

УДК 677.047+ 677.016.8+ 677.016.6

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НЕКОТОРЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ  
ХЕЛАТИРУЮЩИЕ ГРУППЫ,  
С ИОНАМИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА\***

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION  
OF CERTAIN AZO DYES CONTAINING CHELATING GROUPS, IONS  
AND SILVER NANOPARTICLES**

*К.И. КОБРАКОВ, О.В. КОВАЛЬЧУКОВА, Д.Н. КУЗНЕЦОВ, В.И. РОДИОНОВ, Г.С. СТАНКЕВИЧ  
K.I. KOBRAKOV, O.V. KOVALCHUKOVA, D.N. KUZNETSOV, V.I. RODIONOV, G.S. STANKEVICH*

**(Московский государственный университет дизайна и технологии)  
(Moscow State University of Design and Technology)  
E-mail: kbrakovk@mail.ru**

---

\* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, задание № 4.143.2014/К.

*В статье приводятся результаты изучения кислотно-основного равновесия и реакции комплексообразования модельных моноазокрасителей, содержащих хелатирующие группы, с ионами и наноразмерными частицами серебра. Среди исследованных соединений найден оптимальный по структуре краситель, использованный для получения опытной партии ткани, модифицированный наноразмерными частицами серебра, сохраняющей фунгицидные свойства после десятикратной стирки в стандартных условиях.*

*The article presents the results of a study of acid-base equilibration and complexation reaction model monoazo containing chelating groups, ions and silver nanoparticles. Among the investigated compounds found optimal in structure to the dye used for an experimental batch of fabric, modified silver nanoparticles preserving fungicidal properties tenfold after washing under standard conditions.*

**Ключевые слова:** биоцидные материалы, кислотные красители, хелатирующие группы, ионы и наноразмерные частицы серебра, комплексообразование.

**Keywords:** biocidal materials, acid dyes, chelating groups, ions and nano-sized silver particles complexation.

Анализ мирового рынка текстильной продукции показывает, что материалы, обладающие бактерицидными свойствами, занимают вполне определенный и постоянно возрастающий сегмент.

Среди разработанных и уже производящихся бактерицидных текстильных материалов по уровню проявляемых биоцидных свойств выделяются материалы, полученные модифицированием волокон, тканей или готовых изделий из них наноразмерными частицами серебра. Установлено, что наночастицы серебра способны уничтожать более 650 болезнетворных вирусов, бактерий и грибов (для сравнения спектр действия стандартного антибактериального препарата – 5...10 видов), при этом не обнаружено резистентности микроорганизмов к действию наночастиц серебра [1]. Было также установлено, что материалы, модифицированные наночастицами серебра, обладают дополнительными, практически важными свойствами, позволяющими эффективно использовать их для изготовления изделий физкультурно-спортивного назначения, материалов для травматологии и ортопедии, для корректирующих и реабилитирующих элементов обуви [2...4].

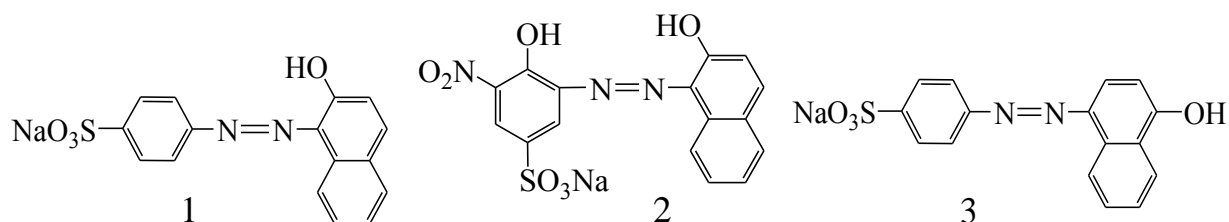
В процессе разработки рядом научных групп разнообразных технологий получения антимикробных текстильных материалов, модифицированных наноразмерными частицами серебра, стало очевидно, что одним из важнейших вопросов эффективности предлагаемых технологий является вопрос закрепления наноразмерных частиц серебра на обработанном материале, так как от его решения зависят условия повышения выбираемости серебра из рабочего раствора, обеспечение оптимального количественного содержания и равномерности распределения частиц серебра в материале, уменьшение количества серебра в сточных технологических водах.

Ранее мы получили определенные экспериментальные доказательства нашей рабочей гипотезы, заключающейся в том, что на окрашенном материале в ходе наномодифицирования закрепляется больше наноразмерных частиц серебра, чем на неокрашенном, и что немаловажную роль при этом играет факт наличия в молекуле красителя эффективных хелатирующих групп [5], [6].

В частности, нами было показано, что аминокислотосодержащие производные фенантрена и диазапирена [7], а также полученные

на их основе азокрасители [8], имеющие в структуре молекулы хелатирующие функциональные группы, эффективно взаимодействуют с ионами металлов, образуя комплексные соединения состава  $M_2L$  ( $M$  – ион металла,  $L$  – комплексообразующий гетероциклический амин или краситель, полученный на его основе).

Следует отметить, что использованные в работах [7], [8] гетероциклические амины и их производные представляют собой



В процессе исследования изучались кислотно-основное равновесие и реакции комплексообразования синтезированных модельных соединений **1–3** с ионами и наноразмерными частицами серебра. Наличие гидроксильной группы в *орто*-положении к азогруппе в молекуле **1** должно, с учетом существующих представлений, стабилизировать плоскостное строение за счет внутримолекулярной водородной связи и придавать молекуле свойства плоского бидентатно хелатирующего лиганда. Дополнительная гидроксильная группа в молекуле **2** должна, согласно имеющимся представлениям, приводить к тридентатно хелатной координации катионов металла, обладающей значительно большей прочностью связей по сравнению с бидентатно хелатной координацией.

интересные по химической структуре объекты, но являются все же довольно «экзотическими» соединениями с точки зрения перспектив их практического применения.

В настоящей работе в продолжение вышеупомянутых исследований осуществлен синтез серии более простых по структуре и полученных из доступного сырья красителей **1 – 3**, содержащих хелатирующие группы.

Подобная координация предложена на основании квантово-химических расчетов в работах [9], [10]. Соединение **3**, благодаря своему пространственному строению, может выступать в процессе координации только как монодентатный лиганд.

Нами изучены спектральные характеристики нейтральных, анионных и координированных форм соединений **1-3**, а также равновесные процессы в условиях депротонирования и комплексообразования.

Электронные спектры поглощения этанольных растворов модельных азосоединений характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в видимой области, максимумы и интенсивности которых приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Соединение	Нейтральная форма		Анионная форма		pKa
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon$	
<b>1</b>	502	9200	452	5600	11,27±0,39
	485	10600			
<b>2</b>	553	11600	547	3500	10,73±0,50
<b>3</b>	476	12700	523	12400	8,43±0,76

При добавлении щелочи к этанольному раствору соединения **1** с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л в интервале pH 7 – 11,5 (рис. 1) наблюдается гипсохромный сдвиг длинно-

волновой полосы поглощения и значительное уменьшение ее интенсивности.

Аналогичный процесс наблюдается при титровании этанольного раствора соединения **2**.

Такое изменение в спектрах, по-видимому, можно объяснить нарушением плоскостного строения молекул. Скорее всего, это связано с тем, что плоскостное

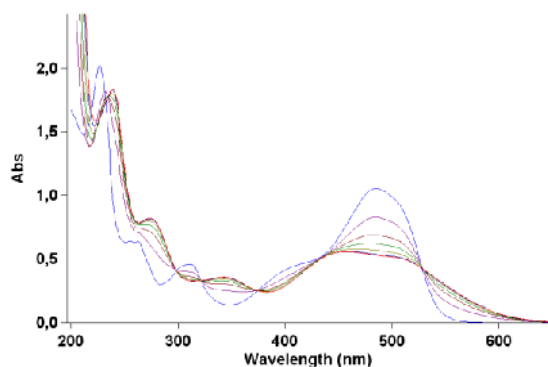


Рис. 1

строение нейтральных форм красителей **1** и **2** стабилизируется внутримолекулярной N...H-O водородной связью, разрыв которой при ионизации приводит к частичному нарушению сопряжения вследствие поворота нафталинового фрагмента относительно азогруппы.

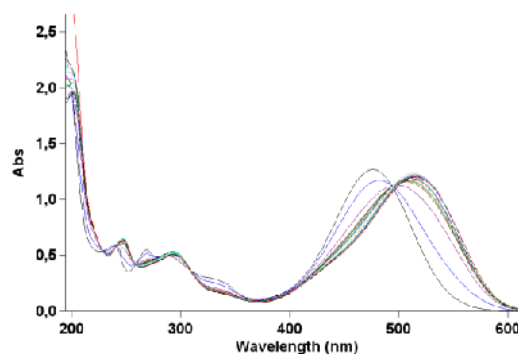


Рис. 2

В случае соединения **3** (рис. 2) добавление NaOH в интервале pH 7 – 11,5 приводит к значительному батохромному смещению длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения соединения (табл. 1).

Процессы комплексообразования изучали на примере взаимодействия модельных молекул с катионами и наноразмерными частицами серебра.

На основе спектрофотометрического титрования установлено, что равновесные обратимые реакции комплексообразования наблюдаются только для молекулы **2**, способной к тридентатной хелатной координации (рис. 3 – изменение в электронном спектре поглощения этанольного раствора соединения **2** при постепенном добавлении раствора AgNO<sub>3</sub>).

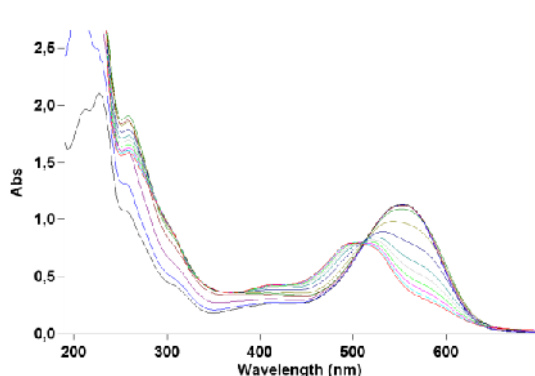


Рис. 3

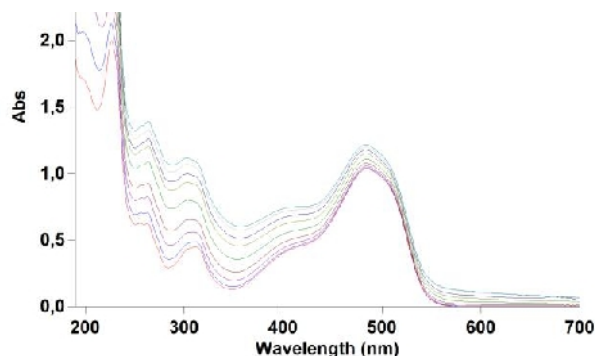


Рис. 4

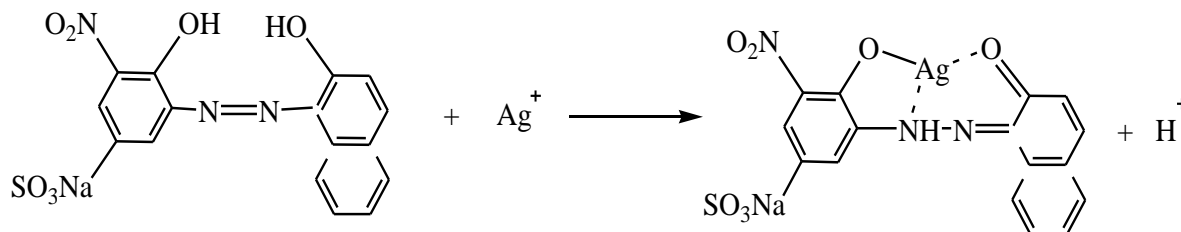
Добавление растворов солей серебра к этанольному раствору соединения **1** не приводит к смещению длинноволновой полосы поглощения, а только к небольшому уменьшению ее интенсивности (рис. 4), при добавлении раствора нитрата серебра

к раствору соединения **3** изменения в электронных спектрах не наблюдались. В связи с тем что поглощение в области 476 нм (длинноволновая полоса) должно быть связано с электронными переходами с участием азогруппы, следует предположить,

что азогруппы молекулы **3** не принимают участия в координации катионов серебра.

Состав комплексов в растворах соединений **1** и **2**, определенный из кривых насыщения, составляет  $AgL$ .

Изменения в спектрах соединения **2** при взаимодействии с катионами серебра



Таким образом, можно утверждать, что наибольшей хелатирующей способностью обладает соединение **2**, содержащее две гидроксильные группы в *орто*-положении к азогруппе.

При изучении процессов взаимодействия соединений **1** – **3** с раствором, содержащим наноразмерные частицы серебра, сначала были записаны электронные спектры при добавлении небольших количеств раствора серебра в дистиллированную воду (рис. 5).

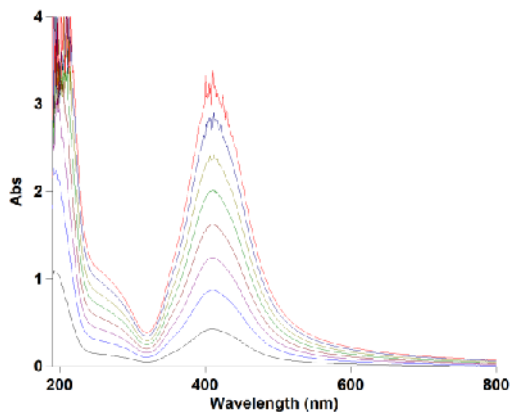


Рис. 5

Добавление раствора наноразмерных частиц к растворам соединений **1** и **2** приводит к общему повышению фона и небольшому гипсохромному смещению длинноволновых полос поглощения соединений. На рис. 6 приведены изменения в электронном спектре при постепенном добавлении раствора, содержащего наноразмерные частицы серебра ( $C = 0,3\%$  по

не совпадают с изменениями, наблюдаемыми в процессах депротонирования. Вероятно, их можно связать с переходом молекул в гидразо-таутомер, который координирует катион серебра тридентатно хелатно. На примере соединения **2** комплексообразование можно представить в виде:

При постепенном добавлении раствора, содержащего наноразмерные частицы серебра ( $C = 0,3\%$  по массе), в дистиллированную воду (рис. 5), наблюдается значительное поглощение в области 408 нм, которое возрастает при увеличении концентрации наночастиц. Увеличение фона поглощения указывает на начавшийся процесс коагуляции и затрудняет количественные вычисления при изучении комплексообразования.

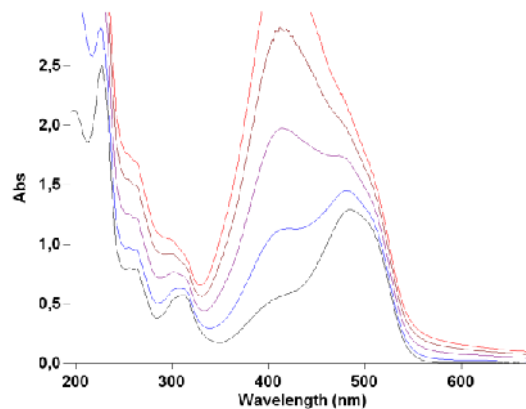


Рис. 6

массе), в раствор соединения **1**, что указывает на взаимодействие его с наноразмерными частицами серебра. Резкое увеличение фона в случае соединения **2** делает спектр неинформативным (в работе не приведен). Этот факт может служить указанием на то, что в присутствии соединения **2** происходит укрупнение наноразмерных частиц и их осаждение из раствора

(коагуляция). В связи с тем что поглощение раствора наноразмерных частиц серебра накладывается на полосы поглощения органических красителей, провести количественные оценки процессов взаимодействия азосоединений с наноразмерными частицами серебра не удалось.

Результаты исследований настоящей работы были использованы при получении экспериментальных биоцидных материалов, для которых была изучена устойчивость их фунгицидных свойств к мокрым обработкам [11]. Было установлено, что крашение шерстяной ткани хелатирующим кислотным красителем **2** с одновременной обработкой рабочим наномодифицирующим препаратом, содержащим наноразмерные частицы серебра, обеспечивает высокий уровень фунгицидной активности шерстяной ткани, сохраняющийся после 10 стирок в стандартных условиях.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что строение и взаимное расположение хелатирующих групп в молекуле красителя определяют эффективность его взаимодействия с ионами и наноразмерными частицами серебра.

2. Среди исследованных соединений найден оптимальный по структуре краситель, который использован для получения экспериментальной партии ткани, модифицированной наноразмерными частицами серебра и обладающей устойчивыми фунгицидными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnol. Adv.* – V. 27, 2009. P. 76...83.
2. Khalil-Abad M.S., Yazdanshenas M.E. Superhydrophobic antibacterial cotton Textiles // *J. Colloid Interface Sci.* – V. 351, 2010. P. 293...298.
3. Chao-Hua Xuea, Jia Chena, Wei Yina, Shun-Tian Jia, Jian-Zhong Maa. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles // *Applied Surface Science.* – V. 258, 2012. P. 2468...2472.

4. Торшин А.С., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Получение и применение наночастиц металлов с целью придания защитных свойств текстильным материалам // *Дизайн и технологии.* – 2014. Т.42. С. 49...55.

5. Ковальчукова О.В., Кобраков К.И., Родионов В.И., Станкевич Г.С., Цегельник О.А. Разработка технологии получения инновационных текстильных материалов модификацией наноразмерными частицами металлов // Тез. докл. Междунар. конф.: Химическая технология ХТ-12. – М., 2012, т.3. С. 272...274.

6. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Родионов В.И., Станкевич Г.С., Шарипов Ф.Э. Текстильные материалы, модифицированные наноразмерными частицами серебра: научные основы и технология получения, практическое применение // Междунар. научн.-техн. конф.: Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности. – Витебск, 2012. С. 313.

7. Кобраков К.И., Ковальчукова О.В., Цегельник О.А., Зайцев Б.Е., Волянский О.В., Страинов П.В., Страинова С.Б. Комплексные соединения меди (II), железа (III) и хрома (III), с производными 5,10-диоксо-4,5,9,10-терагидро-4,9-диазапирена // *Журнал неорганической химии.* – 2010. Т.55, №5. С.1...5.

8. Кобраков К.И., Родионов В.И., Ручкина А.Г., Кузнецов Д.Н., Станкевич Г.С., Золина Л.И., Ковальчукова О.В. Синтез гетеросодержащих бисазокрасителей и исследование их взаимодействия с ионами и наноразмерными частицами металлов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – 2013, Т. 56, № 4, С. 33...37.

9. Jose S. Casas, Maria S. Garcia-Tasende, Agustín Sanchez, Jose Sordo, Angeles Touceda. Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview. // *Coordination Chemistry Reviews.* – 251, 2007. P. 1561...1589.

10. Kovalchukova Olga, Nguen Van, Strashnova Svetlana, Kuznetsov Dmitry and Berikashvili Teimuraz. Crystal structure of chlorido(1-(2,3-dimethyl-5-oxido-1-phenyl-1H-pyrazol-2-ium-4-yl-κO)-2-[3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylidene-κO]hydrazin-1-ido-κN1)copper(II) from laboratory X-ray powder data // *Acta Cryst.* –E71, 2015. P. 124...127.

11. Родионов В.И., Кобраков К.И., Дмитриева М.Б., Ручкина А.Г., Серенко О.А., Станкевич Г.С., Золина Л.И. Получение наномодифицированных биоцидных шерстяных материалов и исследование устойчивости их фунгицидных свойств к мокрым обработкам // *Бутлеровские сообщения.* – 2014, Т.37, № 2. С. 53...59.

Рекомендована кафедрой органической химии.  
Поступила 13.05.15.