

НОВЫЙ ГАЛОХРОМНЫЙ ДИСАЗОКРАСИТЕЛЬ СТИЛЬБЕНОВОГО РЯДА С ЭФФЕКТОМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СМЕШЕНИЯ ЦВЕТОВ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНОГО СЕНСОРНОГО МАТЕРИАЛА

© С. А. Ефанов^{1,2}, Т. Н. Кудрявцева^{1,3}, Е. В. Грехнева¹, Д. Н. Кузнецов²

¹ Курский государственный университет,
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 53

² Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1

³ Курский государственный медицинский университет,
305041, г. Курск, ул. Карла Маркса, д. 3

E-mail: efanoff.sergey2016@yandex.ru; labos@kursksu.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2023 г.

После доработки 9 сентября 2023 г.

Принята к публикации 25 сентября 2023 г.

Осуществлен синтез галохромного красителя стильбенового ряда, обладающего эффектом внутримолекулярного смешения цветов. Путем окрашивания хлопчатобумажной ткани синтезированным красителем был изготовлен текстильный сенсорный материал для визуального контроля кислотности биологически значимого диапазона значений pH (4.5–8.0). Изучена чувствительность сенсорного материала к изменению кислотности среды, а также устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих биологические жидкости (пот и плазму крови). Визуально различимое pH-индуцированное изменение цвета материала наблюдается в диапазоне значений pH 3.0–10.0. В области значений pH буферных растворов при pH 3 цвет образцов зеленый, от 6 до 8 — оранжевый, а от 9 и выше — фиолетовый. Среднее время изменения окраски составило 3 с. Полученные результаты показывают перспективность использования изученного азосоединения в технологиях разработки multifunctional pH-sensitive textile sensor materials.

Ключевые слова: 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота; субстантивные галохромные азокрасители; текстильный сенсорный материал

DOI: 10.31857/S0044461823030027; EDN: PIONN

В последние десятилетия увеличилось число исследований, связанных с изучением свойств галохромных текстильных материалов, которые находят применение в качестве гибких pH-чувствительных датчиков. Такие датчики могут быть встроены в одежду и использоваться для оценки кислотности окружающей среды или биологических жидкостей организма [1, 2].

Одним из способов получения гибких текстильных pH-индуцируемых датчиков является нанесение на текстильный материал малых количеств галохромных красителей с различной хромофорной системой, однако не все из них способны эффективно фиксироваться на текстильном материале, что ограничивает срок их эксплуатации [3]. Известные галохромные красители, используемые в качестве кислотно-ос-

новых индикаторов, характеризуются относительно узким интервалом перехода окраски и в большинстве случаев не обладают совокупностью свойств, необходимых для окрашивания целлюлозного волокна [4]. В частности, для проявления высокого сродства к целлюлозному волокну молекула красителя должна иметь плоскостное (планарное) строение, высокую молекулярную массу, определенное взаимное расположение полярных групп, обеспечивающих закрепление красителя на волокне за счет водородных связей.

Примером таких красителей могут служить дисазокрасители на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты, которые, как известно из литературы, нашли применение в качестве красителей для колорирования целлюлозных волокон [5]. Ранее было показано, что хлопчатобумажная ткань, окрашенная симметричными дисазокрасителями бриллиантовый желтый и Direct Blue 24860, изменяет окраску при pH 6.5–8.0 с желтой на красную и при pH 4.0–7.0 с синей на фиолетовую соответственно [6, 7].

Цель работы — синтез и изучение галохромных свойств несимметричного дисазокрасителя на основе 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты, который, как предполагается, может иметь более широкий интервал перехода окраски в зависимости от pH вследствие эффекта внутримолекулярного смешения цветов, обусловленного присутствием в молекуле двух независимых цепей сопряжения и разобщающей виниленовой группы [8].

Экспериментальная часть

В работе использовались: концентрированная HCl, CH₃COONa, NaNO₂, H₃BO₃, CH₃COOH, концентрированная H₃PO₄, NaOH, NH₃ (25%-ный водный раствор) и мочевины (все вещества х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), ацетон, бутанол, толуол, бикарбонат натрия (все вещества ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»), ацетонитрил (ООО «ФизЛабПрибор», HPLC grade), KBr (Sigma-Aldrich, кат. № 221864 FTIR grade). В качестве исходных соединений использовали: 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоту (Sigma-Aldrich, кат. № 462268 technical grade), 1-нафтиламин (Sigma-Aldrich, кат. № 9005 grade), фенол (Sigma-Aldrich, кат. № 185450 ReagentPlus), иодкрахмальную бумагу (ООО «ЭКРОСХИМ»), хлопчатобумажную ткань (артикул 262, ООО «СаНата-Текстиль»), шелковую ткань (артикул 10010743, ООО «Домтекс»).

Методика синтеза целевого бисазосоединения: к 5 мл водного раствора, содержащего 2.07 г динамической соли 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокис-

лоты, прибавляли 2.5 мл концентрированной HCl до выпадения светло-желтого осадка. К охлажденному раствору при перемешивании медленно добавляли 4.0 мл 2.5 М водного раствора NaNO₂. После добавления NaNO₂ смесь перемешивали 30 мин, избыток HNO₂ разлагали мочевиной (контроль по иод-крахмальной бумаге).

К полученной суспензии соли диазония прибавляли 1.0 мл суспензии, содержащей 0.71 г 1-нафтиламина и 0.82 г CH₃COONa. Реакцию проводили в течение 60 мин при температуре 2–5°C. Значение pH реакционной смеси поддерживали в диапазоне 5.5–6.0. Затем к реакционной смеси одномоментно прибавляли 1.0 мл водного раствора, содержащего 0.47 г фенола и 0.4 г NaOH. Значение pH реакционной смеси контролировали в диапазоне 8.5–9.0. Реакцию вели при температуре 8–10°C в течение 30 мин.

По окончании реакции температуру реакционной смеси увеличивали до 80–90°C, смесь нейтрализовали концентрированной HCl и охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок черного цвета промывали на фильтре 0.1 М раствором HCl и сушили в сушильном шкафу при температуре 70–80°C. Выход 94%. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле Kiesegel 60 (Merck, кат. № 1.07734.1000) в системе растворителей ацетон–бутанол–толуол (2.5:2.5:1). ИК-спектр (KBr), ν (см⁻¹): 3402 с. (ν OH, NH₂); 1585 ср. (ν —CH=CH—, ν C—C_{ар}); 1415 ср. (ν —N=N—); 1353 ср., 1317 с., 1161 с. (ν —SO₃H); 1074 сл., 1022 сл., 625 сл. (δ C—H_{ар}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 630.10 [M + H]⁺ (100). Электронный спектр: λ_{max} (вода): 557 и 397 нм (pH 3.0), 402 нм (pH 7.0), 488 нм (pH 10.0).

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек») в таблетке в KBr в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu 1800-UV (Shimadzu) в диапазоне длин волн 300–800 нм в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием выполняли с применением системы ACQUITY UPLC H-Class с УФ- и масс-детекторами ACQUITY SQD (Waters Corporation). Градиентное элюирование в системе: водный раствор (NH₄)₂CO₃ 10 mM (pH 8.4)/ацетонитрил. Ионизация распылением в электрическом поле с детектированием тока положительных ионов.

Крашение хлопчатобумажной ткани синтезированным красителем проводили по стандартной методике крашения целлюлозного волокна прямыми красите-

лями.* Состав красильного раствора из расчета на 1 г волокна: 0.2 мг красителя, 0.02 г NaCl, 50 мл воды. Крашение проводили в кипящем растворе 60 мин. По окончании крашения раствор охлаждали и окрашенный материал промывали без использования моющих средств до чистых промывных вод.

Серию буферных растворов, имеющих значение pH 3.0–10.0 с шагом 1.0, готовили путем смешения универсального буфера (H_3BO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 по 0.04 моль·л⁻¹) и соответствующего количества 0.2 М раствора NaOH. Значение pH приготовленных растворов контролировали потенциометрически. Использовали иономер И-160МИ (ООО «СПЕКТРОЛАБ»), оснащенный универсальным электродом (SI Analytics).

Буферные растворы наносили на окрашенную красителем хлопчатобумажную ткань, фиксировали интервал перехода окраски и время изменения цвета.

Окрашенную ткань исследовали на устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих пот** и плазму крови. В качестве раствора, имитирующего плазму крови, использовали стандартный раствор Рингера для инфузий (ОАО НПК «ЭСКОМ»). Устойчивость окраски определяли по степени закрашивания белого материала из того же волокна, что и испытуемый образец, а также по степени закрашивания смежной ткани из натурального белого шелка.

Обсуждение результатов

Синтез целевого азосоединения осуществляли по разработанной методике, опираясь на известные методы, по схеме I.

В электронном спектре поглощения синтезированного азосоединения наблюдается интенсивное поглощение в длинноволновой области спектра за счет появления π – π^* -перехода хромофорной азогруппы в отличие от исходных диазо- и азокомпонентов, максимумы поглощения которых лежат в ближней УФ-области спектра. Показано, что с изменением pH происходит существенное изменение формы спектральной кривой поглощения, при этом при pH 3 в электронном спектре поглощения присутствуют две перекрытые полосы поглощения с максимумами при 397 и 557 нм, соответствующие двум независимым хромофорным системам.

* Практикум по химической технологии отделочного производства / Под ред. проф. В. В. Сафонова. М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2008. С. 139.

** ГОСТ 9733.6–83. Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окрасок к «поту».

Селективное поглощение электромагнитного излучения двумя независимыми хромофорными системами обуславливает зеленую окраску (pH 3) водного раствора синтезированного соединения как следствие внутримолекулярного смешения желтого и синего дополнительных цветов (рис. 1).

Наблюдаемое pH-индуцированное изменение положения характеристических полос поглощения в электронных спектрах поглощения можно объяснить обратимым изменением хромофорной структуры в результате протонирования и депротонирования функциональных групп молекулы азосоединения в совокупности с таутомерными азо-гидразо-превращениями, приведенными на схеме (II).

Показано, что для получения равномерной окраски и максимального перехода красителя из раствора на текстильный субстрат крашение необходимо вести в слабощелочной ванне (pH 8.5–9.0). При снижении pH ванны наблюдается существенная неравномерность окраски, что, вероятно, обусловлено снижением растворимости красителя в нейтральной и кислой среде. Увеличение количества красителя в красильной ванне приводит к увеличению интенсивности окраски ткани, что затрудняет впоследствии визуализацию различного перехода окраски. Таким образом, наиболее подходящее содержание красителя в красильной ванне составило 0.2 мг красителя на 1 г волокна.

Изменение окраски окрашенной хлопчатобумажной ткани оценивали визуально после погружения в буферные растворы в диапазоне pH 3–10 с шагом в 1 при комнатной температуре.

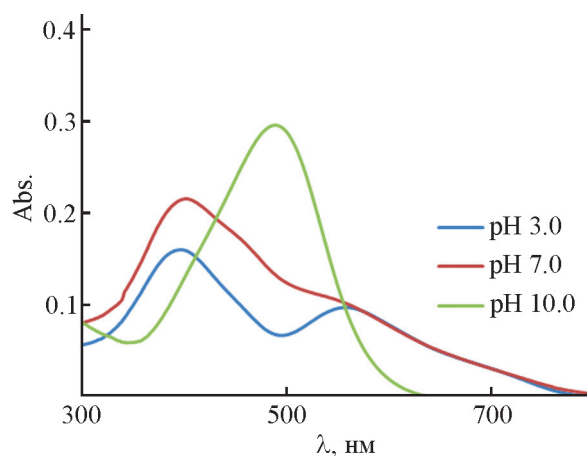
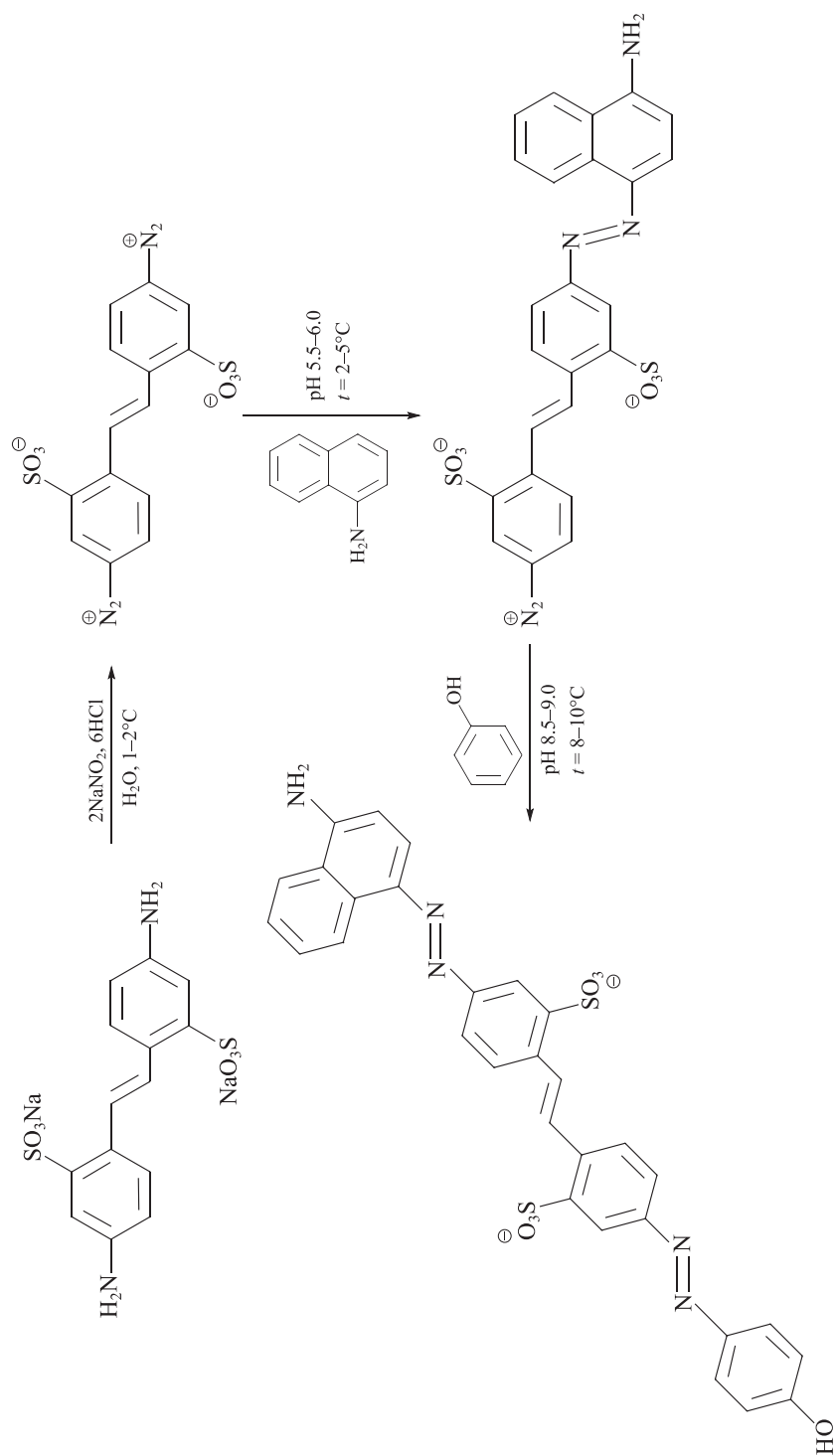
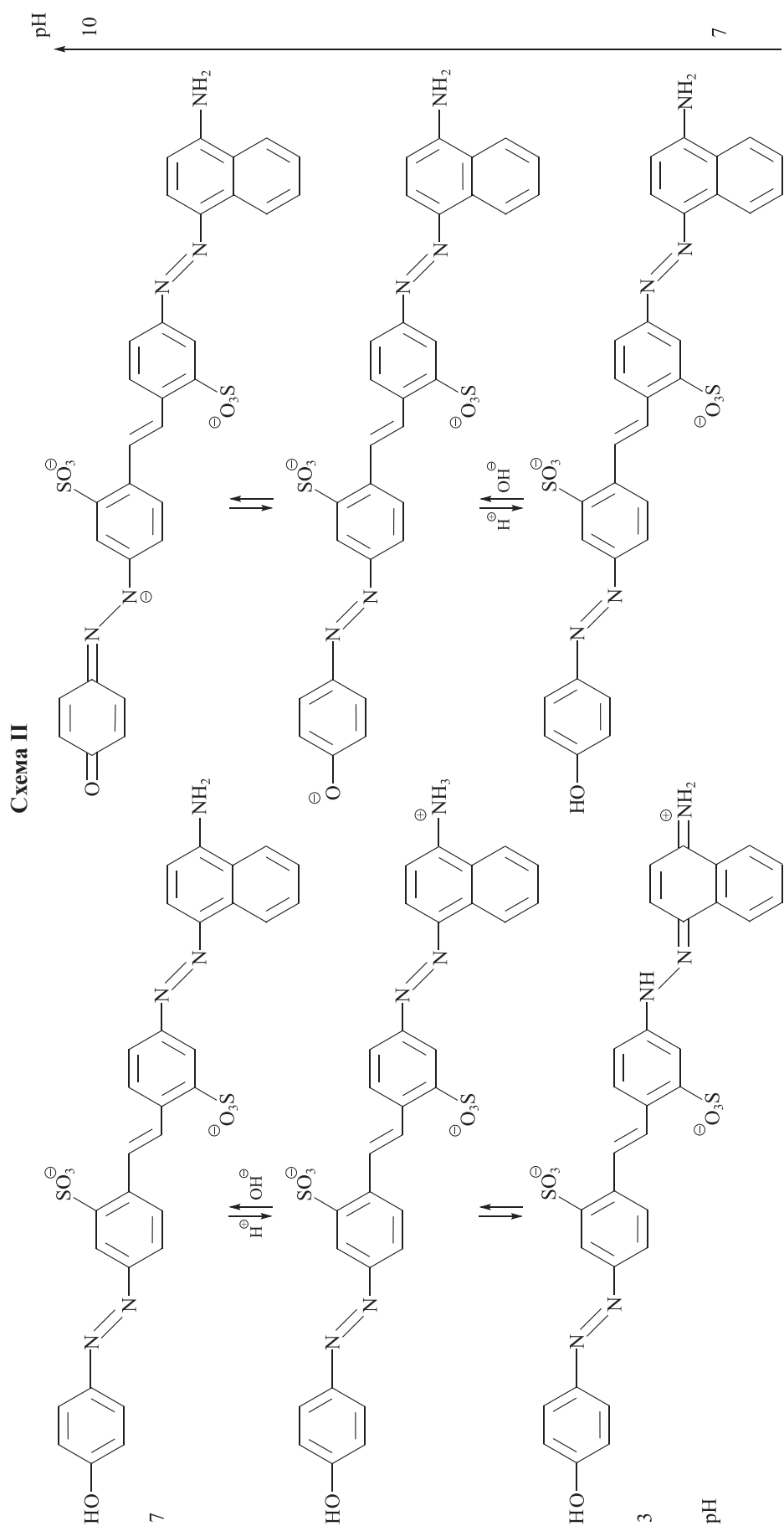


Рис. 1. Изменения в электронных спектрах поглощения водного раствора бисазокрасителя, полученного последовательным сочетанием диазотированной 4,4'-диаминотильбен-2,2'-дисульфокислоты с 1-нафтиламином и фенолом при различных значениях pH.

Схема I





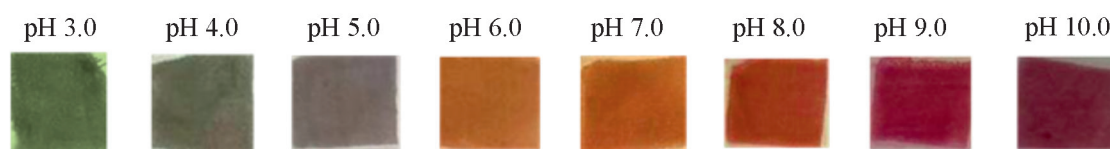


Рис. 2. Цвет образцов хлопчатобумажной ткани, окрашенной полученным соединением, при разных значениях pH.

Визуально различимое pH-индуцированное изменение цвета образцов ткани, окрашенных полученным соединением, наблюдается в диапазоне значений pH 3.0–10.0. В области значений pH буферных растворов при pH 3 цвет образцов зеленый, от 6 до 8 — оранжевый, от 9 и выше — фиолетовый (рис. 2). Среднее время изменения окраски на ткани составило 3 с.

Окрашенные образцы хлопчатобумажной ткани показали устойчивость окраски к действию солевых растворов, имитирующих пот и плазму крови. Оценка степени закрашивания белого материала из того же волокна, что испытуемый образец, составила 4–5 баллов, оценка степени закрашивания смежной ткани из натурального шелка — 5 баллов.*

Выводы

При проведении азосочетания бисдиазотированной 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты последовательно с 1-нафтиламином и фенолом образуется несимметричный галохромный дисазокраситель с разобщающей виниленовой группой. Для такого красителя наблюдается эффект внутримолекулярного смещения цветов, который проявляется на окрашенной хлопчатобумажной ткани в диапазоне значений pH 3.0–10.0. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования изученного азосоединения в технологиях разработки новых многофункциональных pH-чувствительных текстильных сенсорных материалов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-25-00021, <https://rscf.ru/project/23-25-00021/>

* ГОСТ 9733.6–83. Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окрасок к «поту».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ефанов Сергей Анатольевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5971-0654>

Грехнева Елена Владимировна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1744-6917>

Кудрявцева Татьяна Николаевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1009-3004>

Кузнецов Дмитрий Николаевич, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0056-4303>

Список литературы

- [1] Michele Caldara M., Colleoni C., Guido E., Re V., Rosace G. Optical monitoring of sweat pH by a textile fabric wearable sensor based on covalently bonded litmus-3-glycidoxypopyltrimethoxysilane coating // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 222. P. 213–220. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.073>
- [2] Morris D., Coylea S., Wu Y., Laua K. T., Wallace G., Diamond D. Bio-sensing textile based patch with integrated optical detection system for sweat monitoring // *Sens. Actuators B*. 2009. V. 139. P. 231–236. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.032>
- [3] Van der Schueren L., De Clerck K. Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials // *Color. Technol.* 2012. V. 128. N 2. P. 82–90. <http://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00361.x>
- [4] Van der Schueren L., De Clerck K. The Use of pH-indicator dyes for pH-sensitive textile materials // *Text. Res. J.* 2009. V. 80. N 7. P. 590–603. <http://doi.org/10.1177/0040517509346443>
- [5] Grad M. E., Simu G. M., Muntean S. G., Ilia G. Synthesis, characterization and colour determination using CIELAB colour space of stilbene dyes // *J. Iran. Chem. Soc.* 2013. V. 10. N 4. P. 807–816. <http://doi.org/10.1007/s13738-012-0216-y>
- [6] Ильина А. В., Атреньева Л. В., Ефанов С. А. Исследование свойств стильбенового аналога красителя Конго красного // *Auditorium. Электрон. на-*

- уч. журн. Курского гос. ун-та. 2022. № 3. С. 27–29. <https://www.elibrary.ru/hmqlty>
- [7] Лозинская Е. Ф., Атрепьева Л. В., Григорьян А. Ю. Наумова Н. А., Гапеева В. А. Определение констант депротонизации бисазокрасителей на основе стильбендисульфокислоты, имеющих в составе структурные фрагменты фенола и резорцина // Auditorium. Электрон. науч. журн. Курского гос. ун-та. 2016. № 2. С. 8–14. <https://www.elibrary.ru/wcyeqb>
- [8] Александрова Г. Ю., Алексанян К. Г., Меньшова И. И. Влияние разобшающей группы на цвет и свойства азокрасителей // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 1. С. 84–88. <https://www.elibrary.ru/qzjqcl>
-