

УДК 663.28:667.662:32

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ БИОФОРНЫЕ ГРУППЫ**

*К.И. КОБРАКОВ, М.К. ФЕОКТИСТОВ, Г.С. СТАНКЕВИЧ, М.Б. ДМИТРИЕВА,  
И.И. БРОДСКИЙ, Р.С. БЕГУНОВ*

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,  
Всероссийский государственный институт реставрации,  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова)

Проблема использования для колорирования текстильных материалов красителей, обладающих фунгицидными свойствами и способных защищать окрашенный ими текстильный материал от поврежденных некоторыми видами плесневых грибов, начала обсуждаться примерно 60 лет назад [1...3].

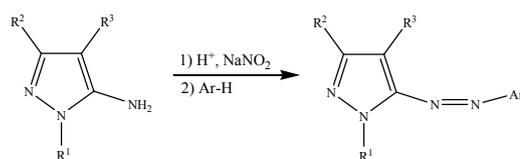
Однако до сих пор отсутствует общий подход к синтезу и применению в технологии крашения текстильных материалов красителей указанного типа, так как отсутствует понимание механизма действия используемых биоцидных красителей на микроорганизмы и бактерии. В то же время использование биоцидных красителей для колорирования волокон и тканей позволяет совместить две технологические операции (колорирование и специальную отделку) и, следовательно, повысить экологические показатели технологического процесса.

Ранее в серии работ нами было показано, что один из возможных подходов к синтезу биоцидных красителей – введение в состав молекулы красителя так называемых биофорных групп, являющихся составной частью известных, апробированных биологически активных препаратов [4...6].

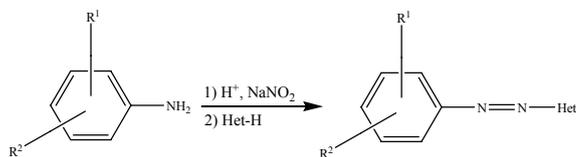
Известно, что пиразольный цикл входит в состав веществ, проявляющих разнообразную химико-фармацевтическую и пестицидную активность [7...10].

Из химии красителей известно, что пиразольный цикл обуславливает, как известно, высокую светостойкость окраски текстильных материалов. Отмечалась также фунгицидная активность пиразолсодержащих азокрасителей [11].

В настоящей работе синтезирован ряд новых азопиразолов и изучены их свойства как красителей и фунгицидных препаратов. Синтез азопиразолов осуществлен реакцией азосочетания по альтернативным схемам: пиразольный фрагмент входит в состав диазосоставляющей (схема 1) или азосоставляющей (схема 2). Выходы, температуры плавления азопиразолов (1...8) представлены в табл. 1, а (9...21) – в табл. 2.

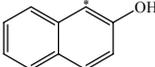
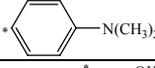
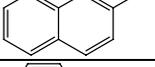
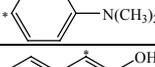
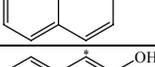
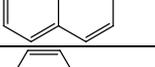
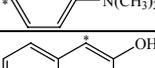
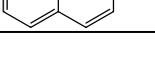


(1...8)  
Схема 1

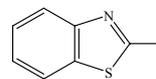


(9...21)  
Схема 2

Таблица 1

Соединение	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Ar	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
1	Ph	Me	Ph		77-78	70
2	Ph	Me	Ph		81-82	80
3	Het <sub>1</sub>	Me	Ph		148-150	50
4	Me	Me	3,4-диметоксифенил		250-252	50
5	Het <sub>2</sub>	Ph	3,4-диметоксифенил		175-177	47
6	Het <sub>2</sub>	4-Cl-Ph	3,4-диметоксифенил		170-172	70
7	Het <sub>2</sub>	4-Cl-Ph	3,4-диметоксифенил		195-197	62
8	Het <sub>1</sub>	Ph	3,4-диметоксифенил		97-99	85

Примечание. 1) \* – обозначено место азосочетания, 2) Het<sub>1</sub> =



3) Het<sub>2</sub> =

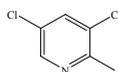
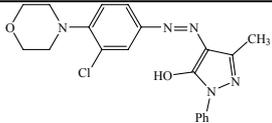
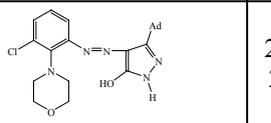
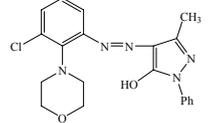
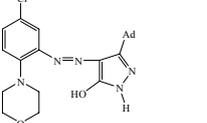
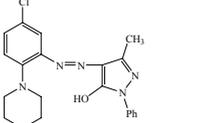
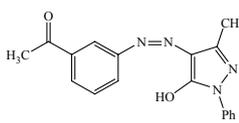
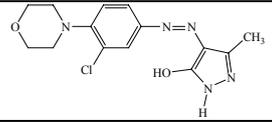
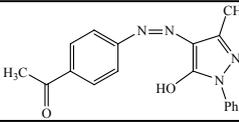
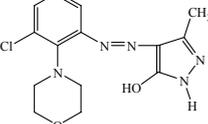
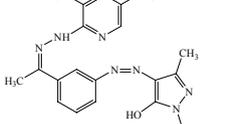
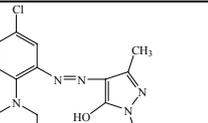
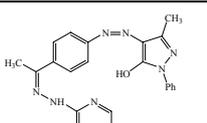
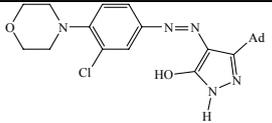


Таблица 2

№ п/п	Структурная формула	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %	№ п/п	Структурная формула	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
9		177-178	90	16		267-268	86
10		218-219	87	17		283-285	90
11		303-305	93	18		172-176	87
12		220-222	85	19		135-140	85
13		225-227	94	20		150-153	91
14		возг. t > 250	89	21		185-188	93
15		208-210	93				

Установлено, что первую стадию реакции – диазотирование изученных 5-аминопиразолов вследствие их плохой растворимости в HCl следует проводить в присутствии нитрозилсерной кислоты. Этот прием позволяет избежать также альтернативной реакции внутримолекулярного азосочетания в случае наличия в положении 4 пиразольного цикла 3,4-диметилфенильного радикала [12].

Функционально замещенные анилины, использовавшиеся при получении азопиразолов по схеме 2, хорошо диазотируются в стандартных условиях.

Во всех изученных случаях реакция азосочетания проходит с хорошими выходами целевых продуктов, хотя следует отметить, что выходы азопиразолов, полученных по схеме 1, несколько ниже.

Азосоединения (1...21) испытаны в качестве красителей для крашения тканей из поликапроамида по стандартной методике крашения дисперсными красителями. Установлено, что красители (1...21) окрашивают поликапроамидную ткань в цвета желто-оранжевой гаммы. Проведены испытания на устойчивость окраски к физико-химическим воздействиям: сухое и мокрое трение, стирка, и найдено, что все испытанные красители обеспечивают высокую устойчивость окраски к указанным видам испытаний: не менее 4...5 баллов по пятибалльной шкале серых эталонов.

Азосоединения (1...21) испытаны на фунгицидную активность на следующих тест-объектах: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Ulocladium ilicis*, *Penicillium chrysogenum*, хорошо развивающихся на различных тканях и являющихся условно патогенными для человека. Соединения были испытаны по методу дисков, обеспечивающего прямой контакт исходного вещества и тест-культуры.

Для этого в полученных растворах соединений смачивали диски из бумажных фильтров (диаметром 7 мм) и раскладывали их в чашки Петри с питательной средой Чапека, в которую заранее были внесены тест-культуры плесневых грибов.

Через трое суток наблюдали развитие тест-культур на обработанных дисках и

вокруг них. Анализ полученных результатов показал, что при концентрации 0,1% и 1% красители 11...15, 18...21 не проявляют активности, то есть их можно считать слабо устойчивыми к плесневой инфекции. Только по отношению к одному виду тест-культуры *Ulocladium ilicis* красители 9,10,16,17 проявили фунгицидную активность на уровне 60...70%, причем наибольшую активность проявляют красители 10 и 16.

Также не проявили фунгицидной активности красители 2, 6, 7. Красители 3, 1, 8 при концентрации 1% проявили высокую (80...100) активность против всех тест-объектов, которая заметно снижается при уменьшении концентрации до 0,1%. Краситель 4 при концентрации 1% эффективно (80%) подавляет развитие тест-культур *Aspergillus niger* и *Aspergillus flavus*, практически не действуя на другие грибы. Краситель 5 избирательно подавляет только развитие гриба *Aspergillus flavus*. Резко выделяется по своей активности краситель 1, который подавляет испытанные тест-культуры на 100% при концентрации 0,1%.

## ВЫВОДЫ

1. Анализ полученных результатов не выявил прямой зависимости между уровнем проявляемой соединением фунгицидной активности и наличием в молекуле тех или иных фрагментов, а также типа и взаимного расположения заместителей в ароматическом или гетероциклическом ядре, что в очередной раз подтвердило тезис о влиянии на биологическую активность органического соединения сложного комплекса фрагментов, а не только наличия или отсутствия определенных биоформных групп.

2. В то же время можно отметить некоторые обнаруженные факты. Так, введение в положение 1 пиразольного цикла 1,3-бензтиазольного радикала (соединения 3...8) вместо фенильного или 3,5-дихлорпирид-2-ильного (соединения 2, 4...7) приводит к заметному возрастанию активности. В то же время, если ранее мы отмечали 3,5-дихлорпирид-2-ильный фраг-

мент как мощную биофорную группу [13], то ни в одном из синтезированных и изученных в настоящей работе соединений она себя в этом качестве не проявила (см. соединения 5, 6, 7, 20, 21.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Розова З.С.*//Текстильная промышленность. – 1941, №10. С.20...21.
2. *Самсонова С.А.*// Текстильная промышленность. – 1943, №8. С.15...17.
3. *Козлова С.Е.* Исследование в области придания антимикробных свойств шерстяным материалам: Дис....канд. хим. наук. –М., МТИ, 1972.
4. *Рыбина И.И.* Синтез и исследование свойств производных 3,5-дихлорпирид-2-илгидразина: Дис....канд. хим. наук. – М., МГТУ.
5. *Шарипова Э.А.* Синтез и исследование свойств ароматических производных 3,5-дихлорпиридина: Дис....канд. хим. наук. – М., МГТУ, 2004.

6. *Павлов И.В.* Синтез и исследование свойств гетарилзамещенных аминопиразолов: Дис....канд. хим. наук. – М., МГТУ, 2005.
7. Пат. 633677, 1982 (Швейцария).
8. Пат. 4299614, 1981 (США).
9. Пат. 54-18336, 1979 (Япония).
10. *Бочарникова В.А., Кобраков К.И.* // Сб. научн. тр. аспирантов. Вып. 5. МГТУ. – М., 2002. С.5...8.
11. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей /Пер. с англ. под ред. проф. д.х.н. Н.С. Вульфсона. – Л., ГНТИ химической литературы, 1957. С.688...706.
12. *Павлов В.И., Кобраков К.И., Богза С.Л.* //Химия гетероциклических соединений. – 2004. С.1115...1116.
13. *Кобраков К.И., Шарипова Э.А. и др.* //Текстильная химия. – 2004, №4. С.10...16.

Рекомендована кафедрой органической химии и химии красителей МГТУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 25.12.06.