MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 482
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ YAYIN NO: 2
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BOYARMADDE KİMYASI

Doç.Dr. İnci Başer

Y.Doç.Dr. Yusuf İnanıcı

Sayın Kosta Dabanoviç hocamıza
İnanıcı
24.2.1994

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BOYARMADDE KİMYASI

Doç.Dr. İnci Başer

Y.Doç.Dr. Yusuf İnanıcı

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Tekstil Eğitimi Bölümü

1990

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Önsöz

Beş yıldan beri vermekte olduğumuz Boyarmadde Kimyası ders notlarımızı biraraya toplayarak bir kitap haline getirmeye karar vermiş bulunuyoruz.

Yabancı literatür incelendiğinde bu konunun oldukça geniş kapsamlı olduğu görülür. Bu nedenle, bu geniş konunun, genellikle-tekstil boyarmaddeleri ile ilgili kısmını derlemeye çalıştık. Kitapta boyarmaddeler, kimyasal yapılarına göre gözönüne alınmış, bunların pratikte uygulama prensipleri açıklanmış ve her boyarmadde sınıfına örnek verilmeye çalışılmıştır.

Bu kitabın, tekstil endüstrisi ile ilgili eğitim veren yüksek öğretim kurumlarının lisans ve yüksek lisans düzeyindeki öğrencileri ile bu endüstri dalında hizmet veren konu ile ilgili meslekdaşlarımıza yardımcı olacağını umuyoruz.

Ders notlarımızın kitap haline getirilmesinde teşviklerini gördüğümüz M.Ü. Tekstil Eğitimi Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. İnci Tezcan'a, kitabın basılması için yardımlarını esirgemeyen M.Ü.Teknik Eğitim Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Sait Sevgener'e teşekkürü bir borç biliriz.

Ayrıca Fakültemiz Matbaa Eğitimi Bölümünden Y.Doç.Dr.Aşkın ÇELİK, Arş.Gör. Timur SOYSAL ve Sekreter Yıldız ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

İstanbul, Ocak 1990,

Doç.Dr. İnci Başer

Y.Doç.Dr. Yusuf İnanıcı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

I.	**Genel Bilgiler**	
I.1.	Boya ve Boyarmadde	7
I.2.	Tarihçe	8
II.	Renk ve Işık	13
II.1.	Renk Nedir?	13
II.2.	Işık Nedir?	15
II.3.	Rengin Anlamı	17
II.4.	Renk Karışımlarının Temel Prensipleri	20
II.5.	Absorbsiyon Yasaları ve Absorbsiyon Eğrileri	24
II.5.1.	Absorbsiyon Spektrumu	28
II.5.2.	Kolorimetri	29
II.6.	Renk ve Konstitüsyon İlişkisi	34
III.	**Boyarmaddelerin Sınıflandırılması**	
III.1.	Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine göre Sınıflandırılması	47
III.2.	Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	49
III.3.	Boyarmaddelerin Kimyasal yapılarına Göre Sınıflandırılması	52
IV.	**Azo Boyarmaddeleri**	
IV.1.	Azo Boyarmaddelerinin Elde Edilmesi	53
IV.1.1.	Azo Kenetlenmesi	56
IV.1.2.	Aminlere Nitro Bileşiklerinin Katılması	65
IV.1.3.	Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi	66
IV.1.4.	Amin Bileşiklerinin İndirgenmesi	66
IV.2.	Azo Boyarmaddelerinin İsimlendirilmeleri ve Sınıflandırılmaları	67
IV.2.1.	Monoazo Boyarmaddeleri	68
IV.2.2	Disazo Boyarmaddeleri	68
IV.2.3.	Trisazo Boyarmaddeleri	70
IV.2.4.	Tetrakis Azo Boyarmaddeleri	72

IV.3.	Uygulama Alanına Göre Azo Boyarmaddelerinin Sınıflandırılması	73
IV.3.1.	Anyonik Azo Boyarmaddeleri	73
IV.3.1.1.	Asid Boyarmaddeleri	74
IV.3.1.2.	Kromlamalı Azo Boyarmaddeleri	84
IV.3.1.3.	Metal-Kompleks Boyarmaddeler	87
IV.3.1.4.	Direkt Azo Boyarmaddeler	90
IV.3.1.5.	Reaktif Boyarmaddeler	102
IV.3.2.	Katyonik Azo Boyarmaddeler	114
IV.3.3.	Azoik Boyarmaddeler	117
IV.3.4.	Dispersiyon Azo Boyarmaddeleri	123
IV.3.5.	Azo Pigmentleri	125
IV.3.6.	Solvent Boyarmaddeleri	126
V.	**Nitro ve Nitrozo Boyarmaddeleri**	127
VI.	**Polimetin Boyarmaddeleri**	139
VI.1.	Polimetin Boyarmaddelerinin Fotoğrafçılıkta Kullanılması	146
VII.	**Arilmetin Boyarmaddeleri ve Aza Anologları**	155
VII.1.	Trifenilmetan Boyarmaddeleri	156
VII.2.	Difenilmetan Boyarmaddeleri	164
VII.3.	Akridin, Ksanten, Fluoren Boyarmaddeleri	164
VII.4.	Kinonimin Boyarmaddeleri	166
VII.5.	Azin, Oksazin, Tiyazin Boyarmaddeleri	167
VIII.	**Aza [18] Annulen Boyarmaddeleri**	169
IX.	**Karbonil Boyarmaddeleri**	179
IX.1.	İndigo Boyarmaddeleri	179
IX.2.	Antrakinon Boyarmaddeleri	183
IX.3.	Karbonil Boyarmaddelerinin Uygulamada Kullanılması	186
IX.3.1.	İyonik Yapıda Karbonil Boyarmaddeleri	186
IX.3.2.	Dispersiyon Karbonil Boyarmaddeleri	187
IX.3.3.	Kompleks Oluşturan Karbonil Boyarmaddeler	187
IX.3.4.	Reaktif Boyarmaddeler	188
IX.3.5.	Küpe Boyarmaddeleri	189
IX.3.6.	Çözünür Küpe Boyarmaddeleri	196
X.	**Kükürt Boyarmaddeleri**	199
XI.	**Boyarmaddelerin Eşdeğerleri ve Color Indek'sin Kul.**	205

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM I

I. GENEL BİLGİLER

I.1. BOYA VE BOYARMADDE

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere "BOYA" denir. (Alm. Farbenkörper, İng. pigment, paint, Fr. colorant.) Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbiri yerine kullanırız. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatkâr, ressam, badanacı v.b. ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır.(örneğin: sülyen, ultramin, v.b.) Ancak organik yapıda da olabilirler. (örneğin ftalosiyaninler v.b.) Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf v.b.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise "BOYARMADDE' denir. (Alm. Farbstoff, İng. Dye, Dyestuff F. Teinture.) Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından

değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

I.2. TARİHÇE

İnsan, ilk çağlardan beri çevresinden faydalanmış, onu güzelleştirmeye ve korumaya çalışmıştır. Süslenme içgüdüsü nedeniyle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Bunu taş devri zamanlarında bile görmek mümkündür. İsa'dan yüzlerce yıl öncesine ait Dordogne (Fransa) ve Altamiria (İspanya)' da bulunan mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar bunların kanıtıdır. Buralarda bulunan ölü kemiklerinin kırmızı renkli olması çok ilgi çekicidir. Bu rengin dini bir gelenek olarak cesed üzerine sürülen demiroksidden ileri geldiği sanılmaktadır. Böylece boyaların o zamanlar bile kullanılmış olduğunu düşünebiliriz. Ancak boyaların ilk kullanış şekilleri, resimde nerede kullanıldıkları hakkında henüz kesin bir bilgi edinilememiştir.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zamk karıştırmışlardır. Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır.

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3, Cr_2O_3, Pb_3O_4, HgS, grafit v.b. maddeleri gösterebiliriz. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetikdir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler. Bunların tarihsel önemleri nedeniyle birkaç üyesini sağladıkları renklere göre sıralayalım.

Erguvan, mor renk

Eski çağların en aranılan renklerinden biri erguvandı (purpur). Bu renk, boyarmaddesinin nadir bulunması bu yüzden pahalı olması nedeniyle toplum tarafından gücün ve yüksek mevkiin simgesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak kabul edilmişti. Jül Sezar mor tolgayı kendisinden başkasının taşımasını yasaklamışdı. Neron zamanında ise bu rengi hak etmeden taşımak veya purpura başka bir rengi ilave etmek krala hakaret sayılır ve ölümle cezalandırılırdı.

Erguvan renginin İsa'dan 1600 yıl önce Giritte Purpura ve Murex adı verilen iki kabuklu deniz hayvanından uzun bir çalışma sonucu elde edildiği tesbit edilmiştir. Hatta birkaç araştırıcının fikri bu boyarmaddenin tarih öncesi zamanlarda İndogermenler tarafından da bilindiğidir. Bu boyarmadde hayvanın bağırsak kanalındaki bir salgı bezinden salgılanır. Doğal halde sarımsı yeşildir. Güneş ışığının etkisiyle çeşitli renkler üzerinden erguvana dönüşür. Erguvan rengine boyama sanatı 12. yy. sonlarına doğru bilinmeyen bir şekilde ortadan kalkmıştır.

Kırmızı

Çok eskiden beri faydalanılan renkli boyarmadde bir bitkisel kök boyasıdır. (Lat. Rubia tinctorum Alm. Krapprot, İ. Madder red) Akdeniz çevresi ülkelerinde yetişir. Eskiden Anadolunun çeşitli bölgelerinde de yetişen bu bitkinin boyarmaddesi Avrupa'da "TÜRK KIRMIZISI" adıyla ün kazanmıştı. 19 yy. sonlarına doğru Osmanlı Devleti'nin dış ticaretinde tahıl ve ipekten sonra üçüncü önemli ihraç maddesiydi. İzmir'den sevk edilen bu maddenin en önemli alıcısı İngiltere'ydi. Boyarmadde bitkinin kökünde bulunur. Kök boya bitkisinin ihtiva ettiği boyarmaddelerden biri ve en önemlisi olan alizarin, sonradan sentetik olarak elde edilmiştir. Haslık derecesi yüksek olan bu boyarmadde, halıcılıkta yünü, kırmızı renge boyamada kullanılmıştır.

Kırmızı renkli boyarmaddenin elde edildiği bir başka kaynak da kırmız (Coccus ilicis Alm. Kermes) adı ile tanınan bir hayvandır. Bu böcek kırmız meşesi(Quercus coccifera) üzerinde yetişir. Böceğin dişisinden kırmızı rengi veren kermes asidi izole edilir. 70000 kurutulmuş böcekden yarım kilo boyarmadde elde edilir.

Mavi

Turpgiller familyasından bir bitki türü olan çivit otunda (Lat.İsatistinctoria Alm. Waid, İ. Woad) mavi rengin elde edildiği indigo boyarmaddesi bulunur. Mavi rengin çeşitli tonlarını sağlayan boyarmadde, fermantasyon yolu ile izole edilir. Çivit otu Ortaçağ bo-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yunca Avrupa'da kullanılmıştır. Sentetik indigonun 1897 yılında piyasaya sunulmasıyla doğal indigo önemini yitirmiştir.

Sarı

Önemli renklerden biri olan sarı da, boyacı resedası veya muhabbet çiçeği (reseda luteola, Alm. Wau) bitkisinden elde edilir. Bu arsız bitki yol kenarı, moloz yığınları veya evlerde saksıda yetişir. Tüm yeşil kısımları ve çiçekler luteolin boyarmaddesini ihtiva eder. Boyarmadde kurutulmuş bitkinin çay gibi kaynatılmasından elde edilir. Romalılar tarafından derişik özsuyu seyreltilerek sarı renge boyamada kullanılmıştır. Soğanlı ve güzel bir bitki olan safran da (lat.Cracus) Yunanlılar tarafından sarı renk elde edilmesinde kullanılıyordu.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine daha birçok boyarmadde katılmıştır. Ancak sentetik boyarmaddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyarmaddelere kavuşulmuştur.

Doğal kökenli boyarmaddelerin elde edilmesi zor ve pahalıydı. Ancak zengin kimseler tarafından kullanılabiliyordu. Örneğin mor renk elde edilmesi için kullanılan Purpura adlı deniz hayvanının 8000 kadarından 1 gram boyarmadde çıkartılabiliyordu. Bu durum 19. yy. başında anilin esaslı boyarmaddelerin sentetik olarak elde edilmesiyle değişti.

Sentetik boyarmaddelerin elde edilmesine doğru ilk adım, hem kimyasal yapılarına hem de sentez olanaklarına göre sistematik olmayan araştırmalara dayanır. Teorik organik kimyaya ait bilgiler, o zamanlar henüz yeterli olmadığından bu konudaki ilk başarılar tamamen rastgeledir.

1771 yılında P.WOULFE, indigo ile nitrik asidin reaksiyonundan pikrik asidi elde etmiştir. Bu bileşik sonradan ipeğin boyanmasında kullanılmıştır. Ancak büyük bir öneme sahip olmamıştır.

1854 yılında F.F.RUNGE taşkömürü katranından anilini izole etti. Oksidasyonu esnasında da anilin siyahının meydana gelişini gözledi. Bu buluş da, o zaman hiç bir pratik öneme sahip olmadı.

1849 yılında da GUINON tarafından ipek boyanmasında pikrik asidi kullanıldı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1856 yılında W.H. PERKIN daha 17 yaşında üniversite öğrencisi olduğu sıralarda kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, toluidin ihtiva eden anilinden Mauvein'i (anilin moru) elde etti. Bu madde ilk sentetik ve teknik öneme sahip olan boyarmadde olarak kabul edilir. Ertesi yıl Perkin, babası ve erkek kardeşiyle birlikte Londra yakınlarında Greenford Green'de benzenden başlayarak nitrobenzen, anilin ve anilinin oksitlenmesiyle mauvein'in elde edildiği boyarmadde fabrikasını kurdu.

Gerçekte ilk sentetik organik boyarmaddeyi Woulfe'un elde etmesine rağmen, W.H. Perkin'in mauvein'i sentezi, organik boyarmadde endüstrisinin ilk başlangıcı kabul edilir. Bu durum hem o zamanlarda ilkel maddelerle teknik açıdan ilgi çekici bir ürünün saf elde edilebilmesi ve hem de işletme olgunluğuna kadar geliştirilebilmesi açısından doğrudur.

1856-1859 yıllarında J.NATANSON, A.W.HOFFMANN, E.VERGUIN fuksin üzerinde çalışmalar yaptılar. Natanson bu maddeyi anilin ve vinilklorürden elde etti. Diğer iki araştırmacı da fuksin için iki ayrı sentez yolu buldular. Sonraları bu çalışmalar başka araştırıcılar tarafından pratiğe uygulandı.

1862 yılı P.GRIESS'in azo boyarmaddelerinin sentezine başlangıç yılıdır.

1863 yılında H.CARO ve J.DALE indülin'i buldular.

Organik boyarmadde kimyasının başlangıç zamanlarında azo boyarmaddelerin önemli temsilcileri de keşfedildi. İlk azo boyarmaddelerden biri olan ve bugün de hâla kullanılan Bismarc braun C.MATIUS tarafından aynı yıl sentez edildi.

1867 yılında COUPIER tarafından nigrosin bulundu.

1868 de C.GRAEBE ve C.LIEBERMANN 1,2 Dibromoantrakinon'dan sentetik alizarini elde ettiler. Bu madde, yapısı hakkında belli bir öneri ileri sürülen ilk organik boyarmaddedir.

1873 yılında kükürtlü boyarmaddeler de elde edildi.

1878 yılında A.V.BAEYER indigo'nun sentezini yaptı. KEKULE, M. BULLEROW, E.ERLENMEYER ve diğer araştırmacılar tarafından 1857 yılından beri çalışılan kimyasal yapıların gerçek bilimsel izahının sonuçlarının alınmasının başlamasıyla, sentetik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

boyarmaddelerin bilimsel olarak oluşturulması da imkan dahiline girdi.

1876 da O.N.WITT gözlemlerine dayanarak, kromofor ve oksokrom gruplara ait ilk renk teorisini ileri sürdü.

Ayni yıl H.CARO sentezini yaptığı metilen mavisinin, patentini aldı.

1911 senesi indigosollerin elde edildiği yıldır.

1927 yılında tamamen yeni bir boyarmadde sınıfı olan ftalosiyaninler keşfedildi.

1956, reaktif boyarmaddelerin bulunduğu yıldır.

Boyarmaddelerin elyafa kimyasal bağlanması deneyleri geçen yüzyıldan beri başlamıştı. Fakat ilk olarak 2.Dünya savaşından sonra reaktif boyarmaddeleriyle bu konu önem kazandı.

Sentetik elyaf türlerinin elde edilmesiyle de tamamen yeni problemler ortaya çıktı. Dispers boyarmaddeleri zaman zaman ani sıçramalarla gelişti. Bu sınıf boyarmaddeler poliamidlerin ve bilhassa poliester elyafın boyanmasında kullanıldı. Diğer taraftan da poliakrilonitril elyaf için gerekli bazik boyarmaddeler yeniden canlandırıldı.

Daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerliyerek sayısız madde sentez edildi. Bunların içinde ticari önemi olan ancak 1500-2000 kadar organik boyarmadde vardır. Başlangıçda boyarmadde fabrikaları olarak kurulan ve hepsi, bugün de mevcut olan kimya fabrikaları, bu yüzyılın başında kurulmaya başlanmıştır. Boyarmadde yarışına A.B.D. 1918'lerde katıldı. 2. Dünya Harbinden sonra başta A.B.D. olmak üzere yeni bir atılıma geçen bu endüstri dalı, bugün sınır tanımayacak kadar gelişmiş durumdadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM II

II. RENK ve IŞIK

II. 1. RENK NEDİR?

Acı, tatlı, ekşi, soğuk gibi sübjektif kavramlardan biri olan renk, bir cismin veya ışık kaynağının gözümüzde sebep olduğu etki olarak tanımlanabilir. Ancak bu tanım oldukça sınırlıdır ve bazı fiziksel ve psikolojik olaylara bağlıdır. Örneğin beyaz bir cismin rengi aydınlıkta da, gece mum ışığında da beyaz görülür. Fakat gerçekte fiziksel ölçümlerle kıyaslandığında mum ışığındaki cismin rengi beyaz değil, mum alevinin sarımsı rengini taşır. Bu bakımdan renk kavramı bu değişik anlamlar altında incelenecektir.

1) Psikolojik renk

Beynimizde uyandırılan bir duygudur. Gözleri ve beyinleri normal iki insan ayni cins ışık tarafından uyandırılan duygularını aynı sözcükle ifade eder. Örneğin bir cismin rengini mavi sözcüğü ile belirtirler. Ancak bu insanların mavi sözcüğü ile tanımladıkları duygular acaba birbirinin aynı mıdır? Duyguların eşitliği hakkında bilimsel kesin bir açıklama yapılamaz.

2) Fizyolojik Renk

Farklı ışık türlerinin (örneğin güneş ışığı, elektrik lambası v.s.) gözümüzün retinasında ve görme sinirlerinde oluşturduğu fizyolojik olaylar topluluğudur. Bu olaylar beyinde psikolojik renk duygusunu uyandırır. Örneğin odada bulunan bir cismin rengine bakıldığında gerçekte güneş ışığında veya floresans bir lamba altında biraz değişik gözükür. Bir cismin güneş ışığındaki rengine subjektif olarak onun değişmez bir özelliği gözüyle bakılır. Beyin mümkünse ve icap ediyorsa gerekli düzeltmeyi yapar. Renk duyumu açısından insan gözü, mükemmel bir optik alettir. Buna karşın

görünür dalga bandının her bölgesinde aynı hassasiyete sahip değildir. Hassasiyet morötesi ve kırmızı ötesinde sıfır, sarımsı yeşile tekabül eden 5560 Å de maksimumdur. Ayrıca gözümüz bazen renk duyumlarında bizi yanıltabilmektedir. Örneğin kırmızı elmaya mavi ışıkta baktığımızda hemen hemen siyah görürüz. Bundan başka bazı insanlar, doğuştan kırmızı ve yeşil renkleri karıştırırlar.

3) Fiziksel renk

Belli bir ışığın fiziksel boyutlarının ölçü ve rakamlarla kesin olarak tanımlanmasına denir. Söz konusu olan ışık spektroskopik yöntemlerle ölçülerek incelenir.

Renk sözcüğünün yukarıda kısaca açıkladığımız üç anlamı arasındaki ilişki hiç de basit değildir. Uyandırdığı psikolojik etki (renk) aynı olan iki ışığın fiziksel ölçümleri birbirinden farklı olabilir. Yani psikolojik renk, fiziksel renk hakkında bir fikir veremez. Bunun sonucu olarak verilerin objektifliğini sağlamak amacıyla bilimsel alanda yalnız fiziksel renk gözönüne alınır.

İster fiziksel, ister fizyolojik veya psikolojik bakımdan ele alınsın bir cismin rengi, ortamdaki ışığın bir sonucu olarak ortaya çıkar. Karanlıkta her cisim siyahtır; herhangi bir renk sözkonusu olamaz. Bunun yanında kırmızı bir elmaya mavi ışık altında bakarsak hemen hemen siyah görürüz. Gün ışığında yeşil olarak görülen yaprak, kırmızı veya turuncu ışık altında siyaha yakın renkde görünür. Böyle bir gözlemden şu sonuç çıkarılabilir: renk, cismin kendisini aydınlatan ışığa bağlı olan bir özelliktir ve ışığın bir fonksiyonudur.

Renkli bileşiklerin tarih öncesi devirlerden beri kullanılır olmasına rağmen, renkliliğin, buna bağlı olarak ışığın sistematik ve bilimsel incelenmesi Sir Isaac Newton'un güneş ışığının karmaşık bir yapıda olduğunu fark etmesi ile başlar. Newton güneş ışığını karanlık bir odaya küçük bir delikten ve küçük bir cam prizma içinden geçirerek renklerine ayırmış (mor, mavi, yeşil, sarı, turuncu, kırmızı) ve spektrumu elde etmiştir. Ayırma işlemi daha önce de yapılmıştı. Ancak Newton prizmadan yayılan bu renkli ışıkları bir mercekle toplayarak yeniden güneş ışığını (beyaz ışık) elde etmiştir. Böylece tüm spektrum renklerinin beyaz ışığın içinde olduğunu göstermiştir. Spektrum oluşumunun bilimsel açıklaması daha sonraları kırılma olayı ile de yapılmıştır. Renk ve ışık ilişkilerini açıklayabilmek için ışığın mahiyeti hakkında bilgi edinmek gereklidir. Aşağıda ışık ve ona bağlı olarak renk ve renkliliği açıklamaya çalışalım.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II.2. IŞIK NEDİR?

Işığın Yapısı ve Yayılması:

17.yüzyılın ortalarına kadar ışığın küçük partiküllerden ve bu partiküllerin akımından ibaret olduğuna inanılıyordu. Bu zerrecikler güneş veya mum gibi bir ışık kaynağı tarafından yayınlanır ve kaynaktan dışarıya doğru düz bir çizgi boyunca giderler. Saydam materyallerden geçerler, donuk veya geçirgen olmayan metaryellerden ise yansırlar.

17.yüzyılın ortalarına kadar optik alandaki araştırmaların çoğu bu teoriyi kabul ediyorlardı. Bu sıralarda ışığın bir dalga hareketi olduğu fikri ortaya atıldı. 1670 de Christian Huygens yansıma ve kırılma yasalarının dalga teorisine dayandırılarak açıklanabileceğini gösterdi. Bu teori, son yıllarda keşfedilen çift kırılma olayını basit bir şekilde açıklamıştır. Ancak bu dalga teorisi o yıllarda hemen kabul görmemiştir. Sebebine gelince, öncelikle eğer ışık bir dalga hareketi ise köşelerden dönebilmesi gerekirdi. Çünkü dalgalar yolları üzerindeki engellerin etrafından dönebilirler. Ancak şimdiki bilgilerimize göre ışık dalgalarının dalga boyu o kadar kısadır ki gerçekte vukubulan bükülme çok küçük olduğundan gözlenemez. Günümüzde difraksiyon adı ile de bilinen ışık dalgalarının bir cismin kenarlarından bükülmesi olayı, 1665 in başlarında Grimaldi tarafından ortaya konmuş; fakat yaptığı gözlemlerin ne anlama geldiği o zamanlar anlaşılamamıştı.

1827 de T.Young ve A.Fresnel'in interferens (girişim) hakkındaki deneyleri ve daha sonraki yıllarda Leon Foucault'nun sıvılar içindeki hız ölçümleri ışığın partikül teorisi ile açıklanmasının yeterli olmayacağını gösterdi.

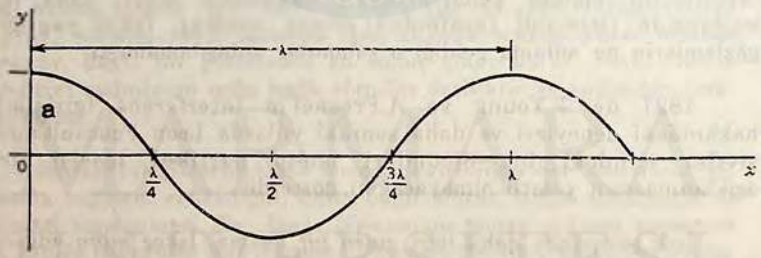
Işık teorisinde daha ileri giden bir aşama, İskoç bilim adamı J.C. Maxwell tarafından kaydedildi. 1873 de Maxwell bir elektrik devresindeki titreşimlerin elektromanyetik dalgalar yayınladığını gösterdi. Bu dalgaların yayılma hızı, bir seri elektrik ve manyetik ölçümlerden sonra hesaplanarak $3x10^8$ m/s gibi bir değer bulundu. Bu değer aynı zamanda ışığın yayılma hızına eşittir. Bu olay ışığın elektromanyetik dalgalardan ibaret olduğunu göstermiştir. Maxwell'in keşfinden onbeş yıl sonra Henrich Hertz küçük boyutlu bir osilatör (titreşim devresi) kullanarak kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgaları elde etmeyi başardı. Elektromanyetik olduğu şüphe götürmeyen bugün mikrodalga adını verdiğimiz bu dalgalar, ışığın tüm özelliklerine sahiptir; tıpkı ışık gibi yansır, kırılır, mer-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

cek tarafından toplanır ve polarizlenir.

Ancak daha ileriki yıllarda klasik elektromanyetik teori ile fotoelektrik olayı açıklamak mümkün olamadı. Bunun üzerine yapılan araştırmalarda ışık enerjisinin çok küçük taneciklerde veya *fotonlarda* toplandığı ortaya kondu. Fotonlar veya ışık atomlarının dalga hareketine benzer şekilde bir frekansları olduğu ve bir fotonun enerjisinin frekansı ile doğru orantılı olduğu belirlendi: $E = h\upsilon$ (Planck ve Einstein)

Günümüzde ışığın yayılma olayı en iyi şekilde dalga teorisi ile anlatılabilmekte; buna karşılık ışığın madde ile karşılıklı etkileşimi de tanecikli yapı ile (foton teorisi) açıklanabilmektedir. Bu iki teori birlikte gözönüne alındığında ışığın hem tanecikli hem de dalga karakterli bir yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir. Dalga mekaniği kurallarına göre belli bir enerjiye sahip her bir fotona bir elektromanyetik dalga eşlik etmektedir. Tüm elektromanyetik dalgalar gibi ışığın hızı da belirlidir ve yaklaşık 3×10^{10} m/s lik bir hızla yayılmaktadır. Yine bütün elektromanyetik dalgalarda olduğu gibi ışık da frekans ve dalga boyu ile karakterize edilir.



Şekil II.1

a= amplitüd (genlik)

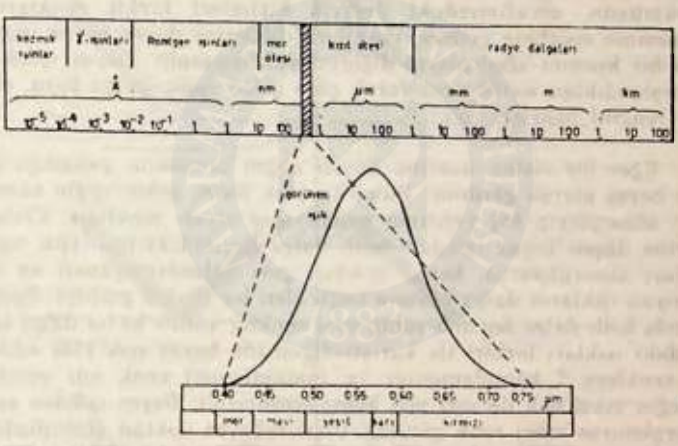
λ= birbirini izleyen dalgalarda iki maksimum arasındaki uzaklık

υ= belirli bir noktadan bir saniyede geçen dalga sayısı

c = ışık hızı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Işık hızı (c), dalga boyu ve frekans arasında $\lambda = \frac{c}{\upsilon}$ bağıntısı vardır. Her elektromanyetik dalganın belli bir enerjisi vardır. Bu enerji dalga hareketinin frekansı ile doğru orantılıdır. Ve E= h. υ ile ifade edilir. Bu formülde h, Planck sabiti olarak bilinir ve $6{,}67 \times 10^{27}$ dir. Yukarıdaki dalga boyu ve frekans arasındaki bağıntı ile, enerji denklemi birlikte düşünüldüğünde enerjinin dalga hareketinin dalga boyu ile de ters orantılı olduğu bulunur: $E = \frac{hc}{\lambda}$



Şekil II. 2

II.3. RENGİN ANLAMI

Çevremizdeki elektromagnetik dalgalar 10^{-15} m dalga boyundaki kozmik ışınlardan 10^{4} m dalga boylu radyo dalgalarına kadar değişik boyutlarda bulunur.

Yukarıda Şekil II.2 de görüldüğü gibi ışık denilen gözümüzle algıladığımız elektromagnetik dalga bölgesi çok dar bir alandır. Gözümüzün duyarlı olduğu bu bölge, 400-750 nm lik dalga boyuna sahiptir. Bunların dışındaki 800 nm ile 10^{3} nm arasındaki bölgeye ise morötesi denir. Güneşten gelen ışınlar, görünen ışınlar yanında morötesi ışınları da kapsar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Doğadaki gökkuşağından ve diğer optik deneylerden bildiğimiz gibi güneş ışığı (beyaz ışık) değişik renklere ayrılabilir. Beyaz ışığı bir cam prizma içerisinden geçirerek beyaz bir ekran üzerine düşürdüğümüzde kolayca spektrumu elde etmek mümkündür. Aynı deneme ile spektrum renklerini bir prizma ile birleştirip beyaz rengi elde etmek de mümkündür.

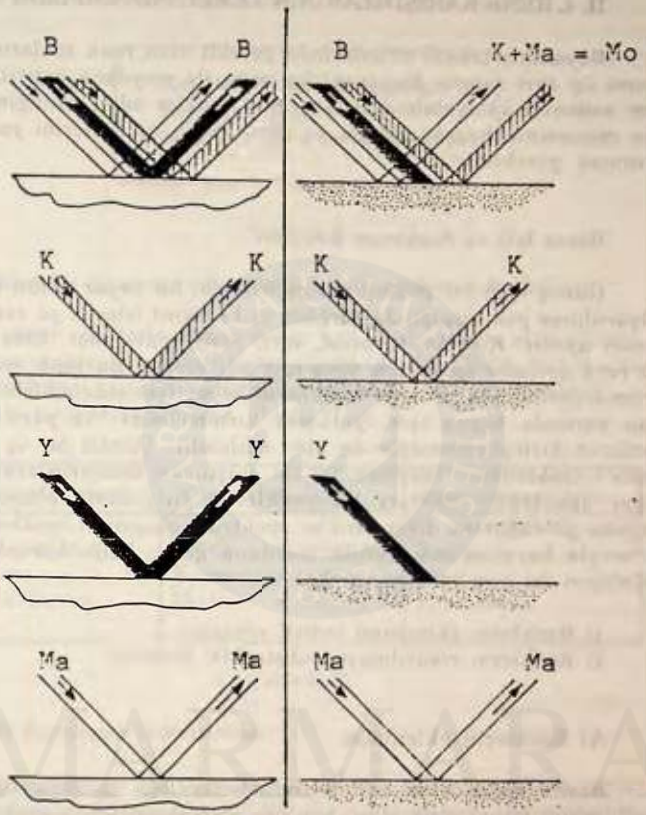
Gözümüzün duyarlılığı, spektrumdaki sarımsı yeşil renge tekabül eden 556 nm dalga boylu ışıklara karşı en yüksek değerdedir. Buna karşılık morötesi ve kızılardı ışınlarda duyarlık sıfırdır. Gözümüzün, etrafımızdaki değişik cisimleri farklı renklerde görmesinin sebebine gelince; cisimlerin üstlerine düşen beyaz ışığın belli bir kısmını absorplayıp diğerini yansıtmasıdır. Beyaz ışıkdan absorplandıktan sonra yansıyarak göze gelen ışığın dalga boyu, cismin rengini belirler.

Eğer bir cisim, üzerine düşen ışığın tamamını yansıtıyorsa göze beyaz olarak görünür. Buna karşılık cisim, gelen ışığın tamamını absorplayıp hiç yansıma yapmıyorsa siyah renklidir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıkdan, belli dalga boyundaki bazı ışık veya ışıkları absorplıyorsa, beyaz ışıkdan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıkların dalga boyuna bağlı olan bir renkte görülür. Spektrumda belli dalga boyuna sahip öyle renkler vardır ki bu dalga boyundaki ışıkları birbiri ile karıştırdığımızda beyaz ışık elde edilir. Bu renklere " komplementer (= tamamlayıcı) renk adı verilir. Örneğin mavi ışık ile sarı ışık komplementerdir. Beyaz ışıkdan sarı absorplanırsa mavi renk görülür. Cismin beyaz ışıktan absorpladığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi aşağıdaki Tablo II.1 de verilmiştir.

Absorpladığı ışığın dalga boyu (nm)	Absorplanan renk	Cismin rengi
400 - 435 nm	mor	yeşilimsi sarı
435 - 480	mavi	sarı
480 - 490	yeşilimsi mavi	turuncu
490 - 500	mavimsi yeşil	kırmızı
500 - 560	yeşil	magenta
560 - 580	sarımsı yeşil	mor
580 - 595	sarı	mavi
595 - 605	turuncu	yeşilimsi mavi
605 - 750	kırmızı	mavimsi yeşil ve yeşil

Tablo II.1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil II. 3

Renk ve Işık Absorpsiyonu: Yukarıdaki şekil ışığın, solda beyaz ve sağda renkli bir yüzeyden yansımasını göstermektedir.

B: beyaz, K: kırmızı, Ma: mavi, Mo: mor, Y: yeşil

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. 4. RENK KARIŞIMLARININ TEMEL PRENSİPLERİ

Boyanmış tekstil ürünlerinde gerekli olan renk tonlarının tamamı üç ayrı rengin (boyanın) karışımı ile meydana getirilir. Bunun nedenini anlayabilmek için primer renkler adını verdiğimiz ve göz retinasının hassas olduğu üç ayrı rengin özelliklerini yakından tanımak gereklidir.

Beyaz Işık ve Spektrum Renkleri

Güneş ışığı bir prizmadan geçirilerek, bir beyaz ekran üzerine düşürülürse gök kuşağında görülen ve birbirini izleyen şu renk tonlarına ayrılır: Kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi, mor. Elde edilen bu renk serisine *spektrum* veya *tayf* adı verilir. Bu renk serisi bir prizma yardımıyla yeniden toplanırsa beyaz ışık elde edilebilir. Bunun yanında beyaz ışık, yalnızca kırmızı mavi ve yeşil renkli ışınların birleştirilmesiyle de elde edilebilir. Çünkü bu üç rengin herbiri spektrumun takriben 1/3 ini oluşturur. Bunların arasındaki diğer spektrum renkleri bu renklerin girişimiyle oluşmuştur. Doğada gördüğümüz diğer renkler spektrum oluşturan renklerin birbirleriyle karışımı sonucunda meydana gelir. Renk karışımlarını belirleyen iki ayrı yöntem vardır.

1) Renklerin eklenmesi (aditif yöntem)
2) Renklerin çıkarılması (substraktif yöntem)

A) Renklerin eklenmesi

Beyaz ışığın elde edilmesinde kullanılan üç renk (kırmızı, yeşil, mavi) temel renk olup, bunlara *primer (birincil) renk* adı da verilir. Kırmızı, yeşil ve mavi ışığın dalga boyuna sahip üç ayrı renktedir. Bu üç ışını üç ayrı projeksiyondan elde edip, bir beyaz ekran üzerinde aynı noktaya düşürdüğümüzde hiçbir renk görünmez. Çünkü bu üç renk karışımından beyaz renk oluşmuştur. Bu renk karıştırma yöntemine aditif yöntem adı verilir. Bu yöntem genellikle belli dalga boylu ışınların karıştırılmasında kullanılır. (Renkli TV ve renkli fotoğrafçılık teknikleri) Aditif yöntemde bu karıştırma işlemleri, üç renk karıştırılması yerine ikişer ikişer yapıldığında farklı sonuçlar ortaya çıkar. (Tablo II. 2) Kırmızı ve yeşil renkli ışınlar beyaz ekran üzerinde üst üste getirildiğinde sarı renk elde edilir. Aynı şekilde kırmızı ve maviden magenta (morumsu kırmızı),

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

mavi ve yeşilden de türkuaz (siyan) renkleri elde edilir.

Kırmızı + mavi = magenta Kırmızı + yeşil = sarı Mavi + yeşil = turkuaz (siyan)

Tablo II. 2

Elde edilen bu üç renge sekunder *(ikincil)* renkler adı verilir.

Primer renklerin ikişer ikişer karıştırılması ile elde edilen sekunder renkler bir cismin rengi olarak düşünüldüğünde cisim tarafından hangi ışınların absorplanıp hangilerinin yansıtıldığı aşağıdaki tabloda verilmiştir. (Tablo II. 3)

Cismin rengi	Yansıtılan Işık	Absorblanan ışık
Magenta	Mavi + kırmızı	Yeşil
Sarı	Kırmızı + yeşil	Mavi
Türkuvaz	Mavi + yeşil	Kırmızı

Tablo II. 3

B) Renklerin Çıkarılması:

Bu yöntem belli dalga boyuna sahip renkli ışınların karıştırılmasında geçerli değildir. Bu yöntemi boya, boyarmadde ve pigmentlerin karıştırılması ile yapılan boyama işlemlerinde kullanabiliriz. Çünkü kırmızı cisim veya boyanın bu renkde görünmesinin nedeni üzerine düşen beyaz ışıkdan yalnızca kırmızı dalga boylu ışığı geçirmesi veya yansıtması geri kalan renkleri ise absorplamasıdır.

Aynı kural yeşil ve mavi renkli boyalar için de geçerlidir. Örneğin, kırmızı ve yeşil boyarmaddelerle hazırlanmış iki çözeltiyi ele alalım. Kırmızı yalnız kırmızı rengi, yeşil de yalnız yeşil rengi yansıtır. Bu iki renkli çözeltiyi bir ışık kaynağının önüne ardarda koyup baktığımızda hiçbir renk görünmez. Çünki primer renkler birbirlerini ait renkleri; yani kırmızı, kırmızıdan başka tüm renkleri,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yeşil ise, yeşilden başka tüm renkleri absorplar. Bu nedenle spektrumun tüm renkleri absorplandığından gözde bir renk duygusu uyandırmaz. Bu yüzden renkli cisimlerin (boya) karıştırılmalarında primer renkler yerine sekunder renkler kullanılır. Substraktif yöntemle sekunder renklerin ikili karışımlarından primer renkler elde edilir.

Magenta + sarı	= kırmızı
Magenta + turkuaz	= mavi
Turkuaz + sarı	= yeşil

Tablo II. 4

Tablo II 4. de görüldüğü gibi magenta ve sarı renkli boyaların karıştırılması ile kırmızı renk, magenta ve turkuvazın karıştırılmasıyla mavi renk, turkuvaz ve sarının karıştırılmasıyla yeşil renk elde edilir. Çünkü sekunder renklerin primer renklerden elde edilmesinde gördüğümüz ve Tablo II. 2 ve 4 de belirtilen renk karışımlarında magenta ve sarının her ikisinde de kırmızı ortak bileşendir. Magenta ve turkuvaz karışımında mavi bileşen, turkuvaz ve sarı karışımında yeşil ortak bileşendir. Tablo II.5 de ise sekunder renklerin ikişer ikişer karıştırılmasıyla oluşan renkler gösterilmiştir.

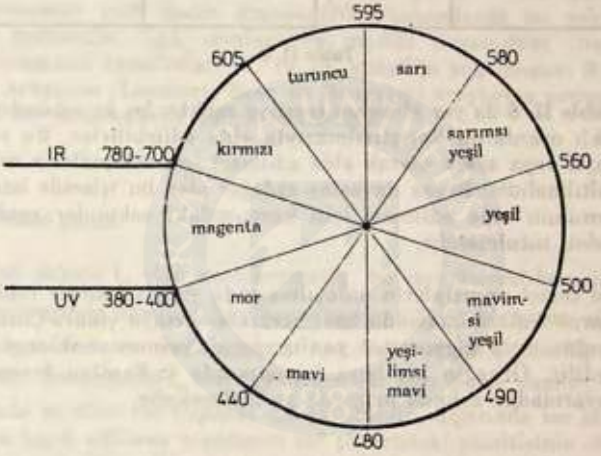
Renk karışımı	Yansıyan ışık (cismin rengi)	Absorblanan ışık
Magenta + sarı	kırmızı	yeşil + mavi
sarı + turkuvaz	yeşil	mavi + kırmızı
Turkuvaz + magenta	mavi	kırmızı + yeşil
magenta+sarı+turkuvaz	yok (siyah)	kırmızı +yeşil+mavi

Tablo II. 5

Sekunder renklerin değişik miktarlarda karıştırılması, yukarıda tabloda görülen (Tablo II. 5) üç temel rengin dışında diğer ara renklerin oluşmasını da sağlar. Şöyleki çok az miktarda magenta ile sarı karıştırıldığında turuncu, bir miktar turkuvaz ile magenta karıştırılda ise purpur dediğimiz kırmızı–mor renk oluşur. Değişik

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

miktarlarda çifter çifter kullanılan sekunder renkler ile tam bir *renk tonu çemberi* elde edilir.



Şekil II. 4

Bu çember spektrumun tüm renklerini içerir. Elde edilen bu renklere, uygun bir miktar siyah katılarak donuklaştırmakla yeni bir renk serisi elde edilir ki bunlara tersiyer renkler denir. Yukarıdaki tablodan üç sekunder rengin karıştırıldığında siyah renk meydana geldiği göz önüne alınırsa renk çemberindeki renklere donukluk vermek için iki sekunder rengin karışımına üçüncünün küçük bir miktar ilavesi yeterlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sekunder renk karışımı	Cismin rengi	Donuklaştırıcı sekunder renk	Tersiyer renk
Magenta + sarı sarı + turkuvaz turkuvaz + magenta	kırmızı yeşil mavi	turkuvaz magenta sarı	kızıl-kahverengi zeytin yeşili lacivert

Tablo II. 6

Tablo II. 6 da yer almayan tersiyer renkler bu üç sekunder rengin farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilebilirler. Bu rengin daha zayıf veya soluk olarak elde edilmesi için bileşenlerin miktarları azaltılmalıdır. Beyaz ilavesine eşdeğer olan bu işlemde istenilen renk tonunun elde edilmesi için karışımdaki sekunder renklerin oranı sabit tutulmalıdır.

Bu temel prensiplerin anlaşılmasında yani sekunder renklerin boya olarak kullanılmasında bazı zorluklar ortaya çıkar. Çünkü bu boyarmadde veya pigmentler yanlış olarak primer renklermiş gibi kabul edilir. Örneğin bir boya karışımında kullanılan kırmızı ve mavi boyarmadde aslında magenta ve turkuvazdır.

Sekunder renklerin karıştırılması:

Boyacı substraktif karıştırmalarda sarı, turkuvaz ve magenta yerine sarı kırmızı ve maviyi de kullanır. Yani magenta yerine kırmızı, turkuvaz yerine maviyi kullanır. Böylece sarı, mavi ve kırmızıdan başka, sarı ve maviyi karıştırarak yeşili, yeşil ve maviden turkuvazı, mavi ve kırmızıdan da magentayı oluşturarak spektrumdaki tüm renklerle diğer tersiyer renkleri elde edebilir. Bu durumda boyacının temel renkleri mavi, kırmızı ve sarı olarak belirlenir.

II. 5 ABSORBSİYON YASALARI VE ABSORBSİYON EĞRİLERİ

Maddeler, üsterine gönderilen ışınlardan yapılarına uygun olan dalgaları absorplar. Bir maddenin ışığı absorbe etme yeteneği maddeden maddeye göre değişir. Su, görünür ışık ışınlarını çok az absorbe ettiğinden renksizdir. Buna karşılık herhangi bir boyarmaddenin molekülleri ise görünür ışığı kuvvetle absorbe ettiğinden renk-

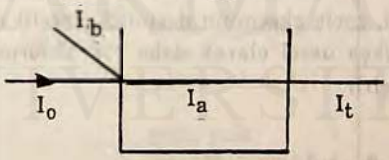
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

li görünür. Çözünebilen bir maddenin analizi ve kantitatif tayini maddenin ışığı absorplama yeteneği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorplanma yeteneği arasında çizilen eğriler maddenin *absorpsiyon spektrumlarını* verir.

Analizde kullanılan ışık ışınlarının belli dalga boyunda olması gerekir. Dalga boyu belli, saf diyebileceğimiz bu ışık ışınlarına *monokromatik ışık* denir. Fotometrik yöntemlerde bu şekildeki ışınlar kullanılır. Işık ışınları ve madde arasındaki ilişkiler, birçok araştırıcı tarafından 17. ve 18. yüzyılda yapılmıştır. Bunlardan üç araştırıcı (Lambert, Beer ve Bougvier) araştırma sonuçlarını temelde üç yasa halinde tanımlanmışlardır.

Temel yasa:

Işık şiddeti I_o olan monokromatik bir ışın demeti homojen bir faza çarptığında demetin bir kısmı yansır (I_s ,) bir kısmı absorblanır. (I_a,) bir kısmı da fazı geçer (I_t). Gelen ışığın şiddeti $I_o = I_s + I_a + I_t$ dir. Deneylerde I_a'nın tayini için iki ayrı ölçme yapılır. Birinci ölçmede saydam bir kapdaki saf çözücünün, diğerinde ise konsantrasyonu tayin edilecek maddenin saf çözücüdeki çözeltisinin absorbsiyonu tesbit edilir. Her iki ölçmede yansıyan ışık şiddeti aynıdır. Dolayısı ile yukarıdaki eşitlik yerine absorpsiyometri de $I_o = I_a + I_t$ eşitliği kullanılır.



(Çizim 1)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Lambert-Bougier Yasası:

Bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin geçiş yönündeki ekseninde derinliği arttıkça logaritmik, üssel veya geometrik olarak azalır.

$$I_t = I_0 \, e^{-kd} \qquad \text{veya} \quad \ln \frac{I_0}{I_t} = k.d$$

k = absorbsiyon katsayısı d= kalınlık.

Beer Yasası:

Derinlik sabit tutulduğunda çözeltiden geçen ışık şiddeti $\frac{I_0}{I_t}$, ışığı absorbe eden maddenin konsantrasyonu arttıkça logaritmik ve üssel olarak azalır.

$$I_t = I_0 \, e^{-kc} \quad \text{veya} \quad \ln \frac{I_0}{I_t} = k.c \qquad a = \frac{k}{2{,}303}$$

Lambert - Bougier - Beer Yasası:

Yukarıdaki iki yasanın birlikte ifadesidir. Bir monokromatik ışığı absorblayan maddenin absorpsiyon yapmayan bir çözücü içindeki çözeltisi, geçiş ekseninin derinliği (çözelti derinliği) ve konsantrasyon arttıkça üssel olarak daha çok absorpsiyon yapar yani ışığı daha az geçirir.

$$\log \frac{I_0}{I_t} = A_s \, . \, c \, . \, d$$

A_s = Molar absorbans indeksi ya da molar ekstinksiyon katsayısı

c = Molarite

d = Işığın geçtiği fazın kalınlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A_s . c. d = D = Optik yoğunluk, absorbans (A) veya ekstinksiyon (E)

$$\frac{\text{geçen ışığın şiddeti } I_t}{\text{gelen ışığın şiddeti } I_0} = T \text{ (Transmittans = geçirgenlik)}$$

Yüzde geçirgenlik $\% T = 100 \times \frac{I_t}{I_0}$ dir.

ve $-\log T = D = \log \frac{I_0}{I_t}$ As. c. d = Absorbans bağıntısı yazılabilir.

Geçirgenlik değeri en fazla 1, yani % 100 olabilir. Bunun anlamı gelen ışığın % 100'ünün geçmesidir, Bu oran % 0'a kadar küçülebilir. % T = 0–100 arasında doğrusal değişen bir değişken olarak alınır. Absorbans (D) ise ters yönde logaritmik olarak değişir. Kullanılan başka terim ve sembollar aşağıda verilmiştir.

c'nin birimi g/l, M'nin mol/l , d'nin ise cm dir.

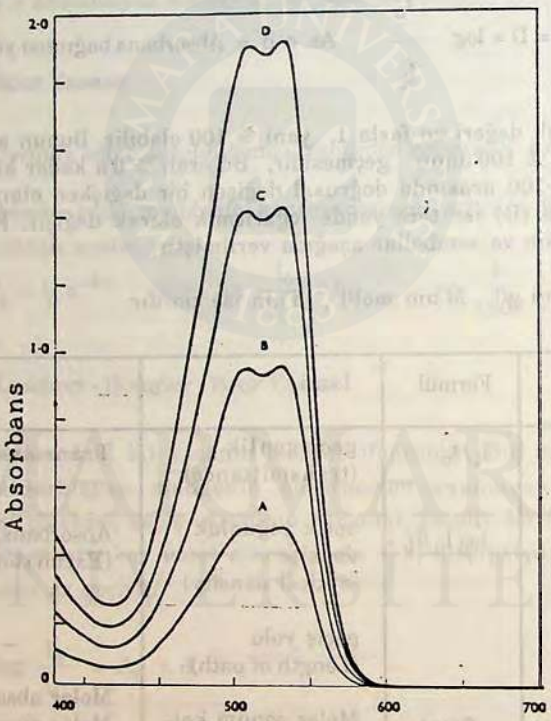
Sembol	Formül	İsmi	
T	I_t/I_0	geçirgenlik (transmittance)	Transmission
D, A, E	$\log I_0/I_t$	optik yoğunluk densite (optical density)	Absorbans, Sönüm (Extinction)
d, l		geçiş yolu (Length of path)	–
ε, A_s, $a\mathcal{M}$	$D/d\mathcal{M}$	Molar sönüm katsayısı	Molar absorptivite Molar absorbans indisi

Tablo II. 7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. 5.1 ABSORPSİYON SPEKTRUMU

Her madde farklı dalga boylarındaki monokromatik ışık ışınlarını değişen oranlarda absorplar. Yani renkli veya renksiz bütün bileşenlerin sabit bir d ve c için ışık absorpsiyon spektrumları vardır. Işığın absorblanması olayı maddenin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özelliklere bağlı olarak, her bileşik, ışığın absorbsiyon yasalarına uyarak maksimum bir absorpsiyon noktasına sahip olur. Absorbsiyon eğrileri boyarmaddelerin karakteristikleri olduğundan onların identifikasyonu için kullanılır. Bkz. Şekil II. 5.



Şekil II. 5

Farklı konsantrasyonlardaki Lissamine Red 2 G boyarmaddesinin sulu çözeltilerinin spektrofotometrik ışık absorbsiyonu eğrileri.

Çözelti konsantrasyonları g/l olarak A: 0, 02; B: 0,04; C: 0,06; D: 0, 08 dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. 5.2 KOLORİMETRİ : (Renk Ölçümü)

Herhangi bir rengin sayısal değerlerden yararlanarak yapılan ölçümü ve değerlerin başka yer ve zamanda karşılaştırılması işlemi *kolorimetri* olarak tanımlanabilir. Renklerin sayısal olarak ölçülmesi için 1931 de toplanan Commision Internationale'de (Internationolen Beleuchtingskinission l'Eclairage) (CIE) standart bir yöntem kabul edilmiştir. Bu yöntem bilgisayar ile renk belirleme konusu ortaya çıkınca büyük önem kazanmıştır.

Herhangi bir rengin tanımlanabilmesi için en azından beş yöntem kullanılabilir:

1) Spektrofotometrik Yöntem

Spektrumun belirli dalga boyları için ışığın yansıma ve geçirme yüzdelerini gösteren absorbsiyon spektrumları çizilir. Bu spektrumlarda herhangi bir renk doğru ve tek olarak gösterilir. Bu yöntemin diğer yöntemlerden farkı verilen renk tonunun net bir görüntüsünün olmamasıdır. Buna rağmen bu yöntem renkli baskıcılıkta, renkli fotoğrafçılıkta ve renkli televizyonda uygulama alanı bulur.

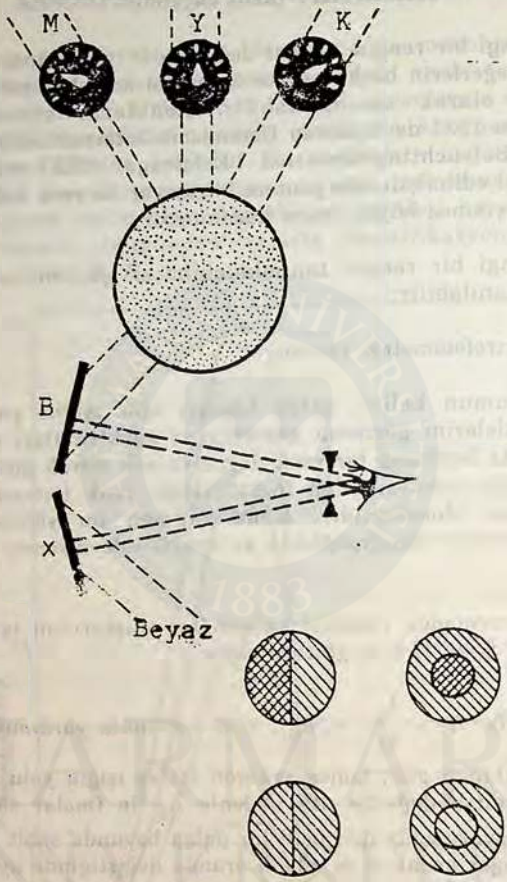
Bir boyarmadde çözeltisi tarafından oluşturulan ışık absorbsiyon eğrileri Şekil II.5 de gösterilmiştir.

Bu grafik $A = \frac{I_0}{I_t} = A_S \cdot c \cdot d$ formülü yardımıyla çizilir. Eğriden görüldüğü gibi, konsantrasyon (c) ve ışığın yolu (d), dalga boyu ile bağıntılı değildir. Bu nedenle A_S 'in (molar sönüm katsayısı), her boyarmadde için belli bir dalga boyunda sabit bir değeri vardır. Bu değer ancak d ve c belli oranda değiştiğinde aynı oranda tüm dalga boyları için değişir.

2) Trikromatik Kolorimetri

Herhangi bir rengin, üç primer rengin (kırmızı, yeşil, mavi) karıştırılması ile meydana geldiğini daha önce görmüştük. Belirli bir renk, bu üç rengin karışımlarının ölçümlenmesi yolu ile standardize edilebilir. Bu yönteme *trikromatik kolorimetri* denir. Trikromatik kolorimetri, bir beyaz yüzey ile (B), ölçümü yapılacak renkli cisim yüzeyi (X)'in aydınlatılmaları sonucu yüzeylerden gelen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil. II. 6
B: beyaz, M: mavi, K: kırmızı, Y: yeşil

ışınların birbiriyle karşılaştırılması şeklinde yapılır. Beyaz yüzeye üç ayrı renk kaynağından gelen ışığın beyaz yüzeyden yansıyan kısmı ile beyaz ışıkla aydınlatılmış renkli cisimden yansıyan ışınlar, görüntüleri yanyana gelecek şekilde göze yollanır. Burada kırmızı, yeşil ve mavinin miktarları cismin rengini verecek şekilde ayarlanır. Görüntüde her iki bölgede de aynı renk elde edildiğinde renk miktarları belirlenir. Cihazdaki skala birimleri bu üç primer

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

rengin eşit miktarlarının karıştırılması ile beyaz renk elde edilecek şekilde ayarlanmıştır. Bu yolla bir rengin hem miktarını hem de kalitesini üç boyutlu olarak tanımlayabiliriz. Bir C karışım rengi C = R + G + B şeklinde gösterilir. R, G ve B'ye *tristimulus değerleri* denir. Bunlar CIE tarafından 700 nm dalga boylu kırmızı; 546,1 nm dalga boylu yeşil ve 435,8 nm dalga boylu mavi olarak standardize edilmiştir. Kolorimetreden okunan R,G ve B değerlerini cebirsel olarak ifade etmek gereklidir. Renkteki kırmızı, yeşil ve mavi bileşenlerinin miktarlarını edinsel olarak ifade edebilmek için bunların karışımdaki oranları hesaplayalım.

$$r = \frac{R}{R+G+B} \qquad g = \frac{G}{R+G+B} \qquad b = \frac{B}{R+G+B}$$

Bu oranları gösteren r, g ve b ye *kromatisite koordinatları* (renklilik boyutları) adı verilir.

Saf kırmızı için g = 0 b = 0 ve r = 1 dir. Aynı şekilde yeşil için g = 1 ve mavi için de b = 1 dir. Beyaz cisimde r = g = b = 0,333 değerine eşittir.

Kolorimetreden okunan r, g ve b değerleri, okuma hatalarını ortadan kaldırmak üzere, uluslararası kuruluşlar tarafından standardize ve modifiye edilir. x, y ve z koordinatlarındaki üç rengin modifiye edilmiş değerleri X, Y ve Z ile gösterilir.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \; ; \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \; ; \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Değerler 0 – 1 arası olarak verilir. Bu koordinatlardan yalnız x ve y seçilerek bir grafik çizilir. Şekil II. 7

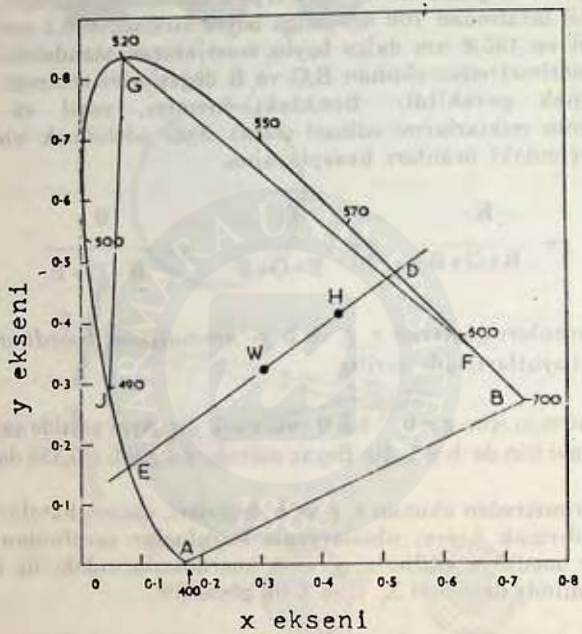
Bu yöntemle tüm spektrum renkleri grafiklendirilirse *spektrum yüzeyi (spectrum locus)* denilen bir eğri elde edilir.

Spektrumdaki gerçek renkler bu yüzeyin içinde veya çizgi üzerinde bulunur. Kırmızı ve morun karıştırılması ile meydana gelen renkler AB doğrusu üzerinde yer alır ve purpur olarak isimlendirilir, bunlar spektrumda yoktur.

Böyle bir diyagram hem renklerin gösterilmesi, hem de sayısal (kantitatif) değerlerin verilebilmesi bakımından en uygun bir gra-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

fiklendirme yöntemidir. Bu diyagramın bazı özellikleri aşağıda özetlenmiştir.



Şekil. II. 7

a) Renklilik noktası H olan herhangi bir rengin dalga boyu, beyazın renklilik noktası olan W noktası ile H noktasını birleştiren doğrunun spektrum locus'u kestiği yerdeki, D noktasındaki değerdir.

b) H renginin şiddet saflığı HW/HD oranı ile verilmiştir. Oran büyüdükçe rengin şiddeti artar. Eğer renk karışımında beyaz yerine başka bir renk karışımı söz konusu ise rengin saflığından bahsedilir.

c) Herhangi iki rengin aditif karışımı, bu renklere ait noktaların birleştirilmesi ile meydana gelen doğrunun üzerinde gösterilir. Örneğin D rengi ile beyazın karışımından elde edilmiş tüm renkler DW çizgisi üzerindedir. F ve G renklerinin karışımından elde edilen tüm renkler de FG doğrusu üzerinde bulunur. FG doğrusu üzerindeki herhangi bir L renginin saflığı $\frac{LG}{LF}$ oranı ile verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Oranın artması veya azalması ile saflık artar. L renk karışımının, renk şiddeti ise GFW üçgeni içinde beyaza yaklaştıkça renk şiddeti azalır. Aynı düşünce ile spektral olmayan bütün purpurlar (mor) WAB üçgeninin içindedir.

d) Herhangi bir rengin tamamlayıcısı, bu renkle beyaz arasını kesmeyecek şekilde çizilen doğru ile bulunur. Örneğin WD çizgisi üzerindeki herhangi bir rengin tamamlayıcısı WE çizgisi üzerindeki bir nokta ile gösterilir.

e) Yukarıdaki tanımlamalar, ikiden fazla sayıdaki değişik renklerin karışımları için de geçerlidir. Üç ayrı rengin additif karışımları ile oluşacak olan bütün renkler, bu üç renge ait noktaların birleştirilmesi ile meydana gelen üçgenin içinde yer alır. Örneğin F G J üçgeni.

3) Monokromatik Kolorimetri:

Bu yöntem bir rengin sahip olduğu özellikleri üç terim ile belirler: Dalga boyu, saflık (renk şiddeti), ve aydınlık. Test yapılan monokromatik ışık dalga boyu olarak belirlenir. Saflık ise rengin beyaz ile karışımındaki monokromatik ışığın oranıdır. Aydınlık aynı aydınlama şartları altında MgO yüzeyi tarafından yansıtılan ışığın test yüzeyinden yansıtılan ışık miktarı ile kıyaslanmasıdır.

4) Renk Atlası:

Değişik tonlarda renkli baskı ve mamullerin, karmaşıklık derecelerine göre küçük örnek parçalarını içeren renk atlasları basılmıştır. Bu atlaslar daha çok monokromatik sistem üzerine tasarlanmış ve sınıflandırılmıştır. Renklere ait bilgiler boyarmadde firmaları tarafından yayınlanan çeşitli kitaplarda verilmiştir.

5) Boyacı Yöntemi:

Boyacının geleneksel olarak başvurduğu ve boyanmış renk örneklerinin karşılaştırılması şeklinde yapılan bir yöntemdir. Bu yöntem monokromatik sisteme benzemektedir. Bir örnek diğerinden ilk olarak renk tonu, ikinci olarak derinliği, üçüncü olarak da donukluğu karşılaştırılarak ayırdedilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. 6. RENK VE KONSTİTÜSYON İLİŞKİSİ

1857 yılına kadar tekstil endüstrisinde doğal boyarmaddeler kullanılıyordu. Bu tarihte Perkin tarafından mauveine boyarmaddesi sentetik olarak elde edildi. Bu sentezle birlikte boyarmaddelerin konstitüsyonları hakkında araştırmalar yapılmaya başlandı. Aynı yıllarda fizik bilginleri de ışığın yapısı, absorpsiyon, yansıma gibi özellikleri ile ilgileniyorlardı. Her iki alandaki araştırmalar bugün de devam etmekte ve araştırmaların temelini renk ve konstitüsyon arasındaki ilişki oluşturmaktadır.

Renk ve yapı arasındaki ilişkilerde ileri sürülen birçok teori, önceleri birbirine zıt fikirlerden meydana gelmekteydi. Ancak, günümüzde organik kimyanın teorik gelişimi yanında, fiziksel yöntemlerin organik bileşiklere uygulanması ve kuantum mekaniği yardımıyla bu konu açıklanabilecek duruma gelmiştir.

Renk Teorileri

1868 yılında Graebe ve Liebermann organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğunu farkettiler. Yapılan denemelerde, renkli organik bileşiklere hidrojen katıldığında renk kayboluyor, aynı bileşiklerden hidrojen çıkarıldığında renk tekrar ortaya çıkıyordu. Bu denemenin sonucu olarak ileri sürülen, rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi bugün de diğer nedenlerle birlikte renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır.

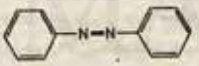
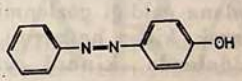
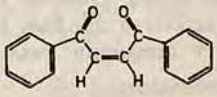
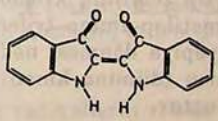
Bunu izleyen çalışmalardan biri de 1876 da Witt tarafından ortaya atılan kromofor gruplar teorisidir. Witt'e göre bir bileşiğin renkliliği, molekülünde doymamış karakterde – N = O nitrozo veya nitro, > C = O karbonil, – N = N – azo gibi gruplar ile zayıf asidik veya bazzik karakterde $-NH_2$ amino , – OH hidroksil gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri gelmekteydi.

Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen "kromofor" (chroma: renk, phoron: taşıyıcı, verici), diğerine ise renk arttırıcı anlamına gelen "oksokrom" (auxesis: arttırıcı), bu grupları taşıyan bileşiklere de "kromojen" adını verdi. Örneğin nitrobenzende – NO_2 kromofor, – OH oksokrom ve tuz teşkil eden hidroksil grupsuz kısım da kromojendir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
$-\bar{N}=\bar{N}-$	Azo		
$>C=O$	Karbonil	$-NH_2$	Amino
$-N<^{\bar{O}}_{\bar{O}}$	Nitro	$-NHR$ } $-NR_2$	Sübstitüe amino
		$-OH$	Hidroksil
$>C=C<$	Etilen	$-SH$	Tiyoalkol
		$-OCH_3$	Metoksi
$>C=NH$	Karbamino	$-SO_3H$	Sülfonik asid
$>C=S$	Tiyokarbonil	$-O-C_6H_5$	Fenolik
$-N=O$	Nitrozo		

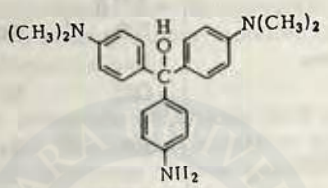
Tablo II. 8

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen	$-OH$	 p-hidroksi-azobenzen
 Dibenzoil-etilen	H $-N-$	 Indigo

Tablo II. 9.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Witt'in bu teorisi bütün renk olaylarını açıklayamaz. Çünkü bir grubun kromofor özellik gösterebilmesi için gereken koşullar ile kromofor ve oksokrom gruplar arasındaki etkileşim ve ilişkiyi açıklayamamaktadır. Örneğin, Formül II.1 deki tetrametil - p - amino - trifenil karbinol bileşiğinin renksiz olmasına karşılık, hidroklorürü yeşil renklidir.



Karbinolbazı

Formül II.1.

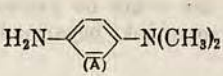
Bundan sonraki gelişmeler birbirinden tamamen farklı iki yoldan yürümüştür. Birincisi Willstattler'in merikinoid teorisi, ikincisi ise Dilthey ve Winzinger'in koordinatif doymamışlık teorisidir.

1888 de H.E. Armstrong ve R.Nietzky tarafından yapılan araştırmada, kinon ve kinoid yapıdaki bileşiklerin renkli olduğu, bunların indirgenmesi ile benzoid yapıda ve renksiz bileşiklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu araştırmacılar, bu sonuçlara dayanarak, kinon halkasını kromofor kabul etmişler ve bütün boyarmaddelerde kinoid yapının bulunması gerektiğini ileri sürmüşlerdir.

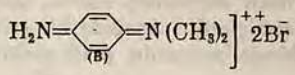
Bu teorinin, kromofor–oksokrom teorisiyle açıklayamadığımız tetrametil–p-amino–trifenil karbinol bileşiğinin asidik ortamda kinoid yapıya dönmesi nedeni ile renklendiğini açıklarsa da, bazı kinonların (diimino kinon) renksiz olması, yeterli olmadığını ortaya koymuştur.

Bunun üzerine Willstatter ve Piccard yaptığı araştırmalarla, merikinoid teorisini ortaya koymuşlardır. Bu teoriye göre, renkliliğin gerçek nedeni, aynı cinsten oksokrom grupları taşıyan kinoid ve benzoid halkaların yanyana bulunmasıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül II.2



Formül II.3

Örneğin Wurster kırmızısı, Formül II. 2 deki dimetil-p-fenilen diamin'in bromla yükseltgenmesinden elde edilir. İki atom bromun katılmasıyla oluşan dimetilkinon-diiminyum bileşiği (Formül II. 3) zayıf sarı renklidir. Benzoid ise renksizdir. Renksiz benzoid ile açık sarı renkli kinoid bileşikleri ekivalent miktarlarda karıştırıldığında, keskin renkli Wurster kırmızısı oluşur. Bu koyu rengin sebebi benzoid ve kinoid sistemlerin yanyana bulunmasıdır.

Merikinoid teoriye diğer bir örnek de renksiz hidrokinon (benzoid sistem) ile renkli kinon'un (kinoid sistem) birbirine katılmasından meydana gelen koyu yeşil kinhidronlardır.

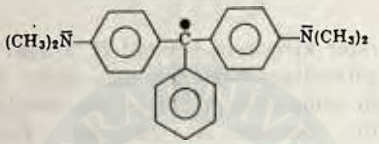
Merikinoid teori, bugün de geçerli olan rezonans (mezomeri) teorisine birçok bakımdan benzer. Fakat merikinoid teori fiziksel bir olay olan seçimli ışık absorpsiyonunu açıklayamaz. Renkliliği aydınlatmak için sadece benzoid ve kinoid sistemlerin yanyana bulunmasının gerekli olduğunu belirtmek yeterli olmaz. Bu iki sistemin birbiri üzerine olan etkileşimini de açıklığa kavuşturmak gerekir.

Dilthey ve Winzinger bu eksikliği açıklamak için tamamiyle ayrı bir yol seçtiler. *Koordinatif doymamışlık teorisi* olarak adlandırdığımız bu teoriye göre koordinatif doymamış tek atomlar kromofor olarak sayıldılar. Koordinatif doymamış atom, sözkonusu atomun doğrudan doğruya bağlayabileceği en çok sayıda atom veya atom grupları bağlamış olan atom demektir. Örneğin, etilen, benzen, grafit gibi.

Bu bilginlerden önce Pfeiffer, serbest radikallerin renkli olmaları nedeniyle, koordinatif doymamış C atomlarını da kromoforların arasına koymuştu. Dilthey bir adım daha giderek Witt'in doymamış atom gruplarından ibaret olan kromoforlarını, koordinatif doymamış tek atomlara böldü. Örneğin, C = N kromoforu bir $\dot{C}$ (radikalik C) ve bir de $\dot{N}$ (radikalik azot) kromoforundan meydana gelmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Koordinatif doymamışlık teorisine göre kromoforun etkisi, bileşik iyon haline geçtiğinde daha da artar. Dilthey ve Winzinger koordinatif doymamış atomu, üzerinde kalın bir nokta ile yazmayı teklif etmişlerdir. Aşağıda bir triaril metan yapısındaki boyarmadde formülünde bu yazılış şekli görülmektedir.



Formül II. 4.

Seçimli ışık absorbsiyonunu açıklamaya yeterli olmadıklarından, merikinoid ve koordinatif doymamışlık teorilerinin doğru yönleri, rezonans teorisinde birleştirildi. 1931 yılında F.Arndt tarafından ortaya atılan *ara hal teorisine* göre, bir bileşik için yazılabilen iki formül, iki ayrı maddeyi değil, bir tek maddeyi gösterir. Bu bir tek maddenin gerçek elektron dağılımı, iki veya daha fazla sınır formülü ile gösterilen formüller arasında bulunur. Bütün atomların birbiriyle bağlanma sıraları aynı olup elektron sistemleri farklıdır. Ara halin içerdiği enerji miktarı, her sınır halin içerdiği enerji miktarından daha azdır. Rezonansın gerçek anlamı ise, bir organik molekülde σ- bağları dışında kalan bağ elektronlarının (π-bağı elektronları) delokalize olmaları, yani belirli yerlerde yerleşmeyip molekül boyunca yayılmalarıdır.

Arndt'ın ara hal teorisini daha sonra L.Pauling ve E.Hückel fiziksel olarak kanıtlamışlardır. Amerikalı kimyacı L.Pauling böyle iki formülün ilişkisine rezonans, İngiliz kimyacısı Ingold ise *mezomeri* adını vermişlerdir. Sınır formüllerini de iki taraflı ok ($\leftrightarrow$) işareti ile göstermişlerdir. Örneğin benzen formülü iki ayrı şekilde (sınır formülleri) aşağıdaki gibi yazılabilir.

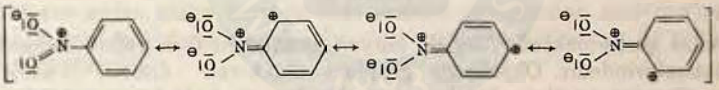
Rezonans nedeniyle benzen halkası kararlılık kazanmıştır. Benzenin rezonans veya delokalizasyon enerjisi 36 kcal/mol'dür. Bu nedenle ancak spektrumun UV bölgesinde absorbsiyon yapabilmektedir. Ayrıca molekülün simetrik olmasından dolayı bu absorbsiyon oldukça zayıftır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül II. 5

Açık sarı renkli nitrobenzendeki sınır formülleri aşağıda verilmiştir. Moleküldeki simetrinin kaybolması nedeniyle benzene göre absorbsiyon şiddeti artar. p-nitroanilinde ise yüklü grupların katkısı daha da artacağından renk turuncuya döner. (Formül II.6)

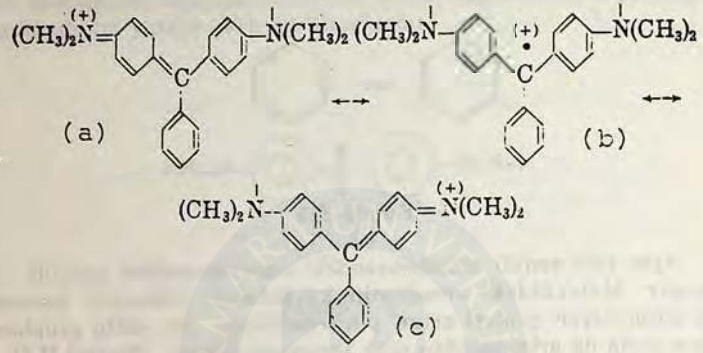


Formül II. 6

Koordinatif doymamışlık teorisi ile merikinoid ve mezomeri teorilerinin ilişkileri en açık şekilde trifenil-metan boyarmaddelerinde gözlenebilir. Örneğin malahit yeşilini ele aldığımızda aşağıdaki üç şekilde formüllendirmek mümkündür. (Formül II.7)

Merikinoid teoriye göre malahit yeşili (a) formülü ile yazılır. Burada benzoid halkaya bağlı azot üç, kinoid halkaya bağlı azot ise dört bağlı olarak gösterilmiştir. Aynı cinsten iki azot atomunun böyle farklı bir şekilde gösterilmesi için bir sebep yoktur. Sadece (a) şeklinde yapılan kesin ve değişmeyen bir formüllendirme ile renklilik ve yapı ilişkilerini açıklamak mümkün değildir. Koordinatif doymamışlık teorisine göre malahit yeşili sadece (b) şeklinde formüllendirilir. Burada merkez karbon atomu, sadece üç komşu atoma bağlı olduğundan üstüne kalın bir nokta konarak gösterilmiştir, yani koordinatif doymamıştır. Mezomeri teorisine göre ise malahit yeşili, (a) ve (c) şeklinde iki formülle gösterilir. Bu iki formül sınır

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül II.7

halini göstermektedir. Bu iki katyon arasındaki fark yalnız elektron sistemlerindedir. Oksokrom grupları oluşturan dimetil amino gruplarının azotları, bir kez dört, bir kez üç bağlıdır ve ortaklanmamış elektron çiftini içerir. Elektron çiftinin merkez karbon atomu üzerinden halkalar üzerine kayması ile, molekül, bir kez kinoid, bir kez de benzoid hale geçer. İşte bu kaymanın sağlanmasında, merkez karbon atomunun koordinatif doymamışlığı önemli rol oynar. Buna göre Dilthey-Winzinger formülünü de bu iki sınır formülü arasında bulunan bir ara hal olarak kabul etmek yerinde olur. Şu halde malahit yeşilini tek bir formül ile değil, bir ara hal ve iki sınır formülü ile gösterebiliriz. Bu formüller Willstatter ve Dilthey-Winzinger teorilerinin doğru taraflarını da göstermektedir. Ancak, bu teorilerde katyonun bir tek formülle yazılmasına karşılık, ara hal veya mezomeri teorilerinde esas halin bütün bu sınır formülleri arasında olduğu ve belirli bir formülle göstermenin mümkün olmadığı kabul edilir.

Dalga mekaniği ve kuantum teorisinin uygulamaları, spektroskopi yöntemlerindeki gelişmeler, ışığın niteliğinin anlaşılması için yeni ufuklar açmıştır. Örneğin spektroskopi yardımı ile bütün organik bileşiklerin, moleküllerinde kromofor grup bulunsun veya bulunmasın belli bir ışını absorbladıkları ispat edilmiştir. Bazı bileşiklerin renkli oluşu bunların absorbsiyon bandlarının tesadüfen spektrumun göze görünen bölgesinde olmasındandır. Bu nedenle renk genel bir olayın özel bir durumudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Moleküllerdeki elektronlar değişik enerji seviyelerinde bulunabilirler. Standard temperatür ve basınç koşullarında en düşük enerji seviyesinde bulunanların durumları temel durum olarak tanımlanır. Elektronlar temel durumdan enerji absorblayarak daha yüksek enerji seviyelerine çıkabilirler. Alınabilen enerji miktarı kuantum teorisine göre ancak belli kuant değerlerinde olabilir. Temel durumdaki enerji seviyesi E_0 ise daha yüksek enerji seviyeleri E_1, E_2, E_3 ... E_n olabilir. Enerji absorblamış olan elektronlar kuantum teorisine göre, temel durumda iken bulundukları orbitallerden çıkarak, daha yüksek enerjili orbitallere geçerler. Bu duruma *eksite (=uyartılmış) durum* denir. Absorblanan ışık enerjisi bu iki orbitalin enerji seviyeleri arasındaki farka eşittir.

$$\Delta E = E_n - E_0 = h \cdot \upsilon$$

Burada h: Planck sabiti, υ ise absorblanan ışığın frekansıdır. Frekans ışığın dalga boyu ile ters orantılı olduğundan absorblanan enerji nekadar büyük olursa, absorblanan ışığın dalgaboyu da o kadar küçük olur.

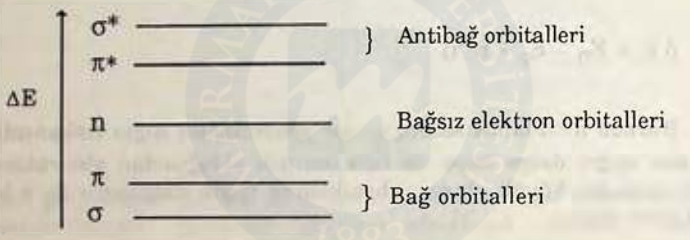
$$\upsilon = c \text{ (ışık hızı)} / \lambda \qquad E = h.c / \lambda$$

σ- elektronlarından oluşan tek bağlı elektron sistemlerini içeren organik bileşikler (örneğin doymuş hidrokarbonlar) 120-190 nm dalga boyundaki alanda absorbsiyon yaptıklarından göze renksiz görünürler. Buna karşılık moleküllerinde π- elektronu içeren bileşiklerde absorblanan enerji, daha az olduğundan ışığın dalga boyu daha büyük olur. Bu tür bileşikler λ = 190-400 nm dalga boyundaki ışığı absorbluyorsa ultraviyole, λ = 400-750 nm dalga boyunda ışığı absorbluyorsa görünür bölgede etkindirler. Sonuç olarak, temel ve uyartılmış durumları arasındaki enerji farkının oldukça küçük olduğu (40-70 kcal/mol) moleküllere sahip bileşikler görünür alanda absorbsiyon yaptıklarından göze renkli görünürler. Mezomer bir maddeyi uyartılmış duruma getirmek için gerekli enerji oldukça az olduğundan renk, mezomeri ile yakından ilgilidir.

Rengin meydana gelişini açıklayan teorilerden birisi de *moleküler orbital (MO) teorisidir.* Bir molekül orbitali MO iki atomda tam olarak doldurulmamış en dış atomik orbitallerin (AO) girişimi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sonucunda meydana gelir. Atomik orbitallerin girişimi ile daima iki MO teşekkül eder. Bunlardan düşük enerjili olanı bağ orbitalidir: σ- ve π- bağ orbitalleri. Yüksek enerjili olanı ise antibağ orbitalidir ve σ^*, π^* şeklinde gösterilirler. Ayrıca molekülün bağ enerjisine katkıda bulunmayan atomik orbitallerde yer alan elektronlara da çiftleşmemiş veya bağsız (non-bonding) elektronlar denir. Bunların enerji seviyeleri n harfi ile gösterilir. Bir molekülün kararlı halinde, bağ orbitalleri ile çiftleşmemiş elektronların orbitalleri tamamen işgal edilmiş durumdadır. Basit bir molekülün enerji seviyeleri Şekil II.1 de gösterilmiştir.



Şekil II. 1

Organik molekülün ışık absorbsiyonu yapması ile, elektronik geçişler meydana gelir. Bu şekilde molekül, değişik enerji seviyelerindeki orbitallerin elektronlarının daha üst seviyelere geçmesi ile uyarılmış olur. Organik moleküllerde durumlarına göre üç türlü elektron vardır:

σ- elektronları: Doymuş hidrokarbonların tek bağları yalnız σ-elektronlarını içerirler. Bu bağlar çok kuvvetli olduklarından uyarmak için yüksek enerjiye gerek vardır. Bu nedenle yalnız uzak UV bölgesinde uyarılabilirler. Dolayısı ile bu tür bileşikler renksizdir. Yakın UV bölgesinde σ- elektronlarının geçişi görülmez.

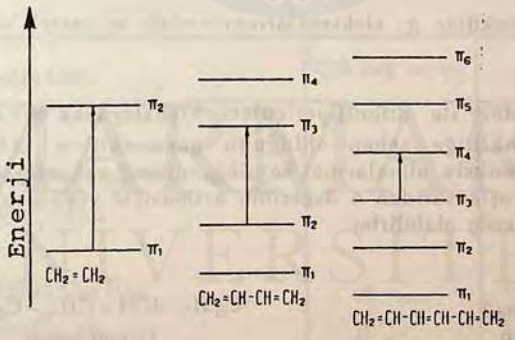
n- elektronları: Azot, oksijen, halojen veya kükürt gibi hetero atomların bağ oluşturmayan elektronlarıdır. n- elektronları, σ-elektronlarına nazaran daha gevşek bağlanmışlardır. İki tür elektronik geçişe uğrarlar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi daha çok karbonil grubunda

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

görülür ve en az ışık enerjisine ihtiyaç gösterir. $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi ise eter, alkol, amin, sülfür ve alkil halojenürlerde görülür.

π- elektronları: Doymamış bileşikler σ- elektronları yanında π- elektronlarını da içerirler. Uzak UV bölgesindeki kuvvetli absorbsiyonlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden, yakın UV bölgesinde zayıf absorbsiyonlar $n \rightarrow \pi^*$ geçişinden ileri gelir.

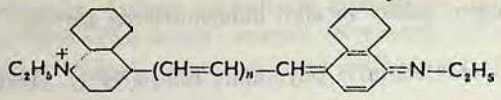
Boyarmadde moleküllerinde yukarıda anlatılan elektronik geçişler daha karmaşıktır. Çünkü moleküllerinde konjuge durumda birçok π- bağı içerirler. MO teorisi, konjuge zincir içeren bir molekülde, elektronlarını karbon zinciri boyunca uzanan bir elektron bulutu olarak kabul eder. Konjuge zincirin uzaması, π- orbitalleri arasındaki enerji aralıklarının azalmasına sebep olduğundan, zincir ne kadar uzunsa elektronları uyartılmış duruma geçirmek için absorblanan enerji o kadar küçük olacaktır. Bir poliolefin zincirinde çift bağ sayısının artmasıyla çeşitli π- orbitallerinin enerji düzeyleri arasındaki geçişler Şekil II. 2 de görülmektedir.

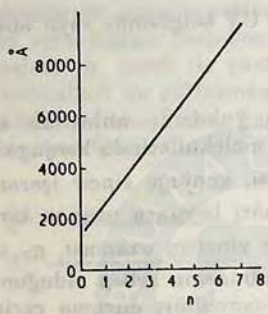


Şekil II. 2

Molekülde π- bağlarının artmasıyla ışık absorbsiyonunun uzun dalga boylarına kayması gerekmektedir. Aşağıdaki örnekte, (Şekil II.3) bileşikteki n değeri arttıkça ışık absorbsiyonunun uzun dalga boyuna kaydığı ve renkte derinleşme meydana geldiği gözlenmektedir. n'in artmasıyla dalga boyunun büyümesi arasında doğrusal bir ilişki vardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ





Şekil. II. 3

Bir Bileşiğin Renkli Olması İçin Yapısal Şartlar

1- Molekülde π- elektronlarının varlığı ve yeterli sayıda olması:

Alkanlar ile difenil-polienleri kıyaslayarak π- elektronlarının renkliliğe sebep olduğunu gösterebiliriz. Alkanların tümünün renksiz olmalarına karşılık, difenil-polienler n=3 den başlayarak açık sarıdan n değerinin artmasıyla yeşil-siyaha kadar giden renklerde olabilirler.

C_nH_{2n+2}
Alkan

$C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$
Difenil-polien

Çift bağlı bir sistemin π - elektronları alkanların σ - elektronları gibi zor uyarılabilir. Görülmeyen UV bölgesinde absorbsiyon yaparlar. Bir bileşikte çok sayıda π- elektronu bulunursa absorbsiyon daha küçük frekanslara yani daha büyük dalga boyuna kayar. Böylece görünür alanda bir seçimli absorpiyon meydana gelebilir ve madde renkli görünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

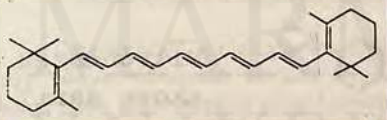
2- Konjuge çift bağlar:

Konjuge çift bağlar delokalize π- elektron sistemi meydana getirirler. π- elektronlarının sayısının artmasıyla delokalizasyon artar. Uyartılmak için gereken enerji de gittikçe azalır. Bu da seçimli ışık absorbsiyonunun görünmeyen UV bölgesinden uzun dalga boylu yeşil - siyah bölgesine kaymasına sebep olur.

Örneğin, difenil –poliende $C_6H_5 - (CH = CH)_n - C_6H_5$, n sayısı arttıkça renk değişiklikleri aşağıda görülmektedir.

n:	1	2	3	4	5	6	15
renk:	renksiz	renksiz	renksiz	sarı	yeşil	turuncu	yeşil-siyah

Aynı şekilde karotinlerde de moleküldeki çift bağ sayısı arttıkça renk derinleşmektedir.

Karotin türü	Çift bağ sayısı	Renk
		
Mikrokarotin $C_{30}H_{44}$	7	sarı
β – karotin $C_{40}H_{56}$	11	kırmızı
Dekapreno – β – karotin $C_{50}H_{68}$	15	koyu mavi
Dodekapreno –β – karotin $C_{60}H_{80}$	19	siyah

Tablo II. 10

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3-a) Kromoforlar:

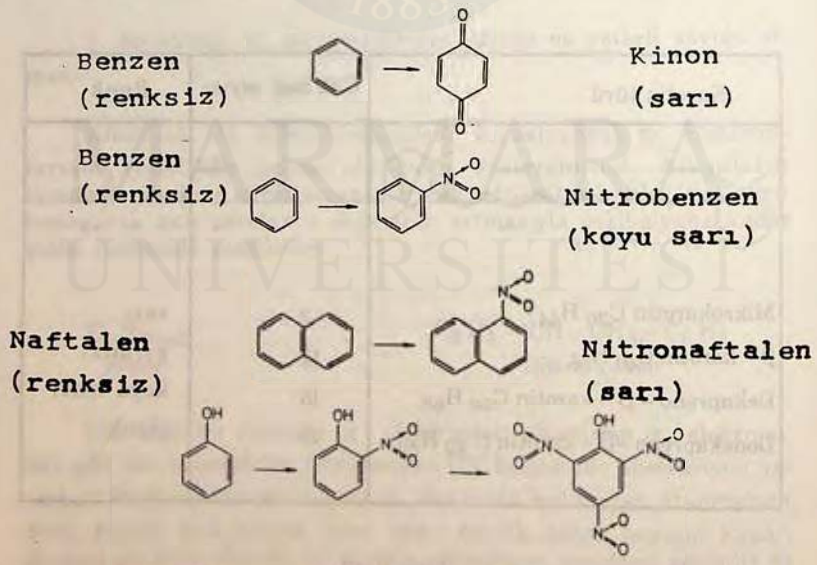
Bir veya daha fazla mezomer oluşturabilen moleküllerde kolay uyartılabilen π – elektronlu doymamış atom grupları (– NO_2 , > C=O, – N = N –, > C = C < , > C = NH , –N = O) karşılıklı etkileşime girer. Böylece görünebilir bölgeye doğru bir absorbsiyon kayması gözlenir.

b) Oksokromlar:

Molekülde bulunan – OH, – NH_2 – COOH, – SO_3 H gibi gruplar, π- elektron sisteminin delokalizasyonunu kuvvetlendirirler. Böylece molekülün absorbsiyon bandlarının daha büyük dalga boylu bölgeye kaymasıyla renklilik kazanılır.

Örneğin,

nitrobenzen	açık sarı
nitrofenol	sarı
azobenzen	açık turuncu
p-hidroksi azobenzen	koyu turuncu



Tablo II.11

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM III

III. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir. Bunların bazılarına aşağıda kısaca değinilecek, boyarmadde kimyasına esas teşkil ettiğinden, kimyasal yapılara göre sınıflandırma temel alınarak ayrı ayrı incelenecektir.

III. 1. BOYARMADDELERİN ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI

1- Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$), kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asid ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-NH_2$), asidlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asid olarak anorganik asidler (HCl) veya ($COOH)_2$ gibi organik asidler kullanılır.

c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler.

2- *Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler*

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

a) Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

d) Polikondensasyon Boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

III. 2. BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırırlar.

1- Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür.

2- Asid Boyarmaddeler

Genel formülleri Bm $-SO_3^-$ Na^+ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asid boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asid grubu veya $-COOH$ karboksilik asid grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asid boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asidlerin tuzları

oluşudur. Asid boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asid grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asid boyarmaddeler sınıfına girmez. Asid boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

3- Direkt Boyarmaddeler (Substantif Boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asidlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asid boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklandırılırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

4- Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tesbit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksidler oluşturan Al,Sn,Fe,Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

5- Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek, ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

6- Küpe Boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($Na_2 S_2 O_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direk boyarmaddeler gibi elyaf affitinesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskidenberi bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

7- İnkişaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

8- Metal-kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

9- Dispersiyon Boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

10- Pigment Boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorbsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170° C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir.

III. 3. KİMYASAL YAPIYA GÖRE SINIFLANDIRMA

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının gözönüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler,

1 - Azo boyarmaddeleri
2 - Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
3 - Polimetin boyarmaddeleri
4 - Arilmetin boyarmaddeleri
5 - Aza [18] annulen boyarmaddeleri
6 - Karbonil boyarmaddeleri
7 - Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır.

Kitabın bundan sonraki bölümlerinde herbir boyarmadde grubu ayrı ayrı incelenecektir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IV

IV. AZO BOYARMADDELERİ

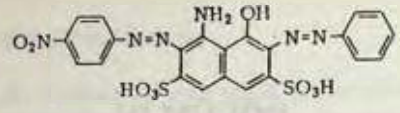
Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azoboyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (–N = N –) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azoboyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz : Ar–N=N–R. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azoboyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Haslık özellikleri de değişiktir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azoboyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis ..... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir. Bir azo boyarmaddesi a) formülü, b) sistematik adı ve c) pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir. Bunları aşağıdaki örnekle açıklayabiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Formülü:



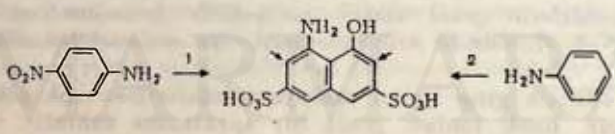
b) Sistematik adı: 1- hidroksi 2- fenilazo- 7- (1'-nitrofenilazo) -8- amino-naftalin- 3,6 - disülfonikasid

c) Pratik tanımlama yöntemi;

A: diazo bileşeni, E: kenetleme bileşeni olmak üzere aşağıdaki gibi bir genel formüllendirme yapılır. (Formül IV. 1)

$$A \xrightarrow{1} E \xleftarrow{2} A \quad \text{veya}$$

$$\text{p- Nitroanilin} \xrightarrow[a]{1} \text{H- asidi} \xleftarrow[b]{2} \text{Anilin}$$



Formül IV. 1

b şıkkında gösterilen sistematik adlandırma çok az kullanılır. İlk bakışta anlamlandırılamadığı gibi çok uzun bir söyleniş tarzı vardır.

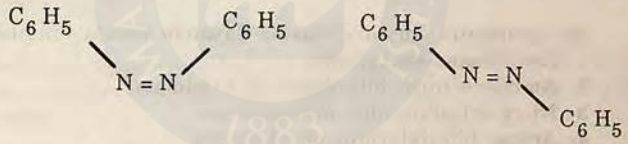
Pratik tanımlama yöntemi (c) genellikle çok kullanılır. Bu yöntemde uygulanan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Başlangıç maddeleri ve bağlanma yönlerinin yerleri genel hatları ile hemen göze çarpmaktadır. Bu tanımlama hem teknikte hem de literatürde yerleşmiştir. Dis - ve poliazo boyarmaddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakkamlar reaksiyon sırasını, harfler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini gösterir; a: asid, b: bazik gibi. Bütün önemli boyarmaddeler için pratik tanımlamanın yanı sıra Color Index'de ayrıca bir sınıflandırma yapılmıştır. Boyar maddenin ticari ismi, boyama özellikleri, kimyasal konstitüsyonu mümkün olduğu kadar açıklanarak hem kimyasal yapıları hem de boyama yöntemine göre tanımlaması Color Index içinde etraflıca verilmiştir. Örneğin (a) formülü ile verdiğimiz boyarmadde Color Index'de C.I.Acid Black 1 adı ile veya CI 20470 referans numarası ile bulunabilir.

AZO BOYARMADDELERİNDE STEREOİZOMERİ

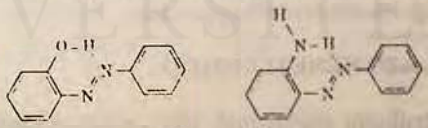
Azot atomları arasındaki çifte bağ nedeni ile azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Aşağıda formüllendirildiği üzere azobenzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli, cis- ve trans-izomerleri izole edilmiştir.



cis - azobenzen
e.n. 71° C

trans - azobenzen
e.n.68°C

Moleküllerinde - OH grubu içeren hidroksi azo boyarmaddelerde genellikle cis şekli dayanıksızdır. Bu nedenle izole edilememiştir. o-hidroksi azo ve o-amino azo bileşiklerinin trans şekilleri de hidroksi ve amino gruplarının azot ile yaptığı hidrojen köprüleri nedeni ile cis şekline dönüşemez.(Formül IV. 2)



Formül IV. 2

Azo boyarmaddelerindeki stereoizomeri, bu bileşiklerin fototropi olayı göstermesine sebep olur. Fototropi özellikle sarı ve turuncu

renkli bazı boyarmaddelerin selüloz asetat gibi polar olmayan elyaf üzerine uygulandığında kuvvetli ışık altında renk tonunda değişiklik göstermesidir. Bu değişiklik karanlıkta tutulduğunda rengin eski tonuna dönüşü ile sonuçlanır. Bu olay, ışık altında trans şeklinin enerji alarak cis şekline kısmen dönüşmesi sonucunda olur. Işığın enerjisi azaldığında olay tersine döner. Fototropi, boyarmaddenin yalnız elyafta çözündüğü durumlarda geçerlidir. Selüloz ve protein elyafa adsorpsiyon ile tutulduğu durumlarda cis-trans dönüşümü büyük ölçüde engellenir.

IV. 1. AZO BOYARMADDELERİN ELDE EDİLMESİ

Azo boyarmaddelerin fabrikasyonunda başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, aşağıda belirtildiği gibi farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri:
1- Kenetlenme reaksiyonu
2- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
3- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
4- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri:
1- Korunmuş amino gruplarının açılması
2- Amino azo bileşiklerinin açillenmesi
3- Fenolik hidroksi gruplarının açillenmesi veya alkillenmesi
4- Metal - kompleks oluşturulması

Yukarıda verilen yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur.

V.1.1. AZO KENETLENMESİ

Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme reaksiyonuna "azo kenetlenmesi" de denilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, $-NH_2$, - NH (R) gibi bir sübstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetleme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur. Yukarıdaki tanımlamaya göre sentez, diazolandırma ve kenetlenme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) DİAZOLANDIRMA REAKSİYONU

Diazolandırma başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Bu madde, $NaNO_2$ ile O°C de anorganik asidli sulu çözelti içinde reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.

$$Ar-NH_2 + 2HX + NaNO_2 \longrightarrow Ar-N \equiv N\ ]^+ X^- + NaX + 2H_2O$$

Ar : Aril, X : Cl^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-.

Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında yukarıdaki denklemin gösterdiği miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asid ilavesi, amin-amonyum dengesini reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller. Çok zayıf bazik aminlerde diazolandırmada sülfürik asid kullanılır. Burada diazolandırma maddesi kolayca meydana gelen nitrozilsülfürik asiddir (HSO_4NO).

Yukarıda genel reaksiyon denklemini verdiğimiz diazolandırma reaksiyonu'nun mekanizması ise aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

$$R-NH_2 + X-N=O \xrightarrow[\text{yavaş}]{-X^-} \underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{|}}{R-N-N=O} \xrightarrow{-H^+} R-N-N=O$$

Nitrosamin (1)

$$\xrightarrow[\text{hızlı}]{} R-N=N-OH \xrightarrow[-H_2O]{+H^+} [R-N\equiv N]^+$$

Diazohidroksid (2) — Diazonyum katyonu (3)

$$\xrightarrow[\text{R aril ise çok yavaş}]{\text{R alkil ise hızlı}} R^+ + N_2 \xrightarrow[\text{Hızlı}]{+H_2O} R-OH + H^+$$

X : Cl^-, Br^-, NO_2^-, HSO_4^- v.b.

Amino grubunun nitrosolandırılması diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır. Nitrosolandırmada elektrofil komponent olarak rol oynayan nitrosil iyonu NO^+ dur. Çözeltide nitrit asidi, nitroso asidyum katyonu şeklinde bulunur.

$$HO-N=O + H^+ \longrightarrow H_2\overset{+}{O} - N = O$$

Bu madde de su ile nitrosil iyonu oluşturmak üzere parçalanır ve sistemdeki X^- bazı ile X–N= O katılma bileşiğini meydana getirir.

$$H_2 - \overset{+}{O}-N=O + X^- \longrightarrow X-N=O + H_2O$$

Sekonder alifatik ve aromatik aminlerde, nitrosolandırma reaksiyonu, nitrosaminlerin oluşumu ile nitroso (1) kademesinde kalır. Primer aminlerde ise önce nitrosamin daha sonra diazohidroksid (2) üzerinden diazonyum katyonuna (3) dönüşür. Denklemden de görüldüğü gibi alifatik aminlerle oluşan diazonyum tuzlarından kolayca azot molekülü ayrılarak bozunur. Buna karşılık aromatik diazonyum tuzlarında bu reaksiyon oldukça yavaştır. Özellikle çözelti halinde iken stabildir. Buna karşılık, solid haldeki diazonyum tuzları patlayıcıdır. Bu olay yüksek konsantrasyonda çalışılan diazolandırma reaksiyonlarında da görülebilir.

Diazonyum iyonu bir Lewis asididir. Hidroksid iyonu ilavesi ile diazohidrokside yani Brönsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir protonun ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir.

$$[\,Ar - \overset{+}{N} \equiv N \leftrightarrow Ar - N = \overset{+}{N}\,] + OH^- \longrightarrow \underset{\text{Diazohidroksid}}{Ar-N=N-OH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Diazotat}}{Ar-N=N-O^-} + H^+$$

Diazolandırma reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminler:

Diazolandırma reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminleri yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz.

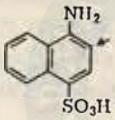
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Anilin ve sübstitüe anilin bileşikleri:

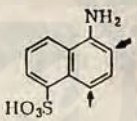
Diazolandırma işlemi için anilin ve molekülde CH_3 –, Cl–, NO_2, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, C_6H_5O–, –OH ve $-SO_3H$ gibi sübstitüentleri taşıyan anilin türevleri kullanılmaktadır. Örneğin p-toluidin bunlardan biridir.

$H_3C-C_6H_4-NH_2$

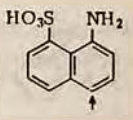
b) Naftilamin ve naftilamin – sülfon asidleri:



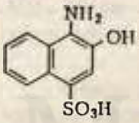
Naftion asidi



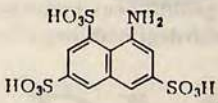
Laurent asidi



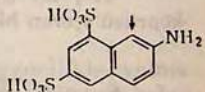
Peri asidi



Böniger asidi



Koch asidi



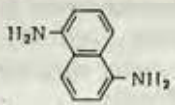
Amino G asidi

c) Diaminler:

İki amin sübstitüenti arasında kalan molekülün yapısına göre farklı bileşikler söz konusu olabilir. Bir diaminin formülünü $H_2N-A-NH_2$ şeklinde gösterirsek,–A– nın yapısına göre değişik bileşikler kullanılabilir. –A–, fenilen, naftilen veya bunların sübstitüe türevleri olabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

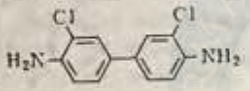




Fenilen diamin

1–,5 – naftilen diamin

–A– , difenil grubu ve bunun türevleri ise aşağıdaki örnekleri verebiliriz.





3–,3'– dikloro benzidin

o–toluidin

–A–, iki ayrı fenilen grubu arasında–O–, –S– veya –NH– köprüsü içeren bir molekül çekirdeği olabilir.

B: –O–, –S–, –NH–



Yukarıda genel yapılarını bir sınıflandırma şeklinde gösterdiğimiz ve diazolandırmada kullanılacak olan bu primer aminlerin seçimlerinde aminin fiyatı, diazolandırma kolaylığı, meydana gelecek diazonyum tuzunun stabilitesi ve bundan elde edilecek boyarmaddenin maliyeti önemli rol oynar ve bunlar dikkate alınmalıdır.

Diazolandırma Reaksiyonlarında Teknik Yöntemler

Diazolandırılacak aminin çözünürlüğü ve bazikliği dikkate alınarak teknikte dört ayrı yöntem uygulanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Doğrudan diazolandırma

Primer aromatik amin sulu HCl ve H_2SO_4 içinde çözülür veya süspansiyonu yapılır. Üzerine sulu derişik $NaNO_2$ ilave edilir. 1 ekivalent amine karşı 2,5 – 3 ekivalent asidin fazlası konur. Reaksiyon 0° - 5°C de çalışılır.

b) İndirekt diazolandırma

Sülfonik veya karboksilik asid grubu içeren aminler genellikle seyreltik asidlerde zor çözünür. Bu nedenle diazolandırmada amin suda veya zayıf alkali çözeltide çözündürülür. Hesaplanan miktarda $NaNO_2$ çözeltisi ilave edilir. Bu karışıma, soğutulmak suretiyle ve karıştırarak asid eklenir.

c) Zayıf bazik aminlerin diazolandırılması

Zayıf bazik amin derişik H_2SO_4 de çözündürülür. Katı halde $NaNO_2$ ve derişik H_2SO_4 den kolayca elde edilebilen nitrosilsülfat asidiyle diazolandırılır.

d) Organik çözücülerde diazolandırma

Suda çok zor çözünen veya hiç çözünmeyen aminler, buzlu sirkede veya su ile seyreltilebilen alkol gibi bir çözücüde çözündürülür. Asid ilavesinden sonra a) yöntemindeki gibi reaksiyona devam edilir.

Bütün reaksiyonlarda, temperatür, pH, diazolanan çözeltinin konsantrasyonu reaksiyonun yürüyüşünü etkiler.

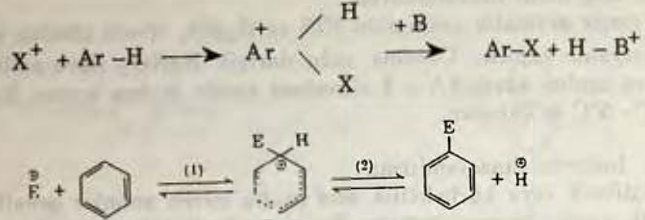
Diazonyum bileşikleri sulu çözeltide ve genellikle yalnız soğukta dayanıklıdır. Sıcakta bozunur. Azot çıkışı ile birlikte tekabül eden fenollere dönüşürler.

Bazı aminler 40°C ye kadar diazolanabilir. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozunmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış ve lastikle kaplanmış kaplarda yapılır.

b) KENETLENME REAKSİYONU

Daha önce bütün azo boyarmaddelerinin bir diazo bileşiği ve bir kenetlenme bileşeninden azo-kenetlenmesi reaksiyonu ile meydana geldiğini belirtmiştik. Diazolandırma sırasında oluşan diazonyum tuzları bir elektrofilik sübstitüent olarak hareket eder. Kenetleme bileşeni ise bir nükleofil substrattır. Reaksiyon S_E^2 mekanizmasına göre yürür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını bir aromatik sübstitüsyon reaksiyonuna da benzetebiliriz. Burada E, bir elektrofilik katyondur (diazonyum katyonu).

Diazonyum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak –OH, $-NH_2$, –NHR v.b. gibi elektron– donör substitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşikler *kenetleme bileşeni* olarak kullanılırlar.

Azo kenetlenmesinde yalnız diazo bileşiğinin değil, kenetleme bileşeninin de durumu hesaba katılmalıdır. Reaksiyon sırasında diazonyum tuzu diazonyum iyonu halinde; kenetleme bileşenleri ise fenolat anyonu, enolat anyonu ve serbest amin şeklinde olmalıdır. Yani diazonyum katyonunun pozitif yükünü ve kenetleme bileşeninin de negatif yükünü arttıran herhangi bir etken kenetleme reaksiyonunu kolaylaştırır. Burada bazikliği arttırmakla nükleofil substratların aktivitesi arttırılır. Örneğin, fenollerde fenolat anyonunun reaktifliği fenolden daha yüksektir. Aminlerde ise serbest amin halinde iken aktiflik amonyum katyonundan daha yüksektir.

$Ar–O^- > Ar–OH$ $\qquad\qquad$ $Ar–NH_2 > Ar–\overset{+}{N}H_3$

Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetleme bileşenleri için bir optimum pH alanında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH = 4–9, enollerde pH = 7–9 ve fenollerde ise pH = 9 dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Kuvvetli bazik ortamda reaksiyon geriye döner.

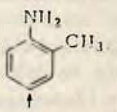
$$Ar–N \equiv N\}^+ \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{Diazohidroksit}}{Ar–N=N–OH} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{Diazotat iyonu}}{Ar–N=N–O^-}$$

Yukarıdaki denklemde görüldüğü gibi, reaksiyon kenetleme bileşeninin para yerinde meydana gelir. Çünkü substitüentler o- ve p-yerine yönelten gruplardır. Molekülde parayeri işgal edilmişse kenetlenme orto- yerinde olur.

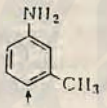
Boyarmaddelerin elde edilmesinde kullanılan kenetlenme bileşenlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz. Formüller üzerinde görülen ok işaretleri kenetlenme yerlerini işaret etmektedir.

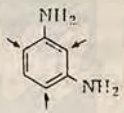
a) Aminler, diaminler ve türevleri:

Aromatik halkada amin ve diamin substitüentleri ile birlikte diğer substitüentleri de içeren bileşikler kenetleme bileşeni olarak kullanılırlar.

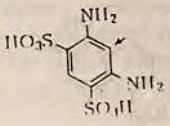


o– ve m– toluidin





diaminobenzen

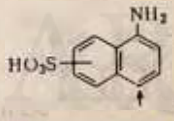


m–fenilen diamin disülfonik asid

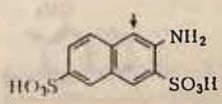
b) Naftilamin ve naftilamin–sülfonik asidleri



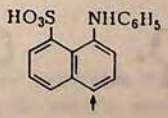
1–naftilamin



Cleve asidi



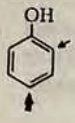
Amino –R– asidi

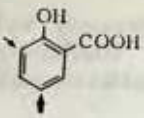
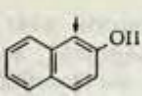
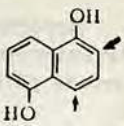


Fenil–Peri–asidi

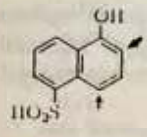
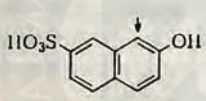
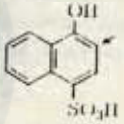
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

c) Fenoller ve naftoller:



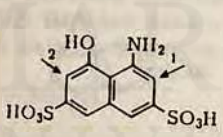
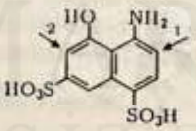




d) Naftol-sülfonik asidleri:

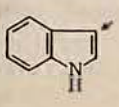
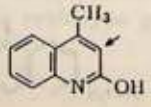
L–asidi F–asidi Nevile–Winter asidi

e) Aminofenoller, aminofenol-sülfonik asidleri, aminonaftol-sülfonik asidler:

H–asidi K–asidi

f) Heterosiklik kenetleme bileşenleri

Pirol İndol 2-hidroksi-4-metil kinolin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

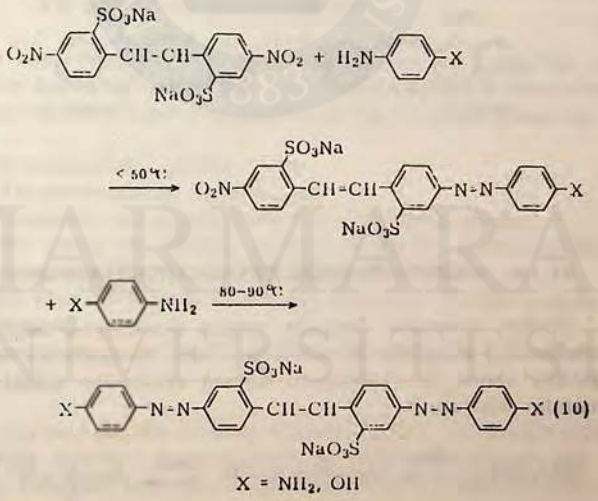
Azo boyarmaddelerinin sentezinde yararlanılan diğer yöntemleri de kısaca gözden geçirelim.

IV. 1.2. AMİNLERE NİTRO BİLEŞİKLERİNİN KATILMASI

Azo bileşiklerinin ikinci elde edilme yöntemi olan bu reaksiyonu aşağıdaki şekilde formüllendirebiliriz.

$$R\text{–}NO_2 + H_2N\text{–}R_1 \longrightarrow R\text{–}N{=}N\text{–}R_1 + H_2O\,(+O)$$

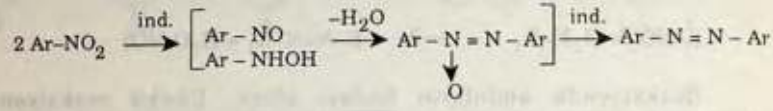
Reaksiyonda aminlerin fazlası alınır. Çünkü reaksiyon sırasında aminlerin bir kısmı simetrik azo bileşiklerine ($R_1-N=N-R_1$) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiklerinin de oluştuğu gözlenmiştir. Reaksiyon, amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40-120°C arasında bir saat ısıtılması ile meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren substitüentler kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır. Bu sentez yöntemine bir örnek olarak aşağıdaki reaksiyonu verebiliriz.



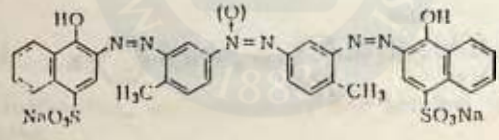
4,4' -dinitro-stilben-2,2'-disülfonik asid ve aromatik aminden oluşan kondensasyon ürünü tekrar bir aromatik aminle reaksiyon verebilir. Böylece mono-azo ve disazo boyarmaddeleri sentez edilebilir. Bu yöntemle, teknik önemi olan ve pamuk boyanmasında kullanılan substantif (direkt) boyarmaddeler elde edilebilir.

IV.1.3. NİTRO BİLEŞİKLERİNİN İNDİRGENMESİ

Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitroso ve hidroksilamin türevleri meydana gelir. Bunların kendi aralarında kondensasyonu sonucu oluşan bileşiğin indirgenmesi ile de azo bileşikleri meydana gelir.



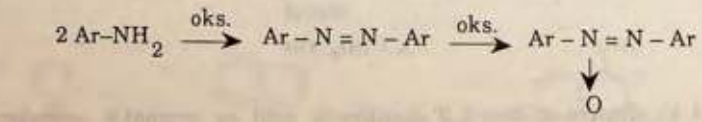
Bu yöntem simetrik azo bileşiklerinin sentezi için uygundur. Çünkü iki ayrı nitro bileşiği alınırsa çeşitli kombinasyonlar ortaya çıkar. İndirgen maddelerden en önemlisi glikozdur. Ayrıca alkoller, hidrazin, Zn ve Fe de kullanılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen kırmızı renkli bir trisazo boyarmaddesini örnek olarak gösterebiliriz. Direct Red 25015 (Formül IV. 3)



Formül IV. 3

IV.1.4. AMİNO BİLEŞİKLERİNİN OKSİDASYONU

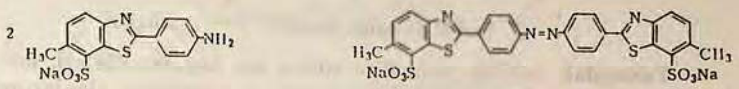
Primer aromatik aminler uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşiklerini verirler. Bazı durumlarda azo basamağından sonra da oksidasyon devam ettiğinden azoksi bileşikli karışımlar oluşabilir.



En uygun oksidasyon maddesi hipoklorittir. Ayrıca, peroksit bileşikleri, sodyum perborat, kromik asid de kullanılabilir. Bu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yöntemle Thiazol serisinden önemli boyarmaddeler elde edilir. Direct Yellow 28 (Formül IV. 4)



Formül IV. 4

Konunun başında değindiğimiz diğer sentez yöntemleri için hem çok ayrıntılı oldukları hem de teknik önemlerinin az oluşu nedeniyle açıklama yapılmayacaktır.

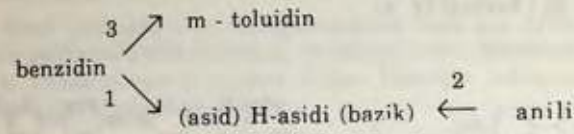
IV. 2. AZO BOYARMADDELERİNİN İSİMLENDİRİLMELERİ VE SINIFLANDIRILMALARI

Azo boyarmaddelerinin isimlendirilmeleri ve sembolize edilmeleri için bunların üretiminde kullanılan başlangıç maddeleri 5 ana grupta toplanır; bunlar aşağıdaki şekilde harflerle gösterilir.

A: Diazolanabilen primer amin
D: Tetrazolanabilen diamin
E: Kenetleme bileşeni (bir tek diazo bileşiğine eşdeğer)
M: Bir amino azo bileşiği şeklinde ikinci kez diazolanıp kenetlenebilecek yapıda bir primer aromatik amin
Z: İki veya daha fazla diazonyum bileşiğine eşdeğer yapıda kenetleme bileşeni
Alman literatüründe A yerine D ve E yerine de K harfleri kullanılmaktadır.

Bu harfler, oklarla birlikte kullanıldığında azo boyarmaddelerinin değişik tiplerini gösterebilmek ve farklandırabilmek için çok uygundur. Örneğin, bir amin ve bir kenetleme bileşeninden elde edilen monazo boyarmaddesi, A → E şeklinde gösterilebilir. Her boyarmadde buna benzer bir şekilde, başlangıç maddelerinin geleneksel isimleri ile de daha açık bir şekilde gösterilebilir: Anilin → ß - naftol gibi. Poliazo boyarmaddelerinde kenetlenmenin sırasını belirtmek üzere ayrıca oklar numaralandırılır. Bunun yanında kenetleme ortamının asidliği veya bazikliği belirtilir. Bir örnek verilecek olursa

CI Direct Black 4 boyarmaddesi şu şekilde şematize edilir.



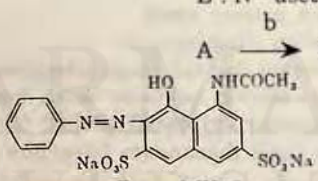
Yukarıdaki şekilde sembolize edilen azo boyarmaddeleri, moleküllerinde yer alan azo grubu sayısına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılır.

Molekülündeki azo grubu sayısına göre azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması:

IV. 2. 1. MONOAZO BOYARMADDELERİ :

A → E şeklinde sembolize edilebilen boyarmaddelerin tümü bu sınıftandır. Diazo ve kenetleme bileşenlerinin farklı türlerine göre alt sınıflara ayrılabilir. Bu grupta Color Index'te kayıtlı 35 kadar boyarmadde vardır. Çoğu J-asidi veya tiazol içerir. Bu sınıfa örnek olarak, parlak kırmızı renkli Azo Geranine 2G (C.I. Acid Red 1) boyarmaddesi verilebilir. (Formül IV. 5)

A : Anilin
E : N - asetil H asidi



Formül IV. 5

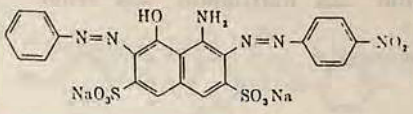
IV. 2. 2. DİSAZO BOYARMADDELERİ:

Disazo boyarmaddelerinde üç ayrı tip vardır.

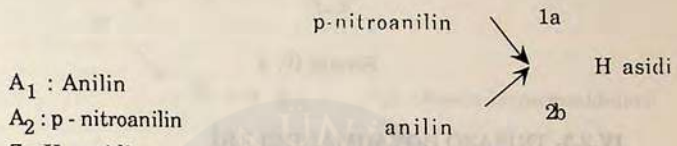
a) $A_1 \rightarrow Z \leftarrow A_2$ tipi disazo boyarmaddeleri:

İki fonksiyonel gruplu bir kenetleme bileşeni ile iki ayrı diazo bileşiği kenetlenir. Burada A_1 ve A_2 birbirine eşit olabilir. Örnek olarak Naphtalene Black 12B (C.I. Asid Black 1) verilebilir.(Formül IV.,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



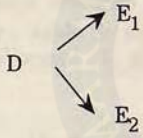
6)



A_1 : Anilin
A_2 : p - nitroanilin
Z : H - asidi

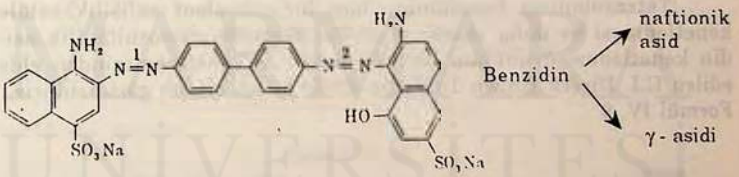
Formül IV. 6

b)



tipi disazoboyarmaddeleri:

Tetrazolanabilen D ile, bir tek diazo bileşiğine eşdeğer iki farklı kenetleme bileşeninin reaksiyonundan elde edilirler. Örnek olarak Chlorazol Bordeaux B (C.I. Direct Red 13) boyarmaddesini gösterebiliriz. (Formül IV. 7)



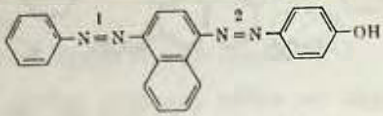
Formül IV. 7

c) A → M → E tipi disazo boyarmaddeleri:

Bir aminoazo bileşiği şeklinde ikinci kez diazolanabilecek bir primer aminin, bir başka primer amin ve kenetleme bileşeni ile reaksiyonundan elde edilir. C.I. Dispers Orange 13 boyarmaddesini örnek olarak gösterebiliriz. (Formül IV. 8)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Anilin $\xrightarrow{1a}$ naftilamin $\xrightarrow{2b}$ fenol

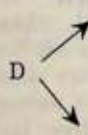


Formül IV. 8

IV.2.3- TRİSAZO BOYARMADDELERİ

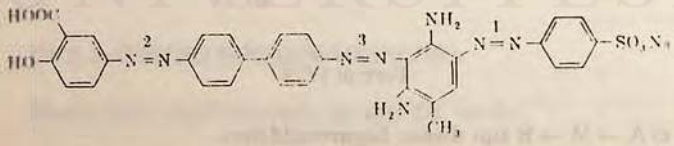
Trisazo boyarmaddeleri aşağıda gösterilen üç tip içinde bulunurlar.

a)



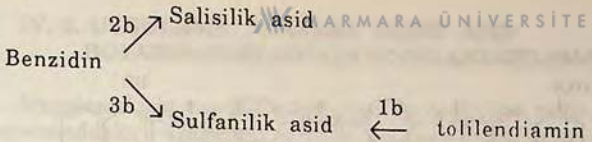
← A tipi trisazo boyarmaddeleri:

Tetrazolanmış benzidinin, önce bir ekivalent salisilik asidle kenetlenmesi ve daha sonra m-tolilen diaminle diazosülfanilik asidin kenetlenme ürününün bir ekivalenti ile kenetlenmesinden elde edilen C.I. Direck Brown 1A yı bu sınıfa örnek olarak gösterebiliriz. Formül IV. 9

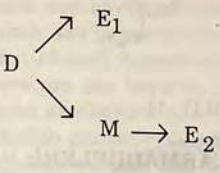


Formül IV. 9

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

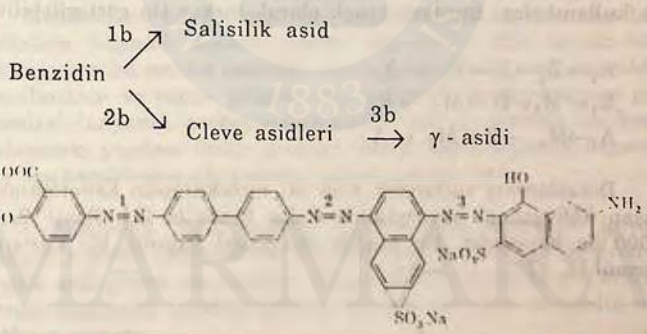


b)



tipi trisazo boyarmaddeleri:

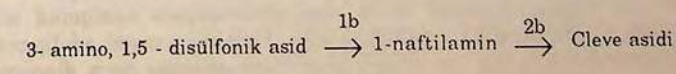
Bu tür boyarmaddelere örnek olarak. Direct Brown 46 boyarmaddesini örnek olarak gösterebiliriz. Bu boyarmadde tetrazo benzidinin önce bazik ortamda salisilik asidle daha sonra Cleve asidleri karışımının γ - asidi ile bazik ortamda diazolanması ve kenetlenmesi ile oluşur. (Formül IV. 10)



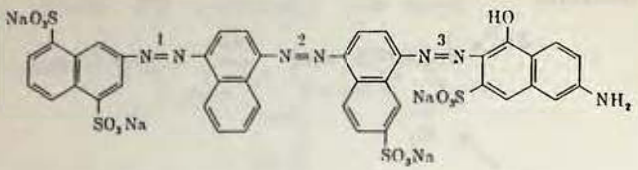
Formül IV. 10

c) A → M_1 → M_2 →E tipi trisazo boyarmaddeleri:

Örnek olarak C.I. Direct Blue 71 i verebileceğimiz bu boyarmaddenin elde edilişi aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.(Formül IV. 11)



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



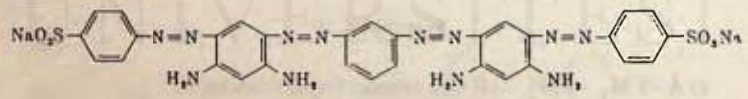
Formül IV. 11

IV.2.4- TETRAKİSAZO BOYARMADDELERİ:

Molekülündeki azo gruplarının sayısı arttıkça boyarmaddenin saf halde elde edilmesi gittikçe zorlaşır. Bu zorlaşma kısmen kenetlenmenin birden fazla yerde meydana gelmesi, kısmen de her kademede diazo bozunmasının olmasından dolayıdır. Tetrakisazo boyarmaddelerinin çoğunda molekül çok büyük olduğundan konstitüsyon yerine üretim kademeleri gösterilerek şematize edilir. Bunların çoğu kahverengi ve siyah renklerde olup selüloz ve deri boyarmaddesi olarak kullanılırlar. Bunlara örnek olarak birkaç tip gösterilebilir:

$$A_1 \rightarrow Z_1 \rightarrow D \rightarrow Z_2 \leftarrow A_2$$
$$E_1 \leftarrow M_1 \leftarrow D \rightarrow M_2 \rightarrow E_2$$
$$A_1 \rightarrow M_1 \rightarrow Z \leftarrow M_2 \leftarrow A_2$$

Diazolanmış sulfanilik asid iki molekülünün kenetlenmesi ile oluşan kahverengi boyarmadde Color Index'de C.I. Basic Brown 1 21000 ile kayıtlıdır. Bu madde aşağıdaki yapının bir karışımıdır. (Formül IV. 12)



Formül IV. 12

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV. 3. UYGULAMA ALANINA GÖRE AZO BOYARMADDELERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Uygulama için taşıdığı etkin grup ve özelliğine bağlı olarak azoboyarmaddeleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

1- Anyonik azo boyarmaddeler
2- Katyonik azo boyarmaddeler
3- Azoik (inkişaf) boyarmaddeleri
4- Dispersiyon azo boyarmaddeleri
5- Pigment azo boyarmaddeleri
6-a) Hidrofob çözücülerde çözünen azo boyarmaddeleri
b) Yağlarda çözünen azo boyarmaddeleri

Bunlardan en fazla üyesi olan anyonik yapıda azo boyarmaddeleridir.

IV.3.1. ANYONİK AZO BOYARMADDELER

Moleküllüne bağlı olarak bir anyonik grup taşıyan tüm boyarmaddelere "anyonik boyarmaddeler" adı verilir. Çok sayıda boyarmadde içeren bu sınıfta renklilik veren grup olarak azo-, antrakinon, trifenilmetan- ve nitro- gruplarına rastlanır. Bunlardan azo grubu içerenleri "anyonik azoboyarmaddeleri" başlığı altında bu konuda incelenecek; yapıları farklı gruplar içeren diğer anyonik boyarmaddeler ise kendilerine ait konular içinde işlenecektir.

Çoğunlukla boyarmadde molekülüne anyonik karakter sağlayan hidrofil sübstitüent, sülfonik asid grubudur. Nadiren karboksilik asid grubu da olabilir. Bu gruplar boyama işlemi sırasında kuvvetli elektrolit özelliği nedeni ile dissosie olur ve asidik ortam meydana getirir.

Anyonik yapıdaki azo boyarmaddeler boyadığı materyalin türüne ve boyama yöntemine göre değişik sınıflara ayrılabilir. Örneğin, protein ve poliamid elyafı asidik ortamda boyayanlara "asid boyarmaddeler", selülozik elyafa karşı substantivitesi yüksek olanlara "direkt boyarmaddeler" adı verilir.

Ayrıca, asid boyarmaddeler yapısında olup da metal katyonları ile kompleks oluşturabilenleri "krom boyarmaddeleri" ve "metal-kompleks boyarmaddeleri" olarak bilinir. Boyarmadde molekülünde anyonik grup yanında elyaf ile kimyasal bir bağ oluşturabilen bir re-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

aktif grup taşıyanları ise "reaktif boyarmaddeler" adını alır.

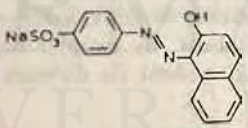
Yukarıdaki açıklamalara göre azo grubu içeren anyonik yapıdaki boyarmaddeleri beş alt sınıfa ayrılır.

a) Asid boyarmaddeleri
b) Krom boyarmaddeleri
c) Metal-kompleks boyarmaddeleri
d) Direkt boyarmaddeler
e) Reaktif boyarmaddeler

IV.3.1.1. ASİD BOYARMADDELERİ

Başlıca yün, ipek, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılan asid boyarmaddelerinin ayrıca deri, kürk, kağıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkanı vardır.

Boyama işleminin asidik (pH=2-6) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi alan asid boyarmaddelerinin çoğu, molekül ağırlıkları 300-500 arasında olan sülfonik asidlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde 4 e kadar sülfonik asid grubu bulunur. Bu grubun pK değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir ve tuzları hidroliz olmaz. Anyonunun büyüklüğünden dolayı sulu çözeltide bir kısmı agregat halinde bulunur ve bir kolloidal elektrolit gibi davranır. (Formül IV. 13)



Formül IV. 13

Yukarıda bir örnek formül verilen basit azosülfonik asidler (Formül IV. 13) bilinen ilk asid boyarmaddelerdir ve sülfürik asid gibi bir mineral (anorganik) asidle asidlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmışlardır. Ancak, bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama ve dinkleme haslıkları istenilen haslık değerlerinden daha düşüktür. Bu güçlükleri yenmek için daha has boyarmaddelerin sentezi düşünülmüş ve dink boyarmaddeleri elde edilmiştir. Bu boyarmaddeler, daha az sayıda çözündürücü gruba sa-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hiptir ve daha karmaşık büyük moleküllüdür. Yüne kuvvetle adsorplanır, fakat anorganik asidlerin beraberliğinde abraj boyama yapar. Daha düzgün bir adsorpsiyon için sülfürik asid yerine asetik asid kullanılır. Daha sonraları çok yüksek haslığa sahip boyarmaddeler elde edilmiştir. Süper dink boyarmaddeleri adı verilen bu boyarmaddeler, amonyum asetat içeren nötral banyolarda uygulanabilir. Amonyum asetat sıcakta amonyak açığa çıkararak banyoya asidik karakter kazandırır. Yukarıdaki uygulamalar gözönüne alınarak asid boyarmaddeleri üç grupta toplanabilir:

1- Egalize asid boyarmaddeleri: Molekül ağırlıkları küçük olan asid boyarmaddeleri bu sınıfı oluştururlar. Molekülünün küçüklüğü nedeni ile hem oluşturdukları iyonik bağ zayıftır, kolayca kopabilir; hem de affiniteleri azdır. Bunun sonucu olarak boyarmadde anyonunun "migrasyon" (=göç etme) yeteneği vardır. Migrasyon, boyarmadde moleküllerinin, elyaf üzerindeki yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere göç etme yeteneğidir. Bu özelliğe sahip boyarmaddelerle düzgün (=egal) boyama yapılır. Bu yüzden "egalize asid boyarmaddeleri" de dediğimiz bu sınıfın boyama işleminde affiniteyi arttırmak ve iyonik bağ oluşumunu güçlendirmek için, protein zinciri üzerindeki (+) yüklü merkezler arttırılır. Bu nedenle, pH'ın 2-3,5 değerlerinde olduğu kuvvetli asidik ortamda çalışılır.

2- Asid dink boyarmaddeleri: Molekül ağırlıkları daha yüksek ve çözündürücü grup sayısı daha az olan boyarmaddelerdir. Boyarmadde molekülü büyüdükçe agregasyon ve elyafa karşı affinite artar, migrasyon güçleşir, daha büyük olan boyarmadde anyonunun elyafa bağlanması kolaylaşır. Bu nedenle daha yüksek pH alanlarında çalışılabilir. (pH=3,5 - 5,5). Dinkleme haslıklarının iyi olması nedeniyle "asid dink boyarmaddeler" adı verilir. Boyarmaddenin sentezinde molekülü büyütme işlemi, kromofor grupların eklenmesi ile yapıldığından bathokromik etki görülür. Bu sınıf boyarmaddelerde daha çok koyu renkler gözlenir.

3- Asid süper dink boyarmaddeler: Molekül ağırlıkları ve dolayısıyla affiniteleri en yüksek olan boyarmaddelerdir. Elyafa bağlanabilmesi için çok zayıf asidik ortam yeterlidir. Bu da $(NH_4)_2SO_4$ veya CH_3COONH_4 ile sağlanır. Bu tuzların sıcakta hidrolizi ile az miktarda asid oluşur.

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\,NH_3 + H_2SO_4$$

$$CH_3COONH_4 \rightarrow NH_3 + CH_3COOH$$

Molekül büyüdükçe kromofor grup sayısı artacağından, bu sınıfa ait boyarmaddelerin renkleri koyu ve donuktur. Parlak renkli olanlarının sentezi, moleküle kromojen olmayan grupların katılması ile gerçekleştirilir.

Bu üç grup boyarmaddenin özellikleri Tablo IV.1 de verilmiştir. Ancak bu sınıflar arasında kesin bir sınırlama yoktur. Örneğin bir boyarmadde bazen hem egalize hem de dink boyarmaddesi olarak işlenebilir.

Asid boyarmaddelerinin farklı pH alanlarında boyamasının nedeni elyaf-boyarmadde ilişkisi içinde daha açık bir şekilde görülebilir.

Kimyasal yapı bakımından bir polipeptid olan protein zincirinde bazik ve asidik gruplar vardır. Proteinler bir aminoasid polimeri olduğundan zincir uçlarında amino ve karboksil grupları, zincir boyunca ise serbest amin ve karboksil grupları içerir. Bu yapıdaki bir protein su gibi dielektrik sabiti yüksek sıvıya bir daldırıldığında iyonlaşmaya meyleder. Bunun sonucunda amino grupları $-NH_3^+$ (amonyum) ve karboksil grupları da $-COO^-$ (karboksilat) şekline döner. İzoelektrik nokta adını verdiğimiz ve her protein türü için değişik bir değer olan bir pH noktasında (yün için pH=5) zincir üzerinde (+) ve (-) yüklü iyonlar ekivalenttir ve toplam yük sıfırdır.

$$HOOC - protein - NH_2 \rightleftarrows {}^-OOC - protein - NH_3^+$$

pH'ın bu değerlerden farklı olması halinde durum değişir. Örneğin, asidik banyolarda H^+ iyonları karboksilat tarafından adsorplanır. Dissosiye olmamış karboksi gruplarına dönüşür. Böylece protein zinciri üzerinde yalnız $-NH_3^+$ grupları kalır. Bu (+) yüklü merkezlere karşılık, ilave edilen asidin anyonundan ileri gelen X^- (hidrojen sülfat, formiyat veya asetat) iyonları bulunur. Proteindeki (+) yüklü merkezler bu anyonlar tarafından nötralleştirilir.

$$^-OOC-protein-NH_3^+ + HX \rightarrow HOOC\text{-}protein\text{-}NH_3^+ \;]X^-$$

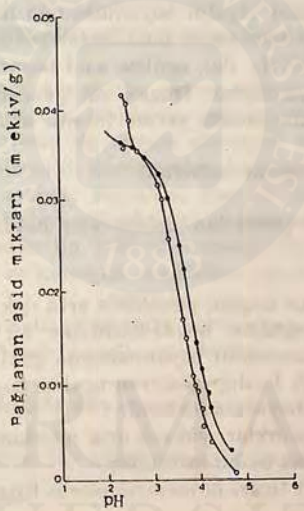
Protein elyafın asid boyarmaddelerle boyanmasında, asidik banyoya önceden ilave edilen elyaf üzerinde (+) yüklü merkezler oluşur. Bu merkezler asid anyonları ile nötralleştirilir. Banyoya asid boyarmaddesi eklendiğinde dissosiyasyon sonucu serbest boyarmadde anyonları meydana gelir. Bu anyonların elyafa karşı affini-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

teleri asid anyonlarından daha yüksek olduğundan X^- ler yavaş yavaş elyaftan ayrılırken boyarmadde anyonları bağlanır. Boyarmadde anyonları ile protein zinciri üzerindeki pozitif merkezler arasında bir elektriksel yük ilişkisi ile tuz bağları oluşur. Boyarmaddenin elyaf üzerine adsorpsiyonu iyonik ilişki yanında substantivitenin de bir sonucudur.

$$HOOC\text{–protein–}NH_3^+\,]\,X^- + Bm \rightarrow HOOC\text{–protein–}NH_3^+\,]\,Bm^- + X^-$$

Boyarmaddenin affinitesi ile ilgili olarak iyonik ilişkiyi kuvvetlendirmek veya zayıflatmak üzere asidlik azaltılır ve çoğaltılır.



Şekil.IV.1. Nylon 6,6 nın hidroklorik asidle 1,5 ve 47,0°C deki titrasyon eğrisi

Protein elyaf gibi poliamidin asid boyarmaddelerle boyanmasında da elyaf önce asidik banyoda bekletilir. Poliamid zincirlerinin uçlarında bulunan serbest amino grupları asid protonunu adsorplar. Poliamidin adsorplayacağı asid miktarı, amino gruplarının sayısı ile orantılıdır. pH değeri 6 dan daha küçük değerlere indikçe bağlanan asid miktarı artar.

$$H_2N\text{– poliamid-COOH} \rightarrow \overset{+}{H_3}N\text{–poliamid–}COO^-$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_3\overset{+}{N}\text{–}COO^- + H^+ \rightarrow \overset{+}{H_3}N\text{–poliamid–}COOH$$

Böylece proton adsorplayan poliamid zincirlerinin uçlarında (+) yüklü merkezler oluşur. Daha ileri giden bir asidlendirme ile (pH= 2,9 - 2,7) adsorplanan asid miktarı artar. Bu olay zincirdeki amid gruplarının da proton adsoplamaya başladığını gösterir.

$$\text{poliamid–CO–NH–poliamid} + H^+ \rightarrow \text{poliamid–CO–}\overset{+}{N}H_2\text{– poliamid}$$

Yukarıda affiniteleri nedeniyle üç sınıfa ayırdığımız asid boyarmaddeleri poliamid elyafın boyanmasında da kullanılırlar. Bunlardan asid dink ve asid süper dink boyarmaddeleri yüksek pH ortamında (CH_3COONH_4 ile), egalize asid boyarmaddeleri ise formik asidli banyoda kullanılırlar. Düşük pH gerektiğinde sülfürik asid poliamidi bozundurduğundan yerine formik asid kullanılır.

Yün için asid boyarmaddeler:

Farklı davranışlarından dolayı yün boyarmaddeleri 4 gruba ayrılır.

Grup A: Fiyatça uygun, genellikle orta ışık haslıkta, eskidenberi kullanılagelen egalize boyarmaddeler bu gruptadır. Bunlar günümüzde ucuz materyalin boyanmasında geniş ölçüde kullanılır.

Grup B: İyi ışık haslığı gösteren egalize boyarmaddelerdir.

Grup C: Dink boyarmaddelerdir.

Grup D: Işık haslıkları yüksek orta molekül büyüklüğe sahip iyi egalize boyarmaddeleri de bu gruptadır.

Bu gruplara ait ticari boyarmaddelerin listesi aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Firma	Grup A	Grup B	Grup C	Grup D
A.C.N.A.			Walk-	Novamina-
Bayer	Acilan-	Supracen-	Supranol-	Supramin-
Ciba-Geigy	Kiton-	Kitonecht-		
	Benzyl-			
	Erio-	Erioecht-	Polar-	Eriosolid-
	Eriosin	Eriosinecht		
Hoechst		Anthralan-	Alphanolecht	Amidoecht-
ICI		Lissamine-	Carbolan-	Coomassie-
Sandoz	Sandolan-E	Sandolan E-L	Sandolan N	Sandolan P

Tablo IV.1.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asid boyarmaddelerin teknikte elde edilmesi için diazo bileşeni olarak genellikle anilin türevleri, benzidin ve diğer bifonksiyonel diaminler kullanılır. Kenetleme bileşeni olarak da turuncudan maviye kadar giden renkler için anilin, naftilamin, naftol ve aminofenol türevleri; sarı ve turuncu tonları oluşturmak için de fenil-pirazolon türevleri büyük önem taşır.

pH değişikliklerinde renk tonlarında değişme olmaması için, molekülde azo grubuna komşu hidroksi veya amino gruplarının bulunması gerekir. Bu durumda azo grubu ile hidroksi veya amino grubu arasında bir hidrojen köprüsü meydana gelir. Böylece pH değişimlerinde istenmeyen renk değişimlerinin önüne geçilir.

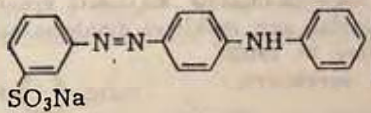
IV.3.1.1.1. MONOAZO ASİD BOYARMADDELERİ

Molekülünde tek azo grubu içeren asid boyarmaddeler bilinen en eski boyarmaddelerdir. Bunların ışık ve yıkama haslıkları orta derecededir. Fiyatlarının da uygun olmasına rağmen, uluslararası saf yeni yün (Woolmark) damgasının kullanılması ile boyamada yüksek haslıklara ihtiyaç duyuldu. Son on yılda araştırıcılar ve üretici firmalar haslıkları yüksek yeni boyarmaddeler sentez etmeye başladılar. Bu yüzden bu eski boyarmaddeler günümüzde ancak kağıt, sabun, besin ve kozmetik maddeleri için kullanılır olmuştur.

Aşağıda kenetleme bileşeninin türüne göre monoazo asid boyarmaddelerinin sınıflandırılması yapılmıştır.

1- Aromatik aminlerden oluşan monoazo asid boyarmaddeler:

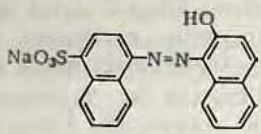
C.I. Acid Yellow 36, 13065 en eski azo boyarmaddelerdendir. (Formül IV. 14)



Formül IV. 14

2- Naftol ve naftolsülfonik asidlerden oluşan monoazo asid boyarmaddeler:

C.I. Acid Red 88, 15620 naftionik asid diazonyum tuzu ile 2- naftolden elde edilir. (Formül IV. 15)

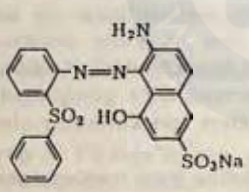


Formül IV. 15

3- Amino naftol sülfonik asidlerden oluşan monoazo asid boyarmaddeler:

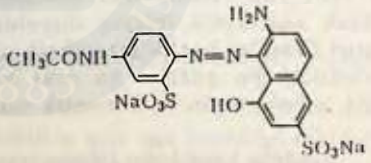
Işık ve yıkama haslıkları mükemmel ve iyi egalize olabilen iki boyarmaddeyi örnek olarak gösterebiliriz. (Formül IV. 16 ve 17)

C.I. Acid Red 42, 17070



Formül IV. 16

C.I. Acid Red 37, 17045

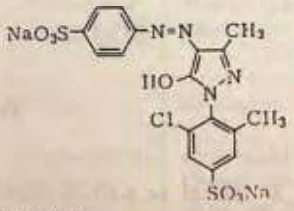


Formül IV. 17

4- 1-Fenil, 5- pirazolondan türeyen monoazo boyarmaddeleri:

Bu grubun ilk temsilcisi tartrazin adı ile bilinen C.I. Acid Yellow 138, 18073 boyarmaddesidir. Bu sınıfa örnek olarak aşağıda formülü verilen parlak sarı renkli ve dinkleme haslığı çok yüksek olan C.I. Acid Yellow 18, 19020 boyarmaddesini verebiliriz. (Formül IV. 15)

C.I. Acid Yellow 18,19020



Formül IV. 18

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV. 3.1.1.2. DİSAZO ASİD BOYARMADDELERİ:

İki azo grubu içeren boyarmaddeler kimyasal yapı ve oluşumlarına göre primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılırlar. Primer disazo boyarmaddeleri, daha önce disazo boyarmaddelerinin sentezinde gördüğümüz gibi iki şekilde oluşurlar: Bunlar ya bir bifonksiyonel kenetleme bileşeninin (Z) birbirinin aynı veya farklı iki diazo bileşeni (A) ile veya tetrazolanmış (bisazo) bir diaminin (D), eşit veya farklı iki kenetleme bileşeni ile bağlanması sonucu oluşurlar. Şematik olarak bunlar $A_1 \rightarrow Z \leftarrow A_2$ ($A_1 = A_2$ veya $A_1 \neq A_2$) ve $E_1 \leftarrow D \rightarrow E_2$ ($E_1 = E_2$ veya $E_1 \neq E_2$) şeklinde gösterilir.

Sekonder disazo boyarmaddeler ise aşağıdaki şemada görüldüğü üzere diazolandırılmış bir aminoazo boyarmaddesinden ($A \rightarrow M$) bir E kenetleme bileşeni ile elde edilir:

$A \rightarrow M \rightarrow E$

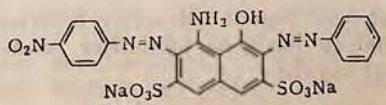
Primer Disazo Asid Boyarmaddeler:

$A_1 \rightarrow Z \leftarrow A_2$ tipi:

Resorsinden iki kez kenetlenme ile elde edilen bu tip boyarmaddeler, turuncudan kahverengine kadar giden renklerde ve düşük ışık ve yıkama haslığına sahiptirler. Deri boyacılığında kullanılan ucuz boyarmaddelerdir. Yün boyarmaddelerinin elde edilmesinde naftalin türevleri, bifonksiyonel kenetleme bileşeni olarak H-asidi ile birleştirilir.

Genellikle yukarıdaki şemaya göre elde edilen boyarmaddelerde renk tonları siyah koyu yeşil ve mavi gibi renklerle sınırlıdır. Çünkü moleküllerinde kromofor grup olarak kesiksiz bir konjuge sistem oluşur.

Bu sınıfa örnek olarak yünü mavi-siyah tonda boyayan ışık haslığı iyi fakat yıkama haslığı orta derecede olan iyi egalize C.I. Acid Black 1, 20470 boyarmaddesini gösterebiliriz. (Formül IV. 19)



Formül IV. 19

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu boyarmadde aşağıdaki şekilde sentez edilir.

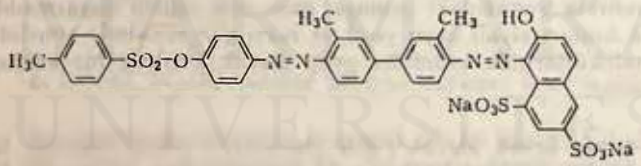
4- Nitroanilin $\xrightarrow{1a}$ H-asidi $\xrightarrow{2b}$ Anilin

$E_1 \leftarrow D \rightarrow E_2$ tipi:

Bu sınıfta Tablo IV. 1. de grup C de görülen büyük molekül ağırlıklı dink boyarmaddeler bulunur. Kenetleme bileşeni olarak fenol, pirazolon, asetik asid aril amidi veya naftolsülfonik asid kullanıldığında açık sarıdan kırmızıya kadar giden tonlarda boyarmaddeler elde edilir. Diazo bileşeni olarak da benzidin türevleri ile buna benzer yapıdaki bileşiklerin diamin türevleri kullanılır. Sübstitüe olmamış benzidinden türeyen bazı önemli boyarmaddeler kanser yapıcı olduklarından gelecek için önemlerini yitirmişlerdir.

Bisdiazolanmış diaminlerin kenetlenmesi simetrik ve asimetrik kenetlenmelerde farklı enerji ile yürür ve simetrik olmayan disazoboyarmaddeler daha kolay oluşur.

3,3' - dimetilbenzidinin önce G-asidi ve sonra fenol ile kenetlenmesinden oluşan bileşiğin haslığını yükseltmek ve pH değişikliklerine karşı dayanıklı kılmak için p-hidroksi grubu toluen sülfonik asid klorürü ile esterleştirilir. Meydana gelen madde C.I. Acid Red 114, 23635 dir. (Formül IV.20)



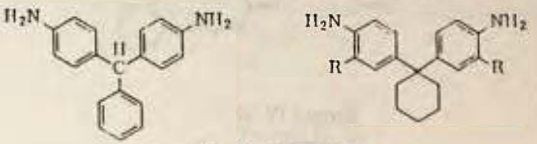
Formül IV.20

2,2' sübstitüe benzidinlerle elde edilen boyarmaddeler yün için iyi yıkama ve dinkleme haslığına sahiptirler. Ancak selülozik elyafa karşı affiniteleri zayıftır.

Benzidin türevleri yanında bifonksiyonel diazo bileşeni olarak özel diaminler de kullanılır. Bunlar benzaldehid ve sikloheksanon-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

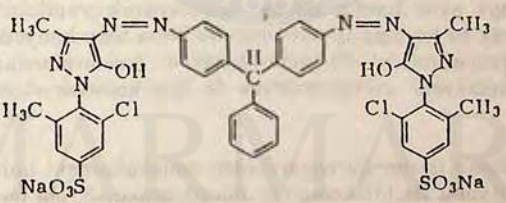
dan üretilen aromatik aminlerdir. (Formül IV. 21)



R = H, CH_3, OCH_3

Formül IV. 21

Bunlardan elde edilen boyarmaddeler, yüne nötral ortamda uygulanabilen ışık ve yaş haslıkları çok iyi olan bileşiklerdir. Nötral ortamda boyayabilmeleri nedeniyle yün-pamuk ve yün-viskon karışımlarının boyanmasında direkt boyarmaddelerle kombine olarak uygulanabilir. Örnek olarak C.I. Acid Yellow 56, 24825 i verebiliriz. (Formül IV. 22)

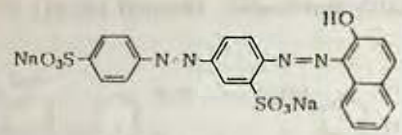


Formül IV. 22

Sekunder Disazo Asid Boyarmaddeleri

A → M → K şeklinde gösterilebilen sekunder disazo boyarmaddeleri, geniş bir variyasyon olanağına sahiptir. Bu nedenle kırmızıdan lacivert ve siyaha kadar giden renklerde örnekleri vardır. Aminobenzen, aminoazotoluen veya bunların sülfonik asidlerinin naftolsülfonik asidlerle kenetlenmesi ile elde edilirler. Bu sınıfın bilinen en eski, fakat bugün pek önemli olmayan örneği parlak kırmızı renkli C.I. Acid Red 66, 26905 boyarmaddesidir. (Formül IV. 23)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

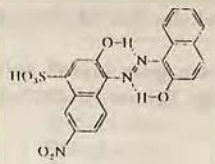


Formül IV. 23

IV.3.1.2. KROMLAMALI AZO BOYARMADDELER (KROM BOYARMADDELERİ)

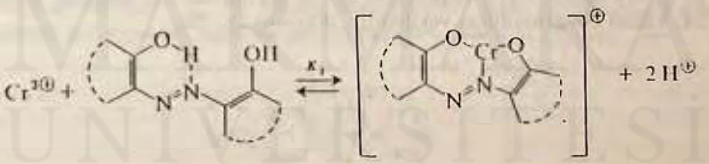
Azo asid boyarmaddelerinin bir kısmı krom tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen ve *lâk* olarak adlandırabildiğimiz krom komplekslerini meydana getirirler. Kromlama adını verdiğimiz bu işlem sonunda monoazo boyarmaddesinin ışık ve yaş haslıkları yükselir. Ancak bu işlemle boyarmaddenin renginde olumsuz yönde bir değişme gözlenir. Kromlama, ya elyafı önce krom tuzları ile muamele ederek veya kromlama ile boyamayı aynı banyo içinde uygulayarak yapılabildiği gibi; üçüncü olarak ta boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulabilir. Birinci yönteme "krom-mordan", ikinci yönteme "metakrom" ve üçüncüsüne de "son kromlama" yöntemi adı verilir.

Kromlama işlemi ile boyarmadde molekülündeki hidrofil gruplar krom katyonu ile bir kompleks bileşik yapar. Krom boyarmaddelerinin yapısında, kromofor grup olan azo grubuna göre orto - yerlerinde iki hidroksil, bir hidroksil-bir amino veya bir hidroksil-bir karboksil grupları bulunur. Bu -OH, $-NH_2$ ve -COOH gruplarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri, trifonksiyonel bir kompleksin oluşmasında rol oynar. Azo grubundaki iki azot atomundan biri bu üçlü kompleksin yapımında yardımcı olur. Bunlardan o-,o'-dihidroksi azo bileşikleri en önemlileridir. Bu bileşiklerin metal komplekslerinde azotlardan nükleofiklik sisteme komşu olanı ligand görevi yapar.(Formül IV. 24)



Formül IV. 24

Koordinasyon sayısı 6 olan Cr (III) ve Co (III) iyonlarının ligandları 1:1 ve 1:2 lik kompleksler meydana getirir. 1:1 lik komplekslerde 1 metal iyonuna karşı 1 boyarmadde molekülü bulunur. Bunlarda metal iyonunun diğer üç koordinasyon bağı su veya hidroksil iyonları tarafından işgal edilmiştir. 1:2 lik komplekslerde ise 1 metal iyonunun 6 koordinasyon bağı 2 boyarmadde molekülü tarafından üçer üçer olmak üzere bağlanır. 1:1 lik kompleksler pH ın 4 den küçük olduğu asidik ortamlarda, 1:2 lik kompleksler ise zayıf asidik veya hafif kalevi ortamda elde edilirler. Bu boyarmaddelerin stabiliteleri, elde ediliş yöntemlerine analogdur; 1:1 lik kompleksler anorganik asidlerle asidlendirilmiş ortamda, 1:2 lik boyarmaddeler ise zayıf asidik veya nötral ortamda boyarlar. Çünkü kuvvetli asidik ortamda boyarmadde moleküllerinde disproporsiyonlaşma görülür. Hidrojen iyonları konsantrasyonunun kompleks dengesini etkilediği aşağıdaki denklemlerde de görülmektedir. (Formül IV. 25)



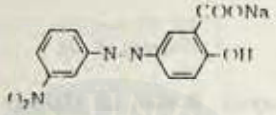
Formül IV. 25

Kromlamalı azo boyarmaddelerde, kromlama işlemi için alkali kromat veya dikromat (Na_2CrO_4, K_2CrO_4 veya $K_2Cr_2O_7$) tuzları kullanılır. Bu tuzlar yünün yapısında bulunan sistin bağları ile reaksiyona girer. Cr (VI) iyonları indirgenerek Cr (III) iyonlarına dönüşür. Cr (III) katyonu yün üzerinde boyarmadde ile bir kompleks

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

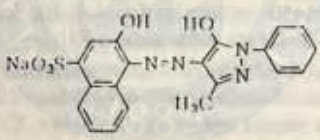
oluşturur. Bir krom atomuna karşılık iki boyarmadde molekülü içerdiğinden, bu kompleksler 1:2 lik komplekslerdir.

Kompleks oluşturucu grup olarak salisilik asid içeren bir krom boyarmaddesi C.I. Mordan Yellow 1, 14025 dir. (Formül IV. 26)



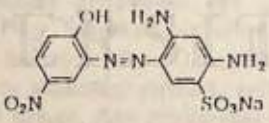
Formül IV. 26

Azo grubuna göre orto- yerinde iki hidroksil grubu içeren krom boyarmaddelere örnek olarak C.I. Mordan Red 7, 18760 ı verebiliriz. (Formül IV. 27)



Formül IV. 27

Azo grubuna göre orto-, orto'- yerlerinde bir amino ve bir hidroksil grubu içeren boyarmaddelere örnek olarak da C.I. Mordan Brown 33, 13250 boyarmaddesi verilebilir. (Formül IV. 28)



Formül IV. 28

Bu sınıftan Eriochrome Black T yalnız yün için bir krom boyarmaddesi değil aynı zamanda kompleksometrik titrasyonlarda kullanılan bir indikatördür.

Kromlama ve boyamanın aynı banyoda yapıldığı metakrom yöntemine göre boyayan boyarmaddelerin ticari adları aşağıdaki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

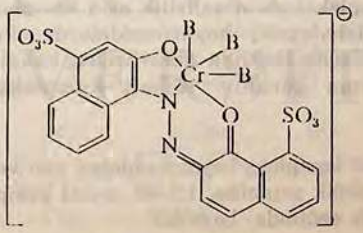
tabloda verilmiştir.

Firma adı	Ticari adı
Bayer	Monokrom-
Ciba-Geigy	Synchromat-, Eriochromal-
Hoechst	Metachrom-
ICI	Solochrome-
Sandoz	Metomegachrom-

Tablo IV.2.

IV. 3.1.3. METAL-KOMPLEKS AZO BOYARMADDELERİ

Molekül yapılarında azo grubuna komşu a) salisilik asid, b) o-, o', dihidroksi-, c) o-, o'- hidroksiamino-, d) o-, o'- diamino veya sübstitüe amino grupları içeren boyarmaddelerin metal katyonları ile kompleks oluşturabildiklerini krom boyarmaddeler, konusunda görmüştük. Bu yapıdaki boyarmaddelerle metallerin kompleks oluşturmasında en büyük dezavantaj işlemin iki kademede yapılabilmesidir. Tek kademeli olan metakrom yöntemi de ancak sınırlı sayıdaki boyarmaddeler için kullanılır ve koyu renkler için uygun değildir. Bu nedenle, bu boyarmaddeler daha önceden krom veya kobalt, nadiren de bakır veya demir katyonları ile kompleks haline getirilerek üretilir. Bunlara *premetalize boyarmaddeler* veya *metal-kompleks boyarmaddeler* adı verilir. Bu boyarmaddeler krom boyarmaddelerde gördüğümüz gibi ya 1:1 lik veya 1:2 lik kompleksler halinde bulunur. 1:1 lik metal kompleksler suda çözündürücü grup olarak bir veya iki sülfonik grubu taşırlar. (Formül IV. 29)

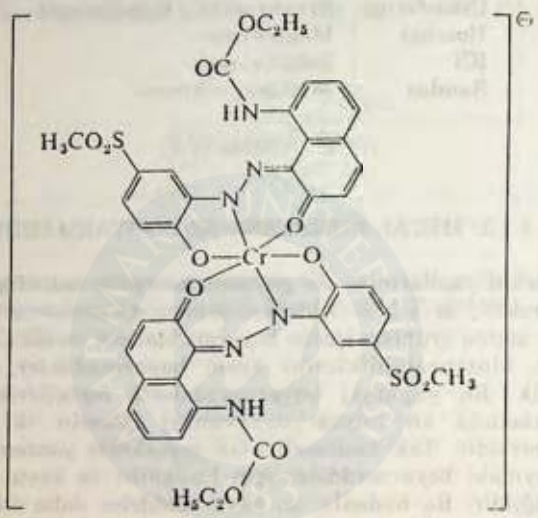


Formül IV. 29

1:2 kompleksleri ise iyonize sübstitüentler taşımazlar, fakat boyarmaddenin tümü anyon halindedir. Molekülde ayrıca iyon-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

laşmamış hidrofilik gruplar bulunur. Bunlar genellikle alkil. sülfonlar, sülfonamido ve açilamido gruplarıdır. (Formül IV. 30)



Formül IV. 30

Metal-kompleks boyarmaddeleri daima parlak olmayan tonlardadır. Krom komplekslerinin salisilik asid kompleksleri hariç tutulduğunda; kompleksleşmiş boyarmaddelerde, kompleks oluşturmamışlarla karşılaştırıldığında absorbsiyon bandlarında keskin bir batokromik kayma görülür. Kobalt komplekslerinde bu olay görülmez.

1:1 lik metal kompleks boyarmaddeleri yün ve diğer protein (kıl kökenli) elyafı asidik ortamda, 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeleri de zayıf asidik ortamda boyarlar.

Aşağıdaki tablolarda 1:1 lik ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddelerinin ticari adları verilmiştir. (Tablo IV 3)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

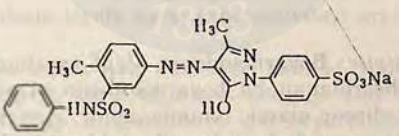
Firma	1:1 lik	1:2 lik
BASF	Palatinecht-	Ortolan-
Bayer		Isolan-
Ciba-Geigy	Neolan-	Cibalan-, Irgalan-
Sandoz	Vitrolan-	Lanasyn-
ICI	Ultralan-	Neutrichrom-

Tablo IV.3.

Poliamidi boyayan boyarmaddeler

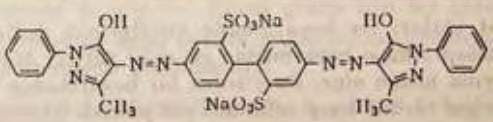
Sentetik poliamid, yün ve ipek gibi asid boyarmaddelerle boyanabilir. Ayrıca dispers ve metal-kompleks boyarmaddelerle de boyanır. Poliamid için asid boyarmaddeleri iki sınıfa ayrılır.

Grup A: Bu gruptaki boyarmaddelerin kullanımda yaş haslıkları düşüktür, ancak iyi egalize olabilirler ve yavaş çekilirler. Bu sınıfa örnek olarak C.I. Acid Yellow 25,18835 i gösterebiliriz. Bunlar iyi yaş haslığı istemeyen alanlarda, ayrıca başlıca halı boyacılığında kullanılır. (Formül IV. 31)



Formül IV. 31

Grup B: Yavaş ve iyi egalize olabilen ve yaş haslıkları yüksek boyarmaddelerdir. Bu gruba örnek olarak C.I.Acid Yellow 42,22910 boyarmaddesini gösterebiliriz. (Formül IV. 32)



Formül IV. 32

İpeği boyayan boyarmaddeler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yünü boyayabilen asid boyarmaddeler, aynı kimyasal yapıya sahip ipeği de başarı ile boyar. Kuvvetli asidik ortamda boyayabilen 1:1 metal kompleks boyarmaddelerin ipek üzerinde ışık ve yaş haslıkları yüksek ve iyi egalize olabilmelerine rağmen, ipeği olumsuz yönde etkilediklerinden genellikle tercih edilmez. Bir hidrofil gruba sahip 1:2 metal kompleks boyarmaddeleri ise uygundur. Katyonik boyarmaddeler, ağırlaştırılmış ipekte iyi egalize ve yüksek yaş haslıkları ile kullanılırlar. Ancak ışık haslıkları iyi değildir.

IV.3.1.4. DİREKT BOYARMADDELER

Doğal ve rejenere selülozik elyaf ile kağıdı boyayabilen direkt boyarmaddelere bu adın verilmesinin nedeni bir ön işlem (mordanlama) olmaksızın doğrudan boyama yapılabilmesindendir. Mordanlamaya gerek duyulmamasının sebebi bunların elyafa karşı "substantivite" lerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle bu sınıfa "substantif boyarmaddeler" de denir.

Burada yeri geldiğinden "substantivite" hakkında kısaca bilgi verelim.

Substantivite: Boyarmaddenin elyaf tarafından absorblanma yeteneği ve absorblanan bu boyarmaddenin elyaftan ayrılmaması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir. Ayrıca bir boyarmadde ile bir substrat arasında belli koşullardaki çekim kuvveti olarak da ifade edilebilir. *Affinite* ise substantivitenin kantitatif ifadesidir ve termodinamik prensiplerine göre ölçülür. Boyarmaddenin elyaf içindeki kimyasal potansiyeli ile flotte içindeki kimyasal potansiyeli arasındaki farktır ve cal/g mol birimindedir. Affinite terimi kantitatif anlamda kullanılabildiği gibi substantivite ile eş anlamda da kullanılmaktadır.

Elyaf türleri ile boyarmadde sınıflarının değişik kimyasal yapılara sahip olması boyarmadde ve elyaf türleri arasında affinite farklılıklarına neden olur. Bu yüzden bir boyarmadde sınıfının herhangi bir elyaf türüne karşı affinitesi çok yüksek iken bir başka elyaf türüne karşı düşük olabilir. Örneğin anyonik yapıdaki boyarmaddeler poliester elyafa karşı affiniteye sahip değildir. Bir boyarmadde molekülündeki bir veya birkaç özel grubun varlığı, onun herhangi bir elyafa karşı substantivitesini ve uygulama yöntemini tayin eder.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Substantiviteyi belirleyen bu grupları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz.

1- Anyonik Gruplar: Boyarmadde molekülüne çözünürlük yanında poliamid ve protein elyafa karşı substantivite de sağlayan bu gruplar genellikle sulfonat ve karboksilat anyonlarıdır.

2- Katyonik Gruplar: Protein, poliamid ve anyonik modifiye akrilik elyaf için substantivite sağlayan bu gruplar, aynı zamanda moleküle suda çözünürlük özelliği de verir. Bu grup, boyarmadde molekülünün ana yapısında (molekülün konjuge çift bağ zincirinin bir kısmı olarak) olabildiği gibi, bir alkil zinciri ile ana molekülden ayrı olarak da bulunabilir.

3- Polar Gruplar: Sentetik polimerlerden yapılmış elyaf türleri için kullanılan non-iyonik boyarmaddelerde (dispers boyarmaddeler) -OH, $-NH_2$, $-NHCH_3$ gibi polar gruplar substantiviteyi arttırıcı olarak rol oynar.

4- Bir bütün olarak molekülün düzlemsel bir yapıya sahip olması da bazı boyarmaddelere substantivite sağlar. Non-iyonik boyarmaddelerde bu özellik asetat ipeğine karşı; sürekli veya geçici iyonik boyarmaddelerde (direkt, küpe, çözünür küpe, kükürt, çözünür kükürt) ise selülozik elyafa karşı substantiviteyi arttırır.

5- Bir boyarmadde hem düzlemsel hem de iyonik yapıda ise bunun selülozik elyafa karşı affinitesi konjuge zincirin uzunluğu ile orantılı olarak artar. Substantivite için boyarmaddenin en az altı konjuge çift bağa sahip olması gerekir.

6- Fenolik Grup: Fenolik grupların bir boyarmadde molekülünde belirli bazı gruplarla komşu olarak bulunması mordanlanmış metal ile birleşmesine yardım eder. Fenolik grup, molekülün yapısında ya bir diğer fenolik gruba veya karboksil grubuna orto- yerinde bulunabildiği gibi bir kinon grubuna komşu veya bir azo grubunun orto-yerinde de olabilir. Kinon grubu için bir antrakinon molekülüne α - yerinde bağlı fenolik grubunu, azo grubu için de o-, o'-dihidroksiazo yapısını gösterebiliriz.

7- Kinon Grubu: Sürekli bir iyonik grubun bulunmadığı boyarmaddelerde kinon grubu geçici bir çözünürlük sağlayarak selülozik elyafın boyanabilmesine yardımcı olur.

8- Primer amino grubu: Bu grup, boyarmaddenin diazolanabilmesini ve naftol gibi bileşiklerle kenetlenmesini sağlar.

9- Parafin zinciri: Bu grup az sayıda birkaç boyarmadde sınıfında vardır. Bir asid boyarmadde molekülüne 4-12 C'lu bir alkil zinciri bağlı ise yıkama ve diğer yaş haslıklarında artmaya sebep olur. Bir dispers boyarmadde molekülündeki aromatik çekirdek ile bir polar grup arasında 2-3 C'lu kısa bir zincir halinde ise süblimleşmeye engel olarak kuru ısıtma haslığı sağlar. Bazik boyarmaddelerde parafin zincirinin aromatik çekirdek ile kuarterner amonyum grubu arasında olması halinde ışık haslığı artar.

Boyarmaddenin yapısına bağlı olan yukarıdaki gruplar dışında substantivite (affinite) sıcaklık, boyarmaddenin flotte içindeki konsantrasyonu, flotte oranı ve flottedeki iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak da değişir.

Direkt boyarmaddelerde substantiviteyi arttırıcı olarak molekülde düzlemsellik, konjuge çift bağlar ve köprü görevi yapan polar gruplar etkendir. Molekülde düzlemselliğin önemi benzidin türevlerinde görülür. 3-, 3'- disübstitüe benzidin diazo bileşikleri yüksek çekim gücüne sahipken, 2-2'- dibenzidin türevleri düzlemsel olmadığından substantiviteleri çok azdır. Moleküldeki aromatik çekirdeklere komşu konjuge çift bağlar da direkt boyarmaddelerde substantiviteyi arttırırlar. Bu durumda konjugasyon bütün molekül üzerine yayılır. Ayrıca köprü görevi yapan –NHCONH–, –CONH–, –NH–, $-CH_2-$, –CO–, –S–, $-SO_2-$ gibi gruplarda konjugasyonu yayarak substantiviteyi arttırırlar.

Yapısında azo grubu içeren direkt boyarmaddelerin sentezi kenetleme reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Kenetlemede diazonyum tuzlarının başlangıç maddesi olarak aşağıdaki aminler kullanılır:

a) 3-, 3'- disübstitüe benzidin türevleri

b) 2-, 4'- aminofenol-6-metil-benztiyazol türevleri (dehidrotiyo-p-toluidin)

c) 1,4 veya 1,5-diamino naftalen türevleri

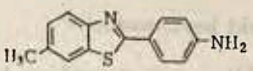
d) m-fenilen diamin ve diğer 1,3-disübstitüe diaminler

Direkt boyarmaddeler boyama işlemlerine göre iki ana sınıfa ayrılırlar: Doğrudan boyayan direkt azo boyarmaddeler ve son işlemli direkt azo boyarmaddeler.

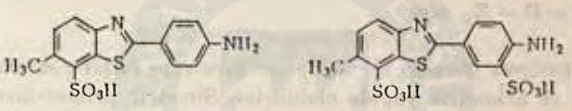
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

DOĞRUDAN BOYAYAN DİREKT BOYARMADDELER

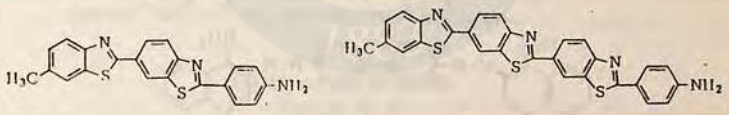
1- Monoazo direkt boyarmaddeler:



Formül IV. 33 Dehidro-tiyo-p-toluidin



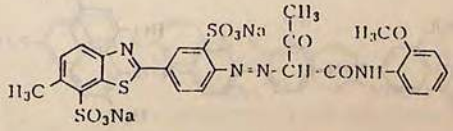
Formül IV. 34 Dehidro-tiyo-p-toluidin mono ve disülfonik asidleri



Formül IV. 35 Primulin Bazları

Selülozik elyafa karşı substantiviteleri düşük olan boyarmaddeler bu sınıftadır. Monoazo direkt boyarmaddelerin sentezinde başlangıç maddesi olarak genellikle dehidrotiyo p-toluidin türevleri kullanılır. (Formül IV. 33, IV. 34, IV. 35)

Dehidro -p- toluidin diazonyum tuzunun asetoasetik asid orto–anisidi ile kenetlenmesinden parlak sarı renkte C.I. Direct Yellow 27, 13950 elde edilir. (Formül IV. 36)



Formül IV. 36

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2- Disazo Direkt Boyarmaddeler

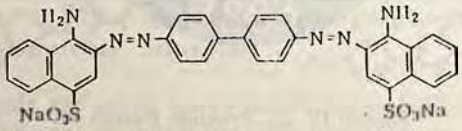
Başlangıç maddesi olarak benzidin, diamino naftalen ve diğer amin türevleri kullanılır. Bunlar primer ve sekonder olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılırlar.

a) Primer disazo direkt boyarmaddeler

Bifonksiyonel diazo bileşeni ile kenetleme bileşenlerinin reaksiyonundan veya bifonksiyonel kenetleme bileşeni ile iki ayrı diazo bileşeninden meydana gelirler. Oluşumlarına göre iki ayrı tipte bulunurlar.

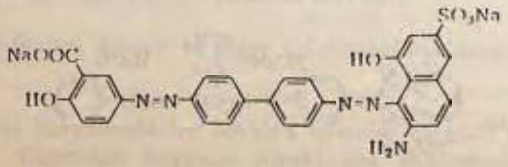
$E_1 \leftarrow D \rightarrow E_2$ tipi:

Kenetleme bileşeni E_1 ve E_2 nin aynı veya farklı olmasına göre simetrik ve asimetrik yapıda olabilirler. Simetrik primer disazo boyarmaddesine örnek olarak bisdiazo bileşeni benzidin olan ve Kongo kırmızısı adı ile bilinen C.I. Direct Red 28, 22120 boyarmaddesini gösterebiliriz. (Formül IV. 37)



Formül IV. 37

Primer asimetrik disazo boyarmaddesine de örnek olarak benzidin, salisilik asid ve γ - asidinden oluşan C.I. Direct Red 1, 22310 u verebiliriz. (Formül IV. 38)

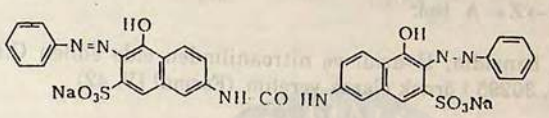


Formül IV. 38

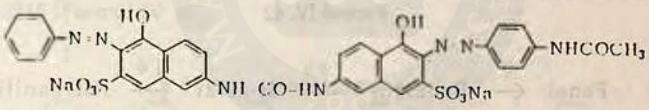
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$A_1 \rightarrow Z \leftarrow A_2$ tipi :

A_1 ve A_2 nin aynı veya farklı olmaları dolayısıyla bunların da simetrik ve asimetrik yapıda olanları vardır. Her ikisine ayrı örnek olarak aşağıdaki boyarmaddeleri verebiliriz. (Formül IV. 39 ve IV. 40)



C.I. Direct Orange 26, 29150
Formül IV. 39

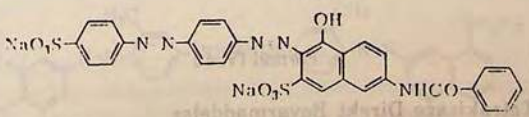


C.I. Direct Red 23, 29160
Formül IV. 40

b) Sekonder Disazo Direkt Boyarmaddeler:

$A \rightarrow M \rightarrow E$ tipi :

4-aminoazobenzen-4'-sülfonik asid ve benzoil-I-asidinden oluşan C.I. Direct Red 81, 28160 ı örnek olarak gösterebiliriz. (Formül IV. 41)



Formül IV. 41

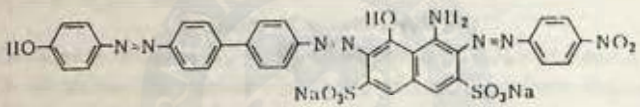
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3- Trizaso Direkt Boyarmaddeler

Molekülünde üç azo grubu bulunan direkt boyarmaddeler, genellikle benzidinden başlayarak elde edilir ve mavi, kahve, yeşil ve siyah renklerde bulunurlar. Bunlarda da iki ayrı tip gözlenir.

E←D→Z←A tipi:

Fenol, benzidin, H–asidi ve nitroanilinden elde edilen C.I. Direct Green 6, 30295 i örnek olarak verelim. (Formül IV. 42)

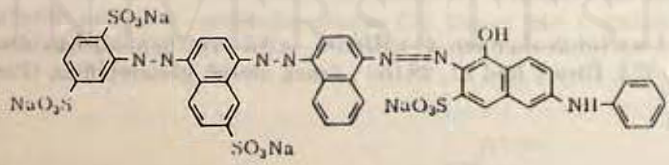


Formül IV. 42

$$\text{Fenol} \xleftarrow{3} \text{Benzidin} \xrightarrow{2b} \text{H-asidi} \xleftarrow{1a} \text{Nitroanilin}$$

$A \rightarrow M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow E$ tipi:

2- aminobenzen, -1-4- disülfonik asidi Cleve asidi 1,7 ve 1-naftilamin ve N-fenil-I- asidinden oluşan C.I.Direct Blue 78, 34200 bu tipe bir örnektir. (Formül IV. 43)



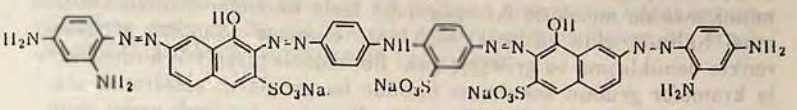
Formül IV. 43

4- Tetrakisazo Direkt Boyarmaddeler

Dört azo grubu içeren ve bu nedenle yalnız koyu renklerde olan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

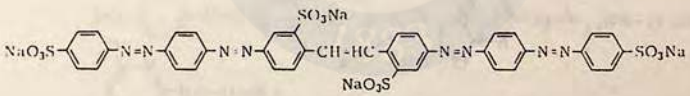
bu boyarmaddelere örnek olarak C.I.Direct Black 22, 35435 verilebilir. (Formül IV. 44)



Formül IV. 44

5- Kondensasyon Direkt Boyarmaddeler

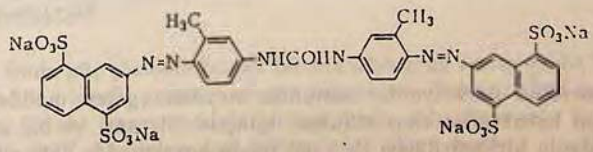
Bunlar bir nitro bileşiği ile bir aminin kondensasyonundan elde edilirler. Dinitro stilben di sülfonik asidi bazik ortamda bir amino azo bileşiği ile kondanse olduğunda turuncu, parlak kırmızı ve kahverengi tonlarında boyarmaddeler elde edilir.C.I. Direct Orange 39, 40215 (Formül IV. 45)



Formül IV. 45

6- Üre Köprüsü içeren azo direkt boyarmaddeler

Amino azo boyarmaddelerinin fosgen ile sulu çözeltide ve soda beraberliğinde reaksiyonundan simetrik üre-azo boyarmaddeleri elde edilir. Bunlar ayrıca 4-4'- diamino, difenil üre türevlerinin disazo kenetlenmesi ile de elde edilirler. Örnek olarak C.I. Direct Yellow 50, 29025 boyarmaddesini verebiliriz. (Formül IV. 46)

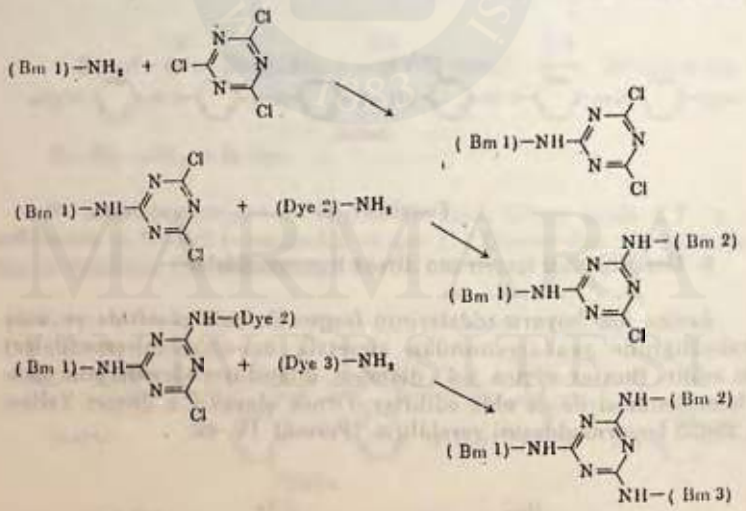


Formül IV. 46

7- Triazinil azo direkt boyarmaddeler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Poliazo boyarmaddelerinde bir tür kromofor grup ve bununla komşu konjuge zincirler bulunur. Bir boyarmadde molekülü için bu mümkünse de moleküle iki veya daha fazla kromofor grubun sokulması halinde elde edilecek renklerde olumsuz sonuçlar görülür; renkte donuklaşma ve grileşme gibi. Bu nedenle moleküle birden fazla kromofor grubun sokulması halinde bu grupların elektronik olarak birbirinden izole edilmesi gerekir. Bu işlem, bir renk verici grup olarak triazinil grubunun kullanılması ile yapılır. Bu grup bir direkt boyarmadde molekülüne siyanurik klorür yardımıyla sokulur. Siyanurik klorürde boyarmaddenin amino grubu ile reaksiyona girebilecek üç klor atomu vardır. Birinci klor atomu oda sıcaklığında ve bazik ortamda kolayca ayrılır. İkinci klor atomu biraz daha zorlukla 55-60°C de aminle reaksiyona girer. Üçüncüsü ise 90-100°C de zayıf bazik ortamda sübstitüe olur.

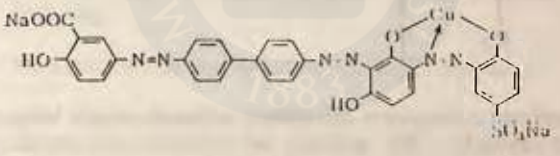


Yukarıdaki reaksiyonlar sonunda meydana gelen maddenin absorbsiyon karakteristikleri oldukça ilginçtir. Bir sarı ve bir mavi boyarmaddenin birleştirilmesi ile yeşil tonda boyarmadde elde edilir.

Ancak yukarıdaki yöntemle elde edilmiş yeşil boyarmaddenin rengi normal poliazo yeşilinden daha parlaktır. Ayrıca yukarıdaki üç reaksiyondan birinde moleküle uygun bir renksiz grup da katılabilir. Anilin veya fenol gibi bu tür grupların katılması ile boyarmadde molekülü büyürken renk tonunda bir değişme olmaksızın haslıklarında yükselme gözlenir. Bu şekilde elde edilen boyarmaddelere bir örnek olarak C.I. Direct Green 26, 34045 i verebiliriz.

8- Premetalize Direkt Boyarmaddeler

Azo yapısındaki bazı boyarmaddelerin metal katyonları ile kompleks oluşturduklarını krom ve metal kompleks boyarmaddelerin incelenmesinde görmüştük. Benzer yapıdaki yani azo grubuna komşu o-, o'- yerlerinde dihidroksi-; hidroksi-metoksi-; karboksi-hidroksi- gruplarını içerenler zayıf asidik ortamda $CuSO_4$ ile reaksiyona sokulduklarında bakır kompleksleri meydana getirirler. Böyle bir boyarmaddeye örnek olarak C.I. Direct Brown 95, 30145 boyarmaddesini gösterebiliriz. (Formül IV. 47)



Formül IV. 47

SON İŞLEMLİ DİREKT AZO BOYARMADDELER

Direkt boyarmaddelerin bazı üyeleri boyama işleminden sonra bir ek işleme gerek gösterirler. Bu işlemleri ve kullanılan boyarmaddeleri sırası ile görelim.

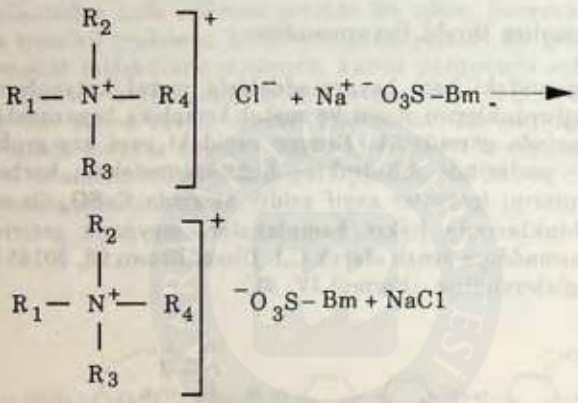
1- Katyon-aktif yardımcı maddelerle son işlem gerektiren boyarmaddeler:

Suda güç çözünen büyük bir hidrofob grup ile bu gruba bağlı (+) yüklü bir hidrofil gruptan oluşan bileşiklere "katyon aktif maddeler" denir. Direkt boyarmaddelerle boyamada son işlem için kullanılan katyon-aktif maddeler yapı bakımından ikiye ayrılır.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Kuarterner amonyum bileşikleri:

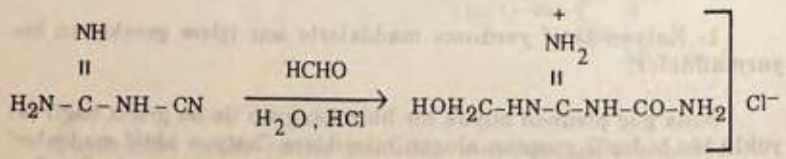
Alifatik veya siklo alifatik grupların (+) elektrik yüklü azota bağlanması ile oluşurlar. Bunlar boyarmadde molekülü ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girerler.



Kuarterner amonyum bileşikleri selülozik elyafa karşı yüksek affiniteye sahiptir. Bu nedenle boyarmadde ile birlikte suda çözünmeyen bir büyük molekül halinde sıkı bir şekilde elyafa bağlanırlar.

b) Katyon-aktif –formaldehid-kondensasyon ürünleri :

Formaldehidin kuvvetli bazik gruplar içeren üre, siyanamid, guanidin, melamin gibi maddelerle asidik ortamda oluşturdukları bileşiklerdir.



İşlem sırasında reçine katyonu ile boyarmadde anyonu birleşerek suda çözünmeyen iyonik bir ürün meydana gelir. Bunlarla

yapılan işlemlerde yaş haslıkları yükselirken ışık haslıkları düşer.

2- Formaldehidle son işlemli direkt boyarmaddeler :

Rezorsin veya m-fenilen diamin gibi uç kısmında $-NH_2$ ve -OH grubu içeren substantif azo boyarmaddeler sulu formaldehid çözeltisi ile muamele edildiğinde yıkama haslıklarında yükselme görülür. Reaksiyonda iki boyarmadde molekülü arasında $-CH_2-$ köprüsü oluşarak molekül büyümesi meydana gelir. Bunlarla yapılan son işlemde yıkama haslığı yükselirken ışık haslıkları etkilenmez.

3- Diazolanabilen direkt boyarmaddeler:

Molekülünde kumaş üzerinde iken bir kere daha diazolanabilecek $-NH_2$ grubu bulunan direkt boyarmaddelerdir. Bunlar bir geliştirici ile bir kez daha diazolandırılır. Turuncu, kırmızı, kahve, mavi ve siyah tonları için geliştirici olarak ß- naftol, koyu kahve ve siyah tonları için de 1,2 - fenilendiamin ve 2,4 - diaminotoluen kullanılır. Yıkama ve ter haslıkları önemli ölçüde düzeltilirken ışık haslığı değişmez.

4- Metal tuzları ile son işlemli direkt boyarmaddeler:

Elyafın boyanmasından sonra metal tuzları ile reaksiyona sokularak elyaf üzerinde metal kompleksleri oluşturulur. Bu son işlem genellikle bakır tuzları, nadiren de krom tuzları ile yapılır. Metal kompleks oluşumu ile boyarmadde molekülündeki çözünürlük sağlayan gruplar bloke edilir. Böylece boyarmadde çözünmezlik kazanarak yıkama haslıkları yükselir. Işık haslığı da yükselirken ter haslığı düşer. Boyarmaddenin renk tonunda bir donuklaşma gözlenir. Elyaf üzerinde eser miktarda kalabilecek olan ağır metal katyonları, yıkama maddeleri ile bazik ortamda hava oksijeninden etkilenerek peroksitler oluşturur. Bunlar elyafta tahribat yaparak materyalin çürümesine sebep olur.

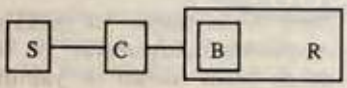
Direkt boyarmaddelerin ticari adları ve üretici firmalar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Firma	Boyarmadde Adları
Bayer	Benzamin-, Benzo-, Benzocuprol-, Benzoecht-, Sirius-, Solaminlicht-
Ciba-Geigy	Chlorantin-, Chlorantinlicht-, Coprantin-, Cuprophenyl- Diazophenyl- Diazophenylecht-, Diphenyl-, Diphenylecht-, Direkt- Direktecht-, Solophenyl-.
Hoechst	Diamin-, Diaminlicht-,
ICI	Chlorazol-, Chlorazolecht- Durazol-, Fixanol-,
Sandoz	Chloramin- Chloraminecht-, Cuprofix- Solar-

Tablo IV. 4

IV.3.1.5. REAKTİF BOYARMADDELER

Tekstil elyafı ile bir kovalent bağ oluşturmak üzere reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yapılarında bulunan reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyon verebildiğinden bu elyaf sınıfları için boyarmadde olarak kullanılabilir. Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak şu şekilde gösterilebilir.



S: (suda çözünebilen grup)

Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asid grubu bulunur. Moleküle çözünürlük sağlayan bu özel gruplara poliamid elyafı boyayan reaktif dispersiyon boyarmaddelerde rastlanmaz. Bunlarla dispers boyama yöntemine göre boyama yapılır.

Selülozik elyafın boyanmasında son yıllarda çokça kullanılan reaktif boyarmaddeler yapılarındaki bu anyonik grup nedeni ile anyonik azo boyarmaddeler konusu altında işlenecektir.

C: (moleküle renk veren grup)

Reaktif boyarmaddenin molekülünde, renk verici grup olarak kimyasal sınıflamada gördüğümüz her sınıfa rastlamak mümkündür. Ancak genelleme yapmak gerektiğinde sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve disazo yapısında, par-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

lak ve açık mavi renklerin ise antrakinon ve ftalosiyanin türevleri olduğu söylenebilir.

B: (köprü bağları)

Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NH-, -CO-, $-SO_2-$ gibi gruplardır. Bunların köprü görevi görmekten başka etkileri de vardır. Örneğin reaktif grubun reaktivitesi üzerine etki eder. Bir imino köprüsünün dissosiyasyonu reaktiviteyi on kat düşürebilir. Böyle durumda substantivite ve buna bağlı olarak bağlanma hızı düşer. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R: (reaktif grup)

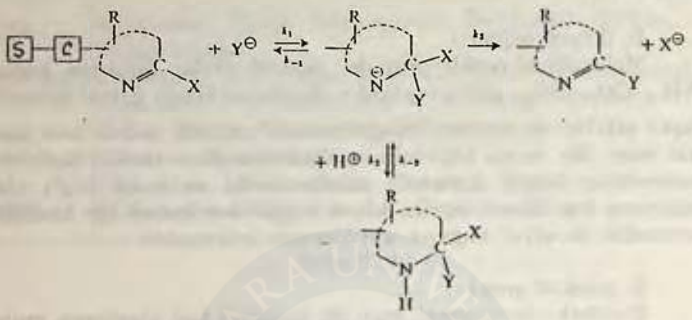
Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise bir kaç tane uç amino ve karboksil grubu vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksit iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilir. Yani boyarmaddenin hidrolizi söz konusudur. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmez. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu birbirleri ile yarışma halinde olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın başarısı elyaf-boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önemlidir.

Reaktif grubun elyaf ile yaptığı reaksiyonun mekanizmasına göre reaktif boyarmaddeleri sınıflandırmak mümkündür:

I- Nükleofilik sübstitüsyonla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler:

Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu iki kademede yürür. Birinci kademede tekstil elyafın nükleofilik fonksiyonel grubu bazik ortamda katalizlenerek, reaktif grubun elektrofilik merkezine katılır. İkinci kademede ise nükleofilik yapıda bir başka grubun eliminasyonu gerçekleşir. Reaksiyon şematik olarak aşağıda gösterilmiştir. Reaksiyon sonunda elyaf ile boyarmadde arasında bir ester bağı meydana gelir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



HY: Su veya tekstil maddesinin nükleofilik fonksiyonel grubu

Uygun temperatürde elektrofilik C atomunu daha fazla pozitifleştirerek N-heterosiklik reaktif grubun reaktivitesi arttırılabilir. Bunun için halkaya elektron çeken siklik azot atomları eklenir (pirimidin ve triazinde olduğu gibi). Ayrıca elektron çeken sübstitüentler bağlanabilir veya kuarterner amonyum gibi kuvvetli elektron çeken ayrılan gruplar kullanılır.

Nükleofilik sübstitüsyon ile reaksiyon verebilen reaktif grupları başlıca iki sınıf altında toplayabiliriz.

a) Triazinil türevleri:

Triazinil halkasını bir kromofor grup olarak direkt boyarmaddelerin incelenmesinde görmüştük. Bu boyarmaddeler, iki veya üç molekül amino sübstitüe boyarmaddenin siyanürik klorürle reaksiyonundan elde edilir.

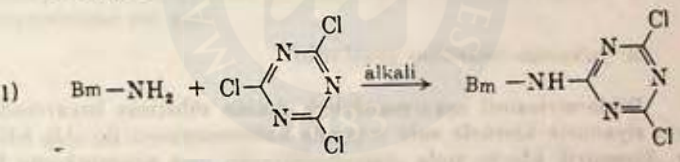
Reaktif boyarmaddelerin di- ve monotriazinil türevleri de benzer bir kondensasyonla elde edilir. Amino sübstitüe boyarmaddeler olarak başlıca, azo antrakinon ve ftalosiyanin boyarmaddeleri kullanılır. Antrakinonlar parlak mavi, ftalosiyaninler parlak turkuvaz renkli boyarmaddeler oluştururlar. Yeşil boyarmaddeler antrakinon-stilben, antrakinon-azo, veya ftalosiyanin-azo karışımlarından türerler. Diğer renklerin tümü azo yapısındadır. Koyu kahve ve siyah tonlar, o,o'- dihidroksiazo veya o-karboksi, o'-hidroksiazo boyarmaddeleridir. Bu tip yapıya bordo, mavi ve mor renklerde de rastlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

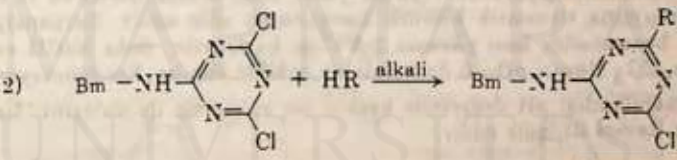
Disazo ve poliazo reaktif boyarmaddeler de vardır, fakat bunların substantiviteleri arzu edilmeyecek kadar fazladır. Bu nedenle ticari reaktif boyarmaddelerin çoğunda bir tek azo grubu bulunur. Azo boyarmaddelerinde reaktif grup ya diazo veya kenetleme bileşenine bağlanabilir. Bazen de azo kenetlenmesi yapılmadan evvel ilgili bileşene bağlanır.

Monoklorotriaziniller reaktif boyarmadde olarak az ilgi çekicidir. Çünkü selüloza karşı substantiviteleri arzu edilmeyecek kadar fazladır. Diklorotriazinil türevleri daha uygundur. Bu boyarmaddeler, alkoksi, ariloksi, amino, arilamino ve diğer sübstitüe amino grupları tarafından bir klor atomunun uzaklaştırılması ile elde edilirler. Mono ve diklorotriazinil boyarmaddelerinin elde edilmesi aşağıdaki iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir.

Yöntem 1

(1) 

Diklorotriazinil boyarmaddesi

(2) 

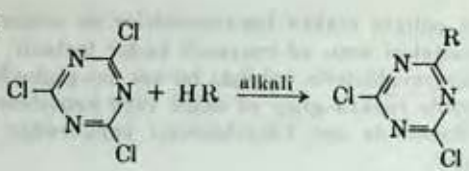
Monoklorotriazinil boyarmaddesi

R: -O- alkil, -O-aril, $-NH_2$, -NH-alkil, -N $(alkil)_2$, -N(alkil, aril), -NH-aril veya -NH-arilsülfonik asid

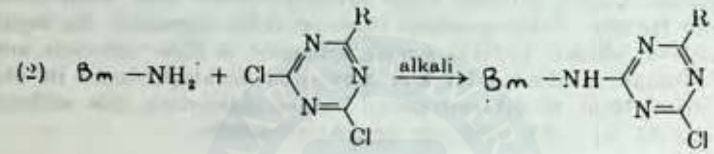
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yöntem 2

(1)



(2)



Monoklorotriazinil boyarmaddesi

R: yukarıda belirtilen gruplardır.

Diklorotriazinil boyarmaddeleri, amino sübstitüe boyarmaddelerin siyanürik klorürle sulu ortamda kondensasyonu ile elde edilirler. Siyanürik klorür suda çözünmediğinden ince süspansiyonu halinde kullanılmalıdır. Bu süspansiyon, siyanürik klorürün su ile karışabilen aseton gibi bir çözücüdeki çözeltisini yavaşça su ve buz karışımına karıştırarak veya bir yüzey aktif madde içeren su ve buz karışımına siyanürik klorürü karıştırarak elde edilir. Süspansiyon ile boyarmadde bazı yavaşça 0-5°C de karıştırılır. Sulu NaOH veya Na_2CO_3 ilavesi pH= 6 da tutulacak şekilde yapılır. Kondensasyonun tamamlandığı pH değerinde keskin bir yükselme ile anlaşılır. Ürün tuz ilavesi ile izole edilir.

Eğer monoklorotriazinil boyarmaddesi vermek üzere kondensasyonun devam etmesi istenirse, ara ürün izole edilmez. Uygun reaktif eklenir ve karışım yavaşça reaksiyonun başlayacağı pH' a düşene kadar ısıtılır. Sıcaklık bu noktada tutulur. pH = 6 olacak şekilde alkali ilavesine reaksiyon tamamlanıncaya kadar devam edilir. Ürün daha sonra yine tuz ilavesiyle izole edilir.

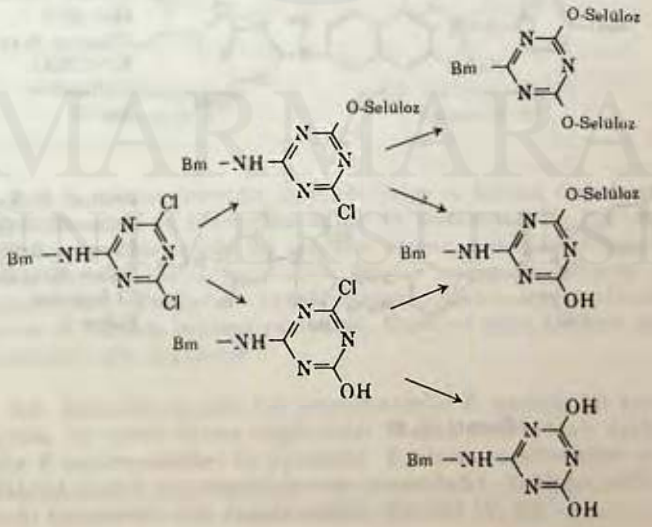
Monoklorotriazinil boyarmaddeleri uzun süre depolamaya karşı dayanıklıdır. Fakat diklorotriazinil boyarmaddeleri HCl ayrılması ile hidroliz olmaya yatkındır. Yapılan denemeler pH'ın

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

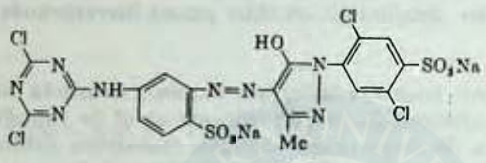
6,4 olduğu çözeltilerde hidroliz hızının minimum olduğunu göstermiştir. Diklorotriazinil boyarmaddelerinin kuru depolamada KH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 tampon karışımı ilavesiyle hidrolize dayanıklılığının arttırıldığı bulunmuştur. Hidroliz reaksiyonu asidik ortamda hızlanmaktadır.

Triazinil amino türevleri klordan başka brom ve fluor gibi reaktif gruplar da taşır. Bunlara ait örnekler patent literatüründe verilmektedir.

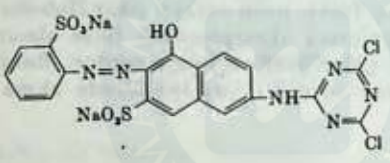
Diklorotriazinil boyarmaddelerinin boyama sırasında hidroliz ile kaybı % 15-40 arasındadır. Boyarmaddenin elyaf ile yaptığı heterogen reaksiyon, su ile oluşturduğu homogen reaksiyona üstün gelir. Ancak ortamda bol miktarda bulunan su ile de reaksiyon meydana geldiğinden sonuçta beş farklı ürün ortaya çıkar. Hidroliz olmuş fakat elyaf tarafından yalnızca absorplanarak fikse olmamış boyarmadde moleküllerinin giderilmesi oldukça zordur. Bunlar giderilmediği takdirde yıkama ve diğer yaş işlemlerde akma ve haslık düşmelerine yol açar.



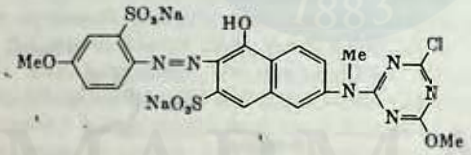
Monoklorotriazinil boyarmaddeleri Ciba firması tarafından Cibacron adı ile üretilmektedir. Aynı yapıdaki boyarmaddeler ICI firmasının ürettiği ve soğukta boyayabilen Procion M lerdir. Diklorotriazinil boyarmaddeleri ise yine ICI firması tarafından üretilen en fazla 60°C de ve kuvvetli bazik ortamda boyama ve baskıda kullanılabilen Procion H boyarmaddeleridir. Aşağıda bunlara ait örnekler görülmektedir.



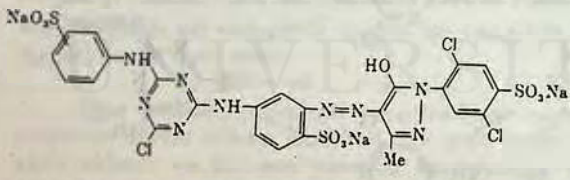
Procion Brilliant Yellow M-6G (ICI) CI Reactive Yellow 1



Procion Brilliant Orange M-G (ICI) CI Reactive Orange 1



Procion Scarler H-R (ICI) Cibacron Scarl RP (CIBA) CI Reactive Red 13



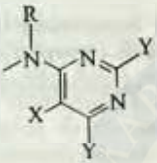
Procion Brillian Yellow H-5G (ICI) Cibacron Brilliar Yellow 3G (CIBA) CI Reactive Yellow 2

Formül IV. 48

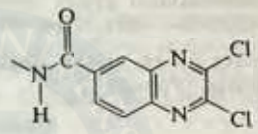
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) Diğer heterosiklik gruplar:

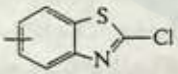
Triazinil boyarmaddelerinin keşfedilmesi ve yapılan boyamalarda başarı şansının yüksek oluşu bu tür boyarmaddeler üzerinde araştırmalar yapılmasını arttırmıştır. Son yıllarda bu konuda pek çok patentli araştırma yapılmış olup çok sayıda reaktif grup keşfedilmiştir. Bunlardan reaktif boyarmaddelerin yapısında oldukça sık rastlananları şunlardır.



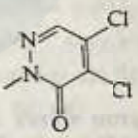
Di ve trihalojen pirimidin
Formül IV. 49



2.3- diklorokinoksalin
Formül IV. 50



2- klorobenztiazol
Formül IV. 51

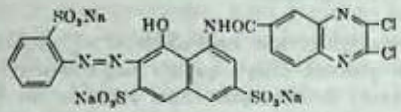


4,5- dikloropiridazon
Formül IV. 52

2, 4, 5- trikloropirimidin türevleri Geigy ve Sandoz firmaları tarafından Reactone ve Drimarene adları ile üretilmektedir. Dikloropirimidil boyarmaddelerinde bir tek klor atomu, trikloropirimidil boyarmaddelerinde ise 2 ve 4 deki klorlar uygun koşullarda yer değiştirebilir. Bunların reaktiviteleri diklorotriazinillerden düşüktür ve soğukta boyama yapılamaz. Baskı ve sıcak kesiksiz boyama işlemleri için uygundur.

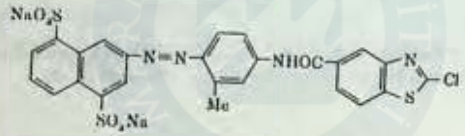
2,3- diklorokinoksalin tipi boyarmaddeler 6- yerinde bir karbonil grubu ile renkli kısma bağlanırlar. Bayer tarafından üretilen Levafix E boyarmaddeleri bu yapıdadır. Bunların reaktiviteleri mono ve diklorotriazinil boyarmaddelerinin arasındadır. Yaklaşık 40°C de ve baskı boyamaları için uygulanabilir. (Formül IV. 53)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



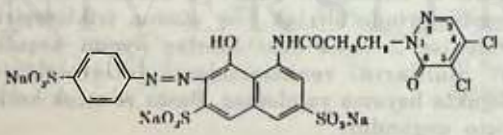
Formül IV. 53

Klorobenztiazol grubu içeren reaktif boyarmaddelerde köprü bağları –CONH–, $-SO_2NH-$, –NH– ve –N=N– gruplarıdır. Bu boyarmaddelere örnek olarak Reatex (Fran) boyarmaddelerinden bir üye verebiliriz. (Formül IV. 54)



Formül IV. 54

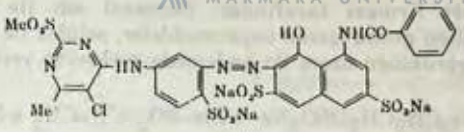
Reaktif grup olarak 4,5-kloro-6-piridazon içerenler BASF firması tarafından Primazin P adı ile üretilir. Bu reaktif grup kromofor gruba $-NH-CO-CH_2-CH_2-$ köprüsü ile bağlıdır. Bu boyarmaddelerde 4 yerindeki klor oynaktır ve bağlanma buradan olur. Baskı için kullanılır. (Formül IV. 55)



Formül IV. 55

Alkil sülfon pirimidin türevleri de Bayer tarafından Levafix P adı ile üretilmektedir. (Formül IV. 56)

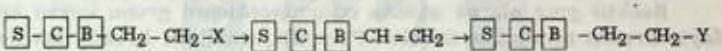
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IV. 56

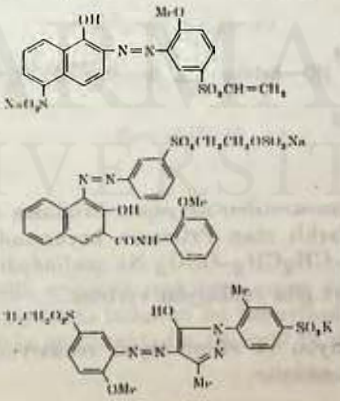
II- Nükleofilik addisyonla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler:

Bu gruplar, önce bazla katalizlenen bir eliminasyon reaksiyonu, ardından yine bazla katalizlenen bir katılma reaksiyonu verirler. Katılma reaksiyonu tekstil elyafın fonksiyonel grubuna olur. Elyaf, boyarmadde ile bir eter bağı ile bağlanır. Reaksiyon aşağıdaki denklemde şematik olarak görülmektedir.



HY: Tekstil elyafın nükleofilik fonksiyonel grubu.

Bu boyarmaddeler genellikle vinilsülfon ($-SO_2-CH=CH_2$), sülfatoetilsülfon ($-SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3Na$) veya kloroetilsülfon ($-SO_2-CH_2-CH_2-Cl$) gibi gruplardır. Bunlara ait üç boyarmadde formülü aşağıda verilmiştir. (Formül IV. 57, 58, 59)



Formül IV. 57, 58, 59

Hoechst firması tarafından Remazol adı ile üretilen ve sülfatoetilsülfon grubu içeren boyarmaddeler, selüloz ile bazik ortamda aşağıda görüldüğü üzere iki kademede reaksiyon verir.

$$Bm\text{–}SO_2CH_2CH_2OSO_3Na \rightarrow Bm\text{–}SO_2\text{–}CH{=}CH_2 + NaHSO_4$$

$$Bm\text{–}SO_2\text{–}CH{=}CH_2 + HO\text{–}Selüloz \rightarrow Bm\text{–}SO_2CH_2CH_2\text{–}O\text{–}\ Selüloz$$

Yine aynı firma tarafından üretilen Remazol D boyarmaddelerinde reaktif grup metilimino bağı ile kromofor gruba bağlanır. Metilimino grubu reaktiviteyi azaltarak boyamayı baskı için uygun hale getirir.

$$Bm\text{–}N\ (CH_3)\ \text{–}SO_2\text{–}CH_2CH_2\ \text{–}OSO_3Na$$

Reaktif grup olarak sülfato etilaminosülfonil grubu içeren ve Bayer firması tarafından önceleri Permafix, şimdi ise Levafix adı ile üretilen boyarmaddeler selüloz ile aşağıda görüldüğü şekilde iki basamaklı bir reaksiyon verirler.

$$Bm\text{–}SO_2NHCH_2CH_2OSO_3Na + NaOH \rightarrow Bm\text{-}SO_2\text{-}N\begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases} + Na_2SO_4 + H_2O$$

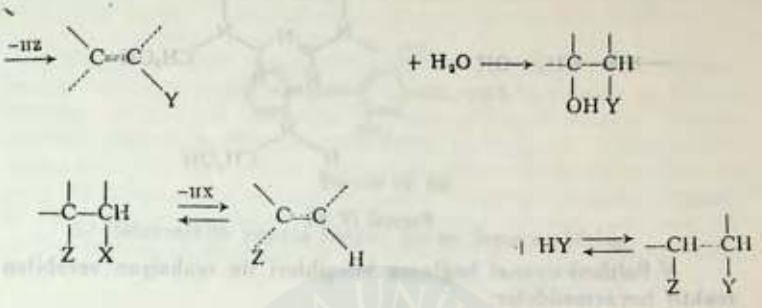
$$Bm\text{-}SO_2\text{-}N\begin{cases} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{cases} + HO\text{-}Selüloz \rightarrow Bm\text{–}SO_2\text{-}NHCH_2CH_2\text{-}O\text{-}\ Selüloz$$

BASF tarafından üretilen ve yapısı Primazin P boyarmaddelerinden tamamiyle farklı olan Primazin boyarmaddelerinin genel-yapıları $Bm\text{–}NHCO\text{–}CH_2CH_2\text{–}OSO_3\ Na$ şeklindedir. Bunlar da Remazol boyarmaddeleri gibi reaksiyon verirler.

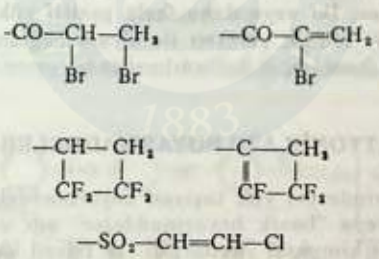
III-Birkaç adisiyon ve eliminasyon reaksiyonu ile reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler:

Bunların tekstil elyafı ile reaksiyonları aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Bu gruplara ait örnekler aşağıda verilmiştir. (Formül IV. 60)

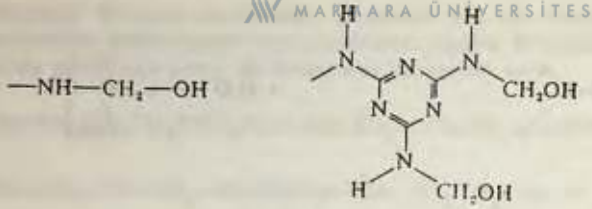


Formül IV. 60

IV- Elyaf ile asidik ortamda reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler:

Elyaf ile asidik ortamda reaksiyon veren ve Calcobound boyarmaddeleri olarak piyasada bulunan bu boyarmaddelerin reaktif grubunun yapısı aşağıda görülmektedir. (Formül IV. 61)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IV. 61

V-Polifonksiyonel bağlama bileşikleri ile reaksiyon verebilen reaktif boyarmaddeler:

BASF firmasının ürettiği Basazol boyarmaddeleri polifonksiyonel bir bileşik yardımı ile elyaf tarafından bağlanırlar. $-NH_2$, $-NH-Alkil$, $-SO_2NH_2$, $-OH$, $-SH$ veya $-COCH_2COCH_3$ gibi nükleofilik gruplar içeren bu boyarmaddeler ne selüloz ile ne de su ile reaksiyon vermez. İki veya daha fazla pozitif yüklü karbon atomu içeren uygun bir bileşik yardımı ile elyafa bağlanabilirler. Basazol boyarmaddeleri baskı için kullanılmaktadır.

IV.3.2. KATYONİK AZO BOYARMADDELER

Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyarmaddelere "katyonik boyarmaddeler" veya "bazik boyarmaddeler" adı verilmektedir. Bu boyarmaddelerin kimyasal yapıları di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir. Bu nedenle bazik boyarmaddeler, kimyasal yapı bakımından di- ve triaril karbonyum boyarmaddeleri konusu altında incelenecektir. Ancak, bazik boyarmaddeler sınıfı içinde yapısında azo grubu içeren ve son yıllarda keşfedilmiş boyarmaddeler de bulunmaktadır. Bunları ise azoboyarmaddelerini incelediğimiz bu konu altında tanımaya çalışalım.

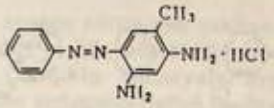
Katyonik azo boyarmaddelerinin yapısında (+) yüklü grup olarak genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır. Bu boyarmaddeleri konstitüsyonlarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz:

1- Kenetleme bileşeninde katyonik grup taşıyanlar:

a) Poliamin içeren katyonik boyarmaddeler

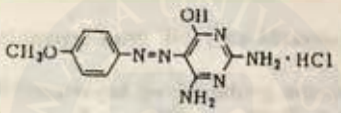
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

C.I. Basic Orange 1, (Formül IV. 62)



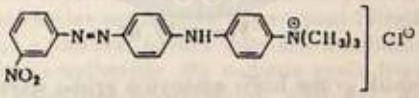
Formül IV. 62

b) Heterosiklik yapıda katyon içeren boyarmaddeler



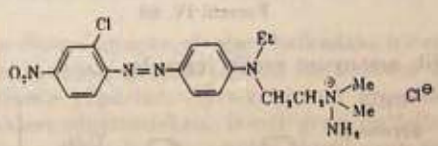
Formül IV. 63

c) Trialkilamonyum içeren katyonik boyarmaddeler



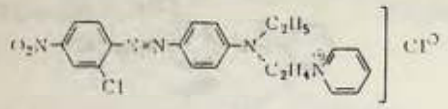
Formül IV. 64

d) Dialkilhidrazinyum grubu içeren katyonik boyarmaddeler



Formül IV. 65

e) Siklik amonyum grubu içeren katyonik boyarmaddeler

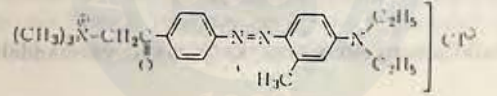


Formül IV. 66

Maxilonrot 2GL (CIBA-GEIGY), Synacrylechtrot 2G (ICI), Novacrylrot 2G (YDC).

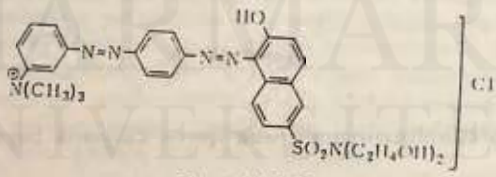
2- Diazo bileşeninde katyonik grup taşıyanlar:

a) Alkil amonyum grubu içeren boyarmaddeler
i) Alifatik gruba bağlı amonyum grubu içerenler



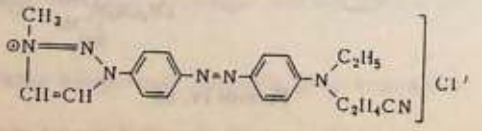
Formül IV. 67

ii) Aromatik gruba bağlı amonyum grubu içerenler



Formül IV. 68

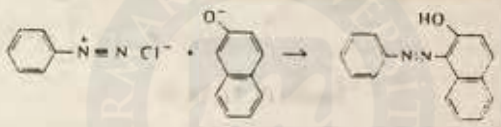
iii) Siklik amonyum grubu içerenler.



Formül IV. 69

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Elyaf üzerinde sentez edilip son şekline dönüştürülerek kullanılan azoik boyarmaddeler, ilk defa 1880 yılında Thomas ve Robert Holliday tarafından pamuklu materyale uygulanmıştır. Bunlar yaptıkları ilk denemede sodyum-2-naftol (sodyum- ß - naftol) emdirilmiş elyaf üzerinde benzen diazonyum klorür ile bir kenetleme reaksiyonu oluşturarak renkli benzen azo -2- naftol bileşiğini (Formül IV.) elde ettiler. Ancak, sodyum-2- naftolün selülozik elyafa karşı substantivitesinin düşük olması ve kolayca migrasyon yapabilmesi dalgalı boyamalara sebep oldu.



Formül IV. 70

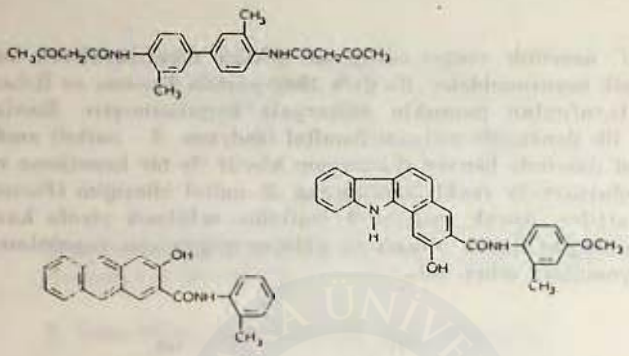
Gerek bu zorlukları yenmek, gerekse bu yöntemi geliştirmek için yapılan araştırmalar sonucunda uygun yeni bileşikler bulundu. Bunlardan ilki 2,3 - hidroksi naftoik asid-aril amididir ve Naftol AS olarak olarak isimlendirilmiştir. Bu nedenle azoik boyarmaddelerde elyafa emdirilen kenetleme bileşenlerine "naftoller" de denilmektedir. Bunların sodyum tuzlarının değişik değerlerde olmak üzere yüksek substantiviteleri vardır.

Naftoller yapı bakımından iki sınıfa ayrılır:

1) -o- hidroksi karboksilik asid aril amidleri (Formül IV. 71 ve 72)
2) açil asetik aril amidleri (Formül IV. 73)

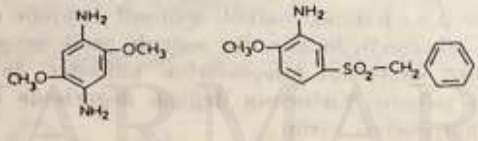
Bunlardan birinci grupta olanlar, halkadaki hidroksil grubuna komşu merkezlere, ikinci grupta olanlar ise halkaya değil, metilen grubuna kenetleme yaparlar. Ayrıca birinci gruptakiler sarıdan başka tüm renkleri oluştururken, ikinci grup naftoller yalnız sarı nüansları meydana getirirler. Bu yüzden ikinci grup naftollere "sarı naftoller" adı da verilmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IV. 71, 72, 73

Suda çözünmediklerinden naftoller, ancak suda çözünebilen sodyum tuzları şeklinde uygulanabilirler. Son yıllarda yüksek ışık haslığı gerektiren durumlarda elektronegatif gruplar içeren aromatik aminler de naftol olarak kullanılmaktadır. (Formül IV. 74)



Formül IV. 74

Günümüzde üretilen çok sayıdaki naftolü kenetleyebilecek diazonyum tuzları da yapılmaktadır. Her iki bileşenin çeşitli kombinasyonları ile, geniş bir renk serisi elde etmek mümkündür.

Naftol ile kenetlenecek olan diazonyum tuzu, soğukta aminlerin nitrit asidi ile asidik ortamda reaksiyonlarından elde edilir.

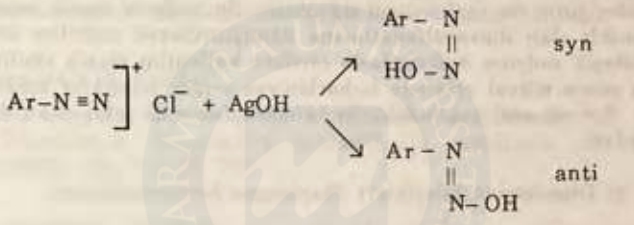
$$Ar\text{-}NH_2 + NaNO_2 \xrightarrow[5^{\circ}C]{HCl} \left[Ar\text{-}N \equiv N \right]^{+} Cl^{-} + NaCl$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

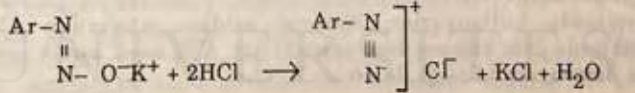
Diazo bileşenleri, ya diazolanmış bazlar (Base) ve serbest aminler, veya stabilize diazonyum tuzları (Salz, salt) şeklinde piyasada bulunurlar. Diazonyum tuzlarının dayanıksızlığı, elde edilme güçlüğü, uygulama ve depolama zorlukları nedeniyle stabilize diazonyum tuzları geliştirilmiştir. Bunlar dört farklı şekilde elde edilirler.

a) Antidiazotatlar (Rapid Fast boyarmaddeleri)

İlk stabilize ürünler diazotatlardır. Diazonyum klorürün AgOH ile reaksiyonundan syn ve anti biçiminde bir asid meydana gelir.



Diazohidroksid de denilen bu asidler dayanıksızdır. Ancak bazik ortamda potasyum tuzları şeklinde izole edilebilirler. Bu tuzlardan anti şekli daha dayanıklıdır. Bunların kenetleme yetenekleri de yoktur. Antidiazotatlar asidlendirildiklerinde diazonyum iyonu yeniden meydana gelir. Bu reaksiyonun mekanizması henüz açıklanmamıştır. Eğer potasyum diazotat bir kenetleme (naftol) bileşeni ile karıştırılıp asidlendirilirse, serbest diazonyum tuzunun oluşumu ile kenetlenme reaksiyonu gerçekleşir ve renkli bileşik meydana gelir.



Bir selülozik materyal, naftol ve potasyum diazotat karışımı ile muamele edildikten sonra, asidlendirilirse yukarıdaki reaksiyon başlar. Diazonyum tuzunun oluşumu ile kenetlenme gerçekleşir. Bu nedenle diazotatlara "asidle geliştirilen azoik boyarmaddeler" adı verilir.

b) Diazosülfonatlar (Rapidazol boyarmaddeleri)

Antidiazotat şeklinde stabilize edilemeyen diazo bileşikleri diazosülfonatlar halinde stabilize edilirler. Bu bileşikler, Na_2SO_3 ile diazonyum klorürün reaksiyonundan elde edilir.

$$Ar\text{–}N{\equiv}N\,]^+\,Cl^- + Na_2SO_3 \rightarrow Ar\text{–}N{=}\,N\text{–}SO_3^-Na^+ + NaCl$$

Örneğin, p-amino difenilamin ile oluşturulan diazonyum tuzu, bazik ortamda dayanıksızdır, diazotatı yapılamaz. Ayrıca diazoamino bileşiğinin de reaktivitesi düşüktür. Bu nedenle bazik ortamda dayanıklı olan diazosülfonatlarına dönüştürülerek stabilize edilir. Bu bileşik sodyum naftolatlarla birlikte kullanılıp elyafa emdirilir, daha sonra nötral ortamda buharlanırsa renkli bileşikler meydana gelir. Syn ve anti şeklindeki iki izomerinden anti şekli daha dayanıklıdır.

c) Diazoamino bileşikleri (Rapidogen boyarmaddeleri)

Bir diazo bileşeni ile bir sekonder veya primer aminin asidik veya nötral ortamda reaksiyonundan diazoamino bileşikleri elde edilir.

$$Ar\text{–}N{\equiv}N^+\,Cl^- + R_1\text{–}NH\text{–}R_2 \rightarrow Ar\text{–}N{=}N\text{–}NR_1R_2 + HCl$$

Bu reaksiyonda hem alifatik hem de aromatik aminler kullanılabilir. Amin molekülündeki bir karboksilik veya sülfonik asid grubunun varlığı suda çözünürlüğü arttırıcı rol oynar.

Diazoamino bileşikleri dayanıklıdır ve kenetleme yapmayan karışımlarda kullanılırlar. Mineral asidler tarafından düşük sıcaklıklarda bile kolayca bozundurulurlar. Çok zayıf asidik ortamda ise diazonyum bileşiği ile amine ayrılır.

$$Ar\text{–}N{=}N\text{–}NH\text{–}R + H^+ \rightleftarrows Ar\text{–}N{=}N\text{–}\overset{+}{N}H_2\text{–}R \rightarrow AR\text{–}N{\equiv}\overset{+}{N}\,] + H_2N\text{–}R$$

Ticari ürünlerin çoğunda amin olarak R_1R_2NH yapısında alifatik aminler kullanılır. Böyle ürünlerle kantitatif miktarda arildiazonyum bileşiği meydana gelir. Bu aminlerin uygun bir seçimi ile yukarıdaki reaksiyonun reaktivitesini kontrol altına almak mümkündür. Böyle uygun aminlerle oluşturulmuş diazoamino

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bileşikleri ile kenetleme bileşenlerinin karışımları Rapidogen boyarmaddeleri adı ile piyasada bulunur. Bu boyarmaddeler asidik buhar ile veya hidroliz olabilen amonyum tuzları ile geliştirilirler. Bunların nötral ortamda buharla geliştirilen üyeleri Neutrogene ve Rapidogen N adını alır.

d) Diazonyum tuzları

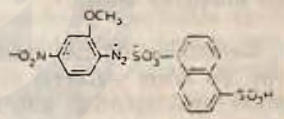
Diazonyum bileşikleri anyonlarla dayanıklı tuzlar oluşturur. Bunlara örnek olarak diazonyum klorür ile çinko klorür çift tuzunu gösterebiliriz. Boyacılar tarafından geniş ölçüde kullanılan bu tuzları, bisdiazonyum tetraklorozinkat şeklinde adlandırabiliriz.

$$Ar\text{–}N{\equiv}N\,]_2^{+}\,[ZnCl_4]^{=}$$

Bu amaçla bazı borofluorür kompleksleri de kullanılır.

Diazonyum bileşikleri arilsülfonik asidlerle de tuz oluşturabilir. (Formül IV. 75)

$$Ar\text{–}N{\equiv}N\,]^{+}\ {}^{-}O_3S\text{–}Ar$$

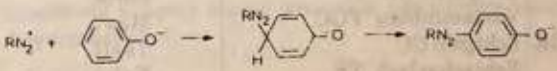


Formül IV. 75

Bu bileşikler, bileşenlerinin karışımlarından çöktürülerek elde edilir. Suda çözündürüldüklerinde kolayca kenetleme yapabilir.

Kenetlenme Reaksiyonu

Kuvvetli elektrofilik diazonyum iyonunun ($Ar\text{-}N{\equiv}N^{+}$), ß - ketonik asid aril amidlerinin nükleofilik merkezlerini veya fenol gibi bileşiklerin o- ve p- yerlerine bağlanması ile bir azo boyarmaddesi oluşur. Nükleofilik merkeze bağlanma, kompleks yapıdan bir protonun ayrılması ile meydana gelir. (Formül IV. 76)



Formül IV. 76

Kenetlenme reaksiyonunda elde edilen ürün, diazonyum grubunun elektrokimyasal karakterine, bağlanmanın olduğu merkezin elektronegatifliğine bağlıdır. Aromatik halkadaki elektron çeken sübstitüentler diazonyum iyonunun reaktivitesini arttırır. Örneğin, anilin ve para sübstitüe türevlerinin relatif hızları, anilin için 1 kabul edilirse, sırasıyla $-NO_2$ sübstitüe anilin için 1300, $-SO^-_3$ sübstitüe anilin için 13, $-CH_3$ sübstitüe anilin için 0,4 olarak değişir.

Farklı diazo bileşenleri ile meydana gelen kenetleme reaksiyonlarının hızları birbirinden farklıdır. Fakat bu hız pH ile kontrol edilebilir. Bazik ortamlar diazo bileşeninin bozunmasına veya kenetleme yapamayacak bir şekle dönüşmesine sebep olur. Buna karşılık naftol emdirilmiş materyal üzerindeki alkalinin asidlendirerek giderilmesi gerekir. Kenetleme banyosu için gerekli olan asitliği, uygun tampon maddeleri ilave etmek suretiyle sağlayabiliriz. Kenetleme mümkün olduğunca hızlı yapılmalıdır. Aksi halde materyal üzerindeki naftol sodyum tuzu, suda çözünmeyen ve kenetlenemeyen naftol bileşiğine dönüşür.

Kenetleme reaksiyonundan sonra kaynar su ile sabunlama yapılır. Bu işlem materyal üzerinde gevşek olarak kalmış olan pigmentleri uzaklaştırdığı gibi boyarmadde moleküllerini mikrokristalin agregatlar haline dönüştürerek yıkama haslığını yükseltir. Genel olarak yüksek yıkama, sürtünme, klor ve ışık haslığı gösteren azoik boyarmaddelerinin, birçoğu Indantren boyarmaddelerinin haslık özelliklerine erişir.

Tablo IV. 5. de haslık özellikleri yüksek Naftol AS serisi boyarmaddelerin kombinasyonları verilmektedir.

Naftol	Bazı	Ele geçen renk
AS-L4G	Echtorange RD	Sarı
AS-OL	Echtorange GGD	Turuncu
AS-OL	Echtscharlach GGS	Koyu turuncu
AS-LT	Echtscharlach LG	Kırmızı
AS-ITR	Echtrot ITR	Kırmızı
AS-ITR	Echtbordo BD	Bordo
AS-E	Variaminblau FGC	Mavi
AS-FGGR	Echtgelb GC	Yeşil
AS-BT	Echtscharlach TR	Kahverengi
AS-SG	Echtrot B	Siyah

Tablo IV. 5

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV.3.4. DİSPERSİYON AZO BOYARMADDELER

Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispersiyon boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamiyle çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktardaki çözünürlükleri, moleküllerinde non-iyonik fakat su ile ilişkiye girebilen –OH veya $-NH_2$ gibi grupların bulunmasından ileri gelir.

Dispersiyon boyarmaddelerinin (% 50 si mono-, % 10 u dis- olmak üzere) % 60 ı azo ve % 25 i antrakinon bileşikleridir. Bunlardan sarı kırmızı ve turuncu olanları azobenzen türevleridir. Anyonik monoazo boyarmaddelerinin aksine, dispersiyon boyarmaddelerinde benzen türevleri kenetleme bileşeni olarak kullanılmaktadır. Bunlardan N-(2- hidroksietil-) ve N-(2-metoksietil) anilinler özellikle uygundur. Çünkü bunlardan elde edilen maddelerin boyama için gerekli eser çözünürlükleri vardır. Diazo bileşeni olarak, nitrodiazobenzenler de, kullanılırsa da bu bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda patlama tehlikeleri söz konusudur.

Son yıllarda dispersiyon boyarmaddelerin sentezinde diazo ve kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Elektrolitik reaktif olarak 2-aminotiazoller, 2- aminobenztiazoller, 2- aminoizotiazoller 5- aminopirazoller kullanılır. Bunların yanında kenetleme bileşeni olarak da 5- pirazoller, 2- metilindol, 2- fenilindol, imidazol ve piridon kullanılmaktadır.

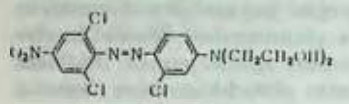
Yapılarına göre dispersiyon azo boyarmaddelerini aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz. Antrakinon yapısındaki dispersiyon boyarmaddeleri ise konusu altında inceleyeceğiz.

1- Monoazo dispersiyon boyarmaddeleri

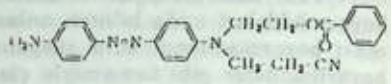
a) Kenetleme bileşeni olarak aromatik aminlerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri:

Bu sınıfın sentezinde kenetleme bileşeni olarak genellikle ya p-nitroanilin veya heterosiklik aminler kullanılır. Gruba ait iki örnek boyarmadde aşağıda verilmiştir. (Formül IV. 77 ve 78)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

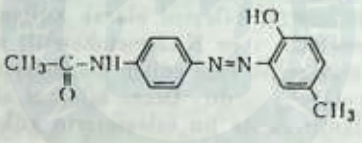


Formül IV. 77



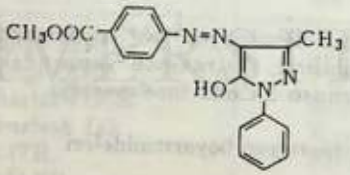
Formül IV. 78

b) Kenetleme bileşeni olarak aromatik hidroksi bileşiklerinden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri:



Formül IV. 79

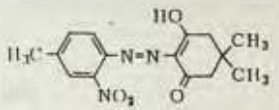
c) Kenetleme bileşeni olarak heterosiklik bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri :



Formül IV. 80

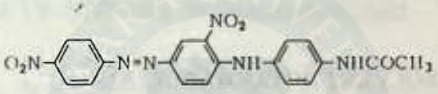
d) Kenetleme bileşeni olarak metilen aktif bileşiklerden türeyen dispersiyon boyarmaddeleri:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



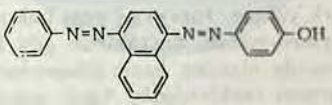
Formül IV. 81

e) Monoazo nitro dispersiyon boyarmaddeleri:



Formül IV. 82

2- Disazo dispersiyon boyarmaddeleri:

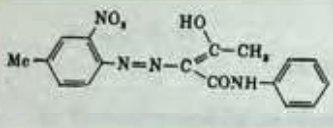


Formül IV. 83

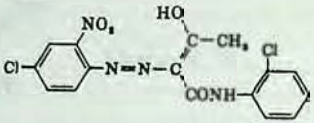
IV.3.5. AZO PİGMENT BOYARMADDELERİ

Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tonlardakiler ise ftalosiyanın ve antrakinon boyarmaddeleridir. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İkiden fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir. Asetoasetarilamidlerden türeyen sarı azo pigmentlerine bir örnek olarak C.I. Pigment Yellow 1, 11680 ve C.I. Pigment Yellow 3, 11710 boyarmaddelerini gösterebiliriz. (Formül IV. 84 ve Formül IV.85)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IV. 84

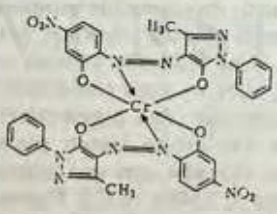


Formül IV 85

IV. 3.6. SOLVENT BOYARMADDELERİ

Suda çözünmeyen boyarmaddelerden bir kısmı da solvent boyarmaddeleri adını alır. Bunlar hidrokarbon ve diğer düşük polaritedeki solventlerde çözünenler ile polar çözücülerde çözünenler olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Birincilere yağ ve vakslarda, ikincilere alkol ve esterde çözünenler adı verilirse de aralarında yapı bakımından bir fark yoktur. Kimyasal yapı bakımından ise azo, azo metal-kompleks, triaril-metan, antrakinon gibi farklı sınıflardadır. Bunların azo yapısında olanları basit bileşenlerden oluşmuştur ve sarı turuncu ve kırmızı renklerdedir. Alkol, ester, glikol ve ketonda çözünebilen ve metal folyoları, kağıt ve sellofanı şeffaf olarak boyayabilen bir azo metal- kompleks boyarmaddesi C.I. Solvent Red 8, 12715 dir. (Formül IV. 86)

C. I. Solvent Red 8, 12715



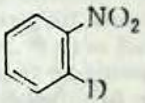
Formül IV. 86

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM V

V. NİTRO VE NİTROSO BOYARMADDELERİ

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrondonör grup ihtiva eder. Teknikde önemi olan bütün bu grup boyarmaddelerde nitro veya nitroso grubu ile elektrondonör grup birbirine nazaran orto yerinde bulunur. (F.V.1)

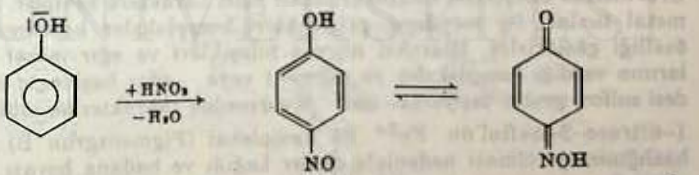


D= elektrondonör grup; $-\bar{O}H$, $-\bar{N}R_2$

Formül V.1

NİTROSO BOYARMADDELER

Fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır.

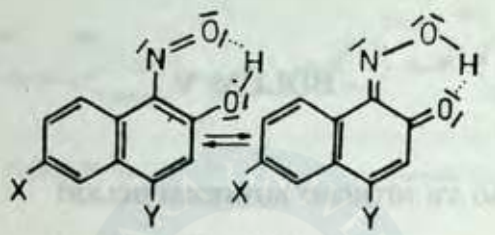


p– nitrosofenol p-benzokinon monoksim

Formül V.2

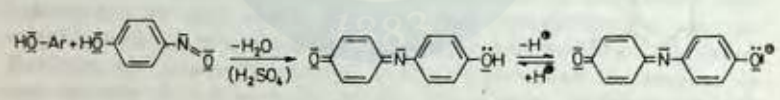
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Nitroso bileşikleri tautomeriktir. Örneğin Formül V.3 de görüldüğü gibi o-yerinde bulunan hidroksilin hidrojeni U-şeklinde 5-merkezli-6-π - sistemli bir halka kapanması yapmıştır.



Formül V.3

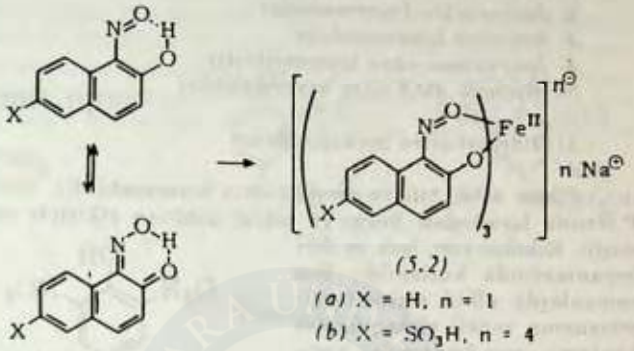
Tautomer dengesinin nasıl etki yaptığı teorik kimyacı için ilgi çekicidir. LIEBERMANN'a göre nitrit/nitroso oranının bulunması, simetrik bir sistemin simetrik olmıyan bir sisteme kıyasla daha koyu bir renge neden olduğu tezine dayanak teşkil eder.



Formül V.4

Nitroso bileşikleri çoğu kez diğer boyarmaddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımazlar. Orto-nitroso bileşikleri kompleks teşkil edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Hidroksi nitroso bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler ya pigment veya –eğer başlangıç maddesi sulfon grubu taşıyorsa– asit boyarmadde karakterine sahiptir. 1–nitroso–2–naftol'ün Fe^{2+} ile kompleksi (Pigmentgrün B) ışık haslığının iyi olması nedeniyle duvar kağıdı ve badana boyası için uygundur. 1–nitroso–2–naftol–6–sulfonasidin demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B'dir. Yün, ipek ve kağıt boyanmasında uygundur. Donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



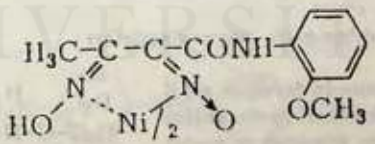
(5.2)

(a) X = H, n = 1

(b) X = SO_3H, n = 4

Formül V.5

2–Nitroso–1–naftol–4–sulfonamid'in demir kompleksi poliamid ve poliüretandan yapılmış elyafın baskı ve boyanması için uygundur. Benzen halkasına bağlı zincirde nitroso grubu içeren bazı bileşikleri de nitroso boyarmaddelerine dahil edebiliriz. Bu bileşikler asetikasitarilid'in nitrosolanması ve demir ile kompleks teşkil ettirilmesiyle sentez edilir. Nitrosolanan asetikasitarilid önce hidroksilamin ile oksime dönüştürülür, sonra bu bileşik nikel tuzlarıyla kompleks teşkil ettirilirse değerli bir pigment boyarmaddesi ele geçer. Örneğin Formül V.6 da gösterilen kompleks ışık haslığı iyi matbaa mürekkebi, lak veya plastik madde için kullanılan portakal renkli bir pigmenttir.



Formül V.6

NİTRO BOYARMADDELERİ

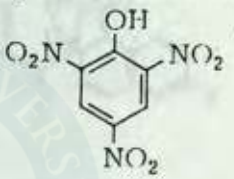
Teknik öneme sahip olanlar o-yerinde elektrondönör grup ihtiva edenlerdir. Beş ana başlık altında toplayabiliriz;

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

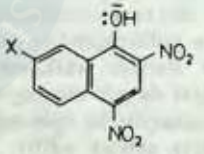
1- Hidroksi-nitro boyarmaddeler
2- Amino-nitro boyarmaddeler
3- Azo-nitro boyarmaddeler
4- Antrakinon-nitro boyarmaddeler
5- Biyolojik aktif-nitro boyarmaddeler

1) Hidroksi-nitro boyarmaddeler

Pikrin asidi, bilinen en eski nitro boyarmaddedir. 1771 yılında P.Woulfe tarafından İndigo'ya nitrat asidinin etkisiyle elde edilmiştir. Eskiden yün, ipek ve deri boyanmasında kullanıldı. Son zamanlarda alkid reçineli aliminyumun renkli elektroforetik kaplama yapılmasında karışımlarda kullanılması tavsiye edilmiştir. Teknikde kullanılan hidroksinitro boyarmaddeler Naftol'ün yükseltgenme hassasiyeti yüzünden direkt olarak değil 1-Naftol-2,4-disülfonik asidinin nitro grubu ile sübstitüsyonu sonunda sentez edilir. Martiusgelb (X=H) yün boyamada ve yünü güvelere karşı korumada kullanılmıştı. (Formül V.7) Naftolgelb S veya Citronin A (X=SO_3 H) yünü ve ipeği sarı rengin tonlarına boyamada, fotoğrafçılıkta desensibilitazör olarak kullanılır. (Formül V.8)



Formül V. 7

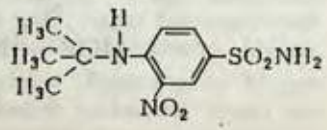


Formül V. 8

2) Amino-nitro boyarmaddeleri

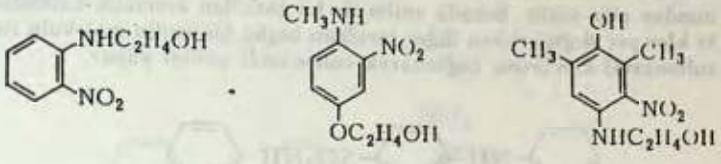
a) Alkilamino-nitro boyarmaddeleri

Azot atomunda tersiyer alkil grubu veya sikloheksil grubu ihtiva edenler poliester, triasetat ve asetat ipeğinin boyanmasına uygun olanlardır. Örneğin Formül V.9 da gösterdiğimiz boyarmadde yukarıda saydığımız elyaf türlerini yeşilimsi sarıya boyar. Aromatik amino-nitro bileşiklerinin aşağıda formüllerini yazdığımız birkaçı ise (Formül V.10) insan saçının direkt boyanması için kullanılır.



Formül V. 9

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül V.10

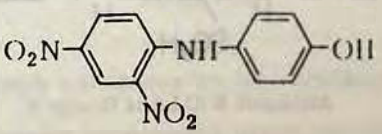
b-) Arilamino-nitro boyarmaddeleri

b-1-) Arilamino-nitro-dispersiyon boyarmaddeleri

Bu boyarmadde sınıfının temel iskeleti o–nitro–difenilamin bileşiğidir. Bu o-nitroklorobenzen ve anilinden bakıroksidin varlığında N-metil pirrolidon katalizörlüğünde elde edilir.

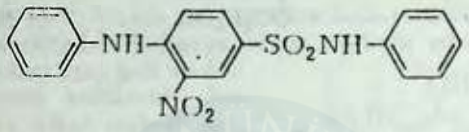
2,4–Dinitroklorobenzen + anilin → Dispers Yellow 14
2,4–Dinitroklorobenzen + fenilendiamin → Dispers Yellow 3
2,4–Dinitroklorobenzen + p-aminofenol → Dispers Yellow 1

Cellitonechtgelb 2R (Dispers yellow 1) asetat ve poliester materyalin boyanmasında kullanılır. Amino grubuna göre para yerinde sulfonamid grubu ihtiva eden boyarmaddeler süblimleşme haslığına sahip nitrodispersiyon boyarmaddeleridir. Örneğin: (Cibacet Gelb GL (Dispers Yellow 33) Formül V. 11.



Formül V.11

Bu boyarmaddeden 1975 yılında USA'da 140 t sentez edildi ve 590.000 Dolar gelir sağlandı. Teknikde en önemli nitro boyarmadde, 1–kloro–2–nitrobenzen–4-sulfoklorürün, 2 mol anilin ile reaksiyonundan elde edilir. Burada anilin ile bir tarafdan aromatik halkadaki klor yer değiştirirken diğer tarafdan başka bir anilin molekülü ile sulfonasidi klorürüne bağlanarak sulfonasidi anilidi yapar.



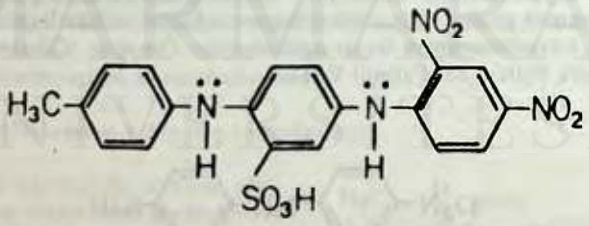
Dispersolecht Gelb T
(Dispers Yellow 42)

Formül V.12

Bu boyarmadde poliester boyanmasının hemen hemen tüm çeşitlerinde kullanılır.

b-2-) Anyonik aril-amino-nitro boyarmaddeleri

İlk anyonik nitro boyarmadde pikril klorürün aromatik amino sülfonik asidlerle reaksiyonundan elde edildi. Fakat teknik önemi olan bu tür bir boyarmadde 2,4– dinitroklorobenzen ile 4– aminodifenilamin–2–sülfonasidi ile reaksiyonundan sentez edilmiştir.

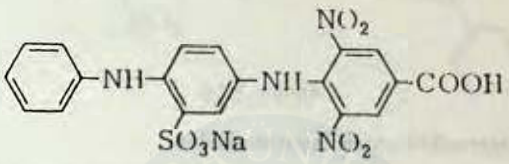


Amidogelb E (C.I.Acid Orange 3)

Formül V.13

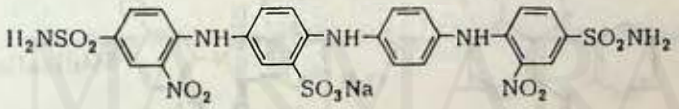
Bu boyarmadde yün ve poliamid elyafın ışık haslığı iyi olan sarı tonlarda boyanmasında kullanılır. Çok iyi egalize olur. Bu boyarmaddenin ilk adı Amidogelb E idi.

Anyonik nitro boyarmaddelerden hem sulfon hem de karboksil grubunu içerenler de vardır. Örneğin ticari adı Amidonaftolbraun 3G (Formül V.14) bu tür bir boyarmaddedir. Yünü kırmızı kahverengine boyar.



Formül V.14

Bifonksiyonel asidik nitro-boyarmaddeleri aromatik poliamidlerin halogen nitro bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilir. (Formül V.15) Yün ve poliamidleri, ışık haslığı iyi olan sarımsı kahverengine boyar.

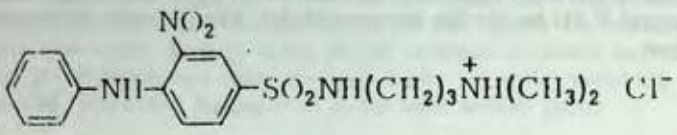


Formül V.15

b-3-) Katyonik aril-amino-nitro boyarmaddeleri

Poliakrilonitrilin boyanmasına uygun olan Sevron gelb GL (C.I.Basic Yellow 16) (Formül V.16) bir katyonik arilamino-nitro boyarmaddesidir.

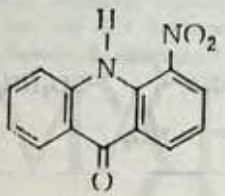
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



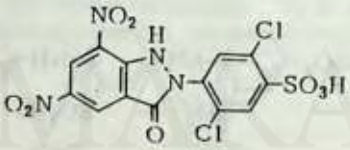
Formül V.16

c-) Heterosiklik-nitro boyarmaddeler

Polisiklik halka sisteminde NH-grubu halka üyesi olup NH-grubuna komşu olan bir nitro grubu taşıyanlar heterosiklik nitro boyarmadde özelliğine sahiptir. Örneğin: 4-Nitroakridon (Celanthren echtgelb GL) (Formül V.17) sentetik elyafın boyanmasında trasfer baskı yöntemiyle uygulanır. Nitroakridon boyarmaddelerin süblimleşme haslığı ariltiyoeter gruplarının girmesiyle artar. İndazolonların temsilcileri de heterosiklik nitro boyarmaddeler grubundandır. Örneğin aşağıda formülü yazılan boyarmadde yünü kahverengi tonlarda boyamada kullanılır. Neonyl Druckbraun 2R. (Formül V. 18)



Formül V.17



Formül V.18

3-) Azo-nitro boyarmaddeler

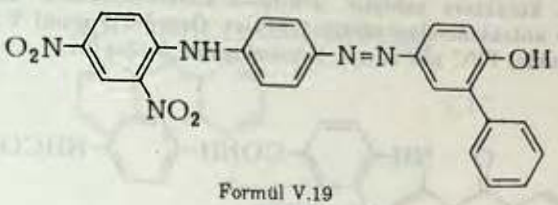
Nitro boyarmaddelerin aksine yüksek renk şiddeti gösterirler.

a) Dispersiyon boyarmaddeleri

Önce bir mol halojen nitro bileşiği p-fenilendiamin ile reaksiyona sokulur. Sonra diazolandırılır ve aromatik hidroksi bileşiği eklenir. Halogenli nitro bileşiği 4-yerinde sulfonamid, karbonil,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

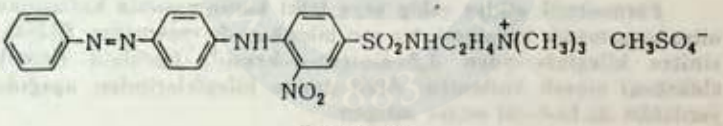
karboksil, nitro sulfanil, sulfonikasit esterleri bulundurabilir. Örneğin Formül V.19 da Serilen Goldgelb R-FS boyarmaddesi görülmektedir.



Formül V.19

b) Katyonik boyarmaddeler

Amid gurubunda bir katyonik substitüent taşıyan 1-kloro-2-nitrobenzen-4-sulfonamid'in bir amino azo bileşiği ile reaksiyonundan sentez edilirler.

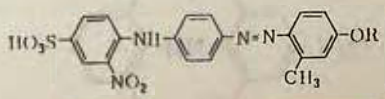


Formül V.20

Bu boyarmadde poliakrilonitrilin kırmızıya boyanmasında kullanılır.

c) Anyonik boyarmaddeler

1-kloro-2-nitrobenzen-4-sulfonasidi, 1 mol p-fenilendiamin ile reaksiyona sokulup diazolandırılır ve bir aromatik hidroksi bileşiği ile bağlanır. Formül V.21 de poliamid materyalin boyanmasında kullanılan. Nylamine Gelb A4R boyarmaddesi formülü görülmektedir.

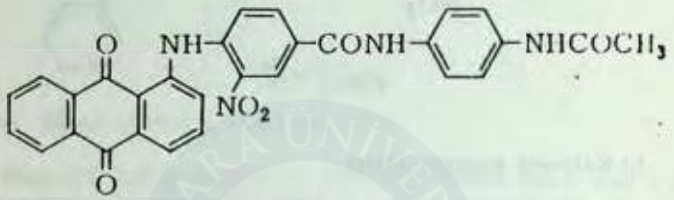


Formül V.21

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4-) Antrakinon-nitro boyarmaddeleri

Bu tür boyarmaddeler çok zor çözünen bileşiklerdir. Genellikle pigment karaktere sahiptir. 3–nitro–4–klorobenzoikasid amidi ile 1-amino antrakinondan sentez edilirler. Örneğin Formül V.22 deki boyarmadde, PVC nin sarıya boyanmasında kullanılır.



Formül V.22

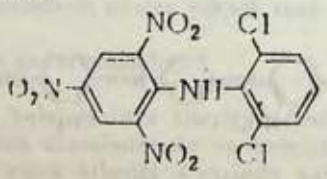
5-) Biyolojik aktif nitro boyarmaddeleri

Farmostetik etkiye sahip veya bitki korunmasında kullanılan nitro boyarmadde karakterli bir seri bileşikler de mevcuttur. Hidroksinitro bileşiklerinden 3,5–dinitro–o–kresol, herbizid (böcek öldürücü) olarak kullanılır. Alkil amino bileşiklerinden aşağıda yazılanlar da herbizid etkiye sahiptir.



Formül V.23

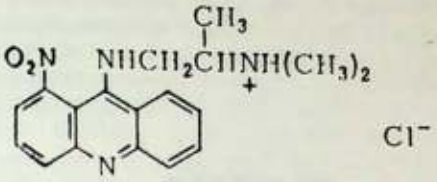
Bazı nitro boyarmaddeleri de funguzid (mantar öldürücü) olarak tesir eder. Örneğin:



Formül V.24

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Nitroakridon bileşiklerinden örneğin aşağıda formülü yazılı madde tümor meydana gelişini önler.



Formül V.25



MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

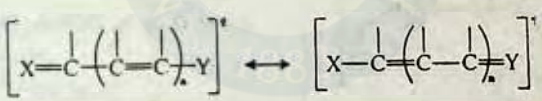
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM VI

VI. POLİMETİN BOYARMADDELERİ

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilir. (Formül VI.1)

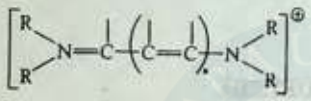


Formül VI.1

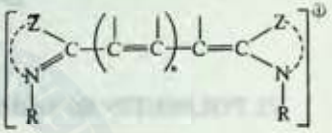
X ve Y, tek sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-akseptör olarak görev yaptığında diğeri elektron-donördür.

Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. q eğer pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak isimlendirilir. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de farklandırma yapılabilir. Zincirde n=0 ise monometin boyarmaddesi n=1 ise trimetin (veya karbo-), n=2 ise pentametin (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilir.

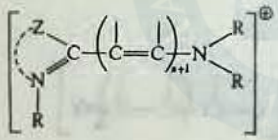
Molekülünde pozitif yük taşıyan polimetin boyarmaddelerine bu ad verilmektedir. Bunlar da X ve Y gruplarının yapısına göre ayrıca sınıflandırılabilir. Bunların en önemlisi X ve Y de azot içeren katyonik boyarmaddelerdir. Bu azotun bir halkanın üyesi olup olmadığına bakılarak *streptosiyaninler*, (Formül VI.2) *siyaninler* (Formül VI.3) ve *hemisiyaninler* (Formül VI.4) şeklinde isimlendirmek mümkündür.



Formül VI.2



Formül VI.3

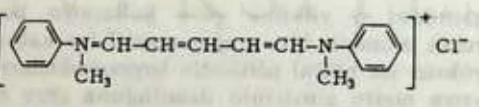


Z = N, O, S, Se, $C(CH_3)_2$, CH=CH

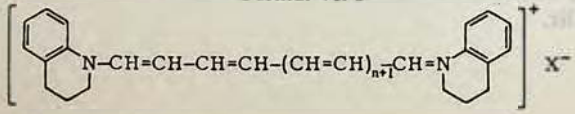
Formül VI.4

Formüllerde Z ile sembolize edilen grup
N, O, S, Se, $-C(CH_3)_2$, $-CH=CH-$ olabilir.

Streptosiyaninlerde X ve Y deki her iki azot da halkalı yapıda değildir. Bu yapıdaki bileşiklerde n=0 ise amidinyum iyonu vinil homologları olarak adlandırılırlar. (Formül VI.5)



Formül VI. 5



Formül VI. 6

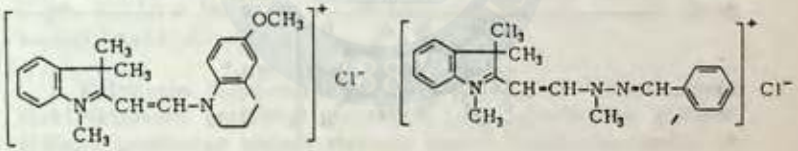
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Siyaninlerde hem X hem de Y deki azot bir heterosiklik halkanın üyesidir. Formül VI.6. Bu halkaların birbirinin aynı olması halinde simetrik siyaninler, farklı olması halinde ise asimetrik siyaninler söz konusudur. Bu halkaların en önemlileri tiazol, tiyodiazol, pirol, pirolin, indol, 1,3–trimetilindolin, benzimidazo–tiazol,–oksazol, –selenazol, tetrazol, pirimidin, piridin ve kinolin gibi N–heterosiklik sistemlerdir.

Hemisiyanin boyarmaddelerinde X ve Y den yalnız birisi azotlu heterosiklik halka şeklindedir. Bunlarda ayrıca X ve Y deki azot yerine O, S, P veya As de bulunabilir.

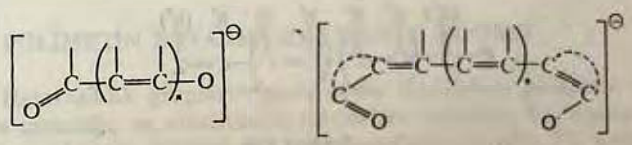
Hemisiyanin ve siyaninlerde polimetin zinciri, heterosiklik grubun azot atomuna göre α – yerinde bağlı bulunmaktadır. Bunların ayrıca β – ve γ – türevleri de vardır.

Gerek hemisiyanin gerekse siyaninlerdeki bir veya birkaç metin grubunun azot ile yer değiştirmesi sonucunda *poliazahemisiyaninler* veya *poliazasiyaninler* oluşur.



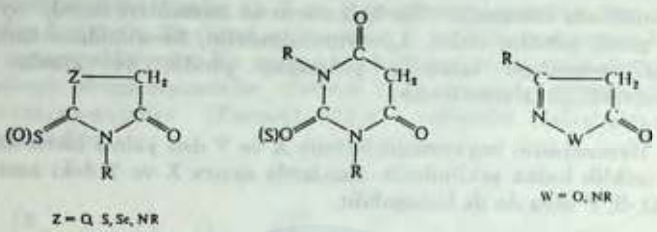
ANYONİK POLİMETİN BOYARMADDELERİ

Karboksilat anyonunun vinil homologları şeklinde olan anyonik polimetin boyarmaddelerine *oksonol* adı verilmektedir. Oksonol boyarmaddelerinde polimetin zincirinin en ucundaki iki karbon atomu bir heterosiklik halkanın üyesidir.



Formül VI.7

Oksonollerin sentezinde kullanılan siklik bileşiklerin çoğu aktif metilen grubu içerir.

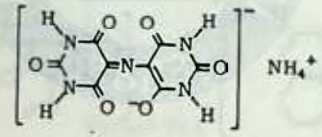


Z = O, S, Se, NR

W = O, NR

Formül VI.8

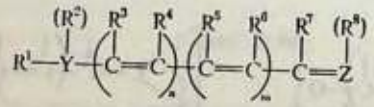
Ayrıca anyonik polimetinlerin aza bileşikleri de bilinmektedir. Bunlardan müreksid bileşiğinde iki molekül barbitürik asid, metilen gruplarına aza köprüsü ile bağlanır. (Formül VI.9)



Formül VI.9

NÖTRAL (NON-İYONİK) POLİMETİN BOYARMADDELERİ

Molekülünde iyonik grup içermeyen polimetin boyarmaddeleri *nötrosiyaninler* veya *merosiyaninler* olarak isimlendirilir. Bunların genel formülleri aşağıdaki gibidir.

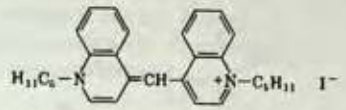


Y, Z = N, O, S, Se

Formül VI.10

POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

İlk keşfedilen polimetin boyarmaddesi 1856 da G.Williams'ın iki kinolin halkasını bir metin grubu ile 4,4'- yerlerinde bağlayarak elde ettiği siyanin'dir. Formül VI.11



Formül VI.11

Mavi renkli bu boyarmaddenin haslık özellikleri zayıf olmakla birlikte 1875 de Vogel tarafından ışığa duyarlılığı keşfedilmiştir. Vogel, boyanmamış durumdaki bir fotoğraf plağının yalnız mavi ışığa duyarlı olmasına rağmen, bu plağın siyaninle muamele edilmesinden sonra yeşil ışığa da duyarlı olduğunu buldu. Daha sonraki yıllarda polimetin boyarmaddelerinin optik özellikleri üzerine sayısız araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucu olarak bugün bunların bir kısmı renkli fotoğrafçılıkta boyarmadde olarak kullanılmaktadır.

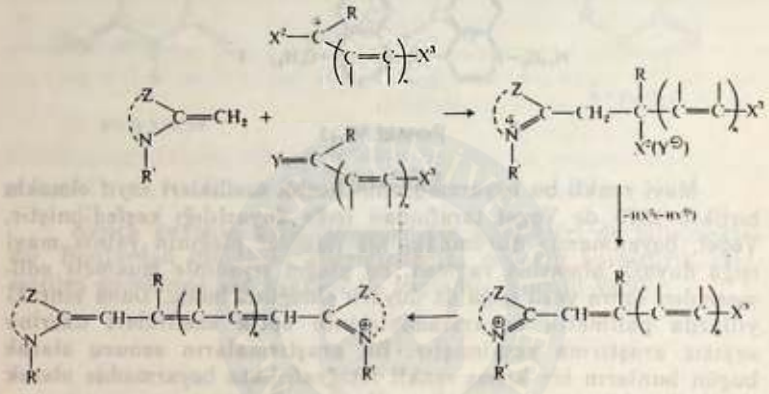
Polimetin boyarmaddelerinin optik özellikleri, yapısal farklılıklarının çeşitliliği nedeniyle çok değişiklikler gösterir. H.Kuhn tarafından serbest elektron modeli yardımıyla yapılan absorbsiyon spektrumlarında en uzun absorbsiyon bandının (λ_{max}), polimetin zincirinin uzunluğu ve sübstitüentin tipine bağlı olarak UV, görünür alan veya IR alanında olduğu bulunmuştur. Genel bir kural olarak, simetrik polimetin boyarmaddelerinin vinil homolog serilerindeki λ_{max}, her vinil grubu için yaklaşık 100-120 nm lik bir batokromik kayma gösterir. Ayrıca, siyanin ve hemisiyaninlerde α – yerindeki metin gruplarının azot ile yer değiştirmesi kuvvetli bir batokromik kaymaya, aynı zamanda β – yerindekilerin yer değiştirmesi hipsokromik kaymaya neden olur.

POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ

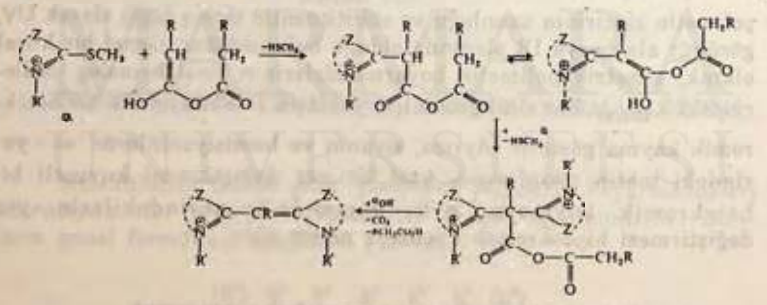
Heterosiklik grupların geniş seçim olanakları, polimetin zincirinin uzunluğu ve substitüentlerin türleri nedeniyle, bu boyarmaddelerin sentezinde ayrıntılı bir tanımlama olanaksızdır. Bu nedenle aşağıda iki farklı sentez yöntemini örnek olarak verelim.

Bunlardan birinci yöntemde heterosiklik bileşik, nükleofilik reaktif; ikincisinde ise elektrofilik reaktif olarak reaksiyon vermektedir.

1. Sentez Yöntemi



2. Sentez Yöntemi

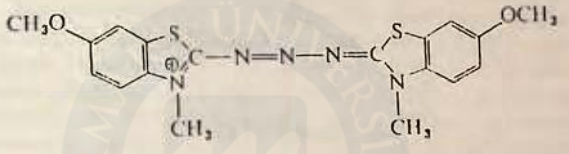


Tablo VI.1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

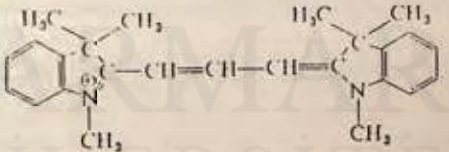
POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN TEKSTİLDE KULLANILIŞI

Tekstil materyallerinin boyanmasında polimetin boyarmaddelerinin kullanılması, çok zayıf ışık haslıkları dolayısıyla sınırlıdır. Diğer yandan, bunların aza analoglarının birkaçının önemli ölçüde haslıkları vardır. Formül VI.12 de poliakrilonitril elyaf için bir bazik boyarmadde olarak kullanılan poliazametin boyarmaddesi örneği görülmektedir.

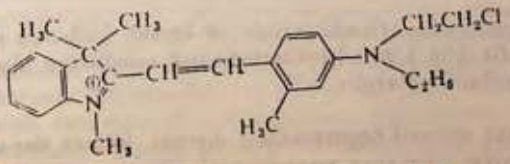


Formül VI.12

Siyanin yapısındaki (C.I.Basic Red 12), (Formül VI.13) ve hemisiyanin yapısındaki (C.I.Basic Violet 7) (Formül VI.14) poliakrilonitril elyaf için kullanılan, fakat ışık haslıkları oldukça düşük bazik boyarmaddelerdir.

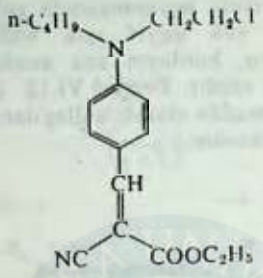


Formül VI.13



Formül VI.14

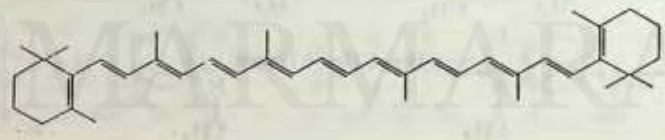
Bir merosiyanin olan C.I. Dispers Yellow 31 in ise bir dispersiyon boyarmaddesi olarak yeterli ışık haslığı vardır. (Formül VI.15)



Formül VI.15

Bu yapıdaki doğal boyarmaddelerin bir grubu besin boyarmaddesi olarak kullanılır. Bunlara "*karotinoidler*" denir.

Bunlar izopren kuralına göre sentez edilirler ve X ve Y'de alkil grupları taşıyan polimetin boyarmaddeleridir. Vitamin A nın sentezi ile bağlantılı olarak çok sayıda karotinoid başarı ile elde edilmektedir. (Formül VI.16)



Formül VI.16

V.1. POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN FOTOĞRAFÇILIKTA KULLANILMASI

Polimetin boyarmaddelerinin en önemli kullanım alanı, elektrofotografik film kopya işlemlerinde ışık sensitizörü (duyarlayıcısı) olarak kullanılmalarıdır.

Birkaç oksonol boyarmaddesi dışında, bilinen duyarlayıcıların çoğu, ya siyaninler veya merosiyaninlerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bilindiği gibi fotoğrafçılıkta, ışığa duyarlı sistem olarak gümüş halojenürler kullanılır. Ancak bir gümüş halojenür emülsiyonu yalnız UV ve mavi ışıkta reaksiyon verir. Halbuki insan gözünün duyarlı olduğu alan, 550 nm de maksimum olmak üzere 400-700 nm bölgesindedir. Bir fotoğrafı oluşturmak için gümüş halojenür emülsiyonunun duyarlılığının, insanın siyah-beyaz veya renkli olarak algıladığı daha uzun dalga boylu bölgelere uzatılması gerekir. Görünür alanda spektral olarak duyarlık kazandırılması, bir boyarmaddenin gümüş halojenür kristalleri üzerine adsorbe edilmesi ile gerçekleştirilir. Boyarmaddenin absorbladığı ışık enerjisi, halen açıklanamayan bir mekanizma ile tamamiyle gümüş halojenüre transfer olur. Böylece emülsiyon boyarmaddenin absorbsiyon bölgesi içinde de ışığa duyarlı hale getirilir. Spektrumun farklı bölgelerinde absorblama yapan boyarmaddeler kullanılarak gümüş halojenürün duyarlılığı insan gözünün görebildiği spektral bölgeye kaydırılmış olur. Bu yöntemle, IR filmleri gibi bazı özel amaçlar için, insan gözünün görmediği bölgelerde de duyarlı film emülsiyonları hazırlamak mümkündür. 600-700 nm ye kadar duyarlı siyah-beyaz filmlere ortokromatik ve pankromatik adları verilmektedir.

Duyarlık, çoğunlukla boyarmaddenin sterik düzeni ile bağlantılı olarak değişir. Örneğin polimetin zincirine uygun sübstitüsyon ile molekülün planar yapısı kuvvetlendirildiğinde, moleküler agregasyon yanında duyarlılık ve adsorbsiyonda artma gözlenir. Birçok durumda yüzey üzerinde bir tabaka şeklinde meydana gelen agregasyon keskin bir adsorbsiyon bandına sebep olur. Böylece agregasyon, konsantrasyona bağlı bir batokromik etki yapar.

Duyarlılık etkisi az miktardaki bir yabancı madde ile büyük ölçüde azaltılabilir veya çoğaltılabilir. Bu yabancı madde, ışığa maruz kalmamış boyarmadde moleküllerine absorblanmış ışık enerjisini transfer edebilir. Böylece ışık absorbsiyonu ve duyarlılık farklı yerlerde oluşabilir.

Fotoğraf kağıdı üzerine ışığın etkisi, pozlanmamış yerlerde istenmeyen ikinci bir resim meydana getirebilir. Bu olay, gümüş halojenür taneciklerindeki saçılmadan veya filmin alt tabakasında meydana gelen yansımadan dolayıdır. Resmi flu yapan bu etkiyi ortadan kaldırmak için film materyaline ekranlayıcı boyarmaddeler eklenir. Bu boyarmaddelerin fotografik olarak inaktif olmaları, kesin bir absorbsiyon spektrumu göstermeleri ve filmin develope edilmesi sırasında tamamiyle renksizleşebilmeleri gerekir. Trifenilmetan ve formazan boyarmaddeleri dışında oksonol ve merosiyanin boyarmaddeleri de bu amaç için uygundur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

POLİMETİN BOYARMADDELERİNİN RENKLİ FOTOĞRAFÇILIKTA KULLANILMASI

Renkli fotoğrafçılıkta, insan gözünün, yalnız üç temel rengin farklı oranlarda katılması (additif yöntem) ile algılanmasına benzer bir yöntem uygulanır. Buna dayanarak, beyaz ışıkla aydınlatılmış bir cismin, mavi, kırmızı, ve yeşil ışınları geçirdiği ve yansıttığı oranlarda filme kopya edilmesi ile tam bir görüntü elde edilir. Bu nedenle, renkli fotoğrafçılığın prensibi, fotoğrafı alınacak cisimden gelen üç temel rengin ayrılması, bunların kaydedilmesi ve resmi gerçek renkleri ile oluşturmak üzere tekrar birleştirilmesi esasına dayanır. Bunun için bir renkli filmde, bu üç temel renge (mavi, yeşil ve kırmızı ışınlara) duyarlı üç ayrı gümüş halojenür emülsiyonu tabakası vardır. Ayrıca gümüş halojenür mavi ışığa karşı duyarlı olduğundan, bu ışık yeşil ve kırmızı ışınlara duyarlı tabakalara geçmeden önce sarı bir filtre ile tamamiyle absorbe edilir. Bunun yanında bir saçılma önleyici tabaka, ışığın filmin arka yüzünden yansımasını önler. bkz. Şekil.VI.1.

Renkli fotoğraf elde edilmesinde başlıca üç ana prensip uygulanır.

1- Film emülsiyonundaki farklı ışınlara duyarlı tabakalarda boyarmaddelerin sentezi ile,

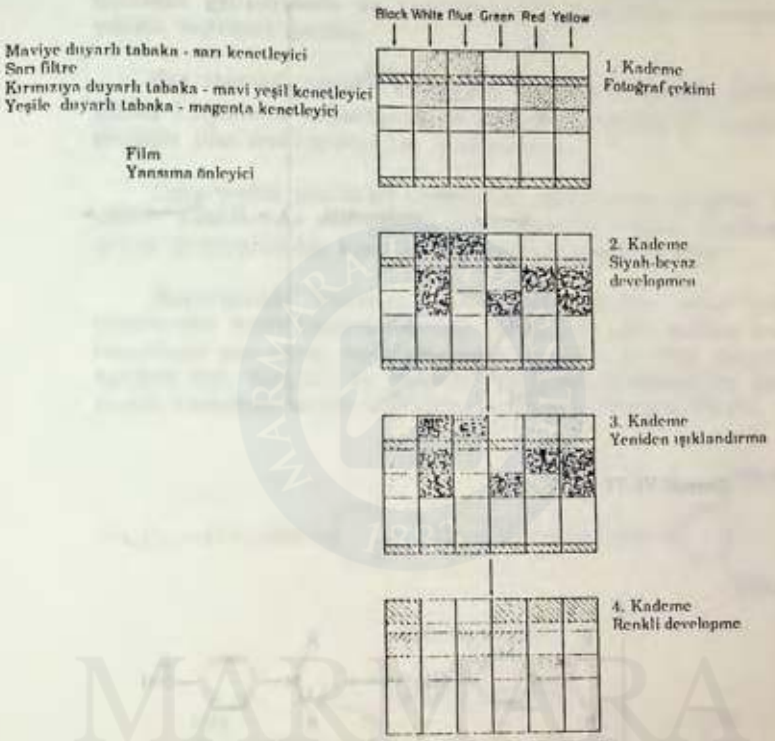
2- Film emülsiyonundaki bu duyarlı tabakalarda daha önceden bulunan boyarmaddelerin yükseltgenerek ağartılması ile,

3- Bu tabakalarda boyarmaddelerin difüzyonu ile elde edilir.

Farklı tabakalarda boyarmaddelerin sentezi yöntemine, substraktif renk karışımı prensibi ile yapılan işlem örnek olarak gösterilebilir. Bu yöntemde maviye duyarlı tabakada bu ışığın şiddeti ile ters orantılı miktarda bir sarı boyarmadde oluşturulur. Benzer olarak, magenta ve turkuaz renkli boyarmaddeler de yeşil ve kırmızıya duyarlı tabakalarda oluşturulur.

Bu boyarmaddelerin renkleri, tabakanın duyarlı olduğu rengin komplementeridir. Pozitif filmin oluşturulması için kullanılan çok sayıdaki yöntemlerden biri olan bu yöntem 1912 de R. Fisher tarafından bulunmuştur.

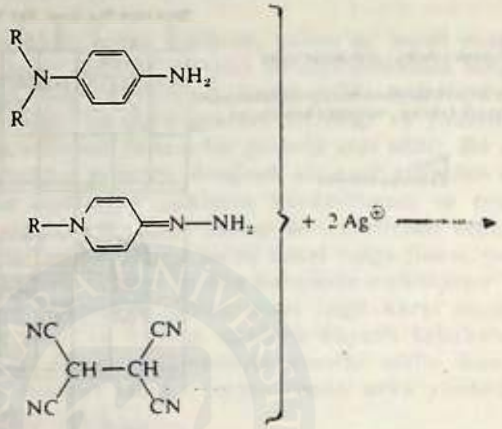
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



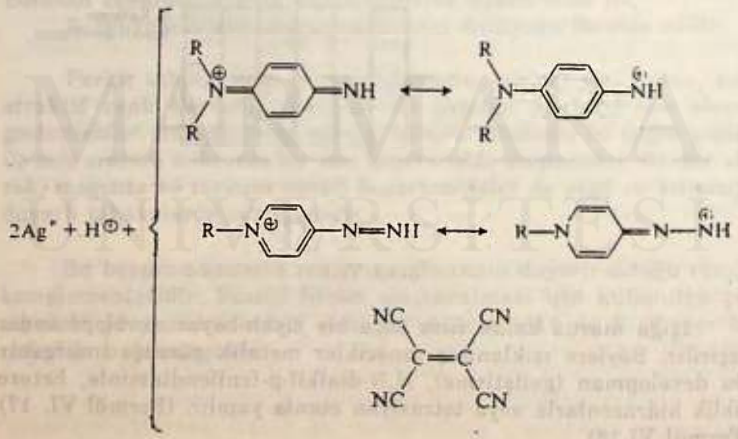
Şekil VI.1

Işığa maruz kalan film önce bir siyah-beyaz developmandan geçirilir. Böylece ışıklanmış tanecikler metalik gümüşe indirgenir. Bu developman (geliştirme), N,N-dialkil-p-fenilendiaminle, heterosiklik hidrazonlarla veya tetrasiyan etanla yapılır. (Formül VI. 17) (Formül VI.18)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül VI. 17



Formül VI.18

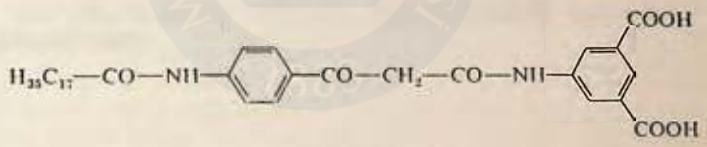
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bunu izleyen boyarmadde sentezi aşaması için, eğer kenetlenme bileşeni film emülsiyonu içinde hazırsa, developmanda kullanılacak geliştiricinin bu kenetleyicilerle reaksiyon vermeyecek şekilde seçilmesi gerekir.

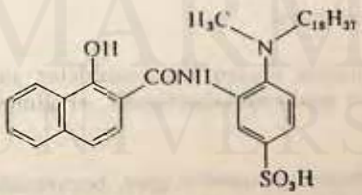
Son aşamada metalik gümüş $K_3\ Fe(CN)_6$ yardımıyla yeniden gümüş katyonuna yükseltgenir ve sodyum tiyosülfat ile kompleks şeklinde film emülsiyonundan uzaklaştırılır.

Boyarmadde sentezleri elektrofilik sübstitüsyon kuralına göre yürür. Kenetlenme reaksiyonu developmanda oluşan oksidasyon ürünü ile boyarmadde kenetleyicisi arasında meydana gelir.

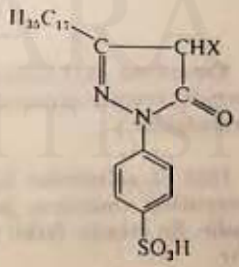
Boyarmadde kenetleyicileri aktif metilen veya naftol türevleridir. Azoik boyarmaddelerde olduğu gibi aktif metilen içeren kenetleyici sarı rengi, naftol türevleri ise diğer renkleri oluşturur. Aşağıda sarı, turkuaz, ve magenta renklerini oluşturabilen boyarmadde kenetleyicilerinin formülleri verilmiştir. (Formül VI.19)



Sarı kenetleyici



Mavi-yeşil kenetleyici

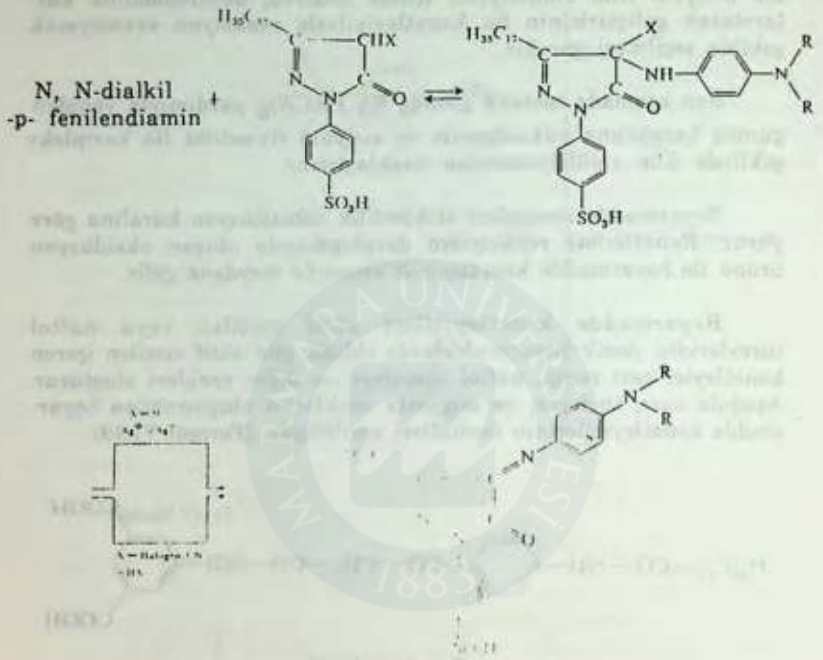


Magenta kenetleyici

Formül VI. 19

N,N-dialkil-p-fenilendiamin'in oksidasyon ürünü ile magenta kenetleyicisinin reaksiyonu aşağıda görülmektedir. (Formül VI.20)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül VI. 20

Kenetleme reaksiyonu sonunda oluşan boyarmaddeler yapı bakımında azamerosiyaninler ve azahemioksonollerdir. (Polimetin boyarmaddeleri)

1935 de geliştirilen Kodachrome yöntemine göre, boyarmadde kenetleyicileri emülsiyon yerine developman banyosuna ilave edilmektedir. Bu sebeple farklı tabakaların develepmanı ayrı banyolarda yapılır.

İkinci prensibe göre yapılan fotografik yöntemde, renkli resim ışıkla katalizlenen bir renk ağartması işlemi ile oluşturulur. Bu şekilde yükseltgenen boyarmaddeler, fotoğraf çekimi sırasında oluşan metalik gümüşün yardımıyla uygun banyolarda yeniden indirgenerek eski haline dönüştürülürler. Burada hidrür iyonunu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

taşıyan katalizör olarak seyreltik HBr banyoları ve azinler kullanılır.

Üçüncü prensibe göre yapılan uygulamada, renkli resimler, kaydedici tabakaya boyarmaddelerin difüzlenmesi ile elde edilirler. Polaroid yöntem denilen bu işlemde, pozitif resim, bir boyarmadde reaktifinin gümüş halojenürlü tabakaya nüfuz ettirilmesi ile oluşturulur. Bu boyarmadde reaktifi ışıklandırma yapıldıktan sonra difüzlenebilen bir şekle dönüşür. Örneğin, kırmızıya duyarlı tabaka daki mavi-yeşil boyarmadde, ışıklanmış gümüş bromür taneciğine çarptığında boyarmadde molekülü oksitlenerek difüzyona karşı dayanıklı hale gelir. Böylece bu tabakada kalır. Magenta ve sarı boyarmaddeler de yeşil ve maviye duyarlı tabakalarda aynı şekilde davranır. Oksidlenmeyen boyarmadde ise bir alıcı tabakaya difüzlenir, burada difüzyona dayanıklı hale getirilir.

Technicolor prosesi de renk transferi prensibine dayanır. Boyarmaddelerin bütün sınıfları bu difüzyon yöntemi için kullanılabilir.

Son yıllarda gümüş içermeyen renkli fotoğrafçılık yöntemleri de geliştirilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

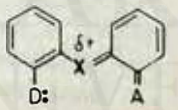
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

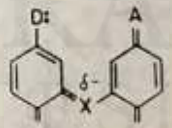
BÖLÜM VII

VII. ARİLMETİN BOYARMADDELERİ VE AZA ANALOGLARI

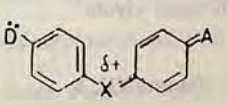
Bu bölümde genel formülleri Ar– X = Ar şeklinde olan arilmetin ve poli (aza) metin boyarmaddeleri incelenecektir. Bu formülde X, –CH= veya –N= şeklinde olabilir. X'in –CH= şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum,–C (Ar) = şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup –N= ise, aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza analoglarında X'le gösterilen bu grup absorbsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanır. Moleküldeki metin grubunun sayısına göre değişik yapılar gösteren polimetinlerin formülleri aşağıda verilmiştir.Formül VII.1.



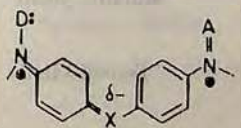
Pentametin



Heptametin



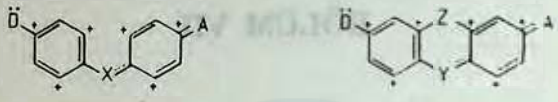
Nonametin



Undekametin

Formül VII. 1

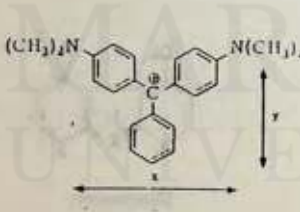
Arilmetin boyarmaddelerinin yapıları nonametin sistemi şeklindedir. Bunların yapısında p- ve p'- yerlerinde D̈/ A elektron çifti içerirler. Bu tür boyarmaddeler aşağıda formüllendirildiği gibi iki farklı temel yapı gösterirler.Formül VII.2. Bu iki temel yapıya ait boyarmaddelerin sistematik olmayan alışılagelmiş isimleri Tablo VII.1 de verilmiştir.



Formül VII.2

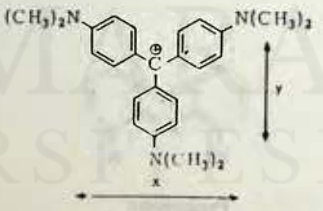
VII.1. TRİFENİLMETAN BOYARMADDELERİ

Tüm kromofor gözönüne alındığında bu tür boyarmaddeleri T-kromoforlu ve Y-kromoforlu olmak üzere iki sınıfa ayırabiliriz. T-kromoforlu olanlara malahit yeşili tipi, Y-kromoforlu olanlara da kristal viyole tipi denilebilir. (Formül VII. 3 ve 4)



Malahit yeşili

Formül VII. 3



Kristal viyole

Formül VII. 4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

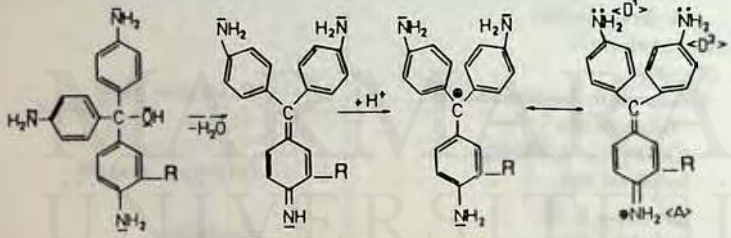
Sınıfı	Tipi	Örnek Boyarmadde
A.Arilmetan boyarmaddeleri (X: –CR=)	I	Malahit yeşili, Benzaurin
1.Trifenilmetan boyarmaddeleri (R:Aril)	I	Malahit yeşili,
	I	Benzaurin
p-donör gruplu		Aurin, Kristalviyole
o-COOH "	I	Ftalein
o-SO_3H "	I	Sülfoftalein
2.Difenilmetan boyarmaddeleri (R/Aril)	I	Michler Hidrolblau Auramin
3.Akridin boyarmaddeleri (Z: NR, Y: -CH=)	II	Tripaflavin, Akridinorange
Ksanten boyarmaddeleri (Z: $\bar{\underline{O}}$ Y: –CH=)	II	Fluorosein, Rhodamine B
Tiyoksanten boyarmaddeleri (Z: $\bar{\underline{S}}$ Y: –CH=)	II	Tiyopironin
Fluoren boyarmaddeleri (Z: direkt bağlı)	II	Fluorenkinon
B.Aza analogları (X: –N=)		
1.Kinonimin boyarmaddeleri	I	Binschedler yeşili
İndamin tipi ($\ddot{D}$:NR_1R_2, A: $\overset{+}{N}R_3R_4$)		
Indofenol tipi	I	Tillmanns reaktifi
($\ddot{D}$: OH – A: $\bar{O}$)		
Indanilin tipi	I	Fenolblau
($\ddot{D}$: NR_1R_2, A:$\bar{O}$)		
2.Azin boyarmaddeleri (Z:NR)	II	Safranin T, Neutral Rot
Oksazin boyarmaddeler (Z:$\bar{\underline{O}}$)	II	Capriblau, Oxonin
Tiazin boyarmaddeleri (Z:$\bar{\underline{S}}$)	II	Metilen mavisi, Tiamin

Tablo VII.1

T-kromoforlu boyarmaddeler aynı düzlemde bulunan iki halkada yalnız bir D/A -elektron çiftine sahiptir. Y–kromoforlularda ise belirtilen düzleme dönük durumda üçüncü bir halka bulunur. Bu durumda moleküldeki normal simetri bozulur.

Ayrıca trifenilmetan boyarmaddeleri, toplam molekülün yüküne göre pozitif, negatif ve nötral olmak üzere üç şekilde olabilirler. Bunlardan aminotrifenilmetan boyarmaddeleri pozitif yük taşır. Moleküle bir veya daha fazla sülfon grubunun bağlanması ile toplam yük değişir.

Genellikle renksiz veya sarı renkte olan ve boyarmaddenin yükseltgenmesiyle elde edilen karbinol bazları oldukça stabildir. Karbinol bazından (I) (Formül VII.5), boyarmaddenin elde edilişi, bu nedenle ancak, molekülden önce bir molekül su ayrılması ve bunu izleyen proton ilavesi ile gerçekleşir. Bu reaksiyon tüm olarak ele alındığında karbinolden bir hidroksit iyonunun ayrılması boyarmaddeyi (III) oluşturmaktadır. (Formül VII.5), Bu yüzden tüm arilmetin boyarmaddeleri, reaksiyonun geriye dönüşlü olması sebebiyle, alkalilere karşı hassastır.



Formül VII.5

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TRİFENİLMETAN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ

Bu sınıf boyarmaddelerin sentezinde üç temel prensip uygulanır:

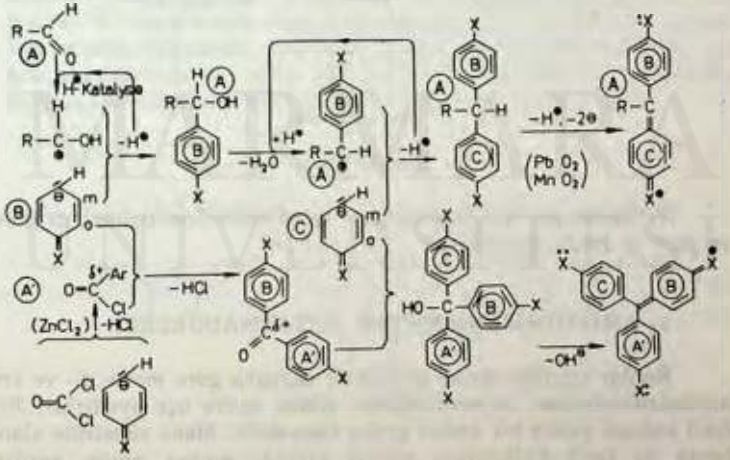
a) Elektrofil δ^+ karbon atomlu bir taneciğin teşekkülü (A), ve bunun bir aromatik bileşiğin (B) δ^- yerine bağlanması

b) Küçük bir molekülün (H_2O,HCl gibi), (AB) kompleksinden ayrılması ve yeni bir elektrofil karbon atomunun oluşumu

c) Oluşan elektrofil karbon atomunun, (C) aromatik bileşiğinin δ^- yerine bağlanması

Bu üç reaksiyonu izleyen aşamada, boyarmaddenin leuko bazı elde edilir. Leuko bazının, PbO_2, MnO_2 gibi maddelerle yükseltgenmesiyle boyarmadde ele geçer.

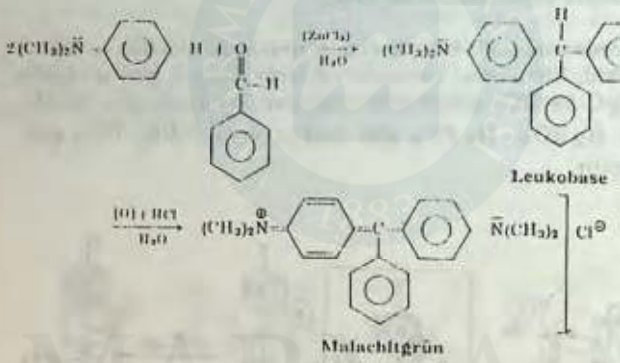
Sentezlerde elektrofil bileşik olarak aromatik aldehid ve ketonlar, formaldehid, kloroform, karbontetraklorür, fosgen gibi maddeler kullanılır. H_2O ve HCl ayrılmasını sağlayan kondensasyon maddesi olarak da H_2SO_4, H_3PO_4 gibi asidler veya $ZnCl_2$, PCl_3 gibi bileşikler seçilir.



Şekil VII.1

Şekil VII.1 de trifenilmetan boyarmaddelerinin sentez yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.

Üst sırada, başlangıç maddesi olarak aldehid alındığında bir leuko bazı ve bunu izleyen bir yükseltgenme ile boyarmaddenin elde edildiği görülmektedir. Alt sıradaki sentez yönteminde ise başlangıç maddesi olarak fosgen seçilerek Michler ketonu üzerinden karbinol bazı elde edilmiştir. Karbinol bazından boyarmadde, daha önce anlatılan mekanizmaya göre hidroksit anyonu ayrılması ile elde edilir. Trifenilmetan boyarmaddelerinin karakteristik bir üyesi olan Malahit yeşili de benzaldehid ve N, N-dimetilanilinden kondensasyon maddesi olarak $ZnCl_2$ kullanılmak suretiyle elde edilir. Meydana gelen leuko bazı daha sonra yükseltgenerek boyarmadde haline dönüştürülür. (Formül VII.6)



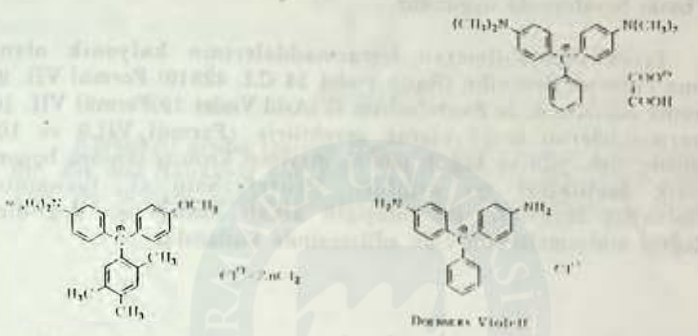
Formül VII.6

Trifenilmetan boyarmaddeleri içerdikleri fonksiyonel gruplara göre üç sınıfa ayrılırlar:

a) AMİNOTRİFENİLMETAN BOYARMADDELERİ:

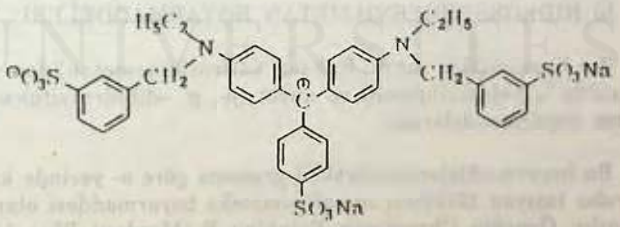
Bunlar taşıdığı amino grubunun sayısına göre mono-,di- ve triaminotrifenilmetan boyarmaddeleri olmak üzere üçe ayrılırlar. Bir fenil halkası yalnız bir amino grubu taşıyabilir. Mono sübstitüe olanlarda üç fenil halkasının yalnız birinde amino grubu vardır. Aşağıda formülleri verilen monosübstitüe aminotrifenilmetan boyarmaddeleri, yüksek ışık haslıklarında akrilik elyafı boyamada kullanılırlar. (Formül VII.7)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül VII.7

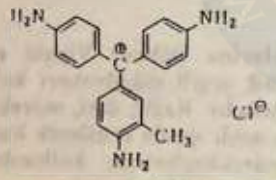
Diaminotrifenilmetan boyarmaddelerine Döbner Viyole ve Malahit yeşilini örnek verebiliriz. Malahit yeşili eskidenberi kullanılan bir boyarmadde olup, katyonik yapıdadır. Kağıt, deri, mürekkep ve vaks boyamada uygundur. Stearin asidi içinde eritilerek karbon kağıtlarında ve tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılır. Poliakrilonitril elyafı koyu tonlarda ve iyi bir haslıkta boyar.



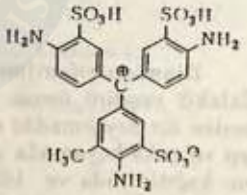
C.I. Acid Green 5 (Food Green 2)
Formül VII.8

Malahit yeşili veya bu yapıya benzer boyarmaddelerin sülfonlanmasıyla anyonik yapıda boyarmaddeler elde edilir. (Formül VII.8) Bunlara örnek olarak Acid Green 5, Food Green 2 boyarmaddesini verebiliriz. Bu boyarmadde üç sulfon grubu içerir. Kağıt, deri veya besin boyanmasında kullanılır. Baryum lakı olarak da baskı boyalarında uygundur.

Triaminotrifenilmetan boyarmaddelerinin katyonik olanlarına Fuchsin, Rosanilin (Basic Violet 14 C.I. 42510) Formül VII. 9, anyonik olanlarına ise Saurefuchsin O (Acid Violet 19)Formül VII. 10 boyarmaddelerini örnek olarak verebiliriz. (Formül VII.9 ve 10) Fuchsin, ipek, yün ve kağıdı parlak mavimsi kırmızı tonlara boyar. Haslık özellikleri iyi değildir. Saurefuchsin O, fuchsinin sülfolanmış türevidir. Bu bileşiğin alkali haslığı iyi değildir. Fotoğraf malzemelerinin elde edilmesinde kullanılır.



Formül VII.9



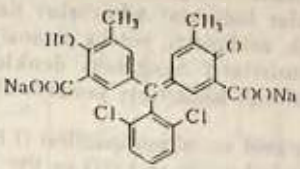
Formül VII.10

b) HİDROKSİTRİFENİLMETAN BOYARMADDELERİ:

Bu boyarmadde sınıfı Fukson (difenilkinometan)'dan türer. Benzaurin (p-hidroksifukson) ve aurin (p-, p' –dihidroksifukson) bu gruptan boyarmaddelerdir.

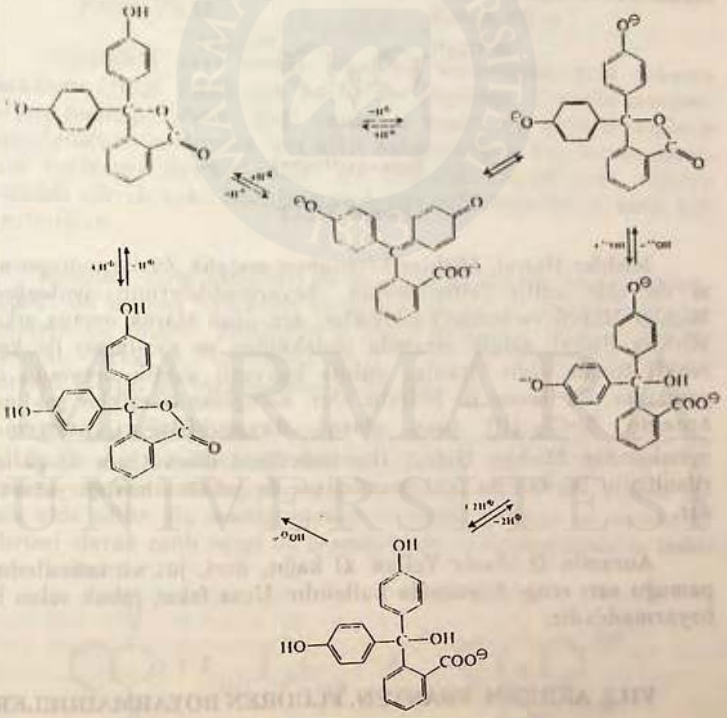
Bu boyarmaddelerin hidroksil grubuna göre o- yerinde karboksil grubu taşıyan türevleri metal-kompleks boyarmaddesi olarak da kullanılır. Örneğin Chromoxon Reinblau B (Mordant Blue 1) yünü açık kırmızıya boyar; ancak kromlama yapıldıktan sonra mavi tonda ve ışık haslığı 4-5 olan bir boyama elde edilir. Bu boyarmadde bilhassa açık elyaf şeklinde yünü boyamada ve Vigoureux baskıda kullanılır. (Formül VII.11)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül VII.11

Karboksil grubu taşıyan diğer bir boyarmadde de fenolftaleindir. Bir mol ftalikasid anhidridi ve iki mol fenolün derişik sülfürik asid ile birlikte ısıtılmasından elde edilir. Bu bileşik de indikatör



Formül VII.12

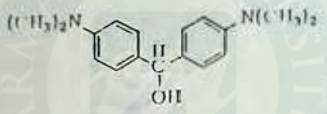
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olarak kullanılır. (Bir kimyasal reaksiyon sonucunda renk değiştirebilen maddeler indikatör adını alır. Reaksiyon karışımına az miktarda eklenerek, asidimetri, redoks potansiyeli ve çöktürme titrasyonlarında kullanılırlar.) Aşağıdaki denklemde fenolftaleinin asid-baz indikatörü olarak kullanılışı şematik olarak gösterilmiştir.

Boyarmaddenin asid ve lakton şekilleri (I,II,IV ve VI) renksizdir; fakat alkali ortamda kırmızı olur (III ve V).

VI. 2. DİFENİLMETAN BOYARMADDELERİ

Sübstitüe bis (aminofenilmetanol), diaminobenzhidrol ve sübstitü benzofenoniminlerin (auramin) tuzları difenilmetan boyarmaddelerindendir.



Michlers Hydrol

Formül VII.13

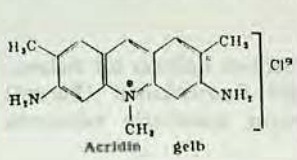
Michler Hidrol, Michler ketonunun metalik Zn ile indirgenmesi ile elde edilir. Trifenilmetan boyarmaddelerinin sentezinde, Michler Hidrol ve benzeri bileşikler, ara ürün olarak ortaya çıkar. Michler Hidrol, asidik ortamda molekülden su ayrılması ile koyu renkli tuzlar verir. Bunlar yalnız kuvvetli asidik ortamda dayanıklıdır. Su ilavesi ile hidroliz olur. Kompleks bileşikler şeklinde, örneğin $ZnCl_2$ çift tuzu olarak dayanıklılığını arttırmak mümkündür. Michler Hidrol, Deorlinbrillant Blau R adı ile poliakrilonitrilin boyanması için önerilmişse de yıkama haslığı yetersizdir.

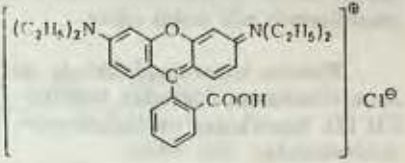
Auramin O (Basic Yellow 2) kağıt, deri, jüt ve tanenlenmiş pamuğu sarı renge boyamada kullanılır. Ucuz fakat çabuk solan bir boyarmaddedir.

VII.3. AKRİDİN, KSANTEN, FLUOREN BOYARMADDELERİ

Akridin boyarmaddeleri, di - ve trifenilmetan boyarmaddelerindeki iki halkanın arasına bir azot atomu bağlanmasıyla yeni bir halka oluşumu sonucu ortaya çıkan bileşiklerdir. Akridin boyarmad-

delerine Acridin Orange ve Acridin Gelb (Formül VII.14) boyarmaddelerini örnek olarak verebiliriz.





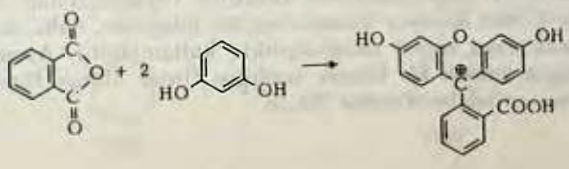
Rhodamin B (Basic Violet 10, Solvent Red 49, Pigment Violet 1, Pigment Violet 173, C. I. 45170)

Formül VII.14 Formül VII.15

Genellikle sarı renkli olan bu boyarmaddelerin yıkama haslıkları iyidir, fakat ışık haslıkları düşüktür. Tanenle mordanlanmış pamuğu, yünü, ipeği ve deriyi boyar. Bu boyarmaddelerin çözünürlüğünü arttırmak için alkil halojenürlerle kuarterner amonyum tuzlarına dönüştürülür. Bu yapıdaki trypaflavin, mikrop öldürücü olarak uyku haslığına ve boğaz enfeksiyonlarına karşı kullanılmıştır.

Ksanten boyarmaddeleri de di- ve trifenilmetan boyarmaddelerindeki iki benzen halkasına oksijen bağlanması sonucu halka kapanması ile oluşur. Rhodamin B (Basic Violet 10, Solvent Red 49) (Formül VII.15) ve Fluoroscein (Acid Yellow 75, Solvent Yellow 94) (Formül VII.16) bu boyarmaddelere bir örnektir.

Rhodamin B (Brillant Rosa), iki mol 3-dietilaminofenol ile bir mol ftalik asid anhidridinin %78 lik sülfürik asid ile 177-180°C civarında ısıtılması ile meydana gelen kondensasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Bu madde analitik kimyada antimon ve wolframın belirteci olarak canlı rengi ile boyamalarda ve kriminolojide iz tesbitinde kullanılır.

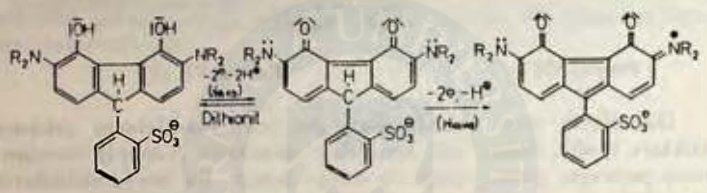


Formül VII.16

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fluorescein ise rezorsin ve ftalikasid anhidridinin 200°C de eritilmesiyle elde edilir. Tekstil boyacılığında uygun değildir. Alkali tuzları suyun renklendirilmesinde kullanılır. $1:10^8$ kez seyreltilmiş çözeltilerinde bile tesbit edilir.

Fluoren boyarmaddelerinde ise, iki benzen halkası bir hetero atom olmaksızın doğrudan bağlıdır. Örneğin, fluorenkinon (Formül VII.17) brenzkateşinsülfoftalein'in sekonder aminlerle vakumda ısıtılmasından elde edilir.



Formül VII.17

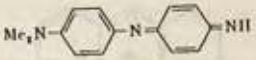
Çoğunlukla koyu mor renkli olan fluorenler, vakumda renksiz, buna karşılık havada yeşil renklidir. Renkli şekli, ditiyonit ile renksiz leuko bileşiğine indirgenir ve havada tekrar eski haline dönüşür.

VII.4. KİNONİMİN BOYARMADDELERİ

Arilmetin boyarmaddelerinin aza anologları, kinonimin, azin, oksazin ve tiazin sınıflarına ayrılır.

Kinonimin boyarmaddeleri, tekstilde boyama amacıyla kullanılamaz. Çünkü kolayca bozunurlar. Bu bileşikler, daha çok indikatör olarak veya renkli fotoğrafçılıkta kullanılabilir. Ayrıca bazı sentezler için önemli bir bileşik sınıfıdır. Örnek olarak Bindschedler's Green verilebilir. Formül VII.18

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül VII.18

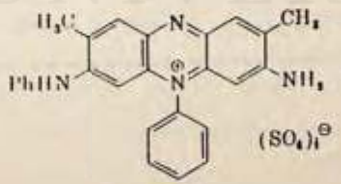
VII.5. AZİN, OKSAZİN VE TİYAZİN BOYARMADDELERİ

Azinler, Z grubu olarak –NR–, oksazinler –O– ve tiyazinler –S– grubu taşırlar. (Formül VII.2 ve Tablo VII.1)

Azin boyarmaddelerine örnek olarak Formül VII.19 deki Mauvein boyarmaddesini gösterebiliriz. Bu organik bileşik, endüstriel sentezi yapılan ilk boyarmaddedir. Ancak bugün tarihsel açıdan önemlidir. Safranin de eskiden yün, ipek ve tanninlenmiş pamuğu kırmızıdan maviye kadar değişen renklerde boyayan bir azin boyarmaddesidir.(Formül VII.20)

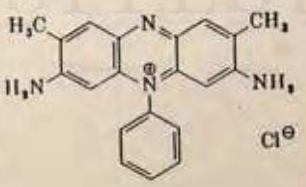
Oksazin tipi boyarmaddelere örnek olarak gallocyanini verebiliriz. Krom ile metal kompleks yapısında bileşikler verdiğinden mordan boyarmaddesi olarak yünün baskı ve boyanmasında kullanılır.

Tiyazin boyarmaddelerinin tipik örneği metilen mavisidir. Formül VII. 21. Bu sınıf boyarmaddeler bugün yeterli olmayan haslık



[74]

Formül VII. 19

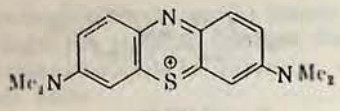


[75]

Formül VII. 20

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

özellikleri nedeniyle tekstil alanında nadiren kullanılır. Ayrıca tıp ve biyolojide kullanılmaktadır.



Cl⊖

Methylen Blue

Formül VII.21

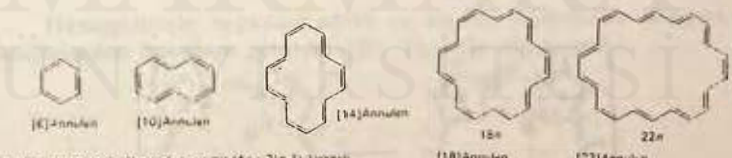
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM VIII

VIII. AZA [18] ANNULEN BOYARMADDELERİ

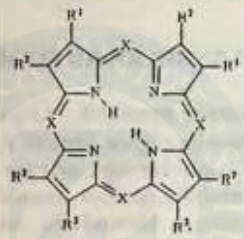
Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı MO-teorisinde Huckel kuralına göre (4n+2) π elektronlarının sayısı ile belirlenir. n=1, 2, 3, ... gibi bir tam sayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin gerçekleşmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gereklidir. Ardarda C=C ve C-C bağlarından ibaret olan bir monosiklik halka [n] Annulen olarak da adlandırılabilir. Örneğin bu adlandırmaya göre *benzen*= [6] Annullen olarak da adlandırabilir. [n] , π– elektronlarının sayısını işaret eder. Diğer monosiklik aromatik karakterli halka isimleri Tablo VIII.1. de görülmektedir.



Tablo VIII.1

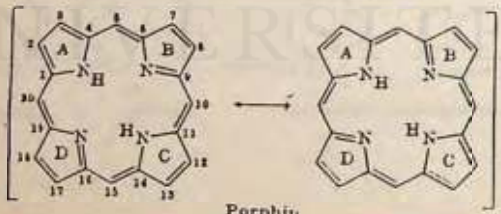
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu boyarmadde sınıfı, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları ihtiva eden siklik bir renk verici yapıya sahiptir.[18] Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyarmaddeleri ile ftalosiyanin boyarmaddelerini sayabiliriz. Ftalosiyaninler, tetraazaporfirin (Formül VIII.1) (X= N,R^1 = R^2 = R^3 = H) diğerleri ise porfin (Formül VIII.1) X= CH,R^1 = R^2 = R^3 = H temel iskeletine sahiptir.



Formül VIII.1

Porfin molekülünde ($C_{20}H_{14}N_4$), 4 pirol ve 4 metin (– CH=) grubu birbiriyle bağlanmıştır. Dört azot atomundan iki tanesine birer hidrojen bağlanmıştır. Bu hidrojenler molekülde hızla yer değiştirerek tautomer denge oluşur. (Formül VIII.2)



Porphin

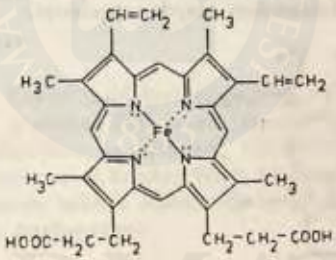
Formül VIII.2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Molekül bir düzlem üzerinde 22 π - elektronuna sahiptir. Ancak bunların 18 tanesi 16 atomlu monosiklik halkada konjuge durumda bulunur. Porfin doğada mevcut değildir. Ancak bu halkaya sahip ve kısmen modifiye olmuş şekildeki bileşikleri (Örneğin Hemoglobin, Klorofil ve Vitamin B_{12} bileşikleri) halinde bulunur. Her üç bileşikde porfin halkasının açıklanmasını R.Wilstätter ve H.Fischer'e borçluyuz. Birkaç porfin bileşiğinin total sentezi de R.B.Woodward tarafından yapılmıştır. Porfin 4 molekül pirol ve formaldehitten sentetik olarak elde edilir. Suda güç çözünür. 360°C kadar dayanıklı koyu kırmızı renkli yaprakçıklar halinde kristallenir.

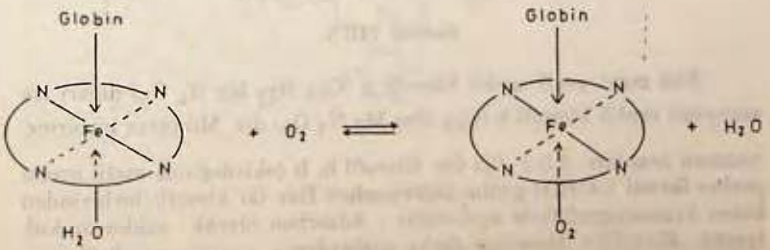
Hemoglobin

Kandaki alyuvarların kırmızı rengini veren bir boyarmaddedir. Kırmızı renkli Hem (Formül VIII.3) ve bir protein komponenti olan globinden oluşur.



Formül VIII.3

Hemoglobinin organizmadaki en önemli fonksiyonu oksijeni akciğerlerden dokulara götürmesidir. Yani O_2 taşıyıcısıdır.



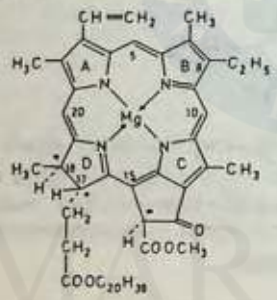
Formül VIII.4

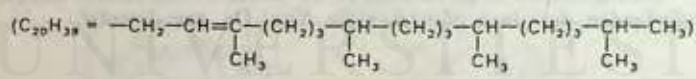
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hemoglobinin Hem kısmındaki Fe^{2+} nin koordinasyon sayısı altıdır. Bu yerlerden dördü dört pirol azotuyla, beşinci koordinasyon yeri globin molekülünde bulunan histidinin imidazol azotuyla altıncı yer ise bir H_2O molekülü ile tutulmuştur. Su molekülü yerine O_2 gelirse oksihemoglobin teşekkül eder. O_2 atomu yerine bu koordinasyon yeri CO, NO, $(CN)_2$, HCN, C_2H_2 gazları ile de doldurulabilir. Bu moleküller O_2 ne nazaran daha sağlam bağlanırlar. Solunum yolu ile fazla alındıklarında canlı, O_2 ihtiyacını karşılayamadığından ölüm meydana gelir. Hem, Hematoporfin sentezinde başlangıç maddesidir. Tedavi amacıyla Insulin-preparatlarına ilave edilir. Bir hemoglobin molekülünde 4 Hem olduğuna göre oksijen için dört birleşme yeri vardır.

Klorofil

Klorofil (Formül VIII.5) bitkilerin yeşil yapraklarında bulunan yapı bakımından kan boyarmaddesine benziyen bir bileşiktir. Doğal klorofil iki bileşenden meydana gelmiştir.





Formül VIII.5

Biri mavi–yeşil renkli klorofil a ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$) diğeri ise sarı-yeşil renkli klorofil b ($C_{55}H_{70}MgN_4O_6$) dır. Miktarca birbirine nazaran oranları 2,5 ± 0,5 dir. Klorofil b, B çekirdeğinde metil grubu yerine formil (–CHO) grubu ihtiva eder. Her iki klorofil birbirinden kolon kromotografisiyle ayrılabilir . Adsorbon olarak sakkaroz kullanılır. Klorofilin Hem'den farkı şunlardır;

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) klorofilde merkez atom magnezyumdur. b) 4 pirol halkasının biri indirgenmiştir. c) C halkasına yapışık başka bir halka vardır. Bu nedenle Hemindeki porfin iskeleti burada forbin iskeletine dönmüştür. d) Molekülün yan zincirinde metilalkol ve fitol'den meydana gelen iki ester grubu vardır.

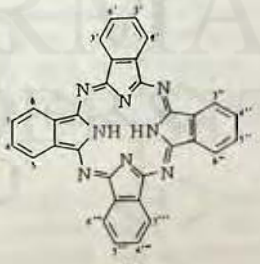
Moleküldeki Mg iyonik değildir. Mg ile N atomları arasındaki ikisi kovalent ikisi koordinatif kovalent bağ ile bağlıdır. Klorofil, absorbe edilen güneş ışığı tesiriyle CO_2 ve H_2O'dan karbonhidratların meydana gelmesinde katalizör rolü oynamaktadır.

Yağda çözünen klorofil sabunların ayrıca mineral yağlar, vaks ve eterik yağların boyanmasında kullanılır. Bundan başka fotosentezlerde katalizör olarak, fotoğrafçılıkta infrared-absorpsiyonlar için sensibilizatör olarak faydalanılır.

Suda çözünenler ise besin endüstrisinde, kozmetik ve bazı sabunlara dişmacununa ve kremlere katılır.

Ftalosiyaninler

Ftalosiyanin boyarmaddeleri temel iskeleti ftalosiyaninden türeyen büyük bir grubdur. Ftalosiyan (Formül VIII.6) ilk 1907 de V.Braun ve J.Tscherniac tarafından, Cu-ftlalosiyanin ise 1927 yılında H.de Diesbach ve E.Vonder Wied tarafından sentez edilmesine rağmen, bunların teknik olarak ele alınmasına ancak otuzlu yılların başlarında başlanmıştır.



(I)

Formül VIII.6

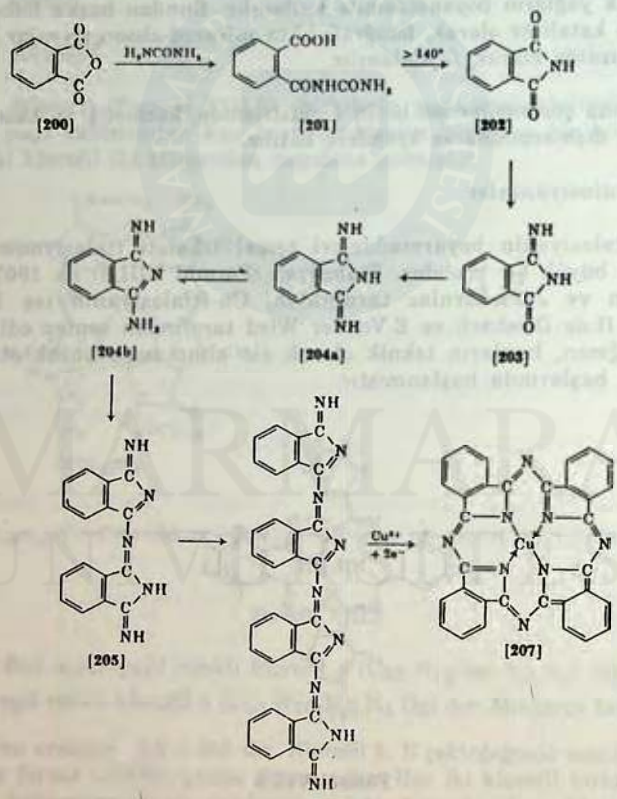
Ftalosiyaninlerin yapısı 1934 de Linstead tarafından önerilmiş, 1937 de Robertson, X–ışınları diagramı ile her atomun moleküldeki

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yerini belirleyerek ispatlamıştır. Cu–ftalosiyaninin rengi çok has bir renk olup mavi standard olarak kullanılır. Ftalosiyanin türevleri geniş bir renk tonuna sahiptir.

FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ

İlk geliştirilen sentez yöntemi ftalonitrilin bakır klorürle reaksiyonudur. Reaksiyonun yürüyüşü oldukça karmaşıktır. Ftalosiyaninler için geliştirilen bir başka sentez yöntemi de ftalik anhidrid ve



Tablo VIII.2

üre'den başlayarak yapılan işlemdir. Çözücü olarak triklorobenzen kullanılarak yapılan bu sentez yönteminin yürüyüşü aşağıda gösterilmiştir. Laboratuar koşullarında %97 lik bir verim ile elde edilebilir.

Yukarıdaki şekilde elde edilen Cu-ftalosiyanin, en az dört kristal şeklinde bulunur. Eritme ve çözünme işlemi ile elde edilen ve β - şekli olarak bilineni uzun iğne kristaller halindedir. Derişik sülfürik asidden yeniden kristallendirildiğinde ∝ - şekline dönüşür. Bu iki şekli ticari olarak kullanılır. δ - ve γ - şekillerinin ticari uygulama alanı bilinmemektedir.

Metal içermeyen ftalosiyaninler parlak yeşil-mavi pigmentlerdir. Ftalonitrilin 350-360°C de yalnız başına veya bir asetamid, fenol, naftol veya alifatik hidroksi bileşiği ile kapalı bir kapta ısıtılmasından elde edilirler. Ayrıca bunlar, Mg veya Ca komplekslerinin kuvvetli asidler ile reaksiyonu sonucunda da oluşurlar. Metal içermeyen ftalosiyaninlerin yukarıda şeması verilen üre ve ftalik anhidritden sentezi mümkün değildir.

Metal ftalosiyaninlerin renkleri genellikle mavi-yeşildir. Bunların bakırlı olanları kırmızı nüanslı, nikel, kobalt, çinko, aluminyum, berilyum, kalay ve kurşun kompleksleri yeşil nüanslıdır.

FTALOSİYANİN BOYARMADDELERİNİN UYGULAMA ALANLARI

Ftalosiyaninlerin hemen hemen % 90 ı pigment boyarmadde olarak kullanılır. Cu-ftalosiyanin ve bunun halojenli türevleri tüm organik pigmentlerin % 25 i kadardır. Parlak mavi tonları, yüksek renk verici özellikleri, asid, baz, indirgen, yükseltgen ve organik çözücülere karşı dayanıklılığı ile ışık ve ısıya karşı haslıkları nedeniyle tercih edilirler. Cu-ftalosiyanin 580°C de bozunmadan süblimleşebilir.

Pigment boyarmaddesi olarak baskı mürekkepleri, laklar emülsiyon boyaları, plastik, kağıt ve deri boyamada kullanılır. Ayrıca tekstil baskıcılığında da uygulanır. Organik çözücülerde çözünerek metal yüzeyler için de (oto boyalarında) kullanılmaktadır.

Ftalosiyaninlerin halojen türevleri de pigment karakterindedir. Moleküle 1 den 16 ya kadar halojen atomu bağlanarak çok sayıda kloro- veya bromo- sübstitüe ftalosiyaninler elde edilebilir. Bunlar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sarımsı veya yeşilimsi mavi renklerde pigment boyaları olarak yağlı boya, matbaa mürekkebi v.b. maddelerde kullanılmaktadır.

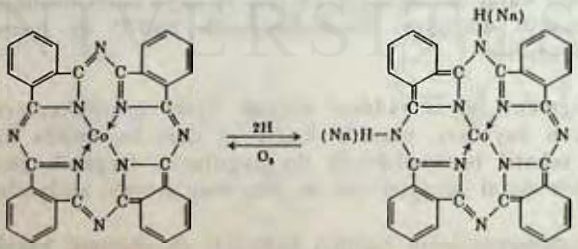
Ftalosiyaninlerin sulfonik asidi klorürleri de aminlerle muamele edildiğinde parlak renkli boyarmaddeler ele geçer. Bunlar, sülfonamid yanında amonyum sulfonat grupları da içerirler. Alkol ve glikol–eterde çözündürülerek şeffaf laklar, plastikler, tükenmez kalem mürekkepleri ve tahta boyaları yapılabilir.

Ftalosiyanin sülfoklorürlere aminler yerine sübstitüe salisilik asid eklenirse kromla kompleksleşebilen maddeler izole edilebilir. Bunlar büro malzemeleri boyanmasında kullanılırlar.

FTALOSİYANİNLERİN TEKSTİLDE KULLANILIŞI

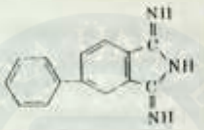
Cu–ftalosiyaninlerin sülfolandırılması ile suda çözünebilen ve ftalosiyaninler adı ile bilinen bir boyarmadde sınıfı oluşturulmuştur. Bunlar disülfonik asid sodyum tuzları olarak selüloza karşı sübstantif (direkt) boyarmadde olarak kullanılırlar.

Bazı ftalosiyaninler ise küpe boyarmaddesi olarak kullanılırlar. Örneğin Co-ftalosiyaninin redüksiyon ürünü, bazik çözeltide selülozik elyafa karşı yüksek affiniteye sahiptir. İndirgeme–yükseltgeme reaksiyonu aşağıda gösterilen bu tür boyarmaddelere bir örnek olarak Indanthren Brillant Blue 4G (C.I.Vat Blue 29) u verebiliriz. (Formül VIII.7) Selülozik elyafın yeşilimsi–mavi renge boyanması ve baskısında kullanılır. Işık ve yıkama haslığı yüksektir.



Formül VIII.7

Ftalosiyanin boyarmaddeleri tekstilde inkişaf boyarmaddeleri olarak da kullanılmaktadır. Bir ön kondensatın (Ftalosiyanin öncüsü de denilebilir) elyaf içinde ftalosiyaninin bakır veya nikel tuzları ile reaksiyonundan metal kompleksi şeklindeki pigmentin oluşturulması işlemine dayanır. Bu tip boyarmaddelere Ftalogen boyarmaddeleri adı verilir, boyama ve baskıda kullanılır. Color Index'de Ingrain adı ile geçen bu sınıfa bir örnek olan Phtalogen Brillant Green IFFB (C.I.Ingrain Green 3) boyarmaddesinin öncü bileşiğinin formülü aşağıda verilmiştir.(Formül VIII.8)



Formül VIII.8

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM IX

IX. KARBONİL BOYARMADDELERİ

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere *"karbonil boyarmaddeleri"* adı verilir. İndigo ve antrakinon yapısın da olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formüllerini Formül IX.1 deki şekilde gösterebiliriz.



Formül IV.1

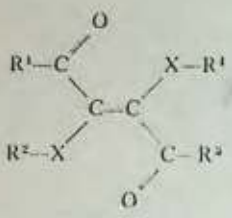
Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorbsiyonlar meydana getirebilir. Örneğin, antrakinona 1– , 1,4 – ve 1,5 – yerlerinde elektrondonör grupların katılmasıyla görünür alanda absorbsiyon yapan bileşikler elde edilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin çok karmaşık yapıda olmasına karşın, 1,4-difenilamino antrakinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorbsiyona sahiptir.

IX. 1. İNDİGO BOYARMADDELERİ

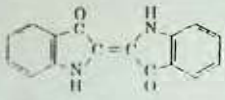
Bütün indigo boyarmaddeleri doğal kaynaklardan elde edilen mavi renkli indigo boyarmaddesinden (Formül IX.2) türemiştir.

Bunların kimyasal yapısı genel olarak Formül IX.3 deki gibi gösterilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IX.3



Formül IX. 2



Formül IX.4

Burada X=NH ise indigo, X=S ise tiyoindigo (Formül IX.4), X=O ise oksoindigo türevleri söz konusudur.

Yapılan araştırmalara ve MO hesaplamalarına göre yukarıda gösterilen yapı, halka içermese de indigonun tipik karakteristiklerine sahiptir. Ancak teknik önemi olan indigo boyarmaddelerinin hepsinde R_1 ve R_2 (veya R_3 ve R_4) bir aromatik halka sisteminin parçasıdır. Bunun değişik sebepleri vardır.

1. R_1 ve R_2 (veya diğerleri) bir aromatik halkanın bileşenleri olduğunda, indigo boyarmaddelerinin sentezi oldukça basittir. Buna karşılık, R'lerin H ve X'in NH olduğu en basit indigo ana bileşiğini elde etmek olanaksızdır.

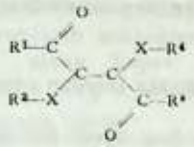
2. Aromatik sistemler karbonil grubu ile konjugasyonu ve böylece substrata karşı affiniteyi sağlar.

3. Halka içermeyen bileşiklerin absorbsiyon spektrumları bir hipsokromik kayma gösterirler. Bu kayma R_1 ve R_2 sübstitüentlerinin sterik engellemeleri sonucu bileşiklerin düzlemselliğinin bozulmasındandır.

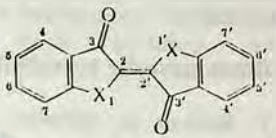
İndigoid boyarmaddelerinin kimyasal yapıları ya X grubuna veya simetri durumuna göre sınıflandırılır. İndigoid bileşikler yalnız bir elektron donör X'e sahipse veya farklı elektron donör gruplar taşıyorsa asimetrik indigoid bileşikler olarak isimlendirilirler.

X-ışını analizleri ve spektroskopik ölçümler, indigonun çözeltide ve kristal şeklinde trans-konfigürasyonunda olduğunu göstermektedir. (Formül IX.5 ve 6).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Formül IX.5.



Formül IX.6

Tiyo– ve okso–indigo bileşikleri ile N–sübstitüe indigo türevlerinin aksine indigonun cis-şeklini (Formül IX.7) geliştirmek mümkün değildir. Çünkü NH··· O=C hidrojen bağlarının trans şekli enerjetik olarak en uygundur. X-ışını diagramları katı haldeki indigonun birbirleriyle hidrojen bağları oluşturduğunu ve her molekülün dört indigo molekülü ile sarılı olduğunu göstermektedir.



Formül IX.7

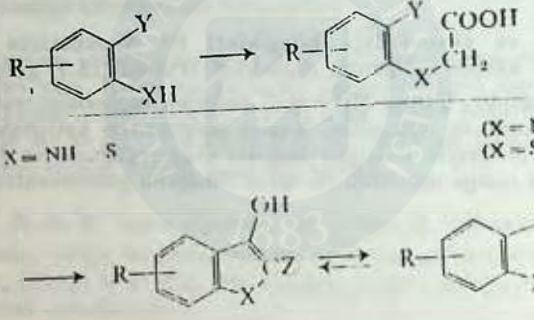
İndigo, non-polar çözücülerde 10^{-5} –10^{-6} mol/l lik konsantrasyonlarda çözünür. Çözeltiler, indigo monomer halde ise kırmızıdan magentaya giden renklerdedir. Assosiye halde ise polar çözücülerde çözünür ve çözelti mavi renklidir. Bu farklı renkler solvatokromi ve assosiyasyondan ileri gelir. [solvatokromi: p-elektronlarının, proton veren bir çözelti ile karşılıklı etkileşiminden dolayı, absorbsiyon bandlarının, çözücünün polarlığının artması ile kısa dalga boylarına kaymasından ileri gelir. (negatif solvatokromi). Assosiyasyon ise çözücünün polaritesinin bir fonksiyonudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yirminci yüzyılın ilk yarısında sayısız denecek derecede asimetrik ve simetrik indigo ve tiyoindigo türevinin boyarmadde olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu araştırmaların bir sonucu olarak günümüzde indigo boyarmaddeleri için en az otuz sentez yöntemi bilinmektedir.

Bütün sentezler temelde iki ayrı basamakta cereyan eder.

1- Benzen ve naftalen türevlerine beş üyeli bir halkanın bağlanması ile indoksil veya tiyoindoksil elde edilir.



2- İki mol indoksil veya tiyoindoksil, simetrik bir boyarmadde vermek üzere oksidlenerek bağlanırlar.



2 İndoksil veya tiyoindoksil

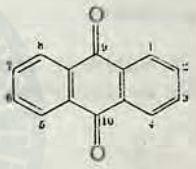
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IX. 2 ANTRAKİNON BOYARMADDELERİ

Karbonil boyarmaddelerinin temel yapısına sahip antrakinon (Formül IX.8) hafif sarı renklidir. Absorbsiyon bandı, (λ max: 327 nm) uzak UV den görünür alana doğru uzanır. Çok basit elektron donör grupların antrakinon bileşiğine bağlanması ile absorbsiyon görünür alana kayar. Elektron donör grupların kuvveti OH< NH_2 < NR_2 < NH Ar şeklinde değişirken absorbsiyon da uzun dalga boyuna kayar.

Sübstitüent	λ mak (nm)
1- hidroksi	405
1-amino	465
1-metilamino	508
1-hidroksi, 4-amino	520
1,4-diamino	550
1,5-diamino	480
1,4,5,8-tetraamino	610
1,4-dianilino	620

Tablo IX.1



Formül IX.8

Bu basit sübstitüe bileşikler ya doğrudan doğruya boyarmadde olarak veya polisiklik karbonil bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.

Sübstitüentlerin yerleri yalnız absorbsiyon bandına değil diğer özelliklere de etki eder. Örneğin, karbonil grubu ile sübstitüent arasında H-bağı oluşumundan dolayı, dispersiyon boyarmaddelerinde süblimasyona dayanıklılık, substrata karşı affinite, ışık haslığı küpe boyarmaddelerinde ise küpeleme özellikleri belirlenir. Antrakinon türevlerinin β – yerinde hidroksil ve amino grubu içererek H-bağı oluşturanları, ∝ – yerinde sübstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır; güç süblimleşirler. Diğer taraftan molekül içi H-bağları karbonil grubunun asidliğini azaltır. Bu genellikle yıkama ve ışık haslıkları bakımından bir avantajdır. X-ışınları ile yapılan araştırmalar farklı hidroksi ve amino antrakinonlarda molekül içi ve dışı H-bağlarının kuvvetlerinin erime noktalarına yansıdığını göstermiştir. Molekül dışı H-bağları erime noktasını 100°C kadar arttırır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

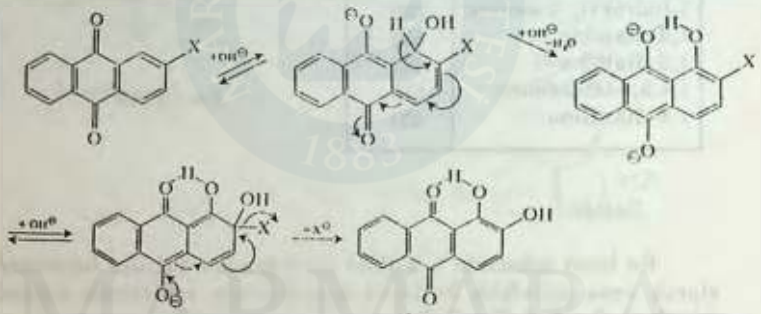
ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Antrakinon bileşiklerinin sentezi için pekçok yöntem vardır. Senelerden beri antrakinon çekirdeğinde meydana gelen reaksiyonlar ve denel koşulları bilinmekteyse de bu reaksiyonların yürüyüşü ve mekanizması tam olarak açıklanamamıştır.

Hidroksiantrakinonların elde edilmesi için üç yol vardır.

1- Ftalik asid ve sübstitüe benzen türevlerinden başlayarak halka kapanması ile sonuçlanan Friedel Crafts reaksiyonu ile doğrudan sentez yöntemi.

2- Sübstitüe antrakinonların KOH etkisi ile reaksiyonundan alizarin ve türevlerinin sentez yöntemi.



Alizarin

3- Antrakinon çekirdeğindeki H atomlarının hidroksil grubu ile asidik ortamda yer değiştirmesiyle gerçekleşen sentez yöntemi.

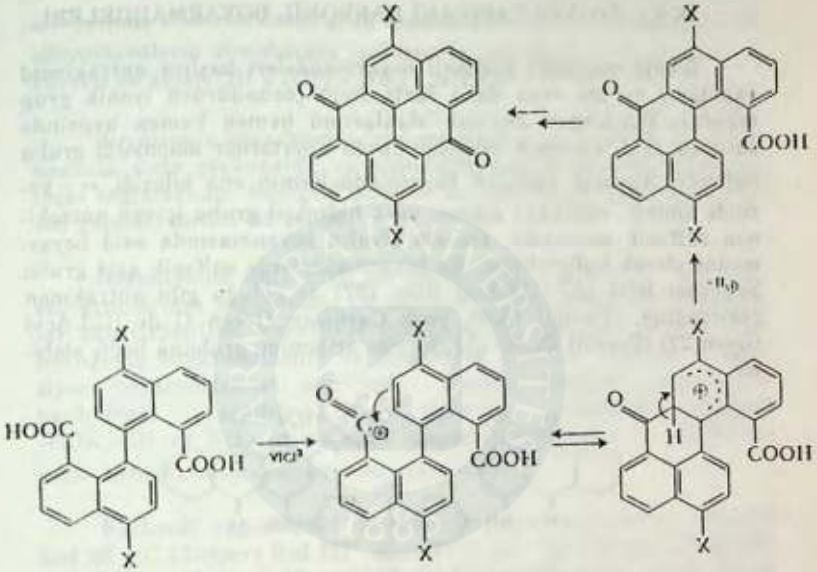
Bu yöntemde seçilen yükseltgen madde sübstitüsyonun yerini belirler. Kuvvetli yükseltgenler (MnO_2, PbO_2) ile 1, 2 ve 4 de, oleum gibi daha zayıf yükseltgenlerle 1, 2,5 ve 8 de sübstitüsyon meydana gelir.

Aynı mekanizmalar, alkali ortamda $-NH_2$ grubunun bağlanması için de uygulanırlar.

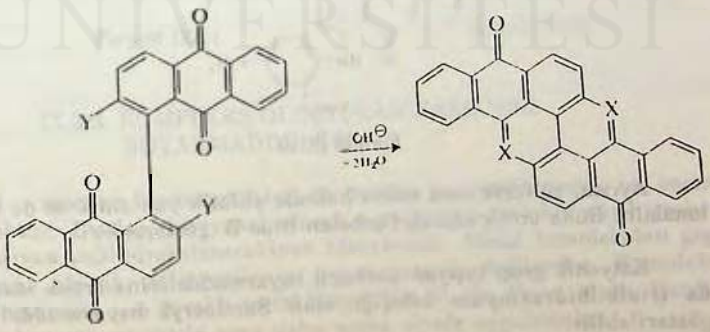
Antrakinoid yapıda polisiklik karbonil bileşikleri ise iki ayrı yöntemle elde edilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1- Açilyum iyonlarının Friedel Crafts reaksiyonu ile halka kapanmasından;



2- Aktifleşmiş C atomu üzerine nükleofilik grupların etkisi ile halka kapanması yaparak elde edilirler.

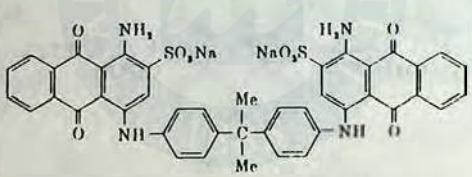


MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

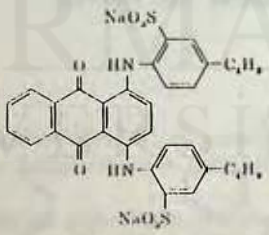
IX.3 KARBONİL BOYARMADDELERİNİN UYGULAMADA KULLANILMALARI

IX.3.1 İYONİK YAPIDAKİ KARBONİL BOYARMADDELERİ

İyonik yapıdaki karbonil boyarmaddeleri başlıca antrakinoid yapıdadır ve bir veya daha fazla suda çözündürücü iyonik grup taşırlar. Bunlardan anyonik olanlarının hemen hemen hepsinde sülfonik asid, katyonik olanlarında da kuarterner amonyum grubu bulunur. Anyonik karbonil boyarmaddelerinin ana bileşiği, α – yerinde amino-, sübstitüe amino- veya hidroksil grubu içeren antrakinon sülfonik asidlerdir. Protein elyafın boyanmasında asid boyarmadde olarak kullanılırlar. Bu boyarmaddelerde sülfonik asid grubu Supranol Blue GG (C.I.Acid Blue 127) de olduğu gibi antrakinon çekirdeğine, (Formül IX.9), veya Carbolan Green G de (C.I.Acid Green 27) (Formül IX.10) olduğu gibi arilamino grubuna bağlı olabilir.



Formül IX.9



Formül IX.10

Ayrıca, sülfürik asid esteri halinde alifatik yan zincirde de bulunabilir. Buna örnek olarak Carbolan Blue B gösterebiliriz.

Katyonik grup taşıyan karbonil boyarmaddelerine örnek olarak da trialkilhidrazinyum bileşiği olan Sandocryl boyarmaddeleri gösterilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

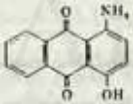
IX.3.2. DİSPERSİYON KARBONİL BOYARMADDELERİ

Günümüzde kullanılan dispersiyon boyarmaddelerinin % 25 i α - yerinde elektron donör grup taşıyan antrakinon bileşikleridir. Bu sübstitüentlerin absorbsiyon spektrumlarına etkisi elektron donörün kuvveti ile artar: OH < NH_2 < NR_2 < NH Ar.

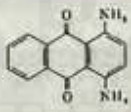
Bir dispers boyarmadde için optimum yapı, boyama işlemi esnasında suda çözünürlük ve hidrofobik özellik arasında ideal bir ilişki sağlamalıdır. Bununla beraber, bu özelliklerin çoğunu gerektiren yapılar, birbiri ile çelişir.

İstendiğinde suda zayıf bir çözünürlük, moleküle β – hidroksietil gruplarının bağlanması ile sağlanır. Suda çözünürlük veren polar sübstitüentler, genellikle süblimleşme haslığını arttırır. Işık haslığı da boyarmaddenin ve substratın yapısına bağlıdır. Dispersiyon boyarmaddeleri için ışık haslığı, karbonil gruplarının bazikliğinin azaltılması ile sağlanır. Baziklik, halojen –COR,–CN ve NO_2 gruplarının moleküle sokulması ve moleküller arası H-bağlarının oluşumu ile azaltılabilir.

Karbonil yapısındaki dispersiyon boyarmaddelerine Duranol Red 2B (C.I.Dispers Red 15) (Formül IX.11) ve Duranol Violet 2R (C.I. Dispers Violet 1) (Formül IX.12) boyarmaddelerini örnek olarak verebiliriz.



Formül IX.11



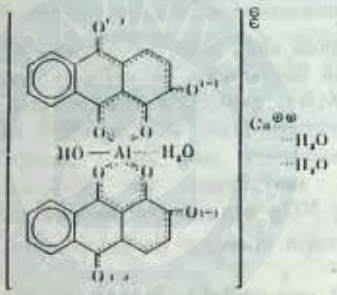
Formül IX.12

IX.3.3. KOMPLEKS OLUŞTURAN KARBONİL BOYARMADDELERİ

Mordan boyarmaddeleri de denilen bu sınıfın pratik bir önemi yoktur. Bunlar, kimyasal olarak o-yerlerinde iki hidroksil grubutaşıyan polihidroksiantrakinon türevleridir. Metal kompleksleri pigment olarak polipropilenin boyanmasında kullanılır. Kompleks oluşturmak için gerekli metal katyonları Ni, Co, Cr ve Al dir. Bunlar ya boyama sırasında veya daha sonra elyafa uygulanırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ İLAHİYAT FAKÜLTESİ

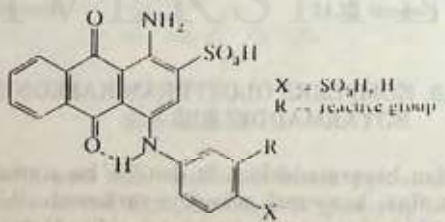
Bu sınıf boyarmaddelerin en önemlileri, doğal boyarmaddeler (kök boyaları) dir. Bunların ana renk verici maddesi alizarindir (C.I.Mordan Red 11). Farklı mordanlarla kullanılır. Al^{3+} ile kırmızı, Fe^{2+} ile koyu mor, Fe^{3+} ile kahverengi – siyah, Sn^{2+} ile kırmızı – mor, Sn^{4+} ile mor, Cr^{3+} ile kahverengi – mor tonlar meydana getirir. Eskiden büyük önemi olan Türk Kırmızısı yönteminde, uzun ve karmaşık işlemlerle yüksek haslıkta kırmızı tonları pamuk üzerinde alizarin ile Al–Ca mordanı kullanılarak elde ediliyordu. Türk kırmızısındaki alizarin lakının yapısı (Formül IX.13) de görülmektedir.



Formül IX.13

IX.3.4. REAKTİF BOYARMADDELER

Karbonil grubu içeren reaktif boyarmaddelerin çoğu bromoaminoantrakinon ve türevleridir.



Formül IX.14

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IX.3.5. KÜPE BOYARMADDELERİ

Küpe boyarmaddeleri pratik olarak suda çözünmeyen, fakat indirgeme ile (küpeleme) sulu alkali çözeltide çözünebilen bir bileşiğe (leuko şekli) dönüştürülebilen renkli karbonil bileşikleridir. Havada yükseltgenerek yeniden orijinal boyarmaddeye dönüşür.

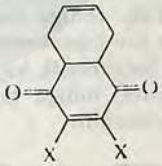
Günümüzde kullanılan bütün küpe boyarmaddeleri karakteristik grup olarak uçlarda iki keto grubu ile bir konjuge çift bağ zinciri içerir. Formül IX.14

$$O=C\left(-C=C\right)_n C=O \underset{\text{yük.}}{\overset{\text{ind.}}{\rightleftarrows}} {}^{-}O-C\left(-C=C\right)_n C-O^{-}$$

Her iki karbonil grubu, indigoid boyarmaddelerde etilen grubuna göre trans (Formül IX.15) antrakinon türevi siklik bileşiklerde ise polien sistemine göre cis (Formül IX.16) şeklindedir.



Formül IX.15



Formül IX.16

Bunların leuko türevlerindeki dioller (leuko asidleri) suda çok az çözünür. Fakat hidroksil grupları enol karakterinde olduğundan asidiktir ve bazik ortamda çözünebilen enolatları vermek üzere disosiye olur.

Genellikle sodyum ditiyonit $Na_2S_2O_4$ bazik çözeltide indirgen olarak kullanılır.

$$S_2O_4^{2-} + 4\,OH^{-} + O=\underset{|}{C}-(CH=CH)_n-\underset{|}{C}=O \rightarrow$$

$$SO_3^{2-} + H_2O + {}^{-}O-\underset{|}{C}=(CH\text{-}CH)_n=\underset{|}{C}-O^{-}$$

Küpeleme işleminin elektrokimyasal mekanizması oldukça karmaşıktır. Son yıllardaki araştırmalarda ditiyonit iyonu ile dengede olan $\dot{SO}_2$ radikalinin etkili olduğu ileri sürülmektedir.

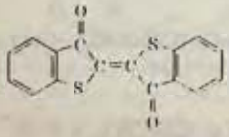
Küpe boyarmaddeleriyle boyama, sıcak (50-60°C), ılık (40-50°C) ve soğuk (25-30 °C) olmak üzere üç ayrı yöntemle yapılır. Bu üç farklı işlem boyarmaddenin yapısal özelliğinden ileri gelir. Sıcakta boyayan boyamaddelerin leuko anyonları planar yapıda büyük moleküllerdir. Bu sebeple selülozik elyafa karşı yüksek standard affiniteye sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda boyama dengesinin elyaf aleyhine olmasına rağmen yine de bu boyarmaddeler oldukça yüksek sıcaklıklarda uygulanır. Tuz ilavesi gerekmez. Yüksek sıcaklık difüzyon hızını arttırır. Böylece büyük boyarmadde assosiyatlarının oluşumu önlenir. Soğuk boyama yöntemine uygun olan boyarmadde ler küçük moleküllüdür. Leuko şekillerinin asosiyasyon dereceleri düşüktür, çok çabuk difüzlenir ve düşük standard affiniteye sahiptir. Bunlar mümkün olan en düşük sıcaklık ve en yüksek iyonik kuvvette boyanmalıdır. Ilık boyayan boyarmaddeler bu iki özellik arasında kalanlardır.

Kural olarak, indigo türevlerinin küpelenmesi absorbsiyon spektrumlarında bir hipsokromik kaymaya, antrakinon türevlerinin küpelenmesi ise batokromik kaymaya sebep olur. Pekçok küpe boyarmaddesinin aksine, indigo boyarmaddelerinin çoğu, zayıf alkali koşullarda küpelenebilir.

Asimetrik indigo, tiyoindigo ve halojenli indigo türevlerinde affinite daha büyüktür.

Basit küpe boyarmaddelerinin çoğu, açilaminoantrakinonlardır. Sarı, turuncu ve kırmızı-mor renklerde olan bu boyarmaddelerin 1,4- ve 1,5- sübstitüe olanları teknik bakımdan en önemlileridir.

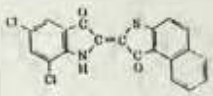
İndigonunu mavi bir küpe boyarmaddesi olmasına karşılık Thioindigo Red B (C.I. Vat Red 1) kırmızıdır. (Formül IX.17)



Formül IX.17

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asimetrik indigoid boyarmaddelere bir örnek olarak Indanthren Printing Brown R (C.I. Vat Brown 42) boyarmaddesini gösterebiliriz. Formül IX.18

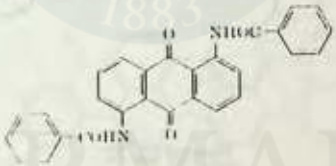


Formül IX.18

Günümüzde ticari olarak kullanılan ikiyüzün üstünde antrakinoid boyarmadde vardır. Bunlar çok değişik kimyasal yapılar gösterirler. Aşağıda bu boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmalarını ve ticari ürünlerin birer örneği verilmiştir.

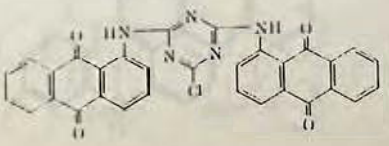
1-KARBOSİKLİK ANTRAKİNOİD BOYARMADDELER

a) *Açilaminoantrakinonlar*, antrakinoid boyarmaddelerin en basit olanlarıdır. Örnek olarak Indanthren Yellow GK (C.I. Vat Yellow 3) ü verebiliriz. Formül IX.18



Formül IX.19

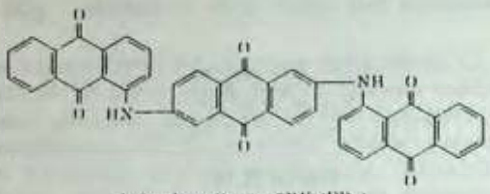
b) *Triazinilaminoantrakinonlar*. Reaktif klor atomu içeren bu boyarmaddelere örnek, Cibanon Orange 6R (C.I.Vat Orange 18) dir. Formül IX.20



Formül IX.20

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

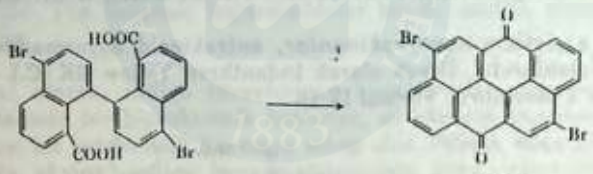
c) *Antrimidler.* Bu sınıfa örnek olarak Indanthren Orange 7 RK (C.I. Vat Red 48) boyarmaddesi gösterilebilir.Formül IX.21



Indanthren Orange 7RK (FBy)

Formül IX.21

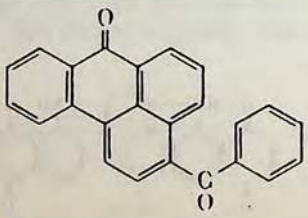
d) *Antantronlar.* Indanthren Brillant Orange RK (C. I. Vat Orange 3) bu sınıfın en önemli örneğidir. Formül IX.22



[117]

Formül IX. 22

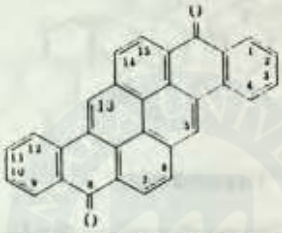
e) *Dibenzopirenkinonlar.* İpek ve naylona da uygulanabilen Indanthren Golden Yellow GK (C.I. Vat Yellow 4) bu sınıftandır. Formül IX.23



Formül IX.23

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

f) *Pirantronlar.* Bu sınıf boyarmaddelere örnek olarak Indanthren Gold Orange G (C.I. Vat Orange 9) boyarmaddesi gösterilebilir. Formül IX.24



Formül IX.24

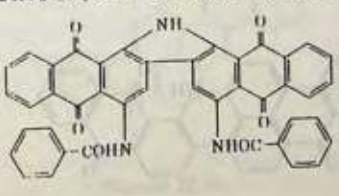
g) *Dibenzantronlar.* Mor, mavi ve yeşil renklerde olan bu sınıfın üyelerinden biri de Caledon Jade Green XBN (C.I. Vat Green 1) dir. Formül IX.25



Formül IX.25

2- HETEROSİKLİK ANTRAKİNOİD BOYARMADDELER

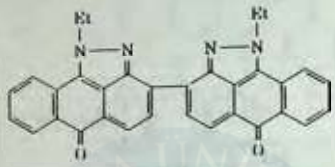
a) *Antrakinonkarbazoller.* Değişik renkler içeren bu sınıfa bir örnek Indanthren Olive R (C.I. Vat Black 27) dir. Formül IX.26



Formül IX.26

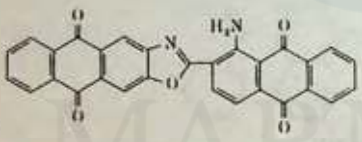
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b) *Pirazoloantronlar.* En basit üyesi Indanthren Rubine R (C.I. Vat Red 13) dür. Formül IX.27

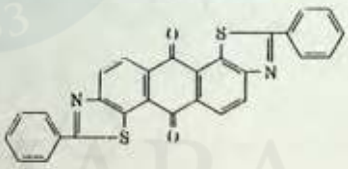


Formül IX.27

c) *Antrakinon-oksozoller ve tiyazoller.* Bunlardan birincilere örnek olarak Indanthren Red FBB (C.I. Vat Red 10) u (Formül IX.28), tiyazollere örnek olarak da Anthra Yellow GC (C.I. Vat Yellow 2) yi (Formül IX.29) gösterebiliriz.

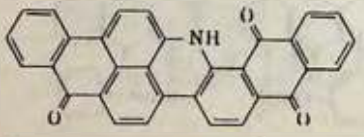


Formül IX.28



Formül IX.29

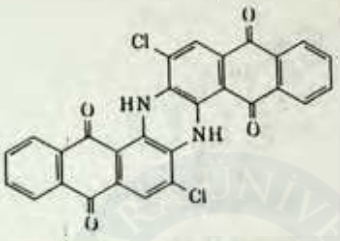
d) *Benzantronakridinler.* Işık haslığı çok yüksek bir boyarmadde olan Indanthren Olive Green B (C.I.Vat Green 3) bu sınıfa bir örnektir. (Formül IX.30)



Formül IX.30

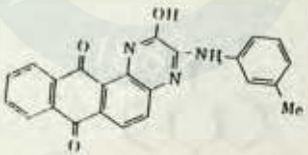
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

e) *Antrakinonazinler.* Indanthren Blue BC (C.I. Vat Blue 6) boyarmaddesi verilebilir. (Formül IX.31)



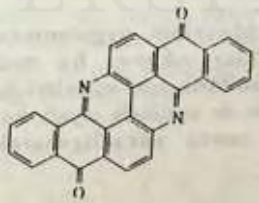
Formül IX. 31

f) *Pirazinoantrakinonlar.* Bunlara örnek olarak Indanthren Brillant Scarlet RK (C.I. Vat Red 40) boyarmaddesi verilebilir. (Formül IX.32)



Formül IX. 32

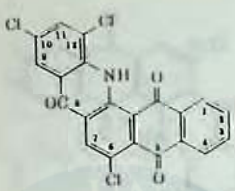
g) *Flavantronlar.* Indanthren Yellow G (C.I. Vat Yellow 1 önceleri Flavanthrene ticari adı ile de satılmaktaydı. (Formül IX.33)



Formül IX.33

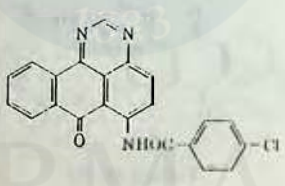
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

h) *Antrakinonakridonlar.* Akridon halkası içeren boyarmaddelere örnek Indanthren Red Violet RRK (C.I. Vat Violet 14) dür. (Formül IX.34)



Formül IX.34.

i) *Antrapirimidinler.* Yalnız sarı renklerde az sayıda üyesi olan bu sınıfa örnek olarak Indanthren Yellow 7 GK (C.I. Vat Yellow 29) verilebilir. Formül IX.35



Formül IX.35

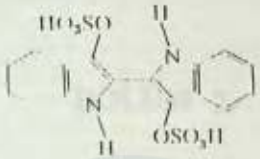
IX.3.6. ÇÖZÜNÜR KÜPE BOYARMADDELERİ

Küpe boyarmaddelerinin uygulanması, küpeleme işlemleri nedeniyle ek zorluklar çıkarır. Bu nedenle bunların leuko bileşikleri, dayanıklı sülfürik asid esterleri halinde üretilerek pazarlanabilir. Bu ürünlerin de selülozik elyafa karşı affinitesi vardır. Elyafa emdirildikten sonra yükseltgenerek ana boyarmaddeye dönüştürülürler.

İndigoid boyarmaddelerin ana bileşiği olana indigo, piridindeki çözeltisinde kloro sülfonik asid ile reaksiyona sokulup, disülfürik asidesteri disodyum tuzuna dönüştürülür. Bu şekilde elde edilen Indigosol O (Formül IX.36) suda kolayca çözünen ve selüloza affinitesi

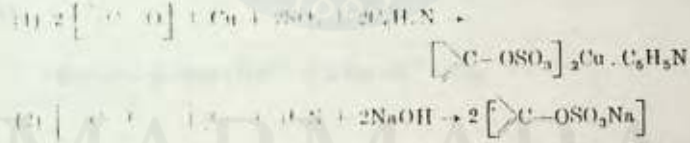
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olan bir boyarmaddedir. Zayıf asidik banyolarda da yüne uygulanabilir. Yükseltgenmesi için asidik ortamda sodyum nitrit veya dikromatlar kullanılır.

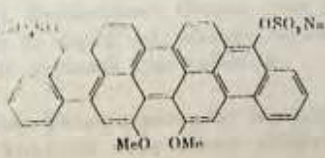


Formül IX.36

Antrakinoid boyarmaddeleri ise çözünür hale getirebilmek için, piridin çözeltisinde Cu, Fe, Zn gibi bir metal ve SO_3, klorosülfonik asid gibi bileşiklerden biri ile reaksiyona sokulur. Meydana gelen ara ürün, istendiğinde NaOH ile disülfürik asid ester sodyum tuzu haline getirilir.



Solubilen boyarmaddeleri adı altında pazarlanan bu boyarmaddelere örnek olarak C.I. Vat Green 1'i verebiliriz. (Formül IX.37) Selüloza karşı affiniteleri düşük olduğundan ancak renk şiddeti düşük olan boyamalarda kullanılırlar.



Formül IX.37

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM X

X. KÜKÜRT BOYARMADDELERİ

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler *kükürt boyarmaddeleri* olarak adlandırılır. Bm–S–S–Bm şeklinde sembolize edilebilir. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (··· –S–S–···), merkapto gruplarına (··· $-S^- Na^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri meydana gelir.

$$Bm–S–S–Bm + 2S^{=} \rightarrow 2\,Bm–S^- + S_2$$

Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir. Elyaf tarafından çekilebilirler. Elyafa çekilen monomer moleküller, yıkamadan sonra hava oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşürler. Bu davranışları ile küpe boyamaddelerine benzerler. Farkları kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise sodyum sülfür kullanılır.

Kükürt boyarmaddeleri ilk defa selülozlu organik atık maddelerin (odun talaşı, kepek v.b.) kükürtlü maddelerle ısıtılmasıyla elde edildi. (1873 Croissant, Bretonniere). Oluşan ürün kara, pis kokulu bir karışımdı. Cachou de Laval adı altında piyasaya sunuldu ve pamuğu alkali ortamda boyamak için kullanıldı.

Ancak 1893 yılında Vidal, o zamanlar yapıları bilinen bazı organik bileşikler ile kükürdü veya alkali sülfürleri ısıtarak ilk kükürt boyarmaddesi sentezini gerçekleştirdi. Böylece, bu konuda

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

diğer uygun bileşiklere uyarlanan hızlı bir çalışmayı da başlatmış oldu. Daha sonra birçok araştırmacı (Weinberg, Herz, Haas, Heinmann, Haddock) birçok kükürt boyarmaddesi sentezi yapmışlardır.

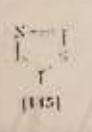
KÜKÜRT BOYARMADDELERİNİN YAPISI

Kükürt boyarmaddelerinin yapısı hakkında bugün bile kesin bilgilere sahip değiliz. Öncelikle sentez edilen ürünlerin birbirine benzer kompleks karışımlardan meydana gelmesi, ayrıca , bu karışımların amorf, kolloidal yapıda olmaları ve klasik çözücüler yardımıyla şimdiye dek çok saf olarak elde edilememeleri bunların yapılarının tam olarak ispatlanmasını güçleştirmektedir. Yapıları, –sentez yöntemlerinde olduğu gibi– iki sınıf altında incelenir.

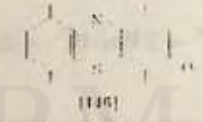
1- KURU İŞLEM KÜKÜRT BOYARMADDELERİ

Bu sınıf boyarmaddelerin çoğunun, araştırmacıların yaptığı incelemelerden tiazol halkası içerdiği öne sürülmektedir.

Genel olarak yapıda, aşağıda formülleri gösterilen tiyazol (Formül X.1),tiyazon (Formül X.2) ve tiyantren (Formül X. 3) halkaları içermektedir. Bunlar ve diğer aromatik çekirdekler disülfür bağları ile bağlanarak polimer yapı meydana getirir.



Formül X.1

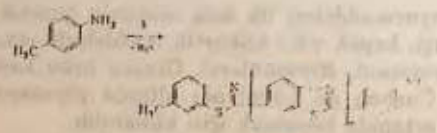


Formül X.2



Formül X.3

p–toluidin'in kükürt ile ısıtılarak eritilmesinden dehidrotiyo – p–toluidin elde edilir. Eğer ısıtma işlemi yüksek temperatürde yapılırsa, primulin bazları oluşur. (Formül X.4)

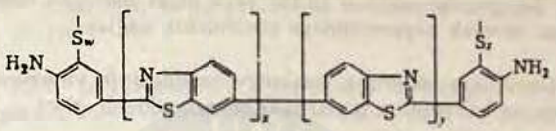


Formül X.4

n: 0 ise dehidro –p– toluidin, n:1 veya 2 ise primulin bazıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Immedial Gelb G (Formül X.5) tipik bir kuru işlem kükürt boyarmaddesidir. Dehidro-p-toluidin ve benzidin karışımının kükürt ile eritilmesinden elde edilir. Erimiş kütle suya dökülüp, içinden basınçlı hava geçirilirse formülü aşağıdaki yapıya uyan boyarmadde karışımları çöker. (Formül X.5)

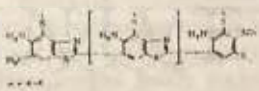


$x = 2 \quad y = 0 \quad w, z = 1$
$x = 2 \quad y = 0 \quad w = 0 \quad z = 1$
$x = 2 \quad y = 0 \quad w = 1 \quad z = 0$
$x = 2 \quad y = 2 \quad w, z = 1$

Formül X.5

Immedial Gelb G'nin dört ayrı bileşeni sentez edilmiştir. Bunların hesaplanan oranlardaki karışımı, koloristik olarak aynen Immedial Gelb G gibi davranış göstermiştir. Özellikle boyarmadde ile aynı haslık özelliklerine sahiptir.

Bu yapıdaki boyarmaddelere Immedial Orange C (Formül X.6) ve Immedial Licht Gelb GWL (Formül X.7) boyarmaddelerini gösterebiliriz.



Immedial Orange C

Formül X.6



Immedial Licht Gelb GWL

Formül X.7

Kuru işlem kükürt boyarmaddelerinin şimdiye kadar yapılan incelemelerinden çıkarılan yapısal karakteristikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

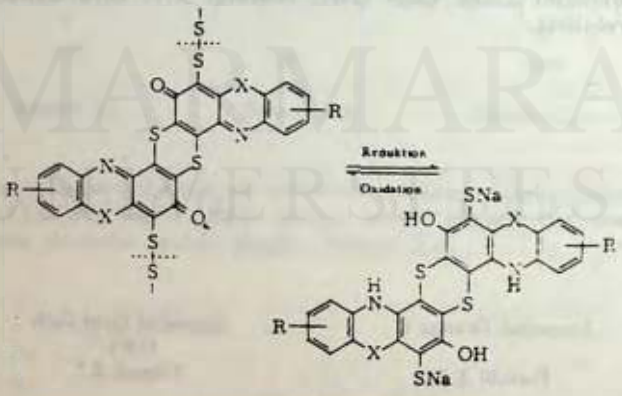
a) Aromatik yapılı başlangıç bileşikleri, yüksek moleküllü kromofor sistemlere kükürt tarafından tiazol halkası ile bağlanmıştır. Tiazol halkasının oluşumu, başlangıç bileşiğinde hem $-CH_3$ hem de $-NH_2$ gruplarının varlığı ile mümkün olur.

b) Boyarmaddenin halka sistemi, merkapto ve disülfür grupları içerir. Bu gruplar sodyum sülfür veya diğer indirgen maddelerle reaksiyon vererek boyarmaddeye çözünürlük sağlar.

Genellikle bu gruba, başlangıç maddesinin yapısına göre sarı, turuncu ve kahverengi tonlardaki boyarmaddeler girer.

2- ÇÖZÜCÜ İŞLEMLİ KÜKÜRT BOYARMADDELERİ

Bu boyarmaddelerde başlangıç maddesi olarak başlıca indofenol ve türevleri kullanılır. Ayrıca indoanilinler de kullanılmaktadır. Bunların leuko bileşikleri de başlangıç maddesi olarak seçilmektedir. Bundan başka fenazon, fenotiazon ve fenoksazon türevleri de bu amaçla kullanılan bileşiklerdir. Çözücü işlemli kükürt boyarmaddelere *kinonimin kükürt boyarmaddeleri* de denmektedir.Çözücü işlemli boyarmaddelere Formül X.8 de gösterilen yapıdaki bir molekülü temel örnek olarak verebiliriz.



Formül X.8

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Immedial Reinblau boyarmaddesinin formülü R: $-N(CH_3)_2$ ve X: S şeklinde yazılır. Bu boyarmadde grubu kinonimin yapısı sebebiyle küpe boyarmaddelere benzerlik gösterir. İndirgen maddelerle leuko şekline dönüştürüldüklerinde renk tonları değişir. İndirgen maddelerle yalnız kinonimin grubu değil, molekülün disülfür grupları da indirgenir ve sodyum tiyolat'a (–SNa) dönüşür. Bu reaksiyonla disülfür gruplarının parçalanması molekülü oldukça küçük parçalara ayırır.

Bu sınıf boyarmaddeler genellikle başlangıç bileşiğinin yapısına göre kırmızı, kahverengi, mor, mavi, yeşil ve siyah renklidir.

KÜKÜRT BOYARMADDELERİNİN SENTEZİ

Bu boyarmadelerin sınıflandırılması konusunda anlatıldığı gibi iki ayrı sentez yöntemi ile elde edilirler.

1- Başlangıç maddeleri elementel kükürt veya alkali polisülfür Na_2S_x ile karıştırılarak eritilene kadar ısıtılır. Bu yöntem genellikle yapısında nitro grubu bulunan boyarmaddeler için uygundur.

2- Başlangıç maddesi sodyum polisülfür ile uygun bir çözücü içinde geri soğutucu altında kaynatılır. Çözücü olarak su, etil, butil ve daha yüksek alkoller ve glikol-eter kullanılabilir.

X.1. PSEUDO KÜKÜRT BOYARMADDELERİ

Kullanım bakımından kükürt boyarmaddelere benzeyen pseudo kükürt boyarmaddeleri, boyarmadde özelliğine sahip ara ürün veya pigmentlere, –SH gruplarının katılması ile elde edilir. Başlangıç maddesi olarak bakır ftalosiyanin, perilentetrakarbonik asid, oksazin gibi bileşikler kullanılır ve parlak nüanslı boyarmaddeler elde edilir.

Merkapto grubunu moleküle bağlamak için aşağıdaki iki yöntem uygulanır.

1- Sülfonik asid bileşikleri önce sülfoklorüre dönüştürülürler. Daha sonra çinko veya demir ile tiyole indirgenirler.

2- Aminler diazolandırılarak tiyosiyanat ile diazonyum

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bileşiklerine çevrilirler. Bu ürünlerin sodyum sülfür ile indirgeme sırasında tiyosiyonato grupları tiyolatlara dönüşür.

IX.2. KÜKÜRT BOYARMADDELERİNİN KULLANIM ALANLARI

Genellikle pamuk boyacılığında, fiyatlarının ucuz ve uygulama yönteminin basitliği nedeniyle tercih edilir. Özellikle ucuz malzemelerin (iş elbiseleri, askeri malzeme ve kumaşlar, kord kumaşları, pamuk-poliester karışımları) boyanmasında kullanılır.

En eski tipi suda, seyreltik asidlerde ve organik çözücülerde çözünmeyen toz halinde amorf yapıda Immedial tipidir. Uygulama zorluğu nedeniyle sayıları son yıllarda iyice azalmış, ancak birkaç özel tipi ve siyah rengi kullanımda kalmıştır.

Bu nedenle kükürt boyarmaddeleri piyasada üç değişik ticari şekli ile bulunmaktadır.

1- *Dispersiyon oluşturabilen pigmentler* şeklinde:

Bir dispergatör ile pigment, birlikte öğütülerek elde edilir. Bu karışımlara ayrıca yeterli miktarda indirgen madde de eklenerek, dispersiyon haline geldiğinde yarı indirgenmiş şekli ile kullanılır.

2- *Sıvı karışımlar:*

Boyama için kafi miktarda sodyum sülfür içerirler ve kolayca uygulanabilirler.

3- *Bunte tuzları* (tiyosülfonik asid türevleri):

Boyarmaddenin S atomlarına sülfonik asid ester şeklinde bağlanarak tiyosülfonik asid esterleri elde edilir. Kükürt boyarmaddesinin sülfit veya hidrojensülfit anyonları ile reaksiyonundan elde edilir. $NaO_3S-S-Bm-S-SO_3Na$. İndirgenme gerekmeden suda çözünebilir. Alkali çözeltide elyafa affinite kazanır.

Kükürt boyarmaddeleri pamuğu orta ve koyu renk tonlarına boyamak (kahverengi, zeytin yeşili, lacivert, siyah) için kullanılır. Renk tonları çoğunlukla donuktur. Yaş haslıkları iyi, ışık haslıkları tatminkardır. Yalnız bazı sarı renkli boyarmaddelerin ışık haslıkları düşüktür. Indocarbon CL dışında bütün kükürt boyarmaddelerinin klor haslıkları kötüdür. Kükürt boyarmaddeleri asidlere karşı dayanıksızdır; H_2S vererek suda çözünmeyen bozunma ürünleri oluştururlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM XI

BOYARMADDELERİN EŞDEĞERLERİ VE COLOR INDEX'İN KULLANILMASI

Color Index, boyarmaddeler konusunu inceleyen ve bu konu üstünde çalışanlar için önemli bir başvuru kaynağıdır.

Color Index'in ilk baskısı 1924 de, ilk eki ise 1928 de yayınlanmıştır. 1930'lardaki ekonomik bunalım daha sonraki yeni baskıları engellemiştir. Bunu izleyen II.Dünya Savaşı nedeniyle de bu konu üzerindeki çalışmalar tamamiyle durmuştur. Savaşın bitiminde 1945 de yeni çalışmalara başlanılmış, ancak konunun genişliği nedeniyle 1956 yılında tamamlanabilmiştir. Günümüzde kullanılan kaynağın temeli olan bu baskı, 1956 yılında Society of Dyers and Colorists Bradford, UK ve American Association of Textile Chemists and Colorists, Lowel, Mass., USA işbirliği ile yayınlanmıştır.

Color Index'in 1956 baskısına ilk ek 1963 yılında yayınlanmış, daha sonraki ekler düzenli aralıklarla küçük yayınlar halinde dağıtılmıştır. 1971 de, 1976 da ve 1982 de yeni baskılar ve ekler yayınlanmıştır.

Boyarmaddeler hakkında tüm bilgileri kapsayan Color Index, üç bölümden ibarettir:

1. Bölüm: Bu bölümde satışa sunulan bir boyarmaddenin tüm ticari adları bulunur. ticari adlar yanında Color Index sisteminde ona verilen genel ad ("C.I. Generic name") de belirtilir. Örneğin, C.I. Direct Red 45 veya C.I.Vat Yellow 15 gibi. Bu genel adlar yanında yine Color Index sisteminin öngördüğü kimyasal yapı numarası ("C.I.Constitution number") da belirtilir. Konstitüsyon numaraları

beş rakamlıdır. Bu bölümde boyarmaddeler genel adlarına göre düzenlenir, teknik bilgiler verilir. Ayrıca kullanışlarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Boyarmaddelerin haslık özelliklerini ve temel bilgilerini de içeren bu bölüm, 1971 baskısı Color Index'in 1., 2. ve 3. cildlerinde bulunur.

2.Bölüm: Bu bölümde boyarmaddelerin kimyasal yapıları verilir. Boyarmaddeler ve pigmentler, yapıları ve konstitüsyonlarına göre C.I. konstitüsyon numarası altında sınıflandırılır. Bu bölümde ayrıca, boyarmaddenin ilk defa sentezini yapan şahıs veya firmanın adı belirtilir. Eğer boyarmadde imalatçısı, yeni çıkan boyarmaddenin konstitüsyonunu açıklamak istemiyorsa bu boyarmadde, 1. bölümde yazılmasına rağmen 2. bölümde yer almaz. 2. bölüm 1971 baskısı Color Index'in 4. cildini oluşturur.

3.Bölüm: Bu bölüm indeks halinde boyarmaddelerin ve pigment- lerin kısaltılmış adlarını, üreticilerinin listesini, haslık değerlerini, patent indeksini içerir. Ayrıca kullanılagelen veya kullanımdan kaldırılmış boyarmaddelerin ticari adlarını alfabetik olarak ve C.I. Genel ad sırasına göre düzenler. Color Index'in 3. bölümü 5. cildinde bulunur.

1-4. cildlere ait ek bilgiler ile 1970-1974 arasında yayınlanmış yeni açıklanan konstitüsyonlar, bunların C.I. genel adları, ürünler hakkında yeni teknik bilgiler 1976 baskısı olan 6. cildde toplanmıştır. 1982 yılında 1-4. cildlerle 6. cilde ek bilgiler içeren 7. cild basılmıştır. Bu cild 1974-1980 arasında kazanılan bilgileri içermektedir.

Color Index'in nasıl kullanıldığını aşağıdaki bir örnekle gösterelim:

Caledon Jade Green boyarmaddesinin eşdeğerlerini, hangi firmalar tarafından üretildiğini öğrenmek için indeksleri içeren 5. cilde başvurulur. Bu cildde caledon adı altında dört ayrı boyarmadde listelenmiştir. Sayfa 5362 de bu boyarmaddelerin genel adları ve konstitüsyon numaraları da verilmiştir.

Caledon Jade Green 3BW	Vat Green 4	C.I.59835
Caledon Jade Green 2G	Vat Green 2	C.I.59830
Caledon Jade Green XBN	Vat Green 1	C.I.59825
Caledon Jade Green XN	Vat Green 1	C.I.59825

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aynı cildde bu boyarmaddeleri hangi firmaların ürettiği de belirtilmektedir.

Bu boyarmaddeler için daha fazla bilgi 3. ve 4. cildlerde bulunur. 3. cildde sayfa 3795 de Vat Green 1 ve 2 için, sayfa 3796 da da Vat Green 4 için boyama özellikleri, uygulama yöntemleri, haslık dereceleri, ne tür lifler için uygun oldukları belirtilmektedir. 4. cildde ise 4529 sayfada konstitüsyon numaralarına göre sentez yöntemleri, kimyasal yapıları ve özellikleri, keşfeden firmalar ve patentleri verilmektedir.

Böylece Color Index yardımıyla adı, konstitüsyonu veya bir başka bilgisi alınan boyarmaddenin tanınması ve eşdeğerleri hakkında tüm bilgiler elde edilmiş olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

Allen,R.L.M., Color Chemistry. Pitman Press (1971).

Beyer,H., Lehrbuch der Organischen Chemie. S.Hirzel Verlag (1976)

Bird, C.L., Boston,W.S., The Theory of Coloration of Textiles. Dyer Company Publication Trust (1975)

Kratzer, W., Peichert, R., Farbstoffe. Quelle and Meyer (1981)

Özcan, Y., Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği. İst. Üniv. Yayınları (1978)

Peters, R.H., Textile Chemistry Vol.III. Elsevier Sceintific Publishing Comp. (1975)

Rath, H., Lehdbuch der textilchemie. Springer Verlag (1972)

Rys.P., Zollinger, H., Fundementals of the Chemistry and Application of Dyes. Wiley-Interscience (1972)

Rys, P., Zollinger, H., Farbstoffchemie. Verlag Chemie, Weinheim (1982)

Seyhan, M. Organik Boyarmaddeler. İbrahim Horoz Basımevi, İstanbul (1946)

Trotman, E.R., Dyeing and Chemical Technology of Textile Fiber. Charles Griffin Comp. Ltd. (1975)

Ullmanns, Encyclopädie der Technischen Chemie. 4. Auflage., Verlag Chemie, Weinheim 1979

Venkataraman K., The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press (1978)

Walls, H.J., Attridge G.G., Basic Photo Sceince. Focal Press (1977)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İNDEKS

A

absorbans 27
absorbsiyon eğrisi 24, 28
absorbsiyon spektrumu 25, 28
absorbsiyon yasaları 24
acid black *1* 55, 81
acid blue *127* 186
acid green *5* 161
acide green *27* 186
acid red *1* 68
acid red *66* 83
acid red *114* 82
acid red *42* 80
acid red *37* 80
acid red *88* 80
acid violet *19* 162
acid yellow *18* 80
acid yellow *25* 89
acid yellow *36* 79
acid yellow *42* 89
acid yellow *56* 83
acid yellow *75* 165
acid yellow *138* 80
acridin gelb 165
acil aminoantrakinon 191
additif yöntem 20
affinite 90
akridin 164
alizarin 11, 184
aminogelb E 132
amidonaftol braun 3G 133
amino -Gasidi 59
amino -Rasidi 63
amino trifenil metan 160
anilin -59
anilin moru 11
anilin siyahı 10
annulen 169
antantron 192
antibağ orbitalleri 42
antidiazotatlar 119
antrackinon 183
antrakinonakridon 196
antrakinonazin 195
antrakinon boyarmaddeleri 183
antrakinon karbazol 193
antrakinon nitro boyarmaddeleri 136
antrakinonoksazol 194
antrakinontiyazol 194
antrapirimidin 196
Anthra yellow GC 194
antrimid 192
anyonik azo boyarmaddeler 73
anyonik boyarmaddeler 47
anyonik gruplar 91
anyonik polimetin boyarmaddeleri AO 41
ara hal teorisi 38
arilmetin boyarmaddeleri 52, 155
asid boyarmaddeleri 49, 74
asid dink boyarmaddeleri 49, 75
asid süper dink boyarmaddeleri 75
atomik orbital teorisi 41
auramin O 164
aurin 162
aza annulen boyarmaddeleri 52, 169
aza köprüsü 155
azin boyarmaddeleri 167
azo boyarmaddeleri 52, 53
azo geranine 2G 68
azoik boyarmaddeler 51, 117
azo kenetlenmesi 56
azo nitro boyarmaddeler 134
azo pigment boyarmaddeler 125

B

bağ orbitalleri 42
bağsız elektron orbitalleri 41
basazol 114
basic brawn *1* 72
basic orange *1* 115
basic red *12* 145
basic violet *7* 145
basic violet *10* 165
basic volet *14* 162
basic yellow *2* 164
basic yellow *16* 133
bathokromik etki 75
bazik boyarmaddeler 49, 114 145
Beer yasası 26
benzantroakridin 194
benzaurin 162
benzidin 60
benzoid 37
benztiazol 109

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

beyaz ışık 14, 18
Bindschedler yeşili 166
Bismarck braon 11
Boniger asidi 59
boya 7
boyacı yöntemi 33
boyacı resedası 10
boyarmadde 7
brillant rosa 165
bunte tuzları 204

C

calcobound boyarmaddeleri 113
caledon jade green XBN 193
carbolan blue B 186
carbolan green G 186
celanthren echt gelb GL 134
cellitonecht gelb 2R 131
chlorazol bordeaux B 69
chromoxan reinblau B 162
cibacet gelb GL 131
cibanon orange 191
CIE 29, 31
cis azobenzen 55
citronin A 130
Cleve asidi 63
Color Index 55, 205

Ç

çivit otu 9
çözünür küpe boyarmaddeleri 196

D

dehidro-tiyo-p-toluidin 93
dehidro-p-toluidin 200
delokalizasyon 38, 39
deorlinbrillant blau R 164
diazo amino 120
diazo bileşeni 119
diazo hidroksit 58, 62
diazolandırma 57
diazonyum katyonu 58
diazonyum tuzu 57, 119
diazo sülfonat 120
diazotat iyonu 58, 62
dibenzantron 193
dibenzo-prenkinon , 192
dienil metan boyarmaddeleri 164
difenil polien 44
dikloro benzidin 60
dikloro triazinil 107
direkt boyarmaddeler 50, 90
direct black *4* 68
direct black *22* 97
direct blue *71* 71
direct blue *78* 96
direct brown 1A 70
direct brown *46* 71
direct brown *95* 99
direct green *6* 96
direct green *26* 99
direct orange *26* 95
direct orange *39* 97
direct red *1* 94
direct red *13* 69
direct red *23* 95
direct red *28* 94
direct red *81* 95
direct yellow *27* 93
direct yellow *28* 67
direct yellow *50* 97
disazo 48
disazo boyarmaddeleri 68
dispersiyon azo boyarmaddeleri 73 123
dispersiyon boyarmaddeleri 51
dispers red *15* 187
dispers orange *13* 69
dispers yellow *1* 131
dispers yellow *3* 131
dispers yellow *14* 131
dispers yellow *31* 146
dispers yellow *33* 131
dispers violet 1 187
drimaren 109, 110
duranol violet 2R 187
dissosiasyon 76, 123
Döbner viyole 161
duranol red 2B 187
düzlemsellik 91

E

egal 75
egalize asid boyarmaddeleri 75
eksite durum 41
ekstinksiyon 27
eliminasyon 112
enerji seviyeleri 41

F

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

F asidi 64
fenilen diamin 60
fenil-peri-asidi 63
fenolftalein 163
fenolik grup 91
fiziksel renk 13
fizyolojik renk 13
flavanthrene 195
flavantron 195
fluoren 164
fluoroscein 165
food green 2 162
formaldehid 100
fotoğrafçılık 146, 148
foton 16
fototropi 55, 56
ftalosiyanin 51, 173
fuksin 11, 162
fukson 162

G

gallosiyanin 167
geçirgenlik 27
globin 171
guanidin 100

H

H asidi 64
hem 171
hemisiyanin 140
hemoglobin 171
heptametin 155

I, İ

Immedial gelb G 201
immedial licht gelb GWL 201
Immedial orange C 201
Immedial reinblau 203
indanthren blue BC 195
indanthren brillant blue 4G 176
indanthren brillant orange RK 192
indanthren brillant scarlet RK 195
indanthren gold orange G 193
indanthren golden yellow GK 192
indanthren olive R 193
ındanthren olive green B 194
indanthren orange 7 RK 192
indanthren printing brown R 191
indanthren red FBB 194
indanthren red violet RRK 196
indanthren rubine R 194
ındanthren yellow G 195
indanthren yellow 7GK 196
indanthren yellow GK 191
indigo 9, 11 180
indigoid boyarmaddeler 180
indigosol 12
indigosol 0 196, 197
indocarbon CL 204
indol 64
indoksil 182
indulin 11
ingrain boyarmaddeleri 177
ingrain green 3 177
inkişaf boyarmaddeleri 51
izopren 146

J

J asidi 71, 68

K

K asidi 64
karbonil boyarmaddeleri 52, 179
karotin 45
karotinoidler 146
katılma reaksiyonu
katyon-aktif madde 100
katyonik azo boyarmaddeler 114
katyonik boyarmaddeler 48, 49, 114
katyonik gruplar 91
katyonik polimetin 140
kenetleme 121
kenetleme bileşeni 62
kenetleme reaksiyonu 61, 121
kırmız meşesi 9
kinoid 37
kinoksalin 19
kinon 91
kinonimin 166
kinonimin kükürt boyarmaddeler 202
kloro etil sülfon 111
klorofil 172
Koch asidi 59
kolorimetri 29
komplementer renk 18
kongo kırmızısı 94
koordinatif doymamışlık 37
kovalent bağ 102
kök boya 9
köprü bağları 103
kristal viyole 156

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kromatisite 31
kromatise koordinatları 31
krom boyarmaddeleri 84
kromlama 84
kromofor 34, 46
kromojen 34
ksanten boyarmaddeleri 164
kuarterner amonyum 100
kükürt boyarmaddeleri 11, 52, 199
küpe boyarmaddeleri 51,
küpeleme 190

L

lak 84
Lambert Bougier yasası 26
Lambert Bougier Beer yasası 26
L asidi 64
Laurent asidi 59
leuko asidleri 189
leuko bileşikleri 189
levafix 112
levafix E 109
lewis asidi 58
lewafix P 110
ligand 85

M

malahit yeşili 39, 156, 160
mauvein 11, 167
martius gelb 130
maxilon rot 2 GL 116
melamin 100
merikinoid teori 39
merosiyanin 142, 146
metakrom yöntemi 84
metal kompleks azo boyarmaddeler 51, 87
metilen mavisi 12, 168
metin 170
mezomeri 38
michler hydrol 164
migrasyon 75
MO 41
molar absorbans indeksi 26
molar ekstinksiyon katsayısı 26
molar sönüm katsayısı 27, 29
monoazo boyarmaddeleri 68, 79
monokloro triazinil 105, 106
monokromatik ışık 25
monokromatik kolorimetri 33
mordan blue 1 162
mordan boyarmaddeleri 50
mordan brown *33* 86
mordan red *7* 86
mordan red *11* 188
mordan yellow *1* 86
mordanlama 50
müreksid 142

N

naftilamin 63
naftilen diamin 60
naftion asidi 59
naftol AS 51, 117
naftol gelb S 130
naftol grün B 128
naftoller 117
naftol sülfonik asidler 64
naphtalene black 12 B 68
neonil druck braun 2 R 134
neutrogene 121
Nevile Winter asidi 64
nigrosin 11
nitro akridon 137
nitroanilin 57
p nitroanilin 39
nitro boyarmaddeler 127, 129
nitrosamin 57
nitroso 57, 58
nitrozolandırma 58
nitrozo boyarmaddeler 127
p nitrozo fenol 127
nitrozil iyonu 58
nitrozil sülfürik asid 57
nonametin 155
non-bonding 42
nötrosiyanin 142
nükleofilik addisyon 111
nükleofilik sübstitüsyon 103
nylomine gelb A-4R 135

O

oksazin boyarmaddeleri 167
oksindigo 180
oksokrom, 34 46
oksonol 141
optik yoğunluk 27

P

pentametin 155
peri asidi 59

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

permafix 112
phtalogen brillant green IFFB 177
pigment boyarmaddeler 52
pigment grün B 128
pigment 49, 52
pigment yellow *1* 125
pigment yellow *3* 125
pikrik asid 10
pirazino antrakinon 195
pirazolon antron 194
pridazon 109
pirimidin 109
pirol 64
polar gruplar 91
poliaza hemisiyaninler 141
poliaza metin boyarmaddeleri 145
poliaza siyaninler 141
polikondensasyon boyarmaddeleri 48
polimetin 52, 139, 143
porfin 170
premetalize 87, 99
primazin P 110
primer renk 20
primulin bazları 93, 200
procion boyarmaddeleri 108
procion H 108
procion M 108
pseudo kükürt boyarmaddeleri203
psikolojik renk 13
purpur 8

R

rapidazol boyarmaddeleri 120
rapid fast boyarmaddeleri 119
rapidogen boyarmaddeleri 120
rapidogen N 121
reactive orange *1* 108
reactive red *13* 108
reactive yellow *1* 108
reactive yellow *2* 108
reaktif boyarmaddeler 50, 102
reaktif grup 103
reactone 109
reatex 110
remazol 112
remazol D 112
renk 13
renk atlası 33
renklerin eklenmesi 20
renkli fotoğrafçılık 148
renklilik boyutları 31
renk ölçümü 29
renk teorileri 34
renk tonu çemberi 23
renk ve konstitüsyon 34
rezonans 38
rhodamine B 165
rosanilin 162
reseda 10

S

safran 10
sarranin T 167
saure fuchsin 0 162
sekunder renk 21
sensitizör 146
serilen gold gelb R FS /135
sevron gelb GL 133
siyanamid 100
siyanin 140, 43
sodyum ditiyonit 51
soledon 197
solvatokromi 181
solvent boyarmaddeler 126
solvent red *8* 126
solvent red *49* 165
solvent yellow *160*
spektrum 14, 20
spektrum locus 31
spektrofotometrik yöntem 29
stereo izomeri 55
stabilize diazonyum tuzları 121
streptosiyanin 140
substantif boyarmaddeler 50, 90
substantivite 90
subtraktif yöntem 20
sülfato etil sülfon 111
supranol blue GG 186

T

tamamlayıcı renk 18
tayf 20
tersiyer renk 23
tetrakis azo boyarmaddeleri 72
thio indigo red B 190
tiyantren 200
tiyazin 200
tiyazin boyarmeddeleri 167
tiyazol 200
tiyoindigo 180
tiyoindigo red B 190

tiyoindoksil 182
T kromoforlu 156
o-toluidin 60, 63
m toluidin 63p toluidin 59, 200
trans- izomeri 55
trans azobenzen 55
transmitans 27
triarik karbonyum 15
triazinil 98, 104
trifenil metan boyarmaddeleri 156
trikromatik kolorimetri 29
trizaso boyarmaddeleri 53, 70
tristimulus değeri 31
triazinil 98
tryptaflavin 165
Türk kırmızısı 9, 90, 188

U

undekametin 155
uyartılmış durum 41

V

vat black *27* 193
vat blue *6* 195
vat blue *29* 176
vat brown *42* 191
vat green *1* 193, 197
vat green *3* 194
vat orange *3* 192
vat orange *9* 193
vat orange *18* 191
vat red *1* 190
vat red *10* 94
vat red *13* 194
vat red *40* 195
vat red *48* 192
vat violet *14* 196
vat yellow *1* 195
vat yellow *2* 194
vat yellow *3* 191
vat yellow *4* 192
vat yellow *29* 196
vinil sülfon 111
vitamin A 146

W

Wurster kırmızısı 37

Y

Y krmoforlu 156

Z

Zwitter iyon 48, 50.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ISBN 975 - 400 - 024 - 7

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.

İstanbul - 1989