

Synthesis and Structural Investigations of Selected 1:1 and 1:2 Chrome Dyes Using Certain Schiff Bases

İnci TEZCAN
Prof. Dr.

Dept. of Textile Marmara Üniv. İSTANBUL

In order to obtain low - chrome and low - temperature methods of dyeing wool and leather 1:1, and 1:2 chromium complexes of tridentate schiff bases are synthesised. Structural investigations are carried out by spectral and magnetic determinations. Also, dye availability and dye - bath requirements are studied.

1. INTRODUCTION

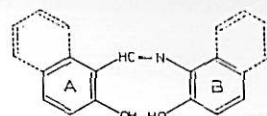
Research has been carried out over a long period of time in an effort to solubilize the 1:2 chrome complexes by using other groups to replace the strongly acid sulphonic groups. Also, the aim has been to reduce the chromium salts in the effluent and on the wool and to develop low - temperature dyeing to avoid fibre damage.

The widespread use of chrome complexes in dyeing various textile fibres [Wellham 1986], suggests that the study of the formation and character of selected relatively, kinetically inert complexes of chromium would be of interest to the synthetic dye chemist. In particular it would be interesting to study Cr (III) - tridentate complexes in which the nature of the ligand [Cotton and Wilkinson, 1972] plays a distinguishing role within the structure. This paper describes the preparation and characteristics of Cr (III) complexes of the specific group of azomethines I-IV below [Dikmen and Tezcan, 1981].

2. EXPERIMENTAL

1-The Schiff bases I-IV were condensed as described previously [Dikmen and Tezcan, 1981].

2-Solutions of Schiff bases (0.01 mol.g) I and II in 15 ml. ethanol and of III and IV in 10 ml pyridine, when refluxed for 3 hrs. with an excess solution of CrCl₃ (saturated in water) on a water - bath, yield the corresponding Cr (III) complexes designated I - Cr to IV - Cr respectively. Each complex was left overnight and filtered. The collected product was washed with ethanol and dried in vacuo at 125 °C



A,B= Phenyl; Schiff base I
A= Naphthyl, B= Phenyl;
Schiff base II
A= Phenyl, B= Naphthyl;
Schiff base III
A,B= Naphthyl; Schiff base IV

Formula 1.

Formül 1.

for 6 hrs.

3-The purity of the products was examined on TLC. To purify the I-Cr complex, it was drawn on a silica gel column and eluted with toluene / chloroform (1:1), ethanol and pyridine successively. The fractions were collected separately, concentrated and dried as well.

4-Ir spectra were recorded on a Perkin - Elmer 577 instrument using KBr disc prepared samples.

5-Mass spectra were taken on an MS - D 100 instrument at 70 eV, and 240-280 °C.

6-Measurements of magnetic susceptibility were carried out using a Gouy Balance system based on a Newport Magnet Povers Supply Type D-104 instrument which had been calibrated with CuSO₄. Also the Hartshorn bridge method was used at 90 cycles per second with the strength of the magnetic field in the measuring coil of 20 - 100 Oe.

3. RESULTS

1. Schiff base, I-Cr Complex: Three different compounds were identified in the same complex medium as labelled I - Cr (A), (B) and (C). I - Cr (A) is the

Table 1. IR Spectra Results

Tablo 1. IR Spektra Sonuçları

Compounds Bileşikler	OH cm ⁻¹	Pyridine Piridin cm ⁻¹	Cr-O cm ⁻¹
I.Cr (B)	3450-3420 Sharp Peaks Geniş Pik 1270	1620, 1485, 775	815 545, 419
I.Cr (C)	3550-3420 3600-2450 Small Peaks Geniş ve Derin Pik	1620 1485 775	570-490 845
II.Cr	3450-2400 Broad and Deep Geniş Pik	1630 1480 775	560, 540 855
III.Cr	3360-2600	1660-1590 1170, 1120 755	560
IV.Cr	3660-2750	-	850 460

Note: Only the specific bands are given which have been used for structural investigations.

Not: Yapı aydınlatılmasında yararlanılan spesifik bantlar verilmiştir.

Bazı 1:1 ve 1:2 Krom Boyalarının Sentezi ve Yapısal İncelenmesi

İnci TEZCAN

Prof. Dr.

Marmara Üni. Teknik Eğitim Fak. İSTANBUL

Yün ve deri boyanmasında krom miktarı az ve düşük sıcaklıkta uygulanan metodlar geliştirmek için, üç-dişli schiff bazlarının 1:1 ve 1:2 krom kompleksleri sentez edilmiştir. Yapısal araştırmalar spektral ve manyetik ölçmeler ile yapılmıştır. Boyama uygunluğu ve boya banyosunun gerekleri de araştırılmıştır.

1. GİRİŞ

1:2 krom komplekslerinde çözünürlüğü sağlayan kuvvetli sülfonik asit gruplarının yerine başka gruplar geçirmek için uzun zamandan beri araştırmalar devam etmektedir. Aynı şekilde elyafı tahribi önlemek için flottede ve yün üzerinde krom miktarını azaltmak ve düşük sıcaklıkta boyamayı sağlamak amaçları arasındadır.

Çeşitli tekstil elyafının boyanmasında [Wellham, 1986] krom komplekslerinin geniş bir şekilde kullanılması, boya sentezi ile uğraşan kimyacılar için krom komplekslerinin hazırlanması ve kinetik olarak oldukça inert ve özgün karakterlerinin incelenmesi ilgi çekici olmuştur. Özellikle ligandın yapısal özelliklerinin araştırılması ilginçtir.

Bu yayın, aşağıda I-IV ile verilen azometin spesifik bir grubu bulunan [Dikmen ve Tezcan 1981] Cr (III) komplekslerinin hazırlanması ve özelliklerini

incermektedir.

2. DENEYSEL KISIM

1- Schiff bazları daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi kondense edilmişlerdir [Dikmen ve Tezcan, 1981].

2- Schiff bazlarının 0.01 mol.g'lık tartımları, I ve II 15 ml etanol de, III ve IV 10 ml piridin içinde ve geri soğutucu altında ve subanyosunda ısıtılarak çözölmüşlerdir (I-IV Cr ile gösterilen Cr (III) komplekslerini hazırlamak üzere sıcak çözötilere Cr Cl₃'ün sudaki doymuş çözöltisi damla damla ve karıştırarak 3 saat içinde ilave edilmiştir. Karışım bir gece kendi halinde bekletildikten sonra süzölmüş ve çökelti soğuk etanol ile yıkanmıştır. Önce oda sıcaklığında sonra 10 mm/Hg basıncında, 125 °C'de, 6 saat kurutulmuştur.

3- Ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilmiştir. Saf olmayan I-Cr kompleksi Silika gel ile doldurulmuş bir kolona alınmış ve önce toluen/kloroform (1:1) ve sonra etanol ve nihayet piridin ile elde edilmiştir. Her bir çözölti fraksiyonu ayrı ayrı toplanmış kuruluğa kadar konsantre edilmiştir.

4- Infrared spektra (IR), Perkin - Elmer IR - 577 model aygıtta KBr paletleri hazırlanarak alınmıştır.

5- Mass spektra MS - D 100 aletinde 70 eV'da ve 240 - 280 ° C alınmıştır.

6- Manyetik suseptibilite Gouy Balance sistemi ile Newprot Magnet Powers Supply TYP D - 104 aygıtında ve CuSO₄ ile ayarlanarak ölçölmüştür. Ayrıca ölçme Hartshorn Bridge metodu ile 90 saniye / cycle ve 29-100 Oe güçlü alanda yapılmıştır.

3. SONUÇLAR

1. Schiff baz, I-Cr Kompleksi: Aynı kompleks ortamından (A,B,C) ile gösterilen üç ayrı kompleks bileşik şeklinde ele geçmiştir. I-Cr (A) Kompleksi Demir (III) komplekslerinde olduğu gibi aynı yapısal özellikleri göstermiştir [Tezcan 1990].

I-Cr (B) Kompleksi, Mass spektrumunda Cr. L yapısı M+ 263, 262, 261 iyonları ve krom iyonuna ait kuvvetli isotopik pikler tanınmıştır. IR spektra ve mikroanaliz sonuçları Tablo 1 ve 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre öngörölen yapı Formöl 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Mikro Analiz Sonuçları.

Table 2. Micro Analytical Results and Empirical Formula

Bileşikler / Compounds	Hesaplanan (%) / Calculated (%)			Bulunan (%) / Found (%)		
	C	N	Cr	C	N	Cr
I- Cr (B) Cr.C ₁₃ H ₉ O ₂ N.(H ₂ O) ₂ .Py.Cl	52.33	6.77	12.57	52.52	6.45	11.84
I-Cr (C) Cr.C ₁₃ H ₉ O ₂ N.OH.Py	60.16	7.79	14.48	59.56	7.56	14.02
II- Cr Cr.C ₁₇ H ₁₁ O ₂ N.OH.Py	64.54	6.84	12.71	65.00	6.32	12.16
III-Cr Cr.C ₁₇ H ₁₁ O ₂ N.OH.Py	64.54	6.84	12.71	64.98	6.97	12.32
IV-Cr Cr.C ₂₁ H ₁₃ O ₂ N.OH	55.26	3.68	13.68	55.33	3.35	13.37