

УДК 677.842.3

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
3,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛКЕТОНОВ В КАЧЕСТВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ  
ИЛИ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*К.И. КОБРАКОВ, Г.С. СТАНКЕВИЧ, К.Г. АЛЕКСАНЯН*

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина)  
E-mail: office@msta.ac.ru

*Статья посвящена синтезу бисазокрасителей и полупродуктов на основе 3,4'-диаминодифенилкетонев и исследованию их свойств.*

*Article is devoted to the synthesis of bisazo-dyes and intermediate products on the basis of 3,4'-diaminodiphenylketones and to the research of their properties.*

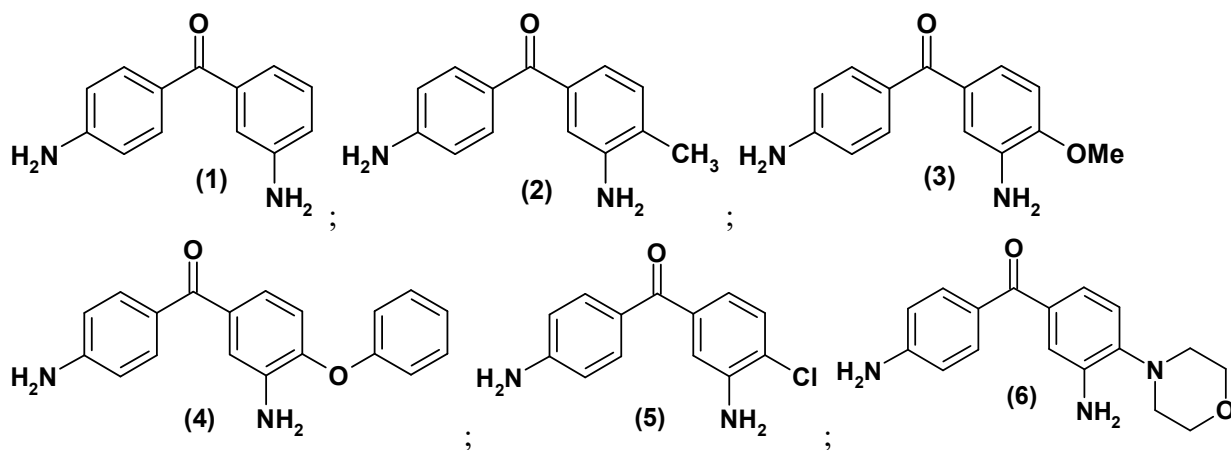
**Ключевые слова:** азосоединения, синтез, широкая цветовая гамма, термостабильность, биологические свойства.

Ранее нами было показано, что на основе 3,4'-диаминодифенилкетонов могут быть получены бисазокрасители и пигменты, которые окрашивают хлопчатобумажные и шерстяные ткани, обеспечивая при этом высокие показатели устойчивости окраски к стирке, сухому и мокрому трению [1], [2].

Из анализа результатов, полученных в ходе исследования, следует, что синтезированные азокрасители могут рассматриваться как альтернатива классическим бензидиновым красителям, производство которых запрещено вследствие их канцерогенности [3]. В связи с этим представлялось интересным более подробно изучить химические свойства как исходных бензофенонов, так и красителей, синтезированных

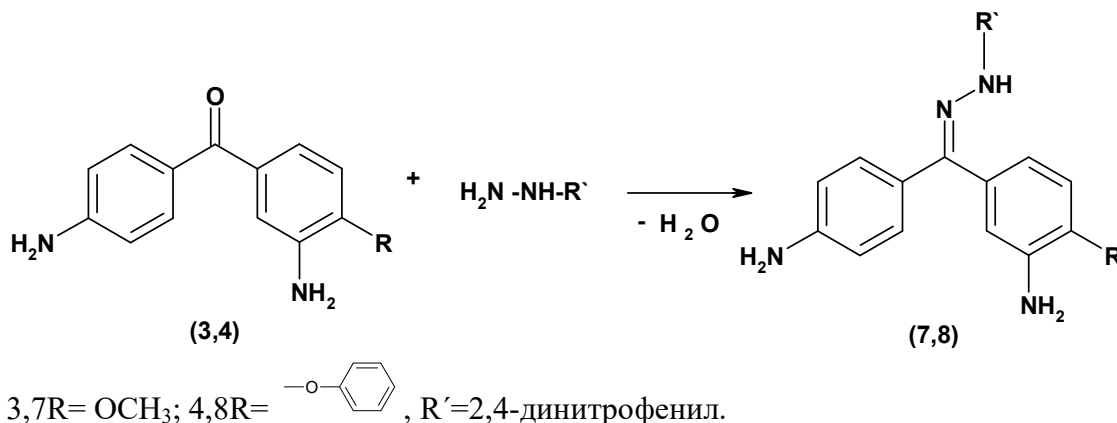
на их основе. Переходя к обсуждению полученных нами результатов, отметим, что до начала наших исследований химические свойства 3,4'-диаминодифенилкетонов были практически не изучены. В литературе нам также не удалось обнаружить сведений о синтезе бисазокрасителей из биядерных диаминов, в которых две аминогруппы расположены не в 4,4'-положениях относительно мостиковой группы или связи между бензольными кольцами, а в 3,4'-положениях.

В ходе работы были исследованы диамины (1-6), синтезированные по методике, описанной в [4] и отличающейся доступностью исходных реагентов и технологической простотой.



нами установлено, что диамины (3,4) реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином при кипячении в растворе этанола в при-

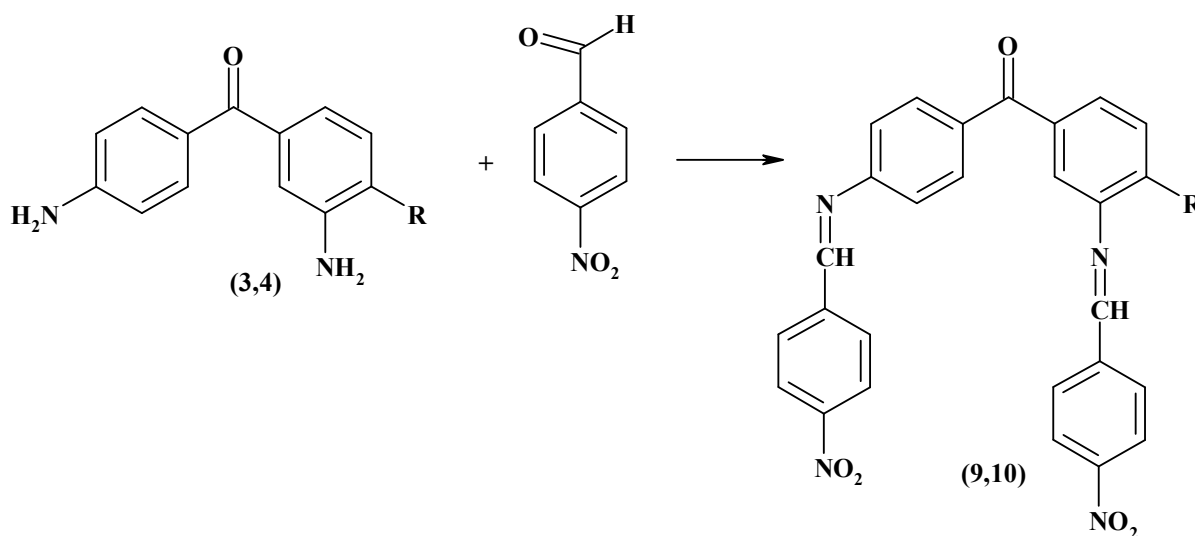
сутствии каталитических количеств  $H_2SO_4$ , образуя соответствующие гидразоны (7,8) с выходами 80...85 %.



Полученные гидразоны (7,8) представляют интерес как полупродукты для синтеза гетероциклических соединений, а также

как потенциальные диазосоставляющие в синтезе азосоединений.

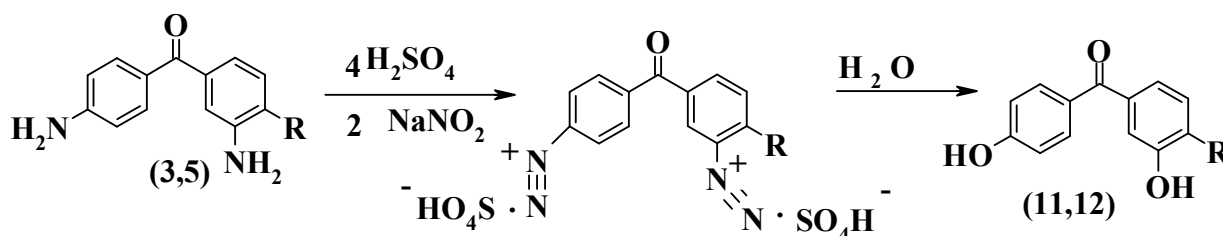
Кипячение диаминов (3,4) с двукратным мольным избытком п-нитробензальдегида в растворе пропан-1-ола в течение 9...10 часов приводит к бисазометинам (9,10) с выходом 90...92%.



3,9 R = OCH<sub>3</sub>, 4,10 R = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Установлено, что соединения (9,10) окрашивают полиамидную ткань в желтый цвет, хорошо выбираясь из красильной ванны в условиях крашения дисперсными красителями, а полученные на их основе выкраски имеют следующие эксплуатационные характеристики: устойчивость к сухому трению (3-4); мокрому трению (3); к стирке – (2-3); к поту – (2-3) балла по 5-бальной шкале серых эталонов.

Исследуемые диамины (1-6) можно рассматривать не только как потенциальные диазосоставляющие в синтезе азосоединений [1], [2], но и как исходные для синтеза азосоставляющих – соответствующих биядерных дифенолов.



5,11R = Cl; 3,12R = OCH<sub>3</sub>

Однако нам представляется, что с точки зрения синтеза новых бисазокрасителей наиболее перспективно использование

Поскольку соединения (9,10) – окрашенные вещества ( $\lambda_{\text{max}}$  392,3 нм и 395,6 нм соответственно) представлялось интересным испытать их в качестве красителей для ткани из поликапроамида.

Синтез указанных соединений проводили кипячением водных растворов соответствующих солей диазония в течение 2-х часов. Выпавшие осадки отфильтровывались, растворялись в щелочи. Профильтрованные щелочные растворы подкислялись соляной кислотой до pH=6. Образовавшиеся 3,4'-дигидроксидифенилкетоны (11,12) в виде светло-серых осадков были отфильтрованы и высушены в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Структура соединений (11,12) подтверждена данными ИК- и ЯМР' Н-спектроскопии, а состав – элементным анализом.

диаминов (1-6) в качестве диазосоставляющих в реакции азосочетания с разнообразными азосоставляющими.

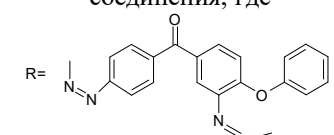
Особенности получения солей диазона из диаминов (1-6) отмечены в [1]. Рассматривая перспективу получения на основе диаминов (1-6) линейки бисазокрасителей широкой цветовой гаммы, мы пришли к заключению, что основное влияние на цвет целевого азокрасителя можно оказать, изменяя структуру азосоставляющей или изменяя строение заместителя в положении 4 диамина.

С указанной целью проведен синтез бисазосоединений на основе диамина (4) и

разнообразных по строению азосоставляющих, производящихся в промышленном масштабе. Синтез бисазосоединений (13-19) проведен по методике, описанной в [1], [2].

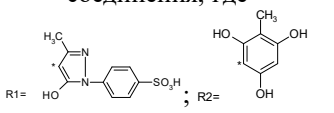
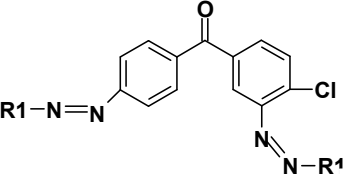
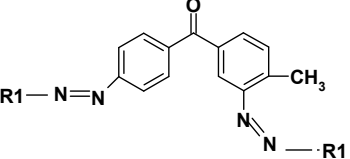
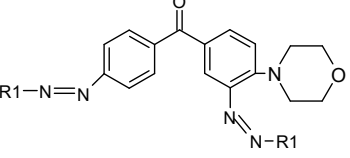
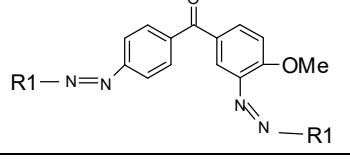
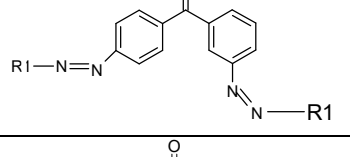
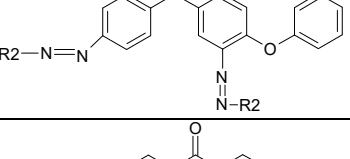
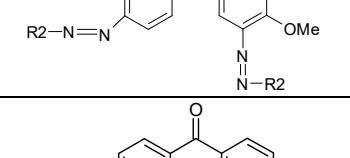
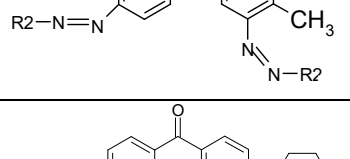
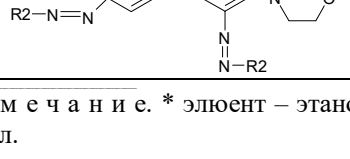
Из данных табл. 1, где представлены физико-химические характеристики азосоединений (13-19), видно, что при одной и той же диазосоставляющей  $\lambda_{\max}$  азосоединения, как и следовало ожидать, зависит от строения азокомпоненты.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Структурная формула бисазосоединения, где 	Выход, %	ЭСП $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ).	R <sub>f</sub> *	ИК- спектр. $\nu$ , см <sup>-1</sup> (KBr)
13		75	218,8(3,90) 224,4(3,97) 286,0(3,63) 326,3(3,45) 481,1(3,27)**	0,73	1580(N=N) 1030(S=O) 1670(C=O) 3430 (O-H)
14		86	223,6 (5,45) 274,7 (4,32) 286,0 (4,45) 335,1 (4,70) 448,2 (4,03)***	0,71	1590(N=N) 3430 (O-H) 1664(C=O)
15		71	200(4,49) 228,1(3,85) 294,8(3,61) 396,8(3,4)**	0,68	1595(N=N) 1670(C=O) 3430(O-H)
16		82	215,8(3,95) 224,4(3,97) 234,0(3,97) 286,0(3,63) 326,3(3,45) 492,1(3,47)**	0,69	1580(N=N) 1670(C=O) 1034(S=O) 3430 (O-H) 3480 (NH)
17		85	226,1(4,26) 320,5(3,98) 536,4(4,02)**	0,72	1560(N=N) 3440(O-H) 1670(C=O) 1030(S=O) 3485 (NH)
18		86	233,6 (4,16) 322,1 (3,55) 478,9 (3,19)**	0,71	1560(N=N) 3440(O-H) 1675(C=O) 1030(S=O)
19		70	253,1(3,75) 314,8(3,45) 399,3(3,62)**	0,77	1580(N=N) 1230(S=O) 3430 (O-H) 1670(C=O)

П р и м е ч а н и е. \* элюент – этанол, носитель – Silufol, \*\* – растворитель вода, \*\*\* –растворитель этанол.

Т а б л и ц а 2

№ п/п	Структурная формула бисазо- соединения, где 	Выход, %	ЭСП $\lambda$ , нм(lg $\epsilon$ )	R <sub>f</sub> *	ИК- спектр. $\nu$ , см <sup>-1</sup> (KBr)
20		89	245,5(4,0) 272,5(3,74) 338,7(3,69) 391,9(3,33)**	0,71	1590(N=N) 1030(S=O) 3435 (O-H) 1680(C=O)
21		72	204,5(4,1) 241(3,65) 288(3,42) 313,2(3,3) 390,8(3,09)**	0,75	1590(N=N) 1040(S=O) 3455(O-H) 1670(C=O)
22		81	250(3,7) 349,1(3,48) 394(3,49)**	0,72	1580(N=N) 1040(S=O) 3450(O-H) 1670(C=O)
23		72	204,5(4,1) 288(3,42) 313,2(3,3) 392,8(3,19)**	0,70	1585(N=N) 1030(S=O) 3435(O-H) 1670(C=O)
24		75	257,2(3,72) 304,1(3,24) 393,0(3,08)**	0,72	1590(N=N) 1230(S=O) 3430(O-H) 1670(C=O)
25		81	231,3 (4,55) 291,1 (3,89) 491,3(3,55)***	0,69	1590(N=N) 3440(O-H) 1670(C=O)
26		76	355,7(1,27) 423,1(3,44) 431,9(3,44) ***	0,70	1590(N=N) 3435(O-H) 1675(C=O)
27		72	349,6(1,25) 428,2(3,44) 432,4 (3,45)***	0,72	1590(N=N) 3430(O-H) 1670(C=O)
28		86	299,6(3,82) 245,3(3,70) 493,3(3,52)***	0,67	1590(N=N) 3445(O-H) 1670(C=O)

П р и м е ч а н и е. \* элюент – этанол, носитель – Silufol, \*\* – растворитель вода, \*\*\* –растворитель изо-пропанол.

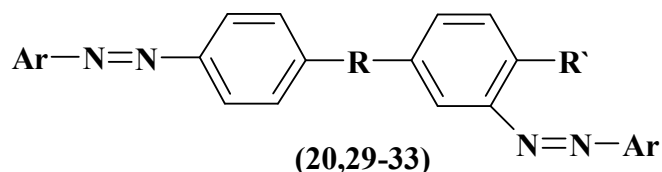
Если фрагмент азокомпоненты содержит бензольное кольцо, то  $\lambda_{\max}$  находится в коротковолновой области видимой части спектра. По мере усложнения строения азокомпоненты наблюдается bathochromный сдвиг. Так замена бензольного фрагмента (соединение 15) на нафталиновый (соединение 14) приводит к углублению цвета на  $\sim 52$  нм. Введение в нафталиновый фрагмент сильного донорного заместителя ( $\text{NH}_2$ ) еще более углубляет цвет (соединение 16). Наиболее глубоко окрашено азосоединение, содержащее в своем составе остаток 1-гидрокси-8-амино-3,6-дисульфонафталина (соединение 17).

С целью получения данных о влиянии заместителей в положении 4 диаминов (1-6) на свойства азосоединений, синтезированных на их основе, получен ряд бисазосоединений с одинаковыми азосоставляющими: 1-(4-сульфофенил)-3-метилпиразол-5-оном (19-24) и с метилфлюороглюцином (МФГ) (25-28).

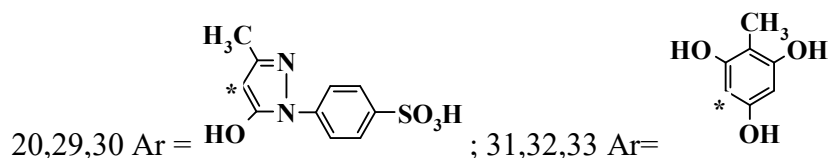
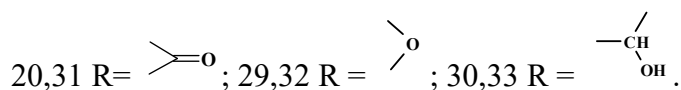
В табл. 2 представлены физико-химические характеристики азосоединений (20-28).

Установлено, что в красителях, в которых в качестве азосоставляющей использовали 1-(4-сульфофенил)-3-метилпиразол-5-он природа заместителей в положении 4 диаминов (1-6) практически не влияла на цвет красителя. При использовании МФГ в качестве азосоставляющей наиболее глубокий цвет появляется у красителей, содержащих в своем составе морфолиновую ( $\lambda_{\max} = 493,3$  нм) и фенокси ( $\lambda_{\max} = 491,3$  нм) группы. При замене указанных заместителей на метокси- или метильную группы происходит гипсохромный сдвиг  $\lambda_{\max} \sim$  на 60 нм.

Поскольку известно, что наличие мостиковой группы оказывает существенное влияние на сопряжение между бензольными ядрами, а следовательно, на хромофорную систему, то есть цвет бисазосоединения, мы синтезировали и исследовали две триады красителей, содержащих в качестве «мостиковых» групп: атом кислорода (29,32), карбонильную группу (20,31), метилкарбинольную группу (30,33).



где 20,29,30,31,32,33  $\text{R}'=\text{Cl}$



Из анализа данных ЭСП можно сделать вывод, что наиболее разобщена хромофорная система у соединений с карбинольным фрагментом в то время, как более

глубокую окраску имеют соединения, содержащие в качестве мостиковой группы атом кислорода или карбонильную группу: соединение 30 ( $\lambda_{\max}=383$  нм) и соединения

29 ( $\lambda_{\max}=391\text{ нм}$ ) и 20 ( $\lambda_{\max}=399\text{ нм}$ ); соединения 33 ( $\lambda_{\max}=424\text{ нм}$ ) и соединения 32 ( $\lambda_{\max}=429\text{ нм}$ ) и 31 ( $\lambda_{\max}=430\text{ нм}$ ), что согласуется с литературными данными по передаче электронных эффектов через мостиковые группы в ряду полиядерных ароматических углеводородов [5].

Одной из важных характеристик красителей является их термостабильность, высокие значения которой успешно позволяют использовать их не только для колорирования текстильных материалов, но и для крашения полимеров в массе.

Проведенный термогравиметрический анализ показал, что большинство из синтезированных нами азосоединений являются термостабильными и выдерживают нагревание без разложения до температур 217...457°C, что является фактором, определяющим возможную область их применения. Особо надо отметить, что азосоединения, полученные на основе 3,4'-диамино-4-хлордифенилкетона и МФГ (24-26), дают высокий показатель термостабильности, выдерживая нагревание без разложения с потерей массы не более 2 % при 200°C и 2...5% при 250°C и могут быть рекомендованы для практического применения.

Изучение возможности использования синтезированных бисазосоединений в качестве красителей для текстильных материалов и эксплуатационных характеристик окрашенных образцов ткани к физико-химическим воздействиям показали, что азосоединения (16,17,18,21,23,24,30) окрашивают шерстяную ткань в цвета желто-коричневой, красной и синей гаммы, хорошо выбираясь из красильной ванны в условиях крашения средневыравнивающимися кислотными красителями, а полученные на их основе выкраски имеют высокие эксплуатационные характеристики: устойчивость к сухому и мокрому трению (4-5) баллов; к стирке и поту – (3-4) балла.

Азосоединения (13,15,19,20,22,29) интенсивно окрашивают в цвета желто-коричневой и красной гаммы ткани из целлюлозных волокон в условиях крашения прямыми красителями. Полученные выкраски обладают устойчивостью к фи-

зико-химическим воздействиям, сравнимой с устойчивостью выкраски полученных на основе промышленных красителей (2-3-4 балла по шкале серых эталонов). Интересно, что азосоединения (17, 18, 19, 22) окрашивают как шерстяную, так и хлопчатобумажную ткань, хорошо выбираясь из красильной ванны в соответствующих условиях, и образуют выкраски с высокой устойчивостью к сухому и мокрому трению 4-5 балла по шкале серых эталонов.

Азосоединения (25,26,27,28,31,32,33) были использованы для печати на хлопке. При этом красители (26,27,28,32) дают яркий рисунок бордово-коричневой гаммы, при этом они обеспечивают высокую устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям. Выкраски, полученные на основе азосоединений (25,31,33), не выдерживают испытаний к мокрым обработкам. Установлено, что в ряду изученных азосоединений, содержащих различные «мостиковые» группы, наибольшую устойчивость окрасок к физико-химическим воздействиям обеспечивают соединения, содержащие в качестве разобщающего фрагмента карбонильную группу.

Устойчивость окрасок к сухому и мокрому трению, стирке и воздействию пота определялась по ГОСТам 9733.4–83, 9733.6–83, 9733.27–83 и оценивалась по пятибалльной шкале серых эталонов.

В настоящей работе мы не имели возможности провести токсикологические исследования синтезированных соединений, однако полученные нами в ходе исследования данные позволяют оценить (хотя и косвенно) их биологические свойства.

Во-первых, проведенные в ГосНИИРестаурации исследования на фунгицидную активность относительно грибов *Aspergillus niger*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus flavus*, наиболее часто развивающихся на текстильных материалах, показали, что испытанные соединения практически не проявляют указанной активности, что может служить косвенным доказательством отсутствия у них выраженной токсичности.

Во-вторых, нами в работе проведен по системе PASS компьютерный скрининг химико-фармацевтической активности бензидина и некоторых азосоединений, полученных на его основе, а также «небензидиновых» аналогов, синтезированных нами, который показал, что бензидин и синтезированные из него красители имеют высокие индексы гемотоксичности: для бензидина 0,95, для его азосоединений: 0,81...0,93. В то же время для синтезированных нами диаминов и азокрасителей на их основе эти показатели существенно ниже. Например, для 3,4-диамино-4-феноксibenзофенона: 0,67; а для красителей 13,15,16-19: 0,53-0,71.

В то же время анализ результатов компьютерного прогноза химико-фармацевтической активности показал, что при относительно невысокой токсичности синтезированные соединения (13,15-19) имеют довольно высокие показатели: antiinflammatory (противовоспалительное действие) 0,74...0,81; antipyretic (жаропонижающее действие) 0,54...0,72; antitrombocytopenic (противоварикозное действие) 0,82...0,93; antidiarrheal (противодиарейное средство) 0,42...0,45; antiseborrheic (антисеборейное средство) 0,42...0,53.

Таким образом, используя систему PASS, можно уже на стадии планирования синтеза выявлять заведомо интересные соединения и отказаться от соединений, не отвечающих критериям биологического скрининга.

На наш взгляд, следует обратить внимание на ряд результатов, обуславливающих перспективность продолжения обсуждаемых исследований. Наличие мостиковой группы между бензольными ядрами,

безусловно, оказывает «разобщающее» влияние на хромофорную систему красителя, однако имеются хорошие возможности скорректировать цвет красителя, варьируя строение азосоставляющей. В то же время мостиковая группа влияет и на биологическую активность, снижая токсичность соединения, а также способствует закреплению красителя на волокне, что, возможно, связано с химическим взаимодействием карбонильной группы с функциональными группами (-ОН, -NH-) волокна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Станкевич Г.С., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Бродский И.И. Синтез и свойства аналогов бензидиновых красителей на основе диаминов ряда бензофенона // Текстильная промышленность (Научный альманах). – 2007, №4. С.24...28.
2. Кобраков К.И., Алексанян К.Г., Станкевич Г.С., Орлов В.Ю., Бегунов Р.С., Бродский И.И. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2007, №1С. С. 92...95.
3. Список канцерогенов. Подготовлено в рамках сотрудничества между Международной Программой по Химической Безопасности (МПХБ) и Комиссией Европейских Сообществ (КЕС), 1999.
4. Патент РФ RU 2318799 С1. Способ получения 3,4'-диамино-4-Р-бензофенонов. Бегунов Р.С., Бродский И.И., Орлов В.Ю., Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Алексанян К.Г.
5. Устинов В.А., Миронов Г.С., Ясинский О.А. Проводимость мостиков и мостиковые эффекты в диарильном amino- и нитросоединениях. Основной органический синтез и нефтехимия. – Ярославль, 1977. С.120...124.

Рекомендована кафедрой органической химии и химии красителей. Поступила 01.04.10.