



Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΨΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Χρώματα συμπλόκου μετάλλου
(Metal-complexed dyes)



ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ: Αγγελική Αλεξίου

A.M.:1246

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : Δρ. Β. Καλύβας

ΠΕΙΡΑΙΑΣ 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αγαπητοί κύριοι,

θα ήθελα να σας ευχαριστήσω για τις γνώσεις, που με πολύ κόπο κατορθώσατε να δώσετε στους πρώτους φοιτητές του τμήματος. Ως γνωστό, το τμήμα αυτό δεν θα υφίστατο αν εσείς δεν είχατε συμβάλει με την εμπειρική και την επιστημονική σας γνώση. Ένα μεγάλο μέρος των βιβλίων και των σημειώσεων εκπονήθηκαν από προσωπική σας πρωτοβουλία καταθέτοντας έτσι την επιμονή σας για τη σωστή λειτουργία και τη διατήρηση του σκοπού ίδρυσης του τμήματος.

Εύχομαι στα πλαίσια της παγκοσμιοποίησης, αλλά και της οικονομικής κρίσης που διέπει όλο τον πλανήτη, οι επόμενοι φοιτητές να μπορούν να συμβάλλουν στην εξέλιξη της κλωστοϋφαντουργίας, στην εισαγωγή καινοτόμων τεχνικών και στην αύξηση της παραγωγικής διαδικασίας της χώρας μας.

Περίληψη

Τα χρώματα που συμπλοκοποιούνται στις ίνες, αντικαταστάθηκαν τα τελευταία χρόνια από χρώματα συμπλόκου μετάλλου. Για περιβαλλοντολογικούς λόγους, η χρήση των αρχικών χρωμάτων στο μαλλί, στο δέρμα και στο βαμβάκι έπρεπε να αντικατασταθεί, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε τοξικά ιόντα χρωμίου που απελευθερώνονταν στη φύση. Σε αντικατάσταση αυτών, τα αζωχρώματα έδιναν ποικιλία αποχρώσεων, ιδιαίτερα στο αποχρώσεις του κίτρινου-καφέ αλλά με χαμηλή σταθερότητα. Η ανάπτυξη συμπλόκων χρωμάτων βελτίωσε την απορρόφηση και την διάχυση του χρώματος στις ίνες μαλλιού σε χαμηλή θερμοκρασία, σε συνδυασμό με επιφανειακώς ενεργά αντιδραστήρια. Σε λουτρά βαφής με θερμοκρασία 80 °C παρουσιάστηκαν ικανοποιητικές τιμές εξάντλησης και σταθεροποίησης των χρωμάτων. Στο δέρμα, η χρήση συμπλόκων αζωχρωμάτων, σκοπό είχε την αύξηση της σταθερότητας στο φως και στη διαβροχή. Στα καφέ πολυ-αζωχρώματα ο συμπλοκοποιημένος σίδηρος ελάττωσε την κόκκινη απόχρωση, με αποτέλεσμα την παρασκευή επιθυμητών χρωμάτων καφέ και κίτρινο-καφέ.

Σε απ' ευθείας βάφοντα χρώματα στο βαμβάκι, η εκ των υστέρων κατεργασία για τον σχηματισμό των συμπλόκων χρωμάτων χαλκού και ενίοτε νικελίου βασιζόμενη σε υλικά μη τοξικά ανάλογα βενζιδίνης, έδωσαν αποχρώσεις ιώδεις προς μπλε και βελτίωση της σταθερότητα των χρωμάτων στο φως. Στα χρώματα αντίδρασης και κατά τη διεργασία βαφής, ως υποκαταστάτες συμπλόκου χρησιμοποιήθηκαν συστήματα αζωχρωμάτων, δι-αζωχρωμάτων και φορμαζάνης, τα οποία παρουσίασαν καλό συντελεστή απορρόφησης. Ειδικότερα όμως, τα χρώματα αντίδρασης φορμαζάνης, ως σύμπλοκα με χαλκό, σε συνδυασμό με άλλα χρώματα αντίδρασης, παρήγαγαν τριχρωματικά συστήματα, που παρουσιάζουν εξαιρετικά καλή ουσιαστικότητα με τις κυτταρικές ίνες.

Άλλη μια εφαρμογή των χρωμάτων συμπλόκων μετάλλων συναντάμε στα μελάνια των εκτυπωτών ψεκασμού (ink-jet printers). Μελάνια με χρωστικές ουσίες που τους προσδίδουν καλύτερη σταθερότητα στο φως, χρησιμοποιούνται στους εκτυπωτές ψεκασμού, αλλά και στο χρώμα για την εκτύπωση σε βαμβακερά υφάσματα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το χρώμα ματζέντα με σύμπλοκο χαλκού, αλλά και η μαύρη μελάνη ψεκασμού που περιείχαν αζωχρώματα, δι-αζωχρώματα και φορμαζάνη ως σύμπλοκα χαλκού. Αντίστοιχο εμπορικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα χρώματα απορρόφησης υπέρυθρων ακτίνων στα μέσα οπτικής καταγραφής. Η ενσωμάτωση χρωμάτων συμπλόκων βοήθησε στην ανάπτυξη καταγραφής δεδομένων και εικόνων σε μορφή CD-R και DVD-R καθώς και στη παραγωγή τόνερ των φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων και των εκτυπωτών λέιζερ. Τα χρώματα συμπλόκου μετάλλου που περιέχουν κάποιο δισθενές μέταλλο χρησιμοποιούνται επίσης στην έγχρωμη παραγωγή φωτοαντιγράφων.

Abstract

In recent years the attention has **been** shifted from dyes metallised on the substrate to those metallised by the manufacturer, the metal complexed dyes. For environmentally reasons, the use of primary colours in wool , leather and cotton, with high chromium ion concentration in the exhausted bath, had to be replaced. The metal complexed azo dyes were the preferred solution and gave mainly yellow-brown shades, but with low fastness properties. The development of metal-complexed dyes included studies focusing on the dyeing of wool, enhancing the rate of dyeing by improving dye absorption and diffusion, especially at 80oC. In conventional leather processing, the use of metal-complexed dyes provided fastness to light and to migration. The brown Fe-complexed polyazo dyes reduced the redness and gave light yellowish-brown shades.

In cotton, the post-metallisation of direct dyes with Cu and sometimes with Ni complexes based on non-genotoxic benxidine analogues, gave violet to blue shades with good light fastness. In reactive dyes, azo, disazo and formazan systems were reported as ligands, yielding dyes with good fastness properties. Cu-complexed formazan reactive dyes were combined with other reactive dyes to produce trichromatic dyeing systems, with good application and fastness properties to cellulosic fibers.

Another application of the metal-complex dyes was found in ink-jet printers. The pigment-based inks exhibited better light fastness, as they did in dyeing and printing on cotton textiles. Of particular interest is was the magenta Cu-complexed dyes and the black analogue for ink-jet printers, based on mono-azo, dis-azo and formazan ligands. Commercial interest led to development of the near-infrared region (NIR) absorbing dyes, used in optical recording media, such as CD-R and DVD.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

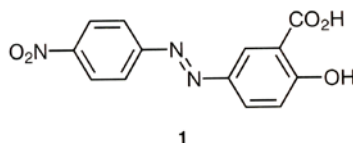
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α. ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ.....	7
Α1. Χρώματα Κλωστοϋφαντουργίας.....	7
Α2. Μαλλί.....	7
Α3. Δέρμα.....	15
Α4. Βαμβάκι.....	19
Α4.1 Ουσιαστικά χρώματα (απ' ευθείας βάφοντα χρώματα, direct dyes)	19
Α4.2 Χρώματα αντίδρασης.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ	24
Β1. Χρώματα εκτύπωσης με ψεκασμό (<i>ink-jet dyes</i>)	24
Β2. Χρώματα που απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία	27
Β3. Τόνερ και φωτοαγωγοί.....	31
Β4. Φωτογραφία	33
Β5. Άλλες χρήσεις	35
Β5.1 Χρώματα για βαφή ανθρωπίνων μαλλιών.....	35
Β5.2 Ιατρικές χρήσεις.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ. Αναλυτικές μέθοδοι.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ. ΑΛΛΕΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	44
Δ1. Μελέτες μοριακής προσομοίωσης (<i>modelling</i>)	44
Δ2. Αναλύσεις χαλκού	46
Δ3. Ευδιάλυτα οικολογικά χρώματα.....	46
Δ4. Κυκλική συμπλοκοποίηση μετάλλου.....	47
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	52
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	53

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχουν πλέον περάσει περισσότερα από εκατό χρόνια από τότε που ανακαλύφθηκε το πρώτο αζώχρωμα συμπλόκου μετάλλου (τύπος 1), το Κίτρινο Αλιζαρίνης R ¹.

Αρχικά το μαλλί εμβαπτίζονταν στο διάλυμα του χρώματος, και κατόπιν το χρώμα μετατρεπόταν στο αντίστοιχο σύμπλοκο χρωμίου 1 : 2. Μεταγενέστερα, τα χρώματα που συμπλοκοποιούνται μετά τη βαφή αντικαταστάθηκαν σε μεγάλο βαθμό από έτοιμα χρώματα συμπλόκου μετάλλου από τον κατασκευαστή.

Τα κυριότερα θέματα που αφορούν την σύνθεση και τις ιδιότητες αυτών των σημαντικών χρωμάτων βρίσκονται συγκεφαλαιωμένα σε εργασίες, που καλύπτουν τις εξελίξεις του κλάδου ως τις αρχές της δεκαετίας 1980 ². Με αυτά υπόψη, η παρούσα εργασία θα παρουσιάσει συνοπτικά τα αποτελέσματα μελετών από άρθρα που έχουν δημοσιευτεί σε περιοδικά του κλάδου, καθώς και στοιχεία από ευρεσιτεχνίες που έχουν κατατεθεί τα τελευταία είκοσι χρόνια περίπου, δηλαδή από την δημοσίευση της προηγούμενης συγκεφαλαιωτικής εργασίας για τον κλάδο. Η εργασία αυτή παρουσιάζει πρόσφατες εξελίξεις που αφορούν χρώματα και χρωστικές ουσίες για υφάσματα αλλά και για λειτουργικές χρήσεις (functional dyes). Θα αναφερθεί επίσης, η χρήση μεθόδων ανάλυσης και μοριακής προσομοίωσης για το χαρακτηρισμό των χρωμάτων συμπλόκου μετάλλου. Δεν θα καλύψουμε εδώ τις θεμελιώδεις αρχές της στερεοχημείας και του ισομερισμού.



¹ Beffa, F, and G Back. "Rev. Prog. Color." 14, 1984: 33.

² Βλ. σχετικά τα εξής: Beffa, F, and G Back. "Rev. Prog. Color." 14, 1984: 33, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry." Vol. A16, 1985: 299.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α. ΠΡΟΣΦΑΤΕΣ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ

A1. Χρώματα Κλωστοϋφαντουργίας

Όπως φαίνεται σαφώς στη σχετική δημοσιευμένη βιβλιογραφία, διάφοροι οικονομικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες έχουν παίξει πρωταρχικό ρόλο στην ανάπτυξη νέων χρωμάτων συμπλόκου μετάλλου (metal-complexed dyes) για υποστρώματα από φυσικά ή τεχνητά K/Y υλικά. Θα τονισθούν ιδιαίτερα τα αποτελέσματα μελετών που αφορούν το μαλλί, το δέρμα, και το βαμβάκι.

A2. Μαλλί

Τα τελευταία είκοσι χρόνια χαρακτηρίζονται από μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και χρήση χρωμάτων φιλικών προς το περιβάλλον. Αυτό το ενδιαφέρον προέρχεται εν μέρει από θεσμικές πολιτικές που καθορίζουν την ποιότητα του νερού που αποβάλλεται από βιομηχανίες παρασκευής χρωμάτων και από βαφεία. Σε αυτό το πλαίσιο, ορισμένα μέταλλα όπως το χρώμιο και το κοβάλτιο έχουν χαρακτηριστεί ρυπαντές υψηλού κινδύνου, εξαιτίας της εν δυνάμει τοξικότητάς τους.

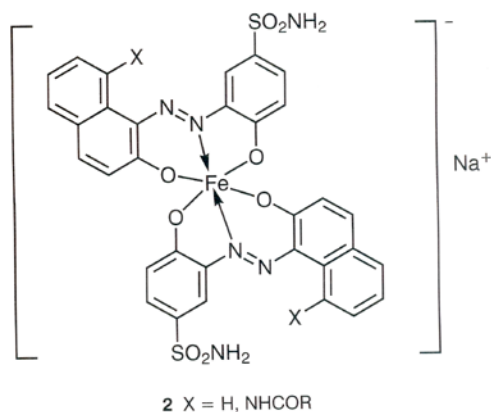
Στη βιομηχανία υφασμάτων, οι κυριότεροι προβληματισμοί για την ποιότητα του νερού αφορούσαν την υψηλή περιεκτικότητα ιόντων χρωμίου στο εξαντλημένο λουτρό βαφής μετά την χημική κατεργασία με χρώμιο. Παρότι το κυριότερο αίτιο αυτής της τοξικότητας ήταν η παρουσία ιόντων χρωμίου VI και όχι ιόντων χρωμίου III, θεωρήθηκε ότι η καλύτερη λύση θα ήταν κάποια άλλα χρώματα που δεν χρησιμοποιούν χρώμιο. Μετά από αυτή την απόφαση, διερευνήθηκε η καταλληλότητα του σιδήρου και του αργιλίου ως συμπλοκομετρικό αντιδραστήριο.

Αρχικά, το μεγαλύτερο μέρος της έρευνας στράφηκε στον σίδηρο³. Παραδείγματος χάρη, περιγράφηκαν αζωχρώματα επεξεργασμένα με σίδηρο 1 : 2 Fe (1 : 2 Fe-complexed azo dyes) κατάλληλα για την βαφή ινών από πρωτεΐνες και πολυαμίδια⁴. Τα εν λόγω χρώματα ήταν προϊόντα σύνθεσης της ακετο-ακετανιλίδης ή της 1-μεθυλο-3-φενυλο-5-πυραζολόνης, τα δε χρώματα που έδιναν ήταν κυρίως αποχρώσεις στην περιοχή του κίτρινου-καφέ με λαδί-καφέ. Άλλα χρώματα, με βάση τις α- και β-ναφθόλες έδιναν αποχρώσεις ιώδους-καφέ και μαύρου-καφέ. Τα χρώματα αυτά είχαν αρκετά καλή σταθερότητα, αλλά κατά κανόνα μικρότερη από τα αντίστοιχα αρχικά χρώματα χρωμίου. Αναφέρονται παραδείγματα τέτοιων χρωμάτων (τύπος 2), από τα οποία το 6% είχε πολύ καλή αντοχή στο φως με τιμή 225,6 kJ/m²⁵.

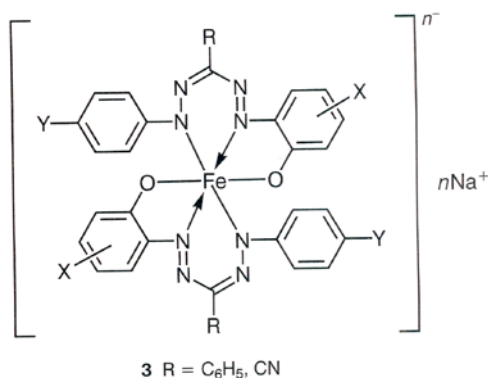
³ R M El-Shishtawy and M M Kamel, *Chem. Engin. Technol.*, 25 (8) (2002) 849.

⁴ W Czajkowski, K Blus, J Sokolowska-Gajda, R Salagacki and M Szymczyk, *PL179186B* (Poland; 2000).

⁵ H S Freeman, A Reife and J Sokolowska-Gajda, *US5376151* (NCSU, USA; 1994).



Οι βαφές φορμαζάνης (formazan) με σύμπλοκο σίδηρο (Fe-complexed) (τύπος 3)^{6,7} απέδωσαν ποικιλία χρωμάτων όπως ιώδες, μπλε, και καφέ προς μαύρο, και έτσι έδειξαν ότι τα χρώματα με σύμπλοκο σίδηρο μπορούν να αποδώσουν και άλλα χρώματα εκτός από το καφέ και το καφέ-μαύρο. Οι αποχρώσεις του ιώδους και του μπλε είχαν μέτρια μόνο σταθερότητα στο φως, αλλά ταυτόχρονα είχαν καλή σταθερότητα στο πλύσιμο. Επίσης μαύρα χρώματα του τύπου 3 με R – C₆H₅ επέτυχαν καλή σταθερότητα στο φως και στο πλύσιμο σε νάυλον και σε μαλλί.



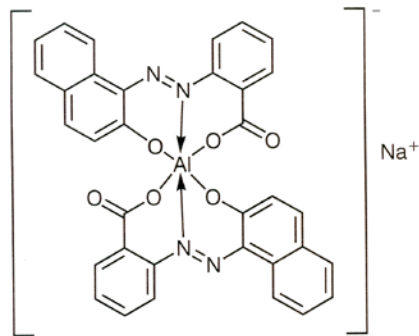
Διερευνήθηκαν επίσης χρώματα με σύμπλοκο αργίλιο ως εναλλακτικές των χρωμάτων με σύμπλοκα με άλλα βαρέα μέταλλα. Οι σχετικές προσπάθειες περιέλαβαν τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των χρωμάτων 4 και 5, χωρίς όμως να αναφέρεται βαφή σε ύφασμα^{8,9}.

⁶ N Sekar, *Colourage*, **48** (9) (2001) 52.

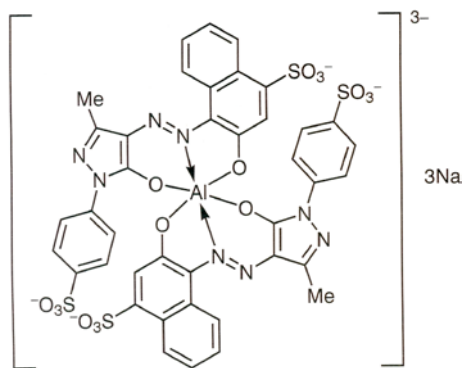
⁷ M Szymczyk, W Czajkowski and R Stolarski, *Dyes Pigm.*, **42** (3) (1999) 227.

⁸ T V R K Rao, S N P Kumud, *J. Inst. Chem. (India)*, **73** (5) (2001) 177.

⁹ A L. ycka, P Rys, P Skrahal, *Mogn. Reson. Chem.*, **36** (4) (1998) 279



4

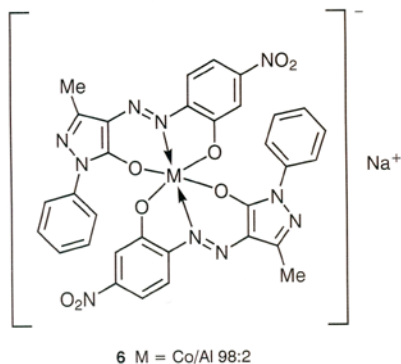


5

Η παρασκευή μίγματος συμπλόκων αργιλίου και κοβαλτίου (τύπος 6) δοκιμάστηκε ως εναλλακτική λύση προκειμένου να ελαττωθεί η παρουσία ιόντων τοξικών μετάλλων στα απόβλητα. Κατά την σύνθεση των χρωμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός αλάτων αργιλίου και χρωμίου, όμως το τελικό χρώμα κατέληξε να περιέχει κυρίως το σύμπλοκο χρωμίου. Αναφέρεται ότι η απόχρωση και η σταθερότητα δεν άλλαξαν σε σημαντικό βαθμό ¹⁰.

¹⁰

G Henning, G Zeidler and O Schaffer, EP0528269 (BASF, Germany; 1993).



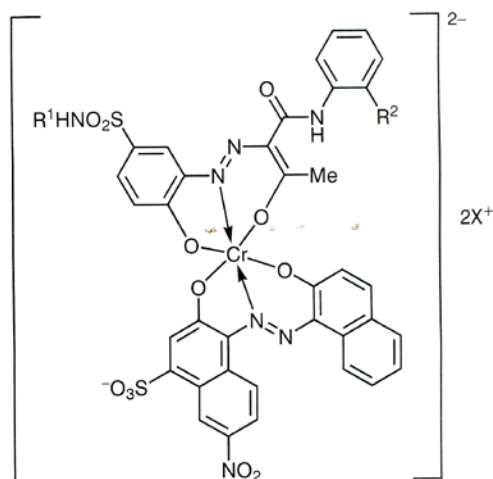
Κάποιες πηγές αναφέρουν ευρεσιτεχνίες που αφορούν χρώματα συμπλόκου χρωμίου 1 : 2 (1 : 2 Cr-complexed dyes), και υποστηρίζουν ότι τα εν λόγω χρώματα επέδειξαν πολύ καλή σταθερότητα στο φως. Επίσης, επιτυγχάνουν σκούρες αποχρώσεις που δεν ήταν δυνατόν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας ένα μόνο χρωμογόνο (chromogen) ^{11,12}. Παρουσιάζεται ως παράδειγμα το πράσινο χρώμα 7 ¹³.

¹¹ J Stefanczyk and K Soszynska, PL141268 (Poland; 1987).

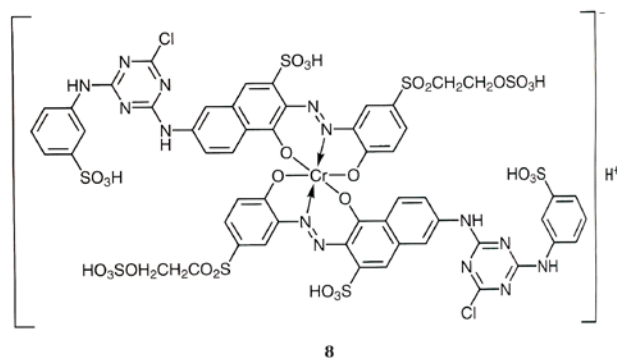
¹² A Bronirski, J Gmaj, K Fabrowski, T Guzewska, A Nowacki and T Szczesniak, PL273653 (Poland; 1990).

¹³ M Akai, T Hirashima and H Imagome, PJ60058472 (Hodogaya Chemical Co. Ltd. Japan; 1985).

Προκειμένου να βελτιωθεί η αντοχή στο πλύσιμο και ο βαθμός στερέωσης (fixation), ορισμένα χρώματα αντιδράσεως με σύμπλοκα μέταλλα (metal-complexed reactive dyes) χρησιμοποιήθηκαν για τη βαφή φυσικών ινών και ινών πολυαμιδίου^{14, 15}. Σε αυτό το πλαίσιο, το σουλφονικό βινύλιο (vinyl sulphone) και οι αλοτριαζίνες (halotriazines) αναφέρονται ως τα πιο χρήσιμα συστήματα αντίδρασης. Κ/Υ προϊόντα, που είχαν βαφεί ή τυπωθεί με αυτό τον τρόπο, αναφέρεται ότι είχαν πολύ καλή σταθερότητα στη διαβροχή (wet fastness) και στο φως. Παραδείγματος χάρη, αναφέρεται ότι το χρώμα 8, σύμπλοκο χρωμίου 1 : 2, έδωσε αποχρώσεις κόκκινου – μαύρου σε έριο¹⁶, ενώ το χρώμα 9¹⁷ έδωσε σκούρα μπλε απόχρωση σε νάυλον και έριο.



7 R¹ = H, Me
R² = H, Cl
X = alkali metal, NH₄



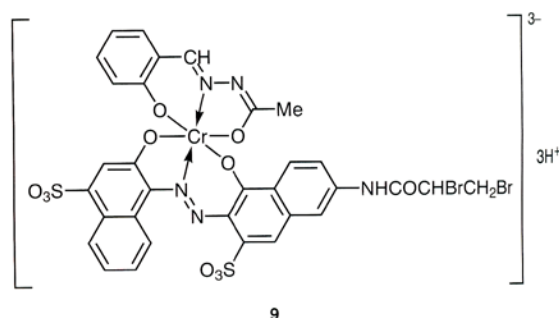
8

¹⁴ M Chudina, V Kozubek, J Pavlikova and P Kuthan, CS2 70 782 (Czech Republic; 1991).

¹⁵ W Mennicke, DE3631753 (Bayer, Germany; 1988).

¹⁶ Z Thorovsky, P Kutban, J Pavilkova, CS252333 (Czech Republic; 1988).

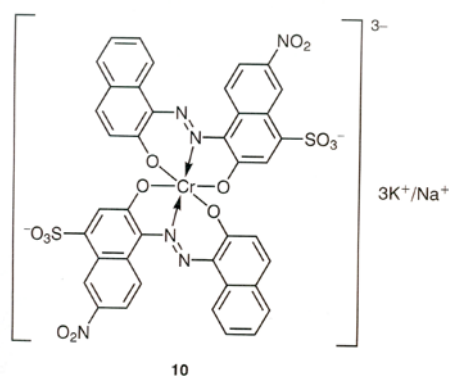
¹⁷ W Mennicke, DE3631753 (Bayer, Germany; 1988).



Πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες για τη βελτίωση των διεργασιών, που αποσκοπούσαν στη βελτιστοποίηση των καθιερωμένων μεθόδων σύνθεσης. Παραδείγματος χάρη, μια διεργασία αφορούσε τη σύνθεση αζωχρωμάτων με σύμπλοκα μέταλλα 1 : 2 (1 : 2 metal-complexed azo dyes) με την παρουσία ενός δότη μετάλλου και σε αδρανή ατμόσφαιρα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η σύζευξη με το 1-διάζω-2-νιτρο-2-υδροξυαφθαλινο-4-σουλφονιο έδωσε :

(α) βαθύχρωμα σύμπλοκα, χαρακτηριζόμενα επιπλέον από παρουσία πληθώρας διαφορετικών προσμίξεων, και χαμηλή απόδοση σε τυπικές συνθήκες σύνθεσης, αλλά

(β) έδωσε παραπλήσιες ποσοτικές αποδόσεις του χρώματος 10 όταν χρησιμοποιήθηκε σαλικυλικό νάτριο/χρώμιο (Na/Cr) σε άζωτο. Η νέα διεργασία εμφανίζει επίσης ευκολότερη συνθετική πορεία και ταχύτερο χρόνο αντίδρασης ¹⁸.



Η μικρή διαλυτότητα σε νερό κάποιων χρωμάτων, όπως του τύπου 2, οδήγησε σε τροποποίηση της διεργασίας βαφής, ώστε η κατεργασία του μαλλιού να αρχίζει με τους αντίστοιχους μη-μεταλλοποιημένους υποκαταστάτες συμπλόκου (unmetallised ligands), και στη συνέχεια να ακολουθεί κατεργασία με θειικό σίδηρο. Αυτή η διεργασία απέδωσε προϊόντα βαφής (dyeings) με τις ίδιες αποχρώσεις, με τιμές σταθερότητας ανάλογες με αυτές που είχαν προκύψει από την απ' ευθείας χρήση των μεταλλικών συμπλόκων ¹⁹. Η ίδια μελέτη έδειξε ότι γενικώς τα άλατα του σιδήρου είναι κατάλληλα για την τελευταία φάση επεξεργασίας (after-treatment) των χρωμάτων πρόστυψης, προκειμένου να δώσουν καλύτερα χαρακτηριστικά σταθερότητας. Η διεργασία απέδωσε πολλές αποχρώσεις του καφέ, ενώ τα καλύτερα αποτελέσματα προήλθαν από βαφές του τύπου *ortho,ortho'*-dihydroxyazo, όπως το

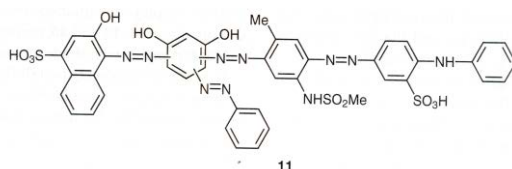
¹⁸ NJ Mali, B D Mistry and KR Desai, 1. *Inst. Chem. (India)*, **73** (4) (2001) 152.

¹⁹ H A Bardole, H S Freeman and A Reife. *Text. Res. J.*, 68 (2) (1998) 141.

Πορτοκαλί Χρώμα Πρόστυψης 3 του Χρωματολόγιου CI (Color Index Mordant Orange 3) και το Μαύρο Χρώμα Πρόστυψης 1 του Χρωματολόγιου CI (Color Index Mordant Black 1). Αναφέρονται παρόμοια αποτελέσματα από τη χρήση σιδήρου III σε μια ομάδα οκτώ χρωμάτων πρόστυψης του Χρωματολόγιου CI (CI mordant dyes). Τις μεγαλύτερες βελτιώσεις σταθερότητας στο φως τις έδωσε η συμπλοκοποίηση με μέταλλο σε δεύτερη φάση, του Πορτοκαλί Χρώματος Πρόστυψης CI 37, και του Καφέ Χρώματος Πρόστυψης CI 15.

Αναφέρεται επίσης η χρήση θεικού αργιλίου αντί του διχρωμικού νατρίου στο χρώμα υφασμάτων ερίου, με την εφαρμογή επεξεργασίας με χρώμιο σε δεύτερη φάση. Χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα μιμόζας (*Mimosa* sp.), και τα βαμμένα υλικά παρουσίασαν καλή σταθερότητα στο πλύσιμο σε pH 3,5 – 5,0²⁰

Το ενδιαφέρον για το περιβάλλον οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων εμπορικών χρωμάτων σε υγρή μορφή, επειδή δεν είχαν το μειονέκτημα της λεπτής σκόνης που διασπείρεται εύκολα, και ήταν πιο εύκολα στη χρήση. Σε αυτό το πλαίσιο, σημαντική προϋπόθεση ήταν η μεγάλη διαλυτότητα στο νερό, ώστε να μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη πυκνότητα του διαλύματος, και επίσης η σταθερότητα κατά το χρόνο αποθήκευσης. Για να ικανοποιηθούν αυτές οι απαιτήσεις χρησιμοποιήθηκαν συν-διαλύτες όπως το πολυαιθυλένιο²¹, ή η αιθυλενογλυκόλη²², αφαιρέθηκε το ανόργανο άλας και τα ιόντα Na⁺ αντικαταστάθηκαν με ιόντα όπως Li⁺ και NH₄⁺^{23, 24}. Παραδείγματος χάρη, η ελεύθερη μορφή οξέος του πολυαζωχρώματος 11 προστέθηκε σε μείγμα νερού και αιθυλενογλυκόλης, στο διάλυμα έγινε επεξεργασία με υδροξείδιο του λιθίου, και κατόπιν προστέθηκε διάλυμα θεικού σιδήρου²⁵. Όταν η συμπλοκοποίηση είχε πια ολοκληρωθεί, αφαιρέθηκε το νερό με υποπίεση, και έμειναν πυκνά διαλύματα ενώσεων με βάση την γλυκόλη.



© Rev. Prog. Color., 34 (2004) 41

Η ανάπτυξη χρωμάτων συμπλόκων μετάλλων περιλάμβανε μελέτες που επικεντρώθηκαν στη βαφή του ερίου. Διαπιστώθηκε ότι οι επιφανειακώς ενεργές ενώσεις (surfactants) διευκόλυναν την βαφή του ερίου με αυτή την κατηγορία χρωμάτων. Σε αυτό το πλαίσιο, βελτίωσαν την απορρόφηση και διάχυση του χρώματος και συνεπώς την ταχύτητα βαφής. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε μία μέθοδος βαφής ερίου σε χαμηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας το χρώμα Isolan Bordeaux (όξινο κόκκινο CI 45), σε συνδυασμό με επιφανειακώς ενεργές ενώσεις, όπως το Valsol και το Albegal. Το Albegal είναι λιπαρό αμινοαιθυλοξυλικό άλας (aminoethoxylate) και το Valsol είναι η επιφανειακώς ενεργή ένωση βηταΐνη

²⁰ M R Julia, I Munoz and P Erra, *Melliand Textilber.*, 74 (11) (1993) 1161.

²¹ F Meiningner and H Fuchs, *DE3145571* (Hoechst, Germany 1983).

²² G Back, H U Schuetz and U Schlesiner, *EP159962* (Ciba-Geigy, 1985).

²³ F Meiningner and H Fuchs, *DE3145571* (Hoechst, Germany 1983).

²⁴ A Puentener and D Parisot, *U54996303* (Ciba-Geigy, USA 1991).

²⁵ F Meiningner and H Fuchs, *DE3145571* (Hoechst, Germany 1983).

(betaine)²⁶. Για θερμοκρασία 80°C των λουτρών βαφής αναφέρονται ικανοποιητικές τιμές εξάντλησης και σταθεροποίησης των χρωμάτων ²⁷.

Σε άλλες σχετικές μελέτες χρησιμοποιήθηκαν λιποσώματα ως φορείς για τη βαφή ερίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μικρότερους χρόνους, σε σύγκριση με αυτούς των συμβατικών μεθόδων βαφής. Η χρήση λιποσωμάτων βελτίωσε την ομοιομορφία της βαφής σε σύγκριση με ίνες που είχαν βαφεί με συμβατικές βοηθητικές ουσίες. Αναφέρονται πολύ καλά αποτελέσματα με τη χρήση λιποσωμάτων φωσφατιδυλοχολίνης (phosphatidylcholine) ως φορέας για την βαφή ερίου με χρώματα συμπλόκων μετάλλων Lanaset Κίτρινο 2R, και Όξινο Κίτρινο CI 129 ^{28, 29}.

Τα αποτελέσματα από μια άλλη μελέτη βαφής υποδεικνύουν ότι η προηγούμενη επεξεργασία του νερού σε μαγνητικό πεδίο (0,18 T επί 4–5 δευτερόλεπτα) επέφερε αύξηση 15% στο ανέβασμα του χρώματος στο ύφασμα και ότι το μαλακό νερό επέτρεψε καλύτερα αποτελέσματα απ' ότι το σκληρό νερό. Η έρευνα χρησιμοποίησε τα χρώματα συμπλόκων μετάλλων Gryfalan και Polfalan. Τα βαμμένα υφάσματα επέδειξαν καλύτερη σταθερότητα στο πλύσιμο στους 40°C και καλύτερη σταθερότητα στη τριβή. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι θα ήταν δυνατόν αυτή η τεχνολογία να ελαττώσει την κατανάλωση χρώματος καθώς και τα ρυπαντικά φορτία στα απόβλητα ³⁰.

²⁶ J Holz, C Kraemer and K Wolf, *DWI Reports*, **121** (1998) 499.

²⁷ J Schreiber and H Fleischer, *DWI Reports*, **113 XII** (1994) 165.

²⁸ A De la Maza, S Serra, M Marti, L Coderch, A M Manich and J Parra. *Boletin INTEXTER del Instituto de Investigacion Textil y Cooperacion Industrial*, **116** (1999) 47.

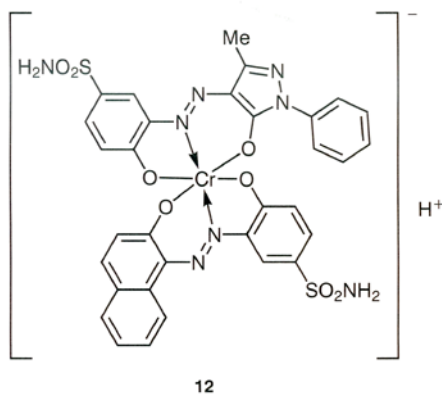
²⁹ M Marti, S Serra, L Coderch, A Do La Maza, A M Manich and J Parra, *Boletin INTEXTER del Instituto de Investigacion Textil y Cooperacion Industrial*, **114** (1998) 9.

³⁰ Z Czaplicki, N Sedelnik, E Bolek and J Skalmierska, *Przegląd Włokienniczy Techniki Włokienniczy*, 3 (2001) 20.

A3. Δέρμα

Στη συμβατική επεξεργασία του δέρματος, η διάχυση των χρωμάτων δια μέσου των πόρων του δέρματος επιτυγχάνεται με μηχανική ανάδευση σε συνδυασμό με ψεκασμό ή ανάδευση σε περιστρεφόμενο κύλινδρο (drumming). Τα χρώματα που προορίζονται για δέρμα έχουν αυστηρές προδιαγραφές σταθερότητας. Πρέπει να προσφέρουν εξαιρετικές ιδιότητες εφαρμογής (application) και σταθερότητας, καθώς και διαλυτότητα, ικανότητα διείσδυσης, σταθερότητα στο φως, στην μετανάστευση (migration) και στον ιδρώτα, και τέλος καλή αναπαραγωγή αποχρώσεων (shade matching). Όλες οι ιστορικές εξελίξεις σε αυτό τον τομέα αφορούσαν την έρευνα για χρώματα που ικανοποιούν τις ως άνω απαιτήσεις. Πρόσφατες μελέτες σε αυτό τον κλάδο περιλαμβάνουν προσπάθειες για βελτιστοποίηση των διεργασιών βαφής στη βιομηχανία, χρησιμοποιώντας υπολογιστικά συστήματα που προβλέπουν με ακρίβεια τις «συνταγές» μειγμάτων για συγκεκριμένα χρώματα δέρματος^{31, 32}. Οι εν λόγω μελέτες περιλαμβάνουν τη χρήση αζωχρωμάτων συμπλόκων μετάλλου 1 : 2 (1 : 2 metal-complexed azo dyes).

Διάφορα συμμετρικά 1 : 2 και ανάμεικτα μονοαζωχρώματα συμπλόκων χρωμίου και κοβαλτίου (Cr και Co) αναφέρεται ότι χρησιμοποιήθηκαν για τη βαφή δέρματος και άλλων υποστρωμάτων με βάση την κερατίνη, όπως έριο, γούνα και μαλλιά (της κεφαλής). Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν το καφέ χρώμα 12³³ (που επέδειξε υψηλή ένταση χρώματος και διεισδυτικότητα), το κοκκινο-κίτρινο χρώμα 13³⁴ και το μπλε μαρέν χρώμα 14³⁵.



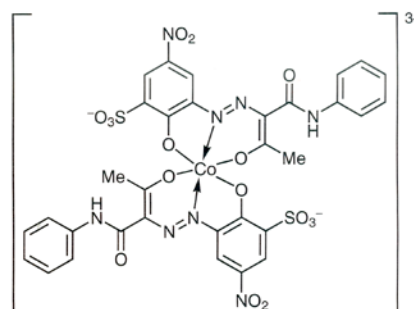
³¹ H Traeubel and K Leitermann. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **84 (6) (1989) 170**.

³² C Henning, C Zeidler and O Schaffer. *DE4126995 (BASF, Germany; 1993)*.

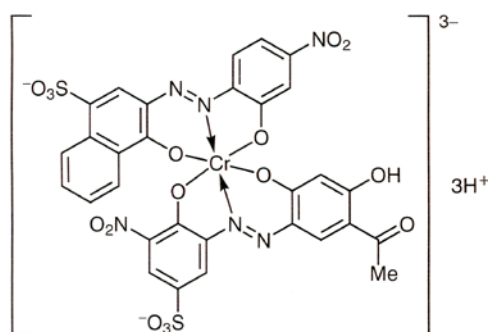
³³ Z Olszewski, W Sekula, J Majcher, J Cichon, W Cieslak and J Osinski, *PL155011 (Poland; 1992)*.

³⁴ A Bromirski, C Przybylski, J Gmaj, L Ruczynski, J Balinski, J Bratkowski and B Graczyk. *PL140750 (1987)*.

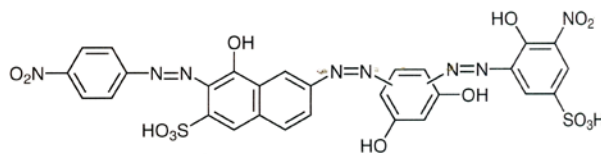
³⁵ A Puentener, *D54104945 (Ciba-Geigy, Switzerland; 1991)*.



13



14



15

Ενώ αρκετές ευρεσιτεχνίες περιγράφουν την ανάπτυξη καφέ πολυαζωχρωμάτων με σύμπλοκο σίδηρο ^{36, 37}, ορισμένα μέταλλα όπως το χρώμιο και το κοβάλτιο, και ενίοτε το νικέλιο και ο χαλκός, αναφέρονται επίσης ως κατάλληλα. Στη δομή αυτών των αζωχρωμάτων, το βασικό συστατικό σύζευξης ήταν κυρίως η ρεσονσινόλη ^{38, 39} και η *μετα*-φαινυλενοδιαμίνη (*meta*-phenylenediamine)^{40, 41}. Αναφέρεται ότι το μετά σιδήρου σύμπλοκο ενός τριαζωχρώματος (trisazo dye) με βάση τη ρεσονσινόλη ⁴² ελάττωσε την κόκκινη απόχρωση του μη συμπλοκοποιημένου προϊόντος ⁴³. Το σύμπλοκο νικελίου του χρώματος 16 έδωσε στο δέρμα απόχρωση καφέ, σταθερή στο φως και στη διαβροχή (wet fastness) ⁴⁴, και το σύμπλοκο σιδήρου του δισαζωχρώματος 17 έδωσε κιτρινο-καφέ απόχρωση ⁴⁵.

³⁶ C Scholz and G Lamm, DE19613315 (BASF, Germany 1997).

³⁷ U Bergmann, G Hansen and G Zeidler, EP0191126 (BASF, Switzerland; 1986).

³⁸ T T Ozarkiv, K P Gladilina, E R Luchkevich, B L Litvin, B V Galyuk, V L Belyaev and G F Slezko, SU1799883 (Russia; 1993).

³⁹ A Puentener, EP166687 (Ciba-Geigy, Switzerland; 1986).

⁴⁰ G Hansen, U Bergmann and C Zeidler, EP3507833 (BASF, Germany; 1986).

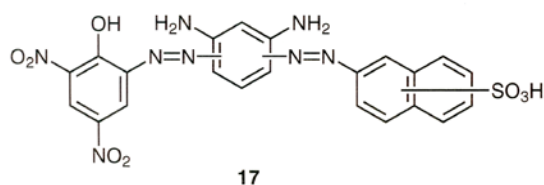
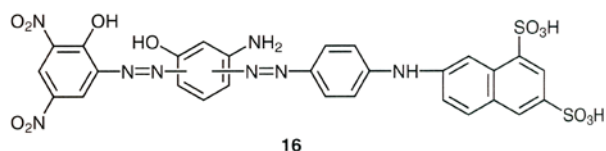
⁴¹ C Hansen, U Bergmann and G Zeidler, DE3428836 (BASF, Germany; 1985).

⁴² U Lehmann and M Frick, DE19546600 (Ciba-Geigy, Switzerland; 1996).

⁴³ W Byczynska, Z Wismewski, J Gasior, M Olma, B Solecka, PL159369 (Poland; 1992).

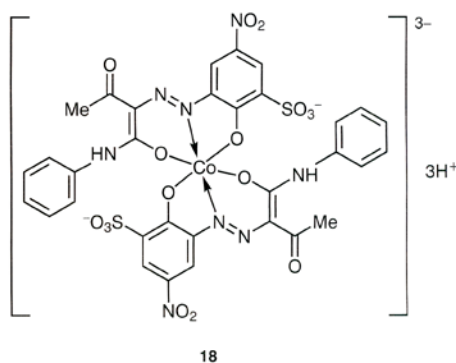
⁴⁴ G Hansen, U Bergmann and C Zeidler, DE3503588 (BASF, Germany; 1986).

⁴⁵ G Hansen, U Bergmann and C Zeidler, EP3507833 (BASF, Germany; 1986).



Πραγματοποιήθηκαν επίσης βαφές δέρματος^{46,47}. Αναφέρεται ότι με τριχρωμία συμπλόκων χρωμάτων με ένα μόνο μέταλλο (χρώμιο) ή με μείγμα μετάλλων (χρώμιο και χαλκός) ήταν αποτελεσματικές, με την προϋπόθεση ότι η συγγένειά τους (affinity) προς το δέρμα ήταν υψηλή και συναφής, οπότε η διείσδυση τους ήταν καλή. Ένα παράδειγμα τριχρωματικής βαφής περιείχε σύμπλοκα 1 : 2 του χρωμίου, κίτρινο για τον χημικό τύπο 18, κόκκινο για τον 19 και γκρι για τον 20.

Άλλες εργασίες για συστήματα τριχρωματικής βαφής έδωσαν έμφαση στη χρήση υπολογιστή για τη διαμόρφωση συνταγών βαφής δέρματος και τη χρήση χρωματομετρίας για συνδυασμούς χρωμάτων με χρήση υπολογιστή^{48,49}.

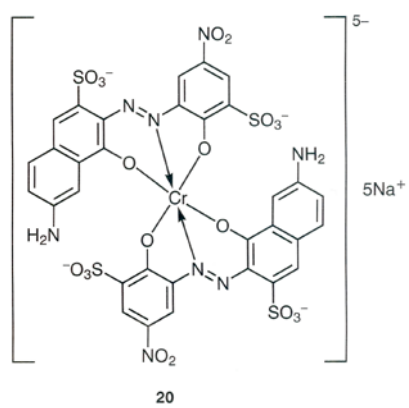
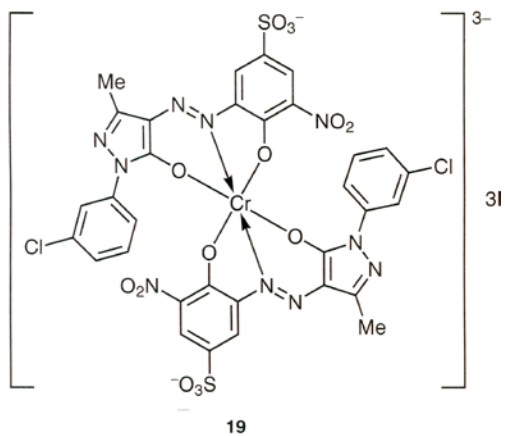


⁴⁶ M Wiesenfeldt, *Leder*, 46 (6) (1995) 140,144.

⁴⁷ C Hansen, U Bergmann and G Zeidler, *DE3428836* (BASF, Germany; 1985).

⁴⁸ B Martinelli, E Hilainger and H Wachsmann. *Koza I Obuca*, 37 (9) (1988) 194.

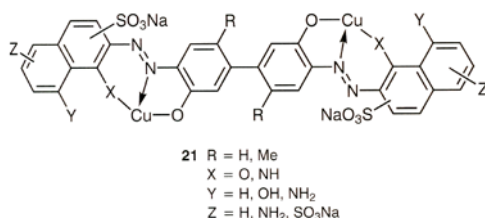
⁴⁹ A Puentener, *Leder*, 47 (3) (1996) 44.



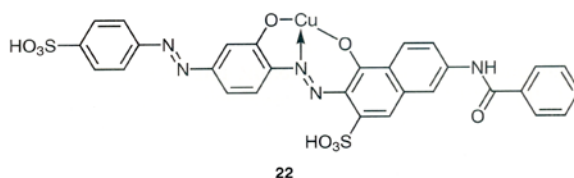
A4. Βαμβάκι

A4.1 Ουσιαστικά χρώματα (απ' ευθείας βάφοντα χρώματα, direct dyes) :

Η εσωτερική δομή των ινών του βαμβακιού επηρεάζει τους τύπους μετάλλων που μπορούν να χρησιμοποιούνται για την βαφή του. Αυτός είναι ο λόγος που τα σύμπλοκα του σιδήρου, του χρωμίου και του κοβαλτίου, τα οποία έχουν οκταεδρική δομή, χρησιμοποιούνται σπάνια. Αντίθετα, τα σύμπλοκα του χαλκού και ενίοτε του νικελίου, έχουν εμπορική χρησιμότητα. Τα τελευταία χρόνια, λίγες από τις δημοσιευμένες εργασίες αφορούσαν νέα ουσιαστικά χρώματα. Μία εργασία ασχολείται με την εκ των υστέρων συμπλοκοποίηση με μέταλλο (post-metallisation) των ουσιαστικών χρωμάτων, βασισμένη σε μη τοξικά παράγωγα της βενζιδίνης. Σε αυτή την εργασία, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο διαχωρισμός όρθο-πρότυλο των ομάδων από τα ιόντα χαλκού (Cu-induced) ως μέρος της διαδικασίας σχηματισμού συμπλόκου. Τα χρώματα που προέκυψαν (τύπος 21), έδωσαν στο βαμβάκι αποχρώσεις ιώδεις προς μπλε, με βελτίωση της σταθερότητας στο φως, όπως ήταν αναμενόμενη από την συμπλοκοποίηση^{50, 51}.



Έχουν αναπτυχθεί νέα ουσιαστικά (απ' ευθείας βάφοντα) αζωχρώματα, στα οποία το μεσαίο δομικό συστατικό (middle component) είναι η παρα-κρεσιδίνη ή η ένωση 1-αμινοναφθαλινο-6-σουλφονικό οξύ, ενώ ο ακραίος συζευκτής (coupler) είναι η ένωση *N*-benzoyl *J*-acid (το *J*-acid είναι η ένωση 7-αμινο-4-υδροξυ-2-ναφθαληνοσουλφονικό οξύ), (τύπος 22)⁵². Η ένωση 2-Μεθοξυ-5-μεθυλανιλίνη χρησιμοποιήθηκε επίσης ως μεσαίο δομικό συστατικό, και ο υποκαταστάτης συμπλόκου (ligand) που προέκυψε, δέχθηκε κατεργασία με άλατα χαλκού και νικελίου⁵³. Τα βαμμένα βαμβακερά υφάσματα αξιολογήθηκαν ως προς την σταθερότητα στο φως και στο πλύσιμο, καθώς και στην ικανοποιητική διείδυση και στερέωση της βαφής ώστε να μην ξεβάφουν (crocking). Τα αποτελέσματα έδειξαν βελτιωμένη σταθερότητα στο φως, αλλά κάπως μικρότερη βελτίωση των υπόλοιπων τιμών σταθερότητας. Αυτό γιατί το στάδιο συμπλοκοποίησης είχε σαν αποτέλεσμα την σχάση του δεσμού της όρθο-μεθυλο ομάδας, αντίδραση επαγόμενη (induced) από τα ιόντα χαλκού.



⁵⁰ J-S Bae, H S Freeman and A El-Shafei, *Dyes Plgm.*, **57** (2) (2003) 121.

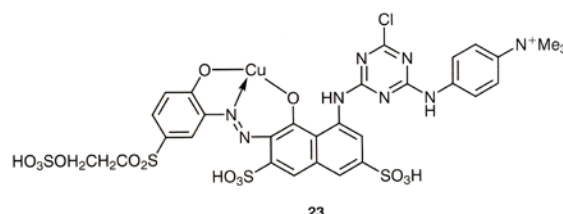
⁵¹ J-S Bae and H S Freeman, *Fibres Polym.*, **3** (4) (2002) 147.

⁵² W Czajkowski, PL167085B (Technical University of Lodz, Poland; 1995).

⁵³ W Czajkowski, *Przegląd Włókienniczy Techniki Włókienniczy*, **47** (1) (1993) 17.

A4.2 Χρώματα αντίδρασης

Έχουν περάσει 50 χρόνια από την ανακάλυψη αυτής της οικογένειας χρωμάτων, που μπορούν και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ενεργών τους ομάδων και των υδροξυλίων της κυτταρίνης των ινών του βάμβακος^{54, 55}.



Η ανακάλυψη αυτή ήταν σημαντική, γιατί έδωσε τη δυνατότητα να βελτιωθεί η αντοχή στη διαβροχή (wet fastness), σε σύγκριση με τα προϋπάρχοντα χρώματα για βαμβάκι. Τις τελευταίες πέντε δεκαετίες, η εμπορική χρήση των χρωμάτων έχει αυξηθεί με σταθερό ρυθμό^{56, 57}. Επίσης, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται χρώματα αντίδρασης βασισμένα στη βινυλο-σουλφόνη (vinyl sulphone)^{58, 59}, την μονο- και δι-αλογονο-τριαζίνη^{60, 61}, το (δι)φθοροπυριμιδινύλιο [(di)fluoropyrimidinyl]^{62,63}, και ενώσεις του τεταρτοταγούς αμμωνίου^{64, 65}. Αναφέρονται επίσης χρώματα που περιέχουν δις-μονο-αλογονο-τριαζινο-ομάδες^{66, 67} και συνδυασμούς δύο διαφορετικών δραστικών ομάδων (reactive groups)^{68, 69}, δύο προσεγγίσεις που έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Κατά τη διάρκεια της βαφής, το λουτρό χρειάζεται να είναι ουδέτερο ως ελαφρά αλκαλικό, όταν το δραστικό τεταρτογενές κέντρο (reactive quaternary center) ήταν παράγωγο του νικοτινικού οξέος. Το εν λόγω σύστημα εξασφάλισε ομοιόμορη βαφή σε μείγματα πολυεστέρα και ρεγιόν ή μείγματα βαμβακιού με τριοξική κυτταρίνη (triacetate)⁷⁰. Ως υποκαταστάτες συμπλόκου (ligands) χρησιμοποιήθηκαν συστήματα αζωχρωμάτων, δι-αζωχρωμάτων, και φορμαζάνης. Η φορμαζάνη έδωσε έντονο μπλε χρώμα και στις περισσότερες περιπτώσεις καλό συντελεστή απόσβεσης (extinction coefficient).

⁵⁴ D R Waring, *Dyes for Cellulosic Fibres* (New York: Plenum Press, 1990) 49.

⁵⁵ J A Taylor, K Pasha and D A S Phillips, *Dyes Plgm.*, **51** (2/3) (2001) 145.

⁵⁶ R M Christie, *Colour Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001) **135**.

⁵⁷ A H M Renfrew and J A Taylor, *Rev. Prog. Color.*, 20 (1990) **1**.

⁵⁸ H C Huang and W-J Chen, *US6407220* (Everlight Inc., USA 2002).

⁵⁹ R Pedemonte, T Phillips and R Svenningsen, *W09842785* (DyStar, USA; 1998).

⁶⁰ EN Shalfееva, L I Smol'eva, V M Sapogov and AM Lobanov, *SE1595862* (Russia; 1990).

⁶¹ D Hildebrand, J Wolff, R Schulz and M Hoppe, *DE4305453* (Bayer, Germany; 1994).

⁶² R Nusser, *WO0231057* (Clariant, Germany; 2002).

⁶³ M Gisler and R Wald, **GB2262532** (Sandoz, Switzerland 1993).

⁶⁴ R Orita, M Ojima and S Yamamura, *EP203585* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan; 1986).

⁶⁵ J Toda and E Ogawa, **DE3436447** (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan; 1985).

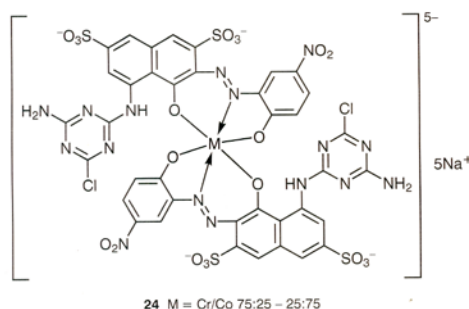
⁶⁶ H Reichert, *EP1088858* (Ciba, Switzerland; 2001).

⁶⁷ A M Zamponi, *WO0100736* (BASF, Germany; 2001).

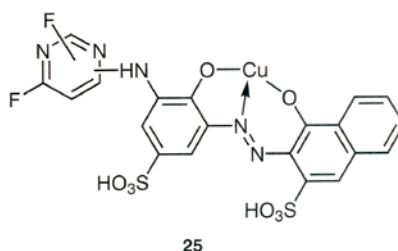
⁶⁸ R Lacroix, M Mheidle and P Scheibli, *EP886000* (Ciba, Switzerland; 1998).

⁶⁹ S Araki, T Washimi, M Inoue and J Hata, **JP11071534** (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Japan; 1999).

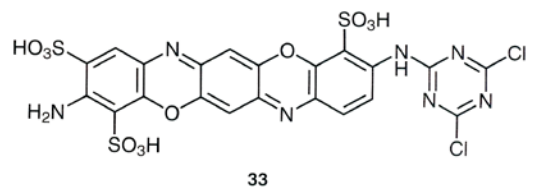
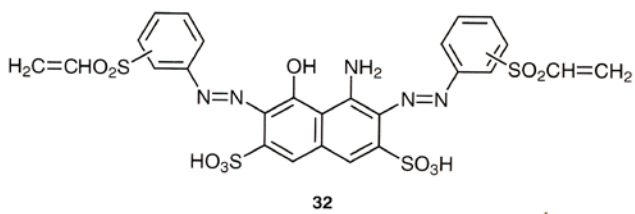
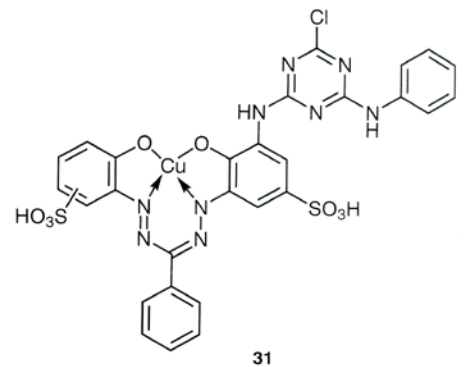
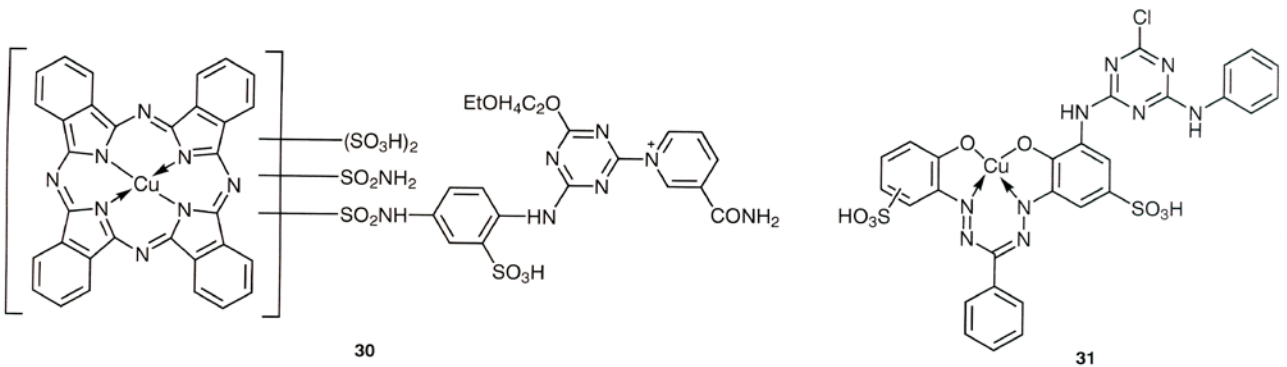
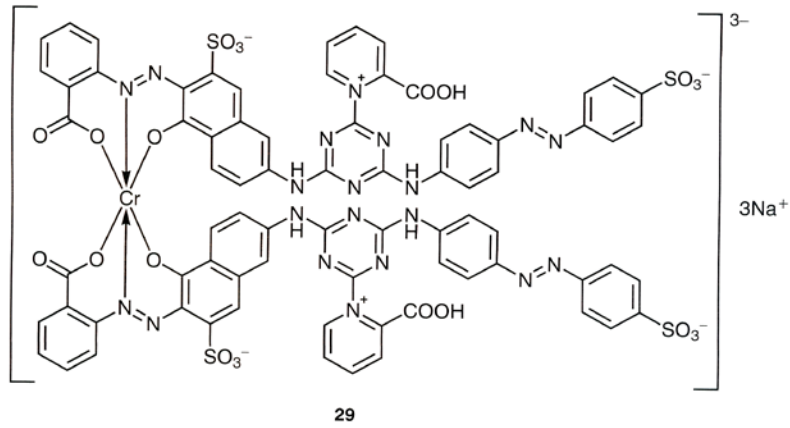
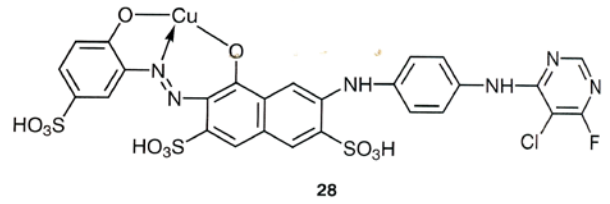
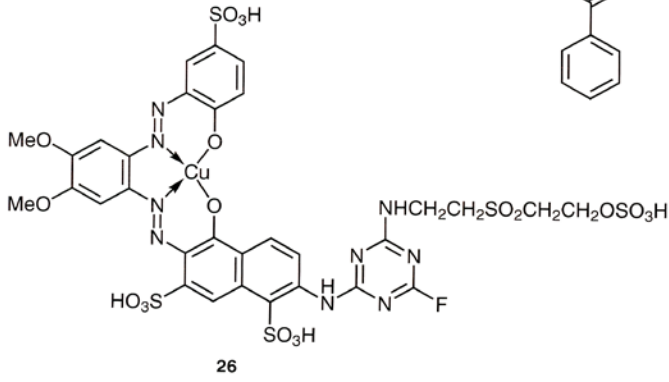
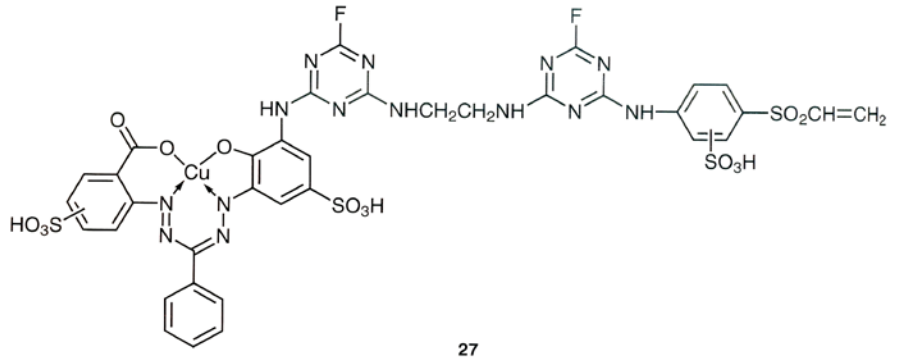
⁷⁰ R Orita, M Ojima and S Yamamura, *EP203585* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan; 1986).



Όσον αφορά το κυρίως αντικείμενο αυτής της εργασίας, τα χρώματα αντίδρασης βασισμένα στα σύμπλοκα φορμαζάνης με χαλκό (Cu-complexed formazan reactive dyes) συνδυάστηκαν με άλλα χρώματα αντίδρασης, για να παράγουν τριχρωματικά συστήματα^{71, 72, 73}, όπως στα παραδείγματα 23 – 31. Το μπλε χρώμα 23 με σύμπλοκο χαλκό⁷⁴, βασισμένο στη βινυλο-σουλφόνης – μονοχλωροτριαζίνης με μόνιμη ομάδα τεταρτογενούς αμμωνίου, χρησιμοποιήθηκε σε λουτρό βαφής με χαμηλή συγκέντρωση άλατος ή χωρίς άλας. Το χρώμα 24, μείγμα συμπλόκων 1 : 2 χρωμίου και κοβαλτίου, με δομή βασισμένη στη μονοχλωροτριαζίνη, έδωσε αποχρώσεις του μαύρου σε βαμβακερές ίνες⁷⁵. Αναφέρεται ότι ορισμένα ιώδη μονοαζωχρώματα, με δραστική ομάδα την φθοριοπυριμιδίνη (25), επέδειξαν καλή αντοχή στο πλύσιμο⁷⁶.



⁷¹ A M Zamponi, WO0100736 (BASF, Germany; 2001).
⁷² M Gisler and R Wald, WO03033600 (Clariant, Switzerland, 2003).
⁷³ J Steckelberg and H Henk, WO0208342 (DyStar, Germany 2002).
⁷⁴ C Marschner and M Patsch, DE4219421 (BASF, Germany 1993).
⁷⁵ D Hildebrand, J Wolff, R Schulz and M Hoppe, DE4305453 (Bayer, Germany; 1994).
⁷⁶ R Nusser, WO0231057 (Clariant, Germany; 2002).



Αναφέρονται χρώματα με καλή εφαρμογή και αντοχή στο πλύσιμο, είτε στην τυποβαφική, είτε στη βαφή βαμβακερών υφασμάτων με διαζώ- 26⁷⁷ και φορμαζανο-χρώματα 27⁷⁸. Το χρώμα αντίδρασης 28, που αναφέρεται ότι παρασκευάστηκε από το χρώμα αντίδρασης 5-χλωριο-4,6-διφθοροπυριμιδίνη, έδωσε κόκκινη με μπλε απόχρωση σε βαμβάκι⁷⁹. Το καφέ χρώμα 29, σύμπλοκο χρωμίου, είχε εξαιρετικά καλή συγγένεια προς τις ίνες κυτταρίνης και καλή αντοχή στο φως, τον ιδρώτα και το χλωριωμένο νερό⁸⁰. Το πράσινο-μπλε χρώμα, 30, χαλκού-φθαλοκυανίνης, αναφέρεται ότι έδωσε ομοιόμορφους χρωματισμούς, με μέθοδο βαφής ενός λουτρού και ενός σταδίου, με την παρουσία χρώματος διασποράς και επίσης επέδειξε εξαιρετικές τιμές αντοχής⁸¹. Μείγμα των χρωμάτων 31 – 33 παρουσιάζεται ως κατάλληλο για ανθεκτικές αποχρώσεις σε βαμβάκι με καλή επαναληπτικότητα⁸².

⁷⁷ J Steckelberg and H Henk, WO0208342 (DyStar, Germany 2002).

⁷⁸ D A S Phillips, J A Taylor and W-J Chen. US5936073 (Everlight Inc., USA; 1999).

⁷⁹ K Kunde, H Henk, F M Stoehr and K H Schuendehuetten, EP453896 (Bayer, Germany; 1991).

⁸⁰ R Orita, M Ojima and S Yamamura, EP203585 (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan: 1986).

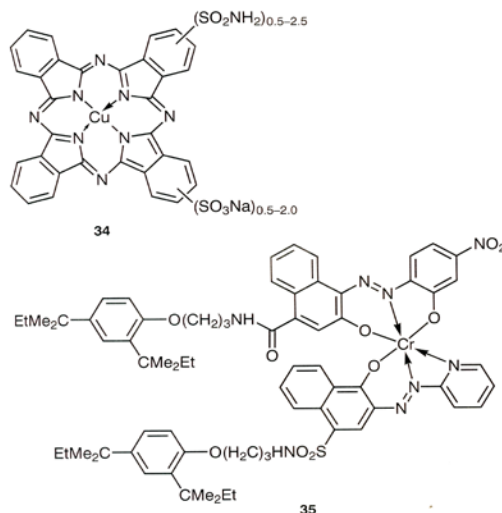
⁸¹ J Toda and E Ogawa, DE3436447 (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan: 1985).

⁸² S Araki, T Washimi, M Inoue and J Hate. JP11071534 (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Japan 1999).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Β1. Χρώματα εκτύπωσης με ψεκασμό (*ink-jet dyes*)

Το χρώμα, η ταυτόχρονη εκτύπωση εικόνων και κειμένου, η απλότητα της μεθόδου και η καλή οπτική πυκνότητα, όλα μαζί προσδίδουν μεγάλη αξία στην εκτύπωση ψεκασμού. Σήμερα, οι εκτυπωτές ψεκασμού (*ink-jet printers*) χρησιμοποιούνται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο είδος εκτυπωτή στα σπίτια, στην τηλε-απασχόληση, και σε πολλές μικρές επιχειρήσεις. Τα χρώματα ψεκασμού χρειάζεται να διαθέτουν καλή σταθερότητα στο φως και στη διαβροχή (*wet fastness*), και υψηλή διαλυτότητα στο μέσο ψεκασμού (ιδιαίτερα στο νερό). Τα μελάνια που χρησιμοποιούνται σε εκτυπωτές ψεκασμού περιλαμβάνουν χρώματα και χρωστικές ουσίες (*dye- and pigment- based systems*)^{83, 84}, ορισμένες από τις οποίες είναι πολύ γνωστές από το Χρωματολόγιο CI⁸⁵. Παραδείγματος χάρη, η σουλφονωμένη φθαλοκυανίνη (*sulphonated phthalocyanine*) του τύπου 34 έχει χρησιμοποιηθεί συχνά στα μελάνια ψεκασμού κυανού χρώματος (*cyan*), χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητές της (καθαρότητα, σταθερότητα στο φως, διαλυτότητα, αντοχή στη θερμότητα και στην οξείδωση)^{86, 87}. Τα μελάνια των χρωστικών αυτών ουσιών, έχουν γενικά καλύτερη σταθερότητα στο φως, αλλά ενδέχεται να φράξουν τα ακροφύσια ψεκασμού, αν το μέγεθος των σωματιδίων της μελάνης δεν είναι αρκετά μικρό. Αναφέρεται επίσης καλή σταθερότητα στο φως, για ορισμένα νέα χρώματα συμπλόκων μετάλλων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ανάλογα μελάνια. Ένα παράδειγμα της νέας χημικής δομής (*chemical structure*) είναι το χρώμα συμπλόκου χρωμίου 35⁸⁸, με το οποίο αναφέρεται ότι δημιουργήθηκαν μελάνια που δεν απέφραξαν τα ακροφύσια ενός εκτυπωτή ψεκασμού, ακόμα και μετά από τρεις εβδομάδες αδράνειας του εκτυπωτή. Αναφέρονται εκτυπώσεις σε μαύρο με υψηλή οπτική πυκνότητα και καλή αντοχή στο νερό.



⁸³ K Cart, in *Colorants for Non -Textile Applications*. Eds H S Freeman and A T Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 1.

⁸⁴ P Calvert, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **44** (2) (2003) 195.

⁸⁵ *Colour Index*, <http://www.colour-index.org>.

⁸⁶ A Andrievsky, D T Southby, S Evans and D E Decann, *EP1394228* (Eastman Kodak, USA; 2004).

⁸⁷ A Andrievsky and H Weber, *EP1243626* (Eastman Kodak, USA; 2002).

⁸⁸ M Tanaka and T Sakai. *JP1016880* (Fuji, Japan; 1989).

Η έρευνα των χρωμάτων συμπλόκων μετάλλου στράφηκε επίσης στην ανάπτυξη μελανιών στις αποχρώσεις ματζέντα, κυανό και μαύρο, για την χρήση τους σε εκτυπωτές ψεκασμού. Παραδείγματος χάρη, κάποια χρώματα συμπλόκου χαλκού και νικελίου κατοχυρώθηκαν με ευρεσιτεχνίες για μελάνια σε χρώμα ματζέντα. Αυτά είχαν ως βάση το οξύ-R (R-Acid)^{89, 90}, το 1-ναφθολο-δισουλφονικό ή τρισουλφονικό οξύ^{91, 92} για τα χρώματα συμπλόκου χαλκού, και την ένωση 8-heterocycloazo-5-hydroxyquinoline για τα χρώματα συμπλόκου νικελίου^{93, 94}. Ως παραδείγματα αυτών των χρωμάτων, παραθέτουμε τους τύπους 36 – 38. Το μπλε – κόκκινο χρώμα 36 αναφέρεται ότι έχει καλή σταθερότητα στο φως, υψηλή λαμπρότητα, και ότι είναι κατάλληλο για βαφή ή για τυποβαφή υφασμάτων, όπως και για μελάνια ψεκασμού⁹⁵. Μελάνια με 3% σύμπλοκο χαλκό όπως ο τύπος 37, αναφέρεται ότι έχουν καλή σταθερότητα στην αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου, και ότι έδωσαν λαμπρές ματζέντα εκτυπώσεις, με καλή σταθερότητα στο φως και στο νερό⁹⁶. Ο τύπος 38 με σύμπλοκο νικέλιο αναφέρεται ότι έδωσε εικόνες ματζέντα με καλή σταθερότητα στο φως⁹⁷. Επίσης, κατοχυρώθηκαν με ευρεσιτεχνία σύμπλοκα που χρησιμοποιούν ετεροκυκλικές ενώσεις με 5- ή 6- μελής δακτυλίους. Σε αυτό το πλαίσιο αναφέρεται η κυανή μελάνη 39 με πολύ καλή σταθερότητα στο φως⁹⁸.

⁸⁹ H Fukumoto and M Kanaya. *JP2002129075* (Seiko Epson Corp., Japan; 2002).

⁹⁰ U Lehmann and M Frick, *EP1086993* (Ciba, Switzerland 2001).

⁹¹ H Takimoto, *JP2002020659* (Japan; 2002).

⁹² U Lehmann and M Frick, *EP1086999* (Ciba, Switzerland; 2001).

⁹³ S Evans, B L Grady and C E Romano, Jr, *EP1254933* (Eastman Kodak, USA; 2002).

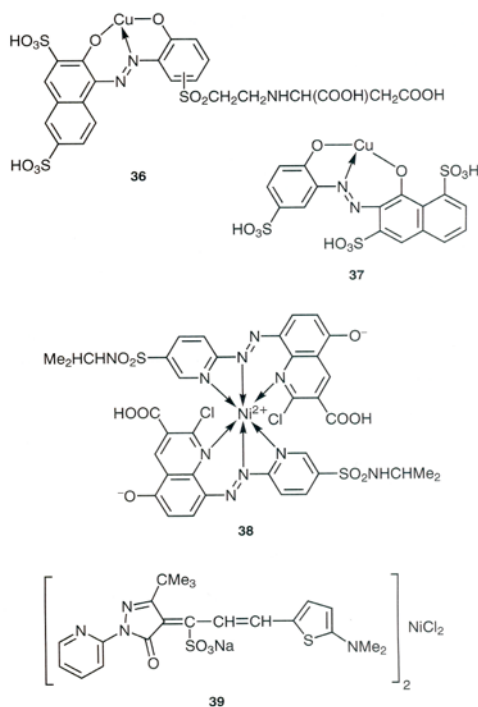
⁹⁴ S Evans and H Weber, *US6001161* (Eastman Kodak, USA **1999**).

⁹⁵ U Lehmann and M Frick, *EP1086993* (Ciba, Switzerland 2001).

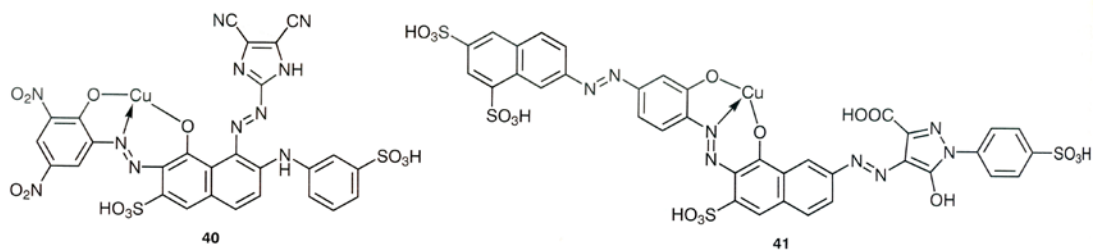
⁹⁶ H Takimoto, *JP2002020659* (Japan; 2002).

⁹⁷ S Evans and H Weber, *US6001161* (Eastman Kodak, USA **1999**).

⁹⁸ T Tanaka, M Honda, Y Nakayama, K Ookubo and A Oonishi, *JP10072560* (Konica Corp., Japan; 1998).



Παρουσιάστηκαν διάφορα σύμπλοκα για μαύρη μελάνη ψεκασμού, που περιλαμβάνουν ομοιογενείς ή μίγματα χρωστικών ουσιών (colorants). Παραδείγματος χάρη, αναπτύχθηκαν μαύρα μελάνια με σταθερότητα στο φως, που περιείχαν μονο-αζωχρώματα, δι-αζωχρώματα και χρώματα φορμαζάνης, συμπλόκου χαλκού⁹⁹. Αναφέρονται επίσης μελάνια σε κόκκινο-μαύρες αποχρώσεις συμπλόκου χαλκού του τύπου 40¹⁰⁰. Το μαύρο τρι-αζώχρωμα 41 συμπλόκου χαλκού, διαθέτει καλές οπτικές ιδιότητες, καλή διαλυτότητα, σταθερότητα στο φως, στη διαβροχή και στην αποθήκευση¹⁰¹.



Κάποιες εργασίες έχουν περιγράψει το συνολικό σετ μελανιών για εκτυπωτές ψεκασμού, έτοιμο προς χρήση^{102, 103}. Τα σετ περιλαμβάνουν το κίτρινο μελάνι με συστατικά ένα φορέα (carrier) και τα ουσιαστικά (direct) χρώματα Κίτρινο CI 107, και Κίτρινο CI 86· ένα ματζέντα μελάνι με συστατικά ένα φορέα, ένα υδατοδιαλυτό σύμπλοκο μετάλλων μετάπτωσης, με βάση ένα παράγωγο της 8-ετεροκυκλοαζω-5-υδροξυκινολίνης· και ένα κυανό μελάνι με συστατικά ένα φορέα και το σουλφονιωμένο παράγωγο της χαλκο-φθαλοκυανίνης, της δομής 34, που ταυτίζεται με το ουσιαστικό (direct) χρώμα Μπλε 199 του Color Index¹⁰⁴.

⁹⁹ U Lehmann, A Tzikas and M Frick, *US6500247* (Ciba, USA 2002).

¹⁰⁰ H Takimoto, *JP2002038062* (Japan; 2002).

¹⁰¹ J Geisenberger and A Wuzik, *DE10015004* (Clariant, Germany; 2001).

¹⁰² S Evans, B L Grady and CE Romano, Jr. *EP1254933* (Eastman Kodak, USA; 2002).

¹⁰³ D Erdtmann, S Evans and H Weber, *US6183548* (Eastman Kodak, USA; 2001).

¹⁰⁴ D Erdtmann, S Evans and H Weber, *US6183548* (Eastman Kodak, USA; 2001).

B2. Χρώματα που απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία

Ένας τομέας με αυξανόμενο εμπορικό ενδιαφέρον είναι οι οργανικές ενώσεις που απορροφούν ακτινοβολίες της εγγύς-υπέρυθρης περιοχής (NIR, near-infrared). Αναφέρονται κατά κανόνα ως χρώματα απορρόφησης NIR, και διαθέτουν μια διακριτή και έντονη ζώνη απορρόφησης στην περιοχή από 700 ως 900 nm. Τα εν λόγω χρώματα έχουν τις κυριότερες εφαρμογές τους στα μέσα οπτικής καταγραφής (optical recording media). Ως πολύ πρόσφατα, πριν αναπτυχθούν διάφορα νέα μέσα, η αποθήκευση οπτικών δεδομένων χρησιμοποιούσε ανόργανα υλικά όπως το οξείδιο των λιθίου - νιοβίου¹⁰⁵, ή νιτρίδιο του σιδήρου (iron nitride)¹⁰⁶. Σήμερα είναι πια σαφές, ότι τα χρώματα που απορροφούν ακτινοβολία στην εγγύς-υπέρυθρη περιοχή (εφεξής χρώματα NIR), έχουν καλά χαρακτηριστικά οπτικής καταγραφής (recording), ενώ υπάρχουν σε ποικιλία διαφορετικών χημικών τύπων¹⁰⁷. Σε αυτό το πλαίσιο, η ενσωμάτωση χρωμάτων συμπλόκου μετάλλου στην φωτοευαίσθητη επιφάνεια (image-receiving layer), προσέλκυσε μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί συνέπεσε με την ανάπτυξη νέων μέσων καταγραφής δεδομένων και εικόνων σε μορφή CD-R και DVD-R. Πολλοί δι-κυκλικοί υποκαταστάτες συμπλόκων (bicyclic ligands) με δισθενή μέταλλα, έχουν αυτά τα χαρακτηριστικά φωτοευαισθησίας, και έτσι αναφέρονται πρόσφατα αρκετοί νέοι χημικοί τύποι, όπως και τροποποιημένοι παλαιοί. Χρησιμοποιούνται συχνά οι χρωματοφόρες ενώσεις διθειόλη και διθειολίνη¹⁰⁸, ινδο-ανιλίνη^{109, 110}, φθαλοκυανίνη¹¹¹, το αμινο-θειο-φαινολικό (aminothiophenolate)¹¹², 1,2-ναφθαλοκινόνη και η φαινυλμινο-κινόνη¹¹³.

¹⁰⁵ S K Date, *Bull. Mat. Sci.*, **3** (3) (1981) 359.

¹⁰⁶ J Tominaga and H Dohi, WO9218978 (TDK Corp., Japan1992).

¹⁰⁷ C F Brucker, T W McDaniel and MC Gupta, in *Handbook of Photonics*, Ed. MC Gupta (CRC Press, 1997) 719.

¹⁰⁸ Y Saito, JP2003139946 (Mitsubishi Chemical Corp., Japan 2003).

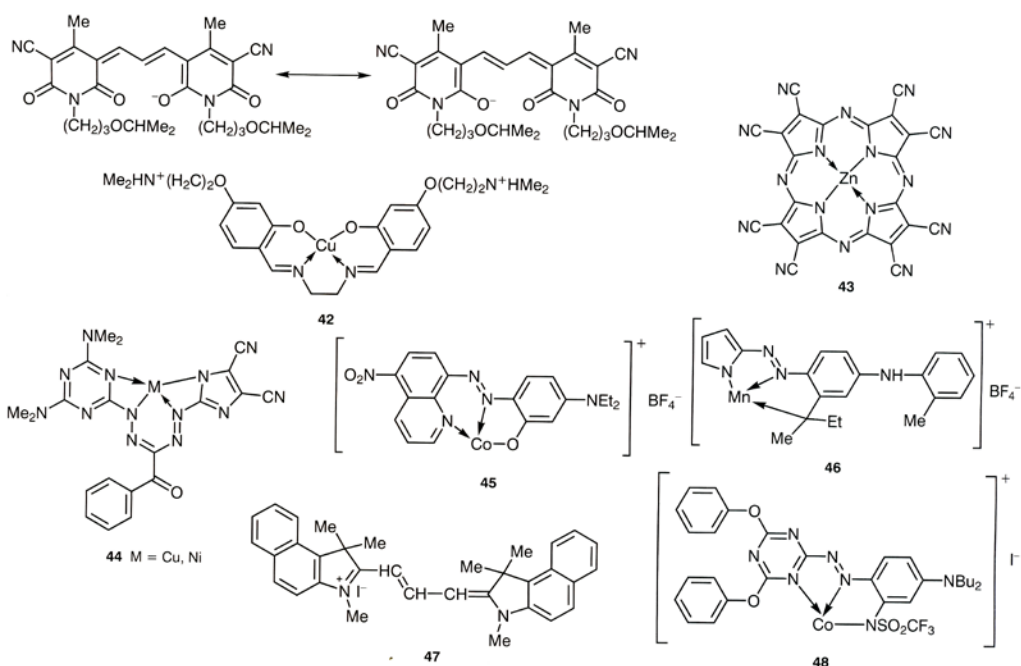
¹⁰⁹ Y Kubo, K Sasaki, H Kataoka and K Yoshida. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (8) (1989) 1469.

¹¹⁰ Y Wang and L Cheng, *Dalian Ligong Daxue Xuebao*, **35** (4) (1995) 477

¹¹¹ K Masuda, M Kitao and C Tateyama. EP1072959 (Nippon Shokubai, Japan; 2001).

¹¹² S Maeda, H Yoshida, Y Kurose, K Uchino, S Inaba, Y Kubo and K Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183** (1990) 491.

¹¹³ K Yoshida, N Oga, T Koujiri, M Ishiguro and Y Kubo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (7) (1990) 1891.



Τα μέσα οπτικής καταγραφής χρειάζεται επιπλέον να διαθέτουν συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως άριστη σταθερότητα στο φως^{114, 115}, υψηλή ανακλαστικότητα και καλή αναπαραγωγή (playback) στην επιθυμητή περιοχή του φάσματος^{116, 117}, καλή σταθερότητα αποθήκευσης^{118, 119}, καλά χαρακτηριστικά επικάλυψης^{120, 121}, ανθεκτικότητα (durability)^{122, 123}, και θερμική σταθερότητα στους 300°C¹²⁴.

Αναφέρεται ότι ο συνδυασμός ενός χρώματος οξανόλης (oxanols) με ένα χρώμα συμπλόκου μετάλλου, ελαττώνει την τάση των χρωμάτων της οξανόλης να συσσωματώνονται σε στερεή κατάσταση και έτσι παρουσίασε άριστα χαρακτηριστικά απορρόφησης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο χημικός τύπος 42 που αποτελεί μείγμα τριών δομών για τις οποίες προτείνεται ότι συσχετίζονται με κάποιου είδους φυσικο-χημική συνέργεια (synergy)¹²⁵.

Τα παράγωγα της πορφυρίνης περιλαμβάνονται στα χρώματα NIR. Ως παράδειγμα αναφέρεται η δι-αζαπορφυρίνη (diazaporphyrin) του τύπου 43, η οποία είναι χρήσιμη ως συστατικό υλικού οπτικής καταγραφής σε σύστημα DVD¹²⁶. Τα σύμπλοκα μετάλλου της φορμαζάνης του τύπου 44, αναφέρεται ότι διαθέτουν καλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες και ότι η καταγραφή πληροφοριών στο μέσο (medium) που προκύπτει, μπορεί να γίνει με λέιζερ μικρότερου μήκους κύματος (shorter wavelength oscillation laser beam)¹²⁷. Αναφέρεται καλή σταθερότητα στο φως εκείνων των

¹¹⁴ T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. **JP2003145939** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).

¹¹⁵ T Sato and K Maruyama, **JP2001023235** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2001).

¹¹⁶ B. Schmidhalter, J-M Adam, L Feiler, U Lehmann, G De Keyzer and T Yousaf, **WO03042989** (Ciba, Switzerland; 2003).

¹¹⁷ T Sato and K Maruyama, **JP2001023235** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2001).

¹¹⁸ T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. **JP2003145939** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).

¹¹⁹ A Monden, E Kanbe and M Shinkai, **JP 2000168237** (TDK Corp., Japan; 2000).

¹²⁰ T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. **JP2003145939** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).

¹²¹ Y Ueno, T Sato, T Tomura and T Noguchi, **JP2002283731** (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2002).

¹²² T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. **JP2003145939** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).

¹²³ Y Azuma, Y Ueno, T Sato, T Tomura, N Sasa and S Noguchi. **JP2002274040** (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2002).

¹²⁴ Y Ueno, T Sato, T Tomura and S Noguchi. **JP2002264519** (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2002).

¹²⁵ B Schmidhalter, J-M Adam, L Feiler, U Lehmann, G De Keyzer and T Yousaf, **WO03042989** (Ciba, Switzerland; 2003).

¹²⁶ T Sato, S Tomomura, Y Ueno and T Nobuchi, **JP2002337452** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).

¹²⁷ T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. **JP2003145939** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).

μέσων οπτικής καταγραφής που περιέχουν τα αζωχρώματα συμπλόκου μετάλλου 45¹²⁸ και 46¹²⁹. Ένα μέσο οπτικής καταγραφής που περιέχει από 90:10 ως 10:90% (βάρος / βάρος) το χρώμα κυανίνης 47 και το χρώμα κυανίνης 48, περιγράφεται ότι έχει εξαιρετικά καλή σταθερότητα στο φως και στο χρόνο, ειδικά σε συμβατικά μέσα οπτικής καταγραφής¹³⁰.

Τα χρώματα που απορροφούν το στο NIR χρησιμοποιούνται σε άλλες εφαρμογές επίσης. Αξιολογήθηκε η χρήση τους (i) ως χρώματα προστασίας από την ακτινοβολία NIR λέιζερ, (ii) ως φίλτρα για οθόνες πλάσματος¹³¹, (iii) ως φίλτρα απορρόφησης υπέρυθρων ακτίνων και αντιθαμβωτικά μέσα σε γυαλιά ηλίου¹³², και (iv) ως φωτομετρικοί ανιχνευτές μεταλλικών ιόντων¹³³. Παραδείγματος χάρη, οι φθαλοκυανίνες του τύπου 49 είναι διαπερατές στο ορατό φως, απορροφούν αποτελεσματικά τη NIR ακτινοβολία και υποστηρίζεται ότι έχουν καλή σταθερότητα στη θερμότητα και στο φως¹³⁴. Τα εν λόγω χρώματα αναφέρεται ότι παρουσιάζουν καλές ιδιότητες όταν χρησιμοποιούνται ως θερμο-απορροφητικοί υμένες σε «σάντουιτς» για κρύσταλλα αυτοκινήτων. Επιπλέον οι ενώσεις της φθαλοκυανίνης εξετάστηκαν ως προς την καταλληλότητά τους για εκτυπώσεις ασφαλείας (security printing)¹³⁵. Τα σύμπλοκα μετάλλου του τύπου 50 χρησιμοποιήθηκαν σε οθόνες πλάσματος για να αποκλείσουν την υπέρυθη ακτινοβολία, και είχαν λ_{\max} 900nm¹³⁶.

Τα αμινο-θειο-φαινολικά χρώματα του τύπου 51 παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητο να έχει ένα έγχρωμο φίλτρο απορρόφησης NIR¹³⁷, ενώ για τις ενώσεις του τύπου 52 αναφέρεται μία ζώνη έντονης απορρόφησης στην NIR περιοχή φάσματος¹³⁸. Το χρώμα συμπλόκου ινδοανιλίνης 53 με νικέλιο, παρουσίασε δυνατότητα χρήσης του ως υπόστρωμα για μέσα οπτικής αποθήκευσης με λέιζερ διόδου¹³⁹.

¹²⁸ A Kadota, T Suzuki, E Kanoto, M Shinkai and S Kitagawa, *JP10081069* (TDK Copr., Japan; 1998).

¹²⁹ Y Ueno, T Sato, T Tomura and T Noguchi, *JP2002283731* (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2002).

¹³⁰ T Noguchi, T Sato, T Tomura, Y Ueno, Y Azuma and N Sasa, *JP2002274044* (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2002).

¹³¹ X-B Yang, S-T Ding, Y-S Yang and X-H Zhou, *Youji Huaxue*. 22 (1) (2002) 33.

¹³² T Miyabayashi, Y Kutsukake, Y Kasai, H Katagiri and T Kojima, **WO9301233** (Seiko Epson Corp., Japan; 1993).

¹³³ A Kadota, T Suzuki, E Kanoto, M Shinkai and S Kitagawa, *JP10081069* (TDK Copr., Japan; 1998).

¹³⁴ K Yoshida, T Koujiri, E Sakamoto and Y Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63 (6) (1990) 1748**.

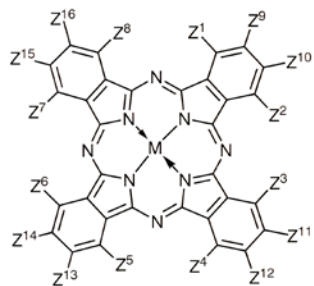
¹³⁵ J S Campbell, *WO03038003 (Avecia)*, Ltd. UK; 2003).

¹³⁶ Y Saito, **JP2003139946** (Mitsubishi Chemical Corp., Japan 2003).

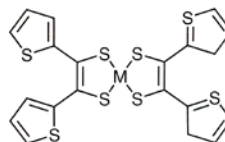
¹³⁷ S Maeda, H Yoshida, Y Kurose, K Uchino, S inaba, Y Kubo and K Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183 (1990) 491**.

¹³⁸ K Yoshida, T Koujiri, E Sakamoto and Y Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63 (6) (1990) 1748**.

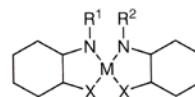
¹³⁹ Y Kubo, K Sasaki, H Kataoka and K Yoshida. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (8) (1989) 1469*.



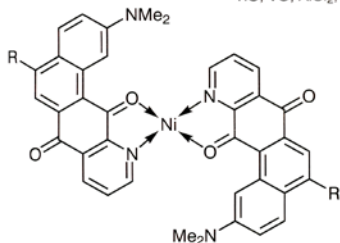
49 Z^{1-8} = NHR_3 , SR_1 , OR_2 , halo
 Z^{9-16} = SR_1 , OR_2 , halo
 R^{1-3} = Ph, aralkyl, C^{1-20} -alkyl
 M = Fe, Mg, Ni, Co, Cu, Pd, Zn, V, Ti, Ir,
 TiO, VO, AlCl_2 , InCl_2 , GeCl_2 , SnCl_2



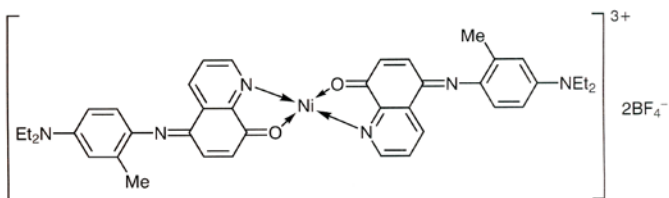
50 M = Ni, Pd, Pt, Co, Cu



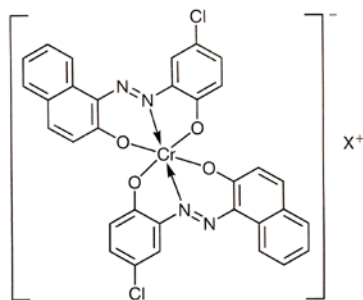
51 $R^{1,2}$ = aryl
 X = S, Se
 M = Ni, Pd, Co, Fe, TiO,
 Sn, SnCl_2 , Cu



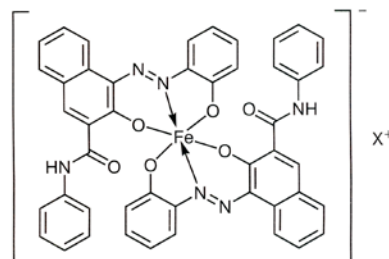
52 R = H, Me, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$



53



54 X = H, NH_4 , C^{8-22} linear or branched
 alkyl/alkoxy ammonium



55 X = H, Na, K, NH_4

B3. Τόνερ και φωτοαγωγοί

Τα τόνερ (toner) και οι φωτοαγωγοί (photoconductors), χρησιμοποιούνται σε φωτοαντιγραφικά μηχανήματα και σε εκτυπωτές λέιζερ. Τα μαγνητικά τόνερ περιλαμβάνουν μια ρητίνη σύνδεσης (binder resin), ένα μαγνητικό υλικό, και ένα μέσο ελέγχου της φόρτισης (charge-controlling agent), που συνήθως είναι ανόργανη χρωστική ύλη. Αναφέρεται ότι, ορισμένες ενώσεις που περιέχουν μεταλλικά ιόντα έδωσαν εικόνες υψηλής ποιότητας, με καλή σταθερότητα στο φως και καλή αναπαραγωγή χρώματος^{140, 141}. Η επιλογή του μέσου ελέγχου της φόρτισης, εξαρτάται από το μαγνητικό τόνερ. Για αυτό ήταν χρήσιμα ορισμένα μεταλλικά σύμπλοκα με ουδέτερη, θετική, αλλά και αρνητική φόρτιση. Παρότι το αρνητικό μέσο περιλάμβανε συνήθως σύμπλοκα χρώματα χρωμίου ή κοβαλτίου^{142, 143}, έχουν επίσης κατοχυρωθεί ευρεσιτεχνίες για σύμπλοκα σιδήρου^{144, 145}. Σε αυτό το πλαίσιο, το σύμπλοκο χρωμίου 54 υποστηρίζεται ότι παρουσιάζει καλή ικανότητα διασποράς (dispersibility) σε ένα συνδυασμό συνδετικής ρητίνης και τόνερ που έδωσε ευκρινείς εικόνες με καλή διαβάθμιση¹⁴⁶. Το σύμπλοκο σιδήρου του τύπου 55 αναφέρεται ότι διαθέτει καλά χαρακτηριστικά φόρτισης, καλή ικανότητα διασποράς στη συνδετική ρητίνη, και καλή σταθερότητα στο περιβάλλον¹⁴⁷. Χρώματα συμπλόκων μετάλλων, που περιέχουν ένα δισθενές μέταλλο (συνήθως νικέλιο), με χρήση ως θετικά ή αρνητικά μέσα ελέγχου φόρτισης, υποστηρίζεται ότι ήταν χρήσιμα στην έγχρωμη φωτοαντιγραφή.

Έχει κατοχυρωθεί με ευρεσιτεχνίες, μεταξύ άλλων, ένα τόνερ που περιέχει το χρώμα του τύπου 56 ως σύμπλοκο νικελίου, και που έδωσε ευκρινείς εικόνες χωρίς θολότητα (fog free) και με καλή σταθερότητα στο φως¹⁴⁸. Το ουδέτερο σύμπλοκο του τύπου 57 χρησιμοποιήθηκε ως συστατικό σε ένα μέσο ελέγχου φόρτισης και έδωσε εικόνες με άριστη σταθερότητα στο φως¹⁴⁹. Χρώματα συμπλόκων μετάλλων, όπως το χρώμα CI Solvent μπλε 70 του χρωματολογίου CI, σε συνδυασμό με μια αντιοξειδωτική ουσία και τα σύμπλοκα μετάλλων των τύπων 58¹⁵⁰ και 59¹⁵¹ αναφέρεται ότι έδωσαν ένα τόνερ χρώματος με χαμηλό κόστος και καλή διαφάνεια, απόχρωση, κορεσμό και σταθερότητα στο φως.

¹⁴⁰ M Honda, M Tanaka, H Ikemizu and Y Nakayama. **JP2001159832** (Konica Corp., Japan; 2001).

¹⁴¹ K Watanabe, Y Iwamoto and T Minamitani. **JP7114218** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).

¹⁴² A Tada and T Tsuruhara, *EP1160293* (Orient Chemical Industries, Ltd, Japan; 2001).

¹⁴³ Y Kanamaru, Y Fukushima, S Hirata and S Moriyama. **JP2001013734** (Kao Corp., Japan; 2001).

¹⁴⁴ K Watanabe, Y Iwamoto and T Minamitani. **JP7114218** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).

¹⁴⁵ K Soeda, T Nagase and A Shirase, *JP2001242664* (Konica Corp., Japan; 2001).

¹⁴⁶ Y Kanamaru, Y Fukushima, S Hirata and S Moriyama. **JP2001013734** (Kao Corp., Japan; 2001).

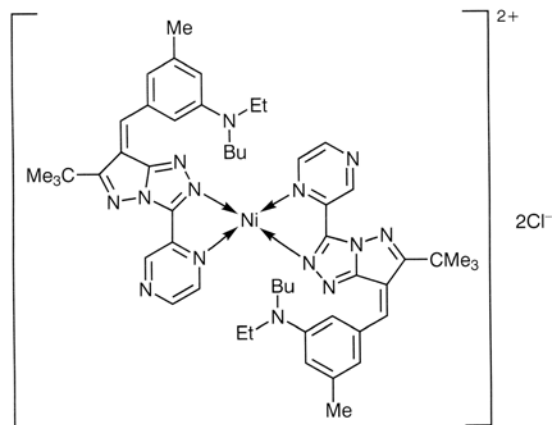
¹⁴⁷ K Watanabe, Y Iwamoto and T Minamitani. **JP7114218** (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).

¹⁴⁸ K Soeda, T Nagase and A Shirase, *JP2001242664* (Konica Corp., Japan; 2001).

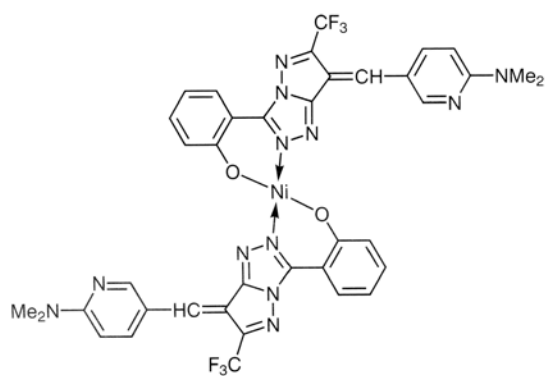
¹⁴⁹ K Soeda, T Nagase and A Shirase, *JP2002040716* (Konica Corp., Japan; 2002).

¹⁵⁰ S Maeda, Y Hotsuta, M Juchi, S Yoneda and Y Yamada. *JP7043932* (Toyo Boseki, Japan; 1995).

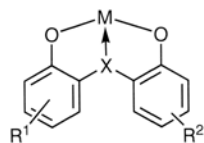
¹⁵¹ S Maeda, Y Hotsuta, M Juchi, S Yoneda and Y Yamada, *JP7020651* (Toyo Boseki, Japan; 1995).



56



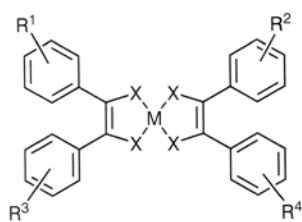
57



58 M = Ni, Co, Fe, Cu, Pb or Zn

X = O, S

R^{1,2} = H, halo, C¹⁻¹⁶ alkyl, alkoxy
alkyl ether, alkoxy ether,
hydroxyalkyl, phenol, phenoxy



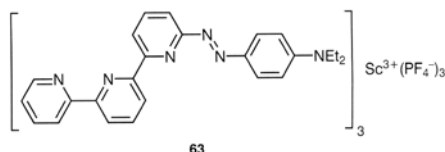
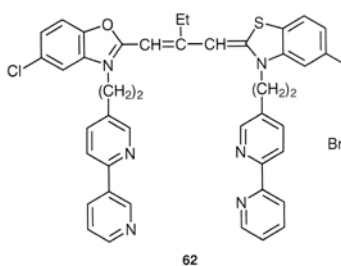
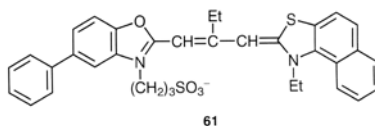
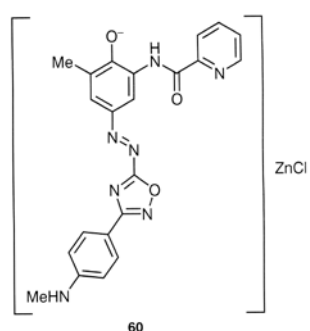
59 M = Ni, Co, Fe, Cu, Pb or Zn

X = O, S

R¹⁻⁴ = H, halo, C¹⁻¹⁶ alkyl, alkoxy
alkyl ether, alkoxy ether,
hydroxyalkyl, phenol, phenoxy

B4. Φωτογραφία

Στις χρωστικές ύλες που έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα σε αυτό τον τομέα, περιλαμβάνεται το χρώμα του τύπου 60 που αναφέρεται ότι έχει καλή ευαισθησία και σταθερότητα στο φως ¹⁵². Αναφέρονται φωτοευαίσθητες αλογονούχες ενώσεις του αργύρου με υψηλή ευαισθησία και υψηλή επαναληψιμότητα και αντίθεση, οι οποίες χρησιμοποιούν χρώματα κυανίνης όπως το 61 ¹⁵³ και το 62 ¹⁵⁴ και σύμπλοκες ενώσεις με ένα πολυσθενές μεταλλικό ιόν ^{155, 156}. Η ενσωμάτωση των χρωμάτων 63 και 64 σε γαλάκτωμα με αλογονούχες ενώσεις του αργύρου, αναφέρεται ότι βελτίωσε τα φωτογραφικά χαρακτηριστικά, όπως την ευαισθησία και τη σταθερότητα κατά την αποθήκευση, και έδωσε εικόνες με χαμηλή θολότητα ¹⁵⁷. Τα schiff-σύμπλοκα της κινόνης του τύπου 65, αναφέρονται ως αντιθολωτικά μέσα, για φωτοευαίσθητα υλικά που εμφανίζονται με τη θερμότητα (heat-developable), και φωτοευαίσθητα υλικά με αλογονούχες ενώσεις του αργύρου, ως υλικά για οπτική καταγραφή ¹⁵⁸.



¹⁵² S Sano, H Mizukawa, Y Ishiwata and O Uchida. *JP2002275382* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 2002).

¹⁵³ K Ono, *JP2002099050* (Konica Corp., Japan; 2002).

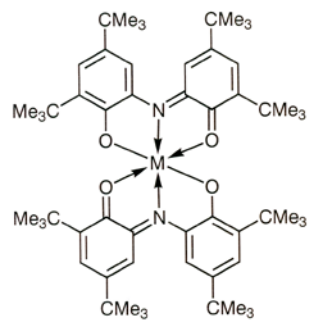
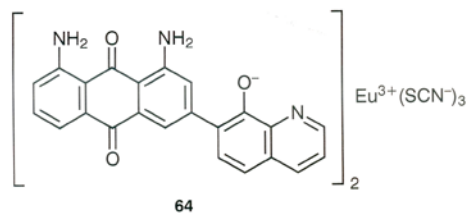
¹⁵⁴ A Okamura and H Hoshino, *JP2001117194* (Konica Corp., Japan; 2001).

¹⁵⁵ K Ono, *JP2002099050* (Konica Corp., Japan; 2002).

¹⁵⁶ K Yamashita and S Kobayashi, *JP10197980* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 1998).

¹⁵⁷ T Tanaka, N Kita and N Kakawa, *JP2000356833* (Konica Corp., Japan; 2000).

¹⁵⁸ T Harada and I Fujiwara. *EP802178* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 1997).



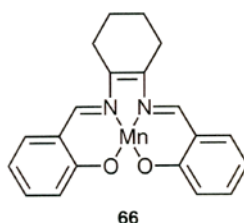
65 M = Ni, Co, Mn, Al, Fe, Ln, Tb, Ca, Sn

B5. Άλλες χρήσεις

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει παραδείγματα τομέων στους οποίους τα μεταλλικά σύμπλοκα έχουν χρησιμοποιηθεί λιγότερο συχνά.

B5.1 Χρώματα για βαφή ανθρωπίνων μαλλιών

Αναφέρονται ευρεσιτεχνίες που περιγράφουν συνθέσεις περιποίησης μαλλιών, οι οποίες περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης^{159, 160}. Οι περισσότερες πρόσφατες εξελίξεις αφορούν βαφές μαλλιών με βάση ορισμένα μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το ρουβίδιο, το βανάδιο, μαζί με υποκαταστάτες συμπλόκου (ligands) των εμπορικών χρωμάτων, όπως η 1,4,8,12-τετρα-αζω-κυκλοπενταδεκάνιο¹⁶¹, η 1,10-φαινανθρολίνη, και η 1,2-διαζω-δικυκλο[5.4.0]εντεκε-7-νιο¹⁶². Οι συνθέσεις των χρωμάτων για βαφές μαλλιών περιλάμβαναν τα σύμπλοκα μέταλλα του τύπου 66, για το οποίο υποστηρίζεται ότι δίνει έντονο κόκκινο χρώμα σε λευκά μαλλιά μετά από 30 λεπτά¹⁶³.



B5.2 Ιατρικές χρήσεις

Τα χρώματα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε αυτό το πεδίο, περιλαμβάνουν υποκαταστάτες συμπλόκων που αναπτύχθηκαν για την ανίχνευση σημαντικών ιχνοστοιχείων σε βιολογικά συστήματα¹⁶⁴. Παραδείγματος χάρη, το υδατοδιαλυτό χρώμα σκουαρίλιο (squarilium) του τύπου 67, χρησιμοποιήθηκε για ποσοτικές και επιλεκτικές αλληλεπιδράσεις με μεταλλικά ιόντα¹⁶⁵.

¹⁵⁹ J B Bartolone, V Au and S A Madison, WO0304 7542 (Unilever, UK; 2003).

¹⁶⁰ SD Jones and D H S Langsch, WO0162215 (Procter & Gamble, USA; 2001).

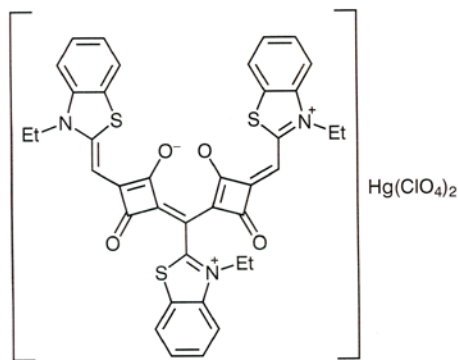
¹⁶¹ B Mayer, M Heller, H Blum and H Hoeffkes, DE19852972 (Henkel, Germany; 2000).

¹⁶² B Mayer, P Kuhm, H Hoeffkes, G Ewald, H-S Stephan and M Heller, DE19859681 (Henkel, Germany; 2000).

¹⁶³ H Blum and B Mayer, DE19757510 (Henkel, Germany 1999).

¹⁶⁴ M Inouye, in *Colorants for Non-Textile Applications*. Eds H S Freeman and A T Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 238.

¹⁶⁵ K C Thomas, K J Thomas, S Das and M V George, *Chem. Commun.* (6) (1997) 597.



Οι πλέον πρόσφατες εξελίξεις σε αυτό το πεδίο αφορούν τη χρήση χρωμάτων στη φωτοδυναμική θεραπεία (PDT: photodynamic therapy). Η μέθοδος PDT έχει περιγραφεί ως χημειοθεραπεία συγκεκριμένου στόχου, η οποία χρησιμοποιεί κάποιο αβλαβές φάρμακο που ενεργοποιείται με έκθεση στο φως ¹⁶⁶. Η ιδανική ουσία στην PDT διευκολύνει την καταστροφή κακοήθων κυττάρων, χωρίς να επηρεάζει δυσμενώς τα υγιή κύτταρα. Ανάμεσα στις ενώσεις που είναι κατάλληλες για αυτή τη χρήση, βρίσκονται φωσφορίζοντα μόρια που η λειτουργία τους είναι να αυξάνουν τη φωτοευαισθησία. Σε αυτό το πλαίσιο αναφέρεται ότι, σύμπλοκα που περιείχαν Λουτέσιο είχαν κατάλληλη θεραπευτική χρησιμότητα. Οι εν λόγω ενώσεις περιλάμβαναν το σύμπλοκο Λουτέσιο Μοτεξαφίν (τύπος 68) που συγκεντρώνεται στις αθηρωματικές πλάκες ¹⁶⁷, και επίσης το Τεξαφουρίν (τύπος 69) που συγκεντρώνεται στον αγγειακό ιστό των αμφιβληστροειδών ¹⁶⁸. Η φθαλοκυανίνη του ψευδάργυρου στον τύπο 69 ¹⁶⁹, αναφέρεται ως κατάλληλη για την PDT, και το αντίστοιχο σύμπλοκο του μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε για μαγνητική τομογραφία ορισμένων καρκίνων ¹⁷⁰. Το σύμπλοκο με πλατίνα της ροδαμίνης στον τύπο 70, αναφέρεται ότι παρουσίασε δραστηριότητα εναντίον των όγκων, και προσέφερε προστασία από τις δυσμενείς συνέπειες της ιονίζουσας ακτινοβολίας ¹⁷¹.

¹⁶⁶ J C V Pais de Moura, In *Colorants for Non-Textile Applications*. Eds H S Freeman and AT Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 189.

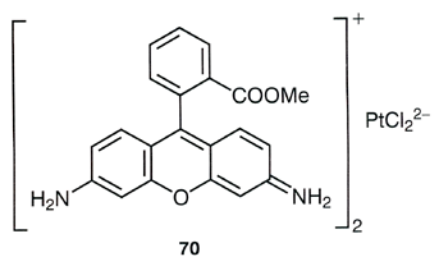
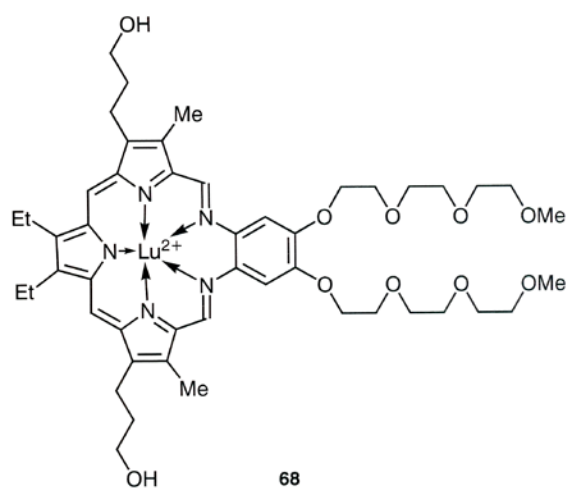
¹⁶⁷ A Yamaguchi, K W Woodburn, M Hayase, C Hoyt and R C Robbins, *Transplantation*, 71 (11) (2001) 1526.

¹⁶⁸ M S Blumenkranz, K W Woodburn, F Qing, S Verdooner, D Kessel and R Miller. *Am. J. Ophthalmol.*, 129 (3) (2000) 353

¹⁶⁹ J Griffiths, J Schofield, M Wainwright and S B Brown, *Dyes Pigm.*, 33 (1) (1997) 65.

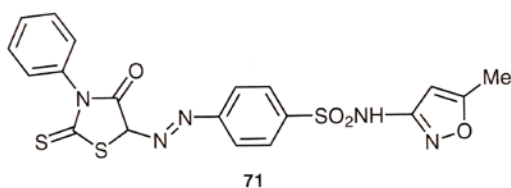
¹⁷⁰ S K Saini, A Jena, J Dey, A K Sharma and R Singh, *Magn. Reson. Imaging*. 13 (7) (1995) 985.

¹⁷¹ B A Teicher, R C Richmond and L B Chen, *EP186363* (Johnson Matthey, USA; 1986).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ. Αναλυτικές μέθοδοι

Η αναλυτική ισχύς που διαθέτουν τα όργανα υψηλής ποιότητας, έχει χρησιμοποιηθεί στο χαρακτηρισμό των χρωμάτων συμπλόκων μετάλλων^{172, 173}. Παραδείγματος χάρη, μια μελέτη επί των δεδομένων ηλεκτρονικού φάσματος για το αζώχρωμα 71, υποδεικνύει την παρουσία τετραγωνικής πυραμιδοειδούς δομής στα σύμπλοκα χαλκού και κοβαλτίου, και οκταεδρικής γεωμετρίας για το σύμπλοκο νικελίου¹⁷⁴.



Αναφέρεται το φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) των ²⁷Al, ¹⁵N, ¹³C και ¹H για το αζώχρωμα 72 ως σύμπλοκο 1 : 2 με αργίλιο, το οποίο (αζώχρωμα) έχει ως βάση το ανθρανιλικό οξύ¹⁷⁵. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το κεντρικό άτομο αργιλίου συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου, όπως ήταν αναμενόμενο.

Άλλες παρόμοιες μελέτες έδειξαν ότι οι καρβοξυλικές ομάδες του χρώματος 73 με σύμπλοκο κοβάλτιο, είχαν δεσμούς με το κεντρικό άτομο μετάλλου, δηλαδή δεν ήταν ελεύθερες¹⁷⁶. Η εν λόγω μελέτη χρησιμοποίησε τρεις διαφορετικές ισομερείς μορφές του χρώματος, που διέφεραν ως προς το περιεχόμενό τους σε ¹⁵N στη θέση N_β, για να βοηθήσει στη διαφοροποίηση των ατόμων αζώτου της αζω-ομάδας, επιβεβαιώνοντας έτσι τον δεσμό (bonding) N_α – N_{α'}. Τα εν λόγω αποτελέσματα είναι συμβατά με τα αποτελέσματα του Hsieh και των συνεργατών του, που ανέφεραν δεσμούς N_α στο χρώμα 74 με σύμπλοκο κοβάλτιο, (γνωστό ως Co-TRH), το οποίο παρουσιάζει ενδιαφέρον ως πιθανό μέσο για τον έλεγχο αρνητικής φόρτισης στην ηλεκτροφωτογραφία (electrophotography)¹⁷⁷.

¹⁷² A A El-Bindary, A Z El-Sonbati and R M Ahmed, *Spectrochim. Acta, Part A*. 58 (2) (2002) 333.

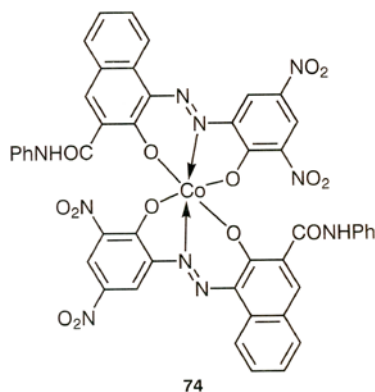
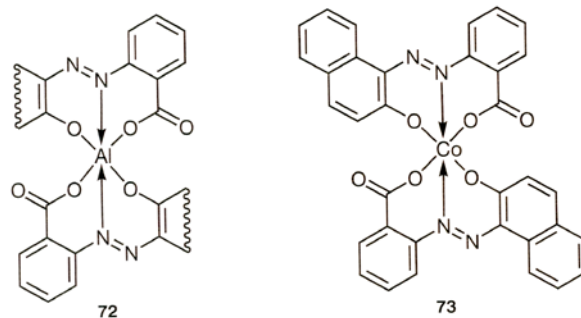
¹⁷³ U Lehmann and G Rihs. in *Chemistry of Functional Dyes*. Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215

¹⁷⁴ A A El-Bindary, A Z El-Sonbati and R M Abhed, *Spectrochim. Acta, Part A*. 58 (2) (2002) 333

¹⁷⁵ A Lycka. D Lustinec, J Holecek. M Nádvořník and M Holcapek. *Dyes Pigm.*, 50 (3) (2001) 203.

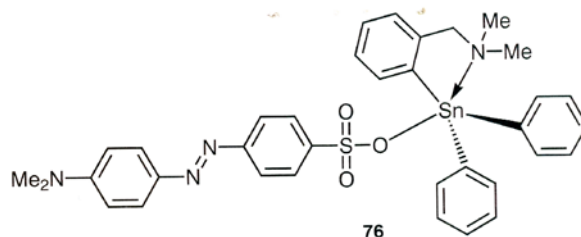
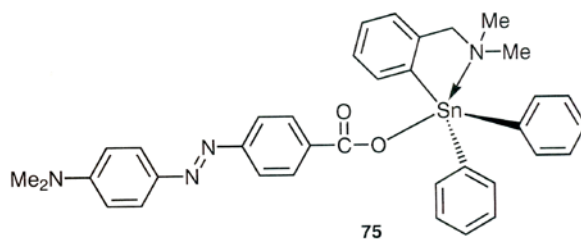
¹⁷⁶ A Lycka and J Holecek, *Dyes Pigm.*. 57 (2) (2003) 115

¹⁷⁷ B R Hsieh, R K Crandall and B A Weinstein, *Dyes Pigm.*. 17 (2) (1991) 141.

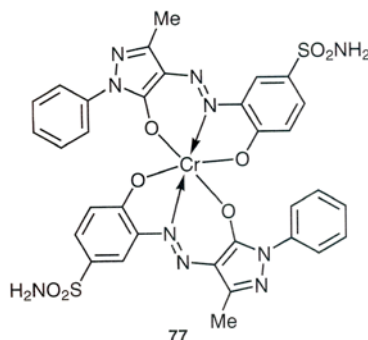


Παρασκευάστηκαν τα οργανικά σύμπλοκα κασσίτερου (organo-tin complexes) των χρωμάτων Πορτοκαλί του Μεθυλίου και Κόκκινο του Μεθυλίου (τύποι 75 και 76), και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας (i) πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό NMR, (ii) φασματομετρία μάζης με ιονισμό ψεκασμού (ESI-MS, electrospray ionisation-mass spectrometry), (iii) φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR), (iv) τεχνική Raman, και (v) φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού φωτός (UV-vis), σε συνδυασμό με (vi) κρυσταλλογραφία ακτίνων-X¹⁷⁸. Οι δύο χημικές δομές είχαν κάπως παραμορφωμένη δια-τριγωνική δι-πυραμιδική γεωμετρία περί το κεντρικό άτομο κασσίτερου, και ο δεσμός κασσίτερου-οξυγόνου διασπάστηκε στις συνθήκες της φασματομετρίας μάζης με ιονισμό ψεκασμού (ESI-MS).

¹⁷⁸ A Ruzicka, A Lycka, R Jambor, P Novak, I Cisarová, M Holcapek, M Erben and J Holecek. *Appl. Organometal. Chem.*, 17 (3) (2003) 168.



Αναφέρονται αποτελέσματα μελετών που αφορούν τη χρήση των μεθόδων ταχέως βομβαρδισμού ατόμων (FAB : fast atom bombardment) και φασματομετρίας μάζης με ιονισμό ψεκασμού στην ανάλυση των χρωμάτων συμπλόκων μετάλλων. Όσον αφορά την πρώτη μέθοδο, το φάσμα μάζης το χρώματος του χρωματολόγιου CI Όξινο Πορτοκαλί 60¹⁷⁹ ήταν από τα πρώτα που δημοσιεύτηκαν¹⁸⁰. Μετά από αυτή την εργασία ακολούθησε μία πολύ εκτενέστερη μελέτη, στην οποία διερευνήθηκε η επιλογή μήτρας στην ανάλυση ταχέως βομβαρδισμού ατόμων – ιονισμού ψεκασμού (FAB-MS) δεκαπέντε σουλφονωμένων αζωχρωμάτων¹⁸¹. Σε αυτό το πλαίσιο, μελετήθηκαν το χρώμα του χρωματολόγιου CI όξινο Πορτοκαλί 60 και το αντίστοιχο ανάλογο σουλφονικού οξέος, ενώ η μήτρα που προτιμήθηκε ήταν η θειογλυκερόλη.



Στην καθοριστική εργασία τους που αφορούσε τη χρήση τεχνικών φασματομετρίας μάζης με ιονισμό ψεκασμού (ESI-MS) για την ανάλυση σουλφονωμένων χρωμάτων και των ενδιάμεσων προϊόντων τους, ο/η Holcapek και συνεργάτες ανακάλυψαν ότι μέθοδος των αρνητικών ιόντων ισχύει γενικά στις μεταλλικές και τις μη-μεταλλικές μορφές^{182, 183}. Χρώματα με μία ως τέσσερις

¹⁷⁹ J R Aspland, *Text. Chem. Colorist*, 24 (5) (1992) 31

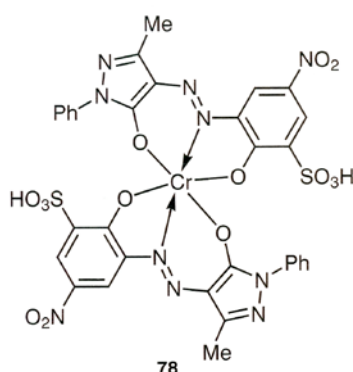
¹⁸⁰ H S Freeman and J Sokolowska-Gajda, *Text. Res. J.*, 60 (4) (1990) 221

¹⁸¹ H S Freeman, Z Hao, J Sokolowska-Gajda and R B VanBreenen, *Dyes Pigm.*, 16 (4) (1991) 317.

¹⁸² M Holcapek, P Jandera and J Prikryl. *Dyes Pigm.*, 43 (2) (1999) 127.

¹⁸³ K Lemr, M Holcapek, P Jandera and A Lycka. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 14 (20) (2000)

ομάδες σουλφονικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη, που περιελάμβανε πέντε δισουλφονιωμένα χρώματα συμπλόκων μετάλλων, κάθε ένα με μοριακό βάρος 900 περίπου (τα χρώματα του χρωματολόγιου CI Όξινο Κίτρινο 194, CI Όξινο Πορτοκαλί 142, CI Όξινο Κόκκινο 357, CI Όξινο Ιώδες 90, και CI Όξινο Καφέ 355). Αυτά τα χρώματα σχημάτισαν μοριακά ιόντα που δημιουργήθηκαν από την απώλεια πρωτονίων και έδωσαν ενώσεις του τύπου $[M - xH]^{x-}$, ή από την ένωση με ιόντα Na^+ και έδωσαν ενώσεις του τύπου $[M - (x + y)H + yNa]^{x-}$. Για παράδειγμα, το φάσμα ESI-MS για το Κόκκινο Lugani GI του τύπου 78, έδωσε σήματα για ιόντα $[M - 3H]^{3-}$, $[M - 2H]^{2-}$ και $[M - 3H + Na]^{2-}$ στις ζώνες 295.0, 442.6 και 453.6 αντίστοιχα.



Η φασματομετρία μάζης χρησιμοποιήθηκε παράλληλα με την τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (capillary electrophoresis), για την ανάλυση όξινων χρωμάτων συμπλόκου χρωμίου και κοβαλτίου, όπως και για την ανάλυση χρωμάτων απ' ευθείας βαφόντων (direct) και αντίδρασης (reactive) συμπλόκου χαλκού¹⁸⁴. Στα όξινα χρώματα διαπιστώθηκε απώλεια ενός ή δύο υποκαταστατών του συμπλόκου (ligands) των χρωμάτων, ενώ τα χρώματα με βάση το χαλκό έχασαν SO_2 και SO_3^{2-} .

Πολλά σύμπλοκα μετάλλων που περιέχουν διάφορα συστήματα αζωβενζόλιου, αζωναφθόλης, αζωπυραζολόνης και κουμαρίνης, χρησιμοποιήθηκαν σε μελέτες που περιλάμβαναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (magnetic susceptibility) και αγωγιμότητας, προκειμένου να προσδιορίσουν τις σταθερές σχηματισμού (stability constants) και της χημείας σύνταξης (coordination chemistries)^{185, 186} ή τις ηλεκτρονικές ιδιότητες συμπλόκων^{187, 188, 189}. Σε μερικές περιπτώσεις, η δομή των νέων ενώσεων επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο NMR^{190, 191, 192, 193}, χρησιμοποιώντας στοιχεία της ανάλυσης με ακτίνες-X¹⁹⁴. Σε μια ευπαρουσίαστη μελέτη ανάλυσης με ακτίνες-X, δημοσιεύθηκαν τα πρώτα άμεσα στοιχεία για την

¹⁸⁴ T Poiger, SD Richardson and GL Baughman, *J. Chromatogr., A*, 886 (1/2) (2000) 259.

¹⁸⁵ V A Modhavadiya, G K Joshi and M M Shri, *J. Inst. Chem. (India)*, 72 (3) (2000) 85

¹⁸⁶ NM Rageh, A A Mohamad, S A Ibrahim and Y H Ebead, *Bul. Faculty Sc., Assiut Univ., B: Chem.*, 28 (2) (1999) 45

¹⁸⁷ S Birla, S Joshi and J K Sthapak, *Orient. J. Chem.*, 12 (3) (1996) 317.

¹⁸⁸ NM Rageh, A A Mohamad, S A Ibrahim and Y H Ebead, *Bul. Faculty Sc., Assiut Univ., B: Chem.*, 28 (2) (1999) 45

¹⁸⁹ R S Koefod and K R Mann, *Inorg. Chem.*, 28 (12) (1989) 2285.

¹⁹⁰ B B Mahapatra and R K Sendha, *Asian J. Chem.*, 12(4) (2000) 1061.

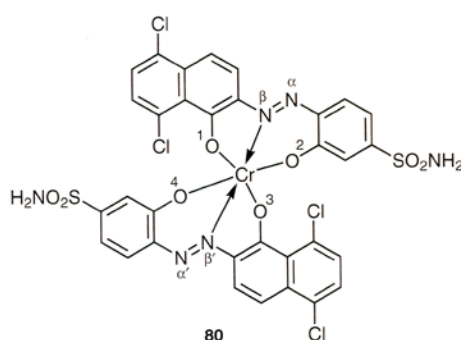
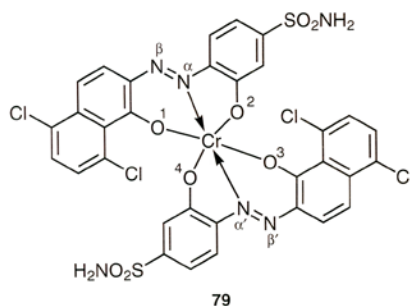
¹⁹¹ B B Mahapatra, J Nanda and S P Pradhan, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, 38 (9/10) (1995) 337.

¹⁹² AL El-Ansary, H M Abdel Fattah and S S Ghamra wy, *Asian J. Chem.*, 5 (4) (1993) 1031

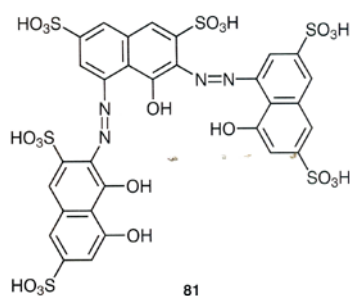
¹⁹³ A A Abdel Hafez and I M A Awad, *Dyes Pigm.*, 20 (3) (1992) 197.

¹⁹⁴ B B Mahapatra and R K Sendha, *Asian J. Chem.*, 12(4) (2000) 1061.

παρουσία ισομερισμού N_{α} , N_{β} στα αζωχρώματα συμπλόκων μετάλλου 79 και 80 (βλέπε την πρώτη εικόνα, Figure 1)¹⁹⁵. Διαπιστώθηκε ότι στους 100°C και σε pH 9, η ισορροπία ευνοεί το ισομερές N_{α} , $N_{\alpha'}$.



Οι σταθερές σχηματισμού (stability constants) των συμπλόκων αργιλίου, χαλκού, σιδήρου και νικελίου του Calcichrome (τύπος 81) προσδιορίστηκαν με την μέθοδο ανταλλαγής ιόντων και φασματοφωτομετρία. Στην ιονο-ανταλλακτική μέθοδο, τα αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα δεσμεύονται σε μια ανιο-ανταλλακτική ρητίνη, και κατόπιν ανιχνεύεται η ελεύθερη και η δεσμευμένη ποσότητα μετάλλου. Οι διαφορές μεταξύ των τιμών απορρόφησης με φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας (UV-vis), για τους ελεύθερους και τους δεσμευμένους υποκαταστάτες των συμπλόκων (ligands), έδωσαν τις τιμές των εξαρτημένων σταθερών σχηματισμού (conditional stability constants). Με αυτές τις τιμές υπολογίστηκαν οι φαινομενικές και θερμοδυναμικές σταθερές και σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα που δίνουν τις τιμές των φαινομενικών σταθερών σχηματισμού¹⁹⁶.



¹⁹⁵ U Lehmann and C Rihs, in *Chemistry of Functional Dyes*. Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215.

¹⁹⁶ O Aboflino, M Aceto, M C Bruzzoniti, E Mentast and C Sarzanini, *Ann. Chim. (Rome, Italy)*. 89 (1/2) (1999) 119.

Τα φάσματα Mössbauer των αζωχρωμάτων με σύμπλοκο σίδηρο, χρησιμοποιήθηκαν στο χαρακτηρισμό των δεσμών μεταξύ των μετάλλων και των δοτών ηλεκτρονίων (donor atoms). Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι με τα χρώματα συμπλόκου με σίδηρο III και 2-ναφθόλη ήταν πιο συμμετρικά και οι δεσμοί τους παρουσίαζαν ισχυρότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα, απ' ότι στα αντίστοιχα σύμπλοκα με βάση τη ρεσονσινόλη

¹⁹⁷.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ. ΑΛΛΕΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Δ1. Μελέτες μοριακής προσομοίωσης (modelling)

Η βελτίωση των ημι-εμπειρικών μεθόδων και η πρόσβαση σε τράπεζες δεδομένων, έχουν καταστήσει δυνατή την ακριβή και ταχεία πρόβλεψη των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα νέα συνθετικά χρώματα, και έχουν ερμηνεύσει πολλά πειραματικά ευρήματα. Παρότι οι υπολογισμοί που έγιναν με το πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης PPP, προσέφεραν έναν ικανοποιητικό βαθμό συμφωνίας μεταξύ της τιμής της μέγιστης απορρόφησης από υπολογισμό και αυτής από παρατήρηση, για διάφορες ενώσεις, οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν, δεν περιείχαν μέταλλα^{198, 199}. Από την άλλη πλευρά, οι υπολογισμοί που έγιναν με το πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης MOPAC, αποδείχθηκαν κατάλληλοι για χρώματα συμπλόκων μετάλλων. Σε αυτό το πλαίσιο, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης ZINDO, προκειμένου να προσδιοριστούν οι κυριότερες διαφορές στο είδος των χημικών δεσμών στα σύμπλοκα Fe και Cr με αζωχρώματα και χρώματα φορμαζάνης²⁰⁰. Διαπιστώθηκε ότι τα χρώματα συμπλόκου Fe υφίστανται σε δύο διαφορετικές ηλεκτρονικές διατάξεις (configurations), υψηλής στροφορμής και χαμηλής στροφορμής (spin), όπου το σύμπλοκο υψηλής στροφορμής έχει ασθενέστερους δεσμούς με το μεταλλικό ιόν, από ότι το σύμπλοκο χαμηλής στροφορμής.

Επιπλέον, έγιναν πειράματα μαγνητικής επιδεκτικότητας που έδειξαν ότι τα 1 : 2 σύμπλοκα σιδήρου των αζωχρωμάτων 82 – 84, παρουσίασαν σχηματισμούς ηλεκτρονίων με μεγάλη στροφορμή, ενώ τα 1 : 2 σύμπλοκα σιδήρου των χρωμάτων φορμαζάνης (λ.χ. Το 85), παρουσίασαν σχηματισμούς ηλεκτρονίων με μικρή στροφορμή²⁰¹.

Η ίδια αυτή μελέτη έδειξε ότι το πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης ZINDO, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει τα αποτελέσματα ανάλυσης με ακτίνες-X, που είχαν αναφέρει οι Lehmann και Rihs²⁰². Η πρώτη εικόνα (Figure 1) δείχνει τις προβλεπόμενες στερεοχημικές δομές του ισομερούς $N_a - N_a'$ στον τύπο 79, με έξι ισχυρούς δεσμούς προς το κεντρικό άτομο του μετάλλου, ενώ το αντίστοιχο ισομερές $N_b - N_b'$ του τύπου 80 περιλαμβάνει δύο ισχυρούς δεσμούς και τέσσερις ασθενείς δεσμούς. Στη μοριακή προσομοίωση βελτιστοποιήθηκε επίσης το ισομερές $N_a - N_b'$, το οποίο προβλέφθηκε ότι θα περιέχει τρεις ισχυρούς και τρεις ασθενείς δεσμούς προς το κεντρικό άτομο του χρωμίου.

Κατά παρόμοιο τρόπο, το 1 : 2 σύμπλοκο σιδήρου του τύπου 85 (R = Me), βελτιστοποιήθηκε ως σύμπλοκο χαμηλής και υψηλής στροφορμής (δεύτερη εικόνα, Figure 2). Κατέστη σαφές ότι οι δεσμοί προς το κεντρικό άτομο σιδήρου ήταν ισχυρότεροι στην περίπτωση του συμπλόκου χαμηλής στροφορμής, πράγμα που

¹⁹⁸ S H Kim, S H Hwang, J J Kim, C M Yoonb and S R Keumb, *Dyes Pigm.* 37 (2) (1998) 145.

¹⁹⁹ C Schmidt, H U Wagner and W Beck, *Chemische Berichte*, 125 (11) (1992) 2347.

²⁰⁰ J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Cal. Sci. '98 Conf. Vol. I*, Ed. J Griffiths, Harrogate, UK (1999) 9.

²⁰¹ J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Cal. Sci. '98 Conf. Vol. I*, Ed. J Griffiths, Harrogate, UK (1999) 9.

²⁰² U Lehmann and C Rihs, in *Chemistry of Functional Dyes*, Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215.

εξηγεί τις φωτεινές και ασυνήθιστες αποχρώσεις των χρωμάτων της φορμαζάνης ως συμπλόκου σιδήρου, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των αζωχρωμάτων²⁰³.

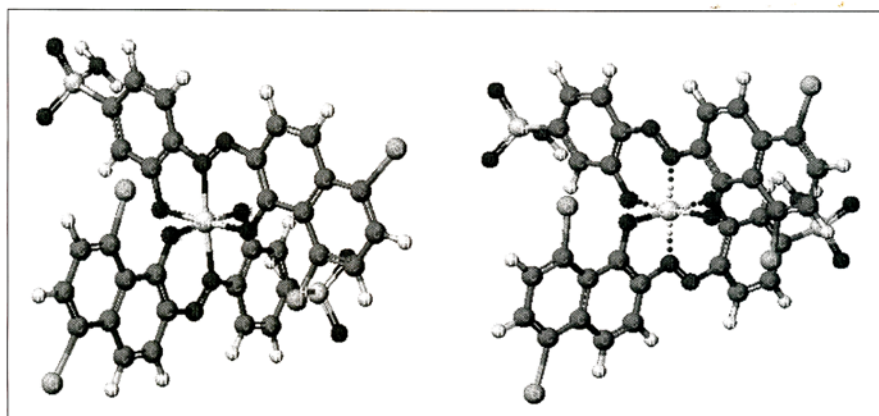
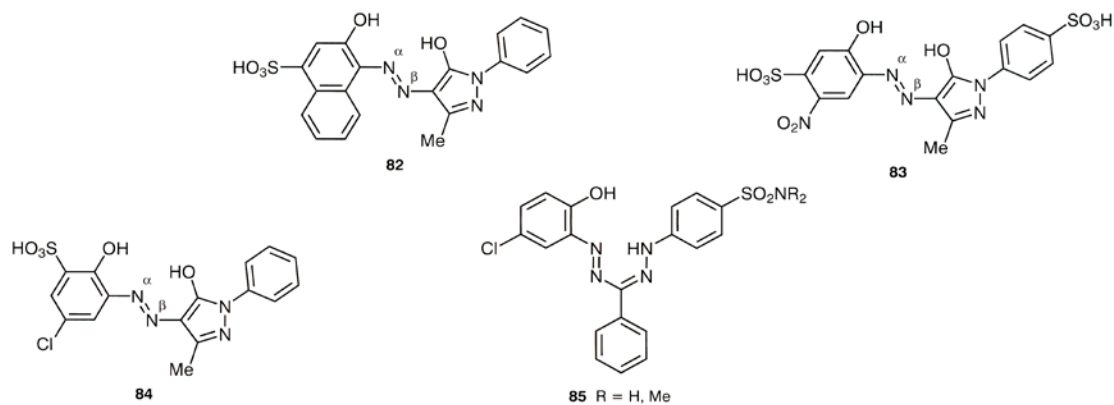


Figure 1 Molecular modelling studies (INDO/2 in ZINDO) showing the predicted geometries of (a) 79 (N_{α} - N_{α}) and (b) 80 (N_{β} - N_{β})

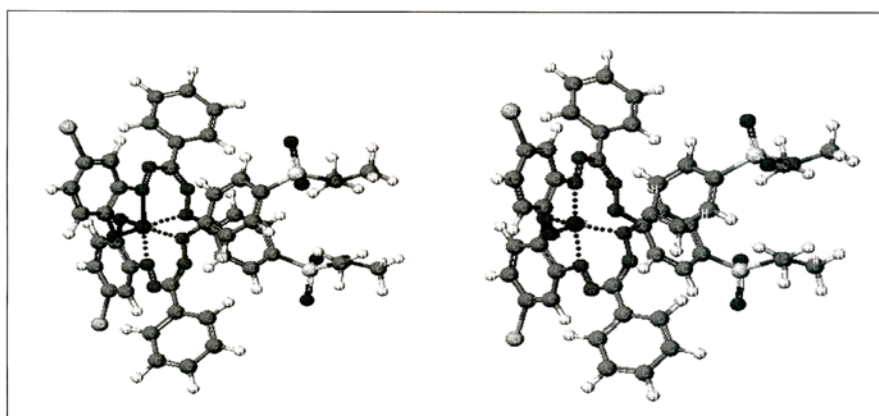


Figure 2 Optimised structures of 1:2 Fe-complex of 85: (a) low and (b) high spin geometries

²⁰³ J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and) Sokolowska-Gajda, *Proc. Col. Sci. '98 Conf.* Vol. 1, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 9

Δ2. Αναλύσεις χαλκού

Η περιεκτικότητα χαλκού σε διαλύματα δεκαέξι ουσιαστικών (direct) και αντιδράσεως (reactive) χρωμάτων, που περιείχαν άζω-, φορμάζω- και φθαλοκυανινοδομές, μελετήθηκε με τη μέθοδο Cu-ISE (ion specific electrode : μέθοδος ειδικού ηλεκτροδίου για ιόντα χαλκού), καθώς και με τη μέθοδο ανάλυσης ICP-MS (inductively coupled plasma : μέθοδος πλάσματος με επαγωγική σύζευξη)²⁰⁴. Η δεύτερη μέθοδος ήταν αναγκαία για την ανάλυση των χρωμάτων χαλκού-φθαλοκυανίνης, καθώς το δυναμικό ηλεκτροδίου (electrode potential) στα διαλύματα των εν λόγω χρωμάτων δεν ήταν σταθερό. Στην περίπτωση αυτή, η ανάλυση ICP-MS έδειξε ότι η περιεκτικότητα σε χαλκό(II) ήταν μικρότερη από 0.01% του ορίου ανίχνευσης. Στα αζωχρώματα και τα χρώματα φορμαζάνης, η περιεκτικότητα ελεύθερου χαλκού ήταν 1 έως 10%.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι η περιεκτικότητα χαλκού(II) σε ορισμένα αζωχρώματα μεταβάλλεται ως συνάρτηση του pH και της συγκέντρωσης του χρώματος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις η περιεκτικότητα του χαλκού II οφειλόταν κυρίως στη διάσταση (dissociation) μετάλλου – χρώματος. Οι εν λόγω μελέτες δεν αναφέρουν τους συγκεκριμένους χημικούς τύπους που διερεύνησαν.

Σε άλλες σχετικές μελέτες, μετρήθηκαν οι συντελεστές προσρόφησης 10 ουσιαστικών (direct) χρωμάτων του χρωματολογίου CI (CI Direct Red 83, CI Direct Red 243, CI Direct Violet 66, CI Direct Blue 80, CI Direct Blue 98, CI Direct Blue 191, CI Direct Blue 200, CI Direct Blue 218, CI Direct Brown 115, CI Direct Black 62). Μελετήθηκαν τα πυκνά απόβλητα (sludges) ενός δημοτικού σταθμού επεξεργασίας λυμάτων. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν την κατανομή του χαλκού που προέρχεται από χρώματα συμπλόκου χαλκού, κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων²⁰⁵. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, μετά από 4 ώρες προσρόφησης της ιλύος, 91% του χαλκού είχε απορροφηθεί από τα διαλύματα των εν λόγω χρωμάτων. Δεν ήταν δυνατόν να διαφοροποιηθούν οι σχετικές ποσότητες χαλκού που προσροφήθηκαν, αν ήταν σαν ελεύθερος χαλκός ή σαν δεσμευμένος χαλκός. Χρησιμοποιήθηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι ICP-MS (πλάσματος με επαγωγική σύζευξη) και η χρωματογραφία ανταλλαγής ιόντων.

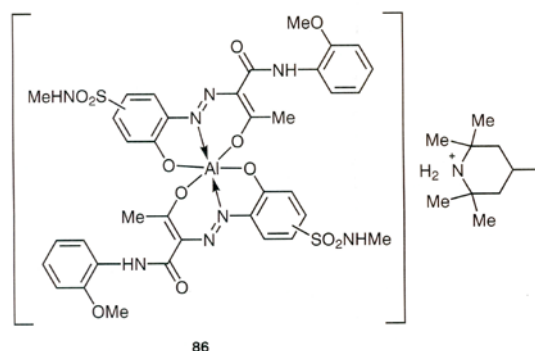
Δ3. Ευδιάλυτα οικολογικά χρώματα

Η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος οδήγησε στη σύνθεση ευδιάλυτων χρωμάτων, που περιέχουν ως βάση μια τεταρτοταγή ομάδα αμμωνίου. Ως παράδειγμα παρατίθεται το χρώμα 86, το οποίο παρουσίασε καλή διαλυτότητα στην αιθανόλη και χρησιμοποιήθηκε για τη βαφή της νιτροκυτταρίνης 206.

²⁰⁴ J-H Kim and G L Baughman. *Text. Chem. Colorist*, 31 (2) (1999) 28

²⁰⁵ G L, Baughman. *Text. Chem. Colorist*, 32 (1) (2000) 51.

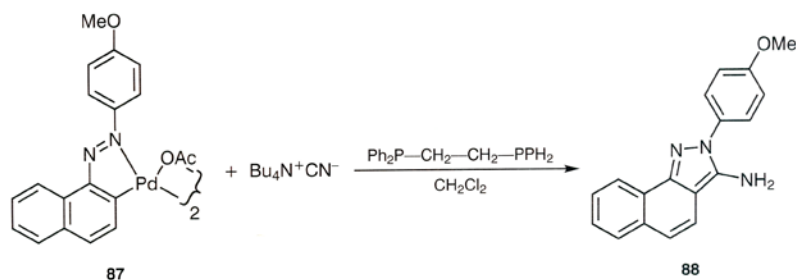
²⁰⁶ D Pflieger and B L. Kaul. WO9743344 (Clariant., UK; 1997).



Δ4. Κυκλική συμπλοκοποίηση μετάλλου

Τα μέταλλα μετάπτωσης αποδείχθηκαν χρήσιμα ως καταλύτες για τη σύνθεση νέων ενώσεων που ήταν δύσκολο να συντεθούν με συμβατικές μεθόδους²⁰⁷. Αναφέρονται διεργασίες κυκλικής συμπλοκοποίησης μετάλλων, που παρουσιάζουν επιλεκτική δραστηριότητα (regioselectivity) προς συγκεκριμένες μοριακές δομές, καθώς και αντιδράσεις μεγάλης απόδοσης²⁰⁸.

Οι εν λόγω μελέτες οδήγησαν στην σύνθεση ενδιάμεσων ενώσεων που μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη σύνθεση χρωμάτων. Παραδείγματος χάρη, η αμινο-ινδαζόλη του τύπου 88 σχηματίστηκε από κυκλοποίηση του παλλάδιου (cyclopalladation) του τύπου 87 (Σχήμα 1)²⁰⁹. Η νέα αμίνη χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση χρωμάτων διασποράς σε αποχρώσεις πρασινωπές και λαμπρού μπλε²¹⁰.



Scheme 1

²⁰⁷ A J Klaus, in *Modern Colorants: Synthesis and Structure*, Eds A T Peters and H S Freeman (London: Blackie Academic & Professional, 1995) 1.

²⁰⁸ B E Giesinger, *O rtho.Funktionalisierung an Aromaten Via Cyclometallierung*. PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich (1991).

²⁰⁹ K Gehrig, A J Klaus and P Rys, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 2609.

²¹⁰ R Egli, in *Colour Chemistry — The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments*. Eds AT Peters and H S Freeman (London: Elsevier Science, 1991) 1.

Δ5. Τοξικολογία

Έγινε ανασκόπηση των αποτελεσμάτων μελετών που αφορούν την αξιολόγηση των τοξικολογικών χαρακτηριστικών ορισμένων χρωμάτων συμπλόκων μετάλλου ²¹¹. Δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση (α) στα χρώματα συμπλόκων με χρώμιο, και χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη μέθοδος για να αξιολογηθεί η τοξικότητά τους σε βακτηρίδια που έχουν καθοριστικό ρόλο στην οξυγόνωση των υδάτινων οικοσυστημάτων, (β) σε μεθόδους μείωσης της συγκέντρωσης του διαθέσιμου χρωμίου, χρησιμοποιώντας είτε χλωριούχο ασβέστιο, είτε ουσίες προσρόφησης με βάση την κυτταρίνη, είτε χηλικών συμπλόκων ρητινών (chelating), και (γ) στη βάση της γονοτοξικότητας του χρωμίου VI.

Οι δημοσιευμένες αξιολογήσεις περιέλαβαν επίσης ελέγχους της μεταλλακτικής ικανότητας (mutagenicity) και της τοξικότητας, με δοκιμές που χρησιμοποίησαν πιο συχνά τα πρωτόκολλα των οργανισμών *Salmonella typhimurium*, *Ceriodaphnia* spp., και *Lemna minor* ^{212, 213}. Οι μελέτες μεταλλακτικής ικανότητας χρησιμοποίησαν μια ποικιλία (την TA98) που είναι ευαίσθητη σε μεταλλάξεις αλλαγής πλαισίου, και μια άλλη ποικιλία (την TA100) που είναι ευαίσθητη σε μεταλλάξεις υποκατάστασης βασικού ζεύγους. Ορισμένες από τις δοκιμές έγιναν παρουσία ενζύμων (S9), κατάλληλων για τη μεταβολική ενεργοποίηση (metabolic activation) της υπό εξέταση ένωσης. Η τροποποίηση Prival της βασικής δοκιμής Ames, που για τη μεταβολική ενεργοποίηση χρησιμοποιεί μη-επηγμένο (uninduced) ηπατικό ιστό τρωκτικού της οικογένειας Cricetidae (hamster), αντί για ηπατικό ιστό τρωκτικού *Rattus* sp., χρησιμοποιήθηκε λόγω της ιδιαίτερης ικανότητάς της να επιφέρει αναγωγική διάσπαση (reductive cleavage) των αζω-δεσμών. ²¹⁴ Με αυτή τη δοκιμή αξιολογήθηκαν, τόσο η μεταλλακτική ικανότητα των αρωματικών αμινών που σχηματίζονται ως προϊόντα αναγωγικής διάσπασης κατά τη διεργασία σχάσης των αζω-δεσμών επιλογής (screening), όσο και η μεταλλακτική ικανότητα του ίδιου του χρώματος πριν την επεξεργασία. Όλα τα χρώματα αξιολογήθηκαν ως διαλύματα σε διμεθυλικό σουλφοξείδιο ή σε 50% αιθανόλη με νερό. Ως θετικοί μάρτυρες (controls) χρησιμοποιήθηκαν οι ουσίες 2-ανθραμίνη, 2-νιτροφθορενιο, αζίδιο του νατρίου, και 9-αμινοακρινιδίνη, ενώ αρνητικός μάρτυρας ήταν ο διαλύτης στον οποίο διαλύθηκε η ένωση. Η εξεταζόμενη ένωση χαρακτηριζόταν μεταλλαξιογόνα (μεταλλακτικά ικανή), όταν σε επανειλημμένες δοκιμές ο αριθμός των αναστροφών (revertants) ήταν μεγαλύτερος από το διπλάσιο της τιμής αναφοράς (background count).

Η τοξικολογική μελέτη με τον μικροοργανισμό *Lemna minor*, και με έλεγχο της τοξικότητας, κατά την διάρκεια επτά ημερών σε υδάτινο περιβάλλον, επελέγη επειδή είναι γνωστή η ευαισθησία αυτού του μικροοργανισμού σε ιόντα τοξικών μετάλλων. Τα δοκίμια ήταν διαλύματα χρωμάτων σε πυκνότητες από 0 ως 1000 mg / L. Νέα διαλύματα προστέθηκαν τις ημέρες 3 και 6, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες έκλυσης απόβλητων από κάποιο εργοστάσιο. Καθώς ήταν ενδιαφέρον να προσδιοριστεί αν η τεχνική αποχρωματισμού με την χρήση όζοντος παράγει ελεύθερα μεταλλικά ιόντα και αυξάνει την τοξικότητα, τα χρώματα συμπλόκων μετάλλων που

²¹¹ H S Freeman and D Hinks, in *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, Vol. 4, Eds A T Peters and H S Freeman (Location: Blackie Academic & Professional, 1996) 254.

²¹² B N Ames, J McCann and E Yamasaki, *Mutat. Res.*, 31 (1975)

²¹³ *Federal Register*, 50 (188) (1985) 39 331.

²¹⁴ M J Prival and V D Mitchell. *Mutat. Res.*, 97 (1982) 103.

χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις μελέτες αξιολογήθηκαν πριν και μετά την επεξεργασία με όζον.

Η τοξικολογική μελέτη με τον οργανισμό *Ceriodaphnia dubia* που χρησιμοποιήθηκε, περιελάμβανε τον έλεγχο της τοξικότητας σε ένα κύκλο ζωής επτά ημερών²¹⁵. Ο οργανισμός αυτός είναι ένα σχεδόν μικροσκοπικό αρθρόποδο, με πολύ μεγάλη ευαισθησία σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων μετάπτωσης, όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το κάδμιο, καθώς και σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων. Επειδή όμως είναι δύσκολο να διατηρούνται υγιείς οι πληθυσμοί ελέγχου, συχνά χρησιμοποιήθηκε το ευρωστότερο και μεγαλύτερο είδος μικροοργανισμών *Ceriodaphnia magna*.

Πραγματοποιήθηκαν έλεγχοι της μεταλλακτικής ικανότητας διαφόρων εμπορικών όξινων χρωμάτων με σύμπλοκο κοβάλτιο και χρώμιο^{216, 217, 218}. Τα χρώματα υποκαταστάτες (ligands) παρουσιάζονται στους χημικούς τύπους 89 ως 93.

Στην περίπτωση του μονο-αζωχρώματος με νιτρική ομάδα, ο σχηματισμός συμπλόκων του με σίδηρο ή με χρώμιο, ελάττωσε ή εξάλειψε την μεταλλακτική ικανότητα του, ελέγχοντάς την με την ποικιλία TA100. Όμως, στον έλεγχο με την ποικιλία TA98, παρατηρήθηκε μικρή μόνο ελάττωση της μεταλλακτικής ικανότητας. Ο σχηματισμός συμπλόκων σιδήρου με το χρώμα φορμαζάνης που περιελάμβανε μια νιτρική ομάδα στη θέση Y και μια ομάδα σουλφοναμίδιου στη θέση Z, αύξησε τη μεταλλακτική ικανότητα. Ως προς τις ομάδες αζωχρωμάτων και χρωμάτων φορμαζάνης χωρίς νιτρικές ομάδες, τα αποτελέσματα σχηματισμού συμπλόκων σιδήρου ήταν ποικίλα αλλά, γενικά μιλώντας, (α) τα χρώματα μεταλλικών συμπλόκων που είχαν ως βάση υποκαταστάτες συμπλόκων (ligands) με μεταλλακτική ικανότητα, διατήρησαν τη μεταλλακτική ικανότητα, ενώ (β) τα χρώματα μεταλλικών συμπλόκων που είχαν ως βάση υποκαταστάτες (ligands) με χαμηλή μεταλλακτική ικανότητα, είχαν εξίσου χαμηλή μεταλλακτική ικανότητα. Αυτή η διαπίστωση δείχνει ότι, παρότι η συμπλοκοποίηση ενός αζωχρώματος ή χρώματος φορμαζάνης ενδέχεται να επιδρά στη μεταλλακτική ικανότητα, ο πρωταρχικός παράγον φαίνεται να είναι η μεταλλακτική ικανότητα του υποκαταστάτη του συμπλόκου πριν τη συμπλοκοποίηση.

Στην περίπτωση χρωμάτων της δομής 21, σχετικές μελέτες έδειξαν ότι αυτά τα νέα σύμπλοκα του χαλκού δεν παρουσίασαν μεταλλακτική ικανότητα όταν ελέγχθηκαν με τη δοκιμή Σαλμονέλας στις ποικιλίες TA98 και TA100, είτε με την παρουσία είτε με την απουσία των ενζύμων S9²¹⁹. Δεν έχουν ακόμα γίνει δοκιμές αν τα εν λόγω χρώματα είναι ή δεν είναι καρκινογόνα.

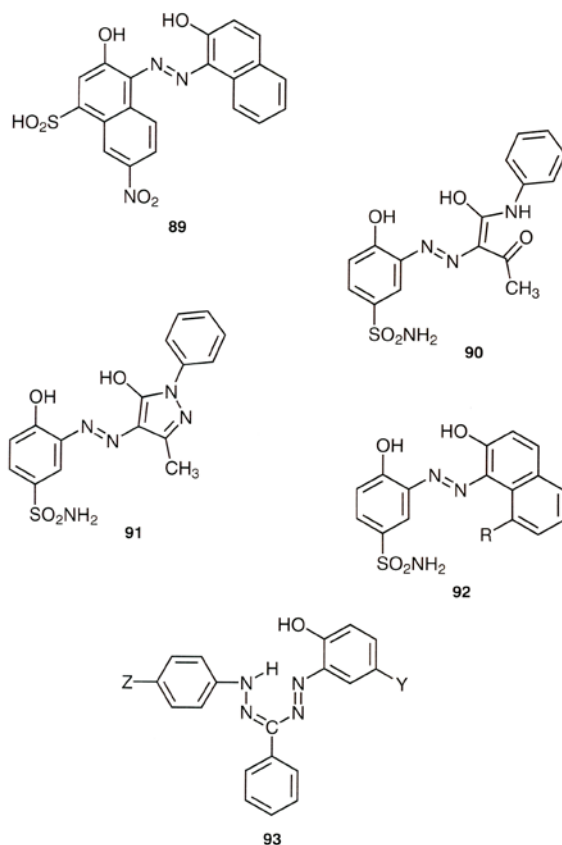
²¹⁵ D I Mount and T J Norberg. *Environ. Toxicol. Chem.*, 3 (3) (1984) 424.

²¹⁶ A Reife, E Weber, H S Fleeman, *CHEMTECH*, 27 (10) (1997) 17.

²¹⁷ M J Prival and V D Mitchell. *Mutat. Res.*, 97 (1982) 103.

²¹⁸ H S Freeman. J Lye and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Col. Sci. '98 Conf.*, Vol. 1, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 61.

²¹⁹ J-S Bae and H S Freeman, *Fibres Polym.*, 3 (4) (2002) 147.



Ο μικροοργανισμός *Lemna minor* χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της τοξικότητας σε υδάτινο περιβάλλον μιας σειράς αλάτων μετάλλων συμπλοκοποίησης²²⁰. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 1, όπου φαίνεται σαφώς ότι ο σίδηρος (II) έχει χαμηλή τοξικότητα (οξεία και χρόνια), ενώ το χρώμιο (III) διαφέρει πολύ από το χρώμιο (VI) στην οξεία τοξικότητα.

Τα σύμπλοκα με αζωχρώματα των τύπων 90 – 93 παρουσίασαν $EC_{50} > 1000 \text{ mg / L}$ στη δοκιμασία με *Lemna minor*. Αυτή η χαμηλή στάθμη τοξικότητας αντανakλά χωρίς αμφιβολία τη χαμηλή διαλυτότητα στο νερό των μη-σουλφονωμένων ενώσεων. Τα σύμπλοκα σιδήρου στους τύπους 90, 91 και 92 (R = NHAc) έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά από ότι τα αντίστοιχα εμπορικά πρωτότυπα, όσον αφορά την τοξικότητα σε υδάτινο περιβάλλον. Αντίθετα, δεν παρουσιάστηκε σαφές όφελος, όταν το κοβάλτιο αντικαταστάθηκε με σίδηρο στα σύμπλοκα του τύπου 93, όπου R = H. Σε αυτές τις μελέτες οι τιμές $EC_{50} \geq 300 \text{ mg / L}$ θεωρήθηκαν καλές, ενώ οι τιμές $EC_{50} \geq 1000 \text{ mg / L}$ θεωρήθηκαν άριστες.

Στην ίδια μελέτη εκτιμήθηκε η τοξικότητα υδατικών διαλυμάτων χρωμάτων που είχαν υποστεί αποχρωματισμό με όζον. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπάρχει διαφορά από τις γενικές τιμές τοξικότητας των αντίστοιχων έγχρωμων διαλυμάτων, με την έννοια ότι τα σύμπλοκα σιδήρου ήταν γενικώς λιγότερο τοξικά μετά τον αποχρωματισμό με όζον. Είναι ενδιαφέρον ότι, όταν η οζονόλυση των υδατικών διαλυμάτων των συμπλοκοποιημένων αζωχρωμάτων επέφερε σημαντική ελάττωση του pH, παρουσιάστηκε αύξηση της τοξικότητας στη δοκιμή με *Lemna minor*. Αυτό όμως δεν συνέβη στην περίπτωση των χρωμάτων φορμαζάνης ως σύμπλοκο με σίδηρο.

²²⁰ H S Freeman and L C Edwards, in *Green Chemical Syntheses and processes*. Eds P T Anastas, L G Heine and T C Williamson, ACS Symposium Series 767 (Washington: American Chemical Society, 2000) 18.

Πίνακας 1 Τοξικότητα επιλεγμένων αλάτων των μετάλλων συμπλοκοποίησης στον οργανισμό *Lemna minor* σε υδάτινο περιβάλλον:

Metallising agent	Cation	Acute toxicity (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cr ³⁺	>1000	35
CoCl ₂	Co ²⁺	300	15
CuSO ₄	Cu ²⁺	5	<5
FeSO ₄	Fe ²⁺	>1000	>1000
FeCl ₃	Fe ³⁺	200	>100
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ⁶⁺	15	5

Άλας μετάλλου	Κατιόν	Οξεία τοξικότητα (mg / λίτρο)	EC ₅₀ (mg / λίτρο)
Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cr ³⁺	> 1000	35
CoCl ₂	Co ²⁺	300	15
CuSO ₄	Cu ²⁺	5	< 5
FeSO ₄	Fe ²⁺	> 1000	> 1000
FeCl ₃	Fe ³⁺	200	> 100
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ⁶⁺	15	5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Είναι σαφές ότι οι μελέτες που αφορούν τα χρώματα συμπλόκων μετάλλων, διατηρούν θέση αιχμής στην χημεία των χρωμάτων. Εξίσου σαφής είναι η μετατόπιση της έμφασης από το σχεδιασμό και την ανάπτυξη χρωμάτων για την βαφή υφασμάτων, προς άλλες εφαρμογές που δεν έχουν σχέση με υφάσματα. Μια ματιά στη θεματολογία των ερευνών, που αναφέρονται στο τμήμα «Χρωστικές και Χρώματα» της επιθεώρησης *Chemical Abstracts* που εκδόθηκε στις αρχές του 2004²²¹, φανερώνει ότι οι περισσότερες αναφορές σε ευρεσιτεχνίες αφορούν τη χρήση χρωστικών σε κλάδους όπως, η εκτύπωση με ψεκασμό, οι μεμβράνες πόλωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οθόνες πλοήγησης σε αυτοκίνητα και σε προβολείς με μικρο-οθόνες υγρών κρυστάλλων· ενώ αντίθετα δεν υπάρχουν νέες ευρεσιτεχνίες με χρώματα συμπλόκων μετάλλου για υφάσματα. Αυτή η παρατήρηση δεν ελαττώνει τη σημασία των εν λόγω χρωμάτων στον κλάδο υφασμάτων, αλλά αντίθετα τονίζει ακόμα περισσότερο τη συνολική μετατόπιση της χημικής βιομηχανίας προς κλάδους με μεγαλύτερα οικονομικά οφέλη. Ανεξάρτητα από την χρήση, για την οποία έχουν αναπτυχθεί τα εν λόγω χρώματα, η ανάγκη να αποδειχθεί η περιβαλλοντική ασφάλειά τους δεν θα ελαττωθεί. Η περιβαλλοντική ασφάλεια ενδέχεται να παίξει καθοριστικό ρόλο στην εμπορική επιτυχία ή αποτυχία των χρωμάτων εκείνων που βασίζονται σε μέταλλα, τα οποία όμως οι θεσμικοί φορείς θεωρούν σημαντικούς ρυπαντές.

Από την πλευρά της ακαδημαϊκής έρευνας, οι μέθοδοι φασματοσκοπίας και μοριακής προσομοίωσης για το χαρακτηρισμό χρωμάτων συμπλόκων μετάλλου έχουν αποδειχθεί πολύτιμες. Αυτές οι μέθοδοι θα αυξήσουν τους ρυθμούς της έρευνας στο μέλλον, καθώς βοηθούν το μοριακό σχεδιασμό και ελαττώνουν το πλήθος των ενώσεων που χρειάζεται να συντεθούν πριν προκύψουν προϊόντα με εμπορική βιωσιμότητα.

²²¹

Chemical Abstracts (Washington: American Chemical Society, 2004).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Beffa, F, and G Back. "Rev. Prog. Color." *14*, 1984: 33.
2. Βλ. σχετικá τα εξής: Beffa, F, and G Back. "Rev. Prog. Color." *14*, 1984: 33, "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry." *Vol. A16*, 1985: 299.
3. R M El-Shishtawy and M M Kamel, *Chem. Engin. Technol.*, 25 (8) (2002) 849.
4. W Czajkowski. K Blus. J Sokolowska-Gajda. R Salagacki and M Szymczyk. *PL179186B* (Poland; 2000).
5. H S Freeman. A Reife and J Sokolawska-Gajda. *US5376151* (NCSU, USA; 1994).
6. N Sekar, *Colouroge*, 48 (9) (2001) 52.
7. M Szymczyk, W Czajkowski and R Stolarski, *Dyes Plgm.*, 42 (3) (1999) 227.
8. T V R K Rao. S N P Kumud, *J. Inst. Chem. (India)*, 73 (5) (2001) 177.
9. . A L.ycka, P Rys, P Skrahal, *Mogn. Reson. Chem.*, 36 (4) (1998) 279
10. G Henning, G Zeidler and O Schaffer, *EP0528269* (BASF, Germany; 1993).
11. J Stefanczyk and K Soszynska, *PL141268* (Poland; 1987).
12. A Bronnirski. J Gmaj, K Fabrowski, T Guzewska, A Nowacki and T Szczesniak, *PL273653* (Poland; 1990).
13. M Akai, T Hirashima and H Imagome, *JP60058472* (Hodogaya Chemical Co. Ltd. Japan; 1985).
14. M Chudina, V Kozubek, J Pavlikova and P Kuthan, *CS2 70 782* (Czech Republic; 1991).
15. W Mennicke, *DE3631753* (Bayer, Germany; 1988).
16. Z Thorovsky, P Kutban, J Pavilkova, *CS252333* (Czech Republic; 1988).
17. W Mennicke, *DE3631753* (Bayer, Germany; 1988).
18. NJ Mali, B D Mistry and KR Desai, 1. *Inst. Chem. (India)*, 73 (4) (2001) 152.
19. H A Bardole, H S Freeman and A Reife. *Text. Res. J.*, 68 (2) (1998) 141.
20. M R Julia, I Munoz and P Erra, *Melliand Textilber.*, 74 (11) (1993) 1161.
21. **F Meininger and H Fuchs**, *DE3145571* (Hoechst, Germany **1983**).
22. G Back, H U Schuetz and U Schlesiner, *EP159962* (Ciba- Geigy, 1985).
23. **F Meininger and H Fuchs**, *DE3145571* (Hoechst, Germany **1983**).
24. **A Puentener and D Parisot**, *US4996303* (Ciba-Geigy, USA 1991).
25. **F Meininger and H Fuchs**, *DE3145571* (Hoechst, Germany **1983**).
26. J Holz, C Kraemer and K Wolf, *DWI Reports*, 121 (1998) 499.
27. J Schreiber and H Fleischer, *DWI Reports*, 113 XII (1994) 165.
28. A De Ia Maza, S Serra, M Marti, L Coderch, A M Manich and J Parra. *Boletin INTEXTER del Instituto de Investigacion Textil y Cooperacion Industrial*, 116 (1999) 47.
29. M Marti, S Serra, L Coderch, A Do La Maza, A M Manich and J Parra, *Boletin INTEXTER del Instituto de Investigacion Textil y Cooperacion Industrial*, 114 (1998) 9.
30. Z Czaplicki, N Sedelnik, E Bolek and J Skalmierska, *Przegląd Włokienniczy Technik Włokienniczy*, 3 (2001) 20.
31. H Traeubel and K Leitermann. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, 84 (6) (1989) 170.
32. C Henning. C Zeidler and O Schaffer. *DE4126995* (BASF, Germany; 1993).
33. Z Olszewski, W Sekula, J Majcher, J Cichon, W Cieslak and J Osinski, *PL155011* (Poland; 1992).
34. A Bromirski, C Przybylski. J Gmaj, L Ruczynski. J Balinski, J Bratkowski and B Graczyk. *PL140750* (1987).
35. A Puentener, *D54104945* (Ciba-Geigy, Switzerland; 1991).
36. **C Scholz and G Lamm**, *DE19613315* (BASF, Germany **1997**).
37. U Bergmann, G Hansen and G Zeidler, *EP0191126* (BASF, **Switzerland; 1986**).
38. T T Ozarkiv. K P Gladilina, E R Luchkevich, B L Litvin, B V Galyuk. V L Belyaev and G F Slezko, *SU1799883* (Russia; 1993).
39. A Puentener, *EP166687* (Ciba-Geigy, Switzerland; 1986).
40. G Hansen. U Bergmann and C Zeidler, *EP3507833* (BASF, Germany; 1986).
41. C Hansen, U Bergmann and G Zeidler, *DE3428836* (BASF. Germany; 1985).
42. U Lehmann and M Frick, *DE19546600* (Ciba-Geigy. Switzerland; 1996).
43. W Byczynska, Z Wismewski, J Gasior, M Olma, B Solecka, *PL159369* (Poland; 1992).
44. G Hansen. U Bergmann and C Zeidler, *DE3503588* (BASF, Germany; 1986).
45. G Hansen. U Bergmann and C Zeidler, *EP3507833* (BASF, Germany; 1986).
46. C Hansen, U Bergmann and G Zeidler, *DE3428836* (BASF. Germany; 1985).
47. B Martinelli, E Hilzinger and H Wachsmann. *Koza i Obuca*, 37 (9) (1988) 194.
48. A Puentener, *Leder*, 47 (3) (1996) 44.
49. M Wiesenfeldt, *Leder*, 46 (6) (1995) 140,144.
50. J-S Bae. H S Freeman and A El-Shafei, *Dyes Plgm.*, 57 (2) (2003) 121.
51. J-S Bae and H S Freeman, *Fibres Polym.*, 3 (4) (2002) 147.
52. **W Czajkowski**, *PL167085B* (Technical University of Lodz, Poland; 1995).
53. **W Czajkowski**, *Przegląd Włokienniczy Technik Włoldenniczy*, 47 (1) (1993) 17.

54. D R Waring, *Dyes for Cellulosic Fibres* (New York: Plenum Press, 1990) 49.
55. J A Taylor, K Pasha and D A S Phillips, *Dyes Pigm.*, **51** (2/3) (2001) 145.
56. R M Christie, *Colour Chemistry* (Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001) **135**.
57. A H M Renfrew and J A Taylor, *Rev. Prog. Color.*, 20 (1990) **1**.
58. H C Huang and W-J Chen, *US6407220* (Everlight Inc., USA 2002).
59. R Pedemonte, T Phillips and R Svenningsen, *W09842785* (DyStar, USA; 1998).
60. EN Shalfeeva, L I Smol'eva, V M Sapogov and AM Lobanov, *SE1595862* (Russia; 1990).
61. D Hildebrand, J Wolff, R Schulz and M Hoppe, *DE4305453* (Bayer, Germany; 1994).
62. R Nusser, *WO0231057* (Clariant, Germany; 2002).
63. M Gisler and R Wald, *GB2262532* (Sandoz, Switzerland 1993).
64. R Orita, M Ojima and S Yamamura, *EP203585* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan: 1986).
65. J Toda and E Ogawa, *DE3436447* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan; 1985).
66. H Reichert, *EP1088858* (Ciba, Switzerland; 2001).
67. A M Zamponi, *WO0100736* (BASF, Germany; 2001).
68. R Lacroix, M Mheidle and P Scheibli, *EP886000* (Ciba, Switzerland; 1998).
69. S Araki, T Washimi, M Inoue and J Hata, *JP11071534* (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Japan; 1999).
70. R Orita, M Ojima and S Yamamura, *EP203585* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan: 1986).
71. A M Zamponi, *WO0100736* (BASF, Germany; 2001).
72. M Gisler and R Wald, *WO03033600* (Clariant, Switzerland, 2003).
73. J Steckelberg and H Henk, *WO0208342* (DyStar, Germany 2002).
74. C Marschner and M Patsch, *DE4219421* (BASF, Germany **1993**).
75. D Hildebrand, J Wolff, R Schulz and M Hoppe, *DE4305453* (Bayer, Germany; 1994).
76. R Nusser, *WO0231057* (Clariant, Germany; 2002).
77. J Steckelberg and H Henk, *WO0208342* (DyStar, Germany 2002).
78. D A S Phillips, J A Taylor and W-J Chen, *US5936073* (Everlight Inc., USA; 1999).
79. K Kunde, H Henk, F M Stoehr and K H Schuendehuetten, *EP453896* (Bayer, Germany; 1991).
80. R Orita, M Ojima and S Yamamura, *EP203585* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan: 1986).
81. J Toda and E Ogawa, *DE3436447* (Nippon Kayaku Co. Ltd, Japan; 1985).
82. S Araki, T Washimi, M Inoue and J Hata, *JP11071534* (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Japan 1999).
83. K Carr, in *Colorants for Non -Textile Applications*. Eds H S Freeman and A T Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 1.
84. P Calvert, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **44** (2) (2003) 195.
85. *Colour Index*, <http://www.colour-index.org>.
86. A Andrievsky, D T Southby, S Evans and D E Decann, *EP1394228* (Eastman Kodak, USA; 2004).
87. A Andrievsky and H Weber, *EP1243626* (Eastman Kodak, USA; 2002).
88. M Tanaka and T Sakai, *JP1016880* (Fuji, Japan; 1989).
89. H Fukumoto and M Kanaya, *JP2002129075* (Seiko Epson Corp., Japan; 2002).
90. U Lehmann and M Frick, *EP1086993* (Ciba, Switzerland 2001).
91. H Takimoto, *JP2002020659* (Japan; 2002).
92. U Lehmann and M Frick, *EP1086999* (Ciba, Switzerland; 2001).
93. S Evans, B L Grady and C E Romano, Jr, *EP1254933* (Eastman Kodak, USA; 2002).
94. S Evans and H Weber, *US6001161* (Eastman Kodak, USA **1999**).
95. U Lehmann and M Frick, *EP1086993* (Ciba, Switzerland 2001).
96. H Takimoto, *JP2002020659* (Japan; 2002).
97. S Evans and H Weber, *US6001161* (Eastman Kodak, USA **1999**).
98. T Tanaka, M Honda, Y Nakayama, K Ookubo and A Oonishi, *JP10072560* (Konica Corp., Japan; 1998).
99. U Lehmann, A Tzikas and M Frick, *US6500247* (Ciba, USA 2002).
100. H Takimoto, *JP2002038062* (Japan; 2002).
101. J Geisenberger and A Wuzik, *DE10015004* (Clariant, Germany; 2001).
102. S Evans, B L Grady and CE Romano, Jr, *EP1254933* (Eastman Kodak, USA; 2002).
103. D Erdtmann, S Evans and H Weber, *US6183548* (Eastman Kodak, USA; 2001).
104. D Erdtmann, S Evans and H Weber, *US6183548* (Eastman Kodak, USA; 2001).
105. S K Date, *Bull. Mat. Sci.*, **3** (3) (1981) 359.
106. J Tominaga and H Dohi, *WO9218978* (TDK Corp., Japan 1992).
107. C F Brucker, T W McDaniel and MC Gupta, in *Handbook of Photonics*, Ed. MC Gupta (CRC Press, 1997) **719**.
108. Y Saito, *JP2003139946* (Mitsubishi Chemical Corp., Japan 2003).
109. Y Kubo, K Sasaki, H Kataoka and K Yoshida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (8) (1989) **1469**.
110. Y Wang and L Cheng, *Dalian Ligong Daxue Xuebao*, **35** (4) (1995) 477
111. K Masuda, M Kitao and C Tateyama, *EP1072959* (Nippon Shokubai, Japan; 2001).
112. S Maeda, H Yoshida, Y Kurose, K Uchino, S Inaba, Y Kubo and K Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **183** (1990) **491**.
113. K Yoshida, N Oga, T Koujiri, M Isbiguro and Y Kubo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (7) (1990) **1891**.
114. T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi, *JP2003145939* (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2003).
115. T Sato and K Maruyama, *JP2001023235* (Ricoh Co. Ltd, Japan; 2001).
116. B. Schmidhalter, J-M Adam, L Feiler, U Lehmann, G De Keyzer and T Yousaf, *WO03042989* (Ciba, Switzerland; 2003).

117. T Sato and K Maruyama, *JP2001023235* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2001).
118. T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. *JP2003145939* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).
119. A Monden, E Kanbe and M Shinkai, *JP 2000168237* (TDK Corp., Japan; 2000).
120. T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. *JP2003145939* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).
121. Y Ueno, T Sato, T Tomura and T Noguchi, *JP2002283731* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
122. T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. *JP2003145939* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).
123. Y Azuma, Y Ueno, T Sato, T Tomura, N Sasa and S Noguchi. *JP2002274040* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
124. Y Ueno, T Sato, T Tomura and S Noguchi. *JP2002264519* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
125. B Schmidhalter, J-M Adam, L Feiler, U Lehmann, G De Keyzer and T Yousaf, *WO03042989* (Ciba, Switzerland; 2003).
126. T Sato, S Tomomura, Y Ueno and T Nobuchi, *JP2002337452* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
127. T Sato, T Tomura, Y Ueno and S Noguchi. *JP2003145939* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2003).
128. A Kadota, T Suzuki, E Kanoto, M Shinkai and S Kitagawa, *JP10081069* (TDK Copr., Japan; 1998).
129. Y Ueno, T Sato, T Tomura and T Noguchi, *JP2002283731* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
130. T Noguchi. T Sato, T Tomura, Y Ueno. Y Azuma and N Sasa, *JP2002274044* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 2002).
131. . X-B Yang, S-T Ding, Y-S Yang and X-H Zhou, Youji *Huaxue*. 22 (1) (2002) 33.
132. T Miyabayashi, Y Kutsukake, Y Kasai, H Katagiri and T Kojirma, *WO9301233* (Seiko Epson Corp. Japan; 1993).
133. A Kadota, T Suzuki, E Kanoto, M Shinkai and S Kitagawa, *JP10081069* (TDK Copr., Japan; 1998).
134. K Yoshida, T Koujiri, E Sakamoto and Y Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63 (6) (1990) 1748**.
135. J S Campbell, *WO03038003* (Avecia, Ltd. UK; 2003).
136. Y Saito, *JP2003139946* (Mitsubishi Chemical Corp., Japan 2003).
137. S Maeda, H Yoshida, Y Kurose, K Uchino, S inaba, Y Kubo and K Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Crys.*, **183 (1990) 491**.
138. K Yoshida, T Koujiri, E Sakamoto and Y Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63 (6) (1990) 1748**.
139. Y Kubo, K Sasaki, H Kataoka and K Yoshida. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (8) (1989) 1469*.
140. M Honda, M Tanaka, H Ikemizu and Y Nakayama. *JP2001159832* (Konica Corp., Japan; 2001).
141. K Watanabe. Y Iwamoto and T Minamitani. *JP7114218* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).
142. A Tada and T Tsuruhara, *EP1160293* (Orient Chemical Industries, Ltd, Japan; 2001).
143. Y Kanamaru, Y Fukushima, S Hirata and S Moriyama. *JP2001013734* (Kao Corp., Japan; 2001).
144. K Watanabe. Y Iwamoto and T Minamitani. *JP7114218* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).
145. K Soeda. T Nagase and A Shirase, *JP2001242664* (Konica Corp.. Japan; 2001).
146. Y Kanamaru, Y Fukushima, S Hirata and S Moriyama. *JP2001013734* (Kao Corp., Japan; 2001).
147. K Watanabe. Y Iwamoto and T Minamitani. *JP7114218* (Ricoh Co. Ltd. Japan; 1995).
148. K Soeda. T Nagase and A Shirase, *JP2001242664* (Konica Corp.. Japan; 2001).
149. K Soeda, T Nagase and A Shlrase, *JP2002040716* (Konica Corp.. Japan; 2002).
150. S Maeda, Y Hotsuta, M Juchi, S Yoneda and Y Yamada. *JP7043932* (Toyo Boseki, Japan; 1995).
151. S Maeda, Y Hotsuta, M Juchi, S Yoneda and Y Yamada, *JP7020651* (Toyo Boseki. Japan; 1995).
152. S Sano, H Mizukawa, Y Ishiwata and O Uchida. *JP2002275382* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 2002).
153. K Ono, *JP2002099050* (Konica Corp., Japan; 2002).
154. A Okamura and H Hoshino, *JP2001117194* (Konica Corp., Japan; 2001).
155. K Ono, *JP2002099050* (Konica Corp., Japan; 2002).
156. K Yamashita and S Kobayashi, *JP10197980* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 1998).
157. T Tanaka, N Kita and N Kakawa, *JP2000356833* (Konica Corp., Japan; 2000).
158. T Harada and I Fujiwara. *EP802178* (Fuji Photo Film Co. Ltd. Japan; 1997).
159. J B Bartolone. V Au and S A Madison, *WO0304 7542* (Unilever, UK; 2003).
160. SD Jones and D H S Langsch, *WO0162215* (Procter & Gamble, USA; 2001).
161. B Mayer, M Heller, H Blum and H Hoeffkes, *DE19852972* (Henkel. Germany; 2000).
162. B Mayer, P Kuhm. H Hoeffkes, G Ewald, H-S Stephan and M Heller, *DE19859681* (Henkel. Germany; 2000).
163. H Blum and B Mayer. *DE19757510* (Henkel, Germany 1999).
164. M Inouye. in *Colorants for Non-Textile Applications*. Eds H S Freeman and A T Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 238.
165. K C Thomas. K J Thomas, S Das and M V George, *Chem. Commun.* (6) (1997) 597.
166. J C V Pais de Moura, In *Colorants for Non-Textile Applications*. Eds H S Freeman and AT Peters (Amsterdam: Elsevier Science, 2000) 189.
167. A Yamaguchi. K W Woodburn, M Hayase, C Hoyt and R C Robbins, *Transplantation*, 71 (11) (2001) 1526.
168. M S Blumenkranz, K W Woodburn. F Qing. S Verdooner, D Kessel and R Miller. *Am. I. Ophthalmol.*, 129 (3) (2000) 353
169. . J Griffiths. J Schofield, M Wainwright and S B Brown, *Dyes Pigm.*, 33 (1) (1997) 65.
170. S K Saini, A Jena. J Dey, A K Sharma and R Singh, *Magn. Reson. Imaging*. 13 (7) (1995) 985.
171. B A Teicher, R C Richmond and L B Chen, *EP186363* (Johnson Matthey. USA; 1986).
172. A A El-Bindary, A Z El-Sonbati and R M Ahmed, *Spectrochim. Acta, Part A*. 58 (2) (2002) 333.

173. U Lehmann and G Rihs. in *Chemistry of Functional Dyes*. Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215
174. A A El-Bindary, A Z El-Sonbati and R M Ahmed, *Spectrochim. Acta, Part A*. 58 (2) (2002) 333
175. A Lycka, D Lustinec, J Holecek, M Nádvořník and M Holcapek. *Dyes Pigm.*, 50 (3) (2001) 203.
176. A Lycka and J Holecek, *Dyes Pigm.*. 57 (2) (2003) 115
177. B R Hsieh, R K Crandall and B A Weinstein, *Dyes Pigm.*. 17 (2) (1991) 141.
178. A Ruzicka, A Lycka, R Jambor, P Novak, I Cisarová, M Holcapek, M Erben and J Holecek. *Appl. Organometal. Chem.*, 17 (3) (2003) 168.
179. J R Aspland, *Text. Chem. Colorist*, 24 (5) (1992) 31
180. H S Freeman and J Sokolowska-Gajda, *Text. Res. J.*, 60 (4) (1990) 221
181. H S Freeman, Z Hao, J Sokolowska-Gajda and R B VanBreenen, *Dyes Pigm.*, 16 (4) (1991) 317.
182. M Holcapek, P Jandera and J Prikryl. *Dyes Pigm.*. 43 (2) (1999) 127.
183. K Lemr, M Holcapek, P Jandera and A Lycka. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*. 14 (20) (2000) 1181.
184. T Poiger, SD Richardson and GL Baughman. *J. Chromatogr., A*, 886 (1/2) (2000) 259.
185. V A Modhavadiya, G K Joshi and M M Shri, *J. Inst. Chem. (India)*. 72 (3) (2000) 85
186. NM Rageh. A A Mohamad, S A Ibrahim and Y H Ebead, *Bul. Faculty Sd., Assiut Univ., B: Chem.*, 28 (2) (1999) 45
187. S Birla, S Joshi and J K Sthapak. *Orient. J. Chem.*. 12 (3) (1996) 317.
188. NM Rageh. A A Mohamad, S A Ibrahim and Y H Ebead, *Bul. Faculty Sd., Assiut Univ., B: Chem.*, 28 (2) (1999) 45
189. R S Koefod and K R Mann. *Inorg. Chem.*, 28 (12) (1989) 2285.
190. B B Mahapatra and R K Sendha, *Asian J. Chem.*. 12(4) (2000) 1061.
191. B B Mahapatra, J Nanda and S P Pradhan, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, 38 (9/10) (1995) 337.
192. AL El-Ansary, H M Abdel Fattah and S S Ghamra wy. *Asian J. Chem.*, 5 (4) (1993) 1031
193. A A Abdel Hafez and I M A Awad. *Dyes Pigm.*, 20 (3) (1992) 197.
194. B B Mahapatra and R K Sendha, *Asian J. Chem.*. 12(4) (2000) 1061.
195. U Lehmann and C Rihs. in *Chemistry of Functional Dyes*. Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215.
196. O Aboflino, M Aceto, M C Bruzzoniti, E Mentast and C Sarzanini, *Ann. Chim. (Rome, Italy)*. 89 (1/2) (1999) 119.
197. S Vatsala. *Proc. Indian Natl Sci. Acad., Part A: Phys. Sci.*, 56 (4) (1990) 339.
198. S H Kim, S H Hwang, J J Kim, C M Yoonb and S R Keumb, *Dyes Pigm.*. 37 (2) (1998) 145.
199. C Schmidt, H U Wagner and W Beck, *Chemische Berichte*, 125 (11) (1992) 2347.
200. J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Cal. Sci. '98 Conf.* Vol. I, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 9.
201. J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Cal. Sci. '98 Conf.* Vol. I, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 9.
202. U Lehmann and C Rihs. in *Chemistry of Functional Dyes*, Eds Z Yoshida and T Kitao (Tokyo: Mita Press, 1989) 215.
203. J Lye, H S Freeman, A F Schreiner and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Col. Sci. '98 Conf.* Vol. I, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 9
204. J-H Kim and G L Baughman *Text. Chem. Colorist*, 31 (2) (1999) 28
205. G L, Baughman. *Text. Chem. Colorist*, 32 (1) (2000) 51.
206. D Pflieger and B L. Kaul. *WO9743344* (Clariant, UK; 1997).
207. A J Klaus, in *Modern Colorants: Synthesis and Structure*, Eds A T Peters and H S Freeman (London: Blackie Academic & Professional, 1995) 1.
208. B E Giesinger. *Ortho.Funktionalisierung an Aromaten Via Cyclometallierung*. PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich (1991).
209. K Gehrig, A J Klaus and P Rys, *Helv. Chim. Acta*, 66 (1983) 2609.
210. R Egli. in *Colour Chemistry — The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments*. Eds AT Peters and H S Freeman (London: Elsevier Science, 1991) 1.
211. H S Freeman and D Hinks, in *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, Vol. 4, Eds A T Peters and H S Freeman (Location: Blackie Academic & Professional, 1996) 254.
212. B N Ames, J McCann and E Yamasaki, *Mutat. Res.*, 31 (1975)
213. *Federal Register*, 50 (188) (1985) 39 331.
214. M J Prival and V D Mitchell. *Mutat. Res.*, 97 (1982) 103.
215. D I Mount and T J Norberg. *Environ. Toxicol. Chem.*, 3 (3) (1984) 424.
216. A Reife, E Weber, H S Fleeman, *CHEMTECH*, 27 (10) (1997) 17.
217. M J Prival and V D Mitchell, *Mutat. Res.*, 97 (1982) 103.
218. H S Freeman, J Lye and J Sokolowska-Gajda, *Proc. Col. Sci. '98 Conf.*, Vol. 1, Ed. J Griffiths, Harrogate. UK (1999) 61.
219. J-S Bae and H S Freeman, *Fibres Polym.*, 3 (4) (2002) 147.
220. H S Freeman and L C Edwards, in *Green Chemical Syntheses and processes*. Eds P T Anastas, L G Heine and T C Williamson, ACS Symposium Series 767 (Washington: American Chemical Society, 2000) 18.
221. *Chemical Abstracts* (Washington: American Chemical Society, 2004).