

BOYARMADDE KİMYASINDA YENİ GELİŞMELER

Yunus AKÇAMUR

E.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, KAYSERİ

ÖZET

Bilindiği gibi, boyar maddeler çok çeşitlidirler. Bunlar, renk verici gruplar olarak bilinen kromofor grupların durumuna göre, Polien'ler; Aromatik'ler ve yakın zamanlarda geliştirilen Polimetin'ler olmak üzere ayrılırlar. Böylece modern boyarmadde kimyası, eskiden beri bilinen türlerinden oldukça uzaklaşmıştır. Makalede Polimetin tipine örnek olan bazı boyarmaddeler, teorik ve deneysel verileriyle sunulmaktadır.

NEUERE ENTWICKLUNGEN BEI DER FARBSTOFFCHEMIE

ZUSAMMENFASSUNG

Wie man heute weiss, sind die Farbstoffe sehr verschieden. Je nach dem Aufbau der chromophoren Gruppen unterscheidet man zwischen den polyenischen-, aromatischen- und polymethinischen Farbstoffen. Polymethine wurden erst in der neueren Zeit entwickelt. Also die moderne Chemie der Farbstoffe wird sich immer weiter von den altebekanntnen Typen, wie Azofarbstoffe, Indigofarbstoffe oder Antrachinonfarbstoffen entfernen. In diesem Artikel wollen wir als Beispiel einige Farbstoffe von den Polymethin-Gruppe, mit den theoretischen und praktischen Daten vorstellen.

1- GİRİŞ

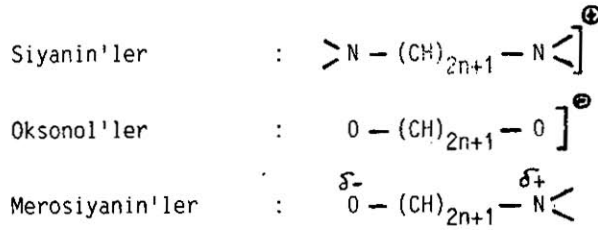
Derin renk veren organik bileşiklerin ışık absorpsiyonu, moleküldeki π -elektronlarının uyarılması ile meydana gelir. Konjugasyon dolayısıyla elektron konumlarının yarılması ortaya çıkar ve dolmuş en yüksek ile dolmamış olan en düşük elektron seviyeleri arasındaki enerji farkı, daha küçük ve bunun sonucu olarak absorplanmış ışık da uzun dalga boylu olur (Batokrom etki). Konjuge zincir ne kadar uzunsa, bileşik o kadar renkli görünür. Molekülün konjuge elektron sistemi kromofordur. Kromoforlar 1-Polien'ler, 2-Aromatik'ler, 3-Polimetin'ler olarak üç gruba ayrılırlar.

Polien'ler pratikte kullanılabilir boyarmaddeler değillerdir. Aromatikler türünde ise, çok sayıda bileşikler vardır. Fakat, bunlar da fevkâlâde iyi

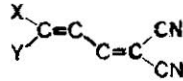
boyarmadde sayılmazlar. Buna karşılık, spesifik gruplarla kombine olarak çeşitli yapılar meydana getirmeleri söz konusudur. Meselâ: Azo-boyarmaddeleri, Nitroso-boyarmaddeleri, Di- ve triaril- karbonyum - boyarmaddeleri, Kükürt - boyarmaddeleri, Karbonil - boyarmaddeleri ve Annulen - boyarmaddeleri gibi. Son zamanlar ise, Polimetin - boyarmaddeleri üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış ve bu türde çok sayıda boyarmaddeler yapılmıştır.

2- TEORİK ESASLAR VE BAZI ÖRNEKLER:

Polimetin denilince 1,3,5,7,9 gibi tek sayıdaki =CH- veya =N- atomlarının bir zinciri akla gelir. Zincirin sonunda ekseriya azot veya oksijen yer alır. Bunlar da pozitif veya negatif yüklü olabilir.

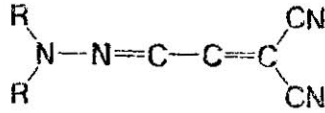


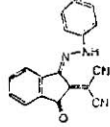
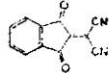
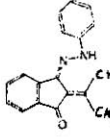
Bu Polimetin'ler yüksek delokalizasyon enerjisine sahip olup, genellikle renkli moleküllerdir. Renkliliklerine, ne Aromatik'ler ne de Polien'ler erişemez. Tablo 1 de Polimetin türünde olan ve Alliliden-malononitrilleri olarak tanımlanan boyarmaddeler görülmektedir. Bunlar endüstride kullanılan kıymetli boyarmaddeler olup, enteresandırlar. Ayrıca, bu türde patentli birçok ilaçlar, pestizidler ve polimerler de bulunmaktadır.



İlaçlar	Merck-Anlagen, Gmb H., Ger. Offen. 1.809.453 (25.6.1970)
Boyarmaddeler	Ger. (East) 54.366 (5.3.1967) Sandoz AG., Swiss. 492.759 (14.8.1970)
Pestizidler	Ciba AG., Fr. 1.517.178 (19.2.1970)
Polimerler	Lord Corp., Brit. 1.062.556 (22.3.1967)
Sentetik boyalar	Eastman. Kodak, US 3.384.489 (21.5.1968)

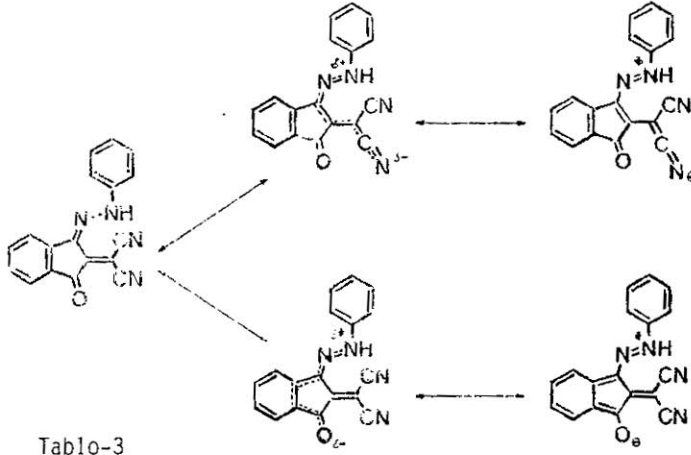
Eğer yukarıdaki formülde X ve Y substituentlerinin bağlı olduğu karbon atomu, Indandion-fenilhidrazon'un azot atomu ile yer değiştirdiğinde, koyu kırmızıdan menekşeye kadar bir boyarmadde olan Disiyanmetilen-1,3-indandion-monofenilhidrazon'u elde edilir. Tablo 2 de bu durum, yalnız sarı boyarmadde olan Disiyan-metilen-indandion ve Dimetil-metilen-indandion'un fenilhidrazon'u ile UV-Spektrumu yönünden karşılaştırılmaktadır [1,2,3,4].



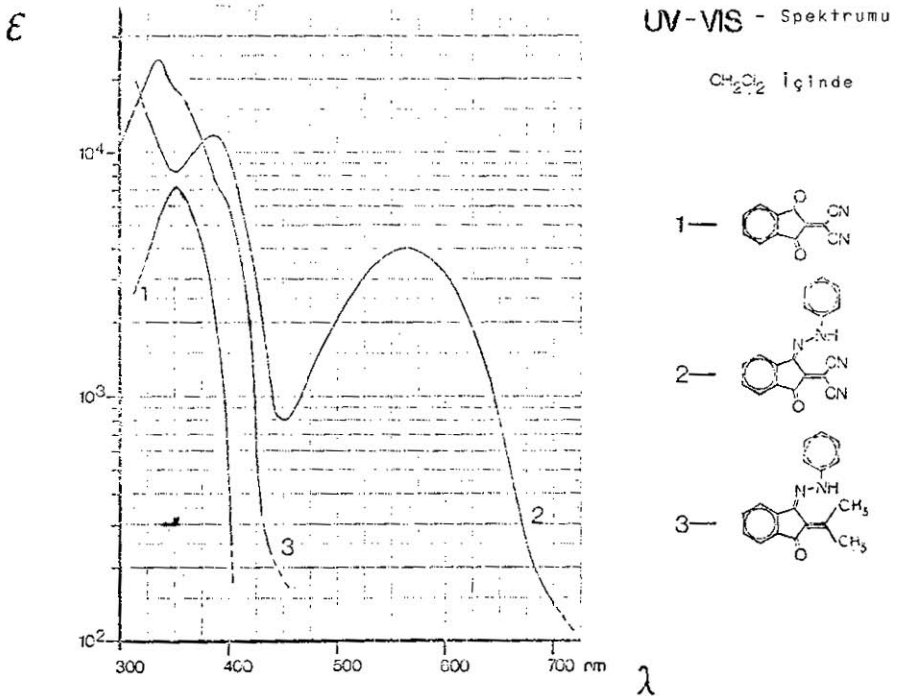
	λ_{max} nm	ϵ l Mol ⁻¹ cm ⁻¹	Çözücü
	563	5380	CH ₂ Cl ₂
	355	7200	
	395 sh	7800	

Tablo-2

Tablo 3 de ise, bir pentametin sistemi olan Disiyanmetilen- 1,3-indandion-monofenilhidrazon'un diğer iki bileşiğe nazaran neden kuvvetli bir boyarmadde olduğu, çifte bağ konjugasyonu ile gösterilmektedir.

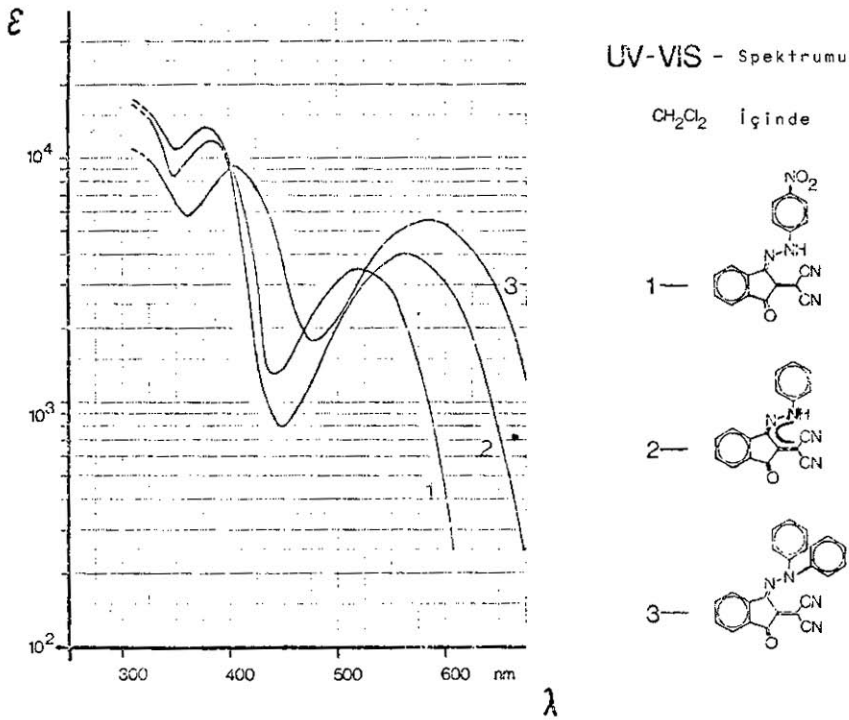


Yukarıda sözü edilen bu üç bileşiğin UV-VIS-Spektrumu (Tablo 4) ile durum, daha açık aydınlanmaktadır. Burada uzun dalga boylu absorpsiyon bandının (λ_{max} : 562, ϵ : 4800), 2 bileşiğindeki disiyanmetilen gruplarının izo-propiliden grubuyla yer değiştirmesi halinde, kaybolduğu görülmektedir.



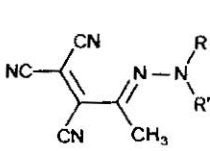
Tablo-4

Eğer hidrazon halkasında bir nitro grubu veya ikinci bir aromatik halka (Tablo 5, 1 ve 3 bileşiği) yer alırsa, absorpsiyon bandlarında fazla bir değişme olmaz. Bu durum, tablodaki 2 bileşiğinde çizgi ile gösterilen kısmın kromofor grup olduğunu ortaya koyar.

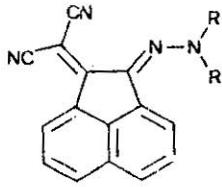


Tablo-5

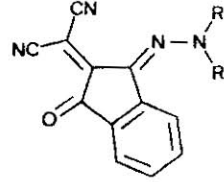
Eğer moleküle, Asenaftenkinon kısmı veya tablo 6 da görüldüğü gibi, bir siyan ile bir metil grubu girmiş olsa, yine polimetin-boyarmaddeleri söz konusudur. Çünkü, absorpsiyonlar sırayla 475 nm'nin üzerindedir.



475-485



525-530

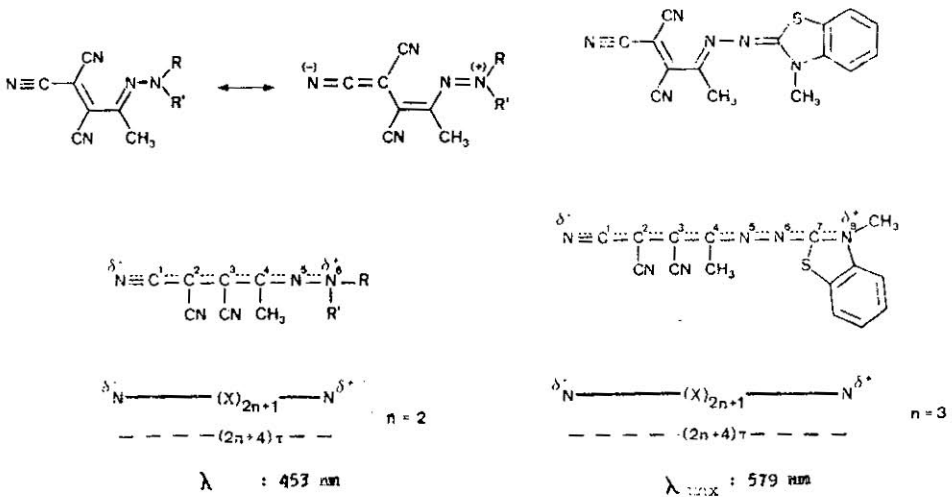


563-612

R	R
H	C ₆ H ₅
CH ₃	C ₆ H ₅
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

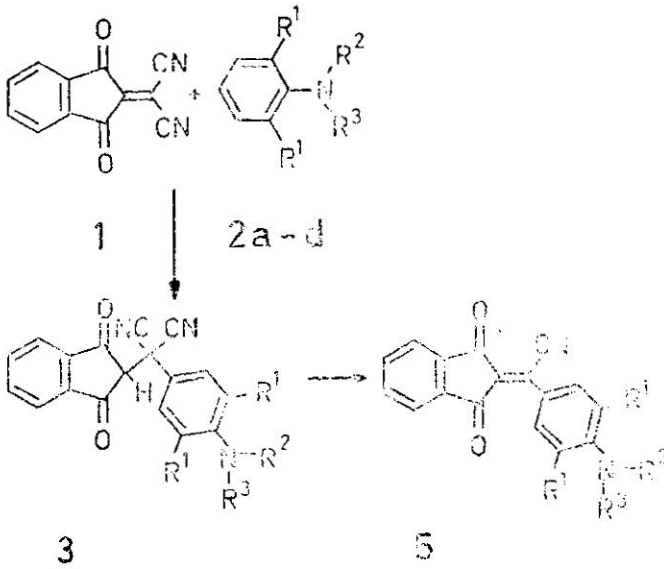
Tablo-6

Bu pentametin sistemleri 8π - elektronuna sahiptir. Eğer molekül sonuna, tablo 7 de görüldüğü gibi benzotiazol-grubu katılırsa, bu elektronların sayısı 10 olur ve uzun dalga boylu absorpsiyon 579 nm'de görülür. O halde π elektron sayısı ile λ arasında, doğru bir orantı vardır.



Tablo-7

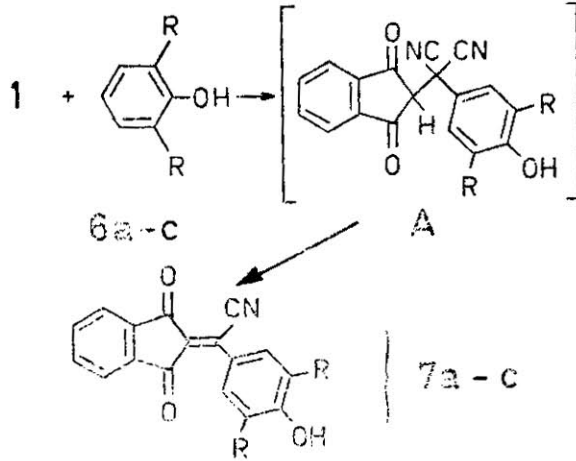
2-Disiyanmetilen-indandion-1,3, amino grubunda en azından bir substituent bulunduran anilin ile kolayca reaksiyon verir. Reaksiyon, anilinın para mevkiinde meydana gelir ve tablo 8 de görüldüğü gibi, önce renksiz bir ürün teşekkül eder. Eğer bu renksiz ürün, 80-120°C de ısıtılır veya kısa dalga boylu ışığın etkisinde bırakılırsa, hemen menekşe renkli ve polimetin tipinde boyar madde oluşur [5,6,7].



	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	C ₂ H ₅
b	CH ₃	H	H
c	C ₂ H ₅	H	H
d	CH(CH ₃) ₂	H	H

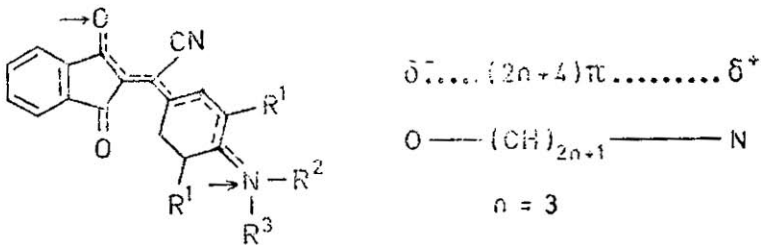
Tablo-8

Disiyanmetilen-indandion, aynı şekilde anilin gibi, fenol ile de reaksiyon verir (Tablo 9).



Tablo-9

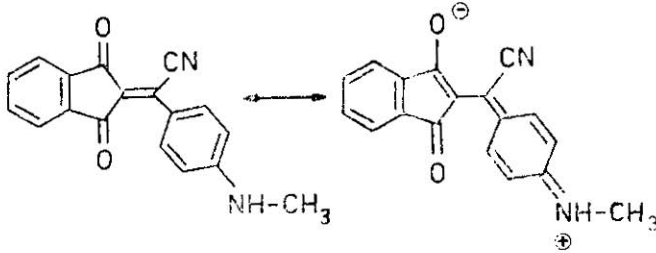
Substitue anilin ile oluşan menekşe renkli boyarmadde, merosiyaninlere bir örnektir. Yedi metin grubunu ihtiva etmesi nedeniyle bir heptametin olup, absorpsiyon değerleriyle tablo 10 da görülmektedir.



	5a	5b	5c	5d
λ max, nm	560	550	560	557
	44000	17300	36200	31900

Tablo-10

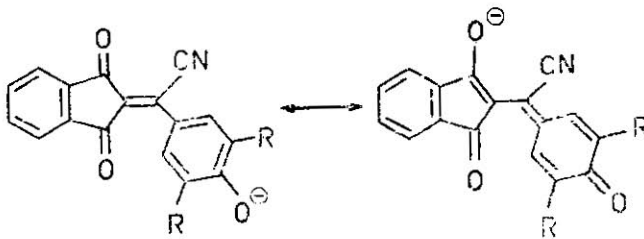
Absorpsiyon, çözücü cinsi ile de ilgilidir. Tablo 11 de verilen çözücülerden yukarıdan aşağıya doğru inildikçe, absorpsiyonun nasıl değiştiği görülmektedir. Bu durum polimetinler için karakteristiktir.



Çözücü	Çözücü rengi	max (λ)
Benzen	kırmızı	525 (21100)
Dioksan	kırmızı	530 (33000)
Aseton	kırmızı-viole	540 (36100)
Metanol	viole	557 (31900)
DMF	mavi-viole	560 (26200)
DMF/H ₂ O	mavi	580 (35200)

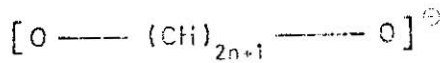
Tablo-11

Disiyanmetilen-indandion'un yukarıda sözü edilen fenol ile verdiği ürün ise, polimetin'lerden oksonol tipine örnek olup bir indikatördür ve bazik ortamda koyu kırmızı renk verir (Tablo 12).



7a - c

..... (2n+4) π



n = 3

Tablo-12

3- SONUÇ

Makalede çeşitli örnekleri ile sunulan bu polimetin-boyarmaddeleri patentli olup, Lonza LTD., Organic Chemicals Division, CH-4002 Basel tarafından imal edilmektedir. Bu tür boyarmaddeler, diğer türlere oranla küçük moleküllüdürler. Zamanımızın yeni tip boyarmaddeleri olup, daha kuvvetli boyama özelliğine sahiptirler. Ayrıca, ekonomik yönden de üstünlük gösterirler. Son yıllarda geliştirilen bu boyarmadde kimyası Azo-boyarmaddeleri, indigo-boyarmaddeleri veya Antrakinin-boyarmaddeleri gibi, eskiden beri tanınan boyarmadde kimyasından,artık oldukça uzaklaşmış durumdadır.

KAYNAKLAR

- 1- H.Junek, H.Fischer - Colbrie, H.Aigner und A.Braun, Helv. Chim.Acta 55, 1459 (1972).
- 2- H.Junek und H.Sterk, Tetrahedron Lett. 40, 4309 (1968).
- 3- H.Junek und H.Hamböck, Mikrochim. Acta 523 (1966).
- 4- H.Junek, H. Hamböck und B. Hornischer, Monatsh. Chem. 98, 315 (1967).
- 5- H.Junek, H.Fischer - Colbrie und A.Hermetter, Z.Naturf. 32b, 898 (1977).
- 6- H.Junek und H.Fischer - Colbrie, Ger.OS 2,431,355 (1975); 2,429,424 (1975); 2,524,602 (1975, all to LONZA AG).
- 7- H.Junek, O.S.Wolfbeis, H. Sprintschnik und H.Wolny, Monatsh. Chem., 108, 698 (1977).