

**РАЗРАБОТКА СХЕМ СИНТЕЗА НА БАЗЕ 2,4,6-ТРИГИДРОКСИТОЛУОЛА
И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ,
ОБЛАДАЮЩИХ ЭФФЕКТИВНЫМИ ХЕМОСОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
И ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
И ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**

**DEVELOPMENT OF SYNTHESIS SCHEMES
ON THE BASIS OF 2,4,6-TRIHYDROXYTOLUENE AND STUDY
OF THE PROPERTIES OF COMPOUNDS WITH EFFECTIVE,
CHEMOSORPTION PROPERTIES AND PERSPECTIVE
FOR SOLUTION OF TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL TASKS**

В.С. СЕЛЕЗНЕВ, Д.Н. КУЗНЕЦОВ, И.Н. БЫЧКОВА, К.И. КОБРАКОВ, Т.А. ИСАЕВА

V.S. SELEZNEV, D.N. KUZNETSOV, I.N. BYCHKOVA, K.I. KOBRAKOV, T.A. ISAEVA

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian state University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: sinnntezz@mail.ru; kuznetsov-dn@rguk.ru; bychkova-in@rguk.ru;
kobrakov-ki@rguk.ru; tanya.isaeva7@yandex.ru

В работе приведены результаты проектирования (дизайна), синтеза и исследования некоторых свойств новых азопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола (ТГТ), перспективных модификаторов для получения сорбционно-активных полимеров и тканей из волокон различного химического строения.

Сообщается о синтезе новых функционально замещенных производных ТГТ, содержащих различные функциональные группы как в азо- так и диазо-компоненте. Установлено, что все синтезированные соединения взаимодействуют в водно-спиртовых растворах с ионами меди и никеля, образуя комплексные соединения различного состава и устойчивости в зависимости от строения функциональных групп в молекуле и типа металла.

Синтезированными красителями окрашены образцы поликапроамидной ткани и показано, что окрашенная ткань сорбирует ионы хрома и меди из водных растворов, причем эффективность этого процесса определяется строением функциональных групп азокрасителя.

Сделан вывод о перспективности продолжения исследований, особенно с учетом того факта, что ТГТ является доступным продуктом химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (тротила).

The paper presents the results of the design (design), synthesis and study of some properties of new azo derivatives of 2,4,6-trihydroxytoluene (THT), promising modifiers for the production of sorption-active polymers and fabrics from fibers of various chemical structures.

The synthesis of new functionally substituted derivatives of THT containing various functional groups in both the azo and diazo components is reported. It was found that all synthesized compounds interact in aqueous-alcoholic solutions with copper and nickel ions, forming complex compounds of different composition and stability, depending on the structure of functional groups in the molecule and the type of metal.

The synthesized dyes were used to stain samples of polycapramide fabric and it was shown that the dyed fabric adsorbs chromium and copper ions from aqueous solutions, and the efficiency of this process is determined by the structure of the functional groups of the azo dye.

It was concluded that further research is promising, especially taking into account the fact that THT is an accessible product of the chemical transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).

Ключевые слова: 2,4,6-тригидрокситолуол, азосоединения, хелаторы, комплексообразование, сорбционная активность, биологическая активность, токсичность.

Keywords: 2,4,6-trihydroxytoluene, azo compounds, chelators, complexation, sorption activity, biological activity, toxicity.

Настоящее исследование выполнено в рамках развиваемого на кафедре органической химии РГУ имени А.Н. Косыгина направления, связанного с раскрытием синтетического потенциала 2,4,6-тригидрокситолуола (ТГТ) – одного из продуктов химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, ТОЛ, тротил), с целью превращения последнего в доступное и недорогое сырье для малотоннажной химии.

В ранее опубликованных работах [1], [2] было показано, что ТГТ представляет собой, в частности, высокорекреационноспособный прекурсор для синтеза моно- и бисазосоединений. Вариативность строения диазосоставляющей позволяет получать азопроизводные, которые, как было установлено, являются эффективными красителями различных классов или пигментами для колорирования текстильных материалов из волокон различного химического строения.

В процессе исследования свойств синтезированных азокрасителей и окрашенных ими материалов выявлено, что ряд из них не только обеспечивают высокие эксплуатационные свойства окрасок, но и проявляют выраженную фунгицидную активность относительно грибов, развиваю-

щихся на текстильных материалах, обладают высокой термической устойчивостью, индикаторными свойствами.

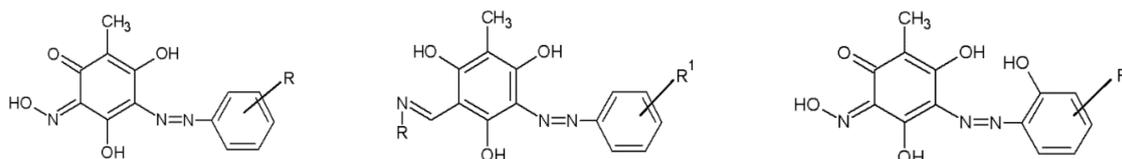
Разносторонние исследования свойств синтезированных азопроизводных ТГТ позволили обнаружить, что наличие в структуре молекулы двух гидроксильных групп в орто положениях относительно азогруппы приводит к появлению выраженных хелаторных свойств.

Кроме того, на уровень хелаторных свойств изучаемых молекул можно направленно влиять введением дополнительных (и разнообразных) электронодонорных групп как в азо-, так и в диазокомпоненту.

Значение строения функциональных групп в молекуле красителя на процесс закрепления ионов и наноразмерных частиц металлов на окрашенном текстильном материале изучалось нами и ранее [3].

В серии работ, в частности [4...6], изучены процессы комплексообразования ТГТ, а также показано, что введение в положение 5 азопроизводного ТГТ нитрозогруппы повышает уровень хелатирующих свойств.

Определенное представление о строении хелатофорных групп в структурах синтезированных азопроизводных дают следующие схемы:



В предыдущих исследованиях было показано, что хелатофорные азопроизводные ТГТ могут быть использованы для получения сорбционно-активных полимеров [7], сорбционно-активных красителей, использованных для изготовления фильтров очистки сточных вод от ионов хрома [8], лигандно-активных фунгицидов [5].

В продолжение работ по развитию линейки хелатофорных производных ТГТ вариацией типа и количества π -избыточных групп в положениях 3 и/или 5 бензольного кольца в настоящем исследовании сообщается о синтезе и некоторых свойствах новых функционально замещенных производных ТГТ, алгоритм дизайна которых заключался в следующем: молекула должна иметь хромофорную систему, то есть быть окрашенной; содержать в структуре группу (группы), позволяющие фиксировать молекулы в структуре полимера с целью получения сорбционно-активных ВМС; в положении 3 и/или 5 должны быть дополнительные хелатофорные группы, обеспечивающие вариативность в управлении хелаторными свойствами.

В качестве соединения сравнения (эталоны) был выбран 2-[(4-нитрофенил)дiazенил]-4-метилбензол-1,3,5-триол (1), синтезированный ранее [6]. Соединение 1 хо-

рошо окрашивает поликапроамид по методике крашения дисперсными красителями, в растворе взаимодействует с ионами металлов по схеме комплексообразования, а его производное, полученное восстановлением нитрогруппы до аминогруппы, может быть использовано для получения сорбционно-активного поликапроамида [5].

Ранее нами было показано, что хелаторные свойства соединения 1 могут быть повышены введением в молекулу второй азогруппы [8], а также, что введение в положение 3 ТГТ карбонильной группы придает молекуле хелаторные свойства [9].

В развитие исследований по модификации структуры соединения 1 с целью изучения ее влияния на хелаторные свойства молекулы разработаны методики синтеза (см. схемы 1...3) и изучены свойства неописанных ранее соединений 2, 3, 4.

На рис. 1 показана схема синтеза 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метил-5-((4-нитрофенил)дiazенил)-фенилэтанона (2).

На рис. 2 показана схема синтеза 1-(4-нитрофенил)-2-(2,4,6-триметокси-3-метилфенил) diaзина (3).

На рис. 3 показана схема синтеза 3-метил-5-нитро-2-((2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)дiazенил)бензойной кислоты (4).

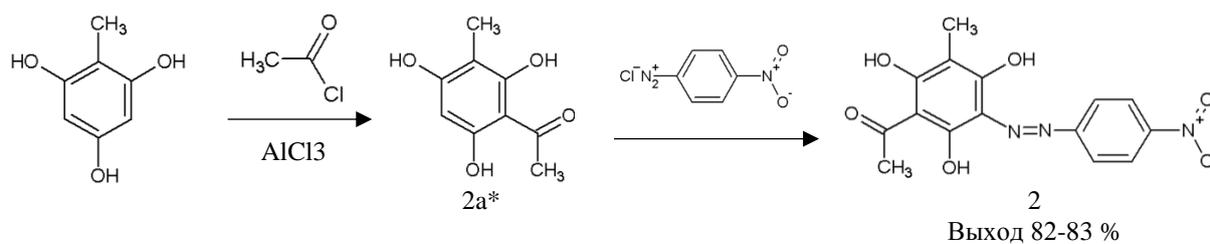


Рис. 1

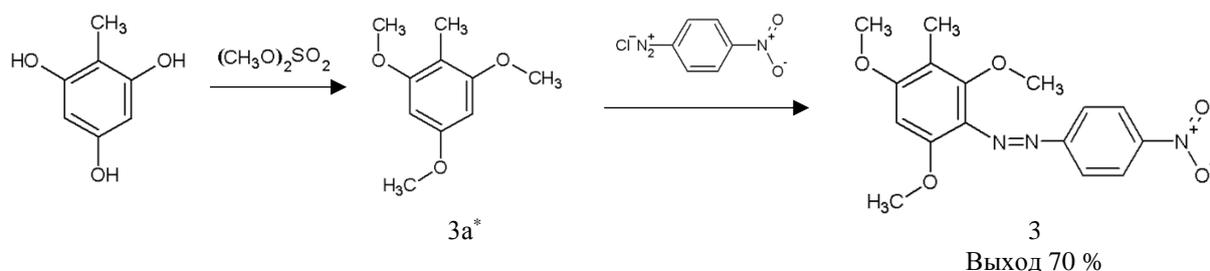


Рис. 2

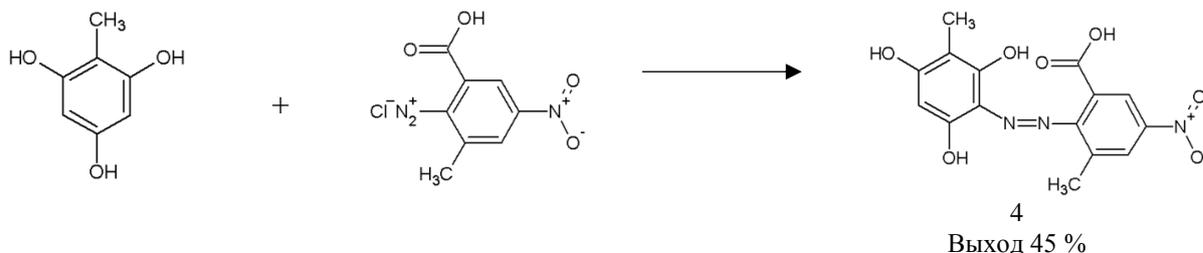


Рис. 3

Соединение 2a* синтезировано по методике, приведенной в [10], соединение 3a* по методике в [11].

Контроль за ходом реакций и за чистотой синтезированных соединений проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах "Silufol UV-254", подвижная фаза этанол:бензол=1:5.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 50 Scan в интервале длин волн 200...600 нм в кюветах толщиной 0,5 и 0,1 см.

Концентрация растворов образцов 10^{-4} моль/л.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрофотометре Bruker AM 300.

Масс-спектры записывали на приборе ESI-TOF.

Оценку изменения окраски образцов (ΔE) проводили на спектрофотометре Datascolor mod. 3880 с помощью пакета программ "Павлин".

Крашение поликапроамидной ткани проводили по методике крашения дисперсными и кислотными красителями по стандартным методикам [12].

Спектрофотометрическое титрование, расчеты составов и константы устойчивости комплексов проводили по [13], [14].

Определение сорбционной активности окрашенных образцов поликапроамидной ткани проводили по методике, разработанной авторами и описанной ниже.

Вновь синтезированные азосоединения 2 и 3, а также эталонный краситель 1 были изучены в качестве дисперсных красителей для колорирования ткани из поликапроамидного волокна по стандартной методике. Наиболее насыщенная окраска розово-фиолетового цвета получена в случае красителя 1. Азосоединения 2 и 3 окрашивают ткань в бежевые тона.

С учетом строения синтезированных красителей они были испытаны также для колорирования поликапроамидной ткани по методике крашения кислотными красителями.

Получены выкраски желто-коричневой гаммы, причем наиболее интенсивную окраску обеспечили красители 1 и 4.

Результаты устойчивости полученных окрасок к действию некоторых физико-химических факторов приведены в табл. 1 (исследование устойчивости окраски поликапроамидной ткани, окрашенной по методике колорирования дисперсными (красители 1...3) и кислотными красителями (красители 1...4)).

Т а б л и ц а 1

Краситель, способ крашения	Стирка, баллы	Сухое трение, баллы	Мокрое трение, баллы
Дисперсные			
1	3-4	3-4	3-4
2	3-4	2	2
3	3-4	3-4	3-4
Кислотные			
1	3-4	3-4	3-4
2	4-5	4	4
3	2-3	3	3
4	4-5	3	3

Полученные данные подтвердили сделанные ранее нами наблюдения о влиянии трех гидроксильных групп в фрагменте ТГТ на кислотные свойства азокрасителей.

Проведение испытания устойчивости окраски к мокрым обработкам в нестандартных условиях, а именно нагревание при 90°C в течение 1 ч привело к следующему результату. В случае красителя 1 показатель устойчивости не изменился, а в случае красителя 3 он полностью сошел с ткани.

Следует отметить, что вопросы прочности закрепления красителя на волокне в контексте концепции сорбционно-активных красителей приобретает особое значение.

Взаимодействие соединений 2, 3, 4 с ионами Cu²⁺ и Ni²⁺ изучено в водно-спиртовых растворах методом спектрофотометрического титрования. Подробности методик проведения экспериментов приведены в [13], [14].

Таблица 2

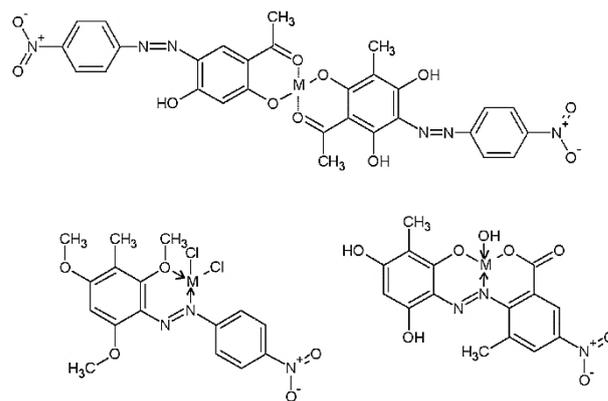
1	Mn ⁺	Состав комплекса M:L	lgβ/n
2	Cu ²⁺	1:2	3,69
	Ni ²⁺	1:2	3,71
3	Cu ²⁺	1:1	4,41
	Ni ²⁺	1:1	4,10
4	Cu ²⁺	1:1	3,49
	Ni ²⁺	1:1	5,49

Анализ полученных результатов, а также результатов, опубликованных ранее [8], [9], дают основание заключить, что включение в структуру азопроизводного 1 дополнительных электронодонорных групп (азо- и ацетильной группы) увеличивает хелаторные свойства молекулы и повышает устойчивость комплексов. При этом в случае красителя 2, вероятно, комплекс образуется по ацетильной, а не азогруппе. Устойчивость комплекса возрастает также при введении карбоксильной группы в диазокомпоненту в орто-положении к азогруппе.

При этом на величину константы образования влияет природа иона металла.

Следует отметить, что все синтезированные и исследованные азосоединения содержат в структуре нитрогруппу, которая легко восстанавливается для аминогруппы, а последняя может быть использована в полимераналогичных превращениях для получения сорбционно-активных волокон по схеме, приведенной в работе [5].

Тонкая структура образующихся комплексных соединений находится в стадии изучения, однако можно представить их возможные структуры.



Как уже отмечалось выше, волокна и текстильные материалы, окрашенные красителями, обладающими хемосорбционными свойствами, могут быть использованы в качестве наполнителя для фильтров очистки сточных вод. При этом, как отмечено в акте производственных испытаний, приведенном в работе [6], использование таких фильтров позволяет снизить количество хрома в сточных водах на 30...50%.

Оценку сорбционной активности материалов, окрашенных синтезированными красителями, часто проводят по исходной и остаточной концентрации катионов металлов методом атомно-адсорбционной спектроскопии, однако на настоящем этапе ис-

следований было признано целесообразным использовать нижеприведенный полуквантитативный метод. В соответствии с этим методом образец окрашенной полиакриламидной ткани, смоченный в воде, помещали в фарфоровый стакан, куда наливали водный раствор бихромата калия или ацетата меди в количестве 0,04 % от массы

волокна, модуль ванны 50. Раствор кипятили в течение 30 мин, затем образец промывали водой, отжимали и сушили. Далее на спектрофотометре Datascan mod 3880 определяли цветовое различие образцов до обработки растворами и после.

В табл. 3 приведены полученные результаты.

Т а б л и ц а 3

№ красителя	M ⁿ⁺	ΔE
1	Cr ²⁺	5
	Cu ²⁺	17
2	Cr ²⁺	9
	Cu ²⁺	6
3	Cr ²⁺	4
	Cu ²⁺	9
4	Cr ²⁺	23
	Cu ²⁺	19

Анализ результатов, приведенных в таблице, позволяет сделать некоторые выводы.

Очевидно и закономерно, что данные по комплексообразующей способности азопроизводных ТГТ в водно-спиртовых растворах и сорбционной активности окрашенного этими красителями материала не коррелируют.

Наименьшей сорбционной активностью обладает образец, окрашенный красителем 3, аналогом красителя 1, но не имеющим свободных гидроксильных групп.

Низкие показатели сорбционной активности для образца, окрашенного красителем 2, можно объяснить тем, что образование комплексов состава M:L=1:2, реализуемое в растворе, не может реализоваться для красителя, закрепленного на волокне.

Следует отметить, что один и тот же краситель, закрепленный на волокне с разной степенью эффективности, хемосорбирует ионы Cu²⁺ и Cr²⁺.

Наибольший хемосорбционный эффект проявил образец, окрашенный красителем 4, содержащим в орто-положении относительно азогруппы карбоксильную группу в диазосоединении.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования свойств серии структурно подобных функцио-

нально замещенных производных ТГТ выявлена зависимость хемосорбционных свойств синтезированных соединений от структуры и взаимного положения функциональных групп в молекуле.

2. Показано, что полученные результаты дают возможность корректировать и оптимизировать методы и методики фрагментарно-ориентированной сборки молекул, обладающих хелаторной активностью относительно широкого набора катионов тяжелых металлов.

3. Можно констатировать, что полученные на базе свойствообразующего структурного фрагмента ТГТ мультифункциональные производные являются перспективными прекурсорами для получения:

- сорбционно-активных полимеров;
- сорбционно-активных красителей и окрашенных ими текстильных материалов;
- хемосорбентов для удаления катионов тяжелых металлов из водных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушкаров В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.И., Шевелев С.А., Шазнес А.Х. Метилфлороглюцин – доступный полупродукт для синтеза азокрасителей // Химическая технология. – 2006, № 8. С. 5...8.
2. Алафинов А.И., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглюцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов // Бултеровские сообщения – 2013. Т. 33, № 3. С. 93...99.

3. Кобраков К.И., Ковальчукова О.В., Кузнецов Д.Н., Родионов В.И., Станкевич Г.С. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия некоторых азокрасителей, содержащих хелатирующие группы с ионами и наноразмерными частицами серебра // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, №3. С. 82...87.
4. Алафинов А.И. Синтез и исследование свойств производных метилфлороглуцина: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013.
5. Селезнев В.С., Кобраков К.И., Исаева Т.А., Кузнецов Д.Н. Сорбционная активность сополимера поликапроамидполиглицидилметакрилата, модифицированного 2-[ε(аминофенил) диазенил] – 4-метилбензол-1,3,5-триолами, синтезированными из продуктов химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (тротила) // Тез. докл. VIII Всерос. конф.: Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. – Чебоксары, 2020. С.67.
6. Волянский О.В. Комплексные соединения переходных металлов с новыми карбо (гетеро) циклическими хелатирующими лигандами. Синтез, строение, свойства: Дис. ... докт. хим. наук. – М., 2017.
7. Ушкаргов В.И. Синтез и исследование свойств азосоединений на основе метилфлороглуцина: Дис. ... канд. хим. наук. – М., 2006.
8. Селезнев В.С., Исаева Т.А., Кобраков К.И. Перспективные лиганды на базе метилфлороглуцина для получения биологически активных комплексных соединений: синтез и изучение взаимодействия с ионами меди // Сб. мат. Междунар. научн.-техн. конф.: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2020). 12 ноября 2020 г. Часть 2. – М., 2020. С. 177...180.
9. Петрова Е.К., Кобраков К.И. Оценка хелатирующих свойств 1-(2,4,6-тригидрокси- 3-метилфенил)этанона с ионами Cu^{+2} // Тез. докл. 72-й внутривуз. научн. студенч. конф.: Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2020). – М., 2020. С. 192.
10. Brockman H., Maior K., *Über das Rottlerin* // Justus Liebigs Annalen Chemical – Vol. 535, 1938. P.149, 170.
11. Lutz F. Tietze, Dirk A. Spiegl, Florian Stecker, Julia Major, Christian Raith, and Christian Große. Stereoselective Synthesis of 4-Dehydroxydiversonol Employing Enantioselective Palladium-Catalysed Domino Reactions // Chemistry a European Journal. – 2010, 14. P. 8956...8963.
12. Сафонова В.В., Журавлева Н.В., Третьякова А.Е. Практикум по химической технологии текстильных материалов / Под ред. д.х.н., проф. В.В.Сафонова. – М.: МГТУ имени А.Н.Косыгина, 2007.
13. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – М.: Мир, 1965.
14. Бек М., Надьял И. Исследование комплексобразования новейшими методами. М.: Мир, 1989.
1. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Shevelev S.A., Shaznes A.Kh. Metilfloroglyutsin – dostupnyy poluprodukt dlya sinteza azokrasiteley // Khimicheskaya tekhnologiya. – 2006, № 8. S. 5...8.
2. Alafinov A.I., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Dmitrieva M.B. Sintez novykh azoproizvodnykh metilfloroglyutsina – potentsial'nykh krasiteley i pigmentov dlya tekstil'nykh materialov // Butlerovskie soobshcheniya – 2013. T. 33, № 3. S. 93...99.
3. Kobrakov K.I., Koval'chukova O.V., Kuznetsov D.N., Rodionov V.I., Stankevich G.S. Spektrofotometricheskoe izuchenie vzaimodeystviya nekotorykh azokrasiteley, sodержashchikh khelatiruyushcheye gruppy s ionami i nanorazmernymi chastitsami serebra // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2015, №3. S. 82...87.
4. Alafinov A.I. Sintez i issledovanie svoystv proizvodnykh metilfloroglyutsina: Dis. ... kand. khim. nauk. – М., 2013.
5. Seleznev V.S., Kobrakov K.I., Isaeva T.A., Kuznetsov D.N. Sorbtionnaya aktivnost' sopolimera polikaproamidpoliglitsidilmetakrilata, modifitsirovannogo 2-[ε(aminofenil) diazenil] – 4-metilbenzol-1,3,5-triolami, sintezirovannymi iz produktov khimicheskoy transformatsii 2,4,6-trinitrotoluola (trotila) // Tez. dokl. VIII Vse-ros. konf.: Aktual'nye voprosy khimicheskoy tekhnologii i zashchity okruzhayushchey sredy. – Cheboksary, 2020. S. 67.
6. Volyanskiy O.V. Kompleksnye soedineniya perekhodnykh metallov s novymi karbo (getero) tsiklicheskimi khelatiruyushchimi ligandami. Sintez, stroenie, svoystva: Dis. ... dokt. khim. nauk. – М., 2017.
7. Ushkarov V.I. Sintez i issledovanie svoystv azosodineniy na osnove metilfloroglyutsina: Dis. ... kand. khim. nauk. – М., 2006.
8. Seleznev V.S., Isaeva T.A., Kobrakov K.I. Perspektivnye ligandy na baze metilfloroglyutsina dlya polucheniya biologicheskii aktivnykh kompleksnykh soedineniy: sintez i izuchenie vzaimodeystviya s ionami medi // Sb. mat. Mezhdunar. nauchn.-tekhn. konf.: Dizayn, tekhnologii i innovatsii v tekstil'noy i legkoy promyshlennosti (INNOVATsII-2020). 12 noyabrya 2020 g. Chast' 2. – М., 2020. S. 177...180.
9. Petrova E.K., Kobrakov K.I. Otsenka khelatiruyushchikh svoystv 1-(2,4,6-trigidroksi- 3-metilfenil)etanona s ionami Cu^{+2} // Tez. dokl. 72-y vnutrivuz. nauchn. studenchesk. konf.: Molodye uchenye – innovatsionnomu razvitiyu obshchestva (MIR-2020). – М., 2020. S. 192.
10. Brockman H., Maior K., *Über das Rottlerin* // Justus Liebigs Annalen Chemical – Vol. 535, 1938. P.149, 170.
11. Lutz F. Tietze, Dirk A. Spiegl, Florian Stecker, Julia Major, Christian Raith, and Christian Große. Stereoselective Synthesis of 4-Dehydroxydiversonol Employing Enantioselective Palladium-Catalysed Domino Reactions // Chemistry a European Journal. – 2010, 14. P. 8956...8963.

12. Safonov V.V., Zhuravleva N.V., Tret'yakova A.E. Praktikum po khimicheskoy tekhnologii tekstil'nykh materialov / Pod red. d.kh.n., prof. V.V.Safonova. – M.: MGTU imeni A.N.Kosygina, 2007.

13. Rossotti F., Rossotti X. Opredelenie konstant ustoychivosti i drugikh konstant ravnovesiya v rastvorakh. – M.: Mir, 1965.

14. Bek M., Nad'pal I. Issledovanie kompleksobrazovaniya noveyshimi metodami. M.: Mir, 1989.

Статья опубликована по материалам Косыгинского форума. Поступила 29.09.21.
