Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأصبغة العضوية

Organic Dyes

إعداد

طارق إسماعيل كاخيا

BY

TAREK ISMAIL KAKHIA

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مقدمة :

كي تكون المادة صباغية لابد من بعض الشروط الواجب توفرها فيها :

1 . يجب أن يكون لها لون محدد ومستقر .

2 . يجب أن تكون قادرة على صباغة النسيج بطريقة مباشرة أو غير مباشرة .

3 . عندما تثبت على النسيج يجب ألاّ تكون سريعة الزوال بمعنى أنها يجب أن تكون ثابتة اللون تجاه الضوء , ويجب أن تكون مقاومة لتأثير مفعول الماء , وإلى حد ما (وهذا يعطيها صفة أفضل) للأحماض المخففة والقلويات (وخاصة الأخيرة وذلك بسبب الطبيعة القلوية لصودا الغسيل .

عرف العديد من الأصبغة الطبيعية منذ القديم ، وقد تم الحصول عليها من مصادر حيوانية ونباتية ، أما الأصبغة اليوم فهي أصبغه صناعية ومحضرة من مركبات عضوية عطرية , والمصدر الوحيد والرئيسي والذي ما يزال حتى الآن هو قار (قطران) الفحم الحجري Coal Tar.

اللون Colour :

عندما يسقط ضوء أبيض (7500– 40000 A) على مادة ما ، فإن الضوء إما أنه ينعكس بشكل كامل أو أنه يُمتص بشكل كامل . في الحالة الأولى تظهر المادة بيضاء ، وفي الحالة الثانية تظهر سوداء . وإذا ما تم امتصاص نسبة محددة من الضوء والبقية قد تم عكسها فإن المادة يكون لها لون الضوء المنعكس . وإذا ما تم امتصاص فقط حزمة واحدة (مفردة) فإن المادة لها اللون المكمل (المتمم) Complementary Colour للون الحزمة الممتصة . وإذا ما امتصت المادة كل الضوء المرئي ما عدا حزمة واحدة والتي تعكسها ، فإن المادة سوف يكون لها لون تلك الحزمة المنعكسة . وهكذا ، تظهر المادة زرقاء لأنها تمتص الجزء الأصفر من الطيف فقط , أو لأنها تمتص كل الطيف المرئي ما عدا الأزرق . والظلال إلى جانب ذلك سوف تكون مختلفة ومتباينة .

وبشكل واضح لا يوجد هناك أي صباغ للون يعكس فقط حزمة واحدة من أطوال الموجة . فمثلاً : لون **أخضر الماليخيت** Malachite Green يعكس لوناً أخضراً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

خفيفاً ويعكس أيضاً إلى حد ما اللون الأحمر والأزرق والبنفسجي . العديد من المواد التي تظهر وكأنها عديمة اللون ، لها أطياف امتصاص ، ولكن في هذه الحالات يحدث الامتصاص في ما دون الأحمر، أو فوق البنفسجي وليس في نطاق (منطقة) الطيف المرئي .

(A)	Colour absorbed	Visible (complementary) colour
4000–4350	violet	yellow-green
4350–4800	blue	yellow
4800–4900	green-blue	orange
4900–5000	blue-green	red
5000–5600	green	purple
5600–5800	yellow-green	violet
5800–5950	yellow	blue
5950–6050	orange	green-blue
6050–7500	red	blue-green

العلاقة بين اللون والتكوين (البنية) :

Relation Between Colour & Constitution

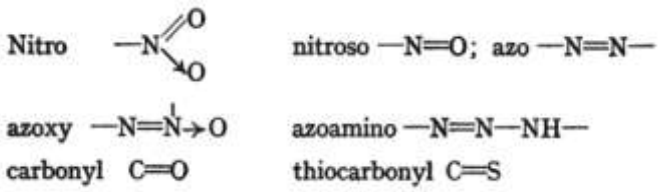
لاحظ كل من Graebe و Lieberman في عام (1868) أن مادة التلوين العضوي يمكن اختزالها إلى مركبات عديمة اللون بالإرجاع بالهيدروجين مثلا ، وبأنه عندما تزال (تبعد) ذرات الهيدروجين (المضافة بواسطة الإرجاع) بواسطة الأكسدة فإن اللون الأصلي يعود ثانية .

وقد كان Witt في عام (1876) هو أول من لاحظ أن اللون يظهر عادة في مركب عضوي عندما يحتوي ذلك المركب على "مجموعات غير مشبعة محددة".Unsaturated Groups . تأمل على سبيل المثال ثنائي آزو ميتان Diazo Methane , والغليوكسال Glyoxal هذين المركبين هما أبسط المركبات العضوية الملونة . وكلاهما يحتويان على "مجموعات غير مشبعة" وعند إرجاع ثنائي آزو ميتان فإنه يعطي : ميثيل الهيدرازين , وإرجاع الغليوكسال يعطي : الغليكول ، وكلا منتجات الإرجاع عديمة اللون .

من المهم ملاحظة أن مجموعة الكاربونيل Carbonyl يشار إليها بالمجموعة غير المشبعة وإن وجودها في مركب لا يعطي دفعاً لعملية عدم الإشباع . وكما سوف

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نلاحظ لاحقاً المصطلح الأكثر ملاءمة من مصطلح المجموعة غير المشبعة وهو المجموعة ذات الروابط المتعددة Group With Multiple Bonds . وقد دعى Witt هذه المجموعات ذات الروابط المتعددة بعوامل اللون Chromophores ، ومن أهم وأشهر المجموعات الصبغية الحاملة للونChromophoric Groups .



سمّى "Witt" المركب الحاوي على مجموعة الصبغيات بالكروموجين Chromogen وقد أثبتت التجربة أنه إذا احتوى الكروموجين على صبغ واحد فقط One Chromophore فإنه غالباً ما يتلون باللون الأصفر. ويزداد عمق اللون بزيادة عدد الصبغيات كما سنرى لاحقا .

مجموعة C = C واحدة لا تكفي لإنتاج وتقديم لون ما، ولكن إذا وجد عدد منها في ارتباط متبادل Conjugation ، فإن اللون ربما يظهر , فمثلا المركب $CH2=CH2$ تكون عديمة اللون ، ولكن المركب $CH_3.(CH=CH)_6.CH_3$ يكون ذو لون أصفر .

أشار Witt أيضاً إلى أن وجود مجموعات محددة في الكروموجين ، تجعل اللون غامقاً (داكناً) على الرغم من أن هذه المجموعات ليست صبغيات وقد دعى هذه المجموعات بمساعدات اللون "auxochromes" وإن مساعدات اللون قد تكون حمضية (فينولية) أو قلوية, والأشهر من بين هذه المجموعات هناك الـ OH و NH_2 و $NH\cdot R$ و NR_2 .

الجذور التي تسهم في جعل اللون غامقاً تعرف بمجموعات باسوكروميك Batho-Chromic Groups , وتلك التي تسهم في إظهار تأثير عكسي تدعى بمجموعات هيبسو كروميك hypso-chromic Groups . إن جعل اللون عميقا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(في كيمياء اللون) يعني التغيير في اللون حسب التالي :

أصفر ← برتقالي ← أحمر ← أرجواني ← بنفسجي ← أزرق ← أخضر ← أسود

وبما أن اللون المرئي هو لون مكمل للحزمة الممتصة ، فإن المجموعات باسو كروميك تغير وتحول النهاية القصوى (الحد الأعظمي) للامتصاص من البنفسجي إلى الأحمر (أي أنهم يخفضون من تواتر الضوء الممتص) . وبالعكس فإن المجموعات هيبسو كروميك تغير الحد الأعظمي للامتصاص من الأحمر إلى البنفسجي (أي أنهم يرفعون تواتر الضوء الممتص) .

وقد أظهرت التجربة أن الـ Auxochrome عادة ما تكون باسو كروميك وبأن إخلال واستبدال الهيدروجين في مجموعة NH_2 بواسطة R أو Ar عادة ما يكون له تأثير باسو كروميك . من جهة أخرى فإن أستلة OH أو NH_2 (أي إحلال ذرة الهيدروجين بمجموعة أستيل Acetyl) عادة يكون له تأثير هيبسو كروميك .

أكد Nietzki (1879) أن الزيادة في الوزن الجزيئي تجعل اللون عميقاً , مثلا : إحلال نوى النفتالين بدلا من البنزين في أصبغه آزو ، تجعل اللون يعمق من الأصفر إلى الأحمر.

وقد أظهر Schutze (1892) أنه كان هناك عدة استثناءات لقاعدة Nietzki (فقد كان schutze من قدم مصطلح batho chrome و hypso chrome) .

كذلك وجد بيكارد Piccard (1913) أن قاعدة Nietzke لم تكن دوماً صحيحة وبين أن في مثل هذه الحالات ، عند إدخال مجموعة ثقيلة قد أعطى حزمة امتصاص ثانية عند النهاية الزرقاء من الطيف .

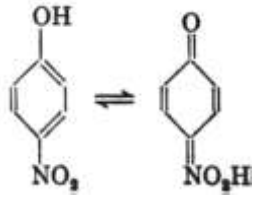
وقد أشرنا سابقاً أنه من أجل أن تقوم المادة بعمل الصباغ ، فإنها يجب أن تكون قادرة على تثبيت نفسها أن يكون لها القدرة على أن تثبت على النسيج . لا يوجد هناك كروموجينات تعمل كصباغ لأن وجود مجموعة تشكيل الملح أمراً ضرورياً. إن الأوكسوكروم auxochromes ومجموعات شبيهة ، بغض النظر عن ميزاتهم كأوكسوكروم (من أجل جعل اللون عميقاً) فإن وجودهم يعتبر ضرورياً لجعل الكروموجين صباغاً وهكذا فإن الأوكسوكروم تقوم بعملين . إن مجموعات حمض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السلفونيك Sulphonic Acid Groups ومجموعة الكاربوكسيل Carboxyl Group تمتلكان خواص أوكسوكروم ضئيلة وقليلة جداً ، لكن وجودهم يجعل من الكروموجين صباغاً ،إضافة إلى أن مجموعة حمض السلفونيك تجعل الصباغ ذواباً في الماء , ومجموعة الكاربوكسيل عادة تساعد الصباغ على تشكيل أصبغه مرسخة Lake Days (انظر لاحقاً) .

وقد أكد Armstrong (1885) أن الكوينون أورثو وبارا *P* & ***O*** Quinones هما ملونين واقترح أن كل المواد الملونة ذات البنية والتركيب المعروف يمكن أن تمثل عادة ببنية وتركيب الكونيون هذا يعني أنه إذا كانت البنية الكوينونية موجودة , فإن المادة سوف تكون ملونة ، وإن كانت غير موجودة فالمادة عديمة اللون . وجهة النظر هذه قد قبلت بسرعة ولكن قبل ذلك بزمن طويل تبين أن الصيغة الكوينونية لا يمكن إعطاءها لبعض المركبات الملونة مثل الـ Fulvenes . ومن المهم ملاحظة أيضاً أن كل هذه المركبات تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة Conjugated .

إن نظرية Armstrong الكوينونية كانت مفيدة ونافعة كونها تثير الكثير من الجدل حول قضية ومسألة العلاقة بين اللون والبنية . اعتقد Armstrong أن البنية الكوينونية مسؤولة عن لون نيتروفينول Nitro Phenol ولكن لم يقدم أي دليل حول هذا الاعتقاد حتى جاء Hantzsch (1906) الذي حضر كلا النوعين من الأثير .



وقد قاد Hantzsch إلى اعتقاد والذي غيّر في الفكرة بحيث قال أن البنية الكوينونية ضرورية وأساسية من أجل إنتاج اللون في المركبات الحاوية على حلقات بنزين . وبمرور الزمن بدّل Hantzsch أفكاره وآرائه حول تأثير الروابط غير المشبعة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المتبادلة على اللون , وفي عام 1919 اعتقد بأن هناك بعض العوامل الأخرى والتي تلعب دوراً . بمعنى حالة الجزيء ككل ، وبأنه لا يمكن تمثيله بصيغة ثابتة ومستقرة .

إن العلاقة بين اللون والبنية والتي درست أعلاه هي اختباريه وعملية ، ومؤخراً فقط أضيفت ووضعت بعض النقاط الرئيسية على الجانب النظري من المسألة عندما الضوء (هذا المصطلح سوف يستعمل للإشارة للأمواج الكهرو مغناطيسية لأي طول موجة) يُمتص من قبل الجزيء ، ويخضع الجزيء لمرحلة انتقال من حالة الطاقة المنخفضة إلى حالة الطاقة الأعلى .

إذا كانت $E1$ هي محتوى الطاقة الأصلي للجزيء ، و E_2 هي محتوى الطاقة الأعلى فإن $E_1 - E_2 = h\nu$: $\Delta E =$

حيث h هي ثابت بلانك Planck`s Constant و ν" هي تواتر الضوء الممتص .

إذا كان الجزيء أحادي الذرة ، فالطاقة الممتصة يمكن أن تستعمل فقط لرفع مستويات طاقة الإلكترونات وبالتالي تتغير صيغة وشكل الذرة من حالة الخمود Ground إلى الحالة المثارة excited . وإذا ما تكون الجزيء من أكثر من ذرة فإن الضوء الممتص قد يؤدي إلى تغيرات وتبدلات في الطاقة الإلكترونية : الاهتزازية أو الدورانية , وبما أن الانتقالات والتحولات الإلكترونية تترافق بكميات كبيرة من الطاقة المتصلة بالتحولات الاهتزازية والدورانية فإن ΔE تكون أكبر بالنسبة للسابق . و ν تكون أيضا أكبر (وبالتالي فإن طول الموجة يكون قصيراً) من أجل الأخير ، وعندما تكون ΔE صغيرة فإن ν تكون صغيرة وبالتالي طول الموجة يكون طويلاً .

وهكذا فالتغيرات في الحالات الإلكترونية يعطي امتصاصاً (أو انبعاثاً) في الأجزاء المنظور وما فوق البنفسجية من الطيف ، بينما التبدلات في الطاقات والقدرات الاهتزازية والدورانية يعطي امتصاصاً أو انبعاثاً في ما دون الأحمر البعيد والقريب نسبياً . وبما أننا مهتمون باللون ، فإننا سوف نعالج بشكل أساسي القسم المرئي من الطيف .

أن الإلكترون كما هو معروف يجب أن يشغل مداراً خاصاً ومنفصلاً وهكذا فإن ΔE يجب أن يكون لها قيم محددة (بالنسبة للجزئيات المستقرة فيزيائياً ، أي الجزئيات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التي لا تخضع لأي نوع من عدم التفكك) وبالتالي فإن تواتر الضوء الممتص (أو المنبعث) سوف يكون له قيماً محددة . أي أن كل قيمة سوف تترافق بخط خاص في الطيف . في الجزئيات المعقدة سوف يكون هناك عدداً كبيراً من الأوضاع المثارة الممكنة ولهذا عندما نفحص طيف الامتصاص لمركب، فإننا بذلك نتعامل مع عدد كبير من الجزئيات، وكل هذه الأوضاع والأحوال المثارة سوف يتم تقديمها وإنتاجها ضمن الشروط الصحيحة , أي أن الطيف سوف يتألف من عدد كبير من الخطوط وحيثما تكون هذه الخطوط قريبة من بعضها البعض (بسبب قيم ΔE القريبة من بعضها البعض) فإن الحزم سوف تظهر في الطيف. وهكذا فألوان طيف الامتصاص لجزئيات معقدة ومركبة سوف تظهر على شكل حزم وهذه الحزم تظهر في مناطق محددة ومعينة. وإن وجود هذه الحزم في أجزاء محددة من الطيف هو الذي يعطي دفقاً ازدياداً لـ اللون. وعملياً أول حزمة امتصاص من المركب وتسبب الانتقال من حالة الخمود إلى الحالة المثارة (الأولى) الأدنى. I.e أي الحزمة التي تحدث عند أقل تردد (تواتر) وتكون ΔE عندها الأقل (الأصغر) وليس فقط تواتر أو تردد الضوء هو ما يجب أخذه بعين الاعتبار ولكن أيضاً النظر فيما إذا كانت الانتقالات والتحولات بين مستويات القدرة المختلفة في الجزيء يمكن أن تحدث أم لا بمعنى ضرورة النظر فيما إذا كانت التنقلات والتحولات "ممنوعة" أم مسموح بها إن احتمال الانتقال متعلقة (وذات صلة عزم جزيء) ثنائي القطب للانتقال أو ما يسمى (بجزيء) ثنائي القطب الانتقالي للجزيء. إن امتصاص الضوء من قبل الجزيء يمكن أن يحدث فقط عندما عزم ثنائي القطب يتغير في ذلك الجزيء. وكلما كان الجزيء متماثلاً ومتناسقاً كلما كانت إمكانية ثنائي القطب الانتقالي أصغر وأقل . وبالتالي يكون هناك احتمالاً ضئيلاً لأن يمتص الجزيء الضوء. التقديرات والحسابات كذلك أظهرت أن كلما كان الانتقال ثنائي القطب كبيراً كلما كانت كثافة الامتصاص عظيمة بالتالي فإذا كان ذو القطبين الكهربائي يساوي الصفر، فإن الامتصاص قد يستمر بالحدوث وذلك إن كان ذو القطبين المغناطيسي للانتقال لا يساوي الصفر ولكن امتصاص الضوء في هذه الحالة يكون عادة ضعيفاً.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن إنتاج وتقديم أية مجموعة إلى داخل الجزيء الذي يخفض ويقلل التناسق والتماثل سوف يزيد بالتالي ذو القطبين الانتقالي وبالتالي يزيد من كثافة الامتصاص في نفس الوقت قد تنتج مسارات رنينية وبالتالي فالتغيير لا يطرأ فقط على كثافة الامتصاص (بسبب الزيادة في ثنائي القطب الانتقالي) بل هناك أيضاً تغيراً وتبدلاً للحزمة نحو أطول موجة (أنظر أدناه) .

وكما هو معروف فإن هناك اختلافاً واضحاً وهاماً بين نظريات V.B و M.O من حيث أن الأولى تعالج بشكل زوجي (بشكل ديأزتي) ، بينما الأخيرة "تعالج" ويتم التعامل معها بشكل إفرادي. وهذا قد أدى إلى بعض الاختلاف في نظرية امتصاص الضوء ، وعلى الرغم من ذلك هناك أرضية مشتركة بين كلتا النظريتين (V.B) و (M.O) . وحسب نظرية V.B الإلكترونات الاهتزازية في الجزيء تسمح بامتصاص الضوء من قبل المادة ، وعندما يتم امتصاص الضوء من قبل الجزيء ، فإن هناك تذبذباً محرضا لأزواج الإلكترونات (في روابط) وذلك من خلال طول الجزيء . وقد افترض كل من Calvin و Mullikeu أن الإلكترونات تتذبذب في حالة الخمود للجزيء ، إن ميزة وصفة هذه الاهتزازات تكون نفس تلك الاهتزازات المحرضة في الحالة المثارة. وعندما يرفع الجزيء إلى حالته المثارة الأولى، فإن طيف الامتصاص المطابق والمماثل لهذا سوف يكون تواتراً أقل. وإذا ما رُفع الجزيء إلى حالته المثارة الثانية، فإن متسع الذبذبة للإلكترونات المتذبذبة يزداد، بعد ذلك حزمة الامتصاص الثانية سوف تظهر، بالنسبة للجزيء الطويل الذي له حزمة امتصاصية ذات تواتر منخفض، فإن استبدالات الإلكترون يجب أن تكون صغيرة مقارنة مع أبعاد الجزيء، وبالتالي الحالتين المثارتين الأولى تحدث بالقرب من بعضهما البعض. إذا كان تواتر حزمة الامتصاص عالياً نسبياً للجزيء القصير، فإن الإحلالات الإلكترونية هي وبشكل فعال، تلك في البني والتراكيب الرنانة (انظر لاحقاً) وبالتالي فإن الحالتين المثارتين تنفصلا بشكل واسع. إن امتصاص الضوء يرفع الجزيء من حالة الخمود إلى الحالة المثارة (إلكترونيا) والتباين والاختلاف في الطاقة بين كلتا الحالتين سوف يحدد ويعين تواتر الضوء الممتص. وإن كان الجزيء متماثلاً ومتناسقاً أم لا، فإن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاهتزازات للأزواج الإلكترونية تؤدي إلى ذرات ثنائية القطب متغيرة ومتبدلة وهكذا العزم ثنائي القطب المتبدل يكون موجوداً في كلا الحالتين المثارة والخامدة. وقد أظهرت التجارب والاختبارات أن سهولة (يسر) الإشارة للمجموعات التالية هو كالتالي :

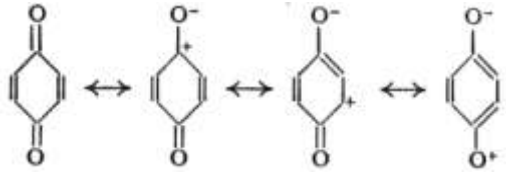
$$N{=}O > C{=}S > N{=}N > C{=}O > C{=}N > C{=}C$$

وهكذا فإن اللون وبسبب وجود واحد من هذه المجموعات، سوف يكون غامقاً من اليمين إلى اليسار. كلما كان الاختلاف والتباين في الطاقة صغيراً بين الحالات المثارة والخامدة، كلما التواتر منخفضاً، وكان طور الموجة أكبر للضوء الممتص. إن أي شيء يمكن أن يخفض ΔE سوف يحل بالتالي محل الحزم باتجاه أو نحو أطوال موجبة طويلة. وقد تبين أن الرنين بين البني والتراكيب المشحونة يسهم بشكل أكبر في الحالة المثارة أكثر من الحالة الخامدة، إن قدرة وطاقة الأول سوف أخفض ودون طاقة الأخير. وهكذا وبشكل عام، كلما كان اللون عميقاً كلما كان الرنين عظمياً وكبيراً بين الصيغ والأشكال المشونة المتعددة. وقد كان (Bury) هو أول من أشار إلى أن الكثير من الأصبغة يمكن تمثيلها بخليط كربوني بترولي (مختلط الأصل) رنيني. كانت المجوعات السابقة أعلاه غير المشبعة $(N=O, etc)$ تُستقطب بسهولة بمعنى أنها تقدم وتنتج بني وتراكيب مشحونة في الحالة المثالة ، وبالتالي فإن وجودها في الجزيء يميل إلى إنتاج اللون. لنأخذ الآن بعين الاعتبار البنزين نجد أن تراكيبها وبنياتها المشحونة تسهم وبشكل ضئيل نسبياً في الحالات المثارة والخامدة، وهكذا فالبنزين يمتص فقط في ما فوق البنفسجي ويكون الامتصاص ضعيفاً نسبياً في الحالات المثارة والخامدة، وهكذا فالبنزين يمتص فقط في ما فوق البنفسجي ويكون الامتصاص ضعيفاً بسبب تماثل وتناسق الجزيء. في النيترو بنزين يكون إسهام البني والتراكيب المشحونة أكبر منه في البنزين وبالتالي فإن حزمة الامتصاص تتحول وتتغير إلى أطوال موجبة أطول (زرقاء) وتنتج بالتالي لوناً أصفر شاحباً (والذي هو اللون المكمل والمتمم للحزمة الزرقاء) إن كثافة الامتصاص تزداد أيضاً بسبب الخسارة والنقص في التماثل

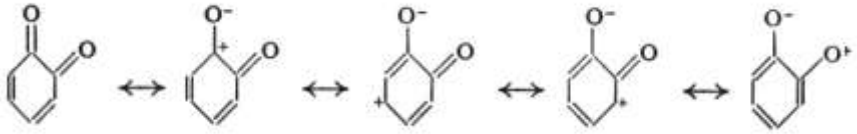
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والتجانس . وفي بارا نيترو أنيلين ما يزال هناك أيضاً إسهام أكبر للبني والتراكيب المشحونة ولهذا فإن اللون يكون أغمق (أحمر – برتقالي) وما يزال كذلك أكثر كثافة .

إن لون الكونيون قد يعبر عنه بواسطة الرنين بين البني والتراكيب المشحونة .



وهناك أيضاً بني وتراكيب رنانة من أجل *O*-benzo quinone



وهكذا كل المركبات التي يمكن تمثيلها كبنية وتركيب كوينونية (أورثو أو بارا) يحتمل أن تكون ملونة كذلك ، بما أن عدد البني والتراكيب الرنانة هو أكبر بالنسبة لمركب أورثو منها بالنسبة لمركب بارا فإن الأول سوف يكون غامق اللون (كوينون أورثو يكون أحمر وكوينون بارا يكون أصفر اللون) .

ولننظر الآن في أمينو أزو بنزين ، وهو مختلط هجين الأصلي رنان لعدد من البني والتراكيب الرنانة والتي سوف نأخذ بعين الاعتبار اثنين منها وهما :

يكون الأمينو أزو بنزين أصفر اللون ، وفقط بنية مشحونة واحدة تكون ذات إسهام وتأثير على الرنين . في محلول الحمض ، يوجد الأمينو أزو بنزين كهجين رنيني حسب التالي :

ويكون هذا بنفسجي اللون، ودرجة العمق في اللون تكون بسبب حقيقة أنه فقط البني المشحونة تسهم في الهجين الرنيني. ونورد هنا مثالاً حيث تعطي إضافة الحمض تأثيراً bathochromic أكبر من ذلك التأثير الذي سببته إضافة auxchrome . مما سبق نستنتج أن المجموعات الصبغية Chromophoric

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

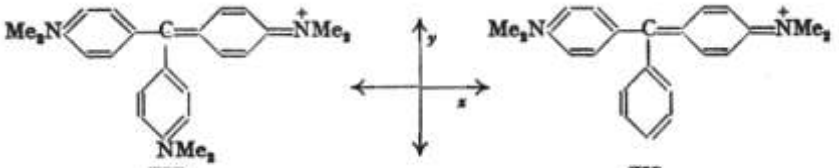
Groups تعطي وفقاً لإمكانية واحتمالية اللون وذلك بتقديم وإنتاج إمكانية الرنين والتي تتضمن وتشتمل البني والتراكيب المشحونة. إن الـ Auxochromes (الذرات المفتاح والتي لوحدها تملك زوجاً من الإلكترونات) تغير وتبدل لون الـ Chromogen وذلك عن طريق تعزيز الرنين أو بواسطة إنتاج أشكال وصيغ جديدة تتضمن وتشتمل على فصل الشحنة .

كلما كانت الرابطة في الجزيء طويلة كلما كان اللون غامقاً . إن ارتباط واتصال المجموعات الصبغية كذلك يجعل اللون غامقاً وقد أوضح لويس وكالفن أن تأثير الرابطة يكون بسبب الزيادة في عدد الإلكترونات الموجودة في حالة الاهتزاز.

كذلك عندما يحتوي نظام الربط على ذرات مثل N , O , S وبعد ذلك يكون تواتر وتردد الامتصاص أكثر انخفاضاً من ذلك التردد لمركب الكربون المتصل المطابق فمثلاً : تواتر الامتصاص لـ (II) يكون أدنى من (I) , لأن II له شحنة وهو أقل تجانساً وتماثلاً من (I) . بالإضافة إلى أنه كلما كان بالإمكان جعل الذرات مستقرة على الذرات الطرفية النهائية كلما كان طول الموجة للضوء الممتص طويلاً

(I) (II)

مما تقدم يتوقع للرنين بين عدد كبير متزايد من البني والتراكيب الرنينية أن يعمق اللون خذ على سبيل المثال اللون البنفسجي البلوري (III) وأخضر المالخيت:



(III) (IV)

إن (III) له عدد كبير من البني والتراكيب الرنينية أكثر من (IV)، ومع ذلك فإن لون الأخير يكون أغمق من لون الأول (السابق) , في (III) الشحنة على كل ذرة (N) تكون تقريباً ثلثي تلك الموجودة على كل (N) في (IV) .

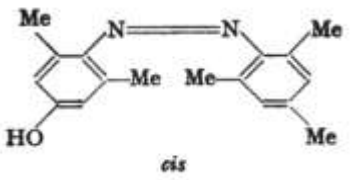
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لذلك فالشحنة التي تهاجر في (III) تكون أصغر من تلك في (IV) وبالتالي فإن تواتر الامتصاص (III) يكون أعلى (أو أن طول الموجة يكون أقصر) من تلك (IV) .

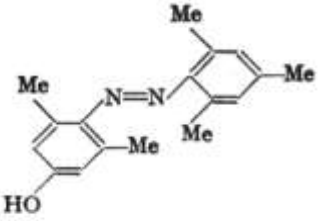
هناك ، أيضاً عاملاً آخر، فعندما يكون للجزيء نظام وصل واتحاد ممتد في اتجاهين يكون هناك محوران بصريان , بمعنى أن الامتصاص سوف يحرض للوصول إلى مرحلة الإثارة بطاقات وقدرات مختلفة وبالتالي إلى حزم امتصاص ذات تردد وتواتر مختلف .

وقد ربط كل من لويس وكالفن الحزمة ذات التوتر الأقل بالمحور الأطول في الجزيء وهذا يُسمى أو يدعى بحزمة -X والحزمة المطابقة للمحور عند زوايا صحيحة وللمحور الأساسي الرئيسي تدعى بالحزمة -Y . وبشكل عام المحور X للجزيء يمكن أن يحدد ويعين بسهولة من الصيغة والتشكيل البنيوي التركيبي إن (IV) له حزم−X و−Y ولكن (III) لها فقط حزمة واحدة (المحاور -Y و X في III تكون متطابقة ومتماثلة) . بالإضافة إلى أنه إذا كان كل محور يعمل بشكل منفصل ومستقبل فإن الحزم −X لكل من (III و IV) يجب أن تكون تقريباً بنفس طول الموجة. وهذا ما وجد أيضاً عملياً . ولكن (IV) لها أيضاً حزمة امتصاص −Y وإن وجود هذه الحزمة ، هو الذي يجعل اللون لـ (IV) مختلفاً عن لون حزمة (III) .

العامل الآخر الذي يلعب دوراً في اللون هو عامل الستيريك Steric Factor وقد حضر Brode et al الصيغ Cis و Trans من مركب هيدروكسي آزو فينول:



cis



trans

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن صيغة Trans تكون ملونة بينما تكون صيغة Cis عديمة اللون ، الأول يمكن أن يتحمل الرنين أو يخضع للرنين ، ولكن في الأخير يكون هناك منع لـ Planar configuration وذلك بسبب التأثير الحيزي Spatial Effect لمجموعات الميثيل أورثو , وبالتالي فإن الرنين سوف يُعاق ولكن يكون هناك لون (هذا مثال عن المنع الستيريك للرنين) . إن صيغة Cis عديمة اللون عند التوقف تتبدل إلى صيغة trans الملونة . ومن المهم لفت النظر، في هذا السياق، إن اضمحلال اللون، مع أصبغه أزو قد يكون على الأقل بسبب التحول والتغير من صيغة trans إلى cis

وبشكل عام عندما يتم ربط واتحاد جزئيين مقترنتين R و S برابطة مفردة ، فإن الطيف الإلكتروني يعتمد وبشكل كبير على الاتحاد في المستوى بين كلا الجزأين إذا كانت كل من R وS واقعتين في مستويين Perpendicular مشتركين، فإن طيف الجزيء يكون مشابهاً للطيف المضاف لـ RH و SH . بالإضافة إلى أنه في مثل هذا الجزيء تنخفض وتقل الشدة والقوة لحزمة الامتصاص. وذلك بزيادة التشوه والالتواء الستيريكي Steric Distortion الواقع في نفس المستوى .

هناك أيضاً، العديد من الحالات حيث يبقى تواتر الحزمة ثابتاً غير متغير أو أنه يتحول لأحد الاتجاهات وذلك عندما يتشوه الجزيء . والآن لنأخذ بعين الاعتبار مسألة امتصاص الضوء حسب رأي ووجهة نظر M.O . في نظرية M.O الذرة أو الجزيء يثار وذلك عندما ينتقل إلكترون واحد من مدار ذو طاقة منخفضة إلى مدار ذو طاقة مرتفعة. مثل هذه التنقلات يمكن أن تحدث فقط بين المدارات المسموح بها. في الذرات ، والتنقلات المسموح بها هي: $S\leftrightarrow P$ ، $P\leftrightarrow d$ ... الخ ، بيما S↔S ممنوعة . في الجزئيات في وضع g يجب أن يتحرك باتجاه الوضع u أو بالعكس . التحولات $V\leftrightarrow V$ و $g\leftrightarrow g$ ممنوعة وغير مسموح بها .

إن الجزيء غير المتماثل في الحالة الخامدة له عزم ذو قطبين , وعزم ذو القطبين سوف يتغير عادة وذلك إذا ما تغيرت المسافات ما بين النوى. إن امتصاص الضوء يزيد سعة الذبذبة. ومن جهة أخرى، الجزيء المتماثل لن يكون له عزم ذو قطبين، ولكن واحداً يمكن توليده في الحالة المثارة. في الجزيء ثنائي الذرة تحول

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إلكترون ما من مدار الوصل إلى المدار المطابق المضاد للترابط هو دائماً تحول وانتقال مسموح به .

لنتأمل الآن جزيء الهيدروجين. إن زوج الإلكترون في وصلة γ يمكن إثارته وتحريضه، والإثارة يمكن أن التأثير بها عن طريق امتصاص الضوء فمثلاً لجزيء الهيدروجين في الحالة الخامدة الشكل (Ia) يمكن رفعة إلى حالته المثارة الأولى الشكل (Ib) في الحالة الخامدة، لدينا مدار (γg) (مدار ترابطي) وفي الحالة المثارة الأولى لدينا إلكترون واحد في مدار (γg) والإلكترون الآخر في مدار (γu). إن امتصاص الضوء وبالكمية المطلوبة من الطاقة يمكن أن يحول وينتقل إلكتروناً واحداً من إلى مدار γu) (وهذا تحول وانتقال مسموح به) .

إن كمية الطاقة اللازمة لرفع إلكترون واحد من مداره γg إلى مداره γu) كبيرة وضخمة بمعنى أن التواتر للضوء الساقط يجب أن يكون مرتفعاً وعالياً وكذلك الأمر بالنسبة لطول الموجة التي يجب أن تكون قصيرة جداً. وهكذا فجزيء الهيدروجين يمتص في ما فوق البنفسجي (مع ملاحظة أننا لم نأخذ بعين الاعتبار الطيف الاهتزازي والدوراني) .

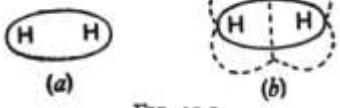


FIG. 31.1.

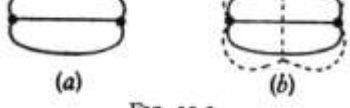


FIG. 31.2.

جزيء الإيتلين في حالته الخامدة له بالإضافة إلى الرابطة 6 ، مدار ترابطي πu (الشكل $2a$) ، وفي الحالة المثارة الأولى المدار المضاد للرباط MG (الشكل 25) والذي فيه إلكترون واحد قد أثير (وهذا تحول وانتقال مسموح به) وبما أنه يتطلب طاقة أقل من إلكترون 6 وذلك من أجل إثارة إلكترون π ، إن طول الوجه للضوء الممتص اللازم لرفع إلكترون واحد من مدار πu إلى مدار πg سوف تكون أطول بمعنى أن طيف الامتصاص للإيتلين سوف يكون في نطاق طول الموجة الأطول (أكثر منه بالنسبة للهيدروجين) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في مركب يحتوي على روابط مضاعفة منفصلة ، حزمة الامتصاص لها تقريباً نفس التواتر الذي تملكه رابطة مضاعفة واحدة، ولكن الشدة والقوة تكون أكبر، وفي مركب يحتوي على رابطتين متصلتين هناك علاقة ارتباط بينهما، فإنه يكون لدينا روابط delocalized . ولنتأمل الآن الحالة البسيطة للبوتادين (الشكل 4- I) حيث (*d*) تمثل الجزيء في حالة الخمود , (*e*) و (*f*) تمثلان الحالات المثارة باعتبار أن (*f*) هي الحالة الأعلى. إن إثارة البوتادين لذلك يمكن أن تسبب وتؤدي إلى تحول إلكترون واحد من (*b*) إلى (*e*) أو (*f*) أو واحداً من (*c*) إلى (*e*) أو (*f*) إن حدث كل هذا، فإن أربع حزم امتصاص سوف تنتج . التقدير والحساب أظهر أن اختلاف الطاقة والقدرة بين (*c*) و(*e*) يكون أدنى من أي تباين لأي تحول آخر (ومن الواجب الملاحظة أن هذا التحول يكون من المستوى الأعلى للحالة الخامدة إلى المستوى الأدنى للحالة المثارة (انظر كذلك أدناه) . وهكذا فعندما يمتص البوتادين الضوء (بطول الموجة المطلوب) فإن حزمة الامتصاص ذات طول الموجة الأطول ينطبق ويتماثل مع إثارة إلكترون واحد من (c) إلى (e) والحزم الأخرى ذات طول الموجة الأقصر تنطبق وتتماثل مع التحولات والتنقلات الأخرى.

وفي نظام الربط والوصل الحاوي على الإلكترون $2n$-π هناك مدارات nترابطية ومدارات n للربط التقديرات والعمل التجريبي أوضحا أنه كلما ازدادت الرابطة والديأزة ، كلما انخفض الاختلاف في الطاقة بين المدارات π المشغولة بشكل عامل والمدارات π غير المشغولة والمنخفضة.

وهكذا، فكلما امتدد واتسع الديأزة كلما ازداد طول الموجة لحزمة الامتصاص، وعندما تصل إلى الجزء والقسم المنظور من الطيف، فاللون سوف يظهر في المركب فمثلاً في الـ Polyenes $CH_3.(CH=CH)_n.CH_3$ عندما تكون $n = 6$ فإن حزمة الامتصاص تحدث في النطاق الأزرق وبالتالي فالمركب يكون أصفر اللون (لون مكمل ومتتم) وهكذا فرابطة الديأزة المتزايد تعمّق اللون وهذا التأثير يعطي تفسيراً لقاعدة Nietzke مثلاً: عندما حلقات البنزين تستبدل بنفتالين فإن الديأزة يتسع ويمتد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وعلى الرغم من أنها تتطلب دوماً طاقة أقل لنقل وتحول الكترونات -π أكثر من إلكترونات -6 من مدار إلى آخر ومع هذا كل الإلكترونات π لا تنتقل بنفس السهولة . الطاقة اللازمة تعتمد على طبيعة الذرات المحتواة في M.O .

والآن لنتأمل البنزين ، إنه جزيء متناسق ومتماثل، كل ذرات الكربون تحمل شحنات متساوية من التناسق والتماثل. وهكذا فالبنزين ليس له انتقال تحول ثنائي القطب وبالتالي لا يتوقع أن يمتص الضوء. ولكنه عملياً أظهر امتصاصاً ضعيفاً وقليلاً في ما فوق البنفسجي (إلكترون واحد يمر من (II) أو (III) إلى (IV) أو (V) , عندما تقدم مجموعة النيترو إلى حلقة البنزين، فإن الجزيء لم يعد متناسقاً ومتماثلاً، مجموعة النيترو تقترن وتتصل ببقية الجزيء وذرات الكربون لم تعد كالسابق مشحونة بشكل متساوي , النيترو بنزين له عزم ثنائي القطب وبالتالي انتقال وتحول ثنائي القطب كبير وعظيم. وبالتالي يُتوقع روابط امتصاص قوية بالإضافة إلى أنه وبسبب الارتباط والديأزة الممتد والمتسع ينخفض الاختلاف والتباين في الطاقة بين المدارات المشغولة العالية والمدارات غير المشغولة المنخفضة وبالتالي فإن حزمة الامتصاص سوف يكون لها طول موجة أطول من تلك بالنسبة للبنزين . وفعلياً تحدث في المنطقة الزرقاء ويكون بالتالي النيترو بنزين أصفر اللون

– في الأنيلين Aniline الزوج الأيوني على ذرة النيتروجين يصبح مقترناً ومتصلاً مع الحلقة ويصبح الجزيء الآن ذو عزم ثنائي القطب وبالتالي ذو انتقال وتحول ثنائي القطب. وفي نفس الوقت حزمة الامتصاص للأنيلين لها طول موجة أطول من تلك بالنسبة للبنزين. وطيف الامتصاص للأنيلين في محلول حمض يكون على الغالب نفسه بالنسبة للبنزين. وهذا بسبب أن الزوج الأيوني قد أزيل وأبعد عن الديأزة بواسطة التوافق والترتيب مع البروتون .

في بارا نيترو أنيلين يكون الديأزة أكثر امتداداً واتساعاً من كل من نيترو بنزين والأنيلين وفصل الشحنة يكون كبيراً وكذلك الأمر بالنسبة لطول الموجة للضوء الممتص حيث تكون طويلة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وبشكل عام، أية مجموعة والتي ترتبط وتقترن بحلقة البنزين سوف تغير تواتر الضوء الممتص إلى أطوال موجية أطول (في هذا السياق تتصرف auxochromes مثل الصبغيات chromophores). وهكذا فمن أجل مركب يعمل عمل الصباغ، من الضروري للجزيء أن يكون له عزم ذو قطبية كبير وضخم ومتبدل قدر الإمكان، وهذا قد يتحقق بوجود اثنين أو أكثر من المجموعات القطبية والتي تكون منفصلة قدر الإمكان ولكنها متصلة بواسطة نظام ديأزة واتصال .

الجذور الحرة تكون عادة ملونة وهذا لأن ΔE تكون صغيرة .

إن مدخل V.B الرنيني عن اللون مقنع ومرخي من وجهة نظر نوعية ولكن تبدو طريقة M.O واعدة أكثر من وجهة نظر كمية ومن الممكن الآن حساب امتصاص الضوء ذو الجزئيات المتعددة، وقد تم التوصل إلى اتفاق جيد وحسن بين القيم المحسوبة والقيم الملاحظة .

تسمية ومصطلحات الأصبغة : Nomenclature of Dyes

ليس هناك تسمية نظامية للأصبغة , العديد من الأصبغة لها أسماء أطلقها عليها المصنعون ولذا فمن العادي أن نجد صباغاً ما بأسماء متعددة وعادة كل صباغ له أسماء (أو اسم تجاري) والتدرج اللوني يشار إليه بالأحرف فمثلاً : Y أو G = أصفر، O = برتقالي، R = أحمر، B = أزرق ، أحياناً يعاد الحرف , ورقم الأحرف تشير على شدة وقوة اللون مثلاً، بنفسجي المثيل B 6، هو لون أرجواني غامق جداً (قريب من الأزرق) . أحياناً الأحرف لها معاني أخرى مثل أزرق إليزارين D ، حيث تعني D هنا أن هذا الصباغ يلون القطن مباشرة direct ، الفوشين S حيث تشير S إلى أن الصباغ هو حمضي . والحرف F يستعمل أحياناً للدلالة على أن الصباغ ثابت Fast في الضوء . ولتجنب الصعوبة في اختيار تسمية منتظمة وموحدة، اقترحت Society of Dyers and colorists دليلاً للألوان والذي يتحدد فيه كل صباغ ورقمه اللوني الخاص به .

تصنيف الأصبغة : Classification of Dyes

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصنّف الأصبغة حسب تكوينها وتركيبها الكيماوي , أو حسب استعمالهم على النسيج , إن التصنيف الأول ذو قيمة نظرية بالنسبة للكيميائي ولكنها أقل أهمية بالنسبة للصبّاغ والذي يكون مهتماً بشكل أساسي بتفاعل الصباغ مع القماش أوالنسيج أو الألياف المراد صبغها .

التصنيف الكيميائي : Chemical Classification

إن التكوين والتركيب الكيميائي للأصبغة متنوع جداً بحيث أنه من الصعب تصنيفها إلى مجموعات متمايزة , إلا أن التصنيف التالي هو المستعمل في هذا الكتاب، في بعض الحالات صباغاً ما يمكن أن يوضع في مجموعة معينة أو أخرى.

1 . أصبغة النيترو , 2 . أصبغة النيتروزو , 3 . أصبغة الآزو , 4 . أصبغة ثنائي فينيل ميثان , 5 . أصبغة ثلاثي فينيل ميثان ,6 . أصبغة الكانزين Xanthen , 7 . أصبغة ثنائي فينيل أمين , 8 . الأصبغة الحلقية المتجانسة , 9 . أصبغة الحوض , 10. أصبغة الأنثرا كوينويد , 11 . أصبغة الكبريت , 12 . أصبغة الفاثالوسيانين

تصنيف الأصبغة حسب الاستعمال :

Classification According to Application

1 -أصبغة الحمض : Acid Dyes

هي أملاح الصوديوم لحموض السلفونيك والنيتروفينولات، وهذه الأصبغة تصبغ الأنسجة والأقمشة الحيوانية مباشرة ولكن ليس النباتية بحيث أنها تستعمل بشكل واسع على الحرير والصوف .

2 -أصبغة القاعدة : Basic Dyes

وهي أملاح الأسس (القواعد) الملونة مع حمض هيدروكلور أو كلور الزنك. وهذه الأصبغة تستعمل على الأنسجة الحيوانية مباشرة وكذلك النباتية التي رسخ لونها بواسطة حامض التنيك , وهي تستعمل غالباً على القطن والحرير.

3 -الأصبغة المباشرة Direct Dyes (substantive dyes) :

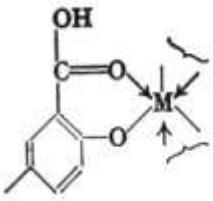
(الأصبغة المباشرة التي لا تحتاج إلى مرسخ) وهي تصبغ الأنسجة (الألياف) الحيوانية والنباتية مباشرة .

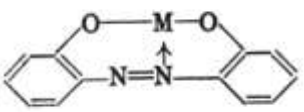
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

4 ⊢الأصبغة المرسخة Mordant Dyes (*adjective dyes*)

وهي لا تصبغ الألياف النباتية والحيوانية مباشرة ، ولكنها تحتاج إلى مرسخ فإذا كان الصباغ حمضي، فإن المرسخ يجب أن يكون قاعدياً , وإذا كان الصباغ قاعدي فالمرسخ يجب أن يكون حمضي . ومن أجل الأصبغة الحمضية، المرسخات تكون هيدروكسيد معدني ، ومن أجل الأصبغة القاعدية ، المرسخ المستعمل عادة يكون حمض التانيك . **وحمض التانيك** : مزيج من المواد العضوية الدابغة يوجد في أوراق البلوط والشاي وغيرها وهو مسحوق لا بلوري ذو لون أصفر فاتح يذوب في الماء والغليسرين يستعمل في دباغة الجلود وكمرسخ للون أثناء الصباغة وكمطهر في الطب. بالنسبة للترسيخ المعدني يغمس ويغمر النسيج في محلول من ملح معدني وال$ (الألياف) المحشو (المطبق) بعد ذلك يغمر في محلول من الصباغ، وهذا يعطي ويؤدي إلى صبغ مرسخ ملون غير ذواب والذي تكون ثابتة عند الغسيل. بالنسبة للترسيخ بالثانية، يغمر النسيج في مغطس تانين، ولكن بما أن الأصبغة المرسخة تكون غامقة وتميل لأن تكون أصباغ غير ثابتة، فإن هذا يؤدي إلى أصبغة مرسخة غير ذوابة ولامعة أكثر.

إن لون الصبغ المرسخ يعتمد على المعدن المستعمل وأكثر المعادن المستعملة هي الكروم، الألمنيوم، الحديد والتصدير. يعتقد أن تكون المرسخات الصبغية مركبات معقدة داخلياً (مركبات شيلاتية) تتشكل بين المعد والصباغ. إن غالبية ومعظم الأصبغة المرسخة يعود الفضل في ميزاتها النوعية إلى وجود مجموعة هيدروكسيل . ويبدو أن الأصبغة الحاوية على مجموعة هيدروكسيل واحدة سوف تكون مرسخة إن كانت مجموعة الهيدروكسيل هذه أورثو بالنسبة لكاربوكسيل، أو نيتروزو، أو أزو , أو مجموعة إيمينو imino مثل :





Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الكروم ، الألمنيوم، والحديد عادة ما تشكل مركبات معقدة داخلياً (مركبات شيلاتية) حاوية على ثلاثة جزئيات صباغية، ومن المهم ملاحظة أن مجموعة حمض السلفونيك لا يمكن أن تشكل صبغ مرسخ .

5 -أصبغة الحوض : Vat Dyes

هذه الأصبغة تكون غير ذوابة في الماء، ولكنها تختزل بواسطة هيبوسلفيت الصوديوم القلوي (ثنائي ثيونات dithionate) إلى مركبات ذوابة في القلوي والتي تعود لتتأكسد ثانية وبسهولة إلى صباغ . هذه المركبات المختزلة تكون أحياناً بيضاء أو عديمة اللون ولذلك تدعى بالمركبات leuco . وهي تصبغ كل من الأنسجة الحيوانية والنباتية مباشرة. غالباً ما تستعمل أصبغة الحوض على الأنسجة القطنية .

6 -الأصبغة المتأصلة (المظهرة) : Ingrain or Developed Dyes

ويظهر لونها في النسيج وهي تقسم إلى ثلاثة مجموعات :

I- ice- colour :

عادة ما تستعمل على الأنسجة القطنية وذلك بواسطة غمر النسيج في المكون الثانوي (الفينول أو الأمين) لأصبغة الآزو ويكون تظهير الصباغ بواسطة الغمر في محلول ملح "diazonium" إن إطلاق اسم ice-clours كان بسبب أن الديأزة والتقارن يتمان عند درجات حرارة منخفضة .

II- إن صباغ القطن المباشر والحاوي على مجموعة أمينو حرة يستعمل على النسيج ويتعرض لعملية ديأزة وذلك بغمسه في محلول حمض النيتروز، وتتبع بغمره في محلول من مكون ثانوي (فينول أو أمين) وعندئذٍ يتم إنتاج وتقديم صباغ الآزو .

III- أسود الأنيلين Aniline- Black :

يتم إنتاجه بواسطة أكسدة هيدرو كلور الأنيلين ، إما بأكسدة القماش المشرب بملح الأمين ، أو بتسخين القماش بمحلول من هيدرو كلور الأنيلين الحاوي على عامل أكسدة (كلورات البوتاسيوم وأملاح الفاناديوم كوسيط) .

7 -أصبغة الكبريت : Sulphur Dyes

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هي الأصبغة الحاوية على الكبريت وتكون ذوابة في كبريت الصوديوم المائي، وتستعمل بشكل شامل وواسع من أجل الأنسجة النباتية ، ويتم توليد الصباغ في النسيج بواسطة الأكسدة في الجو أو بواسطة الأكسدة بثاني كرومات البوتاسيوم المائية المخففة .

8 -أصبغة الرايون : Rayon Dyes

إن رايون الفسكوز وحرير أكسيد النحاس النشادري يمكن صباغته بالطريقة العادية بينما رايون الأستيات يتطلب أصبغة وتقنيات خاصة أيضاً.

9- الأصبغة العضوية : Organic Dyes

هذه الأصبغة ليست أصبغة من حيث أنها تصبغ الأنسجة ولكنها مواداً صلبة والتي عادة تكون غير ذوابة في الماء وتستعمل من أجل تلوين الدهان والورنيش بعض الأصبغة قد حضرت لتكون ذوابة في الماء وبعد ذلك تستعمل كأصبغة مثل أصبغة الـ Phthalo cyanine .

نظرية الصباغة : Theory of Dyeing

من الواضح أن نظرية الصباغة تعتمد على طبيعة كل من النسيج والصباغ ، الألياف النسيجية تقسم إلى ثلاث مجموعات : نباتية وحيوانية وتركيبية .

الألياف النباتية هي : الألياف السيليلوزية مثل : القطن والكتان والقنب والجوت.

الألياف الحيوانية هي : الألياف البروتينية مثل: الصوف الحرير والجلد .

الألياف الصناعية والتركيبية : مثل الرايون (نموذج السيليلوز) والنايلون (نموذج البروتين) .

إن صور أشعة X تظهر وتوضح أن الألياف النسيجية تتركب من سلسلة طويلة من الجزئيات والموجودة كمادة غير متبلورة حاوية على مناطق بلورية والمعروفة باسم: أيون غروي Crystallites or micelles . تتألف هذه الجزيئات الغروية من سلسلة طويلة ترتب وتنظم بشكل موازي لبعضها البعض وتعلق ببعضها بواسطة القوى البلورية العادية، وفي حالة الصوف يكون التماسك بواسطة الترابط الإسهامي بخطوط متقاطعة بين السلاسل . إن نهايات وأطراف الأيونات الغروية غير محددة ومعرفة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بشكل واضح ولكنها تندمج عادة إلى غير المتبلورة من نفس التركيب الكيماوي للأيون الغروي ، على الرغم من أنها ليست مرتبة ومنظمة في نموذج ونمط محدد ومنسق وهكذا فالليف يتألف من عدد من الأيونات الغروية المرتبطة مع بعضها البعض بواسطة أجزاء غير متبلورة. عندما يوضع الليف في الماء، فإنه ينتفخ وذلك بسبب الضغط التناضحي (الإنتشاري) المتطور داخلياً. وقد أظهر (باستعمال دراسات أشعة X) أن الانتفاخ يحدث في الأجزاء غير المتبلورة معطية بذلك فتحات وفوهات مفتوحة ضخمة بحيث تسمح بمرور وتغلغل جزئيات الصباغ . ووفقاً لإحدى نظريات الصباغ، فإن جزئيات الصباغ تدخل الليف بواسطة الإنتشار عبر هذه الفوهات، وبعد ذلك عبر القنوات الموازية في أجزاء الأيونات االغروية .

في الأنسجة والألياف السيليلوزية تم اقتراح أن جزيء الصباغ يكون منسقاً ومرتباً بشكل موازي لسلسلة الأيون الغروي وبأنه يربط بواسطة رابطة هيدروجين وبما أن رابطة الهيدروجين ليست قوية جداً، فمن الضروري وجود جزيء صباغي طويل وذلك من أجل الحصول على عدد من نقاط الاتصال والترابط بواسطة رابطة الهيدروجين. وعندما يصبح جزيء الصباغ طويلاً فإنه يصبح أقل ذوبانية وليس من السهل حله وإذابته ، بمعنى أنه يصبح ثابتاً عند الغسيل . ومن جهة أخرى إن أصبح جزيء الصباغ كبيراً وضخماً جداً فإنه يصبح غير ذواباً للغاية كي يستعمل في حالات مماثلة كهذه ، يمكن جعله ذواباً بواسطة الاختزال وبعد ذلك إعادة التوليد بواسطة الأكسدة وبذلك يمكن إعطاءه صباغاً ثابتاً جداً كونه غير ذواب بشكل عالي جداً. بالإضافة إلى أنه بالنسبة للسيليلوز فإن شكل الصباغ يجب أن يكون خطياً ومستقيماً ومستوياً . وهكذا مع أصبغة الآزو، الشكل Cis والذي لا يعتبر خطياً ولا مستوياً لا يمكن أن يصف وينسق نفسه بشكل موازي لسلاسل الأيونات الغروية .

الألياف البروتينية تحتوي على مجموعات كاربوكسيل الأمينو الحرة ، في المحلول الحمضي مجموعة كاربوكسيل تكون مفككة ويتم إنتاج وتقديم أيون $-NH_3^+$ المشحون. هذه الأيونات مسؤولة عن جذب أيونات الصباغ لتشكيل الأملاح . في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المحلول الملحي، يكون أيون الكاربوكسيليت CO_2^- هو الأيون الموجود وهذا يكون مسؤولاً عن جذب كاتيون الصباغ لتشكيل الملح .

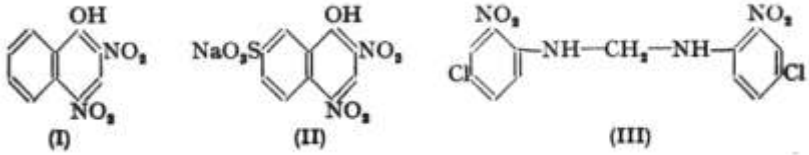
أصبغة النيترو : Nitro Dyes

هذه الأصبغة تحتوي على مجموعة النيترو كـ Chromophore ومجموعة هيدروكسيل عادة كـ auxochrome . إن أبسط أصبغة النيترو هو حمض البيكريك Picric وقد حُضّر لأول مرة من قبل Woulfe (1771م) الذي لاحظ قدرته وطاقته لصباغة الحرير بالأصفر اللامع ولكن اللون يكون غير ثابت . حمض البيكريك فعلياً هو الصباغ التركيبي الأول وقد كان Perkin أول من أوجد وأسس صناعة صباغ قطران الفحم الحجري التركيبي .

أصفر مارتيوس Mortius Yellow (أصفر مانشيستر *Manchester yellow*) : هو 2 :4 ثنائي نيترو -I– نفتول وقد تم تحضيره بواسطة نيترة I – نفتول –2 :4 حمض ثاني السلفونيك (حمض البيكريك) وقد استعمل كملح صوديوم أو كالسيوم أو أمونيوم ولكنه غير ثابت ويتصعد بسهولة من النسيج .

ولذلك تم استبداله بـ أصفر النفتول S (Caros 1879) وهو 2: 4 ثنائي نيترو -I– نفتول –7- حمض سلفونيك (ملح البوتاسيوم أو الصوديوم II) .

وهذا المركب هو أهم مادة صباغ نيترو ويحضر الآن بواسطة نترجة 1– نفتول –2 :4: 7 حمض ثلاثي سلفونيك أو 4 نيتروزو –1– نفتول –2: 7 حمض ثنائي سلفونيك هذا الصباغ قد استعمل كثيراً كصباغ حمضي من أجل الصوف والحرير .

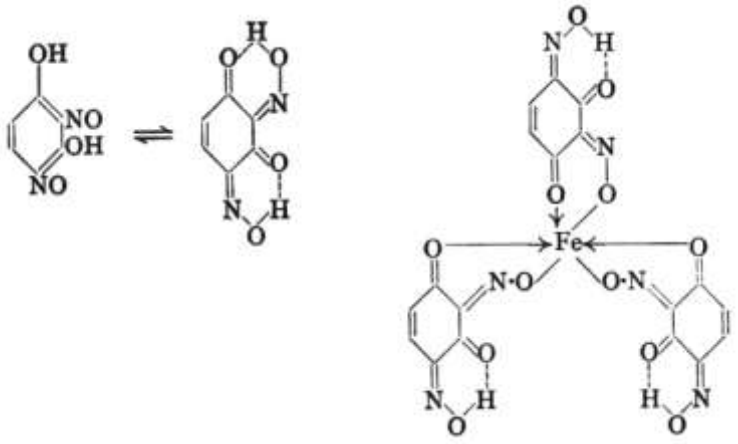


– **Lithol Fast Yellow GG (III)** : وهو صبغ يستعمل كمادة غير سامة من أجل أصفر الكروم (كرومات الرصاص) . ويحضر بواسطة تكثيف *P*- Chloro- *O*- nitroauilive مع الفورمالألدهيد .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أصبغة النيتروزو: Nitroso Dyes

في هذه الأصبغة الكروموفور Chromophore فيها تكون مجموعة نيتروزو والأكسوكروم auxochrome فيها تكون مجموعة الهيدروكسيل. تحضر أصبغة نيتروزو بواسطة تأثير حمض النيتروز على الفينولات والنفتولات. ومركبات بارا نيتروزو فقط تكون مفيدة ونافعة وتستعمل غالباً على شكل أصباغ مرسخة حديدية خضراء في الصباغة والطباعة مثل Fast Green O (1875 Fitz) والذي يحضر بواسطة تأثير حمض النيتروز على الروزورسينول وصيغة الأوكسيم هي التي تعطي وتقدم الأصباغ المرسخة. (إن صيغة الأوكسيم ترسخ وتثبت بواسطة رابطة هيدروجين قائمة بين الجزئيات) .



وهناك أيضاً صباغان نيتروزو وهما GambineR (2 – نيتروزو 1– نفتول ، I) و Gambine Y (I- نيتروزو -2– نفتول ، II) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أصبغه آزو AZO _ DYES

الكروموفور في أصبغة آزو هي مجموعة الآزو , والإكسوكروم المعروفة والشائعة هي NH_2 و OH و NR2 . أصبغه أزو من وجهة نظر عملية تصنف كأصبغة قاعدية، وحمضية ، ومباشرة , وراسخة , ومرسخة. إن بنية وتركيب صباغ الآزو يستحصل عليها بالاختزال بكلور القصديروز وحمض الهيدرو كلور, أو بهيبو سلفيت الصوديوم (ثنائي ثيونيت) ، حيث مجموعة الآزو تتمزق عند تشكل أمينات أولية والتي تحدد وتعرف فيما بعد :

$$Ar{\cdot}N{=}N{\cdot}Ar' \xrightarrow{[H]} Ar{\cdot}NH_2 + Ar'{\cdot}NH_2$$

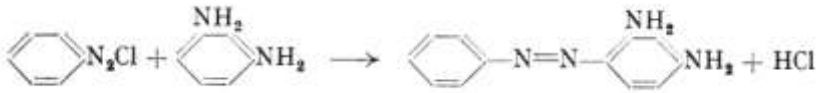
أولا . أصبغة أزو القاعدية : Basic Azo - Dyes

تحتوي هذه الأصبغة على NH_2 أو NR_2 كـ auxochrome .

أصفر الأنيلين **Aniline Yellow** (أمينو أزو بنزين) , وأصفر الزبدة **Yellow Butter** (ثنائي ميتيل أمينو أزو بنزين) هي أبسط أصبغة آزو القاعدية ، ولكنها ذات قيمة ضئيلة كأصبغه وذلك لأنها سريعة التأثر بالأحماض .

إن **Phenylene Brown** أو **Bismarck Brown G** (مارتيوس 1863) كانت أول أصبغة أزو التجارية وقد حضرت بتأثير حمض النيتروز على كمية زائدة من ميتا فينيلين ثنائي الأمين *m* - phenylene diamine وهي تتألف من مزيج من هيدروكلوريدات المشتقات الأحادية وبيز آزو (Bisazo) .

و **Chrysoidine G** (1876 و Witt و 1875 Caro) يحضر بواسطة ديأزة الأنيلين مع ميتا فينيلين ثنائي الأمين , وهو صباغ برتقالي اللون وما يزال يستعمل من أجل صباغة القطن على مرسخ التانين .

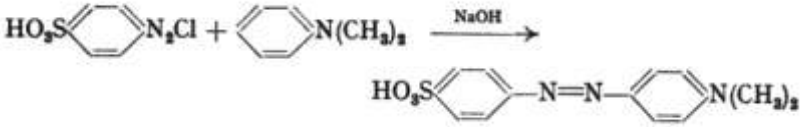


Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

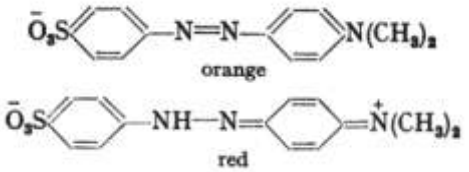
ثانيا . أصبغة آزو الحمضية : Acid Azo - Dyes

تحتوي هذه الأصبغة على مجموعة حمض السلفونيك .ومن أشهر أنواعها :

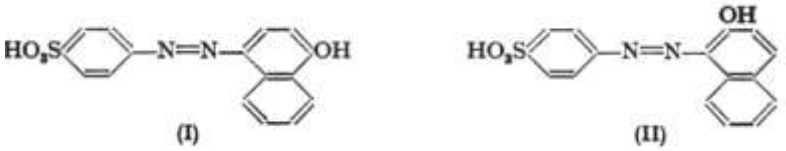
Methyl orange (صبغ عباد الشمس) ، يحضر بواسطة ديأزة حمض السولفانيليك مع ثنائي ميثيل الأنيلين :



وهو يصبغ في تدرجات لونية غير ثابتة ويستعمل كمؤشر أو دليل حيث يكون برتقالي اللون في محلول قلوي وأحمر اللون في محلول حمضي :



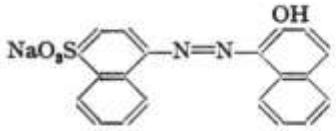
إن ديأزة حمض سلفانيليك مع 1– نفتول يعطي **Orange I** (Griess 1876) ومع 2– نفتول يعطي **Orange II** (Roussin 1876) هذه الأصبغة البرتقالية كانت أول أصبغة الآزو الحمضية والموجودة في الأسواق .



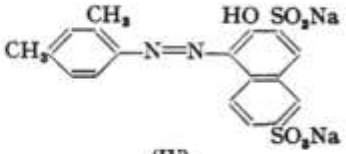
ومنها : **Fast Red AV** (III) (1877 و Care) يحضر بواسطة ديأزة naphthione acid مع 2– نفتول .

ومنها : **Ponceau2 R, (IV)** يحضر بواسطة ديأزة *m*-Xylidine مع ملح الصوديوم R- acid .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

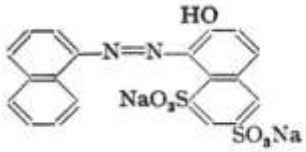


(III)

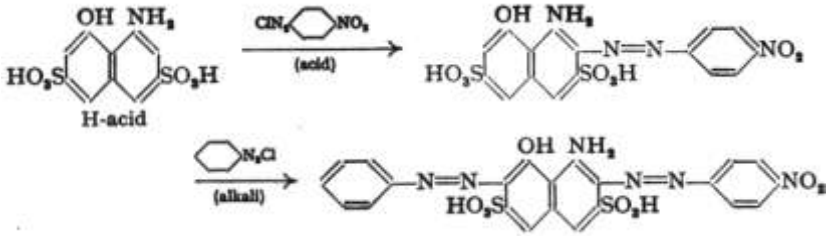


(IV)

ومنها : **Crystal ponceau 6R** ويحضر بديأزة 1- naphthylamine مع ملح الصوديوم لـ G - acid .



ومنها: **Naphthal Blue Black B** (هوفمان، 1891) ويعتبر واحداً من بين أكثر الأصبغة الحمضية السوداء المستعملة. وهو يحضر بديأزة H- acid مع جزء واحد من *P*-nitroaniline في محلول حمضي (الديأزة تحدث في الموضع2) وبعد ذلك ديأزة المنتج في محلول قلوي مع جزيء واحد من الأنيلين (الديأزة تحدث في الموضع 7) .

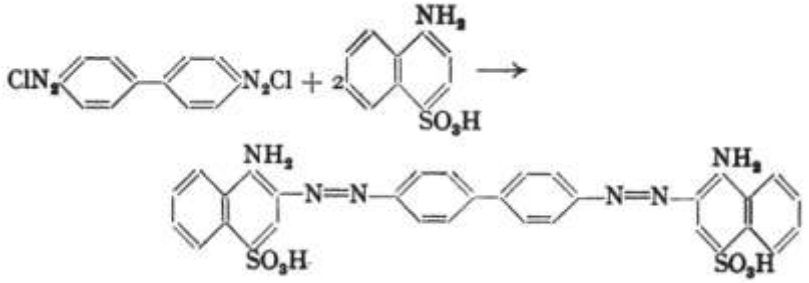


H-acid

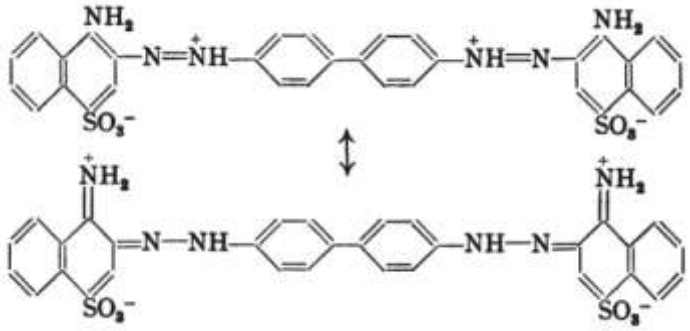
ثالثا . أصبغة آزو المباشرة : direct Azo - dyes

أحمر كونفو **Congo Red** (Bottiger، 1885) وهو صباغ ثنائي الآزو bisazo والذي يحضر بديأزة الـ benzidine مع جزيئين من 1 نفتيل أمين 4- حمض سلفونيك .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



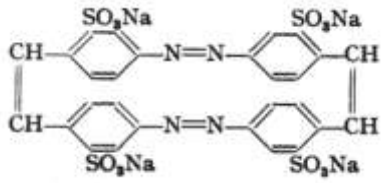
ويكون أحمر اللون في محلول قلوي , وملحه الصوديومي يصبغ القطن بلون أحمر تام . كان أحمر الكونغوأول صباغ صناعي تركيبي والقادر على صباغة القطن مباشرة . وهو سريع التأثر بالأحماض ويتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق بوجود أحماض غير عضوية. هذا اللون الأزرق بمعنى أن عمق اللون قد يعزى إلى تشكل بنى وتراكيب مشابهة لتلك الموجودة في أمينو أزو بنزين .



رابعا . أصبغة الـ Stilbene :

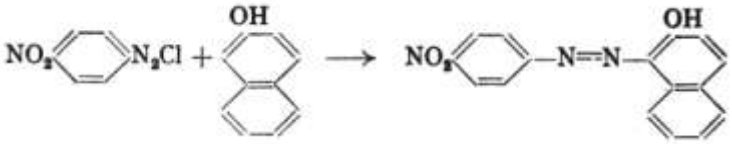
هذه الأصبغة هي مثال عن أصبغة آزو المباشرة بدون استعمال الديأزة مثل : **Sun yellow** (1883 Walther) والذي يحضر بتسخين 4- أمينو تولوين 2- حمض سلفونيك مع محلول هيدروكسيد الصوديوم . إن بنى وتراكيب أصبغة الـStilbene هذه قد أوضحت من قبل Green و Wahl (1897 – 1908) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



خامسا . أصبغة أزو الراسخة ingrain Azo -dyes :

هذه الأصبغة تكون غير ذوابة وتعرف بأصبغة azoic إن الصباغة بـ **Para Red** يتم بواسطة نقع النسيج بمحلول قلوي من 2 – نفتول الحاوي على الزيت الأحمر التركي، ومن ثم تجفيف النسيج وبعد ذلك غمره في مغطس حمام بارد– مثلج من بارا نيتروأنيلين .



إن لون أصبغة آزو الراسخة هذه يمكن أن يتغير من البرتقالي إلى الأزرق وذلك بتنوع وتغير مكون الأمين (diazotised) مثل :

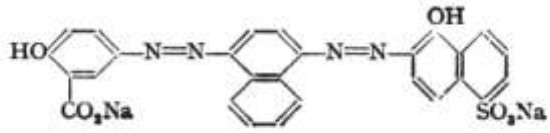
2- naphthol + *m* - nitroaniline = *nitroaniline orange*
2- naphthol + 2;4 -di nitroaniline = *Permanent Red 2G*
2- naphthol + Dianisidine = *Dianisidine Blue*

سادسا . أصبغة آزو المرسخة : Mordant Azo - dyes

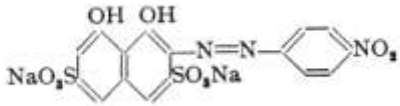
الكروم هو أكثر المعادن استعمالاً في ترسيخ وتثبيت أصبغة آزو، معطياً بذلك ما يسمى بالأصبغة المرسخة كروم– آزو. يرسخ النسيج بغليه في محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم وعادة مع عامل اختزال مثل حمض الفورميك أو اللاكتيك أو الأوكساليك (ثاني كرومات تتحول إلى هيدروكسيد الكروم) .

سابعا . Diamond Black F : (lauch و Krekeler عام 1889) واحد من بين أصبغة الكروم الأولى وينتج بواسطة ديأزة حمض 5 . أمينو سالسيليك مع نفتيل أمين ومن ثم ديأزة المنتج بـ 1 – نفتول–4 أو 5– حمض سلفونيك :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



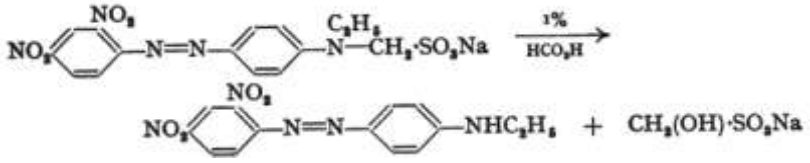
وبدلاً من تثبيت وترسيخ النسيج أولاً، يمكن أن يستخدم صباغ الآزو على النسيج أولاً وبعد ذلك الصباغ الكرومي وذلك بغليه بثاني كرومات الصوديوم وعامل اختزال وبهذه الطريقة اللون قد يتغير تماماً وبشكل كامل . معظم أصبغة الآزو والتي ما بعد تشربها بالكروم after – chromed متوضعة على النسيج تكون مشتقة من حمض الـ Chromotropic acid (1:8 ثنائي هيدروكسي نفتالين 3– : 6 حمض ثاني سلفونيك) مثل **Chromotrpe 2B** (1890 Kuzel) والذي يحضر بديأزة بارا نيترو أنيلين مع حمض Chromotropic . يصبغ هذا الصباغ



الصوف بلون أحمر ويتغير اللون إلى الأزرق والأسود بعد عملية الـ Chromin .

ثامنا . أصبغة رايون أسيتات السيليلوز : Cellulose acetate rayon dyes

قد وجد أنه من الصعب جداً صباغة الرايون بالمواد الصباغية العادية وذلك لكون الصباغة غير ثابتة. إن الأصبغة الأولى والمصممة بشكل خاص لصباغة الرايون كانت أصبغة أينو أمين Inoamine (Green و Sannders عام 1992) وهي methyl – *W*- Sulphonates لمركبات أمينو أزو غير الذوابة والتي تتحلمه ببطيء في مغطس صباغة حار (65– 75) م معطية بذلك بيسلفيت فورم الألدهيد ومركب أمينو أزو على شكل سهل امتصاصه من قبل النسيج مثل Ionamine KA

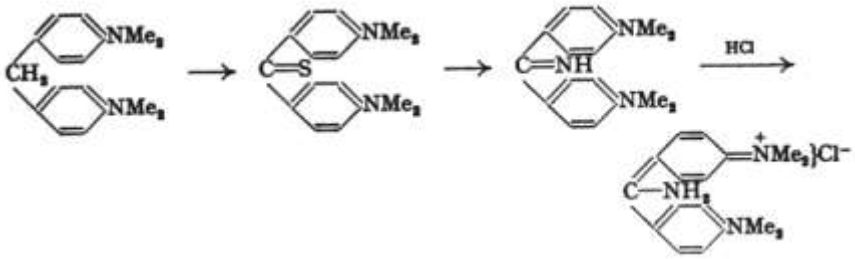


Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الطريقة العامة هي تلك التي اكتشفها Shepherdson و Ellis عام 1923 . الصباغ غير الذواب، بواسطة عامل تشتت والذي كان أصلاً Sulphoricinoleic acid ، ولكنه استبدل الآن بعوامل أكثر فعالية، إن هذا الصباغ غير الذواب يحضر في حالة ذات تشتت متناسق ومتماثل دقيق في مغطس الصباغ. ولكن هذه التشتتات ليست مقنعة ومرضية من أجل جميع الأغراض .

أصبغة ثنائي فينيل ميثان : DIPHENYL METHANE DYES

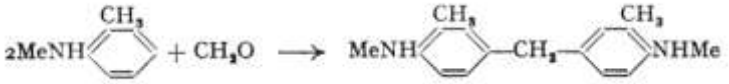
Auramine O : وجد مفصلاً من قبل Kern و Care (1883) وقد تم تحضيره بصهر Michler`s Ketone مع كلور الأمونيوم وكلور الزنك عند الدرجة 150−160 م والآن يحضر بتسخين P: p` tetra methyl diamino diphenyl methane مع الكبريت وكلور الأمونيوم وفائض كبير من كلور الصوديوم في تيار من الأمونيا عند حوالي الدرجة 200 م (Sand meyer 1889)



هذا المنتج الذي يدعى بـ Auramin Base مع حمض هيدروكلور يشكل هيدروكلوريد . أن الـ Auramine *O* صباغ قاعدي أصفر ذو ثبات ضئيل وذلك لكونه يتحلمه بسهولة إلى الكيتون المطابق . وعلى الرغم من ذلك فإنه يستعمل وبكثرة من أجل صباغة القطن والورق والجلد والصوف والحرير والجوت , كذلك يستعمل من أجل تحضير وصنع صباغ مرسخ .

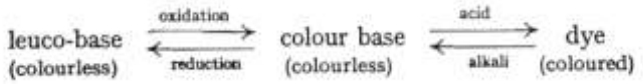
Auramine G (Grehn و Schmid عام 1892) يحضر بتكاثف أحادي ميثيل بارا تولودين مع الفورم الألدهيد والذي يسخن مع الكبريت في تيار من الأمونيا. إن الـ Auramine G هو صباغ قاعدي ذو لون أصفر مائل للخضرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

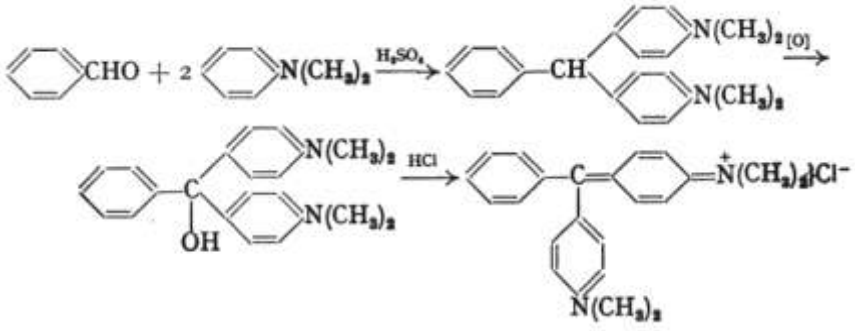


أصبغة ثلاثي فينيل الميتان TRIPHENYL METHANE DYES

نحصل على أصبغة ثلاثي فينيل الميتان بواسطة إدخال مجموعات NH_2 أو NR_2 أو OH إلى حلقات ثلاثي فينيل الميتان . المركبات الناتجة بهذه الطريقة تكون عديمة اللون Leuco– compounds وهذه المركبات عند الأكسدة تتحول إلى الكحولات الثلاثية المطابقة , والأسس اللونية التي تتغير بسهولة من صيغ وأشكال بنزينويد العديمة اللون إلى أصبغة كوينونيد بوجود الحمض بسبب تشكل الملح . الأملاح يعاد تحولها وبسهولة إلى Leuco-base .



أخضر المالاخيت : Malachite Green (O.Fischer 1877) : يحضر بتكثيف ثنائي ميثيل الأنيلين (2 جزيء) مع بنزألدهيد (1 جزيء) عند الدرجة 100 م وبوجود حمض الكبريت المركز. إن الـ Leuco- base المنتج يؤكسد بثاني أكسيد الرصاص في محلول من حمض الخل الحاوي على حمض هيدروكلور، أساس اللون الناتج يعطي أخضر المالاخيت مع زيادة من حمض هيدروكلور .



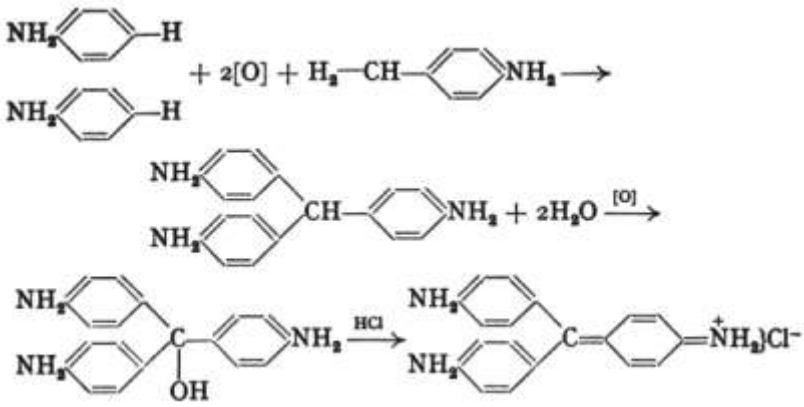
إن أخضر المالاخيت يصبغ الصوف والحرير مباشرة والقطن المرسخ بالتانين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

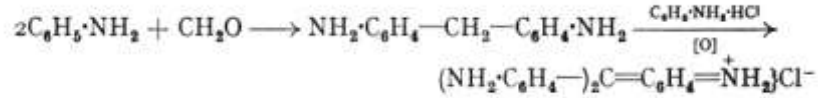
إن **Fast Green** أو **Brilliant Green** (Bindschedler and Busch عام 1879) هو سلفات مشتق الإثيل المطابق ، وهو يعطي تدرجاً لونياً أصفر أكثر من أخضر المالاخيت ولذلك فهو يعتبر مطهر ومعقم قوي المفعول .

بارا روسانيلين : Paraروزأنيلين

يحضر بأكسدة مزيج من بارا التولويدين (جزيء واحد) والأنيلين (2 جزي) مع حمض الزرنيخ أو نيترو بنزين :



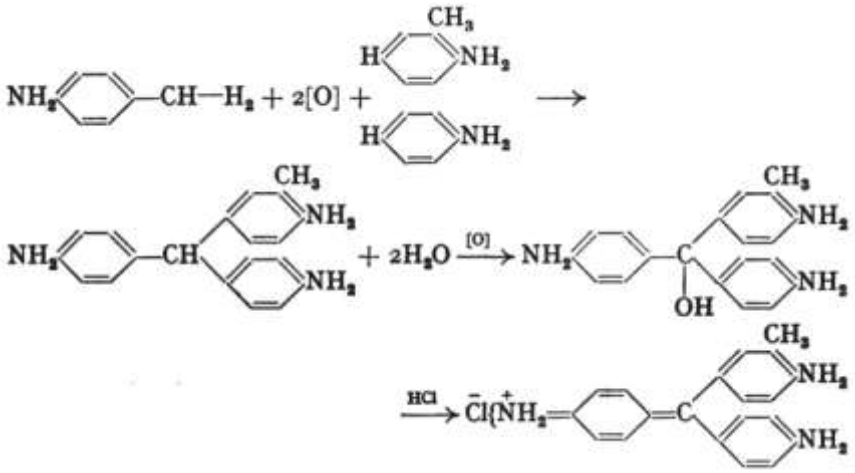
في العمليات الأحدث، يحضر بارا روزانيلين هيدرو كلور بدءاً من الأنيلين (2 جزيء) وفورم الألدهيد (1 جزيء) ومعالجة الناتج 4 :4 ثنائي أمينو ثنائي فينيل ميتان مع هيدروكلور الأنيلين وبوجود عامل مؤكسد:



rosanilne , Magenta , Fuchsine : (Verguin عام 1859) :

هو مشتق أورثو الميثيل لبارازوزأنيلين وهو ينتج بأكسدة مزيج من أوزان جزئية متكافئة من الأنيلين ، *O* و *P* التوليودين وهيدروكلورياتهم ، مع نيتروبنزين وبوجود حشوة حديدية . المنتج يكون مزيجاً من الـ روزأنيلين و Paraروزأنيلين ، والتي فيها يسيطر الأول :

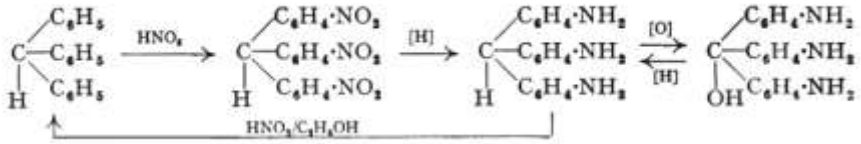
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



إن بلورات الروزانيلين تبين وتظهر لمعان وبريق معدني أخضر وتنحل في الماء لتشكل محلولاً ذو لون أحمر غامق . هذا المحلول يزال اللون منه بواسطة ثاني أكسيد الكبريت ويعرف بعد ذلك بكاشف شيف Schif والذي يستعمل كاختبار للألدهيدات . التغيرات والتبدلات الكيميائية التي تستعمل عليها كواشف شيف ليست أكيدة وموثوقة حتى الآن . إن الروزانيلين والباراروزأنيلين يصبغان الصوف والحرير مباشرة بلون أحمر بنفسجي ، القطن يجب أن يرسخ أولاً بالتانين .

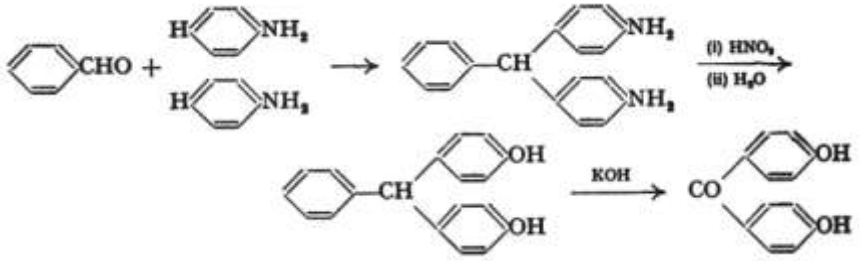
بنية أصبغة الروزانيلين : Structure of rosanilne dyes

إن تحديد بنى وتراكيب أصبغة الروزانيلين قد قام بهاEand O Ficher (1878، 1880) حسب التالي : يعطي باراروزأنيلين عند الإرجاع leucaniline (the leuco- base). وهذا قد اعتبر ثلاثي أمين الأول والذي، عند المعالجة بحمض النيتروز وغلي لاحق بإيتانول يعطى ثلاثي فينيل ميتان $[C_{19}\,H_{16}]$. وهذا عند المعالجة بحمض النتريك المدخن ، يعطى مشتق ثلاثي النيترو والذي عند الإرجاع، يعطى Leucaniline وهذا عند الأكسدة يعطى أساس باراروزأنيلين .



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وهكذا فإن أساس باراروزأنيلين يكون Triamino triphenyl carbinol . كل حلقة بنزين من المحتمل أن تحتوي على مجموعة أمينو واحدة وذلك لكون قاعدة اللون تحضر من 2 جزيء من الأنيلين وجزيء واحد من الباراتوليدين . كذلك فإن نترجة ثلاثي فينيل الميتان يحتمل أن تنتج مجموعة نيترو واحدة إلى داخل كل حلقة في موقع بارا (ثنائي فينيل وثنائي فينيل الميتان) . إن موقع ومكان مجموعات أمينو الثلاثة قد وجدت حسب التالي. تكثيف بنزالألدهيد مع الأنيلين وبوجود كلور الزنك يعطي ثنائي أمينو ثلاثي فينيل الميتان. وهذا، عند المعالجة بحمض النيتروز ومن ثم بالغلي بالماء، يعطي ثنائي هيدروكسي ثلاثي فينيل الميتان والذي عند الصهر بهيدروكسيد البوتاسيوم يعطي *P:P`* dihydroxy benzophenone هذه التفاعلات قد تصاغ على الشكل التالي :



لذا تكون مجموعتي الأمينو في diamino triphenyl methane في مواقع بارا. وبما أن بارا نيتروبنزالألدهيد يتكثف مع الأنيلين ليعطي منتجاً والذي، عند الإرجاع، يعطي Leucaniline فإن مجموعات الأمينو الثلاثة تكون في موقع بارا بالنسبة إلى ذرة كربون الميتان.

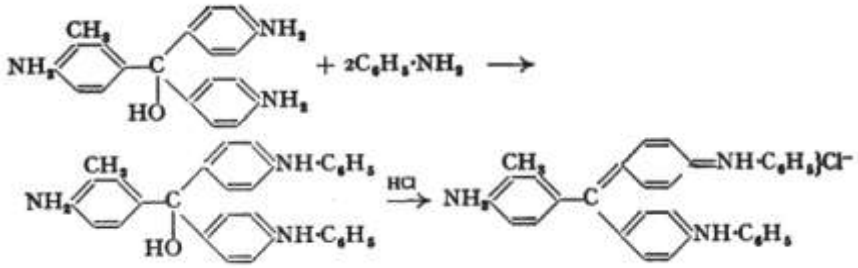
إن بنية وتركيب روزأنيلين قد وجدت بنفس الطريقة والهيدروكربون المستحصل كان $C_{20}H_{18}$ وهناك بنية واحدة والتي تتفق مع هذه البنية وهي ثنائي فينيل تولي ميتان . إن موقع مجموعة الميثيل في حلقة التوليل Tolyl قد أشير إليه لحقيقة أنه من أجل الحصول على روزأنيلين ، فإن أورثو توليدين يجب أن يستعمل كواحد من المواد البدء (انظر أعلاه) . هذا الموقع (أورثو إلى مجموعة بارا أمينو) يثبت بتكثيف 4- نيترو -

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3 –ميثيل بنزالألدهيد مع الأنيلين وإرجاع المنتج وبهذا يتم الحصول على Leucorsaniline.

أزرق الأنيلين Aniline Blue : Girard و de Laire عام 1861.

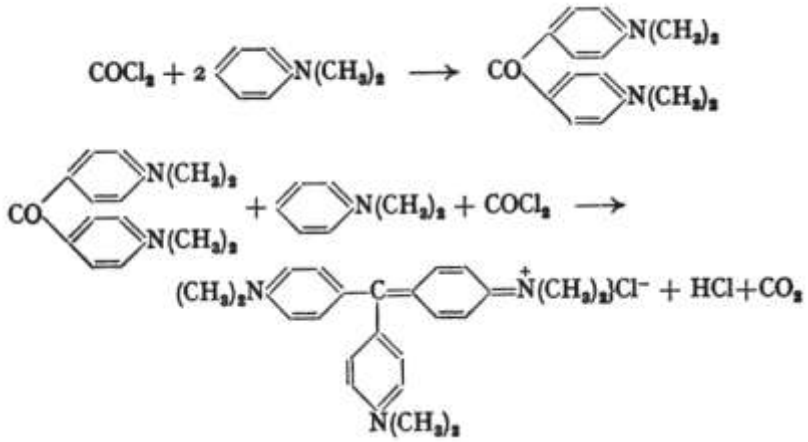
هو مشتق ثنائي الفينيل لروزأنيلين ويحضر بتسخين الأخير مع الأنيلين وحمض البنزويك (إن فعل وتأثير الحمض في هذا التفاعل غير معروف). إن مجموعة الميثيل أورثو تمنع Phenylation مجموعة أمينو في هذه الحلقة (تأثير الستيريك). وإذا ما استعمل بارا روزأنيلين فإنه يتم الحصول على مشتق ثلاثي فينيل



أزرق الأنيلين يسلفن بسهولة، ومجموعة حمض السلفونيك تدخل جذور فينيل المستبدلة Nicholson (عام 1862) . حضر **Alkali Blue** (حمض أحادي سلفونيك) و **Soluble Blue** (حمض ثلاثي سلفونيك). هذه المركبات تصبغ الصوف والحرير مباشرة.

Crystal Violet : Kern 1883 يحضر بتسخين Michler`s Ketone مع ثنائي مثيل الأنيلين وبوجود كلور الفوسفوريل أو كلور الكربونيل. إذا ما استعمل المركب الأخير، عندئذٍ البلورات اللون البنفسجي قد تحضر مباشرة بتسخين كلور الكربونيل وثنائي ميثيل الأنيلين .

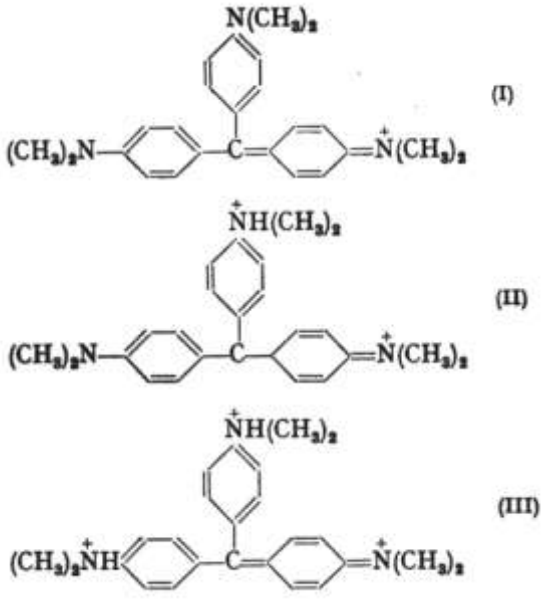
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



إن المحلول الحمضي الضعيف للبنفسجي البلوري يكون أرجوانياً , وفي المحلول الحمضي القوي يكون اللون أخضراً، وفي محلول حمض أقوى يكون اللون أصفر. إن تفسير تغيرات اللون هذه قد تكون كالتالي :

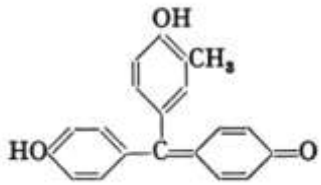
في محلول حمض ضعيف البنفسج البلوري يوجد كأيون ذو شحنة واحدة (I) . في هذه الحالة ثلثي الشحنة يمكن أن تتذبذب في الاتجاه الأفقي . في محلول حمض قوي البنفسجي البلوري موجوداً كأيون مشحون بشكل مضاعف (II) ، وكامل وحدة الشحنة يمكن أن تتذبذب في الاتجاه الأفقي ، وبالتالي يغمق اللون (الاتجاه العمودي للتذبذب يمنع وذلك بسبب تثبيت زوج الأيون عن طريق إضافة البروتون) . في محلول حمضي قوي، يضاف بروتون آخر لتشكيل الأيون (III) مع ثلاثة شحنات , في هذا الأيون القليل من الرنين نسبياً (مع تذبذب الشحنة) يكون ممكناً وبالتالي يصبح اللون غامقاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



: Aurin , Rosolic acid

يحضر بديأزة روزأنيلين وغلي مركب الـ diazonium مع الماء حيث يتبلور على شكل موشوري أحمر والذي يكون ذواباً في القلوي ليشكل محلولاً أحمراً شديداً ويستعمل كدليل وكاشف وقد استعمل أيضاً على شكل صباغ مرسخة من أجل طباعة ورق الجدران , إن **بارا أورين** Para aurin هو مركب هيدروكسي المطابق لـ بارا روزأنيلين .

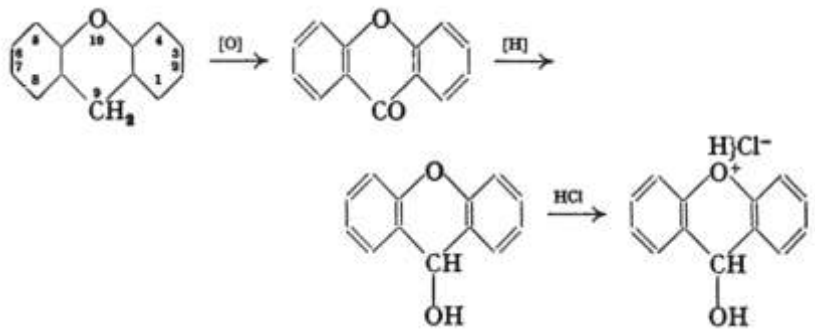


الأصباغ الكزانثين XANTHEN DYES

إن المادة الأساسية لهذه المجموعة من الأصباغ هي الـ **Xanthen** (*dibenzo- I:4- pyran*) و هذه المادة عند الأكسدة، تعطي **Xanthone**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

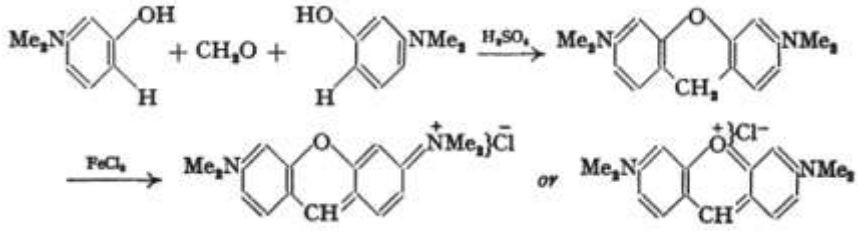
(*9- Ketoxanthen*) والذي عند الإرجاع يعطي **Xanth- hydrol** (*9- hydroxyanthen*) وهذا يشكل أملاح oxanium مع الحموض غير العضوية



تحضر الأصبغة من xanthen بتقديم auxochromes إلى الموقعين 3 و6 (أي مواقع بارا مع الأخذ بعين الاعتبار ذرة الكربون تعمل على ربط نواتي البنزين).

pyronine G , Pyronines (Brend عام 1889 م) :

يحضر بتكثيف فورم الألدهيد (1 جزيء) مع ميتا ثنائي ميثيل أمين الفينول (2 جزئي) بوجود حمض الكبريت المركز. ومن ثم أكسدة مركب lenco مع كلور الحديد . إن pyronine G يصبغ الحرير والقطن المرسخ بالتانين بلون أحمر قرمزي وبما أن كلتا البنى الإلكترونية ممكنة والتي فيها يكون الارتباط مختلفاً بشكل كامل، فإن معلومات أكثر تكون ضرورية ولازمة لمعرفة ما هي الصيغة أو الشكل السائد والمسيطر، أو حتى لمعرفة فيما إذا كانت كلتا الصيغتين موجودتين .



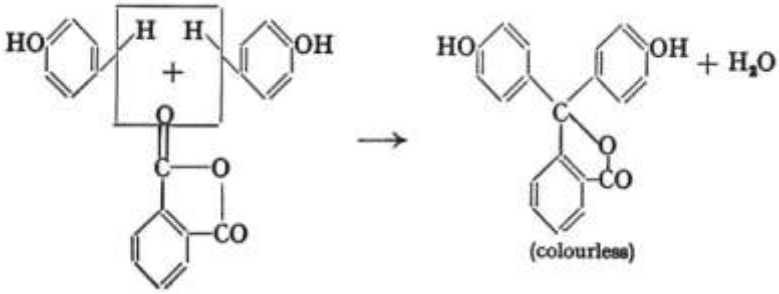
Phthaliens :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

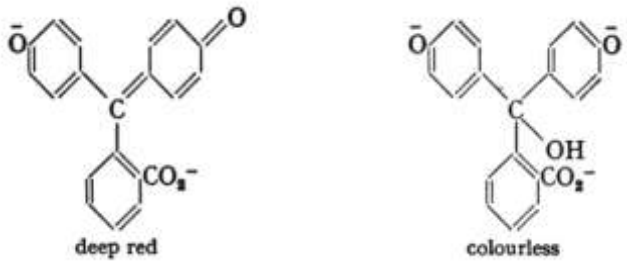
إن المجموعة الثانوية لأصبغة Xanthen هي الـ Phthaliens ويستحصل عليها بتكثيف الفينولات مع بلا ماء الفاثاليك وبوجود عوامل نزع الماء كمثل : حمض الكبريت المركز، كلور الزنك أو حمض الأوكساليك اللامائي .

فينول نفثالين Phenolphthalein : (Bayer 1871 م)

ليست مشتق للكزانثين ولكن مشتق لثلاثي فينيل الميتان. وبما أنه محضر من الفينول وبلا ماء الفاثاليك ، فإنه يرتبط وبشكل وثيق بالفثالين (في التحضير والميزات) ومن هنا فإنه يعتبر من ضمن مجموعة فثالين. إن فينول فثالين يحضر بتسخين بلا ماء الفاثاليك (I جزئي) مع الفينول (2 جزئي) وبوجود حمض الكبريت المركز



وهو مادة بيضاء صلبة، غير ذوابة في الماء ولكن ذوابة في القلويات لتشكل محاليل حمراء غامقة .



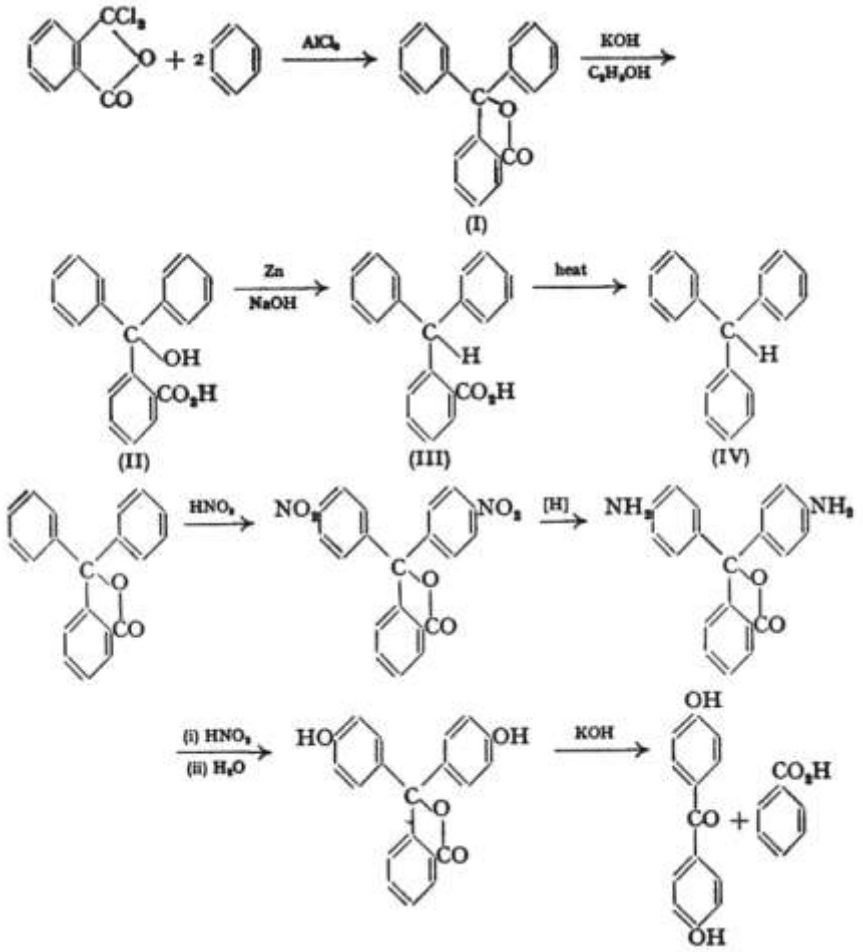
بنية وتركيب فينول نفتائين : Structure of Phenolphthalein

إن كلور الفاثالول Phthaloyl Choride يتكثف مع البنزين وبوجود كلور الألمنيوم لتشكيل 3:3 diphenylphthalide (Phthalophenone) (I) . وهذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عند التسخين مع هيدروكسيد البوتاسيوم الإيثانولي يعطي ثلاثي فينل كاربينول أورثو حمض كاربوكسيلك (II) والذي عند المعالجة بغبار الزنك وهيدروكسيد الصوديوم الإيثانولي يعطي ثلاثي فينيل ميتان أورثو حمض كاربوكسليك (III) ويعطي هذا عند التقطير الجاف ثلاثي فينيل الميتان (IV) , وعندما تتم نيترة 3:3 ثنائي فينيل فثاليد diphenyl phthalide فإن نحصل على مزيجين من مشتقات ثنائي النيترو. إن اختزال هذين المركبين يؤدي إلى تشكيل مركبين من ثنائي الأمينو، والذي واحد منهما، كونه أقل ذوبانية من الآخر يتبلور أولاً. إن مركب ثنائي الأمينو الأقل ذوبانية يعطي فينولفتثالين وذلك عندما يعالج لحمض النيتروز. هذه التفاعلات تظهر وتبين فينولفثالين يحتوي على نويات ثلاثي فينيل الميتان وبأنه مشتق ثنائي هيدروكسي 3:3 ثنائي فينيل فثاليد . والمشكلة الآن تكمن في التحقق من ومواقع مجموعتي الهيدروكسيل . ولكونهما يقعان في حلقات مختلفة ومتباينة وهذا يستدل عليه من حقيقة أن الفينولفثالين يتشكل عندما بلا ماء الفاثاليك (1 جزئي) يسخن مع

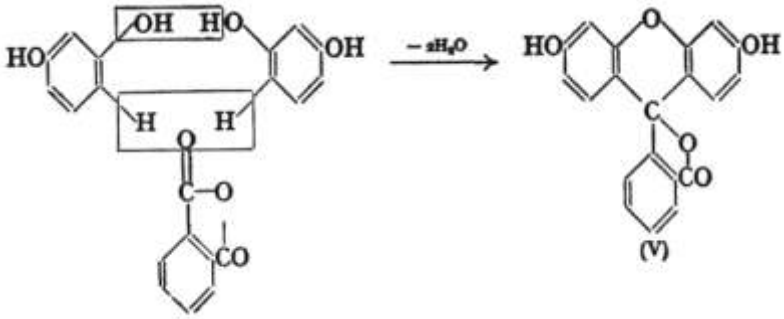
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



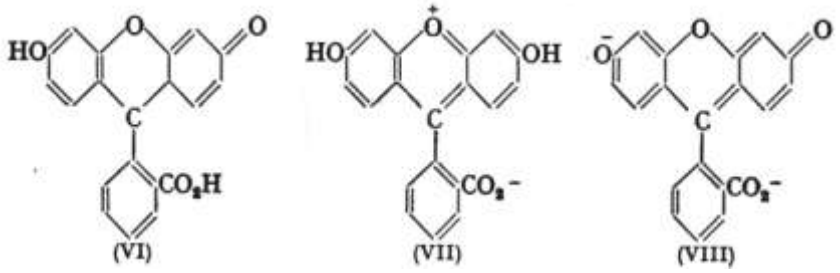
فينول (2 جزئي). وهكذا فعندما 3:3 ثنائي فينيل فثاليد تتم نترجته، فإنه يمكن لنا أن نفترض أن مركب ثنائي النيترو المنتج يحتوي على مجموعة نيترو واحدة في كل حلقة بنزين، تبقى حلقة حمض الفاثاليك غير مستبدلة (هذه الحلقة قد تعتبر مستبدلة وبالتالي فإن مجموعات النيترو سوف تدخل الحلقات غير المستبدلة وربما "من المحتمل" في مواقع بارا مثل ثنائي فينيل) . عندما يصهر فينول فثالين مع هيدروكسيد البوتاسيوم فإنه يعطي حمض بنزوئيك و $P.P`$ ثنائي هيدروكسي بنزوفينون . وهكذا فإن كل مجموعة هيدروكسي تشغل موقع بارا مع الأخذ بعين الاعتبار ذرة كربون الميتان والتفاعلات السابقة قد تصاغ على المذكور أعلاه :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفلوريسين Fluorescein : هو مشتق Xanthen ويحضر بتسخين بلا ماء الفاثاليك (I جزيء) مع الروزورسينول resorcinol (2 جزيء) عند الدرجة 200 م , أو عند الدرجة 110– 120م مع حمض الأوكساليك اللامائي .



الفلورسين مسحوق أحمر غير ذواب في الماء وبما أنه ملون فإن البنية غير المشحونة غير الكوينونية (V) قد اعتبرت غير مقنعة . هناك بنيتان كوينونيتان بارا و أورثو (VI) و (VII) (والتي تحتوي على أوكسجين tercovalent).



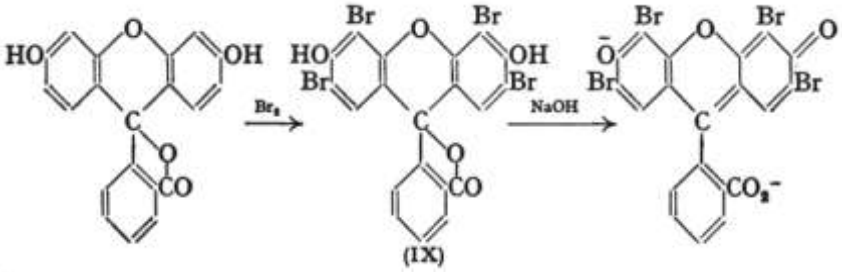
قام Davis etal (عام 1954) باختبار القدرات الامتصاصية ما فوق الحمراء للفينول , والفينول فثالين ، والفلورسين , وبعض من مشتقاتهم القلوية وقد توصل إلى خلاصة مفادها أن التمثيل التقليدي للفلورسين (V) هو المفضل والمتبع. إن (VI) تزال وتبعد وذلك لغياب الامتصاص المميز لمجموعة الكاربوكسيل وبشكل مماثل ، توالي وتعاقب أيون كاربوكسيل في (VII) كذلك غير موجود .

إن الفلورسين ينحل في القلويات ليعطي محلولاً ذو لون بني محمر, والذي عند التخفيف يعطي لون أخضر مائل للصفرة شديد الفلورة . إن بنية وتركيب أنيون الفلورسين هو (VIII) يصبح الأوكسجين tercovalent unielectrvalent فقط في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

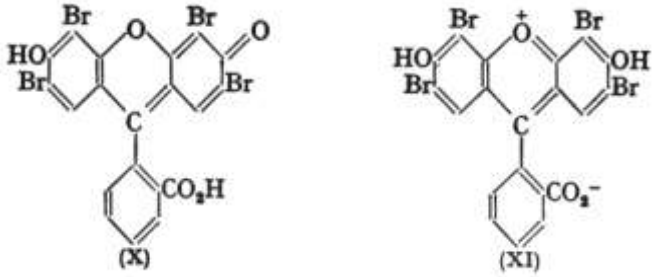
المحلول الحمضي . إن ملح الصوديوم للفلورسين يعرف بالأورانين Uranine ويصبغ الصوف والقطن بلون أصفر من مغطس حمضي، الألوان تكون غير ثابتة .

الأيوسين Eosin (1871 caro) : هو رباعي بروموفلورسين ويحضر بتأثير البروم على الفلورسين في محلول حمض االخل الجليدي :



(IX)

إن الأيوزين نفسه عبارة مسحوق أحمر ولذلك فإن بنيته قد لا يكون (IX) بل قد يكون (X) أو (XI) انظر الفلورسين . يصبغ الأيوزين الصوف والحرير بلون أحمر نقي وصافي مع فلورة صفراء في حالة الحرير . يستعمل الأيوزين أيضاً



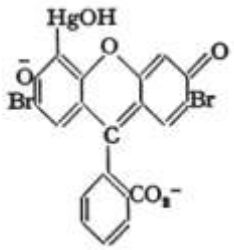
(X) (XI)

كمرسخ صباغي رصاصي *Vermitionette* من أجل طباعة الملصقات الإعلانية . معظم الحبر الأحمر هو عبارة عن محاليل مخففة من الأيوزين .

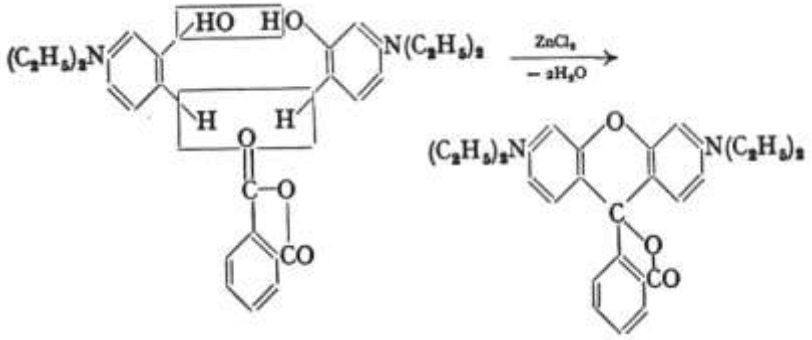
ميركوروكروم 220 : 220 Mercurochrome

هو سائل أحمر يحوي الزئبق والصوديوم وثاني بروم الفلوريسين وهو مشتق الفلوريسين ويستعمل كمطهر ومعقم .

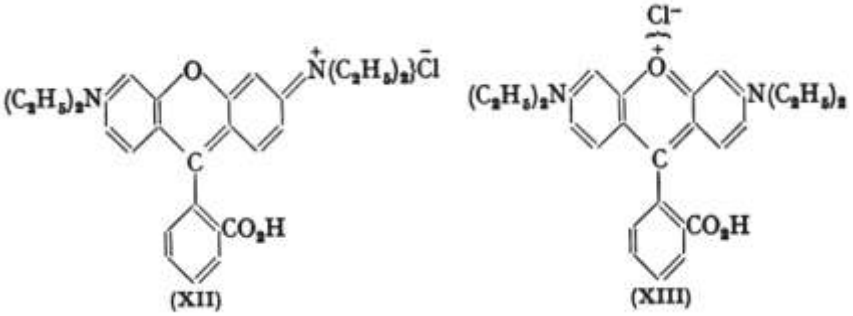
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



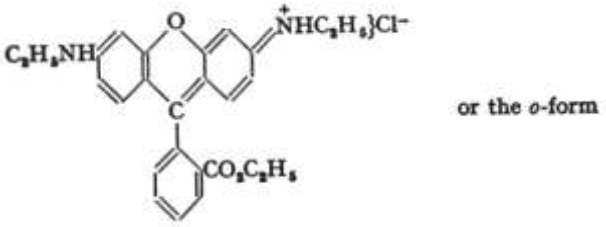
الرودامين Rhodamines : يحضر بتكثيف بللا ما الفاثاليك (I جزيء) مع ميتا أمينو فينول (2 جزيء) أو مشتقاته , مثل رودامين B .



إن الهيدرو كلور للرودامين B قد يكون (XII) أو XIII (انظر أدناه) .



الرودامين G6 هو أستير الإثيل لثنائي إثيل رودامين :

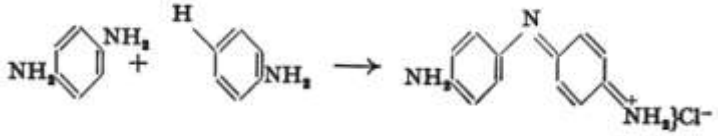


Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن مركبات الرودامين هي أصبغة قاعدية حمراء ، المشتقات N- المؤلكة تكون ملونة بشكل مرتفع أكثر من المركبات غير المستبدلة. والرودامين تصبغ الصوف والحرير مباشرة والقطن المرسخ بالتانين .

أصبغة ثنائي فينيل الأمين (كوينون أيمين)
DIPHENYLAMINE (QUINONE-HMINE)

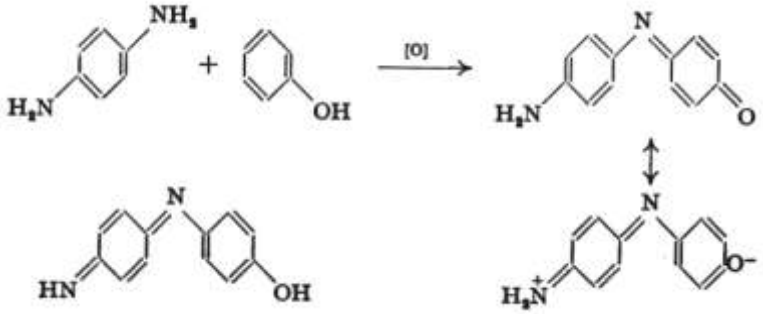
إن مجموعة واحدة من هذه الأصبغة هي الإندامين Indamine (Nietzki 1877) وإن أبسط إندامين هو **أزرق الفينيلين** Phenylene Blue ويحضر بأكسدة محلول لمزيج من بارا فينيلين ثنائي الأمين والأنيلين مع ثناني كرومات البوتاسيوم في حمض هيدروكلور المركز – وحمض الأستيك .



الإندومين indamines (التي تشكل أملاح زرقاء أو خضراء) سريعة التأثر بالاحماض تحلمأها إلى كوينونات . وبالتالي فإنه لا يمكن استعمالها كأصبغة ولكن كمواد بدء بشكل أساسي من أجل تشكيل وتصنيع الـ azines والـ thiazines والـ oxazines .

الإندوفينول Indophenol هي مجموعة أخرى من أصبغة ثنائي فينيل الأمين وأبسط فرد في هذه المجموعة هو الإندوفينول (الأزرق) ويحضر بأكسدة مزيج من بارا فينيلين ثنائي الأمين والفينول مع محلول هيبوكلوريت قلوي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



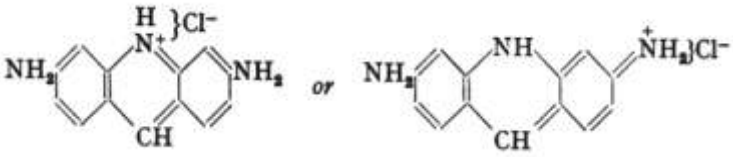
الإندوفينول عادة يُعطى بنية amino وليس بنية imino وذلك لأنه غير ذواب في القلويات ولكنه ذواب في الأحماض التي تحلمأها إلى كوينونات . إن الإندوفينولات تكون زرقاء اللون وبسبب سرعة تأثرها بالأحماض فإنها لا تستعمل الآن كمواد خام صباغية وإنما فقط كمواد بدء لمختلف أصبغة الكبريت المتنوعة .

الأصبغة الحلقية غير المتجانسة HETEROCYCLIC DYES

مجموعة أكريدين : Acridine Group

أصبغة الأكريدين هي أصبغة قاعدية كلها ذات لون أصفر إلى برتقالي وبني. وتستعمل هذه الأصبغة في طباعة الكاليكو Calico (قماش قطني أبيض) وصباغة القطن والحرير والجلد . بعض أصبغة أكريدين لها ميزات طبية ومطهرة .

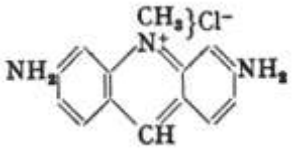
3 : 6 ثنائي أمينو أكريدين : يحضر بتسخين مزيج من ميتا فينيلين ثنائي أمين والغليسرول وحمض الأوكساليك وكلور الزنك وأكسدة مركب الـ Leuco :



إن السلفات المطابق هو الـ **proplavine** المطهر والمعقم، عند أستلة 3 :6 ثنائي أمينو أكريدين ومثيلة الذرة 10 – N بواسطة ميثيل باراتولين سلفونات وحلمهة المنتج بحمض هيدروكلور المخفف ، فإنه يتم الحصول على 3: 6 ثنائي أمينو –10– كلور ميثيل أكريدنيوم . ويعرف هذا باسم **acriflavine** وله تأثير Trypanocidal

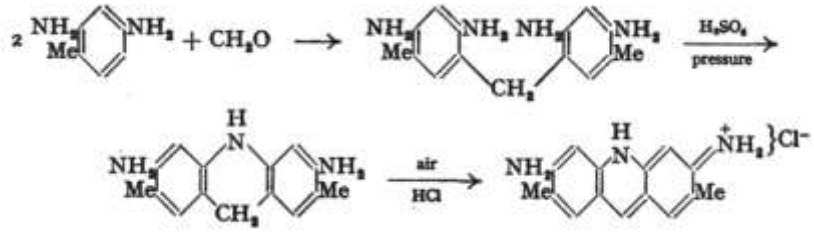
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(أي القدرة على قتل trypanosomes وهي عبارة عن مخلوقات مجهرية تسبب مرض النوم وأمراض أخرى) وقد استبدل الآن بـ trypanocides ولكن ما يزال يستعمل كمطهر ومعقم .



أصفر الأكريدين : Acridine Yellow

هو أهم أصبغة الأكريدين ويحضر من 2: 4 ثنائي أمينوتولين والفورم الألدهيد :

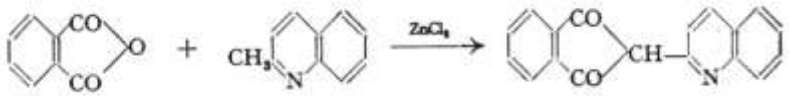


مجموعة الكيونولين quinoline group :

معظم هذه الأصبغة هي هامة ومفيدة كمستثيرة للحفز الفوتوغرافي أكثر منها كأصبغة خاصة بالنسيج .

أصفر الكينولين : quinoline Tellow (Jacobson ، 1882)

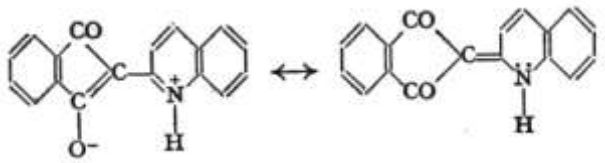
هو أهم مركب كوينوليني مستعمل كمادة صباغية خام من أجل الأنسجة والألياف . ويحضر بتكثيف بلا ماء الفثاليك مع الكيونالدين وبوجود كلور الزنك :



من المحتمل أن تكون هذه البنية غير صحيحة وذلك لكون الصبغ ملوناً وبالتالي فهو يتطلب بنية مشحونة وهو كذلك يشكل مشتق الميثيل -N والذي له غالباً نفس الطيف الامتصاصي لأصفر الكينولين وهذا يدل على تشابههما في البنية . ولهذا فإن

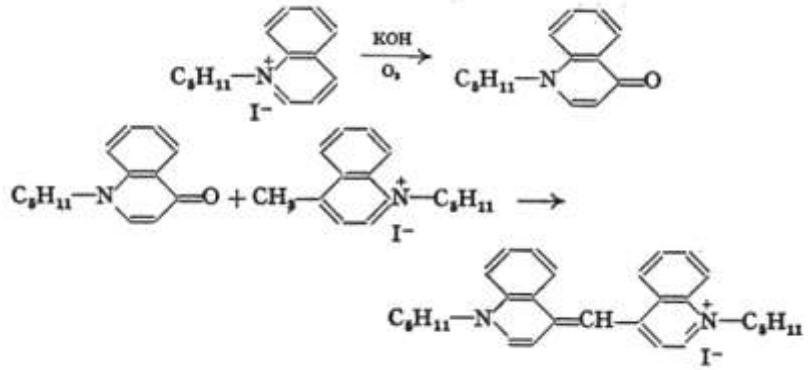
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أصفر الكينولين قد اعتبر بأنه الهجين الرنيني التالي (الرابطة الممتدة في الأيون ثنائي القطبين يجب الانتباه إليها وملاحظتها) .



السيانين Cyanine : (*أزرق الكينولين*) :

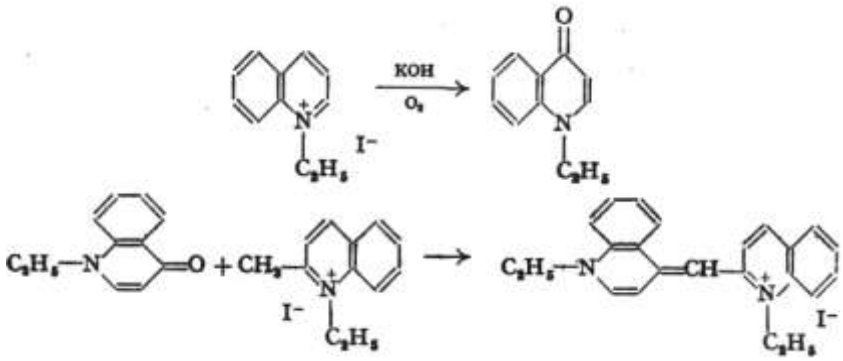
إن أصبغة السيانين تحتوي على نواتي كينولين مرتبطتين بـ مواقع 4: 4َ بمجموعة -CH = إن هذه الأصبغة قد اكتشفها ويلميز (Williams عام 1856). وهي غير ثابتة وغالية جداً إذا دخلت مجال الاستعمال كأصبغة. اكتشف Vogel (1873) أولاً الميزات المستثيرة للحفز الفوتوغرافي للسيانين . والصفائح الفوتوغرافية الفضية الهالوجينية العادية تكون حساسة وسريعة التأثر فقط بالنسبة للمناطق الزرقاء البنفسجية من الطيف . وبإضافة مركب سيانين مناسب وملائم، تكون الصفائح حساسة تجاه مناطق أخرى من الطيف إما الأصفر أو البرتقالي أو الأحمر أو الأخضر. يمكن جعل الصفائح حساسة أيضاً اتجاه كل أقسام وأجزاء الطيف ، عندئذٍ يطلق عليها اسم panchromatic أي حساس لجميع ألوان الطيف المرئية . يتشكل السيانين بواسطة أكسدة هوائية لمزيج من أميل كوينولينيوم amyl qauinolinuim و amyllepidinium iodides وبوجود قلوي مائي :



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أصبغة إيزو سيانين : Iso Cyanine Dyes (Van Drop عام 1883)

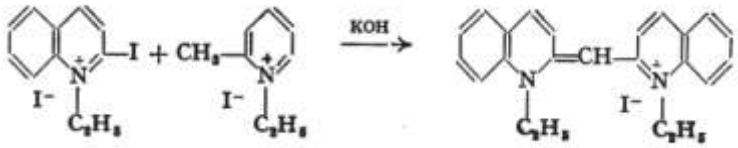
تحتوي على نواتي كينولين مرتبطين بالموقع 2: 4َ بمجموعة -CH = إن إيزوسيانين الأول كان **أحمر الإيثيل** Ethyl Red ويحضر من الكيونولين والـ quinaldine ethiodides بواسطة الأكسدة الهوائية وبوجود القلوي :



إن الصفائح المستثيرة الحفز لأحمر الإيثيل تتأثر بشكل متساوي من اللون البرتقالي إلى ما فوق البنفسجي .

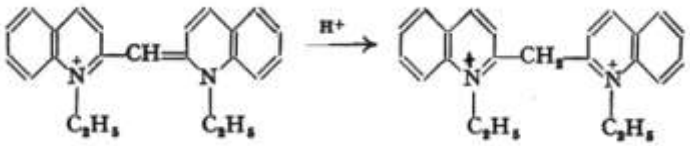
أصبغة السيانين الكاذب : Pseudocyanine dyes

هذه الأصبغة تحتوي على نواتي كينولين مربوطتان بالموقع 2:2َ بمجموعة = CH- وتحضر هذه الأصبغة بتأثير هيدروكسيد البوتاسيوم الإيتانولي على مزيج من 2- iodoquinoline alkiodide و quinaldine alkiodid مثل :



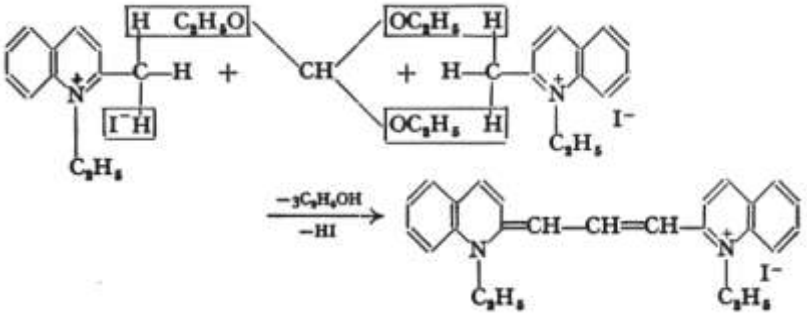
إن السيانيد الكاذب يكون مستثير الحفز بالنسبة للون الأزرق والجزء الأخضر من ألوان الطيف . والتحمض يخرب ألوان أصبغة السيانين . وهذا يعود لحقيقة أن كل من ذرتي النيتروجين تصبح مشحونة، والبروتون يدخل الحلقة وهكذا يُعاق الرنين بين ذرتي النيتروجين :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



(1905 Konig) : **Sensitol Red or Pinacyanole**

هي كاربوسيانين وهي تثير الحساسية في النطاق الأحمر إلى البرتقالي . وهي مركبات حاوية على نواة كينولين مرتبطة بالمواقع 2:2َ بواسطة -CH=CH-CH= والـ Sensitol Red يحضر بتأثير زيادة من أورثو فورمات اليإثيل على ethiodide quinaldine في محلول البيريدين المغلي :



إن مركبات الكاربوسيانين المتشاكلة التركيب 4:4َ تعرف باسم كربتوسيانKrypto cyanine وهي مستثيرة الحفز لمناطق الأحمر وما دون الأحمر. وتعرف كاربوسيانين 2 :4َ باسم ثنائي سيانين .

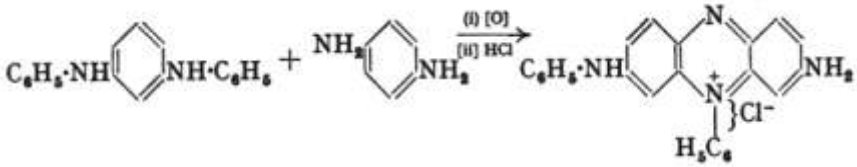
أصبغة الأزين : Azin Dyes

قام (Perkin) عام 1856 في أثناء بحث عن تصنيع قلوئيد الكوينين alkaloid quinine بأكسدة سلفات الأنيلين الخام مع ثاني كرومات البوتاسيوم وحصل على راسب أسود والذي منه استخلص مادة ذات لون بنفسجي زاه مع كحول الميثيل . وجد Perkin أن هذه المادة لها ميزات الصباغ هذا كان أول صباغ تصنيعي مستعمل وقد استخدم لصباغة الحرير تحت اسم أرجواني الأنيلين Aniline

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Purple أو Tyrian purple . وكان أول صباغ قاعدي مستعمل ولكن لم تعرف طريقة استعماله على القطن (عند اكتشافه) .

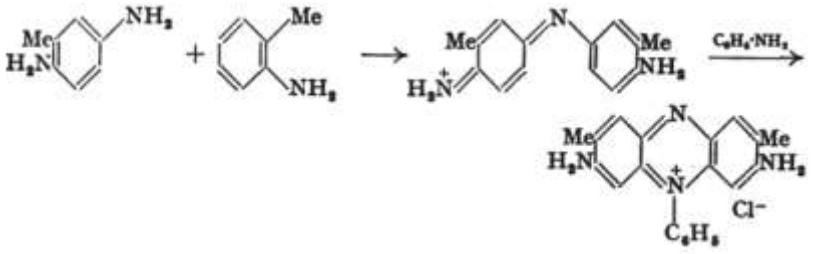
اكتشف بيركن Perkin و Pullar كل على حده في عام 1857 الطريقة العامة لاستخدام واستعمال الأصبغة القاعدية على القطن المرسخة بمركبات غير عضوية غير ذوابة للتانين . واستعمل أرجواني الأنيلين في فرنسا تحت إسم موف *mauve* والصباغ بعد ذلك أصبح معروفاً بهذا الاسم . وتعرف كذلك باسم موفين *mauveine* . وجد بيركين أن مادته قد احتوت على منتجين، واحد منهما من الأنيلين النقي الموفين الكاذب , والآخر من الأنيلين وأورثو توليدين (الأخير كان شائبة في الأنيلين الخام) – موفين . إن بنية وتركيب الموفين الكاذب قد أسسها Nietzki الذي حضرها بأكسدة ومزيج من بارا فينيلين ثنائي أمين , وثنائي فينيل ميتا فينيلين ثنائي أمين .



إن البنية قد تكون الـ *p*-quinonoid بدلاً من -*O* الموضحة أعلاه (فلوريسين). الموفين هو مزيج من المركبات من النمط :

وهناك أصبغة نافعة أكثر من الموفين وهي الـ Safranines وهي أصبغة قاعدية أقوى من أصبغة الموفين . **SafranineT** (Williams 1859) يحضر بأكسدة مزيج من 2: 5 ثنائي أمينو تولوين ، و 5 توليدين , والأنيلين مع ثنائي كرومات الصوديوم وحمض هيدروكلور (الـ indamine يتشكل كوسيط) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



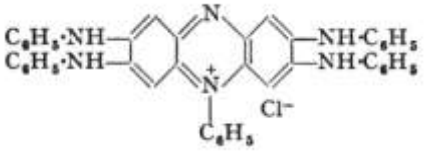
وهو صباغ أحمر قاعدي يصبغ الصوف والحرير والقطن بتدرجات لونية حمراء .

Indulines : (1863 caro)

هي مشتقات فينيل أمينو للموفين وتحضر بتسخين مزيج من أمينو أزو بنزين ، والأنيلين وهيدروكلوريداتهما تحت الضغط . وتستعمل بكثرة من أجل أطلية تلوين الجلد ولطباعة القطن ومن أجل ورق الصحف والجرائد .

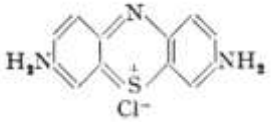
Induline Blue 68 :

يكون غير ذواب في الماء (مثله كمثل باقي الـ Indulines) ولكن يصبح ذواباً في الماء بواسطة السلفنة، المحاليل القلوية تستعمل كأصبغة ومن أجل صنع وتحضير الصبغ المرسخ والحبر .



أصبغة الـ Thiazines :

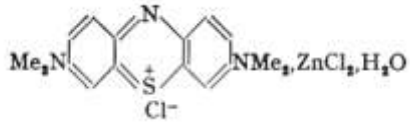
كان ***lauth`s Violet*** 1876 أول صبغ Thiazine محضر. وقد صنع بالأكسدة بكلور الحديد في محلول حمض هيدروكلور لحمض هيدروكلور لبارا فينيلين ثنائي الأمين المشبع بكبريت الهيدروجين .



أزرق الميثلين : **Methylene Blue** (1876 caro)

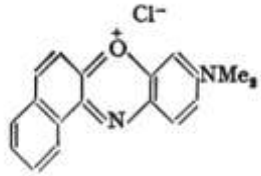
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

قد حضر بنفس الطريقة التي حضر فيها Lauth`s violet ولكن باستعمال بارا أمينو ثنائي ميثيل الأنيلين بدلا من بارا فينيلين ثنائي أمين . إن الطريقة المثلى في التحضير هي أكسدة مزيج من بارا أمينو ثنائي ميثيل الأنيلين وثنائي ميثيل الأنيلين مع ثاني كرومات البوتاسيوم وبوجود ثيوسلفات الصوديوم وسلفات الألمنيوم (Bernthsen) . يستعمل كلور الزنك المضاعف في الصباغة ويستعمل بشكل واسع لصباغة القطن المرسخ بالتانين . أزرق الميثلين الخالي من الزنك يستعمل في طباعة الكاليكو وكدليل كاشف وفي مجال الطب .



أصبغة أوكسازين Oxazine dyes :

Medola`s blue أو Naphthol Blue : (1879) يحضر بتأثير زيادة (فائض من بارا نيترو صوديوم إيثيل الأنيلين هيدروكلوريد على 2- نفتول في محلول ميتانول ساخن .



ويستعمل تجارياً ككلور مضاعف للزنك من أجل صباغة القطن المرسخ بالتانين ، وهو يصبغ النسيج بلون أزرق النيلة Indigo كذلك يستعمل كصباغ للجلد .

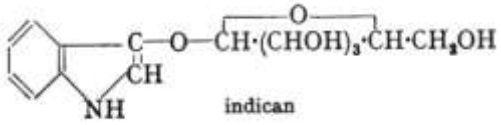
أصبغة الأحواض VAT DYES

المجموعة النيلية Indigoid Group :

يبدو أن الهند هي الموطن الأصلي للنيلة الزرقاء واسمها الرسمي المتعارف عليه هو indigo - indigotin. وهي أقدم صبغ معروف ، حيث وجد أن أقمشة المومياء منذ 5000 سنة كانت مصبوغة بالأنديكوتين .

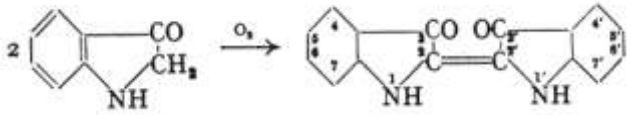
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الـ ***Woad*** والذي هو شكل غير نقي للأنديكوتين (ويستحصل عليه من نبات ***Isatis tinctoria***) يحتوي على كمية صغيرة من الـ indican والتي هي غلوكوسيد للـ indoxyl .



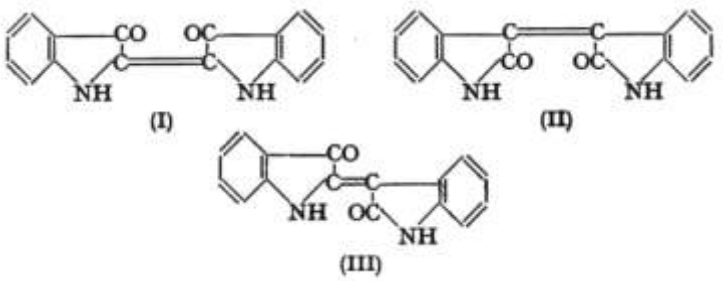
indican

استعمل الأنديكوتين المستخرج من نبات يسمى *indigofera* ولكنه الآن يحضر صناعياً . هذه النباتات لا تحتوي على الأنديكوتين ولكن على الأنديكانindicane والذي عند التحلمه بحمض هيدروكلور أو بالأنزيمات التي توجد في مسحوق النبات تتحول إلى indoxyl وهذا عند الأكسدة بالأوكسجين الجوي يعطي الأنديكوتين .



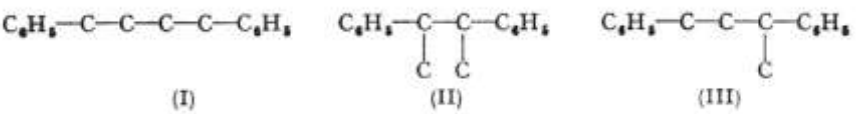
بنية الأنديكوتين Structure of indigotin :

إن تعيين كثافة البخار تظهر أن الصيغة الجزيئية للأنديكوتين هي $C_{16}H_{10}O_2N_2$. وأكسدة الأنديكوتين بحمض النتريك تعطي جزئيين من الأساتين isain فقط ، ذرتان من الأوكسجين تضافان في العملية وهذا يوضح أن جزيء الأنديكوتين يحتوي على وحدتين متطابقتين مرتبطتين ببعضها البعض وبأن كل وحدة عندما يتأكسد الأنديكوتين تعطي جزيء من isatin . هناك ثلاثة بنى ممكنة للأنديكوتين والتي تواجد وتلبي هذه المتطلبات :



المخططات الهيكلية الكربونية لهذه البني تكون مختلفة ومتباينة :

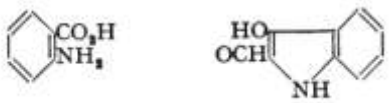
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



(I) (II) (III)

إن البنية التركيبية (iv) أدناه (بشكل خاص) توضح (I) , وهذه البنية تعزز بحقيقة أنه عند التحلل بالقلوي المخفف ، فإن الأنديكوتين يعطي anthranilic acid و indoxyl-2- aldehyde . فقط البنية (I) يمكن أن تعطي وفقاً لهذين المنتجين. وفعلياً كل المركبات الثلاثة (I)، (II)، (III) معروفة .

(I) هو الأنديكوتين ، (II) هو أيزو الأنديكوتين , و III هو إنديروبين indirobin بالإضافة إلى أن الأنديكوتين هو ايسومر ترانس للبنية (I) .



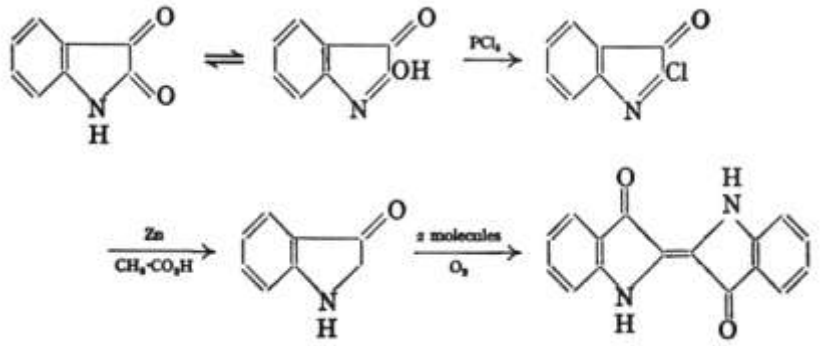
تحضير الأنديكوتين Synthesis of indigotin :

هناك طرق متعددة معروفة لتحضير الأنديكوتين وتقسم إلى مجموعتين :

الأولى : طريقة تحضير ذات مغزى تاريخي ونظري .

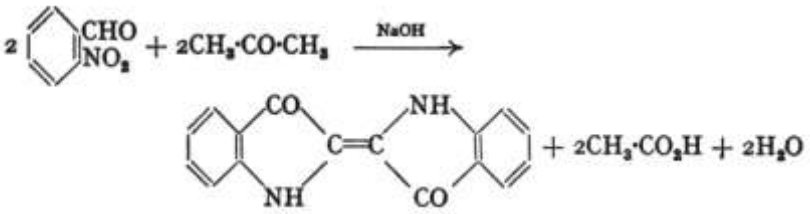
وتظهر هذه الطرق بنية الأنديكوتين وكلها تعزى إلى Baeyer :

(i) عندما يعالج الـ isatin مع خامس كلور الفوسفور والناتج (كلور الأسيتان) يختزل بغبار الزنك في حمض الخل الجليدي ، يتشكل الـ indoxyl وهذاعند الأكسدة الجوية يعطي الأنديكوتين (Baeyer 1878) .

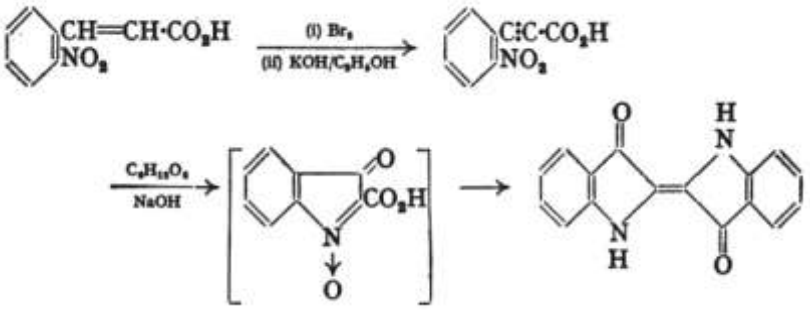


Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(ii) عند تسخين أورثو نيترو بنزالألدهيد مع الأسيتون بوجود القليل من هيدروكسيد الصوديوم فإن الأنديكوتين يتشكل Bayer 1882 .



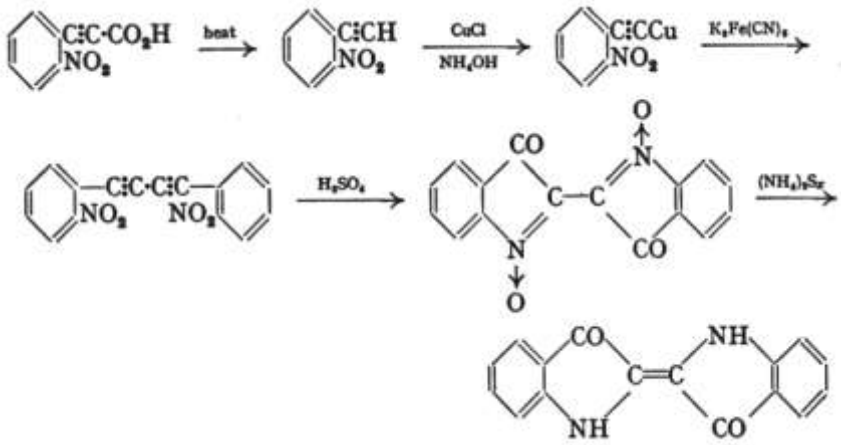
(iii) إن المعالجة بالبروم لحمض أورثو نيترو سينامیك ومن ثم أن يتبع بالمعالجة بهيدروكسيد البوتاسيوم الإيتانولي يعطي حمض أورثو نيتروفينيل بروبوليك وهذا عند التسخين مع الغلوكوز وهيدروكسيد الصوديوم المائي يعطي الأنديكوتين , من المحتمل خلال حمض isatogenic (Baeyer 1880) .



(iv) إن أورثو نيتروفينيل الأستيلين ، المنتج بواسطة تسخين أورثو nitrophenylpropiolic ، يشكل أملاح النحاس عندما يعالج مع كلور النحاسي النشادري . عند المعالجة بسيانيد الحديد البوتاسيومي هذا الملح يتحول إلى مشتق diyne والذي بواسطة حمض الكبريت المركز يتحول إلى ***di- isatogen*** وهذا، عند الإرجاع ببولي سلفيد الأمونيوم المائي يعطي الأنديكوتين (Bayer 1882)

.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



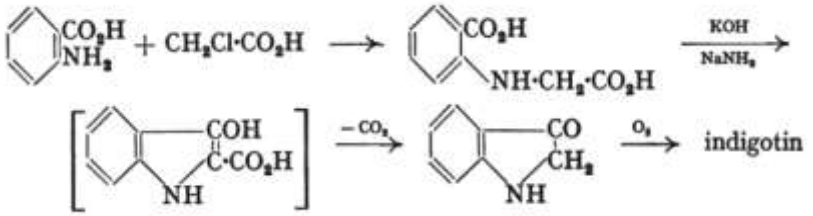
هذه الطريقة من التصنيع توضح وتبين أن البنية الهيكلية للأنديكوتين هي :

C6H5-C-C-C-C-C6H5

ثانيا . التصنيع التجاري للأنديكوتين :

إن الأنديكوتين الطبيعي يحضر الآن فقط على نطاق ضيق جداً، ومن المهم ملاحظة أن (Nolting 1886) وضح فكرة أنه على الرغم من أن Baeyer قد حضر indigotion (في عام 1878) فإن Nolting لم يفكر أنه بالإمكان تحضير الأنديكوتين صناعيا على نطاق واسع وكافي كي ينافس الأنديكوتين الطبيعي .

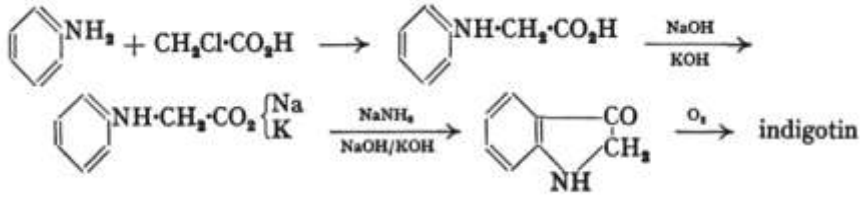
(i) إن Anthranilic acid (المحضر من النفتالين كمادة بدء) يسخن مع حمض كلور حمض الخل والمنتج الذي هو فينيل الغلسين أورثو حمض كاربوكسيليك ، يسخن مع مزيج من هيدروكسيد البوتاسيوم والصود أميد . وحمض doxylic بالتالي يكون ناتجاً وهذا بنزع الكاربوكسيل إلى أندوكسيل indoxyl والذي عند التعرض للهواء يتأكسد إلى الأنديكوتين .



تعزى هذه الطريقة إلى Heumann (1896) :

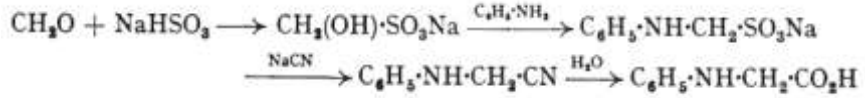
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(ii) يسخن الأنيلين مع كلور حمض الخل ، والمنتج فنيل الغليسين يتحول إلى مزيج من أملاحه الصوديومية والبوتاسيومية , وهذه الأملاح تصهر مع صود أمين ومزيج من هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم عند الدرجة 220– 240 والـ indoxyl المستحصل عليه يتحول إلى الأنديكوتين بواسطة الأوكسجين الجوي (ومخلوط الملح يتطلب درجة حرارة منخفضة من الصهر fusion وبالتالي فالناتج من الـ indoxyl يكون أفضل وأحسن .



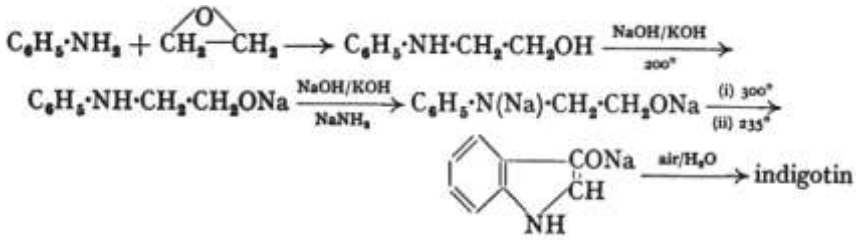
استعملت هذه الطريقة لأول مرة في عام 1890، ولكن الصهر fusion قد تم مع هيدروكسيد البوتاسيوم لوحده (Heumann) . في عام 1896 هذه الطريقة قد أعيقت واستعملت الطريقة (i) وذلك بسبب الكلفة الرخيصة لبلا ماء النفثاليك من النفتالين . كانت هذه الأكسدة ناجحة بسبب التحطم العرضي للتيرمومتر، وهذا الحادث أدى إلى اكتشاف هام في عام 1893 والذي ينص على أن الزئبق يعمل عمل الوسيط في عملية أكسدة النفتالين مع حمض الكبريت .

بالإضافة إلى أن الطريقة (i) قد أعطت نتائج ومردود أفضل من الطريقة (ii) . ولكن في حوالي عام 1898 وجد أن إضافة صودا أميد في الصهر في الطريقة (ii) قد زاد الناتج والمردود، وبالتالي فإن (ii) قد استعملت ثانية. وحتى وقت قريب تم تعديل طريقة تحضير فينيل الغليسين كالتالي : يتحول فورم الألدهيد إلى مركبه من بيسلفيت عند المعالجة بمحلول مشبع مائي من سلفيت هيدروجين الصوديوم عند الدرجة 50–80 م. هذا المركب بعد ذلك يسخن مع الأنيلين عند الدرجة 50–70م، وبعد ذلك يعالج بسيانيد الصوديوم المائي ويتحلمه الناتج بالماء عند الدرجة 70 م .



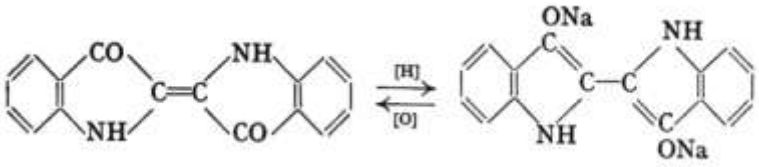
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(iii) الأنيلين ، عند المعالجة بأكسيد الإيتلين ، يشكل N–فينيل –2– هيدروكسي إثيل امين وهذا عند الصهر بمزيج من هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم عند الدرجة 200م يعطي ألكوكسيد Alkoxide الصوديوم والبوتاسيوم وعندما يسخن ملح الصوديوم هذا مع صودا أميد ومزيج من هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم عند الدرجة 200م . فإنه يتشكل المشتق الصوديومي N– وهذا يتعرض لإزالة هدرجة عند التسخين بسرعة عند الدرجة 300 م وعند التبريد السريع إلى الدرجة 235 م يحصل إغلاق closure للحلقة مع تشكل ملح الصوديوم لـ indoxyl . وهذا عندما يعالج بالماء ويتعرض للهواء ، يعطي الأنديكوتين .



ميزات وصفات الأنديكوتين :

الأنديكوتين هو مسحوق أزرق غامق مع لمعان وبريق نحاسي وهو غير ذواب في الماء، ولكن عندما تحرك معجونته مع هيبوسلفيت الصوديوم القلوي في أحواض ضخمة وكبيرة، فإن الأنديكوتين غير الذواب يختزل إلى مركب leuco الذواب أي إلى *indigotion -white* .



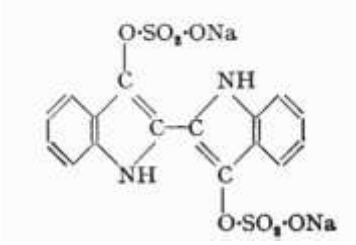
المادة المراد صباغتها تنقع في هذا المحلول القلوي وتعرض بعد ذلك للهواء، حيث الصباغ الأزرق الأصلي يعاد توليده في النسيج .

في طباعة تلوين– الحوض (للكاليكو) فإن صباغاً موضعي ينجز وذلك بتحويل صبغ الصباغ إلى عجينة ثخينة بواسطة (مثخن) مثل النشاء ومن ثم استعمال

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هذا استعمالاً موضعياً بوجود القلوي وعامل الإرجاع مثل سلفوأوكسليت– فورم ألدهيد الصوديوم $CH_2(OH)SO_2Na$ والذي يحضر بواسطة إرجاع فورم ألدهيد بيسلفيت مع الزنك وحمض الخل . اللون بشكل نهائي يتدرج ويظهر بواسطة عامل مؤكسد مثل نتريت الصوديوم .

في طباعة النسيج مثل قماش القمصان، ومواد الثياب الخ ، أبيض الأنديكوتين ليس مستقرا وثابتا بشكل كاف إذا ما استعمل. وبالتالي فإن طباعة النسيج قد تتأثر بالتحول الأول للأنديكوتين إلى **indigosol O** وذلك بمعالجة أبيض الأنديكوتين مع حمض كلوروسلفونيك، وبوجود البيريدين . وهذا يعطي استير ثنائي السلفوريك والذي عن طريق هيدروكسيد الصوديوم يتحول إلى ملحه الصوديومي



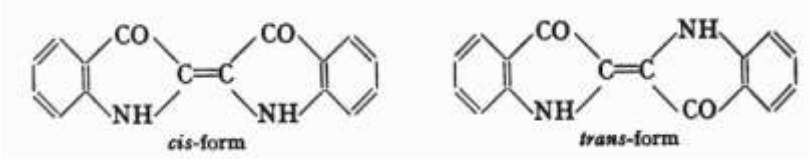
وهذا يستعمل على الأقمشة الحيوانية والنباتية وبسهولة وذلك بنقع النسيج في المحلول وبعد ذلك أكسدة *O*-indigosol في محلول حمضي (مع نتريت الصوديوم) إلى صباغ حوض غير ذواب أصلي . هنا لدينا مثالاً عن صباغ حوض الذي يستعمل بدون اللجوء لعملية الترقيد . يكون indigosol O- ثابتاً في محلول متعادل وقلوي ولكنه يتحلمه إلى أبيض الإندوكوتين في محلول حمضي .

عندما يسخن مع القلوي المركز فإن الإندوكوتين يعطي مادة صلبة ذات لون أحمر مائل للنبي والتي عند التقطير تعطي الأنيلين . وفي الحقيقة كان الأنيلين أول مادة مستحصلة بهذه الطريقة (1840 fritzsche) وعندما يرجع أولاً بالقلوي المخفف وبعد ذلك بحمض الكبريت فإن الإندوكوتين يعطي حمض anthranilic . إذا ما حذفت مرحلة الحمض فإن أندوكسيل –2– ألدهيد يمكن عزله , ولكن يميل هذا التكثيف مع حمض anthranilic , ويحلل الحمض هذه المركب المعقد وكذلك أي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

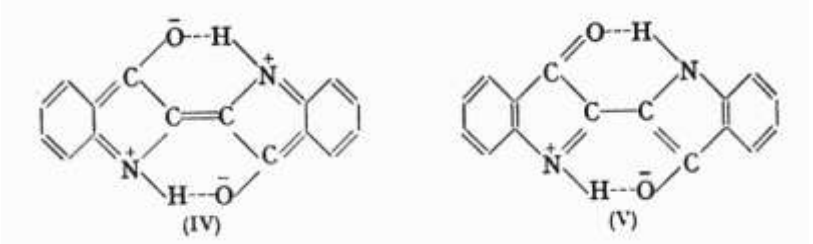
ألدهيد حر. يشكل الإندوكوتين مع المعادن مركبات معقدة والتي بنيتها ليست معروفة ولكن من المحتمل أن يكون مركبات معقدة داخلياً (مركبات شيلاتية) .

هناك اثنين من الإيسومرات الهندسية الممكنة بالنسبة للإندوكوتين وهما :



ومشتقات كل الأيسومرات معروفة ولكن الصيغة الثابتة هي صيغة trans وتحاليل أشعة X أظهرت أن جزيء الإنديكوتين يحتوي على مركز التماثل . هناك بالإضافة إلى ذلك ، دليل لإيضاح أن صيغة Cis هي المنتجة على القماش وبأنها تتغير ببطىء إلى صيغة trans المستقرة .

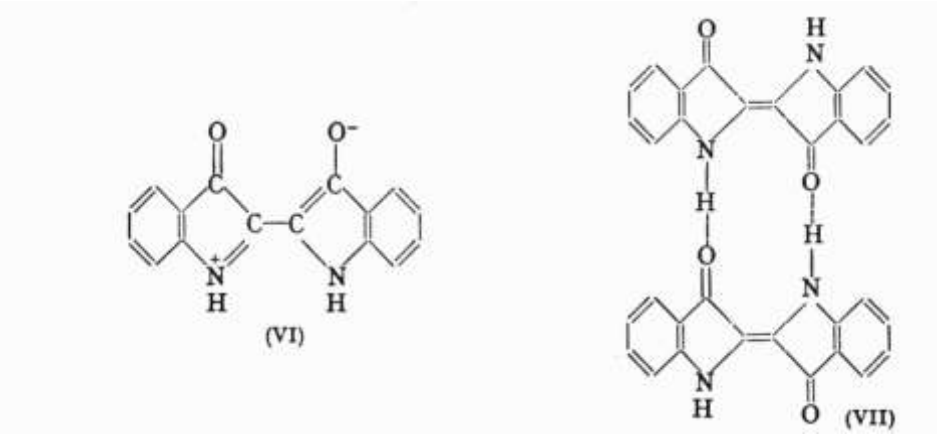
إن لون الإنديكوتين يتطلب ويستلزم شرحاً وتفسيراً بواسطة البني والتراكيب المشحونة مثل : البنية المشحونة لـ *o*- quinonoid (IV) تعتبر ممكنة ومحتملة ، وفي نفس الوقت هذه البنية سوف تصبح مستقرة وثابتة بواسطة رابطة الهيدروجين



والبنية المشحونة البديلة للإندوكوتين هي (V) وهي لا تتضمن أي بنى كوينونية ولكنها تستقر ثانية بواسطة رابطة الهيدروجين. بالإضافة إلى أن وجود هذه البنية الرنينية قد يستخدم لشرح وتفسير تحول وتغير الصيغة Cis المتغيرة إلى صيغة Trans المستقرة وذلك لكونها تحتوي على رابطة مفردة تربط الوحدتين مع بعضهما البعض . إذا ما تصورنا أن صيغة Cis قد تشكلت أولاً وبأن (VI) هي البنية الرنينية المساهمة الرئيسية , بعد ذلك وبسبب التنافر بين الإلكترونات القوية التي تجذب ذرات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأوكسجين والتجاذب بين ذرة الأكسجين المشحونة سلبياً وذرة النيتروجين المشحونة إيجابياً ، الدوران سوف يحدث حول الرابطة المفردة C-C



ليعطي صيغة trans المستقرة والثابتة . هذه الصيغة تصبح مستقرة بواسطة رابطة الهيدروجين الموجودة ما بين الجزئيات والتي لا يمكن أن isomerised إلى صيغة Cis بواسطة فعل وتأثير الضوء (Brode عام 1954) . المشكلة ما زالت قائمة وبالنسبة لـ (Holt 1956) رابطة الهيدروجين في الإنديكوتين تكون ما بين الجزئيات وليس داخل الجزئيات وهكذا فإن (VII) تمثل الجزيء . بالإضافة إلى أن الإنديكوتين قد أظهر كمزدوج الصيغة الجزيئية في محلول بارا التوليدين .

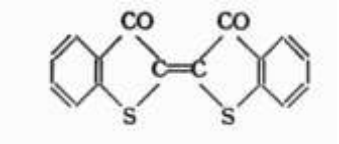
مشتقات الإنديكوتين : Derivatives of indigotin

يمكن أن يعامل الإنديكوتين بالكلور أو البروم مباشرة في المواقع 5:5 و7:7 إن مشتق رباعي الكلور وهو **Brilliant indigo B** ورباعي برومو **Brillianl indigo 2B** يستعملان كلاهما تجارياً وكلاهما ذو لمعان أكثر من الإنديكوتين . والـ **Tyrian purple** (*Purple of the Anciente*) . 6:6 ثنائي برومو الإنديكوتين وقد استحصل عليه أصلاً من صنف من الحيوانات الهلامية الرخوية الموجودة في المتوسط وهو لا يستعمل تجارياً وذلك لأن أصبغة أرخص منه وبنفس اللون تكون متاحة ومتوفرة .

Indigo Carmine : هو ملح الصوديوم لأنديكوتين 5:5َ حمض ثنائي السلفونيك . **Thioindigo Red** (Friedlander 1905) وهو صبغ حوض هام

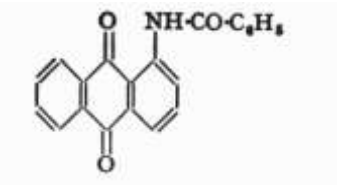
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جداً . والأمر المثير حول هذا المركب هو أنه كما في حالة الأنديكوتين ، هناك أيوزوميريين هندسيين يكونان ممكنين ولكن بما أن رابطة الهيدروجين ليست ممكنة في مركب الكبريت وكذلك لأنه ولا صيغة من الصيغ مستقرة وثابتة ففي المحلول كلتا الصيغتين تبدوان موجودتين في الموازنة (Wyman etal 1951) :



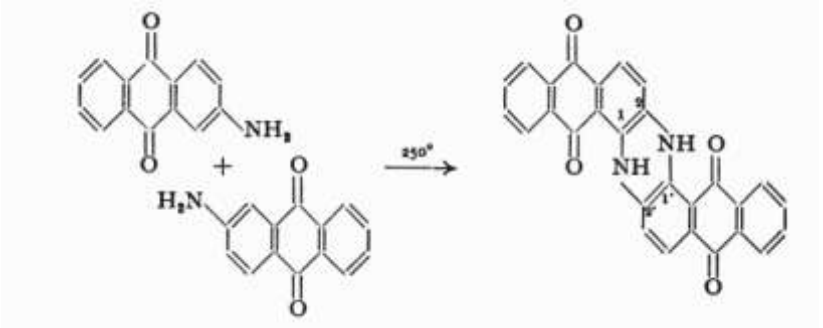
نموذج الـ Anthraquinone لأصبغة الحوض : *algol colours*

Acyl amino anthrax quinones مثل **Algol Yellow W.G** ويصبغ هذا القطن بتدرجات لونية صفراء ويحضر بسهولة بتسخين مركب أمينو المطابق مع حمض بنزويك :



Indanthrone : (*Indanthrene Blue R* ، Bohn عام 1901) :

يحضر بصهر واندماج 2- amino anthraquinone مع هيدروكسيد البوتاسيوم بوجود كلورات أو نترات البوتاسيوم عند الدرجة 250 م .

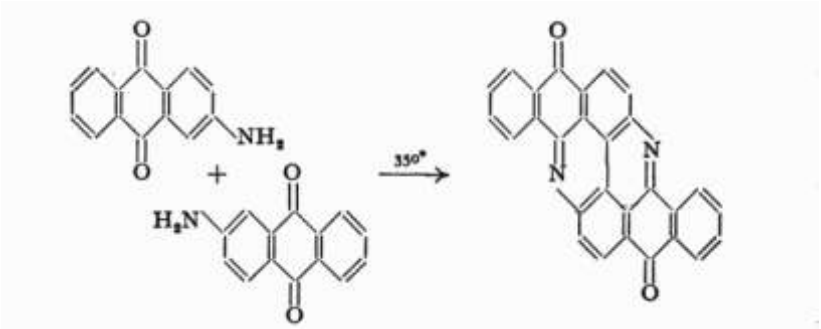


ويرجع بواسطة هيبوسلفيت صوديوم القلوي إلى الصيغة الذوابة في القلوي (مركب leuco لون بني). والذي يتأكسد إلى صباغ عن طريق التعرض للهواء .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وكذلك الـ indanthrones المستبدلة هي أصبغة حوض هامة مثل مشتقات 4: َ4 ثنائي كلور ومشتقات ثنائي برومو يعطي ألوان زرقاء مائلة للأخضر أكثر من المركب الأم .

Flavanthrone : *Flavanthrene, Indanthrene yellow* (Bohn عام 1901) يتشكل بصهر 2- amino anthrax quinone مع هيدروكسيد البوتاسيوم عند الدرجة 350 م (انظر أعلاه)

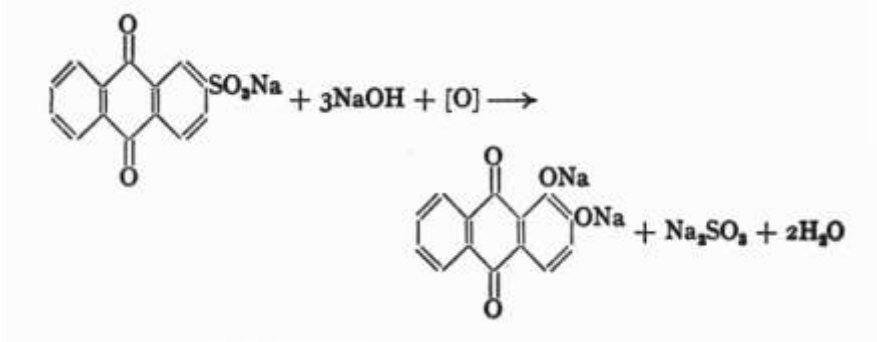


ويحضر الآن بتأثير خامس كلور الأنتيموان على 2-amino anthraquinone في محلول مغلي من نيتروبنزين .

أصبغة الأنثراكوينويد anthraquinoid :

Alizarin : هو واحد من بين أهم أصبغة الأنثراكوينويد وهو المكون الأساسي للعروق الحمر **الفُوَّه** وهو نبات أصفر الزهر تستخرج منه مادة الصبغ الأحمر أو ما يسمى بعروق الصباغين . وتركيبه الكيميائي : dihydroxyanthraquinone وهو الآن يحضر صناعياً عن طريق سلفنة الأنثراكوينون مع حمض الكبريت المدخن عند درجات حرارة مرتفعة ، وصهر ملح الصوديوم للمنتج الأنثراكوينون –2– حمض سلفونيك مع هيدروكسيد الصوديوم وكمية محسوبة من كلورات البوتاسيوم عند الدرجة 180–200 م وتحت الضغط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



إن عمل كلورات البوتاسيوم هو تأمين الأوكسجين من أجل الأكسدة لذرة الكربون 1 إلى COH .

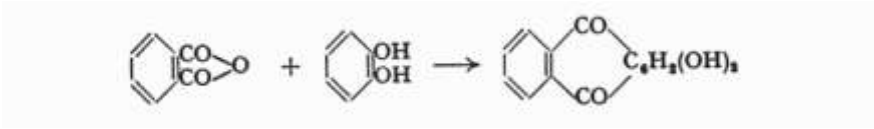
بنية وتركيب الإليزارين : إن تحليل وتحديد الوزن الجزيئي يوضح أن الصيغة الجزيئية للإليزارين هي $C_{14}H_8O_4$ ، وعندما يقطر مع غبار الزنك فإن الإليزارين يعطي أنثراثين anthracene وهذا يدل على أنه مشتق للأنثراثين . عندما يعالج مع كمية محسوبة من البرومين فإن الأنثراكوينون anthraquinone يشكل dibromo anthraquinone وهذا بدوره عند الصهر مع هيدروكسيد البوتاسيوم يعطي الإليزارين . وهذا يدل على أن الإليزارين هو dihy droxyanthraquinone .

وفي الحقيقة هذه هي الطريقة المستعملة من قبل Graebe و Liebermann والذين كانا أول من حضر الإليزارين . ولعل الميزة الهامة حول هذا التحضير هو أن هذين الباحثين اعتقدا أنهما قد حصلا على 1:2- dibromoanthraquinone. والعمل المتواصل بعدهما أظهر أنهما كانا يتعاملان فعلياً مع dibromoanthraquinone وبأن إعادة الترتيب والتنظيم قد تمت خلال عملية الصهر مع القلوي .

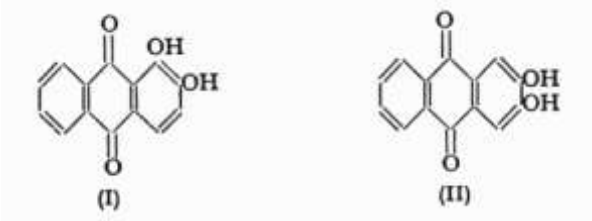
الأكسدة الشديدة للإليزارين تعطي حمض الفاثاليك وهذا يشير بالتالي إلى أن مجموعتي الهيدروكسيل تقعان في نفس الحلقة ، وإلا فإن حمض هيدروكسي فثاليكhydroxy phthalic acid سوف يستحصل عليه . أو أن كامل الجزيء يتحطم ويتكسر تماماً. ولذا فإن الإليزارين يجب أن يكون 1 :2 – ,1 :3– , 1:4– أو 2:3 – مشتق ثنائي هيدروكسي أنثراكوينون . وبما أن الإليزارين قد يتم الحصول

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

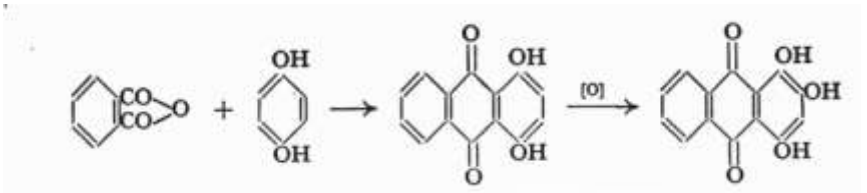
عليه بتسخين مزيج من بلا ماء الفاثاليك والكاتيكول catechol مع القليل من حمض الكبريت عند الدرجة 130 م فإن كلتا مجموعتي الهيدروكسيل يجب أن تكونا في الموقع أورثو في الإليزارين :



وهناك إمكانيتان أي 2:1 – (I) و 2: 3 -(II) .



وعندما يؤكسد مع ثنائي أكسيد المنغنيز وحمض الكبريت يشكل الإليزارين البوربورين *purpurine* وهومشتق ثلاثي هيدروكسي للأنثراكوينون والذي فيه مجموعات الهيدروكسيل الثلاث تكون في نفس الحلقة (وذلك كما هو موضح بواسطة الأكسدة لحمض الفاثاليك . إن (I) يمكن أن ترفع كلا مشتقي ثلاثي هيدروكسيل 2:1: 3 – : و 1: 2 : 4– ثلاثي هيدروكسي أنثراكوينون وذلك بتكثيف بلا ماء الفاثاليك مع كينول ، ثم أكسدة المنتج أي *quinizarin* .



إن البنية (I) هي الإليزارين وتعزز هذه بالحقائق التالية :

(i) نترجة الإليزارين تحت شروط مختلفة يعطي اثنين من مشتقات أحادية نيترو الأيزوميرية والتي في كل منها تكون مجموعة النيترو موجودة في نفس الحلقة كمثل مجموعة هيدروكسيل (الأكسدة لا تعطي حمض نيتروفثاليك nitrophthalic) .

(ii) يشكل الإليزارين اثنين من مشتقات أحادي أسيل monoacyl (1 و 2) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

خواص الإليزارين :

تشكل مركبات الإليزارين بلورات حمراء داكنة بدرجة انصهار تبلغ 290م وهو غالباً ذواب في الماء ولكن ذواب إلى حد ما في الإيتانول . وهو يذوب في القلويات ليعطي محاليل أرجوانية اللون . وهو صبغ مرسخ ولون الصباغ المرسخة يعتمد على نوعية المعدن المستعمل , **فالألمنيوم** يعطي صبغ مرسخ أحمر (الأحمر التركي) , **والحديد** يعطي صبغ مرسخ أسود– بنفسجي , **والكروم** يعطي صبغ مرسخ بنفسجي– بني . إن أصباغ الألمنيوم والحديد المرسخة عامة ما تستخدم لصباغة القطن ومن أجل الطباعة , وأصباغ الألمنيوم والكروم المرسخة تستخدم لصباغة الخشب .

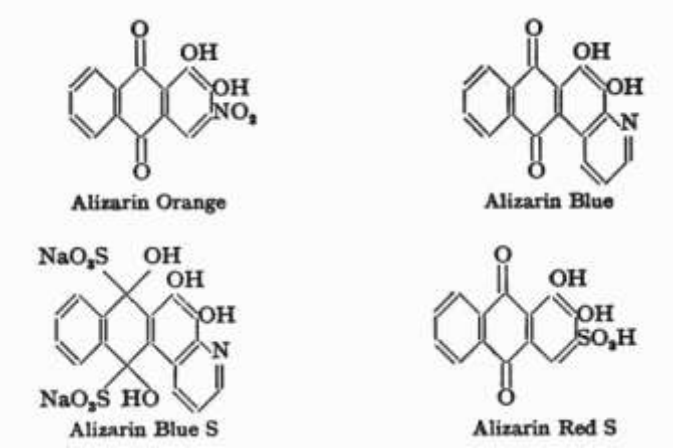
بالإضافة إلى مركب الألمنيوم ، فإن الصبغ المرسخ يحتوي على أملاح الكالسيوم والزيت الأحمر التركي وفوسفات الصوديوم . هذه المركبات الإضافية تؤثر على لمعان وبريق الصبغ المرسخ وتزيد من استقراريته اتجاه الأحماض والقلويات . ومن الواضح أن هيدروكسيد الألمنيوم لوحده لا يعطي صبغاً مرسخاً مع الإليزارين ولكنه فقط بعد إضافة ملح الكالسيوم .

برتقالي الإليزارين Alizarin orange (1876 Rosentiehl) :

يحضر بنترجة الإليزارين في محلول حمض الكبريت وحمض البوريك ، هو يشكل أصباغ مرسخة ذات لون برتقالي مع الألمنيوم .

أزرق alizarin (Prud` homme 1877)) قد يحضر أولاً بإرجاع برتقالي الإليزارين إلى مركب أمينو المطابق ومن ثم التسخين بالغليسرول وحمض الكبريت ونيترو البنزين (طريقة Skraup) وهو يصبغ الصوف المرسخ بالكروم بلون أزرق :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



Alizarin Blue S (Brunck 1881) وهو مركب بيسلفيت ذواب لأزرق الإليزارين ويعطي صبغاً مرسخاً ذو لون أزرق– مائل للأحمر مع الكروم .

alizarin reds : (Graeb و Liebermann 1871) يحضر بسلفنة الإليزارين مع حمض الكبريت المدخن ، وهو يصبغ الصوف المرسخ بالألمنيوم بلون أحمر قرمزي ولون brodeaux عندما يرسخ بالكروم .

أصبغة الكبريت : SULPHUR DYES

تحضر أصبغة الكبريت بتسخين مركبات عضوية متعددة كمثل الأمينات وأمينو فينولات ونيترو فينولات مع بولي سلفيد الصوديوم ، أصبغة الكبريت تكون مواد صلبة ملونة غير ذوابة في الماء والأحماض ولكنها ذوابة في المحاليل القلوية الباردة لسلفيد الصوديوم ، والتي ترجع فيها الأصبغة إلى مركبات leuco . يغمس القطن ومن ثم يعرض للهواء حيث يتأكسد مركب الـ leuco إلى صباغ . قد تتأثر الأكسدة كذلك بالغمر في حمام دافئ من ثاني كرومات البوتاسيوم المخففة .

أصبغة الكبريت لها بنى وتراكيب معقدة والتي العديد منها غير معروف أو غير موثوق .

وأصبغة الكبريت المستعملة بشكل واسع هي الأصبغة لصباغة النسيج والقماش الكاكي khaki . يحضر هذا الصباغ بتسخين بارا فينيلين ثنائي الأمين وبارا أمينو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أسيتاناليد والكبريت مع أو بدون البنزيدين benzidine ومن ثم تسخين المنتج بسلفيد الصوديوم .

الأصباغ والمواد الملونة فثالوسيانين :

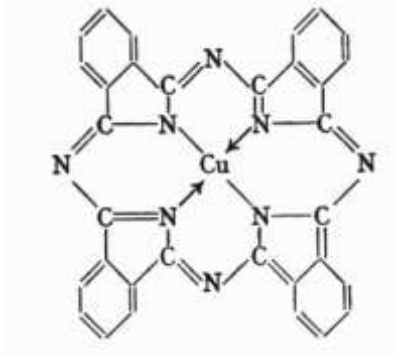
PHTHALOCYNINE PIGMENTS & DYES

إن مركبات الفثالوسيانين صنف جديد وهام جداً من الأصبغة العضوية والصبغيات وهي ملونة بلون أزرق إلى أخضر. وهي ثابتة تجاه الضوء والحرارة والحموض والقلويات ونافعة جداً من أجل الأطلية (الدهان) وحبر الطباعة والبلاستيك والقماش الصناعي التركيبي والمطاط... الخ .

وأصبغة الفثالوسيانين قد اكتشف بطريقة الصدفة في أعمال شركة سكوتش للأصبغة Scottish Dyes Ltd عام 1928. فقد لوحظ أن بعض بقع من الفاثالاميد phthalimide المحضرة بتأثير الأمونيا على بلا ماء الفاثاليك المنصهر في وعاء حديدي ، هذه البقع قد تلونت بالصبغ الأزرق . إن بنية وطريقة تشكل هذا المركب الحديدي قد أسسها Linstead ومساعديه (1934).

إن أول صباغ فثالوسيانين تجاري كان : **Monastral fast biue Bs** وهو فثالوسيانين النحاس , وذرة النحاس تأخذ مكان ذرات الهيدروجين في كل من مجموعتي NH من الفثالوسيانين نفسه ويرتب تساهميا مع ذرتي نيتروجين أخريين

إن اللون يعتمد على المعدن (نحاس ، مغنزيوم ، رصاص... الخ) والتدرجات اللونية الأكثر خضرة يستحصل عليها بواسطة الكلورة المباشرة أو المعالجة بالبروم.



إن الفثالوسيانين المعدني قد يحضر باتباع التالي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

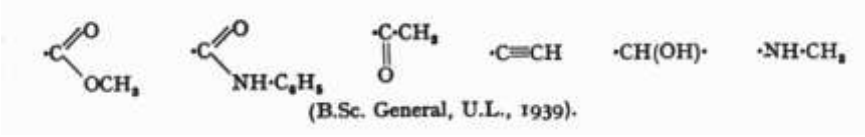
(i) بتمرير الأمونيا إلى بلا ماء الفاثاليك المنصهر أو الفاثالاميدphthalimide بوجود ملح المعدن .

(ii) بتسخين أورثو سيانيو أريل أميدات أو الفاثالونيتريل phthalonitriles مع المعادن أو الأملاح المعدنية .

(iii) بتسخين بلا ماء الفاثاليك أو الفاثالاميد مع اليوريا وملح معدني، ويفضل وجود وسيط كمثل حمض البوريك .

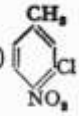
قد يحضر الفثالوسيانين بتسخين الفاثالونيتريل مع القليل من ثلاثي إيتانول أمين triethanolamine .

تحول الفثالوسيانين إلى ذوابة في الماء بواسطة السلفنة وهذه الأملاح الذوابة تستعمل كأصبغة مباشرة .

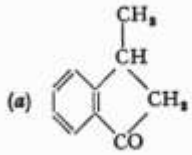


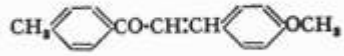
(B.Sc. General, U.L., 1939).

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

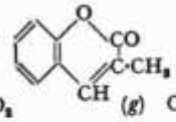
(a) $CN\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$; (b) $CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$; (c) 

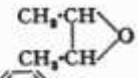
(B.Sc. Special, U.L., 1943).

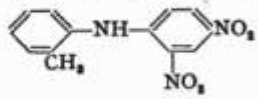
(a) 

(b) 

(c) $(CH_3)_2C\cdot CBr(CH_3)_2$

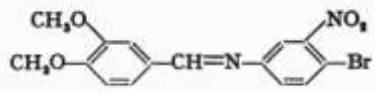
(d) 

(e) 

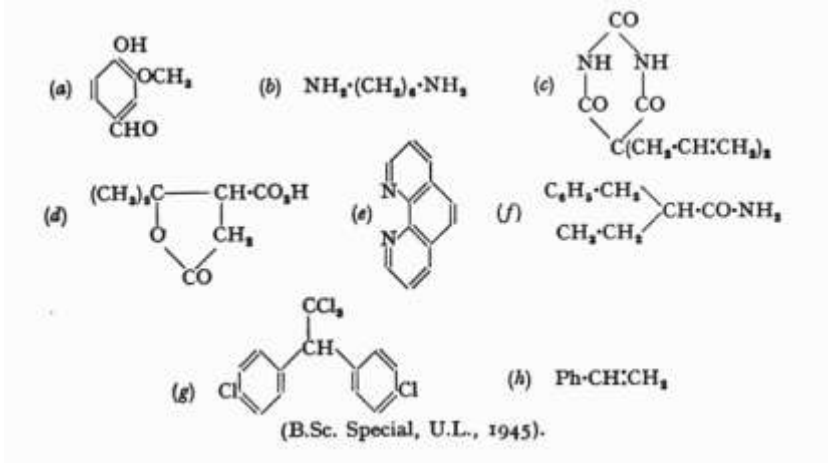
(f) 

(g)

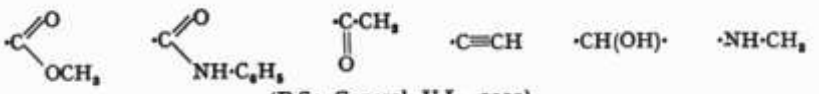
(B.Sc. Special, U.L., 1942).



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



(B.Sc. Special, U.L., 1945).



(B.Sc. General, U.L., 1939).