

KİMYA BÖLÜMÜ

BOYAR MADDELER

BİTİRME ÖDEVİ

Çağatay TAŞCI

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer YARAŞIR

Mayıs 2010

TEŞEKKÜR

Bitirme ödevi hazırlama süresince yardımlarıyla ve fikirleriyle çalışmalarına çok katkısı olan danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Nilüfer YARAŞIR'a,

Üniversite öğrenim hayatımda üzerimde emeği geçen, başta Bölüm Başkanımız Sn. Prof. Dr. Ali Osman Aydın olmak üzere, tüm bölüm hocaları ve araştırma görevlilerine,

Bu ödevi hazırlamamda yardımları bulunan ve üniversite hayatım boyunca yanımda olan değerli arkadaşlarım, Pınar ACAY, Ümit Can ERİM, İhsan ÇALIŞKAN, Zühal KORKMAZ ve Yücel ÇINAR' a,

Hayatım boyunca maddi manevi her türlü destekte bulunan babaannem Şehri Ramazan TAŞCI, babam Yakup TAŞCI, annem Ünzüle TAŞCI ve ağabeyim Cem Ferda TAŞCI' YA sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. BOYA VE BOYAR MADDELER	4
2.1. Boya ve Boyar Maddelerin Özellikleri.....	4
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	5
2.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	5
2.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler	5
2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	6
2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	7
2.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler.....	11
BÖLÜM 3. AZO BOYAR MADDELER.....	15
3.1. Adlandırma ve Tanımlama	15
3.2. Azo Boyar maddelerinin Elde Edilmesi	17
3.2.1. Kenetleme reaksiyonu	18
3.2.2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması.....	23
3.3. Azo Boyar Madde Metal Kompleksleri.....	25
3.3.1. Azo boyar madde-metal komplekslerinin kimyası.....	25
3.3.1.1. İç kompleksler	28
3.3.1.2. Dış kompleksler	29

BÖLÜM 4. FTALOSİYANİNLER	31
4.1. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri.....	31
4.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri	36
4.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri	37
4.4. Ftalosiyaninlerin Başlıca Kullanım Alanları	40
4.4.1. Tekstil uygulamaları.....	40
4.4.2. Boya uygulamaları	41
4.4.3. Baskı mürekkebi uygulamaları.....	44
4.4.4. Plastik malzemelerdeki uygulamaları	46
 BÖLÜM 5. FTALOSİYANİN ALANINDA ALINAN PATENTLER.....	49
5.1. Patent 1: Ftalosiyanin Bileşenleri	49
5.1.1. Bibliyografik veri	52
5.2. Patent 2: Gaz rezistanlı ftalosiyanin boyaları	53
5.2.1. Bibliyografik veri	57
5.3. Patent 3: Bakır ftalosiyanin karışımları ve bakır içeren azo boyalar, bunların üretimi ve kullanımı.....	57
5.3.1. Bibliyografik veri	58
5.4. Patent 4: Hibrit ftalosiyanin türevleri ve kullanımları	59
 BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
 KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

BM	: Boyar madde
DMF	: Dimetikformamid
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
IR	: Infra-red spektroskopisi
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
İnd	: İndirgenme
MASS	: Kütle spektroskopisi
MPc	: Metalli ftalosiyenin
Nc	: Naftalosiyenin
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
Oks	: Oksidasyon
Pc	: Ftalosiyenin
SubPc	: Sub ftalosiyenin
SuperPc	: Süper ftalosiyenin
UV-VIS	: Ultra viyole görünür alan spektroskopisi
X	: Halojenler

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. D = elektro donör grup, -OH, -NR ₂	11
Şekil 2.2. Nitro boyar maddesi ve nitroso boyar maddesi	12
Şekil 2.3. Polimetin boyar maddesi	13
Şekil 2.4. Arilmetin boyar maddesi	13
Şekil 2.5. Aza [18] annulen boyar maddesi	13
Şekil 2.6. Karbonil boyar maddesi.....	14
Şekil 3.1. Azo boyar maddelerde metal kompleks oluşumu.....	26
Şekil 3.2. Oktahedral geometri.....	27
Şekil 3.3. Alizarin-krom kompleksinin oluşum mekanizması	27
Şekil 3.4. o- hidroksi, o- amino ve o- karboksi azo bileşikleri	29
Şekil 4.1. a) Porfirin. b) Porfirazin c) Tetrabenzoporfirin d) Ftalosiyanin	33
Şekil 4.2. Metalsiz ftalosiyanin.....	34
Şekil 4.3. Tetrahekziltiyoftalosiyaninatotitanyum oksid sentezi	34
Şekil 4.4. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı.....	35
Şekil 4.5. Subftalosiyanin, süperftalosiyanin ve naftolasiaynin	35
Şekil 4.6. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapılarının şematik gösterimi A) kare düzlemsel, dört koordinasyonlu B) kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu C) oktahedral, altı koordinasyonlu D) sekiz koordinasyonlu.....	38
Şekil 4.7. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı	38
Şekil 4.8. Metallo ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.....	39

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. %1 Oranında bakır ftalosiyanın (b) içeren ve bakır ftalosiyansız (a) vulkanize edilmiş kauçuğun özellikleri[9]	47
---	----

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Azo Boyar madde, Porfirinler

Organik bileşikler olan boyar maddeler, boyanacak materyal ile kimyasal ve ya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler. Organik kökenli boyar maddelerin en önemli kısmını oluşturan azo boyar maddelerdir. Bu maddelerin renk şiddetlerinin kuvvetli olabilmesi için çoğunda azota bağlı grupların en az birinin aromatik olması gerekir.

Doğal boyar maddelerde azo grupları bulunmaz. Bu grup maddeler sentetik olarak elde edilmektedir. Sentetik bir tetrapirrol türevi olan ve yapısal benzerliklerinden dolayı porfirinler gibi doğadaki benzerlerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyaninler, zamanla eşsiz özellikleri keşfedilerek porfirinlere üstünlük sağlamış ve bugün ise en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler olmuşlardır.

Ftalosiyaninler parlaklık, solmazlık, ısı, ışık, çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler. Süstitüe olmamış ftalosiyaninler, organik çözücülerde çözünür olmadıklarından dolayı farklı yöntemlerle çözünür ftalosiyaninler eldesine çalışılmıştır. Ftalosiyaninlerin perfirol pozisyonlarına hacimli grupların süstitasyonu ile çözünürlükleri arttırılarak spektral ve elektrokimyasal özellikler değiştirilmiştir. Böylece yakın-IR aktif fotoiletken boya olarak, lazer yazı çıktılarında, fotokopi makinelerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu gruplara sahip Pc'lerin IR absorblayıcı özelliğe sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalarla ortaya çıkan yeni maddelerin ve ftalosiyaninlerin yapıları elementsel analiz, IR, NMR, MASS, UV-VIS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

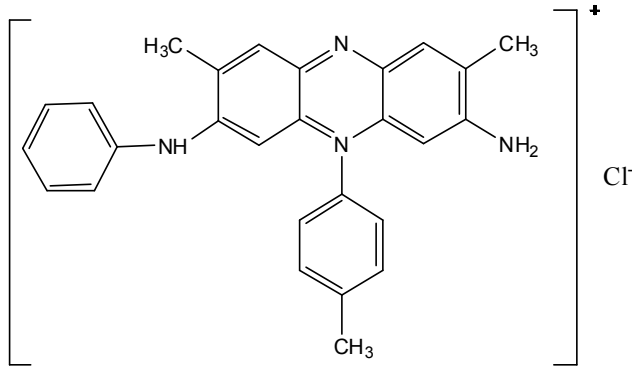
İnsanların ilk çağlardan beri doğada renklerle iç içe yaşaması, renklerin insan hayatında önemli bir yer tutmasına neden olmuştur. Gerek yaşadıkları ortamı, gerek giysilerini, gerekse kullandıkları aletleri renklendirme yoluna gitmişlerdir.

Kullanılan ilk boyar maddelerin tarih öncesinde süslemede, çanak çömlek yapımında yararlanılan killi toprak, metal oksit karışımı ve bitki öz suları olduğu sanılmaktadır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü düşünülmektedir. Eski Mısırlılarda boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zamk kullanılmıştır. Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmaktadır. Ayrıca boyaların hava tesirinden ve nemden korunması için de üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır.

Önce Mezopotamya’da sonra Mısır’da, seramik yapımında da, bakır (mavi ve yeşil), magnezyum (mor) ve kurşun (sarı) tuzuna dayanan pigmentler, kumaş boyanmasında bitkisel (rezede çiçeği, kızkök, indigo) veya hayvansal (purpura, kırmızı böceği) esaslı boyar maddeler kullanılmıştır.

İlk sentetik olarak elde edilen boya 1856 yılında İngiliz kimyacı William Henry Perkin tarafından tesadüfen sentezlenen ve adına Mauvein veya Perkin Menekşesi adı verilen boyadır. Bu tarih, sentetik boya endüstrisinin başlangıcı kabul edilir. Mauveinin yapısı sentezinden yirmi yıl sonra ancak aydınlatılabilmektedir.

Mauveinin sentezini takip eden on yıl içinde magenta, rosanilin mavisi, metil menekşesi, Hofmann menekşesi, anilin siyahı, aldehit yeşili gibi boyalar belli bir teorik temele dayanmadan tamamen tesadüfi deneyler sırasında sentezlenmişlerdir.



Boya sanayisine katkıda bulunan önemli buluşlardan biri Peter Griess tarafından aromatik aminlerin diazolama reaksiyonlarının ve diazonyum bileşiklerinin kenetlenmesi reaksiyonlarının keşfedilmesidir. 1862'de Griess diazo bileşiklerini bulmuş ve ilk azo boyar maddelerini sentezlemiştir. 1858-1864 tarihleri arasındaki bu buluşlar ve 1865 tarihinde Kekule tarafından benzenin yapısının aydınlatılması, boya sanayisine özellikle azo boya sanayine büyük katkıda bulunmuştur.

1863'de Cluett, Wood ve Wright tarafından anilin siyahı, 1868'de C. Graebe ve C. Liebermann tarafından sentetik alizarin 1,2-dibromantrokinnon'dan elde edilmiştir.

1870-1910 yılları boyaların altın devrini yaşadığı bir dönem olarak gösterilebilir. Bu tarihler arasında boyaların elde edilmeleri ve tatbik edilmeleriyle ilgili birçok buluşlar boyar madde endüstrisini kimya endüstrisinin en önemli dallarından biri haline getirmiştir. Bu yıllarda sentezlenen bazı boyar maddeler şunlardır.

1870'de Kekule fenolü diazolanmış aniline kenetleyerek ilk hidroksi azo boyar maddeyi elde etmiştir.

1876'da Fransız Roussin, ilk sülfonlu azo boyar maddeleri elde etmiştir.

1880'de Alman kimyacı A. Baeyer ilk sentetik indigoyu, Read Holliday ve oğulları kumaş üzerinde azo boyası oluşturma metodlarının ilki olan para kırmızısı metodunu geliştirmişlerdir.

1884'de P. Poettiger kongo kırmızısı adlı boyar maddeyi, A.G. Green ise primulin

adlı sülfür boyar maddesini elde etmiştir.

1893-1899'da H.R. Vidal tarafından tiyolama metodu keşfedilmiş, bu metotla 2,4-dinitro fenolden sülfür siyahı adlı boyar madde elde edilmiştir. Bu boya günümüzde en çok kullanılan boyar maddelerden biridir.

1901'de R. Bohn tarafından indantren mavisi, 1908'de Friedlaender tarafından purpur adlı boyar maddelerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

1910 yılına kadar belli başlı boyar madde sınıfları oluşturulmuş ve her bir sınıftan birçok boyar madde keşfedilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmaların çoğu bilinen boyar maddelerin kullanım alanlarını genişletmek ve daha iyi boyama metotları geliştirmek üzerine yoğunlaşmışlar. Bu çalışmalar sonucu 1915'te metal kompleks boyar maddeler, 1956'da reaktif boyar maddeler piyasaya sürülmüştür.

Koordinasyon bileşiklerinin endüstride, biyolojik sistemlerde ve kimyasal işlemlerdeki önemi bilinmektedir, özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki fonksiyonlarının açığa çıkarılması, bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca günümüzde katalizörlerin kimyasal reaksiyonlardaki önemi sebebiyle, koordinasyon bileşiklerinin bu sahaya katkısı oldukça fazladır. Endüstride kullanılan birçok katalizör esas itibariyle koordinasyon bileşikleridir. Örneğin Zeigler-Natta katalizörü, alüminyum ve titan komplekslerinden oluşur. Pigment olarak adlandırılan ve esas itibariyle birer koordinasyon bileşiği olan maddelerin de boya sanayinde önemli kullanım alanları bulunmaktadır [1].

Boyar maddeler kimyasal yapılarına veya uygulama metotlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Ayrıca boyar maddeler elektrofotografi (fotokopi ve lazer yazıcılarda) gibi yüksek teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu tür teknolojilerde azo boyar maddeler daha fazla kullanılmakla beraber ftalosiyanın, antrakinin, ksanten ve trifenilmetan boyar maddeleri de kullanılmaktadır [3].

BÖLÜM 2. BOYA VE BOYAR MADDELER

2.1. Boya ve Boyar Maddelerin Özellikleri

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilere korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere “boya” adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir. Süspansiyon haline getirilerek yüzeye fırça veya püskürtme tabancası ile uygulanırlar. Hava ve sıcaklık etkisi ile kuruyan film altında kalan renk verici maddeler, cismin renkli görünmesini sağlarlar. Renk verici maddeler anorganik yapılı, sülyen, ultramin, karbon siyahı ve çeşitli metal oksitleri olabileceği gibi ftalosiyanın gibi organik moleküllerde olabilir.

Boyalar çoğunlukla anorganik bileşiklerdir. Uygulandıkları cisim ile kimyasal etkileşime girmezler, sadece yüzeylerinde film oluşturarak güzel görünüm ve koruma sağlarlar. Uzaklaştırıldıklarında cismin yapısında değişiklik olmaz. Anorganik pigmentler, özellikle ışık ve ısı karşısında son derece kararlı iken organik pigmentler ise ışık ve ısı etkisi ile zamanla bozulduklarından anorganik boyaların kullanımı daha yaygındır.

Boyar madde ise, cisimleri (kumaş, deri vs.) renkli hale getirmede kullanılan maddelere verilen isimdir. Her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar maddeler organik bileşikler olup, boyanacak materyalle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler.

Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar, uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyar madde, kumaşla iyonik, kovalent ya da moleküller arası etkileşimlerle tutunur. Başta tekstil olmak üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay birçok örneği bilinmektedir [1].

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük, kimyasal yapı, kullanılış yerleri ve boyama özellikleri gibi çeşitli karakteristikler göz önünde bulundurularak sınıflandırılabilir. Bu özelliklerden bazıları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

2.2.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

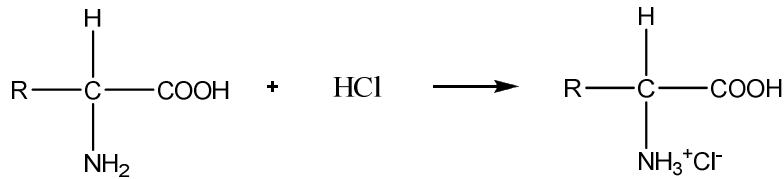
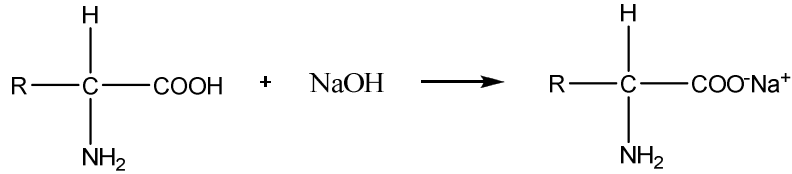
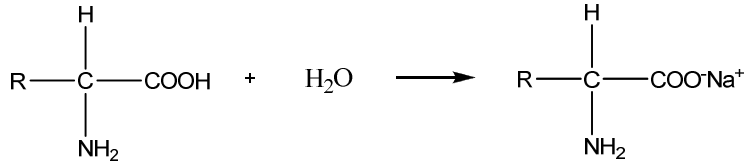
2.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

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

Anyonik suda çözünen boyar maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yönteminde göreceğimiz asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

Katyonik suda çözünen boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır [1].

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler [2].



2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

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

Substratta çözünen boyar maddeler: Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girer [2].

Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücülerde çözünürler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprey veya lak halinde yüzeye uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözülebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar [1].

Polikondensasyon boyar maddeleri: Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine

uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde Na_2S ile polimerik yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer.

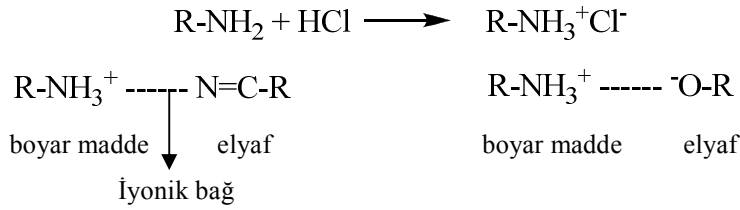
Pigmentler: Elyafa ve diğer subsratlara karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [1].

2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyar maddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Bu nedenle boyar maddeler uygulanan yöntemlere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır [1].

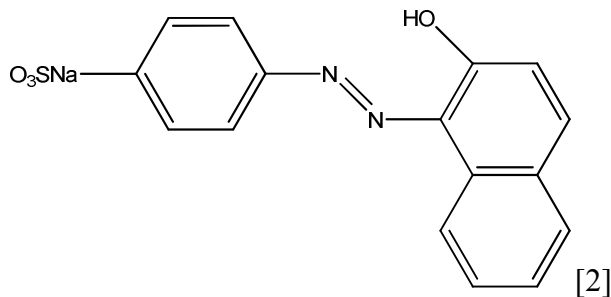
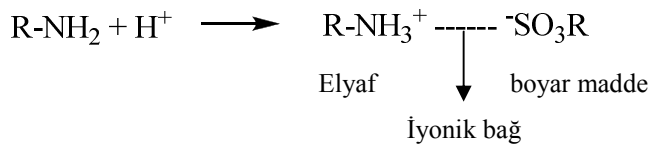
Bazik (katyonik) boyar maddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Renkli kısım katyon halinde bulunur ve $[\text{BM-NH}_4]^+\text{Cl}^-$ genel formülü ile gösterilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyar maddeler denmeye başlanmıştır. Bu tür boyar maddeler, 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-boyar madde ilişkisi iyoniktir; boyar madde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluştururlar. Bazik boyar maddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, potasyum-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlanma gerekir. Bu boyama metodu artık önemini yitirmiştir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür [2].



Asit boyar maddeler: Genel formülleri $Bm-SO_3^- Na^+$ (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri, molekülde bir veya birden fazla $(-SO_3H)$ sülfonik asit grubu veya $(-COOH)$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyar maddeler, öncelikle yün, ipek, poliamit, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyar maddelere asit boyar maddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

Asit boyar maddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır. Farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyar maddeler sınıfına girmez. Asit boyar maddelerle protein ve poliamit elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir. İstisnaları olmakla beraber birçok asit boyar maddenin selülozik elyafa karşı affiniteleri yoktur [2].



Direkt boyar maddeler (Substantif Boyar maddeler): Direkt boyar maddeler kimyasal yapılarına göre mono, di- veya poliazo bileşikleridir. Yapılan sülfö veya karbonik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Bu boyar maddeler suda çözünen

bileşikler olup, selülozik elyafı nötral veya bazik (bazende asidik) ortamda, bir elektrolit beraberinde kaynama sıcaklığında boyarlar. Çözünürlük molekülde bulunan sülfon, bazen de karboksil grupları ile sağlanır. Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle $[BM-SO]^-Na^+$ genel formülü ile gösterilirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur.

Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıktan) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir [1].

Mordan boyar maddeler: Mordan sözcüğü, boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel grup içerirler, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [1].

Reaktif boyar maddeler: Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyar maddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük

sağlayan grup içermesidir.

Reaktif boyar maddeler kimyasal olarak azo (metalize azo içerir), trifenodioksazin, ftalosiyenin, formazon ve antrakınon boyar maddeleri olarak sınıflandırılır [3].

Küpe boyar maddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direk boyar maddeler gibi elyaf affitinesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki 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.

İnkişaf boyar maddeleri: Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Azoik boyar maddelerde denilen Naftol-AS boyar maddeleri ile ftalosiyenin boyar maddeleri bu sınıftandır. Bu tip boyar maddelerde elyafa affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir, daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen hale dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

Metal-Kompleks boyar maddeler: Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturmaları ile sentezlenen boyar maddelerdir.

Dispersiyon boyar maddeleri: Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir.

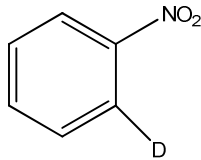
Dispersiyon boyar maddeleri başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar [1].

Pigment boyar maddeleri: Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon 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 zamanlar da araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir [1].

2.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Boyar maddelerin sentez ve pratik uygulamaları göz önüne alınarak kimyasal bir sınıflandırma yapılmıştır [2].

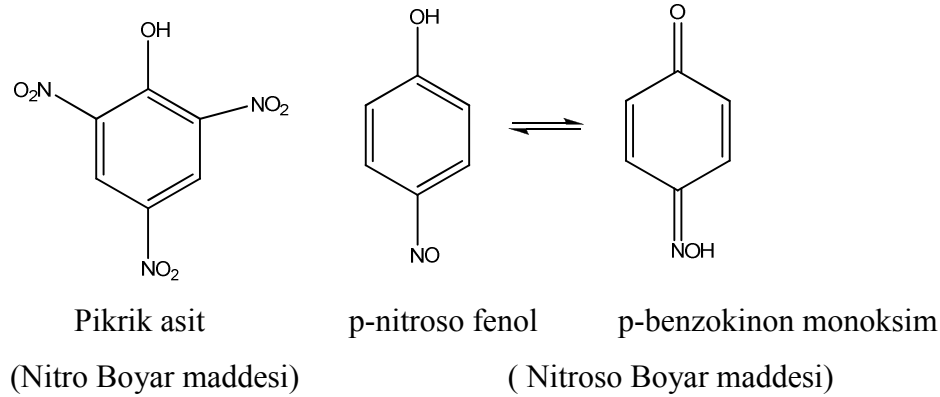
Nitro ve Nitroso boyar maddeleri: Bu sınıf boyar maddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte elektrodonor grup ihtiva eder. Teknikte önemli olan bu grup boyar maddelerin tümünde nitro veya nitroso grubu ile elektrodonor grup birbirine göre orto pozisyonunda bulunmaktadır.



Şekil 2.1. D = elektro donör grup, -OH, -NR₂ [2]

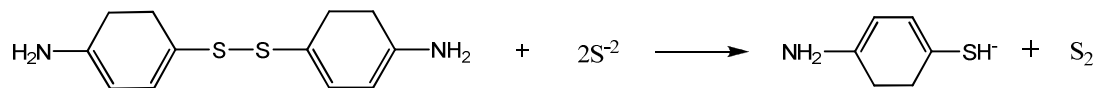
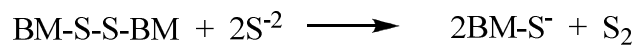
Nitroso bileşikler çoğu kez diğer boyar maddelerin sentezinde kullanılır. Yalnız başlarına hiçbir boyar madde özelliği taşımazlar, o- nitroso bileşikler kompleks teşkil

edici karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyar madde özelliği gösterirler. Nitro boyar maddelerinden ise teknik öneme sahip olanlar o- yerinde elektrodonör grup ihtiva edenlerdir. Pikrik asit bilinen en eski nitro boyar maddedir [1].

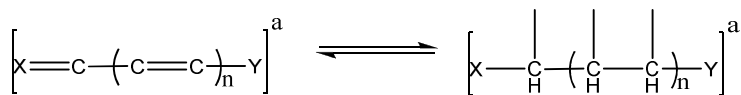


Şekil 2.2. Nitro boyar maddesi ve nitroso boyar maddesi [1]

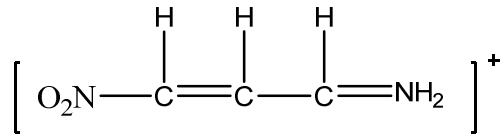
Kükürt boyar maddeler: Aromatik aminlerin ve fenollerin kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak adlandırılır. BM-S-S-BM genel formülü ile gösterilirler. Bu sınıf boyar maddeler, bazik ortamda NaaS ile kaynatılırsa, disülfür gruplar (...-S-S-...), merkapto gruplarına (...-S⁻Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikler meydana gelir.



Polimetin boyar maddeleri: Polimetin boyar maddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Yapılan aşağıdaki rezonans ile tanımlanabilir [2].

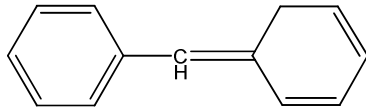


X ve Y, tek sayıdaki metin gruplarına konjüge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-akseptör olarak görev yaptığında diğeri elektrondonördür.



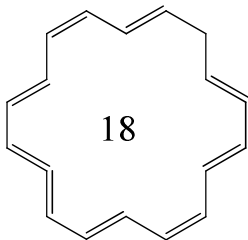
Şekil 2.3. Polimetin boyar maddesi [2]

Arilmetin boyar maddeleri: Bu sınıf boyar maddelerin genel formülleri $\text{Ar}-\text{X}=\text{Ar}$ şeklindedir. Bu formülde X, $-\text{CH}=\text{}$ veya $-\text{N}=\text{}$ şeklinde olabilir. X'in $-\text{CH}=\text{}$ şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, $-\text{C}(\text{Ar})=\text{}$ şeklindekilere ise trialkilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu tür boyar maddelerin sayısız karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanır.



Şekil 2.4. Arilmetin boyar maddesi [2]

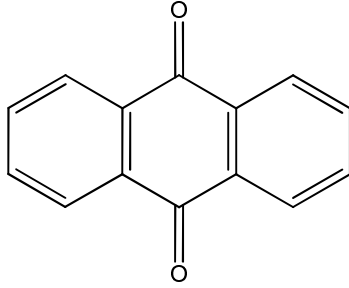
Aza [18] annulen boyar maddeleri: Bu boyar madde sınıfı, 18π elektronlu ve konjüge durumda çift bağları içeren siklik bir renk verici yapıya sahiptir. [18] Annulen tipi boyar maddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yaprakların boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddelerini sayabiliriz.



Şekil 2.5. Aza [18] annulen boyar maddesi [2]

Karbonil boyar maddeleri: Molekül yapısında konjüge çift bağlar ve bunlara konjüge

durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyar maddeleri adı verilir. Aşağıda bir karbonil boyar maddesi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Karbonil boyar maddesi [2]

Azo boyar maddeleri: Organik kökenli boyar maddelerin en önemli bölümünü oluşturan ve sayı bakımından diğer gruplardaki boyar maddelerin toplamından fazla olan azo boyar maddeler çalışma konusunun temelini teşkil ettiği için ayrı bir bölüm altında verilmiştir.

BÖLÜM 3. AZO BOYAR MADDELER

Azo bileşikler, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilirler. Bunlardan boyama özelliğine sahip olanlarına da azo boyar maddesi denir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına σ bağı oluşturarak bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri alifatik zincire bağı bir grup olabilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyar maddelerinin çoğunluğunda azota bağı grupların en az biri aromatiktir. Azo boyar maddeleri; $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikler), $R_2-N=N-R_2$ (Alifatik azo bileşikler), $Ar-N=N-R$ (alifatik-aromatik azo bileşikler) formülleriyle gösterilebilir.

Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar.

Azo boyalar tüm boya maddeleri içinde en önemli kısmı oluştururlar. Başta tekstil sanayi olmak üzere lak-boya, poliografi, lastik, deri, plastik materyaller, sentetik liflerin üretimi ve diğeri sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Muhtelif sanayi alanlarında kullanılan boyaların yaklaşık yarısı azo boyalardır [1].

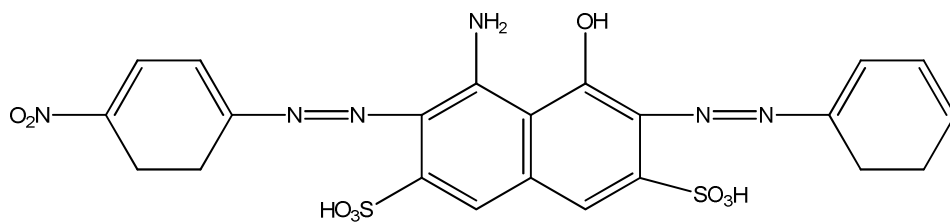
3.1. Adlandırma ve Tanımlama

Azo boyar maddeleri yapısındaki azo grubu sayısına bağı olarak mono-azoboyalar (1 azo grubu), dis-azoboyalar (2 azo grubu), tris-azoboyalar (3 azo grubu), poli azo boyalar (3'den fazla azo grubu) olarak tanımlanırlar. Bir azo boyar maddesi üç şekilde tanımlanır. Bunlar;

- formülü
- IUPAC Adı
- pratik tanımlama yöntemi şeklindedir.

Bir örnek üzerinde ifade edilirse;

- Boyar madde sadece formülü yazılarak tanımlanabilir.



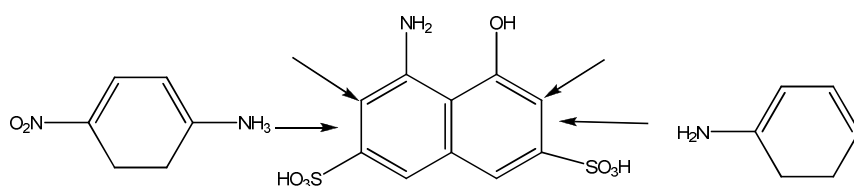
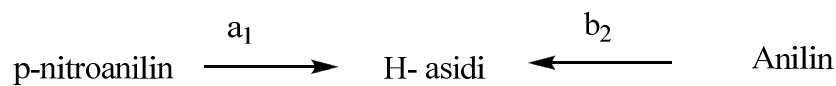
- IUPAC adı ile tanımlanabilir. Yukarıdaki bileşiğin IUPAC adı;

1-hidroksi-2-fenilazo-7-(4-nitrofenilazo)-8-amino-naftalin-3,6-disülfonikasit şeklindedir.

- Pratik tanımlama yönteminde, A; diazo bileşeni, E; kenetlenme bileşiği olmak üzere boyar madde aşağıdaki şekilde formüllendirme ile de tanımlanabilir:



Veya



Bu yöntemde uygulanan genel sentezin bir şeması verilmektedir. Bu tanımlama hem teknikte hem de literatürde yerleşmiştir. Dis- ve poliazo boyar maddelerde oklar kenetlenme yönünü, ok üstündeki rakamlar reaksiyon sırasını, harfler ise ortamın hangi şartlarda olması gerektiğini (a: asidik, b: bazik gibi) gösterir [2].

3.2. Azo Boyar maddelerinin Elde Edilmesi

Azo boyar maddelerinin sentezlerinde başlıca iki ayrı yöntem uygulanabilir. Bunlardan biri azo grubunun oluşturulmasına dayanan, diğeri ise üzerinde azo grubu bulunan bileşiklerle yapılan sentezlerdir. Bu sentezler, farklı yöntemler uygulanarak gerçekleştirilir.

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri,

- Kenetlenme reaksiyonu
- Aminlere nitro bileşiklerinin katılması
- Nitro bileşiklerinin indirgenmesi
- Amino bileşiklerinin oksidasyonu

Azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri ise,

- Korunmuş amino gruplarının açılması
- Amino azo bileşiklerinin açılmesi
- Fenolik hidroksi gruplarının açılması veya alkilenmesi
- Metal-kompleks oluşturulması şeklinde verilebilir.

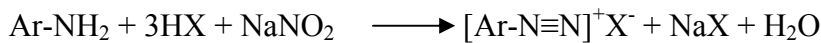
Bu yöntemlerden en önemlisi kenetlenme reaksiyonudur. Bunun dışındaki yöntemlere ancak azo kenetlenmesinin yapılamadığı durumlarda başvurulur [1]. Azo boyar madde elde edilmesi iki aşamadan oluşur:

- Diazolama reaksiyonu
- Kenetlenme reaksiyonu

3.2.1. Kenetleme reaksiyonu

Kenetleme reaksiyonu, diazolama ve kenetleme reaksiyonları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bu reaksiyon, aromatik primer aminden oluşmuş bir diazonyum tuzu ile -OH, -NH₂, -NHR gibi bir süstitüent taşıyan aromatik yapıdaki kenetlenme bileşeninin karşılıklı etkileşimi sonucu oluşur.

Diazolama Reaksiyonu: Diazolama başlangıç maddesi, aromatik yapıda bir primer amindir. Diazonyum tuzları, primer aromatik aminlerin sodyum nitrit (NaNO₂) ve mineral asitler (HCl, H₂SO₄, vb.) ile soğukta reaksiyona sokulması sonucu elde edilmektedir. Alifatik azo bileşikleri, renk kuvvetleri düşük ve güçlü patlayıcı oldukları için kullanılmaz.

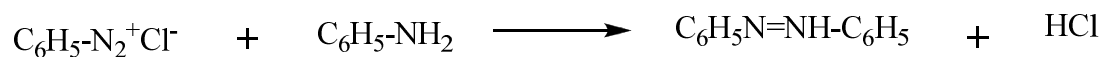


Ar: Aril, X: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻

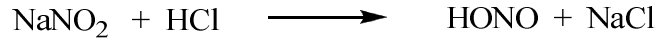
Diazolama reaksiyonlarında asit olarak genellikle hidroklorik asit tercih edilmektedir. Çünkü diğer asitlerle elde edilen diazonyum tuzlarına nazaran daha kolaylıkla çözünen diazonyum tuzları oluşturmaktadır. Fakat, zayıf bazik aminlerin kullanılması durumunda sülfürik asit kullanılır. Zayıf bazik karakterdeki aminlerin diazolandırılmasında stokiyometrik miktardan daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Fazla asit ilavesi, amin-amonyum dengesinin reaktif olmayan amonyum iyonları yönüne gitmesini engeller [2].

Diazolama reaksiyonları sırasında 1 mol aromatik amine karşı 3 mol asit kullanılmaktadır. Asidin 1 molü ortamı asitlendirmek için kullanılmaktadır:

Ortamın asidik olması diazonyum tuzunun kararlılığı için gereklidir. Aksi halde nötral ortamda (örnek anilin ise) diazonyum tuzu değişmemiş anilinle reaksiyona girerek diazo amino benzen oluşur [2].



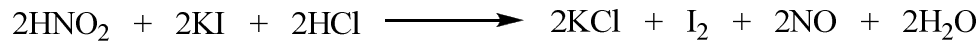
1 molü nitroz asit oluşumunda kullanılmaktadır: Nitroz asit zayıf ve kararsız bir asit olduğu için reaksiyon ortamında ve soğukta elde edilir.



1 molü de diazonyum tuzunun oluşumunda kullanılmaktadır.



Diazolama sırasında amine eşdeğer miktardan %10 fazla NaNO_2 katılmalıdır. Aminli ve asitli çözeltiye NaNO_2 damla damla katılır. Çünkü reaksiyon ekzotermiktir. Daha sonra karışım KI'lı nişasta kağıdı ile test edilir. Mavi bir renk nitroz asidin aşırısını gösterir. Buda reaksiyonun tamamlandığı anlamına gelir.

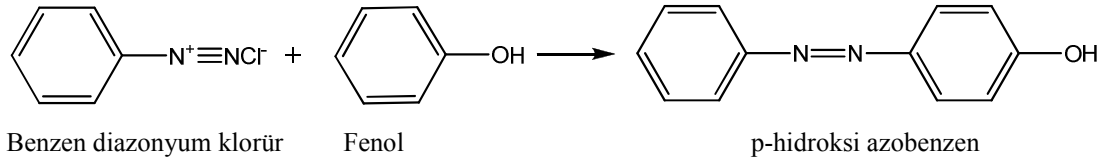


Diazonyum tuzlarını iyi bir verimle oluşturmak için kullanılan aşırı nitroz asit reaksiyon sonunda üre veya sülfamik asit ile parçalanabilir.

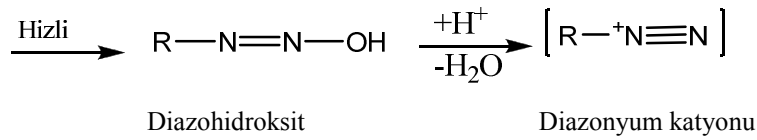
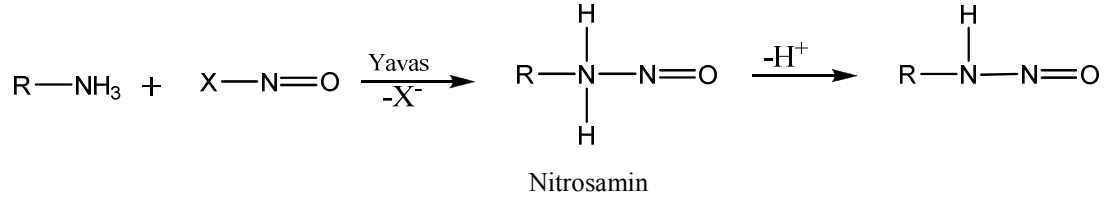
Diazolama reaksiyonunda kullanılan aminin çözünürlüğü ve bazik gücü dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Zayıf bazik aminlerin diazolandırılmasında derişik H_2SO_4 kullanılır. Sülfonik veya karboksilik asit bulunduran aminlerin anorganik asitlerdeki çözünürlükleri az olduğundan sulu yada zayıf alkali ortamda çözülürler. Stokiyometrik miktardaki NaNO_2 ilavesinin ardından soğuk ortamda karıştırılarak asit ilavesi yapılır [2].

Suda çok zor çözünen veya hiç çözünmeyen aminlerin diazolanması buzlu asetik asit, alkol-su karışımında veya uygun organik çözücü ortamında gerçekleştirilir.

Diazonyum tuzları düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Bunun için reaksiyon sırasında sıcaklık $0-5^\circ\text{C}$ arasında olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda Na gazı çıkması sonucu diazonyum katyonu fenole dönüşür.

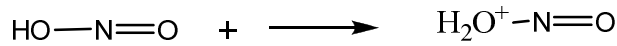


Diazolama reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki gibidir:



$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{HSO}_4^-, \text{vb.}$

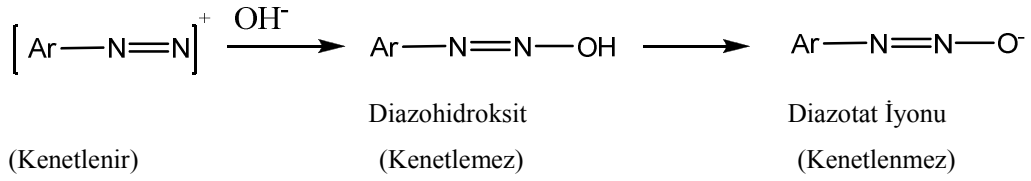
Amino grubunun nitrozolandırılması diazolandırma reaksiyonunda temel basamaktır. Nitrozolandırmada elektrofil bileşen olarak rol oynayan nitrozil iyonu NO^+ dur. Çözeltide nitrit asit, nitrozoasidyum katyonu şeklinde bulunur [2].



Bu madde su ile nitrozil iyonu oluşturmak üzere parçalanır ve sistemdeki X^- bazı ile $\text{X}-\text{N}=\text{O}$ katılma bileşiğini meydana getirir.



Diazonyum iyonu bir Lewis asididir. Hidroksit iyonu ilavesi ile diazohidroksit yani Bronsted asidine dönüşür. Bu bileşikten bir protonun ayrılması ile de diazotat anyonu meydana gelir. Kuvvetli bazik ortamda diazonyum katyonu diazotat iyonuna dönüşür ve kenetlenme reaksiyonu oluşmaz.

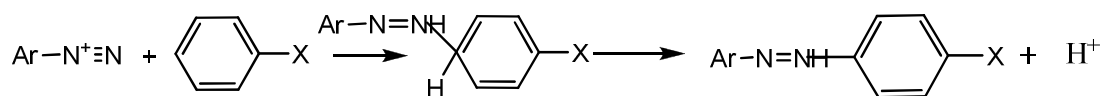


Diazolama reaksiyonlarında kullanılan aromatik primer aminleri yapılarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz.

Anilin, süstitüe anilin bileşikleri ve diaminler kullanılmaktadır. Diazolandırmada kullanılacak olan primer aminlerin seçiminde, aminin fiyatı, diazolandırma kolaylığı, meydana gelecek diazonyum tuzunun kararlılığı ve bundan elde edilecek boyar maddenin maliyeti önemli rol oynar ve bunlar dikkate alınmalıdır. Bunun için optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur. Işık ve ağır metal iyonları diazonyum bileşiğinin bozulmasını hızlandırır. Bu yüzden diazolandırma işlemi ağaç kap veya aside dayanıklı madde ile astarlanmış veya lastikle kaplanmış kaplarda yapılır [2].

Diazoneum Tuzlarının Kenetlenme Reaksiyonları: Aromatik diazoneum tuzları, güçlü elektron veren gruplar içeren aromatik bileşiklere karşı etkili elektrofillerdir. Bu şekilde diazoneum katyonunun aromatik halkaya bağlanmasıyla azo bileşiklerinin oluşması reaksiyonuna kenetlenme denir.

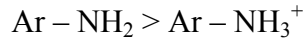
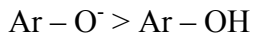
Diazoneum iyonları oldukça zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından ancak X: -OH, NH₂, -NHR, vb. gibi elektron donör süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyon verirler. Bu tür bileşiklere kenetlenme bileşeni denir. Diazoneum tuzu elektrofil özelliği nedeniyle nükleofil bileşiklerle yani aromatik primer, sekonder ve tersiyer aminler, naftol ve fenol bileşikleri ile reaksiyona girebilirler. Ayrıca reaksiyona girebilecek metilen grubu içeren, enol-keto tautomerisi gösteren pirrol, indol gibi heterosiklik bileşiklerle de reaksiyon verebilir [2].



Diazo kenetlenme reaksiyonunun mekanizmasını elektrofilik süstitüsyon

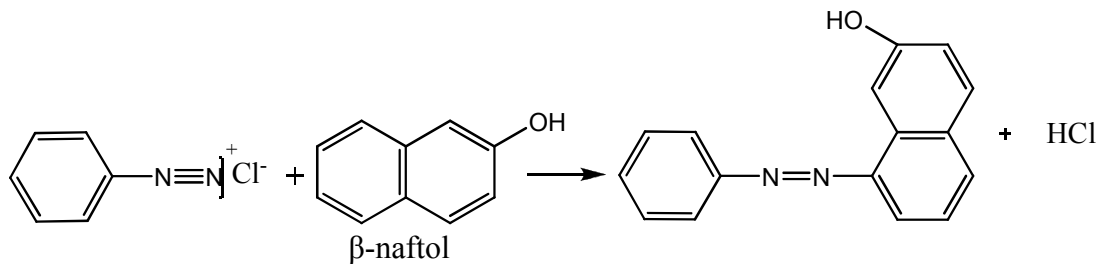
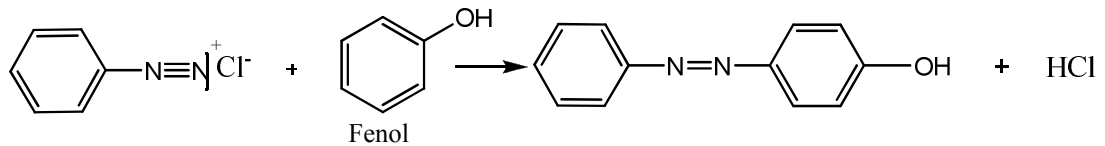
reaksiyonuna da (S_E2) benzetebiliriz. Burada diazonyum katyonu bir elektrofilik katyondur. Reaksiyon kenetlenme bileşeninin p- pozisyonunda meydana gelir. Çünkü sübstitüentler (X) o- ve p- yönlendirici gruplardır. Elektron donör olarak OH grubu taşıyan fenoller, anilin türevleri ile para pozisyonundan daha yüksek verimli bileşikler verirler, p- pozisyonu dolu ise kenetlenme reaksiyonu o- yerinden olur.

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

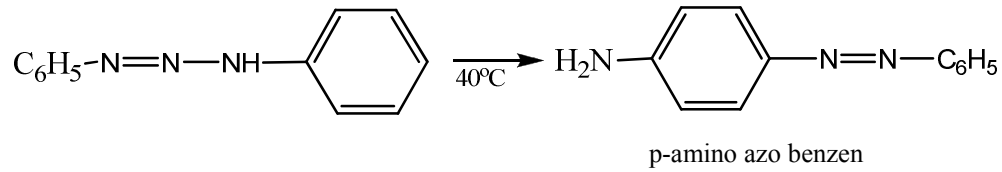
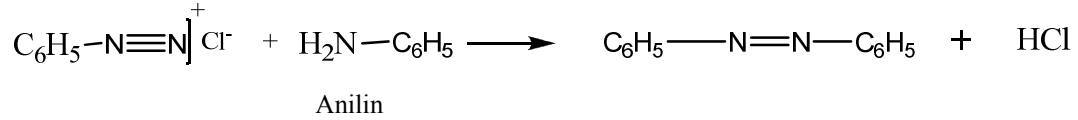


Bu nedenle kenetleme reaksiyonları, hem diazo hem de kenetlenme bileşenleri için bir optimum pH aralığında yapılmalıdır. Bu değerler aromatik aminlerde pH= 4-9, enollerde pH=7-9 ve fenollerde ise pH=9' dur. Kuvvetli bazik ortamlarda ise diazonyumdan diazotat anyonu meydana gelir. Optimal pH değerleri tampon sistemleri ve alkali ile sabit tutulur [2].

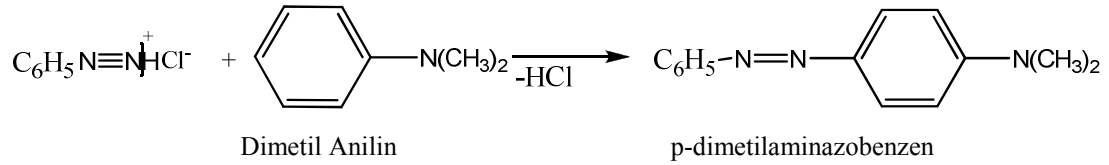
Diazonyum tuzlarının fenol veya naftollerle kenetlenme reaksiyonları:



Diazonyum tuzlarının aromatik aminlerle kenetlenmesi zayıf asidik veya nötr ortamda gerçekleşmektedir. Primer veya sekonder aromatik aminlerin diazonyum tuzları ile kenetlenmesi sonucu diazoamino bileşikler oluşur. Bunların amin tuzları veya mineral asitler ile ısıtılması sonucunda amino bileşikler elde edilir.

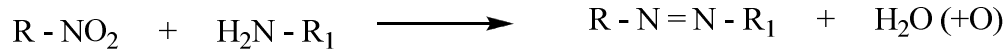


Tersiyer aminlerin kenetlenmesinde diazoamino bağları oluşmaz. Zayıf asidik ortamda, amin grubuna p- konumunda bulunan karbon atomu üzerinden kenetlenme olur [2].



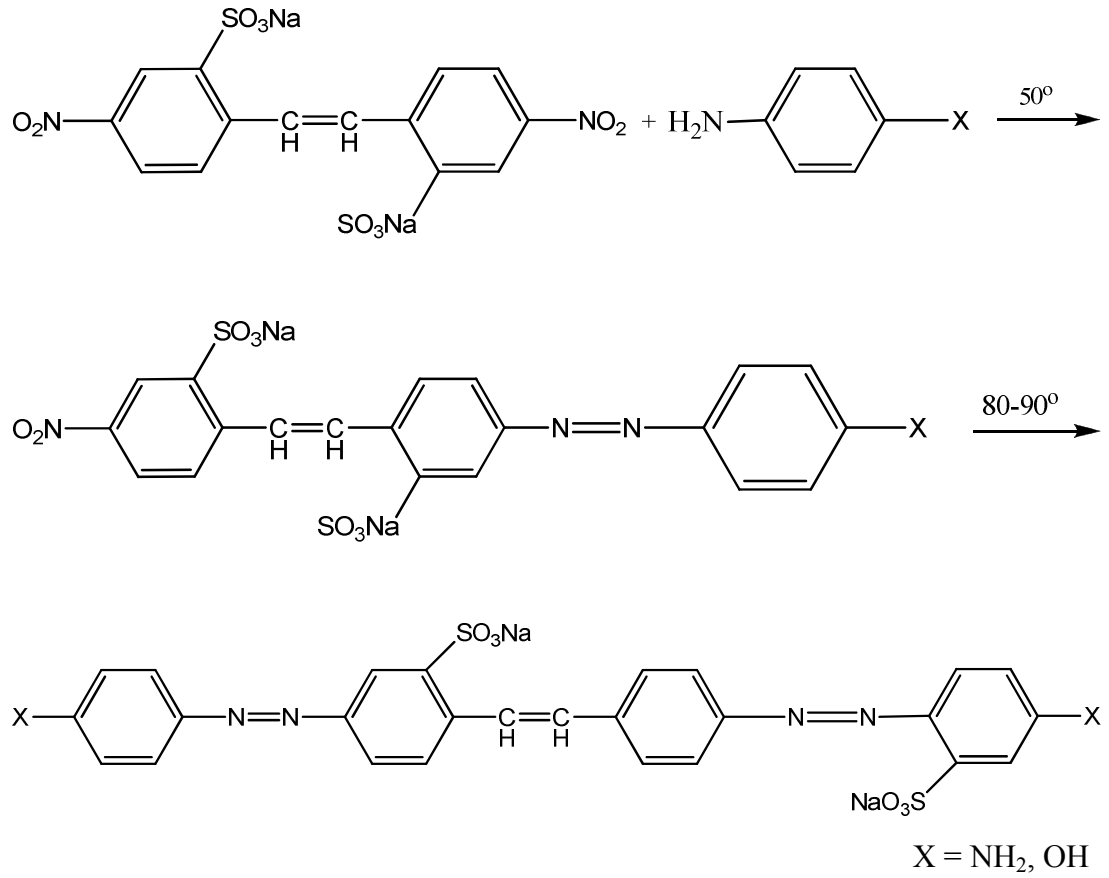
3.2.2. Aminlere nitro bileşiklerinin katılması

Azo bileşiklerinin ikinci elde edilme yöntemi olan bu reaksiyon aşağıdaki şekilde formüllendirilir.



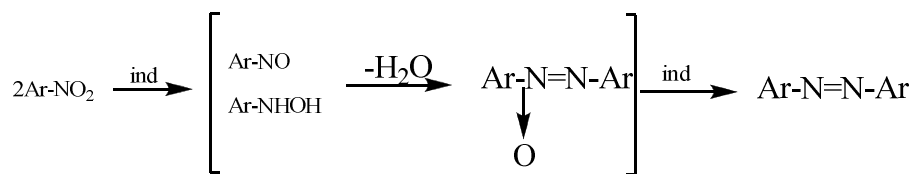
Reaksiyon sırasında ortamda fazlaca amin bileşiklerinin bulunması halinde bir kısmı simetrik azo bileşiklerine ($\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_1$) dönüşebilir. Bazı reaksiyonlarda azoksi bileşiklerinin de olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon, amin ve nitro bileşiklerinin sulu NaOH çözeltisi içinde 40-120°C arasında 60 dakika kadar ısıtılması ile meydana gelir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarda elektron veren substitüentler

kondensasyonu hızlandırırken, elektron alanlar yavaşlatır.



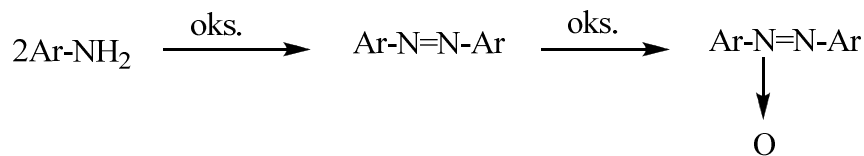
4-4'-dinitro-stilben-2-2' disülfonik asit ve aromatik aminden oluşan kondensasyon ürünü tekrar bir aromatik aminle reaksiyon verebilir. Böylece mono-azo ve disazo boyar maddeleri sentez edilebilir. Bu yöntemle, teknik önemi olan ve pamuk boyanmasında kullanılan substantif (direkt) boyar maddeler elde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

Nitro bileşiklerinin indirgenmesi: Nitro bileşiklerinin indirgenmesinde önce ara ürün olarak nitroso ve hidroksil amin 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.

Amino bileşiklerinin oksidasyonu: Primer aromatik aminler uygun oksidasyon maddeleri ile simetrik azo bileşiklerini verirler. Bazı durumlarda azo basamağından sonra oksidasyon devam ettiğinden azoksi bileşiklikli karışımlar oluşabilir.



En uygun oksidasyon maddesi hipoklorittir. Ayrıca peroksit bileşikleri, sodyum perborat, kromik asit de kullanılabilir [2].

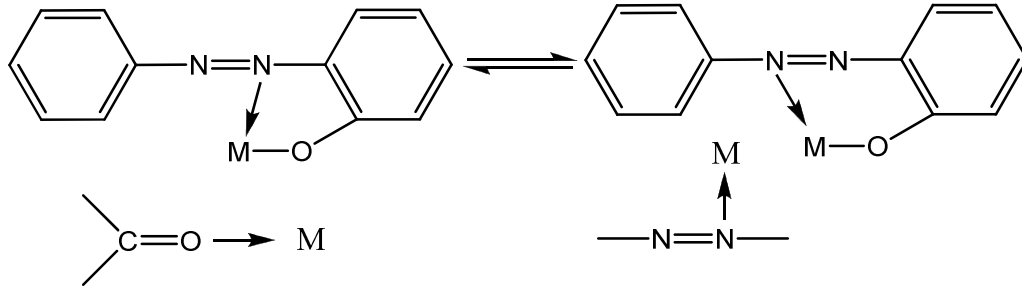
3.3. Azo Boyar Madde Metal Kompleksleri

Molekül yapılarında azo grubuna komşu salisilik asit, o,o'-dihidroksi, o,o'-hidroksi amino o,o'-diamino veya süstitüe amino grupları içeren azo boyar maddeler geçiş metal katyonları ile kompleks boyar maddeler oluştururlar. Kompleks oluşumunda aktif grup olarak azo grupları rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu, Ni gibi geçiş metallerinin katyonları kullanılır. Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında bu kompleksler kullanılabilirler. Bu tip boyar maddelerin elyafa tatbiki için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

3.3.1. Azo boyar madde-metal komplekslerinin kimyası

Metal kompleks boyar maddelerinde boyar madde molekülü ile metal iyonu arasında koordine kovalent bağ vardır. Bu bağların oluşması için azot, oksijen gibi dış orbitallerinde ortaklanmamış elektron çifti içeren atomlar, bu elektron çiftlerini metal atomlarıyla ortaklaşa kullanırlar. Buna göre metal kompleksleri iyon veya molekül halde olan ve üzerinde metalin boş olan orbitalini işgal edebilecek en az bir çift elektron taşıyan ligandların yapmış oldukları bileşikler olarak tanımlanır. Elektron

veren atoma donör, bu elektronların paylaşılan atoma akseptör denir. Koordinatif bağ donörden akseptöre uzanan bir okla gösterilir. N ve O önemli donör atomlardır, metal atomları ise akseptördür.



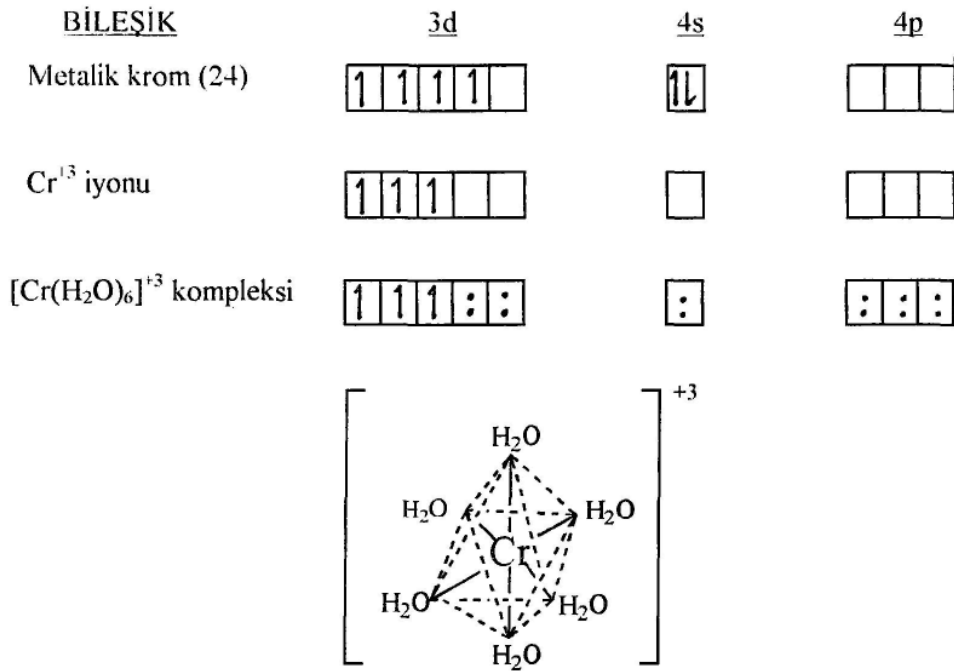
Şekil 3.1. Azo boyar maddelerde metal kompleks oluşumu [1]

Yukarıda görüldüğü gibi, karbonil grubundaki oksijen veya azo grubundaki azot ile metal koordinasyon yapar. Birçok organometalik komplekslerde bu tip bir bağ söz konusudur. Metal boyar madde kompleksleri de bu bağlara örnek teşkil eder [2].

Metal atomunun bir molekül boyar maddeye sıkıca bağlanabilmesi için en az iki bağ gereklidir. Kromun koordinasyon sayısı 6 olduğuna göre maksimum üç boyar madde molekülü bağlayabilir.

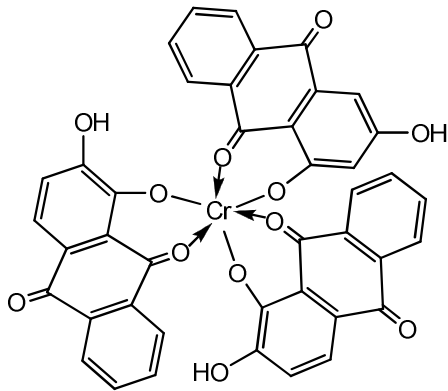
Cr^{3+} iyonu vermek üzere üç elektronunu kaybeden krom atomu, koordinasyon yolu ile dış orbitallerine kolaylıkla 6 elektron çifti alarak daha dayanıklı bir yapıya sahip olur.

Ligand olarak H_2O dikkate alındığında kompleksin oluşması için gerekli olan $12\bar{e}$, 6 tane H_2O molekülündeki O atomları tarafından sağlanmıştır. Metal üç tane elektronu kaybettiği için kompleks +3 değerlidir [1].



Şekil 3.2. Oktahedral geometri [1]

Alizarin-krom kompleksi örnek olarak alındığında kompleksleşme mekanizması şöyle açıklanır: İlk basamak sodyum hidroksit ile fenolden sodyum fenolat meydana gelmesine benzer şekilde kromun alizarin ile birleşmesinden ibarettir. Meydana gelen bağ kovalent bağ olduğundan bileşik iyonize olmaz. Üç değerlikli krom iyonu üç protonun yerini alabilir. Yani üç molekül alizarinle birleşir, ikinci basamakta verilen ve okla gösterilen diğer bağ koordine kovalent bağdır. Bu bağ sayesinde 6 üyeli bir halka meydana geldiğinden bileşiğin kararlılığı daha da artar.



Şekil 3.3. Alizarin-krom kompleksinin oluşum mekanizması [1]

Daha çok protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılan bu sınıf boyar maddelerde, azo boyar maddelerle metallerin kompleks oluşturmada elyafa tatbik edilmesi dikkate alınarak farklı yöntemler geliştirilmiştir. Krom boyar maddeleri göz önüne alınırsa, krom-mordan, metal krom ve son kromlama yöntemi olmak üzere üç boyama yöntemi kullanılır [2].

Krom-mordan yönteminde; azo boyar maddelerinin bir kısmı krom tuzları ile işlem gördüğünde, elyaf üzerinde suda çözünmeyen veya çok az çözünebilen ve lak olarak adlandırılan krom kompleksleri meydana getirilir. Son kromlama yönteminde boyama işlemi sonunda krom tuzu banyosunda kompleks oluşturulur. En büyük dezavantaj işlemin iki kademede yapılmasıdır. Tek kademeli olan metakrom yöntemi de ancak sınırlı sayıda boyar maddeler için kullanılır ve koyu renkler için uygun değildir. Krom, kobalt nadiren de bakır veya demir katyonları ile kompleksleşmeye elverişli olan boyar maddeler 70°C'de uygun pH'lar da metal tuzu çözeltileri ile ısıtılarak metal kompleksi haline getirildikten sonra kullanıldıklarından bu boyar maddelere premetallize boyar maddeler veya metal-kompleks boyar maddeler denir.

Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Metal kompleks boyar maddeler daima parlak olmayan tonlardadır. Krom komplekslerinin salisilik asit kompleksleri dışında; kompleksleşmiş boyar maddeler ile kompleks oluşturmamış boyar maddeler karşılaştırıldığında kompleks boyar maddelerin absorpsiyon bantlarında keskin uzun veya daha uzun dalga boyuna kayma (kırmızıya kayma) görülür. Kobalt komplekslerinde bu olay görülmez.

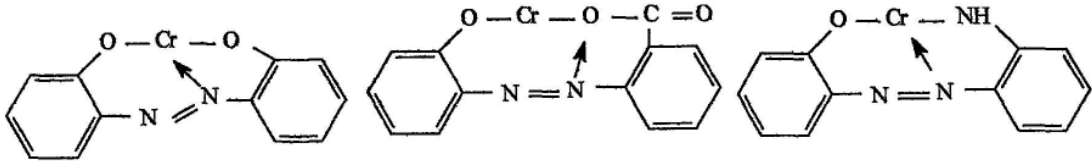
Aromatik azo bileşikleri genel olarak iki tür metal kompleksleri oluştururlar.

- Orto pozisyonundaki bir grup ve azo grubunun metal atomuna bağlanmasıyla ortaya çıkan kompleksler (iç Kompleksler).
- Metal atomunun azo gruplarına bağlı olmadığı dış kompleksler.

3.3.1.1. İç kompleksler

Bu türdeki kompleksleri o- hidroksi, o- amino ve o- karboksi azo bileşikleri teşkil eder ve tekstil boyar maddeleri olarak daha çok bu maddelerin 1:1 ve 1:2 Cr^{3+} ve Co^{3+}

kompleksleri kullanılır. Meydana gelen kompleks tipi reaksiyon ortamına ve diaril azo bileşiğinin yapısına bağlıdır. Fakat azo grubuna göre orto pozisyonundaki bir tek hidroksil grubu, krom atomunu azo boyar maddesi ile kararlı durumda tutmak için yeterli değildir [2].

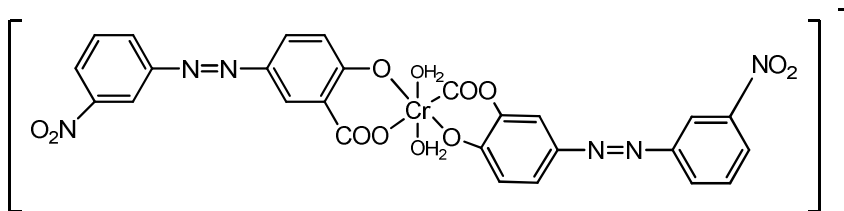


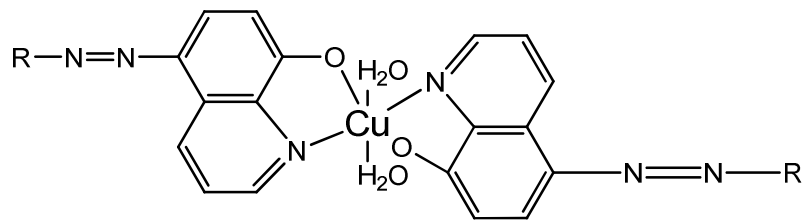
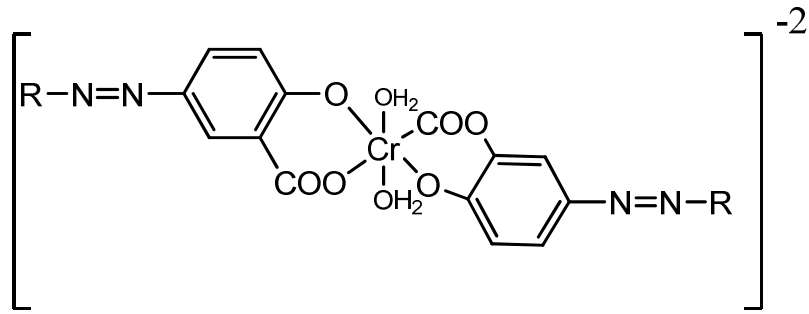
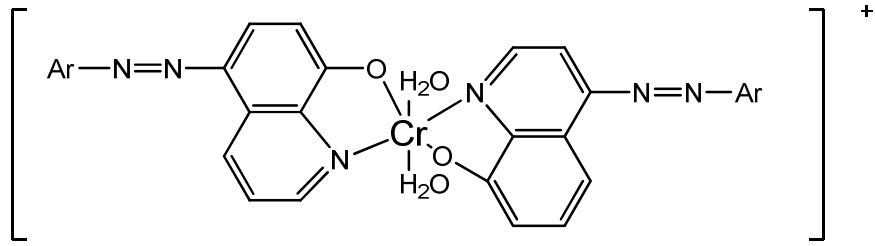
Şekil 3.4. o- hidroksi, o- amino ve o- karboksi azo bileşikleri [1]

Kompleks azo boyar maddelerin meydana gelebilmesi için molekülün azo grubuna göre o-o' mevkilerinde çift hidroksil, bir hidroksil ve bir karboksil veya bir hidroksil ve bir amino grubu içermesi şarttır. Bazı boyar maddelerde azo grubu yerine azometin grubu bulunabilir. Bu grupta kompleksleşmeye katılan atom azot atomudur [1].

3.3.1.2. Dış kompleksler

Bu tip komplekslerde azo grupları kompleks oluşumuna katılmamıştır. Daha ziyade salisilik asit içeren azo bileşikleriyle elde edilmiş olup, metal iyonuna ve yükseltgenme basamağına bağlı olarak 1:1, 1:2 ve 1:3 yapılarında olabilir. Salisilik asit türevlerinde azo grubu kompleksleşmeye katılmadığından metal iyonu ile birleşme sonucu ışık haslığında büyük bir artış ve renk tonunda belirli bir değişiklik olmaz.





Eğer azo grubundaki azot atomlarından bir tanesi elektron verici olarak davranırsa kompleks oluşumu sırasında azo bileşiklerinin rengi önemli oranda değişir. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı metal iyonu, boyar maddedeki π -elektron dağılımını değiştireceğinden, molekülün absorpsiyon spektrumunu da değiştirir [2].

BÖLÜM 4. FTALOSİYANİNLER

4.1. Ftalosiyanınların Genel Özellikleri

Vücutta oksijenin taşınmasını sağlayan hemoglobin ve bitkilerde güneş ışığını enerjiye çeviren klorofil gibi tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler bilindiği gibi biyolojik sistemde hayati bir role sahiptir. Sentetik bir tetrapirel türevi olan ve yapısal benzerliklerinden dolayı porfirinler gibi doğadaki benzerlerinin özelliklerinin incelenmesinde uygun birer moleküler model olan ftalosiyanınlar, zamanla eşsiz özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte birçok uygulamada porfirinlere üstünlük sağlamış bugün ise üzerinde en çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikleridir.

1907'de Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bir yan ürün olarak sentezlenmesinden beri ftalosiyanınlar tekstil, polimer ve boya endüstrisinde pigment olarak uzun yıllardır yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Parlaklık, solmazlık, ısı, ışık gibi çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gibi kendine has özelliklere sahiptirler [5].

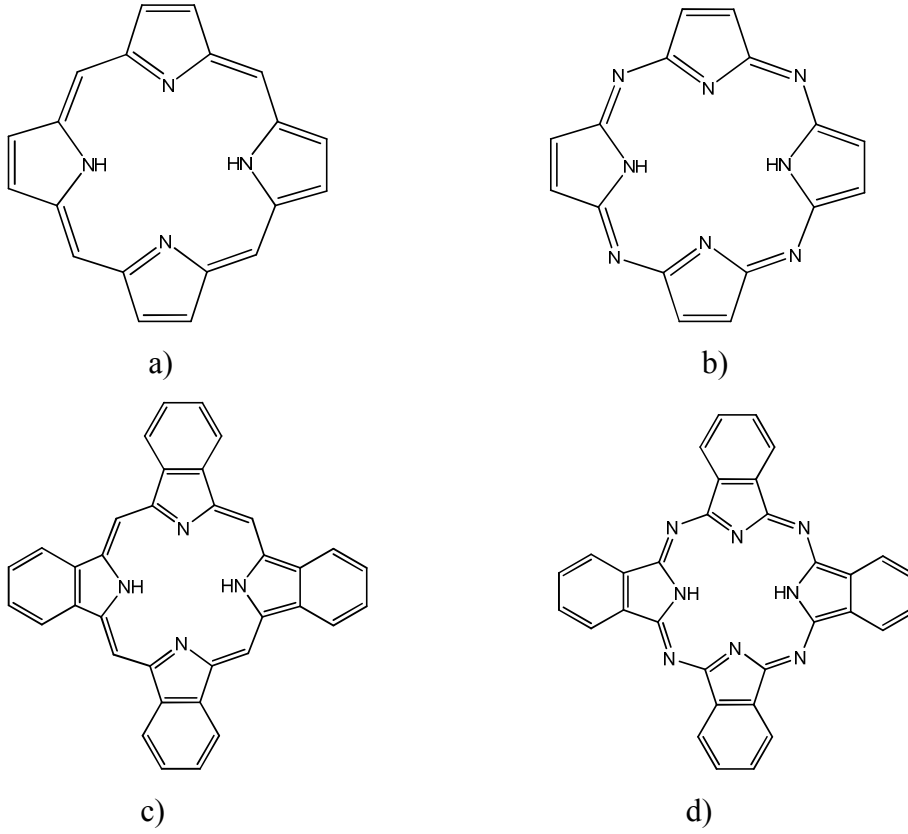
Substitue olmamış ftalosiyanınların organik çözücülerde çözünür olmamalarından dolayı yapılan çalışmaların amacı çözünür ftalosiyanınların elde edilmesidir, Ftalosiyanınların periferik pozisyonlarına hacimli grupların substitüsyonu, bu maddelerin organik solventlerdeki çözünürlüğünü arttırmıştır. Bundan dolayı tetra ve oktasubstitüe ftalosiyanınlar üzerine çok geniş bir biçimde çalışılmıştır. Özellikle tetrasubstitüe ftalosiyanınlar oktasubstitüentlere nazaran daha yüksek çözünürlük gösterirler. Periferik substitüsyon ftalosiyanınların çözünürlüğünü arttırması yanında spektral ve elektrokimyasal özelliklerini de etkili bir şekilde değiştirir. Özellikle son yıllarda okso-titanyum ftalosiyanınlar (PcTiO) üzerindeki kimyasal çalışmalarda gözle görülür bir artış gözlenmektedir. Termal olarak çok kararlı olan

okso-titanyum ftalosiyaninler, yüksek fotosensitiviteye sahip oldukları için, çok iyi bilinen, yakın-IR-aktif fotoiletken boya olarak, lazer yazıcılarda ve fotokopi makinelerin de kullanılmaktadır. Ayrıca optik disk bilgi depolamasında ve fotovoltaiik hücrelerde p-tipi yarı iletken olarak kullanılmaktadır. Literatüre bakıldığında kükürt donör gruplar substitüe edilmiş ftalosiyaninlerin çok az sentezlenmiş olduğu görülür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu gruplara sahip Pc'lerin IR absorblayıcı özelliğe sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada periferel olarak dört hekzantiyol grubu içeren titanyum merkezli okso-ftalosiyanin ve buna ilaveten aksiyel olarak katehol bağlanarak yeni tip ftalosiyanin sentezlenmiştir. Elde edilen yeni maddelerin ve ftalosiyaninlerin yapıları elementel analiz, IR, NMR, MASS, UV-VIS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır [6].

Ftalosiyanin eldesi ile ilgili bir başka çalışma da 1928 yılında Scottish Dyes Ltd. Şirketi Grangemounth tesislerinde emaye kaplama bir reaktörde, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında gerçekleşmiş ve safsızlık olarak nitelendirilen maddenin reaktörün hasarlı bölümlerinden açığa çıkmış olan demir metali ile oluşan bir kompleks olduğu Dunsworth ve Drescher tarafından kanıtlanmıştır. Ftalosiyanin molekülünün gerçek yapısı 1929 yılında Linstead ve ekibinin çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Linstead tarafından ftalosiyanin yapılarının porfirinlerle olan ilişkileri ve düzlemsel tabiatları araştırılmıştır.

Koordinasyon oyuğunun boyutları ligand ve metal iyonu arasındaki uyumun derecesini ortaya koyar. Katı halde molekül geometrisinin değerlendirilmesinde X-ışın kristalografisi en güvenilir yöntemdir. Makro halka tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analoglan olan porfirazin, ftalosiyanin ve tetrabenzoporfirinleri kapsarlar (Şekil 4.1.).

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırabileceğimiz ftalosiyaninler dört izoindol biriminin kondenzasyon ürünü olarak görülebirlirler, Ftalosiyaninler yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar, tamamen sentetik ürünlerdir. Ftalosiyaninlerin porfirin yapısından farkı; dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Porfirindeki metin grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir.

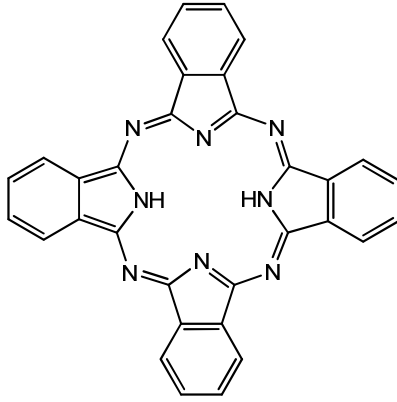


Şekil 4.1. a) Porphirin. b) Porphirazin c) Tetrabenzoporphirin d) Ftalosiyanin [8]

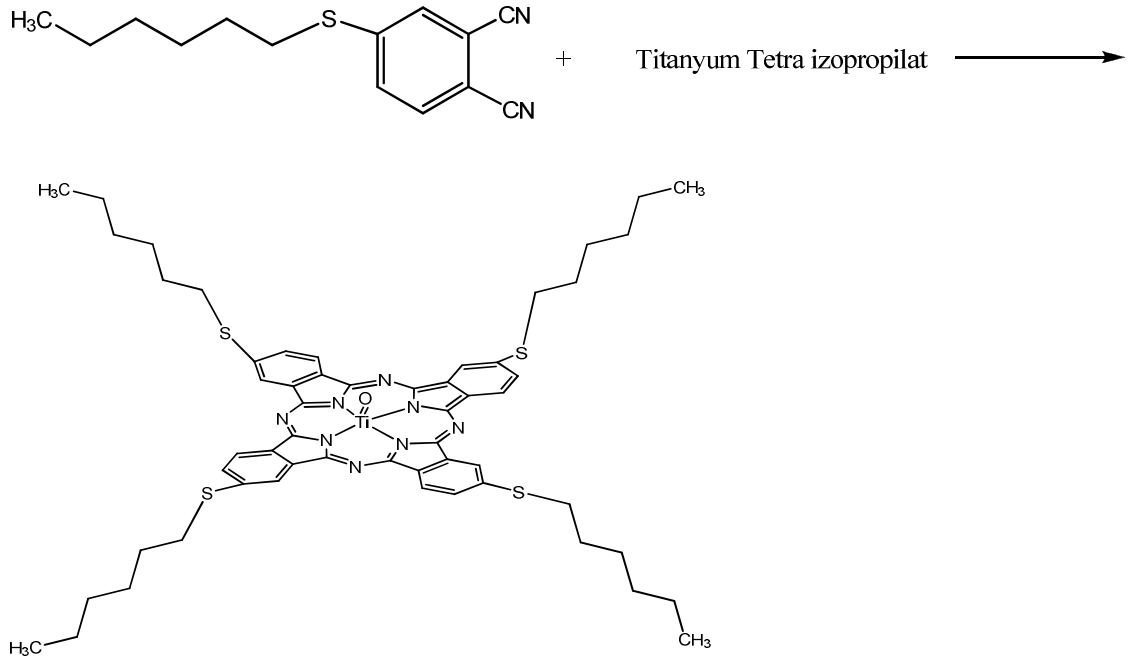
Ftalosiyaninler 1,3 pozisyonunda aza köprüleriyle birbirine bağlı dört izoindol ünitesinden oluşan 18 π -elektron sistemine sahip aromatik makrosiklik yapılardır. Son yıllarda malzeme bilimindeki birçok araştırmaya konu olan bu çok yönlü makrosiklik bileşikler bugün birçok alanda kendine uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara likit kristal malzemeler, Langmuir-Blodgett filmleri, moleküler ve organik yarı iletkenler, gaz sensörler, non lineer optik malzemeler, yakıt hücreleri, foto elektro kimyasal hücreler, fotovoltik hücreler, optik bilgi depolama ve son yıllarda en çok dikkat çeken uygulama alanı olan foto dinamik kanser tedavisinde (PDT) foto hissedici olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir. Bu yüzden ftalosiyaninler, olağanüstü optik ve elektriksel davranışlar gösteren kimyasal ve termal olarak dayanıklı bileşiklerdir. Genellikle ftalonitril, ftalik anhidrit, ftalimid veya bunların süstitüsyon ürünleri ile metal tuzları arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilen ftalosiyaninler, rengi maviden yeşile kadar değişebilen çok sağlam yapılı bileşiklerdir.

Ftalosiyanin (kısaca Pc) Yunanca naphtha (mineral yağı) ve cyanine (koyu mavi)

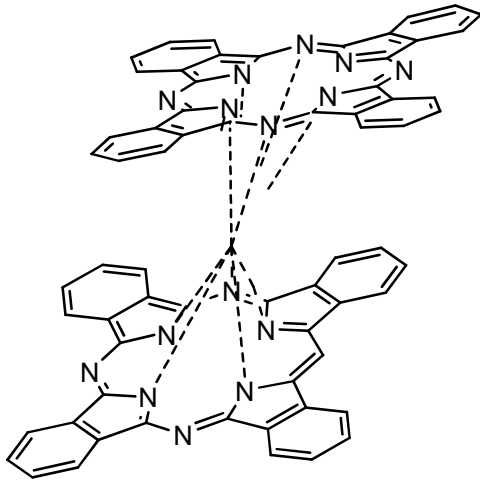
kelimelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Renkleri maviden sarımsı yeşile kadar değişebilen metallsiz ve metalli ftalosiyeninler (Şekil 4.2. ve 4.3.) teknolojik ürünler sınıfına girmektedirler.



Şekil 4.2. Metallsiz ftalosiyenin (H_2Pc) [7]

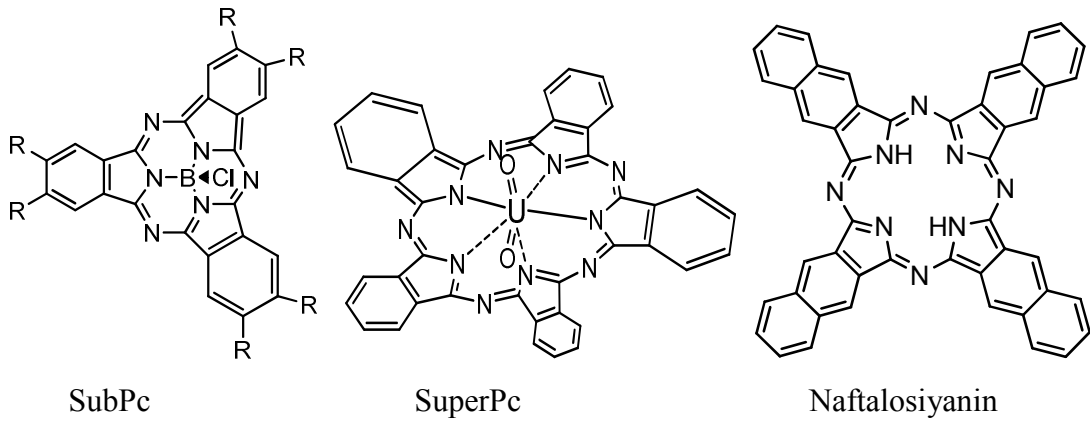


Şekil 4.3. Tetrahekziltiyofthalosiyeninatotitanyum oksid sentezi [6]



Şekil 4.4. Bir lantanit sandviç kompleksinin yapısı [5]

Sıra dışı ftalosiyanın türevlerine örnek olarak, merkezde bor atomunun bulunduğu üç izoindolin ünitesinden oluşmuş subftalosiyanınler (SubPc) ve merkezde uranyumun bulunduğu beş izoindol biriminden oluşan süperftalosiyanınler (SüperPc) verilebilir. Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π sistemine sahip naftalen grupları bulunduran ftalosiyanınlerde mevcuttur (Şekil 4.5.)



Şekil 4.5. Subftalosiyanın (SubPc), süperftalosiyanın (SüperPc) ve naftolasiaynin(Npc) [5]

Merkezinde 70 den fazla elemente ev sahipliği yapabilen ve makrosiklik halkanın periferik ve aksiyel konumlarına farklı grupları bağlayabilen, organik çözücüler ve sudaki zayıf çözünürlük problemi aşılabilir ve yapısal olarak oldukça esnek olan ftalosiyanınler üzerinde birçok modifikasyonlar yapılarak özellikleri amaca göre şekillendirilebilir [5].

4.2. Ftalosiyaninlerin Kimyasal Özellikleri

Ftalosiyaninler o-dikarboksilli asitlerden veya bu asitlerin amid, imid, nitril türevlerinden elde edilebilir. Ancak karboksil grupları doymamış aromatik gruba direkt olarak bağlı değil ise ftalosiyanin sentezi mümkün olmamaktadır. Ayrıca, karboksil veya siyano gruplarını taşıyan karbon atomları arasında çift bağ olmalıdır. Ftalosiyanin molekülü dört izoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Ftalosiyanin molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu ve periferik pozisyonlara çeşitli süstitüentlerin takılmasıyla birçok metali ftalosiyanin sentezlenmiştir.

Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonu çapının ftalosiyaninin ortasındaki oyuk çapına uygun olması kararlılığı etkiler. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilirler: Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metal ftalosiyaninleri içerirler ve organik solventlerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu, molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyanin elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metalik ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşımasıdır.

Ftalosiyaninler genel olarak suda çözünmezler. Bu ürünler periferik pozisyonundaki süstitüe gruplar sayesinde, sülfonik asit veya karbonik asit gibi gruplarla suda çözünür hale getirilirler.

Elektrovalent ftalosiyaninlerin organik çözücülerde çözünürlüklerinin olmamasına karşın kovalent türde olanlar 1-klornaftalen gibi bazı organik çözücülerde

çözünürler.

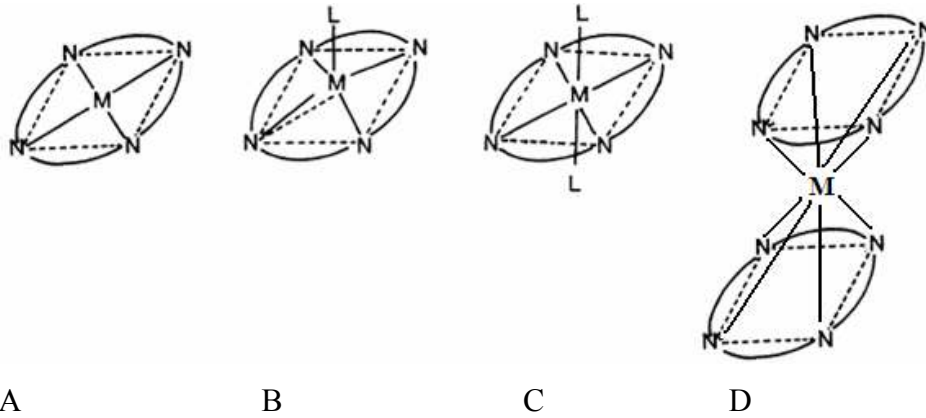
Ftalosiyanin molekülündeki benzen halkalarına hacimli sübstitüentler takılması kristal haldeki moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına neden olmakta ve dolayısıyla organik solventlerdeki (özellikle polar olmayan solventler) çözünürlüklerini belirgin şekilde arttırmaktadır.

Ftalosiyaninler kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksitleyici reaktiflerle (nitrik asit, potasyum permanganat, dikromat veya seryum tuzları) muamele edildiğinde yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşerek makrohalka bozunur. Fakat benzen halkalarına nitro, siyano grupları, triflorometil, trikolorometiltiyo gibi flor içeren sübstitüentler, fenilsülfonil gibi elektronegatif gruplarla ftalosiyaninlerin yükseltgen maddelere karşı stabilitesi artırılabilir. Ftalosiyaninler kolaylıkla sülfolanırlar ama nitrik asite bozundukları için nitrolanamazlar [4].

4.3. Ftalosiyaninlerin Fiziksel Özellikleri

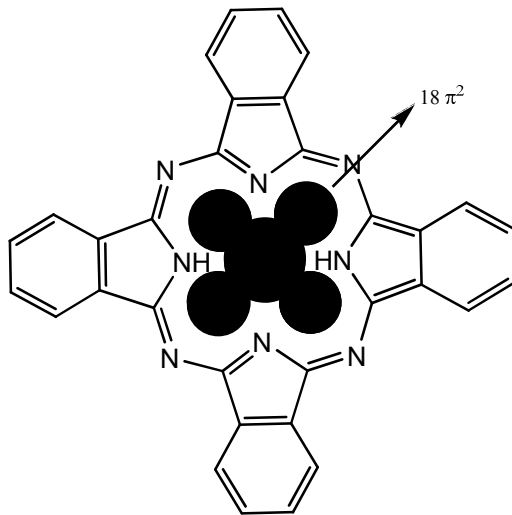
Metalsiz ftalosiyaninlerle yaptığı çalışmalarla Robertson ftalosiyanin molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Metal eklenmesiyle molekül D_{4h} simetresindedir .

Bazı metalli ftalosiyaninler kare düzlem yapıdadır. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla, kare düzlemselden beş koordinasyonlu pramidal yapıya veya altılı koordinasyonlu sistemlere dönüşür. İki değerlikli geçiş metalleri molekülle aynı düzlemle yerleşir. Sn^{+2} , Pb^{+2} gibi daha büyük yarıçaptaki metaller makrohalka düzleminin dışına çıkar. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla ftalosiyanin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerlikli metal ile karşılanırken geriye kalan bağlar, ortamda bulunan anyonlar tarafından doldurulur. Şekil 4.6. da ftalosiyanin molekülünün geometrik yapılarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.6. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapılarının şematik gösterimi A) kare düzlemsel, dört koordinasyonlu B) kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu C) oktahedral, altı koordinasyonlu D) sekiz koordinasyonlu [4]

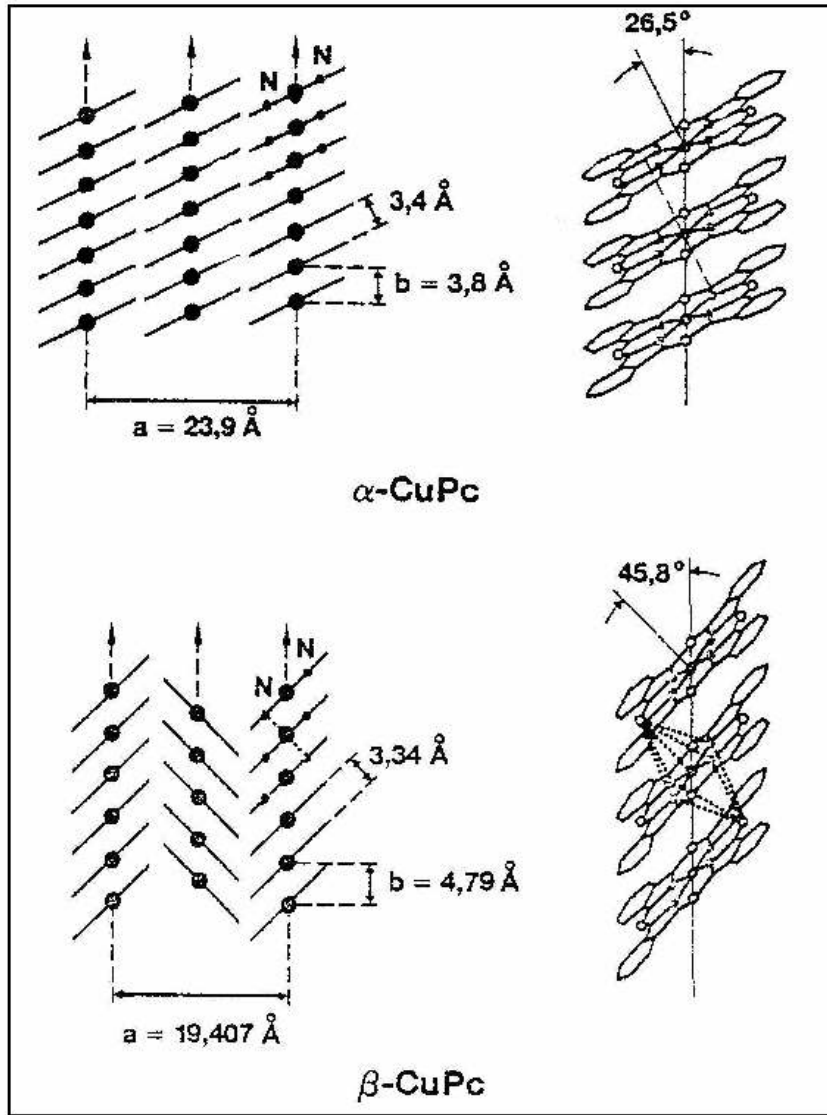
Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyaninlerde 16 atomu 18π elektronik yapısıyla “Hückel” kuralına göre aromatik davranış göstermektedir ve $18\pi(4n+2)$ elektronu ile konjuge sistemine sahiptir. Makrosiklik halkaya iki proton ya da bir metal iyonu bağlanmasıyla nötralite sağlanmaktadır. Makrosiklik halkadaki 18π elektron sistemi UV’de 400–700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Ftalosiyanin molekülünün en düşük rezonans yapısı Şekil 4.7 de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Ftalosiyaninlerin en düşük enerjideki rezonans yapısı [4]

Fiziksel olarak renk ve yüksek kararlılık ftalosiyaninlerin iki önemli özelliğidir.

ftalosiyeninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyenin tonu substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar. Substitüe olmamış ftalosiyeninlerin ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı α -formu, β -formu yanında üçüncü bir yapı olarak da x-formu vardır. Şekil 4.8 'de kristal şekilleri görülmektedir.



Şekil 4.8. Metallo ftalosiyeninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi [4]

Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler. β -formu en çok rastlanan yapıdır ve α -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyenin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber α -formu yüksek

sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca β -formuna dönüşür. x-kristal yapısı ise α -formunun öğütülmesiyle elde edilir.

Her bir form, görünür bölgede Q-bandı olarak bilinen karakteristik absorpsiyon bantları oluştururlar. Bantlar, çözelti halinde alınanlardan daha karmaşıktır. Metalsiz komplekslerde, düşük simetrikli sistem bozulmayı artırır ve Q-bandı iki bileşene ayrılır. Bununla birlikte katı halde, MPc ve H₂Pc'lerin spektrumları bantların yerlerinde kaymaya neden olan çiftleştirme (coupling) etkilerinden dolayı yayvanlaşmıştır. Bunlar moleküler istiflenmeye bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle metalsiz ftalosiyanın α -formu yaklaşık 600 nm' de maksimum ve yaklaşık 690 nm de daha düşük yoğunlukta bantlar sergilerken, β -formu yaklaşık 660 ve 700 nm'de hemen hemen aynı yükseklikte ve yoğunlukta iki banda sahiptir. λ max değerleri formüle ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak kısmen değişir. Bunların aksine, x-formu 560-660 nm ve 780-800 nm bölgelerinde absorpsiyon bantlarına sahiptir. Bu farklılıklar, söz konusu olan bileşiklerin pigment, ve optik bilgi toplama ve elektrofotografi gibi ileri teknoloji gerektiren uygulamalarda kullanılmalarına imkan sağlamaktadır. Ayrıca şartlı lazere duyarlı malzeme seçiminde de kullanımları önem arz etmektedir [4].

4.4. Ftalosiyanın Başlıca Kullanım Alanları

Ftalosiyanın çözünür olmaması, boya olarak tekstil liflerinde (ipliklerde) bu ürünlerin kullanılabilmesi için türevlerinin oluşturulmasını gerekli kılmaktadır.

4.4.1. Tekstil uygulamaları

Tekstil baskı mürekkepleri için iyileştirilmiş reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte, ftalosiyanın pigmentleri, bu tür tekstil uygulamalarında artan bir kullanım alanı bulmuştur. Gessler ve Gans, tekstil mürekkeplerini kristalize edici çözücülerini bertaraf edecek şekilde formüle etmişlerdir ki, bakır ftalosiyanın kristalize tipi rengini yitirmeksizin kullanılabilirsin. Demir ftalosiyanın ya da onun sülfonatu, buharlaşmada bunların gelişmesine yardımcı olmak amacıyla tekne boyaları için baskı yardımcısı olarak kullanılmaktadırlar; bu amaçla % 1' i aşmayan (a/a) miktarda tekne boyasında kullanılmıştır. Tekstil baskı mürekkeplerinin pek çok formülasyonu, ftalosiyanın

pigmentlerini genellikle, % 10, % 20 ya da daha fazla pigment içeren, "pat" ya da "hamur" olarak adlandırılan, sulu dispersiyonlar halinde kullanılmaktadır. Sulu dispersiyon halindeki ftalosiyanin pigmentleri, reçine emülsiyonları ile birlikte, kağıt boyamada da kullanılmaktadır. Pigment baskıyı genel anlamda ele alan son zamanlarda hazırlanmış bir derleme, ftalosiyanin pigmentlerine ait bir tartışmayı da kapsamaktadır.

Tekstilin yüzeyinden suda çözünen reçine bağlayıcılar içeren ftalosiyanin pigmentinin uzaklaştırılmasıyla ilgili işlem, kuaterner amonyum bileşiği, kostik soda ve bir alkali metal hidrosülfiti içeren sulu bir dispersiyona kumaşın batırılmasından ibarettir.

Ftalosiyanin pigmentlerine ait diğer bir tekstil uygulaması ise, iplik eğirmede boyamadır. Asit, alkali ve çözücülere karşı mükemmel dayanıklılıklarından ötürü, ftalosiyaninler çok faydalıdır. Polivinilklorür iplikler, viskoz, bakır amonyum selüloz, naylon, "Terlon L" ve "Rilsan'ın" boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sulu dispersiyonları halinde viskoz için ve çok ince toz edilmiş oldukça kuvvetli boyalar halinde de naylon, "Terlon" ve "Rilsan" için kullanılabilirler. Ftalosiyaninlerin çözünür olmaması, boya olarak tekstil liflerinde (ipliklerde) bu ürünlerin kullanılabilmesi için türevlerinin oluşturulmasını gerekli kılmaktadır [9].

4.4.2. Boya uygulamaları

Hem ftalosiyanin mavi (bakır ftalosiyanin) hem de ftalosiyanin yeşil (klorun 14-16 atomlarını içeren bakır polikloro ftalosiyanin), boya pigmentleri olarak geniş kullanım alanı bulmuştur. Federal Spesifikaston TT-P-355, bakır ftalosiyaninle ilgilidir ve çok kuvvetli pigmenti, reçineli ve benzoat laklı tipleri kapsar. Ftalosiyanin mavi ve yeşil, tüm boya çeşitlerinde geniş bir kullanıma sahiptir: dış boyalar, laklar, çeşitli tiplerde emülsiyon boyaları, otomobil cilaları, emayeler. Koyu ya da pastel tonlarda dış ortamın etkilerine karşı mükemmel bir dayanıklılık gösterirler. Kristalize ve floküle olmayan tipleri geliştirilmiştir ki, bu boya sistemlerinin dayanıklılığı uygun biçimde formüle edildiklerinde istenen standartlara uysun.

Ftalosiyaninlerin diğer pigmentlerle karışımı, boya alanında bazı özel kullanımlar bulmuştur. Buna örnek olarak, bakır ftalosiyaninin %5-%75 halojene edilmiş izodibenzatronlarla daha kırmızı bir pigment oluşturmak için karıştırılmasını verebiliriz. Yine, bakır ftalosiyaninin %33-%90 oranında sarı a-aromatik açilamino antrakinon ile yeşil renk vermek üzere karıştırılması; metalik alüminyum ile ya da krom hidroksit - demir hidroksit kombinasyonu ile olağan dışı boya efektleri oluşturmak için karıştırılması örnek verilebilir. Boya ve laklama için uygun olan ftalosiyaninlerin taşıyıcılarda hazırlanan dispersiyonları, yıllardır mevcuttur. Boya sistemlerinde ftalosiyanin mavisinin dispersiyonuna ait mükemmel bir çalışma, New York Boya ve Vernik Üretim Kulübü yönetim kurulunun başkanı J.J. Oates tarafından rapor edilmiştir:

Kurulun amacı, “Ftalosiyanin mavi toneri için,

- Ekonomik bir uygulama
- Kullanımın mekanik açıdan kolay oluşu
- Boyanın dayanıklılığı
- Titanyum dioksit yapısında hafif renk verici bir bazla, karıştırıldığında dayanıklılığı açısından üstün olmasını sağlayacak dispersiyon işleminin ilkelerini saptamak” şeklindeydi.

Boya sistemlerinde ftalosiyanin mavisinin dispersiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışma neticesinde kurulun vardığı sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Boyama amacıyla ftalosiyaninin kullanımından ekonomik bir kazanç sağlayan dispersiyon işi ya da yatırımının pratik açıdan minimum bir miktarı mevcuttur.
- Bu minimum uygulama işinin, boyayı toz etme işlemiyle elde edilen tozların çaplarının ölçülmesiyle ifade edilmesi şart değildir; fakat bu, en iyi, uygun renk vericiliğin gücünün değerlendirilmesiyle ölçülür.
- Renk vericilik gücünün değerlendirilmesi, sadece, pigment-taşıyıcı, katı-buhar uygunluğu açısından konulan prensiplere uyulduğu ve uygulandığı takdirde güvenilirdir.
- İyi uyunc pratiğine ek olarak, renkli astar ve beyaz boyanın karıştırılması için iyi mekanik işlemin dispersiyonun tam boyama etkinliği sağlanıp korunduğu

takdirde zorunlu olduğu ifade edilmiştir.

- Renk pigmentini disperse etmek (dağıtmak) için gerekli ekipman seçime bırakılıyorsa da, elde edilen bulgular, yüksek yükleme kapasitesinde çelik bilyeli değirmende kısa süreli uygulamanın en ekonomik işlem olduğunu ve kullanımın kolaylığı açısından da dikkate değer serbestlik sağladığını göstermektedir.
- Hem renkli baz pat hem de beyaz renklendirici bazın uyumu ile ilgili özelliklerin bilinmesi çok şey kazandırabilir. Böyle bir bilgi, en iyi katım işleminin dizayn edilmesine yardımcı olur. Çok fazla incelenmediyse de, bu, kesinlikle primer bir faktördür ve gelecekteki çalışmaların konusunu teşkil edebilir.
- Pigmentli sistemler, pigmentlerin ve ayrıca, sıvı bileşiklerin sayısı biri aştığı zaman kompleks bir hal alır. Dolayısıyla, iki pigment içeren renk verici bir madde, basit olduğu düşünülen bir taşıyıcı içinde dahi komplekstir. Basit taşıyıcı, kendisi, sıradan bir bezir yağı ya da %100 katı alkid reçine bile olsa, artık esterlerin karışımından ibaret bir kompleks olarak tanınmaktadır ve yaygın olarak kullanılan uçucu materyaller bile kompleks karışımlar olarak görülmektedir.

"Organofiliklere karşın hidrofilik, çözünenlere karşın çözünmeyen vs. olarak farklılık gösteren pigmentlerle bağlantısında bu kompleks taşıyıcı sistemler, uygun deney ve yoruma ait temel prensiplerin boya bilimini önemli ölçüde ilerletebilecek yepyeni, geniş bir teknolojik alanını içermektedir."

Amerikan Standartlar Enstitüsü, ftalosiyeninleri dayanıklılık ve boya sistemlerindeki diğer özellikleri açısından değerlendirmek için bir metot geliştirmiştir. Metal ftalosiyeninler, metal yüzeyler üzerinde doğrudan metal ftalosiyenin oluşturarak metal yüzeyleri kaplamada kullanılmaktadırlar. Geniş metal yüzeyler, bunları ftalonitrilin asetondaki çözeltisine daldırıp, kurutup daha sonra metali kapalı bir etüvde yaklaşık 350°C de ısıtarak metal ftalosiyeninle kaplanabilir. Ayrıca, 310°C de ftalonitrilin buharlarına tutarak da kaplama yapılabilir. Kaplama, oldukça dayanıklıdır; rengin tonu kullanılan metale bağlıdır ancak, çoğunlukla kırmızı mavidir [9].

4.4.3. Baskı mürekkebi uygulamaları

Bugün kullanılan ftalosiyeninler, toz edilmesi oldukça güç olan eski ürünlerle kıyaslanırsa büyük bir gelişim olarak kabul edilebilir. 3 silindirli değirmende 2 geçişle tüm etkinliğinin %98' ine sahip olacak şekilde geliştirilen tonerler mevcuttur. Reçineli ftalosiyeninler, daha yumuşak mürekkep, daha iyi akış ve gelişmiş bir doku sağlayan ilk ürünlerdi. Hala da bazı mürekkep türleri için kullanılmaktadırlar. Bakır ftalosiyenin hem metastabl α -tipi, daha kırmızı tondadır ve kristalizasyonu arttıran çözücüler içermeyen taşıyıcılarda kullanılabilir. Sabun kaplayıcı baskı (sabunların üstüne yapılan), poster boyaları, karton mürekkepleri ve etiket baskısında kullanılır. Hem kristalize ve floküle olmayan hafif klorlanmış α -tipi, hem de daha yeşil olan, ancak, kristalize ve floküle olmayan β -tipi, kristalizasyona yol açan çözücülerle pigmentin temas halde olabileceği çözücü tipi mürekkeplerde kullanılır. β -bakır ftalosiyenin bazı türleri floküle olabilir, dolayısıyla, kullanılan sistemdeki flokülasyonun derecesinin tespit edilmesi gerekir, β -bakır ftalosiyenin, "tavus kuşu tonu" olarak da bilinen bu ftalosiyenin, 3 ya da 4 renk işlemi mürekkeplerinde kullanılır. Flokülasyon, pigmentle alüminyum p-tersiyer bütıl benzoat ya da alüminyum benzoatın çökertilmesi sonucu bertaraf edilir.

Ftalosiyenin yeşili de, tüm baskı mürekkeplerinde kullanılır. Boya, kristalize olmayan bir boyadır ancak, bazı sistemlerde floküle olabilir. Floküle olmayan tipler de geliştirilmiştir. Yeşilin ton aralığı, son zamanlarda, sarıya doğru genişletilmiştir. Ftalosiyeninler, sabuna, aside, deterjana, alkaliye mükemmel bir direnç gösterirler; parafin ve çözücülerde çözünmezler; ışığa dayanıklıdır. Milori mavisinden iki kat daha güçlüdürler. Tavus kuşu mavisinin Eriyoglisin tipinden 4-7 kez, Ultramarin mavisinden 20 kez daha güçlü boyalardır. Ftalosiyeninler, uzun yağ alkidleri, ısı-ayarlı vernikler, buhar-ayarlı vernikler (buhara dayanıklı), hintyağı, madeni yağ, fleksografik mürekkep taşıyıcıları, parlak cilalar ve taş basma verniklerde mevcuttur. Ftalosiyeninler, maleik anhidrit ve akrilik asit içeren asit reçinelerine katılabilirler.

Permut, ftalosiyeninlere baskı mürekkebi formülasyonu yapanlar için çekici kılacak özellikleri üstelemiştir:

- Baskı mürekkebi (yayıncılık için): 4 renk baskı için kalıcı mavi.
- Metal litografi (taş basma): Kimyasal maddeler, yağlar ya da gıda asitleriyle reaksiyona girmez. Çözücüler ve yağlarda sızmaz.
- Fleksografik ve gravür mürekkepleri: Alkoller, esterler ya da ketonlarda sızmaz. Yüksek asit reçineleri ile reaksiyona girmez. Geçirgen filmlerde kalıcıdır.
- Buhar-ayarlı mürekkepler: Glikollerde sızmaz, fumarik reçinelerle reaksiyona girmez.
- Litografi: Kalıcı işlem boyasıdır, döküm çözeltileri ile reaksiyona girmez.
- Gıda sancılar: Tereyağı ya da diğer gıda yağlarında sızmaz, laktik ve sitrik asitlerle reaksiyona girmez. Balmumu kaplamalarda sızmaz, toksik değildir.
- Sabun sancılar: Sabunda akmaz. Sabun "ya da alkalilerle etkilenmez, pastel tonlarda kimyasal dirençlidir.

Brouillard, ftalosiyanınlar ve onların özellikle baskı mürekkeplerindeki uygulamalarına ait teknolojiyi derlemiştir. Ftalosiyanın yeşilinin sarı tonunun baskı mürekkebi olarak özellikleri anlatılmıştır. Baskı mürekkepleri için hammadde olarak ftalosiyanınların kullanımı da tanımlanmıştır. Mavi bileşik olarak bakır ftalosiyanın içeren dört renkli ofset baskı mürekkebi sistemi ofset baskı mürekkebinde taşıyıcı olarak beziryağı kullanılır. Palstik filmler, etilen oksit ve türevlerini içeren toluen tipi ftalosiyanın-renkli gravür mürekkepleriyle basılmıştır. Nem ayarlı baskı mürekkepleri içeren ftalosiyanının ovma ve alkaliye direncinde artış, epoksi grupları ve bir sıvı yağ-yağ asidi içeren polihidrik alkollerden yapılmış katı reçinelere katılarak elde edilir. Pennsylvania, Bethlehem' de Lehigh Üniversitesi' nde Ulusal Baskı Mürekkebi Araştırma Enstitüsü, "Ftalosiyanın Mavi Dispersiyonu İle Transfer ve Renk Çalışmaları" başlıklı bir makale yayınladı.

Ftalosiyanın mavi dispersiyonun transfer ve renk özellikler, pigment partikül büyüklüğü, taşıyıcının refraktif endeksi, pigment yükleme kapasitesi, kağıt materyali ve film kalınlığının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. "Katıların harf baskısında kullanılarak yapılan basım işlemi esnasında dispersiyonların transfer davranış", kağıt ve mürekkep özelliklerinin etkisiyle ilgili eski hipotezle uyumludur: Konuşlandırma zamanı üresince kağıtla hareketsizlendirilen mürekkep, kağıdın porozitesinin artması

ve dispersiyonların viskozitelerinin azalması ile artış göstermektedir. Serbest kalan filmin kağıtta ayrılması da dispersiyonların viskozitesi arttıkça azalmıştır. Basılmış olan filmdeki pigment konsantrasyonu azaldıkça (film kalınlığı ya da pigment yüklenmesinden ötürü), baskıların rengi kırmızıdan yeşile doğru kaymış, doygunluk azalmış ve parlaklık artmıştır. Kaplanmamış matemi üzerindeki baskılar, 2 adet kaplı stok üzerindekiinden daha az doymuştur. Pigment partikül büyüklüğünden ötürü ortaya çıkan farklılıklar sadece litografik cilada işaretlenmiştir ve polibüten ya da hidrokarbon kuruyan yağda işaretlenmemiştir [9].

4.4.4. Plastik malzemelerdeki uygulamaları

Plastik materyalin renklendirilmesi, renkli plastiklerin hacminin artmasıyla daha fazla ilgi çekmektedir. Plastikleri renklendirmede en büyük problem, rengin dağılması ile ilgilidir. Diğer problemler ise, pigmentin plastiğe katılım mekaniği ile ilgilidir; çünkü, tozlanmaya da sebep olan oldukça ufak partikül büyüklüğüne sahip pigment tozlarının iyi bir dispersiyon yapmaları gerekmektedir. Pigment-plastik konsantrelerinin üretimi, özel ekipman ve gözetim gerektirir. Bu da pahalı olabilir. Kötü renk dağılımı, renkle ilgili ufak lekeler, izler ya da çizgiler cilalanmış plastik materyal üzerinde görünür halde olduğunda kesin olarak belirgin hale gelir. Ftalosiyanınler gibi pigmentlerin dağılımını iyileştirme metotlarından biri, yardımcı maddeler ilavesidir. Stearik asit, kauçukta ftalosiyanınlerin dağılımını iyileştirmek için kullanılmaktadır. Yer döşemesi kaplama endüstrisi tarafından genellikle kullanılan ve daha iyi bir dispersiyon hazırlamak için uygulanabilecek diğer bir yaklaşımda ise, indirgenmiş tonerler ya da diğer adıyla morumsu kırmızı boya tozu kullanılmaktadır. Üçüncü metot ise, püskürtme işlemiyle dikotil ftalat gibi bir plastifyanda pigmenti dağıtmak ve daha sonra, genel metotlarla plastik içine dispersiyonu ilave etmektir. Benzer biçimde, pigmentler, plastiğin bir parçası ya da diğer bazı katkı maddeleri veya plastik bileşenlerine katılabilir ve bunu takiben, renk konsantresi plastiğin ana yapısına eklenir.

Tablo 4.1. %1 Oranında bakır ftalosiyanın (b) içeren ve bakır ftalosiyansız (a) vulkanize edilmiş kauçuğun özellikleri [9]

ESKİME	GERİLİM KUVVETİ(psi)		KIRMADA UZAMA(%)		%500'DE UZAMA MODÜLÜ(psi)	
	A	B	A	B	A	B
Eskimemiş	2790	2830	785	770	620	630
Bomba (48saat)	2770	2770	740	725	750	805
Bomba (96saat)	2520	2300	710	690	830	790
Dış Ortam	2090	2230	680	705	760	710
10 Gün Etüv	1680	1570	570	545	1075	1140
15 gün Etüv	1390	1390	515	490	1240	1275

İyonik bakır, kauçuğun eskimesi üzerine zararlı etkiye sahip olmasına rağmen, büyük miktarlarda bakır ftalosiyanın ya da onun türevleri eskime özellikleri üzerine hiçbir etkisi olmaksızın eklenebilir. Bakır ftalosiyandeki moleküler açıdan bağlı bakır, kauçuk üzerine zararlı bir etkiye sahip değildir. Bakır ftalosiyandeki bakırın incelenen koşullar altında vulkanize kauçuğun eskimesi üzerine önemli ölçüde zararlı etkisi olduğuna dair hiçbir kanıt yoktur. Nispeten büyük miktarlarda bakır içeren bir karışımla elde edilen bu sonuç, kimyasal moleküllerin belli tiplerine katılarak bakırın nasıl inert hale getirildiğini göstermektedir.

Japon endüstriyel standardı, kauçuğu renklendirmede bakır ftalosiyandeki iyonik bakırın %0.1 in altında olması gerektiğini belirtmektedir.

Bakır, magnezyum ve bakır kloroftalosiyanınlar, siloksan kauçuğunda gerilim direnci ve yüzde uzamayı iyileştiren stabilizatörler olarak hareket ederler. Demir, kobalt, kalay ya da bakır ftalosiyanınin katalitik miktarları, bütadienlerin emülsiyon polimerizasyonunda kullanılabilir. Demir ftalosiyanın ve onun kloro ya da nitro türevleri doğal kauçuk ya da bütadien stiren polimerleri için tek başına ya da diğer

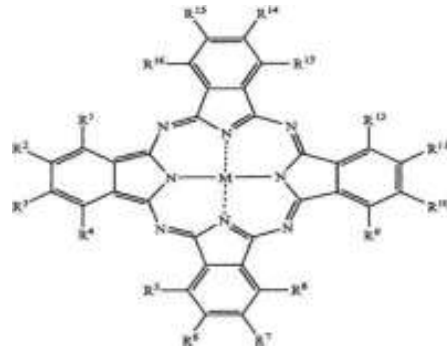
peptizanlarla etkilidir. Ftalosiyeninler, kauçuk, stiren polimer köpükleri, selüloz asetat tabakaları, poliestерler, poliüretan köpükler, poliamidler, vinil klorür polimerleri, vinil aromatik polimerler ve daha pek çok plastik ya da polimerik materyali renklendirmede kullanılmaktadırlar [9].

BÖLÜM 5. FTALOSİYANİN ALANINDA ALINAN PATENTLER

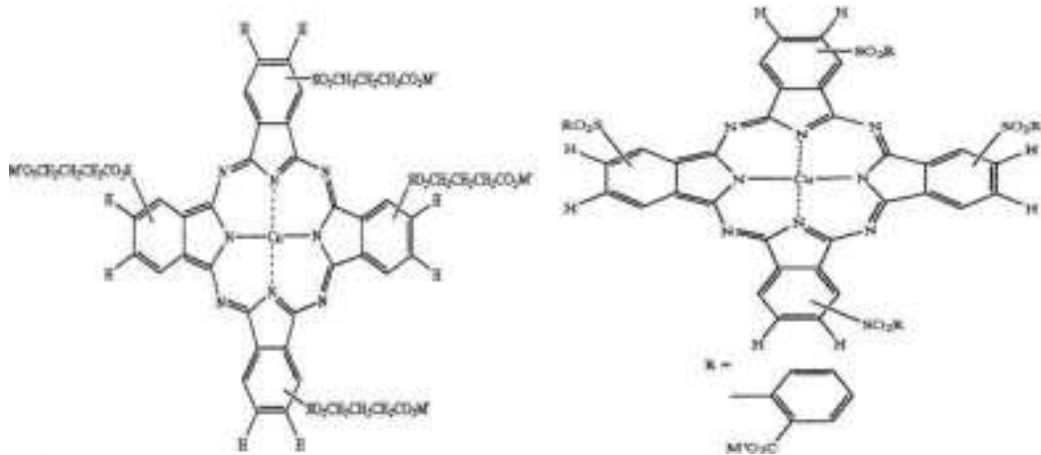
5.1. Patent 1: Ftalosiyanın Bileşenleri

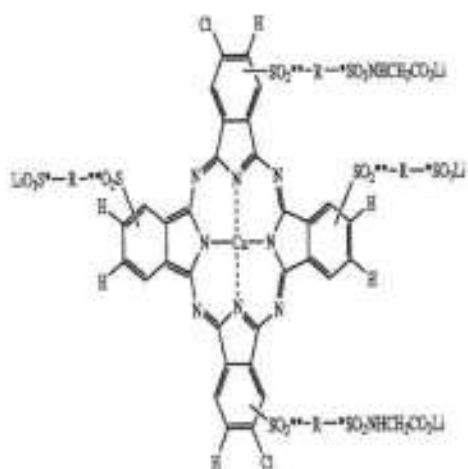
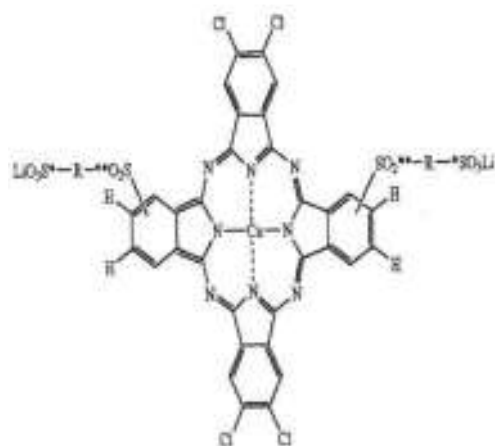
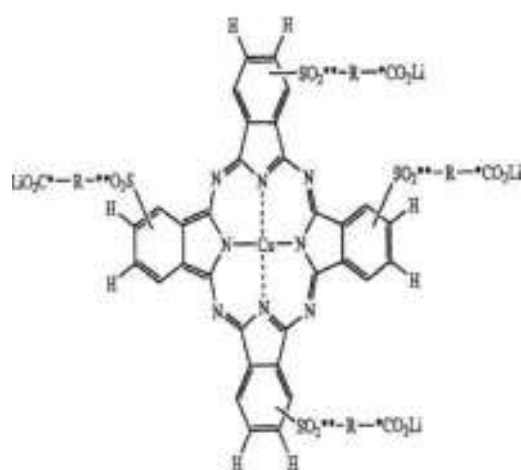
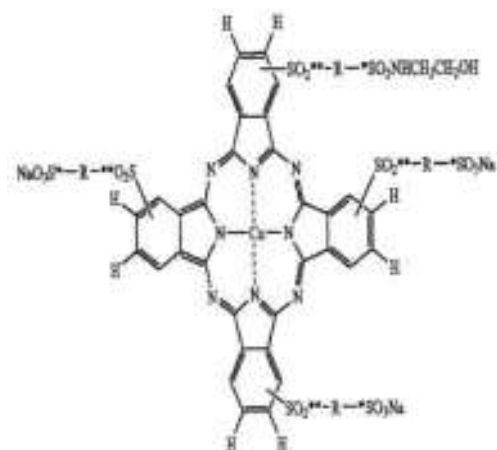
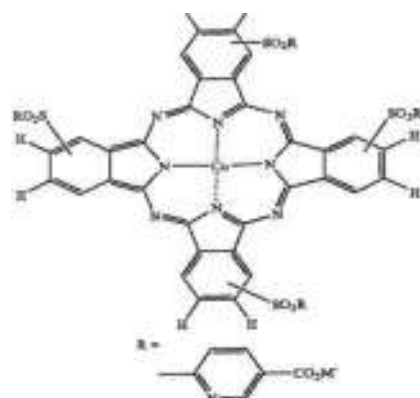
Günümüzün bu buluşu, takip eden formülle (PC-1) gösterilen bir ftalosiyanın bileşimini vermektedir [9].

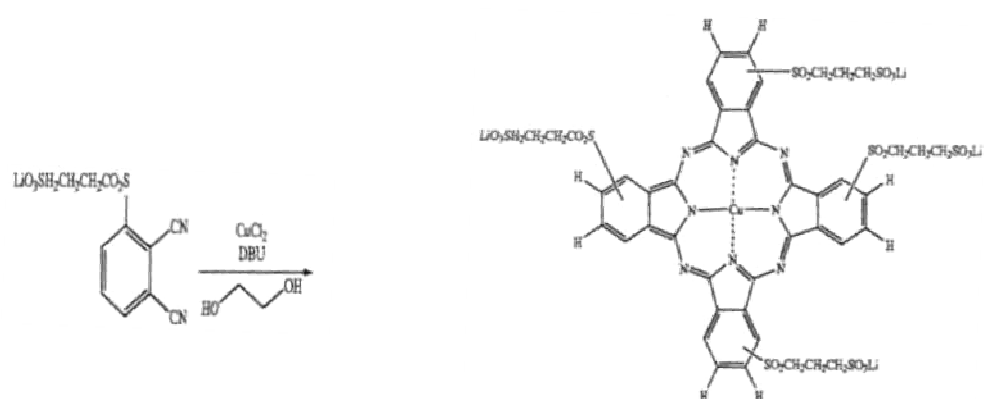
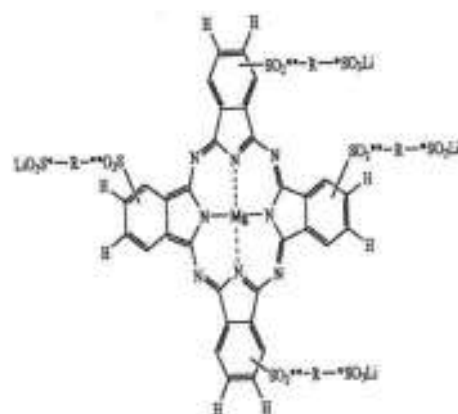
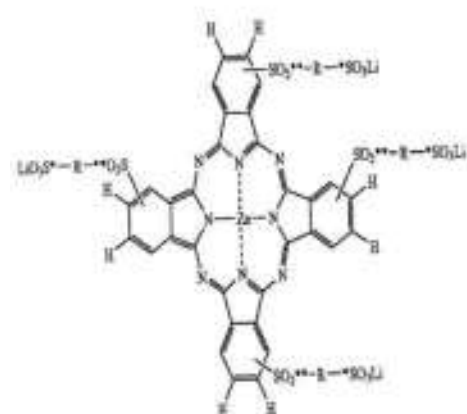
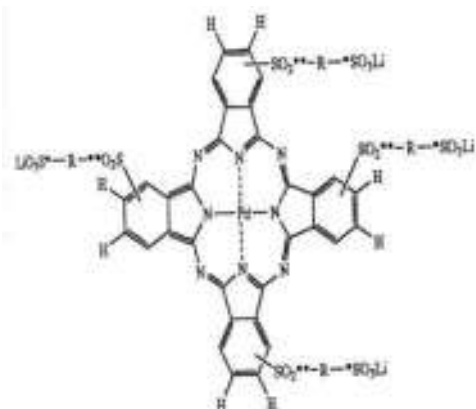
PC-1;

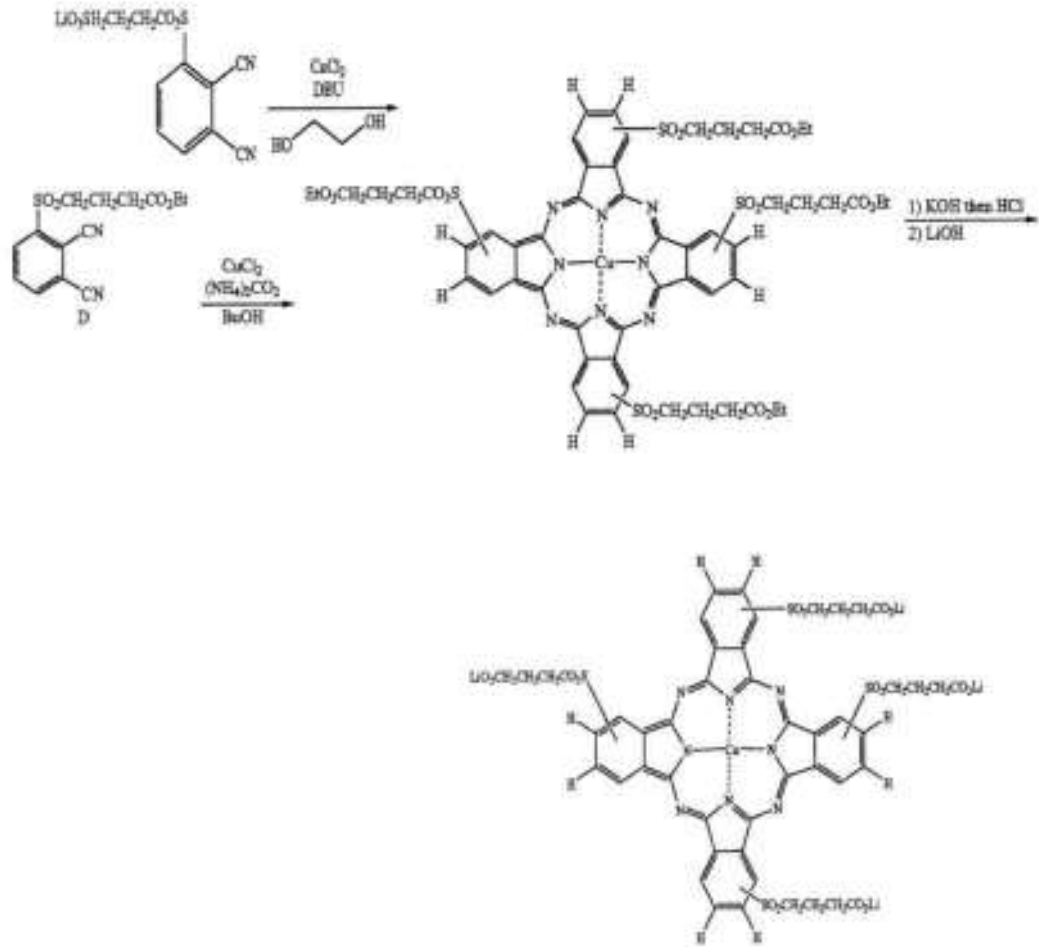


Aşağıdaki ftalosiyanın bileşikleri bu formülden türetilmişlerdir.









5.1.1. Bibliyografik veri

Patent numarası	: US2006252927
Yayın tarihi	: 2006-11-09
Buluş sahibi	: YAMAMOTO SEIICHI (JP); TANIGUCHI MASAHIKO(JP); YOSHIOKA YASUHIRO (JP); HIKITAKANORI (JP); HANAWA HIDEO (JP)
Başvuru Sahibi	: FUJI PHOTO FİLM CO LTD.
Sınıflandırma	
— uluslar arası	: C09B47/04; C09B47/04

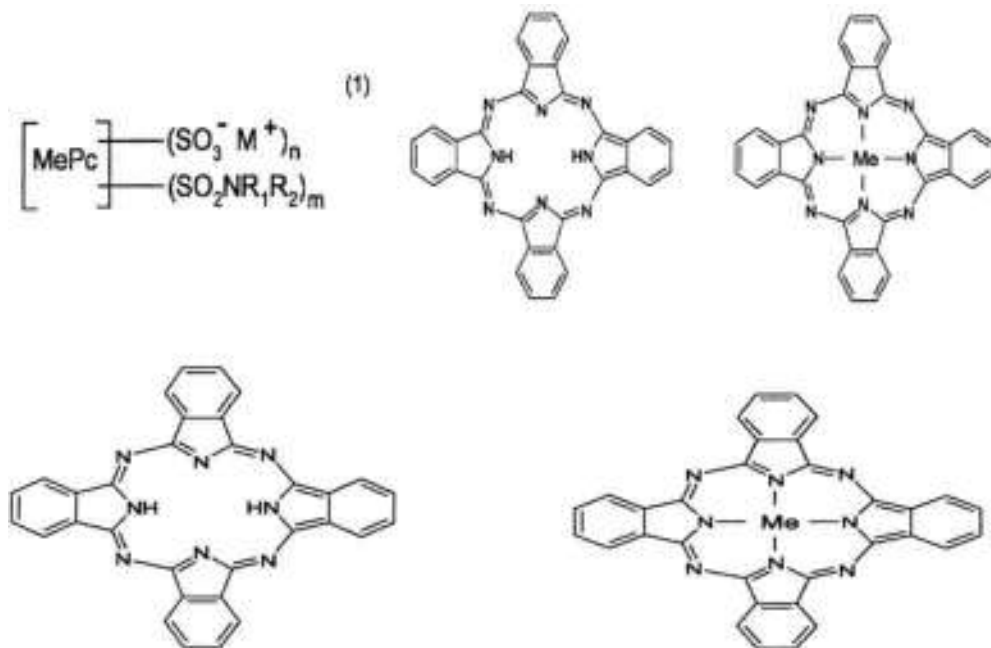
— avrupa

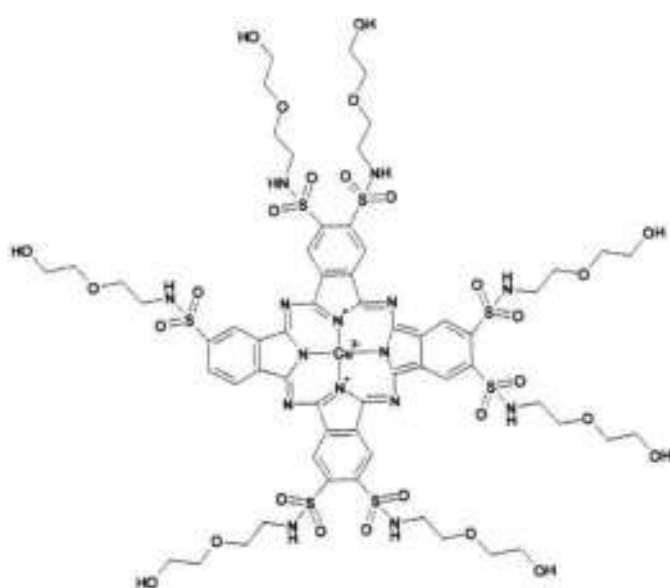
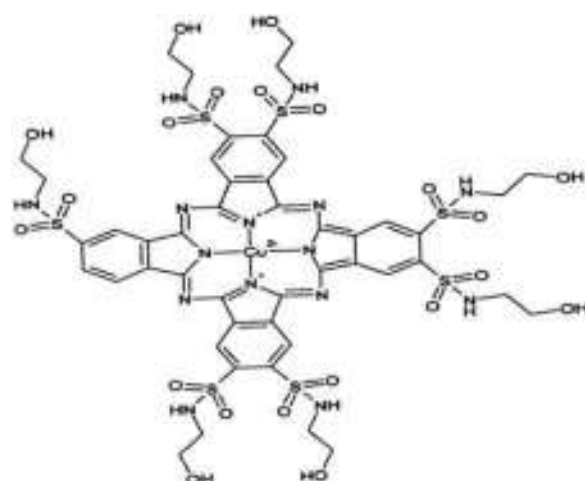
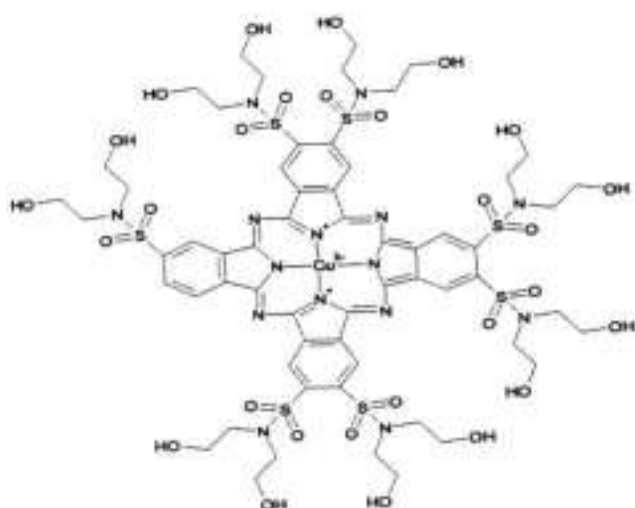
Başvuru numarası : US20050228305 20050919

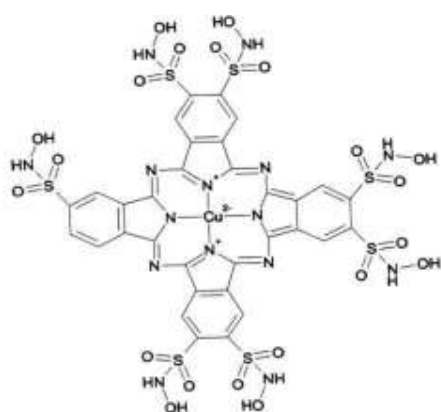
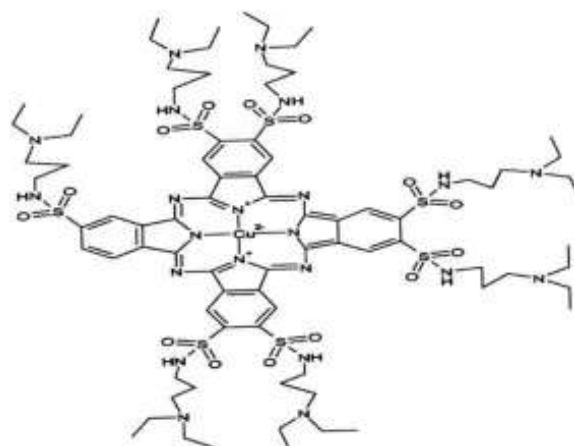
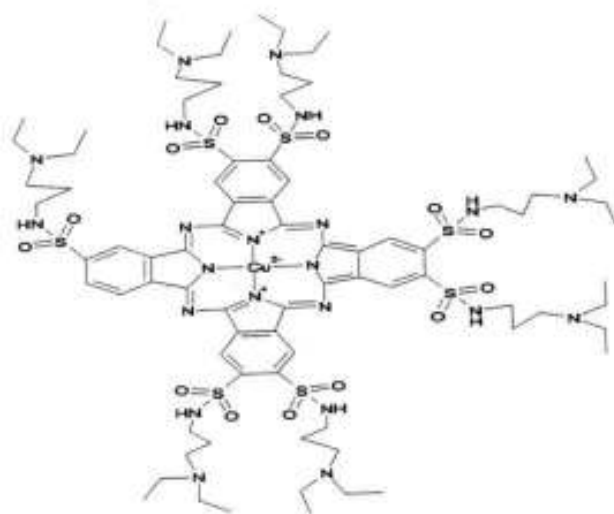
Rüçhan numarası(ları) : US20050228305 20050919; JP20040085655
20040323; JP20040244080 20040824; JP20040315901
20041029; IP20050025698 20050201; JP20050082773
20050322; US20050072513 20050307

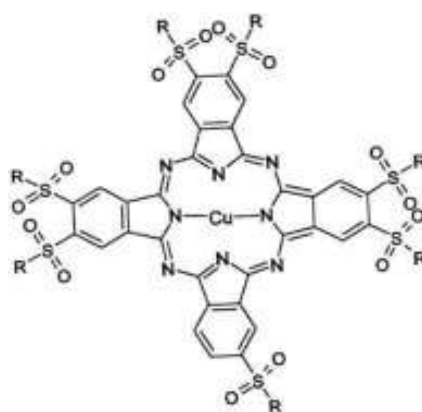
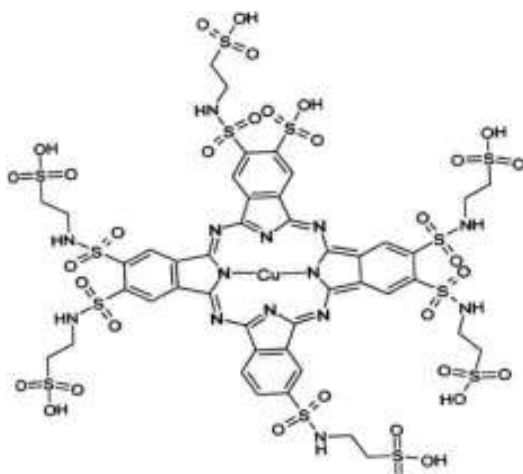
5.2. Patent 2: Gaz rezistanlı ftalosiyanin boyaları

Günümüzün bu buluşu, boyaların formülünü (1) anlatmaktadır. Pc' nin gösterildiği yer bir ftalosiyanine ait formüldür (2). Me bir metali simgelemektedir. [MePc] ise bir ftalosiyanin-metal kompleksine (3) ait formüldür. M < SUP > + </ SUP > bir organik ve inorganik katyondur. R < SUB > 1 < /SUB > hidrojen, süsbütüe ya da sübstütüe olmamış alkil veya aromatik alkil ya da sübstütüe veya sübstütüe olmamış arildir. n ve m' nin her biri diğer 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ya da 8'den farklıdır, n ve m'nin toplamı 5, 6, 7 ya da 8 olmaktadır; aynı zamanda bu değerleri doğal boyama ve baskı kullanımında, semi sentetik malzemede, karışımlarda, hazırlık proseslerinde almaktadır [9].

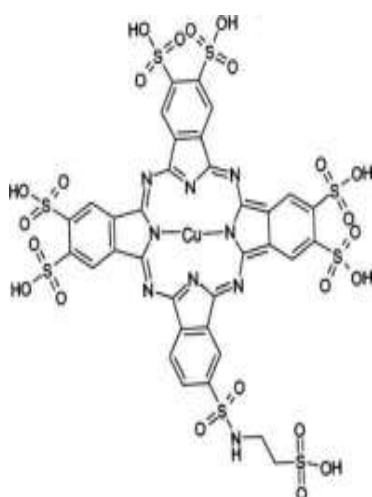


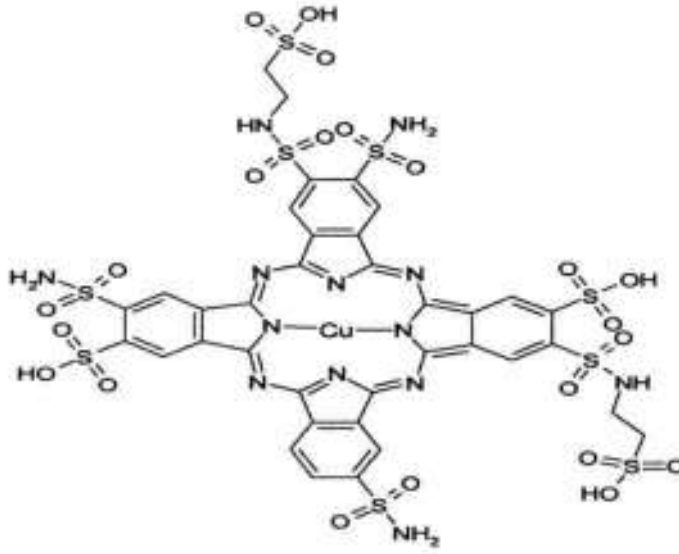






R = OH, NH₂



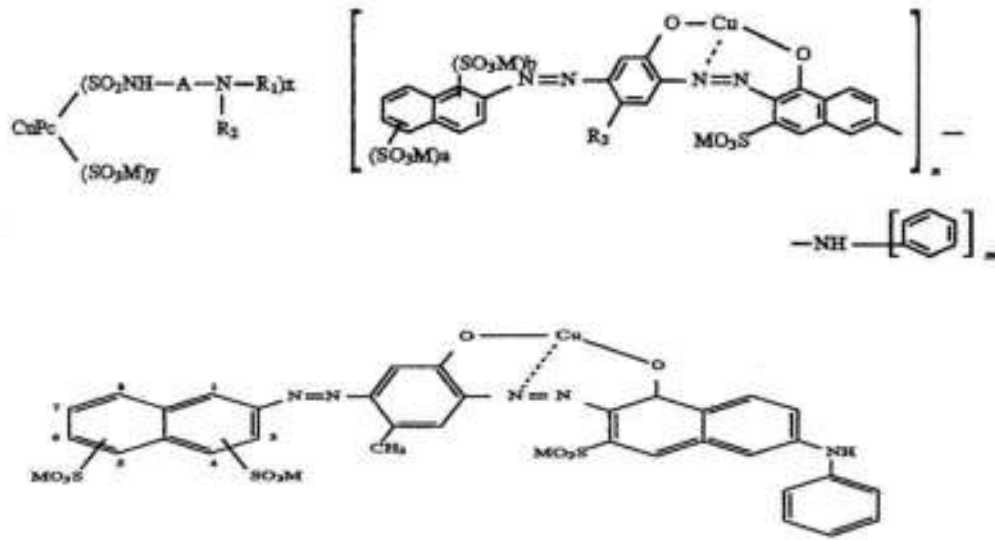


5.2.1. Bibliyografik veri

Patent numarası	:	W02007006652
Yayın tarihi	:	2007-01-18
Buluş sahibi	:	LEHMANN URS (CH)
Başvuru sahibi	:	CIBA SC HOLOING AG (CH);
Sınıflandırma:		LEHMANN URS (CH)
— uluslar arası		
— avrupa		C09B47/24; C09B47/26; C09B47/04; C09B47/24;
Başvuru numarası		C09B47/26; C09B67/00M1B :W02006EP63630
Rüçhan numarası(ları)		20060628 :EP20050106248 20050708

5.3. Patent 3: Bakır ftalosiyenin karışımları ve bakır içeren azo boyalar, bunların üretimi ve kullanımı

Bu buluş, bir ya da daha fazla Lenin boya formülündeki ftalosiyenin boyalarını içeren karışımları anlatmaktadır [9].



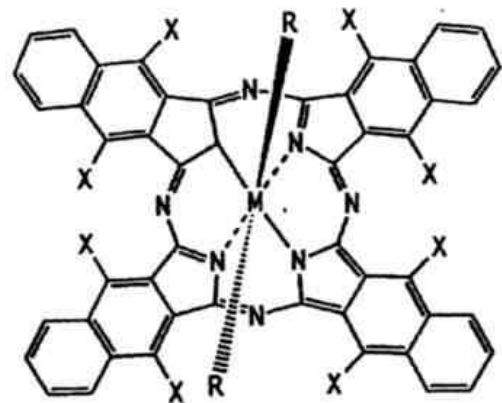
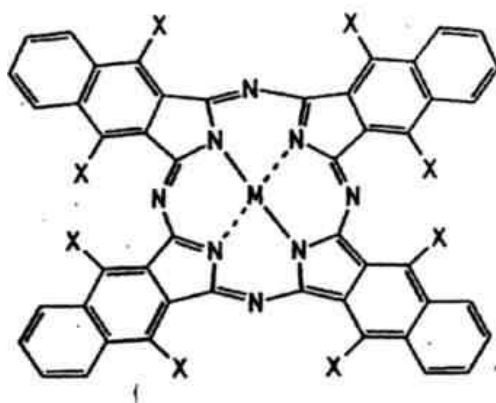
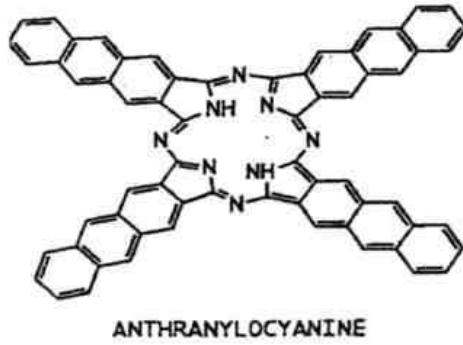
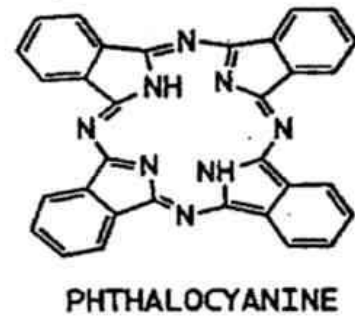
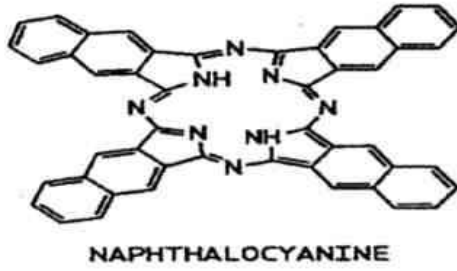
5.3.1. Bibliyografik veri

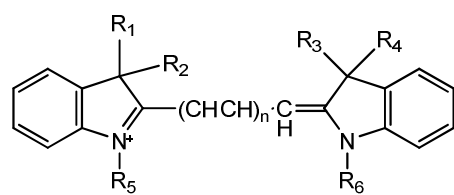
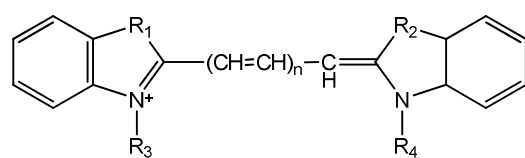
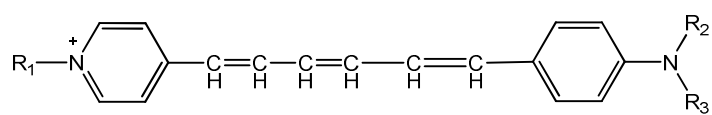
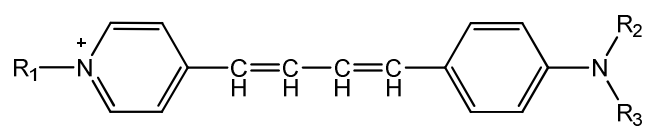
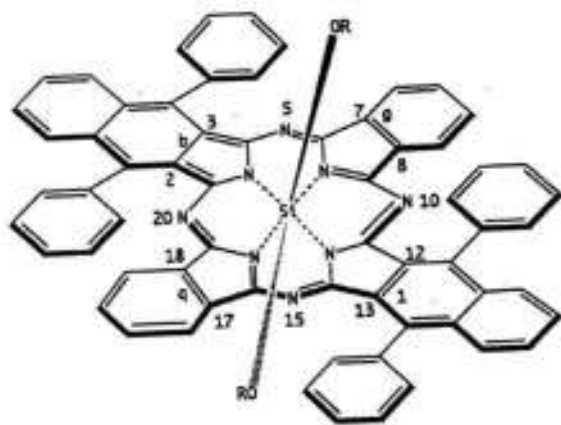
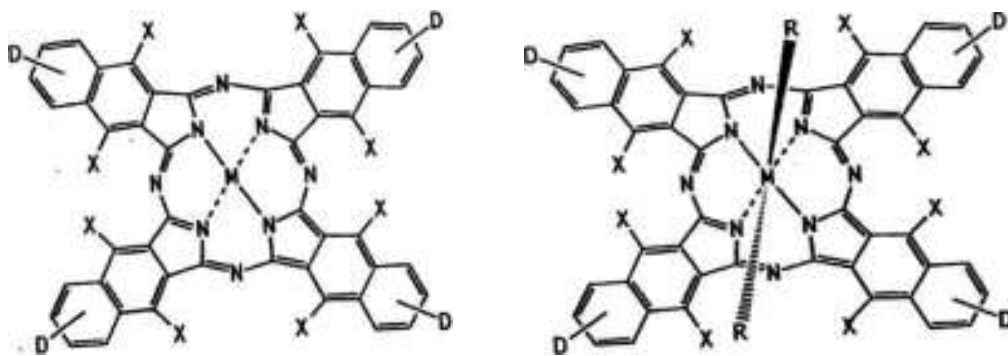
Patent numarası	:US5665871
Yayın tarihi	:1997-09-09
Buluş sahibi	:PEDRAZZI REINHARD (CH)
Başvuru sahibi	:CLAIRIANT FINANCE BVILTD (VG)
Sınıflandırma	:
— uluslararası	C09B67/22; C09B67/44; C09B67/54;
avrupa	C09D11/00; C09D11/02; D06P5/00;
	D21H21/28;
	C09B67/00; C09D11/002; D21H21/14;
	(BPC1-7): C09B67/22; B41J2/01;
	C09D11/16;
	D21H19/00
	C09B67/OOM5; C09D11/00C2D;
	D21H21/28

Başvuru numarası	US19950556155 19951109
Rüçhan numarası(ları)	DE19944440091 199941110

5.4. Patent 4: Hibrit ftalosiyenin türevleri ve kullanımları

Bu buluş, bir ya da daha fazla Lenin boya formülündeki ftalosiyenin boyalarını içeren karışımları anlatmaktadır [9].





BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlayan boyar maddeler incelenmiştir. Boyar maddelerin en önemli grubu olan azo boyar maddelerin verdikleri reaksiyonlar sayesinde renk şiddetleri kuvvetli gruplar elde edilmiştir. Ayrıca organik kompleksler olan ftalosiyanınlerin çözünürlüklerinin arttırılmasıyla ortaya eşsiz özelliklere sahip ve üzerinde çok çalışılan koordinasyon ve makrosiklik bileşikler oluştuğu incelenmiştir. Bu sayede günlük hayatımızın ve endüstrinin vazgeçilmez yapılarının oluştuğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] KILIÇASLAN, R., Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli, 1999.
- [2] KABAY, N., Yeni o,o'- dihidroksi azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2002.
- [3] ÇELİK, M., 1,3- dimetilbarbitürik asit ile bazı heterosiklik ve karbosiklik aminlerden azo boyarmaddelerin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [4] YARAŞIR, N., Sensör elektrokromik fonksiyonel ftalosiyaninler. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2007.
- [5] SERDAR, S., Fonksiyonel gruplar içeren ftalosiyaninlerin ve metal komplekslerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2008.
- [6] SEVİM, A., Yeni çözünür ftalosiyaninlerin sentezi ve agregasyon özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2003.
- [7] ÖZ, Z., Yeni tür fonksiyonel grup içeren çözünür ftalosiyaninler. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [8] ÇERLEK, H., Farklı sübstitüentler içeren kurşun ftalosiyaninler. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [9] DOĞANYILMAZ, E., VENEDİK, E., Ftalosiyanin yapıları, sentez yöntemleri ve ilgili patentler. Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Çağatay TAŞCI, 1987 yılında İstanbul Üsküdar’da doğdu. İlköğrenimini Mehmetçik İlk Öğretim Okulun’ da tamamladı. Orta Öğrenimini Mehmet Beyazıt Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamlayarak 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2010 yılında Kimya bölümünden mezun oldu.