

УДК 677.027.423.42

ГАРАНІНА О. О.\*, ВАРДАНЯН А. О.\*,  
ПЕТРОВА-КУМІНСЬКА С. В.\*\*\*, МІРОНОВА О. В.\*\*

\*Київський національний університет технологій та дизайну,

\*\*Могильовський державний університет продовольства

### СИНТЕЗ НЕРОЗЧИННОГО АЗОБАРВНИКА ІЗ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЮ СКЛАДОВОЮ

**Мета.** Ввести в структуру нерозчинного азобарвника антибактеріальну речовину широкого спектру дії та дослідити спектральні характеристики.

**Методика.** Азобарвники отримуємо при використанні діазосполук, синтезованих з відомих азоамінів шляхом реакції азосполучення з триклозаном в ролі азоскладової. Електронні спектри для розчинів синтезованих барвників отримані з використанням спектрофотометру.

**Результати.** Показана принципова можливість синтезу барвника з антибактеріальною складовою в його структурі. Отримані електронні спектри синтезованих барвників з вміщенням триклозану. Використання поверхнево-активних речовин змінює відтінки синтезованих барвників. За рахунок зміни азоамінів можливо регулювати активність бактерицидного препарату на поверхні виробу і у водному середовищі, що контактує з волокном.

**Наукова новизна.** Вперше введено в структуру нерозчинного азобарвника антибактеріальну речовину широкого спектру дії та зазначено можливість регулювання бактерицидної активності.

**Практична значимість.** Синтезовано азобарвник з антибактеріальною складовою. Отримано електронні спектри синтезованих барвників з вміщенням триклозану.

**Ключові слова:** нерозчинний азобарвник, електронні спектри, триклозан, азоаміну, рН, поверхнево-активні речовини.

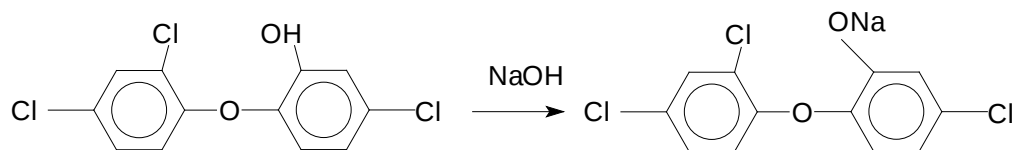
**Вступ.** Широко розвинений сектор текстильного ринку з антимікробною обробкою текстилю для медичних цілей [1-4]. Розв'язання проблеми досягається [3,5-7]: 1) осадженням на поверхню волокна металів з бактерицидними і фунгіцидними властивостями; 2) введенням в текстильні волокна лікарських препаратів з відомою дією; 3) включенням до складу апретів лікарських речовин; 4) використанням барвників, які за своєю природою є бактерицидними препаратами. Оптимальний біоцид для текстильних матеріалів повинен мати [6,8]: широкий спектр антимікробної дії до патогенних мікроорганізмів; відсутність запаху; стійкість до прання та хімічного чищення; незначну токсичність; безбарвність; доступну вартість; простоту застосування; не погіршувати фізико-механічні показники текстильних матеріалів; сумісність з іншими текстильно-допоміжними речовинами (ТДР).

**Постановка завдання.** Перспективним способом отримання бактерицидного текстилю в опоряджувальному виробництві є використання барвників або ТДР, бактерицидність яких відома. Використання підходу, який передбачає сорбцію текстильним матеріалом лікарських препаратів або речовин з відомою бактерицидною і (або) фунгіцидною дією, з перевіреною безпечною дією на організм людини є перспективним напрямком.

**Результати дослідження.** Для отримання текстильних матеріалів із антибактеріальними характеристиками у роботі використано триклозан, який є класичним і найбільш поширеним антибактеріальним агентом широкого спектру дії, має протизапальні властивості, діє на

грампозитивну і грамнегативну флору, а також на грибові мікроорганізми [9-12]. Триклозан, завдяки своїй фенольній природі, добре розчиняється у лужному середовищі. Як наслідок, прання виробів призведе до вимивання бактерицидного препарату з виробів. Відомим прийомом збільшення міцності забарвлення прямими барвниками до мокрих обробок є проведення після фарбування реакцій діазотування і азосполучення з азотолами, що різко погіршує розчинність прямого барвника у воді.

Таким чином, в роботі проводиться поєднання трьох прийомів обробки полотен: 1) використання для обробки речовини з відомою бактерицидністю; 2) погіршення розчинності й збільшення міцності до мокрих обробок за рахунок поєднання лікарської речовини фенольної природи з діазотованим азоаміном або діазолем; 3) проведення синтезу нерозчинного у воді барвника з розчинних у воді напівпродуктів з використанням методу отримання наносистем: осадження з розчинів в присутності стабілізаторів колоїдного стану, наприклад, поверхнево активних речовин. Погіршення розчинності неминує призведе до зміни характеру десорбції бактерицидного препарату з поверхні волокна і до зміни за рахунок зміни концентрації бактерицидної активності. Використання поверхнево-активних речовин (ПАР) при синтезі нерозчинного у воді барвника з розчинних у воді напівпродуктів перешкоджає осадженню молекул барвника на вже утворених частинках барвника (зумовлює колоїдну ступінь дисперсності в межі нанорозмірів частинок), і, одночасно, підвищує агрегативну стійкість колоїду (збереження в часі високої дисперсності частинок). При розчиненні триклозану в лужному розчині утворюється натрієва сіль триклозану:



При діазотуванні азоамінів утворюється відповідна сіль діазонію. В якості азоаміну в роботі використовувався азоамін червоний Ж. При діазотуванні азоаміну утворюється сіль діафонію (рис. 1). При азосполученні натрієвої солі триклозану з діазотованим азоаміном утворюється барвник, в якому частина молекули виконує функції бактерицидного препарату.

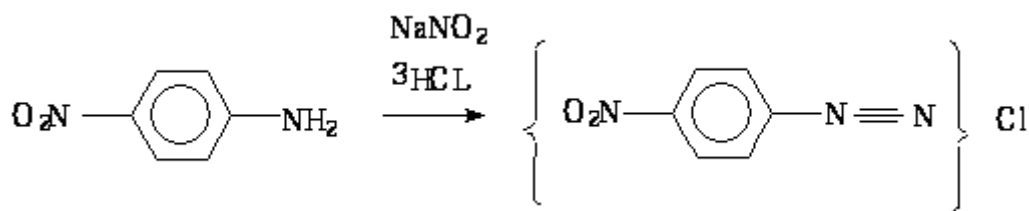


Рис. 1. Схема діазотування азоаміну червоного Ж

Проведення реакції азосполучення з утворенням нерозчинного азобарвника в присутності ПАР еквівалентно способу отримання наносистем - осадження в присутності ПАР один із шляхів отримання колоїдів зі ступенем дисперсності, відповідної до наносистем. Синтезовані барвники за своєю структурою близькі до дисперсних моноазобарвників [13,14]. Результуючий колір залежить від структури барвника. Зміна будови призводить до зміни енергії квантів світла, яка необхідна для збудження барвника. У якості характеристики будови барвників використовуються електронні спектри поглинання у видимій області і в області ближнього ультрафіолету (УФ) [13]. На рис. 2,3 наведені електронні спектри

синтезованих на основі триклозану барвників. Незалежно від умов синтезу в УФ частині спектру є чітко охарактеризований максимум, від якого не залежить від співвідношення компонентів при азосполученні і наявності ПАР.

В структурі триклозану в орто - положенні до фенольної гідроксильної групи є два атома водню, які могли б замінюватися в процесі азосполучення з діазотуванням і отриманням в результаті синтезу двох різних барвників: 1) барвник з одним групуванням «колишнього» азоаміну; 2) барвник з двома групуваннями «колишнього» азоаміну. Спектри поглинання моноазбарвника і діазобарвника з відомих причин відрізняються [13,14]: введення другої азогрупи призводить до поглиблення забарвлення, до зменшення енергії квантів світла, яка необхідна для збудження молекули барвника.

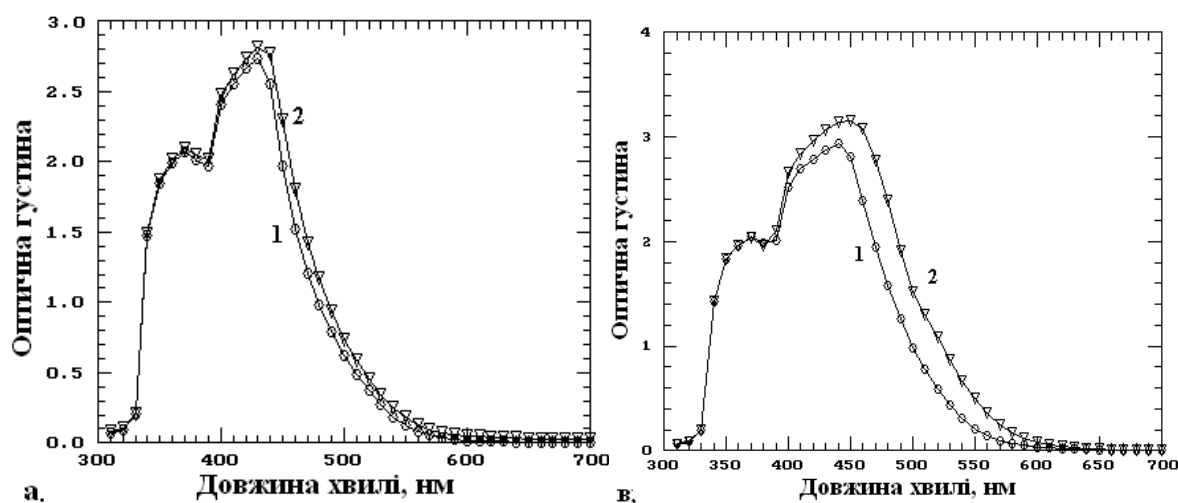


Рис. 2. Криві поглинання барвників, отриманих азосполученням азоаміну червоного Ж і триклозану в:  
а) нейтральному середовищі (у мольному співвідношенні 1:1: 1 –без ПАР; 2 - з ПАР 2 г/л.); в) кислому середовищі (у мольному співвідношенні 2:1: 1- без додавання ПАР; 2- з ПАР 2 г/л)

На рис. 3 (а) приведені електронні спектри барвників, синтезованих при різному мольному співвідношенні триклозану і діазосполуки азоаміну червоного Ж. Збільшення кількості діазосполуки в два рази не приводить до істотної зміни спектра поглинання: максимум поглинання змінюється від 430 нм до 440-450 нм, що близько до помилки досвіду (10 нм). Синтез, в даному випадку, однозначно призводить до синтезу моноазобарвника. Введення ПАР призводить до зміщення кривої поглинання на 20-30нм у видимому спектрі, впливає на поглиблення кольору.

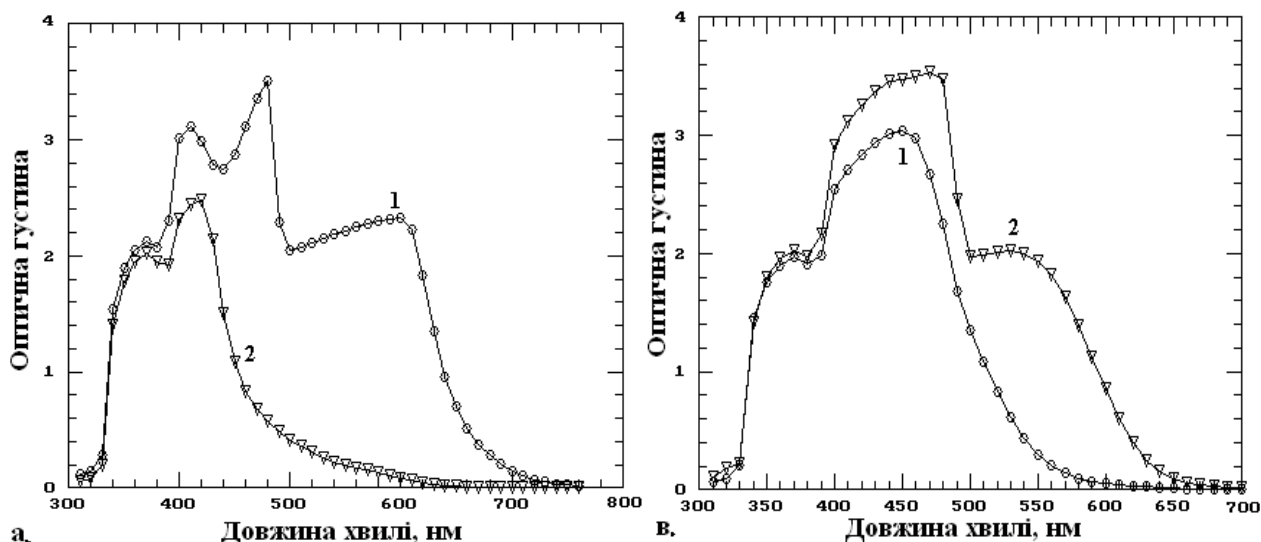


Рис 3. Криві поглинання барвників, отриманих азосполученням азоаміну червоного Ж і триклозану в: а) лужному середовищі (у мольному співвідношенні 1:1: 1- без ПАР; 2- з ПАР 2 г/л.); в) кислому середовищі (у мольному співвідношенні 1:1: 1-без ПАР; 2- з ПАР 2 г/л.)

На рис.3 (в) наведені електронні спектри барвника, отриманого на основі азоамінів червоного Ж і триклозану при різному вмісті ПАР під час азосполучення. Пік при 370 нм в ультрафіолетовій області при синтезі барвника в кислому середовищі перетворюється в плече з максимумом практично в тій же області при зміні середовища на лужне. Пік в області 420 нм при синтезі в кислому середовищі зміщується в область 400 нм при синтезі в лужному середовищі і в цілому вигляд спектра при відсутності ПАР практично аналогічний і мало змінюється зі зміною кислотності середовища.

Суттєві відмінності спостерігаються при синтезі в лужному середовищі в присутності ПАР: з'являються додатково два піки на кривій поглинання при 480 нм і 600 нм. Істотне поглиблення кольору, напевно, зумовлено продуктами синтезу діазобарвника (пік при 600 нм - пік діазобарвника, пік при 480 нм - результат накладення спектрів моноазобарвника і діазобарвника: додавання частин кривої поглинання можливо дало максимум при 480 нм).

Синтез азобарвника на основі азоамінів червоного Ж і триклозану з проведенням азосполучення в нейтральному середовищі призводить до синтезу барвника, що відрізняється за кольором від барвників, отриманих азосполученням в лужному або кислому середовищі. Таким чином, зміна рН при азосполученні призводить до отримання або моноазобарвника, або сумішей моноазобарвника і діазобарвника в різному співвідношенні. Ця обставина викликає необхідність ретельного контролю рН середовища при азосполученні, так як, одночасно зі зміною структури синтезованого барвника, буде змінюватися його бактерицидність і розчинність в воді і фармакінетика.

**Висновки.** Показана принципова можливість синтезу барвника з антибактеріальною складовою в його структурі. Отримані електронні спектри синтезованих барвників з вміщенням триклозану. Використання ПАР змінює відтінки синтезованих барвників. За рахунок зміни азоамінів можливо регулювати активність бактерицидного препарату на поверхні виробу і у водному середовищі, що контактує з волокном.

### Література

1. Zille A. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles / A. Zille, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, M. F. Esteves, C. J. Silva, A. P. Souto // Mater. Res. Express – 2014. – Vol. 1. – P. 032003
2. Trotman R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres / R. Trotman. – London: Charles Griffin & Co., 1970. – 678 p.
3. Tang B. Multifunctionalization of cotton through in situ green synthesis of silver nanoparticles / B. Tang, J. Kaur, L. Lu Sun, X.Wang // Cellulose – 2013. Vol. 20. — P. 3053 – 3065.
4. Rai M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, M. Yadav, A. Gade // Biotechnol. Adv. – 2009. – Vol. 27. – P. 76–83
5. Allahverdiyev A. M. Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites / A. M. Allahverdiyev, E. S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich // Future Microbiol. – 2011. – Vol.6. – P. 933–940
6. Buzea C., Blandino I.P., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles. Sources and toxicity // Biointerphases, 2007. V.2, №4.
7. Piccirillo, C. Antimicrobial activity of methylene blue and toluidine blue covalently bound to a modified silicone polymer surface / C. Piccirillo, S. Perni, J. Gil-Thomas, P. Prokopovich, M. Wilson, J. Pratten, I. P. Parkin // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19, - P. 6167-6171.
8. Wilson Text book of organic medicinal and pharmaceutical chemistry / Wilson and Gisvold\_s. - 11th Ed., Lippincott, USA, 2004, 269 p.
9. Mittermayer K. Surgical braided suture. / K. Mittermayer // Medicine. Deutsches Ärzteblatt. – 1999. – 96. – № 15-16. – P. 982-984
10. Tuge. Klinische verwendung von Nahtmaterial. / Tuge, U. Dietz, S. Debus // Kongressbd Dtsch Ges Cheer. – 2002. – № 119. – P. 276-282.
11. Intraoperative handling and wound healing: controlled clinical trial comparing coated VICRYL plus antibacterial suture (coated polyglactin 910 suture with triclosan) with coated VICRYL suture (coated polyglactin 910 suture). / H.R. Ford et al. // Surg. Infect. (Larchmt). – 2005. – Vol. 6. – № 3. – P. 313–321.
12. Jurgens W.J. Effect of tissue-harvesting site on yield of stem cells derived from adipose tissue: implications for cell-based therapies. / W.J. Jurgens, -Varma M.J. Oedayraisingh, M.N Helder.// Cell Tissue Res. – 2008. – № 332. – P. 415-426.
13. Chakraborty J.N. Fundamentals and practices in colouration of textiles / J. N. Chakraborty - New Delhi, India: Woodhead Publishing India Pvt., 2010.

### References

1. Zille A. Application of nanotechnology in antimicrobial finishing of biomedical textiles / A. Zille, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, M. F. Esteves, C. J. Silva, A. P. Souto // Mater. Res. Express – 2014. – Vol. 1. – P. 032003
2. Trotman R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres / R. Trotman. – London: Charles Griffin & Co., 1970. – 678 p.
3. Tang B. Multifunctionalization of cotton through in situ green synthesis of silver nanoparticles / B. Tang, J. Kaur, L. Lu Sun, X.Wang // Cellulose – 2013. Vol. 20. — P. 3053 – 3065.
4. Rai M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, M. Yadav, A. Gade // Biotechnol. Adv. – 2009. – Vol. 27. – P. 76–83
5. Allahverdiyev A. M. Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites / A. M. Allahverdiyev, E. S. Abamor, M. Bagirova, M. Rafailovich // Future Microbiol. – 2011. – Vol.6. – P. 933–940
6. Buzea C., Blandino I.P., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles. Sources and toxicity // Biointerphases, 2007. V.2, №4.
7. Piccirillo, C. Antimicrobial activity of methylene blue and toluidine blue covalently bound to a modified silicone polymer surface / C. Piccirillo, S. Perni, J. Gil-Thomas, P. Prokopovich, M. Wilson, J. Pratten, I. P. Parkin // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19, - P. 6167-6171.
8. Wilson Text book of organic medicinal and pharmaceutical chemistry / Wilson and Gisvold\_s. - 11th Ed., Lippincott, USA, 2004, 269 p.
9. Mittermayer K. Surgical braided suture. / K. Mittermayer // Medicine. Deutsches Ärzteblatt. – 1999. – 96. – № 15-16. – P. 982-984
10. Tuge. Klinische verwendung von Nahtmaterial. / Tuge, U. Dietz, S. Debus // Kongressbd Dtsch Ges Cheer. – 2002. – № 119. – P. 276-282.
11. Intraoperative handling and wound healing: controlled clinical trial comparing coated VICRYL plus antibacterial suture (coated polyglactin 910 suture with triclosan) with coated VICRYL suture (coated polyglactin 910 suture). / H.R. Ford et al. // Surg. Infect. (Larchmt). – 2005. – Vol. 6. – № 3. – P. 313–321.
12. Jurgens W.J. Effect of tissue-harvesting site on yield of stem cells derived from adipose tissue: implications for cell-based therapies. / W.J. Jurgens, -Varma M.J. Oedayraisingh, M.N Helder.// Cell Tissue Res. – 2008. – № 332. – P. 415-426.
13. Chakraborty J.N. Fundamentals and practices in colouration of textiles / J. N. Chakraborty - New Delhi, India: Woodhead Publishing India Pvt., 2010.

- 414p.

14. Handbook of textile and industrial dyeing. Volume 1: Principles, processes and types of dyes. - Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011. – 652p.

- 414p.

14. Handbook of textile and industrial dyeing. Volume 1: Principles, processes and types of dyes. - Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2011. – 652p.

**PETROVA-KUMINSKAYA S.**

svetpk0407@mail.ru;  
Mogilev state university of food echnologies

**MIRONOVA ALEKSANDRA**

aleksandramogiley@gmail.com;  
Mogilev state university of food echnologies

**GARANINA OLGA**

helgaranina@gmail.com;  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4715-3851>  
Kyiv National University of Technologies and Design ,  
**VARDANYAN A.**

annushkavar@gmail.com;  
Mogilev state university of food echnologies

## СИНТЕЗ НЕРАСТВОРИМОГО АЗОКРАСИТЕЛЯ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

ГАРАНИНА О. А.\*, ВАРДАНЯН А. А.\*,  
ПЕТРОВА-КУМИНСКАЯ С. В.\*\*\*, МИРОНОВА А. В.\*\*

\*Киевский национальный университет технологий и дизайна,

\*\*Могилевский государственный университет продовольствия

**Цель.** Ввести в структуру нерастворимого азокрасителя антибактериальное вещество широкого спектра действия и исследовать спектральные характеристики.

**Методика.** Азокрасители получаем при использовании диазосоединений, синтезированных из известных азоаминов путем реакции азосочетания с триклозаном в роли азосоставляющей. Электронные спектры для растворов синтезированных красителей получены с использованием спектрофотометра.

**Результати.** Показана принципиальная возможность синтеза красителя с антибактериальной составляющей в его структуре. Полученные электронные спектры синтезированных красителей с введением триклозана. Использование поверхностно-активных веществ меняет оттенки синтезированных красителей. За счет изменения азоаминов возможно регулировать активность бактерицидного препарата на поверхности изделия и в водной среде, контактирующей с волокном.

**Наукова новизна.** Впервые введено в структуру нерастворимого азокрасителя антибактериальное вещество широкого спектра действия и отмечена возможность регулирования бактерицидной активности.

**Практична значимість.** Синтезирован азокраситель с антибактериальной составляющей. Получены электронные спектры синтезированных красителей с введением триклозана.

**Ключові слова:** нерастворимый азокраситель, электронные спектры, триклозан, азоамины, рН, поверхностно-активные вещества.

## SYNTHESIS OF INSOLUBLE AZO DYE WITH ANTIBACTERIAL COMPOUND

GARANINA O. A.\*, VARDANYAN A. A.\*,  
PETROVA-KUMINSKAYA S. V.\*\*\*, MIRONOVA A. V.\*\*

\*Kyiv National University of Technologies and Design ,

\*\*\*Mogilev state university of food echnologies

**Purpose.** To enter into the structure of insoluble azo dye the antibacterial substance of a wide spectrum of action and to investigate the spectral characteristics.

**Methodology.** Azo dyes are obtained by using diazo-compounds, synthesized from known azoamines by the reaction of azo coupling with triclosan in the role of azocompound. Electronic spectra for solutions of synthesized dyes were obtained using a spectrophotometer.

**Findings.** The principal possibility of synthesizing a dye with an antibacterial component in its structure is shown. The obtained electronic spectra of synthesized dyes with the triclosan containment. The use of surfactants changes the shades of synthesized dyes. By changing the azoamines, it is possible to regulate the activity of the bactericidal preparation on the surface of the fabric and in the water environment in contact with the fiber.

**Originality.** For the first time, an antibacterial substance with a wide spectrum of action was entered into the structure of an insoluble azo dye and the possibility of regulating bactericidal activity is marked.

**Practical value** . Azo dye with antibacterial component was synthesized. Electronic spectra of synthesized dyes with the triclosan compound were obtained.

**Key words:** insoluble azo dye, electronic spectra, triclosan, azoamines, pH, surfactants.