pigmentinin Elektron Mikroskobu Görüntüsü .....	4
Şekil 1.4. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri .....	5
Şekil 1.5. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri .....	5
Şekil 1.6. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri .....	5
Şekil 1.7. Işığa Duyarlılaştırılmış Boyar Maddeli Güneş Gözeleri Çalışma Prensipleri .....	7
Şekil 2.1. Maldivin-3-Glukozit Molekülünün Yapısal Değişimleri .....	11
Şekil 2.2. pH=4 Değerinde Maldivin-3-Glukozit Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrumunun Zamana Göre Değişimi .....	11
Şekil 2.3. Maldivin-3-Glukozit Çözeltisinin pH Atlaması Deneyi Sonucunda UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri .....	12
Şekil 2.4. Malvin Klorid Moleküler Yapısı.....	12
Şekil 2.5. pH=6 Değerindeki Malvin Klorid Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri .....	13
Şekil 2.6. pH=10 Değerindeki Malvin Klorid Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri .....	13
Şekil 2.7. Malvin Klorid Çözeltisinin pH Atlaması Deneyinde 517,5 nm Dalga Boyundaki Soğurmasının Zamana Göre Değişim Grafiği.....	14
Şekil 2.8. Malvin Klorid Çözeltisinin pH Atlaması Deneyinde 360 nm Dalga Boyundaki Soğurmasının Zamana Göre Değişim Grafiği.....	14
Şekil 2.9. Antosiyanin Moleküllerinin Yapısal Dönüşüm Tepkimeleri.....	15

Şekil 2.10.	Malvin Klorid Spektrumunun pH Derecesine Göre Değişimi .....	16
Şekil 2.11.	Antosiyenin Molekülüne Olası Nükleofilik Atak Mekanizmaları.....	16
Şekil 2.12.	Maldivin-3-Glukozit İçin Form Konsantrasyonları Dağılımı .....	17
Şekil 2.13.	Antosiyenin Formlarının Hesaplanmış Elektronik Enerji Seviyeleri ... .....	19
Şekil 2.14.	Antosiyenin Molekülünün Formları İçin Hesaplanmış Moleküler Yörüngelerin Konumları.....	19
Şekil 2.15.	Antosiyenin Molekülünün Proton Transferi ile Birbirine Dönüşen Formlarının Hesaplanmış UV-Görünür Bölge Spektrumları .....	21
Şekil 2.16.	Antosiyenin Molekülünün Tautomerik Tepkimeler ile Birbirine Dönüşen Formlarının Hesaplanmış UV-Görünür Bölge Spektrumları .....	22
Şekil 2.17.	Kırmızı Lahanadan Elde Edilen Antosiyenin Molekülü Çeşitleri .....	22
Şekil 2.18.	Çilek, Mirver Dutu ve Siyah Havuç Antosiyeninleri İçin Sıcaklığa Bağlı Kütle Değişim Miktarları ile Konsantrasyon Yarılanma Zamanları .....	23
Şekil 2.19.	Çilekten Elde Edilen Siyanidin-3-Glukozit ve Pelargonidin-3-Glukozit Moleküllerinin Isıl Bozunma Mekanizmaları .....	24
Şekil 2.20.	Mirver Dutundan Elde Edilen Siyanidin-3-Glukozit Moleküllerinin Isıl Bozunma Mekanizmaları .....	24
Şekil 2.21.	Siyah Havuçtan Elde Edilen Asillenmiş ve Asillenmemiş Siyanidin Türevlerinin Isıl Bozunması .....	25
Şekil 2.22.	Çilek, Mirver Dutu ve Siyah Havuçtan Elde Edilen Antosiyenin Moleküllerinin Yarılanma Ömürleri .....	26
Şekil 2.23.	Siyah Soya Fasulyesinden Elde Edilen Antosiyenin Molekülünün Sıcaklığa Bağlı Bozunum Grafiği.....	26
Şekil 2.24.	Asil Grubuna Sahip Antosiyenin Molekülleri Arasında Kopigmentasyon.....	28
Şekil 2.25.	Siyanidin Klorit Tozunun pH=3 ve pH=5 Değerlerindeki Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	30
Şekil 2.26.	Kırmızı Lahana Antosiyeninleri İçin Görünür Bölge Spektrumu .....	31

Şekil 2.27.	Kırmızı Lahanadan Elde Edilen Antosiyanin Moleküllerinin 300 nm, 340 nm, 410 nm Dalga Boyu Uyarmalarıyla Elde Edilen Yayınım Spektrumları....	32
Şekil 2.28.	Kaliforniya Kara Dutundan Elde Edilmiş Antosiyanin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları .....	33
Şekil 2.29.	Mika İçin Elde Edilen Termogram.....	34
Şekil 2.30.	Er Katkılanmış Rutil TiO <sub>2</sub> Parçacıkları İçin Termogram .....	34
Şekil 2.31.	Rutil TiO <sub>2</sub> İçin Kızılötesi Spektrumu.....	37
Şekil 2.32.	SnO <sub>2</sub> İçin Kızılötesi Spektrumu.....	37
Şekil 2.33.	Siyanin Molekülünün Yapısı .....	38
Şekil 2.34.	Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin Mikroskop Görüntüsü .....	39
Şekil 2.35.	Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin Bir Günlük Bekleme Süresi Sonrasında Elde Edilen Yayınım Spektrumu.....	39
Şekil 2.36.	Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin 14 Günlük Bekleme Süresi Sonrasında Elde Edilen Yayınım Spektrumu.....	40
Şekil 2.37.	Anataz Formundaki TiO <sub>2</sub> İçin Elde Edilmiş Olan UV-Görünür Bölge ve Fotolüminesans Spektrumu .....	41
Şekil 2.38.	Farklı İki Yöntemle Üretilen Anataz Parçacıkları ve Rutil Parçacıkları İçin Fotolüminesans Spektrumları .....	42
Şekil 2.39.	Nano Yapılı TiO <sub>2</sub> İçin UV-Görünür Bölge Spektrumu .....	43
Şekil 2.40.	Nano Yapılı TiO <sub>2</sub> İçin Yayınım Spektrumu.....	43
Şekil 2.41.	Kaliforniya Kara Dutundan Elde Edilmiş Antosiyanin Moleküllerinin ve Bu Moleküllerle Kaplanmış TiO <sub>2</sub> 'in UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları	44
Şekil 2.42.	Antosiyanin Kaplanmış TiO <sub>2</sub> Nano Parçacıklarının UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları.....	45
Şekil 2.43.	Tetraamino Çinko Fitalosiyenin ve Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Yapısı .....	46

Şekil 2.44.	Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Flüoresans Yayınım Spektrumu .....	46
Şekil 2.45.	Tetraamino Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Flüoresans Yayınım Spektrumu .....	47
Şekil 2.46.	Mika/Titanya Üzerine Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Çöktürülerek Elde Edilen Kombinasyon Pigmentinin Yüzeğe Çöken Kütle Miktarına Göre Yayınım Spektrumunun Değişimi .....	47
Şekil 2.47.	Antosiyenin Moleküllerinin Yapısı .....	48
Şekil 2.48.	Antosiyenin Moleküllerinin pH Derecesine Bağlı Yapısal Değişiklikleri .....	49
Şekil 3.1.	İzlenilen Deneysel Yolun Şematik Gösterimi .....	54
Şekil 3.2.	Mika, Mika/Titanya ve pH Ayarlaması Yapılmadan Üretilen Kombinasyon pigmentleri .....	56
Şekil 3.3.	Her pH Derecesinde Üretilen Kombinasyon Pigmentleri .....	56
Şekil 3.4.	Enerji Seviyeleri Arası Geçişler.....	58
Şekil 3.5.	Karbon Atomunun Moleküler Yörüngeleri .....	59
Şekil 3.6.	Antosiyenin Molekülleri için Konjügasyon .....	60
Şekil 3.7.	UV-Görünür Bölge Spektrometresi .....	61
Şekil 3.8.	Titreşim Çeşitleri.....	63
Şekil 3.9.	Bağ Özellikleri ile Titreşim Frekansının İlişkisi .....	63
Şekil 3.10.	Spektrumun Kızılötesi Bölgesi ile İlgili Tablolar .....	64
Şekil 3.11.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi .....	65
Şekil 3.12.	Singlet, Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller .....	66
Şekil 3.13.	Bir Moleküle ait Enerji Düzeyi Diyagramı.....	67
Şekil 3.14.	Flüoresans Spektrometresi.....	68
Şekil 3.15.	Susuz Kalsiyum Karbonatın Termal Ayrışma Tepkimesine Ait Termogram .....	69
Şekil 3.16.	Bir DTA Cihazının Şematik Gösterimi.....	69

Şekil 4.1. Antosiyanin Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları .....	71
Şekil 4.2. Antosiyanin Çözeltilerinde Maksimum Soğurma Dalga Boyu Değerlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....	73
Şekil 4.3. Antosiyanin Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumundaki Maksimum Soğurma Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....	74
Şekil 4.4. pH=2 Değerindeki Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltisinin Termogramı	76
Şekil 4.5. pH=5 Değerindeki Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltisinin Termogramı	77
Şekil 4.6. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumları .....	79
Şekil 4.7. Kızılötesi Spektrumunda Bazı Organik Grupların Yaptıkları Soğurmalar .....	80
Şekil 4.8. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1800 $\text{cm}^{-1}$ -1600 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler .....	82
Şekil 4.9. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1650 $\text{cm}^{-1}$ -1400 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler .....	84
Şekil 4.10. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1400 $\text{cm}^{-1}$ -1100 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler .....	85
Şekil 4.11. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1000 $\text{cm}^{-1}$ -700 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler .....	86
Şekil 4.12. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 700 $\text{cm}^{-1}$ -400 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler .....	88
Şekil 4.13. Antosiyanin Çözeltilerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	90
Şekil 4.14. Antosiyanin Çözeltilerinin 270 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	90
Şekil 4.15. Antosiyanin Çözeltilerinin 380 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	91
Şekil 4.16. Antosiyanin Çözeltilerinin 420 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	92

Şekil 4.17. Antosiyanin Çözeltilerinin 560 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	92
Şekil 4.18. Antosiyanin Çözeltilerinde 420 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bandı ile 270 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Düşük Enerjili Yayınım Bandı Şiddetlerinin pH Değerine Göre Karşılaştırılması .....	94
Şekil 4.19. Antosiyanin Çözeltilerinde 220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bandı ile 270 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Düşük Enerjili Yayınım Bandı Şiddetlerinin pH Değerine Göre Karşılaştırılması .....	95
Şekil 4.20. Mika/Titanya Pigmentinin Termogramı .....	96
Şekil 4.21. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	97
Şekil 4.22. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1200 $\text{cm}^{-1}$ -400 $\text{cm}^{-1}$ Bölgesinde Karşılaştırılması .....	99
Şekil 4.23. Mika Pigmentinin 200 nm-250 nm Dalga Boyu Aralığındaki Uyarmalar Sonucunda Ürettiği Yayınım Spektrumları .....	101
Şekil 4.24. Mika/Titanya Pigmentinin 200 nm-250 nm Dalga Boyu Aralığındaki Uyarmalar Sonucunda Ürettiği Yayınım Spektrumları .....	102
Şekil 4.25. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 200 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	103
Şekil 4.26. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	104
Şekil 4.27. 220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Mika/Titanya Pigmenti Spektrumundaki Yayınım Şiddetlerinin Mika Pigmenti Spektrumundaki Yayınım Şiddetlerine Oranlarının Dalga Boyuna Göre Değişimi .....	104
Şekil 4.28. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 222 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	105
Şekil 4.29. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 350 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	106
Şekil 4.30. pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	107



Şekil 4.31.	pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	107
Şekil 4.32.	pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	108
Şekil 4.33.	pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	108
Şekil 4.34.	pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	109
Şekil 4.35.	pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	109
Şekil 4.36.	pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	110
Şekil 4.37.	pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	110
Şekil 4.38.	pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı .....	111
Şekil 4.39.	Kombinasyon Pigmentlerinden Ayrıldığı Hesaplanan Antosiyanin Miktarının pH Derecesine Göre Değişimi .....	112
Şekil 4.40.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumları .....	112
Şekil 4.41.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 3700 cm <sup>-1</sup> - 2700 cm <sup>-1</sup> Bölgesi.....	113
Şekil 4.42.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 2000 cm <sup>-1</sup> - 1200 cm <sup>-1</sup> Bölgesi.....	114
Şekil 4.43.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1200 cm <sup>-1</sup> - 900 cm <sup>-1</sup> Bölgesi.....	115
Şekil 4.44.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 900 cm <sup>-1</sup> -600 cm <sup>-1</sup> Bölgesi	115
Şekil 4.45.	Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 600 cm <sup>-1</sup> -400 cm <sup>-1</sup> Bölgesi	116

Şekil 4.46. Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	117
Şekil 4.47. Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	117
Şekil 4.48. Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	118
Şekil 4.49. Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları .....	118
Şekil 4.50. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	119
Şekil 4.51. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	120
Şekil 4.52. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	121
Şekil 4.53. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	122
Şekil 4.54. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	123
Şekil 4.55. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	124
Şekil 4.56. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	125

Şekil 4.57. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	126
Şekil 4.58. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	127
Şekil 4.59. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	128
Şekil 4.60. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	129
Şekil 4.61. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	130
Şekil 4.62. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	131
Şekil 4.63. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	132
Şekil 4.64. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	133
Şekil 4.65. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	133
Şekil 4.66. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	134

Şekil 4.67. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	135
Şekil 4.68. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	136
Şekil 4.69. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	136
Şekil 4.70. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	137
Şekil 4.71. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	138
Şekil 4.72. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	139
Şekil 4.73. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	139
Şekil 4.74. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	140
Şekil 4.75. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	141
Şekil 4.76. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	141

Şekil 4.77. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	142
Şekil 4.78. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	143
Şekil 4.79. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	144
Şekil 4.80. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	144
Şekil 4.81. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	145
Şekil 4.82. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	146
Şekil 4.83. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	147
Şekil 4.84. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	147
Şekil 4.85. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	148
Şekil 4.86. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....	149
Şekil 4.87. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....	151

Şekil 4.88. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....153

Şekil 4.89. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi .....156

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Su Moleküllerinin Kızılötesi Soğurmaları .....	35
Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzeme Listesi .....	53
Çizelge 3.2. Kaplamalar Öncesinde ve Sonrasında Çözelti pH Değerleri .....	57
Çizelge 4.1. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinde C=O Bağına Ait Soğurmalar. .....	82
Çizelge 4.2. Kurutulmuş Kırmızı Lahana Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1000 cm <sup>-1</sup> -850 cm <sup>-1</sup> ve 850 cm <sup>-1</sup> -700 cm <sup>-1</sup> Bölgelerinde Bulunan Soğurmalar .....	87
Çizelge 4.3. Kurutulmuş Kırmızı Lahana Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının 700 cm <sup>-1</sup> -550 cm <sup>-1</sup> ve 550 cm <sup>-1</sup> -400 cm <sup>-1</sup> Bölgelerinde Bulunan Soğurmalar .....	89
Çizelge 4.4. Bütün pH değerlerinde Üretilen Kombinasyon Pigmentleri İçin Toplam Kütle Kaybı Yüzdeleri .....	111
Çizelge 4.5. 220 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri .....	150
Çizelge 4.6. 220 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları .....	150
Çizelge 4.7. 270 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri .....	152
Çizelge 4.8. 270 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları .....	152
Çizelge 4.9. 380 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri .....	154
Çizelge 4.10. 380 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları .....	154
Çizelge 4.11. 420 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin	

Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri .....	156
Çizelge 4.12 420 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları .....	157



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\mu$	Mikro
$\lambda$	Dalga Boyu
$^{\circ}\text{C}$	Celcius Derece

### Kısaltmalar

nm	Nanometre
mg	Miligram
UV	Ultraviyole
AH <sup>+</sup>	Flavyum Formu
A	Kuinonodyal Formu
A <sup>-</sup>	İyonik Kuinonodyal Formu
B	Karbinol Formu
C	Kalzon Formu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Yörünge
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Yörünge
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
glc	Glukozit
diglc	Diglukozit
gal	Gallik Asit
xyl	Ksiloz
sin	Sinapinik Asit
fer	Ferulik Asit
coum	Koumarik Asit
eV	Elektronvolt
ml	Mililitre
dk	Dakika
R.B.	Rastgele Birimler
s	Saniye

# 1. GİRİŞ

Işığın doğası ve madde ile etkileşimiyle, bu etkileşimden kaynaklanan görsellik boyutu; yaşamsal, sanatsal, bilimsel, felsefi ve estetik açılardan ortaçağdan itibaren incelenmeye ve kullanılmaya başlanmıştır.

Işığın maddeyle etkileşiminin yarattığı görsel etkiler, estetik kaygılarla çeşitli yüzeylerin boyanması ile ilgili geniş bir bilimsel alanın ortaya çıkmasına sebep olmuş, bu vesileyle hem çeşitli organizmalardan elde edilen hem de sentetik olarak üretilen pigmentler ve boyalar geliştirilmiştir.

Pigmentler ve boyalar konusunda malzemelerin ışığı soğurmaları ve yansıtmaları en temel araştırma alanı olmuş, elde edilen bilgiler kullanılarak ışık ile maddenin etkileşimi irdelenmiştir.

Işığın foton adı verilen ve belirli miktarda enerji taşıyan, dalga-parçacık ikiliği gösteren kuantalardan oluştuğunun anlaşılmasıyla birlikte enerjinin korunumu da dikkate alınarak soğurulan ışığın sebep olduğu değişiklikler irdelenmeye başlanmıştır. Böylece ışık bir yüzeye düştüğü zaman ortaya çıkan rengin yansıyan ve soğurulan yüzdelere bağlı olarak değiştiği, buna ek olarak malzemelerin yüzeylerinde gözlenen mikro boyutlu desenlenmenin yansıyan ışığın niteliği ile ilgili etkisi de gündeme gelmiştir.

Özellikle doğada bulunan yapılarda mikro, hatta nano boyutlarda kendiliğinden düzenlenme ve malzemelere has özelliklerin; renklenmeye ek olarak pek çok faydalarının bulunduğu, zaman içerisinde ortaya konulmuştur. Bu bütünsellik incelendiğinde;

- Bitkilere rengini veren pigmentlerin ışık ile etkileşimleri sonucunda; fotosentez, tehlikeli türlerden korunma ya da gerekli türleri çekme gibi faydalar açıklanabilir olmuştur.

Bu pigmentlerin bitkilerden kolaylıkla elde edilebilir olması, hem maliyeti hem de çevreye ve sağlığa olan olumsuz etkileri en aza indirmektedir. Antosiyanin molekülleri tüm bu özelliklere sahip olmanın yanı sıra renk ayarlanabilirliğini de sağlamaktadır.

- İnci ve elmas gibi malzemelerin ışık ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan sıra dışı estetik görsellik, optik özelliklerinin sağladığı yararların kullanılabilirliği açısından önem kazanmıştır.

İncilerin görsel özelliklerini sağlayan mekanizmaların taklit edilmesiyle sedefli pigmentler üretilmiştir. Bu üretim, farklı kırıcılık indisine sahip malzemelerin bir araya getirilmesini gerektirmiştir. Böylece bu malzemelerin değişik kimyasal/fiziksel özellikleri bir araya getirilerek, farklı uygulama alanları yaratılmıştır.

Bu tez çalışmasında; sedefli pigmentler ile antosiyanin pigmentleri farklı koşullarda bir araya getirilerek, etkileşimleri sonucunda ortaya çıkan kombinasyon pigmentlerinin özellikleri incelenmiş, yeni kullanım alanlarına uyumlulukları ile ilgili incelemeler spektral, ısıl ve mikroskobik analizler kullanılarak yapılmıştır.

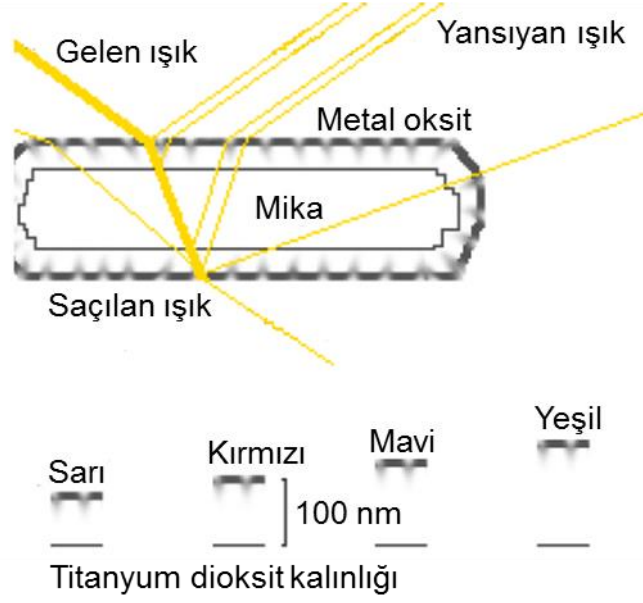
Sedefli pigmentlerde, yansıtıcı tabaka olarak metal oksit kaplamaların kullanılması ve bu pigmentlerin boya molekülleri ile birleştirilerek yeni kombinasyon pigmentlerinin üretilmesine uygun yapıları, ışığa duyarlılaştırılmış güneş gözelerinde yeni bir kavram olarak irdelenmelerine olanak sağlamaktadır.

Gerçekleştirilen birleştirme işlemine yönelik uygulanan deneysel yöntemler, yeni kombinasyon pigmentlerinin özelliklerinin ve ışığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözelerinde kullanılabilir olma durumunun incelenmesini de kapsamaktadır.

## **1.1 Sedefli Pigmentler**

Doğal sedefler, farklı kırıcılık indisine sahip tabakaların üstüste gelmesiyle oluşmaktadır.

Kırıcılık indislerine bağlı olarak yüzeye gelen ışığın bir kısmı yansırken, diğer kısmı bir alttaki farklı kırıcılık indisine sahip tabakaya kadar geçer ve ara yüzeyden yansır. Yüzeyden yansıyan bu ışık ile ara yüzeyden yansıyan ışık, üstüste gelerek girişim etkisi yapar. Metal oksit tabakasının kalınlığı, yansıyan ışık dalgaları arasındaki faz farkını belirlemektedir. Böylece yapıcı ve yıkıcı girişim yapacak olan dalga boylarına bağlı olarak tabaka kalınlıklarının ayarlanması ile pigmentin rengi kontrol edilebilmektedir. Bu etki, Şekil 1.1'dedir.



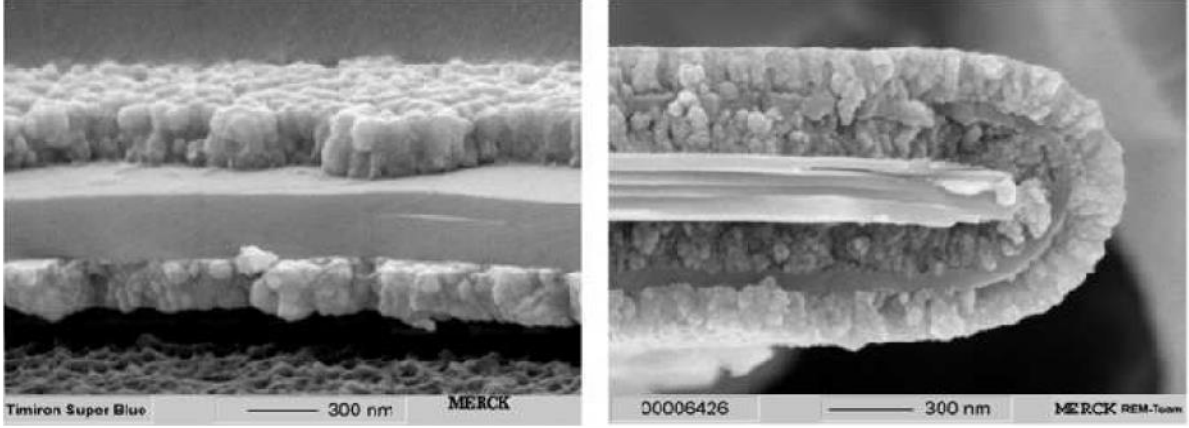
Şekil 1.1. Işığın Mika/Titanya Pigmenti ile Etkileşimi [2]

Sedefli pigmentler 1960'lı yıllardan itibaren literatürde yer almaya başlamıştır. Bu konudaki ilk bilimsel yayınlardan Klenke'nin patent çalışmasında [1], mika talaşlarının üzerine metal oksit tabakaların kaplanması ile oluşturulan kombinasyon pigmentlerinin üretimi anlatılmaktadır. Bu çalışmada;

- Metal oksit parçacıklarının, boya pigmenti olarak kullanımında boyutlarının ayarlanabilirliğinin; ışığın saçılması, kırılması ve yansıtılması konularında sağladığı kontrol yeteneğinin önemine,
- Soğurulan dalga boylarının kontrol edilmesiyle renklenmenin de kontrol edilebileceğine,
- Dolgu pigmentleri arasında mikanın fiziksel ve koruyucu etkilerinin yanı sıra parıldama etkisinin de olduğuna,
- Atwood tarafından yapılmış bir başka patent çalışmasında, mika pigmenti ile metal oksit pigmentleri birleştirilerek; mikanın parıldama özelliğinin dışında, her iki pigmente ait özelliklerin tek bir kombinasyon pigmentinde kullanılabilir hale getirildiği bilgisine değinilmiştir.

Ayrıca mika üzerine kalınlığı parametre olarak kabul edilen bir metal oksit ince film kaplanmasıyla, ışığın girişim desenlerinin de kontrol edilmesi sonucunda sedef etkisi oluşturulabileceği gösterilmiştir.

Sedefli pigmentlerin mikro yapısının, elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 1.2'dedir [2].



Şekil 1.2. TiO<sub>2</sub> ile Kaplanmış Mikanın Elektron Mikroskobu Görüntüleri [2]

Bu tez çalışmasında kullanılan mika/titanya pigmentleri, Topuz'un çalışmasında [2] üretilmiştir.

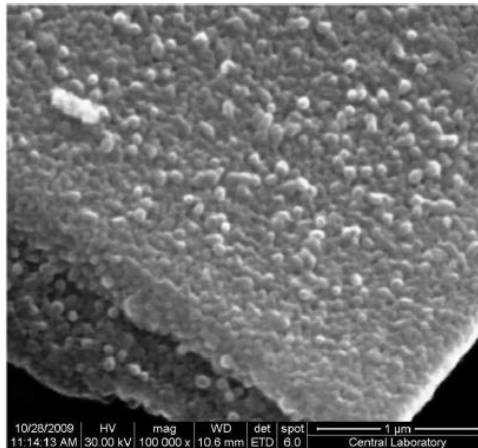
- Deneşlerde kullanılan muskovit mika; kaplama işleminde önce elenerek, sodyum bikarbonat ön işleme tabi tutulmuş ve dekantasyon ile arıtılmıştır.

- Üretilmiş pigmentler; rutil ve anataz fazda TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış parlak mika pigmenti olup, heterojen çekirdeklenme yöntemiyle hazırlanmıştır.

- Mika altlık üzerinde rutil fazında TiO<sub>2</sub> oluşumunu sağlamak için, heterojen çekirdeklenme işleminden önce mika yüzeyleri çok ince bir SnO<sub>2</sub> tabakasıyla kaplanmıştır.

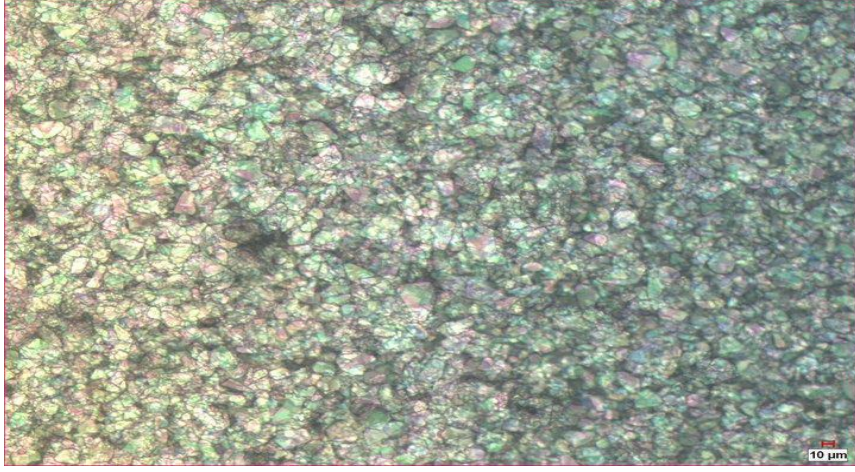
- Mika/titanya pigmentlerinin yüzey morfolojileri ve anataz-rutil faz dönüşümleri sırasıyla SEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında kullanılmış olan mika/titanya pigmentine ait elektron mikroskobu görüntülerinden biri Şekil 1.3'tedir [2].

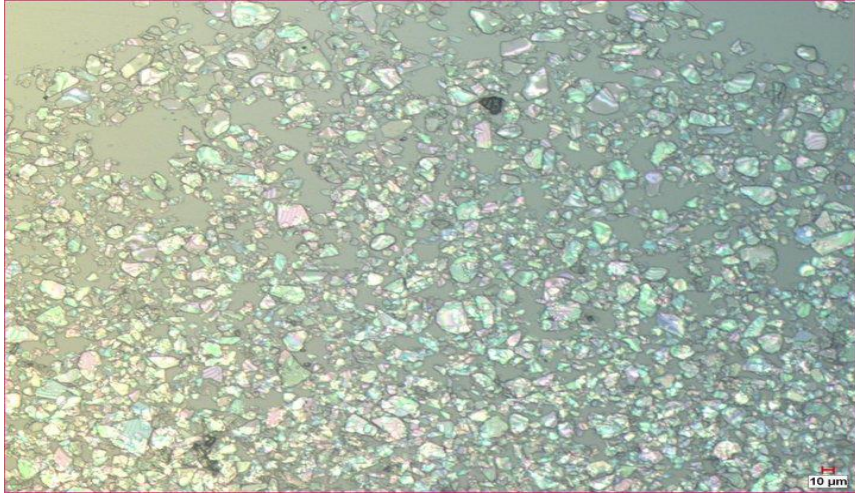


Şekil 1.3. Bu Tez Çalışmasında Kullanılan Mika/Titanya pigmentinin Elektron Mikroskobu Görüntüsü [2]

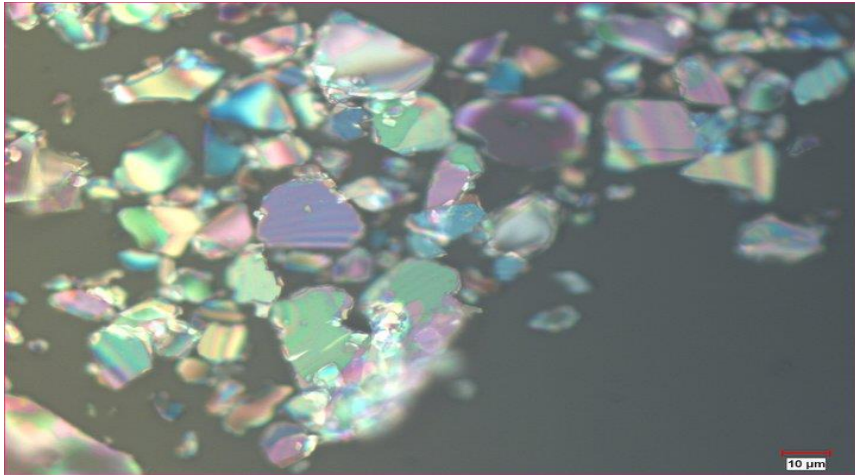
Topuz'un çalışmasında kullanılan mika, daldırma çıkarma yöntemi ile cam yzeyele kaplanmış ve mikroskop ile incelenmiştir. Farklı büyütme miktarında elde edilmiş mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 1.4, Şekil 1.5 ve Şekil 1.6'dadır.



Şekil 1.4. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri



Şekil 1.5. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri



Şekil 1.6. Cam Yüzeyine Kaplanmış Mika Parçacıklarının Mikroskop Görüntüleri

## 1.2 Antosiyaninler

Doğal renklendiriciler; sağlığa zararlı etkilerinden dolayı, uzun süredir sentetik renklendiricilerin yerine konmak için üzerinde çalışılan pigmentlerdir. Antosiyanin molekülleri, kompleks yapıları ve ısı ile işleme dayanıksızlıkları sebebiyle geniş endüstriyel uygulama alanı bulamamış doğal pigmentlerdir. Buna rağmen yapı ve özelliklerinin ortaya çıkartılması için yapılan çalışmalarda;

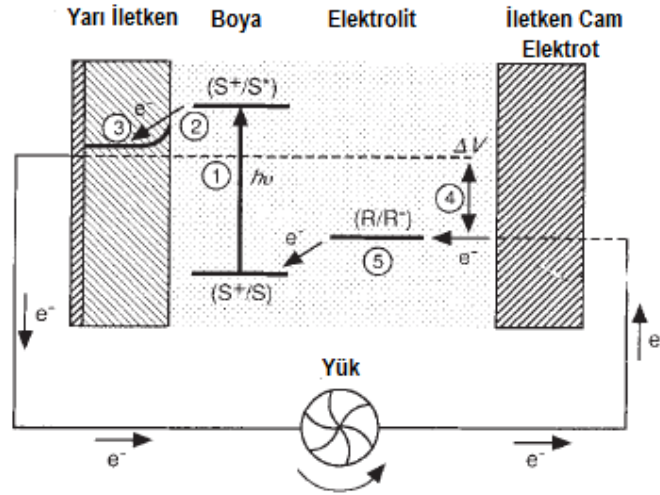
- Antioksidan özellikleri sebebi ile yiyecek renklendiricileri endüstrisinde [3], [4],
- Antienflamatuar-iltihapla savaşan- [5] ve antialerjik [6] özellikleri sebebi ile ilaç endüstrisinde,
- pH derecesine bağımlı renk değişimleri sebebi ile pH indikatörü olarak [4] çeşitli endüstriyel alanlarda,
- Serbest radikal süpürücü özellikleri sebebi ile antikanser araştırmalarında [7],
- Elektrokimyasal özellikleri sebebi ile ışığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözelerinde [8], [9], [10] ve fotokataliz [11] araştırmalarında önemli bir yere sahiptir.

Antosiyanin moleküllerinin mika/titanya yüzeylerine kaplanması fikri, hem kombinasyon pigmentlerindeki kullanım açısından hem de antosiyanin molekülleri ile metal oksitlerin bir arada kullanıldığı güneş gözeleri, fotokataliz gibi alanlarda yeni konseptlerin ortaya çıkmasına katkı sağlayabilir.

## 1.3 Işığa Duyarlılaştırılmış Boyar Maddeli Güneş Gözeleri

Işığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözeleri; iletken cam üzerine kaplanmış geniş bant aralıklı bir metal oksit yüzeyine, görünür bölgede soğurma yapabilen boya moleküllerinin elektron transferi yapabilecek şekilde bağlanması yolu ile ışığın elektriğe dönüştürülmesi yöntemine dayalı çalışan güneş gözeleridir. Bilim dünyasında geniş çaplı bir araştırma alanı haline gelmesi, 1991 yılında M. Graetzel ve grubu tarafından bulunan % 11 verimli güneş gözelerinin geliştirildiği yayından sonra gerçekleşmiştir [12]. Işığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözelerinin çalışma prensipleri Şekil 1.7'dedir.





Şekil 1.7. Işığa Duyarlılaştırılmış Boyar Maddeli Güneş Gözeleri Çalışma Prensibi [12]

TiO<sub>2</sub> filminin, görünür bölgeden soğurma yapmayan geniş bant aralıklı bir yarı iletken malzeme olduğu bilinmektedir. Bu malzemenin iletim bandı seviyesinden daha yüksek LUMO seviyesine sahip olan boya molekülü ile bir araya gelmesi, yük transfer kompleksi oluşmasına sebep olur. Boya molekülü uyarılmış duruma geçtiğinde (1); boya HOMO'sundan boya LUMO'suna geçen elektron, geriye dönmek yerine kendisine daha yakın olan TiO<sub>2</sub> iletim bandına geçer (2). Bu sırada boya, temas halinde olduğu elektrolitten elektron olarak taban durumuna geri döner (5). Boyadan TiO<sub>2</sub> iletim bandına geçmiş olan elektron ise, TiO<sub>2</sub>'in üzerine kaplandığı iletken tabakaya geçerek devreyi tamamlamak üzere hareket eder ve iletken cam elektrot üzerinden yeniden elektrolite ulaşarak devreyi tamamlar (3)(4). Bu aygıtın çalışması; enerji seviyelerinin düzgünce ayarlanmasına, dolayısıyla elektronun seçebileceği yollardan birisini tercih etmesine bağlıdır. Bu bağlılık, elektronun hareket edeceği zaman dilimleriyle de anlaşılabilir. Sözelimi, elektronun TiO<sub>2</sub> tabakasına geçmesi için gereken süre ile boya taban durumuna geri dönmesi için gereken süre arasındaki fark ne kadar fazla ise, elektronların yararlı olarak kullanılabilme olasılığı da o kadar artar.

Bu tip güneş gözelerinde kayıplar temel olarak;

- Boyar maddenin uyarılabildiği dalga boyu,
- TiO<sub>2</sub> tabakasındaki ohmik kayıplar,
- Ara yüzeylerde elektronların verimsiz yolları tercih etmesi gibi konulara dayanmaktadır.



## 1.4 Sonuç

Antosiyanin molekülleri daha önce ışığa duyarlılaştırılmış boyar maddeli güneş gözeleri ve fotokataliz gibi konularda TiO<sub>2</sub> ile bir arada kullanılmış ve etkileşimleri tanımlanmış moleküllerdir. TiO<sub>2</sub> ile etkileşimlerinde genel olarak çeşitli çözücü ortamlarında kendiliğinden yerleşimleri incelenmiş, ancak pH derecesinin kaplamalar üzerindeki etkisi tam olarak irdelenmemiştir.

Kırmızı lahanadan elde edilen yaklaşık 20 farklı çeşit antosiyanin molekülü bulunmakla beraber, bu moleküllerin değişik dalga boylarında yaptığı soğurmalarda farklılıklar olduğu daha önce belirlenmiştir [13].

Bu farklılıklar, kırmızı lahanadan çıkartılan antosiyanin moleküllerinin özel bir işleme tabi tutulmaksızın TiO<sub>2</sub> yüzeyine tutunması yoluyla, farklı dalga boylarından ışığın güneş gözelerinde elektrik akımı üretilmesi için yararlı olarak kullanılabilmesine olanak sağlayabilir. Mikanın, sedef etkisi sağlamak ve düzenli bir TiO<sub>2</sub> kaplaması için alttaş oluşturmak suretiyle, verimli olarak kullanılmamış ışığın yansımalar yoluyla güneş gözesi içindeki boyar maddeler ile etkileşime girme olasılığını artırmak gibi bir etki yapması olası olabilir.

Bu tez çalışmasında, kırmızı lahanadan elde edilebilen 20 farklı antosiyanin pigmenti, kokteyl etkisi oluşturabilmek amacıyla birbirinden ayrıştırılmaksızın kullanılmıştır. Kokteyl etkisi, ışığın farklı dalga boylarında soğurma yapabilen pigmentlerin bir arada kullanılması olarak tanımlanabilir.

Antosiyanin pigmentlerinin özelliklerinin pH derecesine bağlılığının anlaşılabilmesi için pigment çözeltisi, pH=2 ile pH=10 aralığındaki her bir pH derecesinde; kızılötesi, UV-görünür bölge, flüoresans spektrometrisi ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

Ayrıca bahsi geçen pH aralığında, tek değişken pH olacak şekilde mika/titanya pigmentine kaplamalar yapılmıştır. Elde edilen kombinasyon pigmentlerinin;

- pH derecesine göre kaplanma verimliliği, termogravimetrik analiz yöntemiyle,
- Optoelektronik özellikleri, kızılötesi ve flüoresans spektrometrisi yöntemleriyle incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara dayanarak, üretilmiş olan kombinasyon pigmentlerinin ışığa duyarlılaştırılmış güneş gözlerinde kullanıma uygun olup olmadığı tartışılmıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1 Antosiyanin Molekülleri ile İlgili Kaynak Taraması

#### 2.1.1 Antosiyanin Moleküllerinin Çıkarılması

Bir çok bitki türünde antosiyanin moleküllerine rastlanmaktadır. Bazı bitki türlerinin tüm yapraklarında kalıcı antosiyanin varlığı söz konusu iken, bazı türlerde gelişimin çeşitli aşamalarında ya da yılın belli zamanlarında ortaya çıkarlar. Bitkilerde antosiyanin üretimi; ışık, sıcaklık, patojen saldırıları, ozmotik stres, kirlilik gibi çevresel etkenler ile tetiklenebilmektedir.

Antosiyanin biyosentezi; aynı tür içerisinde değişik bitkilerde, aynı bitkinin farklı yapraklarında ve aynı yapraktaki farklı dokularda değişiklikler gösterebilir.

Antosiyanin molekülleri, genel olarak bitkilerin; fotosentetik dokularının vakuollerinde, mezofil tabakalarında, epidermis tabakasında ve yaprak yüzeylerinin altında bulunabilir.

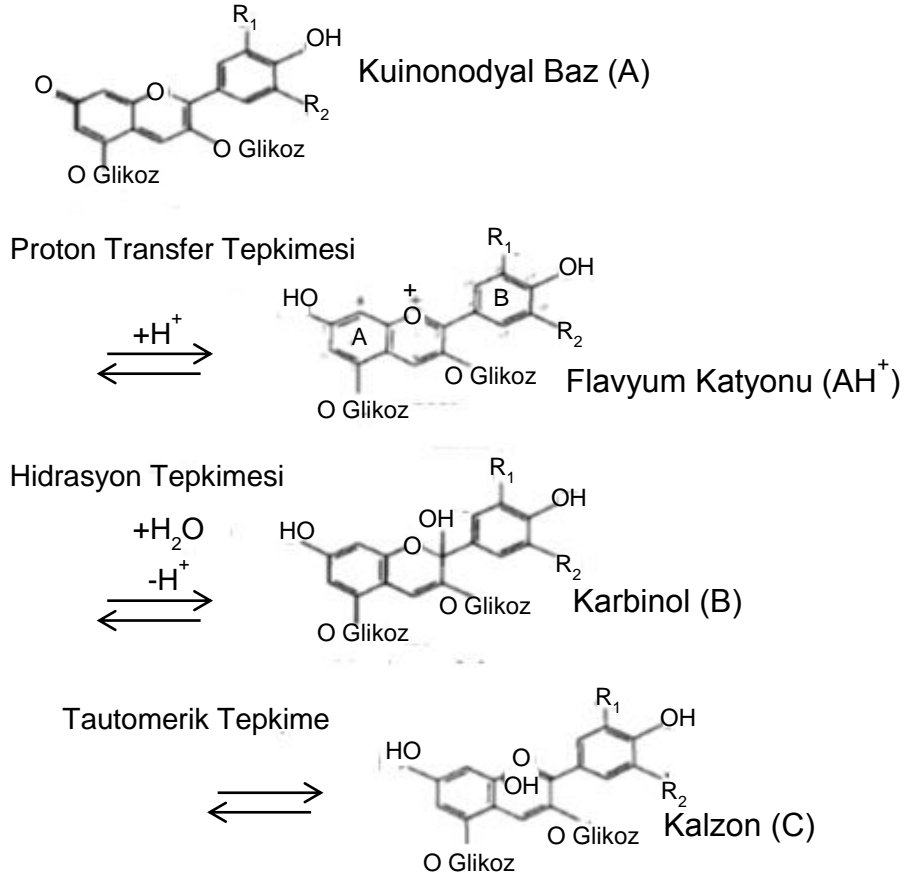
Antosiyanin moleküllerinin, biyosentez mekanizmaları ve evrimsel konumu çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Ancak bitkilerin önemli ölçüde bir enerji harcayarak oluşturdukları kompleks yapıya sahip antosiyanin moleküllerinin, bitkiye hangi yönde önemli fonksiyonel faydalar sağladığı henüz tam olarak belirlenememiştir. Bunun yanında antosiyanin moleküllerinin; fotosentetik dokuyu UV ve aşırı ışıktan koruma, bitki zararlılarından korunma, sıcaklık dengeleyiciliği gibi fonksiyonlarıyla ilgili araştırmalar sürmektedir [14].

#### 2.1.2 Antosiyanin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge Spektrometrisi

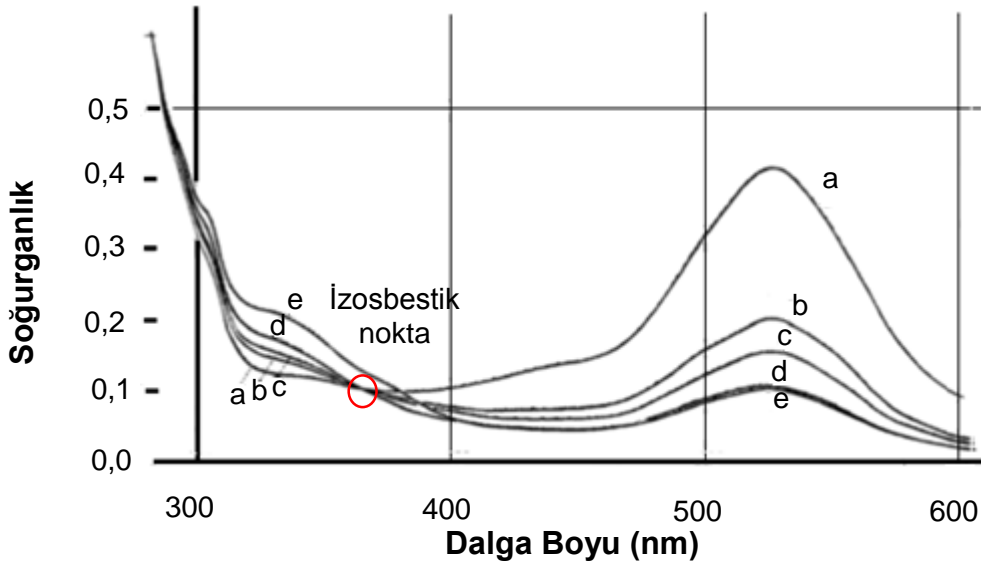
Antosiyanin molekülleri ile ilgili yapılan incelemelerin büyük çoğunluğu, UV-görünür bölge spektrometrisi yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntemle pH derecesi ile renk arasındaki ilgi açıklanmış ve molekülün yapısal değişiklikleriyle ilgili mekanizmalara ışık tutulmuştur.

Bu yönde yapılan en önemli çalışmalardan biri, UV-görünür bölge spektrometrisi cihazına bağlı bir pH-metre ile; pH değişiminin soğurmalarda yarattığı değişikliklerin ölçülmesi ve bu değişikliklerin zamana bağlılığının incelenmesidir. Çalışma sonucunda, antosiyanin moleküllerinin çözelti ortamında girebileceği farklı zaman sabitine sahip tepkimeler açıklanmıştır [15].

Maldivin-3-glukozit molekülünün yapısal değişimleri Şekil 2.1'dedir [16].



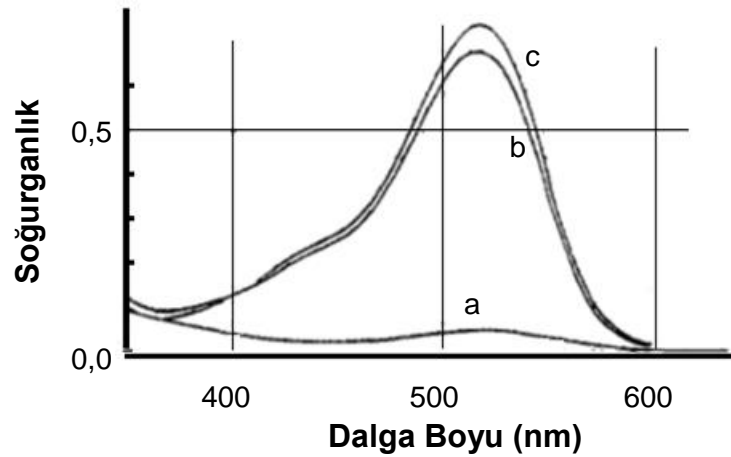
Şekil 2.1. Maldivin-3-Glukozit Molekülünün Yapısal Değişimleri [16]  
 Kara üzümünden ayrıştırıldıktan sonra pH=4 çözeltisinde çözülmüş maldivin-3-glukozit molekülünün belirli zaman aralıkları ile spektrumu kaydedilmiştir. Spektrumun değişim grafiği Şekil 2.2'dedir.



Şekil 2.2. pH=4 Değerinde Maldivin-3-Glukozit Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrumunun Zamana Göre Değişimi [16]

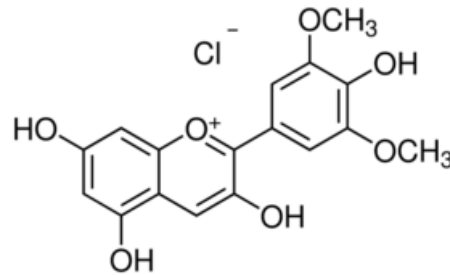
a spektrumu ile e spektrumu arasında geçen zaman üç saattir. 360 nm dalga boyu civarında bulunan izosbestik nokta, karbinol formu ile ilişkilendirilmektedir. 350 nm dalga boyunda yavaş fakat düzenli olarak gözlenen soğurma artışı, kalzon formunun oluşumuna işaret etmektedir. İzosbestik noktanın yok olması ise karbinol formunun ortadan kalkması anlamına gelmektedir. Bu iki gözlem birlikte yorumlandığında karbinol formundaki moleküllerin, kalzon formuna dönüştüğü ifade edilmektedir. 525 nm dalga boyunda oluşan soğurmadaki azalma ise, flavyum formu ile kuinonodyal form arasında oluşan asit-baz dengesine bağlanmaktadır.

Aynı çalışmada, Şekil 2.3'te görülen (a) spektrumu; pH=3,9 değerinde maldivin-3-glukozit çözeltisiyle kimyasal dengeye ulaştıktan sonra, (b) spektrumu bu çözeltinin pH=1,7 değerine getirilmesinin hemen ardından, (c) spektrumu aynı çözeltinin pH=1,7 değerine getirilmesinden 5 saat sonra kaydedilmiştir.

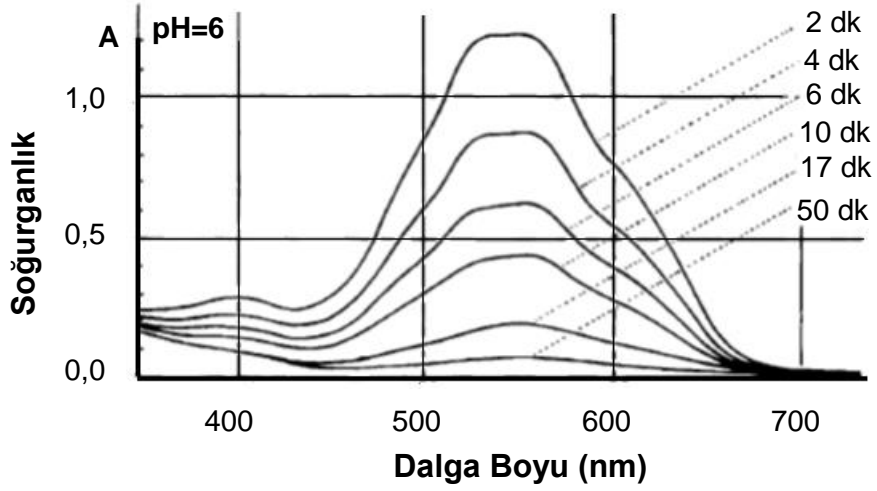


Şekil 2.3. Maldivin-3-Glukozit Çözeltisinin pH Atlaması Deneyi Sonucunda UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri [16]

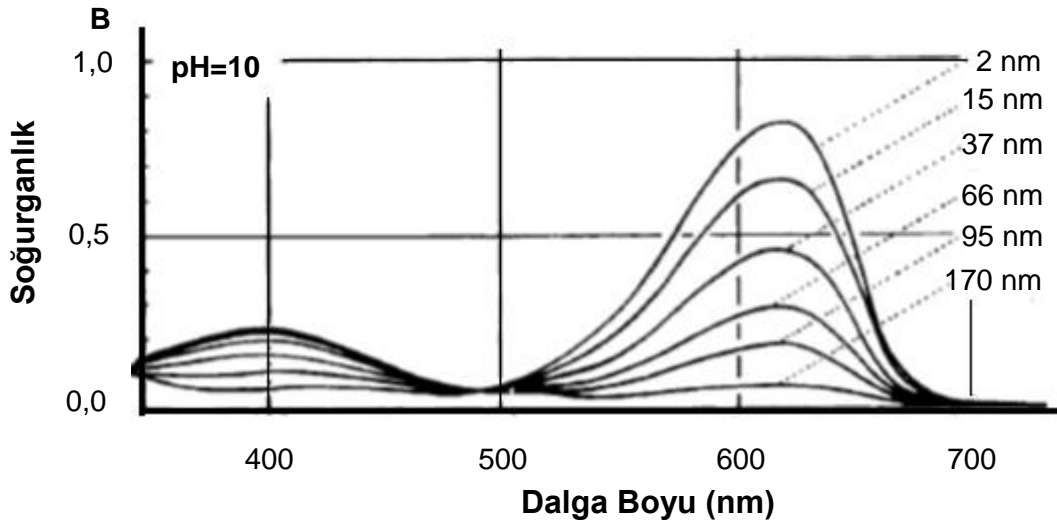
Brouillard diğer bir yayınında [17], benzer deneyi Şekil 2.4'te gösterilen malvin klorid için pH=6 ve pH=10 değerlerinde gerçekleştirmiş olup Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilen spektrumları elde etmiştir.



Şekil 2.4. Malvin Klorid Moleküler Yapısı [17]



Şekil 2.5. pH=6 Değerindeki Malvin Klorid Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri [17]

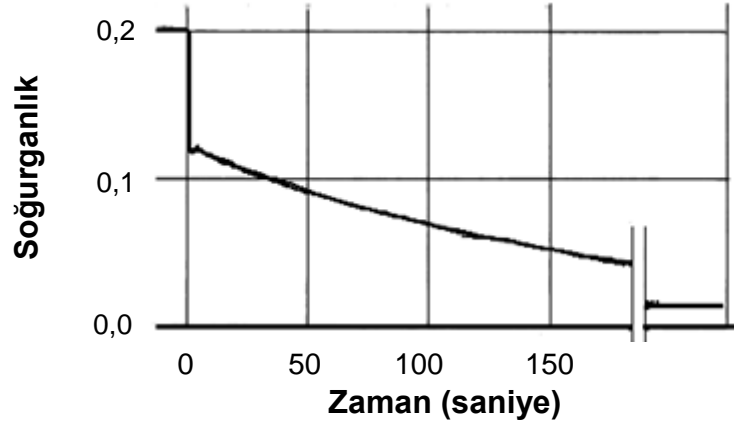


Şekil 2.6. pH=10 Değerindeki Malvin Klorid Çözeltisinin UV-Görünür Bölge Spektrum Değişimleri [17]

Görünür bölgelerdeki soğurma maksimum değerleri, flavyum ve kuinonodyal formlarının konsantrasyonları ile ilişkilendirilmektedir. Tepelerin zaman içerisinde yok oluşu, flavyum ve kuinonodyal formlarının nükleofilik ataklar sonucunda renksiz karbinol formuna dönüşümünün işareti olarak değerlendirilmektedir.

Elde edilen bu bilgiler ışığında yapılan bir pH atlaması deneyinde; belirli dalga boylarındaki soğurmaların zamana göre değişimi grafik haline getirildiğinde, birbirinden farklı bölgeler gözlenmiştir [16].

517,5 nm soğurmasındaki zamana bağlı değişim Şekil 2.7'dedir.



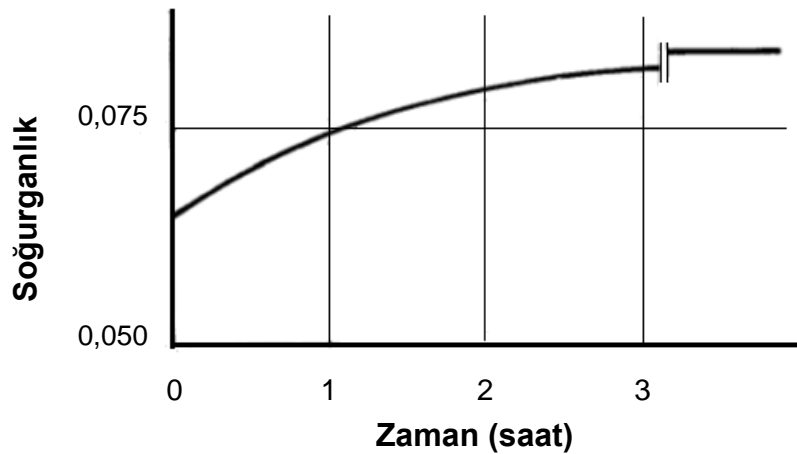
Şekil 2.7. Malvin Klorid Çözeltisinin pH Atlaması Deneyinde 517,5 nm Dalga Boyundaki Soğurmasının Zamana Göre Değişim Grafiği [16]

Malvin klorid çözeltisi; pH=3,07 asitlik değerinde oda sıcaklığında ve dengede iken, pH=5,20 değerine ulaştığı bir pH atlamasına maruz bırakılmıştır. 517,5 nm dalga boyundaki maksimum soğurma değeri;

- pH değişimi ile hemen hemen aynı hızda gerçekleşen bir ilk azalma,
- Daha yavaş olan bir ikinci azalma değişimlerini göstermektedir.

Saniyeler ile ölçülen zaman dilimlerinde gerçekleşen bu değişimlerden ilkinin flavyum formu ile kuinonodyal formu arasındaki değişime, ikincisinin flavyum formunun hidrasyonu ile karbinol formuna dönüşümüne bağlı olduğu ifade edilmektedir.

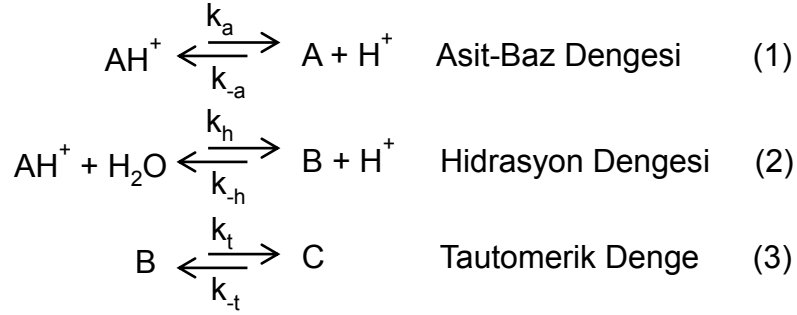
360 nm soğurmasındaki değişim ise daha geniş bir zaman aralığında kaydedilmiş olup Şekil 2.8'dedir [16].



Şekil 2.8. Malvin Klorid Çözeltisinin pH Atlaması Deneyinde 360 nm Dalga Boyundaki Soğurmasının Zamana Göre Değişim Grafiği [16]

360 nm dalga boyunda ortaya çıkan soğurmada gözlenen çok daha yavaş değişim, kalzon formunun oluşumunun işareti olarak değerlendirilmekte ve farklı deneysel yöntemlerle de bu önerme desteklenmektedir.

Brouillard tarafından yapılan araştırmaların sonucunda; oda sıcaklığında ve asidik koşullarda, üç farklı kinetiğe sahip tepkime ile oluşan dört farklı formun çözeltilerde bulunabileceği açıklığa kavuşturulmaktadır. UV-görünür bölge spektrumunda, bu formlardan flavyumun 500 nm dalga boyundan sonra bir soğurma yaptığı, kuinonodyal formun oluşumunun bu soğurmadaki azalma ile ifade edildiği, karbinol formunun görünür soğurma yapmadığı ve kalzon formunun 300 nm civarında soğurma yaptığı ortaya konulmaktadır. Bu formlar ve tepkimeler Şekil 2.9'dadır [17].

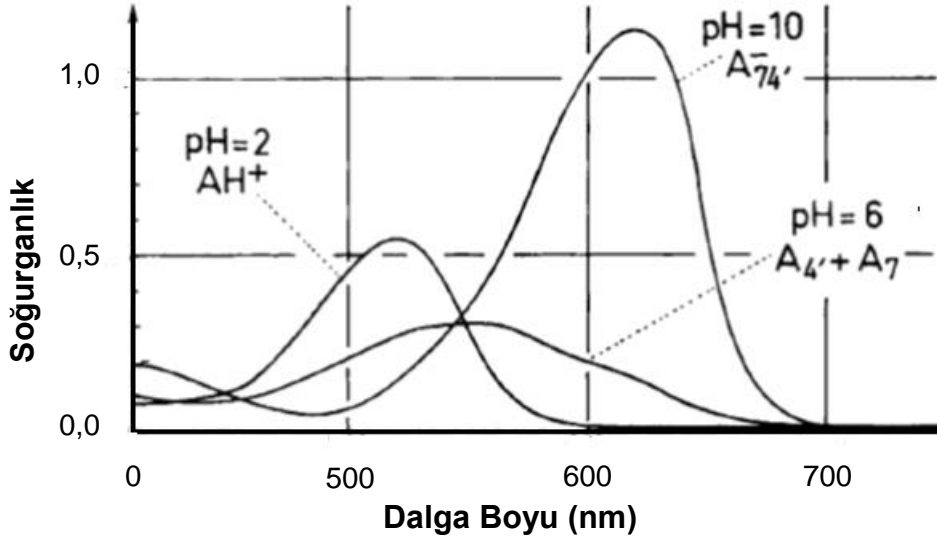


Şekil 2.9. Antosiyanin Moleküllerinin Yapısal Dönüşüm Tepkimeleri [17]

Bu formlardan görünür bölgede soğurma yapanlar sadece flavyum ve kuinonodyal formlar olduğundan belirli bir pH seviyesinde çözeltinin verdiği renk, bu iki formun konsantrasyonları ile ilişkilendirilmektedir.

Bu tepkimelerden asit-baz dengesine bağlı olan ilki, molekülde bulunan bir OH grubundan, molekülü çevreleyen çözücüye proton aktarılması yoluyla gerçekleşmektedir. Ancak molekülde birden fazla OH grubu var ise, bu durumda ikinci ve üçüncü proton transferlerinin gerçekleşmesi de söz konusu olabilmektedir. Bu durum Brouillard'ın çalışmasında [17]; malvin klorid molekülü için yapılan bir UV-görünür bölge deneyinde gözlemlenen, kırmızı bölgeye kayma ile gösterilmektedir. İlgili spektrum Şekil 2.10'dadır.





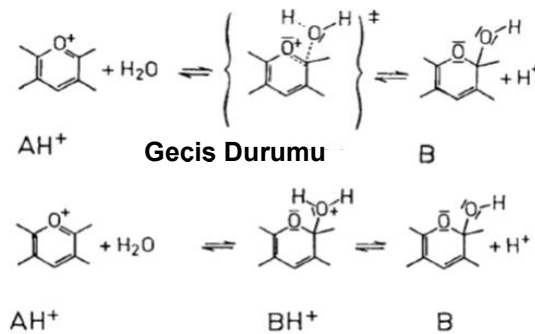
Şekil 2.10. Malvin Klorid Spektrumunun pH Derecesine Göre Değişimi [17]

Bu açıklamaların ışığında;

- Bir OH grubuna sahip olan antosiyanin moleküllerinde; pH=4 değerine kadar gözlenen renklenme, pH=4 ve pH=6 değerleri arasında rengin uçuklaşması ve yok olması ile sonuçlanmakta,

- Daha fazla sayıda OH grubuna sahip olan moleküllerde ise, pH değeri artışı ile yeni proton transferleri gerçekleşeceği ifade edilmektedir. Bu durum hem yüksek pH değerlerinde renksizleşmenin olmamasını, hem de yeni renklerin ortaya çıkmasını açıklayabilir. Molekülün her bir bölgesinden gerçekleşmesi olası proton transferlerinin, molekülün bölgesel elektrik yüklerini farklı etkileyeceği ve kromofor yapısını, dolayısıyla soğurma özelliklerini değiştireceği öne sürülmektedir.

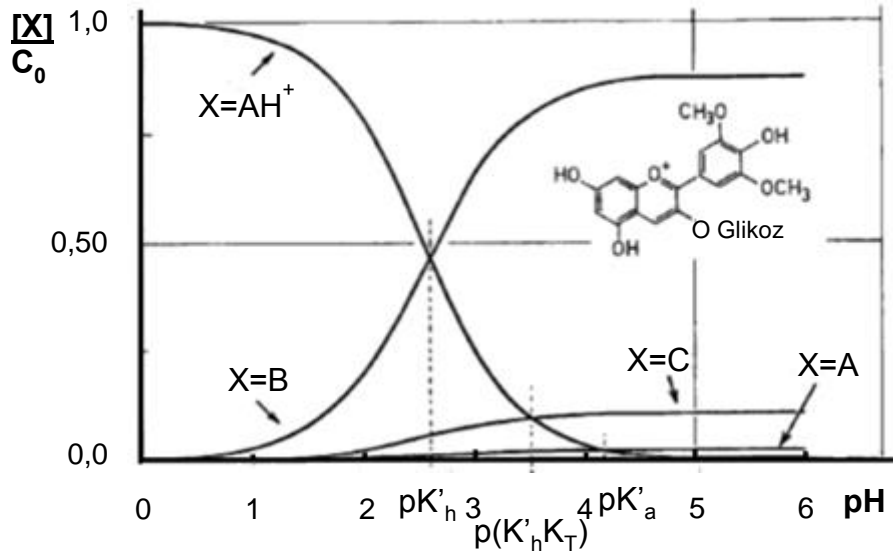
Karbinol formunun renksizliği, aynı çalışmada nükleofilik atakların konjügasyonu azaltmasına bağlanmaktadır. Nükleofilik ataklar için olası mekanizmalar Şekil 2.11'dedir.



Şekil 2.11. Antosiyanin Molekülüne Olası Nükleofilik Atak Mekanizmaları [16]

Antosiyanin moleküllerinin renk kararlılığı ile ilgili incelemeler sonucunda, flavyum formunun asidik ortamlarda var olan tek kararlı form olduğu belirtilmektedir. Mavi tonlarını veren kuinonodyal formların, pH=5 ile pH=12 değerleri arasındaki renklerden sorumlu olduğu ve ortam koşullarına göre hızlı ya da yavaş bir biçimde renksiz karbinol formuna dönüştüğü belirtilmektedir. Mavi rengin kaybolmasının ardından gözlenen uçuk sarı ile uçuk turuncu renkleri tespit edilmiştir. Kalzon formunun; karbinol formunun tautomerik tepkimeleri sonucunda ortaya çıktığı, uçuk sarı ve uçuk turuncu renklerden sorumlu olduğu ifade edilmektedir. Kalzon formunun bozulmasına kadar tüm tepkimelerin tersinir olduğu, fakat bozulmadan sonra asitlendirme ile yeniden renk elde edilmesinin mümkün olmadığı gözlenmiştir [17].

Brouillard'ın 25 °C sıcaklıkta, malvidin-3-glukozit molekülü için elde ettiği konsantrasyon dağılım grafiği Şekil 2.12'dedir.



Şekil 2.12. Maldivin-3-Glukozit İçin Form Konsantrasyonları Dağılımı [16]

Bu grafiğe göre en asidik koşullarda moleküllerin tamamı flavyum formundayken, yaklaşık olarak pH=1,5 değerine kadar çözeltide sadece flavyum ve kuinonodyal formlar bulunmaktadır. Bu değerden itibaren çok az miktarda karbinol ve kalzon oluşumu başlamaktadır. Çözelti koşullarına göre değişen bir pH değerinde, kuinonodyal formların konsantrasyonu ile flavyum formlarının konsantrasyonu eşitlenmektedir.

Brouillard'a göre, dönüşümler flavyum formu ile ilişkilidir. Flavyum formundaki moleküllerin büyük kısmı kuinonodyal formlara dönüşürken, bir miktarı da

karbinol formuna dönüşmeye başlar. Kuinonodyal formlar varlıklarını korurken flavylum formunda kalan moleküller karbinol formuna dönüşür, karbinol formundaki moleküller ise kalzon formuna dönüşür.

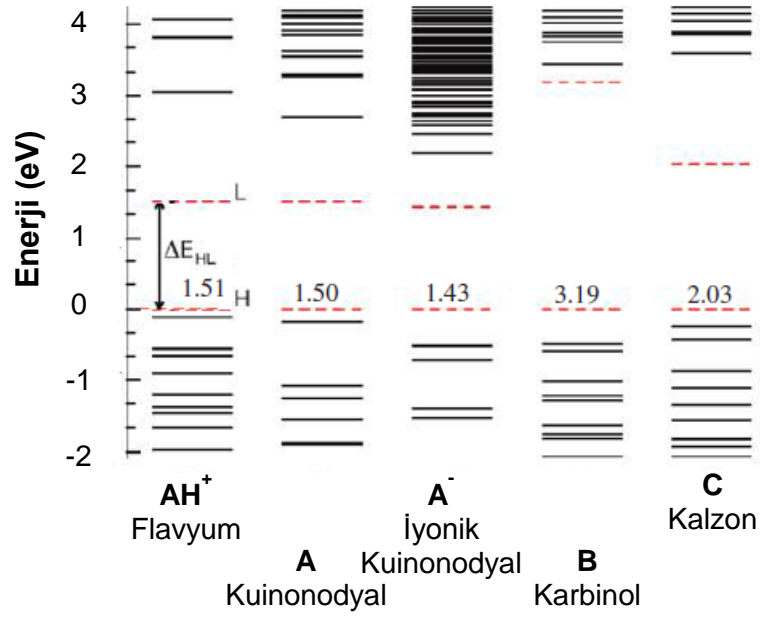
Bu değerlendirmeler bir araya getirildiğinde;

- Tek tip antosiyanin molekülü içeren çözeltilerin taze iken asidik değerlerde sadece flavylum formu bulunduğunu,
- pH artışıyla birlikte nötr ve iyonik kuinonodyal formlarının da flavylum formu ile bir arada bulunduğu, fakat pH derecesi arttıkça flavylum formunun konsantrasyonunun da azaldığı,
- Artan pH değeriyle birlikte nükleofilik tepkimeler sonucunda renksiz formların da oluşmaya başladığı,
- UV ve görünür bölgedeki soğurmaların çözelti içerisinde bulunan formların konsantrasyonlarına göre değiştiği,
- Özellikle görünür bölgedeki soğurmaların flavylum ve kuinonodyal formlardan, UV bölgesindeki dalga boyundaki soğurmaların renksiz karbinol ve kalzon formlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Calzolari ve grubunun bu konuda yapılan bir çalışmasında [18], incelenen "Siyanidin" molekülünün;

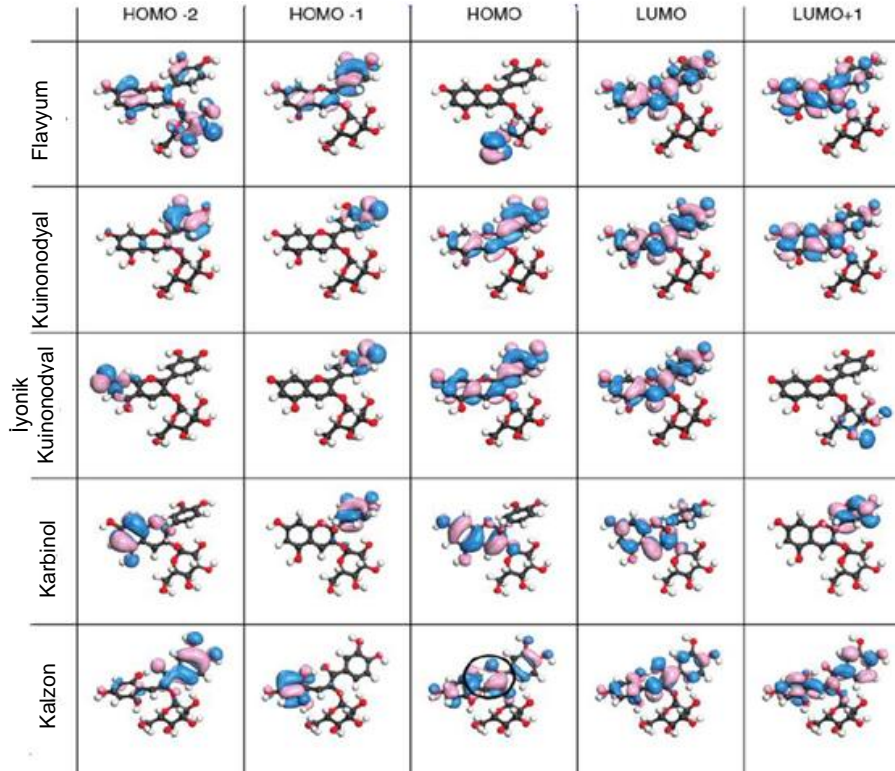
- Çözelti içerisinde bulunabileceği flavylum, nötr kuinonodyal, iyonik kuinonodyal, karbinol ve kalzon formları için enerji seviyesi aralıkları hesaplanmakta,
- Geometrik optimizasyonu yapılmakta,
- Kromofor yapısının molekül üzerindeki yerleşmesi incelenerek UV- görünür bölge soğurmalarına dair hesaplamalar yapılmakta ve deneysel verilerle kıyaslanmaktadır.

Toplam enerji hesaplamaları sonucunda, proton transferi ile oluşan kuinonodyal formların benzopirilyum kısımlarının flavylum formu ile aynı düzlemselliği korudukları, ancak katekol halkasının benzopirilyum kısmı ile 14 derecelik bir açı yaptığı ortaya konulmaktadır. Bu yapıların her birinin elektronik yüklerindeki farklılığa rağmen, moleküler yörüngelerinin aynı davranışı gösterdiği ve hiç bir moleküler yörüngenin tekil olarak işgal edilmediği gösterilmektedir. Bu kapsamda moleküler yörüngelere ait elde edilen veriler Şekil 2.13'tedir.



Şekil 2.13. Antisyanin Formlarının Hesaplanmış Elektronik Enerji Seviyeleri [18]

Antisyanin molekülünün proton kaybıyla, hem dolu hem de boş yörüngeler için enerji seviyelerindeki düşüşün yanı sıra, enerji aralığının da azalmasına dikkat çekilmektedir. Hesaplamalar sonucunda yörüngelerin konumları ile ilgili ulaşılan sonuçlar Şekil 2.14'tedir.



Şekil 2.14. Antisyanin Molekülünün Formları İçin Hesaplanmış Moleküler Yörüngelerin Konumları [18]

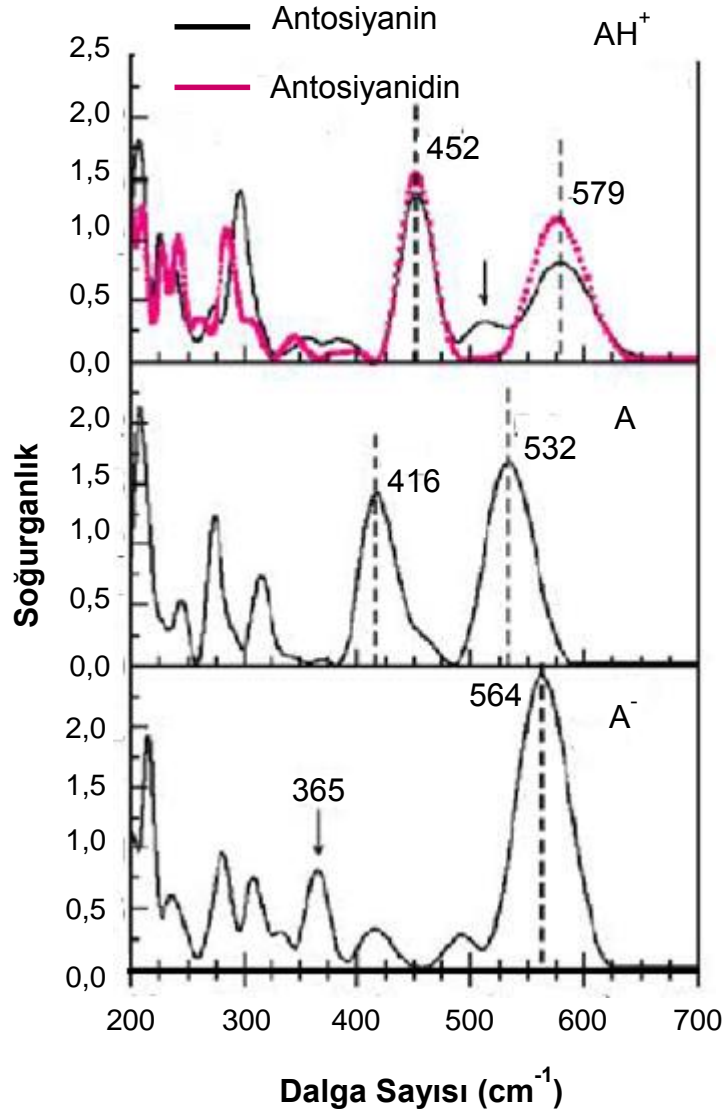
HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 ifadeleri değerlik bandına denk gelen moleküler yörüngelerdir. Işıkla uyarılma olduğunda, foton ile etkileşmesi olası elektronlar bu yörüngelere dağılmıştır. Antosiyanin moleküllerinin pH ile gerçekleşen yapısal değişikliklerinin, elektron yoğunluğunun yeniden düzenlenmesine sebep olduğu şekil 2.14'te gözlenmektedir. Glikoz bölgesi; flavyum formunda en yüksek enerjili, dolu yörüngenin konumlandığı bölgedir. Geriye kalan formlarda ise daha düşük enerjili moleküler yörüngelerin, glikoz molekülü bölgesinde olduğu ifade edilmektedir. Glikoz bölgesinin; flavyum formunda bu kadar yüksek enerjili yörüngelerin yerleştiği bölge olması, oksijen üzerinde bulunan (+) yük ile OH gruplarının oluşturduğu kutuplanma sonucunda ortaya çıkan ve molekülü etkileyen elektrostatik alan ile açıklanmaktadır.

Şekil 2.13'te karbinol formunda gözlenen HOMO-LUMO enerji farkındaki artış, konjügasyon kırılması durumuyla ilişkilendirilmektedir. Antosiyanin moleküllerinde, nükleofilik atak sonucunda tüm moleküle yayılmış olan konjügasyon bölünmektedir.

Bu verilere dayanarak;

- Ortadaki halkanın açılması ile sadece geriye kalan halkalarda konjügasyon kalabileceği,
- Bu durumun; gözlenen rengin soluklaşmasını ve hemen hemen yok olmasını sağlayarak, toplam soğurmayı sadece benzen halkalarından kalan UV bölge soğurmalarına indirgeyebileceği,
- Kalzon formunda yeniden oluşan çift bağın ise, konjügasyonu az miktarda artırarak UV-görünür bölge sınırında soğurma olmasını sağlayabileceği ve uçuk sarı gibi tonların gözlenmesine sebep olabileceği düşünülmektedir.

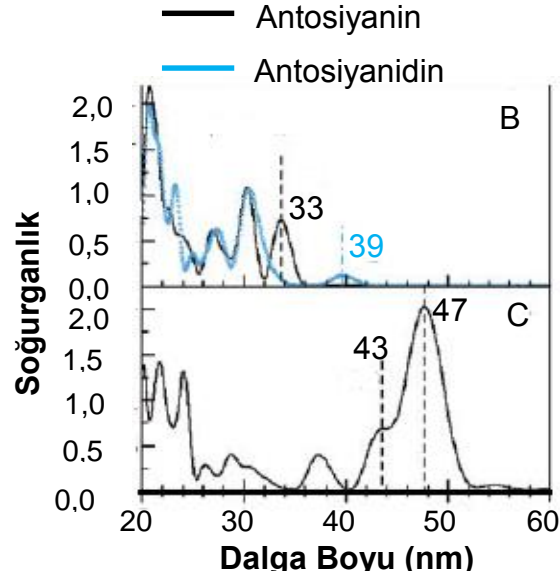
Flavyum formunda bulunan pi karakterli yörüngelerin, kuinonodyal formlarda HOMO ve LUMO yörüngelerinin altında ve üstünde kalan yörüngeler için, sigma karakterli bir hale geldiği ifade edilmektedir. Bu durum, Şekil 2.15'te gösterilen hesaplanmış UV-görünür bölge spektrumlarında, soğurmalarından bir tanesinin yok olmasının sebebi olarak ifade edilmekte ve renk değişimini açıklamak için kullanılmaktadır.



Şekil 2.15. Antosiyenin Molekülünün Proton Transferi ile Birbirine Dönüşen Formlarının Hesaplanmış UV-Görünür Bölge Spektrumları [18]

Yapılan teorik hesaplamalara göre flavyum formunda pi karakteri gösteren bazı yörüngeler, pH artışı ile ortaya çıkan yeniden düzenlenme sonucu sigma karakterine bürünmekte ve soğurma davranışının değişmesini sağlamaktadır. Bu değişim rengin kırmızı tonlarından, mavi tonlarına dönmesine sebep olmaktadır.

Karbinol ve kalzon formları için yapılan hesaplamalarda, elektron yoğunluğunun yerleşmesi sonucunda karbinol için sadece UV bölgede, kalzon için ise hem UV hem de görünür bölgenin belirli bir kısmında soğurmalar gözlenmektedir. Bu hesaplamalar Şekil 2.16'dadır.



Şekil 2.16. Antosiyenin Molekülünün Tautomerik Tepkimeler ile Birbirine Dönüşen Formlarının Hesaplanmış UV-Görünür Bölge Spektrumları [18]

Asidik çözeltinin kurutulması ile elde edilen kırmızı lahanalar moleküllerinin UV dedektörü içeren bir HPLC donanımıyla elde edilen antosiyenin türleri ve soğurma değerleri Şekil 2.17'dedir [13].

300 nm-350 nm arasında asil gruplarından kaynaklanan bir soğurma olduğu belirtilmiştir.

Soğurma	Molekül adı	Kısaltma	$\lambda_{\text{gör}}$ nm	$\lambda_{\text{acyl}}$ nm	$\frac{E_{\text{acyl}}}{E_{\text{gör}}}$ (%)	mg Cy g dm
1	Siyanidin-3-diglukozit-5-glukozit	Cy3diG5G	513	x	x	0,58
2	Siyanidin-3-glukozit-5-glukozit	Cy3G5G	512	x	x	0,06
3	Siyanidin-3-(sinapoyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(sin)diG5G	527	330	56	0,12
4	Siyanidin-3-(sinapoyl)-triglukozit-5-glukozit	Cy3(sin)triG5G	525	321	53	0,03
5	Siyanidin-3-(caffeoyl) (p-coumaroyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(caf)(p-cum)diG5G	521	314	95	0,06
6	Siyanidin-3-(feruloyl)-triglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)triG5G	522	320	60	0,04
7	Siyanidin-3-(sinapoyl)-(februloyl)-triglukozit-5-glukozit	Cy3(sin)triG5G	525	321	54	0,04
8	Siyanidin-3-(feruloyl)(feruloyl)-triglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)(fer)triG5G	536	321	93	0,03
9	Siyanidin-3-(feruloyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)diG5G	522	328	60	0,06
10	Siyanidin-3-(feruloyl)(sinapoyl)-triglukozit-5-glukozit	Cy(fer)(sin)triG5G	536	324	95	0,08
11	Siyanidin-3-(caffeoyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(caf)diG5G	522	315	68	0,02
12	Siyanidin-3-(p-coumaroyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(p-cum)diG5G	521	312	69	0,19
13	Siyanidin-3-(caffeoyl)(p-coumaroyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(caf)(p-cim)diG5G	521	314	97	0,01
14	Siyanidin-3-(feruloyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)diG5G	523	329	58	0,14
15	Siyanidin-3-(sinapoyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(sin)diG5G	526	328	59	0,18
16	Siyanidin-3-(feruloyl)-glukozit-5-glukozit	Cy3(fer)G5G	522	328	62	0,03
17	Siyanidin-3-(sinapoyl)-glukozit-5-glukozit	Cy3(sin)G5G	527	330	70	0,04
18	Siyanidin-3-(feruloyl)(feruloyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)(fer)diG5G	535	328	101	0,17
19	Siyanidin-3-(feruloyl)(sinapoyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(fer)(sin)diG5G	535	330	109	0,18
20	Siyanidin-3-(sinapoyl)(sinapoyl)-diglukozit-5-glukozit	Cy3(sin)(sin)diG5G	535	332	119	0,26
Toplam						2,32

Şekil 2.17. Kırmızı Lahanadan Elde Edilen Antosiyenin Molekülü Çeşitleri [13]

Bu sonuçlara göre, kırmızı lahana çözeltisi içerisinde yalnız siyanidin türevleri bulunduğu; bunların iki tanesinin sadece glikozlu, onbir tanesinin tek asilli, yedi tanesinin ise çift asilli olduğu anlaşılmaktadır.

### 2.1.3 Antosiyanin Moleküllerinin Termogravimetrik Analizi

Sadılova ve grubunun yaptığı bir çalışmada [19], mirver dutu, çilek ve siyah havuçtan elde edilen antosiyanin moleküllerinin; 95 °C sıcaklıkta belirli zaman dilimleri boyunca ısıtılarak, HPLC analizi ve spektrofotometrik renk analizi yöntemleri ile zamana bağlı bozunma mekanizmaları incelenmiştir.

- Mirver dutu çift glikozlu siyanidin içermesi, çilek pelargonidin-3-glukozit içermesi, siyah havuç ise asillenmiş ve asillenmemiş antosiyaninleri bir arada bulundurması sebepleriyle tercih edilmişlerdir.

- 1, 3, 5 ve 7 saatlik ısıtmalar sonunda deney tüpleri hemen buz banyosuna daldırılmış ve ısıtma işlemi kaynaklı bozunmalar, sıcaklığın aniden düşürülmesi ile engellenmiştir.

- Toplam antosiyanin içeriği analizi, literatürde verilen bilgiler ve formülasyona dayanılarak diferansiyel pH yöntemi ile yapılmıştır.

pH=1 asitlik derecesine sabitlenen numuneler için sıcaklığa bağlı kütle değişim miktarları ve konsantrasyon yarılanma zamanları Şekil 2.18'dedir.

Zaman (Saat)	Çilek	Mirver Dutu	Siyah Havuç
0	232,4 ± 4,1 A	146,8 ± 5,1 A	90,1 ± 3,9 A
1	189,2 ± 10,9 B	122,2 ± 3,8 B	78,7 ± 0,9 B
3	135,7 ± 1,7 C	73,4 ± 0,6 C	55,9 ± 2,3 C
5	85,5 ± 0,2 D	33,8 ± 4,9 D	39,9 ± 0,5 D
7	43,6 ± 2,3 E	9,9 ± 2,91 E	28,6 ± 0,2 E
7 ½ (Saat)	3,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,1 ± 0,0

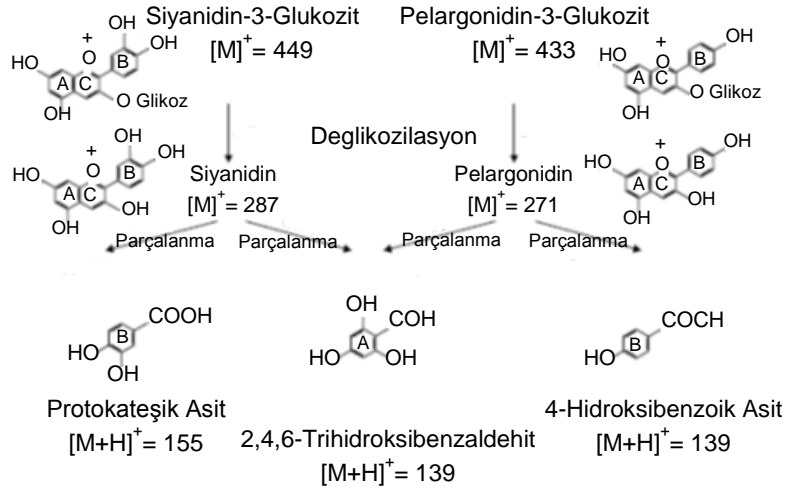
Şekil 2.18.Çilek, Mirver Dutu ve Siyah Havuç Antosiyaninleri İçin Sıcaklığa Bağlı Kütle Değişim Miktarları ile Konsantrasyon Yarılanma Zamanları [19]

Her üç numune için, antosiyanin içeriği azalmasının maksimum olduğu zaman aralığı 1-3 saat olarak belirlenmiştir.

Çilekten elde edilmiş olan siyanidin-3-glukozit ve pelargonidin-3-glukozit molekülleri için, zamana bağlı olarak yapılan kütle spektrometrisi ve soğurma

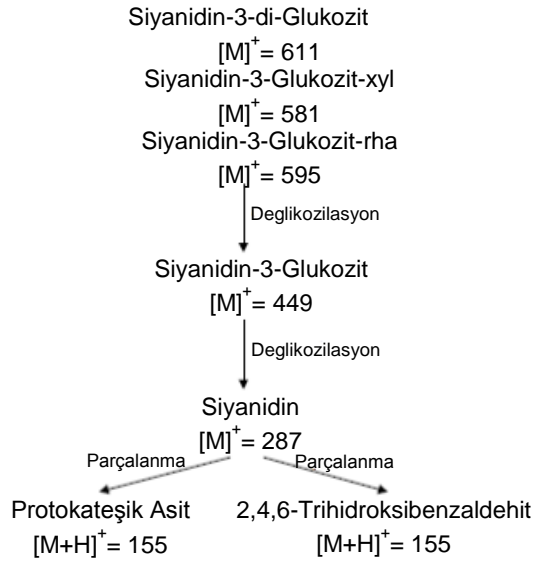


spektrometrisi ölçümlerinden alınan verilerin literatür ile eşleştirilmesi sonucunda önerilen bozunum şeması Şekil 2.19'dadır.



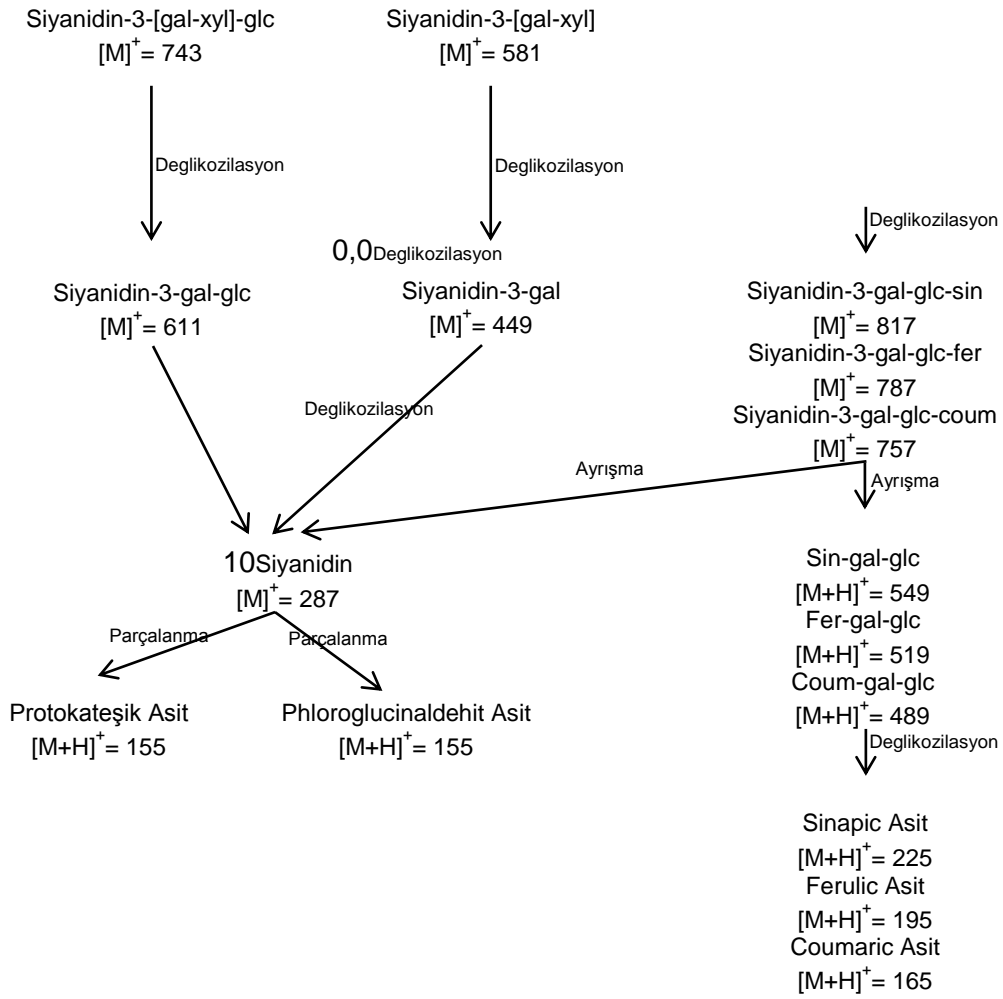
Şekil 2.19.Çiçekten Elde Edilen Siyanidin-3-Glukozit ve Pelargonidin-3-Glukozit Moleküllerinin Isıl Bozunma Mekanizmaları [19]

Benzer yolla önerilen, mirver dutundan elde edilen siyanidin-3,5-diglukozit molekülü için bozunum şeması Şekil 2.20'de verilmiştir.



Şekil 2.20.Mirver Dutundan Elde Edilen Siyanidin-3-Glukozit Moleküllerinin Isıl Bozunma Mekanizmaları [19]

Benzer yolla önerilen, siyah havuçtan elde edilmiş asillenmiş ve asillenmemiş antosiyaninler için bozunum şeması Şekil 2.21'de verilmiştir.



Şekil 2.21. Siyah Havuçtan Elde Edilen Asillenmiş ve Asillenmemiş Siyanidin Türevlerinin Isıl Bozunması [19]

Bu çalışmanın sonuçlarına göre asillenmemiş antosiyanin moleküllerinde sırasıyla;

- Glikoz gruplarında sıcaklığa bağlı yapısal değişimler,
- Glikoz gruplarının kopması,
- B halkasının parçalanması gözlenir.

Asillenmiş olan antosiyanin moleküllerinde sırasıyla;

- Asil gruplarına ait yapısal değişiklikler,
- Glikozlara ait yapısal değişiklikler,
- Ayrışan glikoza bağlı asil gruplarında değişiklikler ve antosiyanidin kısmının değişiklikleri bir arada gözlemlenir.

Asil grubuna sahip antosiyanin molekülleri için yarılanma ömürlerinin daha uzun olduğu Şekil 2.22'de görülmektedir.

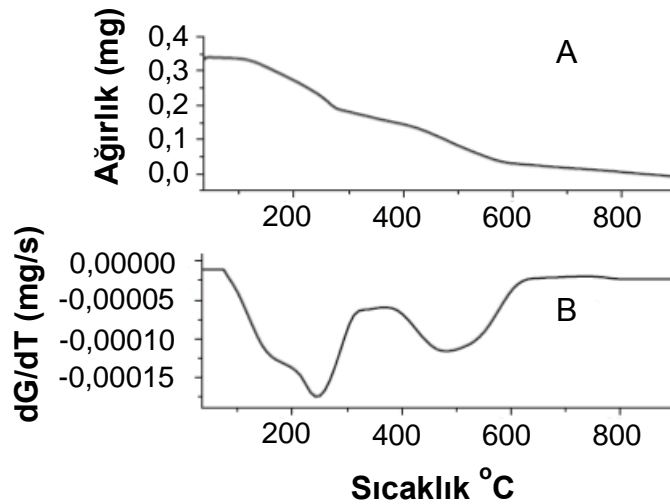
Pigment	Kaynak	T <sub>1/2</sub> (Saat)
Pel-3-glc	Çilek	2,12 ± 0,06
Cyd-3-glc	Çilek	1,95 ± 0,18
Cyd-3,5-diglc	Mirver Dutu	0,98 ± 0,12
Cyd-3-glc-xyl	Mirver Dutu	0,71 ± 0,04
Cyd-3-gal-xyl-glc	Siyah Havuç	1,06 ± 0,07
Cyd-3-gal-xyl	Siyah Havuç	0,77 ± 0,01
Cyd-3-gal-xyl-glc-sin	Siyah Havuç	2,57 ± 0,15
Cyd-3-gal-xyl-glc-fer	Siyah Havuç	2,39 ± 0,15
Cyd-3-gal-xyl-glc-coum	Siyah Havuç	2,16 ± 0,14

Şekil 2.22. Çilek, Mirver Dutu ve Siyah Havuçtan Elde Edilen Antosiyanin Moleküllerinin Yarılanma Ömürleri [19]

Wang ve grubunun yaptığı çalışmada [20];

- Siyah soya fasulyesinden ayrıştırılan antosiyanin molekülleri, HPLC ile bütünlük kütle spektrometrisi yöntemiyle analiz edilmiştir.
- Literatürden alınan bilgilerle antosiyaninlerin sıcaklıktan kaynaklanan bozunmasının, ortam koşullarına bağlı olarak farklı yollardan olabileceği belirtilmiştir.
- Yapılan kütle spektrometrisi ölçümleri sonucunda, siyah soya fasulyesinden elde edilen tek antosiyanin molekülünün siyanidin-3-glukozit olduğu ifade edilmiştir.

Nitrojen atmosferinde, dakikada 10 °C sıcaklık artış oranı ile elde edilen termogramlar Şekil 2.23'tedir.



Şekil 2.23. Siyah Soya Fasulyesinden Elde Edilen Antosiyanin Molekülünün Sıcaklığa Bağlı Bozunum Grafiği [20]

Şekil 2.23'te gösterilen verilere göre, antosiyanin bozunması üç adımda gerçekleşmektedir. Bu üç adımdan ilk ikisinin birbiriyle içiçe olduğu belirtilmektedir. Kütle spektroskopisiyle karakterizasyon aşamasında antosiyanin ile ilgili verilerin özellikle bu iki aşamada değişiklik gösterdiği ifade edilmektedir. İki bozunma aşaması arasında özellikle 30 °C-200 °C sıcaklık aralığına ve 250 °C, 300 °C, 390 °C sıcaklık derecelerine dikkat çekilmektedir.

Isıl işlemlerden önce numunelerde, sadece siyanidin-3-glukozit izine rastlandığı ve 200 °C sıcaklığa kadar uygulanan ısıl işlem sonrası, siyanidin-3-glukozit miktarının % 13'e düştüğü belirtilmektedir. Ortaya çıkan yeni malzemenin, siyanidin-3-glukozit molekülüne göre daha az kutuplu olduğu ve 529 nm dalga boyunda daha şiddetli soğurma yaptığı ifade edilmektedir. Bu bulgulara dayanarak yeni malzemenin, glikoz gruplarının ayrışması ile elde edilen siyanidin molekülü olduğu iddia edilmektedir. Bu iddia kütle hesaplamaları ve ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Bu bilgilere dayanarak ilk adımda, siyanidin-3-glukozit molekülünden glikozların ayrıldığı ifade edilmektedir.

250 °C sıcaklığa kadar ısıl işlem uygulanmasının ardından, hem siyanidin-3-glukozit hem de siyanidin miktarlarında azalma gözleendiği, hatta siyanidin-3-glukozit molekülüne ait sinyalin neredeyse tamamen tükendiği belirtilmektedir.

300 °C ve 390 °C derecelere kadar uygulanan ısıl işlemler sonrasında, artık antosiyaninin tamamen bozunduğu ve hiçbir sinyal gözlenmediği ifade edilmektedir. Bu durum, siyanidin ve az miktarda siyanidin-3-glukozit bozunmasının ikinci aşamada gerçekleştiği bir bozunma mekanizmasıyla ilişkilendirilmektedir.

390 °C sıcaklığından sonra termogramlarda büyük bir kütle kaybı daha gözlenmektedir. Bozunma tepkimesi stokiyometrisine göre, bu kütle kaybının miktarı, siyanidin-3-glukozit molekülünün ağırlığının % 37'sine karşılık gelen glukozit kütlesi ile eşit olmaktadır. Bu bilgi, molekülden ayrılan glukozit gruplarının üçüncü adımda bozunduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

Literatürde, antosiyanin molekülleri ile yardımcı moleküller ve antosiyanin moleküllerinin kendi aralarında yaptıkları kopigmentasyonlara yönelik araştırmalar mevcuttur. Asil gruplarına sahip olan antosiyanin molekülleri aralarında kopigmentasyon yaparak, nükleofilik ataklara karşı korunma

mekanizmaları oluşturmaktadırlar. Bu suretle asidik olmayan pH derecelerinde, karbinol ve kalzon formlarının oluşumunu azalttıkları belirtilmektedir. Yapılan teorik hesaplamalarla; asillenmiş antosiyanin moleküllerine ait asil gruplarının, diğer antosiyanin molekülleriyle etkileşerek oluşturduğu, üç antosiyanin molekülünün üstüste geldiği sandviç tipi yapılar Şekil 2.24'tedir [21].



Şekil 2.24. Asil Grubuna Sahip Antosiyanin Molekülleri Arasında Kopigmentasyon [21]

Bu tip yapıların oluşumu moleküllerin nükleofilik pH direncini artırmanın yanı sıra, elektronik yapının yeniden düzenlenmesini de sağlamaktadır. Antosiyanin moleküllerinin sıcaklık etkisiyle bozunma mekanizmalarında da etken olabileceği belirtilmektedir.

Literatürde antosiyanin molekülleri arası kopigmentasyonun, pH değerlerine bağımlılığı vurgulanmaktadır. Ancak bu konuda detaylı bir çalışma yoktur. Yardımcı moleküller ile kopigmentasyonun ise, pH=3-4 aralığında daha yoğun olduğu ifade edilmektedir [21].

#### 2.1.4 Antosiyanin Moleküllerinin Kızılötesi Spektrometrisi

Merlin ve grubunun, hidroksiflavylum türevlerinin titreşim spektrumlarını inceleyen çalışmasında [22]; "galanginidin" adlı antosiyanin molekülü için spektrumun 700  $\text{cm}^{-1}$ -900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi "halkalara ait düzlem dışı C-H bükülmeleri"nin, 1100  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi "halkalar ile fonksiyonel gruplar arası etkileşimleri"nin, 1400  $\text{cm}^{-1}$ -1700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi "halka gerilmeleri"den kaynaklanan soğurmalarının gözlemlenebileceği bölgeler olarak tanımlanmıştır.

Bu yayından çıkartılabilecek sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- 1650  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  arası soğurmalar, C-C halka gerilmeleri olarak işaretlenmiş, bunların farklı halkalardan gelen sinyallerin üstüste gelmesi olduğu diğer spektral yöntemler ile de açıklanmış ve daha yüksek frekanslı soğurmanın benzopirilyum halkasına ait soğurma olduğu ifade edilmiştir.

- 1400  $\text{cm}^{-1}$ -1100  $\text{cm}^{-1}$  arası soğurmaların; özellikle fenil halkasından kaynaklanan sinyaller olduğu, halkalar ile halkalara bağlı fonksiyonel grupların sinyalleri arasında pek çok etkileşim gözlemlendiği belirtilmiştir. Fenollerde, C-OH gerilmesinden kaynaklı 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan soğurma bandının, bu bölgede ortaya çıkması olası O-H düzlem içi bükülme soğurmaları ile çiftlenmiş olması ihtimaline bağlanmıştır. 1250  $\text{cm}^{-1}$ -1220  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan soğurmanın halka içi C-O gerilmesinden kaynaklandığı vurgulanmıştır.

- 900  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki soğurmalar; değiştirilmiş benzen ve naftalin ile ilgili çalışmalara dayandırılarak, C-H düzlem dışı bükülmeleri olarak yorumlanmıştır.

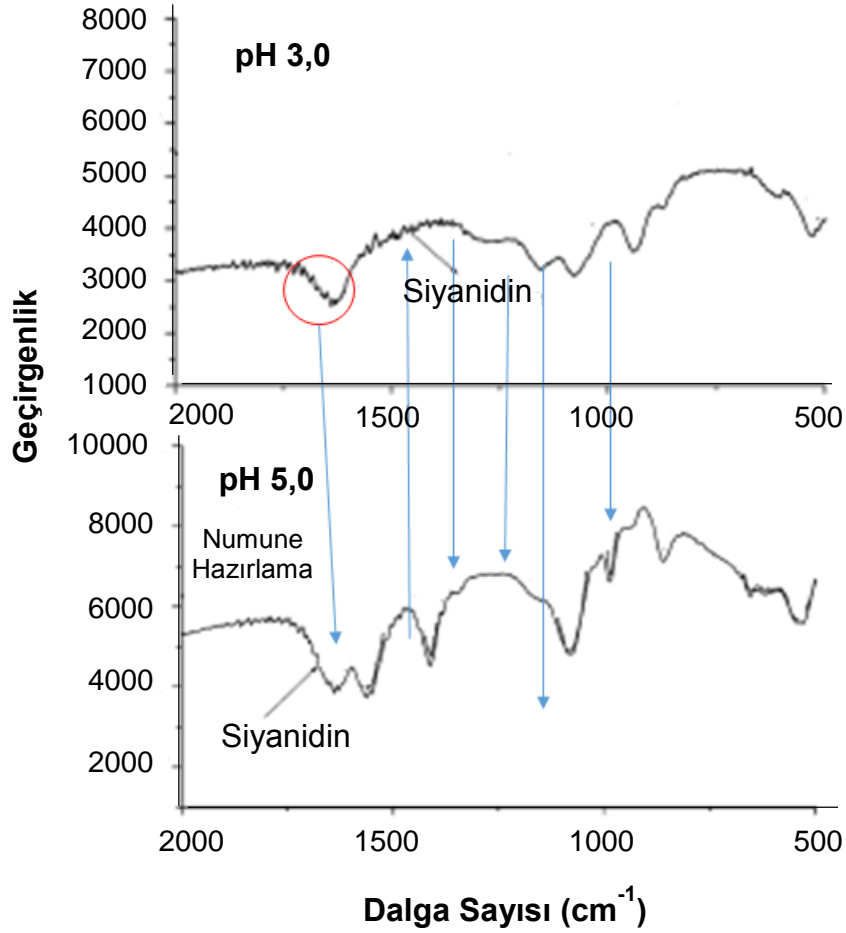
- 700  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan soğurmalar ise, benzen ve benzopirilyum halkaları için karakteristik düzlem içi bükülmesi ve deformasyon soğurmaları olarak ifade edilmiştir.

Timberlake'in yaptığı çalışmada [23]; elmadan çıkartılan antosiyanin moleküllerinin tanımlanması için yapılan deneyler arasında, kızılötesi spektrometrisi de bulunmaktadır. Bu makalede verilen bilgilere göre, antosiyaninlerin;

- 1600  $\text{cm}^{-1}$ -1000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde karmaşık bir spektruma sahip olduğu,
- 1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı civarında heterosiklik oksijeni belirten bir soğurma yaptığı,

- 1690  $\text{cm}^{-1}$ -1720  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde molekülün glikozlanma durumuna bağlı olarak değişen dalga sayılarında, asil gruplarının belirtgeni olan karbonil ester gerilmesine ait soğurmaya sebep olduğu ifade edilmiştir.

Markovic ve grubunun yaptığı çalışmada [24]; ticari bir ürün olarak alınan siyanidin klorit tozunun, kuersetin kopigmenti ile etkileşimi incelenmiştir. Çalışma esnasında, siyanidin klorit tozunun liyofilizasyon gibi çeşitli işlemlerle ölçüme uygun hale getirilmesinin ardından, pH=3 ve pH=5 değerlerindeki çözeltilerinin kızılötesi spektrumları elde edilmiştir. Bu spektrumlar Şekil 2.25'tedir.



Şekil 2.25. Siyanidin Klorit Tozunun pH=3 ve pH=5 Değerlerindeki Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması [24]

Spektrumların karşılaştırılması ile elde edilen sonuçlar şöyledir;

- $1600\text{ cm}^{-1}$  yakınlarında pH=3 numunesi için tek soğurma varken, pH=5 numunesi için iki soğurma vardır.
- $1400\text{ cm}^{-1}$  yakınlarında pH=3 numunesi herhangi bir soğurma yapmaz iken, pH=5 numunesine ait spektrumda bir soğurma oluşmuştur.
- $1300\text{ cm}^{-1}$  civarında pH=3 numunesinde bir omuz gözlenmektedir. Bu omuz pH=5 numunesinde yoktur.
- $1200\text{ cm}^{-1}$  civarında pH=3 numunesinde bir soğurma gözlenmektedir. pH=5 numunesinde soğurma değil, bir omuz mevcuttur.
- $1100\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen soğurmalarından, pH=5 derecesinde ortaya çıkanın şiddeti pH=3 derecesindekinden daha yüksektir.
- $900\text{ cm}^{-1}$ - $700\text{ cm}^{-1}$  aralığında; pH=3 numunesinde sırasıyla omuz ve tepe biçiminde, pH=5 numunesinde sırasıyla tepe ve omuz biçiminde soğurmalar gözlenmektedir.

Yayında bu soğurmalar ile ilgili bir açıklama yapılmamıştır.

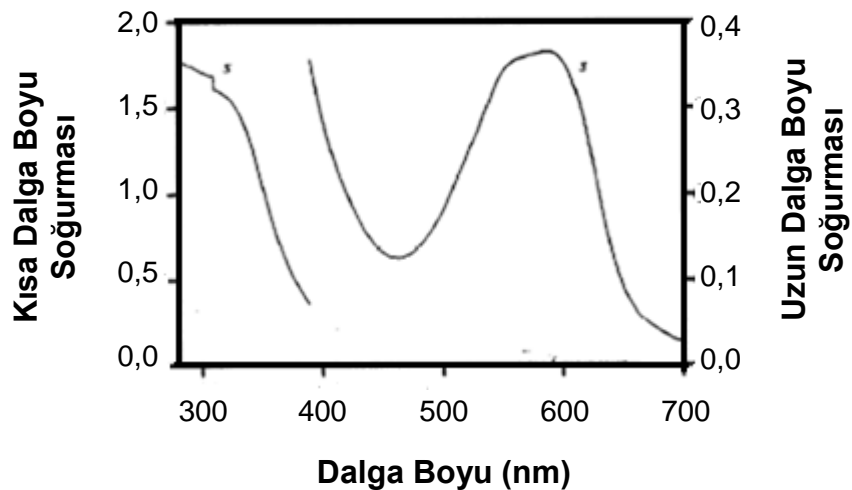
### 2.1.5 Antosiyenin Moleküllerinin Flüoresans Spektrometrisi

Antosiyenin moleküllerinin flüoresans özelliklerinin incelenmesi, antosiyenin literatürünün çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Yayınlanmış çalışmalarda ya saf halde ticari olarak satın alınmış antosiyenin molekülleri kullanılmış, ya da bitkilerden çıkartılan moleküller HPLC yöntemi ile saflaştırılmıştır. Literatürde mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için flüoresans ölçümleri bulunmamaktadır.

Drabent ve grubunun yaptığı çalışmada [25]; hem kırmızı lahana özütünün, hem de kromatografik kısımlarının flüoresans incelenmesi yapılmıştır. Kromatografik çalışmalar yardımı ile özütün ZI, ZII ve ZIII olarak adlandırılan üç farklı flüoresant malzemeden oluştuğu yorumlanmıştır.

Ayrıca literatürde antosiyenin flüoresans özelliklerine ait çok az veri olduğu belirtilmiş ve incelenen bir yayında, glikozlanmış antosiyenin flüoresans verebileceğine dair bir alıntı mevcuttur. Aynı çalışmada, literatürde kalzon formunun cis ve trans izomerlerine ait uzun dalga boylu bir flüoresans yayını olduğunu da bahsedilmiştir.

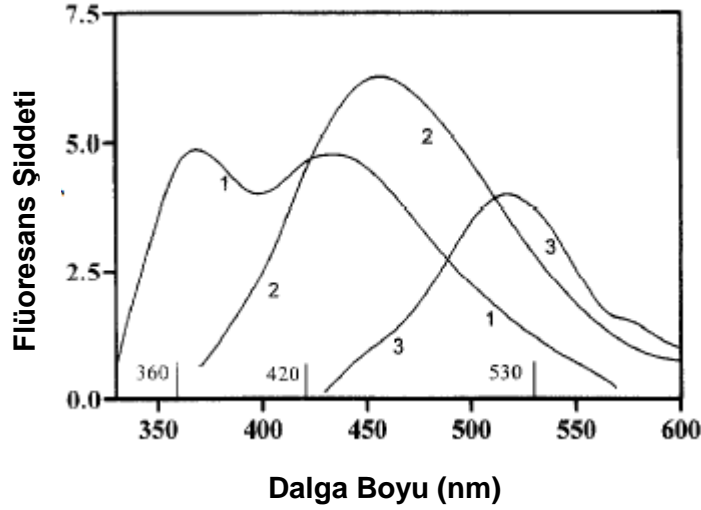
Yapılan deneylerde pH değeri belirtilmemiş, çıkarma işlemlerinden hemen sonra deney yapıldığı belirtilmiştir. Yapılan UV-görünür bölge ölçümleri sonucunda elde edilen spektrum Şekil 2.26'dadır.



Şekil 2.26. Kırmızı Lahana Antosiyeninleri İçin Görünür Bölge Spektrumu [25] Flüoresans deneylerini yapmak için maksimum soğurma değerleri dikkate alınarak, 280 nm ve 540 nm dalga boyu aralığı belirlenmiştir. Ancak 460 nm



değerinden daha büyük dalga boyları için flüoresans yayılımı gözlenmemiştir. 280 nm-460 nm aralığında en şiddetli sinyallerin alınabildiği 300 nm, 340 nm, 410 nm dalga boylarında uyarıcı sinyal kullanarak deneyler yapılmış ve Şekil 2.27'de gösterilen spektrum elde edilmiştir.



Şekil 2.27. Kırmızı Lahanadan Elde Edilen Antosiyanin Moleküllerinin 300 nm, 340 nm, 410 nm Dalga Boyu Uyarmalarıyla Elde Edilen Yayınım Spektrumları [25]

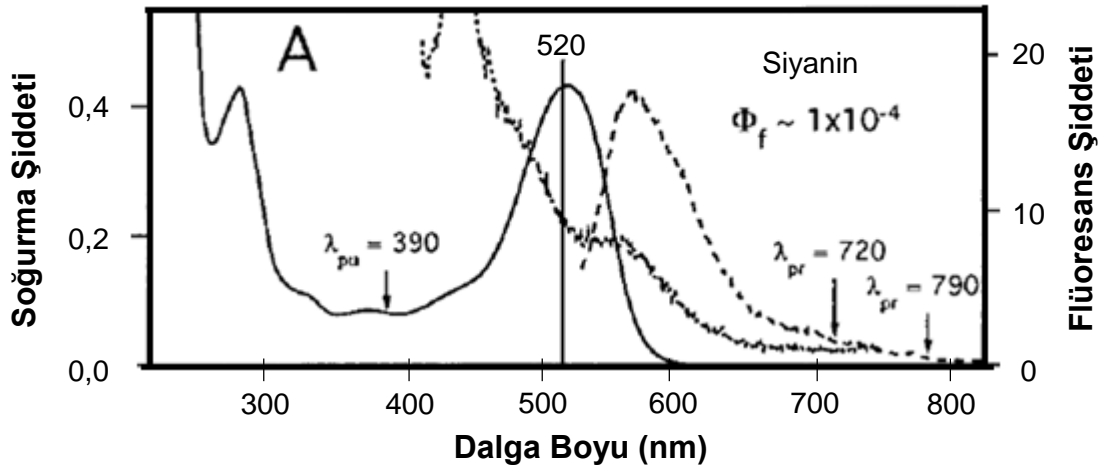
Elde edilen 1 ve 3 numaralı eğrilerde gösterilen yayılım spektrumlarından, çözültide en azından üç farklı flüoresans bandının birbirinden ayrıştırılabileceği yorumu yapılmaktadır. 2 numaralı eğri ise, 1 ve 3 numaralı eğrilerde bulunan yayılım bantlarını da içermek üzere, birkaç farklı bandın üstüste gelmesi olarak yorumlanmaktadır. Bu önerme, uyarım spektrumu ile de güçlendirilmektedir. Daha sonra kolon kromatografisi yöntemiyle antosiyanin çözültisi 10 farklı bileşene bölünmekte ve bunlardan bir kısmının değişik bölgelerde flüoresans verdiği, bir kısmının ise flüoresans vermediği ortaya konulmaktadır.

Bu çalışmadan elde edilen bilgiler; bir kırmızı lahanaya çözültisinde farklı flüoresans özellikleri olan bileşenler bulunduğu, bu sebeple kırmızı lahanaya çözültisi incelendiğinde çok bileşenli bir flüoresans spektrumu elde edildiği yönündedir. Bu durum; aynı zamanda farklı flüoresans özelliğine sahip bileşenlerin birbirleri ile etkileşmeleri sonucunda, flüoresans sönümlenmesine de sebep olabileceğinin işaretidir.

Antosiyanin moleküllerinin flüoresans özellikleri, Graetzel ve grubunun antosiyanin moleküllerinin güneş gözelerinde ışığa duyarlılaştırıcı boyar madde olarak kullanıldığı bir çalışmada da incelenmiştir [8]. Antosiyanin

moleküllerinin TiO<sub>2</sub> yüzeyine bağlanmasını, literatürdeki metallere kompleksleşme konulu yayınlar yardımıyla irdeleyerek; kuinonodyal formların ve az miktarda flaviyum formunun yüzeylerle güçlü bir bağ oluşturduğu, teorik hesaplamalarla da moleküllerin LUMO'larının TiO<sub>2</sub> yüzeyine yakın, HOMO'larının ise uzak olacak şekilde konumlanacaklarını önermiştir. Kaliforniya'da yetişen kara dutlardan elde edilen siyanidin-3-glukozit ve siyanidin-3-rutinozit molekülleri içeren özüt yine kolon kromatografisi yöntemiyle 30 farklı bileşene ayrılmış, bu bileşenlerden görünür bölge soğurmasının, UV bölge soğurmasına oranı 1'den büyük olanları deneylerde kullanılmıştır.

pH bilgisi belirtilmeksizin, elde edilen soğurma ve flüoresans sonuçları Şekil 2.28'dedir.



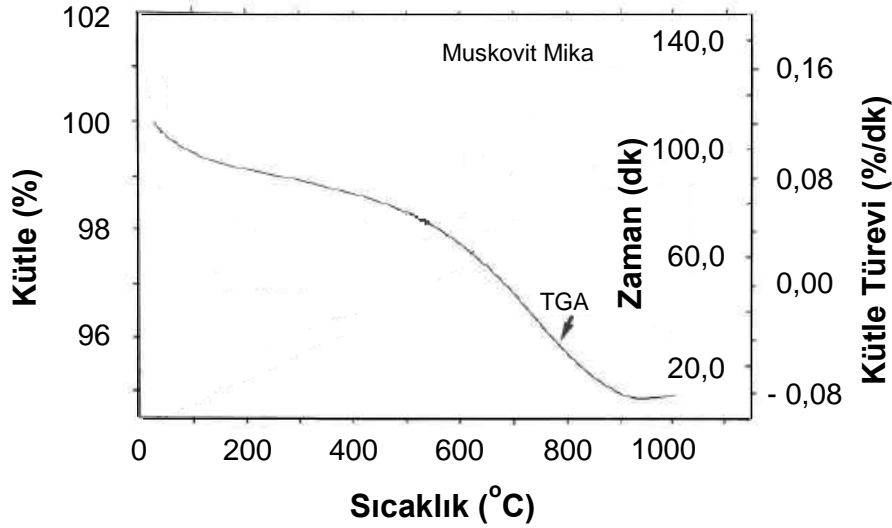
Şekil 2.28. Kaliforniya Kara Dutundan Elde Edilmiş Antosiyanin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları [8]

520 nm dalga boyunda soğurma maksimumu gözlenmesi sebebiyle, aynı dalga boyunda uyarma ile elde edilen flüoresans yayılımını 570 nm dalga boyunda tepe yapmış ve 800 nm dalga boyuna kadar uzanmıştır. Bu yayılma S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> geçişi olarak yorumlanmıştır. 390 nm dalga boyunda yapılan uyarma sonucunda ise, 570 nm dalga boyunda maksimum değerine ulaşan yayılımı da içeren ve 430 nm değerinde ilkinin üç katı kadar daha şiddetli olan bir yayılım bandı ortaya çıktığı gözlenmiştir.

## 2.2 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmenti ile İlgili Kaynak Taraması

### 2.2.1 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Termogravimetrik Analizi

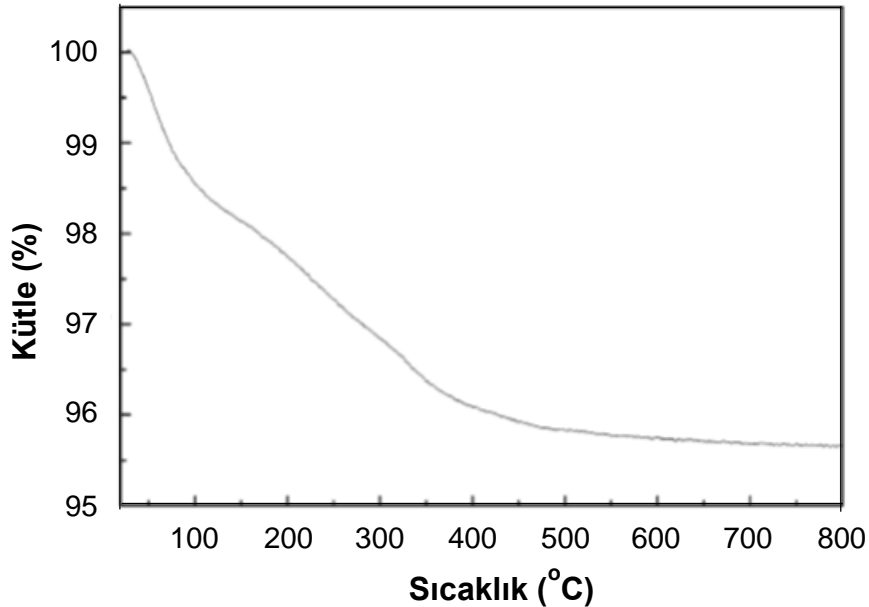
Guggenheim ve grubunun yaptığı çalışmada [26], nitrojen atmosferinde mika için yapılan termogravimetrik analiz ile elde edilen termogram Şekil 2.29'dadır.



Şekil 2.29. Mika İçin Elde Edilen Termogram [26]

900 °C sıcaklıkta, yaklaşık % 5'lik bir kütle kaybı söz konusudur. Bu kaybın düşük sıcaklıklarda ortaya çıkan % 1'lik kesiminin, yüzeye tutunmuş su moleküllerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir. 475 °C ile 900 °C arasındaki kütle kaybı ise, dehidroksilasyonun belirtgenidir.

Jeon ve Braun'un yaptığı çalışmada [27], hidrotermal yöntemle üretilmiş ve Erbiyum (Er) katkılanmış rutil fazındaki TiO<sub>2</sub> nano parçacıkları için yapılan termal analizde elde edilen grafik Şekil 2.30'dadır.



Şekil 2.30. Er Katkılanmış Rutil TiO<sub>2</sub> Parçacıkları İçin Termogram [27]

100 °C sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kayıplarının suyun buharlaşması olduğu, 100 °C sıcaklıktan sonra gerçekleşen kütle kayıplarının ise su buharlaşmasına ek olarak TiO<sub>2</sub> yüzeyine bağlı hidroksil gruplarının uzaklaşması

olabileceği ifade edilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi su ve hidroksil gruplarına ait kayıplar toplamda % 4-% 5 arasındadır.

### 2.2.2 Mika Pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Kızılötesi Spektrometrisi

Moleküllerin ve iyonik çok atomlu grupların bağlarının titreşimleri, içsel titreşimler olarak adlandırılır. Kristal yapılarda, fonon titreşimleri de gözlenir ve bu titreşimlere dışsal titreşimler denilir. Sadece kristal yapılarda gözlenen dışsal titreşimler, molekül ya da iyonların birbirine göre hareketlerinden kaynaklanır ve genellikle  $300 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısından daha küçük değerlerde gözlenir.

İnorganik moleküllere ait kızılötesi spektrumları incelenirken, dikkate alınması gereken önemli konuların başında su molekülleri gelmektedir. Mika, tabakalı bir yapı olduğundan tabakalar arasına girmiş su moleküllerinin orada varlığını sürdürmesi yüksek bir olasılıktır. Kızılötesi spektrumlarında su molekülleri aşağıda belirtilen formlarda gözlenebilir.

- Kafes Suyu: Kristal içerisindeki boşluklara yerleşen su molekülleri, hidrojen bağları ile ya da dipol dipol etkileşimleriyle zayıf bir biçimde bağlanırlar ve kolaylıkla yapıdan uzaklaştırılabilirler.
- Koordine Su: Su molekülünün bir atoma kovalent bağ ile bağlandığı durumlarda gözlenir.
- Yapışık Su: Yüzeylerde çeşitli fiziksel ya da kimyasal etkileşimler sonucu tutunur.

Kızılötesi spektrumunda herhangi bir yöntemle, herhangi bir yapıda bulunan suyun orada nasıl bulunduğu ortaya konulamamaktadır. Fakat herhangi bir şekilde bir yapıda su molekülü var ise, Çizelge 2.1'de belirtilen soğurmaları yapması beklenmektedir.

Çizelge 2.1. Su Moleküllerinin Kızılötesi Soğurmaları

Dalga Sayısı	Soğurma
$3450 \text{ cm}^{-1}$ - $3200 \text{ cm}^{-1}$	O-H simetrik ve asimetric gerilmelerinin üstüste gelmesi
$1640 \text{ cm}^{-1}$	Makaslama
$700 \text{ cm}^{-1}$ - $300 \text{ cm}^{-1}$	Dönme

Sayın ve Reichenbach'ın yaptığı çalışmada [28], yaprak silikatların  $1200 \text{ cm}^{-1}$  değerinden daha küçük dalga sayılarında bulunan soğurmalarının çeşitli izole

olmuş gruplara ait soğurmalarla ziyade, yapısal iyonik grupların kooperatif hareketlerinden kaynaklanan soğurmalar olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada; geniş bir literatür taraması yapılarak muskovit mikaların kızılötesi spektrumları ile ilgili elde edilen veriler aşağıdadır.

- $\text{SiO}_4$  tetrahedral grubu,  $1025 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına merkezlenmiş geniş bir soğurma bandı üretmektedir. Bu bant, spektrumun yüksek frekans bölgesinde iki omuz ve düşük frekans bölgesinde bir omuz ile ortaya çıkmaktadır. Bu bandın, tetrahedral değişimi ile düşük frekanslara doğru kayması beklenmektedir.

- $930 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında, Al atomları ile OH grupları arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıkan bükülme hareketinden kaynaklı soğurmanın gözlenebileceği ifade edilmektedir. Bu soğurma şiddetinin birim hücrede bulunan Al ve OH içeriği ile doğru orantılı olduğu da belirtilmektedir.

- $826 \text{ cm}^{-1}$  civarında Al-O gerilme hareketlerinden kaynaklanan bir soğurma bandının oluşacağı, Al oktahedralinin değişimi sonucunda soğurma şiddetinin ve frekansının azalacağı söylenmektedir.

- $798 \text{ cm}^{-1}$  civarında oluşacak bir bandın, oktahedral demir (Fe) içeriğine duyarlı olduğu belirtilmektedir. Bu soğurmanın sebebi tam olarak açıklanamamış olsa da Si-O-Al librasyonlarına bağlı olmasının olası olduğu belirtilmektedir.

- $748 \text{ cm}^{-1}$  civarında oluşan soğurmanın, düzlem içi Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Mikanın oktahedral Al içeriği arttıkça daha düşük frekansa ve daha düşük soğurma miktarına doğru kayacağı ifade edilmektedir.

- $720 \text{ cm}^{-1}$  civarında oluşan omuzun ve  $680 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki bandın tetrahedral salınımlara ait olduğu söylenmektedir.

- $528 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki bandın, Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklandığı ve değişim ile düşük frekanslara kaydığı belirtilmektedir.

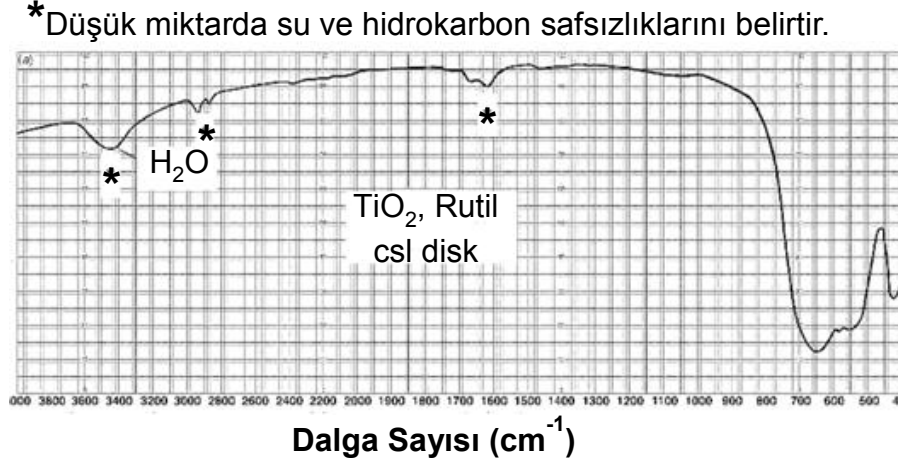
- $470 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki bandın,  $1025 \text{ cm}^{-1}$ 'de gerilme soğurması yapan Si-O titreşimi için, bükülme soğurması olduğu belirtilmektedir.

- $410 \text{ cm}^{-1}$  civarında OH grupları için düzlem dışı librasyonlardan kaynaklı bir soğurma bandı gözleneceği ifade edilmektedir.

Mikanın standart kızılötesi spektrumundaki değişiklikler, üzerine yapılan kaplamalarla ilişkilidir ve mika yüzeyine yapılan kaplamaların iyonik grupların salınımlarına yönelik ürettiği değişiklikler ve yapılan kaplamalar hakkında bilgi

verebilir. Bu sebeple, rutil  $TiO_2$  ve cassiratite  $SnO_2$  için kızılötesi spektrumlarını da incelemekte yarar olduğu düşünülmektedir.

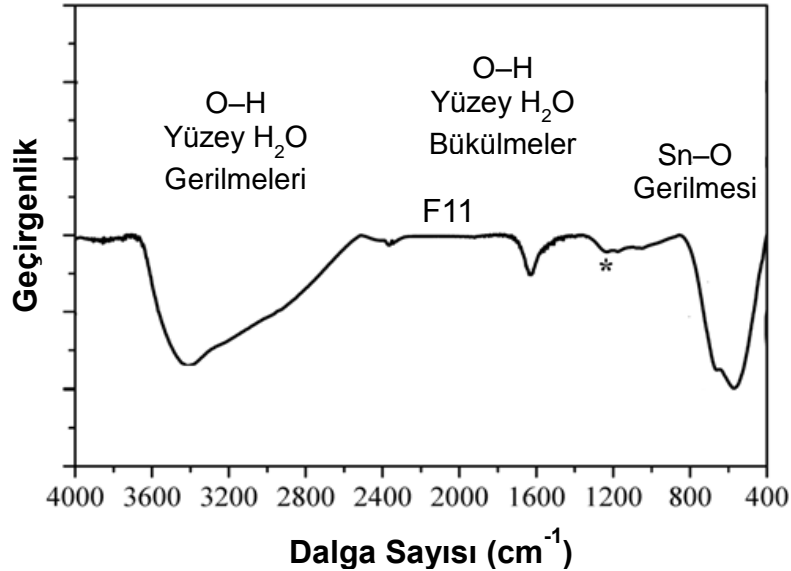
$TiO_2$ 'in rutil formunda verilen spektrumu Şekil 2.31'dedir [29].



Şekil 2.31. Rutil  $TiO_2$  İçin Kızılötesi Spektrumu [29]

800  $cm^{-1}$  öncesinde su ve safsızlıklar dışında hiç bir soğurma gözlemlenmediği, ancak 450  $cm^{-1}$ -400  $cm^{-1}$  bölgesinde bir soğurma olduğu, 700  $cm^{-1}$ -600  $cm^{-1}$  bölgesinde yayvanca bir soğurma görüldüğü, 650  $cm^{-1}$ -600  $cm^{-1}$  bölgesinde de iki küçük soğurma olduğu gözlenmektedir.

$SnO_2$  için kızılötesi spektrumu Şekil 2.32'dedir [30].



Şekil 2.32.  $SnO_2$  İçin Kızılötesi Spektrumu [30]

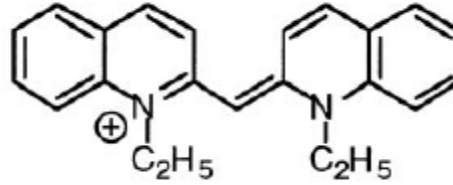
Bu spektrumda Sn-O, ve Sn-O-Sn titreşimlerinden kaynaklı soğurmalar 800  $cm^{-1}$  dalga sayısından daha düşük değerlerde, \* ile belirtilen Sn-OH soğurmaları 1250  $cm^{-1}$ -800  $cm^{-1}$  aralığında gözlenmektedir.

### 2.2.3 Mika pigmenti ve Mika/Titanya Pigmentinin Flüoresans Spektrometrisi

Mika, doğrudan flüoresans spektrometresi çalışmalarına özne olmamıştır. Çeşitli proteinlerin mika yüzeyine tutunması, flüoresans mikroskopisi yöntemiyle incelenmiş ve x ışını flüoresans çalışmaları yapılmıştır.

Mika parçacıkları için flüoresans spektrometrisi içerikli tek çalışma, Karthaus ve grubunun yaptığı [31]; mika tanecikleri üzerine tutunmuş siyanin kümeciklerinin zamana göre boyutlarını ve ışık etkisi ile parçalanmasını inceleyen çalışmadır. Çalışmada siyanin (cyanine) kümecikleri mika üzerine tutunmuş halde iken ölçüm alınmış, ancak mikaya ait flüoresans spektrumu tek olarak incelenmemiştir.

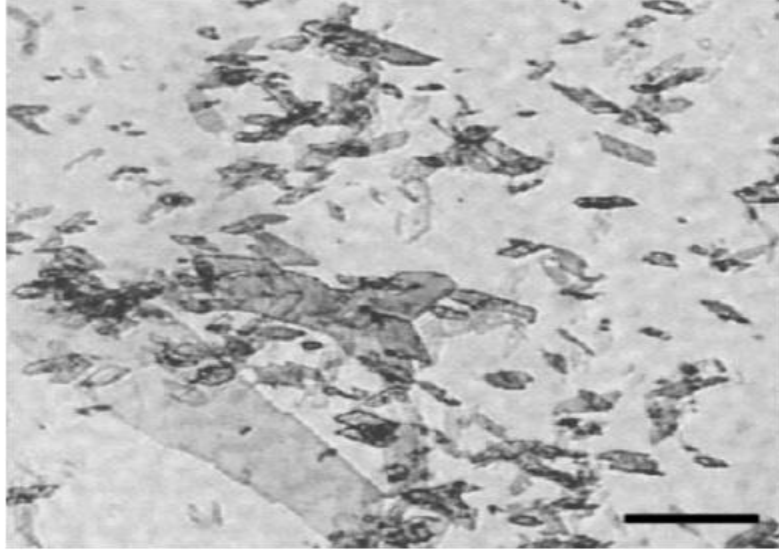
Siyanin molekülünün yapısı Şekil 2.33'tedir.



Şekil 2.33.Siyanin Molekülünün Yapısı [31]

Siyanin, uygun çözelti şartları olduğunda kendiliğinden düzenlenim mekanizması ile supramoleküler kompleksler oluşturmaktadır. Bu komplekslerdeki molekül miktarı arttıkça, siyanidin supramoleküler kompleksinin soğurma spektrumunda kırmızıya kayma gözlenmektedir. Siyanin moleküllerinin sadece çözelti ortamında değil, aynı zamanda çözelti-mika ara yüzünde de benzer davranış gösterdiği bilgisinden hareketle, morfolojik özellikleri araştırılmış olan bu kompleksin optik özelliklerini ortaya çıkartmak amacıyla flüoresans spektroskopisi ve optik mikroskopisi yöntemi kullanılmıştır.

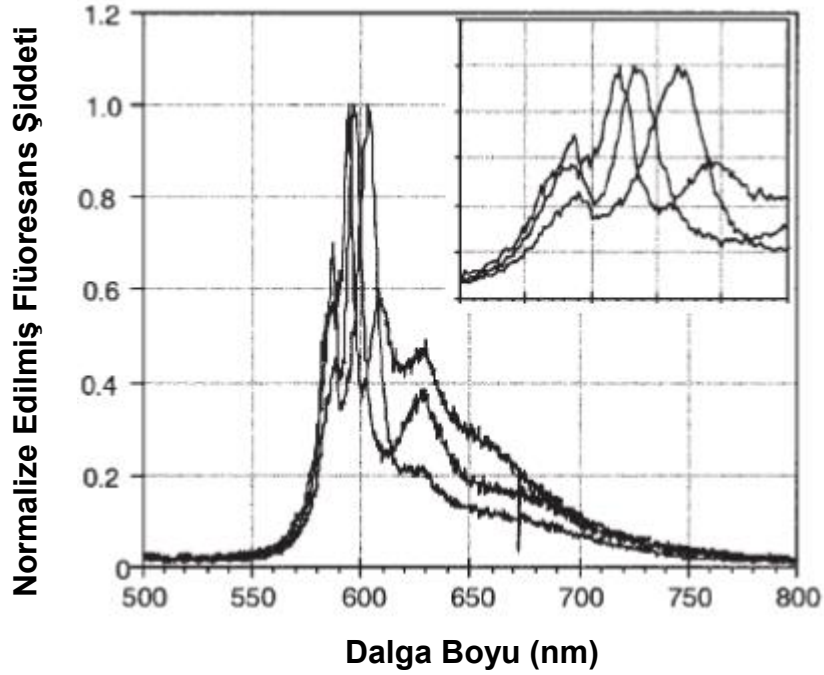
Siyanin kümecikleri ile kaplanmış mika tanelerine ait optik mikroskop görüntüsü Şekil 2.34'tedir.



Şekil 2.34.Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin Mikroskop Görüntüsü [31]

Referans çubuğu 25 mikron uzunluğundadır. Bu ölçüm; bir cam slaydın siyanin kaplı mikaları içeren solüsyona daldırılması sonucunda, slayt üzerine yapışan mikalara yöneliktir. Daha sonra aynı sistem kullanılarak lazer ışığı, mikroskop görüntüsünden seçilen mikaların üzerine odaklanmış ve flüoresans ölçümleri yapılmıştır.

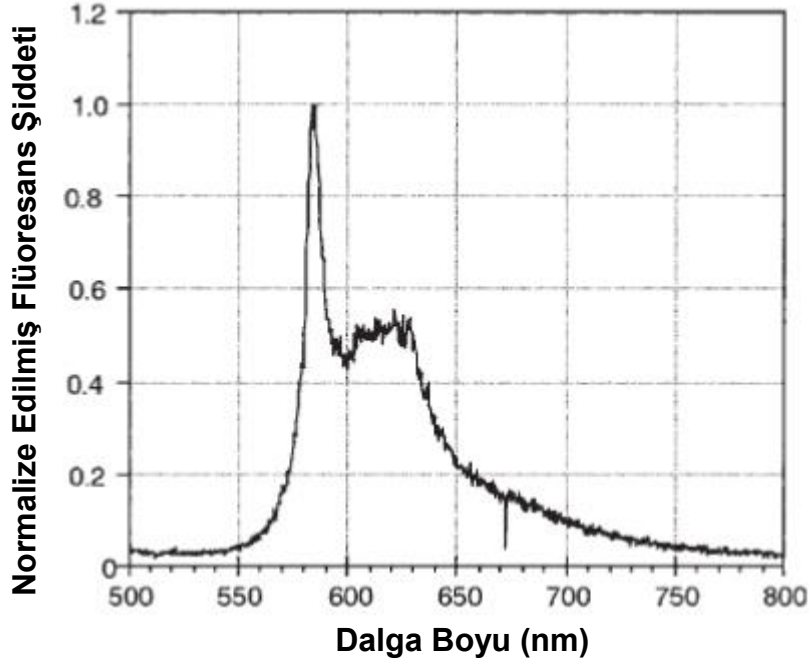
Bir günlük tepkime süresinin ardından yapılan ölçümler Şekil 2.35'tedir.



Şekil 2.35.Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin Bir Günlük Bekleme Süresi Sonrasında Elde Edilen Yayınım Spektrumu [31]



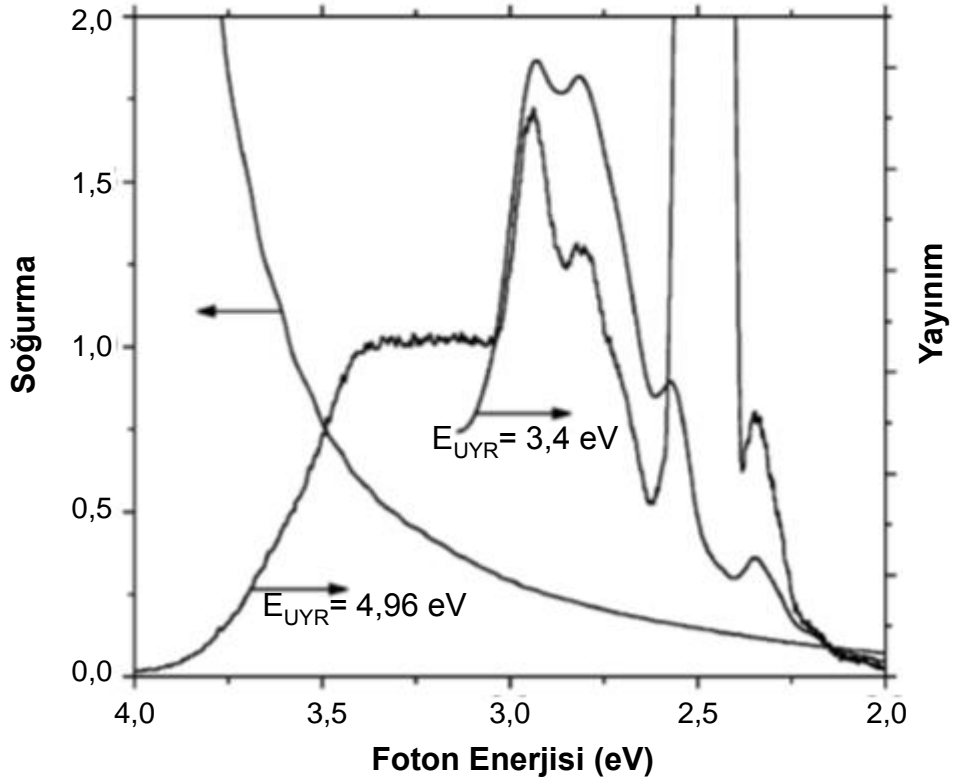
Elde edilen yayılım maksimumu değerlerinin siyanin molekölü kümecikleri için karakteristik olduğu, fakat numuneden numuneye maksimum değer sayısının değiştiği belirtilmektedir. 14 günlük tepkime süresi sonunda elde edilen spektrumun bu grafiklerden daha az karışık olması, kümeciklerin mika üzerinde düzenlenimi ile açıklanmaktadır. Elde edilen spektrum Şekil 2.36'dadır.



Şekil 2.36.Siyanin Kümecikleri ile Kaplanmış Mika Taneciklerinin 14 Günlük Bekleme Süresi Sonrasında Elde Edilen Yayılım Spektrumu [31]

Karthus'un bu çalışmasında üretilmiş olan spektrumların elde edildiği uyarma dalga boyu belirtilmemiştir. Mika üzerine yapılan moleköler kümecikler kaplamasının, spektrumu nasıl değiştireceğine dair bir fikir vermesinin mümkün olacağı düşünölmektedir.

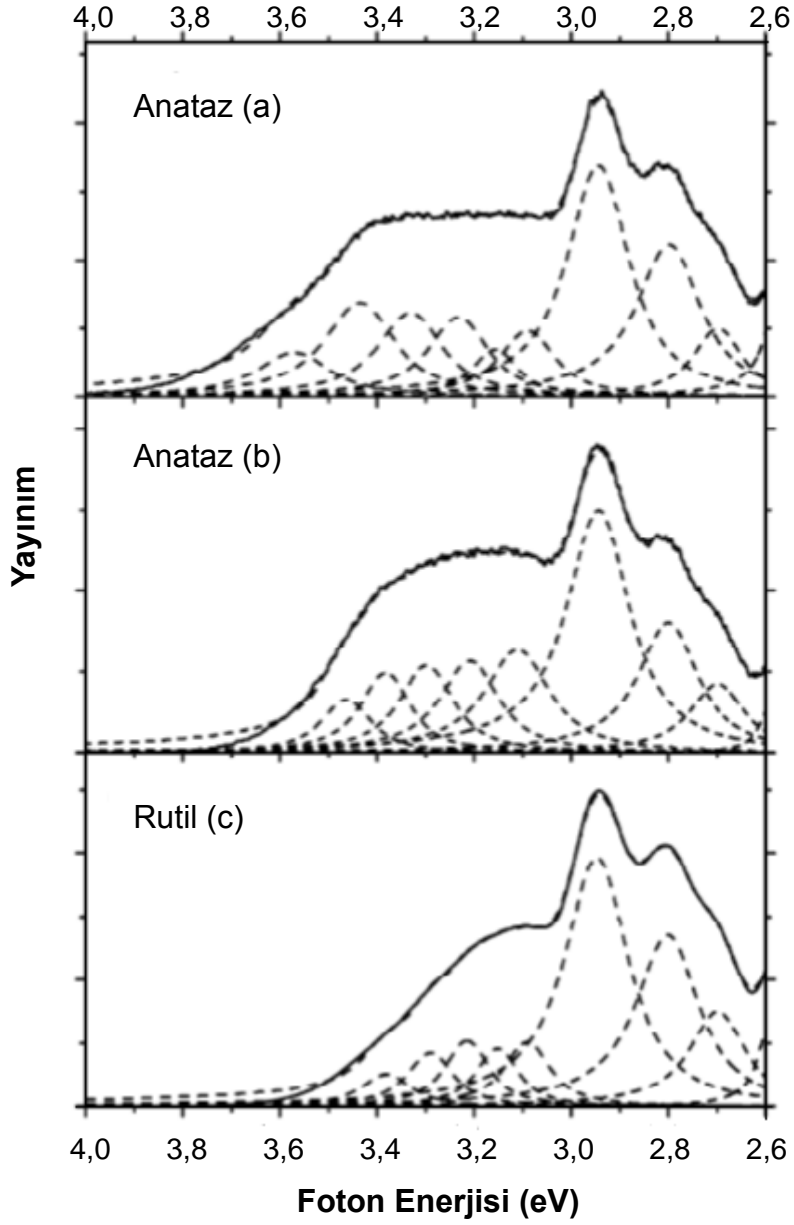
Kolloidal formdaki nano boyutlu anataz ve rutil  $TiO_2$  parçacıklarının fotolüminesans özelliklerinin incelendiği Abazoviç'e ait çalışmada [32], farklı yöntemler ile üretilmiş anataz ve rutil parçacıkların spektral özellikleri irdelenmiştir. Anataz formundaki parçacıklar için elde edilmiş olan UV-görünür bölge spektrumu, fotolüminesans spektrumu ile birlikte Şekil 2.37'dedir.



Şekil 2.37. Anataz Formundaki  $TiO_2$  İçin Elde Edilmiş Olan UV-Görünür Bölge ve Fotolüminesans Spektrumu [32]

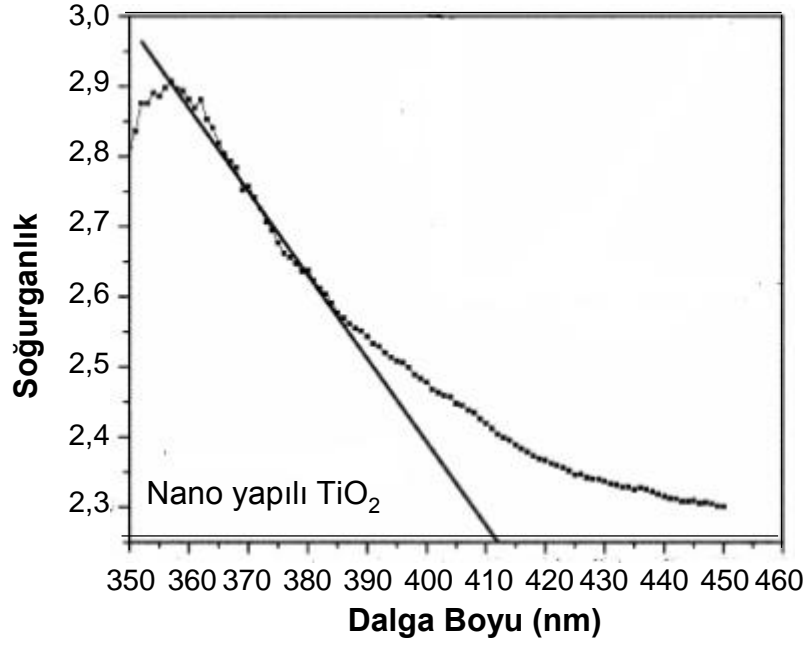
2 eV değerine denk gelen 619 nm dalga boyundan itibaren soğurma sıfıra yaklaşmaktadır. 4 eV değeri ise 310 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Görünür bölgede bir kuyruk olarak var olan soğurmanın, çözelti içerisinde bir araya gelmiş parçacıklardan kaynaklanan saçılmanın bir sonucu olduğu belirtilmektedir.

Farklı iki yöntem ile üretilen anataz parçacıkları ve rutil parçacıkları için, tepe noktası ayrıştırması yapılmış fotolüminesans spektrumları Şekil 2.38'dedir.

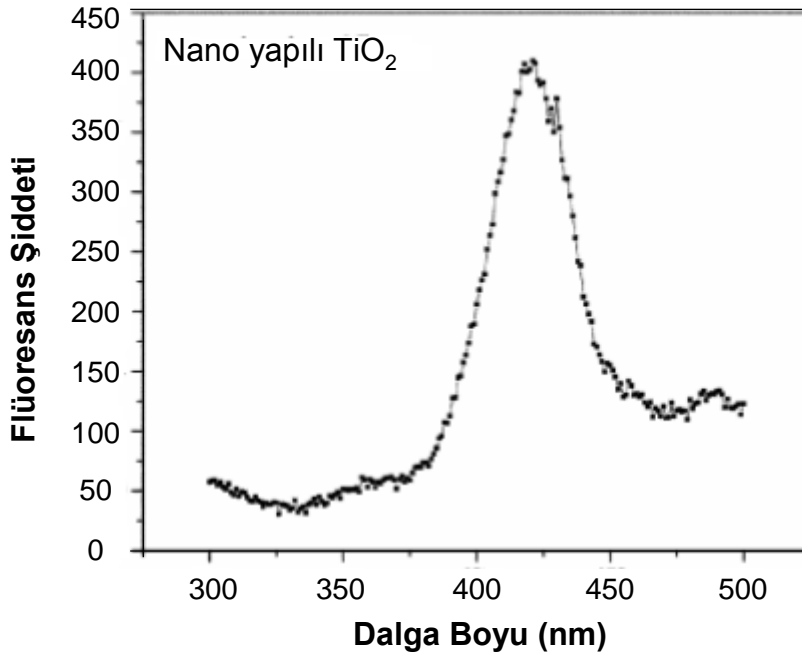


Şekil 2.38.Farklı İki Yöntemle Üretilen Anataz Parçacıkları ve Rutil Parçacıkları İçin Fotolüminesans Spektrumları [32]

Mishra ve grubunun yaptığı çalışmada [33], üretilmiş nano boyutlu titanya parçacıkları için yapılan kristalografik, mikroskobik ve spektroskopik analizlerde, anataz formunda olduğu belirlenen parçacıklar için elde edilen soğurma spektrumu Şekil 2.39'da, yayılım spektrumu ise Şekil 2.40'tadır.



Şekil 2.39. Nano Yapılı TiO<sub>2</sub> İçin UV-Görünür Bölge Spektrumu [33]



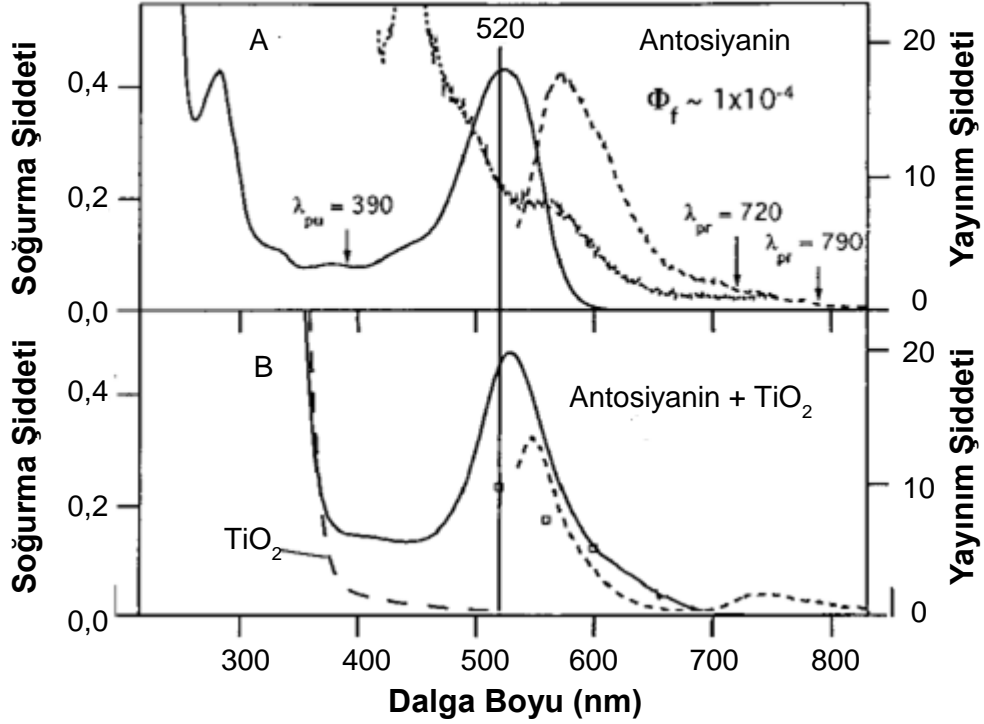
Şekil 2.40. Nano Yapılı TiO<sub>2</sub> İçin Yayınım Spektrumu [33]

Şekil 2.40'ta gösterilen flüoresans spektrumu, 350 nm uyarması ile elde edilmiştir ve anataz formunda nano yapılı TiO<sub>2</sub>'in 418 nm dalga boyunda ışımaya yaptığını göstermektedir.

Mika/titanya sedefli pigment sisteminin antosiyanin molekülleri ile kaplanmasının örneği literatürde bulunmamaktadır. Fakat flüoresant fitalosiyenin moleküllerinin mika/titanya üzerine kaplanması ve flüoresans yayınımlarında yarattığı değişikliklerle ilgili bir çalışma [34] daha önce Sönmez tarafından yapılmıştır.

Sadece titanya üzerine antosiyanin moleküllerinin kaplanması ise, boyar maddeli güneş gözeleri ile ilgili araştırmalarda sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Ortaya çıkan kompleksin flüoresans spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi sadece Graetzel ve grubunun yaptığı bir çalışmada [8] mevcuttur.

Graetzel'in bu çalışmasında elde edilen spektrumlar Şekil 2.41'dedir.



Şekil 2.41. Kaliforniya Kara Dutundan Elde Edilmiş Antosiyanin Moleküllerinin ve Bu Moleküllerle Kaplanmış  $TiO_2$ 'in UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları [8]

Antosiyanin için 390 nm uyarılmasıyla; biri 570 nm dalga boyunda, diğeri 420 nm dalga boyunda merkezlenmiş iki soğurma bandı gözlenmektedir. Bu bantlar, 620 nm civarında kesilen soğurmanın tersine 800 nm dalga boyuna kadar kuyruk gibi uzanmaktadır.

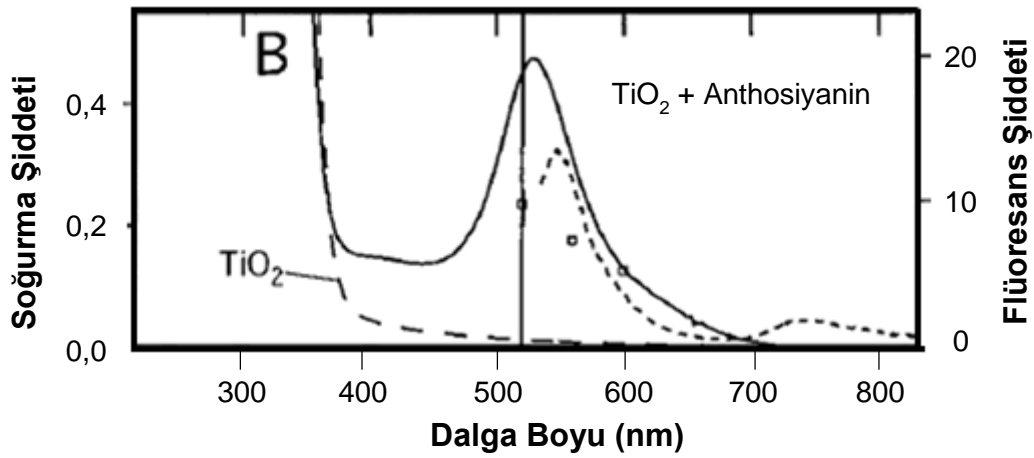
Antosiyanin ile kaplanmış olan titanya için, soğurma bandının kırmızı bölgeye kaydığı ve soğurma yaptığı son dalga boyu değerinin arttığı gözlenmektedir. Ayrıca sadece antosiyanin molekülleri tarafından oluşturulan yayınım bandının, titanya üzerindeki antosiyanin'lerde hemen hemen yarı şiddette olduğu ve ikiye bölündüğü gözlemlenmektedir.

Bahsi geçen bant ayrışmasının sebebinin; farklı biçimlerde yüzeye bağlanmış antosiyanin alt popülasyonlarından kaynaklanabileceği önerilmektedir. 580 nm-710 nm aralığında antosiyanin moleküllerinden kaynaklanması beklenen tüm

yayınımın elektron enjeksiyonu sebebiyle sönümlendiği, 550 nm ve 740 nm dalga boylarındaki yayınının ise, elektronu TiO<sub>2</sub> iletim bandına enjekte edemeyecek geometride bağlanan antosiyanin moleküllerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir.

Bu araştırma doğrultusunda, mika/titanya pigmentinin yüzeyine bağlanan antosiyanin moleküllerine ait yayınımların sönümlenmesi gerektiği düşünülmektedir.

TiO<sub>2</sub> yüzeyine kaplanmış antosiyanin molekülleri için yapılan UV-görünür bölge ve flüoresans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 2.42'dedir.

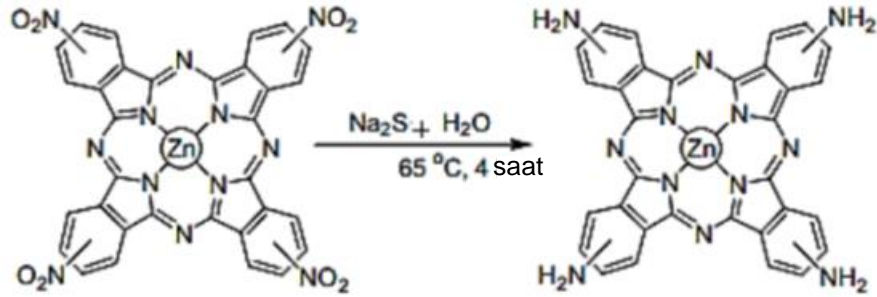


Şekil 2.42. Antosiyanin Kaplanmış TiO<sub>2</sub> Nano Parçacıklarının UV-Görünür Bölge ve Flüoresans Spektrumları [8]

TiO<sub>2</sub> etkisiyle; antosiyanin soğurma maksimumunun 520 nm değerinden 532 nm değerine kaydığı, soğurma alanının genişlediği ve antosiyanin çözeltisinde 620 nm değerinde sıfıra inen soğurmanın TiO<sub>2</sub> varlığında 700 nm değerine kadar uzadığı gözlenilmektedir. Flüoresans spektrumunda ikinci bir yayılım maksimumunun oluşumu önemlidir. Yayılım eğrisinin altında kalan alan, antosiyanin çözeltisine ait eğrinin altında kalan alanın yaklaşık yarısı kadardır. Spektrumdaki ikiye bölünme ise, yüzeye farklı biçimlerde tutunan alt popülasyonların varlığı olarak yorumlanmaktadır. Var olan flüoresans sinyalinin azalması, TiO<sub>2</sub> ile antosiyanin arasındaki elektron transferine bağlanmıştır. 550 nm ve 740 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayınımların sebebinin, elektronlarını TiO<sub>2</sub>'e iletemeyecek şekilde yüzeye tutunmuş antosiyanin moleküllerinin olduğu bir önerme olarak ifade edilmektedir. Bu önerme, uyarılmış durum deneyleri ile

gerçekleşmiş ve yük transferiyle TiO<sub>2</sub> parçacıklarında iletim bandı elektronları oluştuğu gösterilmiştir.

Sönmez'in yaptığı çalışmada [34]; Topuz'un çalışmasında [2] üretilen mika/titanya pigmenti kullanılmış ve üzerine Şekil 2.43'te yapıları gösterilen Tetraamino çinko fitalosiyenin ve Tetranitro çinko fitalosiyenin molekülleri çöktürülerek, çöken madde miktarına göre flüoresans yayılım şiddetlerinin değişimi gözlenmiştir.

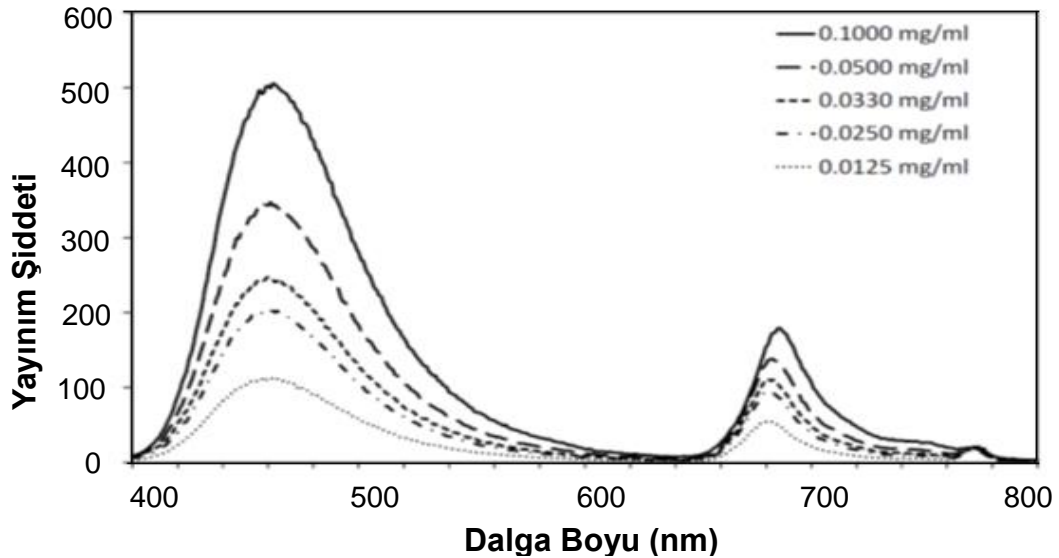


Tetranitro-Çinko-Fitalosiyenin

Tetraamino-Çinko-Fitalosiyenin

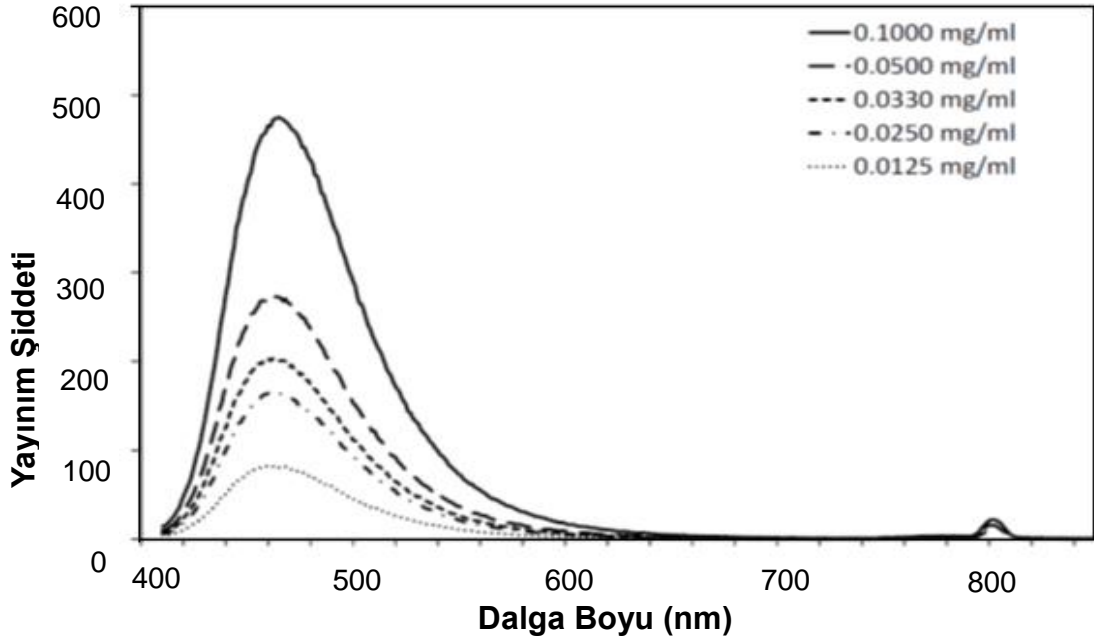
Şekil 2.43. Tetraamino Çinko Fitalosiyenin ve Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Yapısı [34]

Bütün incelemeler kloroform içerisinde yapılmıştır. Fitalosiyenin moleküllerinin, değişen derişimlerine göre flüoresans yayılım spektrumlarındaki değişimleri incelenmiş olup elde edilen grafikler Şekil 2.44'te ve Şekil 2.45'tedir [34].



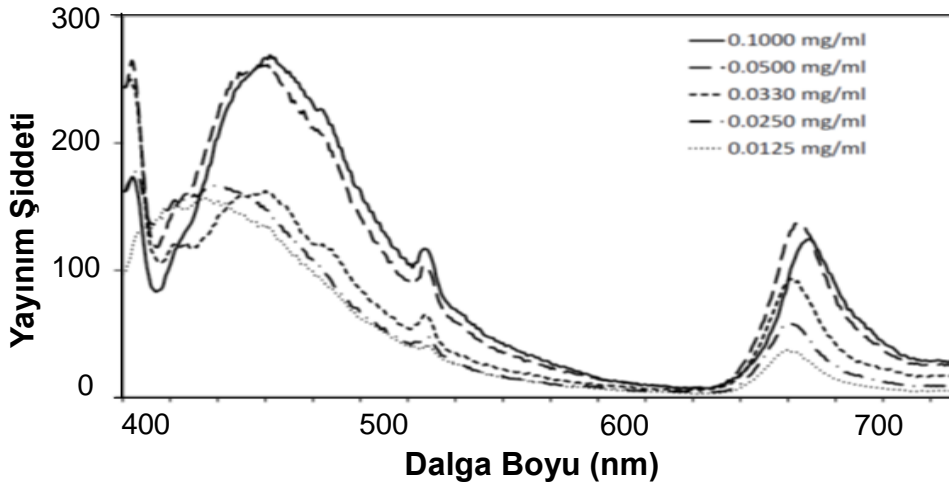
Şekil 2.44. Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Flüoresans Yayılım Spektrumu [34]

Şekil 2.44 ve Şekil 2.46'da elde edilen spektrumlar 385 nm uyarılması ile, Şekil 2.45'te elde edilen spektrum 375 nm uyarılması ile üretilmiştir.



Şekil 2.45. Tetraamino Çinko Fitalosiyenin Moleküllerinin Flüoresans Yayınım Spektrumu [34]

Bu moleküllerin mika/titanya üzerine çöktürülmesiyle elde edilen kombinasyon pigmentlerinden; sadece Tetranitro çinko fitalosiyenin kullanıldığında flüoresans yayılım şiddeti artmış ve sadece bu kombinasyon pigmentinin, elementel analiz yöntemiyle belirlenen, yüzeydeki molekül miktarlarına göre flüoresans değişimleri hesaplanmıştır. Tetranitro çinko fitalosiyenin içeren kombinasyon pigmentinin yayılım spektrumları Şekil 2.46'dadır.



Şekil 2.46. Mika/Titanya Üzerine Tetranitro Çinko Fitalosiyenin Çöktürülerek Elde Edilen Kombinasyon Pigmentinin Yüze Çöken Kütle Miktarına Göre Yayınım Spektrumunun Değişimi [34]

Bu deneyler sonucunda;



- Tetranitro çinko fitalosiyenin moleküllerinin, çözelti içerisindeki derişim artışı ile flüoresans yayınının arttığı ve 385 nm dalga boyuna denk gelen uyarma enerjisinde üç farklı soğurma bandı oluşturduğu,

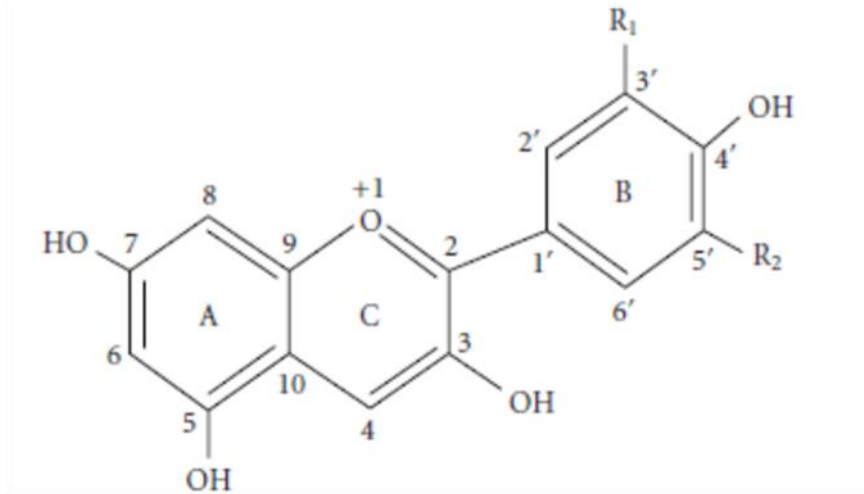
- Tetraamino çinko fitalosiyenin moleküllerinin, çözelti içerisindeki derişim artışı ile flüoresans yayınının arttığı ve 375 nm dalga boyuna denk gelen uyarma enerjisinde iki farklı soğurma bandı oluşturduğu,

- Tetranitro çinko fitalosiyenin moleküllerinin, mika/titanya üzerine çöktürülmesi ile flüoresans şiddetlerinde net bir azalma gözleendiği, fakat mika/titanya üzerine kaplanan molekül miktarının flüoresans yayınına etkisinin, çözelti içerisindeki derişimin etkisiyle benzer olduğu gözlenmektedir.

#### 2.2.4 Çıkarımlar ve Öngörüler

Kaynak taramasında bugüne kadar yapılmış çalışmalardan çıkartılan sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- Antosiyenin molekülleri, antosiyanidin adı verilen bir temel yapıya sahip; hidroksil, glikoz ve asil gruplarının eklenmesi ile çeşitlenen moleküllerdir. Antosiyanidin yapısı ve eklenebilecek gruplar Şekil 2.47'dedir.



Delphinilin,  $R_1 = R_2 = OH$   
Cyanidin,  $R_1 = OH, R_2 = H$   
Peonidin,  $R_1 = OCH_3, R_2 = H$

Malvidin,  $R_1 = R_2 = OCH_3$   
Pelargonidin,  $R_1 = R_2 = H$   
Petunidin,  $R_1 = OCH_3, R_2 = OH$

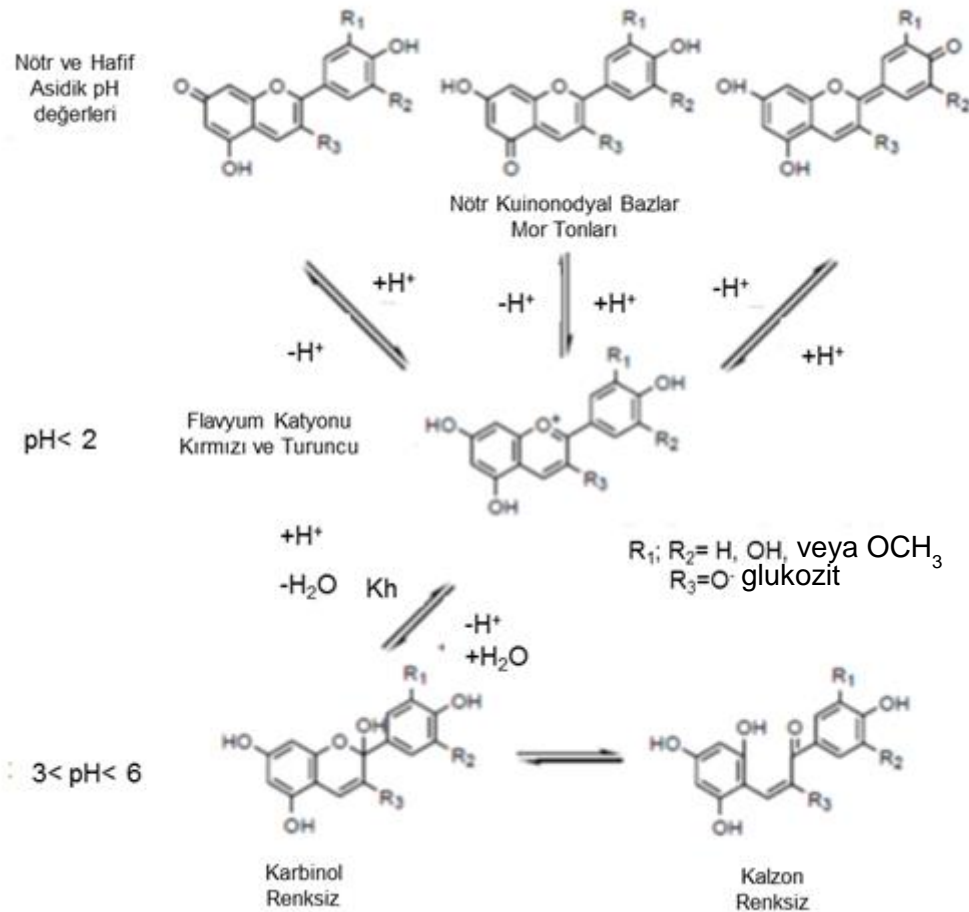
Şekil 2.47. Antosiyenin Moleküllerinin Yapısı [35]

- Eklenen glikoz ve asil grupları molekülün daha kararlı olmasını sağlamaktadır.

- Antosiyenin molekülleri, çözelti içerisinde çeşitli sebeplerle tepkimelere girerek; flavyum, kuinonodyal, iyonik kuinonodyal, karbinol ve kalzon formlarını

oluşturmaktadırlar. Bu formlardan; flavyum-kuinonodyal dönüşümleri asit baz tepkimeleriyle, flavyum-karbinol dönüşümleri nükleofilik tepkimelerle, karbinol-kalzon dönüşümleri ise tautomerik tepkimelerle gerçekleşmektedir.

- Dönüşüm tepkimelerinin denge sabitleri; antosiyanin içeren çözeltinin derişimi, pH derecesi ve sıcaklık gibi pek çok etmene bağımlılık göstermektedir.
- Asit-baz tepkimeleri, moleküle bağlanmış hidroksil grupları ile molekül çevresindeki çözücü veya diğer moleküller arasında gerçekleşmektedir. Nükleofilik tepkimeler, C halkasındaki oksijen ile çözücü arasında gerçekleşmektedir. Tautomerik tepkimeler ise, C halkasının çözücüye proton vermesiyle gerçekleşmekte ve halka açılması ile sonuçlanmaktadır. Bu tepkimeler sonucunda oluşan formlar Şekil 2.48’de özetlenmektedir [35].



Şekil 2.48. Antosiyanin Moleküllerinin pH Derecesine Bağlı Yapısal Değişiklikleri [35]

- Brouillard’ın çalışmalarından elde edilen verilere göre; asit-baz tepkimeleri, nükleofilik ve tautomerik tepkimelere göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Asil grupları, çeşitli mekanizmalarla antosiyanin molekülünü

nükleofilik ataklardan korumakta ve bu pH artışı ile iyonik kuinonodyal formların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

- Antosiyanin moleküllerinin; flavyum ve kuinonodyal formları renkli, karbinol formu renksiz ve kalzon formu ise soluk renklidir.

- Kırmızı lahana özütünün içerisinde; asillenme ve glikozlanma durumlarına göre çeşitlilik gösteren siyanidin tabanlı 20 farklı antosiyanin molekülü bulunmaktadır.

- pH derecesine bağlı olarak ortaya çıkan formlar arası dönüşümler renk değişikliğine sebep olmaktadır. Dönüşümleri sağlayan tepkimeler ile molekülün; elektronik yapısı, moleküler yörüngeleri, atomlar arası bağ yapıları ve konjügasyon durumu yeniden düzenlenmektedir.

- Asil grubu bulundurmeyen antosiyaninler, pH=4-6 aralığında renklerini kaybetmektedirler. Asil grubuna sahip antosiyanin molekülleri, daha yüksek pH değerlerinde de renklilik özelliklerini korumaktadırlar.

- Formlar arası dönüşüm tepkimelerinde, sıcaklık artışı etkisiyle kalzon formunu açığa çıkaracak şekilde davranmaktadırlar. Bu sebeple flavyum ve kuinonodyal formların baskın olması için, çözelti sıcaklığının düşük tutulması önem kazanmaktadır. Sıcaklık artışı, halka açılması tepkimesini baskın hale getirdiği için, antosiyanin molekülleriyle ilgili deneylerin düşük sıcaklıkta yapılmasının önemi vurgulanmaktadır.

- Yapılan ısı analizlerde; asil grubu olmayan antosiyanin moleküllerinin glikozları ayrışmakta, asil grubu olan moleküllerin ise glikoz gruplarından önce asil grupları ayrışmaktadır. Antosiyanin molekülünün farklı formlarının sıcaklık artışına aynı tepkiyi verip vermediği yeterince irdelenmemiştir.

- Flüoresans özelliklerinin incelenmesinde; antosiyanin molekül formları bir parametre olarak ele alınmamakla beraber, glikozlanma ve asillenme durumlarındaki farklılıkların belirleyici olduğu iddia edilmektedir. Kırmızı lahana özütünden elde edilen antosiyanin çözeltisinde, farklı flüoresans davranışı gösteren üç flüoresant malzeme tipi olduğu öne sürülmektedir.

- Mika pigmentinin ısı işleme tabi tutulması, tabakalar arasında kalmış su moleküllerinin yapıdan ancak yüksek sıcaklıklarda uzaklaşabildiğini göstermektedir.

- Mika ile ilgili flüoresans ölçümü bulunmamakla beraber, UV bölgede soğurma yaptığı ifade edilmektedir.

- Rutil TiO<sub>2</sub>'in; UV bölgede soğurma, UV-görünür bölge sınırında ise flüoresans yayınımlı yaptığı bilinmektedir.

Bu tez çalışması için yukarıda belirtilen bilgiler ışığında;

- Antosiyanin çözeltilerinin her pH seviyesinde farklı miktarlarda flavyum, kuinonodyal, karbinol ve kalzon formlarında moleküller içereceği,

- Asil grubuna sahip antosiyanin molekülleri sayesinde iyonik kuinonodyal formların çözeltide bulunacağı, bu sebeple yüksek pH değerlerinde de renkliliğin söz konusu olacağı,

- Mika/titanya yüzeyine kaplanan antosiyanin molekül ve form çeşitlerinin miktarlarının, pH derecesine göre değişim göstereceği,

- Farklı pH değerlerinde, antosiyanin çözeltilerinde UV-görünür bölge soğurmalarının, çözeltide bulunan formların konsantrasyon değerlerine göre değişim göstereceği,

- Antosiyanin çözeltileriyle etkileşime giren ışığın soğurulması sonucu ortaya çıkan spektrumların, her bir formun spektrumlarının toplamı olarak ifade edilebileceği,

- Asidik koşullarda, kırmızı lahanadan elde edilen tüm antosiyanin moleküllerinin soğurma maksimumlarının 512 nm-536 nm arasında olacağı,

- pH derecesi artışıyla paralel olarak; karbinol konsantrasyonu artarken görünür bölge soğurmasının azalacağı, kalzon konsantrasyonu artarken görünür bölge soğurmasının artacağı,

- Kızılötesi ölçümlerinde, antosiyanin moleküllerinin yapılarının ve pH değerine bağlı yapısal değişimlerinin; aromatik halkalara, bu halkalara bağlı hidroksil, glukozit ve asil gruplarına ait soğurmaları ortaya çıkaracağı,

- pH değişimi ile kızılötesi spektrumlarında; A, B, C halkalarına bağlı gruplardaki değişiklikler ve C halkası oksijeninin durumuna göre değişimler gözlemleneceği,

- Antosiyanin moleküllerinin mika/titanya pigmenti yüzeyine çökmesi ile; yük transferi kompleksi oluşumuna bağlı olarak pigmentin flüoresans yayınımlarının azalacağı öngörülmektedir.

Kaynak taramasında,

- Antosiyanin moleküllerinin kızılötesi ve flüoresans spektrumlarının pH derecesine bağlı değişimlerinin sistematik olarak incelenmediği,
- Antosiyanin moleküllerinin, TiO<sub>2</sub> üzerine kaplanmasının pH derecesine göre sistematik olarak denenmediği,
- Antosiyanin moleküllerinin sıcaklığa bağlı bozunmasının pH derecesine göre değişiminin sistematik olarak araştırılmadığı,
- Mika/titanya sedefli pigmentlerinin, ışığa duyarlılaştırılmış güneş gözelerinde yararlılığının irdelenmediği belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, yukarıda belirlenen konular doğrultusunda;

- Antosiyanin moleküllerinin pH derecesine bağlı yapısal değişikliklerinin kızılötesi ve flüoresans spektrumlarına etkisi sistematik olarak incelenmiş,
- Flüoresans spektrometrisi yardımıyla mika/titanya pigmentlerinin güneş gözelerinde yararlılığı irdelenmiş,
- Antosiyanin moleküllerinin mika/titanya yüzeyine çökmesinin pH derecesine göre değişimi sistematik olarak yorumlanmıştır.

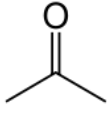
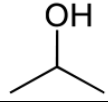
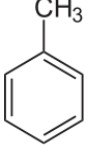

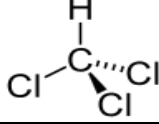
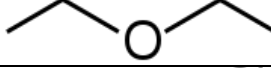
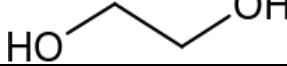
### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu kısımda kırmızı lahanadan antosiyanin moleküllerinin elde edilmesi ve mika/titanya pigmentine kaplanması anlatılacak, uygulanan karakterizasyon yöntemleri ile ilgili genel bilgiler verilecektir.

#### 3.1 Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 3.1'dedir.

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzeme Listesi

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Yapısı	Kullanım Amacı
Aseton(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )- Teknik		Yıkama Aşamasında
İzopropil Alkol C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH-Teknik		Yıkama Aşamasında
Sodyum Hidroksit - MERCK	NaOH	Çözelti pH Değeri Ayarlamada
Sülfürik Asit - MERCK	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Çözelti pH Değeri Ayarlamada
Tolüen (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )- MERCK		Saflaştırma Deneylerinde Yıkayıcı
Hekzan-MERCK		Saflaştırma deneylerinde
Kloroform-MERCK		Saflaştırma deneylerinde
Dietil Eter-MERCK		Saflaştırma deneylerinde
Etilen Glikol-MERCK		Saflaştırma deneylerinde

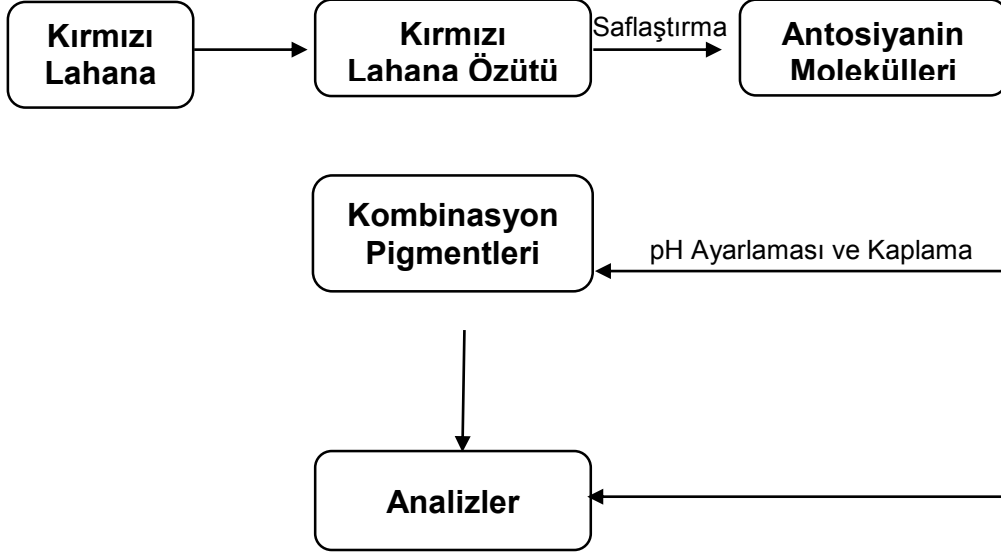
Muskovit mika,  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$  yapısal formülüne sahip bir mineraldir. Ticari bir firmadan alınan mika parçacıklarının  $TiO_2$  ile kaplanması prosedürü Topuz'un yaptığı çalışmada [2] anlatılmaktadır. Kullanıma hazır olarak bekleyen pigmentlerin yapısı;

- Merkezde ortalama  $50 \mu m \times 50 \mu m \times 10 \text{ nm}$  boyutlarında mika plakaları,
- Plakaların üzerini kaplayan ince  $SnO_2$  tabakası,

- SnO<sub>2</sub> tabakasının üzerinde kristal yapısı rutil olan TiO<sub>2</sub> tabakasından oluşmaktadır.

### 3.2 Yordam

Bu çalışmada izlenen deneysel yolun şematik gösterimi Şekil 3.1'dedir.



Şekil 3.1. İzlenen Deneysel Yolun Şematik Gösterimi

### 3.3 Kırmızı Lahanadan Özüt Çıkartılması

Kırmızı lahanaya yapraklarının kesilmesiyle doku ve hücre duvarlarında meydana gelen tahribatlar, yoğun su ortamında suda çözünebilir olan antosiyanin moleküllerini de içeren çeşitli bitkisel özütün, difüzyon yoluyla ve ozmotik etkileşimlerle çözücü ortamına çıkmasını sağlamaktadır.

Pazar yerlerinden temin edilen kırmızı lahananın yaprakları, 2,5 cmx5 cm büyüklüğündeki parçalara ayrılmıştır. Bu parçaların 100 gramı, 200 ml saf su içerisine konarak, karanlıkta beş gün süreyle beklemeye bırakılmıştır. Bekleme süresinin sonunda kırmızı lahanaya parçaları süzgeçle çözültiden alınmış, kalan mor renkli su özüt olarak kullanılmak üzere şişelenerek buzdolabında saklanmıştır.

### 3.4 Kırmızı Lahanaya Özütünün Saflaştırılması

Elde edilen özüt, antosiyanin moleküllerinin ayrıştırılması için sırasıyla; hekzan, kloroform, etilen glikol ve dietil eter kullanılarak yıkanmıştır. Bu yıkama aşamaları sayesinde; klorofil molekülleri, karoten molekülleri, yağ molekülleri, polifenoller ile kutuplu olmayan, suda çözünmeyen her türlü molekül ayrıştırılabilmektedir [36].

Bu işlemler sonucunda elde edilen ve berrak görüntülü antosiyanin içerikli çözelti; 7780 G değerinde, 10.000 dev/dk frekansında, 10 dakika boyunca santrifüj yapılarak kalan içindeki asıltı şeklindeki safsızlıklardan arındırılmıştır. Bu noktada çözeltide sadece antosiyanin molekülleri kaldığı düşünülmektedir.

Elde edilen çözelti bilinen hacim ve ağırlık değerleriyle gravimetrik vezin kabına aktarılmış, 5 günlük süre boyunca içindeki suyun 30 °C sıcaklıkta buharlaşması beklenmiş ve su buharlaştıktan sonra kalan değişmez katı kütlesi ölçülmüştür. Bu ölçümlere göre; saflaştırma ve buharlaşma işlemine tabii tutulmuş her 5 gr çözeltiden 0,1226 gr katı madde ayrıştırılmıştır.

Su buharlaştırıldıktan sonra vezin kabında kalan katı antosiyanin molekülleri ayrı ayrı; kloroform, hekzan, metanol, etanol, aseton, tetrahidrofuran gibi çözücüler içerisine çözünme özelliklerinin testi için eklenmiştir. Sonuçta ya renk bozulması veya çözünmeme durumu gözleendiğinden, bundan sonra yapılan işlemlerde, çözücü olarak sadece su kullanılmıştır.

Elde edilen özütün pH değeri; başlangıçta 3,70, saflaştırma işlemleri sonrasında ise 4,37 olarak ölçülmüştür.

### **3.5 Kaplama İşlemleri**

Kaplama deneyleri, antosiyanin çözeltisinin içerisine bilinen miktarda mika/titanya pigmentinin eklenmesi ve belirli zaman aralıkları boyunca manyetik karıştırıcıda sabit frekansta karıştırılmaya bırakılması yoluyla yapılmıştır.

pH değerine herhangi bir müdahalede bulunulmadan yapılan kaplama sonucunda renklenme gözlenmiş ve antosiyanin-mika/titanya derişim ayarlamaları sonucunda ulaşılan en güçlü renklenme baz alınarak pH denemeleri yapılmaya başlanmıştır.

pH denemeleri, yoğunluğu ayarlanmış antosiyanin çözeltisinin içerisine, belirli ağırlıkta mika/titanya pigmentinin atılmasından sonra, 500 dev/dk sabit frekansta 5 gün boyunca karıştırılması yolu ile yapılmıştır.

Mika, mika/titanya ve pH ayarlaması yapılmadan üretilen kombinasyon pigmentleri Şekil 3.2'dedir.





Şekil 3.2. Mika, Mika/Titanya ve pH Ayarlaması Yapılmadan Üretilen Kombinasyon pigmentleri

Daha sonra yapılan kaplamalar, antosiyanin çözeltisinin pH derecesi tam sayılı değerlere ayarlandıktan sonra aynı yöntemle yapılmış, bütün denemelerde sabit antosiyanin ve sabit mika/titanya miktarları kullanılmıştır. Her pH değerinde yapılan kaplama için elde edilen renkler Şekil 3.3'tedir.



Şekil 3.3. Her pH Derecesinde Üretilen Kombinasyon Pigmentleri

Yapılan deneyler sonucunda gözle ayırt edilebilir en güçlü renklenmeyi veren karışım oranları şu şekildedir;

- 37,5 ml H<sub>2</sub>O,
- 12,5 ml saflaştırılmış antosiyanin çözeltisi,
- 0,05 gr mika/titanya pigmenti.

Kaplamaların öncesinde ve sonrasında süspansiyon pH değerleri Çizelge 3.2'dedir.

Çizelge 3.2. Kaplamalar Öncesinde ve Sonrasında Çözelti pH Değerleri

pH <sub>önce</sub>	pH <sub>sonra</sub>
2,00	1,98
3,00	3,01
4,00	3,74
5,00	4,29
6,00	5,35
7,00	5,64
8,00	5,12
9,00	6,07
10,00	7,51

Kaplama öncesi ve sonrasında pH değerleri arasındaki değişimin kaplama tepkimelerinden değil, antosiyanin molekülleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.6 Deney Yöntemleri

#### 3.6.1 UV-Görünür Bölge Spektrometrisi

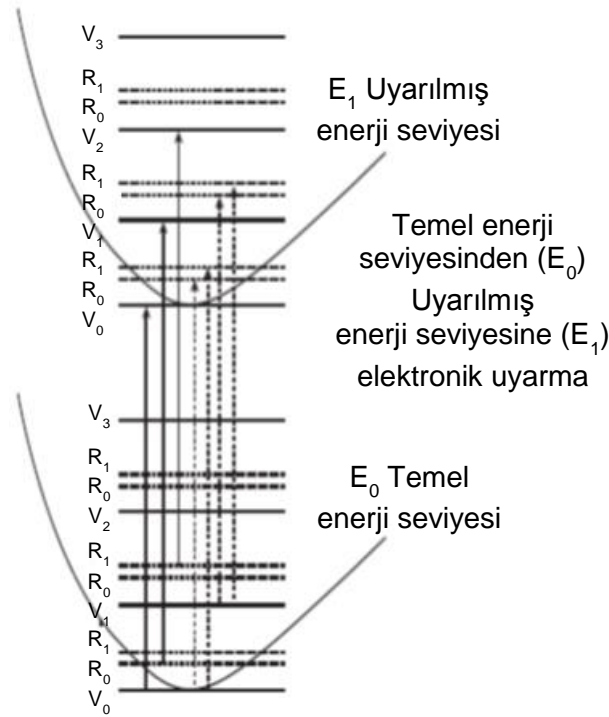
Dalga boyu ultraviyole (UV) ve görünür bölgeye (Vis) denk gelen ışığın enerjisi, maddeyi oluşturan atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılmanın yönü; temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden, uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine doğrudur.

UV bölgesi, 10 nm-400 nm aralığında olup; 10 nm-200 nm aralığı uzak ultraviyole bölgesi, 200 nm-400 nm aralığı ise yakın ultraviyole bölgesi olarak adlandırılır. Görünür bölge ise 400 nm-800 nm aralığındadır. Dalga boyu UV ve görünür bölge aralıklarından herhangi birinde olan elektromanyetik ışınlar, maddeyi oluşturan atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olabilir. Bu sebeple UV-görünür bölge spektrometrisinde, her iki bölge ayrı ayrı veya birlikte kullanılabilir.

UV ve görünür bölge fotonlarının enerjisi, atom ve moleküllerde elektronik uyarılmaya neden olmaktadır. Bu uyarılma bağ elektronu ile etkileşen fotonun sahip olduğu enerjisiyle ilgilidir. Elektronun enerji seviyesi etkileştiği fotonun sahip olduğu enerji kadar artar. Böylece elektronlar,  $E_0$  temel enerji seviyesinden uyarılmış enerji seviyelerine geçmektedir.

Elektronik enerji seviyelerinin arasında, titreşim ve dönme enerji seviyeleri de bulunmaktadır. Elektronik enerji seviyeleri "E", titreşim enerji seviyeleri "V", dönme enerji seviyeleri "R" simgeleriyle ifade edilir. Her elektronik enerji seviyesi, kendisine yakın ve daha az enerjili titreşim enerji seviyeleri içerir. Her titreşim enerji seviyesi de kendisine yakın ve daha düşük enerjili dönme enerji seviyeleri içerir.

Temel ve uyarılmış enerji seviyeleri, bu seviyeleri oluşturan titreşim ve dönme enerji seviyeleri ile elektron geçişleri Şekil 3.4'tedir.



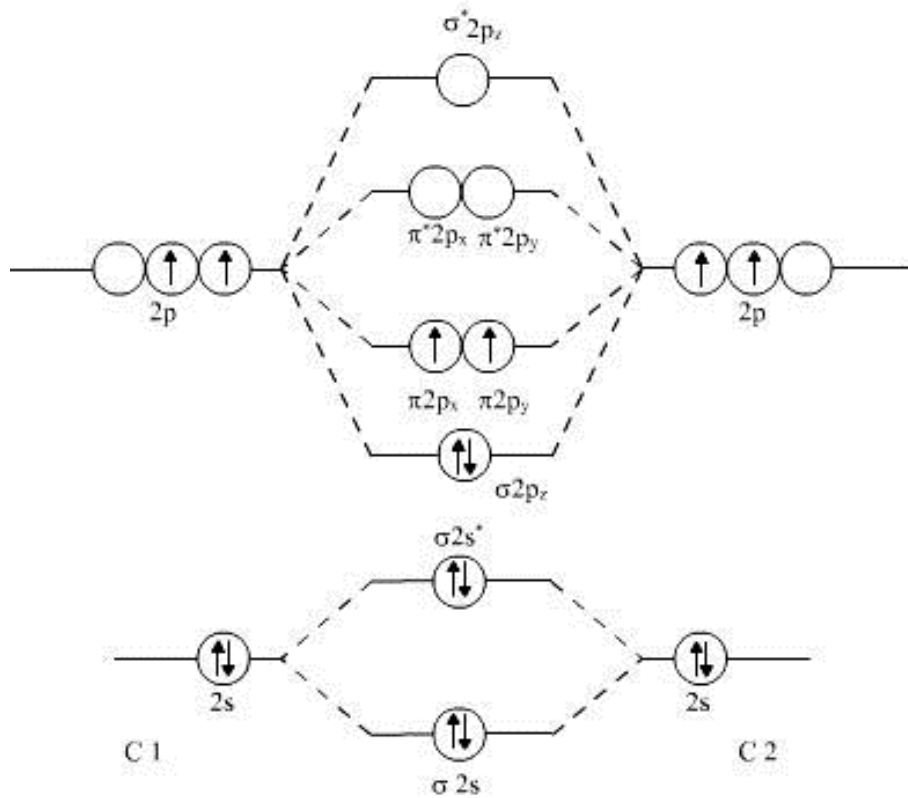
Şekil 3.4. Enerji Seviyeleri Arası Geçişler [37]

Dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinin üstüste gelmesiyle ortaya çıkan enerji seviyeleri; gerçekleşmesi olası çok sayıda geçişlerden dolayı spektrumda bir tepe olarak değil, bant halinde gözlenir. Bu durum Franck-Condon ilkesiyle de ortaya konulmuştur.

Elektronların, arasında geçiş yaptığı bu enerji seviyeleri;

- İzole atomlarda “elektron yörüngeleri”nin,
- Moleküllerde atomik yörüngelerin etkileşimi ile ortaya çıkan “moleküler yörüngeler”in,
- Çok sayıda atomun bir araya geldiği kristal yapılar gibi örneklerde ise “enerji bantları”nın enerji seviyelerine denk gelir.

Örneğin, iki karbon atomunun bir araya gelmesiyle oluşan moleküler yörüngeler Şekil 3.5'tedir.



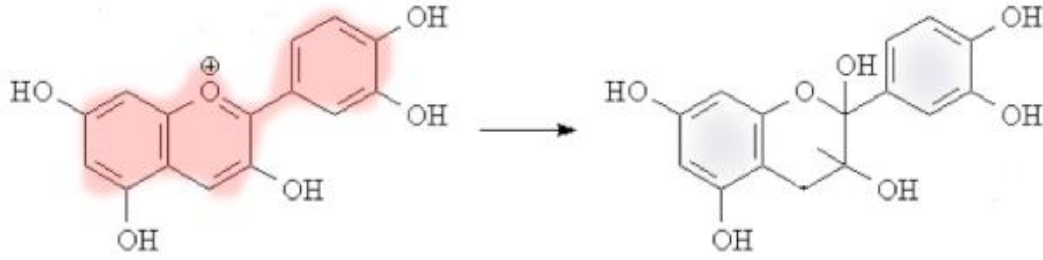
Şekil 3.5. Karbon Atomunun Moleküler Yörüngeleri [37]

Atomik yörüngelerin etkileşimi, yapıda yeni yörüngeler tanımlanmasını sağlar. Elektronlar, bu yeni tanımlanmış yörüngelerin içinden öncelikle düşük enerji seviyeli olanları dolduracak şekilde yerleşirler. Bir elektronun yörüngeler arası enerji seviye farkına denk gelen enerjiye sahip bir foton ile uyarılması; taban durumundaki yörüngelerden, uyarılmış durumdaki yörüngelere geçmesine sebep olur.

Moleküllerin enerji seviyelerinin düzenlenmesinde etken olan her türlü özellik, hangi geçişlerin gerçekleşeceğini incelemeye yarayan UV-görünür Bölge spektrometrisinde önemli bir parametredir. Buna göre atomlar arasındaki bağları

oluşturan yörüngelerin geometrik konumları ve üstüste gelme durumları, moleküllerin ve bağlı grupların geometrisi gibi etkiler, UV-görünür bölge spektrumlarının şekillenmesinde etkilidir.

İzosbestik nokta, bir spektrumda numunedeki fiziksel ya da kimyasal değişime rağmen soğurmanın değişmediği özel bir dalga boyudur.



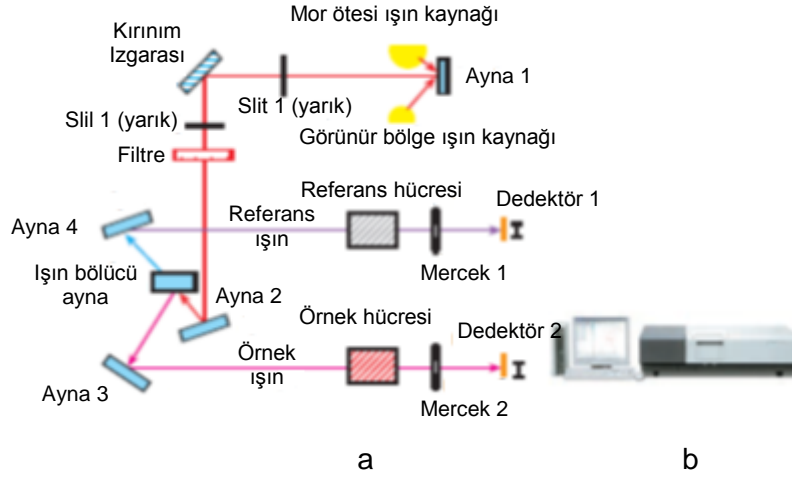
Şekil 3.6. Antosiyanin Molekülleri için Konjügasyon [16]

Şekil 3.6'da gözlenen etki, konjügasyon olarak adlandırılmaktadır. Konjügasyon; bir yapı içerisinde bulunan çift bağların, her bir atoma ait p yörüngelerinin etkileşimi ile ortaya çıkan bölgeye dağılmasıdır. Bu durum incelenirken, yörüngelerin geometrisi önemli olduğundan yapı düzlemine dik olan yörüngelerin etkileşiminin "pi moleküler yörüngesi"ni oluşturduğu belirtilmelidir. Örneğin bir benzen halkası söz konusu olduğunda karbonların halkaya dik p yörüngelerinin etkileşimiyle; elektronların herhangi bir noktasında var olabileceği, halkanın altında ve üzerinde bulunan, dairesel iki yörünge ortaya çıkar. Konjügasyonun ışık soğurulmasına etkisi, benzer enerji bölgelerinde moleküler yörüngeler sağlamasından kaynaklanır. Konjügasyon arttıkça, aynı enerji düzeyindeki elektron sayısı da artmaktadır. Bu da belirli bir bölgeden daha çok ışık soğurulmasını sağlar.

Literatürde konjügasyon arttıkça, moleküler sistemlerde elektron geçişlerinin daha düşük enerjiye ihtiyaç duyduğu belirtilmektedir. Bir molekülün konjügasyonu bozulduğunda ya da belli bir seviyenin altına indiğinde, elektron transferi için gerekli enerji ancak ultraviyole bölgeden sağlanabilmektedir.

UV-görünür bölge spektrometresinin temel bileşenleri Şekil 3.7'dedir.

Ultraviyole ve görünür bölge spektrometre cihazı,  
a. Optik bileşenler,  
b. Cihazın görünüşü.



Şekil 3.7. UV-Görünür Bölge Spektrometresi [37]

Şekil 3.7'deki UV-görünür bölge spektrometresi cihazının optik bileşenleri olarak;

- Işık kaynağı: UV ve görünür bölgede iki tür ışık kaynağı kullanılır. Bunlardan ilki Morötesi ışık kaynağı olarak geçen Döteryum lambası, 185 nm-390 nm aralığında tarama yapar. Diğeri ise görünür bölge ışık kaynağı olarak geçen Tungsten lambası olup, 350 nm-800 nm aralığında tarama yapar. Cihaz tarama yaparken lambalar otomatik olarak değişir.

- Monokromatör: Kuvarstan yapılmış prizma veya kırınım ızgarası kullanılır.

- Dedektörler: Fotoelektrik tüp veya foto çoğaltıcı tüp kullanılır.

UV-görünür bölge spektrometre cihazının çalışma prensibi; Işık kaynağından çıkan ışık, birinci aynadan yansıdıktan sonra ilk yarıktan, kırınım ızgarasından ve tekrar ikinci yarıktan geçtikten sonra filtreye gelir. Filtreden çıkan ışık, ikinci aynadan yansıyarak ışık bölücü aynaya gelir. Işık burada tüm özellikleri aynı olan iki eşit ışına ayrılır. Bu ışıklardan biri referans hücreden, diğeri ise örnek hücrenden geçerek mercekler tarafından detektöre odaklanır. Maddenin belli bir frekansta soğurma yapması sonucu, maddeden ve referanstan geçen ışık demetlerinin şiddetleri arasındaki fark, detektörde alternatif akım sinyaline çevrilerek, ekranda soğurma bandı olarak görülür [37].

UV-görünür Bölge Spektrometrisi ölçümleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmış, ölçümler için "Perkin Elmer Lambda 35 UV-VIS Spektrofotometre"

cihazı kullanılmıştır. Antosiyanin çözeltilerinden 0,25 ml alınmış, üzerine saf su eklenerek toplam hacim 3 ml'ye tamamlanmıştır. Her bir numune için oda sıcaklığında 200 nm-1100 nm dalga boyu aralığında tarama yapılmıştır.

### 3.6.2 Kızılötesi Spektrometrisi

Dalga boyu spektrumunun kızılötesi bölgesine denk gelen bir fotonun enerjisi, moleküllerin titreşim yapmasına sebep olacak büyüklüktedir. Bu titreşimler, moleküllerin bağ uzunluklarının ve konumlarının değişmesi ya da dönme hareketi biçiminde ortaya çıkar ve tespit edilebilir.

Spektrumun kızılötesi bölgesindeki bir fotonun; molekülde bir titreşime veya dönmeye sebep olabilmesi için, moleküldeki bağların dipol momentinde bir değişim ortaya çıkarması gerekmektedir. Bağların dipol momentindeki bir değişim, bağların kutuplu olması anlamına gelmektedir ve molekülü oluşturan atomların kütlelerinin farklılığı, bağların kuvveti ve molekülün geometrisi gibi parametrelerle ilişkilidir.

İki atomdan oluşan bir molekül, yaklaşık olarak kütle-yay sistemi gibi davranır. Bu davranış biçimi Hook yasası ile açıklanmıştır. Her iki kütlenin çekilip bırakılması durumunda ortaya çıkan basit harmonik hareket, atom çiftlerinde de gözlemlenir. Bu hareket yay sabitine ve yayın iki ucundaki kütlelere göre değişir.

Molekülde; yay atomlar arasındaki bağa, kütleler de atomlara benzetilirse, benzer atom çiftleri için benzer hareketler ortaya çıkacağı düşünülebilir. Bunun anlamı, kızılötesi bölgede benzer atom çiftlerinin uyarılması için ihtiyaç duyulan enerjinin de aynı olmasıdır. Bu özellik, kızılötesi uyarma sonucunda farklı fonksiyonel grupların titreşim frekanslarının tablolanabilmesine yol açar.

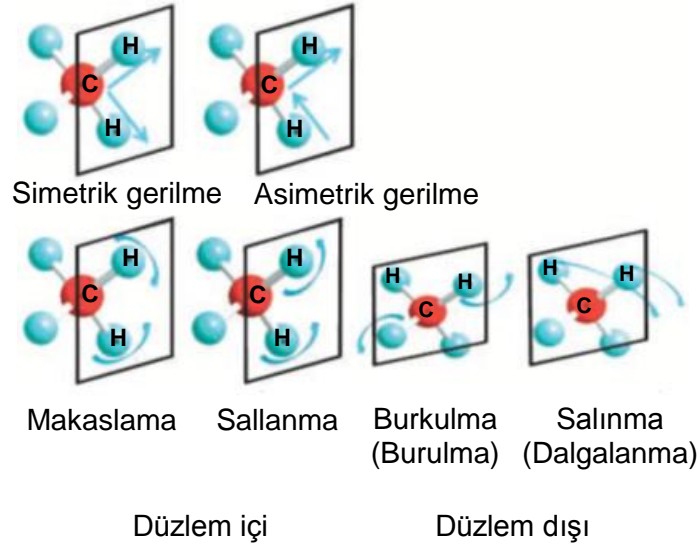
Moleküler titreşimler;

- Gerilme titreşimi,
- Bükülme titreşimi olarak ikiye ayrılır.

Gerilme titreşimi atomlar arasındaki bağ uzunluğunun, bükülme titreşimi ise atomlar arasındaki bağ açılarının değişimi olarak ifade edilir. Bu iki titreşim türü ve her bir titreşim türünün çeşitleri Şekil 3.8'dedir.



Titreşim türlerinin genel görünüşü



Şekil 3.8. Titreşim Çeşitleri [37]

Bağ özellikleri ile titreşim frekansı arasındaki ilişkiyi anlatan bir örnek Şekil 3.9'dadır.

Bağ	Bağ enerjisi (kJ; kcal)	Titreşim frekansı ( $\bar{\nu}$ ; $\text{cm}^{-1}$ )
Atom ağırlığı arttıkça titreşim frekansı düşer.		
C — H	420; 100	3000
C — C	350; 83	1200
Bağ kuvveti arttıkça titreşim frekansı artar.		
C — C	350; 83	1200
C — C	611; 146	1660
C — C	840; 200	2200

Şekil 3.9. Bağ Özellikleri ile Titreşim Frekansının İlişkisi [37]

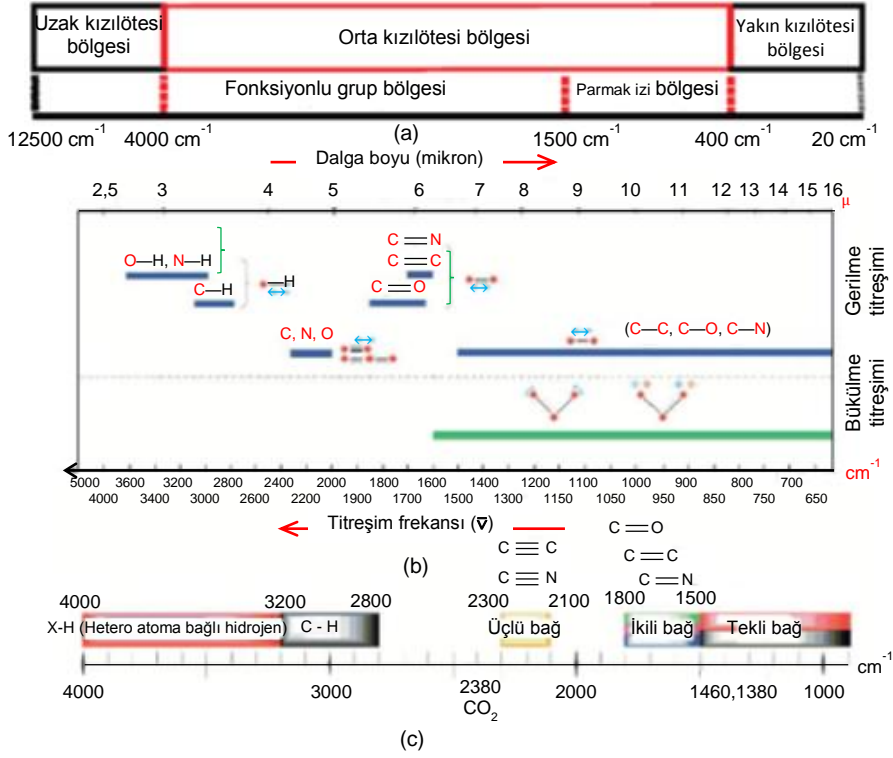
Bu ilişki,

- Atom ağırlığı arttıkça titreşim frekansının azalması,
- Bağ kuvveti arttıkça titreşim frekansının azalması gibi genellemeleri ortaya çıkarır.

Bu genellemelerin tablolatırılmış hali Şekil 3.10'dadır.



- Kızılötesi soğurma bölgeleri:
- Bölgelerin genel görünüşü,
  - Fonksiyonel grupların genel görünüşü,
  - 4000-1000 $\text{cm}^{-1}$  bölgesinin ayrıntılı görünüşü.



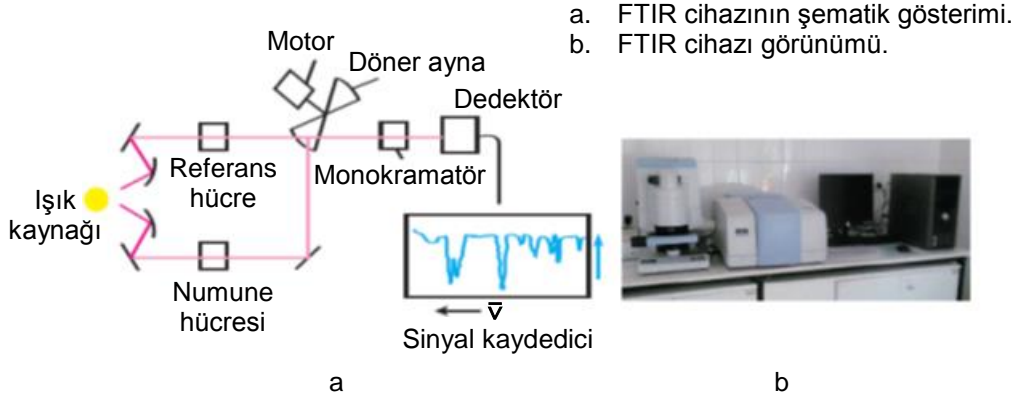
Şekil 3.10. Spektrumun Kızılötesi Bölgesi ile İlgili Tablolar [37]

Halkalı yapılarda halka büyüklüğü, moleküler yapıda bulunan hidrojen bağları, konjügasyon, fonksiyonel grupların etkileşimi, yapıda bulunan elektron alıcısı ve vericisi atomların etkileri, kızılötesi spektrumunu şekillendiren bileşenlerdir.

Tüm özellikleri aynı olan iki bağa sahip gruplarda, bant yarılmaları görülür. Bu gibi durumlarda aynı bağa ait birbirine yakın iki farklı sinyal gözlenir.

İki karbonil grubuna sahip bir yapıda; bu grupların birbiriyle etkileşmesi karbonil kaynaklı sinyali yüksek frekansa kaydırırken, birbiriyle etkileşmemeleri sinyali düşük frekansa kaydırır. Benzer biçimde, karbonil grubunun doymamış bir sisteme konjüge olması, bağ zayıflamasından kaynaklanan bir frekans azalmasına yol açar.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi cihazının bileşenleri Şekil 3.11'dedir.



Şekil 3.11. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi [37]

Kızılötesi spektrometre cihazının genel bileşenleri; ışık kaynağı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir. Birçok farklı spektrometre cihazı vardır. Bu cihazlar spektrum bölgelerinin ve optik sistemlerinin farklılaştırılmasıyla, değişik uygulama alanlarına yönelik olarak üretilmişlerdir [37].

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrisi ölçümleri, Hacettepe Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Malzeme Laboratuvarında yapılmış ve ölçümler için “Thermo Scientific Nicolet 6700” cihazı kullanılmıştır. Kombinasyon pigmenti numunelerinde ölçümler için; öğütülmüş potasyum bromür ve ağırlıkça % 1 kombinasyon pigmenti içeren, vakum altında üretilmiş peletler kullanılmıştır. Antosiyanin numunelerinde iki öğütülmüş potasyum bromür peletinin arasına yerleştirilen çözeltilen buharlaştırılarak elde edilmiş katı antosiyanin ile oluşturulan çift katlı pelet sistemi kullanılmıştır.

### 3.6.3 Flüoresans Spektrometrisi

Lüminesans; çeşitli biçimlerde enerji soğurduğu için elektronik olarak uyarılmış hale gelmiş bir molekülün, taban durumuna dönmek için fazla enerjisini ışıma olarak vermesi olayıdır. Molekülün uyarılmasını sağlayan enerji türü, lüminesans çeşidini tanımlamakta kullanılır. UV ve görünür bölge ışığının uyarıcı olduğu lüminesans olayları “fotolüminesans” olarak adlandırılır. Molekülün ışık yayma süresine göre “fosforesans” ya da “flüoresans” olarak iki farklı türü vardır.

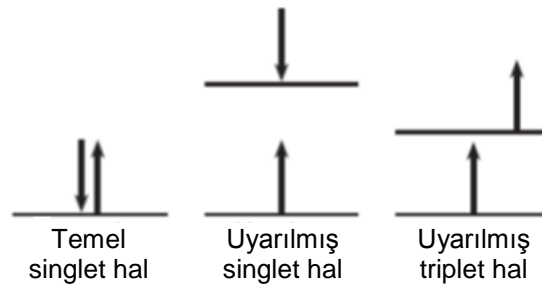
Bir elektronun yörüngeler arası geçiş yapabilmesi için aldığı enerji, yörüngeler arasındaki enerji farkına eşit olmalıdır. Bu farkı sağlayan dalga boyuna “uyarılan dalga boyu” denir. Bu değer sabittir ve moleküler yapıya bağlı bir karakteristiktir. Uygun koşullarda, molekülün taban durumuna dönmesi bir foton yayınlanması yoluyla gerçekleşir. Elektronun taban durumunda bulunduğu yörüngeye geri

dönmesi için gerekli enerjiye karşılık gelen dalga boyuna “yayınım dalga boyu” denir. Yayınım dalga boyu da moleküler yapıya bağlı bir karakteristiktir ve sabittir. Flüoresans olayı; bir molekülün, spektrumun UV-görünür bölgesinden (200 nm-900 nm) bir foton soğurması ve  $10^{-9}$  saniyelik sürede bir yayınım yaparak elektronun taban durumuna geri dönmesidir. Molekül içerisinde, soğurulan enerjinin bir kısmı soğurma ya da titreşim olarak kaybedildiğinden yayınım her zaman daha düşük enerjili, yani daha uzun dalga boyludur. Uyarılma ve yayınım dalga boyları arasındaki farka “Stoke Kayması” adı verilir.

Uyarılma spektrumu, belli bir dalga boyundaki yayınım şiddetinin değişimi kaydedilirken uyarma dalga boyunun değiştirilmesiyle elde edilir. Yayınım spektrumu ise, sabit bir uyarma dalga boyunda, yayınımındaki değişimin kaydedilmesiyle elde edilir [38].

Molekülün bir yörüngede yalnız elektronlarının bulunması gibi durumlarda çözücü ile etkileşimlerin sonuçları incelenebilir. Tek bir molekülün var olduğu bir çözelti içerisinde pH değişimi ile soğurmaların kayması, doğrudan moleküler yörüngelerin pH durumuna göre düzenlenmesi, ortamdaki OH ya da H varlığının molekülün yapısına etkisi flüoresans spektrometrisi ile irdelenebilir.

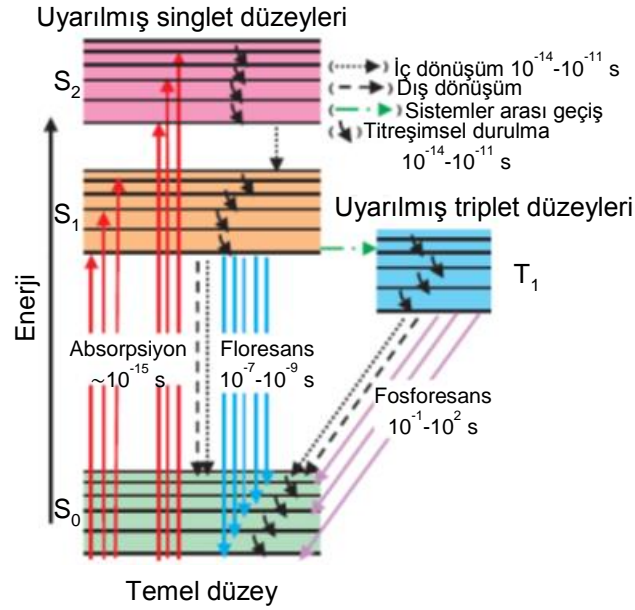
Bir moleküler yörüngede, spinleri birbirine ters olan iki elektron bulunabilir. Buna “singlet durum” adı verilmektedir. Bu elektronlardan bir tanesi uyarılarak daha yüksek enerji seviyeli bir yörüngeye geçtiğinde, eğer spini korunuyorsa “singlet uyarılmış hal”, spini değişmiş ise “triplet uyarılmış hal” söz konusudur. Şekil 3.12’de singlet ve triplet uyarılmış durumlar gösterilmektedir. Bu iki uyarılmış durumun hem enerjisi hem de ömrü birbirinden farklıdır.



Şekil 3.12. Singlet, Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller [37]

Titreşim, dönme, elektronik enerji seviyeleri ile singlet ve triplet durumlar göz önünde bulundurulduğunda, uyarılmış bir elektronun olası hareket biçimleri Şekil 3.13’te gösterilmiştir.

Bir UV veya görünür bölge fotonu absorplayabilen bir moleküle ait enerji düzeyi diyagramı



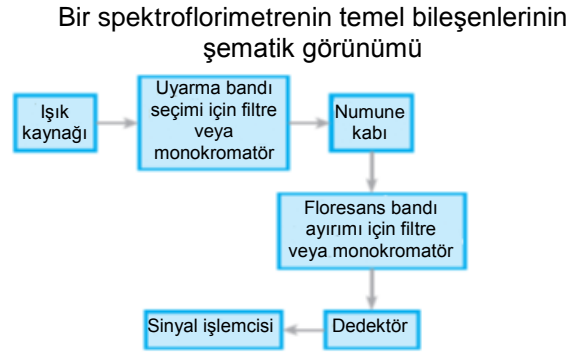
Şekil 3.13. Bir Moleküle ait Enerji Düzeyi Diyagramı [37]

Şekil 3.13'te gösterilen diyagram, Jablonski diyagramı olarak adlandırılır.  $S_0$ , molekülün taban durumu enerji seviyelerini,  $S_1$  ve  $S_2$  ise molekülün daha yüksek enerjili uyarılmış durum seviyelerini göstermektedir. Elektron uyarıldıktan sonra bir miktar enerjisini titreşim ve dönme hareketleriyle kaybederek eski konumuna geri döner ve aradaki enerji farkını ışımaya olarak verir. Elektronun bu fazla enerjisini vererek taban durumuna dönmesi için pek çok olasılık vardır. Bunlardan gerçekleşmesi en olası olan en kısa sürendir.

Aromatik fonksiyonel grupları bulunan moleküller genelde flüoresans özellik gösterirler. Moleküldeki konjügasyonun artması flüoresans verimliliğini artırır. Aromatik bir bileşiğe eklenen gruplar, flüoresansın dalga boyunu kaydıracak veya şiddeti değiştirecek şekilde etki eder. Örneğin aromatik bir halkaya bağlanmış ve halkadan elektron çeken bir grup, flüoresans şiddetinde azalmaya sebep olur. Literatürde flüoresant moleküllerin bir yüzeye tutunmasının, flüoresans şiddetini artırıcı yönde etkisi olabileceği belirtilmektedir.

Fotoluminesans ölçümü için kullanılan cihaz bileşenleri, UV-görünür bölge spektrometrisi ölçümlerinde kullanılan cihaz bileşenleri ile oldukça benzerdir. Farklılık optik tasarımdan kaynaklanır. Fotoluminesans ölçümü için kullanılan cihazlarda ışık kaynağından gelen ışığın dedektör üzerine düşmesi istenmediği

için, dedektör ile ışık kaynağı birbirlerine dik açı ile yerleştirilirler. Temel bileşenler Şekil 3.14'tedir.



Şekil 3.14. Flüoresans Spektrometresi [37]

Işık kaynağı olarak, düşük basınçlı civa lambası ya da zenon ark lambası kullanılır. Dalga boyu ayrıştırması, monokromatörler veya çeşitli filtrelerle yapılır. Numune kapları olarak genelde kuartz hücreler tercih edilir. Dedektör sistemi genelde foto çoğaltıcı tüplerden oluşur. [37].

UV-görünür bölge spektrometrisi analizleri; ODTÜ Kimya Bölümü Spektroelektrokimya Laboratuvarında yapılmış, ölçümler için “Cary Eclipse Varian” cihazı kullanılmıştır.

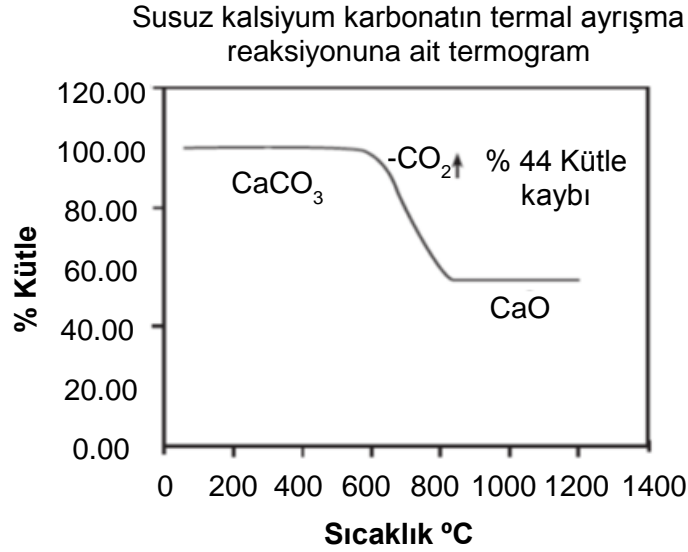
Sinyal şiddetini optimize etmek için, numune konsantrasyonları ve silit aralıkları değiştirilerek deneme ölçümleri yapılmış ve uygun sinyal şiddetini veren aralıklar “Uyarım silit aralığı=2,5 nm” ve “Yayınım silit aralığı=5 nm” olarak belirlenmiştir. Tarama oranı standart olarak 120 nm/dk ve veri aralığı 1 nm olarak seçilmiştir.

Mika pigmentleri, mika/titanya pigmentleri ve kombinasyon pigmentleri saf su içerisinde ağırlıkça 1/2 pigment/su kütle oranı ile hazırlanmış ve ölçüme alınmıştır. Antosiyanin molekülleri 1,5/28,5 antosiyanin çözeltisi/su hacim oranı ile hazırlanmış ve ölçüme alınmıştır.

### 3.6.4 Termogravimetri

Termogravimetrik analiz, bilgisayar kontrollü programlanmış sıcaklık değişimine bağlı olarak kütle değişiminin ölçümüdür. Termogram; ölçümler sonucunda elde edilen ve bir ekseninde “kütle veya kütle yüzdesi”, diğer ekseninde “sıcaklık” olan grafiğe denir.

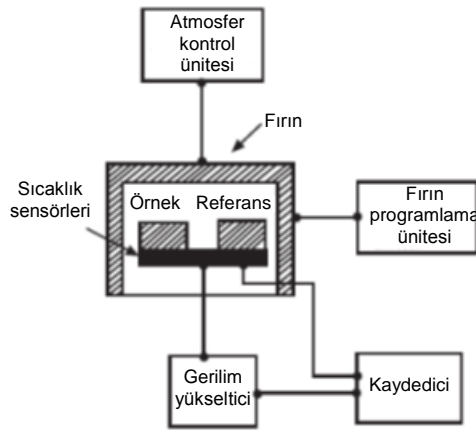
Kalsiyum karbonat için elde edilmiş olan örnek termogram Şekil 3.15'tedir.



Şekil 3.15. Susuz Kalsiyum Karbonatın Termal Ayrışma Tepkimesine Ait Termogram [37]

Bir TGA termogramı; malzemelerin sıcaklığa bağlı bozunmalarının gözlenmesinde yararlı olabilir, ancak bilinmeyen maddelerin karakterizasyonunda bir yarar sağlamaz. Termogram eğrisinin birinci türevi alınarak elde edilen DTG eğrisi karakterizasyonda yararlı olabilmektedir.

Termogravimetrik analiz yapabilen bir cihazın genel şeması Şekil 3.16'dadır [37].



Şekil 3.16. Bir DTA Cihazının Şematik Gösterimi [37]

Termogravimetrik analizler; ODTÜ Merkez Laboratuvarında yapılmış, ölçümler için "Perkin Elmer Pyris 1 TGA" cihazı kullanılmıştır.

Bitkilerden çıkartılan antosiyanin moleküllerini içeren çözeltiler, yıkama işlemlerinden ve pH deneylerinden sonra, HCl ve NaOH çözeltileri eklenmesi suretiyle pH=2 ve pH=5 değerlerine getirilmiştir. Her bir çözelti oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Beş günlük kuruma süresinin sonunda, pH=2 değerindeki

numune rengini korumuş, pH=5 değerindeki numune koyu yeşil bir renk almıştır. Antosiyanin pigmenti, mika/titanya pigmenti ve kombinasyon pigmentleri için ölçümler hava ortamında 25 °C-950 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

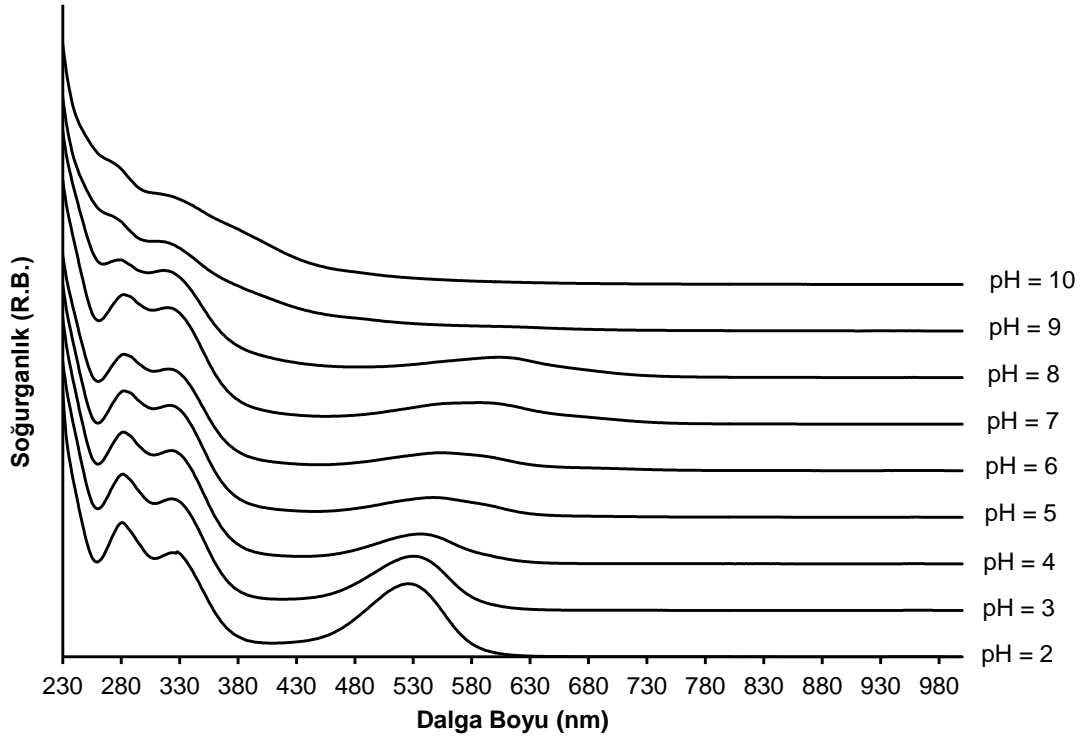
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Antosiyanin Moleküllerinin pH Değerine Bağlı Analizleri

#### 4.1.1 Antosiyanin Moleküllerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisiyle İncelenmesi

##### 4.1.1.1 Bulgular

Yapılan ölçümler sonucunda, her bir pH değeri için elde edilen spektrumlar, tek bir grafikte toplanmış olup Şekil 4.1'dedir.



Şekil 4.1. Antosiyanin Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumları

Spektrumlar genel olarak incelendiğinde;

- Bütün pH değerlerinde, 250 nm-350 nm bölgesinde iki soğurma maksimumu olduğu,
- 250 nm-350 nm arası soğurmalarda pH değerine bağlı belirgin bir kayma gözlenmediği,
- pH=2, pH=3 ve pH=4 değerlerinde 500 nm-550 nm bölgesinde belirgin bir soğurma olduğu,
- Bahsi geçen soğurmanın pH artışı ile birlikte şiddetinin azaldığı ve yüksek dalga boylarına doğru kaydığı,
- pH artışı ile, görünür bölge soğurmasında yüksek dalga boylarına doğru bir artış gözlenirken, spektrumların altında kalan alanın değiştiği gözlenmektedir.



Çözeltide bulunan 20 çeşit antosiyanin moleküllerinin her biri; flavyum, kuinonodyal, iyonik kuinonodyal, karbinol, kalzon formlarında bulunmaktadır. Her bir molekül için bu formların yaptığı soğurmaların birbirine yakın olduğu göz önünde bulundurularak,

- Görünür bölgede 531 nm dalga boyunda; ortaya çıkan soğurma şiddetinin pH değeri ile azaldığı gözlenmiştir. Bu gözlem, pH=2 değerinde flavyum formunun baskın olması ve pH değeri arttıkça flavyum formundaki molekül sayısının azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

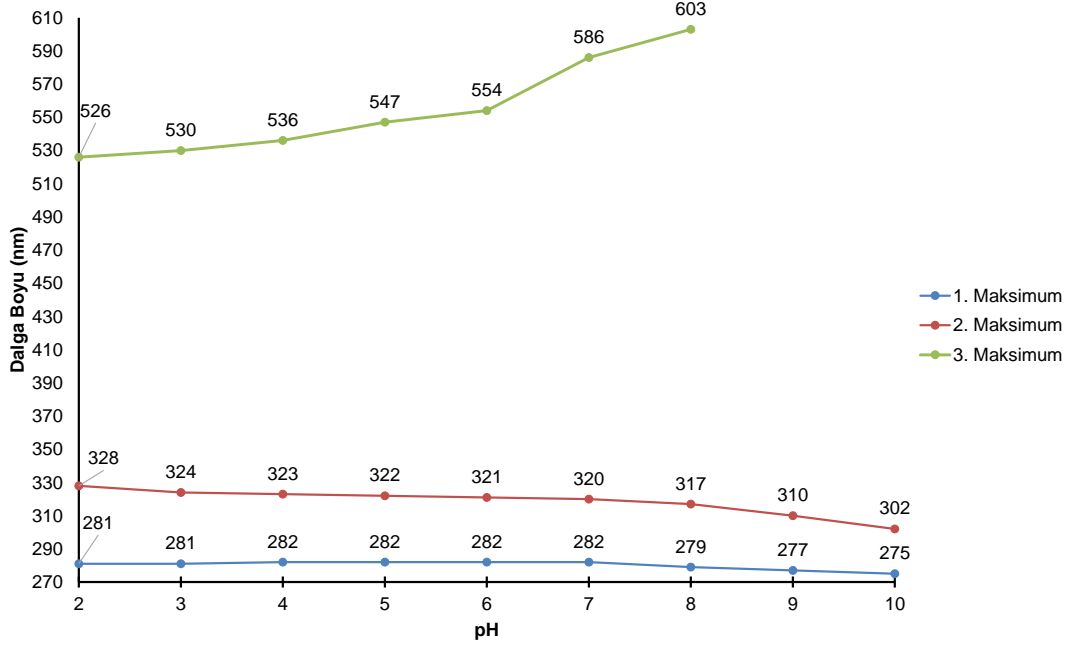
- Görünür bölgede ortaya çıkan soğurma maksimumunun, kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bu gözlem doğrultusunda; pH artışı, flavyum formunun kuinonodyal forma dönüşmesiyle ilişkilendirilebilir.

- pH=8 değerinde görünür bölge soğurması gözlenmiştir. Bu durum, Kuinonodyal formların hala çözeltide varlıklarını devam ettirmeleriyle ilişkilendirilebilir.

- 380 nm-450 nm dalga boyu aralığında pH değerindeki artışa bağlı olarak soğurma şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Bu durum, bütün pH değerlerinde kalzon formunun bulunması ve pH arttıkça konsantrasyonunun artması ile ilişkilendirilebilir.

#### **4.1.1.2 Tartışma**

Şekil 4.2'de maksimum soğurma dalga boyunun pH değerine göre değişimi görülmektedir.



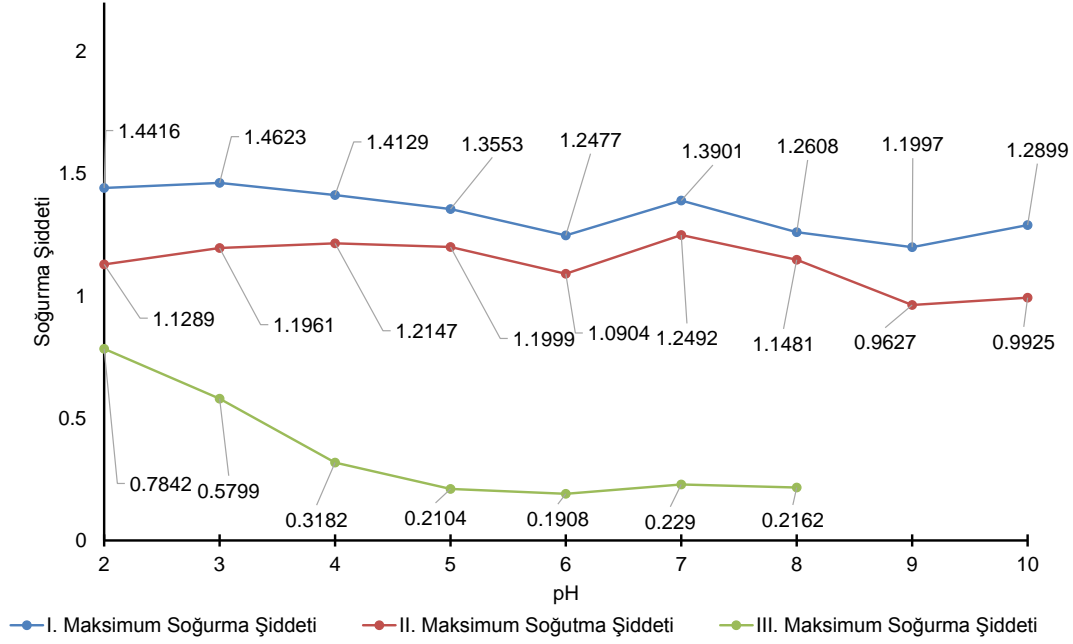
Şekil 4.2. Antosiyanin Çözeltilerinde Maksimum Soğurma Dalga Boyu Değerlerinin pH Değerine Göre Değişimi

Kalzon formunun oluşumu 350 nm civarında ortaya çıkan bir soğurma ile ilişkilidir [16]. 312 nm-332 nm arasındaki soğurma, asil gruplarından kaynaklanmaktadır [13].

pH=2 değeri için 328 nm dalga boyunda elde edilen soğurma, pH arttıkça daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Asil gruplarından kaynaklanan soğurmanın varlığı, yüksek pH derecelerinde bile renk gözlenmesini açıklayan çalışma [17] ile uyumludur.

Görünür bölgedeki soğurma şiddetinde ortaya çıkan değişiklikler; çözelti içerisinde bulunan flaviyum, kuinonodyal ve kalzon formundaki antosiyanin moleküllerin konsantrasyonu hakkında bilgi vermektedir. UV bölgede soğurma şiddetinde ortaya çıkan değişiklikler, karbinol ve kalzon formundaki antosiyanin moleküllerinin konsantrasyonu ile ilgilidir.

Şekil 4.3'te, çözeltinin farklı pH değerlerinde yaptığı görünür bölge ve UV bölge soğurmalarının şiddetlerindeki değişim görülmektedir.



Şekil 4.3. Antosiyenin Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektrumundaki Maksimum Soğurma Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi

Görünür bölgede farklı pH değerlerinde ortaya çıkan soğurma şiddeti maksimumlarının pH=2 değerinden pH=5 değerine kadar azaldığı, bu değerden sonra hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir.

Literatürde, spektrumun UV bölgesindeki soğurma bantlarından düşük enerjili olanın asil gruplarından kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu soğurma bandının şiddetinde, pH derecesine bağlı değişiklikler olduğu gözlenmiştir. UV bölgede ortaya çıkan yüksek ve düşük enerjili soğurma bantlarının şiddetleri karşılaştırıldığında;

- pH=3 değerinde her iki soğurma bandının da pH=2 değerine göre daha yüksek şiddetli olduğu, ancak pH=4 değerinde yüksek enerjili soğurma bandının şiddeti azalırken düşük enerjili olanın şiddetinin arttığı,
- Yüksek enerjili soğurma bandının şiddetinin pH=3 değerinden, düşük enerjili soğurma bandının şiddetinin pH=4 değerinden pH=6 değerine kadar düzenli olarak azaldığı,
- Her iki soğurma bandı için de pH=6 değerinde bir bölgesel minimum ortaya çıktığı,
- pH=7 değerinde her iki soğurma bandının şiddetlerinin pH=6 değerindeki şiddetlere göre daha yüksek olduğu, ancak artışın düşük enerjili soğurma bandında daha fazla olduğu,

- pH=7 ile pH=9 değerleri arasında her iki soğurma bandında da şiddetlerin düzgün bir şekilde azaldığı, ancak düşük enerjili soğurma bandındaki azalmanın daha fazla olduğu,

- pH=10 değerinde, her iki soğurma bandının da şiddetlerinin pH=9 değerine göre arttığı, ancak düşük enerjili soğurma bandındaki şiddet artışının daha az olduğu gözlenmiştir.

Asil grubundan kaynaklandığı literatürde ifade edilen 300 nm-320 nm soğurma bandının dalga boyunun ve şiddetinin, pH değerine göre değişiklikler gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak çözelti içerisinde asil grubuna sahip molekül sayısının pH değerinden etkilendiğine dair bir veri bulunamamıştır. Bu sebeple soğurma şiddetinin pH değerine göre sabit olması gerektiği düşünülmektedir.

Bu kapsamda 300 nm-320 nm soğurma bandının, pH derecesine göre gösterdiği değişikliklerin;

- Yüksek enerjili soğurma bandının, düşük enerjili soğurma bandını etkilemesinden,

- 300 nm-320 nm dalga boyu bölgesinde soğurma yapma olasılığı olan herhangi bir bileşenin spektruma etkisinden kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir.

Literatür verilerinden, pH=5 değerine kadar olan formlar arası dönüşümlerin antosiyanin moleküllerinden; asillenmiş olanlar için flavyum-kuinonodyal dönüşümleri, asillenmemiş olanlar için ise flavyum-karbinol-kalzon dönüşümleri olduğu bilinmektedir. Buna göre pH=5 değerine kadar; flavyum formların konsantrasyonunda büyük bir azalma olduğu ve asillenmemiş moleküllerin karbinol-kalzon konsantrasyonuna katkı sağladığı, asillenmiş grupların ise kuinonodyal ve iyonik kuinonodyal konsantrasyonunu artırdığı bilinmektedir.

Bu durum görünür bölge soğurmasının şiddetindeki azalma ile uyumludur. UV bölgede; yüksek enerjili soğurma bandının şiddetinde pH=4 değerine kadar gözlenen artış, karbinol konsantrasyonunun artışı ile açıklanabilir. pH=4 ile pH=6 arasındaki azalma ise karbinol formundaki moleküllerin, UV bölgesinde daha az soğurma yapan kalzon formundaki moleküllere dönüşmüş olması ile açıklanabilir. pH=5 değerinden itibaren görünür bölge soğurma bandının şiddetinin sabite yakın olması, antosiyanin çözeltilerinde mevcut flavyum konsantrasyonunun çok

azaldığı, bütün antosiyanin moleküllerinin kuinonodyal, karbinol ve kalzon formlarına dönüştüğü şeklinde yorumlanabilir.

pH=6 değerine kadar yüksek enerjili soğurma bandı şiddetindeki düzenli azalma; pH=2-6 aralığında karbinol konsantrasyonu azalırken, kalzon konsantrasyonunun arttığı şeklinde yorumlanabilir.

pH=6 ile pH=7 arasında yüksek enerjili soğurma bandının şiddetindeki artış, asil gruplarına sahip olan bazı antosiyanin moleküllerinin de pH=6 değerinde karbinol formuna geçtiği şeklinde yorumlanabilir.

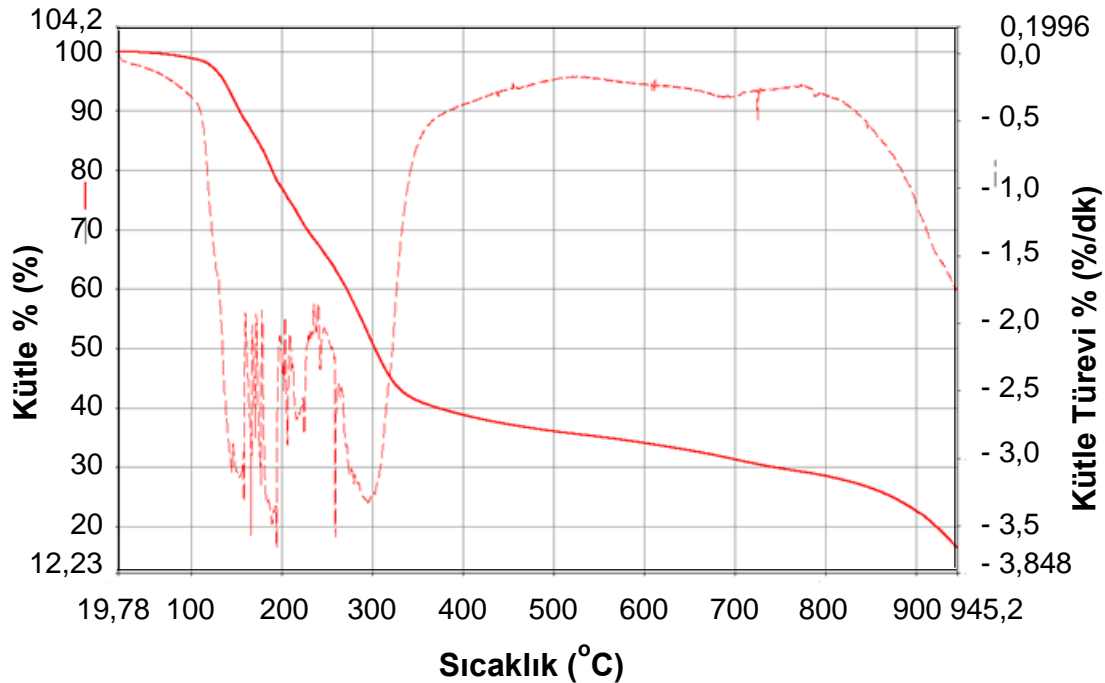
pH=7 değerinden sonra yüksek enerjili soğurma bandında gözlenen düzgün azalma, yine karbinol formundaki moleküllerin daha az UV soğurması yapan kalzon formuna dönüşmesi ile açıklanabilir.

Bahsi geçen dönüşümler literatürle uyumludur.

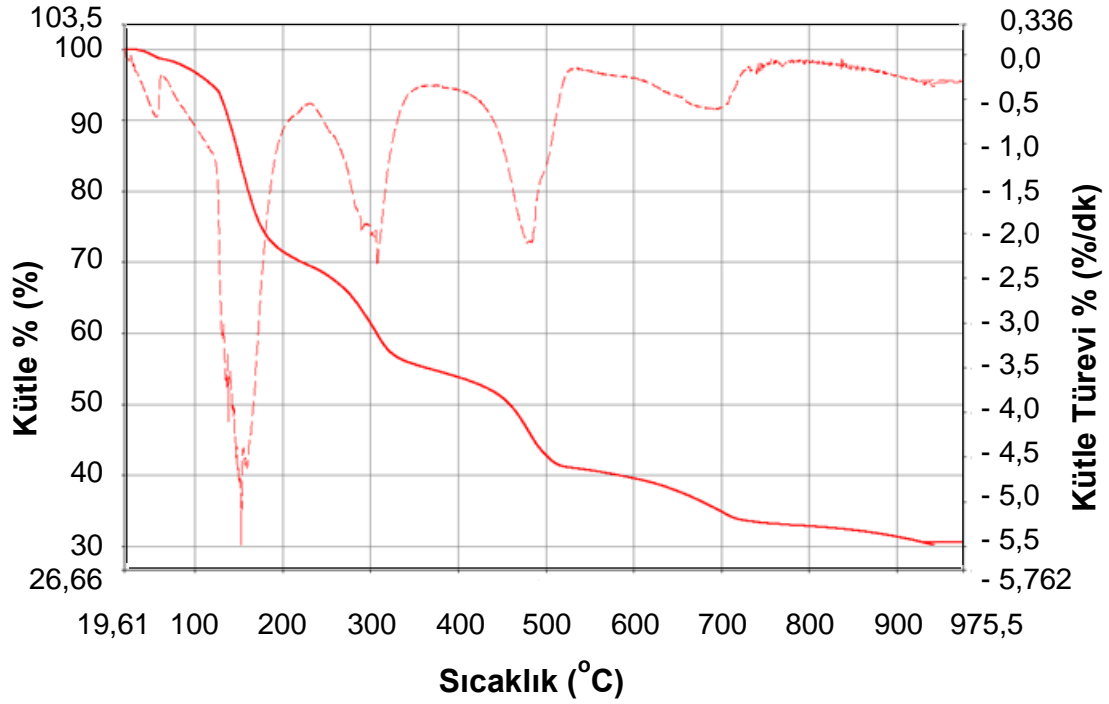
#### 4.1.2 Antosiyanin Moleküllerinin Termogravimetrik Analizi

##### 4.1.2.1 Bulgular

Yapılan ölçümler sonucunda, pH=2 değerindeki antosiyanin için elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'tedir.



Şekil 4.4. pH=2 Değerindeki Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltisinin Termogramı  
Yapılan ölçümler sonucunda, pH=5 değerindeki antosiyanin için elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'tedir.



Şekil 4.5. pH=5 Değerindeki Kurutulmuş Antosiyenin Çözeltilisinin Termogramı İki numune arasındaki tek fark pH değerindeki değişikliktir. Ancak elde edilen grafikler arasında büyük farklılık vardır.

#### 4.1.2.2 Tartışma

100 °C değerine kadar olan kayıpların su ya da moleküller tarafından tutulan nem olduğu kabul edilerek bu farklılığın pH ile değişim gösteren su tutuculuk özelliğinden kaynaklandığı söylenebilir.

pH=2 değerinde moleküllerin büyük çoğunluğunun flavyum formunda olması beklenirken, pH=5 değerinde flavyum, kuinonodyal, karbinol ve kalzon formlarının bir arada bulunması beklenmektedir.

pH=2 değerinde yapılan ölçümlerde, literatüre uygun olarak yoğun ağırlık kaybının 300 °C'ye kadar gerçekleştiği, sonrasında ise daha az şiddetli ve zamana yayılmış kayıpların olduğu söylenebilir. Literatür verilerine dayanarak 300 °C sıcaklığına kadar gerçekleşmesi beklenen değişiklikler;

- Su ve nemin ayrılması,
- Glikoz gruplarının ayrılması,
- Asil gruplarının ayrılması olarak ifade edilebilir.

Yaklaşık 20 farklı molekülün varlığı göz önüne alınarak, bu bölgede çok yoğun bir şekilde birbirine geçişmiş basamaklar şeklinde çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen kayıplar açıklanabilir.

pH=5 değerine ait grafikte ise, beş farklı ayrıştırılabilir aşama görülmektedir. Bunlardan 100 °C'ye kadar olanı, su ve nemin ayrılması olarak yorumlanabilir. Daha sonra 150 °C, 300 °C, 490 °C ve 700 °C değerlerinde net basamaklar halinde kütle azalmaları gözlenmektedir.

Asidik olan numunede, 150 °C-300 °C sıcaklıkları arasında, birbirine çok yakın kütle kayıpları gözlenmektedir. Bazik olan numunede ise bu kayıplar dört farklı kayıp olarak ortaya çıkmaktadır. 20 çeşit molekülden oluşan çözeltinin pH=2 değerinde bütün antosiyanin moleküllerinin flavyum formundan oluştuğu kabul edilebilir. pH=5 değerinde ise kuinonodyal, karbinol ve kalzon formlarının varlığı söz konusudur. Hatta buharlaştırma prosedürü sonucunda ulaşılan renk göz önüne alındığında büyük çoğunluğunun karbinol ve kalzon formlarından oluştuğu ve az miktarda kuinonodyal ve flavyum formu içeriği olabileceği söylenebilir. Bu gözlemi daha sonraki bölümlerde sunulacak olan kızılötesi spektrometrisi sonuçları da desteklemektedir.

Arasındaki farklılıklar, farklı formlarda molekül barındırmak ve pH derecesine bağlı olarak su tutmak olabilecek olan bu iki numunenin 150 °C-300 °C arasındaki farklılığının flavyum formu ile diğer formlar arasındaki bozunma mekanizmasının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülebilir. Fakat Brouillard'ın çalışmasında [17]; 60 °C-100 °C arasındaki sıcaklıklarda formlar arası dönüşüm tepkimelerinin dinamiklerinin, kalzon formunu açığa çıkaracak şekilde etkilendiği ve moleküllerin kalzon formuna dönüştüğü ifade edilmektedir.

400 °C sıcaklığa kadar, asidik numunede kütle kaybının % 60, daha bazik olan numunede ise % 55 civarında, toplam kayıpların ise asidik numune için % 83,5 daha bazik numune için % 69,4 olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, literatürdeki; sadece siyanidin-3-glukozit molekülü içeren çözeltiliye uygulanan ısı işlem sürecinde, 390 °C sıcaklığından sonra molekülün ağırlıkça % 37'sine denk gelen glikozların yok olduğunu belirten çalışma [20] ile uyumludur. Ancak glikozların bozunduğu sıcaklık derecesine pH değerinin etkisi irdelenmemiştir.

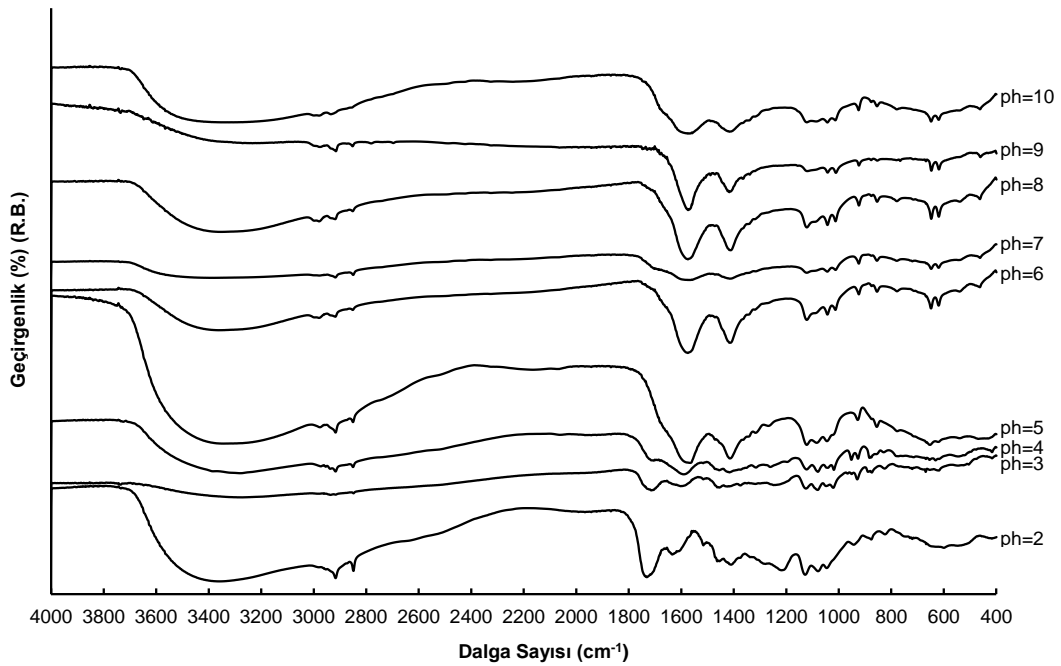
Bu veriler ışığında;

- 100 °C sıcaklığına kadar numunelerde kaybedilen su kütlesinin, kopigmentasyon ile ilişkili olabileceği,
- pH=2 ve pH=5 numunelerinin kütle kaybı profillerindeki farklılığın, daha asidik olan numunede daha fazla kopigmentasyon olmasından kaynaklanabileceği ya da farklı kopigmentasyon mekanizmalarının etkin olabileceği,
- pH değerinin, glikozların molekülden kopması için verilmesi gereken enerjiyi değiştiren bir etkiye sahip olabileceği değerlendirilmektedir.

#### 4.1.3 Antosiyanin Moleküllerinin Kızılötesi Spektroskopisiyle İncelenmesi

##### 4.1.3.1 Bulgular

Yapılan ölçümlerin sonucunda, her bir pH değeri için elde edilen spektrumlar, tek bir grafikte toplanmış olup Şekil 4.6'dadır.



Şekil 4.6. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumları

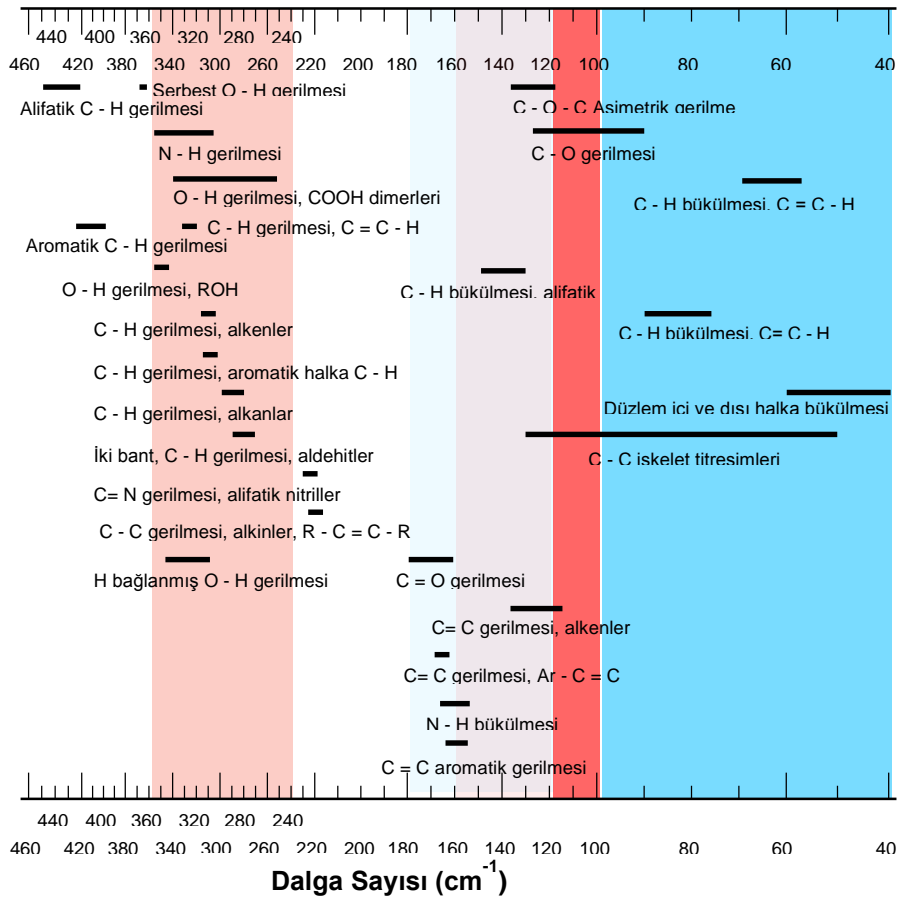
Spektrumlar genel olarak incelendiğinde;

- Bütün pH değerlerinde, 3700 cm<sup>-1</sup>-2400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde geniş yayvan bir soğurma,
- Bütün pH değerlerinde 3000 cm<sup>-1</sup>-2800 cm<sup>-1</sup> bölgesinde küçük ve sivri soğurmalar,



- 1800  $\text{cm}^{-1}$ -1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde pH=5 değerinden itibaren kaybolan bir soğurma,
- 1600  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, pH=5 değerinden itibaren net olarak ortaya çıkan ikili soğurma bandı,
- 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında, pH=5 değerinden itibaren ortadan kalkan bir soğurma,
- 1150  $\text{cm}^{-1}$ -1000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, sayıları pH derecesine göre değişen ufak soğurma bantları,
- 1000  $\text{cm}^{-1}$ -800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, pH=5 değerine kadar sayıları ve biçimleri değişken olan fakat pH=5 değerinden itibaren sabitleşen soğurmalar,
- 800  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  arası bölgede, pH=6 değerinden itibaren belirginleşen çeşitli sayıda ufak soğurmalar gözlenmektedir.

Bu gözlemleri doğrulamak için, genel soğurma sinyallerini içeren veri tablolarından yararlanılabilir. İlgili tablo, antosiyanin moleküllerinden elde edilen soğurmalar işaretlenerek Şekil 4.7'de gösterilmiştir [39].



Şekil 4.7. Kızılötesi Spektrumunda Bazı Organik Grupların Yaptıkları Soğurmalar

Antosiyanin spektrumlarının korelasyon tablosu ile eşleştirilmesi sonucunda, yapıda hiç üçlü bağ olmadığı gözlenmiştir.

- 3700  $\text{cm}^{-1}$ -2400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde genel olarak O-H, C-H bağlarından kaynaklı gerilme,
- 1800  $\text{cm}^{-1}$ -1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde C=O, C=C bağlarından kaynaklı gerilme,
- 1500  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde C, O, H atomları arasında oluşan bağlardan kaynaklı dönme, bükülme ve makas hareketlerine bağlı soğurmaların olduğu gözlenmiştir.

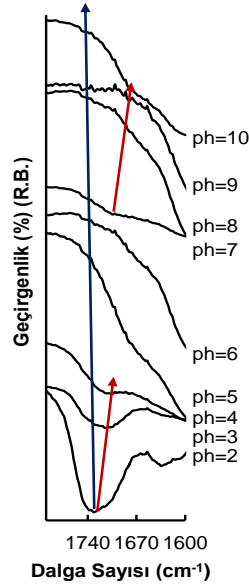
Sıcaklık artışının; antosiyanin moleküllerinin dönüşüm tepkimelerini, kalzon formunun ortaya çıkmasını kolaylaştıracak şekilde etkilediği bilinmektedir. Kurutma sonucunda gözlenen renk değişimi, bu etkiyi doğrular niteliktedir. pH=5 değerinden itibaren renklenme uçuk sarı ve uçuk turuncu tonlarındadır. Bu durum, kurutulmuş antosiyanin çözeltilerinde kalzon formlarının baskın olduğunu göstermektedir.

Aynı işleme tabii tutularak kurutulmuş olan antosiyanin çözeltilerinde su tutma miktarının, pH derecesine göre değişiklik gösterdiği termogravimetrik analiz ile belirlenmişti. Bu durum, spektrumun 4000  $\text{cm}^{-1}$ -2500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinden alınan sinyallerin yorumlanmasını zorlaştırmaktadır.

pH etkisi ile antosiyanin moleküllerinde ortaya çıkması beklenen yapısal değişikliklerden en belirgin olanı, C halkasında bulunan C=O bağındaki değişim olarak düşünülebilir. Flavyum formundaki antosiyanin moleküllerinde; C halkasında bulunan (+) yüklü oksijenden dolayı C halkası içerisindeki bir elektron, oksijen atomu ile karbon atomu arasında yerleşmiş ve C=O bağının oluşmasını sağlamıştır. pH artışıyla antosiyanin molekülünün proton vermesi sonucunda, bu çift bağ ortadan kalkar. Dolayısıyla kuinonodyal formundaki antosiyanin moleküllerinde, C halkası içerisinde yerleşmemiş durumda tek elektron bulunurken, C=O bağı gözlenmez. Böylece pH=4-6 değerleri arasında kuinonodyal formunun ve pH=6-8 değerleri arasında iyonik kuinonodyal formunun baskın olduğu çözeltilerde, nükleofilik ataklar sonucunda karbinol ve kalzon formunun da ortaya çıkması beklenmektedir [17].

#### 4.1.3.2 Tartışma

Spektrumlarda, daha önce belirtildiği gibi,  $1800\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde oluşan bir soğurmanın, pH=5 değerinde ortadan kalktığı gözlenmektedir. Bu bölgeyi biraz daha yakından incelemek için yapılan yakınlaştırma işlemi sonucunda elde edilen grafik, Şekil 4.8'dedir.



Şekil 4.8. Kurutulmuş Antosiyenin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun  $1800\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler

Şekildeki grafiğe göre, C=O bağına ait soğurmalar Çizelge 4.1'dedir.

Çizelge 4.1. Kurutulmuş Antosiyenin Çözeltilerinde C=O Bağına Ait Soğurmalar

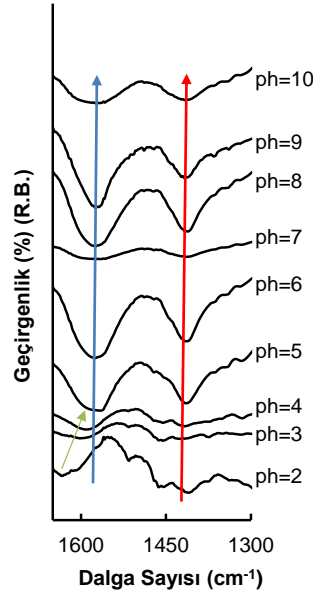
pH Değeri	Dalga Sayısı
pH=2	$1737\text{ cm}^{-1}$
pH=3	$1713\text{ cm}^{-1}$
pH=4	$1705\text{ cm}^{-1}$
pH=5	-
pH=6	-
pH=7	$1703\text{ cm}^{-1}$
pH=8	-
pH=9	-
pH=10	-

Bu değerler, pH=2 değerinde çok baskın olarak ortaya çıkmış olan soğurmanın, pH=5 değerine gelene kadar sağa kaydığını ve daha sonra ortadan kalktığını, pH=7 değerinden itibaren çok sayıda ve çok küçük soğurmalar olarak yeniden ortaya çıkmaya başladığını göstermektedir. Bu durum, literatürde belirtilen ve daha önce UV-görünür bölge spektrometrisi [16] ve HPLC [13] yöntemleri ile

tespit edilmiş olan, C halkasındaki pH derecesine bağlı değişimlerle uyumludur. Düşük pH değerlerinde baskın form flavyumdur ve çözelti içerisindeki antosiyanin moleküllerinin çoğunluğu flavyum formundadır. Bu formda C halkasında bulunan (+) yüklü oksijen sayesinde; bir elektron, oksijen ile karbon atomu arasında yerleşmiş ve çift bağ oluşturmuştur. pH artışı ile bir proton yapıdan ayrılır ve kuinonodyal formu oluşur. Kuinonodyal formundaki antosiyanin moleküllerinde bir elektronun oksijen ile karbon atomu arasında yerleşerek oluşturduğu bu çift bağa rastlanmaz. pH değerinin artmasıyla flavyum formundaki moleküllerin sayısı azalır ve kuinonodyal formundaki moleküllerin sayısı artar. Kuinonodyal formundaki moleküller nükleofilik etkileşimlere daha açıktır. pH derecesinin daha fazla artmasıyla kuinonodyal formundaki moleküller, tepkime kinetiklerine bağlı olarak ya daha fazla iyonlaşırlar ya da karbinol formuna geçerler. Karbinol formunda C=O bağı gözlenmezken, karbinol formunun halka açılma tepkimesi sonucunda oluşturduğu kalzon formunda yeni bir C=O bağı gözlenir. Grafiklerden elde edilen verilere göre ölçüm esnasında ve koşullarında; pH=5 değerinden daha asidik ortamdaki moleküllerin çoğu flavyum formundadır, pH=5 değerinden daha bazik ortamdaki moleküllerin çoğu ise karbinol formundadır.

Dalga sayısı frekans ile, frekans ise enerji ile doğru orantılıdır. Buna göre daha düşük dalga sayısında soğurma yapan bir bağ, daha düşük enerjili fotonlar tarafından uyarılabilmektedir. C=O bağının soğurması için dalga sayısında gözlenen sağa kayma, pH değeri arttıkça bu bağın daha düşük enerjiyle uyarılabilir hale geldiğini göstermektedir. Oksijen atomundan kopan proton sebebiyle karbon ve oksijen atomlarının birbirlerine uyguladığı itme kuvveti azalmaktadır. Sağa kaymayı, bir bağ kısalması olarak yorumlamak mümkündür.

Bu verilerden yola çıkarak kızılötesi spektrumlarının; 1650  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  arası, 1400  $\text{cm}^{-1}$ -1100  $\text{cm}^{-1}$  arası, 900  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  arası ve 700  $\text{cm}^{-1}$ -500  $\text{cm}^{-1}$  arası bölgelerinin detaylı incelemesi, moleküllerin yapısı ile ilgili ipuçları verebilir.

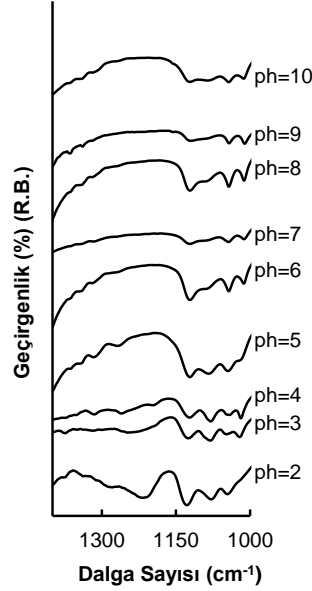


Şekil 4.9. Kurutulmuş Antosiyenin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1650  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler

1650  $\text{cm}^{-1}$ -1400  $\text{cm}^{-1}$  arasında, 1575  $\text{cm}^{-1}$  ve 1410  $\text{cm}^{-1}$  civarında, özellikle pH=5 değerinden itibaren ortaya çıkan iki belirgin soğurma vardır. Daha detaylı bakıldığında bu iki soğurmanın daha küçük pH değerlerinde de var olduğu görülmektedir. pH=5 değerinin altında, bu iki soğurmanın belirginliği çok daha azdır ve etraflarında yakın dalga sayısı değerlerinde başka soğurmalar görülmektedir. 1410  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında kırmızı renk ile gösterilen soğurmanın sağında ve solunda ortaya çıkmış olan daha küçük soğurmalar, pH=5 değerinden itibaren gözlenemez haldedir. 1575  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında pH=2 değerinde hiç bir soğurma yok gibi görünmektedir. pH=3 ve pH=4 değerleri için bu bölge incelendiğinde, 1600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı civarında belirsiz bir soğurmanın, pH değeri arttıkça 1575  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısına doğru kaydığı ve pH=5 değerinden itibaren bu civarda ortaya çıktığı gözlenmektedir. İki soğurmanın ortasına denk gelen bölgede asidik pH değerleri için küçük soğurmalar gözlenirken, pH değeri arttıkça gözlenen küçük soğurmaların belirginliklerini yitirmekle birlikte varlıklarını korudukları görülmektedir.

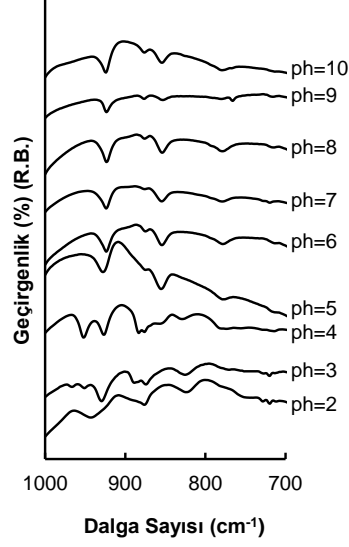
Bütün pH değerlerinde 1575  $\text{cm}^{-1}$  ve 1410  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen iki bant, halka yapılarının düzlem içi gerilmelerinden kaynaklanan soğurmalar olarak ifade edilebilir. 1575  $\text{cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkan soğurmada, asitlikten nötrlüğe doğru pH artışı ile gözlemlenen sağa kayma, moleküllerde pH artışı ile gerçekleşen aromatikliğin azalması ile ilişkilendirilebilir. Bu değişim sadece C

halkasındaki oksijen atomunun elektronik yükünden kaynaklanıyor ise  $1410\text{ cm}^{-1}$  bandının, bir fenol halkası olan B halkasına ait olan gerilmelerden kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu bandın pH=5 değerinden sonra belirgin biçimde ortaya çıkmasının, halkaya eklenmiş olan fonksiyonel gruplarla ve kromofor sisteminin kararlılığı ile ilişkisi incelenmelidir.



Şekil 4.10. Kurutulmuş Antosyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun  $1400\text{ cm}^{-1}$ - $1100\text{ cm}^{-1}$  Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler

$1400\text{ cm}^{-1}$ - $1100\text{ cm}^{-1}$  aralığında,  $1124\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan soğurma tüm pH değerlerinde gözlenmektedir.  $1211\text{ cm}^{-1}$  değerinde gözlenen soğurma pH=2 değerinde belirginken, pH=3 ve pH=4 değerlerinde belirginliğini yitirmekte ve pH=5 değerinden itibaren ortadan kalkmaktadır. Geriye kalan soğurmalar tüm pH değerlerinde sabittir. Merlin ve grubunun çalışmasında [22], fenollerde düzlem içi O-H bükülmelerinin ve C-O gerilmelerinin bu bölgede üstüste gelebileceğini, C-O gerilmelerinin de C-OH yapısından kaynaklandığını ifade etmektedir.



Şekil 4.11. Kurutulmuş Antosiyenin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 1000  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler

Merlin ve grubunun çalışmasında [22], 900  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığı, fonksiyonelleştirilmiş benzen ve naftalin ile ilgili çalışmalara dayandırılarak, düzlem dışı C-H bükülmesinden kaynaklanan soğurmaların ortaya çıktığı bölge olarak ifade edilmiştir. Bu bölgedeki soğurmaların konum ve şiddetlerinin, çevrelerinde bulunan hidrojen atomlarına göre değiştiği belirtilmiştir.

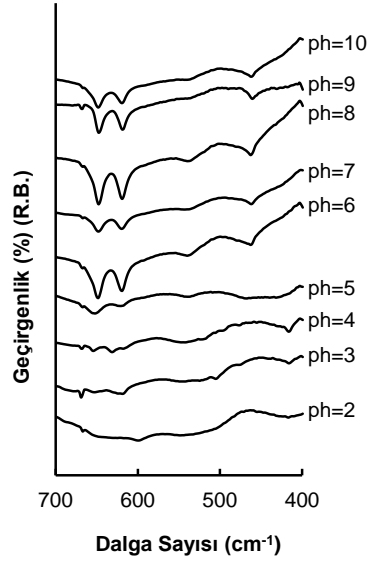
Özellikle 1000  $\text{cm}^{-1}$ -850  $\text{cm}^{-1}$  ve 850  $\text{cm}^{-1}$ -750  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde gözlemlenen değişiklikler, halkalara eklenmiş grupların hidroksillenme özelliği ile ilgili ipuçları içeriyor olabilir. 1000  $\text{cm}^{-1}$ -850  $\text{cm}^{-1}$  ve 850  $\text{cm}^{-1}$ -700  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde bulunan soğurmalar Çizelge 4.2'dedir.

Çizelge 4.2. Kurutulmuş Kırmızı Lahana Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1000 cm<sup>-1</sup>-850 cm<sup>-1</sup> ve 850 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> Bölgelerinde Bulunan Soğurmalar

pH değeri	1000 cm <sup>-1</sup> -850 cm <sup>-1</sup>		850 cm <sup>-1</sup> -700 cm <sup>-1</sup>	
	Soğurma Sayısı	Dalga Sayısı	Soğurma Sayısı	Dalga Sayısı
pH=2	2	943 cm <sup>-1</sup>	4	824 cm <sup>-1</sup>
		876 cm <sup>-1</sup>		783 cm <sup>-1</sup>
				728 cm <sup>-1</sup>
				719 cm <sup>-1</sup>
pH=3	5	966 cm <sup>-1</sup>	4	825 cm <sup>-1</sup>
		951 cm <sup>-1</sup>		766 cm <sup>-1</sup>
		929 cm <sup>-1</sup>		723 cm <sup>-1</sup>
		888 cm <sup>-1</sup>		720 cm <sup>-1</sup>
		874 cm <sup>-1</sup>		-
pH=4	4	951 cm <sup>-1</sup>	4	828 cm <sup>-1</sup>
		926 cm <sup>-1</sup>		773 cm <sup>-1</sup>
		882 cm <sup>-1</sup>		717 cm <sup>-1</sup>
		876 cm <sup>-1</sup>		714 cm <sup>-1</sup>
pH=5	3	927 cm <sup>-1</sup>	2	778 cm <sup>-1</sup>
		864 cm <sup>-1</sup>		706 cm <sup>-1</sup>
		855 cm <sup>-1</sup>		-
pH=6	3	923 cm <sup>-1</sup>	2	778 cm <sup>-1</sup>
		874 cm <sup>-1</sup>		714 cm <sup>-1</sup>
		854 cm <sup>-1</sup>		-
pH=7	3	923 cm <sup>-1</sup>	2	778 cm <sup>-1</sup>
		875 cm <sup>-1</sup>		719 cm <sup>-1</sup>
		854 cm <sup>-1</sup>		-
pH=8	3	923 cm <sup>-1</sup>	2	778 cm <sup>-1</sup>
		875 cm <sup>-1</sup>		714 cm <sup>-1</sup>
		853 cm <sup>-1</sup>		-
pH=9	3	923 cm <sup>-1</sup>	2	766 cm <sup>-1</sup>
		876 cm <sup>-1</sup>		706 cm <sup>-1</sup>
		853 cm <sup>-1</sup>		-
pH=10	3	924 cm <sup>-1</sup>	2	779 cm <sup>-1</sup>
		876 cm <sup>-1</sup>		710 cm <sup>-1</sup>
		854 cm <sup>-1</sup>		-

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi pH=2 değerinde 1000 cm<sup>-1</sup>-850 cm<sup>-1</sup> aralığında iki soğurma varken, pH=3 ve pH=4 değerleri için soğurma sayısı artmakta, pH=5 değerinden itibaren sabitlenip üç soğurma gerçekleşmektedir ve bu soğurmaların konumlarında değişiklik olmamaktadır. Buna karşılık 850 cm<sup>-1</sup>-700 cm<sup>-1</sup> aralığında pH=2, pH=3 ve pH=4 değerleri için var olan soğurma sayısı, pH=5 değerinde azalıp, daha sonraki değerlerde yine sabit kalmaktadır.





Şekil 4.12. Kurutulmuş Antosiyanin Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumunun 700  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesinde pH Değerine Bağlı Değişiklikler

700  $\text{cm}^{-1}$ -600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki soğurmaların fenil halkasına ait C-C bağının düzlem içi bükülmesinden kaynaklanabileceği, 600  $\text{cm}^{-1}$ -500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki soğurmaların ise benzopirilyum halkasına ait soğurma bantları olduğu ifade edilmektedir.

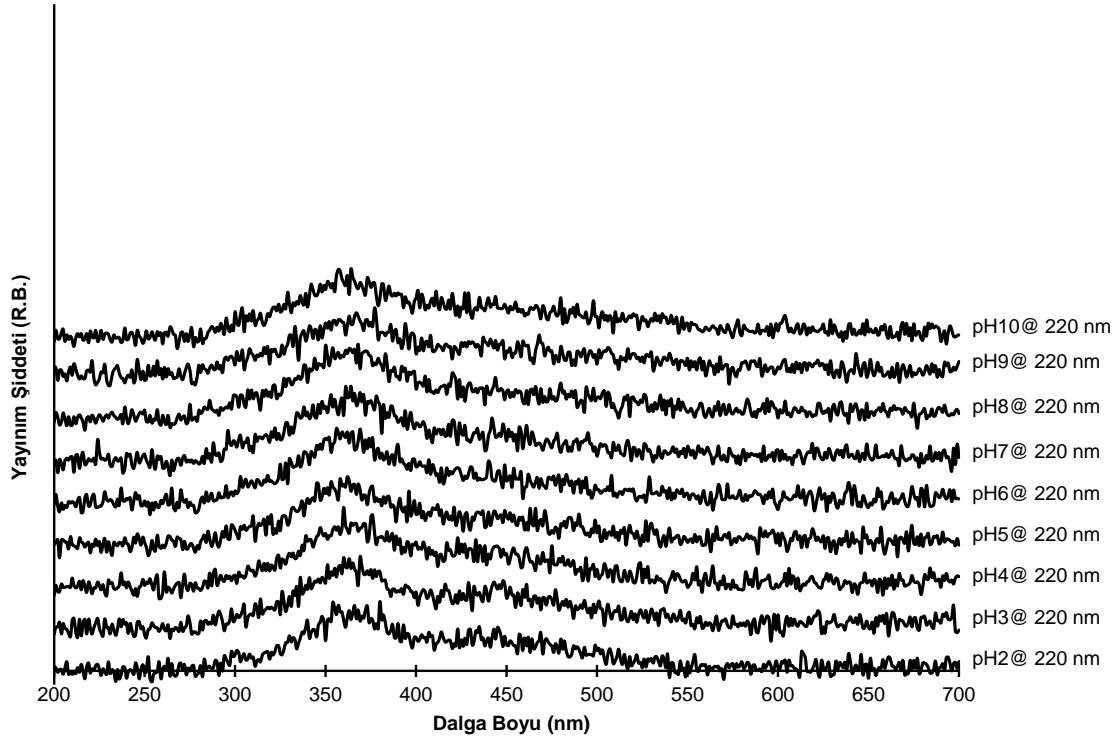
Çizelge 4.3. Kurutulmuş Kırmızı Lahana Çözeltilerinin Kızılötesi Spektrumlarının 700 cm<sup>-1</sup>-550 cm<sup>-1</sup> ve 550 cm<sup>-1</sup>-400 cm<sup>-1</sup> Bölgelerinde Bulunan Soğurmalar

pH değeri	700 cm <sup>-1</sup> -550 cm <sup>-1</sup>		550 cm <sup>-1</sup> -400 cm <sup>-1</sup>	
	Soğurma Sayısı	Dalga Sayısı	Soğurma Sayısı	Dalga Sayısı
pH=2	2	666 cm <sup>-1</sup>	2	548 cm <sup>-1</sup>
		599 cm <sup>-1</sup>		416 cm <sup>-1</sup>
pH=3	3	668 cm <sup>-1</sup>	4	546 cm <sup>-1</sup>
		653 cm <sup>-1</sup>		525 cm <sup>-1</sup>
		618 cm <sup>-1</sup>		505 cm <sup>-1</sup>
				439 cm <sup>-1</sup>
				417 cm <sup>-1</sup>
pH=4	3	668 cm <sup>-1</sup>	3	542 cm <sup>-1</sup>
		654 cm <sup>-1</sup>		435 cm <sup>-1</sup>
		631 cm <sup>-1</sup>		417 cm <sup>-1</sup>
pH=5	3	665 cm <sup>-1</sup>	2	539 cm <sup>-1</sup>
		653 cm <sup>-1</sup>		467 cm <sup>-1</sup>
		617 cm <sup>-1</sup>		
pH=6	3	661 cm <sup>-1</sup>	2	539 cm <sup>-1</sup>
		648 cm <sup>-1</sup>		462 cm <sup>-1</sup>
		619 cm <sup>-1</sup>		
pH=7	3	666 cm <sup>-1</sup>	2	543 cm <sup>-1</sup>
		647 cm <sup>-1</sup>		461 cm <sup>-1</sup>
		619 cm <sup>-1</sup>		
pH=8	3	666 cm <sup>-1</sup>	2	539 cm <sup>-1</sup>
		647 cm <sup>-1</sup>		462 cm <sup>-1</sup>
		619 cm <sup>-1</sup>		
pH=9	3	667 cm <sup>-1</sup>	2	532 cm <sup>-1</sup>
		647 cm <sup>-1</sup>		460 cm <sup>-1</sup>
		618 cm <sup>-1</sup>		
pH=10	3	665 cm <sup>-1</sup>	2	538 cm <sup>-1</sup>
		648 cm <sup>-1</sup>		461 cm <sup>-1</sup>
		619 cm <sup>-1</sup>		

#### 4.1.4 Antosiyanin Moleküllerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi

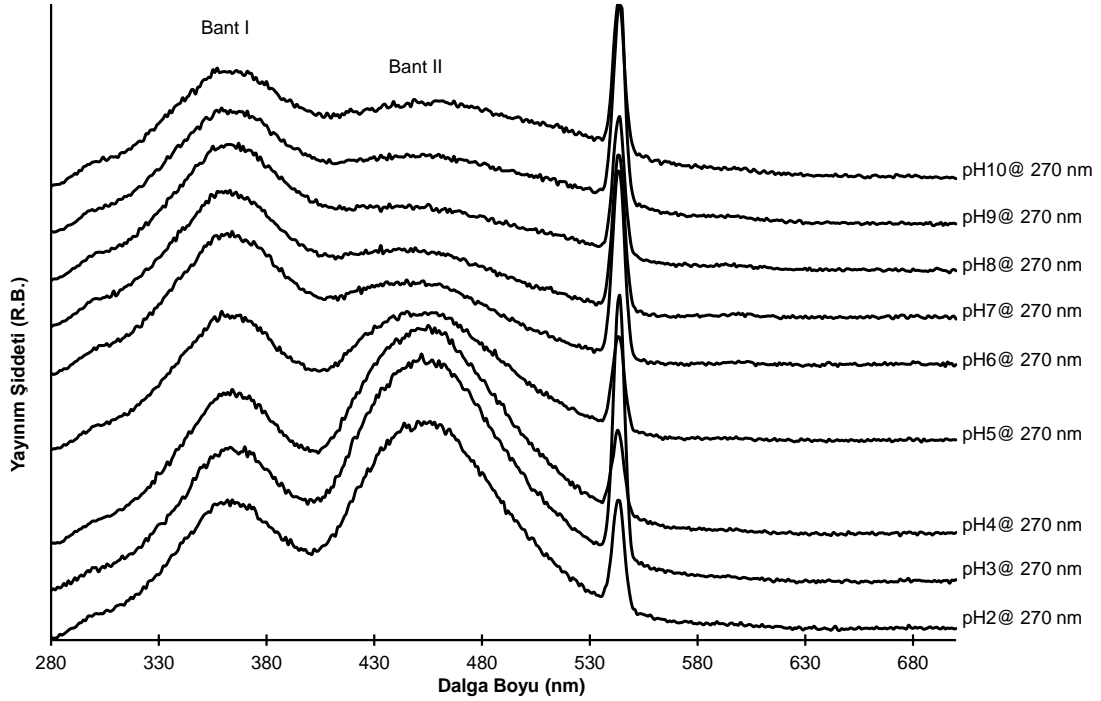
##### 4.1.4.1 Bulgular

Yapılan ölçümlerin sonucunda, her bir pH değeri için elde edilen spektrumlar, ayrı ayrı uyarma dalga boyları için tek bir grafikte toplanmıştır. Bu grafikler sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'dedir.



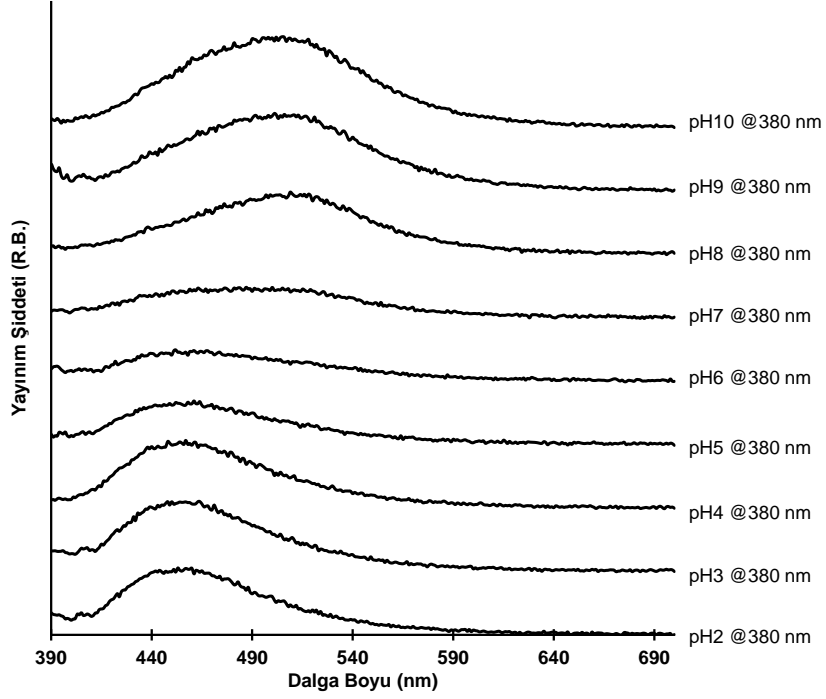
Şekil 4.13. Antosiyenin Çözeltilerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

220 nm uyarmasıyla bütün pH değerlerinde, 350-400 nm dalga boyu aralığına denk gelen yüksek gürültülü bir yayının ortaya çıkmakta ve maksimum değere sahip olduğu dalga boyunda bir kayma gözlenmemektedir.



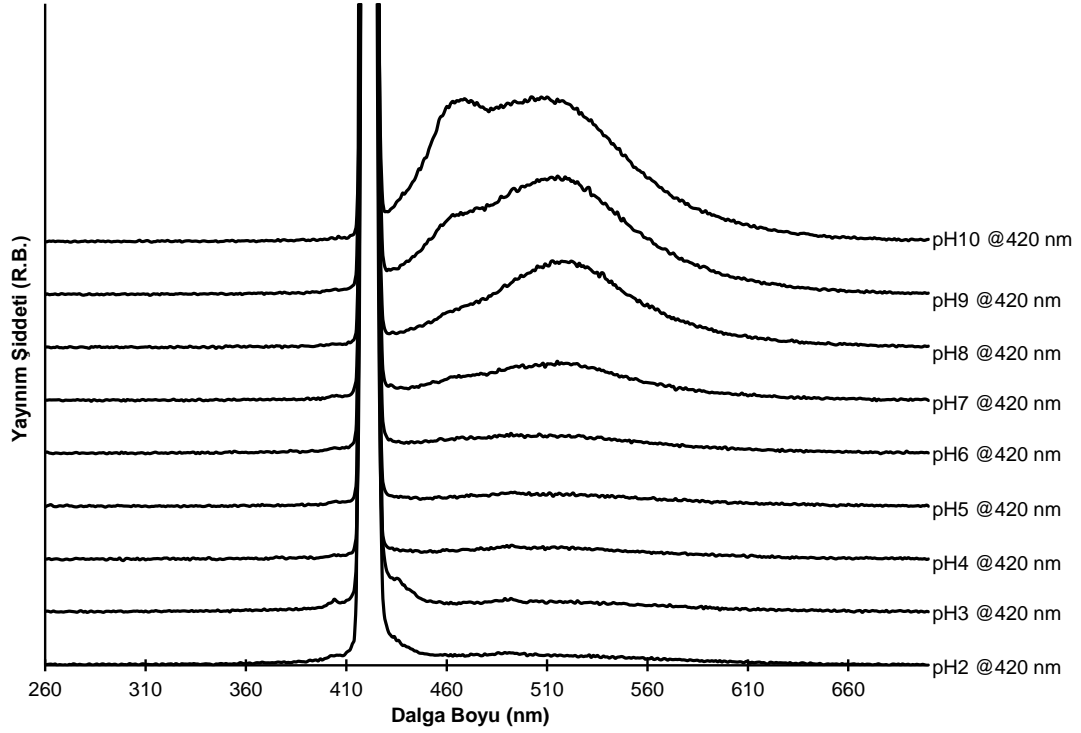
Şekil 4.14. Antosiyenin Çözeltilerinin 270 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

270 nm uyarılmasıyla bütün pH değerlerinde iki farklı yayınım bandı oluşmaktadır. Bu bantlardan daha yüksek enerjili olanının maksimum değere sahip olan dalga boyunda küçük kaymalar olmaktadır. Daha düşük enerjili olan yayınım bandı pH artışıyla şiddetini kaybetmekte ve maksimum değere karşılık gelen dalga boyunda kaymalar ortaya çıkmaktadır.



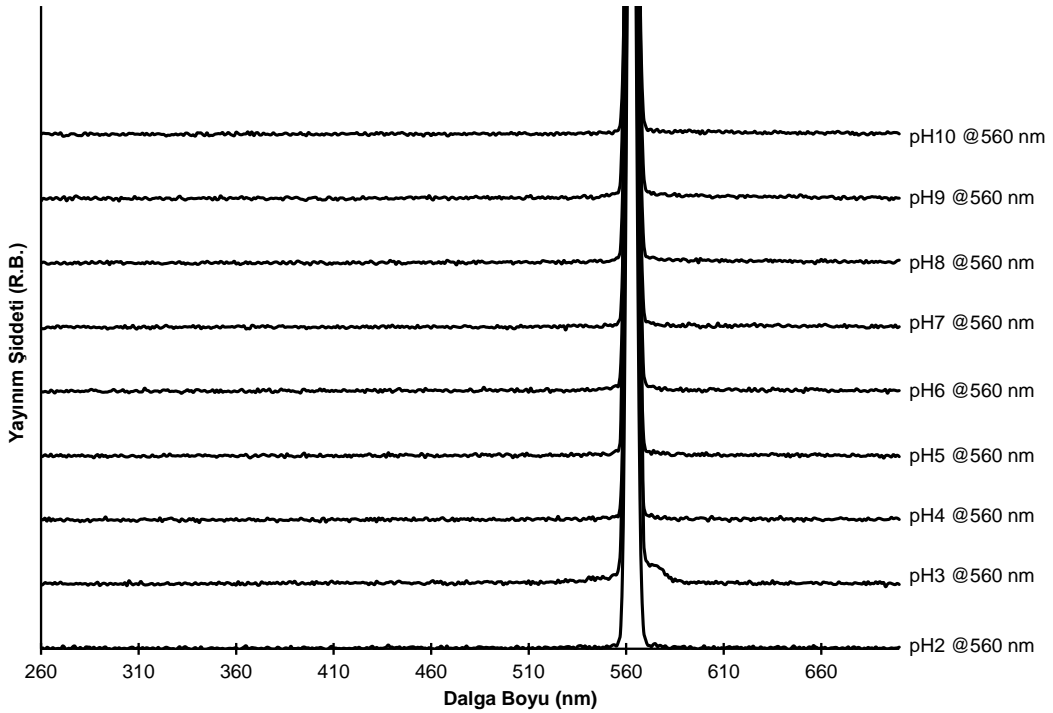
Şekil 4.15. Antosiyanin Çözeltilerinin 380 nm Uyarılmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

380 nm uyarılmasıyla tek bir yayınım bandı ortaya çıkmaktadır. Bu yayınım bandının hem şiddetinde hem de maksimum değerine karşılık gelen dalga boyunda pH değerine bağlı değişiklikler gözlenmektedir.



Şekil 4.16. Antosiyenin Çözeltilerinin 420 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

420 nm uyarmasıyla düşük pH değerlerinde çok küçük bir yayınım ortaya çıkmaktadır. pH değeri artışı ile bu yayınımın şiddeti artmakta ve ikinci bir yayınım bandı oluşmaktadır.



Şekil 4.17. Antosiyenin Çözeltilerinin 560 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

560 nm uyarmasıyla herhangi bir yayının ortaya çıkmadığı gözlenmektedir.

#### 4.1.4.2 Tartışma

Antosiyanin çözeltilerinin flüoresans yayılım spektrumlarında, bütün pH değerlerinde, farklı uyarma enerjileri ile yapılan sistematik inceleme sonucunda;

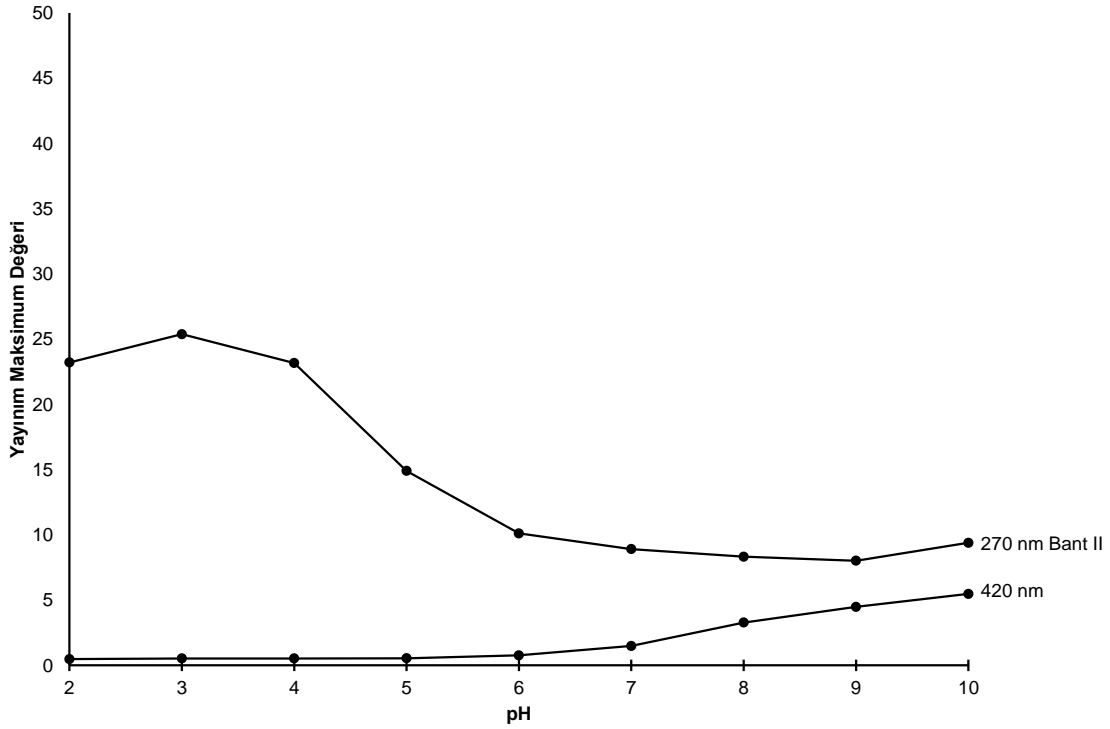
- 220 nm uyarmasıyla, pH derecesine göre değişiklik göstermeyen bir yayılım bandı,

- 270 nm uyarmasıyla, pH derecesine göre şiddeti değişiklik göstermeyen yüksek enerjili bir yayılım bandı ve pH derecesine göre şiddeti değişiklik gösteren bir yayılım bandı,

- 380 nm uyarmasıyla pH derecesine göre hem şiddeti hem de dalga boyu değişiklik gösteren bir yayılım bandı,

- 420 nm uyarmasıyla pH derecesine göre şiddeti değişiklik gösteren bir yayılım bandı ve yüksek pH derecelerinde ortaya çıkan yeni bir yayılım bandı olduğu belirlenmiştir.

Drabent ve grubunun çalışmasında [25]; 380 nm uyarmasında oluşan bandın, 420 nm uyarmasında gözlenen bant ile 270 nm uyarmasında gözlenen düşük enerjili bandın üstüste gelmesiyle olduğu belirtilmektedir. Bu yorum dikkate alınarak 270 nm uyarmasıyla elde edilen düşük enerjili "Bant II" ile 420 nm uyarmasıyla elde edilen bandın maksimum yayılım şiddetlerinin pH derecesine göre değişimi Şekil 4.18'dedir.



Şekil 4.18. Antosiyanin Çözeltilerinde 420 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bandı ile 270 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Düşük Enerjili Yayınım Bandı Şiddetlerinin pH Değerine Göre Karşılaştırılması

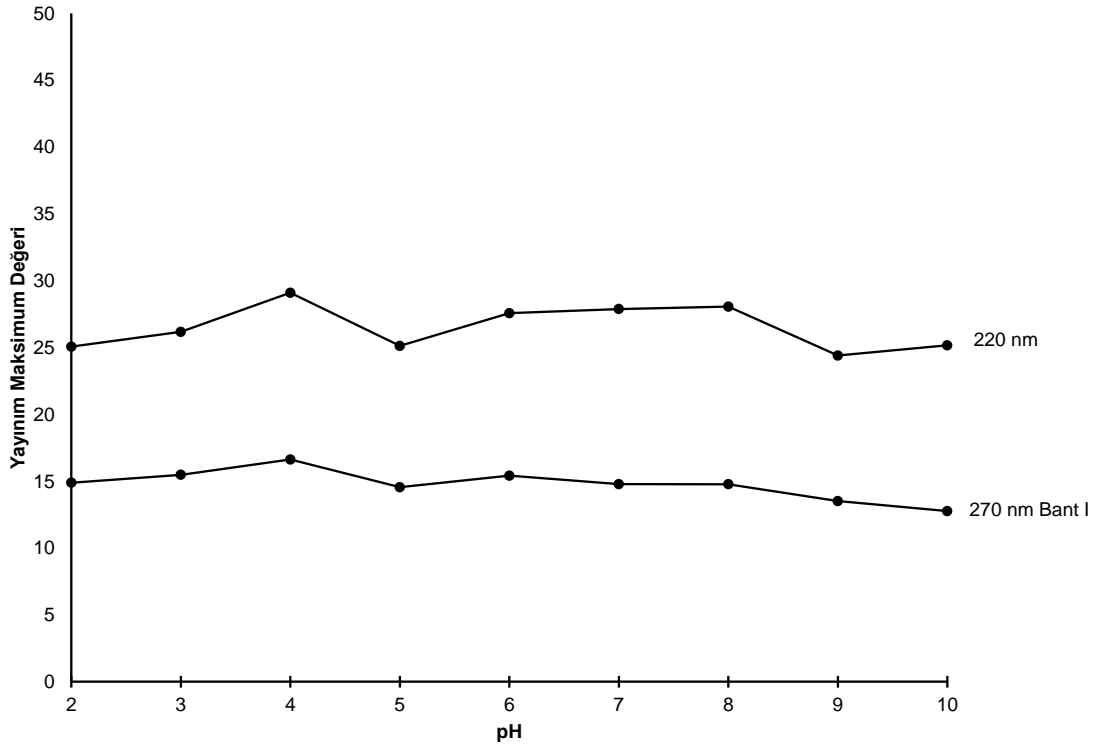
Şekil 4.18'den de görülebileceği gibi 420 nm uyarmasıyla elde edilen bant, nötr değerlere kadar sıfıra yakın yayınım değerine sahip olup, pH=6 değerinden itibaren artan bir yayınım göstermektedir.

270 nm uyarmasıyla ortaya çıkan düşük enerjili yayınım bandının şiddeti ise; pH=3 için maksimum değerinde olup, pH=6 değerine kadar büyük bir düşüş göstermektedir.

Her iki bandın şiddetlerindeki değişim; pH derecesine göre antosiyanin çözeltisindeki formların dağılımını gösteren Şekil 2.12'deki grafik ile uyumludur.

pH değerine göre değişiklik gösteren bu iki yayınımın varlığı, antosiyanin moleküllerinin pH derecesine bağlı yapısal değişiklikleriyle oluşan formlarının çözelti içerisindeki konsantrasyonu ile ilişkili sonuçlar elde edildiğinin göstergesidir.

220 nm uyarmasıyla elde edilen bant ile, 270 nm uyarmasıyla elde edilen yüksek enerjili "Bant I"nin maksimum yayınım şiddetlerinin pH derecesine göre değişimleri Şekil 4.19'dadır.



Şekil 4.19. Antosiyanin Çözeltilerinde 220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bandı ile 270 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Düşük Enerjili Yayınım Bandı Şiddetlerinin pH Değerine Göre Karşılaştırılması

Şekil 4.19'da UV bölge yayınımlarındaki pH değerine bağlı şiddet değişikliklerinin, görünür bölgedekilere oranla çok küçük olduğu görülmektedir.

220 nm ve 270 nm uyarmalarıyla UV bölgede; Şekil 4.19'da gösterilen yayınım bantlarının şiddetlerindeki değişimler, Şekil 4.3'te gösterilen soğurma bantlarının şiddetlerindeki değişimlerle uyumludur.

pH değerinin; molekül çeşitliliğinde bir değişikliğe sebep olmadığı, ancak formlar arası dönüşümlere yol açtığı bilinmektedir. Bu durumda antosiyanin çözeltisinin flüoresans davranışları, Drabent ve grubunun çalışmasında [25] belirtildiği gibi sadece çözelti içerisinde bulunan moleküllerin glikozlanma durumlarına göre şekillenmemektedir. Antosiyanin moleküllerin, pH derecesine bağlı yapısal değişikliklerinin de flüoresans davranışı için önemli bir parametre olduğu düşünülmektedir.

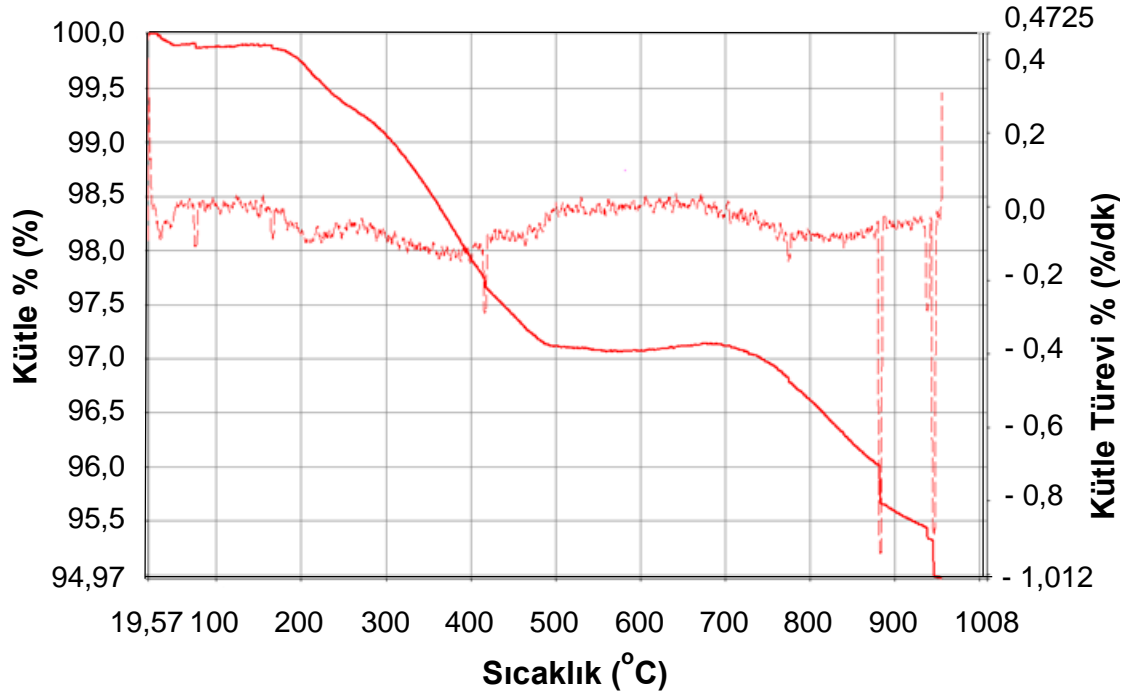
## 4.2 Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Analizleri

### 4.2.1 Mika/Titanya Pigmentinin Termogravimetrik Analizi

#### 4.2.1.1 Bulgular

Mika/titanya pigmenti için termogram Şekil 4.20'dedir.





Şekil 4.20. Mika/Titanya Pigmentinin Termogramı

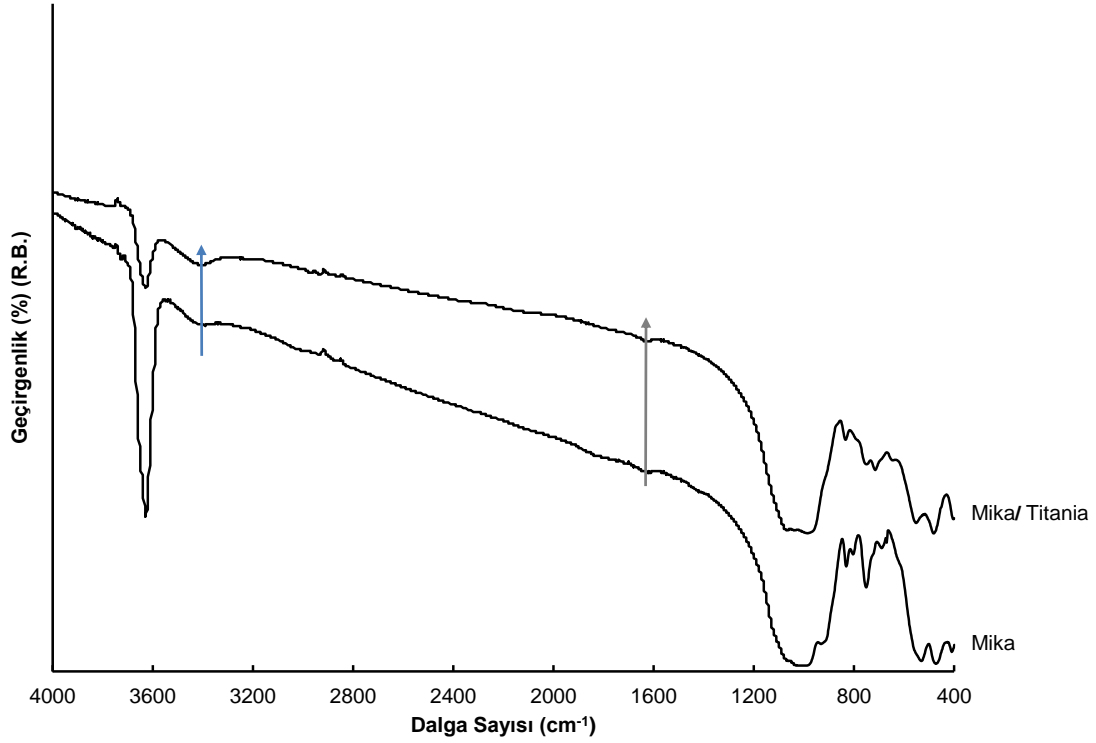
Toplam kütle kaybı % 4,9'dur. Literatür bilgilerine dayanarak;

- 200 °C sıcaklığına kadar yüzeylerdeki su molekülleri ile OH gruplarının,
- Daha yüksek sıcaklıklarda mika içine interkale olmuş su ve OH gruplarının yapıdan uzaklaştığı yorumlanmıştır.

#### 4.2.2 Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrometrisiyle İncelenmesi

##### 4.2.2.1 Bulgular

Mika ve mika/titanya pigmentlerinin kızılötesi spektrumları Şekil 4.21'dedir.



Şekil 4.21. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının Karşılaştırılması

Grafikte mavi ok ile gösterilen  $3390\text{ cm}^{-1}$  ve  $1620\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki soğurmaların, literatürde su moleküllerinin yaptığı soğurmalar olarak belirtilmiş olmasına dayanılarak hem mika pigmentinin hem de mika/titanya pigmentinin yapılarında bir miktar su bulunduğu ifade edilebilir. Bu soğurmalar mika/titanya pigmentinde de varlığını değişmeden koruduğu için, mika yapısında bulunan su moleküllerinin yüzeyde olmadığı söylenebilir.

Sayın ve grubunun çalışmasında [28],  $3630\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan soğurmanın;

- O-H gerilmelerinden kaynaklandığı,
- Oktahedral ya da tetrahedral Al içeriğiyle ilgisi olmadığı,
- Mika içerisinde bulunması olası Fe miktarının artışıyla şiddetinin azaldığı,
- Bu soğurmanın etrafındaki omuzların ise, farklı grupların O-H gerilmelerinden veya farklı O-H gruplarının arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı ifade edilmektedir.

$\text{SnO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  kaplamasının ardından, bu soğurmada belirgin bir azalma gözlenmiştir.

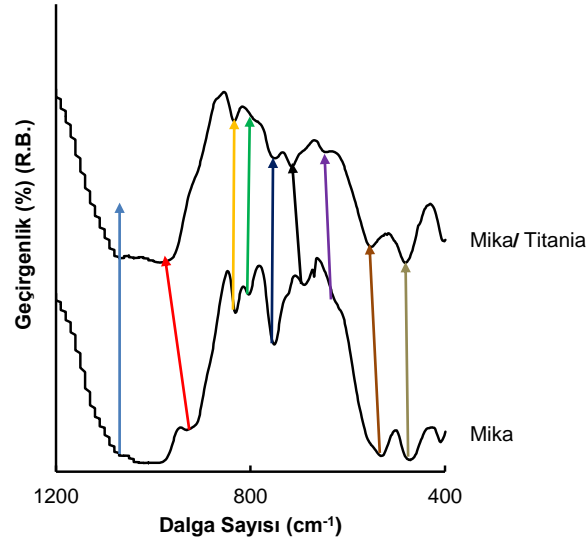
Mika spektrumunda geriye kalan soğurmalar Sayın ve grubunun çalışmasında [28], çeşitli fonksiyonel gruplardan ziyade kristal içerisinde bulunan iyonik grupların salınımı olarak belirtilmiştir.

SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> tabakalarının mika spektrumunda yaptığı değişiklikler, mika için;

- 3630 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki soğurmanın şiddetinde azalma,
- 926 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlemlenen Al-OH etkileşiminde mika/titanya için şiddeti azalarak 972 cm<sup>-1</sup> dalga sayısına kayma,
- 831 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlemlenen Al-O etkileşimlerinden kaynaklanan soğurmanın şiddetinde azalma,
- 802 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlemlenen Si-O-Al librasyonlarından kaynaklanan soğurmanın şiddetinde azalma ve omuz haline dönüşme,
- 750 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gözlemlenen, düzlem içi Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklı soğurmanın şiddetinde azalma,
- 688 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında ortaya çıkan tetrahedral salınımlara ait soğurmanın ortadan kalkması ve 714 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında yeni bir soğurma ortaya çıkması veya var olan soğurmada 714 cm<sup>-1</sup> bölgesine kayma,
- 625 cm<sup>-1</sup> civarında bir omuz olarak ortaya çıkmış olan soğurmada belirginleşme ve 638 cm<sup>-1</sup> değerine kayma,
- 471 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında ortaya çıkan soğurmada yayvan yapısını kaybetme ve daha keskin bir görünüm kazanma şeklinde sıralanabilir.

#### **4.2.2.2 Tartışma**

Bulgular kısmında anlatılan değişikliklerden 1200 cm<sup>-1</sup>-400 cm<sup>-1</sup> bölgesinde gerçekleşenler, mikanın karakteristik salınımlarında meydana gelen değişikliklerdir ve kaplama işleminin hangi iyonik grupları etkilediğine dair fikir verebilir. Bu değişiklikler Şekil 4.22'dedir.



Şekil 4.22. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1200  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesinde Karşılaştırılması

Mika ve mika/titanya numunelerine ait kızılötesi soğurmalarında meydana gelen farklılıklar,  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  tabakalarının eklenmesinin sonucudur. Bu farklılıklar; soğurma biçimlerinde, frekanslarında ve şiddetlerinde ortaya çıkmaktadır ve mika pigmentinin yapısında yer alan gruplarda bağ uzunluklarının değişmiş olmasıyla açıklanabilir.  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  tabakalarının oluşturduğu yeni bağlardan kaynaklanan sinyaller, mika pigmenti spektrumunda zaten var olan bazı sinyallerle üstüste gelmiş olabilir.

Spektrumda gözlenen ilk değişim, mika için 926  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan soğurmanın daha yüksek frekansa kayması olarak ifade edilebilir. Bu bölgede hem  $\text{SnO}_2$ 'e hem de  $\text{TiO}_2$ 'e ait soğurma yoktur. 831  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan ve şiddeti azalan soğurma da, 926  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında bulunan soğurma da Al içeren tetrahedrallerde bulunan bağların titreşiminden kaynaklanmaktadır.

802  $\text{cm}^{-1}$  ve 750  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen ve şiddeti azalan soğurmalar ise Al-Si etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bütün bu şiddet azalmaları, hem Al tetrahedrallerinde bulunan bağlarda, hem Al-Si bağlarında, bağ uzunluğunun azalması anlamına gelebilir.  $\text{SnO}_2$  için karakteristik titreşimlerin [30] 800  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde olması, ortaya çıkan bu soğurmanın Sn-O-Sn bağlarından kaynaklı olabileceğini gösterebilir.

Buna karşılık, mika için 688  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan tetrahedrallere ait soğurma, mika/titanya spektrumunda gözlenememekte ve yerini 714  $\text{cm}^{-1}$

değerinde bir soğurmaya bırakmaktadır. Bu durum mika tetrahedrallerinden birinin bozularak Sn ile bağ yapması olarak yorumlanabilir.

Mika için  $625 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan omuzun hangi salınımlardan kaynaklı olduğuna dair literatürde veri bulunamamakla birlikte, hem  $\text{TiO}_2$  hem  $\text{SnO}_2$  yapılarının bu bölgede geniş birer soğurmaları bulunmaktadır. Dolayısıyla bu bölgede ortaya çıkan soğurmanın hangi titreşim modundan kaynaklandığı belirtilememektedir.

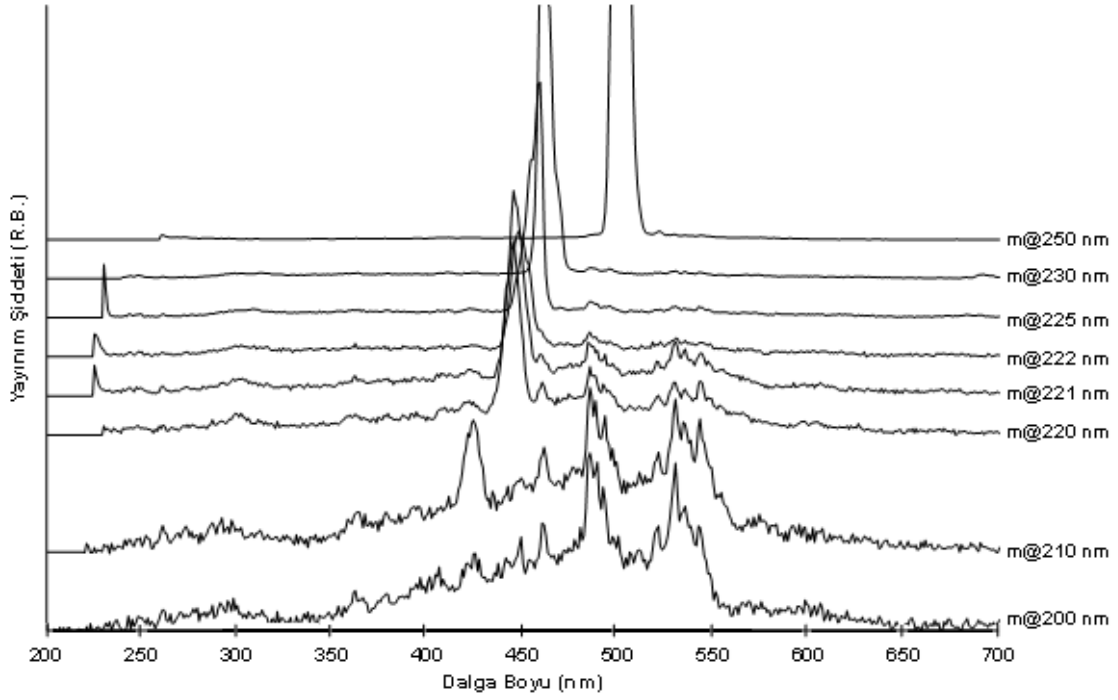
Mika için  $470 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan soğurma, mika/titanya yapısında biçim değiştirmektedir. Mika pigmentinde bu bölgedeki soğurma Si-O bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. Aynı bölgede  $\text{TiO}_2$  için de Ti-O gerilmelerinden kaynaklı soğurmalar söz konusudur [40] ve bu iki soğurmanın etkileşimi ile mika/titanya pigmentinin  $470 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan soğurmanın son biçimini aldığı düşünülmektedir.

Bu bulgular ışığında; değişen ve kayan soğurmalar göz önüne alındığında, mika pigmenti üzerine eklenen  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  tabakalarının, özellikle Al atomu içeren tetrahedrallerde yapısal değişikliklere sebep olduğu değerlendirilmektedir.

### **4.2.3 Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi**

#### **4.2.3.1 Bulgular**

Süspansiyon içerisindeki mika parçacıklarının UV-görünür bölge spektrumlarının ölçülmesi; pigmentlerin, ışığı saçması ve süspansiyon içerisinde sürekli konum değiştirmeleri sebebiyle sağlıklı sonuçlar vermemiştir. Bu sebeple flüoresans ölçümleri bütün dalga boylarında taramalar yapılarak gerçekleştirilmiş, çeşitli dalga boylarındaki uyarımların oluşturduğu yayınımlar sistematik olarak incelenmiştir. Bu incelemelerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'tedir.



Şekil 4.23. Mika Pigmentinin 200 nm-250 nm Dalga Boyu Aralığındaki Uyarmalar Sonucunda Ürettiği Yayınım Spektrumları

Şekil 4.23'te görülen spektrumlar; mika süspansiyonlarının sırası ile 200 nm, 210 nm, 220 nm, 221 nm, 222 nm, 225 nm, 230 nm ve 250 nm dalga boyuna sahip ışık ile uyarılması sonucunda ürettiği flüoresans yayınımlarını göstermektedir.

Bu spektrumlarda özellikle 222 nm uyarıcı dalga boyuna kadar gözlenen yayınım maksimumlarından 500 nm-550 nm aralığında olanlar, Karthaus ve grubunun çalışmasında [31] verilen spektrumlarla uyumludur.

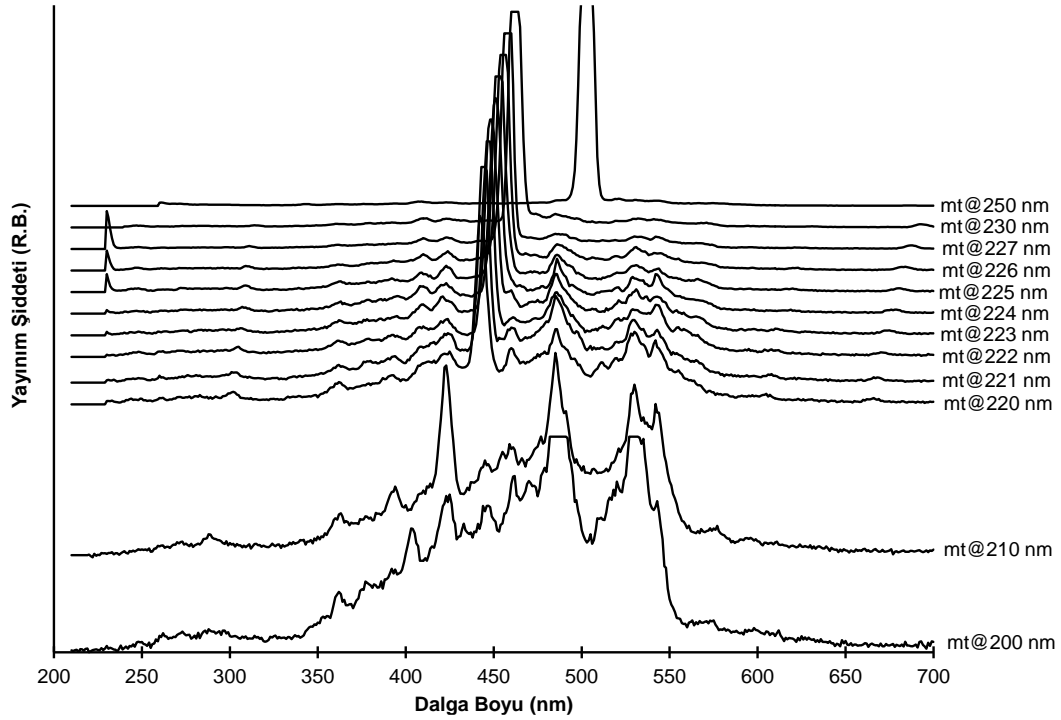
Spektrumların en belirgin özelliği; azalan uyarıcı ışık enerjisiyle, yayınım şiddetlerinin azalmasıdır. 200 nm ve 220 nm uyarması ile 200-250 birim arasında bir değere ulaşan yayınım şiddeti, 222 nm uyarmasında 10 kat kadar azalmaktadır.

Şekil 4.23'teki grafikte gözlemlenen her bir maksimum yayınım değeri, iletim elektronu yörüngesi-değerlik elektronu yörüngesi geçişine denk gelmektedir. Uyarma enerjisi azaldıkça, iletim bandına geçen elektron sayısının azaldığı ve buna bağlı olarak yayınım şiddetinin düştüğü ifade edilebilir.

Bu durum mika için bant aralığının; silikat yapısı sebebiyle 155 nm değerine denk geldiğini ve yapısında bulunan metaller ve kristal bozuklukları sebebiyle bu değer 124 nm-206 nm aralığında değişebileceğini belirten Davidson ve grubunun çalışması [41] ile uyumludur.

Bu veriler ışığında mika için bant genişliğinin 220 nm civarında olduğu ve bu bant genişliğinden daha uzun dalga boyuna sahip fotonların uyurabildiği durumların, mika pigmentinin yapısında bulunan metallerin yarattığı kristal hatalarına bağlı olarak oluşan optik durumlar olduğu söylenebilir.

Benzer analiz mika/titanya pigmenti için uygulandığında elde edilen spektrumlar Şekil 4.24'tedir.



Şekil 4.24. Mika/Titanya Pigmentinin 200 nm-250 nm Dalga Boyu Aralığındaki Uyarmalar Sonucunda Ürettiği Yayınım Spektrumları

Mika üzerine  $TiO_2$  kaplanması; 200 nm uyarması için yayılım şiddetini dedektör limitlerinin dışına çekecek kadar artırmış olmakla beraber, yayılım şiddetindeki düşüşü daha uzun bir dalga boyuna taşımıştır.

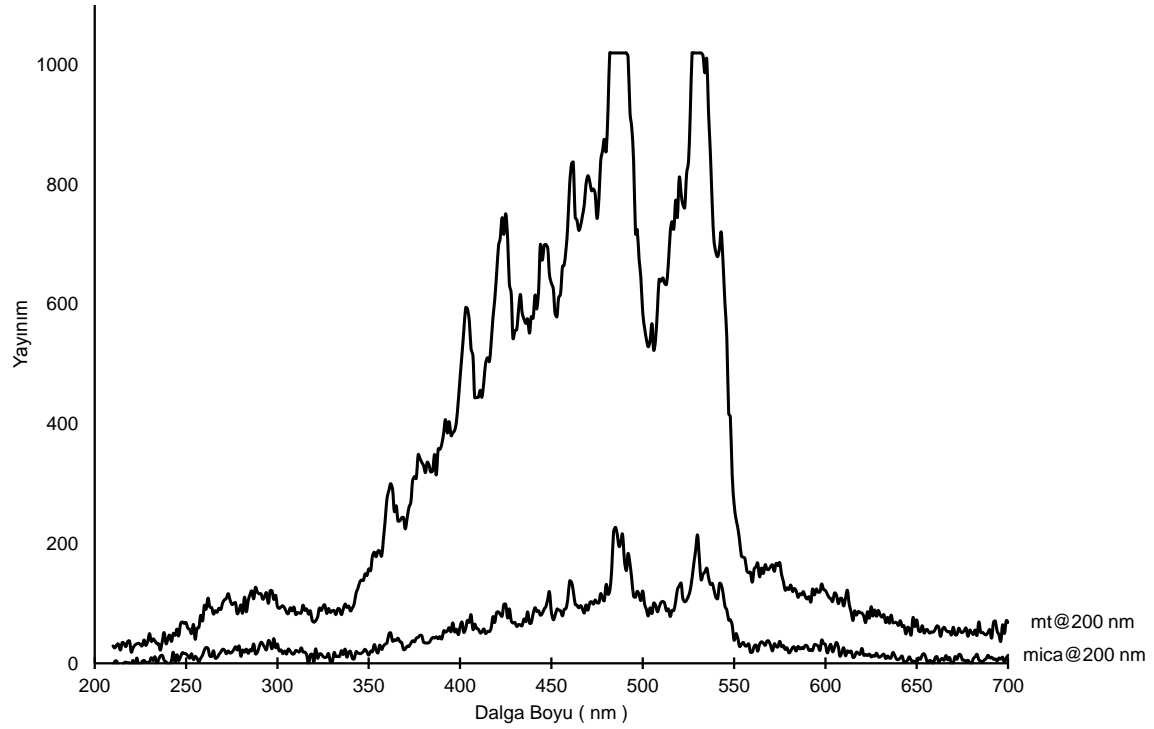
Rutil fazındaki  $TiO_2$  için, bant aralığı 409 nm dalga boyuna denk gelmektedir. Bu değer boyut etkisiyle değişebilmektedir.

Bu durum dikkate alındığında, mika/titanya pigmenti, UV ışınım aralığının iki farklı bölgesinden soğurma yapan malzemelerin bir araya getirildiği yeni bir malzemedir. Farklı bant aralığına sahip olan bu malzemelerin bir araya gelmesi, bantlarının enerji seviyelerine göre elektron transferini olası kılan bir yapı ortaya çıkartmış olabilir.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te görülen flüoresans spektrumlarından; TiO<sub>2</sub> kaplamasının 200 nm-250 nm aralığında ışınım şiddetini artırdığı, dolayısıyla bu enerjideki ışık ile daha fazla sayıda elektronun valans durumundan iletim durumuna geçişine sebep olduğu önerilebilir.

#### 4.2.3.2 Tartışma

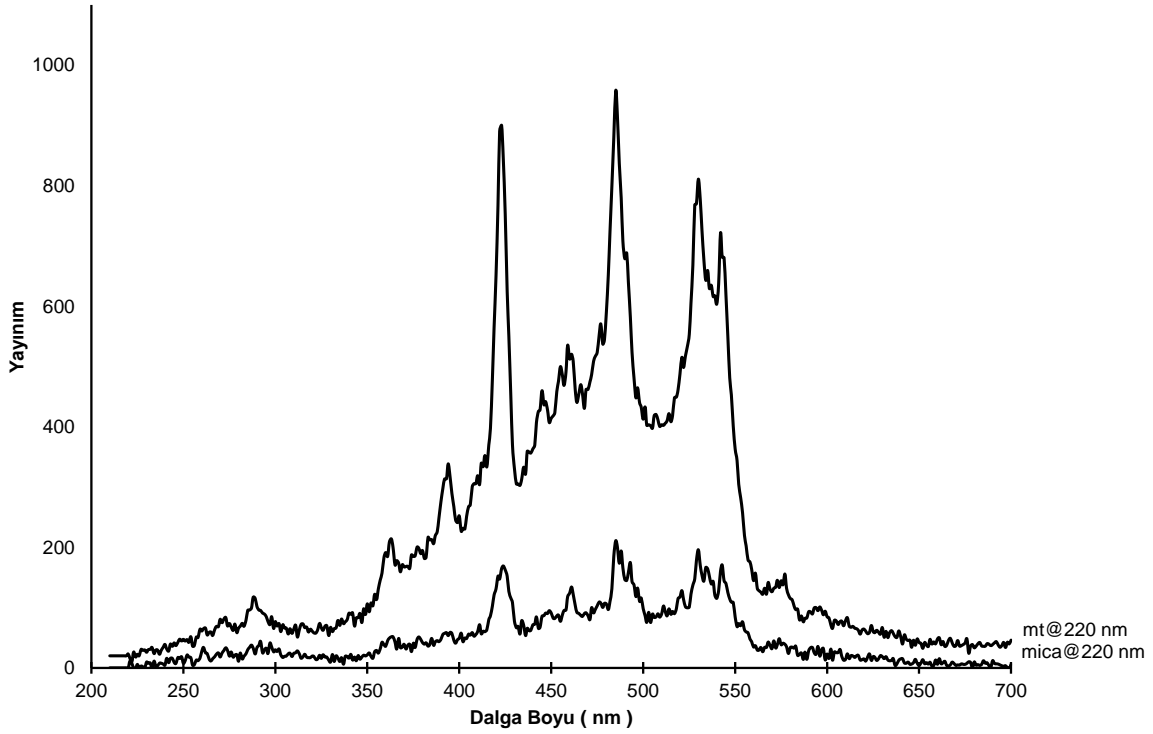
Mika pigmentiyle mika/titanya pigmentinin 200 nm uyarımında oluşturdukları flüoresans spektrumları Şekil 4.25'tedir.



Şekil 4.25. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 200 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

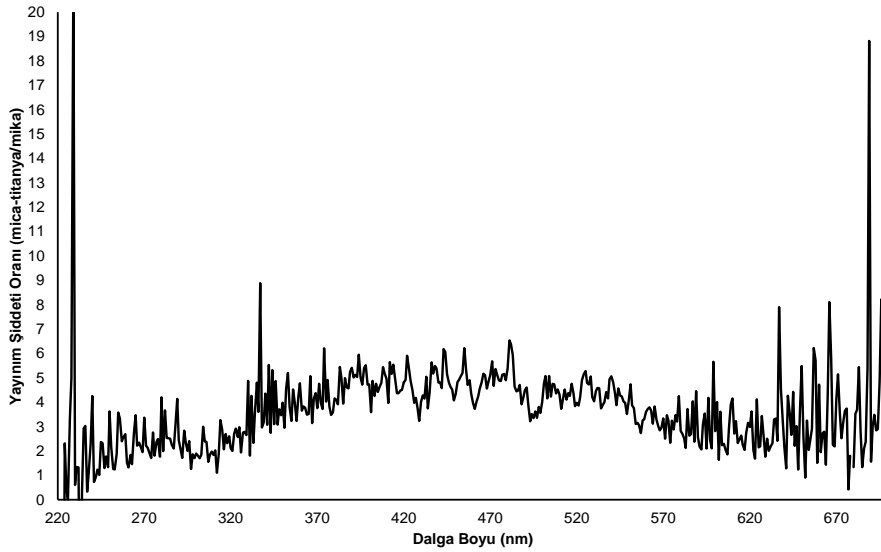
Mikanın üzerine yapılan kaplama, var olan yayılım bantlarının her birisini güçlendirmiş, en belirgin olan iki bandın şiddetini dedektör sınırlarının dışına kadar arttırmıştır. Şiddetler arasındaki kıyaslamayı düzgün yapabilmek açısından, 220 nm uyarmasıyla elde edilen spektrumlar Şekil 4.26'dadır.





Şekil 4.26. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

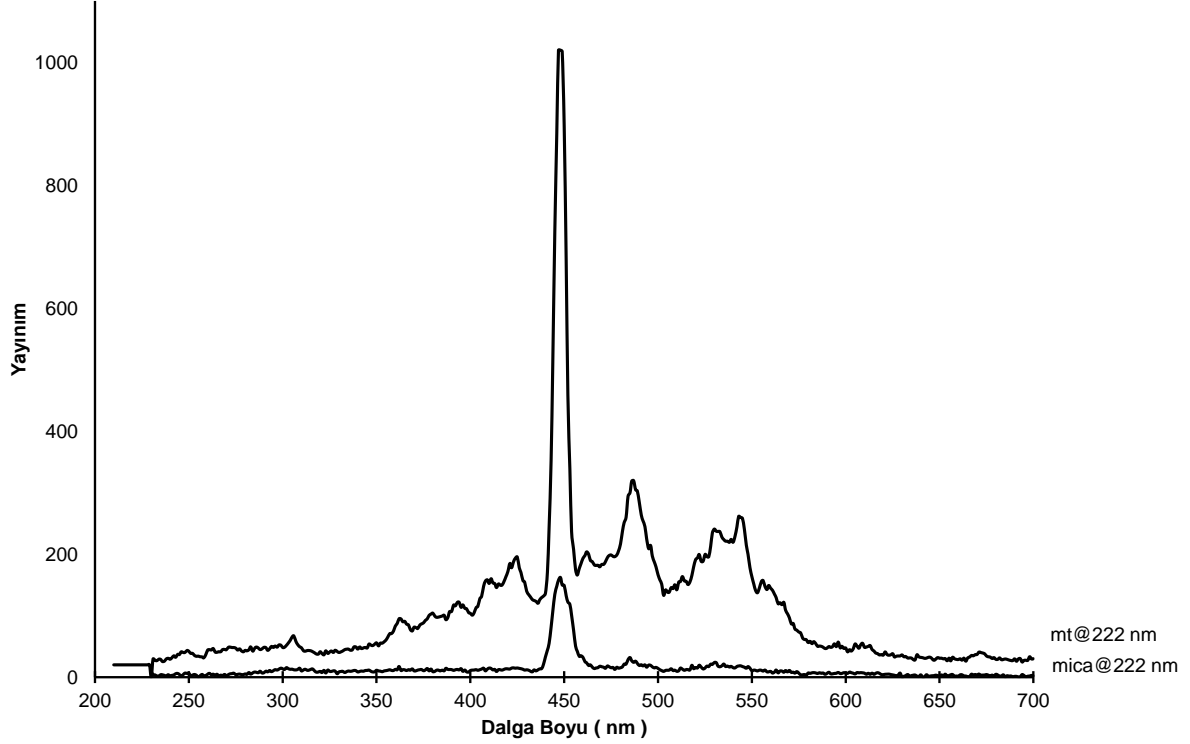
Mika üzerine yapılan kaplama, flüoresans yayınımalarının karakterini çok değiştirmemiştir. Az sayıda yeni yayınım bantları eklenmiş, mica spektrumunun karakteri mica/titanya spektrumu için de genel olarak korunmuştur. Bütün dalga boyları için mica/titanya yayınım şiddetinin mica yayınım şiddetine oranı Şekil 4.27'dedir.



Şekil 4.27.220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Mika/Titanya Pigmenti Spektrumundaki Yayınım Şiddetlerinin Mika Pigmenti Spektrumundaki Yayınım Şiddetlerine Oranlarının Dalga Boyuna Göre Değişimi

Mika üzerine yapılan kaplama, yayılım şiddetini ortalama 3,6 kat artırmış olup, bazı dalga boylarında bu değerin 8 kata ulaştığı görülmektedir.

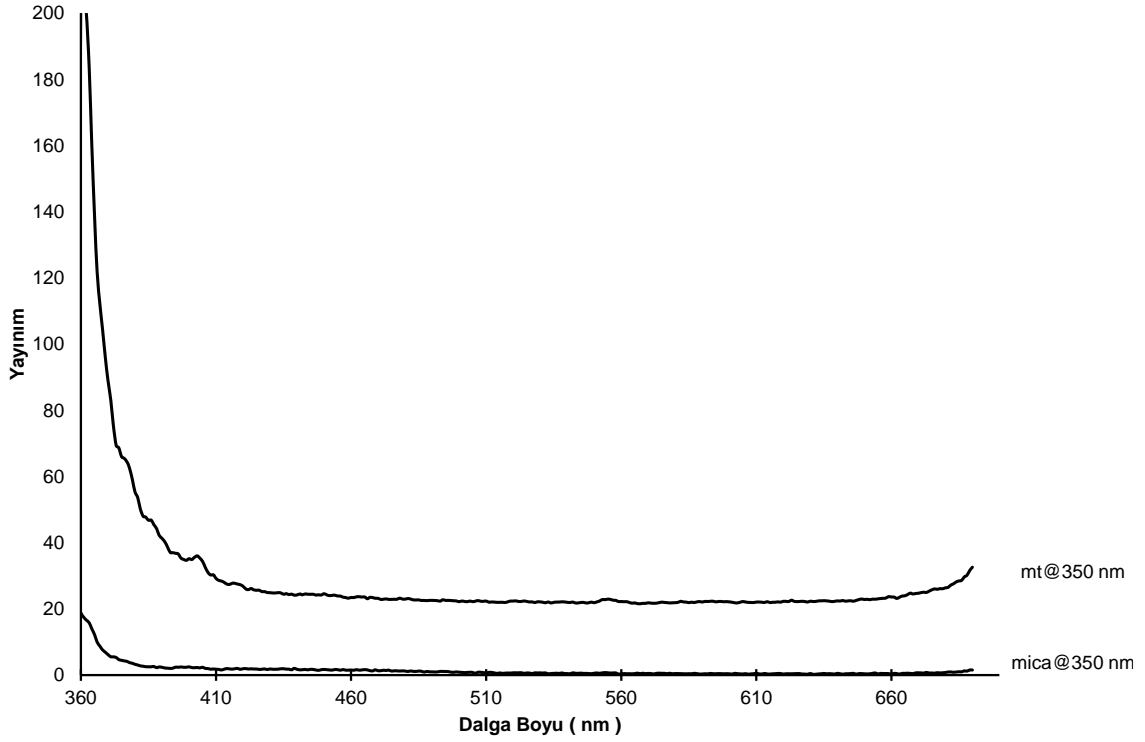
Mika için yayılım şiddetlerinin belirginliğini yitirdiği dalga boyu olan 222 nm uyarması ile elde edilen spektrumlar Şekil 4.28'dedir.



Şekil 4.28. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 222 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika için yayılımın çok azaldığı 222 nm uyarmasında, mika/titanya için hala belirgin bir yayılım söz konusudur.

Literatürden elde edilen veriler dikkate alındığında, hem mika hem de  $TiO_2$  UV bölgeden soğurma yapmaktadır. Literatürde  $TiO_2$  için 300 nm civarında yapılan uyarmanın 400 nm bölgesinde yapılan tek bir yayılım ortaya çıkardığı belirtilmektedir. Buna dayanarak elde edilmiş spektrumdaki şiddet artışının tamamının  $TiO_2$  kaynaklı yayınımlardan olduğunu ifade etmek mümkün değildir. 350 nm uyarıcı ışığın, 405 nm dalga boyunda mika spektrumunda var olmayan zayıf bir yayılım bandı oluşturduğu Şekil 4.29'da gözlenebilir.



Şekil 4.29. Mika ve Mika/Titanya Pigmentlerinin 350 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.29'da verilen spektrumlardan yararlanılarak; mika/titanya pigmenti yayınımlarına göre, ortalama beş katlık bir artış olduğu hesaplanmıştır. Bu artış, mika üzerine yapılan kaplamanın etkisiyle yeni yayınımlara uygun yörüngelerin oluşumu ile açıklanamaz. Malzemenin sedef etkisi yaratan yapısı da düşünüldüğünde, var olan yayının şiddetinin artırılmasını açıklayan yeni bir model önerilebilir.

Mika ve  $TiO_2$ 'nin görünür bölgede soğurmaları yoktur. Bu sebeple görünür bölge ışığı yüzeye çarptığında; bir kısmı yansır, bir kısmı da geçer. Geçen kısım Mika- $TiO_2$  ara yüzünde yeniden yansıma ve geçiş yapar.  $TiO_2$  yüzeyinden yansıyan ışık ile mika yüzeyinden yansıyan ışık faz farkları uygun olursa yapıcı girişim yapar.

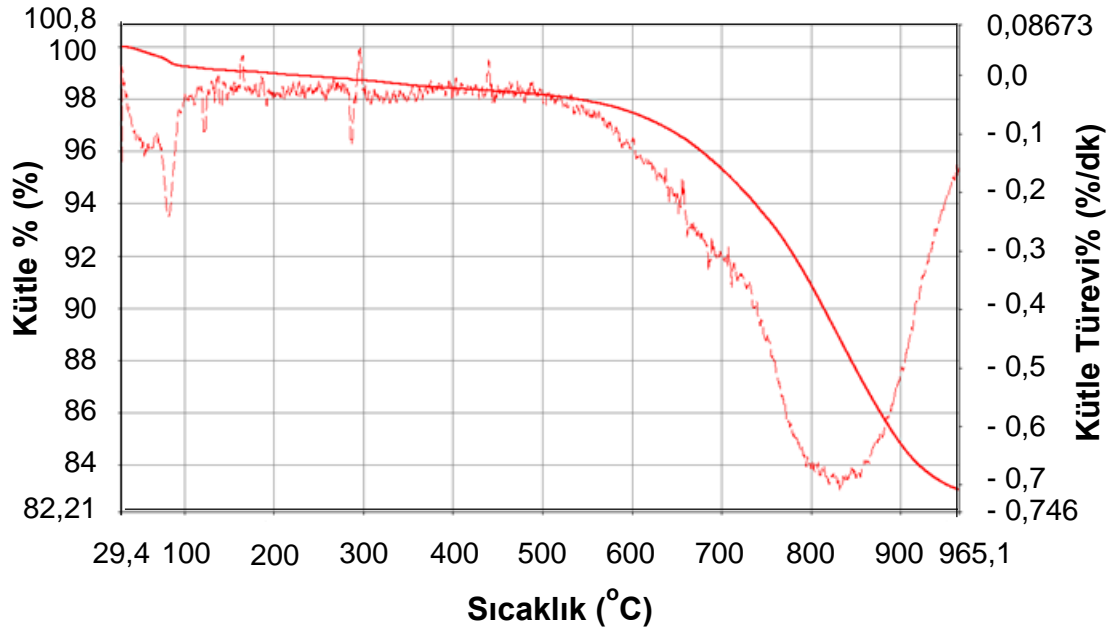
UV ışık ise farklı dalga boyu aralıklarında olmak üzere hem mika hem de  $TiO_2$  tarafından soğurulmaktadır. Soğurulan UV fotonları, elektronların iletim bandına geçip geri düşmesini sağlar. Bu durum görünür bölge yayınımlarına sebep olur. Böylece UV ışığın soğurulmasıyla elde edilen görünür bölge soğurmaları da benzer yansıma ve geçiş etkilerine uygun davranarak, yine yapıcı girişimler yapmak suretiyle flüoresans şiddetini arttırmaktadır.

### 4.3 Mika/Titanya/Antosiyanin Kombinasyon Pigmentlerinin Kaplanma pH Derecesine Bağlı Analizleri

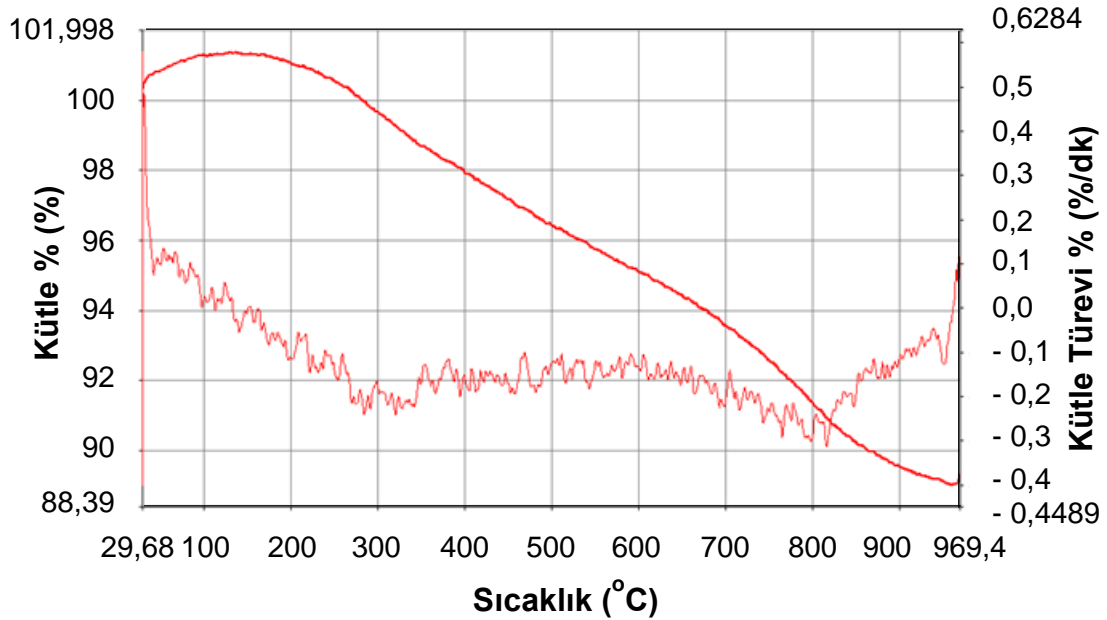
#### 4.3.1 Mika/Titanya/Antosiyanin Pigmentlerinin Termogravimetrik Analizi

##### 4.3.1.1 Bulgular

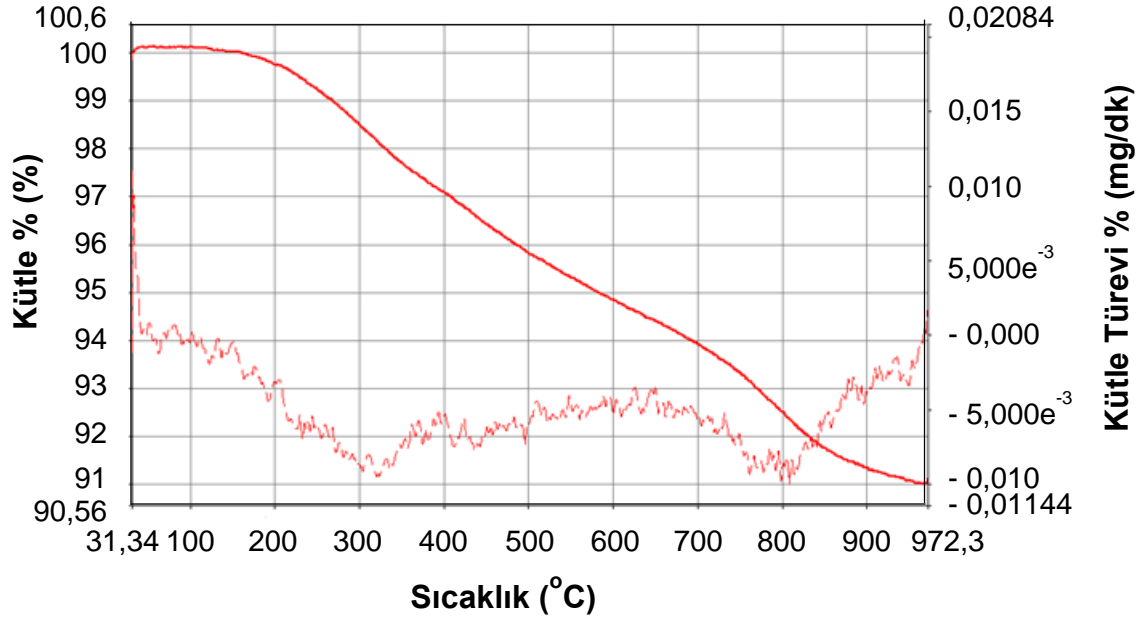
Kaplamanın yapıldığı tepkime ortamının pH derecesine göre sıralanmış numuneler için grafikler ve elde edilen veriler aşağıdadır.



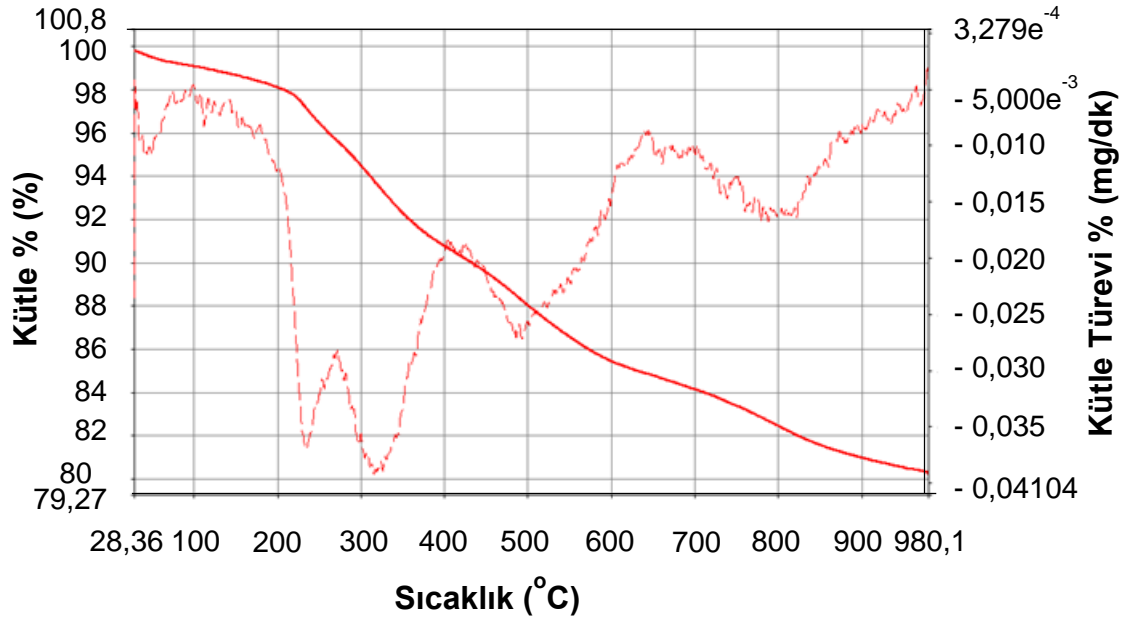
Şekil 4.30. pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



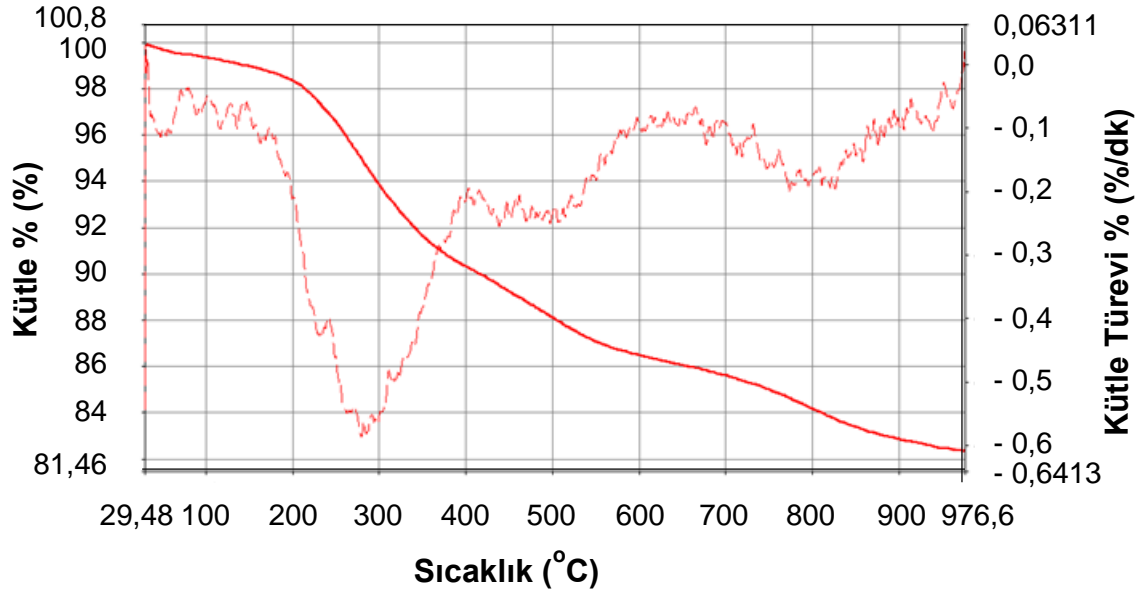
Şekil 4.31. pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



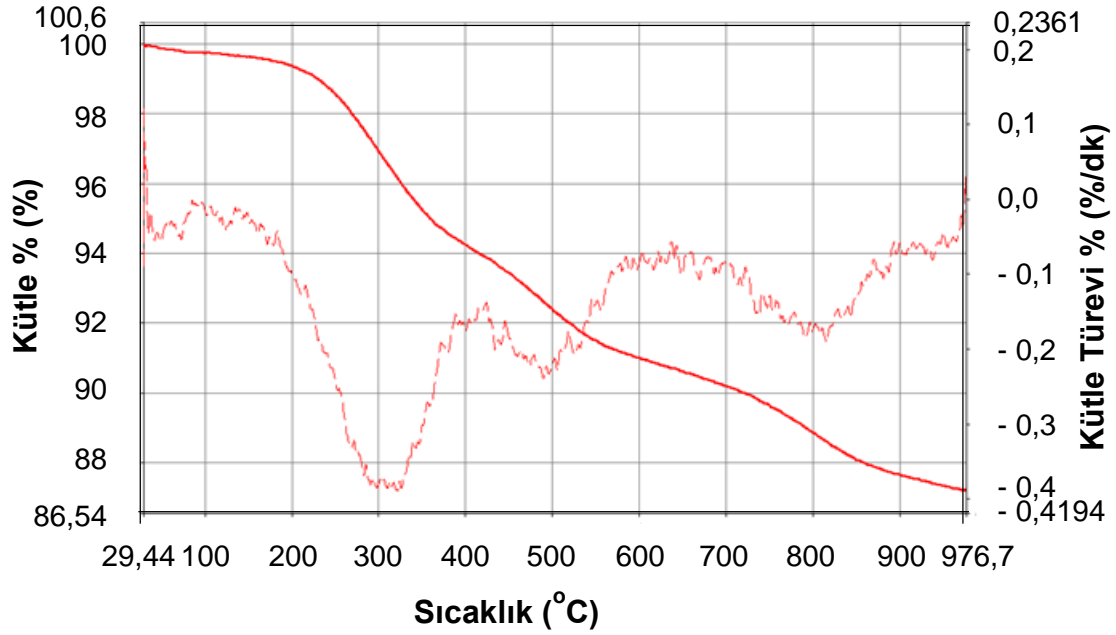
Şekil 4.32. pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



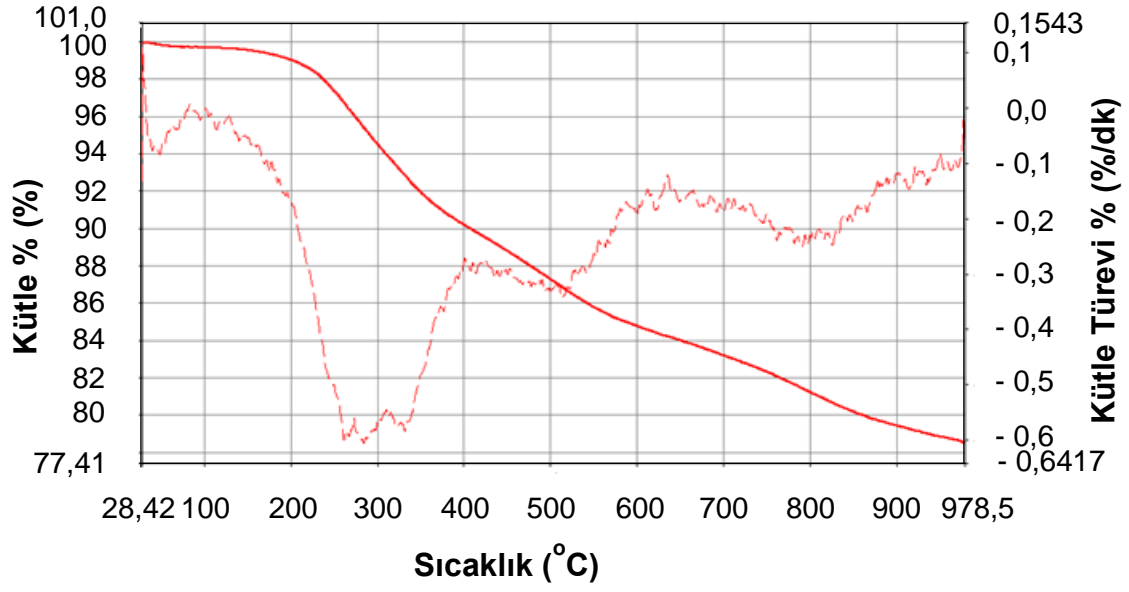
Şekil 4.33. pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



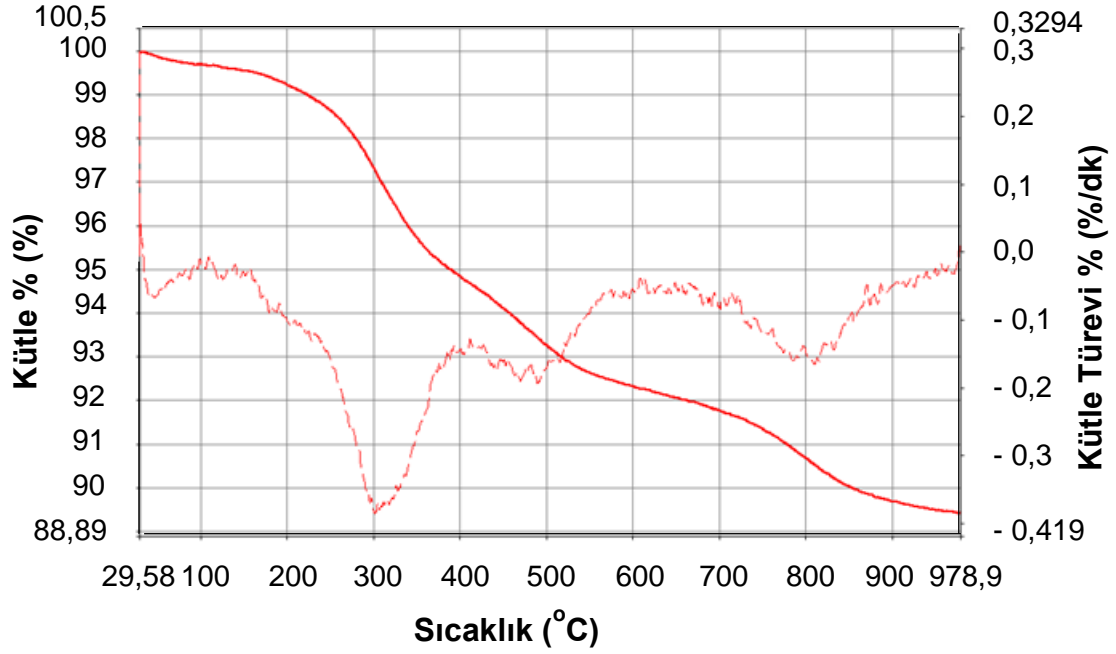
Şekil 4.34. pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



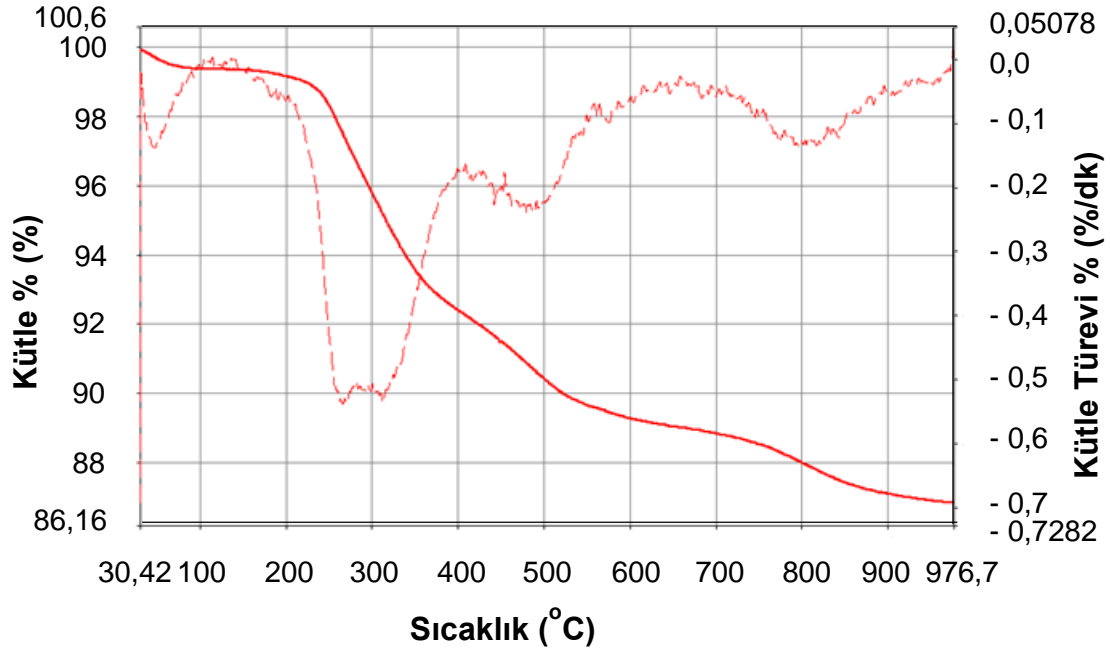
Şekil 4.35. pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



Şekil 4.36.pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



Şekil 4.37.pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı



Şekil 4.38.pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentinin Termogramı

#### 4.3.1.2 Tartışma

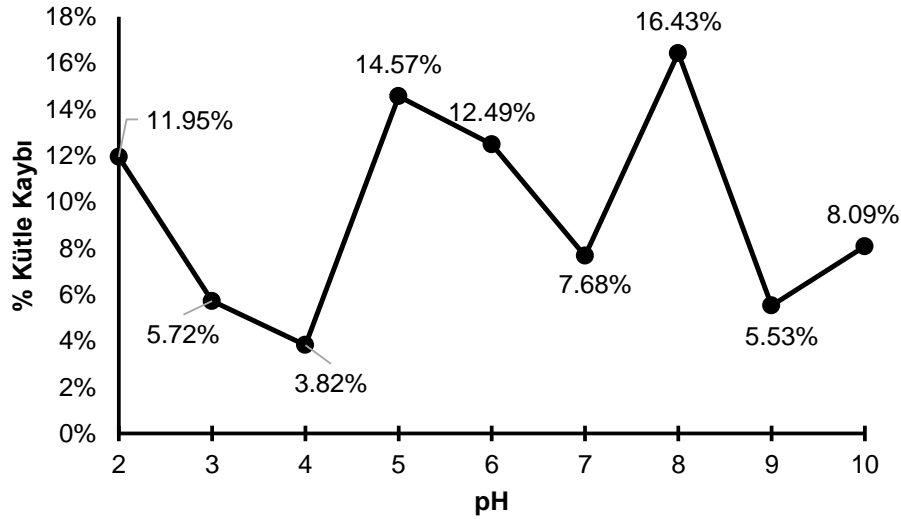
Bütün pH değerlerinde yapılan kaplamalardan elde edilen toplam kütle kayıpları yüzdesi Çizelge 4.4'tedir.

Çizelge 4.4. Bütün pH değerlerinde Üretilen Kombinasyon Pigmentleri İçin Toplam Kütle Kaybı Yüzdeleri

Numune	% Kayıp
Mt	4,983
Mta2	16,931
Mta3	10,705
Mta4	8,805
Mta5	19,550
Mta6	17,476
Mta7	12,660
Mta8	21,409
Mta9	10,512
Mta10	13,072

Mika/titanya/antosiyenin pigmentine ait kütle kayıplarından, mika/titanya pigmentine ait kütle kayıpları çıkartılarak hesaplanan değerler, mika/titanya pigmentine yapılan toplam kaplama miktarı olarak yorumlanmıştır. Bu hesaplama ile elde edilen antosiyenin miktarlarının, kaplama ortamının pH derecesine bağlı olarak çizilen grafiği Şekil 4.39'dadır.





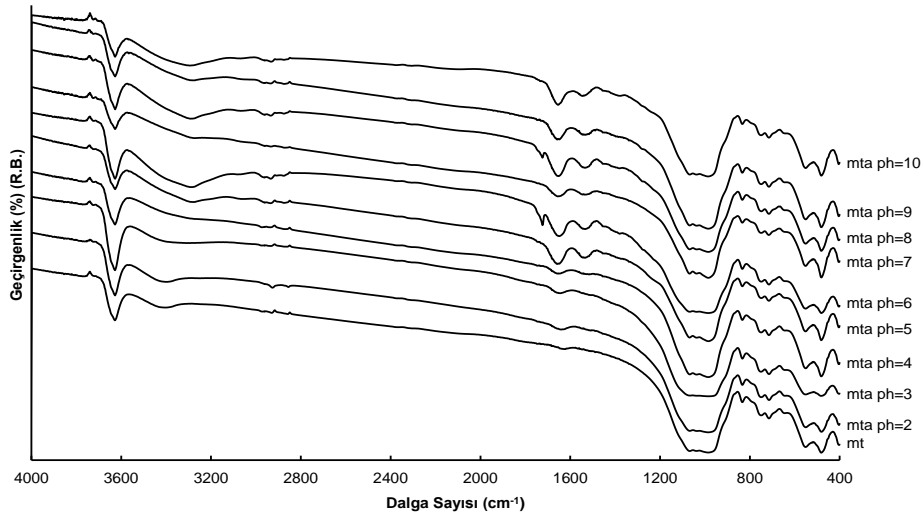
Şekil 4.39. Kombinasyon Pigmentlerinden Ayrıldığı Hesaplanan Antosiyanin Miktarının pH Derecesine Göre Değişimi

Bu grafiğe göre mika/titanya pigmenti üzerine en çok molekülün kaplandığı pH derecesi 8 olup, en az kaplama gerçekleşen pH dereceleri sırasıyla pH=4, pH=9, pH=3 ve pH=7'dir. Geriye kalan komplekslerde antosiyanin ağırlığı, toplam pigment ağırlığının % 10'undan fazladır.

#### 4.3.2 Mika/Titanya/Antosiyanin Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrometrisiyle İncelenmesi

##### 4.3.2.1 Bulgular

Yapılan ölçümler sonucunda mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentlerine ait kızılötesi spektrumları Şekil 4.40'tadır.



Şekil 4.40. Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde  $3630 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen soğurma şiddetinde pH derecesinden bağımsız artış ve azalışlar görülmektedir. Ancak soğurma konumunda hiç bir kayma olmamaktadır.

Mika/titanya için 3390  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan su moleküllerinden kaynaklanan O-H gerilmesine ait soğurma, mika/titanya/antosiyenin spektrumlarında da gözlenmektedir. Ancak mika/titanya/antosiyenin spektrumlarında gözlenen bu soğurma pH değeri arttıkça yayvanlaşmakta, pH=5 değerinden itibaren sağa kaymakta ve daha büyük bir soğurma olarak ortaya çıkmaya başlamaktadır.

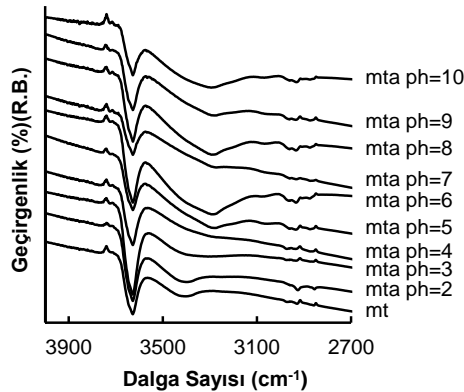
Mika/titanya için 3000  $\text{cm}^{-1}$ -2800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında gözlenen çok belirsiz iki soğurma, mika/titanya/antosiyenin spektrumlarında pH=2 değerinden itibaren belirginleşmekte, pH artışıyla bu bölgedeki soğurmaların belirginlikleri ve sayıları artmaktadır.

1700  $\text{cm}^{-1}$ -1500  $\text{cm}^{-1}$  arasında; antosiyenin moleküllerinin benzopirilyum halkasına ait aromatik düzlem içi, asil gruplarından ve C halkası oksijeninden kaynaklanan gerilmelerinin gözlemlendiği bölgede ortaya çıkan ve özellikle pH=5 değerinden itibaren belirginleşen bir soğurma gözlenmektedir.

Mika/titanya için 1620  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan su molekülüne ait O-H bükülmesinden kaynaklanan soğurma, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumlarında pH değeri arttıkça şiddetlenmektedir. Ayrıca pH artışına paralel olarak yeni soğurmalar ortaya çıkmaktadır.

#### 4.3.2.2 Tartışma

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentleri için 3700  $\text{cm}^{-1}$ -2700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesi Şekil 4.41'dedir.

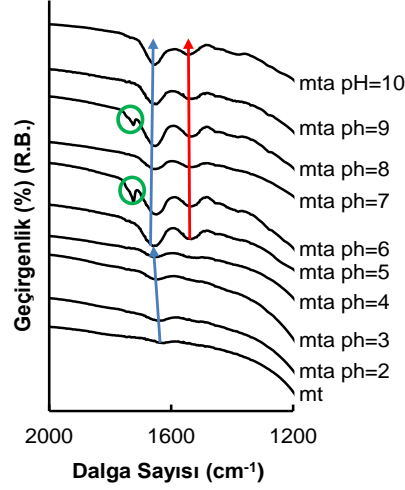


Şekil 4.41. Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 3700  $\text{cm}^{-1}$ -2700  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesi

Bu inceleme sonucunda pH=5 değerinden itibaren 3062  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında yeni bir soğurmanın ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, asidik

değerler için  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarındaki soğurma,  $\text{pH}=5$  değerinden itibaren  $3250\text{ cm}^{-1}$  yakınına kaymıştır. Ayrıca mika/titanya pigmentinde bulunmayan çok küçük bir soğurma  $\text{pH}=2$  değerinden itibaren bütün kaplamalarda  $3718\text{ cm}^{-1}$  değerinde ortaya çıkmaktadır.

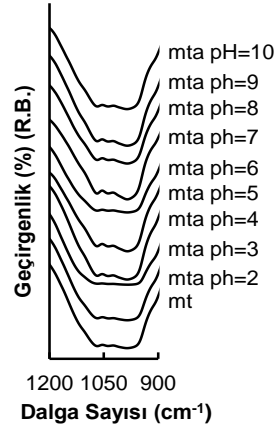
Mika/titanya/antosiyanın kombinasyon pigmentleri için  $2000\text{ cm}^{-1}$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesi Şekil 4.42'dedir.



Şekil 4.42. Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının  $2000\text{ cm}^{-1}$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  Bölgesi

Bu bölgede mika/titanya için  $1620\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan soğurma, kaplamaların etkisiyle şiddetini arttırmakta ve  $\text{pH}=5$  değerine kadar sola kaymaktadır.  $\text{pH}=5$  değerinden sonra soğurmanın şiddeti artmakta ve sola kayma durmaktadır. Ayrıca  $\text{pH}=5$  değerinden itibaren  $1530\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında yeni bir soğurma ortaya çıkmakta ve daha bazik değerlerde varlığını sürdürmektedir.  $\text{pH}=6$  ve  $\text{pH}=8$  değerlerinde,  $1720\text{ cm}^{-1}$  civarında keskin bir soğurma gözlemlenmekte olup, bu soğurma diğer  $\text{pH}$  değerlerinde gözlenmemektedir.

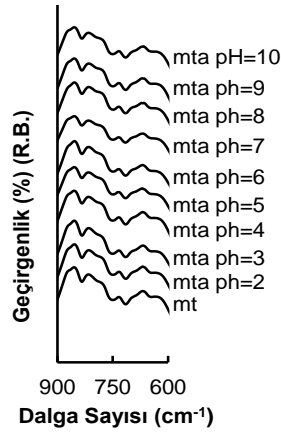
Mika/titanya/antosiyanın kombinasyon pigmentleri için  $1200\text{ cm}^{-1}$ - $900\text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesi Şekil 4.43'tedir.



Şekil 4.43.Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 1200  $\text{cm}^{-1}$ -900  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesi

Bu bölgede 1100  $\text{cm}^{-1}$ -1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığındaki soğurmalar belirginleşmekte, ancak konumlarında bir değişim olmamaktadır.

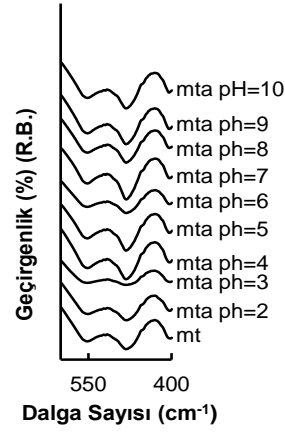
Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentleri için 900  $\text{cm}^{-1}$ -600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesi Şekil 4.44'tedir.



Şekil 4.44.Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 900  $\text{cm}^{-1}$ -600  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesi

900  $\text{cm}^{-1}$ -600  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesinde, pH veya antosiyenin kaplanmasıyla etkisiyle hiç bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir.

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentleri için 600  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında kalan spektrum bölgesi Şekil 4.45'tedir.



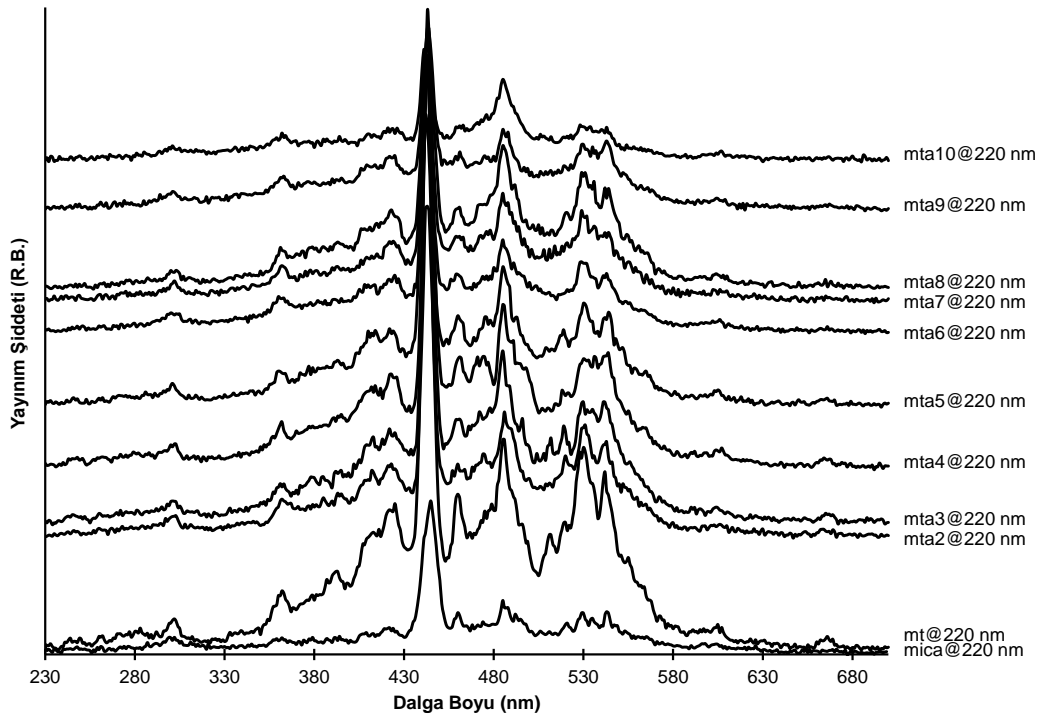
Şekil 4.45. Kombinasyon Pigmentlerinin Kızılötesi Spektrumlarının 600  $\text{cm}^{-1}$ -400  $\text{cm}^{-1}$  Bölgesi

Bu bölgede, tüm pH değerlerinde iki soğurma gözlenmektedir. Bu soğurmaların her ikisinin de dalga sayısı değişmemektedir. Buna karşın 550  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan soğurma tüm kaplamalarda biçimsel olarak aynı kalmaktadır. 480  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki soğurmanın yayvanlığı azalmakta ve keskinliği artmaktadır.

### 4.3.3 Mika/Titanya/Antosiyenin Pigmentlerinin Flüoresans Spektrometrisiyle İncelenmesi

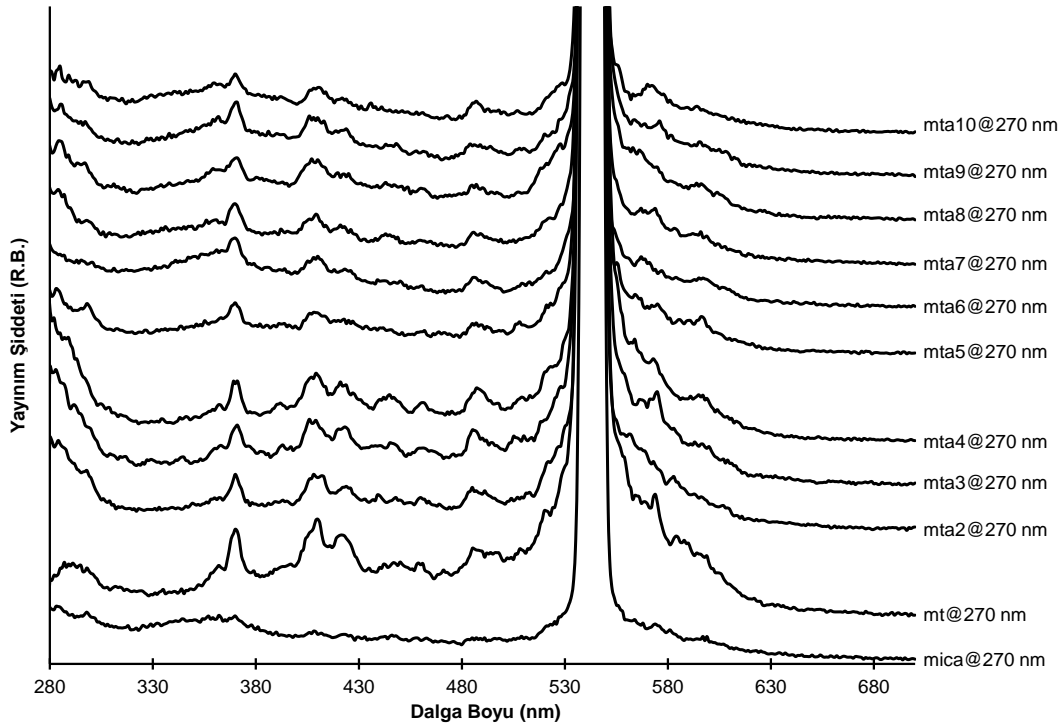
#### 4.3.3.1 Bulgular

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerinin flüoresans yayınımlarının pH derecesine göre değişleri Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'dadır.



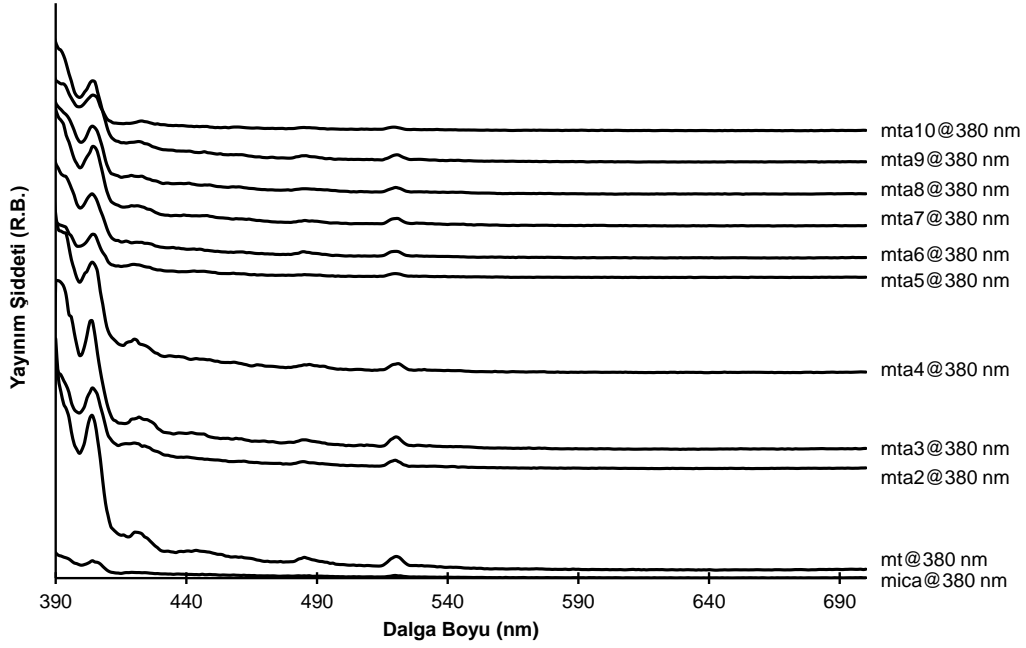
Şekil 4.46. Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

Şekil 4.46 ile Şekil 4.47'de verilen 220 nm ve 270 nm uyarmaları sonucu elde edilen mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerinin flüoresans yayınım spektrumlarında; mika üzerine kaplanan TiO<sub>2</sub> tabakası mika yayınımını arttırmakta, mika/titanya pigmenti üzerine antosiyenin moleküllerinin kaplaması ise yayınım şiddetlerini düşürmektedir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerinin yayınım spektrumları genel olarak aynı karakte de görünse de 220 nm uyarmasında 370 nm-410 nm ve 480 nm-530 nm dalga boyları arasında oluşan yayınım bantlarında bazı değişiklikler olduğunu ifade etmek mümkündür. Ayrıca 670 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayınım bandı pH=5 değerinden itibaren gözlenememektedir.



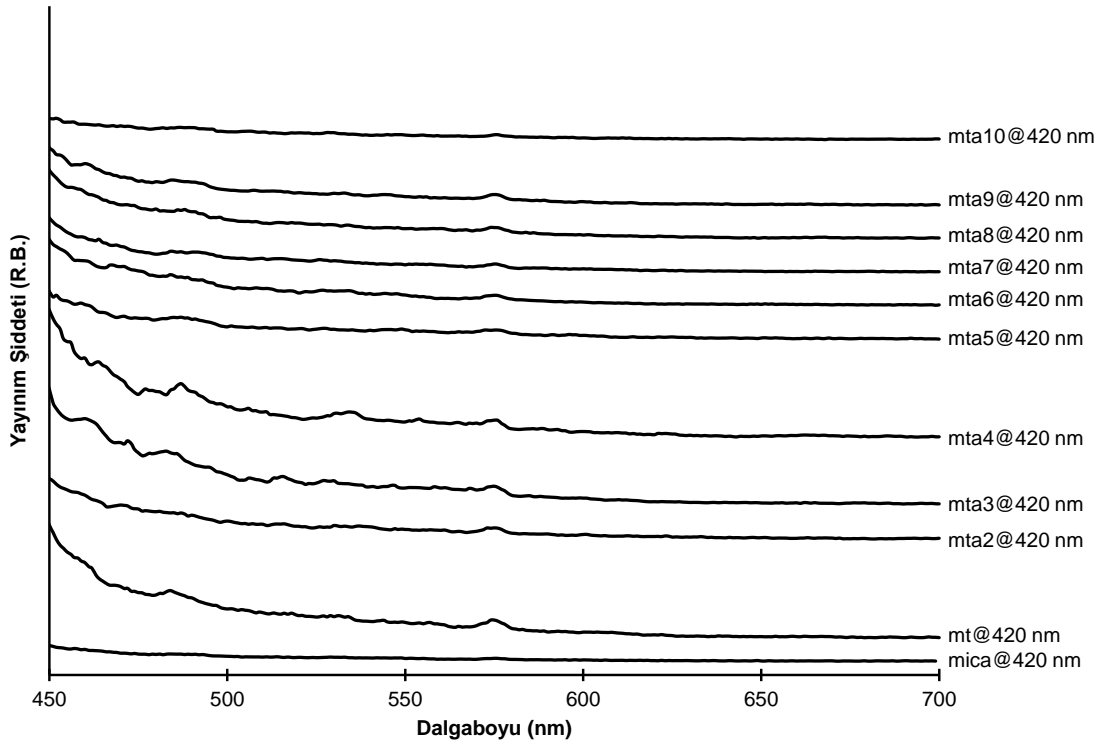
Şekil 4.47. Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

270 nm uyarması ile elde edilen spektrumlarda, 400 nm-430 nm dalga boyları aralığında ortaya çıkan bantlarda pH derecesine bağlı değişimler gözlenmektedir. 430 nm-480 nm dalga boyları arasında düşük pH değerlerinde belirgin olmayan bazı bantlar pH=5 değerine kadar belirginleşmekte, daha yüksek pH değerlerinde ise belirginliklerini yitirmektedirler.



Şekil 4.48.Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

Şekil 4.48 ile Şekil 4.49'da verilen 380 nm ve 420 nm uyarmaları ile elde edilen mika/titanya/antosiyanın kombinasyon pigmentlerinin flüoresans yayınım spektrumlarında; 380 nm uyarması ile yeni yayınım bantları ortaya çıkmamakta, mevcut yayınım şiddetlerinde değişimler olmaktadır.



Şekil 4.49.Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Elde Edilen Flüoresans Yayınım Spektrumları

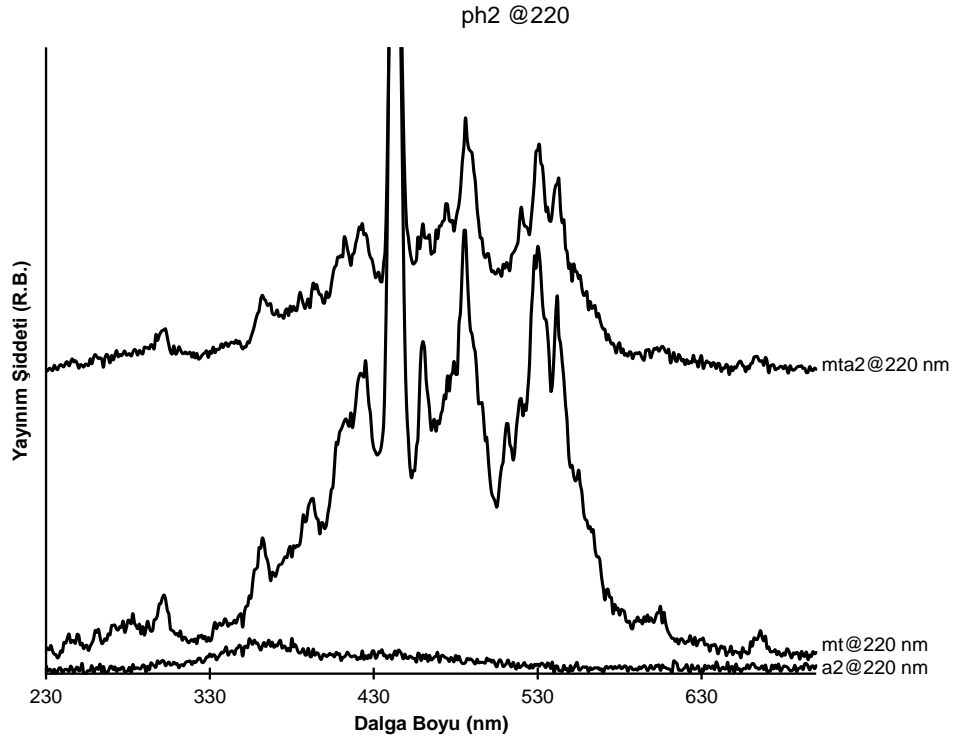
420 nm uyarımında ise 450 nm-500 nm aralığında pH=5 değerine kadar bazı bantlar oluşmakta ve belirginleşmekte, pH=5 değerinden sonra bu bantlarda kaymalar olmakta ve belirginliklerini kaybettikleri gözlenmektedir.

#### 4.3.3.2 Tartışma

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerine ait yayılım spektrumlarındaki pH değerine bağlı değişimleri yorumlayabilmek için, her bir pH değerinde antosiyenin, mika/titanya ve mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerinden 220 nm, 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarımlarıyla elde edilen yayılım spektrumları incelenmiştir.

- pH=2 için yayılım spektrumlarının karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=2 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.50'dedir.



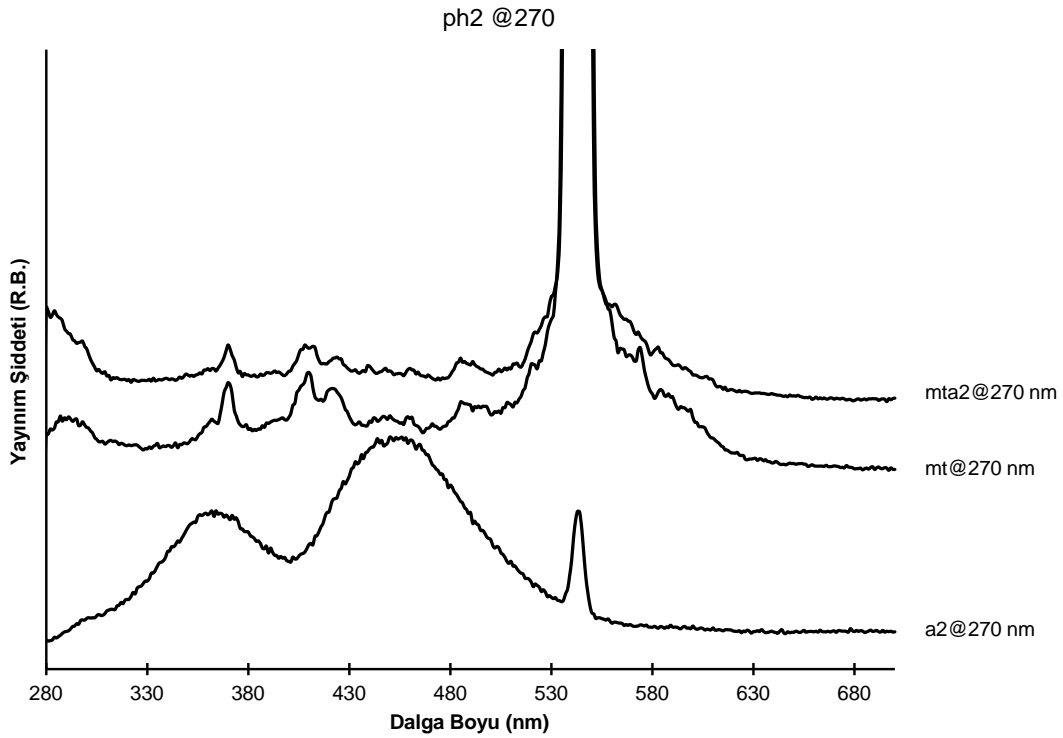
Şekil 4.50. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumundaki yayılımın şiddetleri, mika/titanya pigmenti spektrumundaki yayılımın şiddetlerine göre azalmıştır. Antosiyenin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında oluşturduğu



zayıf yayılım bandının etkisi; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin spektrumunda, mika/titanya için aynı bölgede ortaya çıkmış olan bandın şiddet kaybederek kırmızı bölgeye doğru kayması olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca 230 nm-300 nm arasında mika/titanya için gözlenen pek çok bandın mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin spektrumunda ortadan kalktığı görülmüştür. Mikaya ait karakteristik yayınımlarda dalga boyu kayması olmamakla birlikte, 475 nm dalga boyunda yeni bir yayılım maksimumunun ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=2 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.51'dedir.

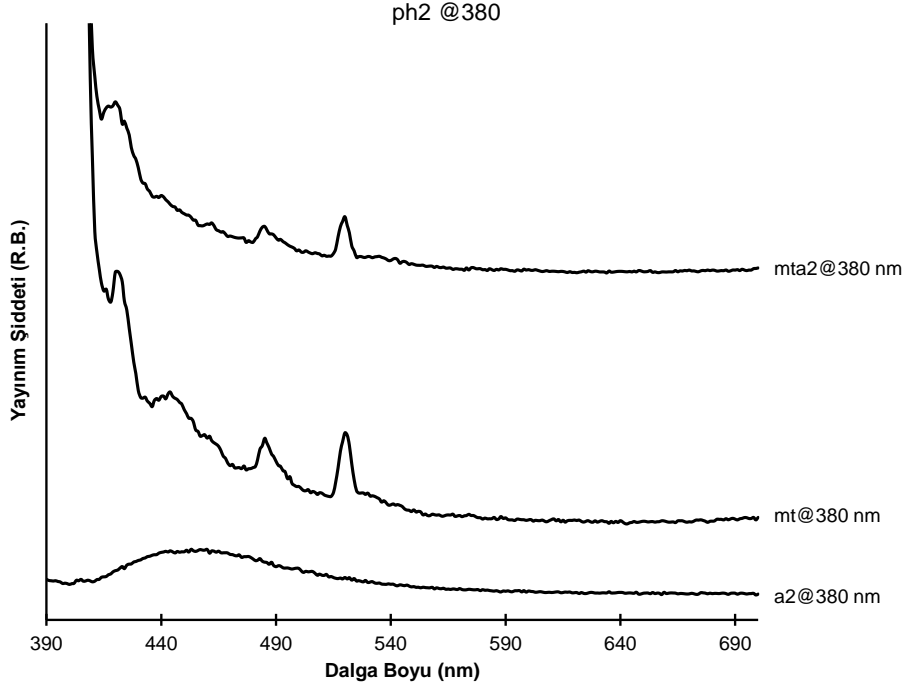


Şekil 4.51. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmenti için 411 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda ikiye bölünmeye başladığı gözlemlenmiştir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 578 nm dalga boyunda gözlenen yayılım bandının ortadan kalktığı görülmüştür. Mika/titanya pigmenti için geriye kalan tüm yayınımların şiddetlerinin,

mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azaldığı belirlenmiştir.

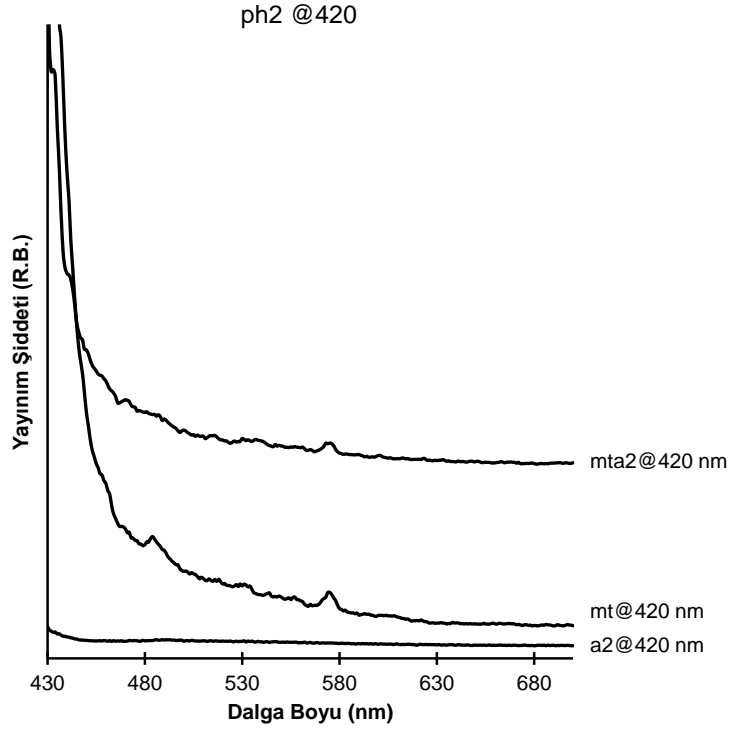
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=2 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.52'dedir.



Şekil 4.52. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmenti için 445 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda ortadan kalktığı gözlenmiştir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 485 nm ve 520 nm dalga boylarında gözlenen yayılım şiddetlerinin ise, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azaldığı görülmüştür.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=2 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.53'tedir.

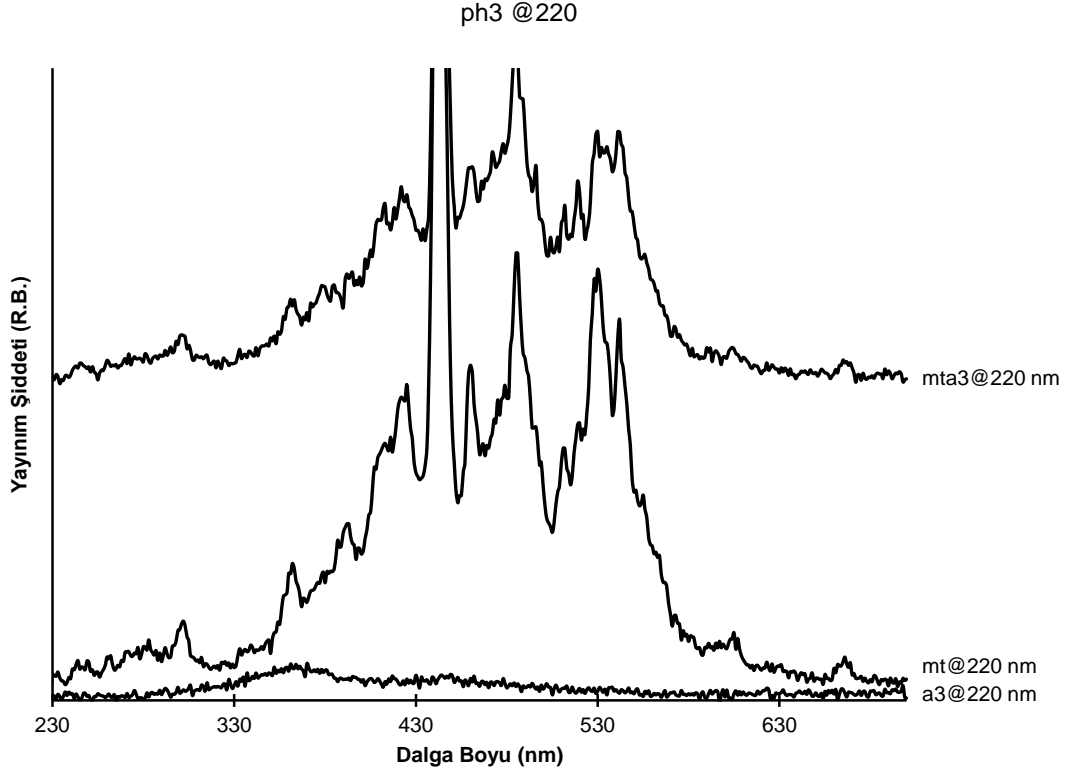


Şekil 4.53. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=2 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentine ait spektrumda 420 nm uyarmasıyla üretilen bir yayılım olmamakla birlikte mika/titanya pigmenti için 485 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda ortadan kalktığı gözlenmiştir.

- pH=3 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

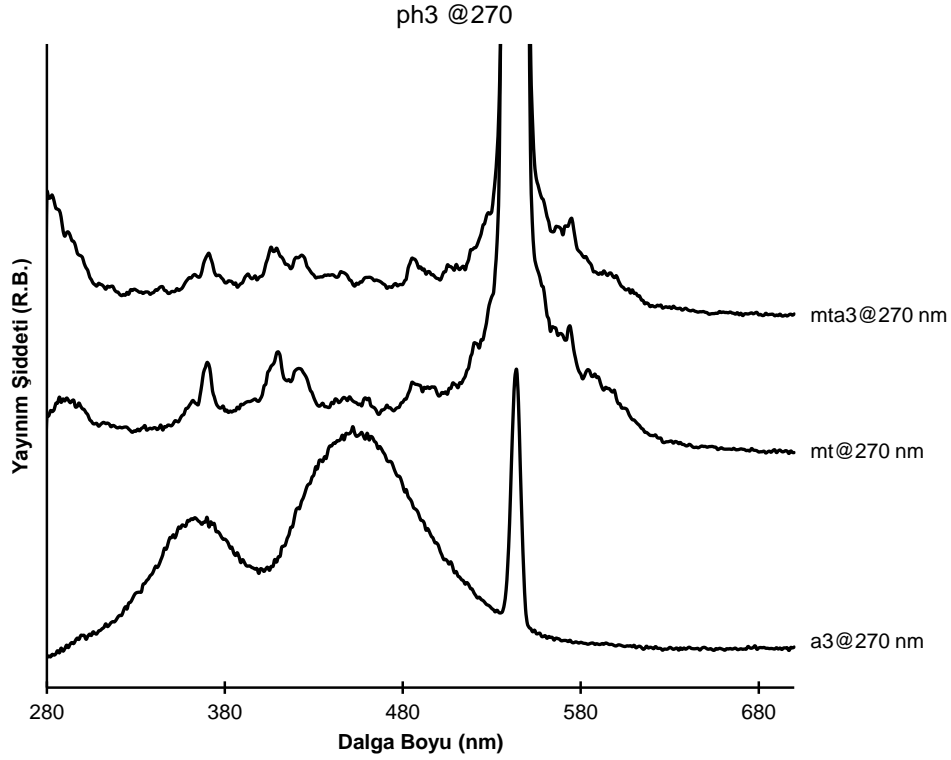
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=3 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.54'tedir.



Şekil 4.54. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bu uyarmayla antosiyanin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım ürettiği belirlenmiştir. Mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetine göre daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Bu zayıflamanın antosiyanin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Mika/titanya pigmenti için 393 nm ve 389 nm dalga boylarındaki yayınımların birbirine oranı büyük iken, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinde bu oran azalmıştır. Aynı davranış 416 nm ve 426 nm dalga boylarında oluşan yayınımlarda da gözlenmiştir. Mika/titanya için 461 nm ve 485 nm dalga boylarında ortaya çıkan yayınımların şiddetlerinde belirgin bir azalma görülmüş, ayrıca mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinde 475 nm dalga boyunda yeni bir yayılım ortaya çıkmıştır.

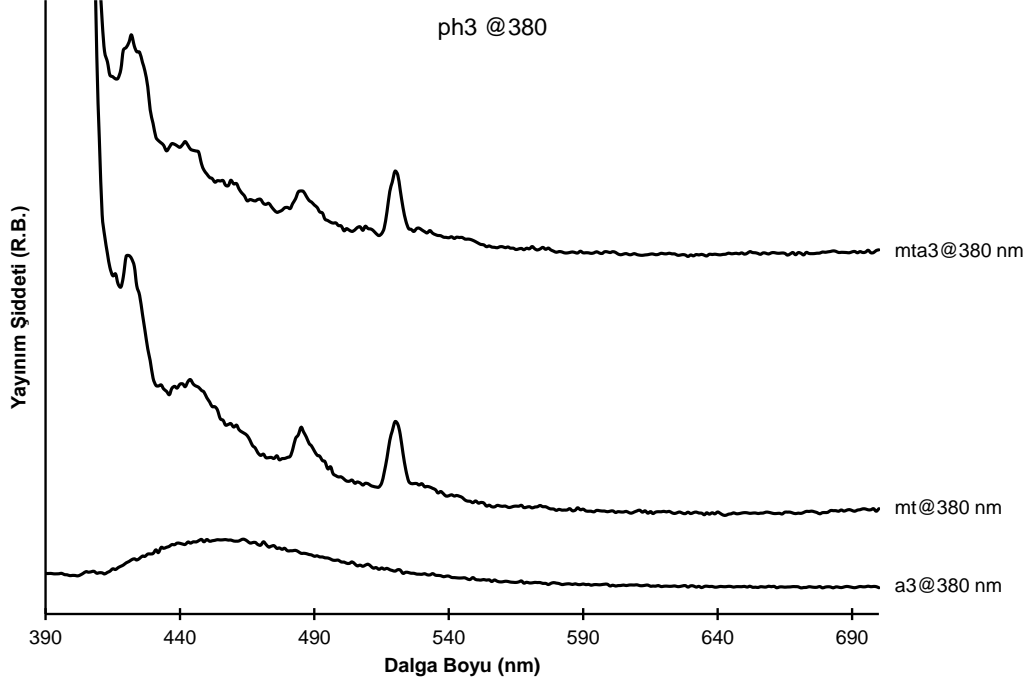
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=3 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.55'tedir.



Şekil 4.55. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 411 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda ikiye bölünmeye başladığı gözlemlenmiştir. Mika/titanya pigmenti için geriye kalan tüm yayınımların şiddetlerinin, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azaldığı belirlenmiştir.

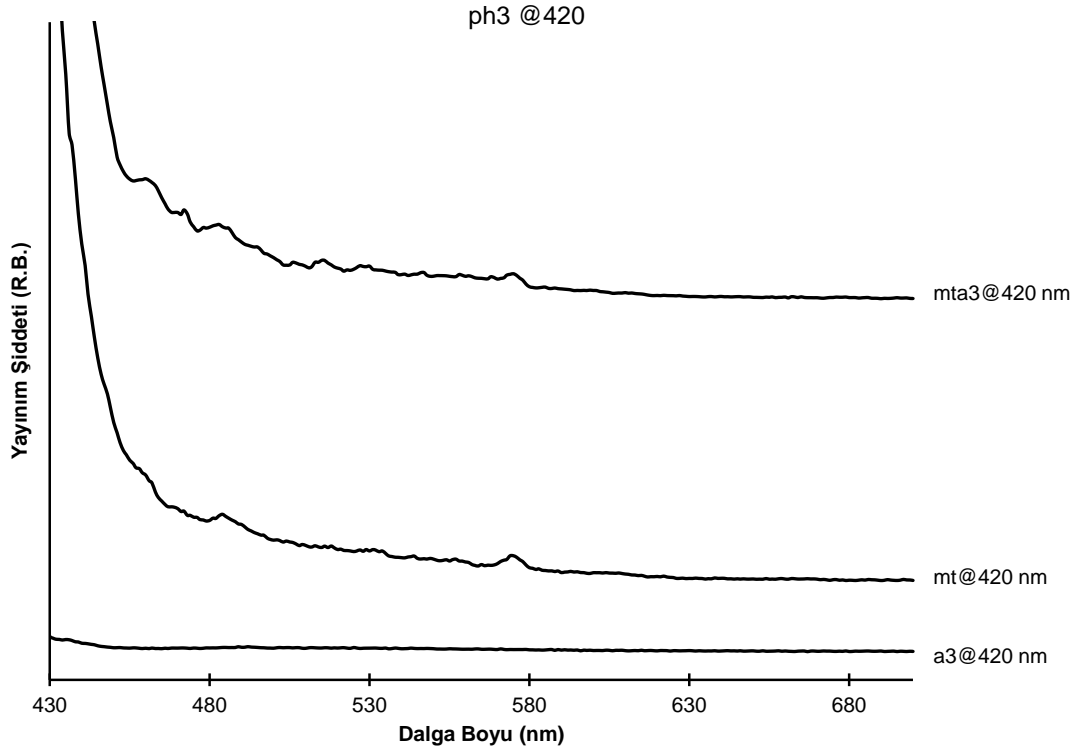
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=3 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.56'dadır.



Şekil 4.56. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmentinin spektrumunda 480 nm dalga boyuna kadar olan yayınımların mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin spektrumunda belirginleştiği, ancak 485 nm ile 520 nm dalga boylarında gözlenen iki yayılım bandının şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=3 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.57'dedir.

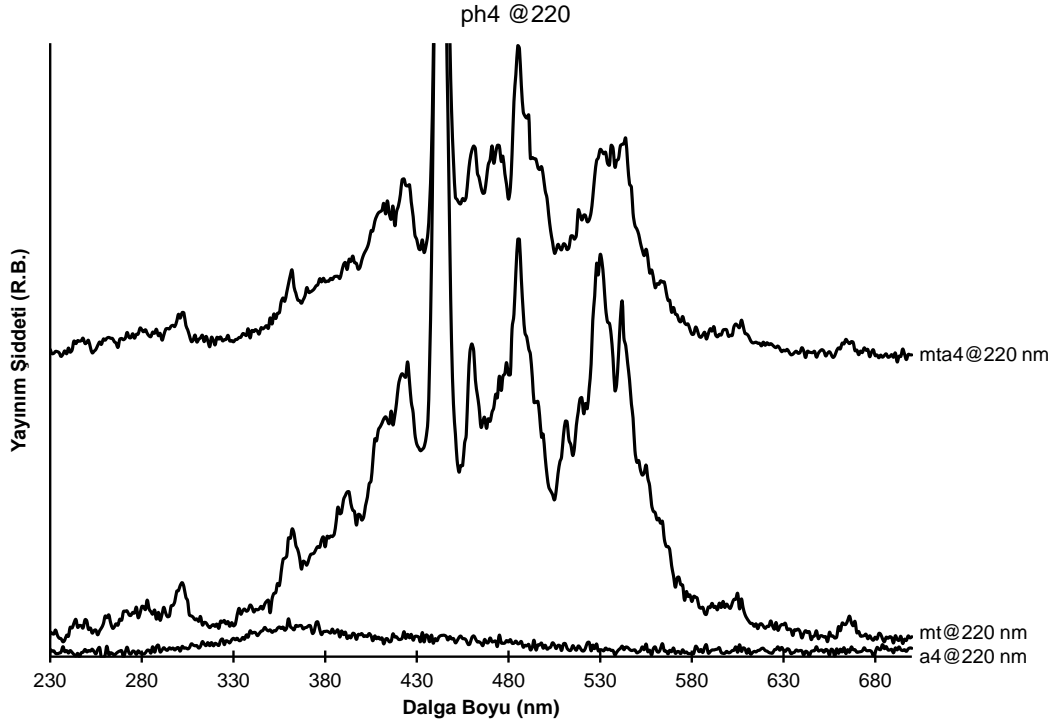


Şekil 4.57. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=3 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmenti için 461 nm dalga boyunda bir omuz olarak ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda yayılım şiddeti artarak belirgin bir yayılım sinyaline dönüştüğü, 484 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılımın şiddetinin arttığı ve bu yayılım bandı ile 576 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandı arasında irili ufaklı yeni yayınımların oluştuğu gözlenmiştir. 576 nm dalga boyunda oluşan yayılımın şiddeti ise az miktarda artmıştır.

- pH=4 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=4 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.58'dedir.

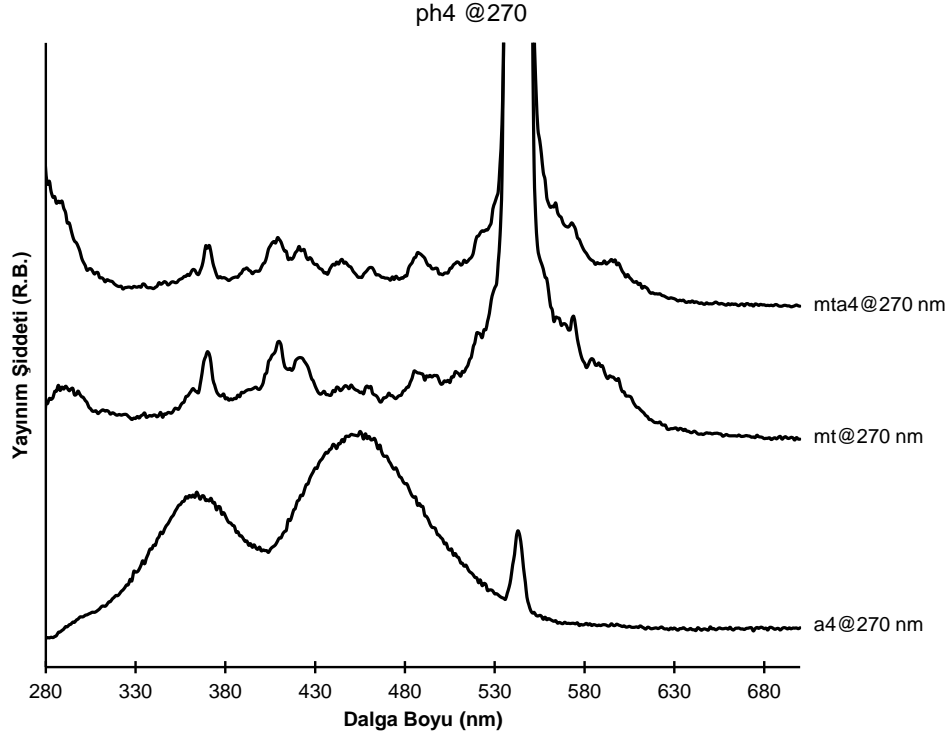


Şekil 4.58. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bu uyarımla antosiyanin pigmenti 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım üretmektedir. Mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetlerinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetlerine göre daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Bu zayıflamanın antosiyanin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mika/titanya pigmenti için 389 nm ve 393 nm dalga boylarındaki yayınımların birbirine oranı büyük iken, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinde bu iki yayılımın şiddeti yaklaşık olarak eşittir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 426 nm dalga boyundaki yayılım, 416 nm dalga boyundaki yayıma göre çok daha şiddetliyken, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda bu iki yayılımın şiddetinin birbirine oranı azalmıştır. Mika/titanya pigmenti için 461 nm ve 485 nm dalga boylarında ortaya çıkan yayınımların şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir, ayrıca mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentinde 475 nm dalga boyunda yeni bir yayılımın ortaya çıkmakta olduğu belirlenmiştir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 548 nm ve 541 nm dalga boylarında ortaya çıkan yayınımların şiddetlerinin azalarak hemen hemen aynı seviyeye gelmekte olduğu görülmüştür.



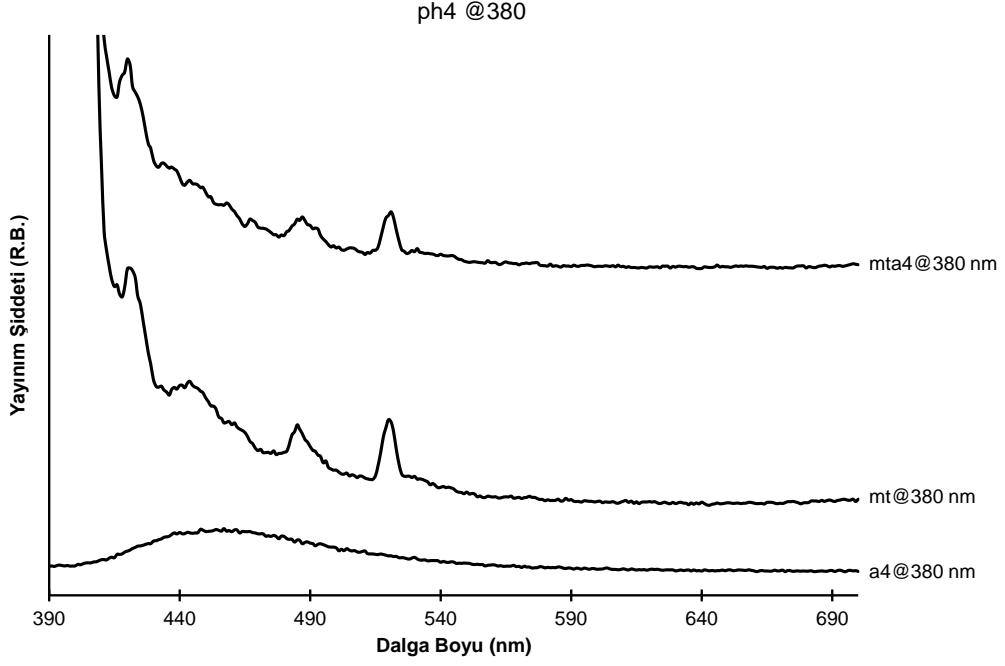
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=4 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.59'dadır.



Şekil 4.59. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 411 nm dalga boyunda ortaya çıkan yayılım bandının, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda ikiye bölündüğü gözlenmiştir. Ayrıca 448 nm dalga boyu civarında bulunan üç farklı yayılım sinyalinin birleşerek, tek ve daha yüksek şiddete sahip bir yayılım sinyali oluşturduğu görülmüştür. Mika/titanya pigmenti için geriye kalan tüm yayınımların şiddetlerinin, mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azaldığı belirlenmiştir.

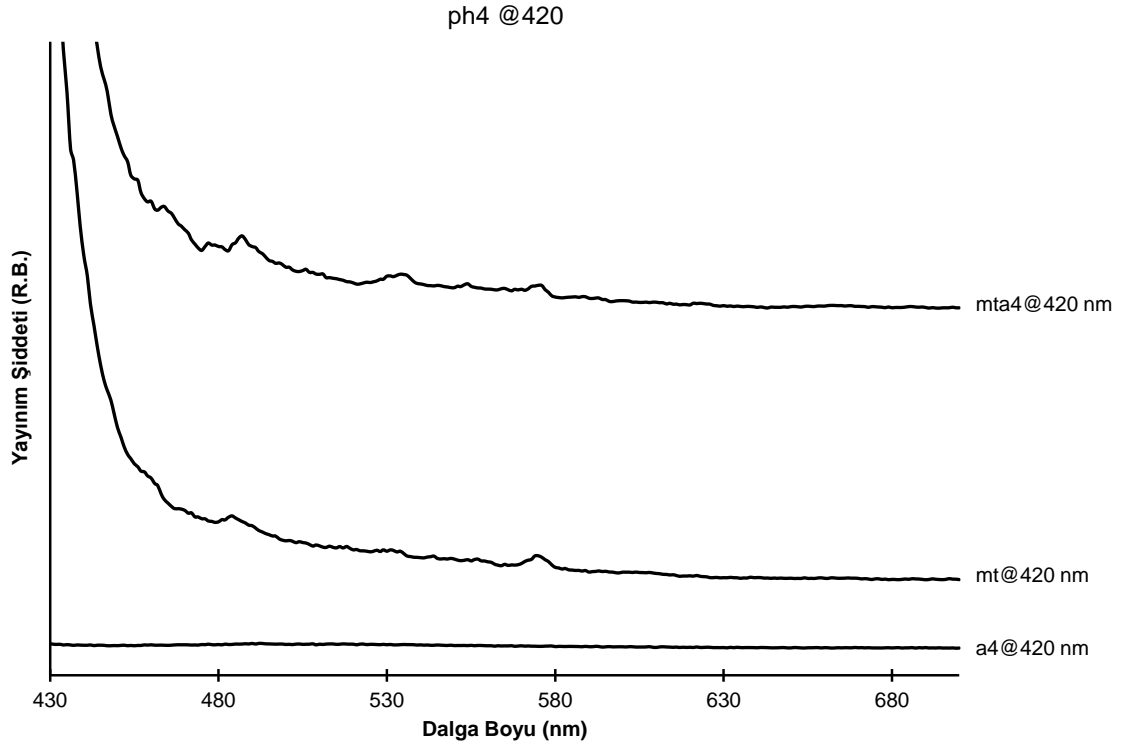
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=4 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.60'tadır.



Şekil 4.60. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=4 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarmasıyla üretilen yayınım spektrumları Şekil 4.61'dedir.

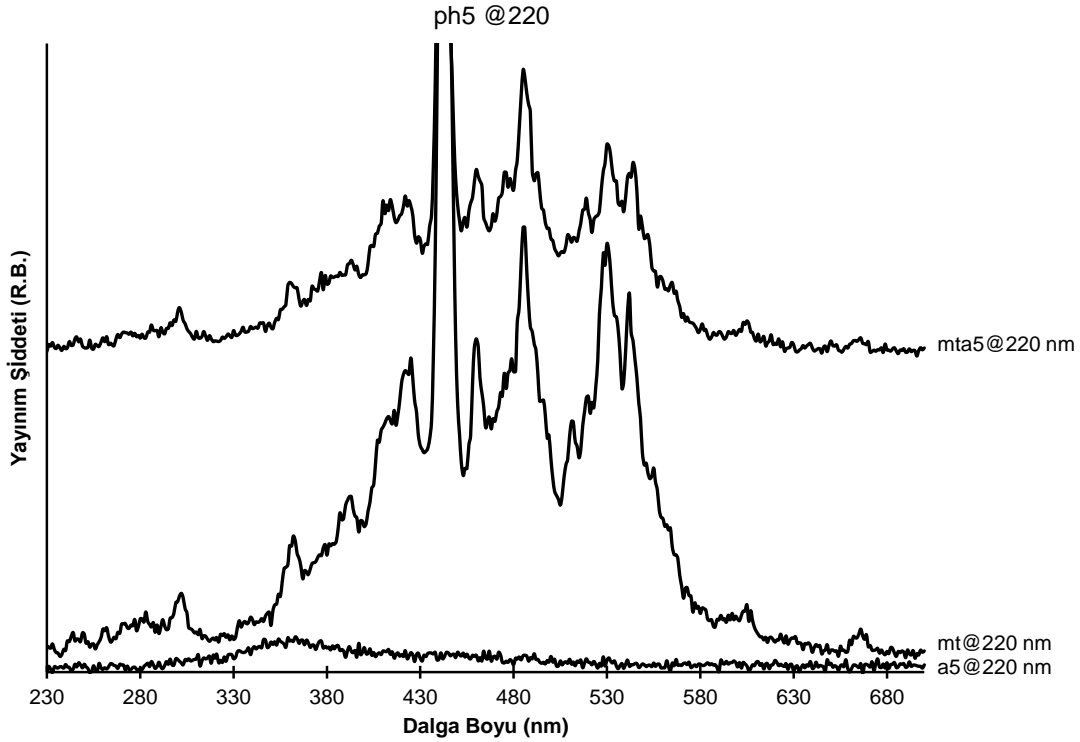


Şekil 4.61. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=4 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti spektrumunda 488 nm dalga boyunda şiddeti artan yayınıma kadar, mika/titanya pigmenti spektrumunda gözlenmeyen düşük şiddetli yeni sinyallerin ortaya çıktığı görülmüştür. Mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti spektrumunda 535 nm dalga boyunda, mika/titanya pigmenti spektrumunda gözlenmeyen yeni bir yayılım oluşmakta olduğu, ayrıca 572 nm dalga boyunda gözlemlenen yayılımın şiddetinde ufak bir azalma olduğu belirlenmiştir.

- pH=5 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

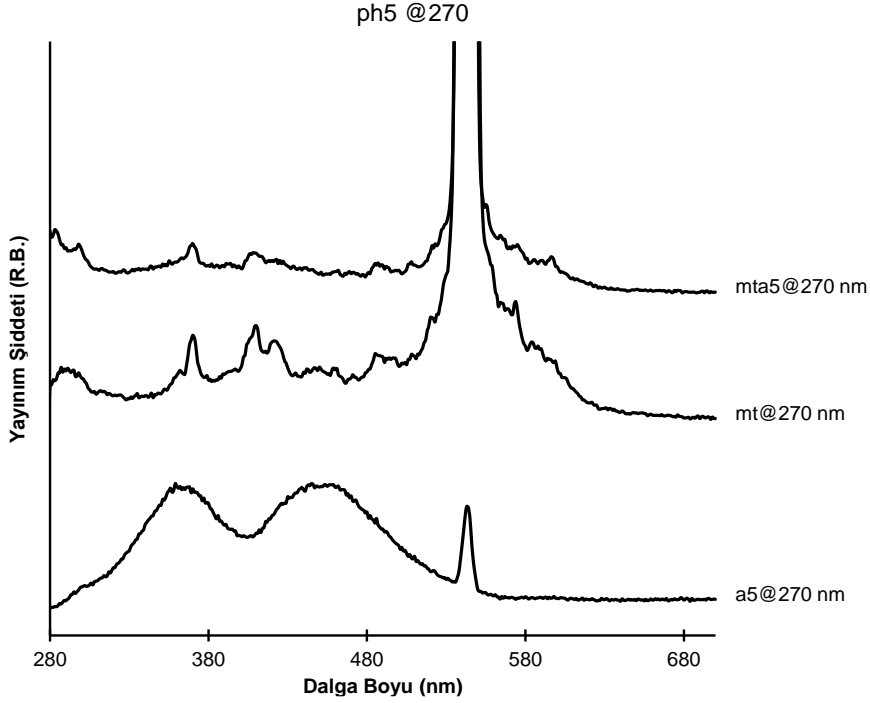
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=5 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.62'dedir.



Şekil 4.62. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

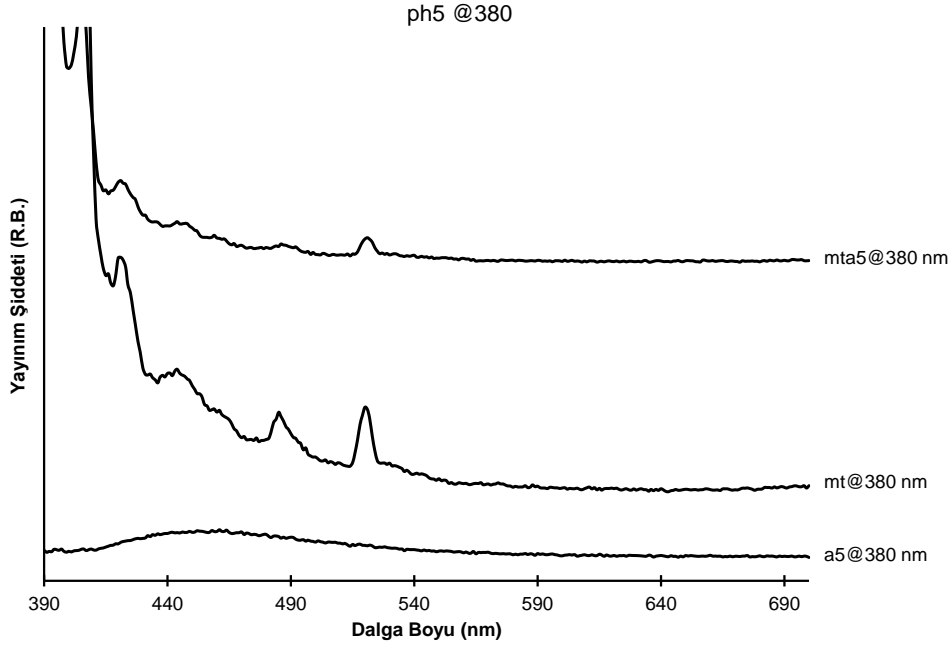
Bu uyarmayla antosiyenin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım ürettiği belirlenmiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetlerinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetlerine göre daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Bu zayıflamanın antosiyenin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mika/titanya pigmenti için 389 nm ve 393 nm dalga boylarındaki yayınımların birbirine oranı büyük iken, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda bu iki yayılımın şiddeti yaklaşık olarak eşittir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 391 nm, 461 nm, 485 nm, 530 nm ve 542 nm dalga boyunlarında ortaya çıkan yayınımların şiddetleri, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda belirgin bir azalma göstermiştir. Ayrıca sırasıyla; 411 nm yayılımı ile buna göre çok daha şiddetli olan 423 nm yayılımının şiddetleri ve 530 nm ile 542 nm dalga boylarında gözlenen yayınımların azalan şiddetleri hemen hemen eşitlenmektedir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda, 475 nm dalga boyunda mika/titanya pigmenti spektrumunda gözlenmeyen yeni bir yayılımın ortaya çıkmakta olduğu belirlenmiştir.

Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=5 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.63'tedir.



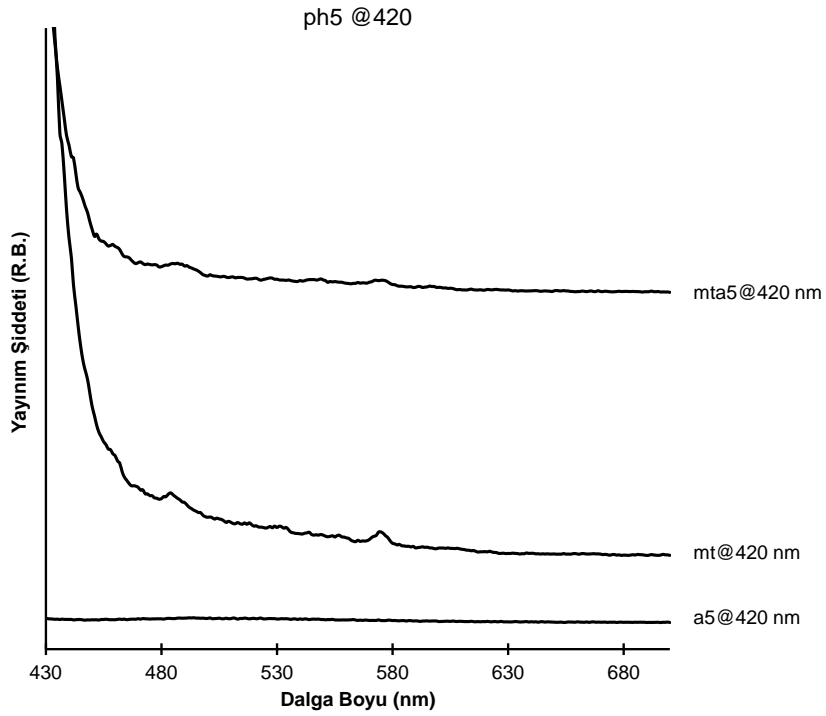
Şekil 4.63. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=5 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.64'tedir.



Şekil 4.64. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=5 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarmasıyla üretilen yayınım spektrumları Şekil 4.65'tedir.

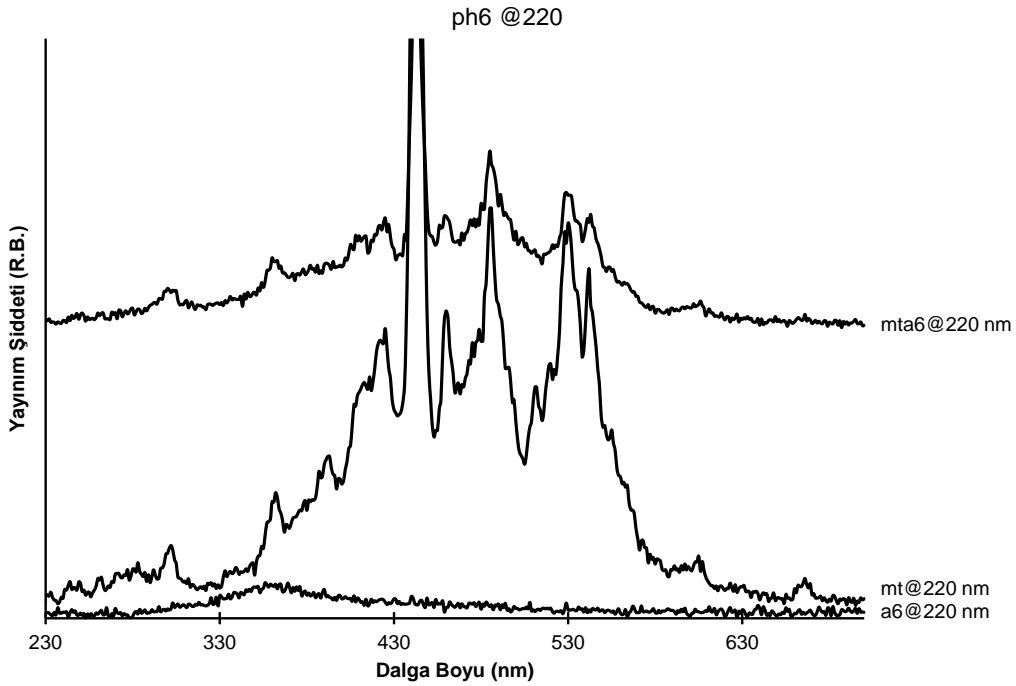


Şekil 4.65. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=5 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.63, 4.64, 4.65'te sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarılarında; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

- pH=6 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=6 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarısıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.66'dadır.



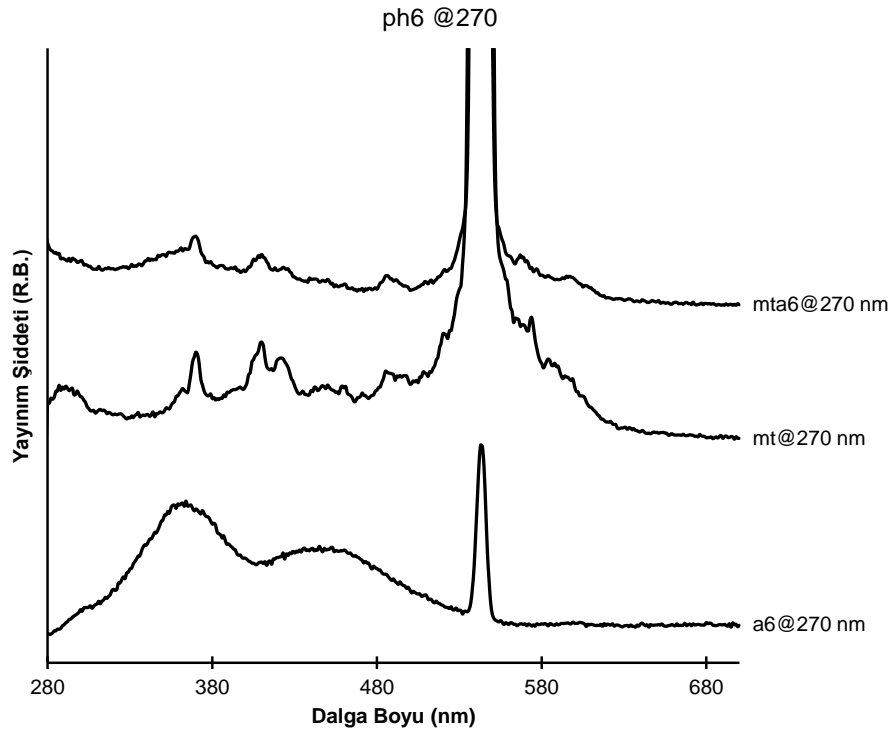
Şekil 4.66. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bu uyarımla antosiyenin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım ürettiği belirlenmiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetlerinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetlerine göre daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Bu zayıflamanın antosiyenin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mika/titanya pigmenti için 393 nm dalga boyuna kadar gözlenen tüm yayınımların şiddetlerinin mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azalmakta olduğu, 393 nm ve ayrıca 667 nm dalga boylarındaki yayınımların ise kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca sırasıyla; 413 nm yayınımları ile buna göre çok daha şiddetli olan 421 nm

yayınımının şiddetleri ve 525 nm ile 541 nm dalga boylarında gözlenen yayınımın azalan şiddetleri, hemen hemen eşitlenmektedir.

Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 461 nm ve 485 nm dalga boyunlarında ortaya çıkan yayınımın şiddetleri, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda belirgin bir azalma göstermiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda, mika/titanya pigmenti spektrumunda gözlenmeyen 475 nm dalga boyunda omuz biçiminde yeni bir yayılım ortaya çıkmıştır.

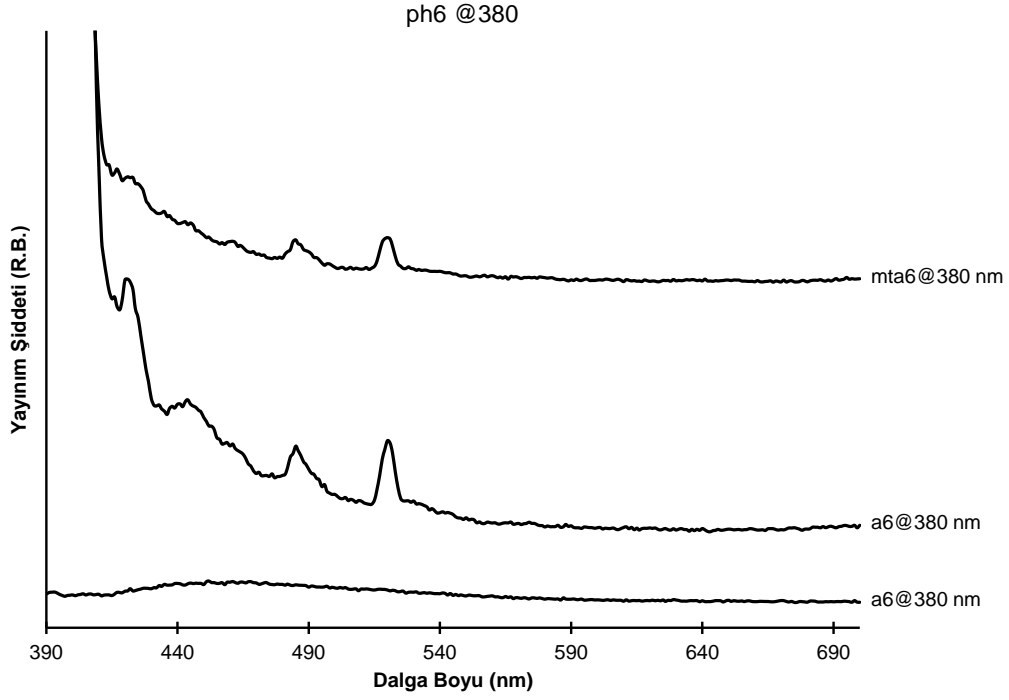
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=6 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.67'dedir.



Şekil 4.67. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

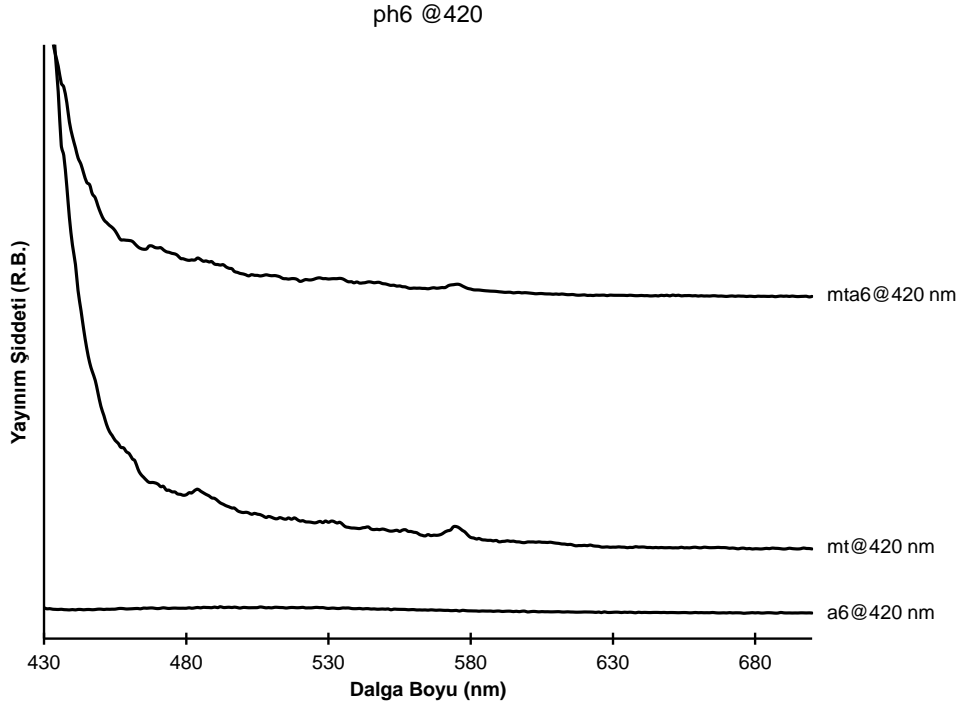
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=6 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.68'dedir.





Şekil 4.68. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=6 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.69'dadır.

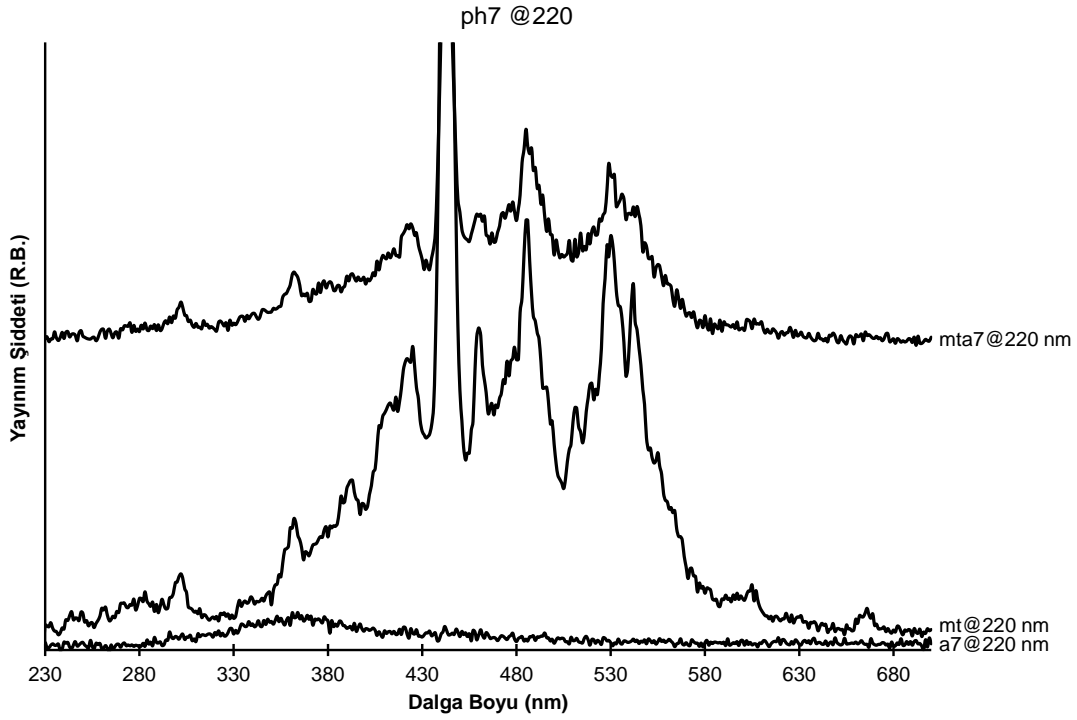


Şekil 4.69. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=6 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.67, 4.68, 4.69'da sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarılarında; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

- pH=7 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=7 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarısıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.70'tedir.

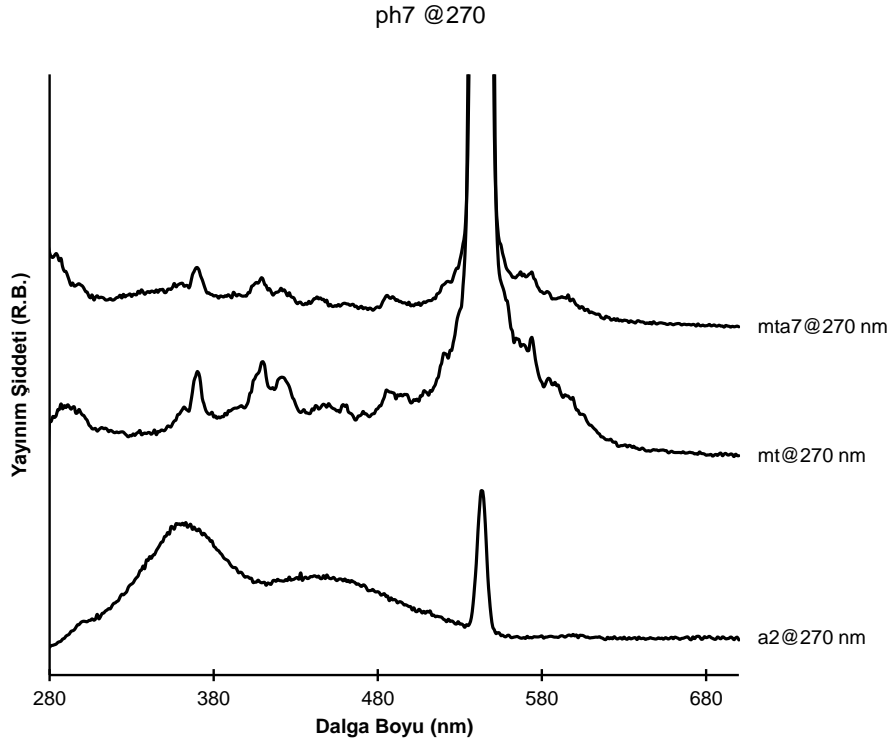


Şekil 4.70. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bu uyarımla antosiyenin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım ürettiği belirlenmiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetlerinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetlerine göre daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Bu zayıflamanın antosiyenin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mika/titanya pigmenti için 393 nm dalga boyuna kadar gözlenen tüm yayınımların şiddetlerinin mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda azaldığı, özellikle 393 nm dalga boyundaki yayılımın çok zayıfladığı ve ayrıca 669 nm dalga boyundaki yayılımın kaybolduğu belirlenmiştir. Ayrıca sırasıyla; 413 nm yayılımı ile buna göre çok

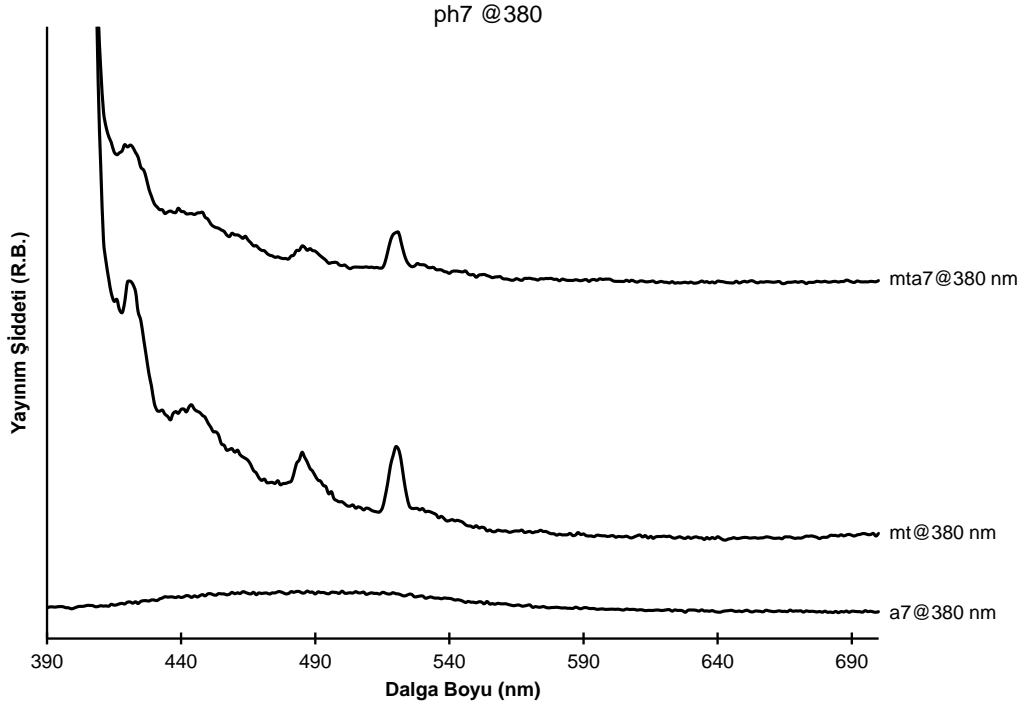
daha şiddetli olan 421 nm yayınının şiddetleri ve 525 nm ile 541 nm dalga boylarında gözlenen yayınımların azalan şiddetleri, hemen hemen eşitlenmektedir. Mika/titanya pigmentine ait spektrumda 461 nm, 485 nm ve 607 nm dalga boyunlarında ortaya çıkan yayınınınların şiddetleri, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda belirgin bir azalma göstermiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda, mika/titanya pigmenti spektrumunda gözlenmeyen 475 nm dalga boyunda omuz biçiminde yeni bir yayılım ortaya çıkmıştır.

Antosiyenin pigmentleri, Mika/Titanya pigmenti ve pH=7 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.71'dedir.



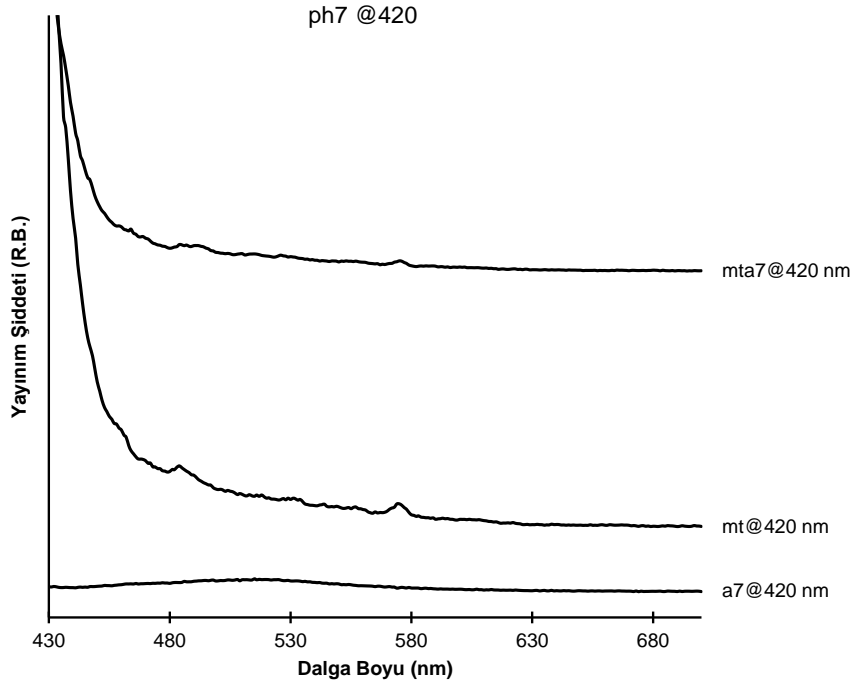
Şekil 4.71. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=7 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.72'dedir.



Şekil 4.72. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=7 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarmasıyla üretilen yayınım spektrumları Şekil 4.73'tedir.

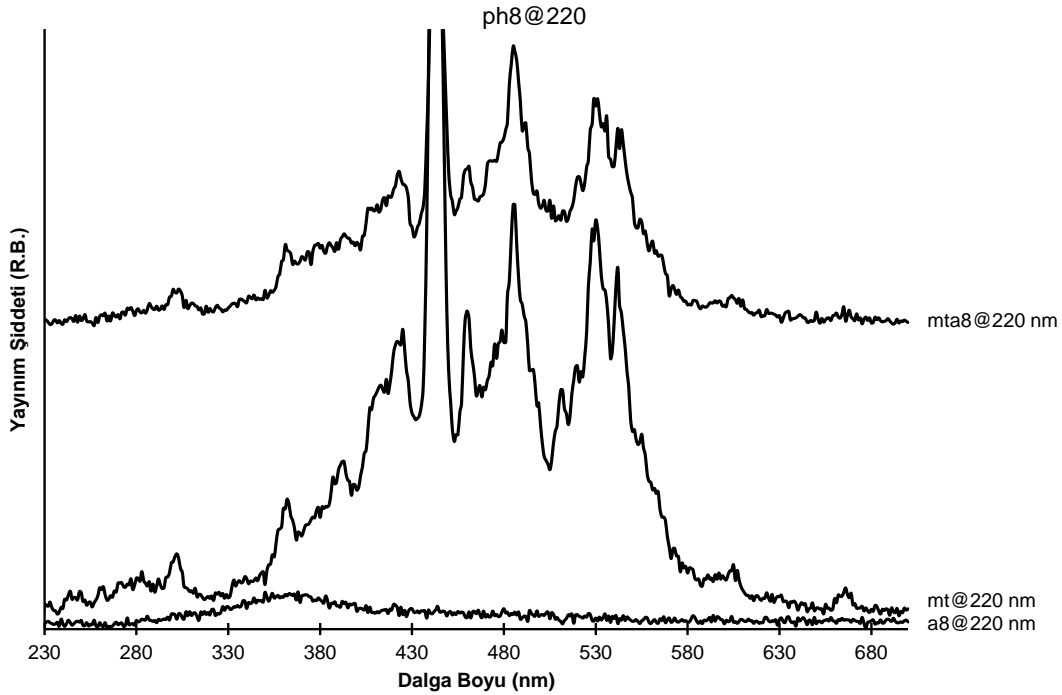


Şekil 4.73. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=7 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.71, 4.72, 4.73'te sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarılarında; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

- pH=8 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

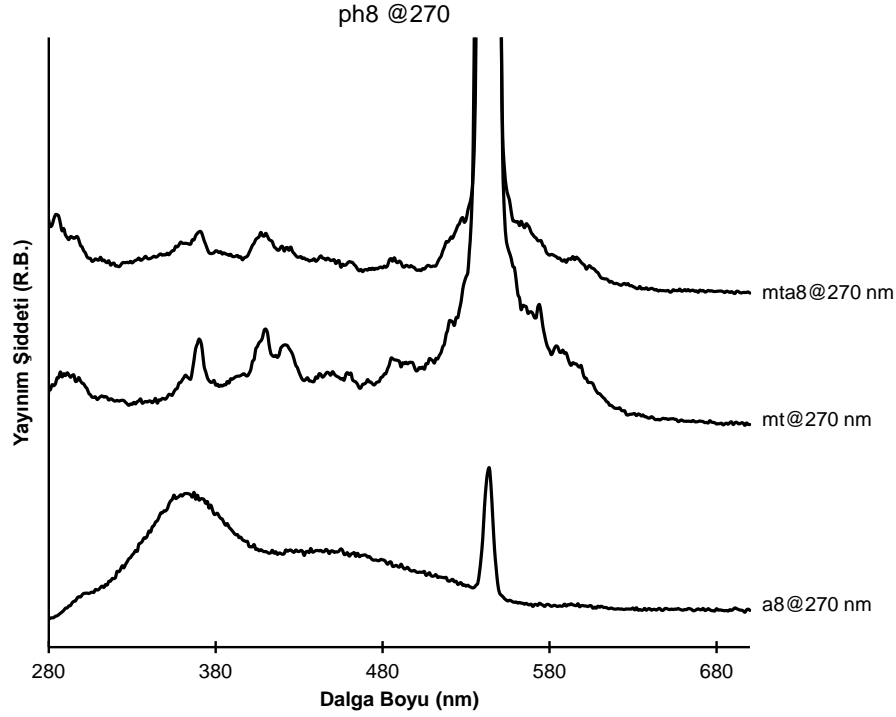
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=8 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarısıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.74'tedir.



Şekil 4.74. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

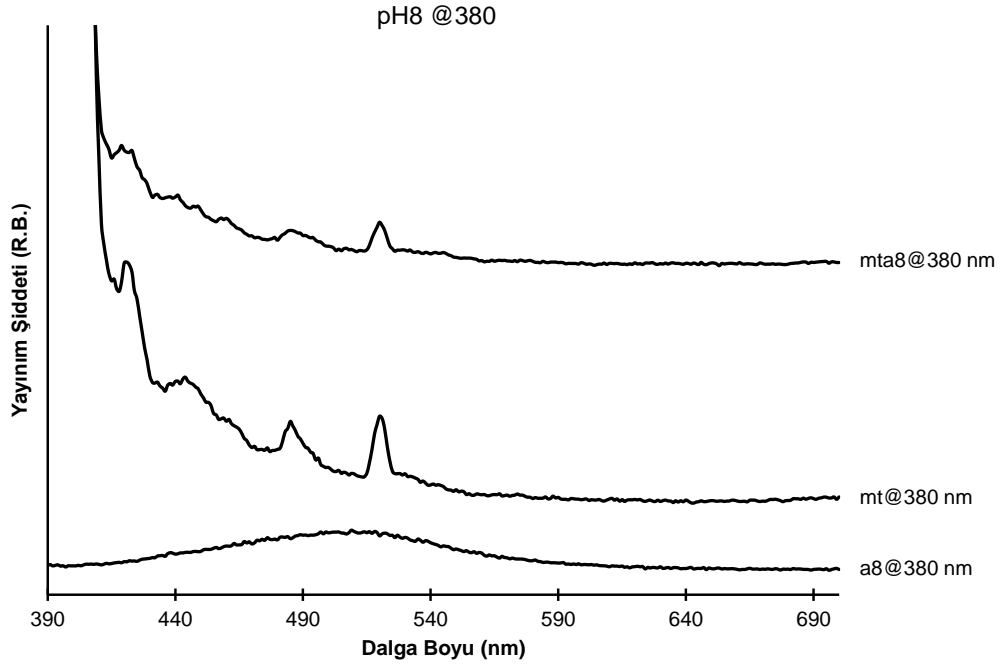
Bu spektrumlarda gözlenen değişimlerin, pH=7 değerinde 220 nm uyarmasıyla elde edilen spektrumlarda ortaya çıkan değişimlerle aynı nitelikte olduğu değerlendirilmiştir.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=8 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarısıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.75'tedir.



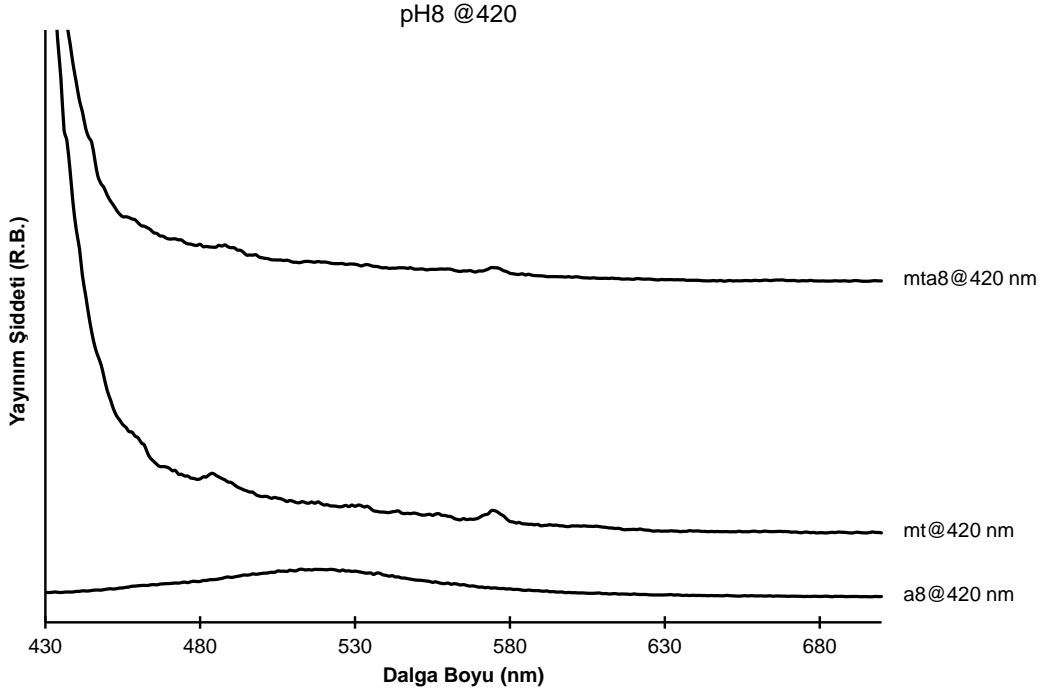
Şekil 4.75. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=8 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.76'dadır.



Şekil 4.76. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=8 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.77'dedir.

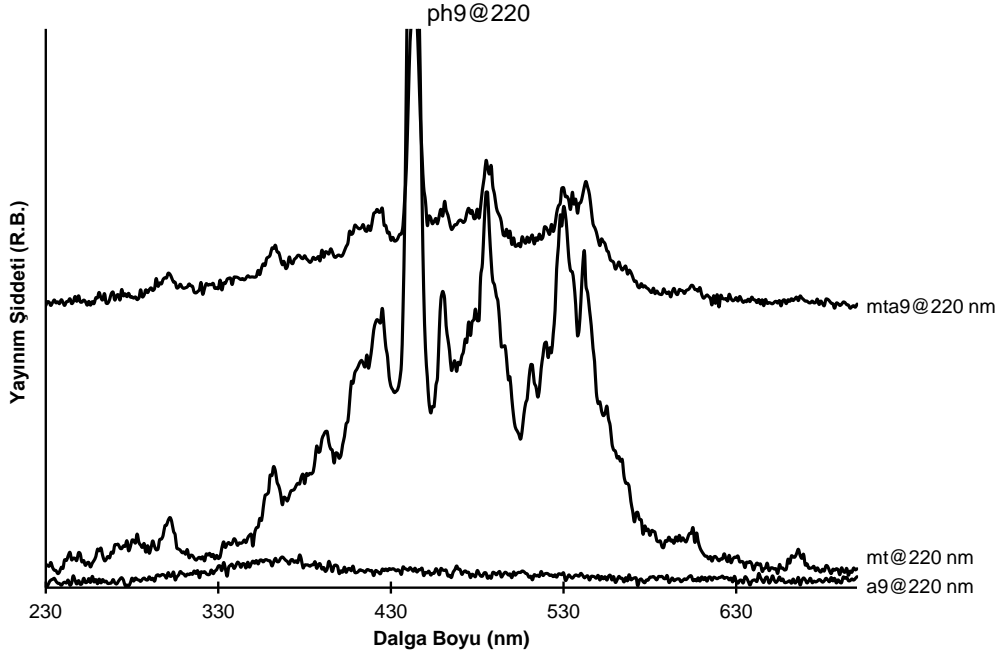


Şekil 4.77. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=8 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.75, 4.76, 4.77'de sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarımalarında; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

- pH=9 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=9 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.78'dedir.

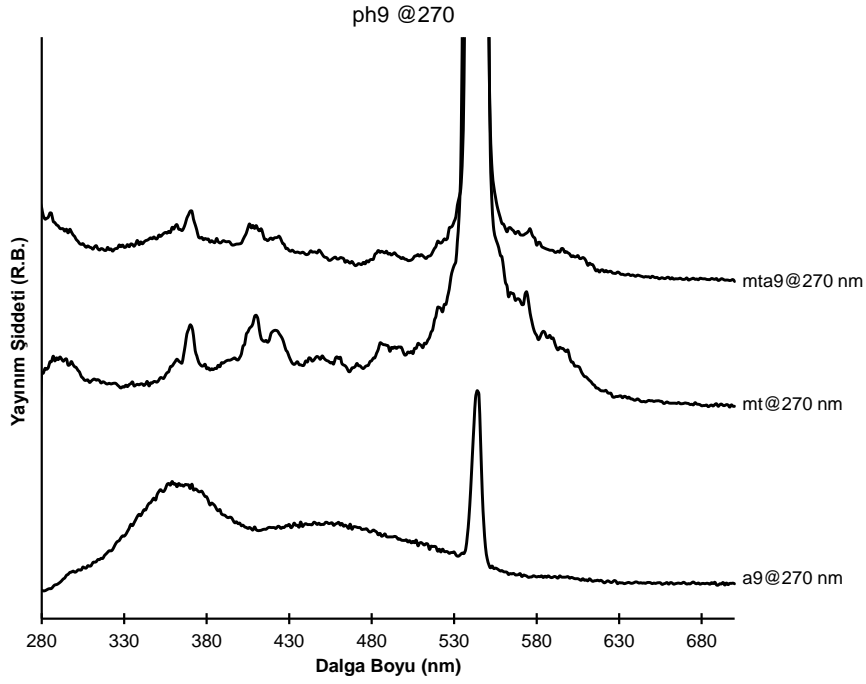


Şekil 4.78. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Bu spektrumlarda gözlenen değişimlerin, pH=7 ve pH=8 değerlerinde 220 nm uyarılmasıyla elde edilen spektrumlarda ortaya çıkan değişimlerle aynı nitelikte olduğu değerlendirilmiştir. Ancak pH=9'da ortaya çıkan tek fark; mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmentine ait spektrumda kaybolan 669 nm dalga boyundaki yayının varlığını, şiddeti azalmış olarak devam ettirdiğinin gözlenmiş olmasıdır.

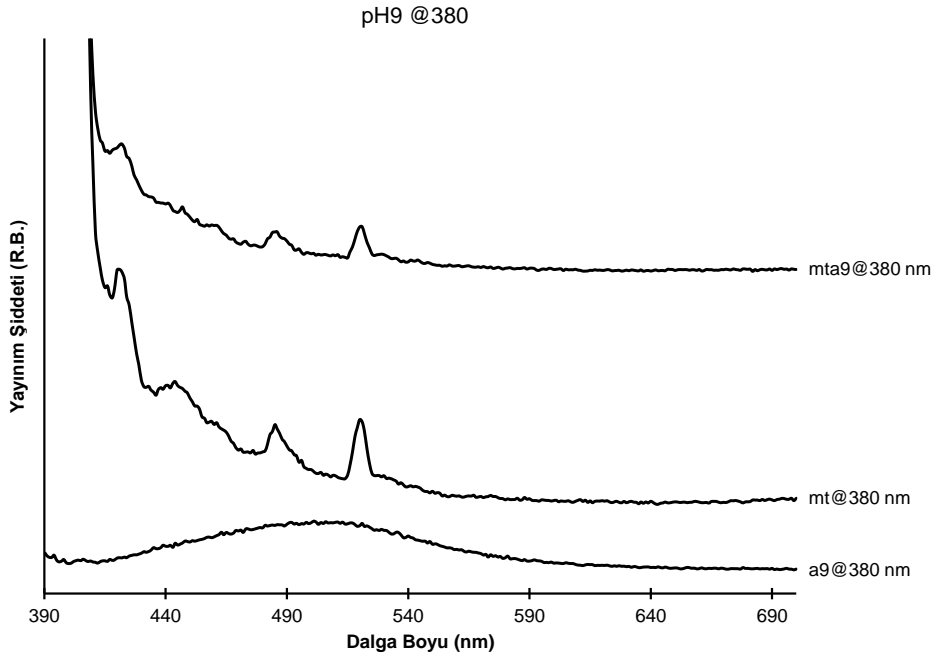
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=9 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.79'dadır.





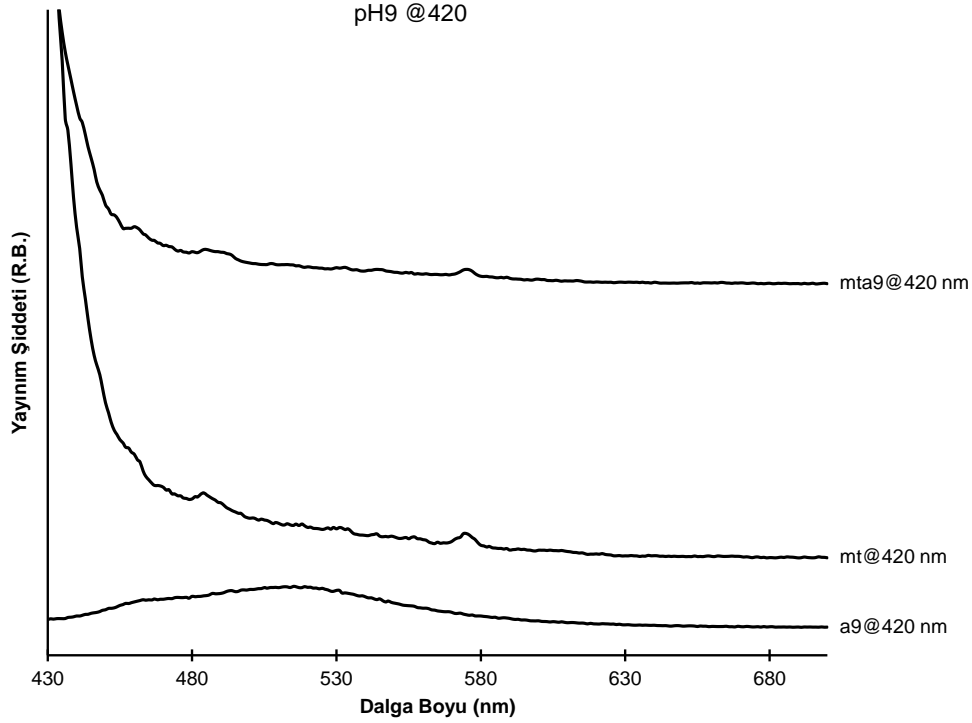
Şekil 4.79. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=9 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarmasıyla üretilen yayınım spektrumları Şekil 4.80'dedir.



Şekil 4.80. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=9 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.81'dedir.

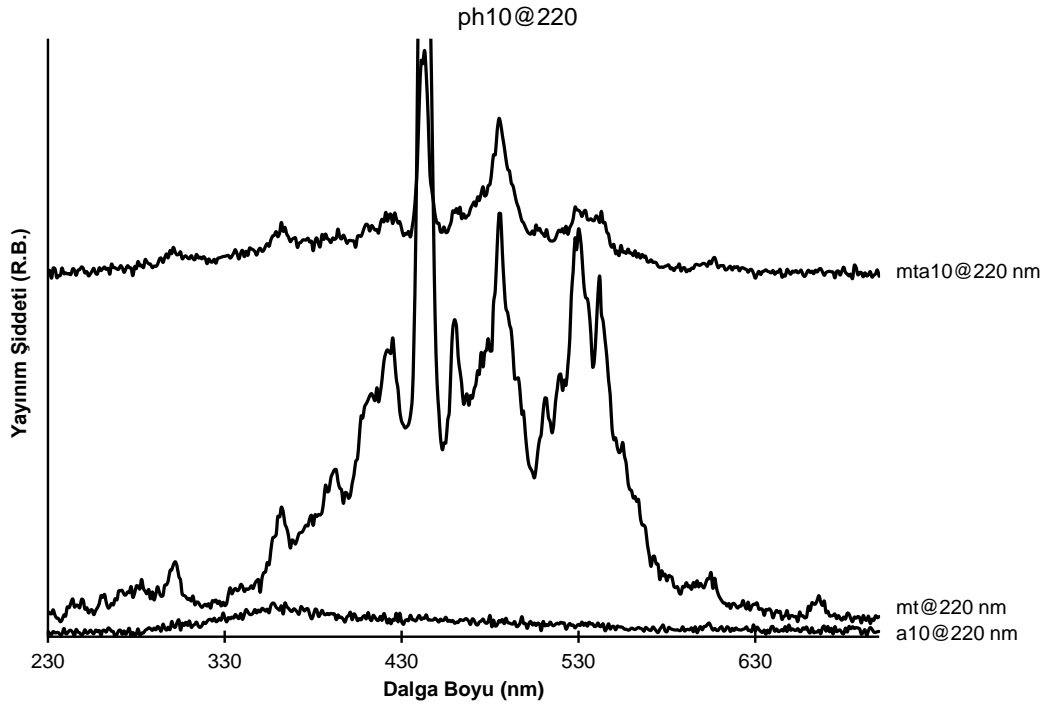


Şekil 4.81. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=9 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.79, 4.80, 4.81'de sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarımalarında; mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir.

- pH=10 için yayılım spektrumlarının karşılaştırması

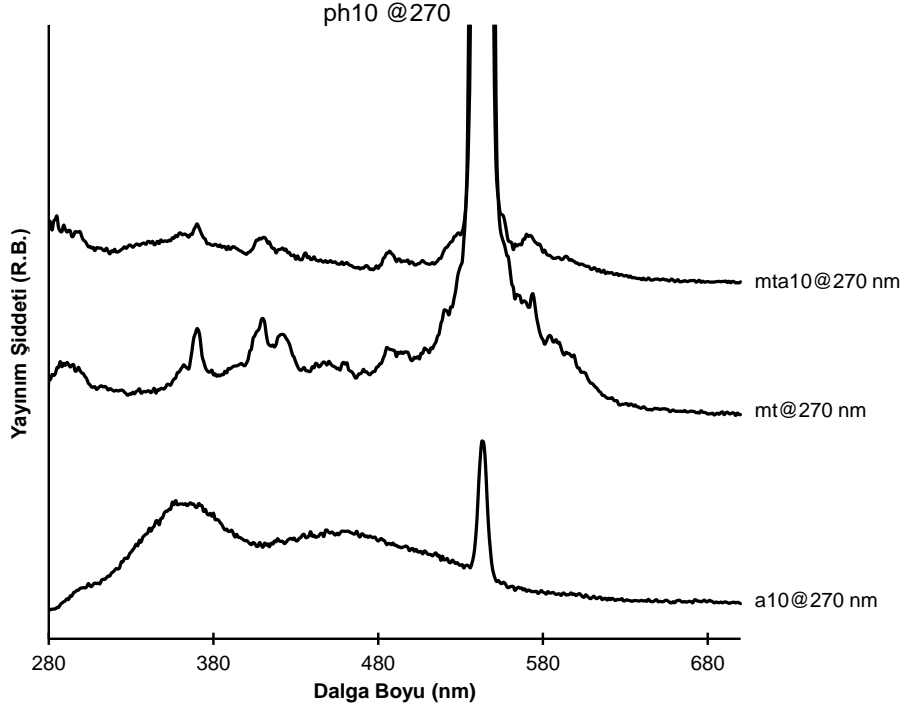
Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=10 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 220 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.82'dedir.



Şekil 4.82. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarılmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

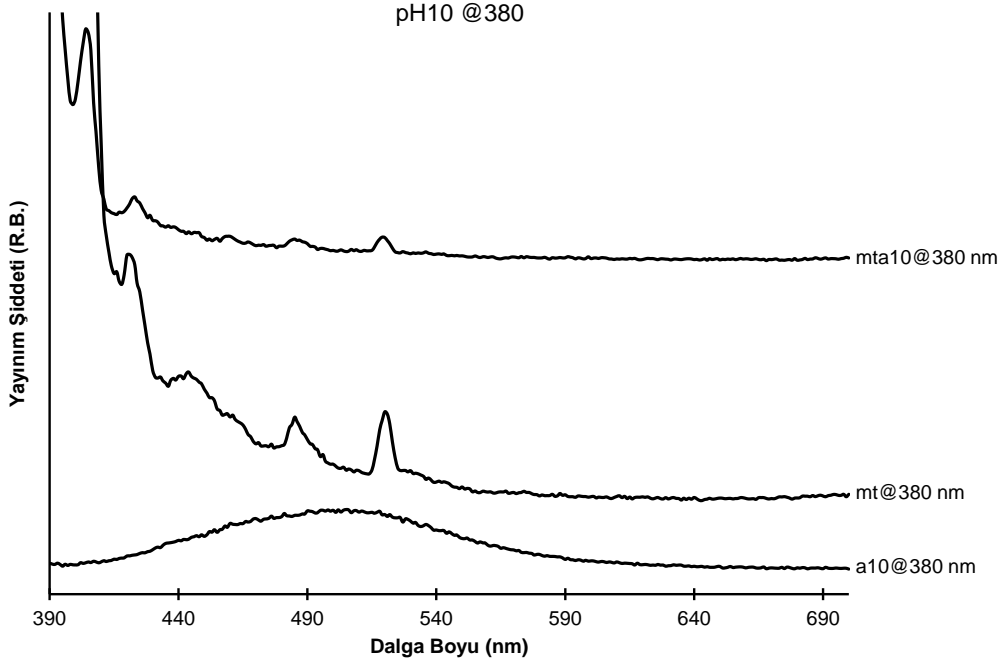
Bu uyarmayla antosiyenin pigmentinin 350 nm dalga boyu civarında zayıf bir yayılım ürettiği gözlenmiştir. Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentinin yayılım şiddetlerinin, mika/titanya pigmentinin yayılım şiddetlerine göre daha zayıf olduğu görülmüştür. Bu zayıflamanın antosiyenin pigmentinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mika/titanya pigmenti için ortaya çıkan bir çok yayılımın, mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentine ait spektrumda yok olduğu, varlığını devam ettirenlerin tamamının ise yayılım şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir.

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=10 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 270 nm uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.83'tedir.



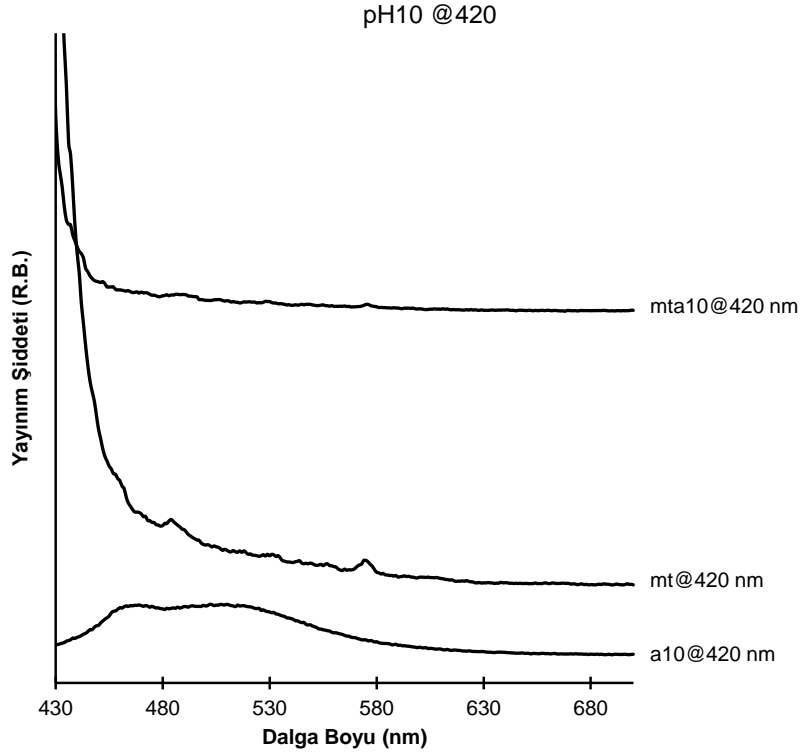
Şekil 4.83. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Antosiyenin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=10 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmenti için 380 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.84'tedir.



Şekil 4.84. Antosiyenin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayınım Spektrumlarının Karşılaştırılması

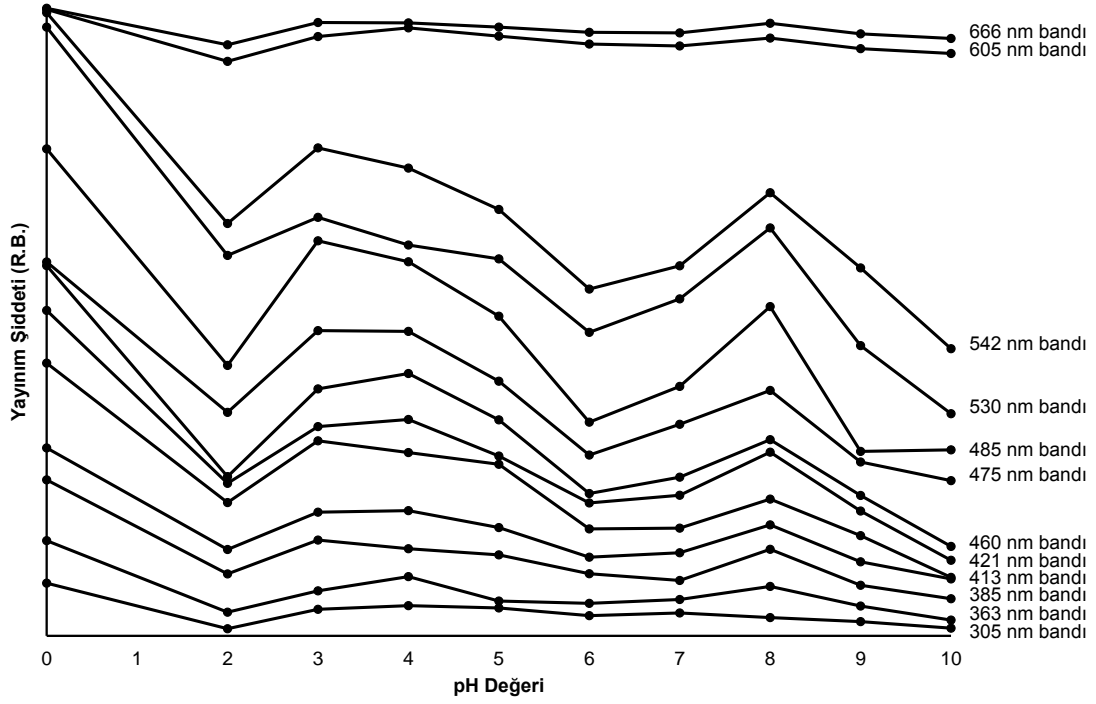
Antosiyanin pigmentleri, mika/titanya pigmenti ve pH=10 değerinde kaplanmış mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti için 420 nm uyarmasıyla üretilen yayılım spektrumları Şekil 4.85'tedir.



Şekil 4.85. Antosiyanin, Mika/Titanya ve pH=10 Değerinde Kaplanmış Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ürettiği Flüoresans Yayılım Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.83, 4.84, 4.85'te sırasıyla 270 nm, 380 nm, 420 nm uyarmalarında; mika/titanya/antosiyanin kombinasyon pigmenti spektrumunda ortaya çıkan tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmektedir.

220 nm uyarması için, mika/titanya pigmenti spektrumunda oluşan bantların yayılım şiddetlerinin antosiyanin kaplaması yapılan pH değerine göre değişimi Şekil 4.86'dadır.



Şekil 4.86. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 220 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi

pH=0 değeri mika/titanya pigmentini belirtmektedir.

Yayınım şiddetlerindeki değişimler bütün bantlar için benzer karaktere sahip olup, pH=2 ile pH=6 değerleri arasında bir tepe, pH=8 değerinde ise ikinci bir tepe yaptığı gözlenmiştir. pH=2-6 aralığında ve pH=8 değerinde yapılan kaplamalar ile elde edilen kombinasyon pigmentlerinin daha fazla yayınım yaptığı söylenebilir.

Graetzel ve grubunun yaptığı çalışmada [8], yayınım şiddetlerindeki azalmaların yük transferine bağlı olduğu kabul edilmektedir. Bu kabulden hareketle 220 nm uyarmasıyla mika/titanya pigmentinin ürettiği flüoresans yayınımlarındaki şiddet azalmasının, antosiyanin molekülü ile mika/titanya pigmenti arasındaki yük transferinden kaynaklandığı söylenebilir.

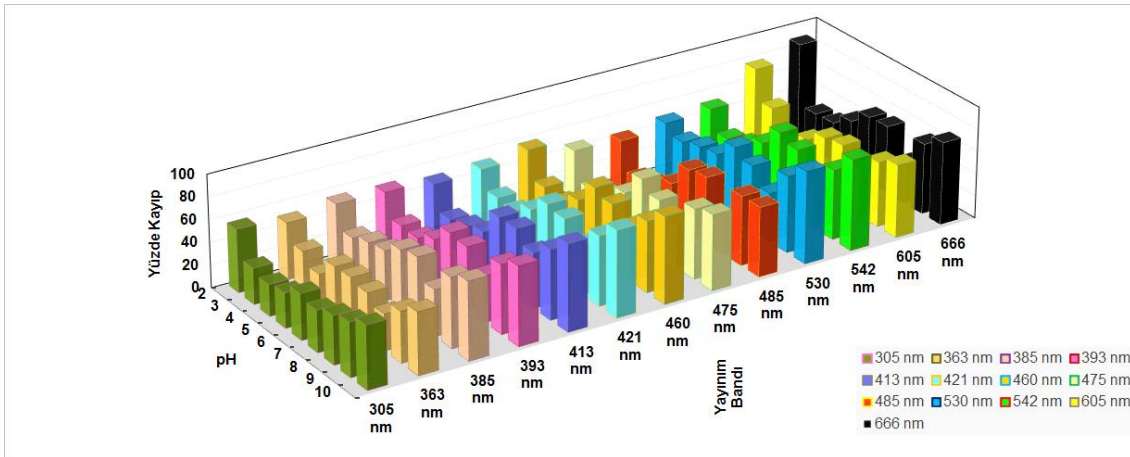
Her bir yayınım bandı için mika/titanya pigmentinin ürettiği yayınım % 100 kabul edilerek, yüzde kayıpları hesaplanmıştır. Yük transferi ile orantılı olduğu kabul edilen, 220 nm uyarması sonucunda ortaya çıkan yayınım sönümlenme miktarları Çizelge 4.5'tedir.

Çizelge 4.5. 220 nm Uyarılmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri

pH	UV				Görünür									
	305 nm	363 nm	385 nm	393 nm	413 nm	421 nm	460 nm	475 nm	485 nm	530 nm	542 nm	605 nm	666 nm	
pH 2	% 56	% 50	% 55	% 54	% 50	% 52	% 58	% 46	% 44	% 49	% 51	% 77	% 89	
pH 3	% 32	% 35	% 35	% 34	% 28	% 36	% 34	% 21	% 19	% 41	% 33	% 40	% 34	
pH 4	% 28	% 25	% 41	% 33	% 32	% 34	% 30	% 21	% 23	% 46	% 38	% 27	% 35	
pH 5	% 31	% 42	% 44	% 42	% 37	% 45	% 42	% 37	% 34	% 49	% 48	% 40	% 46	
pH 6	% 41	% 43	% 55	% 58	% 60	% 60	% 63	% 59	% 56	% 65	% 67	% 51	% 59	
pH 7	% 37	% 40	% 59	% 56	% 60	% 57	% 58	% 50	% 49	% 58	% 61	% 54	% 60	
pH 8	% 43	% 32	% 41	% 41	% 49	% 44	% 48	% 40	% 32	% 43	% 44	% 42	% 36	
pH 9	% 48	% 45	% 62	% 61	% 62	% 62	% 63	% 62	% 62	% 68	% 62	% 58	% 63	
pH 10	% 56	% 55	% 69	% 70	% 77	% 77	% 77	% 67	% 62	% 82	% 81	% 65	% 74	

Bahsi geçen kayıp yüzdeleri, Çizelge 4.6'da üç boyutlu grafik olarak verilmiştir.

Çizelge 4.6. 220 nm Uyarılmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları

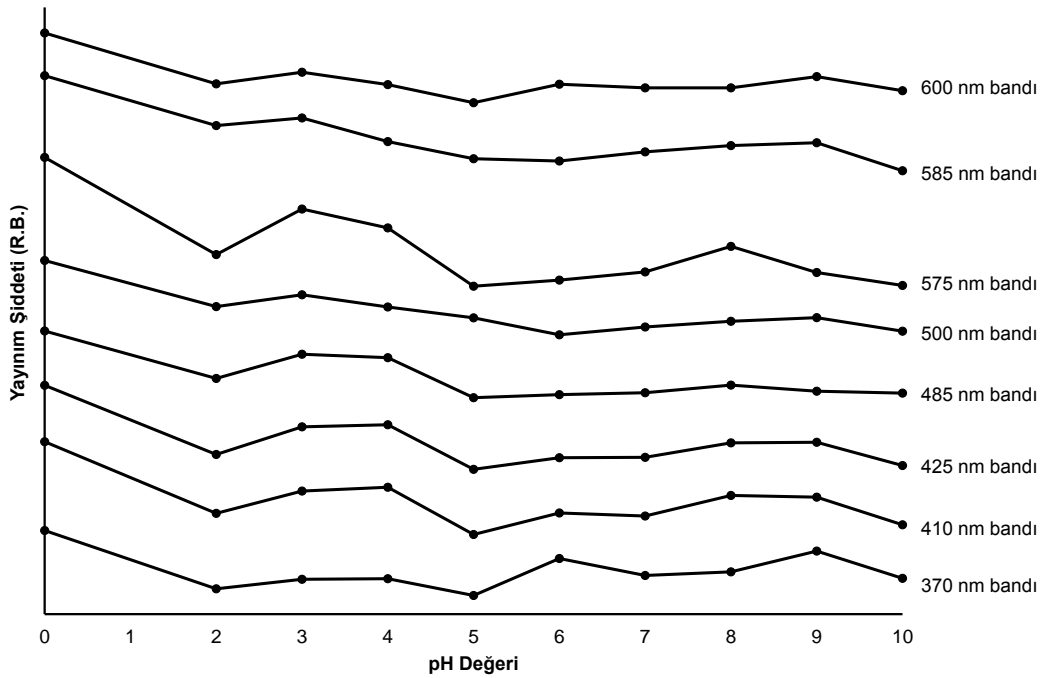


Çizelge 4.5'ten ve Çizelge 4.6'dan elde edilen verilere göre; 220 nm uyarılmasıyla tüm dalga boylarında üretilen flüoresans yayılım şiddetlerinin en fazla azalma gösterdiği kombinasyon pigmentleri, pH=10 derecesinde yapılan kaplama sonucu ortaya çıkmıştır. Ancak 600 nm dalga boyundan itibaren ortaya çıkan yayınımların şiddetlerindeki sönümlenmenin en çok olduğu kombinasyon pigmentleri ise pH= 2 değerinde yapılan kaplama ile üretilmiştir.

Üretilen kombinasyon pigmentlerinde sönümlenme; pH=3 değerinde % 10'dan, pH=4 değerinde % 20'den, pH=5, pH=7 ve pH=8 değerlerinde % 30'dan, pH=2, pH=6 ve pH=9 değerlerinde % 40'tan, pH=10 değerinde % 50'den daha fazladır.

Mika/titanya pigmentinin UV bölgede yaptığı flüoresans yayınımlarının en fazla sönümlendiği kombinasyon pigmentleri pH=2, pH=9 ve pH=10 değerinde yapılan kaplamalarla üretilmiştir.

270 nm uyarması için, mika/titanya pigmenti spektrumunda oluşan bantların yayılım şiddetlerinin, antosiyenin kaplaması yapılan pH değerine göre değişimi Şekil 4.87'dedir.



Şekil 4.87. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 270 nm Uyarılmasıyla Ortaya Çıkan Yayılım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi

pH=0 değeri mika/titanya pigmentini belirtmektedir.



Yayınım şiddetlerindeki değişimler bütün bantlar için çoğunlukla benzer karaktere sahip olup, pH=2 ile pH=6 değeri arasında bir tepe yaptığı gözlenmiştir. Kombinasyon pigmentleri asla mika/titanya pigmentinin yayınım şiddetlerine ulaşamamıştır. Ancak pH=5 değerinden daha yüksek pH değerleri için ortaya çıkan yayınım şiddetlerinin değişimi düzenli değildir.

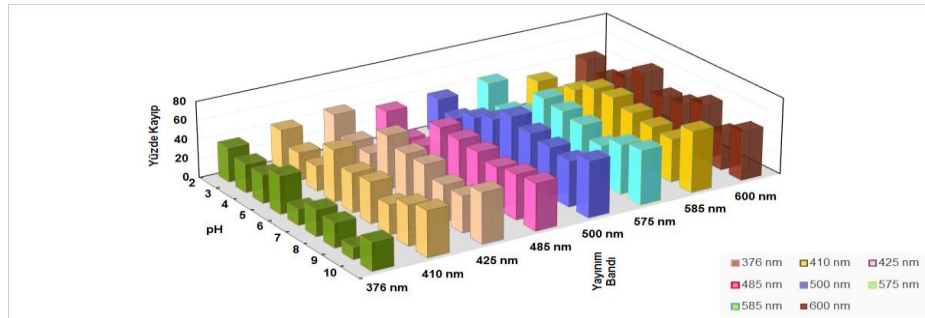
Bu bilgiler ışığında, mika/titanya pigmentinin 270 nm uyarması sonucunda ürettiği flüoresans yayınımında ortaya çıkan yayınım sönümlenme miktarları yüzde olarak Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. 270 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri

pH	UV	Görünür						
	370 nm	410 nm	425 nm	485 nm	500 nm	575 nm	585 nm	600 nm
pH 2	% 36	% 42	% 46	% 37	% 38	% 43	% 33	% 44
pH 3	% 30	% 29	% 28	% 18	% 28	% 23	% 28	% 34
pH 4	% 30	% 26	% 26	% 21	% 39	% 32	% 44	% 45
pH 5	% 40	% 54	% 56	% 52	% 48	% 58	% 56	% 61
pH 6	% 17	% 41	% 48	% 50	% 62	% 55	% 57	% 45
pH 7	% 28	% 43	% 48	% 48	% 55	% 51	% 51	% 48
pH 8	% 26	% 31	% 38	% 43	% 51	% 40	% 47	% 58
pH 9	% 13	% 42	% 38	% 47	% 48	% 52	% 45	% 38
pH 10	% 30	% 48	% 53	% 49	% 59	% 57	% 64	% 51

Bahsi geçen kayıp yüzdeleri, Çizelge 4.8’de üç boyutlu grafik olarak verilmiştir.

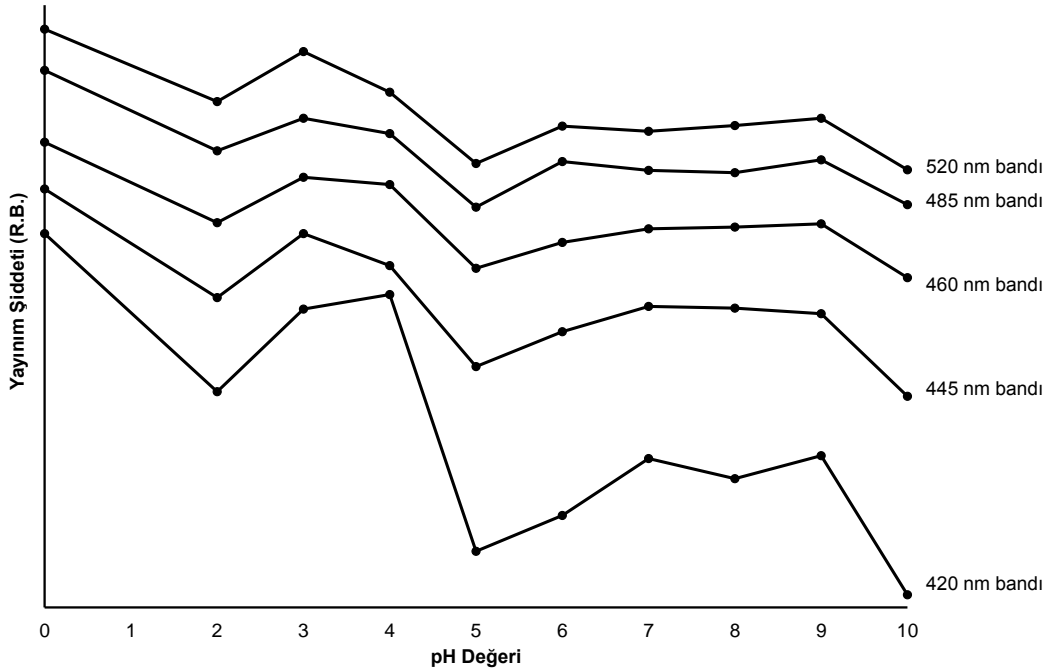
Çizelge 4.8. 270 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları



Çizelge 4.7'den ve Çizelge 4.8'den elde edilen verilere göre; 270 nm uyarılmasıyla çoğu dalga boylarında üretilen flüoresans yayılım şiddetlerinin en fazla azalma gösterdiği kombinasyon pigmentleri, pH=5 derecesinde yapılan kaplama sonucu üretilmiştir. Ayrıca UV bölgede ortaya çıkan yayılımın şiddeti, özellikle pH=6 ve pH=9 değerlerinde çok az sönümlenmiştir. Bu yayılımın şiddetinde, sadece pH=2, pH=3, pH=4, pH=5 ve pH=10 değerlerinde üretilmiş kombinasyon pigmentlerinde % 30'un üzerinde sönümlenme görülmüştür. En fazla sönümlenme ise, % 40 değeriyle pH=5 değerinde üretilen kombinasyon pigmentinde olmuştur.

Yayılım şiddetlerindeki azalmaların yük transferine bağlı olduğu kabulüne göre, pH=3 ve pH=4 değerlerinde yapılan kaplamalarla elde edilen kombinasyon pigmentlerinin en düşük yük transferi verimini sağladığı; pH=5, pH=6 ve pH=10 değerlerinde yapılan kaplamalarla üretilen kombinasyon pigmentlerinin ise, çoğu yayılım bantlarının şiddetini yarısına düşürdüğü için elektron transferine daha uygun olduğu düşünülmektedir.

380 nm uyarması için, mika/titanya pigmenti spektrumunda oluşan bantların yayılım şiddetlerinin, antosiyanin kaplaması yapılan pH değerine göre değişimi Şekil 4.88'dedir.



Şekil 4.88. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 380 nm Uyarılmasıyla Ortaya Çıkan Yayılım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi

pH=0 değeri mika/titanya pigmentini belirtmektedir.

Yayınım şiddetlerindeki değişimler bütün bantlar için benzer karaktere sahip olup, pH=2 ile pH=5 ve pH=5 ile pH=10 değerleri arasında birer tepe yaptıkları gözlenmektedir. Kombinasyon pigmentleri asla mika/titanya pigmentinin yayınım şiddetlerine ulaşamamaktadır. Ancak pH=5 değerinden daha yüksek pH değerleri için ortaya çıkan yayınım şiddetlerinin değişimi düzenli değildir.

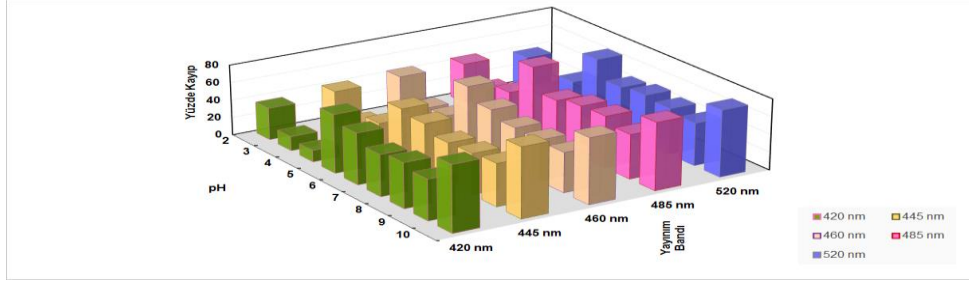
Bu bilgiler ışığında, mika/titanya pigmentinin 380 nm uyarması sonucunda ürettiği flüoresans yayınımalarında ortaya çıkan yayınım sönümlenme miktarları yüzde olarak Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. 380 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri

pH	Görünür				
	420 nm	445 nm	460 nm	485 nm	520 nm
pH 2	% 33	% 41	% 44	% 45	% 39
pH 3	% 16	% 17	% 19	% 27	% 12
pH 4	% 13	% 29	% 23	% 36	% 34
pH 5	% 66	% 68	% 69	% 77	% 72
pH 6	% 58	% 54	% 55	% 51	% 52
pH 7	% 47	% 45	% 47	% 57	% 55
pH 8	% 51	% 46	% 46	% 58	% 52
pH 9	% 46	% 48	% 45	% 50	% 48
pH 10	% 75	% 79	% 74	% 76	% 75

Bahsi geçen kayıp yüzdeleri, Çizelge 4.10'da üç boyutlu grafik olarak verilmiştir

Çizelge 4.10. 380 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları

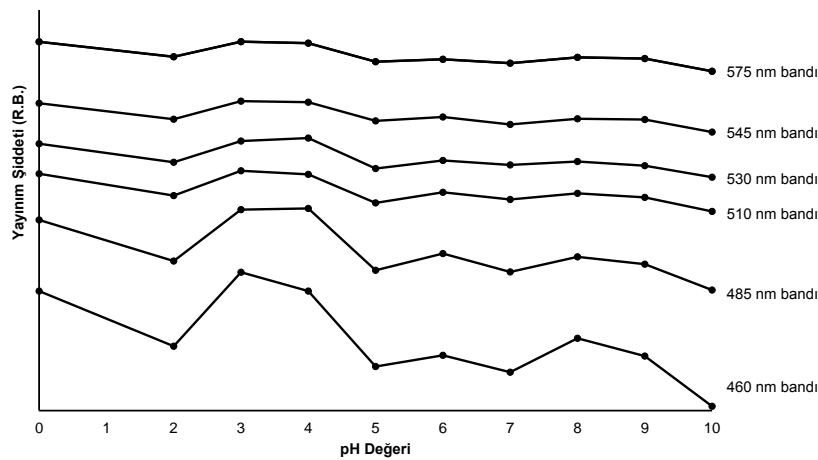


Çizelge 4.9'dan ve Çizelge 4.10'dan elde edilen verilere göre; 380 nm uyarılmasıyla tüm dalga boylarında üretilen flüoresans yayılım şiddetlerinin en fazla azalma gösterdiği kombinasyon pigmentleri, pH=10 derecesinde yapılan kaplama sonucu üretilmiştir.

Üretilen kombinasyon pigmentlerinde sönümlenme; pH=3 ve pH=4 değerlerinde % 10'dan, pH=2 değerinde % 30'dan, pH=7, pH=8 ve pH=9 değerlerinde % 40'tan, pH=6 değerinde % 50'den, pH=5 değerinde % 60'tan, pH=10 değerinde % 70'ten daha fazladır.

Yayılım şiddetlerindeki azalmaların yük transferine bağlı olduğu kabulüne göre, pH=5 değeri ve daha bazik ortamda yapılan kaplamalarla elde edilen kombinasyon pigmentlerinin, pH=5 değerinden daha asidik ortamda yapılan kaplamalarla üretilen kombinasyon pigmentlerine göre daha iyi "görünür ışık kaynaklı yük transferi" yapma potansiyelinde olduğu düşünülmektedir.

420 nm uyarılması için, mika/titanya pigmenti spektrumunda oluşan bantların yayılım şiddetlerinin, antosiyenin kaplaması yapılan pH değerine göre değişimi Şekil 4.89'dadır.



Şekil 4.89. Mika/Titanya ve Kombinasyon Pigmentlerinin 420 nm Uyarmasıyla Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Şiddetlerinin pH Değerine Göre Değişimi

pH=0 değeri mika/titanya pigmentini belirtmektedir.

Yayınım şiddetlerindeki değişimler bütün bantlar için çoğunlukla benzer karaktere sahip olup, pH=2 ile pH=5 değerleri arasında bir tepe yaptığı gözlenmiştir. Bu tepede ortaya çıkan yayınım şiddeti artışı; pH=3 ile pH=4 değerlerinde yapılan kaplamayla üretilen kombinasyon pigmentlerinde, mika/titanya pigmentine ait yayınım şiddetinin aşılmasına sebep olmuştur. Ancak pH=5 değerinden daha yüksek pH değerleri için ortaya çıkan yayınım şiddetlerinin değişimi düzenli değildir.

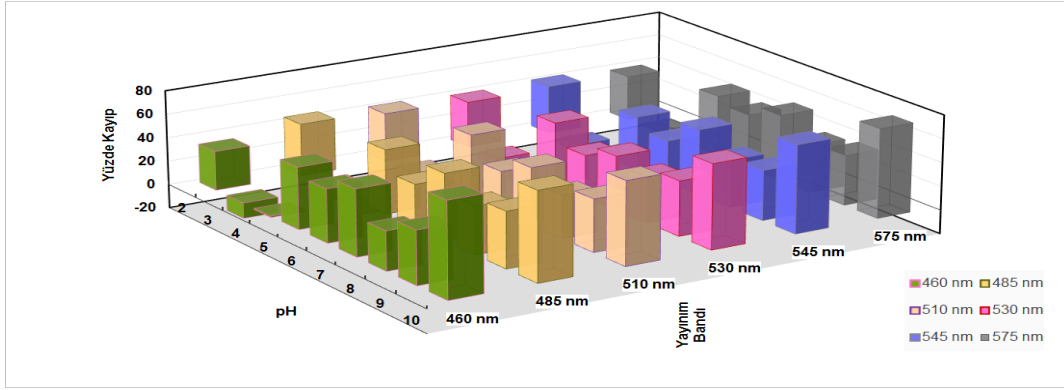
Bu bilgiler ışığında, mika/titanya pigmentinin 420 nm uyarması sonucunda ürettiği flüoresans yayınımalarında ortaya çıkan yayınım sönümlenme miktarları yüzde olarak Çizelge 4.11’de verilmiştir.

pH	Görünür					
	460 nm	485 nm	510 nm	530 nm	545 nm	575 nm
pH 2	% 38	% 44	% 41	% 39	% 41	% 38
pH 3	% -13	% -11	% -6	% -6	% -6	% -1
pH 4	% -1	% -12	% 1	% -12	% -3	% 3
pH 5	% 52	% 54	% 54	% 52	% 45	% 51
pH 6	% 45	% 36	% 34	% 35	% 35	% 45
pH 7	% 56	% 56	% 48	% 45	% 55	% 55
pH 8	% 33	% 40	% 36	% 38	% 40	% 40
pH 9	% 45	% 47	% 44	% 46	% 42	% 42
pH 10	% 80	% 75	% 70	% 71	% 74	% 75

Çizelge 4.11. 420 nm Uyarmasıyla Kombinasyon Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarının Mika/Titanya Pigmentlerinin Flüoresans Spektrumlarında Ortaya Çıkan Yayınım Bantlarına Göre Sönümlenme Yüzdeleri

Bahsi geçen kayıp yüzdeleri, Çizelge 4.12’de üç boyutlu grafik olarak verilmiştir.

Çizelge 4.12 420 nm Uyarmasında Yayınım Şiddeti Kayıpları



Çizelge 4.11'den ve Çizelge 4.12'den elde edilen verilere göre; 420 nm uyarısıyla tüm dalga boylarında üretilen flüoresans yayınım şiddetlerinin en fazla azalma gösterdiği kombinasyon pigmentleri, pH=10 derecesinde yapılan kaplama sonucu üretilmiştir. Ayrıca ortaya çıkan tüm yayınımın şiddetleri, özellikle pH=3 değerinde üretilen kombinasyon pigmentlerinde sönümlenmemiş, tam tersine artış göstermiştir. pH=4 değerinde kaplanarak üretilmiş kombinasyon pigmentlerinde ortaya çıkan bazı yayınımların şiddetleri, mika/titanya pigmentinin aynı dalga boyunda yaptığı yayınımların şiddetlerine çok yakındır. 485 nm ve 530 nm dalga boylarında ise yayınım şiddetleri artmıştır.

Üretilen kombinasyon pigmentlerinde sönümlenme; pH=2, pH=6 ve pH=8 değerlerinde % 30'dan, pH=5, pH=7 ve pH=9 değerlerinde % 40'tan, pH=10 değerinde % 70'ten daha fazladır. pH=3 ve pH=4 değerlerinde üretilen kombinasyon pigmentlerinin yayınım şiddetlerinde, mika/titanya pigmentinin yayınım şiddetine göre artışlar gözlenmiştir.

Yayınım şiddetlerindeki azalmaların yük transferine bağlı olduğu kabulüne göre, pH=5 değeri ve daha bazik ortamda yapılan kaplamalarla elde edilen kombinasyon pigmentlerinin, pH=5 değerinden daha asidik ortamda yapılan kaplamalarla üretilen kombinasyon pigmentlerine göre daha iyi "görünür ışık kaynaklı yük transferi" yapma potansiyelinde olduğu düşünülmektedir.

Mika/titanya pigmenti ile mika/titanya/antosyanin kombinasyon pigmentlerinin spektrumlarında; aynı dalga boylarında, değişik şiddette yayınım bantları ortaya çıkmıştır.

Bütün pH değerlerinde elde edilen mika/titanya/antosiyenin kombinasyon pigmentlerinin spektrumlarında ortaya çıkan, hemen hemen tüm dalga boylarındaki yayınımlarda, mika/titanya pigmentinin spektrumuna göre şiddet azalmaları gözlenmiştir. Bu azalmaların antosiyenin pigmentinin etkisiyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Mika/titanya/antosiyenin kombinasyon ve mika/titanya pigmentlerinin spektrumlarındaki yayınımlarda ortaya çıkan farklılıkların pH derecesine göre değiştiği gözlenmiştir. Bu durum her bir pH derecesinde mika/titanya pigmenti yüzeyine kaplanan antosiyenin molekül çeşitleri ve formlarının, popülasyonları ve bağlanma biçimleriyle ilgili olabilir.

Tüm dalga boylarındaki yayınımlarda yayınımlar; en çok pH=10 değerinde, yer yer artış göstermekle birlikte en az pH=3 ve pH=4 değerlerinde yapılan kaplamalarda sönümlenmektedir. pH=3 ve pH=4 değerlerinde yapılan kaplamalarda gözlenen renklilik, flüoresans yayınımlarındaki artış ile ilişkilendirilebilir.

pH=4 değerinden daha bazik ortamlarda yapılan kaplamalarda sönümlenmenin daha fazla olduğu, bu değerden daha asidik ortamlarda yapılan kaplamalarda ise en yüksek sönümlenme pH=2 değerinde gerçekleşmektedir.

Graetzel ve grubunun çalışmasında [8]; antosiyenin moleküllerinin flüoresans yayılım şiddetinde ortaya çıkan azalmaların, bu moleküllerin anataz fazındaki TiO<sub>2</sub> ile yük transferine uygun bağlanmasından ve ortaya çıkan yeni yayınımların ise yük transferine uygun olmayan bağlanma biçimleriyle antosiyenin formlarından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Bu bulgu ve verilere göre; antosiyenin pigmentlerinin eklenmesi sonucu ortaya çıkan görünür bölge yayınımları incelenmiştir. Genel olarak mika/titanya pigmenti tarafından üretilen yayınımların azaldığı görülmüştür. Bu durumun ise farklı antosiyenin molekül çeşitleri ve formları içeren çözelti ortamında yapılan kaplamalarla, antosiyenin molekülleri ile mika/titanya pigmenti arasında yük transfer kompleksleri oluştuğu biçiminde yorumlanmıştır.

Farklı dalga boylarında gözlenen flüoresans yayılım sönümlenmeleri, spektrumun farklı bölgelerinden ışık soğurulduğu anlamına gelmektedir. Bu durumun; antosiyenin çözeltisindeki molekül çeşitliliğinin, kokteyl etkisine sahip kombinasyon pigmentleri üretiminde uygun şartları sağlayacağıının göstergesi

olarak yorumlanmıştır. Bunun kanıtlanması için, farklı deneysel çalışmalar yapılmasının uygun olacağı değerlendirilmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuç

Bu tez çalışmasında;

- Kırmızı lahanadan bitkisel özüt elde edilmiş ve saflaştırma işlemleri ile antosiyanin çözültisi elde edilmiştir.
- Kırmızı lahana antosiyanin pigmentlerinin spektral ve ısıl özellikleri pH=2-10 aralığında sistematik olarak incelenmiştir.
- Mika/titanya sedefli pigmentinin spektral ve ısıl özellikleri incelenmiştir.
- Antosiyanin molekülleri, pH=2-10 aralığında mika/titanya sedefli pigmentlerinin üzerine çöktürülerek birbirinden farklı renklere sahip kombinasyon pigmentleri üretilmiş, spektral ve ısıl özellikleri incelenmiştir.
- Mika/titanya sedefli pigmentinin, antosiyanin, ve kombinasyon pigmentlerinin özellikleri arasında ilişki kurulmuştur.

#### 5.1.1 Antosiyanin Molekülleri ile İlgili Sonuçlar

Antosiyanin moleküllerinin pH değerine bağlı spektral özelliklerinin incelenmesinde, UV-görünür bölge ve kızılötesi spektrometresi yöntemleri kullanılarak;

- Flavyum formu konsantrasyonunun pH artışı ile azaldığı,
- Kuinonodyal formların konsantrasyonlarının, flavyum formunun konsantrasyonundaki azalma ile arttığı,
- pH=5 değerinden itibaren karbinol ve kalzon formlarının baskın olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir.

UV-görünür bölge spektrumlarında, değişen soğurma şiddetleri ile pH değerleri arasında ilişki kurulmuştur.

Antosiyanin çözültülerinin, farklı enerjilere sahip uyarımlarla ürettikleri yayılım spektrumları incelenmiş ve değişen pH değerlerine göre bu spektrumların gösterdiği davranışlar ortaya konulmuştur.

Flüoresans yayınımları ile UV-görünür bölge soğurmalarının değişen şiddetleri arasında kurulan ilişki sonucunda; literatürde belirtilenin tersine, antosiyanin moleküllerinin flüoresans yayınımlarının sadece moleküllerin glikozlanma ve

asillenme durumlarına değil, pH değişimi ile ortaya çıkan yapısal değişimlerine de bağlı olduğu belirlenmiştir.

Antosiyanin molekülleriyle yapılan ısıl analizler sürecinde; literatürde yeterince vurgulanmamasına karşın antosiyanin moleküllerinin sıcaklık ile bozunma mekanizmalarının, “pH değerine bağlı moleküler kopigmentasyon” gibi etkenlerle, pH derecesine bağlı olarak değişebileceği olasılığı üzerinde durulması önerilmiştir.

### **5.1.2 Mika ve Mika/Titanya Pigmentleri ile İlgili Sonuçlar**

Kızılötesi spektrometresi ölçümleri yapılarak; mika üzerine kaplanan SnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> tabakalarının, mikanın kızılötesi spektrumunda ortaya çıkardığı değişiklikler belirlenmiştir.

Mika/titanya sedefli pigmentiyle yapılan ısıl analizler sürecinde; literatürde belirtildiği gibi, pigment yüzeyinde ve mika tabakaları arasında su molekülleri ile hidroksil grupları bulunduğu gözlenmiştir.

Flüoresans analizleriyle; mika pigmentinin, UV bölge uyarmasıyla görünür bölge yayınımlı yaptığı belirlenmiştir. Ayrıca pigment yüzeyine kaplanmış olan TiO<sub>2</sub> tabakasının mika pigmenti yayınımlı şiddetlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Yayınımlı şiddetlerindeki artış, sedeflilik özelliğinin etkisi olarak yorumlanmıştır.

### **5.1.3 Kombinasyon Pigmentleri ile İlgili Sonuçlar**

Kombinasyon pigmentleriyle yapılan ısıl analizler sürecinde gözlenen ağırlık kaybının, mika/titanya pigmentindekinden fazla olduğu belirlenmiştir. Her bir pH derecesinde üretilen kombinasyon pigmentlerinin kütle kaybı miktarından, mika/titanya pigmentinin kütle kaybı çıkartılarak, pH değeri ile yüzeye kaplanan molekül miktarı arasında ilişki kurulmuştur.

Isıl analiz süreci; TiO<sub>2</sub> yüzeyine bağlanan antosiyanin moleküllerinin, literatürde önerilen antosiyanin bozunma mekanizmalarıyla örtüşmediğini göstermiştir.

Kombinasyon pigmentlerinin ve mika/titanya pigmentinin kızılötesi spektrumları karşılaştırıldığında; spektrumlarda, kombinasyon pigmentlerinin yüzeylerindeki antosiyanin varlığını doğrulayan soğurmalar gözlenmiştir. Bu soğurmaların pH derecesine göre gösterdiği değişim ile, ısıl analizlerden elde edilen yüzeye kaplanmış antosiyanin miktarları arasında bir ilişki kurulamamıştır.

Kombinasyon pigmentleri; flüoresans spektrometresi yöntemiyle farklı dalga boylarında uyarmalarla incelenmiştir. Sedef etkisi ile artış gösteren yayınım şiddeti; tüm dalga boylarında, pH=3 ve pH=4 değerleri dışındaki tüm pH değerlerinde üretilmiş kombinasyon pigmentlerinde sönümlenmiştir. Bu sönümlenme, literatür verileriyle desteklenerek yük-transfer kompleksi oluşumunun işareti olarak yorumlanmıştır. Mika/titanya pigmentine göre kombinasyon pigmentlerinin yayınım şiddetlerindeki sönümlenme miktarı, yük transfer kompleksinin verimliliğinin göstergesi olduğundan hareketle, en verimli yük transfer kompleksinin pH=10 değerinde üretilen kombinasyon pigmentleri olduğu belirlenmiştir.

Antosiyanin moleküllerinin birbirinden ayrıştırılmadan kullanılması ile, her pH değerinde yapılan kaplamada, spektrumun farklı bölgelerinden değişik miktarlarda yayınım kayıplarının olduğu gözlenmiştir. Başka bir deyişle kokteyl etkisi başarıyla uygulamaya konmuştur.

Bu tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında; kombinasyon pigmentlerinin ışığa duyarlılaştırılmış güneş gözelerinde kullanılabilir olduğu önemli ölçüde ortaya konmuştur. Bulguların, “Flüoresans ile Güçlendirilmiş Işığa Duyarlılaştırma” konseptinin hazırlayıcısı olabileceği düşünülmektedir.

## 5.2 Öneriler

Bu tez çalışması sonucunda elde edilen veri ve bulgularla ulaşılan sonuçların geliştirilmesi için belirlenen öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Antosiyanin moleküllerinin; flüoresans yayınımları ve pH değerine bağlı yapısal değişiklikler arasında kurulan ilişkinin tüm detaylarıyla açıklığa kavuşturulması maksadıyla, tek bir molekül çeşidi içeren numunelerle sistematik flüoresans spektrometresi deneylerinin yapılması,

- Antosiyanin moleküllerinin; ısı işlemler sürecinde bozunma mekanizmalarının, pH değerine bağlı yapısal değişiklikleri ile ilişkisinin kurulabilmesi için, tek bir molekül çeşidi içeren numunelerle termogravimetrik analiz yöntemi ile eş zamanlı olarak kütle veya UV-görünür bölge spektroskopisi deneylerinin sistematik olarak yapılması,

- Antosiyanin moleküllerinin mika/titanya yüzeyine bağlanma mekanizmalarının anlaşılabilmesi için, tek çeşit antosiyanin içeren çözeltilerle

kaplama deneyleri yapılması, elde edilen kombinasyon pigmentlerinin Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometrisi ile sistematik olarak incelenmesi,

- Antosiyanin molekülleri ile mika/titanya pigmenti arasında gerçekleşen elektron transferinin kinetiklerinin sistematik olarak incelenmesi için Femtosaniye Geçici Soğurma Spektroskopisi ve benzeri yöntemlerle analizler yapılması,

- UV bölgeden soğurulan ışığın, ışığa duyarlılaştırılmış güneş gözelerinde yararlı olarak kullanılıp kullanılmadığının anlaşılabilmesi için, kombinasyon pigmentleri kullanılarak üretilen bir güneş gözesinin UV ışığı ile aydınlatılması ve verimlilik testlerinin yapılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] E. F. Klenke and A. J. Stratton, "Micaceous Flake Pigment", 3,087,827 **1963**.
- [2] B. B. Topuz, "Synthesis And Characterization Of Copper Phthalocyanine Deposited Mica Titania Pigment", Metu, **2010**.
- [3] A. Bkowska-Barczak A. Compounds, "Acylated Anthocyanins As Stable, Natural Food Colorants - A Review", *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* vol. 14, no. 2, pp. 107-115, **2005**.
- [4] A. R. Jiménez, "Natural Pigments: Carotenoids , Anthocyanins , and Betalains - Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* vol. 40, no. 3, pp. 173-289, **2000**.
- [5] J.-Y. Lin, C.-Y. Li, and I.-F. Hwang, "Characterisation of the pigment components in red cabbage (*Brassica oleracea* L. var.) juice and their anti-inflammatory effects on LPS-stimulated murine splenocytes", *Food Chemistry*, vol. 109, no. 4, pp. 771-781, Aug. **2008**.
- [6] K. Yamaura, M. Ishiwatari, M. Yamamoto, M. Shimada, Y. Bi, and K. Ueno, "Anthocyanins, but not anthocyanidins, from bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) alleviate pruritus via inhibition of mast cell degranulation.", *Journal of Food Science.*, vol. 77, no. 12, pp. H262-7, Dec. **2012**.
- [7] P. Chen, S. Chu, H. Chiou, and W. Kuo, "Mulberry anthocyanins , cyanidin 3-rutinoside and cyanidin 3-glucoside, exhibited an inhibitory effect on the migration and invasion of a human lung cancer cell line", *Cancer Letters*, vol. 235, pp. 248-259, **2006**.
- [8] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gra, and J. Z. Zhang, "Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrode", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 5647, no. 97, pp. 9342-9351, **1997**.
- [9] J. Etula, "Comparison of three Finnish berries as sensitizers in a dye-sensitized solar cell", *European Journal for Young Scientists and Engineers*, no. 2009, **2012**.
- [10] S. A. M. A.- Bat, I. Alaei, and I. Sopyan, "Natural Photosensitizers for Dye Sensitized Solar Cells", *International Journal of Renewable Energy Research* no. 1, **2013**.
- [11] A. Zyoud, N. Zaatar, I. Saadeddin, M. H. Helal, G. Campet, M. Hakim, D. Park, and H. S. Hilal, "Alternative natural dyes in water puri fi cation: Anthocyanin as TiO<sub>2</sub> -sensitizer in methyl orange photo-degradation", *Solid State Sciences* vol. 13, pp. 1268-1275, **2011**.

- [12] B. O'regan and M. Gratzel, "A low cost high efficiency solar cell based on due sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, **1991**.
- [13] W. Wiczowski, D. Szawara-nowak, and J. Topolska, "Red cabbage anthocyanins : Pro fi le , isolation , identification , and antioxidant activity", *Food Research. International.*, vol. 51, pp. 303-309, **2013**.
- [14] S. O. Neill, "The functional role of anthocyanins in leaves", University of Aukland, **1994**.
- [15] R. Brouillard and J. Dubois, "Mechanism of the Structural Transformations of Anthocyanins in Acidic Media", *Journal of American Chemical Society* vol. 1359, no. 23, pp. 1359-1364, **1973**.
- [16] R. Brouillard and B. Delaporte, "Chemistry of Anthocyanin Pigments. 2. \* Kinetic and Thermodynamic Study of Proton Transfer, Hydration, and Tautomeric Reactions of Malvidin 3-Glucoside", *Journal of American Chemical Society*, vol. 99, no. (26), pp. 8461-8468, **1977**.
- [17] R. Brouillard, "Chemical Properties of Anthocyanins", in *Anthocyanins As Food Colors*, P. Markakis, Ed. Academic Press, pp. 1-40. **1977**
- [18] A. Calzolari, D. Varsano, A. Ruini, A. Catellani, H. B. Yildiz, and O. Ovits, "Optoelectronic Properties of Natural Cyanin Dyes", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, pp. 8801-8810, **2009**.
- [19] E. Sadilova, F.C. Stintzing, R. Carle "Thermal Degradation of Acylated and Nonacylated Anthocyanins", *Food Chemistry and Toxicology.*, vol. 71, no. 8, pp. C504-C512, **2006**.
- [20] D. Wang, Y. Ma, C. Zhang, and X. Zhao, "Thermal characterization of the anthocyanins from black soybean ( *Glycine max* L .) exposed to thermogravimetry", *LWT - Food Science and Technology*, vol. 55, no. 2, pp. 645-649, **2014**.
- [21] P. Figueiredo and R. Brouillard, "New features of intramolecular copigmentation by acylated anthocyanins", *Phytochemistry*, vol. 51, pp. 125-132, **1999**.
- [22] J. C. Merlin, J. P. Cornard, A. Stastoua, M. Saidi-Idrissi, M. F. Lautie, and R. Brouillard, "Vibrational analysis of hydroxyflavylium derivatives by IR, Fourier transform Raman and resonance Raman spectroscopies", *Spectrochim. Acta*, vol. 50A, no. 4, pp. 703-712, **1994**.
- [23] C. F. Timberlake and P. Bridle, "The Anthocyanins of Apples and Pears: the Occurrence of Acyl Derivatives", *Journal of the Science of Food and Agriculture* vol. 22, pp. 9-13, **1971**.

- [24] J. M. Dimitri, "Electronic and infrared vibrational analysis of cyanidin - quercetin copigment complex", *Spectrochimica Acta part A* vol. 62, pp. 673-680, **2005**.
- [25] R. Drabent, B. Pliszka, and T. Olszewska, "Fluorescence properties of plant anthocyanin pigments . I . Fluorescence of anthocyanins in Brassica oleracea L . extracts", *Journal of Photochemistry and Photobiology B* vol. 1344, no. 99, pp. 1-6, **1999**.
- [26] S. Guggenheim, Y.-H. Vhang, and F. Koster Van Groos, A., "Muscovite dehydroxylation : High Temperature Studies", *American Mineralogist.*, vol. 72, pp. 537-550, **1987**.
- [27] S. Jeon and P. V Braun, "Hydrothermal Synthesis of Er-Doped Luminescent TiO<sub>2</sub> Nanoparticles", *Chem. Mater.*, no. 15, pp. 1256-1263, **2003**.
- [28] M. Sayin and V. O. N. Reichenbach, "Infrared Spectra of Muscovite as Affected by Chemical Composition, Heating and Particle Size", *Clay Miner.*, vol. 13, p. 241, **1978**.
- [29] D. Mayo, F. Miller, and R. Hannah, *Course Notes On The Interpretation Of Infrared And Raman Spectra*. Wiley Interscience, p. 567 **2003**.
- [30] R. Scipioni, D. Gazzoli, F. Teocoli, O. Palumbo, A. Paolone, N. Ibris, S. Brutti, and M. A. Navarra, "Preparation and Characterization of Nanocomposite Polymer Membranes Containing Functionalized SnO<sub>2</sub> Additives.", *Membranes (Basel).*, vol. 4, no. 1, pp. 123-42, Jan. **2014**.
- [31] O. Karthaus and Y. Kawatani, "Self-Assembly and Aggregation Control of Cyanine Dyes by Adsorption onto Mesoscopic Mica Flakes", *Japanese Journal of Applied Physics.*, vol. 42, no. Part 1, No. 1, pp. 127-131, Jan. **2003**.
- [32] I. C. Mirjana, M. D. Dramic, D. J. Jovanovic, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljkovic, "Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Particles †", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 25366-25370, **2006**.
- [33] P. R. Mishra and O. N. Srivastava, "On the synthesis , characterization and photocatalytic applications of", *Bulletin of Materials. Science*, vol. 31, no. 3, pp. 545-550, **2008**.
- [34] Y. Sönmez, "Synthesis and Characterization of tetranitro and Tetraamino Zinc Phthalocyanines and Their Combinations With Mica-Titania Pigment", Middle East Technical University, **2014**.
- [35] D. Hou, M. Fujii, N. Terahara, and M. Yoshimoto, "Molecular Mechanisms Behind the Chemopreventive Effects of Anthocyanidins", *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 5, pp. 321-325, **2004**.

- [36] J. Whitaker, *Current Protocols In Food Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [37] Anonim, *Aletli Analiz*. Anadolu Üniversitesi Yayınları <http://hedefaof.com/aof-gecmis-yil-sorulari/donemlik-kredili-dersler/kim201u-aletli-analiz-i/kim201u-ders-kitabi> , (Ağustos **2014**)
- [38] Anonim, “Tutorial on Fluorescence and Fluorescent Instrumentation”, pp. 1-12. <http://fmrc.pulmcc.washington.edu/DOCUMENTS/FMRC299.pdf> (Ağustos **2014**)
- [39] T. R. S. of Chemistry and Unilever, “Infrared Spectroscopy”, in *Modern Chemical Techniques*, The Royal Society of Chemistry, Unilever, pp. 62-91. **2014**
- [40] T. Busani and R. A. . Devine, “Dielectric and infrared properties of TiO<sub>2</sub> films containing anatase and rutile”, *Semicond. Science and Technology*, vol. 20, pp. 870-875, **2005**.
- [41] A. T. Davidson and A. F. Vickers, “The optical properties of mica in the vacuum ultraviolet”, *Journal of Physics C Solid State Phys.*, vol. 5, pp. 879-887, **1972**.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Mehmet Orkun ÇORUH  
Doğum Yeri : Siirt  
Medeni Hali : Bekâr  
E-Posta : [orkuncoruh@gmail.com](mailto:orkuncoruh@gmail.com)  
Adresi : Şehit Hikmet ÖZER cad. 136/9 Etimesgut/ANKARA

### Eğitim

Lise : Hacı Ömer Tarman Anadolu Lisesi  
Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Bölümü

### Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, İleri Düzey  
Almanca, Giriş Düzeyi

### İş Deneyimi

Güneş Enerjisi Komisyonu, Fizik Mühendisleri Odası, 2011  
Araştırmacı, Nanomative Araştırma Grubu, 2011

### Deneyim Alanları

Güneş Enerjisi, Fotovoltaikler, Nano Malzemeler, Karakterizasyon, Işığa Duyarlılaştırma

### Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

### Tezden Üretilmiş Yayınlar

### Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

M. O. Çoruh, B. Maviş, Ü. Çolak ve N. Sağlam, "Nano Titan Parçacık Kaplı Mika Pigmentlerin Bitkilerden Elde Edilen Pigmentler ile Kaplanması", 29. Uluslararası Fizik Kongresi - Türk Fizik Derneği, 05-08 Eylül 2012, Bodrum, Türkiye, Sözlü Bildiri

M. O. Çoruh, B. Maviş, Ü. Çolak ve G.Gündüz, "Combination of Red Cabbage Anthocyanins with Mica/Titania Special Effect Pigments", International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation(NaNoNG) Conference, 20-22 Ağustos 2014, Elazığ, Türkiye, Sözlü Bildiri