



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة طولكرم  
كلية العلوم - قسم الكيمياء

## بحث بعنوان

# أنواع الأصباغ

إعداد طالب الماجستير

مصطفى محمد عبيد

## هناك نوعان من الأصباغ هما:

### ١. الأصباغ الطبيعية NATURAL DYES

وهي عبارة عن مواد ملونة تستخلص من أصل نباتي أو حيواني، وقد استخدمت هذه الصبغات لفترات زمنية طويلة، إذ يتم الحصول عليها بصورة مباشرة دون إجراء عملية صناعية عليها، ويمتاز هذا النوع من الأصباغ بضعف ارتباطها بالانسجة فضلا عن صعوبة فصلها واستخلاصها من مصادرها الطبيعية (1,2).

### ب. الأصباغ الصناعية SYNTHETIC DYES

وهي عبارة عن مواد لها قابلية أكثر على التلوين وهي أرخص ثمنا وأكثر تنوعا، إذ تم تحضير العديد منها باستخدام الأنيلين بوصفه مادة أساسية وباستخدام النفط وقطران الفحم الحجري بوصفها مواد أولية (3).

إذ تنتج الأصباغ المحضرة صناعيا بكميات كبيرة تقدر بحوالي (XV ° 10) طن سنويا وعلى امتداد العالم وهناك أكثر من (10000) نوع مختلف من هذه الأصباغ ومكوناتها، إذ تستعمل بشكل كبير في العمليات الصناعية المختلفة، لذلك فإن مياه الفضلات الصناعية تحتوي على تراكيز عالية (4) من هذه الأصباغ. والبعض من هذه الأصباغ يوجد بشكل مركبات وسطية، وتعد نواتج تحلل هذه الأصباغ خاصة المشتعلة على مجموعة أمين أو بشكل معقدات فلزية، ذات أهمية كبيرة من حيث تأثيراتها البيئية (5)، وذلك بسبب سميتها العالية. وكونها عوامل مسرطنة فضلا عن أنها من العوامل المسببة لأمراض الحساسية (6).

## أصبغ الأزو Azo dyes

الأصبغ هي عبارة عن مواد ذات ألوان شديدة تستخدم لتلوين مواد أخرى، من خلال ارتباطها مع المادة المراد صبغها إذ تكسبها ألواناً متباينة لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد (6,8,9).

تعد أصباغ الأزو (Azo Dyes) أكبر مجموعة من ضمن المواد العضوية المحضرة صناعياً (9, 10). حيث ترتبط الأصباغ (7) بالمواد المراد تلوينها مباشرة أو بمساعدة مواد تسمى المثبتات إذ تحدث عملية الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة أو قد ترتبط معها بواسطة أواصر تساهمية أو عن طريق تكوين معقدات مع الفلزات أو الأملاح أو بواسطة تكوين محاليل معها.

تطلق عادة كلمة صبغة على مصطلحين هما (Dyes و Pigments) (11)، وتعرف الأصباغ (Pigments) بأنها الصبغات التي تحتفظ بتركيبها البلوري أو الجزيئي خلال استخدامها، في حين تطلق كلمة (Dyes) على الصبغات التي تفقد صفاتها التركيبية خلال استخدامها نتيجة لعملية التحلل أو التبخير، وتطلق كلمة (Pigments) للصبغات التي تستخدم في تلوين الحبر ومواد الطلاء ومستحضرات التجميل فيما يطلق مصطلح (Dyes) للصبغات المستخدمة لتلوين المواد الغذائية والصناعات النسيجية.

تمتاز أصباغ الأزو باحتوائها على المجموعة الكروموفورية ( $-N=N-$ ) حيث تختلف في درجة تعقيدها اعتماداً على عدد المجاميع الأوكسوكرومية وطبيعتها الموجودة فيها . وتعد أصباغ الأزو (5) من أهم أصناف الأصباغ على الإطلاق وأكثرها شيوعاً إذ تشكل أكثر من (١١ %) من الأصباغ المستعملة في وقتنا الحاضر، وذلك بسبب إمكانية تحضير أنواع مختلفة منها، ولوجود مرونة في تحضيرها، وفي استعمالها، وامتلاكها لخواص متنوعة بغض النظر عن بساطة الأجهزة الخاصة بتصنيعها.

## تسمية وتصنيف إصباغ الازو

### NOMINATION AND CLASSIFICATION OF AZO DYES

لقد ارتبط التصنيف والتسمية العلمية لاصباغ الازو بصعوبات عديدة بسبب التوسع الهائل في تحضير الأصباغ التي تنتمي الى انواع مختلفة من المركبات نتيجة لتنوع تركيبها الكيميائي وطرائق الحصول عليها ومجالات استخدامها ولان الشركات المنتجة لهذه الصبغة او تلك كانت تطلق اسماء تجارية ليس لها صلة بالمكونات الكيميائية، أو التركيب الكيميائي للصبغة اذ قد تباع الصبغة نفسها باسماء مختلفة مما ادى ذلك الى الحاجة الى وضع قواميس تصنف هذه الاصباغ حسب نظام عالمي متفق عليه (12).

وتصنف الاصباغ حسب النظام العالمي بطريقتين: تعتمد الطريقة الاولى على التركيب الكيميائي وتستخدم من قبل المصنعين لتلك الصبغات، فيما تعتمد الطريقة الثانية على طبيعة استخدامها وتستخدم هذه الطريقة من قبل المستهلكين، ومن هذا المنطلق أصبح لكل صبغة نظام تصنيف رقمي (Color Index Classification Number) ويختصر بـ (Number CI) يمثل الطبيعة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي (CI Name) يمثل استخدامات الصبغة (13، 14).

ويمكن ان تصنف الاصباغ حسب تراكيبها الكيميائية الى (اصباغ الازو، اصباغ المعقدات الفلزية، اصباغ الانثراكوينون واصباغ الفثالوسيانين) او طبقا لاستخداماتها مثل (اصباغ فعالة، اصباغ نسيجية) (15).

ويمكن ان تصنف اصباغ الازو حسب عدد مجاميع الازو، كأن تكون إصباغ أحادية الازو (Mono-azo) او ثنائية الازو (Di-azo) او ثلاثية الازو (Tri-azo) او اصباغ متعددة الازو (Poly-azo) (16، 17).

وهناك العديد من الانواع المختلفة من اصباغ الازو التي لا تذوب في الماء بينما يكون للبعض الآخر القابلية على الذوبان في الماء ولاسيما مركبات الاصباغ متعددة الازو (Poly azo dyes) واصباغ الانثراكوينون واصباغ المعقدات الفلزية المشتملة على مجموعة واحدة من حامض السلفونيل ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) او اكثر.

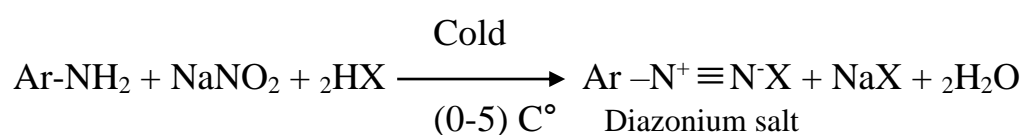
كما يمكن ان تصنف اصباغ الازو حسب طبيعة المجاميع الاوكسوكرومية (41) الموجودة فيها الى اصباغ حامضية، إذا احتوت على مجاميع مثل ( $\text{COOH}$ ،  $\text{SO}_3\text{H}$ ،  $\text{OH}$ ) او قاعدية إذا احتوت على مجاميع مثل ( $\text{NRH}$ ،  $\text{NR}_2$ ،  $\text{NH}_2$  -). وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها على عدد هذه المجاميع وقوتها.

وأیضا يمكن تصنيف هذه الاصباغ حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشرة واصباغ مثبة واصباغ مظهرة (6).

## تحضير إصباغ الأزو PREPARATION OF AZO DYES

تحضر مركبات الأزو عادة من خلال املاح الدايازونيوم التي تعد من المواد المهمة لتحضير عدد كبير من المركبات العضوية النقية (18،20)، والتي يكون تحضيرها بحالتها النقية امرا صعبا بالطرائق العضوية الاخرى (21).

ونتيجة لامتلاك املاح الدايازونيوم خواص الكتروفيلية (23،29)، فان لها القابلية على الاقتران مع العديد من المركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية وبالتالي فان لها فائدة تحليلية لتقدير تلك المركبات كما ان لاملاح الدايازونيوم دوراً فعالاً في كيمياء الاصباغ اذ انها ترتبط مع الفينولات، النفثولات والنفثيل امين، معطية انواعا عديدة من الالوان. تتكون املاح الدايازونيوم (19، 24، 25) من معاملة الامين الاروماتي الاولي مع ايون النترت في محيط حامضي (باستعمال حامض معدني عادة) عند درجة (0-5) م° ويسمى هذا التفاعل بالازوتة ويمكن تمثيله بالمعادلة:



ان المجاميع الساحبة تقلل من استقرارية ملح الدايازونيوم اما المجاميع الدافعة فتعمل على زيادة استقراريته (26، 27)

وتوجد املاح الدايازونيوم بشكل جاف وفي الحالة الصلبة وهي مواد متفجرة (Explosive) ونادرا ما تعزل بسبب عدم استقراريته، لذلك فأنها تستخدم بعد تحضيرها مباشرة (25، 28، 29).

تعد أملاح الدايازونيوم من اهم المركبات التي تستعمل في تخليق العديد من المركبات العضوية، ومنها إصباغ الأزو ويطلق على التفاعل المؤدي الى تكوين اصباغ الأزو بتفاعل الاقتران (Coupling).

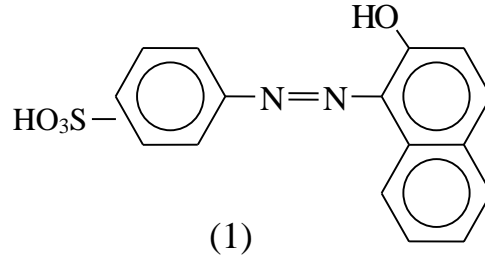
وتتماز طرائق الاقتران بسرعتها وبساطتها وامكانية استخدامها في تقدير بعض المكونات التي يكون تقديرها بطرائق أخرى أمرا صعبا. ويجري الاقتران بين مركبين أحدهما ملح الدايازونيوم والآخر فينول أو أمين أروماتي وفقا لقواعد ونظم محددة<sup>(6)</sup>. فقد وجد ان مجموعة الازو تدخل في الموقع بارا نسبة لمجموعة الهيدروكسيل أو الأمين وفي حالة كون هذا الموقع مشغولا فان مجموعة الازو تدخل في الموقع أورثو ولا يحدث التفاعل في حالة كون الموقع الأخير مشغولا ، إما في حالة المركبات ثنائية الأمين أو الهيدروكسيل أو الأمين فيكون الاقتران اسهل ويحدث في الموقع أورثو لاحدى المجموعتين وبارا للمجموعة الأخرى<sup>(22,30)</sup> وفي حالة كون مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين في الموقع (١) في مركبات النفثالين فان مجموعة الازو تدخل في الموقع (٤) ، اما اذا كانت مجموعة (OH) أو الأمين في الموقع (٢) في النفثالين فان مجموعة الازو تدخل في الموقع (١)<sup>(6)</sup>، وفي حالة كون هذا الموقع مشغولا فلا يحدث التفاعل .

لقد وجد ان تفاعلات الاقتران تتأثر بوجود المعوضات فضلا عن (pH) محيط التفاعل خاصة في المركبات المشتملة على مجموعتي الهيدروكسيل والأمين في أن واحد<sup>(6)</sup>.

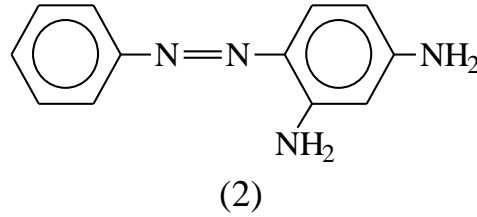
## أهم استخدامات إصباغ الازو

### THE IMPORTANT USES OF AZO DYES

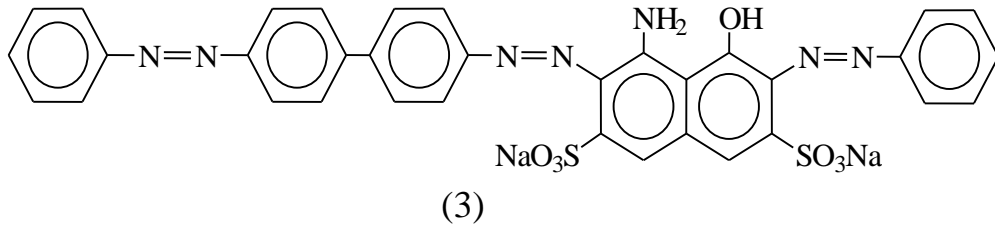
لقد احتلت اصباغ الازو مكانة مهمة بسبب استخداماتها الواسعة في الصناعات المختلفة، فهي تستخدم بشكل كبير في مجال التخليق العضوي بوصفها كواشف في قياس الشدة الضوئية في التحليل اللاعضوي. وتستخدم صبغة  $\beta$ -Naphthol Orange (١) [١] لصبغ القطن والصوف اما مباشرة او باستخدام مثبتات فلزية.



تستخدم ايضا لصبغ القطن وباستخدام مواد مثبتة مثل مادة (Tannine) <sup>(31)</sup> كما هو الحال في صبغة [٢-٤ - ثنائي امين ازو بنزين (كرايوسيدين) (٢)]



وهناك صنف اخر من اصباغ الازو يستعمل لصبغ الالياف السليلوزية دون استخدام المثبتات ويسمى هذا النوع من الاصباغ بالاصباغ المباشرة مثل صبغة [Direct deep (black) (٣)]



كما وتستخدم اصباغ الازو في صباغة الصوف والحريير والخشب <sup>(31, 32)</sup> وكدلائل في عملية تسحيح (حامض - قاعدة) مثل صبغة المثيل البرتقالي والمثيل الاحمر... الخ. لقد ثبت بان للمعقدات الفلزية للاصباغ دورا مهما جدا في تكنولوجيا مادة اصباغ الطلاء <sup>(33)</sup>. وتدخل الاصباغ ايضا في تلوين المواد الغذائية <sup>(33)</sup>، فقد استخدمت صبغة الازو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي الا ان استخدامها توقف فيما بعد بسبب مضارها الصحية <sup>(33, 34)</sup>.

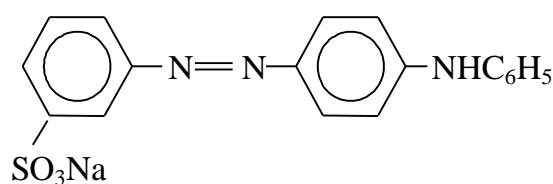
## COLORED OF AZO DYES

## ألوان إصباغ الأزو

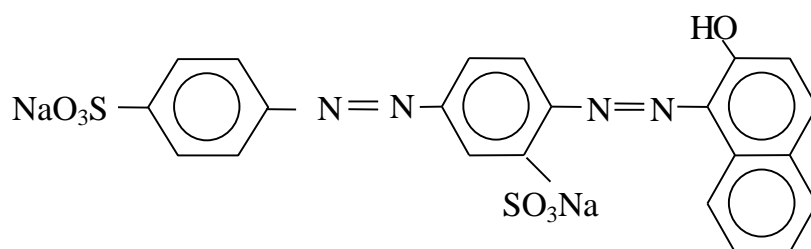
تتأثر ألوان إصباغ الأزو باختلاف تركيبها الكيميائي ، وطبيعة المجاميع المعوضة عليها (35)، فمثلا تكون أبسط إصباغ الأزو ذات لون اصفر ، ويزداد عمق اللون بزيادة عدد المجاميع الكروموفورية (الحاملة للون) او بزيادة الوزن الجزيئي للصبغة فيتحول الى الاحمر ، فالبنفسجي ، ثم الأخضر ويؤدي وجود معوضات دافعة للإلكترونات على حلقات البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية الى زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية وقد سميت هذه المجاميع المساعدة بالاكسوكرومات وتعني مقويات اللون وتترتب حسب شدة تأثيرها (6) كما يلي :



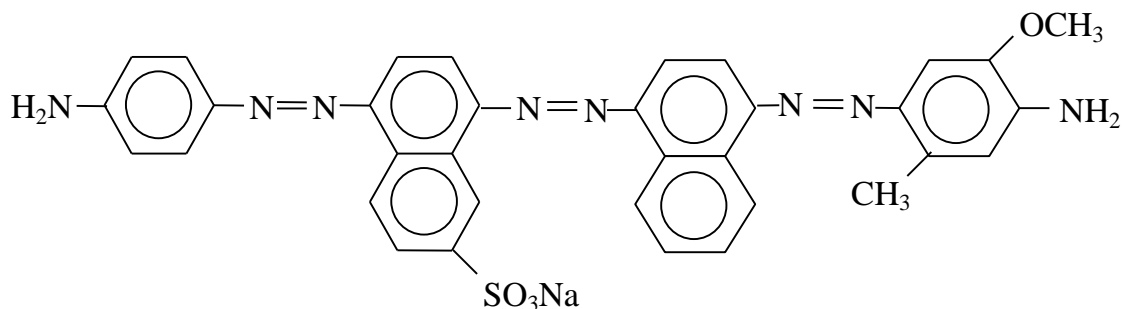
ان المجاميع الاكسوكرومية، فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون، تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية او قاعدية وبذلك تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها. ونلاحظ الامثلة (37) الاتية:



(الاصفر)



(الاحمر)



(الازرق)



## THE EFFECT OF AZO DYES

## تأثير أصباغ الازو

بالرغم من الاستخدامات الواسعة لأصباغ الازو وأهميتها الصناعية والتي تم ذكرها سابقا إلا أن لها تأثيرات سلبية على البيئة والصحة ، إذ توقف استخدامها في الصناعات الغذائية (33) بسبب مضارها الصحية لكونها أحد مسببات أمراض السرطان (37)، فضلا عن أنها من العوامل المسببة لأمراض الحساسية (34) وقد يعطي تحلل بعض الأصباغ نواتج أو مركبات وسطية ضارة ولاسيما المشتعلة منها على مجاميع الأمين أو بعض المعقدات الفلزية ذات التأثيرات السمية المؤثرة على البيئة ، لذا تطلب الاهتمام بنواتج التشخيص وتوفير سبل السيطرة عليها (36).

وبسبب التأثيرات السمية العالية الناتجة من صناعة الأصباغ ليس فقط على البيئة وإنما على حياة الإنسان، لذلك يجب أن تكون خاضعة للقوانين وشروط السلامة البيئية والصحية (37).

## **REFERENCES**

## **المصادر: -**

1. **Dey P. M. and Harborne J. B.** " Plant Biochemistry ". John Wiley & Sons, NY (1997)
2. **Hoss, N.** " *The How and Why of Clothes Dyeing* ".4th edn. Columbus, Ohio - Charles E. Merrill Books, Inc., USA (1921).
3. **Morris, P. J. T. and Travis, A.** " History of The International Dyestuff Industry ". AATCC Publishers, NY (1992).
4. د. جواد كاظم الخفاجي، الكيمياء الصناعية. جامعة بغداد. الطبعة الثانية. ابن الهيثم (١٩٩٩).
4. **I.L. Finar**, (1922), "Organic Chemistry ", 4<sup>th</sup> ed., longmans, Green and Co. Ltd, London, Vol.1, P.192-785.
5. **O.M. Ramdhan, K.A.AL-Ghannan and A.A. Thanoon**, (1991), "The Industrial Chemistry and industrial pollution ", Arabic Version, Mosul University Press P.112-194.
6. **L.G. Angelini, L. Pistelli, P. Belloni and S. Panconesi**, (1997), "Rubia tinctorum a source of natural dyes: - agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays ", Industrial Groups and Products, 6 ,3, P. 303-312.
7. م.ش. عبد الحسين، ن.ب. عيسى، (١٩٨٩)، " الصناعات الكيماوية "، دار التقني للطباعة والنشر ببغداد، ص. ٣١٠-٣٢١.
8. ر.ط.ح. الحياي، (٢٠٠٤)، " دراسة ثوابت الاستقرار لبعض معقدات الازو المحضرة من مركب البيتا نفثول وحساب الدوال الثرمودايناميكية "، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
9. **R.J. Boxer**, (1997), " Essentials of Organic Chem. ". Wm.C. Brown Publishers, New York, pp.433-434.
10. **T. Papenfuhs**, (1936), " Mixtures of methine and diazomethine pigment ", Chem. Abst., Vol.3, p.84.
11. **R. Anliker**, (1986), " Toxic Hazard Assessment of Chemicals ", The Royal Society of Chemistry, Vol.9, P.127-187.

12. **J. Watson**, (1991), " Textiles and environment, Special Report No.2111", The Economist Intelligence unit, 40 Duke Street, London, p.117.
13. **Anon**, (1932), " The Colour Index ", 3<sup>rd</sup> ed., Society of Dyes and Colourists, English and American Association of Textile Chemists and colourists.
14. **A. Pala, E. Tokat and H. Erkaya**, (2003), "Removel of some reaction dyes from textil processing wastewater using powderd activated carbon", Processing of the First International Conference on Environmental Research and Assessment Bucharest, Romania, P.114-122.
15. **ج.ك. ، الخفاجي ، (١٩٩٩) ، " الكيمياء الصناعية " ، ط٢ ، جامعة بغداد ، ص. ١٢٨-٢٢٥.**
16. **Ivo. Safarik, K. Nymburska and M. Safarikova**, (1997), "Adsorption of water soluble Organic Dyes on magnetic charcoal", J. Chem. Tech. Biotechnol., ٣٠, p. 1-4.
17. **Austen T. George, R.N. Shreve and A. Joseph, Brink**, (1984), " Shreve' s Chemical Process Industries ", New York, McGraw –Hill, p.298-300.
18. **R.T. Morrison and R.N. Boyd**, (1933), " Organic Chem.", Allyn and Bucon, Inc., 3<sup>rd</sup> ed., Boston, p.321-733.
19. **A.P. Ryles, K. Smith**, (1980), " Essential Organic Chemistry ", Willy –Interscience Publication John Wiley and Sons.
20. **R. Michael and D.W. Tim**, (1999), " Synthesis of Cyclodextrin azo dye [3] rotaxane as a single isomer ", Chem. Commun., p.1147-1148.
21. **J. A. Scott and A. M. Karanjkar**, (1995), "School Chemistry engineering university Bath BA27AY, U.K.", Biotechno., Let., 17(N), p. 1228-1231.
22. **H. Beyer**, (1924), "Organic Chemistry ", Edition leipzig., Germany. p.418.
23. **R. Hari and S. Vithal**, (2001), "Synthesis and dyeing Performance of some novel heterocyclic azo disperse dyes ", J.Braz., Chem., Soc., Vol.12, No.6, p.320-327.
24. **م.ن.، ابراهيم ، (١٩٨٤) ، " نظرة شاملة في الكيمياء العضوية " ، مطبعة جامعة الموصل ، ص.٣٩٤-٤٠٦.**
25. **S.Gh. Gesso**, (1991), " Development of Spectrophotometric methods for trace determination of Some Organic Compounds in pharmacatcal prepartion ", M.Sc. Thesis, Mosul University.
26. **A.G. Taki**, (1996), " Spectrophotometric determination of  $\alpha$ -ketoglutaric acid by the diazo-coupling method ", M.Sc. Thesis, Mosul University.

27. **Th.I. younis**, (1994), " Photometric assay of 1-naphthyl amine by azo Coupling ", M.Sc. Thesis, Mosul University.
28. **F.P. Vander Zee**, (2002), "Anaerobic azo dye reduction " Ph.D. Thesis, Wageuingen University.
29. **J. McMurry**, (1998), " Fundamentals of Organic Chem. ", Brooks/Cole Publishing Company, 4<sup>th</sup> ed., United States, p.390-393.
30. **T. A. Al-Banis, D. G. Hela, T. M. Sakellarides and T. G. Danis**, (2000), "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques, Global Nest., The Int. J., 2, 3, p. 237-241.
31. **P. Mavros, A.C. Daniilidou, N.K. Lazaridis, and L. Stergiou**, (1994),"Color removal from aqueous solution ", part I, Flotation. Environ. Technol., Vol. 15, p.211-226.
32. **C.H. Hung, P.C. Chiang and C. yuan**, (2001), " Photocatalytic degradation of azo dye in TiO<sub>2</sub> Suspended Solution ", Water Science and Technology, Vol.43, No.2, P.313-320.
33. **ي.ع. الفاتحي** ، ( ١٩٨٨ ) ، " اسس الكيمياء العضوية " ، مطبعة جامعة بغداد ، ص.٤٢٢، ٤٢٤.
33. **G.H. Schmid**, (1996), " Organic Chem. ", Moshy-year Book., Inc., United States, p.990-995.
34. **S. Anderson, W. Clegg and H.L. Anderson**, (1998), " Crystal structure of an azo dye rotaxane ", pergamon press, Oxford, p.37.
35. **B.S. Mustafa**, (2005), "Preparation and Identification Complexes of Some Transition Metals with Derivatives Heterocyclic and study of Its Biological Activity ", M. Sc Thesis, University of Tikrit.
36. **س.م. الحفار** ، ( ١٩٨٥ ) ، " نمو بيئة افضل " ، ط١ ، دار الثقافة قطر ، ص.٣٨٤.
36. **A.E. Iemke and H.M. Bouwinan**, (2003), " The Contribution of biotic and obiotic Processes during azo dye reduction in an aerobic sludge", water Res., Vol.37, No.13, p.3098-3109.
37. **H.A. Zahab**, (1997), " Physiological effects of Some Synthetic food colouring additives on rats ", Boll. Chem., Farm., Vol.136, No.10, P.225.