

DOI 10.58351/2949-2041.2025.23.6.024

Совостьянов Никита Юрьевич, аспирант
РГУ им. А.Н. Косыгина

Джиоев Никита Давидович, студент
РГУ им. А.Н. Косыгина

Ярлова Диана Александровна, аспирант
РГУ им. А.Н. Косыгина

Кобраков Константин Иванович, д-р хим. наук, проф
РГУ им. А.Н. Косыгина

АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОЛОВ ПРИРОДНОГО ГЕНЕЗИСА ИЛИ ИХ ПОЛНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ

Аннотация. В статье приведены результаты исследований по синтезу серии азопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола и 4-азо (п-нитрофенил)пирогаллола и показано, что все полученные соединения способны окрашивать ткань из поликапроамида в цвета желто-красно-коричневой гаммы. Установлено, что окрашенные образцы обладают высокой устойчивостью к действию мокрой обработки и способны сорбировать ионы металлов с эффективностью 35-50%.

Ключевые слова: Трехатомные фенолы, реакция азосочетания, антиоксиданты, сорбенты, хелатирующие свойства, красители.

Разработка методов синтеза (получения) и технологии производства новых красителей не теряет актуальность и в настоящее время. Это связано не в последнюю очередь с тем, что появляются нетрадиционные высокотехнологичные области применения красителей: электронные устройства, линейная и нелинейная оптика, репрография, сенсоры, биомедицина [1-4], а также новые технологии колорирования, требующие новые по структуре красители [5].

Еще одним фактором, стимулом развития исследований по синтезу новых красителей является современная тенденция к технологии «зеленой химии», т. е. в данном конкретном случае – использование в качестве исходных полупродуктов органических соединений, извлекаемых из природного возобновляемого сырья.

В качестве одного из типов такого доступного, реакционноспособного, перспективного сырья активно изучаются полифенольные соединения, содержащиеся в растительном сырье.

Принципиально имеются следующие пути использования полифенольного растительного сырья: во-первых использование экстрактов растительного сырья, содержащих наряду с другими компонентами комплекс полифенолов различного строения. Такие экстракты используются например в фармации и косметике.

Во-вторых, разработаны подходы, методы и технологии выделения содержащихся в растениях (или экстрактах) полифенолов в индивидуальном виде. Также полифенолы приводятся в каталогах различных фирм, однако по высокой, а иногда и запредельной цене и являются скорее экзотическими исходными компонентами в органическом синтезе.

Третий подход к использованию полифенолов растительного сырья заключается в проведении соответствующих реакций при специально подобранных условиях непосредственно с экстрактами. Такой подход к синтезу азопроизводных (азокрасителей) начал развиваться немногим более двадцати лет назад. Так, нами выполнен цикл исследований [6], в которых показано, что обработка экстрактов некоторых растений: (зверобой продырявленный, крапива двудомная, щавель конский) раствором соли диазония при pH 9-10 приводит к образованию кристаллических осадков, предположительно продукта или



продуктов азосочетания, соли диазония с азосоставляющей или азосоставляющими находящимися в экстракте. Позже мы развили исследования, добавив к вышеперечисленным экстрактам экстракт из листьев садовой голубики высокорослой [7]. В ходе исследований показано, что полученные продукты прекрасно окрашивают по стандартным методикам ткани из волокон различного химического строения: хлопок, шерсть, поликапроамид, полиэфир, обеспечивая высокую устойчивость окрасок к действию различных физико-химических факторов.

В вышеперечисленных исследованиях этапу обработки экстрактов солями диазония в целях отработки методик проведения реакций предшествовал этап изучения реакции азосочетания с эталонами – полифенольными компонентами, входящими в состав экстрактов, в частности кверцетином, гиперцином и др.

Этот этап позволил выявить основные закономерности изучаемого процесса, расширил понимание специфики взаимодействия молекул природного генезиса и перспективы дальнейшего развития технологии колорирования текстильных материалов.

В последние годы появились исследования, развивающие обсуждаемую тему [8,9].

Ранее группой, работающей на кафедре органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина выполнен обширный цикл исследований направленный на раскрытие синтетического потенциала двух трехатомных фенолов – 1,2,3-тригидроксибензол (ТГБ, флороглюцин, ФГ) и 2,4,6-тригидрокситолуол (ТГТ, метилфлороглюцин, МФГ), результаты обобщены в работах [10, 11].

Интересно, что до 30х годов XX века ТГБ и ТГТ, а также некоторые их производные выделялись в основном из природных источников и были дорогими реактивами. Следует отметить, что структуры ТГБ и ТГТ найдены более чем в 900 растительных объектах. В последнее время эти трехатомные фенолы вполне доступны, т.к. производятся химической модификацией 2,4,6-тринитротолуола.

Нами показано на примере более 150 синтезированных моно- и бисазопроизводных ТГБ и ТГТ, что фрагмент тригидроксибензола обеспечивает такие качества синтезируемых соединений как, очень высокая термостабильность, пониженная токсичность, повышенные антиоксидантные свойства, выраженные хелатирующие свойства относительно ионов многих металлов, сохраняющиеся при закреплении красителя на окрашенном материале.

В настоящей работе мы приводим некоторые данные по синтезу и свойствам ряда новых азопроизводных ТГТ, отличающихся строением функциональных групп в бензольном ядре диазокомпоненты

Как уже отмечалось выше интерес к разработке методов получения и изучению свойств неописанных ранее красителей обусловлен появлением новых технологий колорирования волокон и текстильных материалов, например в среде сверхкритического CO₂ [12-14].

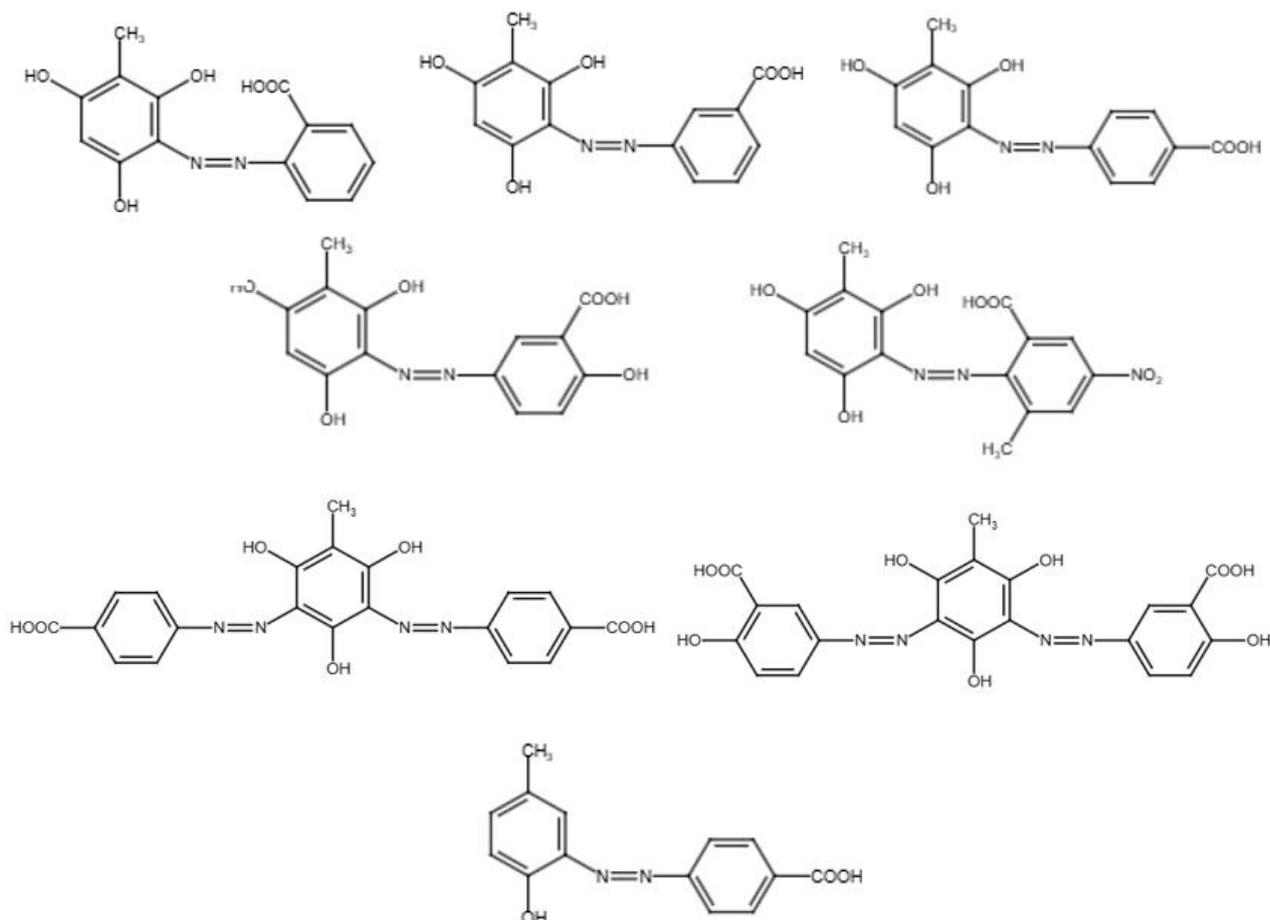
В синтез были вовлечены 8 аминокислот, содержащих карбоксильные группы в различных положениях относительно амино группы, а также некоторые дополнительные заместители.

Ниже приведены структуры синтезированных азокарбоновых кислот, имеющих в структуре фрагмент ТГТ.

Оценка острой токсичности, выполненная методами *in silico* [15] показала, что соединения 1-8 относятся к группе малотоксичных или нетоксичных, причем наименьшая токсичность прогнозируется для соединений 3,6,8, имеющих карбоксильную группу в положении относительно азо-группы, а наибольшая для соединения 5, имеющего в структуре молекулы группу NO₂.

Оценка таких токсических свойств как канцерогенность, мутагенность, тератогенность, гематотоксичность позволяет сделать вывод, что наименьший уровень токсичности имеет соединение 6, а наибольший – соединение 8, не имеющее в своей структуре полифенольного фрагмента.





Также показано, что наибольшей антиоксидантной (АОА) и антиканцерогенной активностями, должно обладать азосоединение 4, содержащее в качестве диазокомпоненты остаток салициловой кислоты, а наименьшие показатели имеет соединение 8 – производное п-крезола, а не ТГТ.

Синтезированные соединения выраженной антиоксидантной активностью не обладают, но в качестве дополнительного свойства потенциального красителя, это безусловно значительный бонус, тем более что АОА соед. 4 составляет 55% от АОА штатного антиоксиданта – ионола.

Структуры соединений подтверждены спектрами ПМР и ИК-спектроскопии, в ЭСП соединений 1-8 имеются полосы поглощения с λ_{max} в области 390-420 нм.

В спектрах ПМР имеются определенные особенности, обусловленные внутримолекулярными взаимодействиями. Предлагаемые нами объяснения обнаруженным фактам выходят за рамки настоящей публикации.

Соединения 1-8 использованы для крашения образцов ткани из поликапроамида по методике крашения дисперсными красителями. Образцы, окрашенные в цвета желто-красной гаммы, испытаны на устойчивость окраски к мокрой обработке по ГОСТ [16].

Все образцы показали устойчивость 4-5 баллов (по 5 бальной шкале серых эталонов). Дополнительно проведено испытание в нестандартных условиях: обработка окрашенных образцов при 80°C в течении 60 минут.

Цвет образца, окрашенного красителем 3 почти не изменился, в то время как с образца, окрашенного красителем 8 (не содержащего фрагмента ТГТ) окраска полностью сошла.

Проведено исследование хелатирующих свойств окрашенных образцов. Исследование проведено с солями металлов Cu, Cr и Ni с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра КВАНТ Z. Установлено, что наибольшей хелатирующей активностью обладает образец, окрашенный соединением 4 – сорбируется до 50% ионов указанных металлов, образцы окрашенные соединениями 1-3,6 сорбируют 20-40%, в то время как ткань окрашенная красителем 8 сорбирует менее 5% ионов металлов.



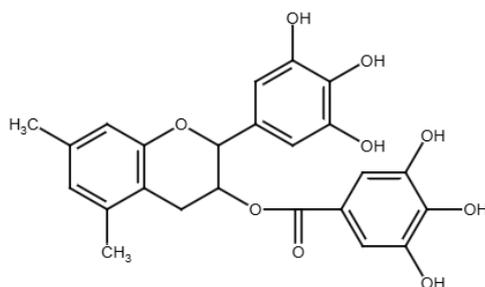
Таким образом наличие в структуре азокрасителя тригидроксифенильного радикала обеспечивает проявление соединениями и окрашенным с их помощью текстильным материалам комплекса практически важных свойств.

В соответствии с полученными результатами представлялось интересным и перспективным перенести аналогичные исследования на другие трехатомные фенолы, в качестве которых были выбраны доступные 1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол, ПГ) и 3,4,5-тригидроксибензойная кислота (галловая кислота, ГК)

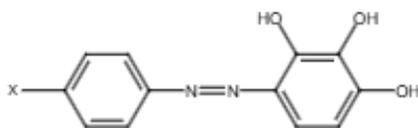
Известно, что наличие в структуре соединения фрагмента пирогаллола обуславливает проявление таких свойств как высокая антиоксидантная активность, ярко выраженные хелатирующие свойства, интересная биологическая активность. В качестве примера природного соединения, в структуру которого входят тригидроксибензольные фрагменты можно привести эпигаллокатехин-3-галлат, содержащийся, например в зеленом чае.

Уже анализ приведенной структуры показывает, что, прежде чем приступить к изучению реакции солей диазония с растительными экстрактами содержащими производные ПГ следует в соответствии с описанным выше подходом изучить реакцию с «базовыми» структурами – пирогаллолом и галловой кислотой.

Следует отметить, что реакция азосочетания с галловой кислотой к настоящему времени остается практически не изученной.



В справочнике Color Index [17] приведены данные о четырех красителях – азопроизводных пирогаллола А-Г.



где X= H (А), CI 11950; NO₂ (Б), CI 11955; (CH₃)₂N (В), CI 11960; OH (Г), CI 11965.

Известно, что пирогаллол был использован для синтеза нанопористых пленок с фотопереключаемой кинетикой поглощения [18] полупроводниковых материалов [19] и других.

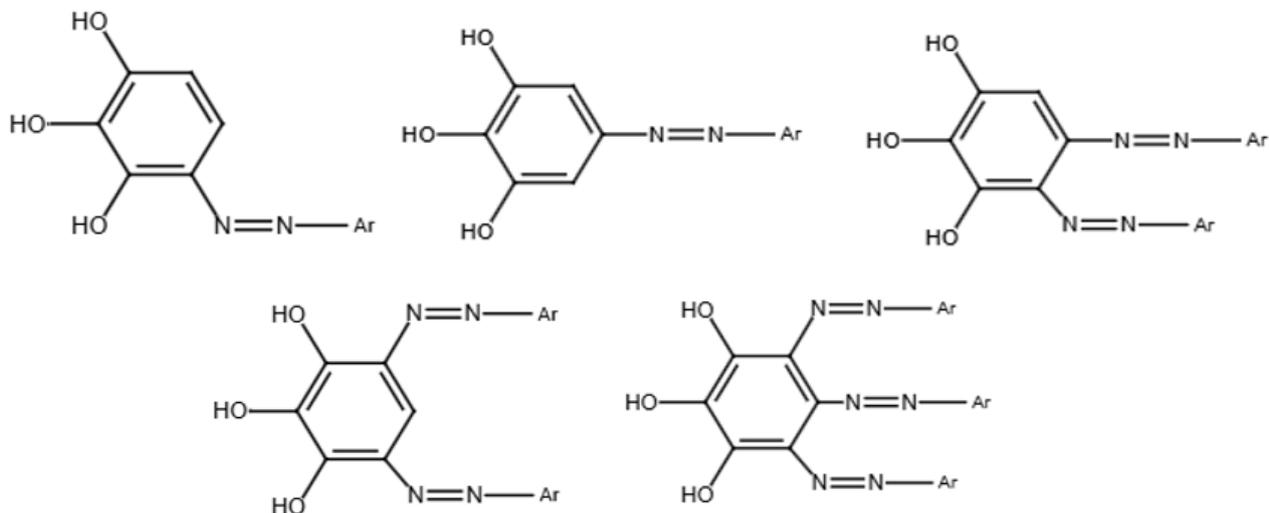
Реакция азосочетания с ПГ изучалась с целью получения эффективных хелаторов для ионов различных металлов, например, аналитических реактивов для спектрометрического определения Вi (III) и Al (III) [20], урана [21], циркония [22], молибдена (VI) [23, 24] и др. Всего нами проанализировано около 30 публикаций по синтезу и изучению хелатных свойств азопирогаллолов.

Однако, к сожалению, в просмотренных публикациях в большинстве случаев для идентификации структур выделенных соединений использовались только ИК-спектроскопия и элементный анализ, что явно недостаточно поскольку анализ показывает, что в результате реакции можно ожидать формально образования пяти различных азопроизводных.

На настоящем этапе исследований в качестве диазосоставляющей выбрана соль полученная из нитроанилина.



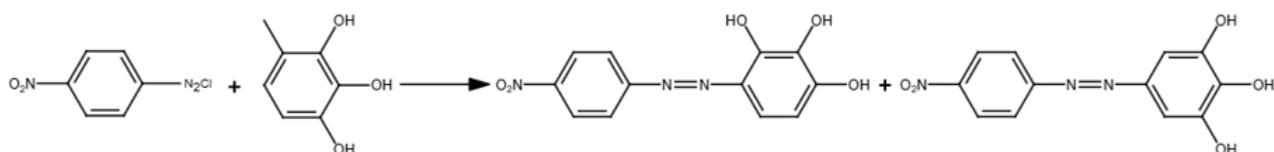
Реакцию азосочетания ПГ с п-нитрофенилдиазонийхлоридом проводили в водной или спиртовой среде, при соотношении реагентов 1:4 до 4:1, прямом или обратном порядке смешения реагентов, интервале температур от -5°C до $+10^{\circ}\text{C}$ и pH среды от 0 до 10.



Однако, варьируя условия реакции в приведенных пределах нам не удалось отработать методику, позволяющую уверенно получать целевой продукт с высокой селективностью. Во всех изученных реакциях была получена смесь продуктов, которые не удалось однозначно идентифицировать.

Используя комплекс физико-химических методов: хроматомасс-спектрометрия, ПМР-спектроскопия, ЭСП удалось в многокомпонентной реакционной смеси продуктов надежно идентифицировать исходный ПГ и продукт монозамещения. Причем по данным хроматомасс-спектрометрии образуется смесь продуктов монозамещения по положениям 4 и 5, т.е. реакция идет по схеме:

Найдено, что проведение реакции в следующих условиях: pH=1, $T=0^{\circ}\text{C}$, соотношение реагентов ПГ: соль диазония = 1:2 получается смесь изомеров А:Б=80:20, при изменении условий реакции: pH=0; $T=0^{\circ}\text{C}$, соотношение ПГ: соль диазония = 1:2 получается смесь изомеров А:Б=60:40.



Полученный результат позволяет надеяться в перспективе на возможность подбора условий реакции для селективного получения изомера (или изомеров) или селективного их выделения одним из хроматографических методов или подбора селективных растворителей.

Отметим, что при всех изученных условиях проведения реакции нам не удалось зафиксировать образование продукта дизамещения, даже при проведении реакции в большом избытке соли диазония.

Дальнейшие эксперименты проводили с продуктом азосочетания – смесью изомеров А:Б=80:20 (Кр-1).

Образцы поликапроамида окрашены красителем (Кр-1) по стандартной методики крашения дисперсными красителями [25].

Получены образцы, окрашенные в красно-коричневый цвет, имеющий по результатам теста [16] высокую устойчивость к действию стирки – 4-5 баллов по шкале серых эталонов.



Установлено, что окрашенные образцы обладают выраженной сорбционной активностью относительно ионов металлов. Исследованный образец сорбирует ионы Cu^{2+} из водного раствора в количестве 35-45%.

Таким образом полученные ранее и на данном этапе исследования результаты позволяют заключить, что трехатомные фенолы, отличающиеся различным взаимным положением гидроксильных групп, а также содержащие различные заместители (CH_3 , NO_2 , COOH и т.д.) представляют собой интересные и перспективные реагенты в органическом синтезе, обладающие своеобразной реакционной способностью, обусловленной чрезвычайно лабильным, уникальным по своим свойствам электронном строением.

Список литературы:

1. G. Viscardi, P. Quagliotto, B. Barolo, B. Caputo, G. Digilio, I. Degani and E. Barni., (2003). «Structural characterization of Nitrazine Yellow by NMR -spectroscopy» *Dyes and Pigments*, vol:57, p. 87-95.
2. Naralampus – Grinavski, L.Y. Jonson, M.A. Firestone (2005). «Photochromic and optical birefringence properties of azo-dye-doped polymer-grafted lipid-based complex fluids», *Macromolecules*, Vol: 38, p. 8971-8974.
3. Nader Navooz-Resyan, Yabbar Khalafy and Zahra Malekpour (2009), «Canbe Azo Dyes Obtained by Grinding under Solvent-free conditions», *Journal of the Chinese chemical Society*. Vol. 56, p. 1018-1027.
4. Sandro Gampestrini, Massimo Carraro, Lorenzo Franco, Crimanna and Mario Pagliaro (2008). «Stabilisation of catalytic of staged entrapped permalinate» *Tetrahedron Letters*, Vol. 49, p. 419-423
5. Т.Ю. Кумева, Н.П. Пророкова. Сверхкритический диоксид углерод – «зеленый» растворитель для текстильной химии// *Изв. Вузов. Технология текстильной промышленности*. 2023.
6. Неборако О.Ю. Химическая модификация исследование свойств природных красителей растительного происхождения: дисс. Канд. хим. наук. 2.00.03. М., 2005, 120с
7. К.И. Кобраков, Д.Н. Кузнецов, А.Г. Ручкина, Н.А. Надирбаев, А.В. Клеузова. Синтез и исследование свойств азокрасителей и азопигментов на основе полифенолов различного генезиса *НефтеГазохимия*, 2018, №1, 25-28
8. Saiprabha mahale and Anita S. Gros waxmi-Guri.// Synthesis of azo dye derived from mango seed Kernel and an investigation of its use on polyamide fiber., *Chem.Sci Rev and Left*, 2015, 4 (15), pp. 930-936
9. Ashitosh B. Pawar, Samoleep P. Moro, R.V. Adivavekat. Dyeing of Polyester and Nylon with Semi-synthetic Azo Dye by Chemical Modification of Natural Source Areca Nut// *Natura; Products and Bioprospecting*, 2018, 8, p.23-29.
10. Ушкаров В.И. Синтез и исследование свойств азосоединений на основе метилфлороглюцина: канд. хим. наук 2.00.03. М., 2006, 140с
11. Алафинов А.И. Синтез и исследование свойств производных метилфлороглюцина: канд. хим. наук 2.00.03. М., 2013, 135с
12. Elmaaty T.M.A., El-Taweel F.M., Elsisi M.B. Water-free dyeing of polyester and nylon fabrics with novel 2-oxoacetohydrozoyl cyanide derivatives under a supercritical carbon dioxide medium// *Fibers Polym.* – 2018, Vol 19. p. 887-893.
13. Elmaaty T.M.A., Sotan M., Kosbar T, Elsisi H., Negm I. Green approach to dye PET and nylon 6 fabrics with novel pyrazole disperse dye under supercritical carbon CO_2 and its aqueous analogue// *Fibers Polym.* – 2019, v.20, p. 2510-2521/
14. Penthala R., Heo G., Kim H., Lee T.Y., Ko E.H., Son Y.A. Synthesis of azo and anthraquinone dyes and dyeing of nylon-6,6 in supercritical carbon dioxide// *J CO2 Util* – 2020, v. 38. p. 49-58.
15. Institute of Biomedical Chemistry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>.



16.ГОСТ 9733.4-83 <https://docs.cntd.ru/document/1200018520>

17.American Association of Textile Chemists and Colorists. Color Index. –2-nd ed. – USA: Society of Dyers and Colourists, 1956, – P. 2933.

18.Lugger J.A.M., Román P.P.M.S., Kroonen C.C.E., R.P. Sijbesma. Na-noporous films with photoswitchable absorption kinetics based on polymerizable co-lumnar discotic liquid crystals // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. V. 13. №. 3. – P. 4385–4392.

19.Naguib A., Elseman A.M., Ishak E.A., El-Gaby M.S.A. Novel hole transport materials of pyrogallol-sulfonamide hybrid: synthesis, optical, electrochemical properties and molecular modelling for perovskite solar cells // Materials for Renewable and Sustainable Energy. – 2025. V. 14. №. 3. doi.org/10.1007/s40243-024-00275-6.

20. Ammar J.W., Khan Z.A., Ghazi M.N., Naser N.A. Synthesis of a new organic probe 4-(4-acetamidophenylazo) pyrogallol for spectrophotometric determination of Bi (III) and Al (III) in pharmaceutical samples // Reviews in Analytical Chemistry. – 2010. V. 40. – P. 108–126.

21. Чы Н.Ч., Гамбаров Д.Г., Алиева Р.А., Аюбова А.М., Юсубов Н.Н. Азасоединения на основе пирогаллола как аналитические реагенты на уран (VI) // Азербайджанский химический журнал. – 1986. №. 5. – С. 114-120.

22. Гамбаров Д.Г., Аюбова А.М., Фати-Заде Р.Ф., Спектрофотометрическое изучение взаимодействия циркония с 2,3,4-триоксиазобензолом // Азербайджанский химический журнал. – 1984. №. 1. – С. 124-128.

23. Гамбаров Д.Г., Аюбова А. М., Гусейнов А. Г. Сравнительное изучение взаимодействия молибдена (VI) с некоторыми моноазосоединениями на основе пирогаллола // Журнал аналитической химии. – 1982. Т. 37 №. 12. – С. 2190-2195.

24. Гамбаров Д.Г., Гусейнов А.Г. 2,3,4-триокси-4'-сульфо-азобензол – новый реагент для фотометрического определения молибдена (VI) // Журнал аналитической химии. – 1978. Т. 33. №. 7. – С. 1343-1346.

