

НОВІ ПІРАЗОЛВМІСНІ АЗОБАРВНИКИ: СИНТЕЗ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ Й ФУНГІЦИДНІ ВЛАСТИВОСТІ

© Богза С.Л., Богдан Н.М., Зінченко С.Ю., Попов І.П., 2008

Одержано ряд нових азобарвників азосполученням піразоліл-5-діазонієвих солей з промисловими азоскладовими. Знайдено, що фарбовані зразки вовни та поліаміду (капрон) мають високі фізико-хімічні характеристики та підвищену світлостійкість. Деякі барвники та фарбовані матеріали проявляють біоцидну активність до грибів, що розвиваються на текстильних виробках.

A series new azo dyes from pyrazolyl-5-diazonium salts and industrial azocomponents were obtained. It was found that dyeing samples of wool and polyamide fabric have high physical-mechanic properties and discolouration stability. For row of new dyes and dyeing samples high antifungal properties were found.

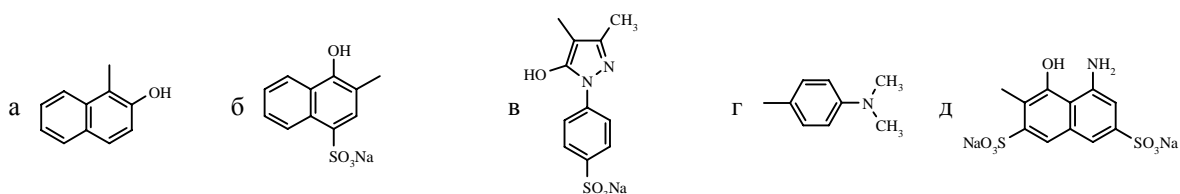
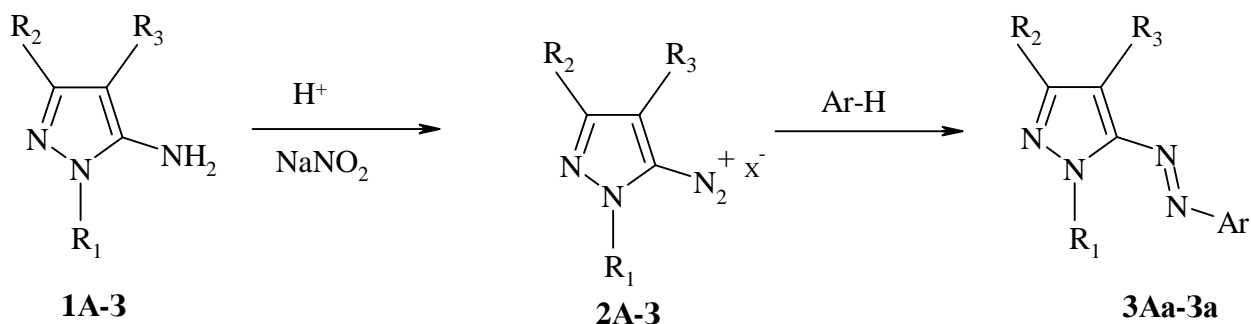
Актуальність роботи. Відомо, що азобарвники, що містять у молекулі гетероциклічний фрагмент, забезпечують підвищену світлостійкість фарбованих текстильних матеріалів [1]. В останні роки з'явилися повідомлення, що піразолвмісні азобарвники проявляють високу фунгіцидну активність проти грибів, що розвиваються на текстильних матеріалах [2, 3].

Переважну більшість відомих піразолвмісних азобарвників отримують сполученням похідних піразол-5-ону з різноманітними солями арилдіазонія [1]. Тому видається корисним як з теоретичного, так і із практичного погляду реалізувати альтернативний підхід до синтезу піразолвмісних барвників, а саме – одержати азобарвники реакцією азосполучення піразолдіазонієвих солей з різними азоскладовими, що забезпечило б принципово інший набір замісників в азобарвниках, а також можливий прояв властивостей, що поліпшують експлуатаційні характеристики пофарбованих матеріалів.

Мета роботи. Синтез нових піразолвмісних азобарвників, дослідження їхньої біоцидної активності, а також фізико-механічних властивостей та біоцидної активності фарбованих ними матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблено новий альтернативний підхід до синтезу піразолвмісних азобарвників із широкими можливостями варіювання замісників, що дає змогу виробляти фарбовані текстильні матеріали з поліпшеними експлуатаційними характеристиками, що мають також біоцидні властивості.

Експериментальна частина. Нами синтезовано серію барвників з амінопіразолів 1А-3, зокрема з гетероциклічним замісником у положенні 1 амінопіразолу. Реакція здійснювалася за нижченаведеною загальною схемою.



A: $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{Me}$, $R_3=\text{Ph}$; Б: $R_1=\text{Ph}$, $R_2=\text{Ph}$, $R_3=\text{Ph}$;

В: $R_1=3,5\text{-дiхлорпiридил}$, $R_2=\text{Ph}$, $R_3=\text{Ph}$; Г: $R_1=1,3\text{-бензiазол-2-iл}$, $R_2=\text{Me}$, $R_3=\text{Ph}$;

Д: $R_1=\text{Me}$, $R_2=\text{Me}$, $R_3=3,4\text{-дiметоксифенiл}$; Е: $R_1=3,5\text{-дiхлорпiридил}$, $R_2=\text{Ph}$, $R_3=3,4\text{-дiметоксифенiл}$;

Ж: $R_1=3,5\text{-дiхлорпiридил}$, $R_2=4\text{-Cl-Ph}$, $R_3=3,4\text{-дiметоксифенiл}$;

З: $R_1=1,3\text{-бензiазол-2-ил}$, $R_2=\text{Ph}$, $R_3=3,4\text{-дiметоксифенiл}$

Вихідні амінопіразоли 1A-3, солі піразоліл-5-діазонію 2A-3 та азобарвники 3Aa-3a синтезовані за відомими та розробленими нами раніше методиками [4, 5]. Виходи, температури плавлення й фізико-хімічні характеристики сполук 3Aa-3a наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Виходи та фізико-хімічні характеристики синтезованих азосполук 3Aa-3a

Сполука	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	R_f	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$ ($\lg \epsilon$) [*]	Вихід, %
1	2	3	4	5
3Aa	77-78	0.65	226 (4.79) 272 (4.07) 372 (3.78) 443 (3.92) *495 (3.84)	69
3Ab	>300	0.80	204 (4.25) 236 (4.07) 304 (3.72) 355 (3.76) 474 (3.77)	75
3Av	>300	0.86	203 (4.54) 255 (4.30) 385 (4.01)	60
3Ag	81-82	0.78	244 (4.31) 445 (4.18) *479 (4.14)	80
3Ad	>300	0.87	236 (4.71) 289 (3.62) 358 (4.01) 448 (3.38)	78

1	2	3	4	5
3Бд	>300	0.56	235 (4.03) *284 (3.70) 393 (3.32) 508 (3.76)	65
3Вд	>300	0.70	239 (3.68) 288 (3.40) 541 (3.19)	53
3Га	148-150	0.76	*202 (3.75) 225 (3.89) 276 (3.38) 283 (3.34) 387 (3.30) 455 (3.15) *486 (3.08)	50
3Дг	250-252	0.69	*234 (4.62) 245 (4.68) *264 (4.02) 320 (4.07) 388 (3.98)	50
3Еа	175-177	0.77	203 (3.91) *225 (3.75) 249 (3.48) *285 (3.15) 427 (3.30) *487 (3.20)	47
3Жа	170-172	0.61	202 (4.13) *225 (3.97) *249(3.73) 315 (3.08) 388 (3.38) 434 (3.34) 437 (3.34)	70
3Жв	>300	0.83	226 (3.83) 253 (3.79) 335 (3.60) 406 (3.40)	58
3Жг	195-197	0.66	218 (4.37) 249 (4.18) *262 (4.09) 324 (3.73) 384 (3.74) 457 (3.00)	62
3За	97-99	0.67	*210 (3.53) 226 (3.92) 275 (3.05) 286 (2.94) 403 (3.17)	85

*Точка перегину

Електронні спектри поглинання азосполук 3Аа,3Аг,3Га,3Дг,3Еа,3Жа,3Жг,3За записано в етанолі; 3Аб, 3Ав, 3Ад, 3Вд, 3Жв – у воді (прилад Uvidеc-610; товщина шару 0.5–1.0 см.). У спектрах, залежно від будови хромофорної системи, λ_{max} лежить в області 385–540 нм, тобто в молекулах синтезованих сполук є довгохвильовий перехід $\pi \rightarrow \pi^*$, притаманний молекулам органічних барвників і відсутній у спектрах вихідних сполук.

Одержані азосполуки були випробувані як барвники для тканин з волокон різних типів. Сполуки 3Аа,3Аг,3Га,3Дг,3Еа,3Жа,3Жг,3За досліджено як дисперсні барвники для фарбування поліамідного волокна (капрон) в умовах стандартного фарбування дисперсними барвниками [6]. Сполуки 3Аб,3Ав,3Ад,3Бд,3Вд,3Жв випробувано як кислотні барвники для фарбування поліпептидного волокна (вовна) в умовах стандартного фарбування кислотними барвниками [6]. Велика розмаїтість замісників в отриманих азосполуках дала змогу відзначити, що навіть невелика зміна будови барвника впливає не тільки на колір, а й на його фарбувальну здатність. Так, барвники 3Дг,3Еа,3Жа,3Жг, у молекулі яких в положенні 4 піразолу замість фенільного радикала (барвники 3Аа,3Аг,3Га) є 3,4-діметоксифенільний фрагмент, поряд з фарбуванням поліамідного волокна (капрон), також ефективно фарбують вовну, тоді як барвники 3Аа,3Аг,3Га вовняне волокно не фарбують.

Фарбовані зразки тканин досліджено на стійкість до сухого й мокрого тертя, мокрої обробки за ДСТ 9733.27-83 і 9733.4-83 відповідно [7]. Стійкість фарбування зразків оцінювалася за п'ятибальною шкалою сірих еталонів. Результати випробувань зведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Стійкість пофарбованих матеріалів до фізико-хімічних впливів
(оцінка у балах за 5-бальною шкалою сірих еталонів)**

Барвник	Тип тканини	Сухе тертя	Мокре тертя	Мокра обробка*
3Аа	поліамід	4	5	5/4/5
3Аб	вовна	5	4	5Т/2/4
3Ав	вовна	5	4	5Т/3/4
3Аг	поліамід	4	4	4Сл/3/4
3Ад	вовна	4	4	5Т/5/5
3Бд	вовна	5	5	5Т/5/5
3Вд	вовна	5	5	5ТСл/5/5
3Га	поліамід	5	5	5Т/5/5
3Дг	вовна	5	4	4/4/5
	поліамід	5	4	4/4/5
3Еа	вовна	5	4	5Сл/5/4
	поліамід	5	5	5/5/5
3Жа	вовна	5	4-5	4/4/4
	поліамід	5	5	5Ин/4-5/5
3Жв	вовна	5	5	5ЖЯ/5/4-5
3Жг	вовна	5	4-5	4/5/4
	поліамід	5	5	5/5/5
3За	вовна	5	5	5Т/5/5
	поліамід	5	5	5/4/5

*Перша цифра відповідає оцінці зміни первісного фарбування пофарбованого зразка; друга цифра відповідає оцінці ступеня зафарбовування білого матеріалу з того самого волокна; третя цифра відповідає оцінці ступеня зафарбовування суміжної тканини; "Т" – після випробувань до прання колір пофарбованого зразка тканини став тьмянішим; "Сл" – після випробувань до прання колір пофарбованого зразка тканини став слабшим; "Ин" – після випробувань до прання колір пофарбованого зразка тканини став інтенсивнішим; "Ж" – після випробувань до прання колір пофарбованого зразка тканини став жовтішим; "Я" – після випробувань до прання колір пофарбованого зразка тканини став яскравішим.

Усі пофарбовані зразки показали доволі високу стійкість. Зразки, пофарбовані барвниками 3Аб, 3Ав, 3Аг, виявили меншу стійкість до мокрої обробки. Встановлено, що введення в молекулу барвника гетероциклічного фрагмента в положення 1 піразолу приводить до поліпшення показників стійкості пофарбованих зразків до різних видів фізико-хімічних впливів.

У зв'язку з актуальністю завдання захисту текстильних матеріалів від механічного й хімічного руйнування волокон, що викликане специфічними грибами, важливим було дослідити фунгіцидну активність синтезованих барвників. Як тест-культури були використані мікроміцети, що часто трапляються на текстильних матеріалах і викликають як механічне, так і хімічне руйнування волокон: *Aspergillus niger* v. Teigh, *Aspergillus flavus* Link Fr., *Penicillium chrysogenum* Westling, *Ulocladium ilicis* Thom (колишня назва *Stempphylium*).

У ряду сполук 3Аа, 3Аб, 3Ав, 3Аг фунгіцидна активність спостерігається у всіх сполук. Найбільший рівень фунгіцидної активності проявляє сполука 3Аа, що у концентрації 0.1 % повністю пригнічує розвиток всіх видів грибових культур. Сполуки 3Ад, 3Бд, 3Вд не проявляють активності за концентрації 0.1 %.

Порівняно зі сполукою 3Аа, зміна фенільного радикала на 1,3-бензтіазол-2-ільний привела до зниження фунгіцидної активності сполуки 3Га на 80 % за концентрації 0.1 %, хоча за концентрації 10 % сполука повністю пригнічує ріст всіх досліджуваних грибів.

За наявності в сполуці 3Еа в першому положенні в піразолу 3,5-діхлорпіридільного, а в третьому положенні фенільного замісників фунгіцидна активність цієї сполуки знизилася порівняно зі сполукою 3Аа в середньому на 60 %. Однак у сполуці 3Еа спостерігається тенденція збільшення рівня фунгіцидної активності зі зменшенням концентрації.

При заміні в сполуці 3Еа фенільного замісника в третьому положенні піразолу на пара-хлорфенільний (сполука 3Жа) фунгіцидна активність стає нижчою на 30 % (порівняно зі сполукою 3Еа).

Заміна 3,5-діхлорпіридільного радикала (сполука 3Еа) на 1,3-бензтіазолільний (сполука 3За) за концентрації 10 % привела до повного придушення розвитку досліджуваних грибів, а також значно зріс рівень фунгіцидної активності при 0.1 %-й концентрації.

Загалом фунгіцидна активність спостерігається у всіх сполук, що містять гетероциклічний замісник у положенні 1 піразолу, однак вона найбільш виражена в сполук 3Га, 3Еа, 3Жв, 3Жг, 3За. Зі збільшенням розмірів замісників спостерігається зниження фунгіцидної активності досліджуваних сполук.

Залежність біологічної активності барвник – пофарбоване волокно проявляється по-різному. З одного боку, не завжди тканина, пофарбована фунгіцидним барвником, також проявляє фунгіцидні властивості, з іншого боку – правильне й зворотне твердження – іноді барвник, що не проявляє особливих фунгіцидних властивостей, надає фарбованій тканині більшу фунгіцидну активність, ніж у вихідного барвника. Так, барвниками, активність яких підвищилась після фарбування текстильного матеріалу, є: 3Аб, 3Ав, 3Аг, 3Пекло, 3Бд, 3Вд, 3Жа; барвниками, активність яких зменшилася після фарбування текстильного матеріалу, є: 3Дг, 3За; барвниками, активність яких загалом не змінилася після фарбування текстильного матеріалу, є: 3Аа, 3Га, 3Еа, 3Жв, 3Жг.

Висновки. Розроблено альтернативний метод синтезу піразолвмісних азобарвників за допомогою реакції азосполучення піразолілдіазонієвих солей з різними азоскладовими. Встановлено, що одержані піразолвмісні азосполуки є барвниками, що ефективно фарбують вовняну й поліамідну тканини в кольори жовто-червоно-фіолетово-коричневої гами, забезпечуючи високі характеристики фарбування та стійкість до фізико-хімічних впливів.

У результаті біологічних випробувань синтезованих азосполук знайдено барвники, здатні забезпечити ефективний біозахист тканин від дії цвілевих грибів, що розвиваються на текстильних матеріалах. Барвники 3Аа, 3Ав, 3Аг, 3Ад, 3Жа можна порекомендувати для фарбування на виробництві тканин з поліаміду або вовни у зв'язку з високими показниками стійкості фарбованих зразків до біоушкоджень, а також високими показниками стійкості до фізико-хімічних впливів.

1. Венкатараман К. Пер. с англ. Под. Ред. Проф. Эфроса Л.С. Химия синтетических красителей. Т. 1. – Л.: Химия. – 1975. 2. Бочарникова В.А., Кобраков К.И. // Сборник научных трудов аспирантов. Вып. 5. М.: МГТУ. – 2002. – С. 5–8. 3. Бочарникова В.А., Дмитриева М.Б., Дубанкова Н.П., Кобраков К.И., Павлов Н.Н. // Изв. вузов. Технология промышленности. – 2003. – № 3. – С. 68–71. 4. С.Л. Богза, А.В.Иванов, К.И. Кобраков, В.И. Дуленко // Химия гетероцикл. соедин. – 1997. – №1. – С. 80–84. 5. Bogza L., Kobrakov K.I., Malienko A.A., Perepichka I.F., Sujkov S.Yu., Bruce M.R., Lyubchik S.B., Vatsanov A.S., Bogdan N.M. // Org.Biomol.Chem. – 2005. – Vol. 3, № 5. – P. 932–940. 6. Корчагин М.В., Соколова Н.М., Шиканова И.А. // Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. – М.: Легкая индустрия, 1976. 7. ГОСТы: 9733.27-83, 9733.4-83. Методы испытаний устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям. – М.: Изд-во стандартов, 1985.