

На правах рукописи



**Мелешенкова Валентина Владимировна**

**НОВЫЕ *push-pull* АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИГИДРОКСИ-  
НИТРО(МЕТИЛ)БЕНЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ  
ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Специальность 1.4.3. Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2023**

Работа выполнена на кафедре органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

**Кузнецов Дмитрий Николаевич**

**Официальные оппоненты:** **Перевалов Валерий Павлович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

**Галанин Николай Евгеньевич**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Технологии тонкого органического синтеза» ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

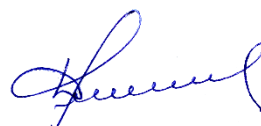
**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Защита состоится «23» ноября 2023 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Ка-лужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета [www.kosygin-rgu.ru](http://www.kosygin-rgu.ru).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» октября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.368.01  
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** *Push-pull* азохромофоры (азокрасители) – самый разнообразный и многочисленный класс синтетических красителей (как по ассортименту, так и по объему) не имеющих аналогов в природе. Большое разнообразие возможных диазо- и азокомпонентов, используемых для их получения, позволяет целенаправленно проектировать синтез огромного числа новых азокрасителей широкой колористической гаммы и заданными практически важными свойствами. Уникальные свойства *push-pull* азохромофоров в основном вызваны внутримолекулярным переносом заряда (ICT) от донора электронов к акцептору через азо-линкер. Фотофизические свойства *push-pull* азохромофора могут варьироваться путем изменения природы и взаимного расположения донорно-акцепторных заместителей, а также протяженностью хромофорной системы.

Вследствие своего многообразия, *push-pull* азохромофоры находят широкое применение в качестве красителей для колорирования материалов различного генезиса, а также в качестве колориметрических индикаторов для определения различных аналитов. В последние десятилетия *push-pull* азохромофоры находят применение в нелинейной оптике, солнечной энергетике, оптических устройствах хранения данных, в качестве цветных фильтров в ЖК-дисплеях и сольватохромных индикаторов полярности среды.

В продолжение работ, проведенных на кафедре ранее, по раскрытию синтетического потенциала малоизученных полигидроскибензолов, в настоящей работе представлялось интересным с теоретической и практической точек зрения изучение реакционной способности 1-замещенных-2,4,6-тригидроксибензолов и 1-замещенных-2,6-дигидроксибензолов в реакции азосочетания с рядом различных по строению солей арилдиазония, а также выявление возможных областей практического применения синтезированных азосоединений.

Таким образом, **актуальность представленной работы** определяется важностью вовлечения в синтез азокрасителей со специальными свойствами малоизученных, доступных и дешёвых отечественных полупродуктов, и тем самым решения задач развития сырьевой базы малотоннажной химии, а также получением продуктов и материалов способных заменить имеющийся импортный ассортимент аналогичных промышленно производящихся продуктов.

**Степень разработанности темы.** Ди- и тригидроксибензолы начиная с конца XIX века активно изучались и использовались в качестве азокомпонентов в синтезе промышленно выпускаемых азокрасителей для различных отраслей промышленности. Однако эффективное развитие подобных исследований сдерживалось их малой доступностью и, соответственно, высокой стоимостью. При этом следует отметить, что анализ научно-технической информации, показал отсутствие систематических исследований, касающихся изучения реакционной способности ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов в реакции азосочетания.

**Целью работы является** разработка препаративно удобных, селективных методов синтеза неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов, и исследование свойств, определяющих области их практического использования.

В соответствии с поставленной целью в работе решены следующие задачи:

- изучены условия проведения реакции азосочетания ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов с различными по строению солями арилдиазония, приводящей к получению неописанных ранее *push-pull* азохромофоров;

- структуры синтезированных азосоединений подтверждены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа;

- исследована возможность использования синтезированных азосоединений в качестве азокрасителей для колорирования текстильных материалов из волокон амфотерного характера (шерсть, полиамид). Определена устойчивость окраски образцов текстильных материалов к действию мокрых обработок и света;

- исследованы фотофизические характеристики синтезированных азосоединений в условиях варьирования природы молекулярного окружения, позволившие выявить вещества с ярко выраженным сольватохромизмом. Количественно описаны неспецифические (диполярность/поляризуемость) и специфические (водородные связи) взаимодействия растворителя с синтезированными азосоединениями с использованием многопараметрической линейной регрессии, включающей зависимость частоты максимума полосы поглощения азокрасителя ( $\nu_{\max}$ ) от сольватохромных параметров растворителя Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) и Каталана (SA, SB, SP, SdP);

- изучено галохромное поведение синтезированных азосоединений в растворе и на текстильном и полимерно-плёночном субстрате;

- методом спектрофотометрического титрования в растворах изучены закономерности комплексообразования в ряду структурноподобных азосоединений с ионами ряда металлов, определены состав и константы образования комплексов. Исследованы сорбционные свойства поликапроамидной ткани, окрашенной синтезированными азосоединениями в отношении некоторых ионов металлов;

- проведена комплексная оценка токсичности синтезированных водорастворимых азосоединений, сочетающая в себе, прогнозирование значений острой токсичности *in silico* с использованием программного обеспечения GUSAR (Acute rat toxicity prediction) и экспериментальных методов *in vitro*.

Исследования проводились на кафедре органической химии, в рамках г/б темы № 2.4 тематического плана НИР «РГУ им А.Н. Косыгина» на 2019-2023 гг.

**Методы исследования и технические средства решения задач.** При проведении исследований были применены методы ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, УФ-*vis*-спектроскопии. Квантово-химические расчеты проводили с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP в валентно-расщепленном базисе 6-31+G(d,p)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Квантово-механические расчеты проведены к.х.н. В.С. Тюриным (ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина)

**Научная новизна:**

- впервые изучена реакционная способность и региоспецифичность малоизученных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов в реакции азосочетания с различными по строению солями арилдиазония и показано, что 2,4,6-тригидрокси-нитробензол образует преимущественно бисазосоединения. Уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле полифенола снижает его реакционную способность в отношении солей арилдиазония приводя к получению только моноазопродукта;

- впервые показано, что увеличение числа гидроксильных групп в молекуле изученных азосоединений с одной стороны способствует улучшению показателей устойчивости окрасок к действию мокрых обработок, с другой - ухудшает показатель устойчивости окраски к действию света. Установлено, что замена метильной на нитрогруппу, а также увеличение количества азогрупп в молекуле азосоединений не приводит к значительному изменению показателей устойчивости окраски к действию мокрых обработок;

- впервые показано, что ярко выраженными галохромными свойствами способны обладать только моно- и бисазосоединения, содержащие OH и NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей. Отмечено, что интервал pH в котором наблюдается изменение окрасок на твердых субстратах, окрашенных исследуемыми азосоединениями, смещается в область более низких значений pH, по сравнению с поведением этих азосоединений в растворе.

- впервые показано, что ярко выраженными сольватохромными свойствами обладают азосоединения, полученные на основе изучаемых фенолов и нитроаминофенолов в качестве диазосоставляющих. Показано, что наибольший вклад в сольватохромизм вносят дипольность/поляризуемость ( $\pi^*$ , SP), протоноакцепторная способность растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями ( $\beta$ ) и кислотность растворителя (SA). Отрицательный знак коэффициентов (s) и (c) для всех изученных красителей указывает на то, что с увеличением дипольности/поляризуемости растворителя ( $\pi^*$ , SP) наблюдается положительный сольватохромизм.

- впервые показано, что ряд синтезированных азосоединений, содержащих в своём строении определенно расположенные комплексообразующие группы, является селективными хемосенсорами по отношению к катионам Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>. Комплексные соединения металлов с лигандами имеют среднюю устойчивость ( $\lg\beta/n = 4,3 - 4,6$ );

- впервые выявлена положительная корреляция данных по острой токсичности водорастворимых полифункциональных азобензолов, полученных с использованием компьютерного прогноза в условиях *in silico* с данными реальных экспериментов в условиях *in vitro*.

**Теоретическая значимость** работы заключается в разработке качественно нового этапа в развитии комплекса исследований, направленных на раскрытие синтетического потенциала малоизученных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов в качестве доступных прекурсоров в схемах фрагментарно-ориентированного дизайна широкой гаммы полифункциональных *push-pull* азохромофоров для различных областей практического применения. Проведена корреляция между строением полученных азосоединений и проявляемыми ими свойствами, выявлен ряд закономерностей реакций, позволяющих выработать

общий алгоритм синтеза новых *push-pull* азокромофоров с комплексом практически ценных свойств.

**Практическая значимость.** В прикладном плане результаты работы создают возможности для развития отечественной потенциальной сырьевой базы для возрождения производства синтетических красителей в РФ, в том числе продуктов, способных заместить на рынке химических реактивов ряд непродуцируемых в настоящее время в РФ импортных аналогов. Разработаны эффективные методики получения, выделены и идентифицированы 36 не описанных ранее азопроизводных малоизученных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов. Показано, что синтезированные азосоединения окрашивают в стандартных условиях текстильные материалы из волокон амфотерного характера в цвета жёлтой, коричневой, красной, фиолетовой гаммы, и обеспечивают при этом хорошую устойчивость окраски к стирке и действию пота. Полученные в работе текстильные и полимерно-пленочные рН-чувствительные датчики можно рассматривать в качестве индикаторных элементов в средствах индивидуальной защиты человека, которые эффективно за короткий промежуток времени позволяют обнаруживать в помещениях рабочей зоны пары кислот и оснований невооруженным глазом. Синтезированные в работе сольватохромные красители можно рассматривать в качестве перспективных зондов для определения параметров сольватирующей среды растворителя. Ряд изученных в работе азосоединений можно использовать в качестве селективных хемосенсоров для обнаружения катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в объектах экологического мониторинга, а также для получения волокнистых поликапроамидных хемосорбционных фильтрующих материалов. Разработанный комплексный подход, сочетающий в себе прогнозирование значений острой токсичности *in silico* и экспериментальных методов *in vitro*, свидетельствует о перспективности его использования для пропедевтической оценки острой токсичности водорастворимых синтетических красителей.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- изучение условий проведения реакции азосочетания ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов с различными по строению солями арилдиазония;
- оценка использования синтезированных азосоединений в качестве азокрасителей для колорирования текстильных материалов из волокон амфотерного характера;
- исследование фотофизических характеристик, синтезированных азосоединений в условиях варьирования природы молекулярного окружения;
- исследование галохромного поведения синтезированных азосоединений в растворе и на текстильном и полимерно-пленочном субстрате;
- выявление закономерностей комплексообразования в ряду структурноподобных азосоединений с ионами ряда металлов;
- комплексная оценка токсичности синтезированных водорастворимых азосоединений, сочетающая в себе, прогнозирование значений острой токсичности *in silico* с использованием программного обеспечения GUSAR (Acute rat toxicity prediction) и экспериментальных методов *in vitro*.

**Апробация и реализация результатов работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных мероприятиях: Межвузовские (с международным

участием) молодёжные научно-технические конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы». (Поиск-2021,2022, 2023), Иваново; Всероссийские научные конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020, 2021, 2022)», Москва; Международный научно-технический симпозиум «Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления» III Международного Косыгинского Форума «Современные задачи инженерных наук», Москва, 2021; Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р. З. Магарила, Тюмень, 2022; Всероссийская научная конференция молодых ученых с международным участием «Инновации молодежной науки», Санкт-Петербург, 2022; Международная научно-техническая конференция «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2022)» Москва, 2022; IX Всероссийская конференция, посвященная 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, 2022; Диплом победителя (диплом I степени) в Международном молодёжном конкурсе научных проектов «Стираем границы», Москва, 2021; Диплом победителя (диплом I степени) в конкурсе научно-исследовательских работ в рамках 26-ой Международной специализированной выставки и Форума «Безопасность и охрана труда» (БИОТ 2022), Москва.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в **20** научных работах, из них **5** работ опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки России, из которых **2** - в международных системах цитирования *Scopus*, **5** статей в прочих научных журналах и **10** работ, опубликованных в материалах научных конференций различного уровня.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 205 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка и 22 таблицы. Список литературы включает 235 библиографических и электронных источника.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В настоящем исследовании ставится задача раскрытия синтетического потенциала малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов в дизайне и синтезе широкой гаммы полифункциональных синтетических *push-pull* азохромофоров. Цель такого исследования - заложить фундаментальные основы разработки методов и методик получения широкой гаммы востребованных и коммерчески привлекательных синтетических красителей для решения народно-хозяйственных задач. Очевидно, что проектирование и направленный синтез новых эффективных, доступных и экономичных азокрасителей, обладающих необходимыми свойствами, требует проведения комплекса исследований с целью выявления взаимосвязи между химическим строением азосоединений и проявляемыми ими свойствами.

## 1. Синтез моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов

В серии работ, проведенных на кафедре органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина в течение последних 20 лет показано, что 2,4,6-тригидрокситолуол (ТГТ) **1**, является высокореакционноспособным субстратом в синтезе моно- и бисазокрасителей и азопигментов, обладающих высокими эксплуатационными, а также фунгицидными и хелатирующими свойствами. При этом впервые было установлено, что ТГТ **1** в зависимости от pH среды и строения солей арилдиазония может образовывать как моно- так и бисазосоединения с высокими выходами.

В связи с изложенным представлялось интересным с теоретической и практической точек зрения изучить реакционную способность малоизученных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов: 2,4,6-тригидрокси-нитробензол (ТГНБ) **2**, 2,6-дигидрокси-нитробензол (ДГНБ) **3**, 2,6-дигидрокситолуол (ДГТ) **4** – структурных аналогов 2,4,6-тригидрокситолуола **1** в реакции азосочетания с рядом различных по строению солей арилдиазония (схема 1). Выбор первичных ароматических аминов в качестве исходных диазокомпонентов в синтезе целевых *push-pull* азохромофоров объясняется их доступностью и способностью сообщать получаемым азосоединениям хелатирующие, галохромные и сольватохромные свойства. Вследствие своего химического строения ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолы **2-4** способны вступать в реакцию азосочетания с различными по строению солями арилдиазония **5а-к**, причем в молекулу может вступать одна или две азогруппы.

В работе впервые установлено что, в отличие от ТГТ **1** (в аналогичных условиях получается моноазопродукт), реакция азосочетания ТГНБ **2** с наиболее активной солью арилдиазония **5а** при соотношении реагентов 1:1 в сильноокислой среде (pH = 1-2) при температуре 0-5 °С по данным хромато-масс-спектрометрии (LC-MS) приводит к получению смеси моно- и бисазосоединений **6а** и **7а** в соотношении 4 : 1, из которой путем перекристаллизации из водного ацетона с выходом 15 % удается выделить моноазосоединение **6а**. С целью увеличения селективности образования моноазопроизводного **6а** реакцию азосочетания проводили в сверхкислой среде (pH ≤ 0) в диапазоне температур от 0°С до -10°С, однако анализ данных LC-MS продукта реакции также выявил наличие смеси моно- и бисазосоединений **6а** и **7а** в соотношении 4 : 1.

В случае использования менее активных солей арилдиазония **5б,в**, реакция азосочетания с ТГНБ **2** при соотношении компонентов 1:1 протекает только при pH = 5 и по данным LC-MS также приводит к образованию трудно разделяемой смеси продуктов моно- и дизамещения **6б,в** и **7б,в** в соотношении 1:1.

В случае взаимодействия ТГНБ **2** с *p*-сульфофенилдиазонием **5г** и 2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилдиазонием **5д** только при pH 7-7,5 нам удалось селективно и с высоким выходами получить моноазопродукты **6г,д**.

Таким образом, проведенные исследования показали, что несмотря на наличие в молекуле ТГНБ **2** электроноакцепторного заместителя реакция азосочетания с различными по электрофильности солями диазония протекает достаточно энергично с образованием



смеси моно- и дизамещения. Варьирование значений pH и температуры не позволяет добиться селективного получения моноазопроизводных ТГНБ **2**.

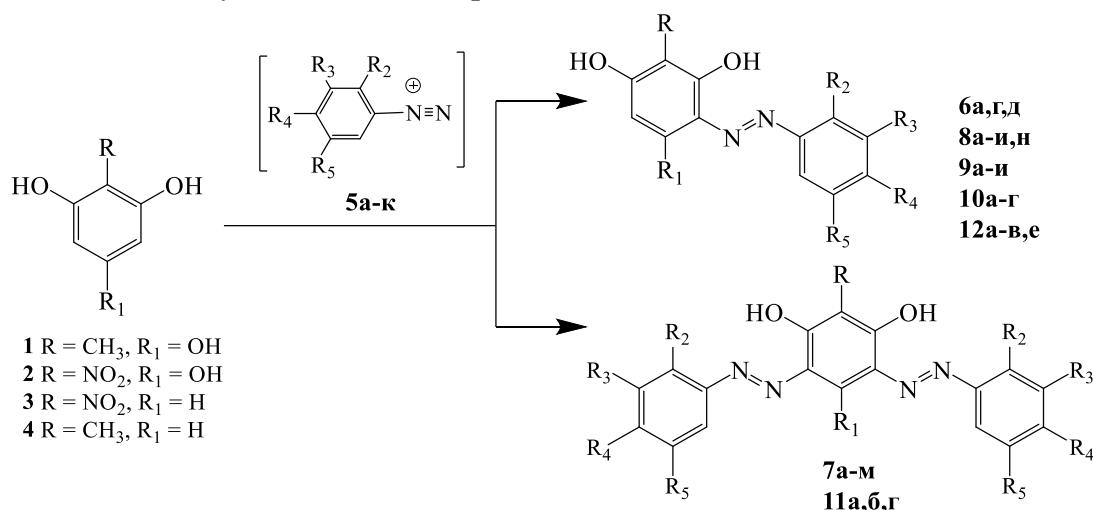


Схема 1

№	Заместители						№	Заместители																																																																								
	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>		R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>																																																																			
<b>6a</b>	NO <sub>2</sub>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>8н</b>	NO <sub>2</sub>	H	OH	H	H	H	SO <sub>3</sub> H																																																																		
<b>6б</b>			H	H	H	H																																																																										
<b>6в</b>			H	H	CH <sub>3</sub>	H									<b>9a</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H																																																												
<b>6г</b>			H	H	SO <sub>3</sub> H	H															<b>9б</b>	H	H	H	H																																																							
<b>6д</b>			OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H																				<b>9в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H																																																		
<b>7a</b>			H	H	NO <sub>2</sub>	H																									<b>9г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H																																													
<b>7б</b>			H	H	H	H																														<b>9д</b>	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H																																								
<b>7в</b>			H	H	CH <sub>3</sub>	H																																			<b>9е</b>	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H																																			
<b>7г</b>			H	H	SO <sub>3</sub> H	H																																								<b>9ж</b>	COOH	H	H	H																														
<b>7д</b>			OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H																																													<b>9з</b>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>																									
<b>7е</b>			H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H																																																		<b>9и</b>	OH	H	NO <sub>2</sub>	H																				
<b>7ж</b>			COOH	H	H	H																																																							<b>10a</b>	CH <sub>3</sub>	OH	H	H															
<b>7з</b>			OH	H	H	NO <sub>2</sub>																																																												<b>10б</b>	H	H	H	H										
<b>7и</b>			OH	H	NO <sub>2</sub>	H																																																																	<b>10в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H					
<b>7к</b>			OH	H	H	H																																																																						<b>10г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H
<b>7л</b>			H	COOH	OH	H																																																																										
<b>7м</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	<b>11б</b>	CH <sub>3</sub>	OH	H	H																																																																							
<b>8a</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H						<b>11г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H																																																																		
<b>8б</b>	H	H	H	H											<b>11и</b>	OH	H	NO <sub>2</sub>	H																																																													
<b>8в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H																<b>12a</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H																																																								
<b>8г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H																					<b>12б</b>	H	H	H	H																																																			
<b>8д</b>	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H																										<b>12в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H																																														
<b>8е</b>	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H																															<b>12е</b>	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H																																									
<b>8ж</b>	COOH	H	H	H																																				<b>12д</b>	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H																																				
<b>8з</b>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>																																									<b>12з</b>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>																															
<b>8и</b>	OH	H	NO <sub>2</sub>	H																																																																												

Вследствие высокой реакционной способности ТГНБ **2** в реакции азосочетания, для селективного получения бисазосоединений, было решено реакцию проводить в одну стадию путем постепенного прибавления к водно-щелочному раствору ТГНБ **2** при 0-5 °С

раствор, содержащий 2-х кратное количество соли арилдиазония **5а-м**, следя за тем, чтобы значение рН реакционной смеси оставалось в диапазоне 7-8.

В работе впервые установлено что, в отличие от ТГНБ **2**, реакция азосочетания ДГНБ **3** даже с наиболее активной солью арилдиазония **5а** протекает только при рН = 7-8 и в независимости от соотношения реагентов (1:1 и 1:2) приводит к получению только моноазосоединения **8а**. Попытки получения бисазосоединений на основе ДГНБ **3** варьированием соотношения реагентов, рН среды и порядка проведения реакции азосочетания не дали положительных результатов.

Синтез моноазосоединений **8а-и,н** проводили в одну стадию путем постепенного прибавления к водно-щелочному раствору ДГНБ **3** при 0-5 °С раствора, содержащего эквивалентное количество соли арилдиазония **5а-и,н** следя за тем, чтобы значение рН реакционной смеси оставалось в диапазоне 7-8.

Таким образом, в работе впервые показано, что уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле нитрополифенола приводит к уменьшению его реакционной способности в отношении солей арилдиазония. В пользу данного факта свидетельствует то обстоятельство, что в изученных нами условиях (рН = 7-8, соотношение реагентов 1:1 и 1:2) п-нитрофенол даже с самой активной солью диазония **5а** не вступает в реакцию азосочетания.

В работе впервые установлено, что реакция азосочетания малоизученного ДГТ **4** с солью арилдиазония **5а** (соотношение реагентов 1:1) протекает как в кислой (рН= 0-1, выход 60%) так и в щелочной среде (рН= 8-9, выход 87%) при температуре 0-5 °С с образованием моноазосоединения **9а**. В случае использования в качестве диазосоставляющих средне- и малоактивных солей диазония **5б-и** реакция азосочетания с ДГТ **4** (соотношение реагентов 1:1) протекает только при рН 8-9 и по данным LC-MS приводит к получению только моноазосоединений **9а-и**. Попытки получения бисазосоединений на основе ДГТ **4** не дали положительных результатов. Таким образом, в отличие от ТГТ **1**, получить бисазосоединения на основе ДГТ **4** в изученных нами условиях не представляется возможным, что говорит о его низкой реакционной способности в реакции азосочетания.

С целью выявления корреляции между строением синтезированных азосоединений и их свойствами (галохромные, сольватохромные, хелатирующие) в работе были синтезированы моно- (**10а,г; 12а-в,д,е,з**) и бисазосоединения (**11а,б,г,и**) по ранее описанным в литературе методикам, при этом моноазосоединения **10б,в** в работе получены впервые.

Молекулярная масса и чистота синтезированных моно- (**6а,г,д; 8а-и,н; 9а-и; 10а-г; 12а-в,д,е,з**) и бисазосоединений (**7а-м; 11а,б,г**) подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все впервые синтезированные азосоединения были охарактеризованы методами ЯМР<sup>1</sup>Н- и УФ-*vis*-спектроскопии.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) синтезированных азосоединений наблюдается интенсивное поглощение в длинноволновой области спектра (374-550 нм), обусловленное π-π\*-переходом хромофорной азогруппы, в отличие от исходных диазо- и азокомпонентов, максимумы поглощения которых лежат в ближней УФ-области спектра.

С использованием ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии было установлено, что впервые синтезированные моноазосоединения **6а,г,д; 8а-и,н; 9а-и; 10б,в** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub> существуют

преимущественно в виде гидразо-таутомера. В спектрах бисазосоединений **7а-м** записанных в ДМСО- $d_6$  наблюдается смесь трех вероятных таутомерных азо- и гидразо-форм (схема 2).

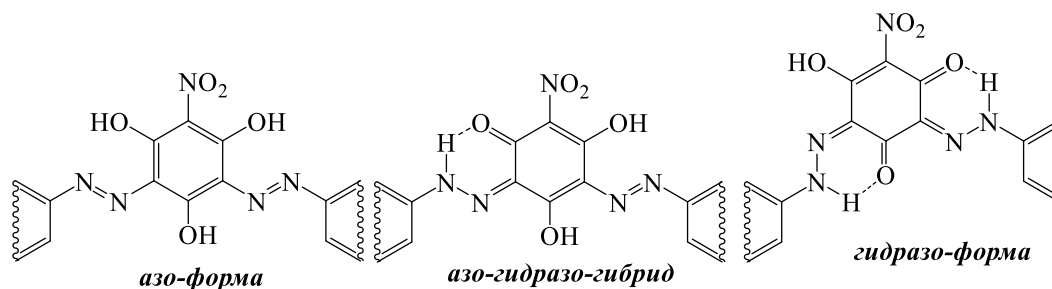


Схема 2

## 2. Исследование возможности использования синтезированных азосоединений для колорирования текстильных материалов.

В соответствии со строением, синтезированные азосоединения были испытаны в качестве кислотных красителей для крашения ткани из поликапроамидного (**6г, 7г, ж, л, 8г, ж, н, 9г, ж, 10г, 11г**) и шерстяного (**7г, ж, л, 8г, ж, 9г, ж, 10г, 11г**) волокна по стандартной методике периодического крашения кислотными красителями. Азосоединения **6а, 7а-в, е, к, м, 8а-в, е, 9а-в, е, 10а-в, 11а, б, 12а-в, е** были испытаны в качестве дисперсных красителей для крашения ткани из поликапроамидного волокна по стандартной методике крашения поликапроамидного волокна дисперсными красителями. Для повышения устойчивости окрасок шерстяной ткани, полученных с помощью азосоединений **7ж, л** и **8ж**, проводили дополнительное хромирование окрашенных образцов.

Наличие у азосоединений **6д, 7д, з, и, 8д, з, и, 9д, з, и, 12д, з, 11и** ярко выраженных галохромных свойств, не позволяет их рассматривать в качестве красителей для колорирования текстильных материалов.

Образцы окрашенной поликапроамидной ткани, имеют желтую (соединения **6г, 7г, м, 8а-г, е, ж, н, 9б-г, е, 12а-в, 10г, 11б, г**), оранжевую (соединения **6а, 7а-в, ж, 9а, ж, 12е, 10б, в, 11а**) и красную (соединения **7е, к, л, 8е, 10а**) окраску. Образцы окрашенной шерстяной ткани, имеют желтую (соединения **8г, 9г, 10г**), оранжевую (соединения **7г, ж, 8ж, 9ж, 11г**) и красную (соединение **7л**) окраску.

Окрашенные образцы были испытаны на устойчивость окраски к действию стирки ГОСТ 9733.4-83, пота ГОСТ 9733.6-83 и света ГОСТ 11279.2-83. Анализ влияния химического строения структурноподобных моно- и бисазопроизводных ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов на устойчивость окрасок полиамидных и шерстяных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям показал, что увеличение количества гидроксильных групп в молекуле азосоединения способствует повышению показателей устойчивости окрасок к действию пота и в незначительной степени к действию стирки. Наибольшую устойчивость окраски обеспечивают азосоединения **6г, 8г, 9г, 10г, 12г**, содержащие в диазосоставляющей сульфогруппу. Установлено, что замена метильной на нитрогруппу, а также увеличение количества азогрупп в молекуле азосоединений не приводит к значительному изменению показателей устойчивости окраски к действию мокрых



Геометрические и энергетические параметры различных таутомеров и конформеров нейтральных и ионизированных молекул были рассчитаны методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-31+G(d,p) в водной среде. Проведенные расчеты показали, что наблюдаемое рН-индуцированное изменение положения характеристических полос поглощения в ЭСП изученных азосоединений можно объяснить обратимым изменением хромофорной структуры в результате протонирования и депротонирования функциональных групп молекулы азосоединения в совокупности с таутомерными азо-гидразо превращениями (рисунок 1).

Синтезированные в работе галохромные азосоединения **6д**, **7д,з,и**, **8д,з,и**, **9д,з,и**, **12д,з** были использованы для получения текстильных и полимерно-пленочных (азосоединения **8з**, **9з** и **12з**) рН-чувствительных колориметрических датчиков, с целью внедрения их в защитную одежду работников химических и других предприятий, которые могут, например, указывать на присутствие паров кислоты или оснований в помещениях рабочей зоны. В связи с работой таких текстильных датчиков в агрессивной среде они должны быть изготовлены из волокон синтетического происхождения, в частности из поликапроамида.

Установлено, что зона перехода окраски на твердом субстрате (поликапроамидная ткань), окрашенным азосоединениями **6д**, **7д,з,и**, **8д,з,и**, **9д,з,и**, **12д,з** смещается в область более низких значений рН по сравнению с поведением этих соединений в растворе. Кроме того, положение максимумов полос поглощения красителя при различных значениях рН на ткани относительно положения этих полос поглощения в растворе претерпевали батохромный сдвиг. Вероятно, эти изменения связаны с различной микроструктурой полимерной волокнистой матрицы и способности функциональных групп красителя ответственных за галохромизм связываться с функциональными группами полимера за счет диполь-дипольных и гидрофобных взаимодействий.

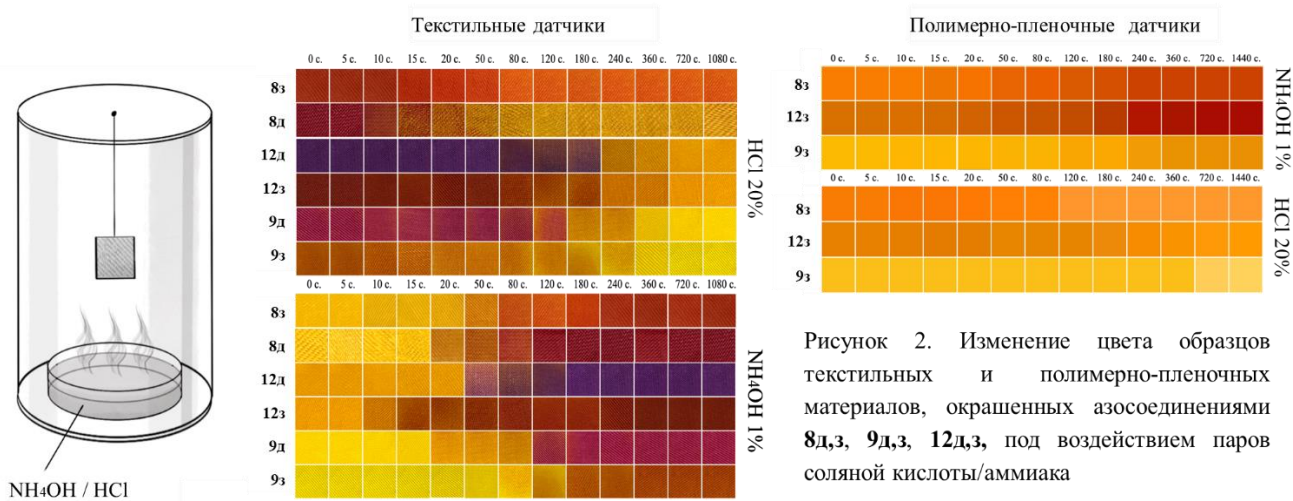


Рисунок 2. Изменение цвета образцов текстильных и полимерно-пленочных материалов, окрашенных азосоединениями **8д,з**, **9д,з**, **12д,з**, под воздействием паров соляной кислоты/аммиака

Возможность обнаружения паров хлороводорода и аммиака изготовленными текстильными и полимерно-пленочными сенсорами с использованием азосоединений **8д,з**, **9д,з** и **12д,з** (азосоединения характеризуются ярко выраженным контрастным изменением цвета от рН) была исследована в экспериментальной камере, содержащей чашку Петри с

5 мл HCl или NH<sub>4</sub>OH (в выбранных концентрациях). Скорость изменения окраски образца, помещенного в камеру, определялась с помощью показателя цветового различия ( $\Delta E$ ) на спектрофотометре Datascolor mod.3880 (рисунок 2).

Показано, что скорость обнаружения паров соляной кислоты и аммиака невооруженным глазом полученными текстильными (1% красителя от массы волокна) и полимерно-пленочными (0,1% красителя от массы полимера) галохромными материалами увеличивается пропорционально степени разбавления растворов, при этом скорость обнаружения паров аммиака выше, чем для паров соляной кислоты. Установлено, что pH-чувствительные сенсоры на текстильной основе обладают более контрастным переходом и коротким временем отклика (от 20 до 360 секунд) на изменение pH среды по сравнению с сенсорами на нетканой основе (от 240 до 1080 секунд). Полученные текстильные и полимерно-пленочные pH-индуцируемые датчики проявляют высокую устойчивость к агрессивным средам, выдерживают более 10 циклов изменений окраски, что говорит о возможности многократного использования таких pH-чувствительных датчиков и перспективности их внедрения в защитную одежду или средства индивидуальной защиты, применяемые на производствах.

#### 4. Исследование сольватохромных свойств моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов.

В работе изучены фотофизические характеристики синтезированных азосоединений в условиях варьирования природы молекулярного окружения методом электронной спектроскопии и выявлено, что ярко выраженный сольватохромизм проявляют азосоединения, содержащие OH и/или NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей (**7з-к**; **8з,и**; **9а,з,и**; **11и**). Замена CH<sub>3</sub> группы на NO<sub>2</sub> группу в дигидроксифенильном ядре азосоединений приводит к батохромному сдвигу характеристической полосы поглощения, а аналогичная замена в тригидроксифенильном ядре – к гипсохромному сдвигу. Увеличение полярности растворителя приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения ( $\pi$ - $\pi^*$ ,  $n$ - $\pi^*$ ), что может быть связано с наличием в их молекулах согласованных поляризующих заместителей с противоположно направленными мезомерными эффектами, которые приводят к сближению нижней вакантной и высшей занятой молекулярной орбитали и, как следствие, к дестабилизации основного и стабилизации возбужденного состояния молекул в более полярном растворителе.

С использованием множественной линейной регрессии, включающей зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\nu_{\max}$ ) от эмпирических параметров растворителей Камлета-Тафта и Каталана установлено, что частоты поглощения соединений **7з-к**, **8з,и**, **9а,з,и**, **11и** в 11 растворителях различной полярности демонстрируют приемлемую корреляцию с физическими параметрами растворителей  $\pi^*$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  и SA, SB, SP, SdP.

Множественные коэффициенты регрессии, полученные из уравнения Камлета-Тафта позволили установить, что в случае азосоединений **7з-к**, **8и** и **11и** наибольший вклад в сольватохромизм вносит протоноакцепторная способность растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями ( $\beta$ ), а для соединений **8з** и **9а,з,и** диполярность/поляризуемость ( $\pi^*$ ) (таблица 1).

Таблица 1 – Множественные коэффициенты корреляции для соединений **7з-к, 8з,и, 9а,з,и, 11и**, полученные из уравнения Камлета-Тафта ( $\tilde{\nu}_{\max} = \nu_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^*$ )

№	S	a	b	$\nu_0$	R <sup>2</sup>	n
<b>7з</b>	-1,13	-1,52	1,90	22,06	0,77	11
<b>7и</b>	-0,15	-0,02	-0,69	21,35	0,71	11
<b>7к</b>	-1,89	-2,13	2,34	21,96	0,76	11
<b>8з</b>	-3,10	0,08	-2,21	26,26	0,24	11
<b>8и</b>	-0,11	0,17	0,45	21,04	0,19	11
<b>9а</b>	-7,25	-1,13	0,26	27,75	0,59	11
<b>9з</b>	-7,22	0,36	0,05	26,60	0,50	11
<b>9и</b>	-1,78	-0,13	-0,17	23,08	0,67	11
<b>11и</b>	-0,63	0,24	-1,66	22,24	0,40	11

R<sup>2</sup> – коэффициент корреляции, n – количество растворителей

В свою очередь, значения коэффициентов регрессии, полученных из уравнения Каталана, показали, что основной вклад в сольватохромизм вносит диполярность/поляризуемость растворителя (SP) для всех исследованных азосоединений. Исключение составляет сольватохромное поведение соединений **7з,к** значительный вклад в сольватохромизм которых вносит кислотность растворителя (SA) (таблица 2). Отрицательный знак коэффициентов (s) и (c) для всех изученных соединений указывает на то, что с увеличением диполярности/поляризуемости растворителя ( $\pi^*$ , SP) наблюдается положительный сольватохромизм (таблица 1,2).

Таблица 2 – Множественные коэффициенты корреляции для соединений **7з-к, 8з,и, 9а,з,и, 11и**, полученные из уравнения Каталана ( $\tilde{\nu}_{\max} = \nu_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP$ )

№	a	b	c	d	$\nu_0$	R <sup>2</sup>	n
<b>7з</b>	-2,32	1,06	-1,41	0,77	22,32	0,88	11
<b>7и</b>	-0,54	-0,70	-1,88	0,03	22,64	0,92	11
<b>7к</b>	-3,21	1,30	-1,86	0,51	22,35	0,84	11
<b>8з</b>	0,11	-0,76	-1,84	-4,15	27,63	0,33	11
<b>8и</b>	-0,19	0,43	-3,44	0,86	22,91	0,60	11
<b>9а</b>	-1,21	2,93	-6,09	-5,44	29,62	0,59	11
<b>9з</b>	1,10	3,07	-6,71	-7,37	30,23	0,58	11
<b>9и</b>	-0,43	0,40	-3,12	-1,25	24,75	0,68	11
<b>11и</b>	-0,07	-1,29	-1,92	-1,22	23,88	0,60	11

Результаты исследования влияния природы сольватирующей среды на спектральные характеристики азосоединений показали, что бисазосоединения **7з-к** демонстрируют высокие значения коэффициентов корреляции ( $R \geq 0,71$ ), что делает их перспективными зондами для определения параметров сольватирующей среды растворителя (таблица 1 и 2).

##### **5. Исследование комплексообразующих свойств некоторых структурноподобных полигидроксиазобензолов на основе ди- и тригидроксиинитро(метил)бензолов.**

В работе с помощью качественного цветометрического метода определена специфичность изученных азосоединений **7з,и, 8з, 9з** к ионам  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  которая определяется структурными особенностями молекулы. Методом спектрофотометрического титрования этанольных растворов азосоединений **7з,и, 8з, 9з** солями металлов,

установлено, что состав комплекса в растворе соответствует соотношению металл : лиганд 1:1 и 1:2 (рисунок 3, таблица 3). Константы образования в пересчете на одну молекулу красителя ( $\lg\beta/n = 4,3 - 4,6$ ) имеют сопоставимые величины и соответствуют комплексным соединениям средней устойчивости.

Таблица 3 – Расчетные составы комплексов азосоединений **7з,и**, **8з**, **9з** с катионами металлов и значения их констант образования

№	$\lambda_{\max}$ , нм	Катион металла	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	Состав комплекса (ML <sub>n</sub> )	$\beta$	$\lg\beta/n$
<b>9з</b>	505	Ni <sup>2+</sup>	468	-37	1:1	$2,07 \cdot 10^4$	4,316
		Co <sup>2+</sup>	475	-30	1:2	$4,05 \cdot 10^8$	4,304
		Mg <sup>2+</sup>	501	-4	1:2	$3,86 \cdot 10^8$	4,293
<b>8з</b>	438	Ni <sup>2+</sup>	496	+58	1:2	$4,07 \cdot 10^8$	4,305
		Co <sup>2+</sup>	485	+47	1:1	$1,98 \cdot 10^4$	4,296
		Mg <sup>2+</sup>	494	+56	1:2	$3,81 \cdot 10^8$	4,290
<b>7з</b>	456	Ni <sup>2+</sup>	528	+71	1:1	$2,01 \cdot 10^4$	4,303
		Co <sup>2+</sup>	533	+77	1:2	$4,02 \cdot 10^8$	4,302
		Mg <sup>2+</sup>	503	+46	1:2	$3,91 \cdot 10^8$	4,296
<b>7и</b>	481	Ni <sup>2+</sup>	557	+76	1:2	$1,70 \cdot 10^9$	4,615
		Co <sup>2+</sup>	556	+75	1:1	$3,02 \cdot 10^4$	4,480
		Mg <sup>2+</sup>	570	+89	1:1	$3,58 \cdot 10^4$	4,554

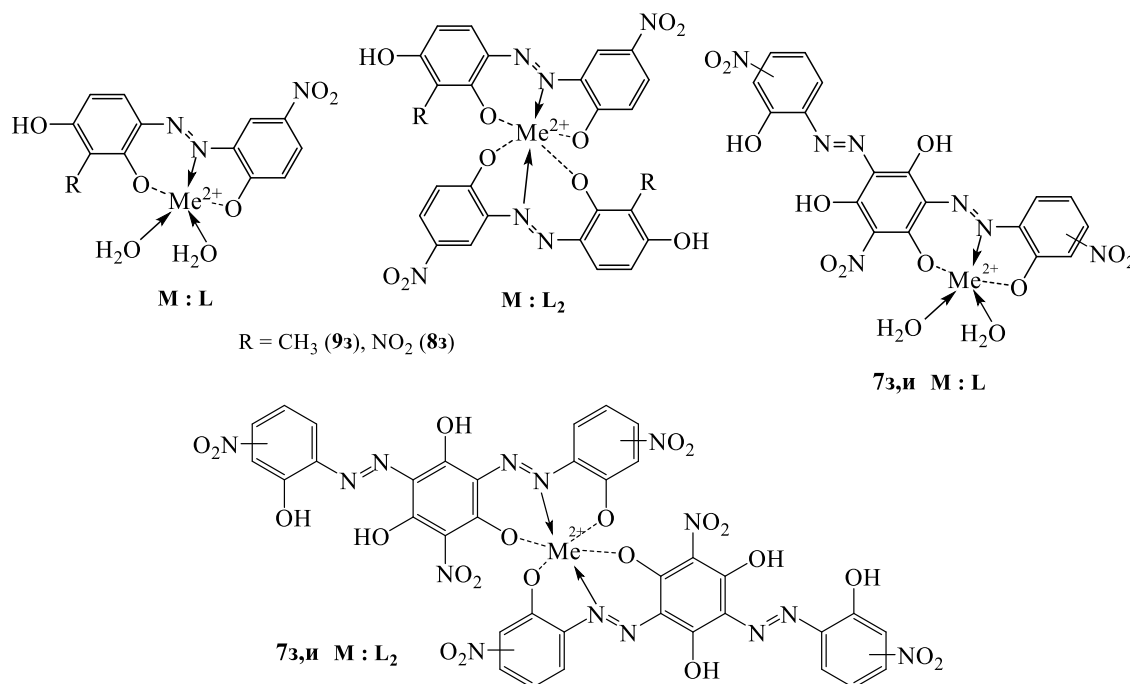


Рисунок 3. Предположительные структуры комплексов азосоединений **7з,и**, **9з** и **8з** с катионами металлов

Методами комплексонометрического титрования и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) было установлено, что текстильные материалы, окрашенные азосоединениями **7з,и**, **8з**, **9з**, проявляют сорбционные свойства в отношении ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Значения сорбционной емкости ( $CE_{Ni}$  50,87 – 66,53 мг/г) и степени извлечения ( $R_{Ni}$  4,33 – 5,67%), полученные методом комплексонометрического титрования увеличиваются в



следующем ряду азосоединений:  $9з \leq 7з < 7и < 8з$ . Значения степени извлечения ионов никеля ( $R_{Ni}$ ) полученные методом ААС, составили: 69% (9з), 70% (7и), 74% (7з), 77% (8з), а для ионов кобальта ( $R_{Co}$ ) соответственно: 81% (7и), 83% (9з), 88% (8з), 89% (7з). Изучение процесса конкурентной сорбции ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  из смеси методом ААС показало, что наибольшую извлекаемость полученные текстильные материалы проявляют к ионам  $Co^{2+}$ . Полученные окрашенные полиамидные текстильные материалы можно рассматривать в качестве сорбентов для группового извлечения ионов некоторых тяжелых металлов из раствора.

## **6. Комплексная оценка токсичности некоторых синтезированных водорастворимых структурноподобных полигидроксиазобензолов методами *in silico* и *in vitro*.**

В работе был осуществлён доэкспериментальный прогноз (*in silico*) уровня острой токсичности серии структурноподобных полигидроксиазобензолов с помощью программного обеспечения GUSAR (*Acute rat toxicity prediction*). Проведенный компьютерный прогноз летальной токсичности, для крыс при четырех методах введения (внутрибрюшинный, внутривенный, пероральный, подкожный) показал их низкую токсичность.

Экспериментальная оценка токсичности (*in vitro*) синтезированных в работе водорастворимых структурноподобных полигидроксиазобензолов (6г,д; 7г,д,ж; 8г,д,ж; 9д,ж; 10г, 12д) проводилась экспресс-методом на приборе экологического контроля «Биотокс-10М» с использованием в качестве тест-объектов препаратов лиофилизированных люминесцентных бактерий серии «Эколюм», а также с помощью клеток меристемы растения *Allium cepa* (*Allium test*). Показано, что в исследованных концентрациях (0.1%, 0.05% и 0.01%), в соответствии с полученными экспериментальными данными о токсичности, изученные азосоединения можно отнести к группе мало- и среднетоксичных соединений.

Впервые показано наличие положительной корреляции данных по острой токсичности изученных азосоединений, полученных с использованием компьютерного прогноза в условиях *in silico* с помощью программного обеспечения GUSAR, с данными реальных экспериментов биотестирования, что позволяет сделать вывод о применимости метода *in silico* для первичной оценки острой токсичности новых или известных азосоединений.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

- Впервые показано, что реакция азосочетания 2,4,6-тригидроксиинитробензола с различными по электрофильности солями арилдиазония эффективно протекает с преимущественным образованием бисазосоединений. Уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле полифенола снижает его реакционную способность в отношении солей арилдиазония, приводя к получению только моноазопродукта;

- Показано, что синтезированные азосоединения способны эффективно окрашивать текстильные материалы из волокон амфотерного характера и обеспечивать хорошие эксплуатационные характеристики окрасок. Выявлена корреляция между показателями устойчивости окрасок текстильных материалов к физико-химическим воздействиям и строением молекул азокрасителей.

- Показано, что ярко выраженный сольватохромизм проявляют только моно- и бисазокрасители, содержащие ОН и NO<sub>2</sub> группы в кольце diazosоставляющей. Показано существование корреляций между нелинейно-оптическими свойствами растворителя и структурой исследуемых соединений, которые могут иметь предсказательный характер.

- Установлено, что ярко выраженными галохромными свойствами как в растворе, так и на текстильном (1% от массы волокна) и полимерно-плёночном субстрате (0,1% от массы полимера) обладают только моно- и бисазокрасители, содержащие ОН и NO<sub>2</sub> группы в кольце diazosоставляющей. Наиболее сильно и в более узком интервале рН меняют цвет азосоединения на основе 2,6-дигидроксинитробензола. Показано, что полученные текстильные и полимерно-плёночные рН-индуцируемые датчики устойчивы к агрессивным средам, выдерживают более 10 циклов изменений окраски, и способны эффективно за короткий промежуток времени обнаруживать пары кислот и аммиака невооруженным глазом, причем скорость обнаружения паров аммиака выше, чем паров хлороводорода.

- Установлено, что комплексные соединения металлов со структурноподобными моно- и бисазосоединениями, полученными на основе о-аминофенолов, имеют среднюю устойчивость ( $\lg\beta \approx 4,4$ ). Установлено, что все текстильные материалы, окрашенные изученными моно- и бисазосоединениями, проявляют сорбционные свойства в отношении ионов никеля и кобальта.

- Применение комплексного подхода оценки токсичности водорастворимых азосоединений, сочетающего в себе, прогнозирование значений острой токсичности *in silico* с использованием программного обеспечения GUSAR (*Acute rat toxicity prediction*) и экспериментальных методов *in vitro* позволяет более точно оценить токсичность изучаемых объектов. Изученные в работе новые водорастворимые азосоединения в исследуемых концентрациях в соответствии с данными о токсичности можно отнести к группе слабо-токсичных соединений, что показывает перспективность их использования в технологиях колорирования текстильных материалов.

### **Публикации, отображающие основное содержание диссертации**

*Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. Meleshenkova V.V., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A., Kuznetsov D.N. Halochromic properties of new nitrophenol-based azochromophores // *Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2023. 114924. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114924.

2. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Караваева Е.Б., Кобраков К.И. Новые азокрасители на основе 2-метилрезорцина для поликапроамидных волокон // *Химическая технология*. 2023. Т. 24. №5. с. 165-170. DOI: 10.31044/1684-5811-2023-24-5-165-170

3. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Оценка влияния химического строения ди- и тригидроксиазобензолов на устойчивость окрасок полиамидных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям // *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т. 74. № 4. с. 48-56. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-48

4. Мелешенкова В.В., Солнышкина М.Я., Переплетчиков К.О., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Комплексная оценка токсичности некоторых структурноподобных

полигидроксиазобензолов методами *in silico* и *in vitro* // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 73. № 2. с. 75-82. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-75

5. Meleshenkova V.V., Shukurov R.O., Kuznetsov D.N. New azo dyes based on 1,3-dihydroxynitrobenzene and 2,4,6-trihydroxynitrobenzene for polycapramide fibers // Fibre Chemistry. 2022. Т. 53. № 6. С. 446-450. DOI: 10.1007/s10692-022-10327-0

*Статьи в прочих изданиях*

6. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н. Текстильные рН-индуцируемые датчики как индикаторные элементы в средствах индивидуальной защиты человека // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2022. № 1. С. 254-257.

7. Мелешенкова В.В., Орляхина М.П. Оценка эффективности использования гибких колориметрических рН-сенсоров на основе азопроизводных 2,6-дигидроксиинитробензола для мониторинга паров хлороводорода и аммиака // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2023. № 1. С. 367-369.

8. Володина Е.В., Шаповалова Н.Ю., Мелешенкова В.В. Новые моноазосоединения на основе 2-метилрезорцина: синтез и колористические свойства // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2022. № 1. С. 298-300.

9. Орляхина М.П., Мелешенкова В.В. Разработка рН-чувствительных текстильных сенсоров на основе азопроизводных 2,6-дигидроксиинитробензола // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2022. № 1. С. 348-350.

10. Иванова А.А., Шукуров Р.О., Мелешенкова В.В. Синтез, колористические и галохромные свойства азосоединений на основе нитрофенолов // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 311-312.

*Публикации в сборниках конференций*

11. Мелешенкова В.В., Армянова М.В., Кузнецов Д.Н. Сольватохромные свойства *push-pull* азохромофоров на основе оригинальных полифенолов // В сборнике: Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Сборник материалов IX Всероссийской конференции, посвященной 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Чебоксары, 2022. С. 215-216.

12. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н. Сорбционные и колористические свойства новых бисазопроизводных 2,4,6-тригидроксиинитробензола // В сборнике: Материалы Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила. Тюмень, 2022. С. 168-169.

13. Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н. Азокрасители на основе оригинальных полифенолов для тканей из натуральных и синтетических волокон // В сборнике: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2022). Сборник материалов Международной научно-технической конференции. Москва, 2022. С. 180-184.

14. Шукуров Р.О., Армянова М.В., Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Омонкулов Д.Э. Определение практических областей применения азосоединений на основе оригинальных нитрофенолов // В сборнике: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022). Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Москва, 2022. С. 268-271.

15. Мелешенкова В.В., Солнышкина М.Я., Переpletчиков К.О., Кузнецов Д.Н. Оценка токсичности новых полигидроксиазобензолов методами *in vitro* и *in silico* // В книге: Инновации молодежной науки. тезисы докладов всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. Санкт-Петербург, 2022. С. 31-32.

16. Мелешенкова В.В., Шукуров Р.О. Новые гибкие рН-чувствительные сенсорные системы на основе азопроизводных 2,4,6-тригидроксиинитробензола // В сборнике: Международный молодёжный конкурс научных проектов «Стираем границы». Сборник материалов Международного молодёжного конкурса научных проектов. Москва, 2021. С. 196-200.

17. Мелешенкова В.В., Иванова А.А., Кузнецов Д.Н. Синтез и исследование галохромных свойств азосоединений, содержащих фрагмент 2,4,6-тригидроксиинитробензола // В сборнике: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности. Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Москва, 2021. С. 198-200.

18. Мелешенкова В.В., Шукуров Р.О., Кузнецов Д.Н. Синтез и исследование свойств новых моноазосоединений содержащих фрагмент 2-нитрорезорцина // В сборнике: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности. Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Москва, 2021. С. 286-289.

19. Мелешенкова В.В., Шукуров Р.О., Кузнецов Д.Н. Синтез и исследование свойств новых азокрасителей для синтетических волокон на основе продуктов химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (тротил) // В сборнике: Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума; III Международного Косыгинского Форума. Москва, 2021. С. 164-167.

20. Мелешенкова В.В., Шукуров Р.О., Кузнецов Д.Н. Синтез и исследование свойств новых бисазосоединений, содержащих фрагмент нитрофлороглуцина // В сборнике: Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020). Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием, посвященной Юбилейному году в ФГБОУ ВО "РГУ им. А.Н. Косыгина". 2020. С. 198-201.