

دراسة كيميائية وضوئية على بعض أصباغ الآزو التي تستخدم في تصنيع الطعام والنسيج

نوره علي صالح علي الزهراني

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم
كيمياء- كيمياء عضوية

إشراف/ أ.د إيمان محمود إبراهيم الجندي
استاذ الكيمياء العضوية

كلية العلوم للبنات

جامعة الملك عبدالعزيز

جدة- المملكة العربية السعودية

2010-1431

Photochemical studies scoped on some Azo dyes runs through food and textile chain

Nourah Ali Saleh Al-Zahrani

**A thesis submitted in partial fulfilment of the
requirement for the degree of Master in science
[Chemistry / Organic chemistry]**

Supervised by/ Dr .Eiman Elgendy

Girls' College of Education

King AbdulAziz University

Jeddah-Saudi Arabia

1431 H -2010 G

فهرس المحتويات

الموضوع	الصفحة
شكر مدينة الملك عبدالعزيز	أ
إهداء	ب
شكر وتقدير	ت
المستخلص (عربي)	ث
المستخلص (إنجليزي)	ج
قائمة المحتويات	د
قائمة الجداول	ذ
قائمة الأشكال	ط
قائمة المخططات	ظ
قائمة الاختصارات	س
الفصل الأول (التقدمة)	
1-1- التقدمة	1
1-1-1- المواد المضافة للطعام	1
1-1-2- أنواع المواد المضافة للطعام	2
1-1-3- مكسبات الألوان	5
1-1-4- أقسام الملونات	7
1-1-4-1- ملونات النسيج	7
1-1-4-2- ملونات الطعام	8

8	1-2-4-1-1 الملونات الطبيعية
9	2-2-4-1-1 الملونات الصناعية
11	2-1 إستعراض البحوث السابقة
11	1-2-1 أصباغ الأزو
11	1-1-2-1 صبغات أزو تضاف للطعام والنسيج
11	1-1-1-2-1 صبغة Amaranth
13	2-1-2-1 صبغات أزو تضاف للطعام
13	1-2-1-2-1 صبغة Tartrazine
16	2-2-1-2-1 صبغة Allura Red
17	3-1-2-1 صبغات أزو لصبغ النسيج
17	1-3-1-2-1 صبغة Congo red
18	2-3-1-2-1 صبغة Sudan Black B
20	2-2-1 الطريقة العامة لتحضير مركبات الأزو
25	1-2-2-1 العوامل التي تساعد على سرعة تحضير هذه الصبغات
25	3-2-1 أهم مميزات أصباغ الأزو
26	4-2-1 الدراسات السابقة عن تحضير بعض صبغات الأزو
30	5-2-1 طرق تكسير أصباغ الأزو
31	1-5-2-1 المعالجة البيولوجية
33	2-5-2-1 إستخدام الأوزون
34	3-5-2-1 التكسير الحراري
35	4-5-2-1 تفاعل فنتون الضوئي

39	5-5-2-1- التنقية باستخدام الموجات فوق الصوتية
39	6-5-2-1- التحليل الكهربى باستخدام إلكترود الكربون النشط
40	7-5-2-1- المعالجة الضوئية
40	1-7-5-2-1- معالجة ضوئية غير أكسجينية محفزة
40	1-7-5-2-1-1- معالجة ضوئية غير أكسجينية محفزة بالعوامل ذات احجام المايكرو
43	2-1-7-5-2-1-2- معالجة ضوئية غير أكسجينية محفزة بالعوامل ذات احجام النانو
44	1-2-1-7-5-2-1-1- تقنية النانو Nanotechnology
45	2-2-1-7-5-2-1-1- تقنية النانو قديماً
47	3-2-1-7-5-2-1-1- تعريف تقنية النانو
48	4-2-1-7-5-2-1-1- جسيمات النانو
49	5-2-1-7-5-2-1-1- الخصائص المميزة لجسيمات النانو
53	6-2-1-7-5-2-1-1- الدراسات التي اجريت باستخدام المعالجة الضوئية المحفزة بالعوامل ذات احجام النانو
62	2-7-5-2-1-2- معالجة ضوء أكسجينية
62	1-2-7-5-2-1-1- المبادئ الأساسية في التفاعلات الضوء كيميائية
64	2-2-7-5-2-1-1- المبادئات الضوئية (العوامل الحفازة)
66	3-2-7-5-2-1-1- توليد جزيء الأكسجين الأحادي (1O_2)
66	4-2-7-5-2-1-1- أنواع تفاعلات الأكسجين الأحادي (1O_2)
68	1-4-2-7-5-2-1-1- تفاعلات الإين (Ene Reactions)
68	1-1-4-2-7-5-2-1-1- الشروط الواجب توافرها لحدوث تفاعلات الإين
70	2-1-4-2-7-5-2-1-1- ميكانيكية الإين ("Ene" mechanism)
70	3-1-4-2-7-5-2-1-1- الشقوق الوسيطة (Radical Intermediates)

71	1-2-5-7-2-4-1-4- الوسيط الأيوني
71	1-2-5-7-2-4-1-4- وسيط الديوكستان (Dioxetan Intermediates)
71	1-2-5-7-2-4-1-4- وسيط البيروكسيان (Peroxiran Intermediates)
73	1-2-4-2-7-5-2-1- تفاعلات الإضافة الحلقية لـ (Diels Alder)
75	1-2-4-2-7-5-2-1-3- تفاعلات الإضافة لإنتاج (1,2-dioxetane)
76	1-2-5-7-2-4-1- الدراسات التي أجريت على التفاعلات الضوء اكسجينية
94	1-2-6- التأثيرات الضارة لأصبغ الأزو
100	الهدف من البحث
100	خطوات البحث
الفصل الثاني (التجارب العملية)	
102	2-1- المواد الكيميائية المستخدمة
103	2-2- الأجهزة المستخدمة
105	2-3- التجارب العملية
107	2-3-1- الإستخلاص
107	2-3-1-1- إستخلاص الكلوروفيل
108	2-3-1-2- إستخلاص صبغة Amaranth
110	2-3-2- الطريقة العامة للتفاعلات الضوئية المحفزة باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم بأحجام الميكرو والنانو
114	2-3-3- الطريقة العامة للتفاعلات الضوئية المحفزة باستخدام الأكسجين الأحادي
116	2-3-4- الدراسات الإيبكتروفوتومترية التي أجريت على معظم الصبغات
117	2-3-5- دراسة التطبيق العملي لتأثير بعض نواتج تكسير الصبغات على الشريط النووي DNA

الفصل الثالث (النتائج والمناقشة)

120	3-1-1- الصبغات التي تضاف للطعام والنسيج
120	3-1-1-1- الصبغات التي تذوب في الماء
120	3-1-1-1- صبغة (11) Amaranth
121	-أولاً: الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (11) Amaranth الصناعية
130	-ثانياً: الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (11) Amaranth الطبيعية
131	ثالثاً: الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (11) Amaranth الصناعية
133	3-2- صبغات أزو تضاف للطعام:
133	3-2-1- الصبغات التي تذوب في الماء
133	3-2-1-1- صبغة (1) Tartrazine
133	-الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (1) Tartrazine
140	3-2-1-2- صبغة (14) Alura Red
140	-الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (14) Alura Red
145	3-3- الصبغات التي تضاف للنسيج:
145	3-3-1- الصبغات التي تذوب في الماء
145	3-3-1-1- صبغة (15) Congo Red
145	أولاً: الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (15) Congo Red
150	ثانياً: الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (15) Congo Red
157	3-3-2- الصبغات التي لا تذوب في الماء
157	3-3-2-1- صبغة (16) Sudan black
157	- الأكسدة الضوئية المحفزة لصبغة (16) Sudan black

167	4-3- الدراسات الإسبكتروفوتومترية
169	3-5- دراسة تأثير بعض نواتج الأكسدة الضوئية على الشريط النووي DNA
171	3-6- التوصيات
172	3-7- التحاليل الطيفية للمركبات المفصولة والمستخلصة
184	المراجع
204	الملاحق

المستخلص

مع بداية النصف الثاني من القرن العشرين بدأت عملية التوسع في استخدام المواد المضافة للأغذية خصوصاً الملونات وكذلك صبغات النسيج . ونظراً لكثرتها وتولد الشكوك تجاه كثيراً منها لما تسببه من أمراض من حيث زيادة نشاط الأطفال المفرطة، والحساسية، والأزمات الربوية، والصداع، والإضطرابات المعوية وغيرها، لذلك اتجهت هذه الدراسة نحو توضيح اثر الضوء على بعض من هذه الصبغات ، فقد تناولت الدراسة خمس صبغات مختلفة في طرق إستخدامها وكذلك في تركيبها، فمنها المستخدم كمضافات غذائية، وأخرى مستخدمة في صباغة الأنسجة وغيرها، كما تستخدم بعضها في عمل النقوش على الجلد (الوشم) وكل هذه الصبغات تحتوي على مجموعة أو أكثر من مجموعات الأزو.

وتم إجراء تفاعلات ضوئية وضوء أكسجينية لهذه الصبغات واتضح من هذه التفاعلات أن الصبغات الخمس تتفاعل مع الشقوق الحرة (والتي تعتبر موجودة داخل جسم الإنسان)، وبفعل هذه الشقوق الحرة والضوء فإنه يحدث لها تكسير مكونة مركباتٍ تم فصل معظمها في صورة نقية والتعرف عليها، ووجد أن بعض هذه المركبات لها تأثيرات بيولوجية خطيرة، حيث تم انتقاء بعض من هذه المركبات وتم إختبارها على الشريط النووي DNA فأوضحت تأثيراً إما مدمراً أو له القدرة على التعلق به، مما يوضح علاقة هذه الصبغات بحدوث الأمراض السرطانية والطفرات الجينية، مما يثبت مدى التأثير الضار للصبغات محل الدراسة على الصحة ويوجب الحد من استخدام هذه الصبغات .

كما تناولت الدراسة أيضاً عملية إستخلاص صبغة من الصبغات الخمس طبيعياً، ومقارنتها بمثلتها الصناعية وهي صبغة Amaranth وأوضحت الدراسة أن الصبغة الطبيعية التي من صنع الله عز وجل ليس لها تأثيراً ضاراً مقارنة بمثلتها المصنعة، وتوصي الدراسة بالعودة إلى الطبيعة وذلك بإستخدام الصبغات الطبيعية بدلاً عن الصبغات الصناعية. وقد إستخدمت الدراسة عوامل محفزة مثل ثاني أكسيد التيتانيوم والذي اختلفت فيه حجم جزيئاته وتراوحت بين 142 نانوميتر إلى 50 نانوميتر وقد أثبتت الدراسة أن تقنية النانو تُسرع من التفاعلات وأن العامل المحفز ذو الحجم الدقيق 50 نانوميتر أكثر كفاءة عن مثيله الأكبر في حجم جزيئاته.

Abstract

In the second half of the 20th Century, there has been a great increase in the use of food additives and textile dyes with varying levels of safety.

Many more additives especially colors have been introduced of both natural and artificial origin.

Reactions of some colors and dyes especially azo dyes have been reported occasionally in sensitive individuals symptoms include skin rashes, nasal congestion, hives, asthma and allergic activities.

So, our research is focused on studying the effect of light and oxygen on the five dyes used in different ways " food additive, dyeing of textile and drawing on the skin which is called (tattoo)". Photocatalytic and photooxygenation reactions were carried out on five dyes. These reactions explained the effect of free radicals on these dyes which degraded them into many compounds. The produced compounds are considered harmful substances which may be linked with cancer and mutation.

Owing to this, part of our research included studying the effect of some formed compounds on the DNA, which showed damage or alkylation to DNA. This result is a good evidence on the harmful dyes which were used in this research.

This study also subjected to extraction of natural dyes and compared it with artificial ones, which showed that natural dyes are not harmful like artificial dyes.

Therefore this study recommended that natural colors and dyes are safe and must be used instead of synthetic ones which are harmful.

Nanotechnology is an enabling technology that deals with nano-meter sized objects. It is expected that nanotechnology will be developed at several levels materials, devices and systems. The nano materials levels are the

most advanced at present, both in scientific knowledge and in commercial applications. Nano particles materials as TiO_2 were studied in this study. It was shown that the light reactivity of titanium dioxide nano particles, especially when with UV light, can enhance catalytic properties of surface to accelerate the photo catalytic reaction.

summary

The aim of the present work is:

- Studing photocatalytic reaction of five dyes which used in different purposes using catalyst with different particale sizes 50 & 142 nm.
- Studing the photooxidation reaction of these five dyes using different sensitizers.
- Extraction of natural dyes (Amaranth) from amaranth plant which grow in glass house in the kingdom of Saudia Arabia.
- Studing the effect of photocatalytic and photooxidation products on the DNA to be sure which one of these dyes is harmful and may be causing cancer and mutation.
- Comparing the nature dyes with the synthetic one.

The five dyes were classified into three classes:

- **Food and textile dyes.**
- **Food additive (dyes).**
- **Textile dyes.**

Fristly Food and Textile Dyes

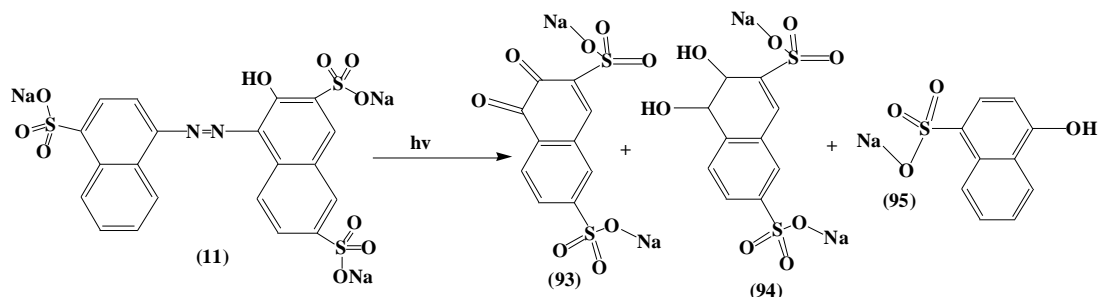
Amaranth is soluble in water . It was subjected to both photocatalytic and photooxidation reactions.

Photocatalytic of Amaranth (**11**) with TiO_2 50 & 142 nm and hydrogen peroxide under irridiation of mercury lamp gave :

Disodium 3,4-Dioxo-3,4-dihydro-naphthalene-2,7-disulfonate (93) &

Disodium 3,4-Dihydroxy-3,4-dihydro-naphthalene-2,7-disulfonate (94) &

Sodium 4-Hydroxy-naphthalene-1-sulfonate (95).



whereas, in photooxidation reaction of amaranth with rose Bengal as singlet oxygen sensitizer under irradiation of mercury lamp in presence of oxygen gas gave

Disodium 3,4-Dioxo-3,4-dihydro-naphthalene-2,7-disulfonate (93) &

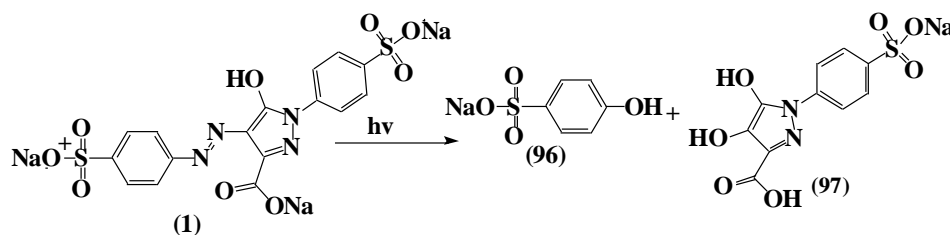
Sodium 4-Hydroxy-naphthalene-1-sulfonate (95).

Secondary Food additive Dyes

Tartrazine (1) was subjected to photocatalytic reaction using titanium dioxide (in different particle size) it was broken down to give two photodegraded products:

Sodium phenol sulfonate (96) &

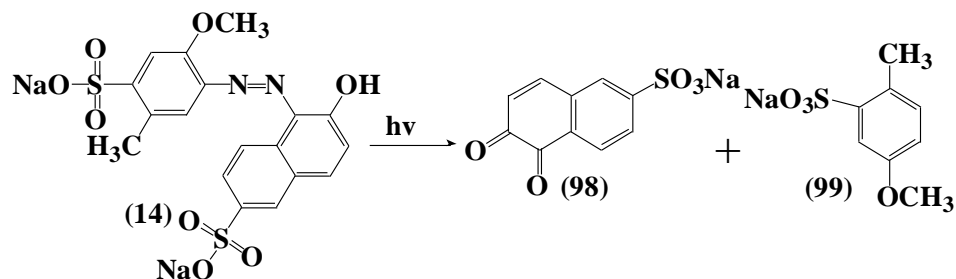
Sodium-4,5-dihydroxy -1-(4-sulfonatophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-3-carboxylic acid (97)



Allura red (14) was photocatalyzed using titanium dioxide (in nano particle size) to give two photodegraded products:

Sodium 5,6-dioxo-5,6-dihydro-naphthalene-2-sulfonate (98) &

Sodium 5-methoxy-2-methyl-benzenesulfonate (99)



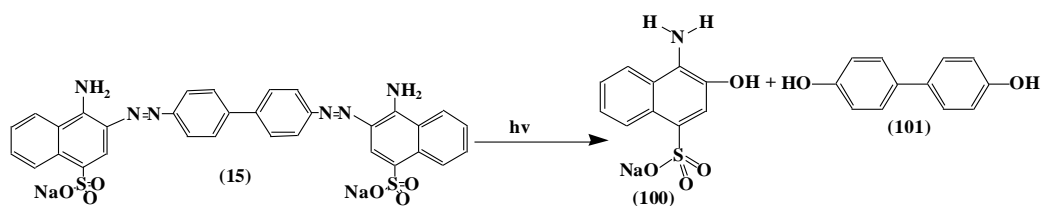
Thirdly Textile Dyes

Congo red (15) was subjected to photocatalytic reaction and photooxidation reaction.

When it treated with TiO₂ in 142 nm partical size in presence of H₂O₂ using mercury lamp (photocatalytic) gave :

Sodium 4-Amino-3-hydroxy-naphthalene-1-sulfonate (100) &

Biphenyl-4,4'-diol (101)

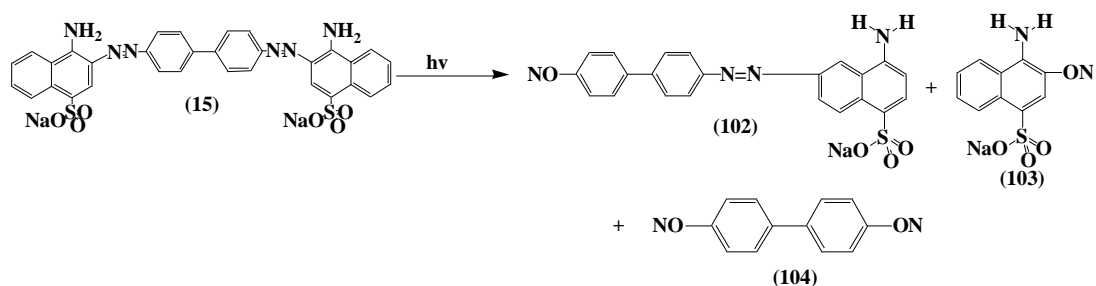


whereas, in photooxidation reaction, it has been obtained three degraded compounds

Sodium 4-amino-3-(4'-nitroso-biphenyl-4-ylazo)-naphthalene-1-sulfonate (102) &

Sodium 4-amino-3-nitroso-naphthalene-1-sulfonate (103) &

4, 4'-Dinitroso-biphenyl (104).



Sudan black (16) is insoluble in water but soluble in organic

solvents as chloroform.

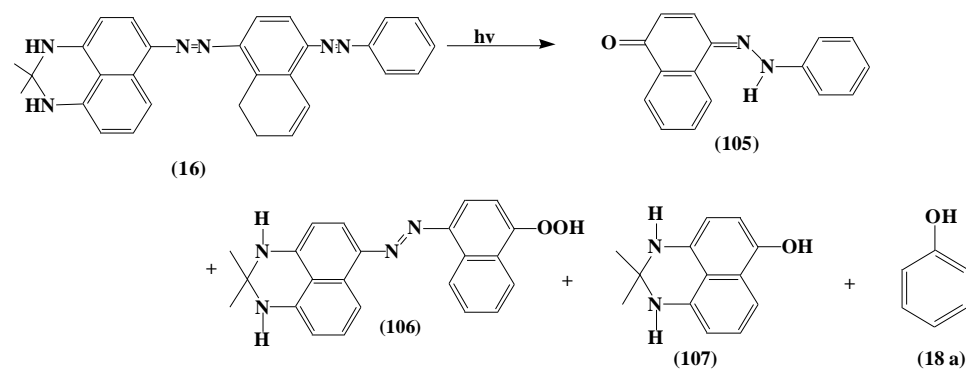
It was subjected to photooxidation reaction in presence of chlorophyll as singlet oxygen sensitizer under irradiation with mercury lamp to give three photooxygenated products

4-(Phenyl-hydrazono)-4H-naphthalen-1-one (105) &

4-(2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-perimidin-6-ylazo)-naphthalen-1-hydroperoxide

(106) &

2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-1H-perimidin-6-ol and phenol (107) & 18a



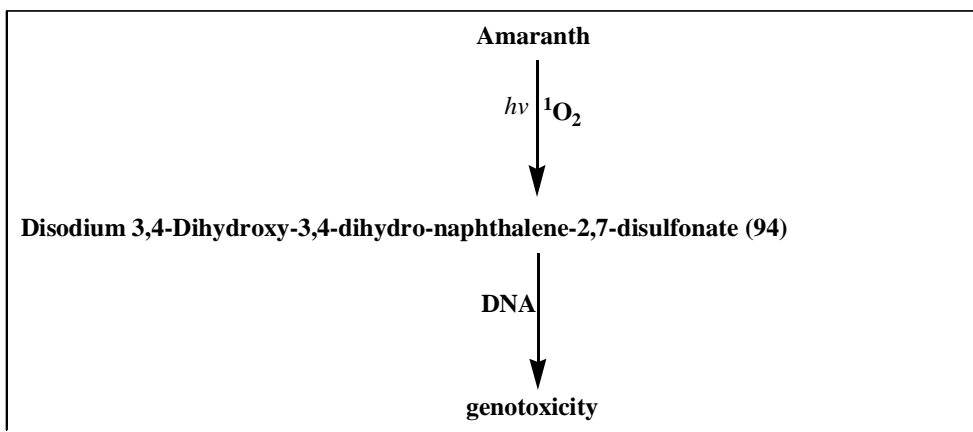
Biological effect of degraded **94** compound on DNA in ethanol (1 mg/ 5 ml) were added 1 ml of DNA in saline solution.

The reaction mixture was irradiated at 0C°, using a sodium lamp for 60 hours, samples were taken at different times to determine the damaging effects of this product on DNA using the gel electrophoresis technique.

The photographs of the gel were taken under U.V. light (365nm).

The results were recorded in table.

Sample	Time of irradiated (h)	Degree of DNA alkylation
DNA	-----	-----
94 + DNA	0	None
94 + DNA	10	None
94 + DNA	20	Poor
94 + DNA	30	Moderate
94 + DNA	35	Moderate
94 + DNA	40	Moderate
94 + DNA	45	High
94 + DNA	50	High
94 + DNA	55	High
94 + DNA	60	Very High



Conclusion

It has been confirmed that photocatalytic and photooxidation reactions could be caused degraded of dyes and gave degraded products.

It has been examined various methods used in photocatalysts reaction.

It has been found that adding TiO₂ nano particles into the photocatalytic reaction accelerated the rate of degradation, thereby reducing the reaction time and improving the reduction of color. Therefore TiO₂ nano particles are considered as an effective and

feasible process for pretreating the azo dye- laden solutions, making possible a post-treatment of the effluent in a biological system.

It is plausible that such degraded products are produced in situ when these dyes are treated with DNA under irradiation conditions and they might be responsible for some adverse effects in cells. It should, therefore, be relevant to elucidate the biological consequence of these products with DNA and other cell compounds. The genotoxicity of photobinding DNA intercalators, which possess additionally oxidative potential, has so far not been investigated.

(لا يوجد ملخص عربي وخاتمه)