На правах рукописи

Грукова Ольга Павловна

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ И ПИГМЕНТОВ ИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ – ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ 2,4,6 – ТРИНИТРОТОЛУОЛА

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

МОСКВА – 2008

Диссертация выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина» на кафедре органической химии и химии красителей.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Кобраков К.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Орлов В.Ю., доктор химических наук, профессор Москва В.В.

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования „Ивановский государственный химико-технологический университет."

Защита состоится « 15 » мая 2008 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.139.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, дом 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина»

Автореферат разослан «10» апреля 2008 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук Кильдеева Н.Р.

Актуальность проблемы. Постановка настоящей работы обусловлена необходимостью всестороннего, систематического и целенаправленного изучения свойств продуктов химической модификации одного из самых массовых бризантных взрывчатых веществ (ВВ) XX века – 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, тол, тротил). Кроме этого, проблема утилизации нитроароматических ВВ, исчерпавших срок эксплуатации, представляет собой актуальную экологическую и социальную проблему.

Результаты, полученные в последние годы в ряде лабораторий как в РФ, так и других странах по превращению ТНТ в продукты мирного назначения, привели к довольно неожиданному выводу, что ТНТ следует рассматривать не только как общепринятое средство разрушения, но и как уникальный, не имеющий в природе аналогов крупнотоннажный полифункциональный полупродукт с мощным синтетическим потенциалом.

Рассматривая обозначенную проблему в целом, следует учитывать, что только в РФ имеются огромные запасы невостребованного ТНТ в виде зарядов устаревших, негодных к применению боеприпасов, представляющих серьезную и все более возрастающую опасность для жизни и здоровья населения.

В связи с изложенным перспективными являются исследования, направленные на получение из ТНТ соединений, представляющих интерес в качестве многотоннажных продуктов мирного назначения – полупродуктов химической и фармацевтической промышленности, красителей, средств защиты растений и т.д.

Объекты настоящего исследования – анилины, полученные селективным восстановлением ТНТ и 1,3,5-тринитробензола (ТНБ), а также синтезированные на их основе азокрасители и пигменты, с целью получения продуктов, востребованных текстильной, кожевенной и другими отраслями промышленности и способных расширить или заменить имеющийся ассортимент аналогичных промышленно производящихся продуктов.

Научная новизна. В работе впервые исследованы химические свойства функционально замещенных анилинов, полученных химической модификацией 2,4,6 – тринитротолуола (ТНТ) и 1,3,5 – тринитробензола (ТНБ).

Установлено, что на химические свойства синтезированных анилинов (в реакциях ацилирования, замещения, диазотирования и др.) влияют количество, тип и положение заместителей в молекуле, а также экспериментально показана возможность направленного изменения реакционной способности анилинов варьированием структуры молекулы.

Впервые синтезированы функционально-замещенные арилгидразины и фенолы из производных ТНТ и ТНБ.

Впервые получены соли диазония из анилинов – продуктов селективного восстановления ТНТ и ТНБ, разработаны методики реакций их азосочетания с разнообразными азосоставляющими, получен ряд неописанных ранее азокрасителей и азопигментов.

Практическая ценность. Впервые разработаны препаративные методы селективного превращения ТНТ и ТНБ в анилины, фенолы, соли арилдиазония и арилгидразины с различными функциональными группами.

В результате изучения свойств синтезированных азосоединений установлено, что они могут быть использованы в качестве красителей либо пигментов для крашения волокон различного химического состава и тканей из них. Применение полученных азосоединений обеспечивает высокую устойчивость окраски к действию сухого и мокрого трения, стирки, пота, а некоторых из них – высокие биоцидные свойства окрашенных текстильных материалов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2003,2004), 55-ой Межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ-производству» (Кострома-2003), II-ой Международной научно-технической конференции «Текстильная химия 2004» (Иваново-2004), Всероссийской выставке научно-технического творчества молодёжи - «НТТМ-2005» (Москва-2005), VI Международной научно-технической конференции «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов» (Красноармейск-2005), Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, лёгкой и полиграфической отраслях промышленности» (Дни науки, С-Петербург-2006), V Всероссийской научной студенческой конференции «Текстиль XXI века» (Москва-2006), Региональной научной конференции «Актуальные проблемы защиты окружающей среды. Экология и безопасность» (Чебоксары-2006), Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы проектирования и технологии изготовления текстильных материалов специального назначения», Техтекстиль-2007 (Дмитровоград-2007).

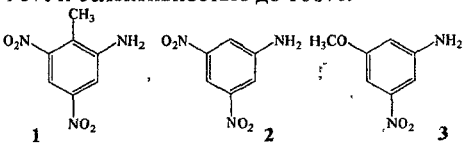
Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, тезисы 9 докладов, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, включающего 11 таблиц и 3 рисунка, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы из 93 наименований.

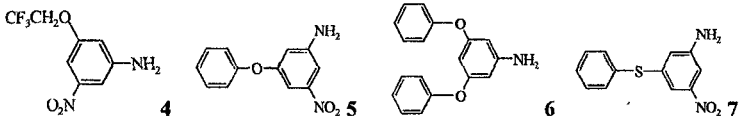
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез функционально замещенных анилинов из ТНТ и ТНБ

Исходные соединения – функционально-замещенные анилины (1-7) - получены совместно с сотрудниками лаборатории № 18 ИОХ имени Н.Д.Зелинского РАН по разработанным в этой лаборатории методикам селективного восстановления, а также нуклеофильного замещения нитрогруппы в ТНТ и ТНБ, которые позволяют получить целевые амины (1-7) с выходами 70-90% и селективностью до 100%.



1 **2** **3**



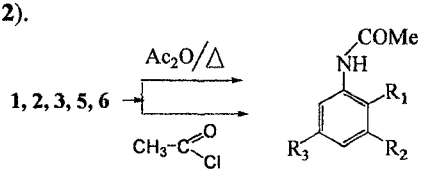
4 **5** **6** **7**

2. Исследование химических свойств синтезированных анилинов (1-7)

Поскольку к началу нашего исследования химические свойства и реакционная способность анилинов (**1 - 7**) были практически не изучены, для оценки их синтетических возможностей представлялось интересным и необходимым изучить некоторые реакции, характерные для ароматических аминов.

2.1. Реакции ацилирования и конденсации

Найдено, что ацилирование анилинов (**1 - 3, 5, 6**) уксусным ангидридом или ацетилхлоридом приводит к соответствующим N-ацетильным производным (**8 - 12**).



8-12

8 R_1 = Me, R_2 = R_3 = NO_2; **9** R_1 = H, R_2 = R_3 = NO_2; **10** R_1 = H, R_2 = OMe, R_3 = NO_2; **11** R_1 = H, R_2 = OPh, R_3 = NO_2; **12** R_1 = H, R_2 = R_3 = OPh

Установлено, что на результат реакции существенное влияние оказывает природа заместителей в молекуле анилина. Так, замена электроноакцепторной группы на электронодонорную повышает выходы продуктов ацилирования в 1,5-2,5 раза, при этом время реакции сокращается в 5-50 раз. Зависимость выхода ацетанилидов от ацилирующего агента также велика – использование ацетилхлорида приводит к сильному снижению выхода. Это может быть вызвано высокой летучестью хлорангидрида уксусной кислоты, а также расходованием анилина на связывание выделяющегося хлористого водорода. Так, в случае взаимодействия 3,5-

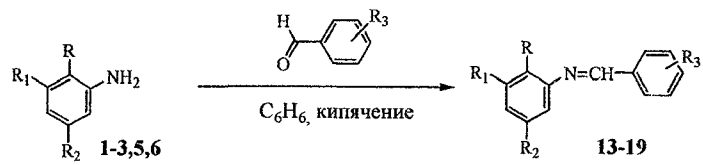
динитроанилина (2) и ацетилхлорида реакция практически не идет: при кипячении реакционной смеси в течение 10 часов выход 3,5-динитроацетанилида (14) не превышает 1-3%. В таблице 1 представлены выходы продуктов ацилирования, полученные при нагревании исходных аминов в уксусном ангидриде.

Таблица 1 Время реакции, выходы и некоторые свойства ацетильных производных анилинов (8-12)

№ соед.	R	R1	R2	Время реакции, мин.	Rf*	Выход, %
8	CH_3	NO_2	NO_2	240	0.55	40
9	H	NO_2	NO_2	480	0.55	30
10	H	OCH_3	NO_2	45	0.32	80
11	H	PhO-	NO_2	5	0.10	66
12	H	PhO-	PhO-	10	0.44	63

* -элюент = этанол:бензол, 1:10

Реакция синтезированных анилинов с альдегидами позволяет, с одной стороны, получить неописанные ранее азометины – перспективные промежуточные продукты в органическом синтезе, с другой стороны – оценить реакционную способность анилинов в реакции с карбонильными соединениями. Взаимодействие анилинов (**1 – 3, 5, 6**) с бензальдегидом, салициловым альдегидом, 3 – и 4 – нитробензальдегидами проводили в кипящем бензоле в течении 1– 6 часов и соотношении реагентов 1:1.



1-3,5,6 **13-19**

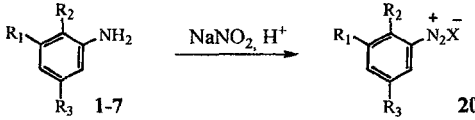
13 R=CH_3, R_1=R_2=NO_2, R_3= 4-NO_2; **14** R=H, R_1=OCH_3, R_2=-NO_2, R_3= 4-OH;
15 R=H, R_1=OCH_3, R_2=NO_2, R_3= 4-NO_2; **16** R=R_3=H, R_1=OCH_3, R_2=NO_2;
17 R=H, R_1=-OC_6H_5, R_2=NO_2, R_3= 4-NO_2; **18** R=H, R_1=R_2=-OC_6H_5, R_3=4-NO_2;
19 R=H, R_1=R_2=- OC_6H_5, R_3=3-NO_2

Низкую реакционную способность проявили производные анилина (**1, 2, 5**), содержащие две нитрогруппы или нитрогруппу и феноксигруппу, причем из 3,5-динитроанилина (**2**) вообще не удалось в изученных условиях получить азометины. Соединения (**1**) и (**5**) не вступают в реакцию с бензальдегидом и салициловым альдегидом. Бензальанилины получены только при их взаимодействии с 4-нитробензальдегидом, причем выход азометина (**13**) из 2-метил-3,5-динитроанилина (**1**) во всех изученных условиях реакции не превышает 30%, в то время как из 3-нитро-5-феноксианилина (**5**) азометин (**17**) получен с выходом около 60%.

3-Нитро-5-метоксианилин (**3**) реагирует со всеми вышеуказанными альдегидами с образованием соответствующих азометинов с выходами 40-60%. 3,5-Дифеноксианилин (**6**) образует азометины (**18**) и (**19**) с 4- и 3-нитробензальдегидами с выходами 44% и 60% соответственно.

2.2. Реакция диазотирования

Особенностью строения функционально-замещенных анилинов **1-7** является наличие в них как электроноакцепторных, так и электронодонорных заместителей, что определяет их различную основность, растворимость и реакционную способность. Это потребовало тщательного исследования условий диазотирования каждого из них.



1-7 **20-26**

20 $R_1=R_3=NO_2$, $R_2=CH_3$; **21** $R_1=R_3=NO_2$, $R_2=H$; **22** $R_1=OCH_3$, $R_3=NO_2$, $R_2=H$; **23** $R_1=OCH_2F_3$, $R_3=NO_2$, $R_2=H$; **24** $R_1=OC_6H_5$, $R_2=H$, $R_3=NO_2$; **25** $R_1=R_3=OC_6H_5$, $R_2=H$; **26** $R_1=SC_6H_5$, $R_2=H$, $R_3=NO_2$; 20 $X=SO_3^-$; 21-26 $X=Cl^-$

3-Нитро-5-метоксианилин (**3**) обладает хорошей растворимостью в воде, и его диазотирование нитритом натрия протекает с высоким выходом хлорида арилдиазония (**22**) в воде с использованием 5% избытка соляной кислоты.

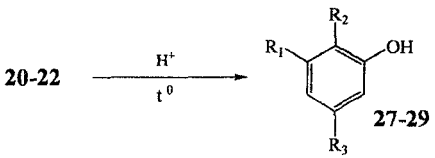
Соединения **2, 4 - 7** обладают меньшей растворимостью в воде и разбавленной соляной кислоте, и для их диазотирования требуется двукратный избыток соляной кислоты. Все эти анилины были продиазотированы в виде свежеприготовленной суспензии гидрохлорида, которую получали нагреванием исходных соединений в водном растворе соляной кислоты с последующим охлаждением.

Диазотирование 2-амино-4,6-динитротолуола (**1**) по вышеприведенным методикам не приводит к получению соли диазония даже при использовании значительного избытка соляной кислоты. Достичь практически количественного превращения анилина (**1**) в соответствующую соль диазония удалось при использовании нитрозилсерной кислоты.

3. Химические превращения синтезированных солей диазония

3.1. Гидролиз и восстановление солей арилдиазония

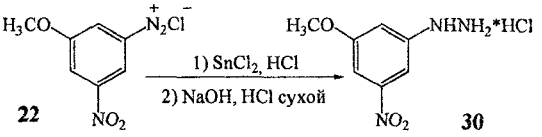
Соли арилдиазония (**20 - 22**) легко гидролизуются при нагревании в водной среде с выделением азота и образованием функционально-замещенных фенолов (**27 - 29**) с выходами 70-89%.



27 $R_1=R_3=NO_2$, $R_2=CH_3$; **28** $R_1=R_3=NO_2$, $R_2=H$; **29** $R_1=OCH_3$, $R_3=NO_2$, $R_2=H$;

Соли диазония (**23**) и (**24**), полученные из анилинов (**5**) и (**6**), при гидролизе образуют смеси продуктов неустановленного строения.

Известен высокий синтетический потенциал монозамещенных гидразинов, поэтому представлялось целесообразным изучить возможность восстановления синтезированных нами, неописанных ранее солей диазония с целью получения новых арилгидразинов. Обнаружено, что строение солей диазония на основе ТНТ не позволяет получить производные фенилгидразина по описанным в литературе методикам. На примере хлорида диазония (**22**) нами был разработан модифицированный метод его восстановления до 3-нитро-5-метоксифенилгидразина (**30**) хлоридом олова (II) в соляной кислоте [1].



22 **30**

Выход гидрохлорида (**30**) составил 72 %, спектральные и аналитические данные соответствуют структуре.

3.2 Реакции азосочетания.

Приступая к изучению реакций азосочетания синтезированных солей диазония (**20 - 26**), мы рассматривали возможность синтеза на их основе новых перспективных красителей и пигментов. Поэтому в качестве азосоставляющих был использован ряд промышленно выпускаемых азокомпонент.

3.2.1 Синтез азопигментов

Исследованы реакции азосочетания солей диазония (**20 - 26**) с 2-нафтолом и азотолами: А (анилид-2-гидроксинафтойной кислоты), ОА (*о*-анизидид 2-гидроксинафтойной кислоты), МНА (*м*-нитроанилид-2-гидроксинафтойной кислоты); анилидом ацетоуксусной кислоты.

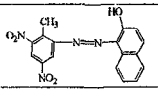
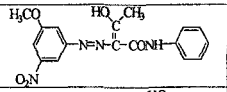
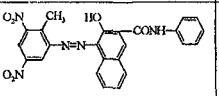
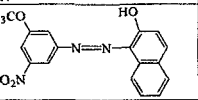
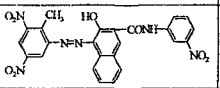
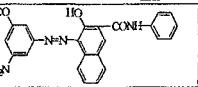
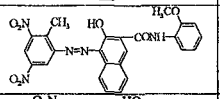
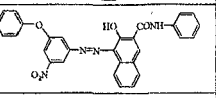
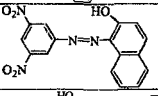
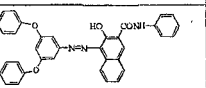
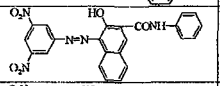
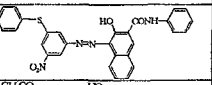
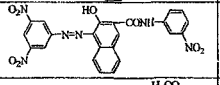
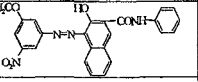
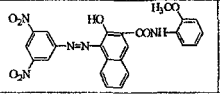
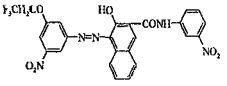
Реакции азосочетания солей диазония (**20-26**) с указанными азосоставляющими проводили в слабощелочной среде (pH=7,5-8). Выход целевых азосоединений составил 90 - 95 %.

Исключением явилась соль диазония (**20**), при использовании которой в реакции азосочетания с 2-нафтолом получили азосоединение (**31**) с выходом 40 – 45 %, увеличить который до 88 % удалось, применив свежеосажденную суспензию 2-нафтола и проведя реакцию в кислой среде (pH=2-2,5).

Чистота синтезированных азосоединений контролировалась тонкослойной хроматографией, а состав и строение доказаны элементным анализом, ИК-спектроскопией и электронными спектрами поглощения (ЭСП) растворитель - абсолютированный хлороформ). Некоторые характеристики синтезированных азосоединений приведены в таблице 2.

[1] Эта часть работы выполнена совместно с В И. Зволинским и М.К.Феоктистовым

Таблица 2 Структурные формулы, данные ЭСП и выходы азосоединений 31-46

№ соединения	Структурная формула красителя	λ_{max}, нм (lg ε) выход, %	№ соединения	Структурная формула красителя	λ_{max}, нм (lg ε) выход, %
31		**475.3 (3.93) 88**	**39**		**376.8 (4.49) 94**
32		**495.5 (3.71) 83**	**40**		**475.3 (4.31) 98**
33		**475.3 (3.93) 87**	**41**		**491.7 (4.32) 45**
34		**492.1 (3.34) 90**	**42**		**492.1 (3.61) 60**
35		**469.9 (4.07) 92**	**43**		**527.4 (4.25) 37**
36		**482.1 (3.34) 52**	**44**		**488.3 (3.65) 61**
37		**509.9 (4.07) 77**	**45**		**490.2 (3.63) 48**
38		**482.1 (4.21) 46**	**46**		**514.4 (3.61) 50**

Анализ ЭСП синтезированных азосоединений позволил выявить характер и уровень влияния заместителей в азо- и диазосоставляющих на положение λ_{max} и соответственно на цвет азосоединения, что открывает возможность конструирования целевых продуктов с заданными свойствами на основе полученных в работе реагентов.

Так, из сравнения ЭСП красителей (**31,35,40**) следует, что введение в диазосоставляющую электронодонорного заместителя (-CH_3) в *о*-положение относительно азогруппы оказывает практически такое же влияние на цвет красителя, что и замена одной из нитрогрупп на группу -OCH_3, т.е. происходит сдвиг λ_{max} в длинноволновую часть спектра примерно на 6 нм. Сравнивая величины λ_{max} красителей (**36, 41, 42, 43, 44, 45**), можно отметить, что замена нитрогруппы в соединении (**36**) на электронодонорные группы -OCH_3 (**41**), PhO- (**42**), PhS- (**44**) или остаток полифторированного спирта (**45**) сдвигает максимум поглощения на 6-10 нм в длинноволновую часть спектра. Наибольший эффект оказывает появление в молекуле феноксигруппы

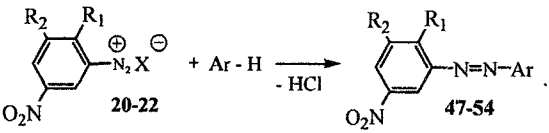
соединение (**42**), а замена обеих нитрогрупп в соединении (**36**) на феноксигруппы соединение (**43**) батохромно сдвигает λ_{max} на 45 нм.

Показано, что можно влиять на сдвиг λ_{max}, варьируя заместители и в азосоставляющей. Из результатов анализа ЭСП красителей (**35-38**) следует, что замена азосоставляющей - 2-нафтола (**35**) на Азотол А (**36**) приводит к батохромному сдвигу λ_{max} на 12 нм. Введение в Азотол А электронодонорного заместителя -OCH_3 (**38**) не приводит к изменению λ_{max}, в то время как введение электроноакцепторной группы -NO_2 (**37**) дает сдвиг максимума поглощения в длинноволновую часть спектра на 28 нм. Аналогичный эффект наблюдается при сравнении красителей (**45**) и (**46**). В этом случае батохромный сдвиг составляет 24 нм.

Синтезированные азосоединения (**31-46**) по технической классификации могут быть отнесены к азопигментам, что предопределяет возможные области их применения.

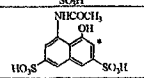
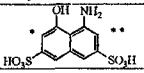
3.2.2 Синтез кислотных моноазокрасителей

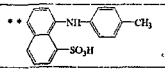
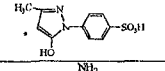
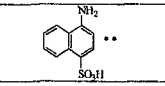
Кислотные азокрасители – один из наиболее обширных классов красителей, использующихся для колорирования натуральных полипептидных и синтетических полиамидных волокон и тканей из них.



Нами проведены реакции азосочетания солей диазония (20-22) со следующими азосоставляющими: Аш-кислотой (1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислота), кислотой Невиль-Винтера (1-нафтол-4-сульфокислота), ацетил-Аш-кислотой (8-(1-нафтол-3,6-дисульфокислота)-ацетамид), толил-перикислотой (8-п-толиламино-нафталин-1-сульфокислота), 4'-сульфофенил-3-метилпиразолоном-5, нафтионовой кислотой (1-нафтиламин-4-сульфокислота). Некоторые характеристики синтезированных моноазокрасителей и условия проведения реакции азосочетания приведены в таблице 3.

Таблица 3 Физико-химические свойства азосоединений 47 - 54

№ кр.	R_1	R_2	Ar	λ_{max}, нм (lg ε)	pH среды при азосочетании	R_f ***	Выход, %
47	CH_3	NO_2		**482.6 (3.79)**	**7-8**	**0.89**	**48**
48	H	OCH_3		**482.0 (4.00)**	**7-8**	**0.92**	**95**
49	CH_3	NO_2		**498.0 (4.07)**	**7-8**	**0.72**	**73**
50	H	OCH_3		**514.4 (4.04)**	**7-8**	**0.56**	**76**
51				**523.0 (3.90)**	**4-5**	**0.48**	**69**

№ кр.	R_1	R_2	Ar	λ_{max}, нм (lg ε)	pH среды при азосочетании	R_f ***	Выход, %
52	H	OCH_3		512.3 (3.17)	5-6	0.13	92
53	H	OCH_3		456.9 (3.38)	7-8	0.5	97
54	H	OCH_3		484.5 (3.57)	5-6	0.47	90

* сочетание в щелочной среде

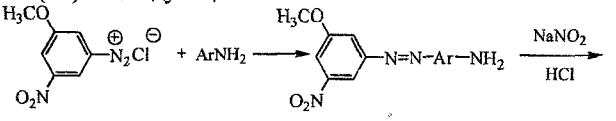
** сочетание в кислой среде

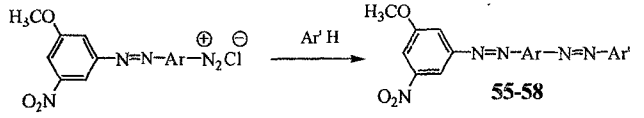
*** элюент - вода : 25%-ый раствор NH_4OH : этанол = 1:1 1

Анализ данных ЭСП синтезированных азокрасителей показывает, что практически все они имеют λ_{max}, лежащие в интервале 457-523 нм. Можно отметить, что в случае получения азокрасителей с использованием кислоты Невиль-Винтера, независимо от варьирования функциональных групп в молекуле диазосоставляющей, λ_{max} практически не меняется.

3.2.3 Синтез кислотных бисазокрасителей

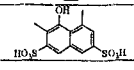
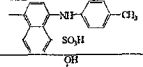
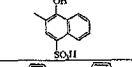
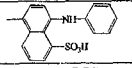
С целью получения красителей, имеющих более глубокие цвета, нами осуществлен синтез вторичных бисазокрасителей из соли 3-метокси-5-нитрофенилдиазония (**22**) по следующей схеме:





55-58

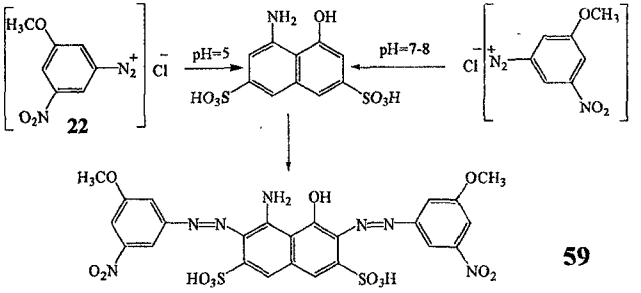
Таблица 4 Структурные формулы , ЭСП, выход и R_f красителей (55-58)

№ кр	Ar	Ar'	λ_{max}, нм (lg ε)	Rf *	Выход, %
55			690.6 (3.08)	0.80	39
56			593.2 (4.18)	0.73	42
57			687.7 (3.08)	0.49	76
58			690.6 (3.08)	0.69	79

* элюент - вода : 25%-ый раствор NH_4OH : этанол = 1:1:1

Как уже отмечалось выше, в случае реакции азосочетания с Ашкислотой, в зависимости от pH среды, реакция может проходить в *орто-*

положение относительно -OH или -NH_2 группы. Нами проведен синтез первичного бисазокрасителя на основе Ащ-кислоты и соли диазония (**22**) по следующей схеме:



В результате чего был получен азокраситель (**59**) с λ_{max}=581.4 нм.

4. Исследование свойств синтезированных азосоединений

4.1 Термогравиметрические исследования

Одним из важных свойств красителей является их термостабильность, особенно в тех случаях, когда планируется их использование для колорирования термопластичных полимеров на стадии формования. Такие красители не должны терять более 2 % массы при температурах ≈ 250 ^{0}C.

Из синтезированных азосоединений нами отобраны четыре образца, для сравнения с существующими аналогами подобного строения (отличие только в положении заместителей относительно азогруппы), для которых проведены термогравиметрические исследования (таблица 5).

Таблица 5 Данные термогравиметрических исследований азосоединений (31, 32,35,36)

Краситель, №	Тпл., ^{0}C	Потеря массы, %		Температура, соответствующая макс.скорости разложения (^{0}C)
		220^{0}C	250^{0}C	
31	243-244	5	70.0	250.7
32	319-320	0	1.1	300.7
35	283-285	4	71.0	307.6
36	355-357	0	0.7	350.6

Из данных таблицы 5, следует, что введение в молекулу электронодонорного заместителя –CH_3 существенно снижает их температуру плавления (соединения **35** и **31**, **36** и **32**) на 50-57 ^{0}C. В то же время результаты термогравиметрических исследований свидетельствуют о том, что азосоединения (**32**) и (**36**) удовлетворяют технологическим требованиям, предъявляемым к красителям при указанном способе крашения полимеров, что послужило основанием для выдачи патента РФ, полученного нами в результате выполнения работы.

4.2 Фунгицидные свойства

Защита текстильных материалов от биоповреждений продолжает оставаться актуальной задачей. Перспективным направлением решения этой задачи является использование красителей, обладающих фунгицидными свойствами, т.к. это позволяет совместить технологические стадии крашения и специальной отделки, а следовательно – повысить экономические и экологические показатели процесса. Исследования фунгицидной активности ряда синтезированных соединений проведены в биологической лаборатории Всероссийского государственного института реставрации по ГОСТ 9.048-75. В качестве тест-культур использовали микромицеты, наиболее часто встречающиеся на текстильных материалах и вызывающие их разрушение: *Aspergillus niger v. Teigh, Ulocladium ilicis* Thom (бывшее название *Stempfhylium*), *Aspergillus flavus* Link Fr., *Penicillium chrysogenum* Westling. Установлено, что из синтезированных аминов (**1-7**) наиболее активными являются соединения (**1,2**), подавляющие указанные тест-объекты на уровне эталона (100 %). Среди испытанных азосоединений высокой биологической активностью (90 %) обладает азосоединение (**36**), полученное на основе анилина (**2**). Краситель (**41**) имеет фунгицидную активность в пределах 60 %, другие испытанные азосоединения (**31,33,39,40**) проявляют меньшую активность – 20 %.

4.3 Исследование возможности использования синтезированных азосоединений для колорирования текстильных материалов.

4.3.1. Крашение и печать текстильных материалов азосоединениями 31-59

Азосоединения (**31-46**) использовали для крашения капрона в стандартных условиях крашения дисперсными красителями. Установлено, что в этом случае красители не выбираются полностью из красильной ванны, и получаемые окраски имеют недостаточную интенсивность. Исходя из полученных результатов, была проведена прямая печать синтезированными азосоединениями как пигментами на капроне и хлопчатобумажной ткани с последующей термофиксацией. В результате получены образцы, окрашенные в яркие цвета: желтый (соединение **39**) и желто-коричневый (соединения **34, 36**), оранжево-коричневый (соединения **46, 38**), красный (соединения **33, 40, 42, 44**), красно-коричневый (соединение **45**), бордовый (соединения **32, 41, 43**) и бордово-коричневый (соединения **31, 35, 37**),.

Азосоединения (**47-59**) использованы в качестве кислотных красителей для крашения ткани из полипептидного волокна (шерсть) в стандартных условиях крашения кислотными красителями. Установлено, что наиболее равномерно окрашенные образцы ткани получены при крашении шерсти по методике крашения для средневыравнивающихся красителей. Окраски полученных образцов имеют яркие и глубокие цвета и широкую цветовую гамму от желтого до черного цветов.

4.3.2 Колористические свойства выкрасок, цветовой треугольник, цветовой охват

Известно, что одной из важнейших колористических характеристик красителей, является возможность получения на их основе максимально возможного цветового охвата. Для иллюстрации указанной возможности нами использованы два синтезированных красителя, а именно: жёлтый (**52**) с λ_{max}=456.8 нм, красный (**48**) с λ_{max}=482.6 нм и промышленный Кислотный голубой К с λ_{max}=620.0 нм.

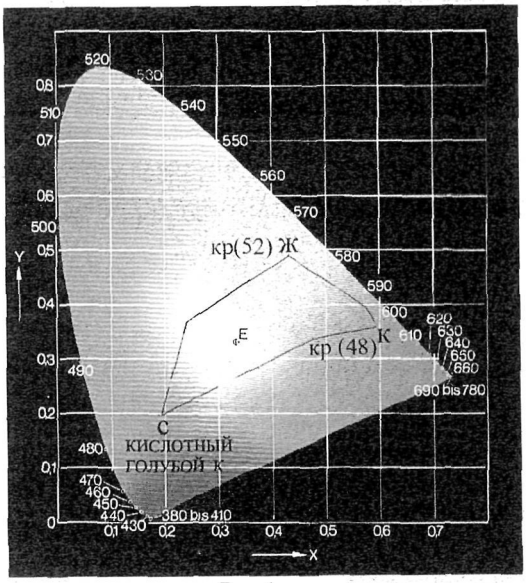


Рис.1

На основе этих красителей на шерстяном волокне были получены концентрационные серии (от 0,1% до 3,2 % от массы волокна) выкрасок, а затем построен цветовой треугольник и определен цветовой охват (рис.1). При анализе цветового охвата синтезированных красителей можно сделать вывод, что эти красители могут быть использованы в текстильной промышленности для получения более широкой гаммы цветов.

4.3.3 Исследование окраски полученных образцов на устойчивость к физико-химическим воздействиям

Полученные окрашенные образцы тканей исследовали на устойчивость к сухому и мокрому трению, мокрой обработке и воздействию пота по ГОСТам 9733.4-83, 9733.6-83, 9733.27-83. Устойчивость окрасок оценивали по пятибалльной шкале серых эталонов. Так, образцы хлопчатобумажной ткани, окрашенные методом прямой печати с использованием красителей **31-46,** испытаны к мокрому и сухому трению. Лучшую устойчивость (4-5 баллов к сухому и 3-4 балла к мокрому трению) показали образцы, напечатанные

красителями **31, 39, 41** и **44**. Устойчивость окраски (печати), полученная для остальных красителей, составляет 3-4 и 2-3 балла соответственно.

Образцы шерстяной ткани, окрашенные красителями (**47-59**), были испытаны к действию сухого и мокрого трения, пота и стирки. Окраски, полученные этими красителями, имеют высокую устойчивость (4-5 баллов) к действию стирки и пота, при этом не меняется оттенок окраски. К мокрому и сухому трению устойчивость окрасок составляет 5 баллов, за исключением красителей (**48, 49, 52**), которые обеспечивают устойчивость равную 4 баллам.

ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены химические свойства функционально-замещенных анилинов – продуктов химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола и показано, что они являются высокореакционноспособными, перспективными полупродуктами для синтеза органических соединений разнообразного строения.
2. Установлено влияние строения и положения функциональных групп в молекуле на реакционную способность изученных анилинов в реакциях ацилирования, конденсации, диазотирования.
3. Впервые получены соли диазония из новых полифункциональных анилинов и на их основе синтезированы неописанные ранее азосоединения разнообразного строения.
4. Изучены свойства синтезированных азосоединений и установлено, что они могут быть использованы для колорирования различных текстильных материалов методами крашения и печати, при этом некоторые из них обеспечивают наряду с высокой устойчивостью окраски к действию физико-химических факторов, также биозащиту окрашенных объектов от плесневых грибов.
5. В результате проведенной работы предложен эффективный способ утилизации тринитротолуола, а в практику синтеза азокрасителей и азопигментов введены новые полупродукты.

Основное содержание работ отражено в публикациях:

1. О.П. Грукова, К.И. Кобраков, Г.С. Станкевич, А.Х. Шахнес, А.С. Шевелёв. Синтез азокрасителей на основе 2,4,6-тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола. // Химическая технология. 2003. №7. - С.12-13.

2 К.И. Кобраков, Г.С.Станкевич, О.П. Грукова, О.Ю.Неборако. Поиск новых эффективных красителей для химических волокон // Химические волокна. 2005. № 2. - С.5-7

3. К.И. Кобраков Г.С. Станкевич, О.П. Грукова, О.Ю. Неборако, В.И. Ушкаров Красители из нетрадиционного сырья· получение, свойства, перспективы // Текстильная промышленность. 2004. №10. - С.22-27.

4. О.П. Грукова, Г.С. Станкевич, К.И. Кобраков, А.Х. Шахнес, С. А.Шевелёв. Разработка технологии синтеза дисперсных азокрасителей на основе 2,4,6-тринитротолуола и 1,5,3-тринитробензола // Вестник ДИТУД. 2004. №1 (19). - С. 15-17

5.М.А. Куликова, Г.С. Станкевич, О.П. Грукова, О.А. Осипова, К.И. Кобраков. Изучение колористических характеристик окрасок на различиых текстильных материалах, полученных при крашении красителями, содержащими дихлорпиридильный фрагмент // Перспективы колорирования текстильных материалов. Сб. научных трудов. М., 2005. - С. 64-69

6. О.П. Грукова, К.И. Кобраков, Г.С. Станкевич, А.Х. Шахнес, А.С.Шевелёв. Разработка технологии синтеза азокрасителей на основе 2,4,6-тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола // «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИИ, ЭКОЛОГИИ, ХИМИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ», Региональный сборник научных трудов молодых учёных. Ярославль. 2003. - С. 144-146.

7. К.И. Кобраков, Г.С.Станкевич, О.П. Грукова, С.А. Шевелёв А.Х.Шахнес, В.И.Загарских. Получение красителей для текстильных материалов из продуктов химической трансформации тротила // Сборник докладов. VI Международная научно-техническая конференция «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов». Красноармейск. 2005. - С.302-308

8. О.П. Грукова, Г.С. Станкевич, К.И. Кобраков, С.А. Шевелёв, А.Х. Шахнес, М.Д. Дутов. Красители на основе 3,5,-динтроанилина и 2-амино-4,6-динитротолуола // Патент РФ № 2273652

9. Грукова О.П., Кобраков К.И., Станкевич Г.С., Ушкаров В.И. Синтез и свойства красителей и пигментов на основе продуктов химической модификации 2,4,6 – тринитротолуола и 1,3,5-тринитробензола // Тез. докл. II-й международной научно-технической конференции «Текстильная химия 2004». Иваново. 2004. С. 80.

10. Грукова О.П., Новикова Н.Н. Synthes und Eingenschaften der Farbstoffen von 2,4,6 – Trinitrotoluol // Научно-практическая конференция аспирантов на иностранных языках. М., МГТУ им А.Н. Косыгина. 2003. С. 19-20

11. О.П. Грукова, Г.С. Станкевич, К.И. Кобраков. Получение новых азокрасителей различных классов на основе производных полинитробензолов // 55-ая Межвузовская научно-техническая конференция молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ-производству». Кострома. 2003. С. 103.

12. О.П. Грукова, Г.С. Станкевич, С.А. Шевелёв. Синтез и свойства пигментов и дисперсных красителей на основе производных полинитроароматических соединений// Всероссийская научно-техническая конференция (Текстиль 2003). М., 2003. С.182.

13. О.П. Грукова, К.И. Кобраков, Г.С. Станкевич, В.И. Ушкаров, С.А. Шевелёв Синтез красителей из производных полинитросоединений // Тез. докл. всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль- 2004). Москва. 2004. С. 117.

14. К.И. Кобраков, Г.С.Станкевич, О.П. Грукова, С.А. Шевелёв, А.Х. Шахнес, В.И. Загарских. Получение красителей для текстильных материалов из продуктов химической трансформации тротила.// Тезисы докладов VI - Международная научно-техническая конференция «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов». Красноармейск. 2005. С.31

15. В.И. Ушкаров, К.И. Кобраков, О.П. Грукова, Г.С. Станкевич Синтез азокрасителей на основе продуктов химической модификации тринитротолуола // Тез. докл. региональной научной конференции «Актуальные проблемы защиты окружающей среды. Экология и безопасность», Чебоксары, Изд-во «Порядок». 2006. С. 54.

16. О.А. Осипова, О.П. Грукова, Станкевич Г.С., И.М. Шкурихин Синтез и изучение цветового охвата красителей, синтезированных на основе продуктов химической трансформации тринитробензола // Тез.докл. всероссийской научно-технической конференции «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, лёгкой и полиграфической отраслях промышленности» (Дни науки 2006). С-Петербург. 2006. С.225

17. К.И. Кобраков, Г.С. Станкевич, О.П. Грукова, В.И Ушкаров. Новые красители на основе нетрадиционного сырья для различных текстильных материалов // Сб. материалов всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы проектирования и технологии изготовления текстильных материалов специального назначения» (Техтекстиль-2007). Дмитровоград. 2007. С. 143.

Подписано в печать 27.03.08 Формат бумаги 60х84/16

Бумага множ. Усл.печ.л. 1,0 Заказ 123 Тираж 80

ГОУ ВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина», 119071, Москва, ул. Малая Калужская, 1