

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРОТРАВАМИ

Л.Г. КОВТУН, Е.Л. МАЛАНКИНА, Л.В. АРТАМОНЦЕВА, Н.И. ЛЮЛЬКО

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

В последние годы вследствие все ухудшающейся экологической обстановки в мире опять появился интерес к красителям, получаемым из растительного сырья [1].

Для исследования в качестве источника естественных красящих веществ нами были выбраны широко распространенные растения средней полосы Европейской части России зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) и щавель конский (*Rumex confertus* Willd.).

В качестве композиции для крашения использовали водные экстракты из сухого сырья. Экстрагирование проводили на водяной бане при кипении. Окрашивали шерстяную ткань при кипении в течение 40 мин, модуль 50, в нейтральной среде. Затем проводили обработку различными протравами.

Проведенные исследования [2] показали, что, используя экстракты этих хорошо известных и широко распространенных растений в качестве красильного раствора, в зависимости от условий экстрагирования и крашения, pH красильной ванны, вида протравы, на тканях из белковых волокон можно получить различные оттенки коричневого, зеленого, бежевого цветов с высокой устойчивостью окраски к мокрым обработкам и к свету.

Высокая устойчивость окраски и зависимость цветовых характеристик от вида протравы и условий обработки (до-, одновременно- или после крашения) позволяет предположить, что в процессе крашения красящие вещества, извлекаемые из зверобоя и щавеля конского, взаимодействуют с атомами металлов с образованием комплексного соединения.

Выбор источника красящих веществ обусловлен тем, что химический состав этих растений достаточно хорошо изучен. Основными действующими веществами зверобоя являются конденсированные антраценовые производные (до 0,4%): гиперин – $C_{30}H_{16}O_8$ и псевдогиперин $C_{32}H_{20}O_{10}$. (Образование соединений типа гиперина обусловлено способностью антрахинонов к конденсации.)

Кроме антраценпроизводных в зверобое содержится группа флавоноидных соединений, среди них кверцетин – $C_{15}H_{10}O_7$ -3,5,7,3',4' пентаоксифлавонол, рутин а также их гликозиды, например, кверцетрин, глюкозид-гиперозид $C_{21}H_{20}O_{12}$, найдено также до 10% дубильных веществ.

Химический состав щавеля конского изучен в меньшей степени, однако хорошо известно, что корни щавеля содержат до 4% антрахиноновых производных, таких как эмодин $C_{15}H_{10}O_5$, хризофанол

$C_{15}H_{10}O_4$ и др., до 8...12% дубильных веществ. В листьях кроме антрагликозидов также обнаружены флавоноиды – гиперозид $C_{12}H_{20}O_{12}$, рутин $C_{27}H_{30}O_{16}$ и другие. Кроме того, во всех частях растения содержится большое количество щавелево-кислого кальция [3].

Можно предположить, что именно антрахиноновые и флавоноидные соединения являются красящими веществами, способными фиксироваться на белковых волокнах, так как содержат –ОН группы в соответствующем положении, способном к комплексообразованию с атомами металлов. Кроме того, в образовании окраски могут принимать участие и другие компоненты экстрактов из растений, в частности, дубильные вещества.

Для исследования состава экстрактов и доказательства образования комплекса между веществами, выделяемыми из зверобоя и щавеля конского в процессе экстракции, нами был использован метод тонкослойной хроматографии, для чего применяли пластины Силуфола (silufol UV 254) – пластины из алюминиевой фольги размером 15 x 15 см со слоем силикагеля, содержащего инертный неорганический люминесцентный индикатор. В более ранних работах было установлено, что оптимальным для разделения является следующий состав элюэнта: н-бутанол – ледяная уксусная кислота – вода в соотношении 5:1:4.

Изучение образования комплекса между компонентами экстракта проводилось в гомогенной среде. Для этого к экстракту добавляли раствор протравы и кипятили в течение 20 мин. Капли экстракта (без протравы и с протравами) наносили на стартовую линию на пластине. Пластины помещали в камеру для хроматографирования со слоем смеси растворителей. Продолжительность обработки 3 ч. Затем хроматограмму высушивали на воздухе и определяли значения R_f (отношение расстояния, пройденного пятном к расстоянию, пройденному фронтом растворителя).

На рис. 1 приведена хроматограмма экстракта зверобоя до и после обработки дихроматом калия. На ней видно, что хро-

матограмма до хромирования имеет три пятна: 1 – слабоокрашенное, центр которого расположен на высоте 1,5 см от стартовой линии, что соответствует значению $R_f = 0,15$; 2 – более яркое красно-коричневого цвета на расстоянии 3,5 см ($R_f = 0,35$) и, наконец, 3 – сильно вытянутое пятно коричневого цвета с центром на расстоянии 5,5 см (начало 4,1, конец 7,8 см) с $R_f = 0,55$.

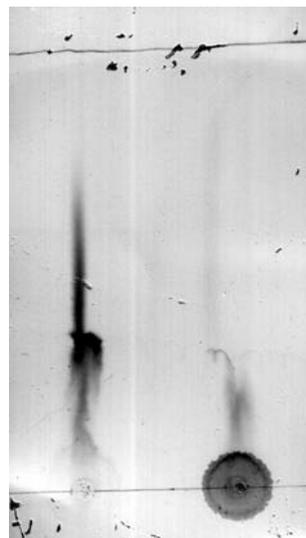


Рис. 1

После кипячения экстракта с дихроматом калия (2 г/л) наблюдается исчезновение пятен 2 и 3 и появление интенсивно окрашенного пятна на линии старта несколько размытого в сторону фронта растворителя до 1,5 см.

Аналогичные результаты наблюдали при изучении конского щавеля. До обработки протравой хроматограмма также имеет 3 основных пятна: 1 – на высоте 2,1 см ($R_f = 0,21$); 2 – компактное, красно-коричневого цвета на высоте 3 см ($R_f = 0,3$) и 3 – вытянутое зеленовато-коричневого цвета с центром на расстоянии 5,3 см ($R_f = 0,53$).

После обработки экстракта растворами дихромата калия, так же как у экстрактов зверобоя, остается только одно пятно на линии старта интенсивно окрашенное.

Проанализировав полученные результаты и сопоставив их с литературными данными [4], можно предположить, что на хроматограммах исходных экстрактов вни-

зу располагаются антрагликозиды и флавоногликозиды, которые имеют меньшую подвижность, затем антраценпроизводные и, наконец, флавонолы (наибольшие значения Rf).

Исчезновение пятен после обработки протравой позволяет сделать вывод о взаимодействии компонентов экстракта с дихроматом калия и образовании соедине-

ний, не обладающих подвижностью в данных условиях.

Нами также было изучено влияние вида протравы и ее концентрации на характер хроматограмм. Были использованы дихромат калия, алюмокалиевые квасцы и сульфат меди, концентрацию которых изменяли от 2 до 10 г/л. Значения Rf приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вид сырья и концентрация протравы, г/л	Значения Rf								
	дихромат калия			алюмокалиевые квасцы			сульфат меди		
	Rf ₁	Rf ₂	Rf ₃	Rf ₁	Rf ₂	Rf ₃	Rf ₁	Rf ₂	Rf ₃
Зверобой 0	0,15	0,35	0,55	0,14	0,35	0,75	0,15	0,31	0,55
2	0,13	нет	след	нет	0,38	0,79	нет	следы	следы
5	0,12	нет	след	нет	0,35	0,72	нет	следы	следы
10	0,11	нет	нет	нет	0,40	0,75	нет	следы	следы
Щавель конский 0	0,21	0,3	0,53	0,21	0,3	0,53	0,21	0,3	0,53
2	0,07	нет	нет	нет	Rf центра 0,48		0,02	Rf центра 0,65	
5	нет	нет	нет	нет	Rf центра 0,42		0,02	Rf центра 0,54	
10	нет	нет	нет	нет	Rf центра 0,33		0,02	Rf центра 0,34	

Общим для всех хроматограмм является образование интенсивно окрашенных пятен на стартовой линии после обработки солями металлов, что хорошо видно на примере хроматограммы для конского щавеля с дихроматом калия (рис.2). В целом же характер хроматограмм для всех протрав различен.

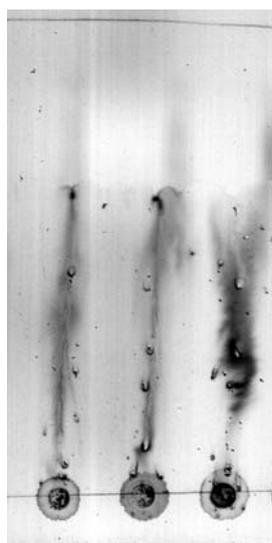


Рис. 2



Рис. 3

Если с дихроматом, по-видимому, вступают во взаимодействие практически все биологически активные вещества, входящие в состав экстракта, то с солями алюминия и меди только какая-то часть. Об этом свидетельствует наличие размытых по вертикали пятен, что особенно хорошо видно на примере хроматограммы для смеси экстракта конского щавеля с сульфатом меди (рис. 3) (хотя образование размытых пятен может быть результатом и того, что комплексы с медью и алюминием обладают некоторой подвижностью в этих условиях хроматографирования [4]).

Практически полное связывание биологически активных веществ дихроматом калия, возможно, объясняется тем, что дихромат калия может образовывать комплексы как 1:1, так и 1:2, в то время как для солей алюминия и меди наиболее вероятно образование комплексов 1:1. Необходимо отметить, что с увеличением концентрации солей алюминия и меди значения Rf уменьшаются, что также возможно связано с изменением структуры комплексов.

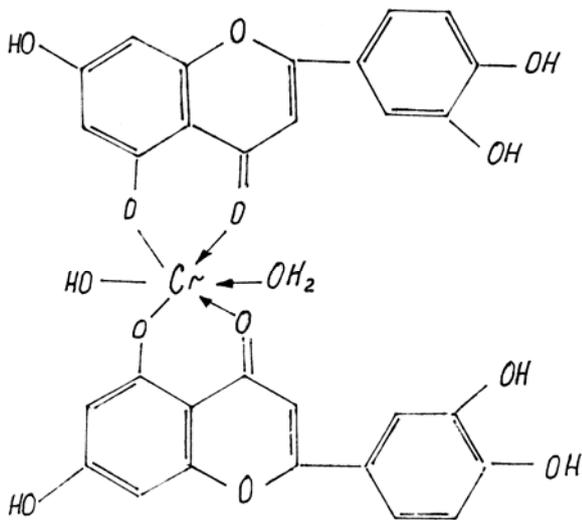


Рис. 4

В качестве примера на рис. 4 приведена формула комплексного соединения, которое, возможно образуется при взаимодействии флавоноидного соединения кверцетина с дихроматом калия.

Попытка изучить структуру комплексов методом изомольярных серий не увенчалась успехом, что связано с многокомпонентностью системы.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что биологически активные вещества зверобоя активно вступают во взаимодействие с дихроматом калия и сульфатом меди и в меньшей степени с солями алюминия. Это хорошо согласуется с результатами крашения ткани из шерсти и натурального шелка экстрактами зверобоя.

После обработки алюмокалиевыми квасцами цветовые характеристики ткани, окрашенной его экстрактами, изменяются очень мало, а после обработки дихроматом изменяются и светлота, и насыщенность [2].

При этом необходимо отметить, что на цветовые характеристики при использовании в качестве протравы дихромата калия

большое влияние оказывают не только условия крашения, но и время обработки до, одновременно или после крашения, что может свидетельствовать о различной структуре образовавшегося комплекса и месте его локализации.

При крашении шерсти экстрактами щавеля конского кроме дихромата калия достаточно высокую активность проявляют соли алюминия, что, по-видимому, объясняется более высоким содержанием антрахиноновых производных в щавеле конском.

ВЫВОДЫ

1. Методом тонкослойной хроматографии показано взаимодействие окрашенных природных соединений, содержащихся в зверобое и щавеле конском, с солями металлов.

2. Изучено влияние природы и концентрации протрав и показано, что кроме дихромата калия, который связывает практически все биологически-активные вещества, соли алюминия и меди действуют избирательно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кричевский Г.Е. // Текстильная химия. – 1998, № 2 (14). – Специальный выпуск РСХТК. С.51...57.
2. Ковтун Л.Г. и др. // Текстильная химия. – 1999, № 1 (16). – Специальный выпуск РСХТК. С.69...74.
3. Турова А.Д. Лекарственные растения СССР и их применение. – М.: Медицина, 1976.
4. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 30.01.06.