

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Кузнецов Дмитрий Николаевич

Москва – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ХЕМОСЕНСОРНЫЕ, СОЛЬВАТО- И ГАЛОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ.....	12
1.1 Азокрасители в качестве хемосенсоров на различные аналиты.....	12
1.2 Азокрасители с сольватохромными свойствами.....	37
1.3 Азокрасители с галохромными свойствами.....	63
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	81
2.1 Синтез моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси- нитро(метил)бензолов.....	81
2.2 Исследование возможности использования синтезированных азосоединений для колорирования текстильных материалов.....	102
2.3 Исследование галохромных свойств моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов.....	106
2.4 Исследование сольватохромных свойств моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов.....	134
2.5 Исследование комплексообразующих свойств некоторых новых структурноподобных полигидроксиазобензолов на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов.....	142
2.6 Комплексная оценка токсичности некоторых синтезированных водорастворимых структурноподобных полигидроксиазобензолов методами <i>in silico</i> и <i>in vitro</i> .....	153
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	184
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	185

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [1]. Уникальные свойства *push-pull* азохромофоров, такие как цвет, гиперполяризуемость, дипольный характер и необычное линейное и нелинейное оптическое поведение, 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 [2,3].

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 [4,5]. В ряду азокрасителей найдены соединения, проявляющие антибактериальные, противовирусные и цитотоксические свойства [6]. 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 [7-11].

В условиях глобальных вызовов, с которыми сталкивается Россия в последние годы, и необходимости решения проблем импортозамещения в контексте обеспечения технологической и экономической безопасности страны остро назрел вопрос о возрождении промышленного производства синтетических красителей в РФ. Рассматривая перспективы возрождения производства красителей в РФ следует прежде всего оценить наличие необходимых исходных и вспомогательных соединений и полупродуктов, а также возможные объемы их производства.

В настоящее время Министерством промышленности и торговли РФ разработана и находится на утверждении комплексная программа развития производства химического сырья, материалов и оборудования для легкой промышленности до 2030 года. Данная комплексная программа подготовлена с учетом национальных целей и стратегических задач, определенных Указом Президента Российской Федерации от 21.10.2022 № 763 «О Координационном совете при Правительстве Российской Федерации по обеспечению потребностей Вооруженных Сил Российской Федерации, других войск, воинских формирований и органов» и определяет комплексный подход Российской Федерации к развитию легкой промышленности, в том числе в целях обеспечения вещевым имуществом ФОИВ «силового блока», а также задачи государственной политики на среднесрочную и долгосрочную перспективы.

В настоящее время в Российской Федерации, в рамках президентской программы по диверсификации производства высокотехнологичной продукции гражданского и/или двойного назначения, разработаны технологически и экологически приемлемые способы получения 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцина) и флороглуцина, что делает их реально доступным и дешевыми полупродуктами [12,13].

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 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 получение

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 областей 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 тригидроксиинитро(метил)бензолов в реакции азосочетания. При этом в серии работ, проведенных на кафедре органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина в течение последних 20 лет показано, что 2,4,6-тригидроксиитолуол (метилфлороглуцина), является высокорекционноспособным субстратом в синтезе моно- и бисазокрасителей, а также азопигментов, обладающих высокими эксплуатационными, а также фунгицидными и хелатирующими свойствами [14-17]. При этом впервые было показано, что метилфлороглуцин в зависимости от pH среды и строения солей арилдиазония может образовывать как моно- так и бисазосоединения с высокими выходами [18].

**Целью работы является** разработка препаративно удобных, селективных методов синтеза неописанных ранее *push-pull* азохромофоров на основе ди- и тригидроксиинитро(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 тригидроксиинитро(метил)бензолов с различными по строению солями арилдиазония приводящей к получению неописанных ранее *push-pull* азохромофоров;
- установлены структуры синтезированных азосоединений 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 включающую зависимость частоты максимума полосы поглощения азокрасителя 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 красителями в отношении некоторых ионов металлов;

- проведена комплексная оценка токсичности синтезированных 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*.

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.

#### **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 азосоединения в растворе.

- впервые показано что ярко выраженными сольватохромными свойствами обладают азокрасители, полученные на основе изучаемых фенолов и нитроаминофенолов в качестве диазоставляющих. Показано, что наибольший вклад в сольватохромизм вносят диполярность/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 диполярности/поляризуемости растворителя ( $\pi^*$ , SP) наблюдается положительный сольватохромизм.

- впервые показано, что ряд синтезированных азосоединений содержащие в своём строении определенно расположенные комплексообразующие группы являются 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 тригидроксинитро(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* азохромофоров 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 непроизводящихся в настоящее время в РФ импортных аналогов. Разработаны эффективные методики получения, выделены и идентифицированы 36 не описанных ранее азопроизводных малоизученных ди- и тригидроксинитро(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 никеля (II), магния (II) и кобальта (II) 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* свидетельствуют о перспективности его использования для оценки острой токсичности водорастворимых синтетических красителей.

**Методы исследования.** При проведении исследований были применены методы ЯМР 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).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- изучение условий проведения реакции азосочетания ди- и тригидроксиинитро(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-плёночном субстрате;
- выявление закономерностей комплексообразования в ряду структурноподобных азосоединений с ионами ряда металлов;
- комплексная оценка токсичности синтезированных 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*.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований** обеспечивается сходимостью результатов, полученных с помощью экспериментальных и теоретических подходов, использованием современных методов ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии и квантово-химических расчётов. Сформулированные в работе выводы подкреплены убедительными фактическими данными, наглядно представленными в таблицах и рисунках.

**Апробация 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, посвященной 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.** По своей структуре диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, общих выводов по работе, списка литературы. Работа изложена на 205 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка, 22 таблицы. Список литературы включает 235 библиографических и электронных источников.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ХЕМОСЕНСОРНЫЕ, СОЛЬВАТО- И ГАЛОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Минуло более 150 лет с тех пор, как П. Грисс открыл диазореакцию, которую по праву можно считать первым шагом в развитии химии обширного класса азокрасителей. За более чем полуторавековую историю развития азокрасители нашли широкое применение не только в качестве красителей для колорирования изделий текстильной и легкой промышленности [19,20], но и в качестве хемосенсоров на различные аналиты [21-24], активных компонентов в нелинейной оптике [25], солнечной энергетике [26], оптических устройствах хранения данных [27], ЖК-дисплеях [28]. Гетарилазосоединения являются перспективным классом биологически активных веществ, проявляющих антибактериальную, противоопухолевую, противовоспалительную, антиоксидантную, противовирусную и фунгицидную активности [29]. Такой высокий интерес к азокрасителям в первую очередь обусловлен большим разнообразием возможных диазо- и азокомпонентов, используемых для их получения, что позволяет проектировать синтез огромного числа азокрасителей широкой колористической гаммы, обладающих комплексом практически важных свойств.

Синтез и исследование свойств азосоединений достаточно широко освещены в литературе, однако они имеют несистематическую направленность. В связи с этим, представленный литературный обзор, в рамках выполнения диссертационного исследования призван обобщить и систематизировать литературные данные по изучению хемосенсорных, сольва-то- и галохромных свойств азокрасителей за последние 20 лет.

### *1.1 Азокрасители в качестве хемосенсоров на различные аналиты*

Хемосенсоры – это сложные органические молекулы, при взаимодействии которых с ионом или молекулой вещества происходит образование комплексов «хемосенсор-аналит», что приводит к изменению измеряемого аналитического сигнала (цвета или флуоресценции) [30]. Хемосенсоры позволяют осуществлять

экспресс-мониторинг жизненно важных или, наоборот, токсичных для живых организмов катионов и анионов в различных субстратах [31,32]. Применение хемосенсоров в аналитической химии позволяет в ряде случаев отказаться от дорогостоящих малотранспортабельных атомно-абсорбционных, атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров [33-35]. Определение ионов или молекул в окружающей среде с помощью фотоколориметрических или флуориметрических хемосенсоров относится к перспективным методам качественного и количественного анализа в аналитической химии.

Как правило, хемосенсор состоит из трех составных частей: рецепторной части, ответственной за селективное связывание аналита (ион или молекула), фотоактивной части, ответственной за появление измеряемого аналитического сигнала (цвет или флуоресценция) вследствие изменения фотофизических свойств, и «спейсера» благодаря гибкости которого происходит модификация геометрии системы и настройка взаимодействия между рецептором и фотоактивным блоком (рисунок 1).

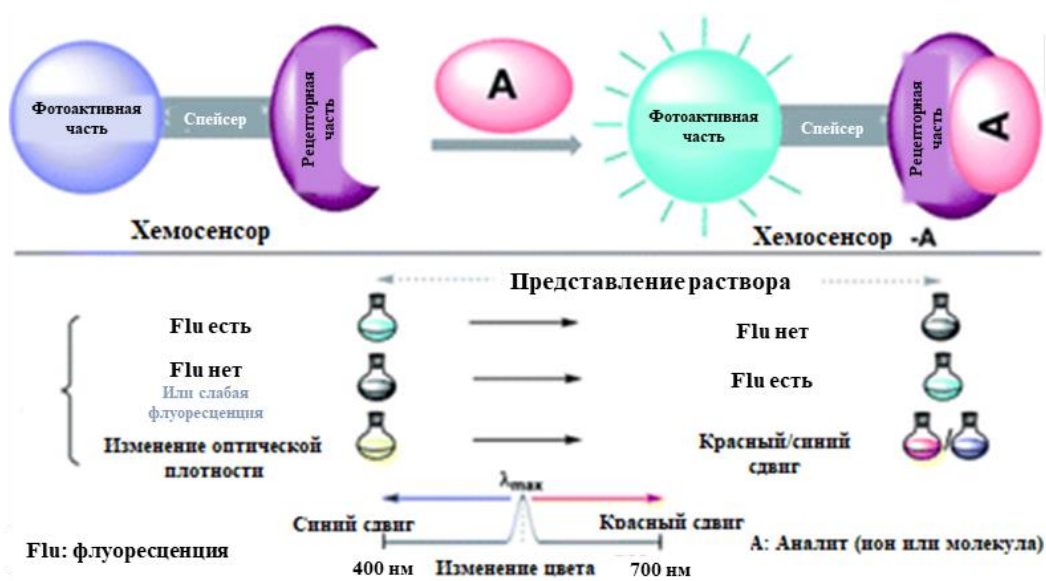


Рисунок 1. Схематическая конструкция оптического хемосенсора [36]

В литературе имеется ряд исчерпывающих обзоров, посвящённых вопросам использования органических соединений в качестве хемосенсоров для количественного определения ионов в различных средах [37-43], однако азосоединения в них упоминаются лишь вскользь или вообще не рассматриваются.

В связи с чем в данном разделе литературного обзора приведем описание работ, направленных на создание высокоселективных и чувствительных аналитических азохемосенсоров на различные ионы.

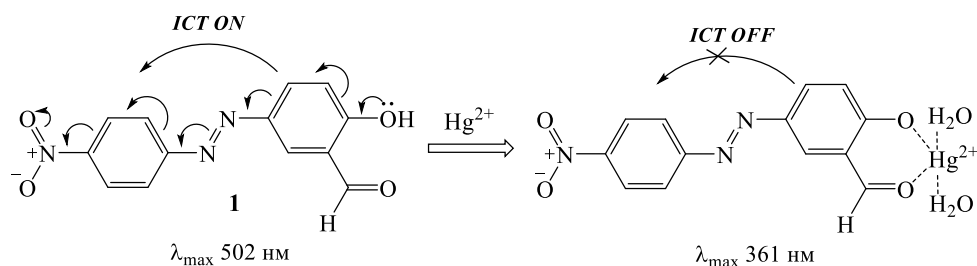
Разработка эффективных и селективных методов обнаружения различных ионов токсичных металлов в воде и почве находятся в центре внимания исследователей в течение последних нескольких десятилетий в связи с быстрой индустриализацией, урбанизацией и ростом населения земного шара, а также развитием химико-технологических процессов переработки минерального сырья [44].

Арил(гетарил)азокрасители, содержащие в своей структуре комплексообразующие группы и гетероциклические атомы азота и серы, способны образовывать с трех- и двухвалентными катионами металлов, имеющих вакантные d- и f-орбитали, пяти- или шестичленные внутрикомплексные циклы, что сопровождается изменением электронного состояния органической молекулы красителя [45].

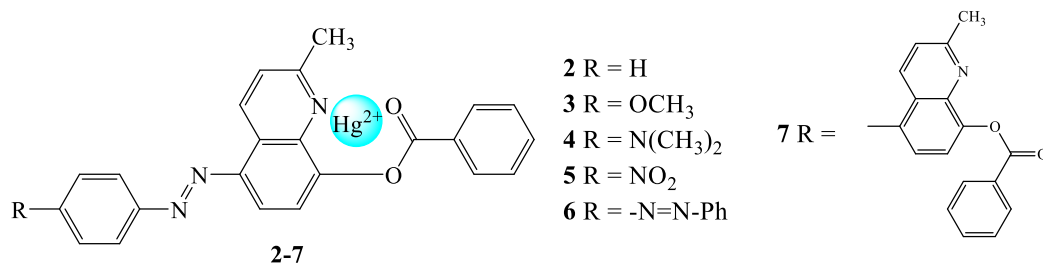
Среди всех ионов тяжелых металлов значительное внимание уделяется иону  $\text{Hg}^{2+}$  в связи с высокой его токсичностью и способностью биоаккумулироваться в виде метилртути в организмах морских животных и млекопитающих и передаваться по пищевой цепи человеку [46, 47]. Попадая в организм человека метилртуть вследствие высокой способности проникать через гематоэнцефалический барьер, приводит к поражению клеток головного мозга, нервной системы и почек [48]. Учитывая эти факторы в последнее время были активизированы усилия по поиску новых высокочувствительных и селективных хемосенсоров для обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в различных источниках [49, 50].

В работе [51] синтезирована молекула 2-гидрокси-5-(4-нитрофенилазо)бензальдегида **1** и показана ее высокая хемоселективность в отношении ионов  $\text{Hg}^{2+}$  (предел обнаружения 6 мкМ). Комплексообразование между лигандом **1** и катионом ртути  $\text{Hg}^{2+}$  в стехиометрическом соотношении 1:1 приводит к существенному гипсохромному сдвигу  $\pi$ - $\pi^*$  полосы поглощения на 140 нм, в следствии нарушения внутримолекулярного переноса заряда с

электронодонорной гидроксильной группы на электроноакцепторную нитрогруппу.

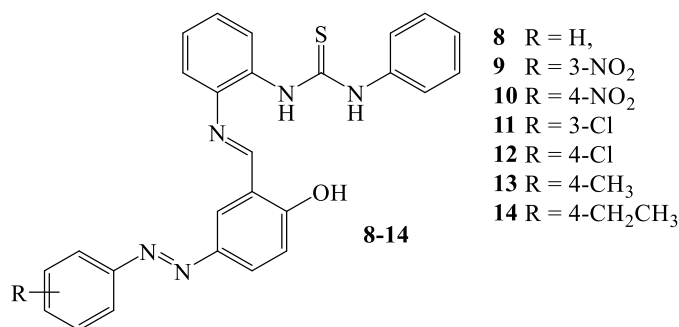


В литературе имеется ряд работ, в которых изучаются хемосенсорные свойства азосоединений содержащих фрагмент 8-гидроксихинолина. Так в работе [52] приведены результаты исследования, показывающие возможность применения азосоединений **2-7** в качестве селективных хемосенсоров для обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$ . Показано, что максимум полосы поглощения азосоединений, содержащих в своем строении электронодонорные группы, при комплексообразовании с ионом  $\text{Hg}^{2+}$  претерпевает батохромный сдвиг, а в случае наличия электроноакцепторных заместителей – гипсохромный сдвиг. Методом ЯМР<sup>1</sup>H показано, что изменение окраски ацетонитрильного раствора азосоединения **4** от желтой до красной при добавлении ионов  $\text{Hg}^{2+}$  вызвано комплексообразованием протекающим с участием хинолинового атома азота и кислорода карбонильной группы.

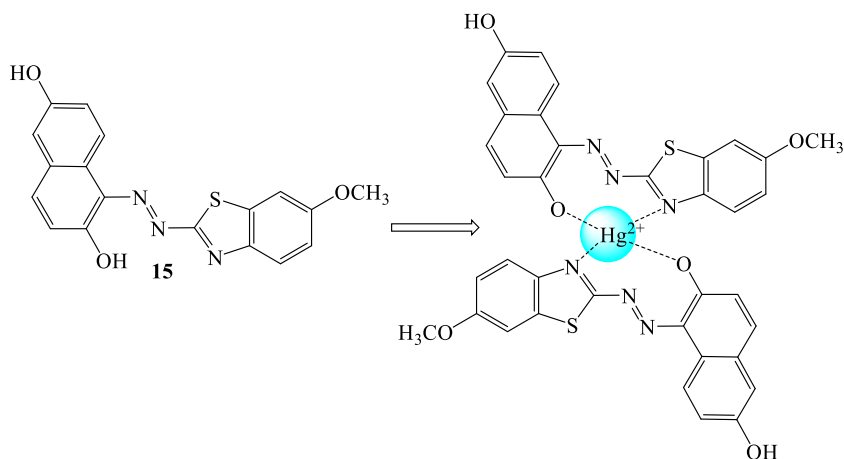


Изученные в работе [53] азосоединения **8-14** показали высокую чувствительность и селективность обнаружения  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$  в водных растворах диметилсульфоксида. Предел обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$  в случае азосоединения **10** составил 4,89 мкМ и 2,23 мкМ соответственно. Методом ЯМР <sup>1</sup>H титрования показано, что изменение окраски раствора от желтого до бесцветного в случае иона  $\text{Hg}^{2+}$  и от желтого до красного для аниона  $\text{CN}^-$  вызвано азо-гидразонной таутомерией. Также показано, что стехиометрическое соотношение

соединения **10** с ионами  $\text{Hg}^{2+}$  составляет 1:1, а с цианид-анионом  $\text{CN}^-$  1:2 соответственно.



В работе [54] был синтезирован и изучен в качестве хемосенсора для селективного обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в воде бензотиазольный азокраситель **15**. Показано, что взаимодействие азосоединения **15** с ионами  $\text{Hg}^{2+}$  происходит в стехиометрическом соотношении 2:1 и приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения с 540 нм до 585 нм (с розового до синего цвета), а также появлению флуоресценции при 425 нм. Предел обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в воде составляет 9,45 нМ, что соответствует максимально допустимой концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в питьевой воде, установленной ВОЗ.



В работе [55] синтезирован новый селективный хемосенсор **16**, содержащий фрагмент тиadiaзола, для обнаружения ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Показано, что добавление ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  к раствору лиганда **16** в ацетонитриле приводит к изменению окраски исходного раствора с желтой до пурпурной в случае ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и с желтой до красной в случае ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рисунок 2). Батохромное смещение полосы поглощения лиганда **16** связано с образованием внутрикомплексных соединений состава 2:1 в случае ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и 1:1 для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .



Комплексообразование ионов  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с лигандом, скорее всего, протекает с участием атома серы тиadiaзольного фрагмента и атома азота азогруппы, о чем свидетельствует сдвиг сигнала протона ( $\text{C}_5\text{-H}$ ) тиadiaзолильного фрагмента в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре.

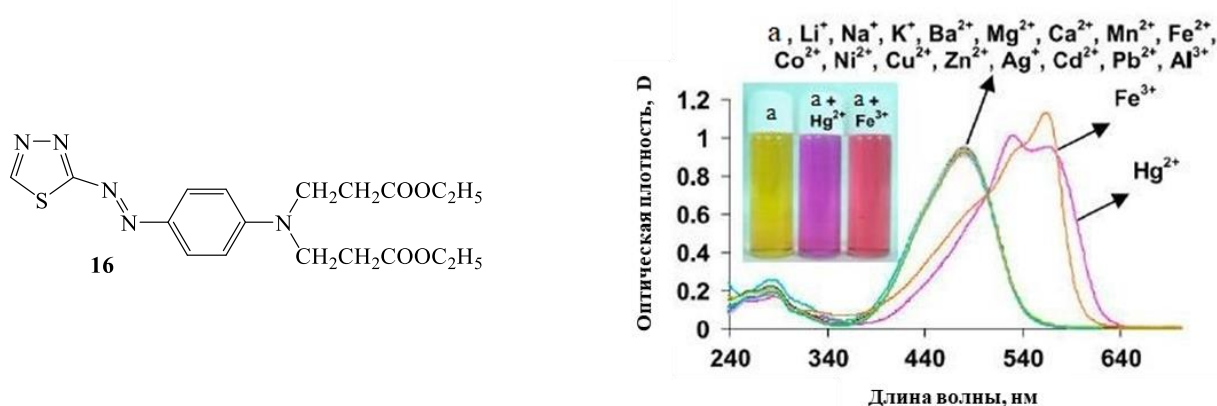
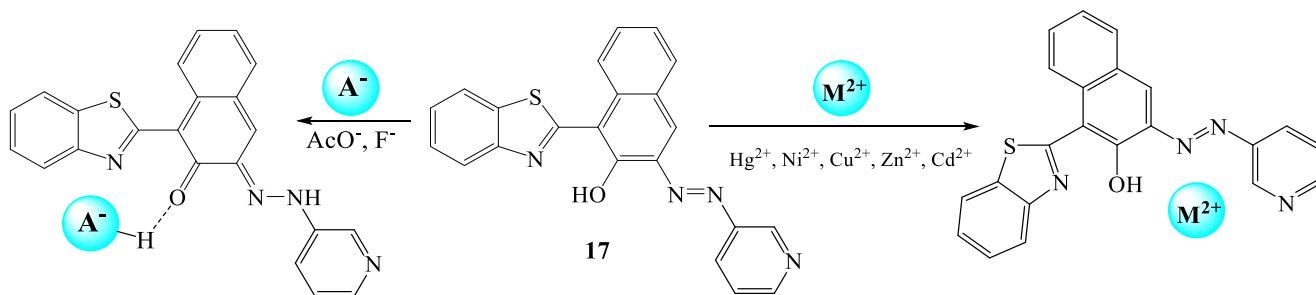


Рисунок 2. Спектры комплексометрического титрования азосоединения **16** с различными катионами металлов

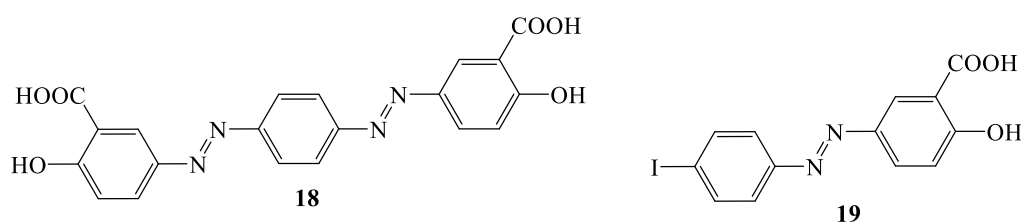
Авторами работы [56] синтезирован колориметрический хемосенсор **17** для селективного обнаружения ацетат и фторид анионов, а также некоторых ионов тяжелых металлов ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Показано, что батохромный сдвиг полосы поглощения хемосенсора **17** в растворе ацетонитрила при добавлении ацетат и фторид ионов связано с азо-гидразонной таутомерией являющейся следствием депротонирования гидроксильной группы. Взаимодействие иона  $\text{Hg}^{2+}$  с комплексообразующими группами хемосенсора **17** приводит к уменьшению энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода и, следовательно, к появлению новой длинноволновой полосы поглощения с максимумом при 610 нм.



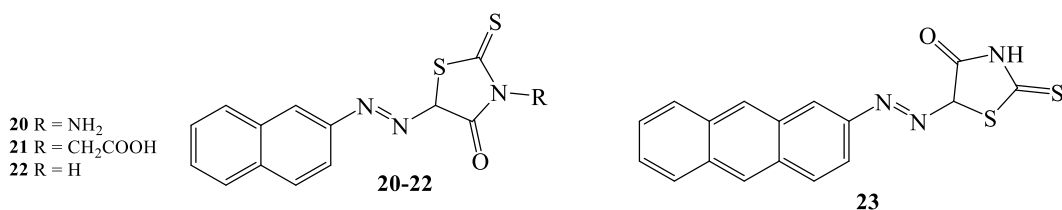
Ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и меди  $\text{Cu}^{2+}$  являются одними из важнейших незаменимых микроэлементов, участвующих в различных биохимических

процессах, протекающих в организме человека, дефицит или избыток которых вызывает ряд патологических процессов [57-67]. Кроме того, они являются важнейшими антропогенными загрязнителями окружающей среды в следствии широкого использования солей этих металлов в промышленности и сельском хозяйстве [68]. В связи с чем работы по дизайну и синтезу новых эффективных хемосенсоров для селективного обнаружения выше обозначенных ионов в окружающей среде и в организме человека в последние годы вызывают все больший интерес [69-73].

Изученные в работе [74] азосоединения **18,19** показали высокую хемоселективность в отношении ионов  $Zn^{2+}$ , что позволяет рассматривать их в качестве флуоресцентных хемосенсоров для определения ионов  $Zn^{2+}$  в клетках различных организмов. Предел обнаружения ионов  $Zn^{2+}$  составил  $6.73 \times 10^{-6}$  М (для соединения **18**) и  $5.07 \times 10^{-6}$  М (для соединения **19**).

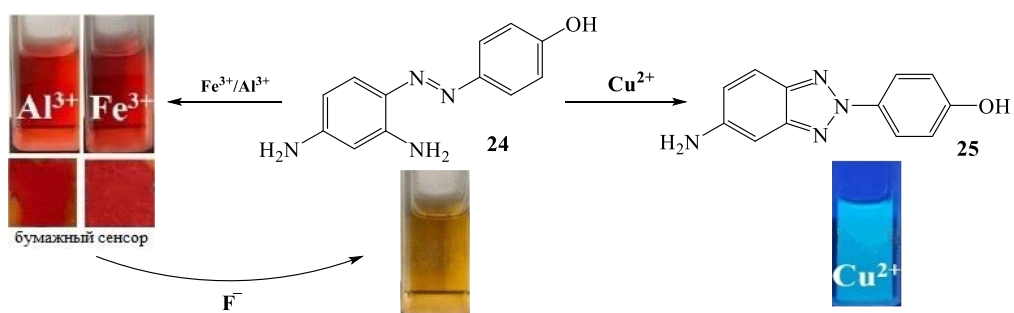


В работах турецких ученых [75, 76] предложен синтез азосоединений **20-23** в качестве перспективных хемоселективных сенсоров для обнаружения ионов  $Fe^{3+}$ . Показано, что среди всех синтезированных азосоединений, соединения **22** и **23** проявили высокую хемоселективность к ионам  $Fe^{3+}$  с пределом обнаружения 5,14 мкМ и 7,05 мкМ соответственно. Взаимодействие азосоединений **22** и **23** с ином  $Fe^{3+}$  приводит к образованию комплексных соединений состава 1:2 с константой устойчивости  $4,63 \times 10^8$  М<sup>-1</sup> и  $5.35 \times 10^8$  М<sup>-1</sup> соответственно.

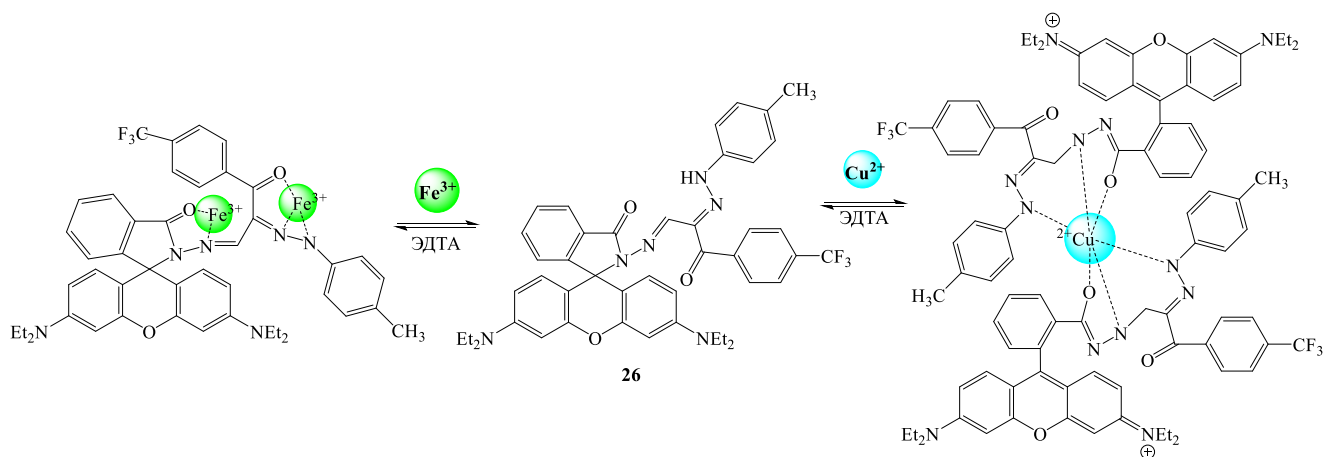


Авторами работы [77] синтезирован 4'-гидрокси-2,4-диаминоазобензол **24** и изучен в качестве хемосенсора для обнаружения ионов  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $F^-$ . При

добавлении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  к раствору азосоединения **24** в молярном соотношении 1:1 цвет быстро изменяется с желтого на светло-фиолетовый, что было вызвано уменьшением энергии  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода и появлением новой длинноволновой полосы поглощения при 489 нм. Добавление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к раствору азосоединения **24** приводит к обесцвечиванию раствора в течении 10 минут, и появлению сильной флуоресценции при 460 нм, что является следствием протекания процесса окисления, приводящего к образованию бензтриазола **25**. Предел обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составил 0,959 мкМ, ионов  $\text{Al}^{3+}$  2,36 мкМ, ионов  $\text{Fe}^{3+}$  2,68 мкМ.

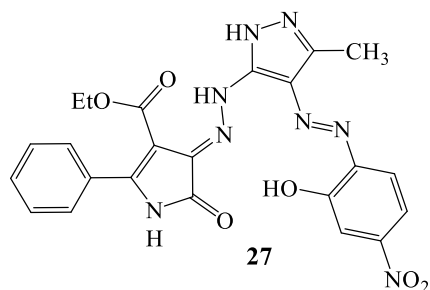


В работе [78] синтезирован новый селективный и обратимый хемосенсор **26** для селективного обнаружения ионов металлов. Исследованы оптические свойства хемосенсора **26** в растворе ДМСО: $\text{H}_2\text{O}$  (4:1, об./об.) в присутствии различных ионов металлов, и показано, что высокая селективность и чувствительность проявляется только к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с пределом обнаружения 1,04 мкМ ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и 0,91 мкМ ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

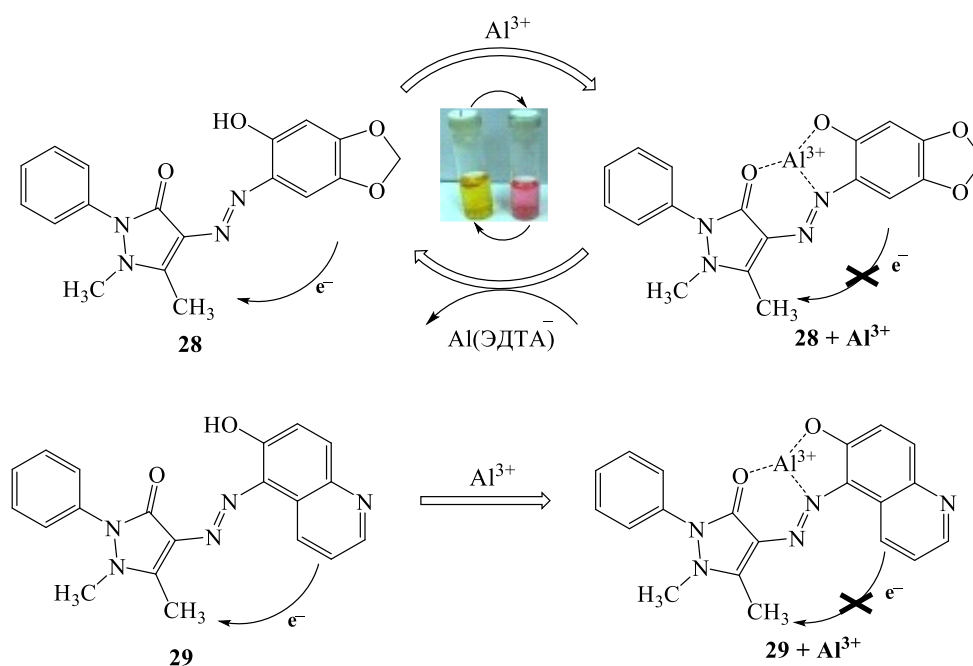


Авторами работы [79] предложена схема синтеза высокоселективного хемосенсора **27** для обнаружения ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Взаимодействие синтезированного азосоединения с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  при pH 7 приводит к

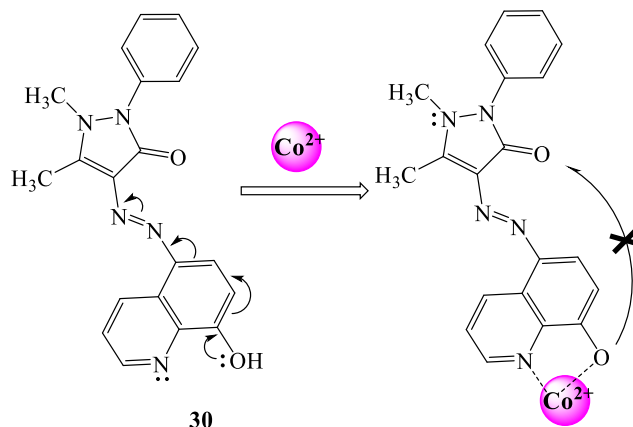
изменению окраски с красной на фиолетовую, оливковую и зеленую соответственно. Понижение pH до 5 делает хемосенсор чувствительным только к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Предел обнаружения для  $\text{Cu}^{2+} = 0,59$  мкМ,  $\text{Zn}^{2+} = 0,98$  мкМ,  $\text{Co}^{2+} = 0,61$  мкМ.



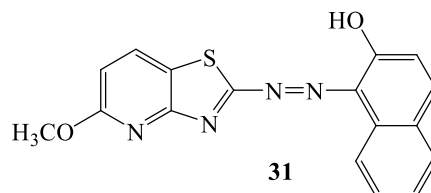
В серии работ индийских ученых [80, 81] синтезированы и изучены азосоединения на основе 4-аминоантипирина **28-30** представляющие интерес в качестве потенциальных флуоресцентных хемосенсоров для обнаружения ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Показано, что флуоресцентные хемосенсоры **28**, **29** проявляют высокую селективность и чувствительность только в отношении ионов  $\text{Al}^{3+}$  с пределом обнаружения в растворе метанол : вода (1:1, об./об., при pH = 7,2)  $3,55 \times 10^{-7}$  М (**28**) и  $1 \times 10^{-8}$  М (**29**). В присутствии ионов  $\text{Al}^{3+}$  изучаемые азохемосенсоры **28**, **29** образуют комплексы состава 1:1 и проявляют выраженную флуоресценцию вследствие ингибирования фотоиндуцированного переноса электронов в молекуле.



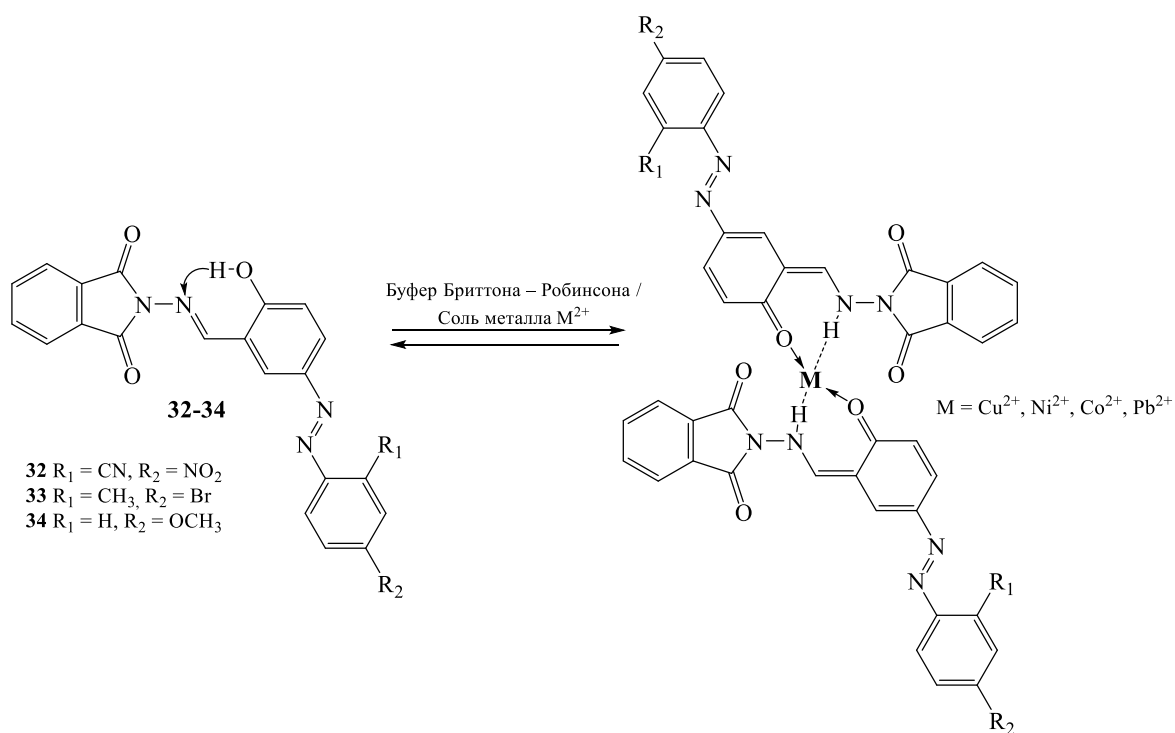
В случае азосоединения **30** выраженная флуоресценция наблюдается только в присутствии ионов  $\text{Co}^{2+}$ , что вероятно связано с явлением внутримолекулярного переноса заряда. Предел обнаружения кобальта в растворе метанол : вода (1:1, об./об., при pH = 7,2) составил  $9,1 \times 10^{-8}$  М.



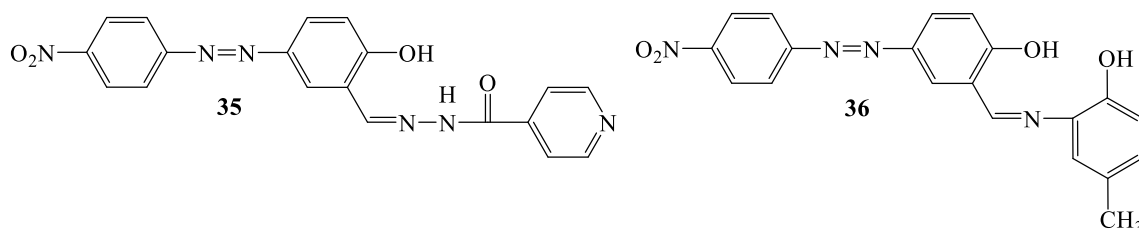
В статье [82] индийских ученых показано, что азокраситель **31** проявляет высокую селективность и чувствительность к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ . Следует отметить, что процесс комплексообразования с ионами  $\text{Sn}^{2+}$  сопровождается гипсохромным сдвигом характеристической полосы поглощения на 10 нм, а в случае ионов  $\text{Cu}^{2+}$  bathochромным сдвигом на 100 нм. Предел обнаружения  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  в метанольном растворе составляет 2,1 нМ и 3,6 нМ соответственно.



В работе [83] приводятся спектральные и электрохимические характеристики трех N-фталиимидных азоазометиновых красителей **32-34**, а также их металлокомплексных соединений состава 1:2 с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Установлено, что азокраситель **34** при использовании вольтамперометрического метода анализа обладает наибольшим электрохимическим откликом при связывании с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и может быть успешно использован при анализе ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в речных водах в диапазоне концентраций  $3,7 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-6}$  М.

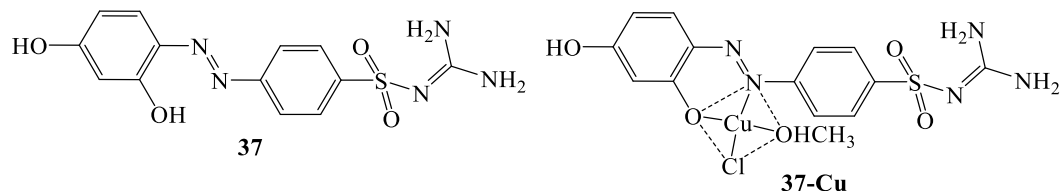


В работе [84] приводятся данные о синтезе и изучении свойств двух азосоединений **35,36** - потенциальных селективных оптических хемосенсоров на ионы  $Cu^{+2}$ . Показано, что только соединение **35** способно образовывать комплексное соединение с ионами  $Cu^{+2}$  состава 1:1. В растворе ДМСО взаимодействие азосоединения **35** с ионами  $Cu^{2+}$  вызывает гипсохромное смещение характеристической полосы поглощения на 95 нм с заметным изменением цвета раствора с красного на желтый.



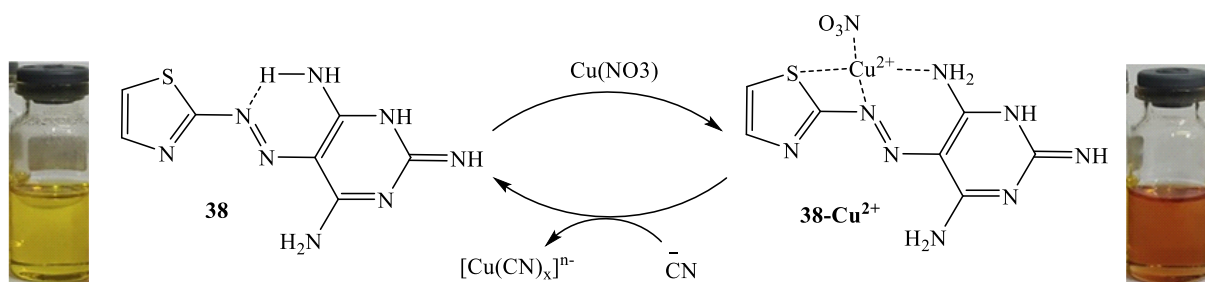
Авторами работы [85] получен новый  $Cu^{+2}$ -селективный сенсор в виде поливинилхлоридной мембраны, содержащей в своей структуре азосоединение **37**, позволяющий определять потенциометрическим методом содержание ионов  $Cu^{2+}$  в гальванических ваннах, а также в природных водах.

Предел спектрофотометрического обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при 474 нм составляет  $1,1 \times 10^{-7}$  М и  $3,0 \times 10^{-6}$  М в случае потенциометрического методов. Полученный в результате взаимодействия азосоединения **37** с ионами меди металлкомплекс имеет квадратно-плоское строение.



В статье [86] иранских ученых разработан новый колориметрический и флуоресцентный хемосенсор **38** на основе 2,4,6-триаминопиримидина и 2-аминотиазола для количественного определения очень малых концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$  в реальных водных объектах. Добавление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к раствору лиганда **38** в ДМСО: $\text{H}_2\text{O}$  (8:2 об./об.) приводит к падению интенсивности характеристической полосы поглощения при 439 нм и появлению двух новых полос поглощения при 304 и 545 нм сопутствующее изменениям цвета раствора с желтого на красный, что объясняется образованием металлокомплекса и появлением множественных электронных  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $d \rightarrow d$  переходов. На основании данных спектрофотометрического титрования установлено, что комплексобразование протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 с константой устойчивости равной  $1,55 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Спектрофотометрический предел обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  синтезированным хемосенсором составляет 0,116 мкМ (линейный диапазон обнаружения ионов 0,3–30 мкМ), что намного ниже допустимого предела ( $\sim 20$  мМ) обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в питьевой воде, установленного ВОЗ. Установлено, что в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  происходит тушение флуоресценции лиганда **38** в связи с парамагнитной природой иона  $\text{Cu}^{2+}$  деактивирующего излучения из возбужденного состояния лиганда. Флуориметрический предел обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляет  $2,40 \times 10^{-7}$  М. Результаты исследования показали, что разработанный хемосенсор практически стабилен в диапазоне pH 3-9 и легко может быть использован для обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в физиологических растворах. Кроме того, показано, что металлокомплекс «**38-Cu** $^{2+}$ » может быть использован для селективного

обнаружения  $\text{CN}^-$  ионов за счет вытеснения  $\text{Cu}^{2+}$  из комплекса, и связывания их в более устойчивый ацидокомплекс. Спектрофотометрический предел обнаружения  $\text{CN}^-$  ионов составляет 0,320 мкМ.



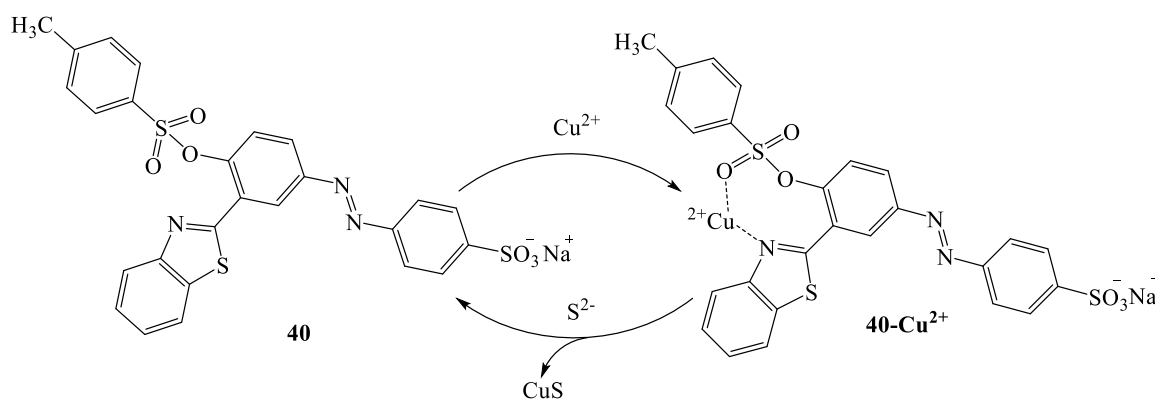
В статье польских ученых [87] описывается синтез нового гетарилазосоединения **39**, содержащего пиррольный остаток, изученного в качестве селективного спектрофотометрического реагента для количественного обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в водных объектах. Взаимодействие лиганда **39** в метаноле или ДМСО с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 и сопровождается изменением окраски раствора с желтой на пурпурную в следствии появления новых полос поглощения при 540 нм и 556 нм (батохромный сдвиг полос поглощения составляет 122 нм). Значения констант устойчивости образующегося комплекса составляет  $\lg K$   $5,21 \pm 0,02$  (метанол) и  $5,42 \pm 0,06$  (ДМСО). Спектрофотометрический предел обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  синтезированным хемосенсором составляет в системе  $\text{H}_2\text{O} : \text{ДМСО}$  (9:1, об./об., pH 5.0–9.0) составляет  $5,00 \times 10^{-8}$  М (линейный диапазон обнаружения ионов  $6.68 \times 10^{-8} - 1.67 \times 10^{-5}$  М).



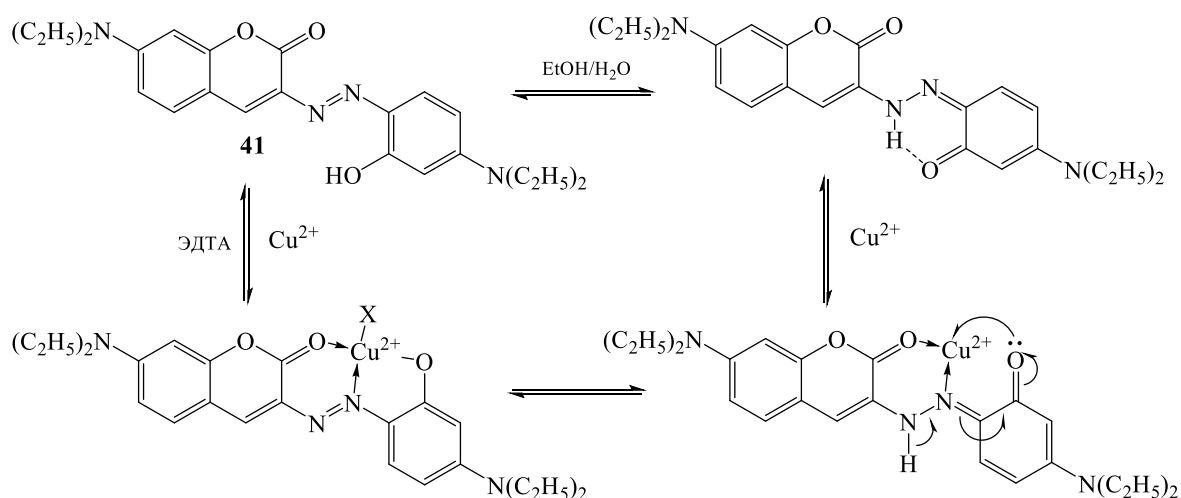
Синтезированное в работе [88] азосоединение на основе бензотиазола **40** было исследовано в качестве хемосенсора для селективного определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Взаимодействие изучаемого хемосенсора с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  сопровождается



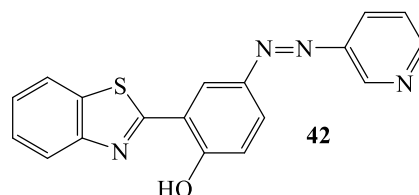
комплексобразованием в стехиометрическом соотношении 1:1 и константой устойчивости  $1,32 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . Предел обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составил 0,43 мкМ. В работе показано, что координация иона  $\text{Cu}^{2+}$  происходит с группой  $\text{SO}_3$  и атомом азота бензотиазольного фрагмента. Полученный комплекс **40-Cu<sup>2+</sup>** можно использовать в качестве вторичного зонда для обнаружения ионов  $\text{S}^{2-}$  в водной среде в присутствии других мешающих анионов посредством процесса замещения катионов.



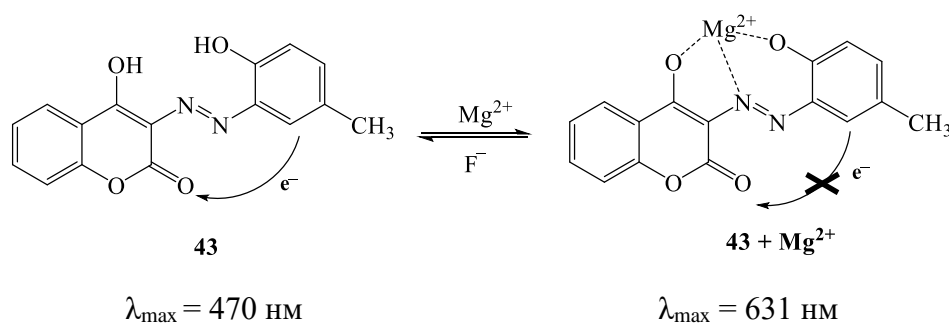
Синтезированное в работе [89] азосоединение **41**, содержащее кумариновый фрагмент, было изучено в качестве колориметрического хемосенсора для качественного и количественного обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в питьевой воде. Предел качественного обнаружения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 0,0779 мг/л, а количественного - 0,236 мг/л. Комплексообразование лиганда **41** с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  сдвигает азо-гидразонное равновесие в сторону азо-формы, что приводит к резкому изменению формы спектральной кривой в электронном спектре поглощения.



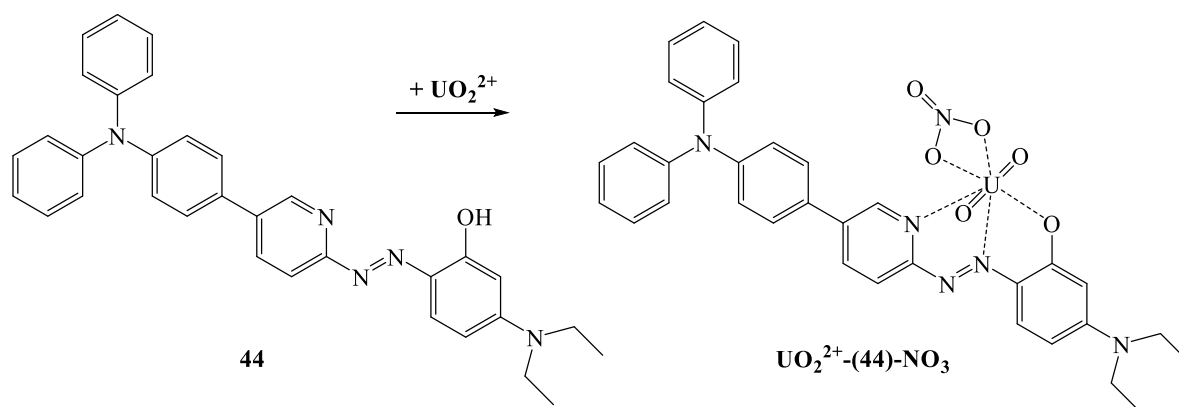
Показано что добавление ионов  $\text{Ni}^{2+}$  к синтезированному в работе [90] хемосенсору **42** в результате реакции комплексообразования приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения в электронном спектре поглощения (ЭСП) на 76 нм, что сопровождается изменением окраски водного раствора ТГФ (9:1 об./об.) от бесцветного до светло-зеленого. Взаимодействие лиганда **41** с металлом происходит в стехиометрическом соотношении 1:1 с константой устойчивости  $6,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ .



В работе [91] предложена схема синтеза флуоресцентного хемосенсора **43** для высокоспецифического определения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  во внутриклеточной жидкости клеток рака легкого человека (клетки A549). Предел обнаружения составляет  $10^{-8}$  М. Появление ярко выраженной флуоресценции в следствии комплексообразования обусловлено ингибированием фотоиндуцированного процесса переноса электрона в молекуле.



Описанный в работе [92] хемосенсор **44** проявил высокую селективность и чувствительность к ионам  $\text{UO}_2^{2+}$  (предел обнаружения  $1,46 \times 10^{-8} \text{ M}$ ). С использованием современных физико-химических методов анализа (HRMS, FT-IR, ЯМР<sup>1</sup>H) и расчётов DFT показано, что состав образующегося пятикоординированного комплекса составляет 1:1, а координация иона  $\text{UO}_2^{2+}$  протекает с участием азогруппы, атома азота пиридина и фенольного гидроксила.

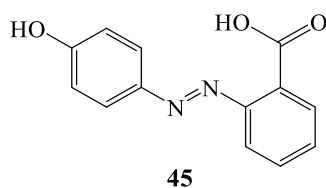


В связи с непрерывным увеличением производства и применения минеральных удобрений в сельском хозяйстве, представляющих собой соли неорганических азот-, фосфор- и серосодержащих кислот происходит загрязнение почвы и водоемов соответствующими анионами, что создает предпосылки для разработки высокоселективных и высокочувствительных хемосенсоров на различные анионы [93-97]. Чрезвычайно токсичные цианид-анионы попадающие и накапливающиеся в окружающей среде в результате различных производств наносят необратимый вред окружающей среде и человеку [98-101].

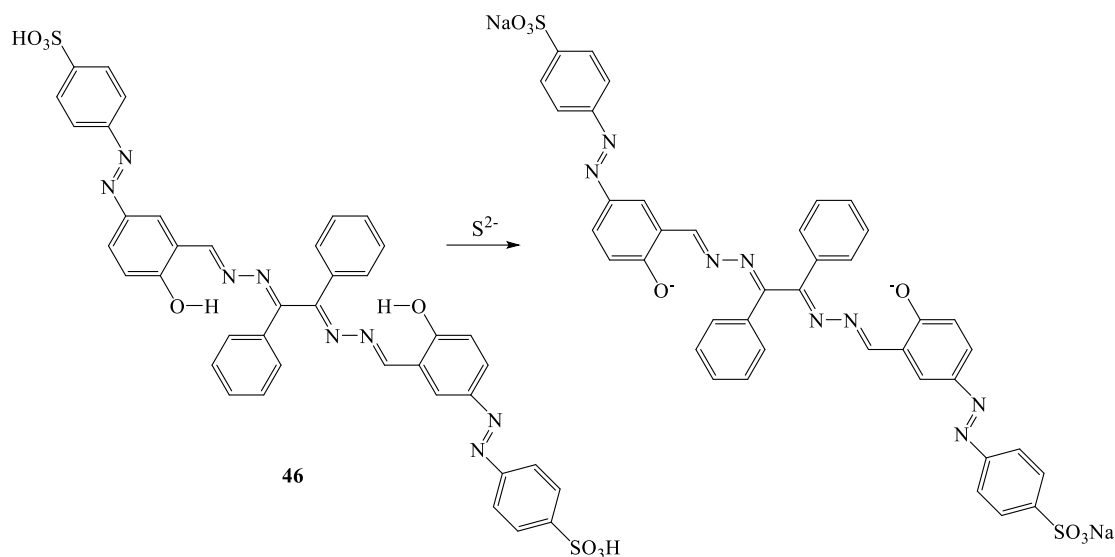
Избыточное потребление ионов  $\text{F}^-$  может привести к флюорозу скелета и зубов, остеосаркоме, проблемам с щитовидной железой и даже раку [102-104]. Ацетат-ионы являются важнейшим компонентом многочисленных метаболических и биохимических процессов, мониторинг которых в организме человека с помощью хемосенсорных реагентов является важной задачей клинической лабораторной диагностики [105, 106]. Сульфид-ионы широко распространены в окружающей среде, чрезмерное накопление которых в организме человека сопровождается появлением ряда хронических заболеваний [107-111].

Таким образом, разработка колориметрических хемосенсоров, в частности для определения выше обозначенных анионов в окружающей среде и в организме человека представляет большой практический интерес [112]. В последние годы разработка хемосенсоров на различные анионы сводится к синтезу соединений, в которых под действием анионов происходит депротонирование функциональных групп (OH, NH), сопровождающееся изменением положения характеристических полос поглощения в ЭСП [113-116].

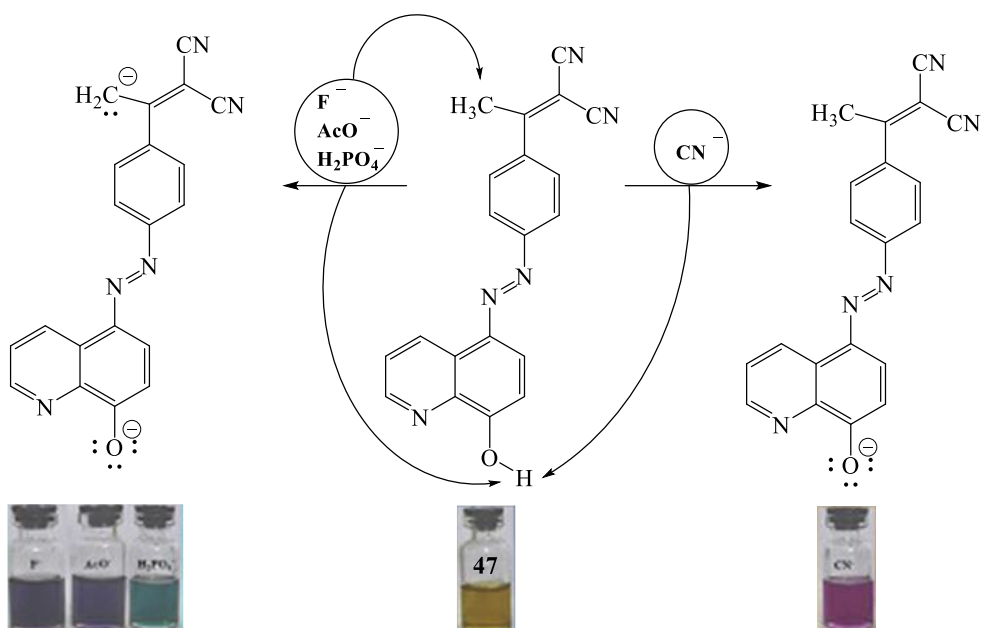
Так в работе [117] показано, что 2-(4-гидроксифенилазо)бензойная кислота **45** проявляет свойства высокоселективного хемосенсора для спектрофотометрического обнаружения анионов  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  и  $PO_4^{3-}$  с пределом обнаружения  $1,05 \times 10^{-7}$  М,  $3,77 \times 10^{-8}$  М,  $3,00 \times 10^{-8}$  М соответственно. Батохромное смещение характеристической полосы поглощения азохромофора **45** с 372 нм до 491 нм в ацетонитриле вызвано образованием водородных связей между карбоксильной группой красителя и определяемыми анионами.



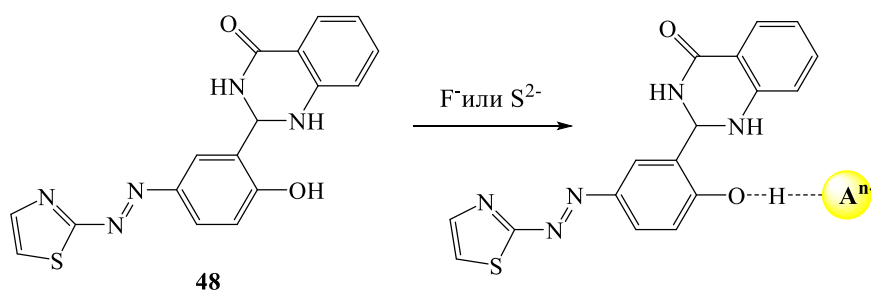
В работе [118] синтезирован и исследован хемосенсор для высокоспецифического обнаружения анионов  $S^{2-}$  в различных средах. Предел обнаружения достигает 16 мкМ в воде и 1,7 мкМ в смеси ДМСО- $H_2O$  (1:1, об./об.). Изменение цвета с желтого до оранжевого в водной среде в присутствии аниона  $S^{2-}$  вызвано депротонированием гидроксильной группы соединения **46**.



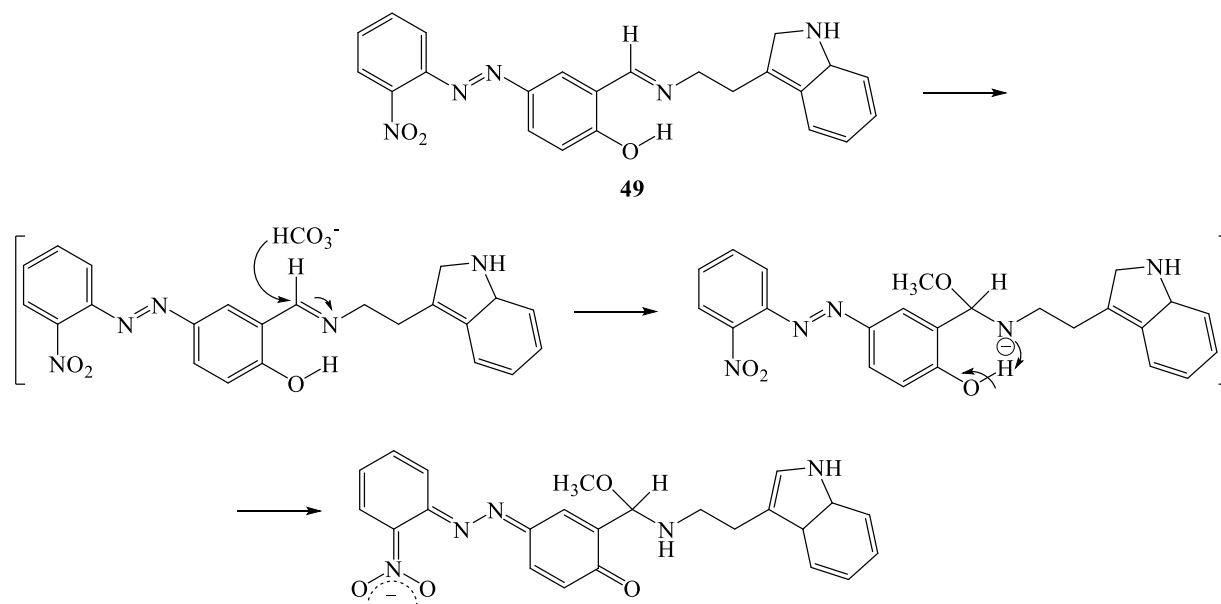
В работе других исследователей [119] показана высокая хемоселективность азосоединения **47**, содержащего фрагмент 8-гидроксихинолина, в отношении анионов  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  и  $H_2PO_4^-$ . Изменение окраски растворов объясняется депротонированием функциональных групп азосоединения, что подтверждается ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопией.



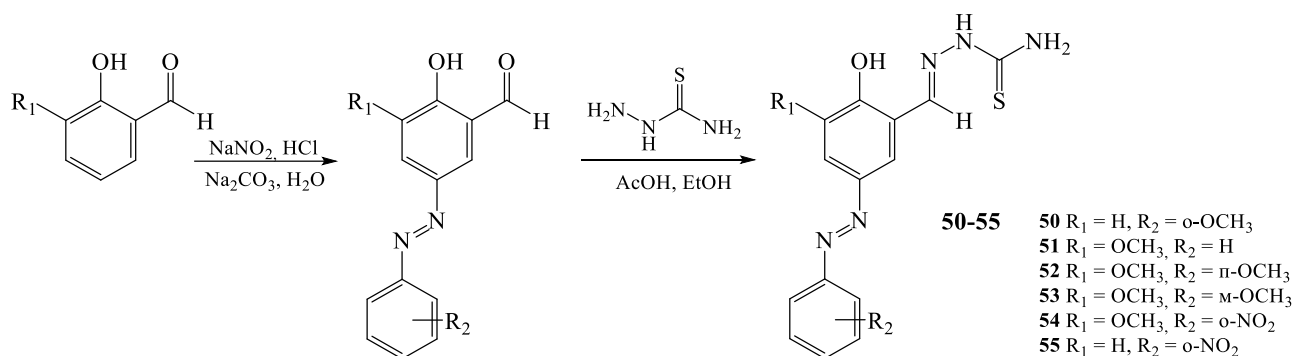
В статье иранских ученых [120] разработан и синтезирован новый азохемосенсор на основе 2-аминотиазола **48** для чувствительного обнаружения  $F^-$  и  $S^{2-}$  анионов в водном растворе ацетонитрила. Взаимодействие хемосенсора **48** в растворе  $CH_3CN:H_2O$  (80:20, об./об.) с анионами  $F^-$  и  $S^{2-}$  сопровождается батохромным смещением полосы поглощения в ЭСП на 112 нм и 100 нм соответственно. Изменение положения полосы поглощения в ЭСП связано с усилением внутримолекулярного переноса заряда в связи с депротонированием  $OH$ -группы. Спектрофотометрический предел обнаружения  $F^-$  и  $S^{2-}$  ионов в водном растворе ацетонитрила составляет 3,1 мкМ и 5,7 мкМ соответственно. Экспериментальные данные также показали, что анионы  $F^-$  и  $S^{2-}$  обнаруживаются в широком диапазоне pH от 3 до 8. На основании данных спектрофотометрического титрования, установлено что комплексообразование протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 с константой устойчивости равной  $3,26 \times 10^4 M^{-1}$  ( $F^-$ ) и  $2,98 \times 10^4 M^{-1}$  ( $S^{2-}$ ).



В работе [121] описан синтез высокоселективного хемосенсора **49** для обнаружения ионов  $\text{CN}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Предел обнаружения составляет для анионов  $\text{CN}^- = 5,54 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 3,78 \times 10^{-7} \text{ M}$  и  $\text{Fe}^{2+} = 4,52 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Изменение окраски с желтой до оранжевой в растворе ДМСО: $\text{H}_2\text{O}$  (9.5:0.5 об./об.) в присутствии  $\text{CN}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  ионов вызвано депротонированием гидроксильной группы и усилением внутримолекулярного переноса заряда.



Серия новых высокоселективных анионных сенсоров **50-55** была получена в результате реакции конденсации между тиосемикарбазидом и шестью различными азосалицилальдегидами [122].



Показано, что изменение окраски раствора наиболее чувствительного лиганда **54** с светло-желтой на оранжевую происходит только в присутствии ацетат-ионов, в то время как другие изученные анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) не вызывали явного изменения цвета. При добавлении ацетат-ионов к раствору лиганда **54** в ДМСО: $\text{H}_2\text{O}$  (7:3, об./об.) происходит постепенное снижение

интенсивности полосы поглощения при 332 нм и постепенное увеличение полосы поглощения при 400 и 495 нм, что одновременно сопровождалось значительными изменениями цвета с светло-желтого до оранжевого с изобестической точкой при 383 нм, что указывает на образование стабильного комплекса (рисунок 3).

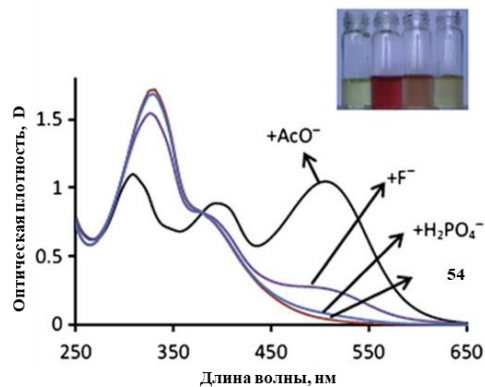
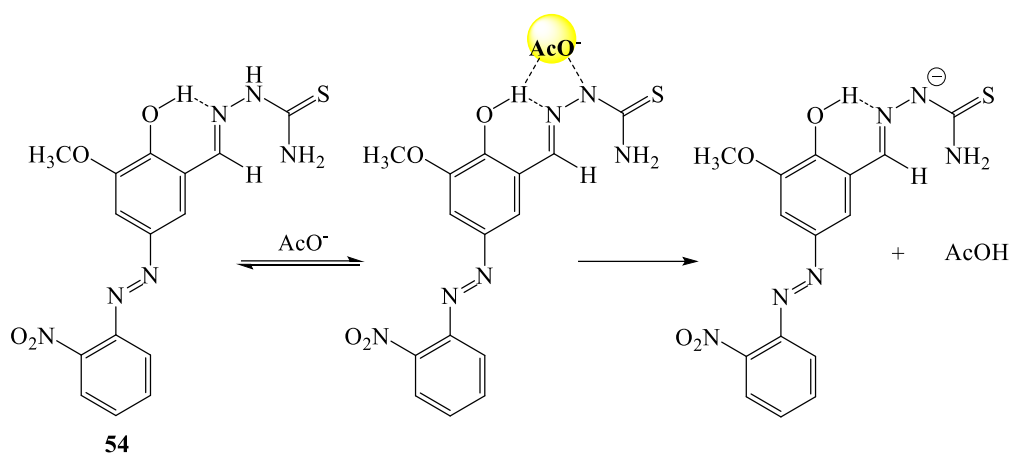
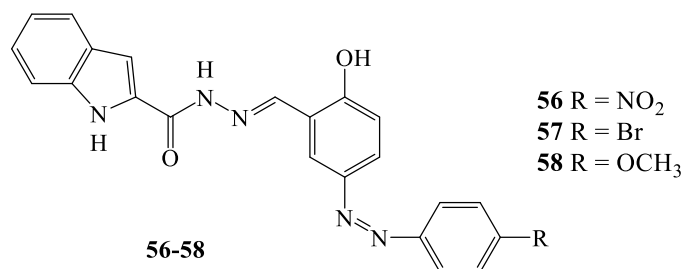


Рисунок 3. Изменения в ЭСП соединения **54** в ДМСО:Н<sub>2</sub>О (7:3, об./об.) при добавлении 10 экв. анионов F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Экспериментальные данные показали, что комплексобразование протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 с константой устойчивости равной  $2,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ . Спектрофотометрический предел обнаружения ацетат-ионов в растворе ДМСО:Н<sub>2</sub>О (7:3 об./об) составляет 0,71 мкМ. Методом ЯМР<sup>1</sup>Н спектроскопии показано, что добавлении 1,0 экв ацетат-ионов к раствору лиганда **54** в ДМСО-d<sub>6</sub> приводит к сдвигу сигналов протонов -ОН и -NH<sub>2</sub> групп в сильное поле от 11,51 м.д., 8,38 м.д. и 8,17 м.д. до 11,09 м.д., 7,79 м.д. и 7,61 м.д. соответственно. При этом сигналы протонов ароматического кольца смещаются в сильное поле. Полученные данные свидетельствуют, что взаимодействие лиганда **54** с ацетат-ионом в основном сопровождается отрывом протона -NH группы, а не с образованием водородной связи.

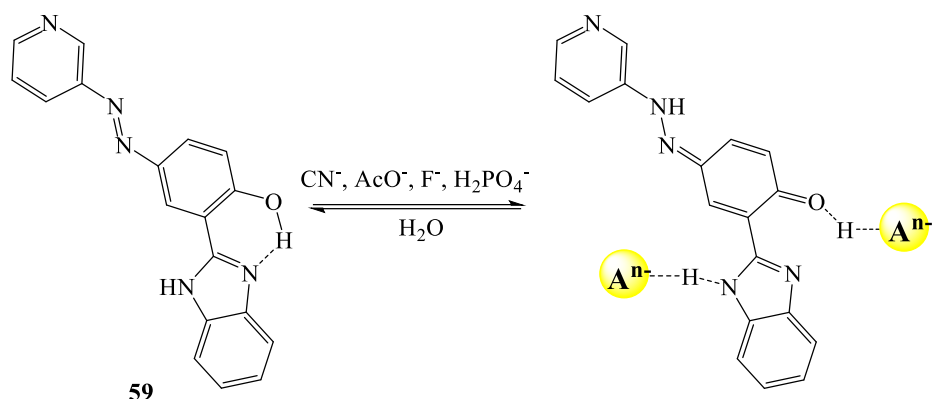


В работе [123] описан синтез высокоселективных хемосенсоров **56-58** для обнаружения  $F^-$  ионов с пределом обнаружения  $8.92 \times 10^{-7}$  М,  $6.66 \times 10^{-7}$  М и  $3.08 \times 10^{-6}$  М соответственно. Изменение окраски растворов вызвано депротонированием гидроксильной группы.

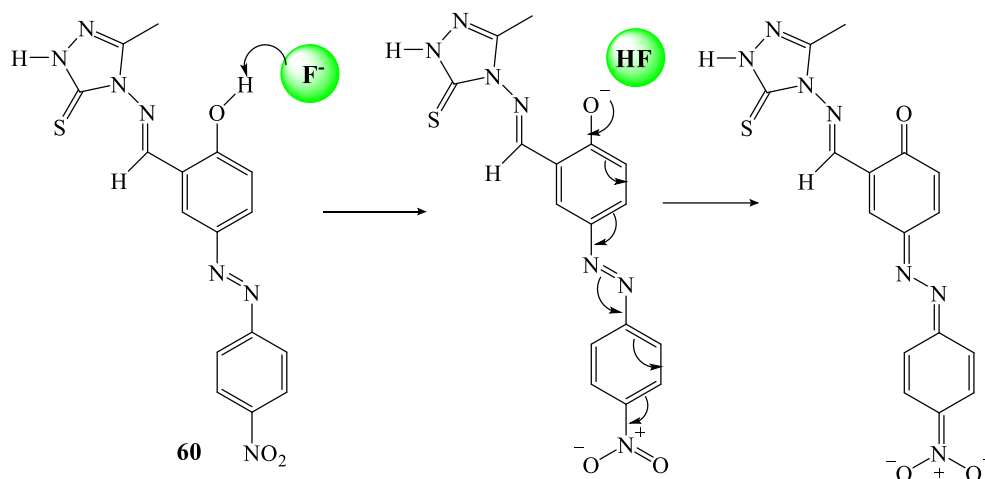


Азосоединение **59** содержащее бензимидазольный фрагмент, полученное и изученное в работе [124] показало высокую хемосенсорную активность в отношении  $CN^-$ ,  $AcO^-$ ,  $F^-$  и  $H_2PO_4^-$  анионов. Добавление анализируемых анионов к бесцветному ацетонитрильному раствору лиганда **59** приводило к появлению оранжевой окраски раствора в следствии батохромного сдвига характеристической полосы поглощения с 315 нм до 470 нм. До координации с анионами в растворе доминирует азо-форма, которая при взаимодействии с анионами претерпевает депротонирование группы  $-OH$ , что приводит к появлению гидразо-формы в следствии хинон-гидразонной таутомерии. Установлено, что между лигандом **59** и  $CN^-$ ,  $AcO^-$ ,  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$  анионами образуются комплексы состава 1:2 (лиганд/анион) с константами устойчивости  $9,54 \times 10^9$  М,  $5,01 \times 10^{10}$  М,  $8,8 \times 10^8$  М,  $1,03 \times 10^7$  М соответственно и уменьшением в ряду  $AcO^- > CN^- > F^- > H_2PO_4^-$ .





В работе индийских ученых [125] показано, что изменение окраски раствора нового хемосенсора на основе азометинового красителя **60** с бесцветной на розовую происходит только в присутствии ацетат- и фторид-ионов, в отличие от других изученных анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) которые не вызывали явного изменения цвета. Добавление  $\text{F}^-$  и  $\text{AcO}^-$  анионов к раствору лиганда **60** в ацетонитриле приводит к сдвигу характеристической полосы поглощения в ЭСП с 359 нм до 545 нм. Данные спектрофотометрического титрования показали, что процесс протекает в стехиометрическом соотношении 1:1 и константа устойчивости комплексообразования лиганда **60** с фторид-анионами равна  $3,94 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ , с ацетат-анионами  $1,65 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ . Предполагаемое связывание аниона  $\text{F}^-$  с фенольным гидроксилом лиганда **60** было дополнительно подтверждено ЯМР  $^1\text{H}$  титрованием в ДМСО- $d_6$  с различными эквивалентами ионов  $\text{F}^-$ . В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре лиганда фиксируются пики протонов при  $\delta$  11,65 м.д. (Ph-OH), 10,40 м.д. (-N=CH-),  $\delta$  13,80 м.д. (-NH-), и  $\delta$  7,20–10,40 м.д. (ароматические протоны). Установлено, что при добавлении 0,5 эквивалентов ионов  $\text{F}^-$  специфический широкий сигнал фенольного протона OH при  $\delta$  11,65 исчезал, что свидетельствует о сильном депротонировании в присутствии иона  $\text{F}^-$ . В то же время наблюдается снижение интенсивности пика протона NH, наблюдаемое при  $\delta$  13,80, и постепенное его уширение в сторону сильного поля при постоянном добавлении фторид-иона с последующим его исчезновением. Полученные данные свидетельствуют о том, что ионы  $\text{F}^-$  первоначально отрывают фенольный протон OH, а затем взаимодействуют с протоном NH.



В работе [126] сообщается о синтезе нового колориметрического хемосенсора **61** для качественного и количественного обнаружения биологически значимых анионов ( $H_2PO_4^-$ ,  $F^-$  и  $AcO^-$ ) как в органических, так и в водных средах. Добавление анализируемых анионов к раствору лиганда **61** в ДМСО сопровождалось батохромным сдвигом полосы поглощения с 395 нм до 510 нм и изменением окраски с желтой на красную (рисунок 4). Изменения в электронных спектрах поглощения лиганда при добавлении анионов вызваны депротонированием ОН-групп. Состав образующихся комплексов в случае  $H_2PO_4^-$  составил 1:1, а в случае  $F^-$  и  $AcO^-$  1:2 (лиганд/анион).

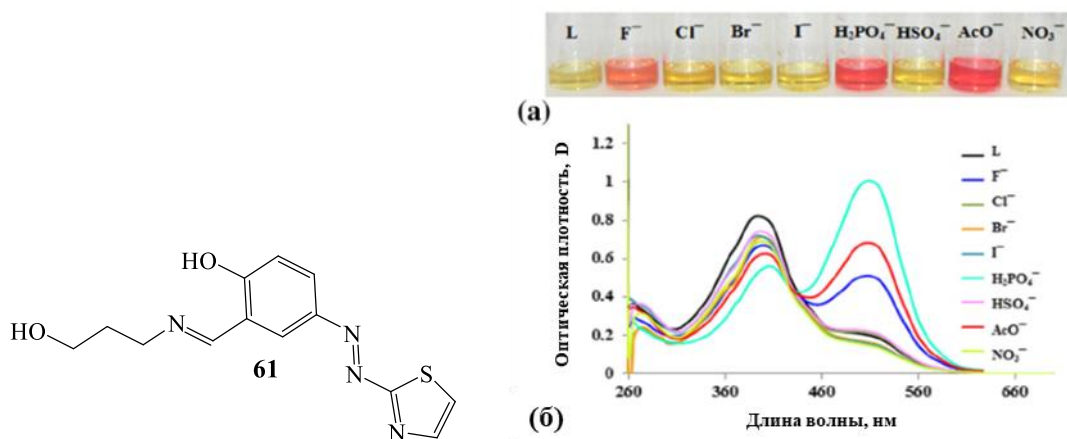
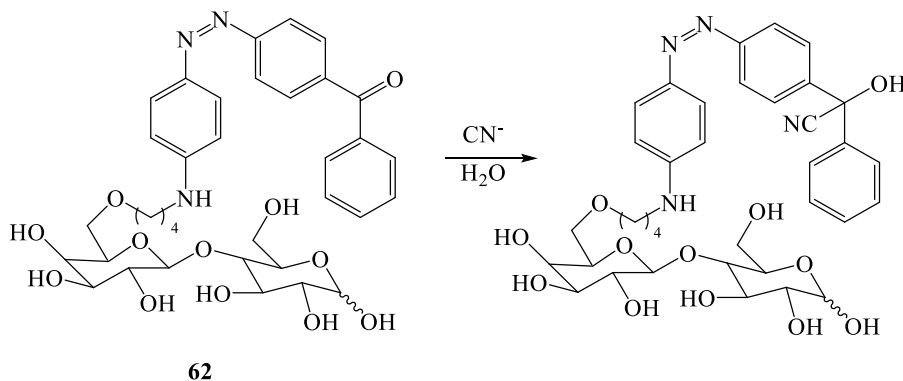


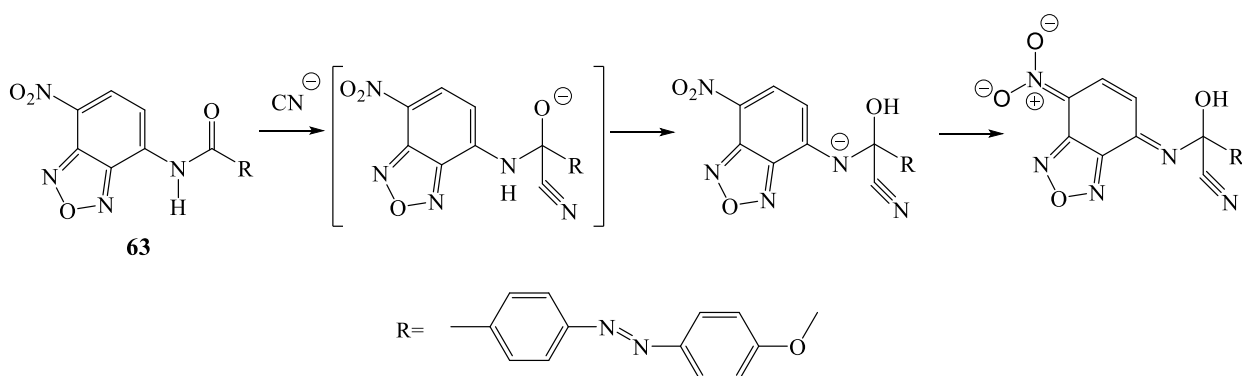
Рисунок 4. Изменение цвета (а) и ЭСП раствора соединения **61** в ДМСО (б) в присутствии 2 экв. различных анионов в виде их тетрабутиламмониевых солей

В работе [127] показано, что взаимодействие  $CN^-$  анионов с молекулой азосоединения **62** приводит к резкому батохромному сдвигу характеристической полосы поглощения (в среднем на 100 нм), что позволяет рассматривать его в

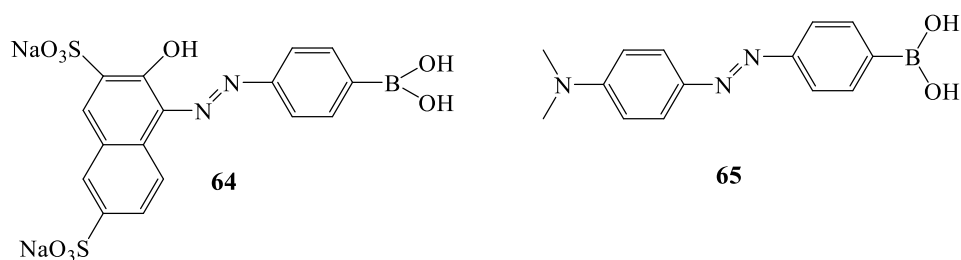
качестве селективного хемосенсора на  $\text{CN}^-$  ионы. Наблюдаемое явление авторы работы связывают с нуклеофильным присоединением  $\text{CN}^-$  аниона к молекуле азосоединения по карбонильной группе. Предел обнаружения  $\text{CN}^-$  анионов составил  $2.0 \times 10^{-5}$  М.



Показано, что нуклеофильное присоединение находящегося в анализируемой пробе  $\text{CN}^-$  аниона к карбонильной группе, синтезированного в работе [128], хемосенсора **63** приводит к резкому батохромному сдвигу характеристической полосы поглощения (в среднем на 140 нм) и появлению выраженной флуоресценции. Таким образом, полученное в работе соединение **63** можно использовать в качестве потенциального колориметрического и флуоресцентного сенсора для определения ионов  $\text{CN}^-$ , с пределом обнаружения  $1.5 \times 10^{-6}$  М.



В работе [129] описан синтез двух азосоединений **64** и **65** в качестве перспективных хемосенсоров на обнаружение D-фруктозы и D-глюкозы. Изученные красители способны изменять окраску от оранжевой до пурпурной в присутствии выбранных углеводов при  $\text{pH} = 7$ . Изменение окраски красителя происходит вследствие ослабления р-π взаимодействия электронов атома бора с π-системой азокрасителя при взаимодействии с моносахаридом.



В исследованиях, проведенных иранскими учеными [130] показано, что Эриохром черный Т **66** представляет интерес в качестве высокоточного и чувствительного колориметрического сенсора для обнаружения и количественного определения тиомочевины в различных объектах (водопроводная вода, фруктовый сок, кожуры фруктов и овощей). Так в водной среде взаимодействие красителя с тиомочевинной сопровождается изменением окраски с синей до розовой (предел обнаружения 0,02 мкмоль/л). Существенный гипсохромный сдвиг характеристической полосы поглощения предположительно связан с переходом азо-таутомера в гидразо-форму, которая стабилизируется тиомочевинной за счет водородных связей (рисунок 5).

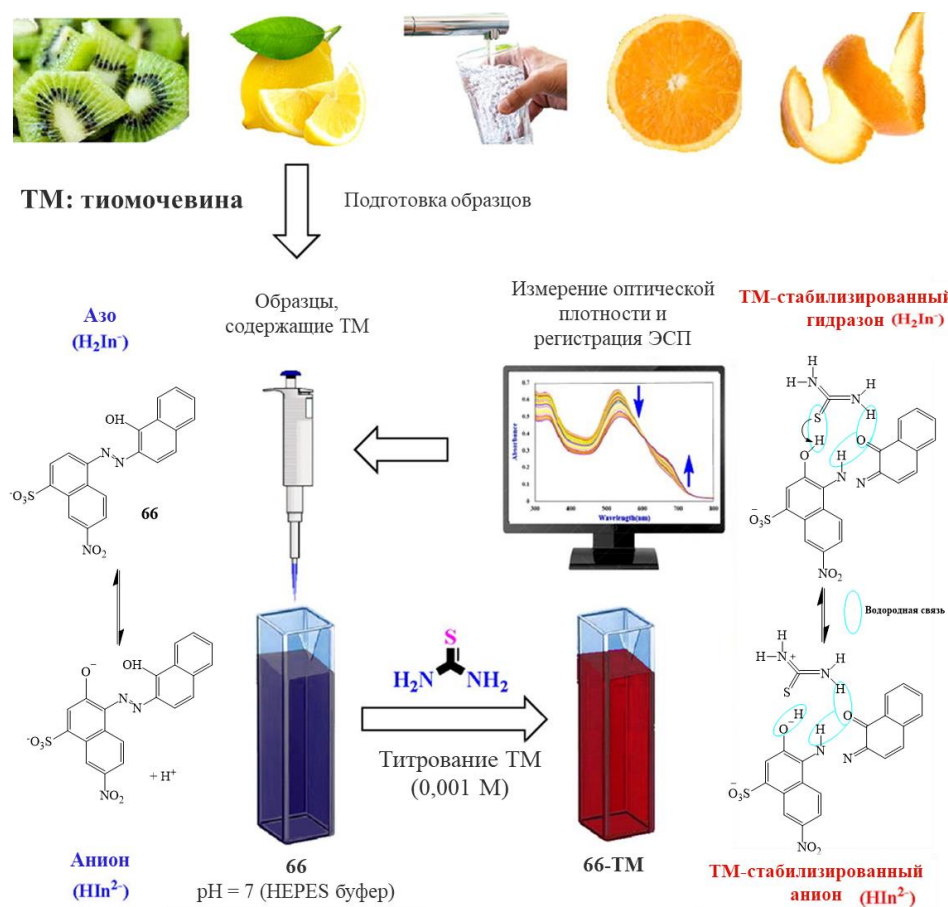


Рисунок 5. Механизм обнаружения и количественного определения тиомочевины (ТМ) в различных объектах хемосенсором **66**

## 1.2 Азокрасители с сольватохромными свойствами

Сольватохромный эффект – индуцированное изменением полярности среды растворителя значительное изменение положения (а иногда и интенсивности) и формы характеристических полос поглощения красителя в электронных спектрах поглощения в ультрафиолетовом и/или видимом диапазонах [131].

Положительный сольватохромный эффект наблюдается в случае постепенного смещения полосы поглощения красителя в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг) при увеличении полярности среды. Напротив, если наблюдается постепенное смещение полосы поглощения красителя в сторону более коротких длин волн (гипсохромный сдвиг) с увеличением полярности среды, это говорит об отрицательном сольватохромизме. Инвертированные сольватохромные красители – красители способные при определенном значении полярности среды (точка инверсии) изменять знак сольватохромизма (с положительного на отрицательный) [131].

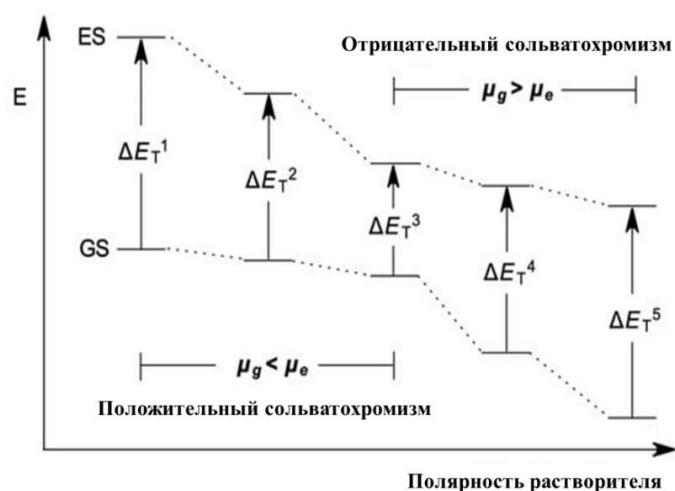


Рисунок 6. Схематическое изображение влияния полярности растворителя на энергию электронного перехода в сольватохромных красителях D-π-A типа

Сольватохромные красители, как правило, содержат в своем строении сопряженную систему D-π-A типа. Перенос заряда в красителях такого типа с донора на акцептор (*push-pull* взаимодействие) вызывает существенную разницу в дипольном моменте между основным ( $\mu_g$ ) и возбужденным состоянием ( $\mu_e$ ). Как показано на рисунке 6 отрицательно сольватохромные красители в возбужденном состоянии менее полярны чем в основном состоянии ( $\mu_g > \mu_e$ ). Следовательно, когда

полярность растворителя увеличивается, энергетический зазор между этими двумя состояниями также увеличивается в следствии стабилизации основного состояния ( $\Delta E_T^3 < \Delta E_T^4 < \Delta E_T^5$ ). Напротив, если возбужденное состояние красителя более полярно, чем основное состояние, то наблюдается уменьшение энергетической щели вследствие стабилизации полярным растворителем более возбужденного состояния, вызывая положительный сольватохромизм ( $\Delta E_T^1 > \Delta E_T^2 > \Delta E_T^3$ ) (рисунок 6)[132, 133].

В настоящее время сольватохромные соединения вызывают большой интерес ученых и активно используются для эмпирического определения полярности индивидуальных растворителей или их смесей, а также в качестве зондов для гетерогенных сред, для визуализации ориентированных и неориентированных фазовых доменов и биомолекулярных взаимодействий, а также как колориметрические хемосенсоры на летучие органические соединения [134-138]. Сольватохромные соединения активно применяются для определения характеристик полярности сухих и смоченных твердых поверхностей в хроматографических исследованиях [139].

В литературе имеется ряд исчерпывающих обзоров, посвящённых вопросам сольватохромизма синтетических красителей [131, 140, 141], однако азосоединения в них упоминаются в усеченном формате, в связи с чем в данном разделе литературного обзора приведено описание серии работ, направленных на изучение сольватохромного поведения полифункциональных арил(гетарил)азосоединений в различных растворителях.

В работах турецких ученых описано сольватохромное поведение серии азокрасителей **67-78** в двадцати одном растворителе различной полярности [142-146]. Для изучения характера межмолекулярного взаимодействия между растворителем и молекулой азокрасителя применена множественная линейная регрессии с использованием параметров Камлета-Тафта, диэлектрической проницаемости и показателя преломления растворителей. Корреляция между экспериментальными спектральными значениями ( $\nu_{\max}$ ) и четырьмя

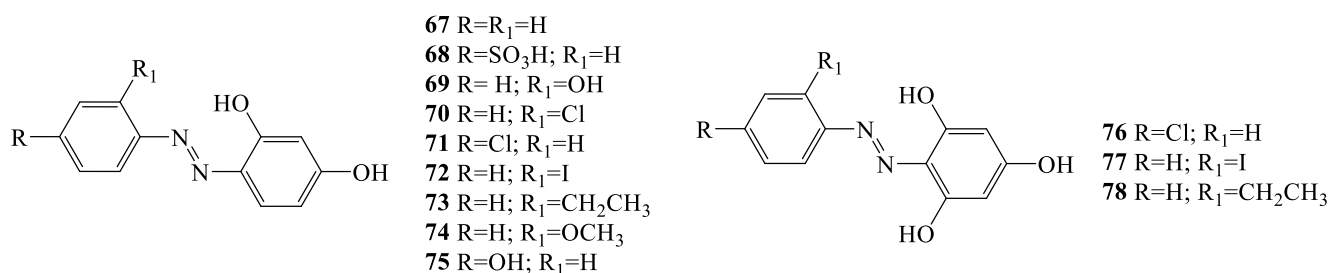
сольватохромными переменными функциями ( $f(\epsilon)$ ,  $f(n)$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) осуществлялась по формуле:

$$v_{\max} = C_0 + C_1 f(n) + C_2 f(\epsilon) + C_3 \beta + C_4 \alpha$$

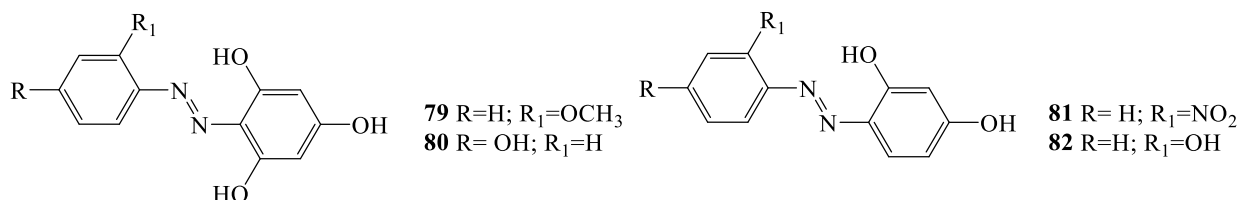
где  $C_0$  - экстраполированное значение волнового числа в газообразном состоянии, коэффициенты  $C_{1-4}$  показывают относительный вклад рассматриваемых сольватохромных параметров.

Коэффициенты  $C_i$  определялись методами множественной линейной регрессии. Второй член уравнения описывает вклад ориентационных индукционных взаимодействий в частотный сдвиг, а третий член описывает вклад дисперсионных поляризационных сил в общий спектральный сдвиг.

Показано, что молекулярная структура растворителя существенно влияет на  $n-\pi^*$ -электронные переходы, происходящие либо из-за межмолекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем, либо за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Увеличение полярности растворителя приводит к батохромному смещению  $\pi-\pi^*$  полосы переноса заряда в электронном спектре поглощения. Согласно проведенному регрессионному анализу, можно сделать вывод, что батохромный сдвиг максимумов полос поглощения азокрасителей вызван индукционно-дисперсионными силами молекул растворителя и способностью протоноакцепторного растворителя образовывать водородные связи с протонодонорными группами.

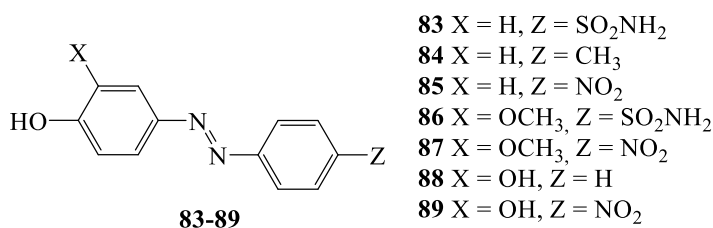


В работе этих же авторов [147] изучены ЭСП четырех моноазосоединений **79-82** в двадцати одном органическом растворителе с различной полярностью, среди которых были неполярные, полярные протонные и апротонные растворители. Установлено, что молекулярная структура растворителя, а также расположение и природа заместителя существенно влияют на  $n-\pi^*$  переходы.



Величину и характеристику взаимодействия растворенного вещества с растворителем определяли с помощью множественного линейного регрессионного анализа. Таким образом, ( $\nu_{\max}$ ) и параметры растворителя ( $\epsilon$ ,  $n$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) показывают, что основной вклад в положительный сольватохромизм красителей **79-82** в основном вносят индукционно-дисперсионные и ориентационные взаимодействия. Результаты исследования показали, что максимумы полос поглощения соединений **79-82** зависят от полярности растворителя и контролируются неспецифическими взаимодействиями.

Сольватохромное поведение серии структурно схожих азосоединений **83-89** в восьми растворителях различной полярности были изучены в работе иранских ученых [148].



Показано, что в случае азосоединения **89** длинноволновая полоса поглощения, расположенная в спектральном диапазоне 310–550 нм ( $\pi$ - $\pi^*$  переход), в различных растворителях демонстрирует явный батохромный сдвиг в соответствии с последовательностью: CCl<sub>4</sub> < CH<sub>3</sub>CN < CHCl<sub>3</sub> < MeOH < ТГФ < EtOH < ДМФА < ДМСО. Этот сдвиг не согласуется с изменением полярности органических растворителей, поэтому его можно рассматривать как результат сочетания нескольких характеристик растворителя, таких как полярность, основность и способность образовывать водородные связи.

Кроме того, в электронных спектрах поглощения соединений **85**, **87** и **89** в ДМФА и ДМСО появляется новая длинноволновая полоса поглощения, что предположительно, может быть связано с возможностью азосоединений

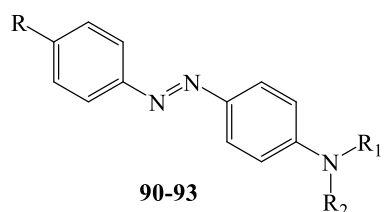


образовывать сольватированные комплексы с молекулами ДМФА и ДМСО за счет межмолекулярных водородных связей. В пользу этого фактора свидетельствует непропорциональное изменение интенсивности длинноволновой полосы поглощения с увеличением молярной концентрации красителя в ДМФА или ДМСО, а также появлением гипохромного эффекта с увеличением температуры раствора (происходит увеличение энергии растворенной молекулы, ослабление межмолекулярной водородной связи, и как следствие увеличение константы диссоциации сольватированного комплекса). Можно предположить, что появляющаяся длинноволновая полоса поглощения ответственна за межмолекулярный перенос электрона с неподеленной пары электронов атома кислорода ДМФА или ДМСО на разрыхляющую орбиталь ОН-связи фенольного фрагмента в образующемся сольватированном комплексе. Следует отметить, что появление такой полосы поглощения наблюдается только в ЭСП п-нитроазопроизводных (**85**, **87** и **89**), что вероятно связано с высокой акцепторной способностью NO<sub>2</sub>-группы, приводящей к ослаблению О–Н-связи в результате уменьшения электронной плотности на атоме кислорода. В работе установлено, что константа образования (K<sub>f</sub>) и свободная энергия Гиббса (ΔG) сольватированных комплексов в системе смешанных растворителей уменьшаются в ряду: ДМФА–CCl<sub>4</sub> > ДМФА–CHCl<sub>3</sub> > ДМФА–EtOH > ДМФА–CH<sub>3</sub>CN. Таким образом, значения K<sub>f</sub> и ΔG уменьшаются с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя, смешанного с ДМФА (таблица 1).

Таблица 1 – Значения K<sub>f</sub> и ΔG Значения для водородно-связанных сольватированных комплексов некоторых азокрасителей (**85**, **87** и **89**)

Система	K <sub>f</sub>			ΔG (кДж/моль)		
	<b>85</b>	<b>87</b>	<b>89</b>	<b>85</b>	<b>87</b>	<b>89</b>
ДМФА -CCl <sub>4</sub>	37,15	23,09	80,90	-2,14	-1,88	-2,61
ДМФА -CHCl <sub>3</sub>	22,39	16,98	63,10	-1,84	-1,68	-2,46
ДМФА -EtOH	21,88	10,71	57,54	-1,83	-1,41	-2,40
ДМФА -CH <sub>3</sub> CN	7,00	6,59	8,17	-1,15	-1,12	-1,25

Авторами работы [149] проведено исследование электронных спектров поглощения нескольких дисперсных азокрасителей **90-93** в растворителях различной полярности при комнатной температуре.



**90** R=NO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H

**91** R=NO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

**92** R=NO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

**93** R=CN; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

В ЭСП всех исследованных соединений **90-93** в различных растворителях наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 390–520 нм, обусловленная  $\pi$ - $\pi^*$ -электронными переходами с переносом заряда, которая батохромно смещается при переходе от неполярного растворителя (н-гексан: **90**  $\lambda_{\max}$  = 391 нм; **92**  $\lambda_{\max}$  = 432 нм) к полярному растворителю (ДМСО: **90**  $\lambda_{\max}$  = 469 нм; **92**  $\lambda_{\max}$  = 509 нм). Спектральный сдвиг в основном обусловлен взаимодействиями растворенного вещества и растворителя, которые вызывают лучшую стабилизацию электронного возбужденного состояния по сравнению со стабилизацией основного состояния. Этот факт свидетельствует о том, что все исследованные соединения более полярны в возбужденном состоянии, чем в основном. Батохромное смещение полос поглощения также можно объяснить высокой способностью несвязывающей электронной пары атома азота аминогруппы взаимодействовать с высокоакцепторными растворителями (ДМСО и ДМФА).

Для доказательства основных типов взаимодействия растворенного вещества с растворителем в работе использовался подход множественной регрессии, основанный на сольватохромном уравнении Мак-Рея:

$$\tilde{\nu}_{\max} = \tilde{\nu}_0 + A \left[ \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right] + B \left[ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$$

Где:  $F(n) = \left[ \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]$  — мера индуцированных постоянным диполем дипольных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем, тогда как  $F(\varepsilon, n) = \left[ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$  — мера взаимодействий между постоянными диполями;  $\tilde{\nu}_0$  - волновое число (см<sup>-1</sup>) электронных спектров поглощения исследуемых красителей **90-93** в газовой фазе, А и В - коэффициенты пропорциональные силе индукционно-дисперсионного и ориентационного взаимодействий соответственно.

Вклад каждого типа взаимодействия в сольватохромизм можно оценить по значениям коэффициентов регрессии А и В. Установлено, что параметр F(n) оказывает гораздо более выраженное влияние, чем F(ε,n) на батохромные сдвиги

полосы поглощения, поскольку индуктивно-дисперсионные силы сильнее, чем соответствующие силы ориентационных взаимодействий.

С использованием множественной линейной регрессии, включающей зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ), диэлектрической проницаемости  $f(\epsilon)$  и показателя преломления  $f(n)$  растворителей, установлено, что на смещение длиноволновой полосы поглощения исследуемых красителей влияют как специфические, так и неспецифические взаимодействия между растворенным веществом и растворителем (таблица 2).

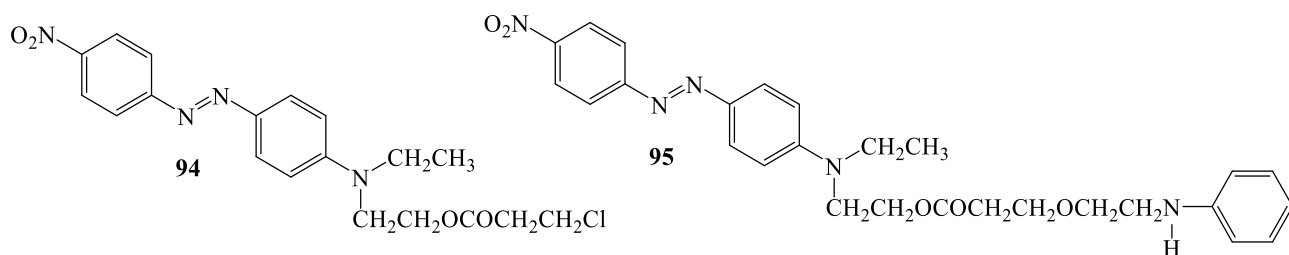
Таблица 2 – Множественные коэффициенты корреляции для соединений **90-93**, полученные из уравнения Камлета-Тафта

№	s	a	b	Intercept	R <sup>a</sup>	n <sup>b</sup>
	10 <sup>3</sup> см <sup>-1</sup>					
<b>90</b>	-1.83	-2.69	0.46	25.35	0.983	26
<b>91</b>	-2.09	-0.64	0.05	22.19	0.954	26
<b>92</b>	-2.02	-1.19	0.32	22.57	0.932	25
<b>93</b>	-1.75	-1.03	-0.56	23.72	0.930	22

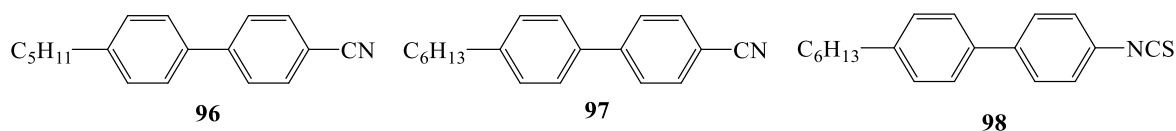
<sup>a</sup> R – коэффициент корреляции, <sup>b</sup> n – количество растворителей

Из таблицы 2 видно, что наибольший вклад в сольватохромизм вносит  $\pi^*$  (диполярность/поляризуемость) и донорная способность растворителя образовывать водородные связи ( $\alpha$ ). Отрицательный знак коэффициентов  $s$  и  $a$  для красителей **90-93** также указывает на то, что с увеличением диполярности/поляризуемости растворителя ( $\pi^*$ ) и протонодонорности растворителя ( $\alpha$ ) наблюдается положительный сольватохромизм. Очень малое значение коэффициента ( $b$ ) свидетельствует о незначительном вкладе в сольватохромизм способности изученных азокрасителей выступать в роли протоноакцепторов водородных связей. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что основной вклад в сольватохромизм вносит диполярность/поляризуемость растворителя (неспецифические взаимодействия) для всех исследованных красителей.

В работе [150] изучено сольватохромное поведение серии дисперсных азокрасителей **91**, **94**, **95**, различающихся строением N,N-диалкильных заместителей, в различных изотропных и анизотропных средах.



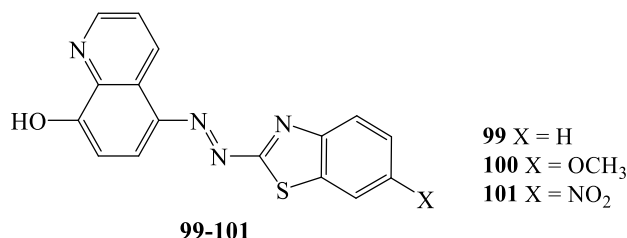
В качестве анизотропных сред были использованы молекулы чистых нематических жидких кристаллов (**96-98**).



Количественную оценку сольватохромного поведения изученных азокрасителей проводили с использованием множественной линейной регрессии, включающей зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от параметров Камлета-Тафта. Показано, что частоты поглощения азокрасителей **91**, **94**, **95** в растворителях различной полярности демонстрируют приемлемую корреляцию с параметрами  $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ . Отрицательный знак коэффициентов  $b$  и  $s$  для всех изученных азокрасителей указывает на батохромный сдвиг, как в случае увеличения протоноакцепторной способности растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями **91**, **94**, **95**, так и в отношении диполярности/поляризуемости растворителя, что предполагает стабилизацию электронного возбужденного состояния по отношению к основному состоянию. Процентные вклады сольватохромных параметров для изученных азокрасителей показывают, что больший вклад в сольватохромизм вносят протоноакцепторные свойства растворителя и диполярность/поляризуемость. Максимумы полос поглощения изученных красителей в нематических растворах смещены в сторону больших длин волн относительно максимумов полос поглощения этих же красителей в обычных растворителях с близкой диэлектрической проницаемостью. Батохромное смещение полос поглощения, наблюдаемое для красителей **91**, **94**, **95**

в жидкокристаллических матрицах, указывают на относительно более сильные взаимодействия «гость-хозяин» между молекулами красителя и нематическими матрицами. Наличие сильных полярных групп ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{NCS}$ ) в нематических жидких кристаллах способствует стабилизации азокрасителей в возбужденном состоянии за счет диполярных взаимодействий.

В продолжении работ авторы изучили сольватохромное поведение трех гетероарилазосоединений **99-101** с различными заместителями в бензотиазольных фрагментах в органических растворителях и в жидкокристаллических средах с использованием спектроскопии неполяризованного и поляризованного поглощения, а также флуоресценции [151]. В качестве анизотропных сред были использованы молекулы чистых нематических жидких кристаллов (**96-98**).



ЭСП азокрасителей **99-101** имеют две отчетливые полосы поглощения в независимости от полярности растворителя, что обусловлено существованием двух таутомерных форм, при этом более длинноволновая полоса поглощения соответствует гидразо-форме. Показано, что азо-форма в большинстве растворителей не флуоресцирует, а эмиссия обусловлена только гидразо-формой. Более того, установлено, что электронодонорный заместитель ( $-\text{OCH}_3$ ) в бензотиазольном кольце смещает таутомерное равновесие в сторону азо-формы, а введение электроноакцепторного заместителя ( $-\text{NO}_2$ ) смещает таутомерное равновесие в сторону гидразо-формы.

Для количественного описания неспецифических и специфических взаимодействий растворителя с синтезированными азосоединениями **99-101** использовали множественную линейную регрессию, включающую зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ) от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) и Катрицкого. Результаты показывают, что азо-гидразонная таутомерия не может быть напрямую интерпретирована с помощью

многопараметрического анализа, что подтверждает сделанные ранее выводы в работе Ривза и Кайзера [152]. Однако многопараметрический анализ спектральных данных в выбранных наборах растворителей, связанных с полосами поглощения отнесенными к азо- или гидразо-формам, дают ценную информацию о влиянии растворителя на азо-гидразонную таутомерию (рисунок 7). Результаты таких анализов показывают, что сольватохромная азо-гидразонная таутомерия зависит от множественных взаимодействий растворенного вещества с растворителем, в особенности от вклада диполярности/поляризуемости ( $\pi^*$ ) для азо-формы и специфических взаимодействий для гидразо-формы. При этом, растворитель, участвующий в процессе переносе протона с атома кислорода на атом азота, должен иметь умеренные значения НВД и НВА и не обладать прочными связями с ним.

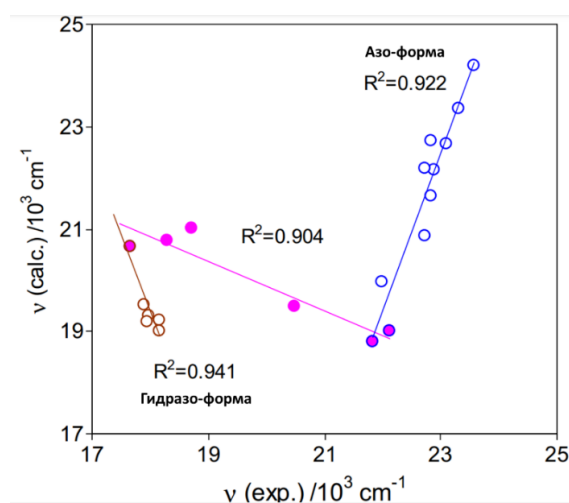
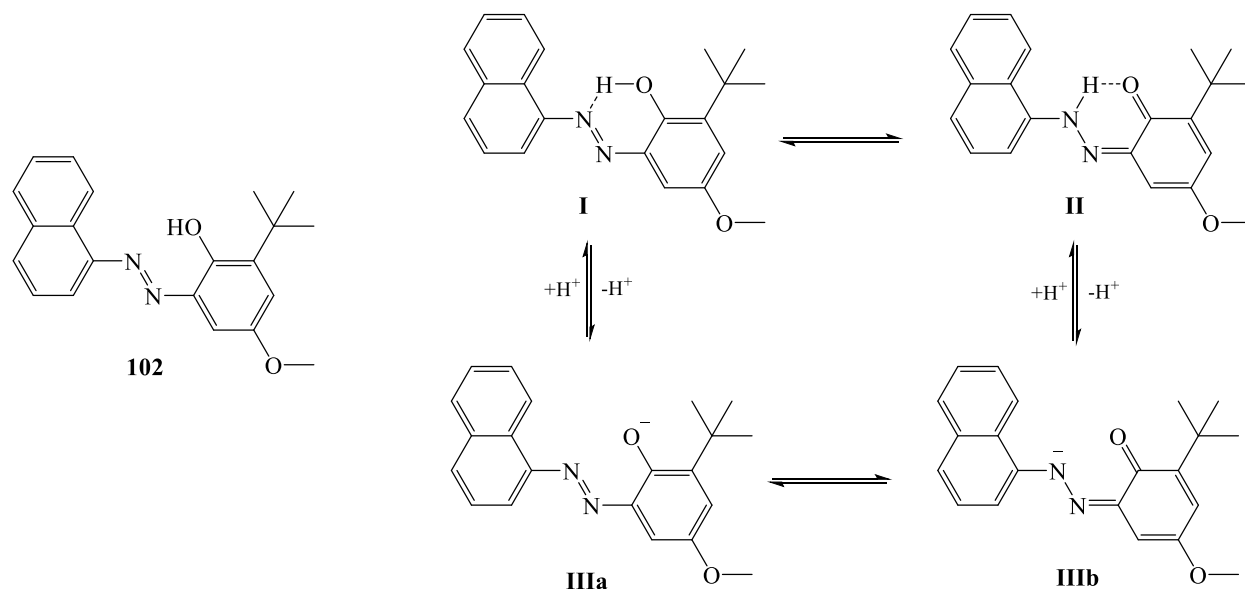


Рисунок 7. Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями волнового числа по модели Камлета-Тафта для максимумов полос поглощения красителей **99-101** в различных растворителях

Кроме того, в работе изучены спектральные характеристики поглощения и испускания красителей **99-101** и линейный дихроизм в некоторых упорядоченных жидкокристаллических матрицах. Установлено, что анизотропные системы, которые обеспечивают относительно жесткую, упакованную и поляризуемую среду для молекул красителя, препятствуют сдвигу таутомерного равновесия в сторону гидразо-формы. Кроме того, положительная анизотропия поглощения этих красителей в жидкокристаллическом растворе ( $R > 1$ ), свидетельствует о том, что моменты переходов имеют  $\pi$ - $\pi^*$  характер и лежат в плоскости азо-формы.

Благодаря высокой сольватохромной чувствительности синтезированного в работе [153] азокрасителя **102**, авторам удалось разработать высокоспецифичный количественный аналитический метод определения содержания метанола в этаноле, а также содержания воды в ДМСО/ДМФА.



Азосоединение **102** в растворе может существовать в виде различных таутомерных форм: структура I и II представляют собой азо- и гидразо-форму соответственно. Повышение pH приводит к депренизации с образованием аниона III, представляющего собой смесь двух резонансных гибридов: азо- (IIIa) и гидразо-формы (IIIb). Сольватохромное поведение азокрасителя **102** было изучено в трех группах растворителей, разбитых по их спектральному подобию: группа А (ДМСО, ДМФА, 1,4-диоксан, этилацетат, ацетонитрил, диэтиловый эфир), группа В (1-пентанол, 1-бутанол, 2-пропанол, этанол, хлороформ) и группа С (метанол, изооктан, н-гексан, циклогексан). ЭСП азокрасителя **102** в различных растворителях показывает максимумы поглощения (азоформа) с плечом (гидразоновая форма) в видимой области в полярных растворителях, как в группах А и В. Этот результат указывает на то, что азокраситель **102** существует в виде равновесной смеси двух таутомеров в полярных растворителях. Известно, что с увеличением полярности растворителя таутомерное равновесие смещается в сторону гидразо-формы. Хотя группы В и С показали сходные кривые поглощения, кроме того, в группе В наблюдалась гидразо-форма с наибольшей длиной волны в

виде плечевых полос в области 611–752 нм. Эти плечевые полосы вызывали расширение полосы поглощения в видимой области и поэтому цвет растворов был розовый.

Содержание воды в ДМСО и ДМФА, а также метанола в этаноле определяли по полосе поглощения, находящейся в видимой области спектра. Максимум поглощения азосоединения **102** в чистом ДМСО находится при 597 нм, в ДМФА при 596 нм. По мере увеличения содержания воды в органических растворителях полосы поглощения претерпевали гипсохромное смещение (568 нм и 544 нм для 30% и 50% водных растворов ДМСО и ДМФА). Максимумы поглощения азосоединения **102** в чистом этаноле при рН 7 и рН 11,75 составляют 483 и 457 нм соответственно и по мере увеличения содержания метанола претерпевают незначительный гипсохромный сдвиг до 456,0 нм и 450,5 нм. Для количественной оценки содержания воды в ДМСО и ДМФА, а также метанола в этаноле строились калибровочные графики зависимости молярной энергии электронного перехода  $E_T$  ( $E_T$  (ккал·моль<sup>-1</sup>) =  $28590/\lambda_{\max}$ ) от содержания воды или метанола в этих растворителях. Полученные калибровочные графики для ДМФА и ДМСО показали хорошие линейные сходимости (коэффициент корреляции  $R > 0,9$ ). Предел обнаружения содержания воды в ДМСО составил 0,2137%, в ДМФА – 0,1576%, а предел обнаружения содержания метанола в этаноле – 2,3008%.

Коллектив авторов [154] провели изучение сольватохромного поведения 4-гидрокси-4'-нитроазобензола **85** в двадцати различных чистых растворителях. Показано, что с увеличением полярности среды длиноволновая полоса поглощения в ЭСП претерпевает батохромный сдвиг с 368 нм в хлороформе до 389 нм в ДМСО, с другой стороны, при сравнении  $\lambda_{\max}$ , полученных в менее полярном протонном растворителе гексаноле (384 нм) и высокополярном протонном метаноле (376 нм), наблюдается гипсохромный сдвиг (отрицательный сольватохромизм). Для объяснения выявленной закономерности был построен корреляционный график зависимости  $E_T$  от  $E_T(30)$ . Показано, что, при переходе от неполярного растворителя  $CCl_4$  ( $E_T(30) = 32,4$ ;  $E_T = 78,44$ ) к полярному апротонному растворителю ДМСО ( $E_T(30) = 45,1$ ;  $E_T = 73,5$ ) значение  $E_T$  постепенно снижается,



т.е. батохромный сдвиг пропорционален увеличению полярности среды (возникновение положительного сольватохромизма). Напротив, при уменьшении полярности растворителя от высокополярного протонного метанола ( $E_T(30)=55,4$ ;  $E_T=76,04$ ) к менее полярному протонному гексанолу-1 ( $E_T(30)=48,8$ ;  $E_T=74,47$ ), значения  $E_T$  постепенно снижаются, что указывает на возникновение отрицательного сольватохромизма. Таким образом было показано существование инвертированного сольватохромизма с точкой инверсии  $E_T(30)=45$  ккал \* моль<sup>-1</sup> (рисунок 8).

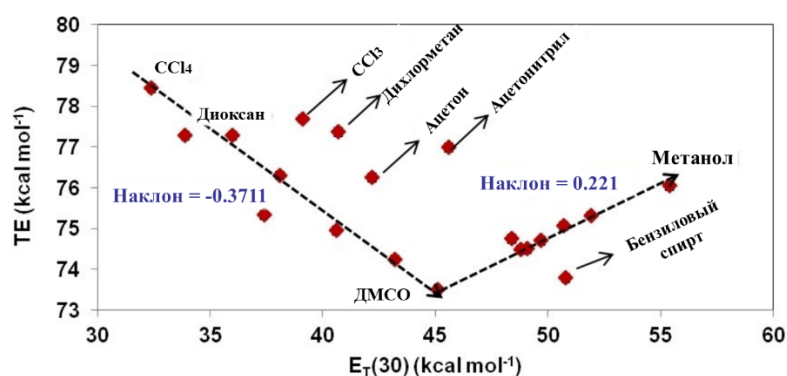
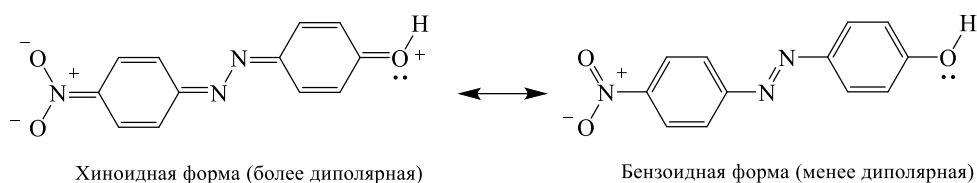
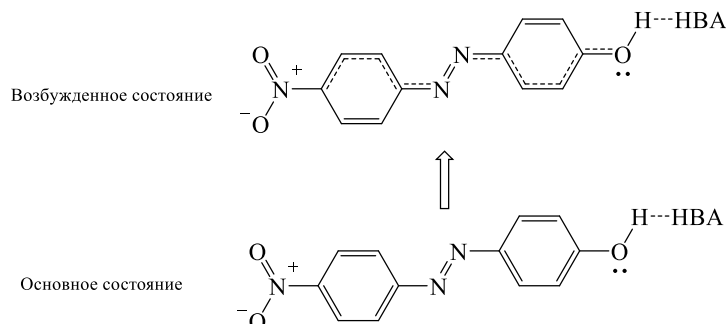


Рисунок 8. График зависимости значений  $E_T$  от параметров  $E_T(30)$  для 4-гидрокси-4'-нитроазобензола **85** в различных растворителях

Сольватохромный эффект красителя **85** определяется существованием двух резонансных структур - менее полярной бензоидной и более полярной хиноидной формой, которые в основном и возбужденном состоянии по-разному стабилизируются соответствующим растворителем за счет комбинированного образования водородных связей между растворителем и нитро- и гидроксигруппой. В неполярных и апротонных растворителях вклад неполярной бензоидной формы больше и в следствие переноса заряда с ОН-группы на NO<sub>2</sub>-группу возбужденное состояние становится более полярным, чем основное состояние что приводит к положительному сольватохромизму. Резкое снижение  $E_T$  в растворителях с высокой протоноакцепторной способностью (ДМФА и ДМСО) объясняется образованием сильной водородной связи с ОН-группой красителя **85**, что увеличивает электронную плотность на атоме кислорода и приводит к снижению энергии возбуждения.



**В растворителях, проявляющих НВА свойства:**

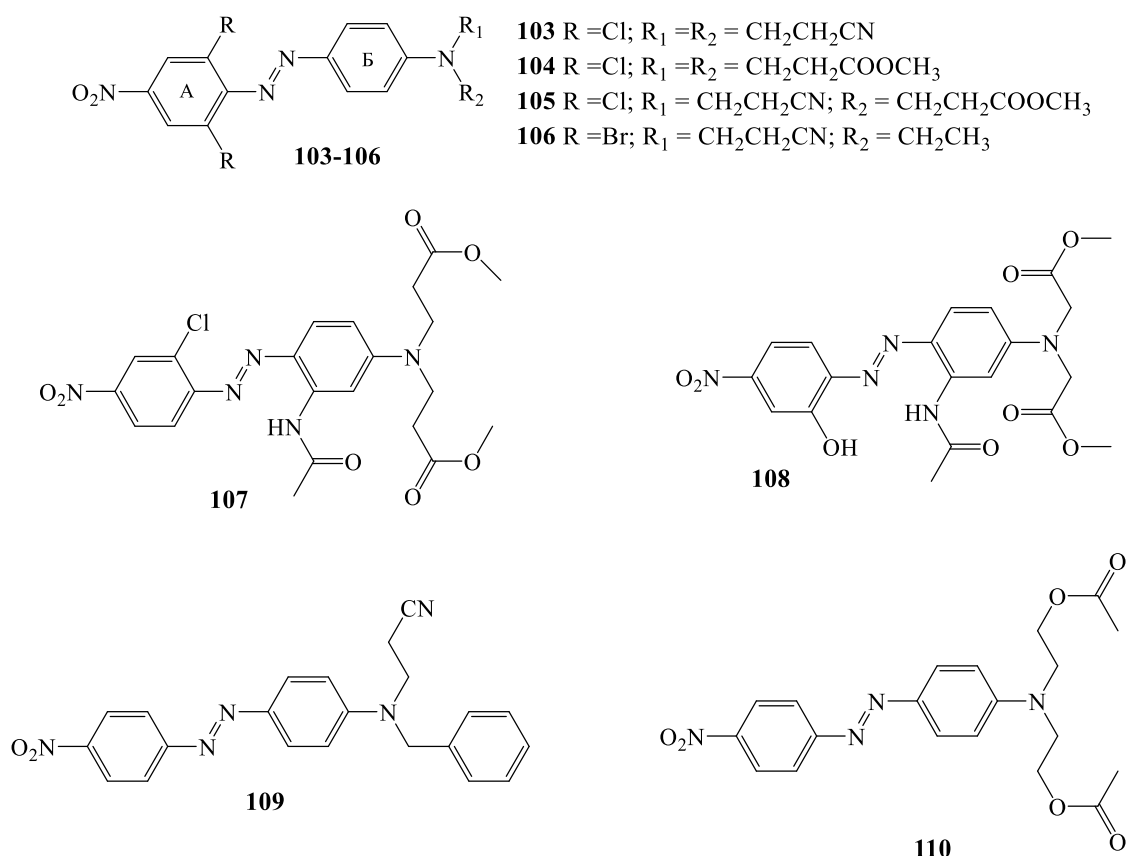


Гидроксисодержащие растворители, проявляющие НВА и НВД свойства, образуют прочные водородные связи как с ОН так и с  $\text{NO}_2$  группой что приводит к увеличению электронодонорных свойств ОН-группы и электроноакцепторных свойств нитрогруппы. Следовательно, перенос заряда с ОН группы на  $\text{NO}_2$  группу может происходить в основном состоянии, с преобладанием хиноноидной формы. Таким образом, при увеличении полярности растворителя от гексанола-1 до метанола, основное состояние красителя будет стабилизироваться в большей степени по сравнению с возбужденным состоянием, что приведет к отрицательному сольватохромизму. Более низкая чувствительность полярности растворителя к значениям  $E_T$  для гидроксисодержащих растворителей по сравнению с дипольным апротонным растворителем может быть связана с наличием как сильных свойств НВД, так и НВА всех спиртов ( $\alpha > 0,67$  и  $\beta > 66$ ).

Для количественного описания неспецифических и специфических взаимодействий растворителя с азосоединением **85** использовали множественную линейную регрессию, включающую зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ) от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) и Каталана ( $S_A$ ,  $S_B$ ,  $S_P$ ,  $S_dP$ ). Многопараметрическая обработка сольватохромных параметров показывает, что на сольватохромное поведение красителя в большей степени сказывается НВА свойства растворителя, дипольность и поляризуемость среды и в меньшей

степени, но со значительным вкладом липофильность/гидрофобность НВД растворителя.

В работе китайских ученых [155] проведено комплексное изучение взаимосвязи структура-свойства в ряду восьми структурно схожих 4-нитро-4'-аминоазобензолов D-π-A типа **103-110**. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов красителей **103-110** показывает, что двугранные углы между акцепторным и донорным кольцами А и В с каждой стороны азогруппы составляют: для красителей **107-110** ( $1,9(3)^\circ$ – $17,8(3)^\circ$ ); красителей **103-106** ( $46,0(4)^\circ$ – $74,9(5)^\circ$ ), что говорит о более компланарной структуре красителей **107-110** и сильно искаженной молекулярной конформации красителей **103-106** в следствии больших стерических затруднений, возникающих между двумя орто-замещенными атомами хлора и/или брома фенильного кольца А и азогруппы.



Следует отметить, что ЭСП азосоединений **103-110** полностью коррелируются с пространственным строением и количеством ауксохромных групп. Сольватохромное поведение азосоединений **103-110**, изученное в четырех растворителях различной полярности (метанол, циклогексан, ДМФА, хлороформ),

демонстрирует положительный сольватохромизм. Проведенная в работе корреляция  $\lambda_{\max}$  красителей в различных растворителях с двугранным углом позволила выделить две области, а именно область компланарных и некомпланарных красителей, что указывает на то, что  $\lambda_{\max}$  красителей напрямую взаимосвязана с молекулярной конформацией (рисунок 9). Таким образом, уменьшение двугранного угла в кристаллической структуре приводит к большему значению  $\lambda_{\max}$ .

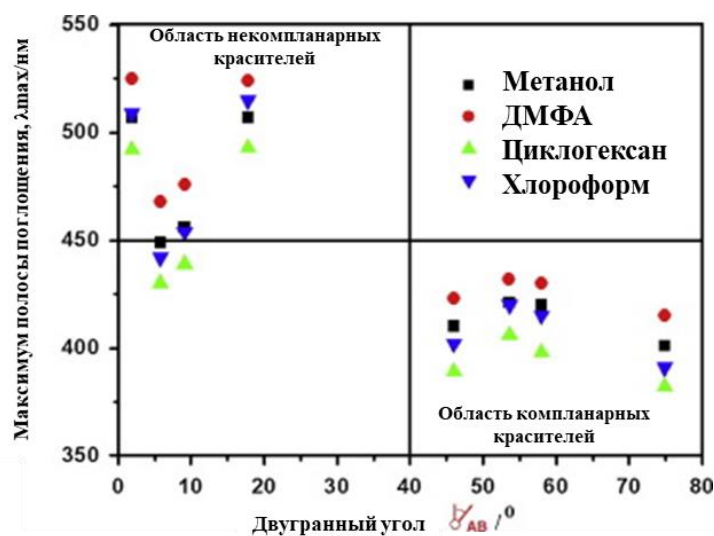
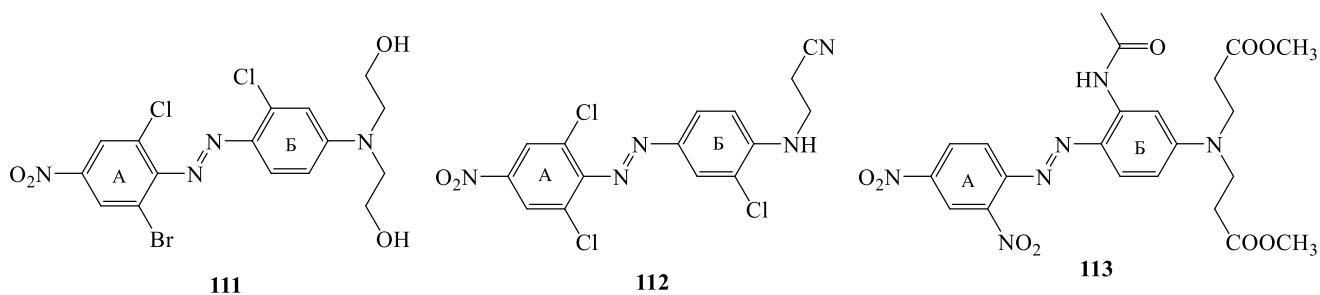


Рисунок 9. Корреляция  $\lambda_{\max}$  в ЭСП красителей **103-110** в растворителях различной полярности от двугранного угла между двумя бензольными кольцами А и В азокрасителей

В продолжение описанной выше работы проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование трех дисперсных азокрасителей **111-113** путем изучения их монокристаллических структур, электронных спектров поглощения и результатов DFT вычислений [156].

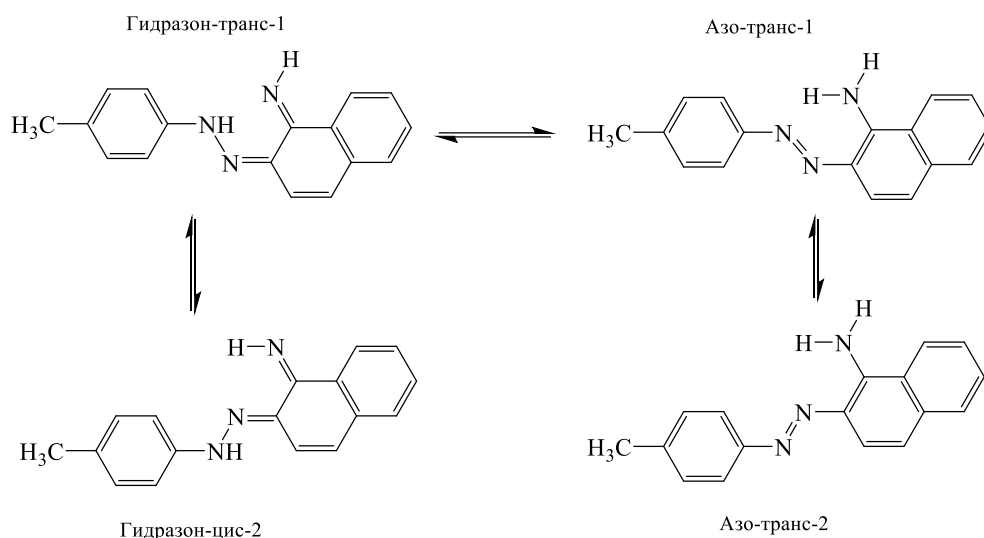


Рентгеновские монокристаллические структуры трех азосоединений показывают, что двугранные углы между акцепторным А и донорным В кольцами с каждой стороны азогруппы составляют для красителя **3**  $5,4(3)^\circ$  и  $46,8(8)^\circ$  и

79,9(3)° для красителя **111** и **112** соответственно, что говорит о плоской молекулярной конформации красителя **113** и сильно закрученную молекулярную конформацию для соединений **111** и **112** в следствии больших стерических затруднений, возникающих между двумя орто- замещенными атомами хлора и/или брома фенильного кольца А и азогруппы. Стоит отметить, что оптическая ширина запрещенной зоны, определенная по длине волны максимального поглощения, в УФ-видимых спектрах раствора для нескрученного азокрасителя **113** составляет 2,37 эВ, тогда как для скрученного (**111** и **112**) ширина запрещенной зоны намного больше и составляет 2,84 и 3,13 эВ, что согласуется с результатами DFT вычислений. Сольватохромное поведение азосоединений было изучено в трех растворителях различной полярности (метанол, ДМФА, хлороформ). Показано, что для всех изученных красителей наблюдается положительный сольватохромизм. При этом следует отметить, что нарушение плоскостности молекулы в следствии поворота вокруг простой связи под влиянием пространственных затруднений приводит к частичному разобщению хромофорной системы, что сопровождается гипсохромным сдвигом максимума полосы поглощения относительно красителя **113** на 85 нм и 135 нм для красителей **111** и **112** соответственно, что хорошо согласуется с результатами по двугранному углу ( $\theta$ ) и расстоянию  $d$  определенному рентгеновской монокристаллографией.

Показано, что изученный в работе турецких ученых новый азокраситель (2-(п-толилазо)нафтил-1-амин) **114** представляет собой универсальную сольвато-, термо- и фотохромную систему, чувствительную к различным типам межмолекулярных взаимодействий [157].

Соединение **114** может существовать в виде двух азо- и гидразо таутомеров, причем каждый из этих видов имеет две структурные (транс- и цис-) изомерные формы.



Структуры и относительные энергии всех этих форм были определены и расчетами DFT, которые включали также расчеты TD-DFT возбужденных состояний как для изолированной молекулы в вакууме, так и в растворах метанола и хлороформа. Сольватохромизм, проявляемый соединением в неполярных, полярно-протонных и полярно-апротонных растворителях, а также его термо- и фотохромные свойства были исследованы с помощью спектроскопии поглощения в УФ-видимой области, что подтверждается выполненными квантово-химическими расчетами DFT. В видимой области спектров наблюдаются три полосы в диапазонах длин волн 420–451 нм (полоса-1), 445–482 нм (полоса-2) и 548–568 нм (полоса-3). Факторы, способствующие наблюдаемому сольватохромизму, были оценены с использованием модели Камлета-Тафта, которая позволила количественно оценить относительную значимость диполярности/поляризуемости, а также акцепторной и донорной способности растворителя к образованию водородных связей.

Зависимость максимального поглощения полосы-1 от диэлектрической проницаемости растворителя имеет низкое значение линейной аппроксимации ( $R = 0,677$ ), указывающее на необходимость учета специфического влияния растворителя на положение полосы. Так модель Камлета-Тафта, примененная к полосе 1 ( $\nu = 23821 - 642\pi^* + 124\alpha - 1002\beta$ ), показывает, что параметр растворителя  $\alpha$  имеет небольшой коэффициент, что указывает на то, что эта характеристика растворителя существенно не влияет на положение полосы-1, в то время как

диполярность/поляризуемость ( $\pi^*$ ), так и параметр растворителя  $\beta$  имеют большие отрицательные коэффициенты, ответственные за батохромные сдвиги, наблюдаемые для этой полосы. В случае ДМСО (растворитель с наибольшим параметром  $\pi^*$  и  $\beta$ ) батохромный сдвиг максимальный.

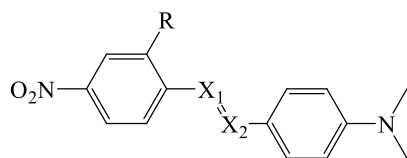
Для полосы-2 график зависимости максимального поглощения от диэлектрической проницаемости растворителя ясно показывает, что эти два свойства линейно не коррелируются, хотя, как упоминалось выше, наблюдается общая тенденция появления полосы при более коротких длинах волн для наименее полярных растворителей. Модель Камлета-Тафта, примененная к полосе 2 ( $\nu = 22133 - 877\pi^* + 345\alpha - 628\beta$ ) показывает, что параметр  $\alpha$ , не оказывает существенного влияния, тогда как диполярность/поляризуемость, так и НВА способность растворителя (параметры  $\pi^*$  и  $\beta$ ) вносят существенный вклад в наблюдаемое взаимное положение максимумов поглощения этой полосы.

Полоса-3 наблюдается только в полярно-протонных растворителях, а также в хлороформе, ацетонитриле и дихлорметане (высокое значение  $\alpha$ ). Максимумы поглощения этой полосы различаются всего на 12 нм в разных растворителях, и практически не зависят от полярности растворителя.

Таким образом, в неполярных и полярных растворителях, не способных участвовать в образовании водородных связей, растворы имеют желтый цвет, а изучаемый краситель существует только в азо-транс-изомерной форме (равновесие двух конформеров в более полярных растворителях смещено в сторону азо-транс-2 формы). Растворители с более высокой полярностью и акцепторным характером Н-связи сдвигают полосы обусловленные азотаутомерной формой соединения в красную область, по всей вероятности, за счет стабилизации НСМО и НСМО+1-орбиталей растворенного вещества. Красные цвета растворов красителя в растворителях с высокой способностью участвовать в Н-связях в качестве доноров свидетельствуют о присутствии в этих средах гидразон-транс-1 формы. В растворе хлороформа, имеющего фиолетовую окраску, эта форма доминирует и более устойчива, чем азоформа, о чем свидетельствует термохромное поведение красителя в этом растворителе, где повышение температуры приводит к

превращению гидразо-формы в азоформу, что является противоположным наблюдением по сравнению с тем, что наблюдается в метаноле. Фотохромизм (индуцированный УФ-светом;  $\lambda = 311$  нм), наблюдаемый в растворах метанола и хлороформа, был также оценен и интерпретирован с позиции азо-гидразонной таутомерии (имеющей место в первые минуты облучения), а также цис-транс-изомерией (для длительного времени облучения), что, по всей вероятности, приводит к образованию гидразон-цис-2-изомерных молекул.

В работе бразильских ученых синтезировано и охарактеризовано шесть красителей **115-120**, содержащих донорный N,N-диметиламинофенильный фрагмент и 4-нитро- или 2,4-динитрофенильный акцепторный фрагмент молекулы, связанные между собой различными сопряженными мостиками (-C=C-, -C=N- и -N=N-) [158]. Целью работы являлось изучение сольватохромного поведения красителей в 24 растворителях различной полярности, а также влияние природы сопряженного мостика C=C, C=N и N=N на тип и уровень сольватохромии красителей.



- 115**  $X^1 = X^2 = C, R = H$   
**116**  $X^1 = X^2 = C, R = NO_2$   
**117**  $X^1 = C, X^2 = N, R = H$   
**118**  $X^1 = C, X^2 = N, R = NO_2$   
**119**  $X^1 = X^2 = N, R = H$   
**120**  $X^1 = X^2 = N, R = NO_2$

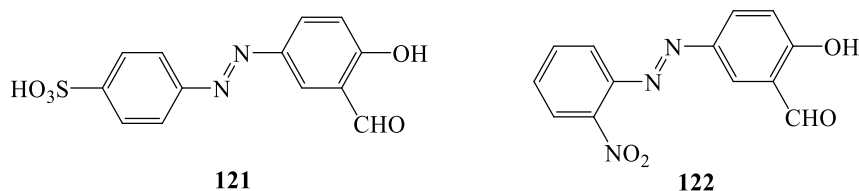
Сольватохромная полоса поглощения, наблюдаемая в ЭСП всех красителей **115-120**, обусловлена  $\pi$ - $\pi^*$ -переходом с внутримолекулярным переносом заряда, что подтверждается квантово-химическими расчетами DFT расчетами. Установлено, что азокрасители, а также красители, содержащие только одну нитрогруппу, проявили наиболее выраженный сольватохромизм по сравнению с другими изученными в работе красителями. Графики зависимости  $E_T$ (красителя) от  $E_T(30)$  для каждого красителя демонстрируют инвертированный сольватохромизм. Инвертированный сольватохромизм исследованных соединений обусловлен дифференциальной сольватацией среды на две резонансные структуры (менее полярной бензоидной и более полярной хиноидной формой). Бензоидная форма лучше стабилизируется в менее полярных растворителях и на графике зависимости



$E_T$  (красителя) от  $E_T(30)$  характеризуется областью положительного сольватохромизма, тогда как дипольная форма лучше стабилизируется в более полярных растворителях, и характеризуется областью отрицательного сольватохромизма.

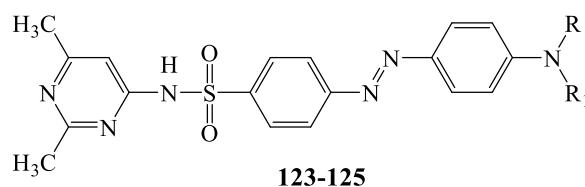
Многопараметрический подход с использованием модели Камлета-Тафта и Каталана показал, что использование модели Каталана обеспечивает лучшее описание сольватохромного поведения изученных красителей. Учитывая молекулярную структуру красителей **115-120**, можно было бы ожидать, что они будут более чувствительны к НВД свойствам растворителя за счет присутствия в структуре всех красителей N,N-диметиламино группы (сильная НВА группа). Однако многопараметрический анализ показал, что вклад параметра  $\alpha$  в общую сольватохромию исследованных красителей незначителен, что свидетельствует о делокализации электронной плотности аминогруппы из-за присутствия электроноакцепторных нитрогрупп. Многопараметрический анализ данных также показал, что основной вклад в сольватохромизм соединений **115-120**, в большей степени вносит параметр поляризуемости и в меньшей степени параметр дипольности, что делает эти соединения хорошими индикаторами анализа этих параметров растворителя. При этом следует отметить, что вклад специфических взаимодействий в общий сольватохромизм изученных соединений незначительный.

В работе [159] изучены ЭСП двух азокрасителей **121**, **122** в девяти растворителях различной полярности при комнатной температуре. Все исследованные красители **121**, **122** проявляют батохромный сдвиг (положительный сольватохромизм) в результате увеличения полярности растворителя, при этом соединение **121** проявило наиболее выраженный сольватохромизм при переходе от 1,4-диоксана к ДМСО.



Для оценки основных типов взаимодействия растворенного вещества с растворителем в работе использовался подход множественной регрессии, основанный на сольватохромных уравнениях Мак-Рея, Камлета-Тафта, Каталана и Хансена. Установленные зависимости между ( $v_{\max}$ ) и параметрами растворителя подчеркивают, что на полосу поглощения в диапазоне 360-380 нм (полоса ПЗ) исследуемых молекул оказывает влияние как специфические, так и неспецифические (поляризуемость) взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

В работе [160] изучены спектры поглощения трех азосульфонамидных красителей **123-125** разнообразного молекулярного строения в растворителях различной полярности.

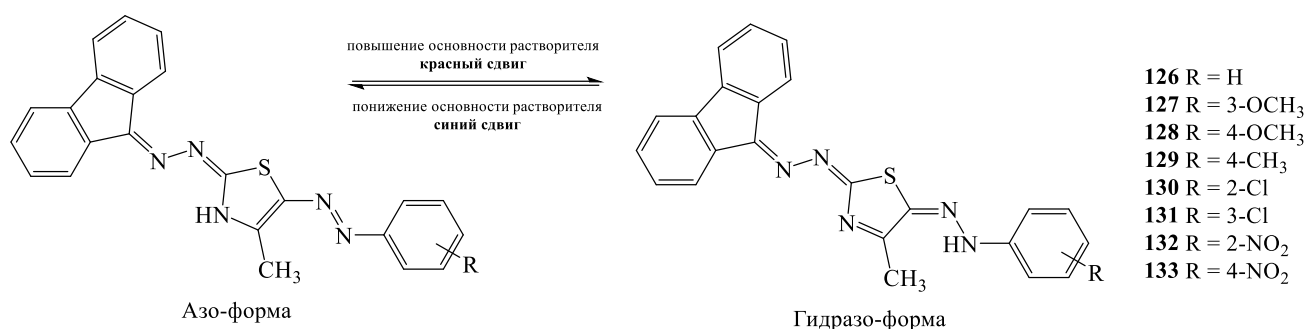


**123**  $R=R_1 = \text{CH}_3$ ; **124**  $R=R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ; **125**  $R=\text{CH}_3$   $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\text{CH}_3$

Результаты работы показывают, что влияние растворителя на ЭСП исследованных азосульфонамидных красителей **123-125** носит комплексный характер и сильно зависит от природы растворителя и заместителей у аминогруппы. Установлено, что для исследованных красителей взаимодействия растворитель-растворенное вещество полностью контролируются НВА свойством растворителя и дипольностью/поляризуемостью растворителей. Значения дипольного момента, рассчитанные методом возмущения растворителя, показывают, что для всех азосульфонамидных красителей **123-125** дипольные моменты в возбужденном состоянии ( $\mu_e$ ) больше, чем в основном состоянии ( $\mu_g$ ). Более того, большие изменения дипольного момента при возбуждении по сравнению с основным состоянием позволяет предположить, что возбужденные состояния по своей природе представляют собой закрученный внутримолекулярный перенос заряда, увеличивающий планарность молекулярной структуры красителей при возбуждении, и делает молекулу более полярной по сравнению с основным состоянием. Структурная конфигурация красителей и

взаимодействия между растворителем и растворенным веществом изменяют дипольный момент красителей при переходе из основного состояния в возбужденное.

В работе [161] изучены ЭСП восьми неописанных ранее 2-арилазотиазольных красителей **126-133** в девяти растворителях различной полярности. Показано, что синтезированные азокрасители **126-133** в ЭСП имеют две полосы поглощения: первая в диапазоне 430–525 нм (азо-форма), вторая в области 631–706 нм (гидразо-форма).



Высокая интенсивность первой полосы поглощения (азо-форма) красителей **126-133** позволяет сделать вывод о том, что азо-форма является преобладающей в *n*-гексане, толуоле, тетрагидрофуране, дихлорметане, ацетонитриле, этаноле и метаноле. В случае ДМСО в спектре поглощения фиксируется присутствие двух азо/гидразо-форм в разных пропорциях, что свидетельствует о преобладании азо-над гидразо-формой, однако случае ДМФА гидразо-форма преобладает над азо-формой. Для всех изученных азосоединений наблюдается положительный сольватохромизм с увеличением полярности растворителей.

Количественное определение влияния электронных эффектов заместителей на максимальные частоты полос поглощения были сделаны с использованием уравнения Гаммета. Для количественного описания неспецифических (диполярность/поляризуемость) и специфических (водородные связи) взаимодействий растворителя с синтезированными азосоединениями **126-133** использовали множественную линейную регрессию, включающую зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) и Каталана (SA, SB, SP, SdP). Анализ каждого сольватохромного параметра с использованием многопараметрических уравнений показал, что

значительный вклад более 50% в положительный сольватохромизм вносит акцепторная способность растворителя образовывать водородные связи, а также дипольность/поляризуемость (20-30%). Наблюдаемое явление указывает на стабилизацию электронного возбужденного состояния по отношению к основному состоянию в более полярном растворителе.

В работе установлено, что введение сильных электроноакцепторных заместителей (Cl, NO<sub>2</sub>) в ароматическое кольцо диазосоединения приводит к гипсохромному смещению максимума полосы поглощения относительно незамещенного кольца и к батохромному смещению максимума полосы поглощения в случае введения электронодонорных заместителей (OMe, Me) в независимости от полярности растворителя. Для объяснения наблюдаемого эффекта в работе использована корреляция волнового числа максимума полосы поглощения ( $\nu_{\max}$ ) от константы заместителя ( $\sigma_p$  и  $\sigma_{p+}$ ) с помощью концепции линейного соотношения свободной энергии (LFER) и уравнения Гаммета:  $\nu_{\max} = \nu_0 + \rho\sigma_p$  (где:  $\rho$  — константа пропорциональности, отражающая чувствительность  $\nu_{\max}$  к эффектам заместителей, а  $\sigma_p$  или  $\sigma_{p+}/\sigma_p$  — описывают константы заместителей, которые измеряют индуктивный/мезомерный эффект заместителей). Следует отметить, что зависимость  $\nu_{\max}$  от констант заместителей  $\sigma_p$  показывает линейную корреляцию в протонных растворителях и некоторое отклонения во всех дипольных апротонных растворителях. Графики зависимости  $\nu_{\max}$  от  $\sigma_{p+}$  демонстрируют лучшую корреляцию, чем с константами  $\sigma_p$  (за исключением ДМФА). Таким образом, электроноакцепторная азогруппа стабилизируется более электронодонорными заместителями (преобладание азо-формы) и напротив электронодонорная иминогруппа (-NH-) стабилизируется электроноакцепторными заместителями, сдвигая равновесие в сторону более короткой сопряженной системы — гидразо-формы (рисунок 10).

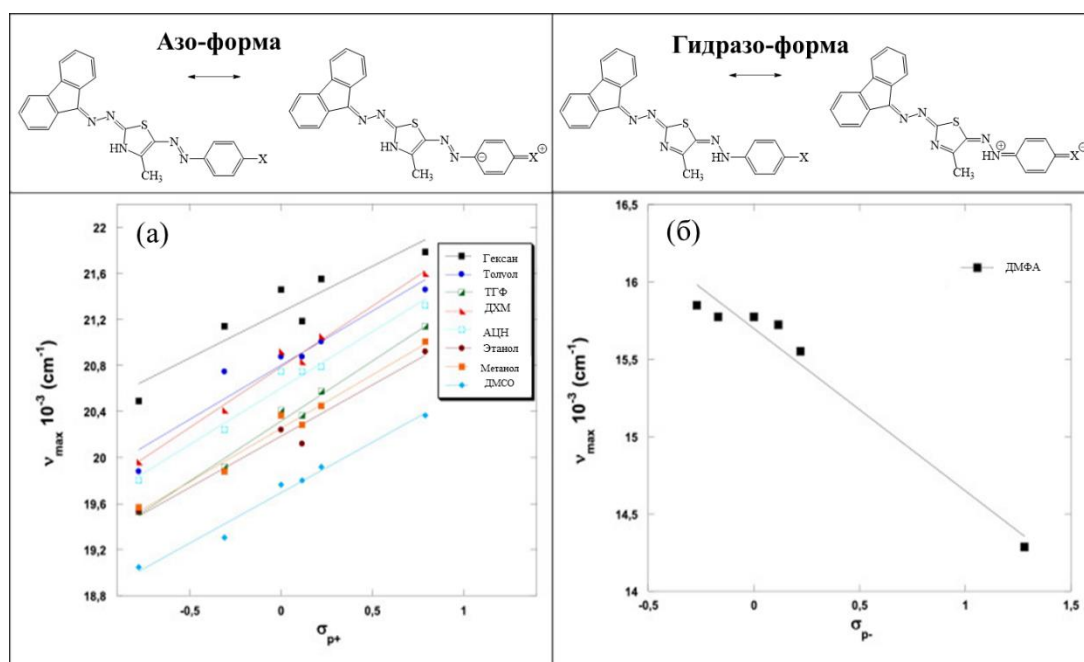
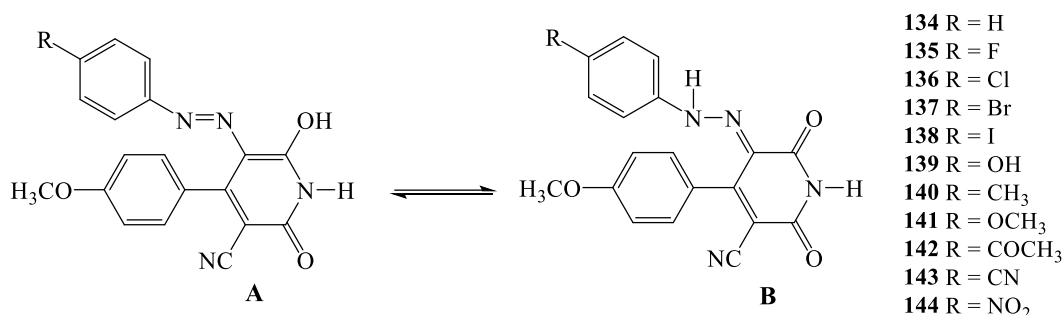


Рисунок 10. а) корреляция между  $\nu_{\max}$  и  $\sigma_{p+}$  для красителей **126-133** во всех растворителях за исключением ДМФА; б) корреляция между  $\nu_{\max}$  и  $\sigma_{p+}$  для красителей **126-133** в ДМФА

В работе сербских ученых [162] синтезирована серия новых 5-арилазо-6-гидрокси-4-(4-метоксифенил)-3-циано-2-пиридоновых красителей **134-144** и описано их взаимодействие с растворителями различной полярности. Установлено что синтезированные в данной работе арилазопиридоновые красители **134-144** могут существовать в виде двух таутомерных формах (А и В), при этом, в твердом состоянии во всех изученных растворителях красители находятся преимущественно в виде гидразо-форм. Электронные спектры поглощения красителей измеряли в двадцати растворителях в диапазоне длин волн 300–600 нм. В ЭСП всех красителей присутствует слабая полоса поглощения в области 330–360 нм и сильная полоса при 420–480 нм, которые были отнесены к таутомерным азо- и гидразоформам соответственно. Показано, что введение электронодонорных заместителей в бензольное кольцо приводит к батохромному сдвигу максимумов полос поглощения во всех растворителях по сравнению с незамещенным ароматическим кольцом. Спектры поглощения красителей с электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце во всех

использованных растворителях (за исключением диполярных апротонных растворителей) в целом демонстрируют гипсохромный сдвиг максимумам полосы поглощения. Для объяснения наблюдаемого эффекта в работе использована корреляция волнового числа максимума полосы поглощения ( $\nu_{\max}$ ) от константы заместителя Гаммета ( $\sigma_p$  и  $\sigma_{p+}$ ) с помощью концепции линейного соотношения свободной энергии (LFER). Удовлетворительная линейная зависимость с положительным наклоном подтверждает, что электроноакцепторная азогруппа стабилизируется более электронодонорными заместителями (преобладание азоформы) и напротив электронодонорная иминогруппа (-NH-) стабилизируется электроноакцепторными заместителями.



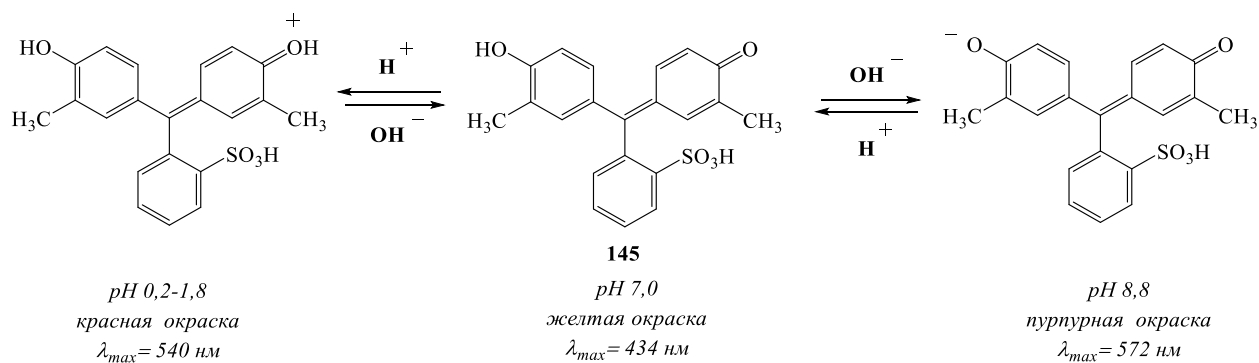
Для объяснения сольватохромного поведения азопиридоновых красителей использовали корреляционную зависимость частоты максимума полосы поглощения гидразонной формы азокрасителя ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от нормализованного параметра Райхардта ( $E_T^N$ ) и функции дисперсионного взаимодействия  $f(n)$ , а также множественную линейную регрессию от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ) и Каталана (SA, SB, SP, SdP). Процентный вклад сольватохромных параметров Камлета-Тафта для всех азокрасителей показал (за исключением соединений **134** и **139**), что сольватохромизм обусловлен диполярностью/поляризуемостью растворителя, а не HBD и HBA свойствами растворителя. Процентный вклад сольватохромных параметров Каталана для всех азокрасителей показал, что наиболее важным параметром, влияющим на сдвиг частоты поглощения, является поляризуемость растворителя. HBD и HBA свойства растворителя оказывают умеренное влияние на сольватохромизм, при этом влияние HBD растворителя оказывает более значительное влияние по сравнению с HBA растворителя. Диполярность растворителя оказывает незначительное влияние на

сольватохромизм. Таким образом полученные результаты показывают, что поляризуемость растворителя является основным фактором, влияющим на сдвиг максимумов полос поглощения, тогда как диполярность, НВД и НВА свойства растворителя менее важны.

### 1.3 Азокрасители с галохромными свойствами

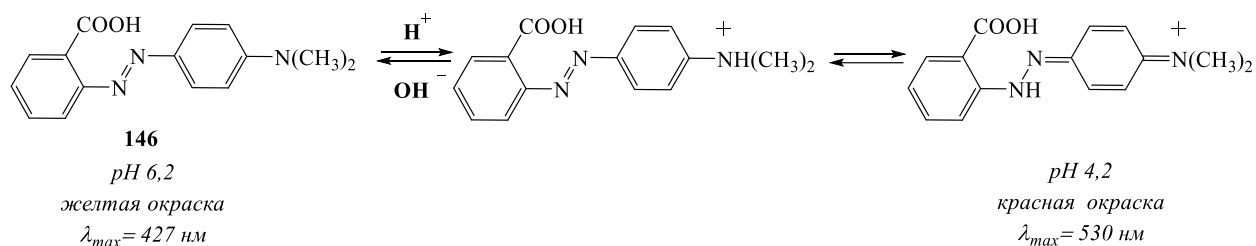
Галохромизм – рН индуцируемое изменение положения характеристических полос поглощения в электронном спектре поглощения красителей, в следствии ионизации поляризующих электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, имеющих подвижные протоны или неподелённые электронные пары.

В качестве примера можно привести Крезоловый красный **145** водно-спиртовой раствор которого в интервале рН 1,8-7,0 существует в неионизированном форме и имеет желтый цвет. В сильно кислой среде (рН <1,8) в следствии протонирования электроноакцепторной карбонильной группы цвет красителя углубляется до красного, а в щелочной среде – до пурпурного в следствии ионизации электронодонорной гидроксигруппы.



Иногда ионизация поляризующего электронодонорного заместителя сопровождается сложным таутомерным превращением структуры самого красителя, которое объясняет «аномальное» изменение окраски в кислотно-основном равновесии. В частности, гидроксиязокрасители могут проявлять азо-гидразонную таутомерию, в то время как аминазокрасители могут существовать в виде азониевого или аммониевого таутомера.

Классическим примером такого явления может служить переход жёлтой окраски раствора индикатора Метилового красного **146** в красную при pH меньше 4,2 в результате образования из протонированной азо-формы более устойчивой хинонгидразонной формы этого красителя.



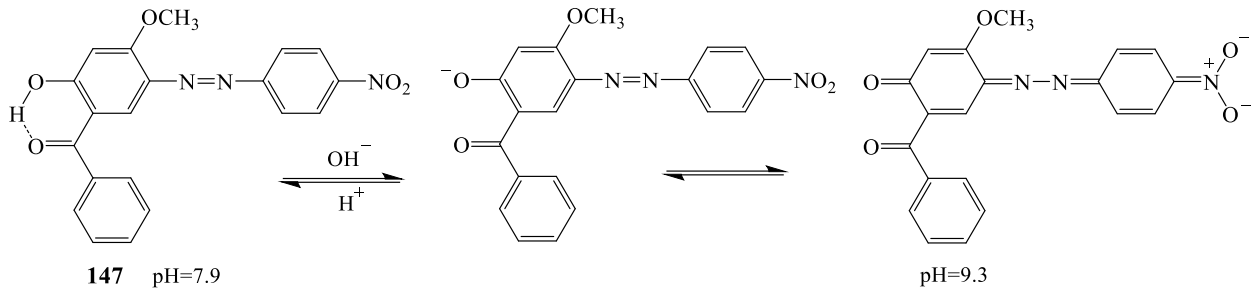
В зависимости от направления сдвига характеристических полос поглощения красителя в ЭСП выделяют два типа галохромизма: отрицательный и положительный. Положительный галохромный эффект наблюдается в случае постепенного смещения полосы поглощения красителя в сторону больших длин волн (батохромный сдвиг) при изменении pH среды. Напротив, если наблюдается постепенное смещение полосы поглощения красителя в сторону более коротких длин волн (гипсохромный сдвиг) с изменением pH среды, то говорят об отрицательном галохромизме.

В работе [163] описывается синтез чувствительного в узком диапазоне pH колориметрического галохромного азокрасителя на основе 2-гидрокси-4-метоксибензофенона **147** для определения pH жидкости тонкого кишечника. Полученный краситель **147** демонстрирует заметное изменение окраски с желтой ( $\lambda_{\text{max}} 401 \text{ нм}$ , pH = 7,9) на синюю ( $\lambda_{\text{max}} 571 \text{ нм}$  pH = 9,3) по мере увеличения значения pH. Рассчитанное значение pKa красителя составило 9,20. Наличие изобестической точки в ЭСП красителя **147**, записанном в ДМСО, указывает на равновесность существования нескольких таутомерных форм красителя.

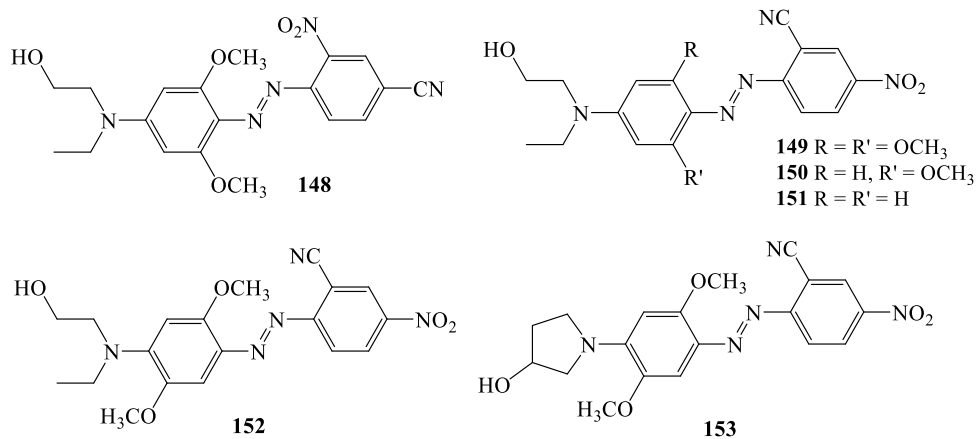
С целью изучения механизма изменения цвета было проведено ЯМР  $^1\text{H}$  титрование раствора красителя **147** триэтаноломином (ТЭА). С увеличением концентрации ТЭА в диапазоне 0,0–1,0 экв. происходило постепенное исчезновение сигнала протона OH-группы при 11,84 м.д. и сдвиг сигнала протона в  $\beta$ -положении ароматического кольца в сильное поле от 6,86 до 6,13 м.д. что указывает на образование хиноидной формы красителя. В работе показано, что в



узком диапазоне pH (pH 8,1-9,0) краситель выдерживает четыре цикла обратимого изменения окраски.



Изученные в работе [164] азокрасители **148-153** проявили отрицательный галохромизм в области pH 2,5-7,5, причем степень гипсохромного смещения характеристичной полосы поглощения коррелируется со структурой моноазосоединений. Установлено, что для наблюдения сильного отрицательного галохромизма необходимо наличие двух доноров в кольце азосоставляющей и двух акцепторов в кольце диазосоставляющей, при этом, более сильный акцептор должен находиться в орто-положении к азо-группе (рисунок 11).



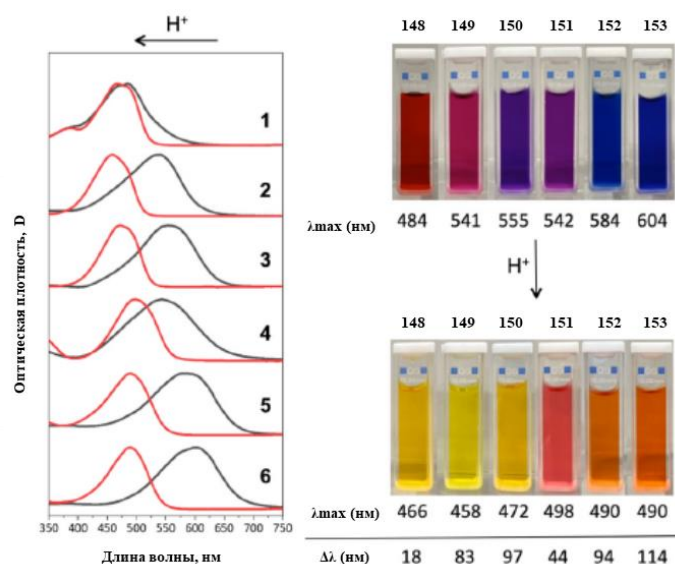
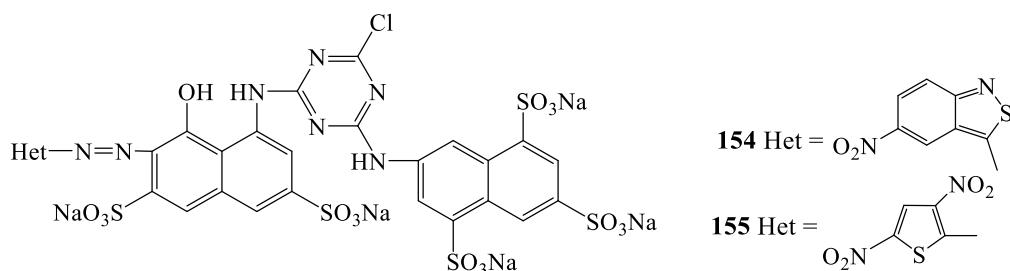


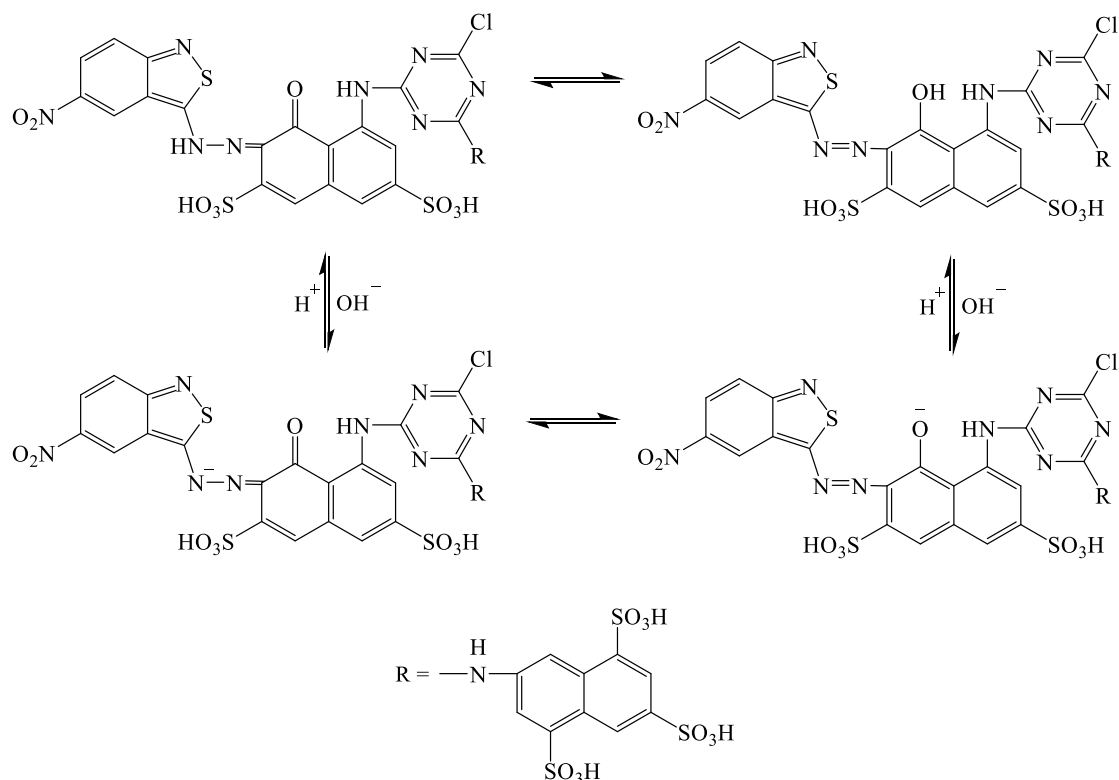
Рисунок 11. Изменения в ЭСП растворов соединений **148-153** при добавлении HCl

В работе китайских ученых [166] синтезированы два новых водорастворимых рН-чувствительных колориметрических сенсора **154**, **155**, для определения рН в клеточных растворах и в жидкостях, выделяемых биологическими железами.

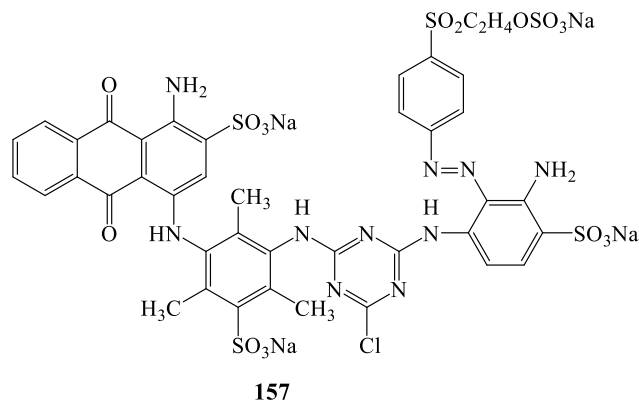
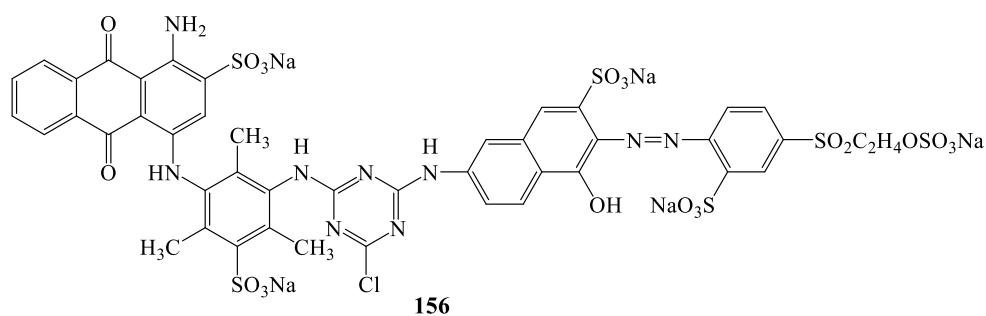


В работе показано что в ЭСП максимумы полос поглощения с изменением рН претерпевают батохромный сдвиг с 590 нм (синий, рН 4,0) до 665 нм (зеленый, рН 7,0) для красителя **154** и от 510 нм (красный, рН 3,0) до 650 нм (сине-зеленый, рН 5,0) для красителя **155**, при этом наличие изобестических точек при 625 нм и 558 нм для красителей **154** и **155** соответственно указывает на существование в растворах равновесных форм красителей. Анализ кривых спектрофотометрического титрования выявил диапазон изменения окраски красителей **154** и **155** который составил рН 5,6–6,4 и рН 4,2–5,0 соответственно. рН-Индуктируемое изменение окраски красителей **154**, **155** можно объяснить существованием азо-гидразонной таутомерии, которая подтверждается данными ЯМР  $^1\text{H}$  и ФТ-ИК спектроскопией. Так в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре красителя **154** при рН 2

фиксируется сигнал протона иминогруппы на 15,20 м.д., и полоса 1731 см<sup>-1</sup> в спектре ИК-Фурье, соответствующая валентным колебаниям С=О группы, что свидетельствует о существовании красителя в виде гидразо-формы. С повышением рН происходит ионизация ОН-группы красителя (наличие NO<sub>2</sub>-группы и протяженной делокализованной π-системы способствует осуществлению процесса в слабокислой среде) с последующим преобразованием азо-формы в гидразо-форму.



В продолжение работы были синтезированы два новых рН-чувствительных активных азокрасителя **156**, **157** и изучена возможность изготовления на их основе гибкой, чувствительной индикаторной этикетки, которую можно наносить на упаковку пищевых продуктов для быстрой идентификации свежести и безопасности [165, 167].



Зеленый цвет синтезированных азокрасителей **156**, **157** соответствует смеси цветов желтого моноазокрасителя и синего антрахинонового красителя, которые образуются в результате разрыва молекулы триазиновым кольцом. По мнению авторов эффект внутримолекулярного смещения цветов делает красители колористически более чувствительными к изменению pH. В ЭСП изученных красителей **156** и **157** с изменением pH наблюдались очевидные изменения положений максимумов полос поглощения в диапазоне pH 6,0–12,0 от 450 нм (зеленый) до 520 нм (фиолетовый) для красителя **156** и в диапазоне pH 1,0–4,0 от 496 нм (красно-коричневый) до 402 нм (зеленый) для красителя **157**.

pH-Индуктируемое изменение окраски красителей **156**, **157** связано с наличием азо-гидразонной таутомерии депротонированной и протонированной форм красителей **156** и **157** в щелочной и кислой среде. Так в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре красителя **156** в интервале pH 6,0–12,0 происходит постепенное исчезновение сигнала протона OH-группы при 11,17 м.д., а в ИК-спектре при pH 12,0 появляется новый пик  $1428\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям двойной связи C=C феноксид-аниона, что свидетельствует о образовании депротонированной азо-формы с последующим ее переходом в более термодинамически устойчивую гидразо-форму. В случае красителя **157** в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре в интервале pH 1,0–4,0

происходит постепенное исчезновение сигнала протона иминогруппы гидразо-таутомера при 11,16 м.д., и пика  $1334 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, соответствующий валентным колебаниям связи  $\text{C-NH}_3^+$ , что свидетельствует об образовании протонированной азо-формы с последующим ее переходом в более термодинамически устойчивую гидразо-форму.

Синтезированные красители **156**, **157** наносились на целлюлозную бумагу методом печати в виде узора, после чего погружались в буферные растворы с различным значением рН для изучения интервала перехода окраски. Печатные узоры демонстрировали явное и четко различимое изменение цвета от зеленого до фиолетового для образца с красителем **156** в диапазоне рН 6,0–12,0 (скачек перехода окраски рН 7,5–8,5) и от красного до зеленого для образца с красителем **157** в диапазоне рН 1,0–4,0 (скачек перехода окраски рН 1,5–2,0). Показано, что смарт-датчик, полученный с использованием красителя **156**, нанесенный на упаковку приготовленного свежего краба изменяет цвет с зеленого на темно-фиолетовый (через 1,5 ч), а затем и на черный (через 4 ч). Данный эксперимент позволил установить, что приготовленный и упакованный в герметичный полиэтиленовый пакет свежий краб начинает портиться через 1,5 часа и полностью испортился через 4 часа.

Анализ научно-технической информации показал, что в последние десятилетия увеличилось количество исследований, посвященных одному из видов «Smart Textile» - галохромным текстильным материалам [168, 169]. Галохромные текстильные материалы находят применения в качестве гибких рН-чувствительных сенсоров [170-176].

Согласно статистике, большая часть случаев травматизма на химических предприятиях, приходится на долю химических ожогов кожных покровов человека возникающие при контакте с парами кислот или оснований в случае аварийной ситуации [177]. С целью предотвращения травматизма на химических предприятиях необходим непрерывный мониторинг содержания летучих органических и неорганических кислот и оснований в воздухе рабочей зоны. Для обнаружения утечек опасных газов в химических отраслях промышленности

обычно используют электрохимические, каталитические, полупроводниковые и инфракрасные датчики газа. В последнее время привлекают внимание работы по созданию гибких колориметрических текстильных датчиков содержащие галохромные красители, поскольку изменения цвета, обнаруживаемые невооруженным глазом, могут немедленно предупредить рабочих об утечке химических веществ [170-172, 174, 175, 178-180]. Перевязочный pH-индуцируемый материал, чувствительный к изменению pH, позволяет визуально оценить процесс заживления раны снаружи без необходимости снятия повязки [181-183]. Отмечается, что изменение значений pH раны в течение раневого процесса находится в различном диапазоне: в I фазу pH смещается в кислую сторону (pH – 5,4–6,9); во II фазе раневого процесса значение pH становится нейтральным или щелочным (pH – 6,9-9,0); в III фазе величина pH приобретает значения здоровой кожи (pH – 5,2-5,7). Бактериальная колонизация сдвигает pH нормальной кожи и раневой среды в щелочную сторону [184].

Текстильные pH-чувствительные датчики на основе метилового оранжевого **158** и бромкрезолового зеленого **159** применяются в спортивной медицине для мониторинга потоотделения в режиме реального времени с целью измерения уровня обезвоживания организма спортсменов (рисунок 12) [185-188].

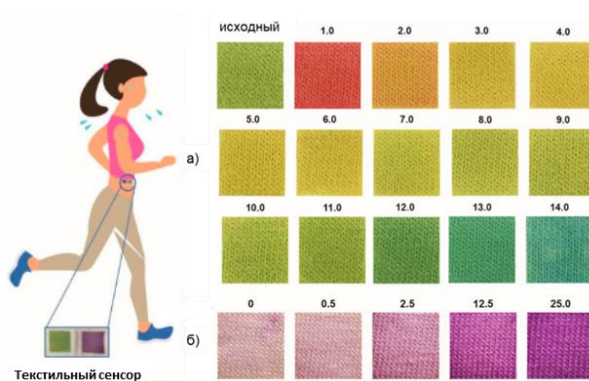
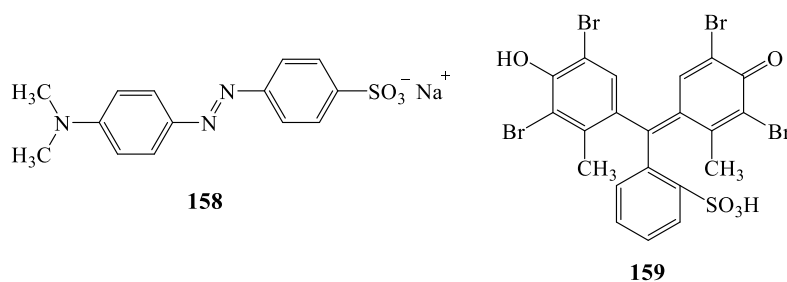
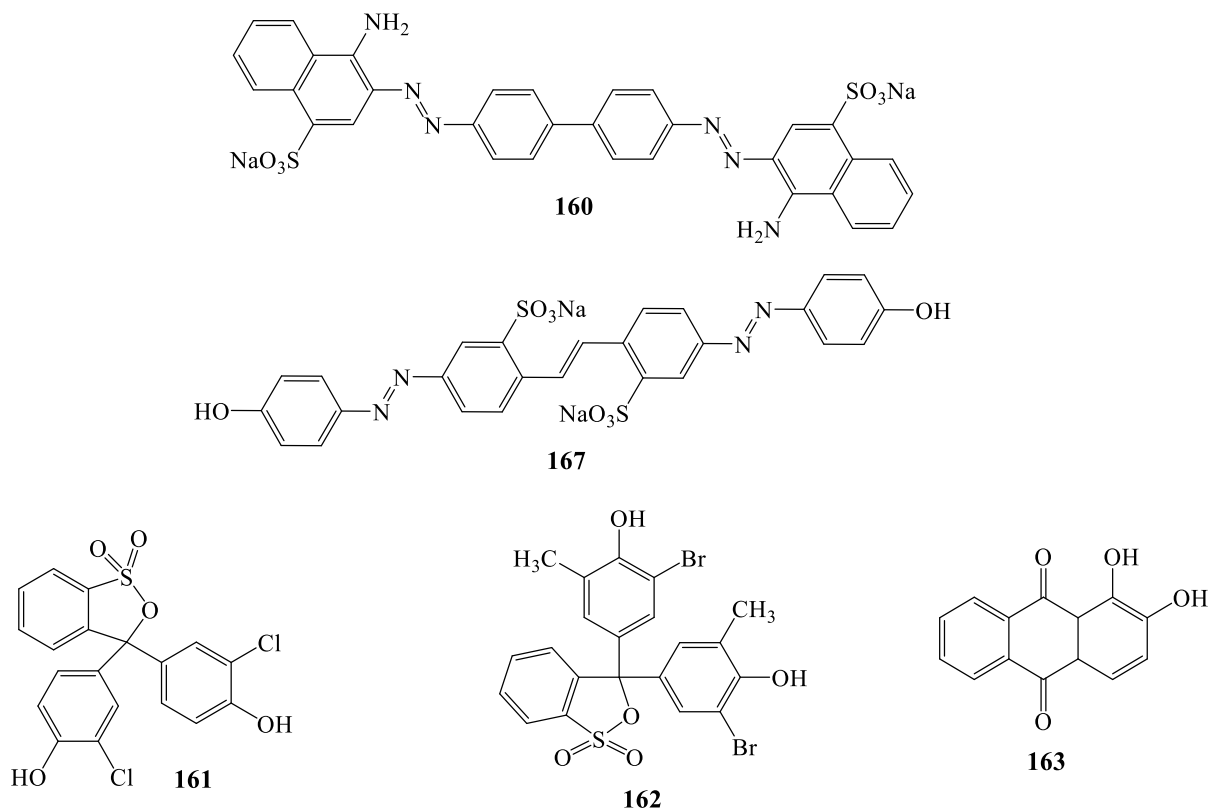
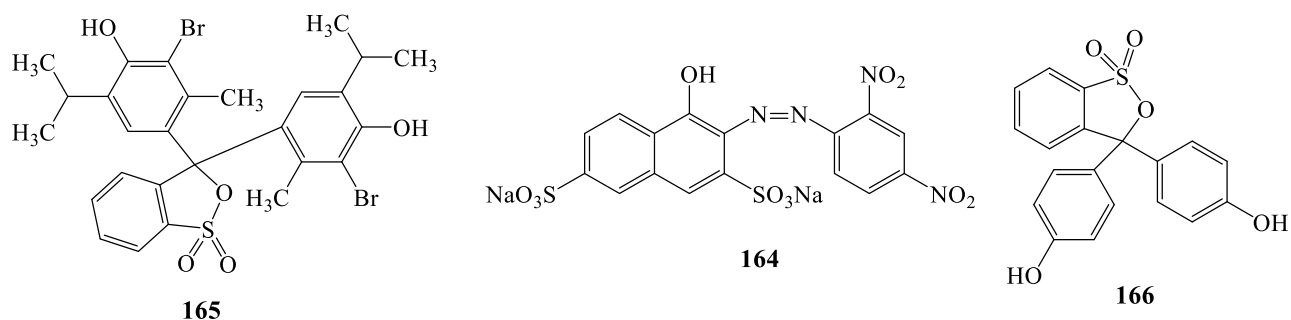


Рисунок 12. Изменение цвета текстильного колориметрического сенсора для одновременного определения уровня пота pH (а) и лактата (б)

В литературе имеется ряд статей показывающих, что тип и пористость волокнообразующего полимера оказывают существенную роль на галохромное поведение красителя [189, 190].

В работе [189] проведен первичный скрининг широко используемых в аналитической химии десяти pH-индикаторов: конго красный **160** (pH 3,0-5,0), метиловый оранжевый **158** (pH 3,0-4,4), метиловый красный **146** (pH 4,4-6,0), хлорфеноловый красный **161** (pH 4,6-7,0), бромкрезоловый пурпурный **162** (pH 5,2-6,8), ализарин **163** (pH 5,8-7,2; 11,0-13,0), нитразин желтый **164** (pH 6,0-7,0), бромтимоловый синий **165** (pH 6,0-7,6), феноловый красный (pH 6,8-8,2), бриллиантовый желтый **167** (pH 6,5-8,0) с целью оценки возможности их применения в создании текстильных галохромных сенсоров.





В качестве текстильных материалов использовались хлопчатобумажные ткани различной пористости, а также ткани из полиамида марки ПА-6 и ПА-66. Показано, что все изученные рН-индикаторные красители **146**, **158**, **160-167** в той или иной степени окрашивают текстильные материалы, однако не все из них способны проявлять галохромные свойства после нанесения на текстильный субстрат. На рисунке 13 приведен пример наличия галохромных свойств у различных текстильных материалов, окрашенных ализарином **163**.

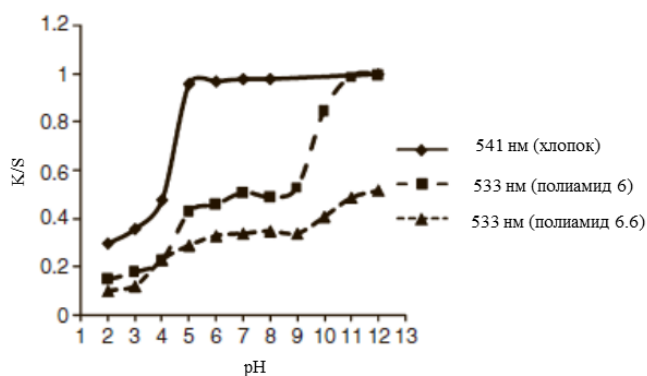


Рисунок 13. График зависимости рН от функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S) для образцов ткани, окрашенных ализарином **163**

В случае бриллиантового желтого **167**, установлено, что он с высокой степенью истощения ванны (90-100%) окрашивает хлопчатобумажные и полиамидные ткани, но при этом видимое изменение окраски ткани в интервале рН 6,5-8,0 наблюдается только для хлопчатобумажной ткани. Вероятно, в следствии образования водородных связей с волокном, интервал перехода окраски красителя на ткани различается с таковым в растворе (рисунок 14).



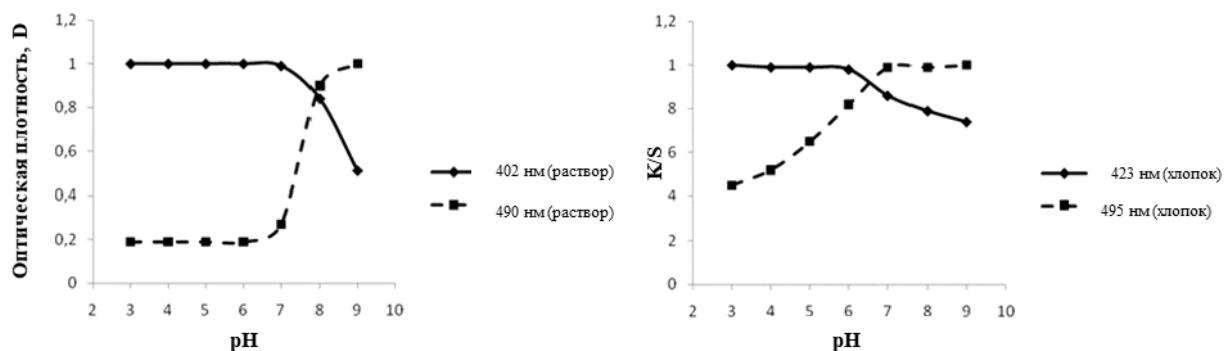
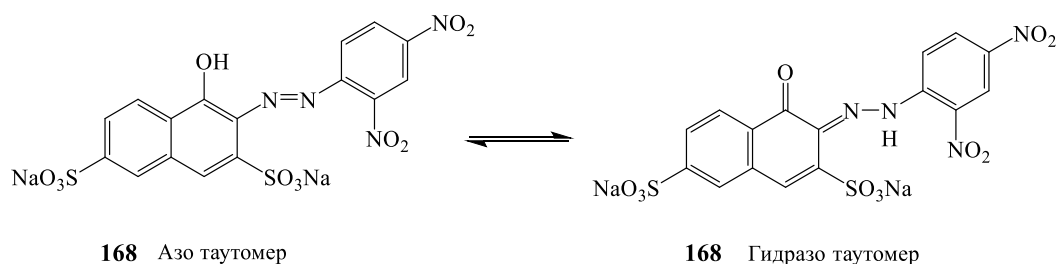


Рисунок 14. а) График зависимости оптической плотности водного раствора бриллиантового желтого **167** от рН, измеренной при максимумах поглощения (402 и 490 нм); б) график зависимости рН от функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S) для образцов хлопчатобумажной ткани при максимумах отражения (423 и 495 нм)

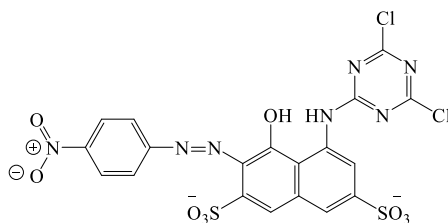
В серии работ [191, 176] этих же авторов проведено исследование галохромного поведения Нитразинового желтого **168** в растворе и в составе полиамидных текстильных материалов (ПА-6 и ПА-66) различной структуры. Расчеты *ab initio* молекулы красителя в газовой фазе и в среде сплошного водного растворителя в совокупности с данными спектроскопии комбинационного рассеяния раствора красителя при различных значениях рН показали предпочтительность существования гидразо-формы в кислых и нейтральных растворах, и депротонированной азо-формы в щелочных условиях.



В ЭСП изученного красителя **168** с изменением рН наблюдалось очевидное изменение положения максимума полосы поглощения в диапазоне рН 2,0–12,0 от 466 нм (желтый) до 590 нм (синий). Анализ кривых спектрофотометрического титрования выявил диапазон изменения окраски, который составил рН 6,0–8,0 со значением рКа  $6,6 \pm 0,1$ . Анализ ИК-спектров образцов окрашенных полиамидных текстильных материалов доказывает существование азо-гидразонной таутомерии красителя на ткани с изменением рН. Экспериментальные данные с уверенностью подтверждают, что природа полимерной матрицы оказывает существенное

влияние на галохромизм изученного красителя. Так, интервал перехода окраски на ткани проявлялся в гораздо более широком диапазоне pH 3-10. Кроме того, положение максимумов полос поглощения красителя при различных значениях pH на ткани относительно положения этих полос поглощения в растворе претерпевали батохромный сдвиг (с 466 нм до 477 нм в кислой среде и с 590 нм до 615 нм в щелочной среде). 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.

В работе [192] изучено галохромное поведение дихлортриазинового активного красителя **169** как в растворе, так и на хлопчатобумажной ткани.



169

В ЭСП изученного красителя **169** наблюдается характерный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения с 430 нм при pH 2,2 (красновато-оранжевый цвет) до 622 нм при pH 12,1 (темно-синий цвет). Основной причиной изменения цвета является депротонирование молекулы красителя в щелочной среде с последующим ее переходом в гидразо-форму. Окрашенная синтезированным красителем **169** ткань также под влиянием pH изменяла свой цвет от оранжевого до красновато-оранжевого (pH 2,2–4,0), при pH 5,0 и 9,2 становилась светло-розовой и голубовато-розовой соответственно, с резким изменением цвета до темно-синего в интервале pH от 10 до 12. Следует отметить, что интервал перехода окраски красителя **169** на ткани и в растворе с изменением pH не совпадал, что связано с изменением микроокружения, окружающего молекулы красителя, после включения в волокнистую матрицу (рисунок 15).

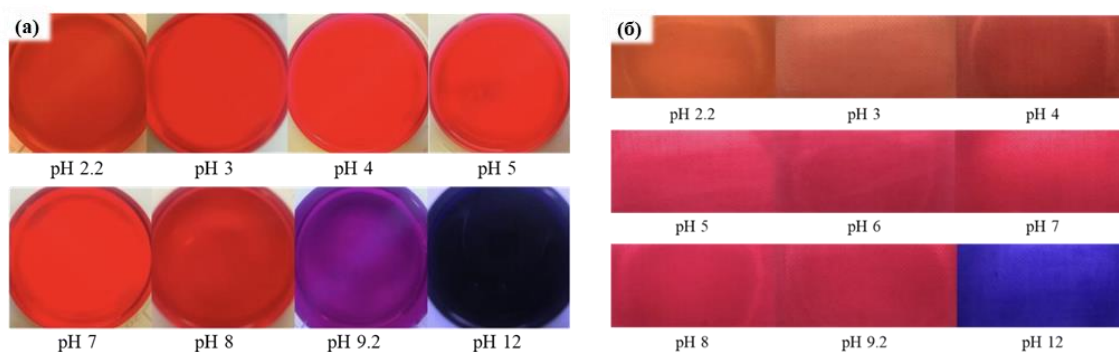


Рисунок 15. Изменение цвета растворов красителя **169** при различных значениях pH (а), изменение цвета хлопчатобумажной ткани, окрашенной красителем **169** при различных значениях pH (б)

Использование традиционных способов окрашивания текстильных материалов галохромными красителями при изготовлении pH-чувствительных сенсоров ограничивает их чувствительность и время отклика в следствии сложного надмолекулярного строения комплекса «волоконобразующий полимер-краситель» [193].

В работе [194] изучена фотоиндуцированная прививка красителя Нитразинового желтого **168**, модифицированного метакрилатной группой, к целлюлозному материалу через ковалентно-связанную мостиковую группу посредством ультрафиолетового облучения в присутствии бензофенона в качестве фотоинициатора (рисунок 16).

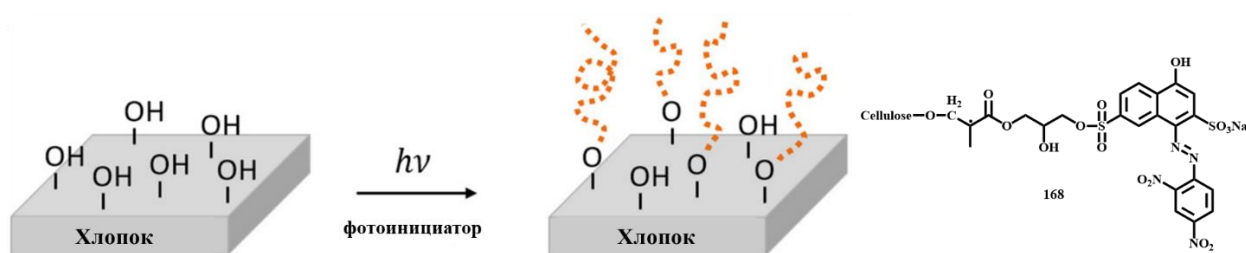


Рисунок 16. Схема процесса фотопрививки хлопкового субстрата при облучении светом в присутствии функционализированного красителя ГМА-NY и фотоинициатора (ФИ)

Полученные в работе галохромные образцы хлопчатобумажной ткани продемонстрировали четкое видимое изменение цвета от желтого в кислой среде (pH 3,5) до синего в щелочной среде (pH 8,5), что свидетельствует о существовании азо-гидразонной таутомерии нейтральной и депротонированной форм красителя.

Показано, что окрашенные текстильные ткани, полученные золь-гель методом, демонстрируют быстрое и четкое видимое изменение цвета при изменении pH, так как считается что молекула красителя более доступна к протонам среды вследствие нахождения на поверхности полимера [195].

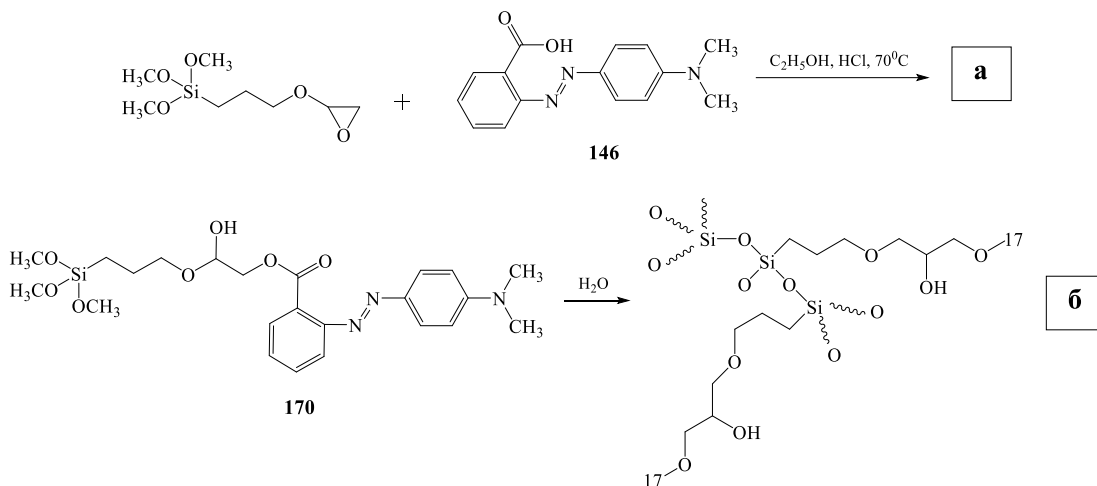


Рисунок 17. Механизм золь-гель реакции: реакция между 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом и Метиленовым красным (а), гидролиз и конденсация, приводящая к гибриднему золь-гель (б)

В статье [172] обсуждается эффективность использования золь-гель метода по сравнению с традиционным методом крашения для получения pH-чувствительных сенсоров. В качестве галохромных красителей были использованы Метиловый красный **146** (pH 4,4–6,0) и модифицированный 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом краситель **170**, применённый в последствии в золь-гель методе для функционализации целлюлозных и полиамидных текстильных материалов (рисунок 17).

Показано, что модификация красителя **146**, путем образования сложноэфирной связи с гель-золе приводит к батохромному сдвигу его максимума полосы поглощения в ЭСП при pH = 8 на 12 нм и уменьшению значений pK<sub>a</sub> на 0,8 (рисунок 18).

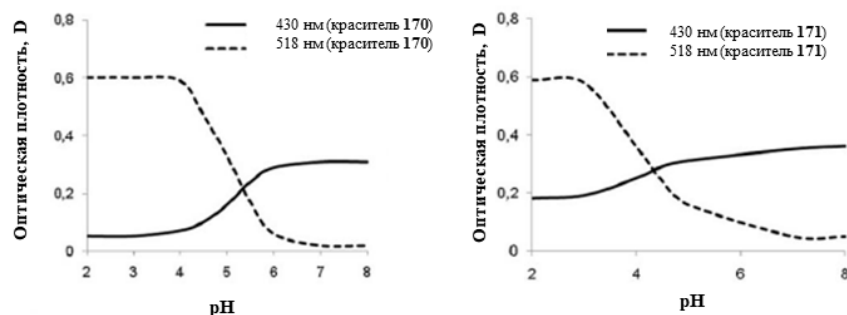


Рисунок 18. График зависимости оптической плотности растворов красителей (а) исходный краситель **146** рКа  $5,1 \pm 0,1$ , (б) модифицированный краситель **170** рКа  $4,3 \pm 0,1$ ) от рН, измеренных в максимумах поглощения (442 нм и 430 нм при рН =8, 518 нм при рН=2)

В работе показано, что в отличие от традиционного способа крашения (образец практически не окрасился и имел низкие показатели устойчивости к мокрым обработкам) применение золь-гель метода позволило эффективно закрепить исследуемый краситель на целлюлозном волокне. При этом, галохромный отклик в интервале рН от 2 до 8 для образца ткани, окрашенного традиционным способом, составил 100 минут, а для образца, окрашенного золь-гель методом – 10 минут. Следует отметить, что видимый переход окраски модифицированного красителя **170** на целлюлозном волокне с снижением рН был менее выражен (с 432 нм до 460 нм), чем в растворе (с 442 нм до 518 нм), при этом интервал перехода окраски на ткани составил 2-6 единиц рН, что немного шире чем в растворе (рН 3-6). Анализ полученных результатов показывает, что природа волокнообразующего полимера при использовании золь-гель метода не оказывает существенного влияния на цвет и интервал перехода окраски красителя, при этом гидрофильность волокнистого материала влияет на глубину проникновения модифицированного красителя и, следовательно, на время отклика.

В работе [196] были получены гибридные органо-неорганические галохромные сенсорные текстильные материалы путем иммобилизации нитразинового желтого модифицированного 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом **171** на хлопчатобумажную ткань (рисунок 19).

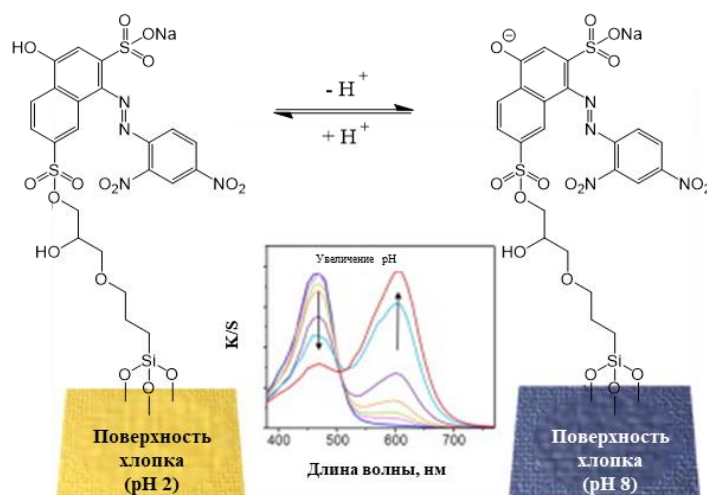


Рисунок 19. Изменения в ЭСП красителя **171** и цвета образцов окрашенной соединением **171** хлопчатобумажной ткани в буферных растворах

Показано, что окраска хлопчатобумажной ткани, полученная традиционным способом крашения, обладает низкой устойчивостью к мокрым обработкам в отличие от окраски, полученной с помощью модифицированного красителя гель-золь методом. Образцы окрашенной ткани, полученные золь-гель методом, демонстрируют обратимый переход окраски от желтой (477 нм, рН =2) к синей (615 нм, рН =8) с изменением рН, при этом наблюдается незначительный батохромный сдвиг максимумов полос поглощения относительно наблюдаемых полос поглощения в растворе (466 нм и 590 нм). Вероятно, это связано с изменением микроокружения, в котором находится краситель до и после нанесения на ткань (рисунок 19).

В статье [197] описывается конструкция нового рН-метра с низким энергопотреблением и высоким разрешением, содержащего гибридный органико-неорганический галохромный сенсорный хлопчатобумажный текстильный материал, полученный путем иммобилизации метилового красного, содержащего 3-глицидоксипропилтриметоксисилановый фрагмент **170**. Разработанный рН-метр, состоящий из текстильного датчика и фотоэлектроники, чувствительной к цвету, демонстрирует рабочий диапазон рН 4,0-8,0 (разрешение 0,05 единицы рН), отличную воспроизводимость, обратимость, временную стабильность и время отклика 180 секунд. Разработанная система может найти применение в качестве неинвазивного непрерывного датчика рН пота в сфере здравоохранения и фитнеса.

Кроме того, его можно использовать в качестве портативного датчика, встроенного в средства индивидуальной защиты человека, для мониторинга содержания летучих органических и неорганических кислот и оснований в воздухе рабочей зоны.

На основании выполненного анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

- среди огромного количества известных push-pull хромофоров значительный интерес представляют азохромофору проявляющие хемосенсорные, сольвато- и галохромные свойства;

- определение ионов в окружающей среде с помощью фотоколориметрических или флуориметрических азохемосенсоров относится к перспективным методам качественного и количественного анализа в аналитической химии. Показано, что появление измеряемого аналитического сигнала (цвет или флуоресценцию) в случае определения катионов металлов вызвано комплексообразованием или азо-гидразонной таутомерией, а также нарушением внутримолекулярного переноса заряда сопровождающиеся большим или меньшим изменением положения имеющихся в ЭСП полос поглощения или появлением новых полос. В случае определения анионов появление измеряемого аналитического сигнала вызвано депротонированием функциональных групп азокрасителя и усилением внутримолекулярного переноса заряда или протеканием химических реакций между азохемосенсором и аналитом;

- учитывая особенности строения азосоединений, а именно за счет наличия в хромофорной системе согласованно ориентированных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей их можно рассматривать в качестве потенциальных сольватохромных азохромофоров D-π-A типа. При изучении сольватохромного поведения азосоединений в различных растворителях следует учитывать взаимодействие как растворенного азокрасителя с самим собой, так и взаимодействие растворенного азокрасителя с растворителем (специфические и/или неспецифические взаимодействия), а также природу электронодонорных/акцепторных заместителей в структуре азокрасителя, азо-гидразонную таутомерию. Для количественного описания неспецифических (диполярность/поляризуемость) и специфических (водородные связи) взаимодействий растворителя с азосоединениями рекомендовано использовать

однопараметрическую корреляционную зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от нормализованного параметра Райхардта ( $E_T^N$ ), функции дисперсионного взаимодействия  $f(n)$  и диэлектрической проницаемости  $f(\epsilon)$  растворителей, а также множественную линейную регрессию от параметров Камлета-Тафта ( $\pi^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ ), Каталана ( $SA$ ,  $SB$ ,  $SP$ ,  $SdP$ ). Для выявления, инвертированного сольватохромизма следует применять корреляционную зависимость  $E_T$  от  $E_T(30)$ .

- рН-индуцируемое изменение окраски азокрасителей можно объяснить существованием азо-гидразонной таутомерии вызываемой депротонированием функциональных групп молекулы красителя. Анализ научно-технической информации показал, что одна из основных областей применения галохромных азокрасителей является создание на их основе гибких текстильных/нетканых рН-чувствительных сенсоров. Галохромный эффект красителя на ткани зависит от волокнистого материала, на который он наносился. Следует также отметить, что интервал перехода окраски красителя на ткани и в растворе с изменением рН различен, что связано с различной микроструктурой полимерной волокнистой матрицы и способности функциональных групп красителя ответственных за галохромизм в водном растворе связываться с функциональными группами полимера за счет диполь-дипольных и гидрофобных взаимодействий.

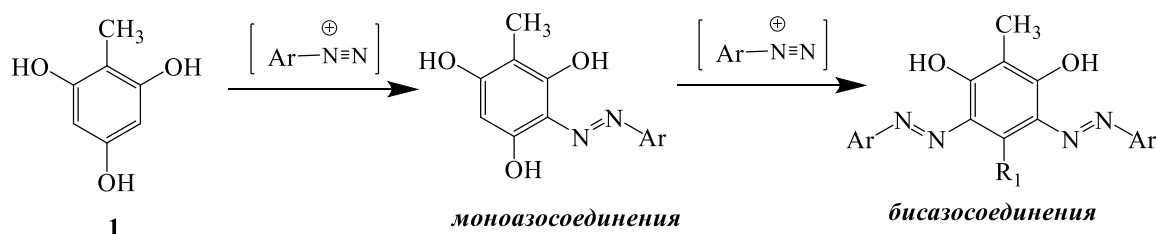


## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

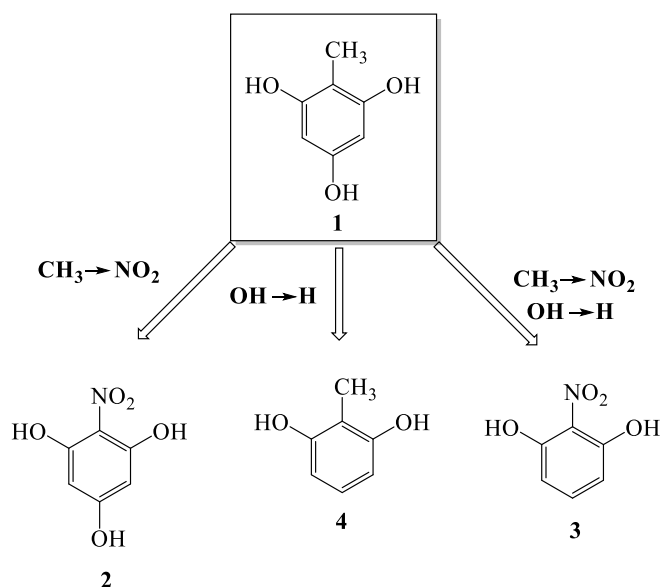
### 2.1 Синтез моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси- нитро(метил)бензолов

В течение последних 20 лет сотрудниками кафедры органической химии РГУ им. А.Н. Косыгина проводятся систематические исследования, направленные на разработку стратегии получения азокрасителей и азоксипигментов, широкой колористической гаммы и обладающих заданным комплексом практически важных свойств на базе доступных малоизученных многотомных фенолов, получаемых из конверсионного или выделяемых из возобновляемого растительного сырья [12-18, 198-202].

В частности, показано, что 2,4,6-тригидрокситолуол **1** является высореакционноспособным субстратом в синтезе моно- и бисазокрасителей, обладающих высокими эксплуатационными, а также фунгицидными и хелатирующими свойствами. При этом впервые было обнаружено, что 2,4,6-тригидрокситолуол **1** в зависимости от pH среды и строение солей арилдиазония может образовывать как моно-, так и бисазосоединения с высоким выходом [15,17].



В связи с изложенным представлялось интересным с теоретической и практической точек зрения изучить реакционную способность малоизученных ди- и тригидроксинитро(метил)бензолов: 2,4,6-тригидроксинитробензол (ТГНБ) **2**, 2,6-дигидроксинитробензол (ДГНБ) **3**, 2,6-дигидрокситолуол (ДГТ) **4** – структурных аналогов 2,4,6-тригидрокситолуола в реакции азосочетания с рядом различных по строению солей арилдиазония.



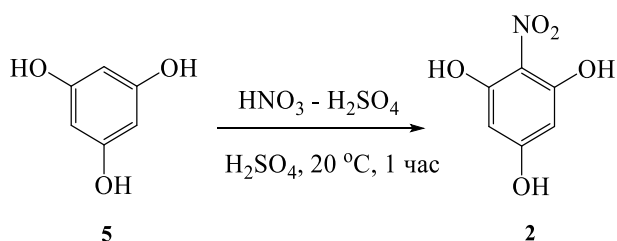
*Структурные аналоги 2,4,6-тригидроксиацетона*

Одновременно с этим анализ научно-технической информации, показал отсутствие систематических исследований, касающихся изучения реакционной способности использованных в работе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолы **2-4** в реакции азосочетания.

Выбор первичных ароматических аминов в качестве исходных диазокомпонентов в синтезе целевых *push-pull* азохромофоров объясняется их высокой доступностью и способностью придавать получаемым азосоединениям хелатирующие, галохромные и сольватохромные свойства.

Следует отметить, что в следствии своего химического строения ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолы **2-4** могут весьма энергично вступать в реакцию азосочетания с различными по строению солями диазония, причем в молекулу может вступать как одна, так и две азогруппы.

Использованный в работе в качестве азокомпоненты 2,4,6-тригидрокси-нитробензол (ТГНБ) **2** был получен по описанной в литературе методике, реакцией нитрования 1,3,5-тригидроксибензола **5** нитрующей смесью при комнатной температуре [203].



На основании данных хромато-масс-спектрометрии (LC-MS), ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии и температуры плавления продукт реакции охарактеризован нами как 2,4,6-тригидроксиинитробензол **2**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **2** наблюдаются 3 сигнала: два узких синглета протонов ОН-группы при  $\delta$  10.03 и 10.49 м.д. и один узкий синглет  $\delta$  5.89 протонов H<sub>a</sub> и H<sub>b</sub> (рисунок 20).

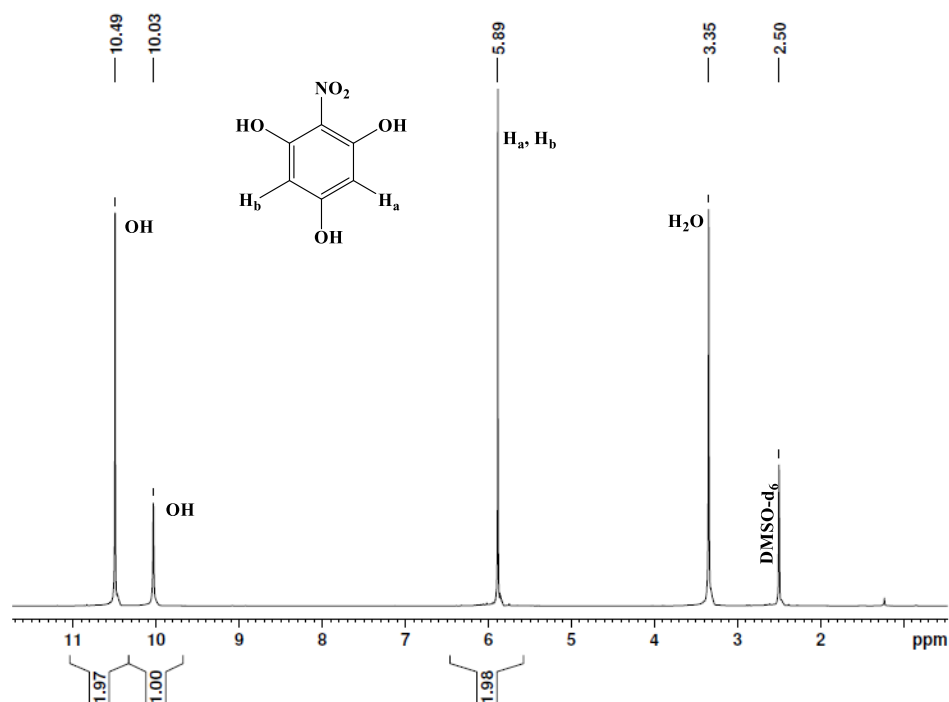
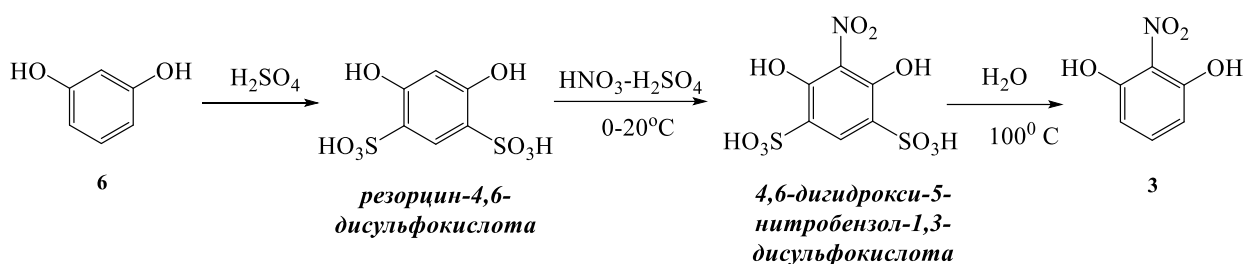


Рисунок 20. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2,4,6-тригидроксиинитробензола **2** в растворе ДМСО-  
d<sub>6</sub>

Изученный в работе в качестве азокомпоненты 2,6-дигидроксиинитробензол (ДГНБ) **3** был получен по описанной в литературе методике, путем проведения двух последовательных процессов: сульфирования резорцина **6** концентрированной серной кислотой при комнатной температуре с последующим нитрованием резорцин-4,6-дисульфокислоты нитрующей смесью. Образующаяся в результате нитрования суспензия 4,6-дигидрокси-5-нитробензол-1,3-дисульфокислоты путем перегонки с водяным паром превращается в целевой 2,6-дигидроксиинитробензол **3** [204].



На основании данных LC-MS, ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии и температуры плавления продукт реакции охарактеризован нами как 2,6-дигидроксинитробензол **3**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **3** (рисунок 21) наблюдаются 3 сигнала: один узкий синглет протонов OH-группы при  $\delta$  10.62 м.д., один узкий дублет  $\delta$  6.46 ( $J=12,0$  Гц) протонов H<sub>a</sub> и H<sub>c</sub>, и один триплет  $\delta$  7.08 ( $J=12,0$  Гц) протона H<sub>b</sub>.

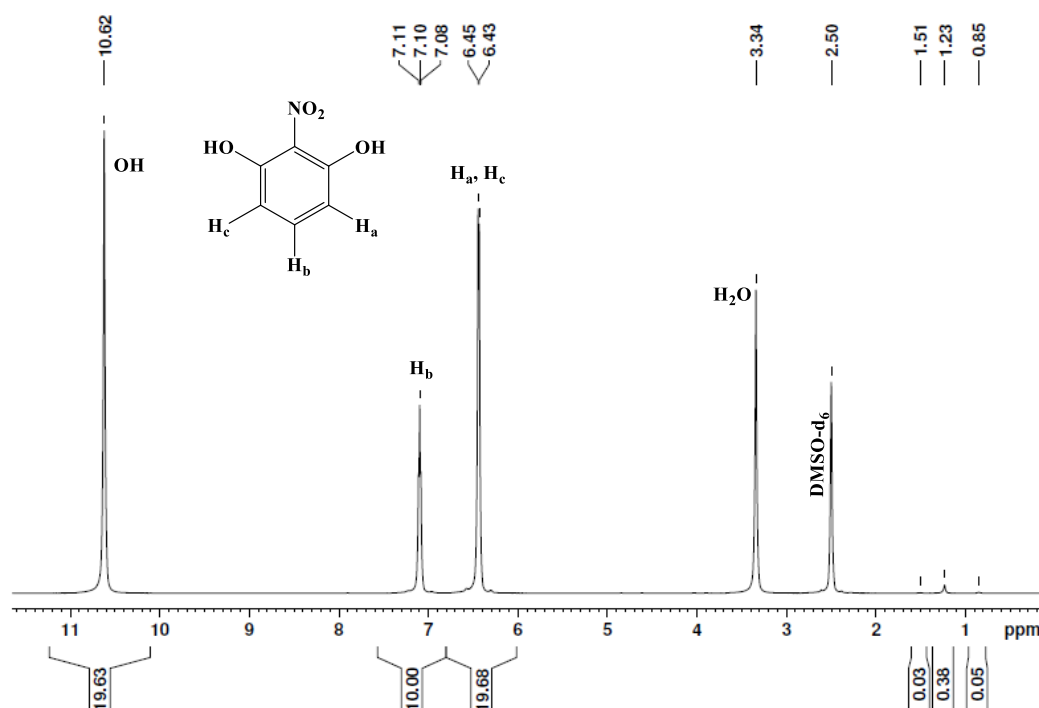
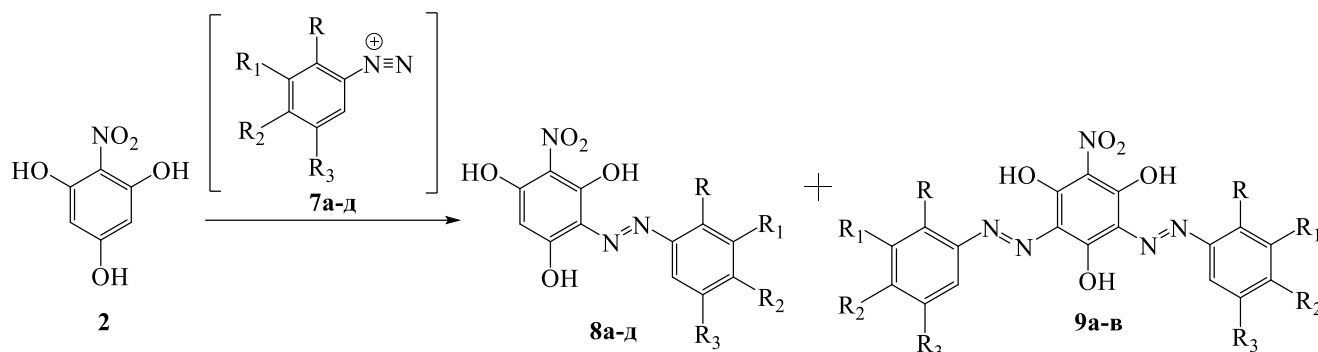


Рисунок 21. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 2,6-дигидроксинитробензола **3** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>

Известно, что для селективного получения моноазопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола **1** реакцию азосочетания в зависимости от природы диазокомпоненты необходимо проводить либо в сильноокислой среде рН 1-2 (при наличии только сильных электроноакцепторных заместителей), либо в нейтральной рН 6-7 (при наличии как электроноакцепторных, так и сильных электронодонорных заместителей) при соотношении реагентов 1:1 [15].

В работе впервые установлено что, в отличие от 2,4,6-тригидрокситолуола **1** (в аналогичных условиях получается моноазопродукт), реакция азосочетания

ТГНБ **2** с наиболее активной солью арилдиазония **7а** (4-нитрофенилдиазоний хлорид) при соотношении реагентов 1:1 в сильноокислой среде (рН = 1-2) при температуре 0-5 °С по данным LC-MS приводит к получению смеси моно- и бисазосоединений **8а** и **9а** в соотношении 4 : 1. Путем перекристаллизации полученной смеси продуктов из водного ацетона нам с выходом 15 % удалось выделить моноазосоединение **8а** в LC-MS-спектре которого присутствует пик молекулярного иона с  $m/z$  320  $[M]^+$ .



Где: **7а,8а,9а** R=R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>; **7б,8б,9б** R=R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>2</sub> = H; **7в,8в,9в** R=R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>; **7г,8г** R=R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub> = SO<sub>3</sub>H; **7д,8д** R=OH, R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub> = SO<sub>3</sub>H

С целью увеличения селективности образования моноазопроизводного **8а** реакцию азосочетания проводили в сверхкислой среде (рН ≤ 0) в диапазоне температур от 0°С до -10°С. Анализ данных LC-MS продукта реакции также выявило наличие смеси моно- и бисазосоединений **8а** и **9а** в соотношении 4 : 1.

Следует отметить, что уменьшение температуры реакционной смеси значительно замедляет скорость протекания процесса до нескольких часов, но никак не влияет на селективность образования продуктов моноазосочетания. Вследствие чего в дальнейшем все реакции азосочетания проводились в диапазоне температур от 0°С до 5°С.

В случае использования менее активных солей арилдиазония **7б,в**, реакция азосочетания с ТГНБ **2** при соотношении компонентов 1:1 протекает только при рН = 5 и по данным LC-MS также приводит к образованию трудно разделяемой смеси продуктов моно- и дизамещения **8б,в** и **9б,в** в соотношении 1:1.

В случае взаимодействия ТГНБ **2** с п-сульфофенилдиазонием **7г** и 2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилдиазонием **7д** только при pH 7-7,5 нам удалось селективно и с высоким выходами получить моноазопродукты **8г,д**.

Молекулярная масса и чистота синтезированных моноазосоединений **8а,г,д** подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все синтезированные азосоединения **8а,г,д** были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  - и УФ-*vis*-спектроскопии.

В качестве примера приведем описание ЯМР  $^1\text{H}$  спектра 3-(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидроксибензола **8а** (рисунок 22).

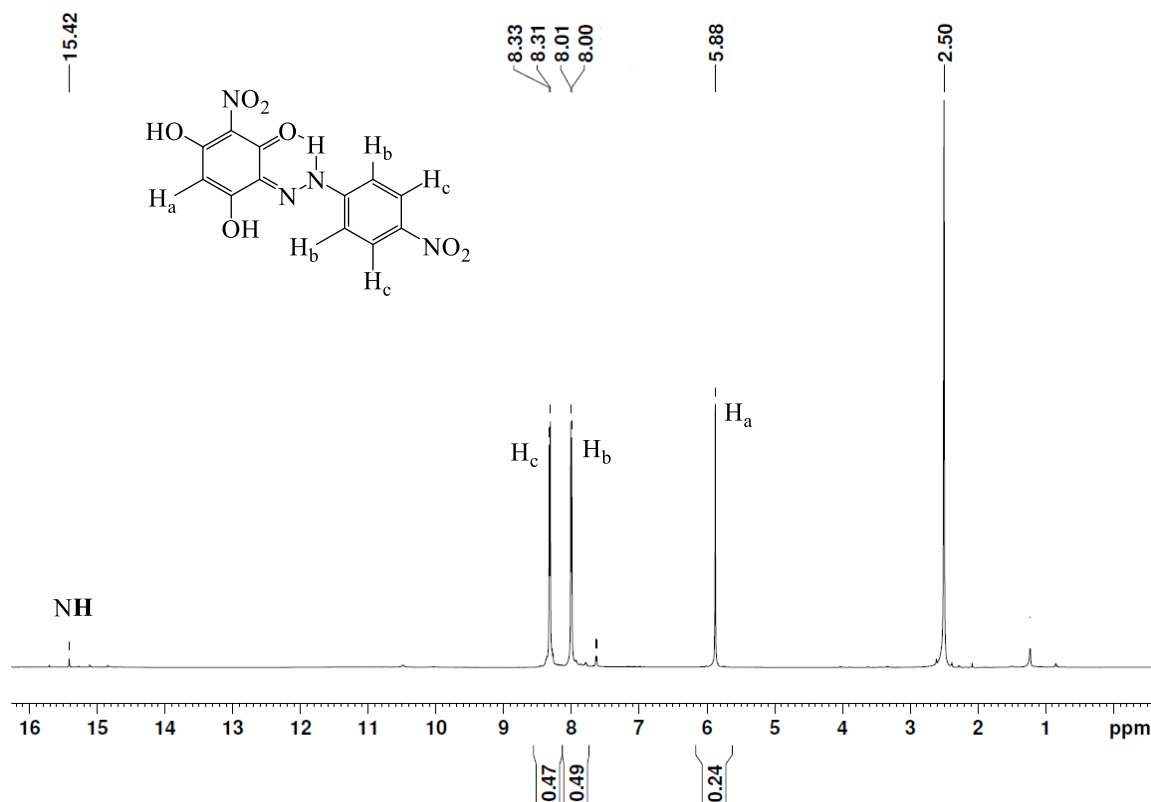


Рисунок 222. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3-(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидроксибензола **8а** в растворе ДМСО- $d_6$

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **8а** наблюдаются 4 сигнала: узкий синглет ароматического протона  $\text{H}_a$  при  $\delta$  5.88 м.д., два узких дублета при  $\delta$  8.00 ( $J=6,0$  Гц) и 8.31 ( $J=12,0$  Гц) м.д. ароматических протонов  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  соответственно, и малоинтенсивный сигнал протона NH-группы гидразо-таутомера при 15.42 м.д.

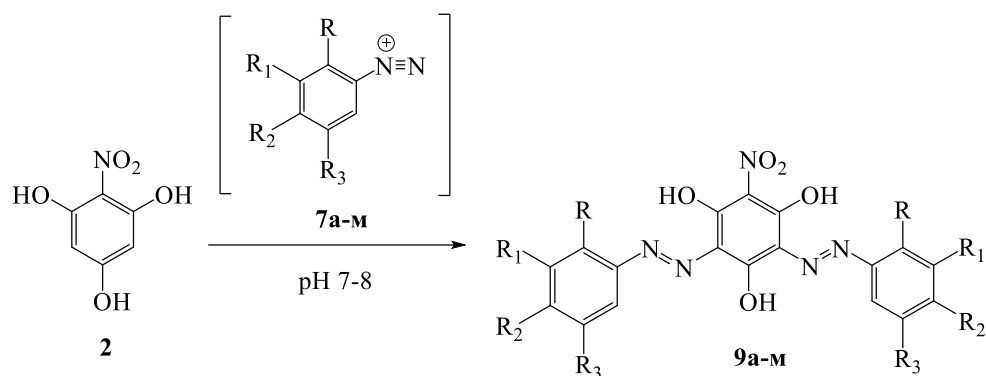
Таким образом проведенные исследования показали, что несмотря на наличие в молекуле ТГНБ **2** электроноакцепторного заместителя реакция азосочетания с различными по электрофильности солями диазония протекает

достаточно энергично с образованием смеси моно- и дизамещения и селективность протекание которой достаточно трудно контролировать как значением pH так и температурой. Однако, первоначально предполагалось, что при переходе от электроноизбыточного 2,4,6-тригидроксиметилбензола **1** к электронодефицитному ТГНБ **2**, реакционная способность в реакции азосочетания будет снижаться, а региоселективность в отношении образования моноазосоединения возрастать.

Вследствие высокой сложности селективного получения моноазосоединений на основе ТГНБ **2** было решено перейти к изучению возможности получения его бисазопродуктов.

Как известно, реакцию бисазосочетания можно проводить как в одну стадию путем добавления избытка соли диазония к азокомпоненте при соотношении реагентов 2:1, так и в несколько стадий с выделением продукта моноазосочетания и дальнейшим его сочетанием с диазосоставляющей.

Вследствие высокой реакционной активности ТГНБ **2** в реакции азосочетания, было решено ее 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 **7a-m**, следя за тем, чтобы значение pH реакционной смеси оставалось в диапазоне 7-8. Во всех случаях конец реакции азосочетания контролировали тонкослойной хроматографией. Молекулярная масса и чистота синтезированных азосоединений **9a-m** подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все синтезированные бисазосоединения **9a-m** были охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-*vis*-спектроскопии. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных азосоединений **9a-m** приведены в таблице 3.



№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
7а,9а	H	H	NO <sub>2</sub>	H	7ж,9ж	COOH	H	H	H
7б,9б	H	H	H	H	7з,9з	OH	H	H	NO <sub>2</sub>
7в,9в	H	H	CH <sub>3</sub>	H	7и,9и	OH	H	NO <sub>2</sub>	H
7г,9г	H	H	SO <sub>3</sub> H	H	7к,9к	OH	H	H	H
7д,9д	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	7л,9л	H	COOH	OH	H
7е,9е	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H	7м,9м	H	NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>

Известно, что, для о- и п-гидроксиазобензолов характерна азо-гидразонная таутомерия, которая зависит от ряда факторов, лавный из которых – относительная термодинамическая устойчивость азо- и гидразонной форм в полярном растворителе [205].

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H азосоединений 9а-м записанных в ДМСО-d<sub>6</sub> наблюдается смесь трех вероятных таутомерных азо- и гидразонной форм (рисунок 23).

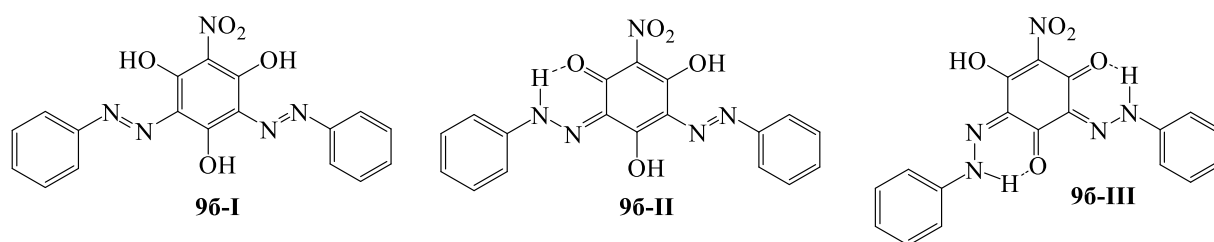


Рисунок 23. Структуры трех вероятных таутомерных азо- и гидразонной форм на примере 3,5-дифенилазо-2,4,6-тригидроксиинитробензола 96

В качестве примера приведем описание ЯМР <sup>1</sup>H спектра 3,5-дифенилазо-2,4,6-тригидроксиинитробензола 96. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения 96 (рисунок 24) наблюдаются сигналы ароматических протонов Н<sub>а</sub> - Н<sub>е</sub> в области δ 7,11 – 7,55 м.д., а также сигналы протонов NH-групп гидразо-таутомеров при 15.34-15.89 м.д.



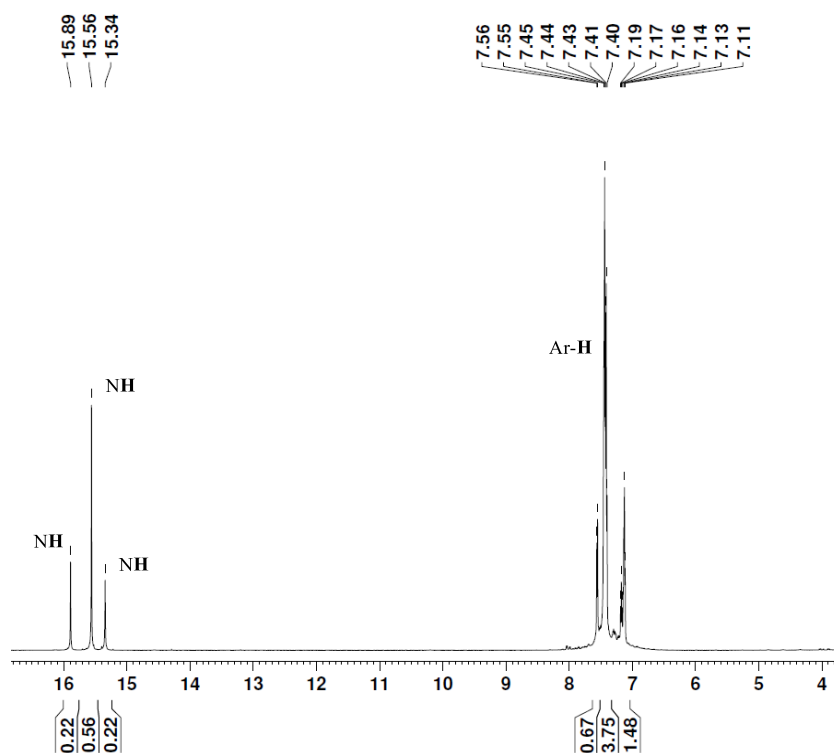


Рисунок 24. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3,5-дифенилазо-2,4,6-тригидроксинитробензола **9b** в растворе ДМСО- $d_6$

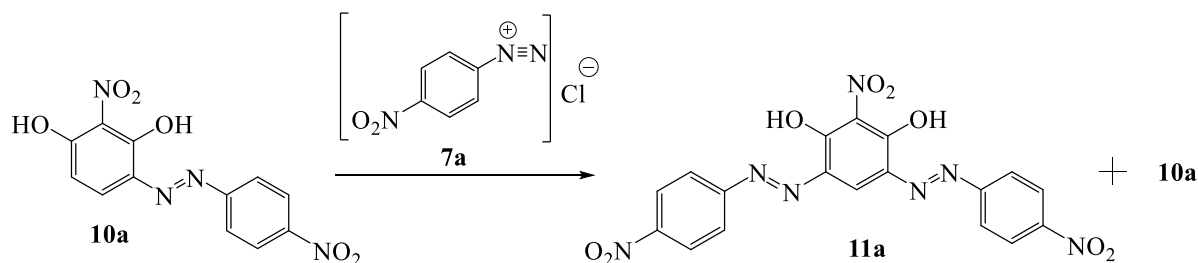
В работе впервые установлено что, в отличие от ТГНБ **2**, реакция азосочетания ДГНБ **3** даже с наиболее активной солью арилдиазония **7a** (4-нитрофенилдиазоний хлорид) протекает только при  $\text{pH} = 7-8$  и в независимости от соотношения реагентов (1:1 и 1:2) приводит к получению только моноазосоединения **10a**.

В свою очередь, попытки получения бисазосоединений на основе ДГНБ **3** путем варьирования соотношения реагентов,  $\text{pH}$  среды и порядка проведения реакции азосочетания не дали положительных результатов.

Так прямой порядок проведения реакции азосочетания ДГНБ **3** с 4-нитрофенилдиазоний хлоридом **7a** при соотношении реагентов 1:2 в диапазоне  $\text{pH}$  7-9 при комнатной температуре по данным LC-MS приводила к получению только моноазосоединения **10a**. Применение обратного порядка проведения реакции азосочетания в аналогичных условиях, также по данным LC-MS, приводило к получению только моноазосоединения **10a**.

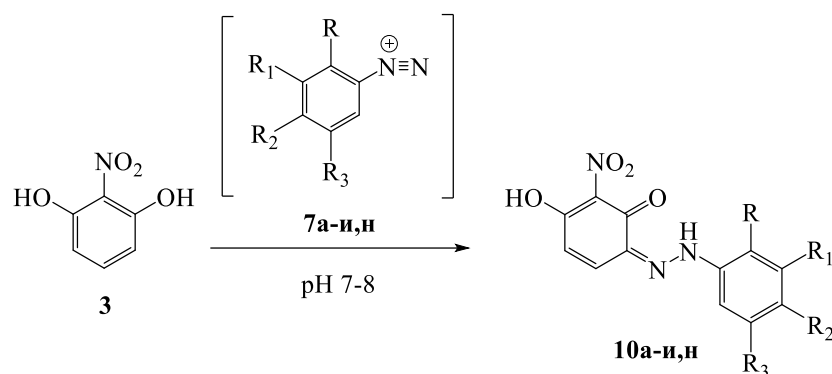
С целью получения бисазосоединений на основе ДГНБ **3** была предпринята попытка проведения реакции в несколько стадий с выделением продукта моноазосочетания и дальнейшим его азосочетанием с эквимольным количеством диазосоставляющей.

Так реакция азосочетания полученного ранее 3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола **10a** с эквимольным количеством 4-нитрофенилдиазоний хлорида **7a** в водно-спиртовой среде (объемное соотношение спирта к воде 1,5:1) в слабощелочной среде (рН 7-8) по данным LC-MS приводила к получению многокомпонентной смеси, состоящей из исходного моноазосоединения **10a** ( $m/z$  304[M]<sup>+</sup> - 67%) и полученного в ходе реакции незначительного количества бисазосоединения **11a** ( $m/z$  453[M]<sup>+</sup> - 17%).



Вследствие высокой сложности получения бисазосоединений на основе ДГНБ **3** было решено остановиться только на изучении возможности получения моноазосоединений.

Реакцию азосочетания ДГНБ **3** с различными по строению солями арилдиазония **7a-и,н** проводили в одну стадию путем постепенного прибавления к водно-щелочному раствору ДГНБ **3** при 0-5 °С раствор, содержащий эквимольное количество соли арилдиазония **7a-и,н** следя за тем, чтобы значение рН реакционной смеси оставалось в диапазоне 7-8.



№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
7а,10а	H	H	NO <sub>2</sub>	H	7е,10е	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H
7б,10б	H	H	H	H	7ж,10ж	COOH	H	H	H
7в,10в	H	H	CH <sub>3</sub>	H	7з,10з	OH	H	H	NO <sub>2</sub>
7г,10г	H	H	SO <sub>3</sub> H	H	7и,10и	OH	H	NO <sub>2</sub>	H
7д,10д	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	7к,10к	OH	H	H	SO <sub>3</sub> H

Во всех случаях конец реакции азосочетания контролировали тонкослойной хроматографией. Молекулярная масса и чистота синтезированных азосоединений **10а-и,н** подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все синтезированные моноазосоединения **10а-и,н** были охарактеризованы методами ЯМР<sup>1</sup>H - и УФ-*vis*-спектроскопии. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных моноазопроизводных ДГНБ **10а-и,н** приведены в таблице 3.

В качестве примера приведем описание ЯМР <sup>1</sup>H спектра 3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола **10а**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **10а** (рисунок 25) наблюдается 5 сигналов: четыре дублета ароматических протонов Н<sub>а</sub>, Н<sub>б</sub>, Н<sub>с</sub>, Н<sub>д</sub>. при δ 6.14 (J=12,0 Гц), 6.94 (J = 12,0 Гц), 7.57 (J = 6,0 Гц), 8.24 (J = 6,0 Гц) соответственно, и малоинтенсивный сигнал протона NH-группы гидразо-таутомера при 15.91 м.д.

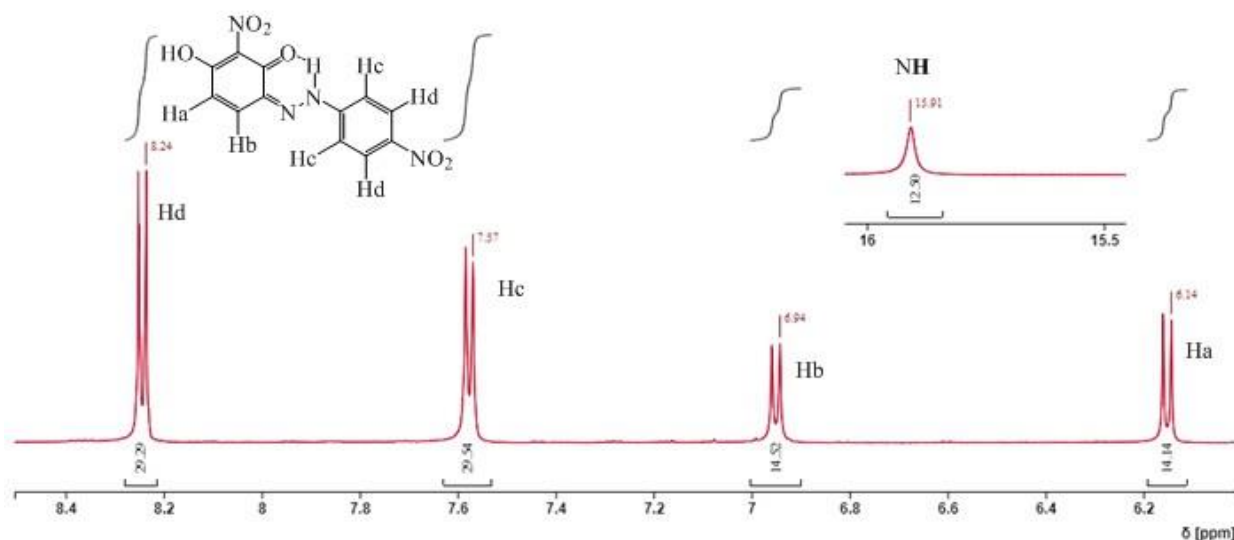


Рисунок 25. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола **10a** в растворе ДМСО- $d_6$

Таким образом, в работе впервые показано, что уменьшение количества гидроксигрупп в молекуле нитрополифенола приводит к закономерному уменьшению его реакционной способности в отношении солей арилдиазония.

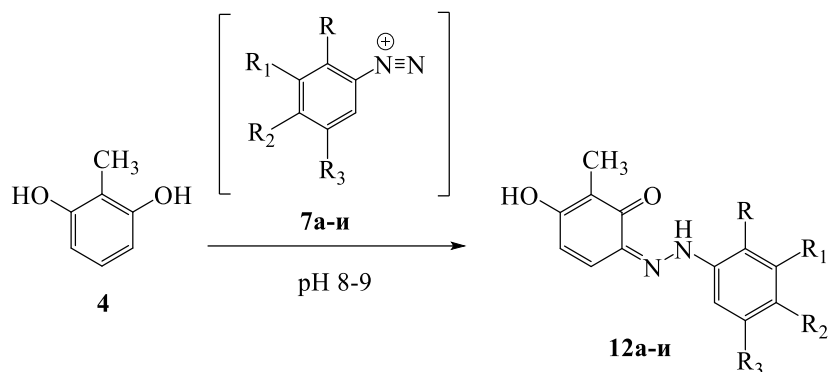
В пользу данного факта свидетельствует то обстоятельство, что в изученных нами условиях ( $\text{pH} = 7-8$ , соотношение реагентов 1:1 и 1:2) *p*-нитрофенол даже с самой активной солью диазония – 4-нитрофенилдиазоний хлоридом **7a** не вступает в реакцию азосочетания.

Переходя к изучению реакционной способности 2,6-дигидрокситолуола **4** (ДГТ) в реакциях азосочетания не смотря на то, что он является многотоннажным продуктом органического синтеза широко применяющимся в производстве окислительных красящих составов для волос и меха, до начала наших исследований реакция азосочетания ДГТ **4** с рядом солей диазония содержащих в своем строении сильные электроноакцепторные группы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ) была описана лишь в двух работах, при этом целевые продукты моноазосочетания были получены в сильноокислой среде [206, 207].

В работе впервые установлено, что реакция азосочетания малоизученного ДГТ **4** с 4-нитрофенилдиазоний хлоридом **7a** (соотношение реагентов 1:1) протекает в кислой среде ( $\text{pH} = 0-1$ ) при температуре  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$  в течение суток с 60%

выходом целевого моноазосоединения **12a**. Увеличение pH среды до 8-9 резко увеличивает скорость реакции, с одновременным увеличением выхода целевого моноазосоединения **12a** до 87% .

В случае использования в качестве диазосоставляющих средне- и малоактивных солей диазония **7б-и** реакция азосочетания с ДГТ **4** (соотношение реагентов 1:1) протекает только при pH 8-9 и по данным LC-MS приводит к получению только моноазосоединений **12а-и**.



№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>7a,12a</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>7e,12e</b>	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H
<b>7б,12б</b>	H	H	H	H	<b>7ж,12ж</b>	COOH	H	H	H
<b>7в,12в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>7з,12з</b>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>7г,12г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H	<b>7и,12и</b>	OH	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>7д,12д</b>	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H					

Во всех случаях конец реакции азосочетания контролировали тонкослойной хроматографией. Молекулярная масса и чистота синтезированных азосоединений **12а-и** подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все синтезированные моноазосоединения **12а-и** были охарактеризованы методами ЯМР- и УФ-*vis*-спектроскопии. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных моноазопроизводных ДГНБ **12а-и** приведены в таблице 3.

В качестве примера приведем описание ЯМР <sup>1</sup>H спектра 3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12a**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **12a** (рисунок 26) наблюдается 7 сигналов. Два узких синглета протонов OH- и NH-групп при δ 10.90 м.д. и 13.07 м.д. соответственно. Четыре узких дублета ароматических протонов H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub>. при δ 6.64 (J=12,0 Гц), 7.57 (J = 12,0 Гц),

8.05 ( $J = 12,0$  Гц), 8.35 ( $J = 12,0$  Гц) соответственно. Сигнал протонов метильной группы проявляется в виде узкого синглета при  $\delta$  2.03 м.д.

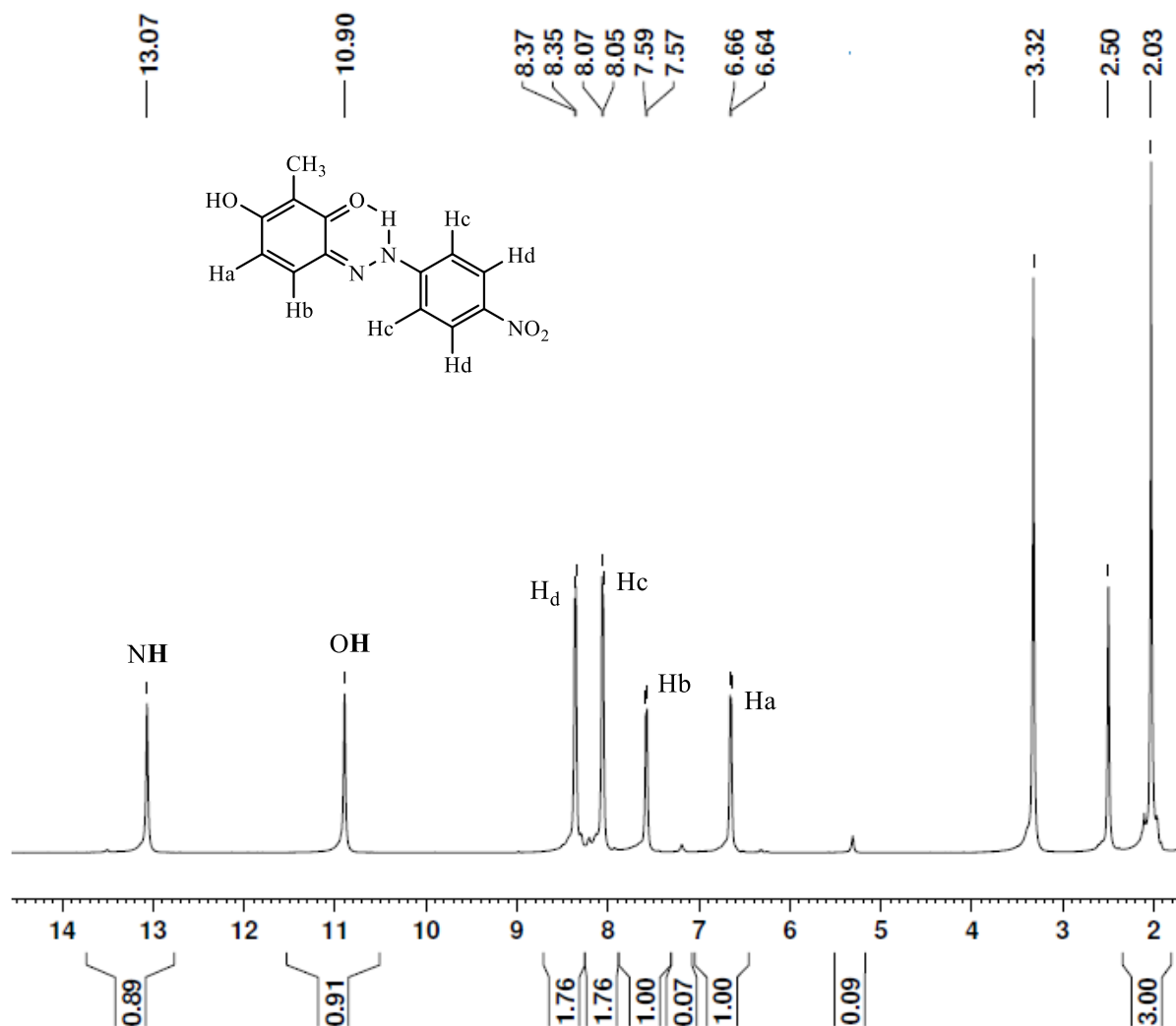


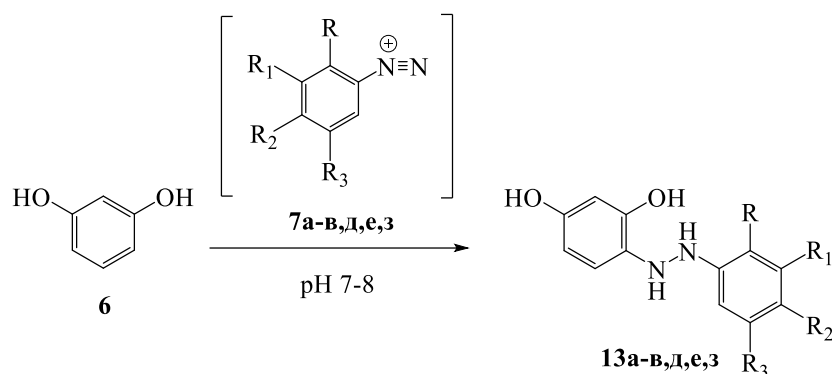
Рисунок 26. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12a** в растворе ДМСО- $d_6$

Попытки получения бисазосоединений на основе ДГТ **4** не дали положительных результатов.

Таким образом в отличие от 2,4,6-тригидрокситолуола **1** получить бисазокрасители на основе ДГТ **4** не представляется возможным, что говорит о его низкой реакционной способности в реакции азосочетания.

С целью выявления корреляции между строением синтезированных азокрасителей и их свойствами (галохромные, сольватохромные, хелатирующие) в работе были синтезированы по ранее описанным в литературе методикам моно- (**13a-в,д,е,з, 14a-г**) и бисазосоединения (**15a,б,г,и**).

Реакцию азосочетания резорцина **6** с различными по строению солями арилдазония **7а-в,д,е,з** проводили в одну стадию путем постепенного прибавления к водно-щелочному раствору резорцина **6** при 0-3°C раствора, содержащего эквимольное количество соли арилдазония **7а-в,д,е,з** следя за тем, чтобы значение рН реакционной смеси оставалось в диапазоне 7-8. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных азосоединений **13а-в,д,е,з** приведены в таблице 3.



№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>7а,13а</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>7д,13д</b>	OH	NO <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H
<b>7б,13б</b>	H	H	H	H	<b>7е,13е</b>	H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H
<b>7в,13в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>7з,13з</b>	OH	H	H	NO <sub>2</sub>

В работе впервые установлено что, реакция азосочетания 2,4,6-тригидрокситолуола **1** как с фенилдиазоний хлоридом **7б**, так и с 4-метилфенилдиазоний хлоридом **7в** (соотношении реагентов 1:1) в сверхкислой среде (рН < 0) в диапазоне температур от -3°C до -5°C приводит к получению моноазосоединений **14б** и **14в**. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **14б** и **14в** (рисунок 27) наблюдаются сигналы ароматических протонов тригидроксифенильного ядра в области 6.01-6.02 м.д.

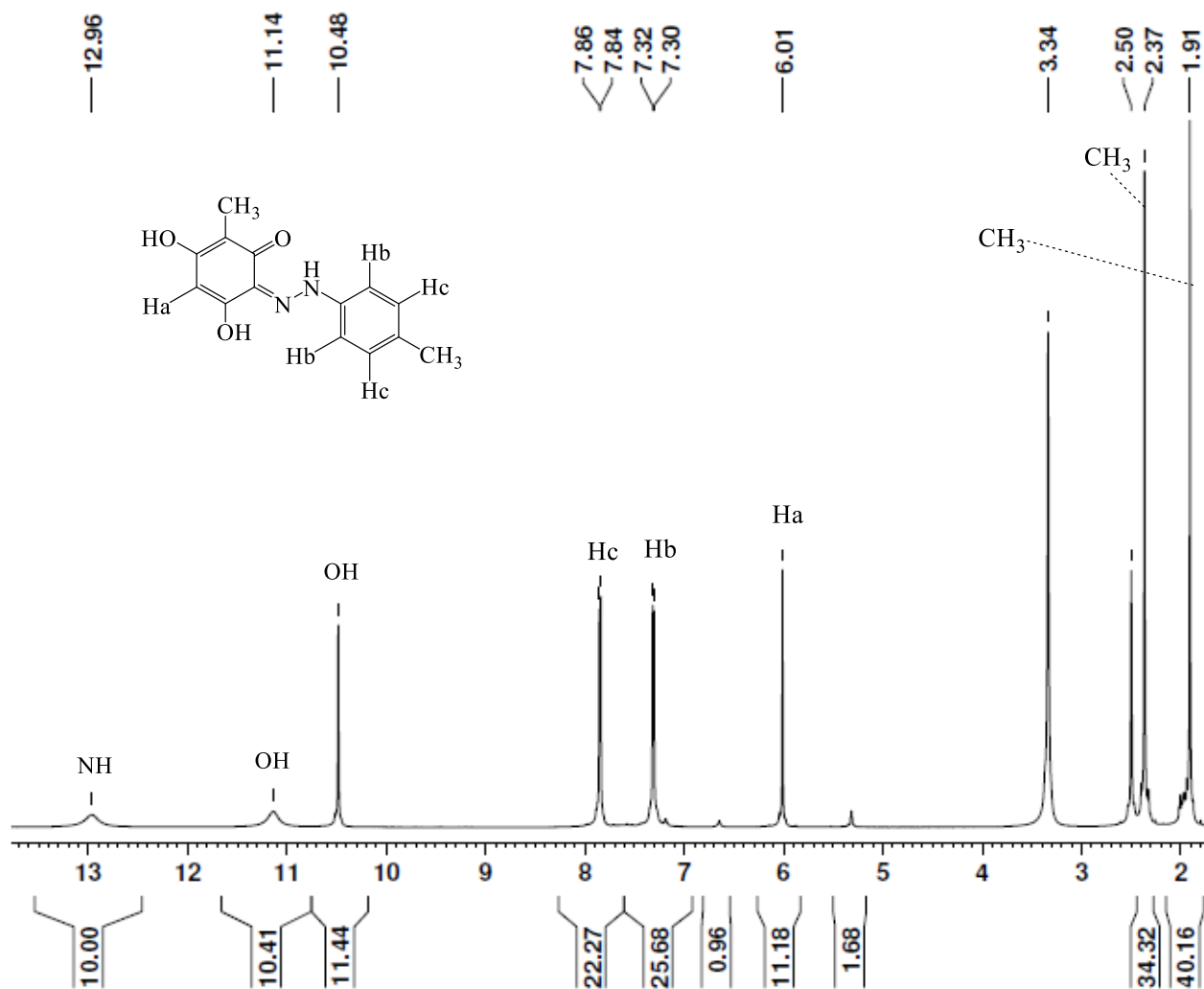
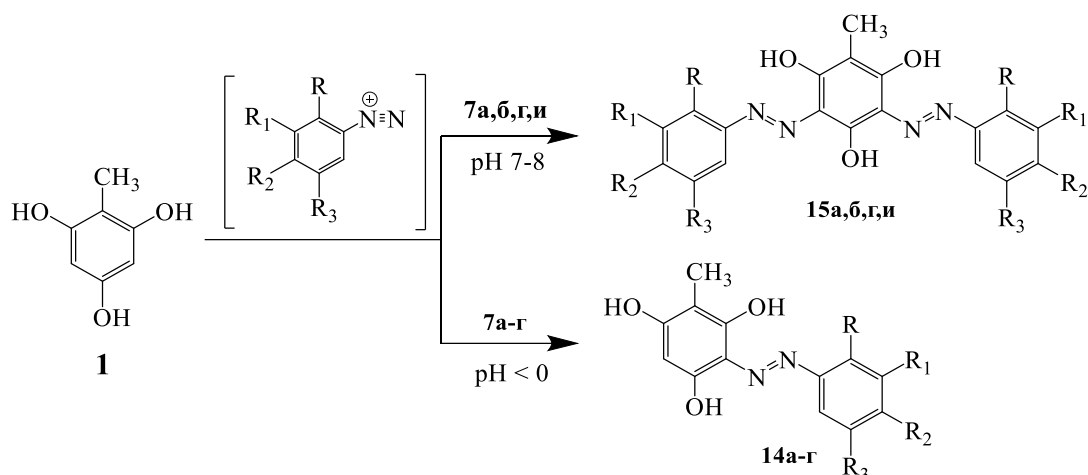


Рисунок 27. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 3-(п-метилфенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола **14в** в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>

Моно- и бисазосоединения **14а,г** и **15а,б,г,и** были получены реакцией азосочетания 2,4,6-тригидрокситолуола **1** с различными по строению солями арилдазония **7а-и,н** по разработанным ранее на кафедре органической химии РГУ им А.Н. Косыгина методикам [17]. Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных азосоединений **14а-г** и **15а,б,г,и** приведены в таблице 3.





№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	№	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>14a</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	<b>15a</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>14б</b>	H	H	H	H	<b>15б</b>	H	H	H	H
<b>14в</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>15г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H
<b>14г</b>	H	H	SO <sub>3</sub> H	H	<b>15и</b>	OH	H	NO <sub>2</sub>	H

Молекулярная масса и чистота синтезированных азосоединений **13a-в,д,е,з**, **14a-г** и **15a,б,г,и** подтверждены с помощью LC-MS анализа. Все синтезированные азосоединения были также охарактеризованы методом УФ-*vis*-спектроскопии.

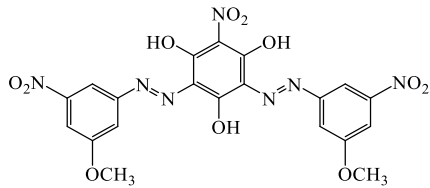
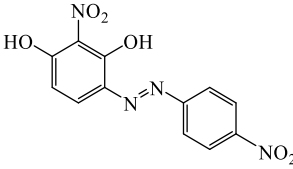
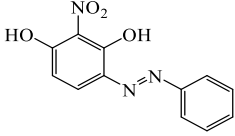
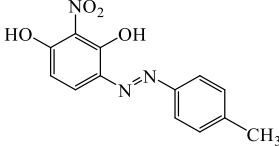
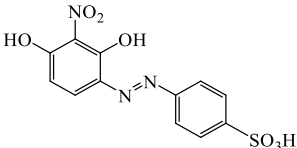
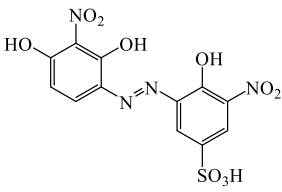
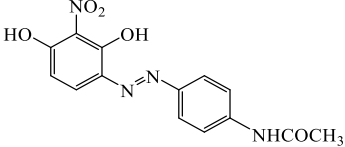
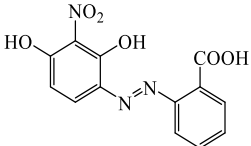
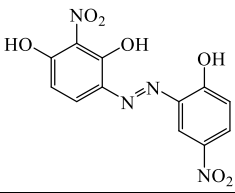
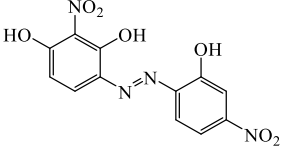
Таблица 3 – Выходы и некоторые физико-химические характеристики синтезированных моно- (**8a,г,д**; **10a-и,н**; **12a-и**; **13a-в,д,е,з**, **14a-г**) и бисазосоединений (**9a-м**; **15a,б,г,и**)

№	Структурная формула	Тпл, °С	Выход, %	R <sub>f</sub> *	λ <sub>max</sub> , нм (lg ε) **	LC-MS (APCI): m/z
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>8a</b>		197	15	0,72	423 (4,47)	320 [M] <sup>+</sup>
<b>8г</b>		-	63	0,43	436 (3,77)	355 [M] <sup>+</sup>
<b>8д</b>		-	72	0,63	501 (4,19)	336 [M] <sup>+</sup>

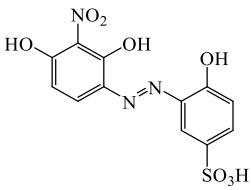
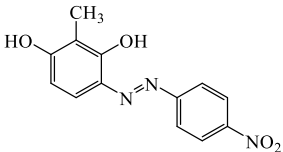
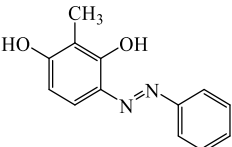
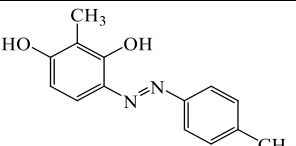
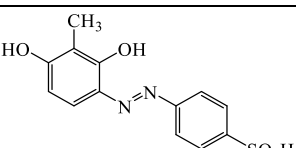
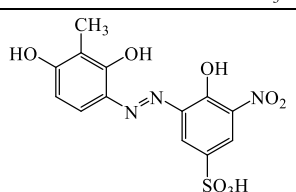
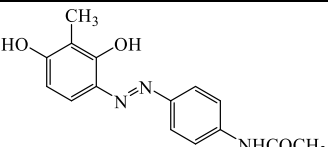
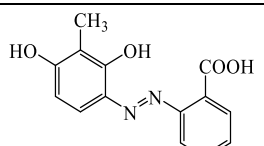
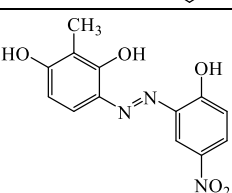
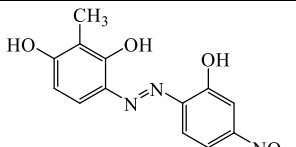
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
9а		162	82	0,81	448 (4,63)	469 [M] <sup>+</sup>
9б		249	73	0,82	432 (4,15)	379 [M] <sup>+</sup>
9в		215	83	0,81	444 (4,48)	407 [M] <sup>+</sup>
9г		-	92	0,74	437 (4,66)	539 [M] <sup>+</sup>
9д		-	96	0,4	550 (4,41)	661 [M] <sup>+</sup>
9е		170	74	0,74	466 (4,38)	493 [M] <sup>+</sup>
9ж		227	91	0,74	449 (3,58)	467 [M] <sup>+</sup>
9з		154	71	0,20	455 (4,51)	501 [M] <sup>+</sup>
9и		258	60	0,81	485 (4,66)	501 [M] <sup>+</sup>
9к		228	74	0,79	465 (4,53)	411 [M] <sup>+</sup>
9л		300	82	0,36	471 (4,32)	499 [M] <sup>+</sup>

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
9м		210	65	0,12	420 (4,27)	529 [M] <sup>+</sup>
10а		344	89	0,78	439 (4,53)	304 [M] <sup>+</sup>
10б		154	78	0,82	475(3,53)	258 [M] <sup>+</sup>
10в		312	97	0,89	433 (4,05)	273 [M] <sup>+</sup>
10г		-	90	0,4	429 (4,15)	339 [M] <sup>+</sup>
10д		-	89	0,3	512 (4,17)	400 [M] <sup>+</sup>
10е		227	91	0,74	444 (4,58)	316 [M] <sup>+</sup>
10ж		262	99	0,51	435 (4,52)	303 [M] <sup>+</sup>
10з		302	96	0,75	437 (4,42)	320 [M] <sup>+</sup>
10и		248	99	0,81	463 (4,57)	320 [M] <sup>+</sup>

## Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
10н		-	97	0,36	450 (4,22)	355 [M] <sup>+</sup>
12а		225	60	0,82	433 (4,49)	273 [M] <sup>+</sup>
12б		138	94	0,76	376 (4,05)	228 [M] <sup>+</sup>
12в		187	68	0,79	340 (4,07)	242 [M] <sup>+</sup>
12г		-	87	0,75	414 (4,28)	308 [M] <sup>+</sup>
12д		-	97	0,63	511 (4,34)	369 [M] <sup>+</sup>
12е		251	70	0,78	393 (4,6)	285 [M] <sup>+</sup>
12ж		245	82	0,78	392 (4,55)	272 [M] <sup>+</sup>
12з		300	76	0,5	404 (4,49)	289 [M] <sup>+</sup>
12и		240	83	0,83	460 (4,42)	289 [M] <sup>+</sup>

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
13a		186	77	0,82	406 (4,61)	259 [M] <sup>+</sup>
13б		146	24	0,86	386 (3,90)	214 [M] <sup>+</sup>
13в		141	90	0,88	385 (3,84)	228 [M] <sup>+</sup>
13д		-	91	0,67	519 (3,94)	355 [M] <sup>+</sup>
13е		236	99	0,82	393 (4,36)	271 [M] <sup>+</sup>
13з		256	76	0,37	505 (4,37)	275 [M] <sup>+</sup>
14a		225	95	0,58	442 (4,61)	289 [M] <sup>+</sup>
14б		138	94	0,76	420 (3,89)	244 [M] <sup>+</sup>
14в		187	68	0,79	444 (4,39)	258 [M] <sup>+</sup>
14г		-	90	0,83	418 (4,33)	324 [M] <sup>+</sup>
15a		201	21	0,46	455 (4,23)	438 [M] <sup>+</sup>

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
15б		242	60	0,25	433 (4,55)	348 [M] <sup>+</sup>
15г		-	96	0,85	466 (3,93)	508 [M] <sup>+</sup>
15и		121	71	0,58	489 (4,42)	470 [M] <sup>+</sup>

\* - Чистоту синтезированных соединений **8а,г,д** и **9а-м; 10а-и,н; 12а-и; 13а-в,д,е,з, 14а-г, 15а,б,г,и** контролировали тонкослойной хроматографией на пластинке Silufol UV-254, элюент- C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН 5:1, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 5:1, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН/NH<sub>4</sub>ОН (25-% раствор)/H<sub>2</sub>O 1:1:1, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН/NH<sub>4</sub>ОН (25-% раствор) 2:1.

\*\* - электронные спектры поглощения соединений **8а, 9а-в,е,з-м, 10а-в,е,з,и, 12а-в,е,з,и; 13а-в,е,з, 14а-в, 15а,б,и** записаны в этаноле, соединений **8г,д, 9г,д,ж, 10г,д,ж, 12г,д,ж; 13д, 14г, 15г** в воде.

## 2.2 Исследование возможности использования синтезированных азосоединений для колорирования текстильных материалов

Исходя из строения, синтезированные азосоединения **9г,ж,л, 10г,ж, 12г,ж, 14г, 15г** были испытаны в качестве кислотных красителей для крашения ткани из шерстяного волокна по стандартной методике периодического крашения кислотными красителями шерстяного волокна [208]. Азосоединения **8г, 9г,ж,л, 10г,ж,н, 12г,ж, 14г, 15г** были испытаны в качестве кислотных красителей для крашения ткани из поликапроамидного волокна по стандартной методике периодического крашения кислотными красителями поликапроамидного волокна [208]. Азосоединения **8а, 9а-в,е,к,м, 10а-в,е, 12а-в,е, 13а-в,е, 14а-в, 15а,б** были испытаны в качестве дисперсных красителей для крашения ткани из поликапроамидного волокна по стандартной методике крашения поликапроамидного волокна дисперсными красителями [208].

Наличие у азосоединений **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** ярко выраженных галохромных свойств, не позволяет их рассматривать в качестве красителей для колорирования текстильных материалов.

Для повышения устойчивости окрасок шерстяной ткани, полученных с помощью азосоединений **9ж,л** и **10ж**, проводили дополнительное хромирование окрашенных образцов [208].

Образцы окрашенной поликапроамидной ткани, имеют желтую (соединения **8г, 9г,м, 10а-г,е,ж,н, 12б-г,е, 13а-в, 14г, 15б,г**), оранжевую (соединения **8а, 9а-в,ж, 12а,ж, 13е, 14б,в, 15а**) и красную (соединения **9е,к,л, 10е, 14а**) окраску. Образцы окрашенной шерстяной ткани, имеют желтую (соединения **10г, 12г, 14г**), оранжевую (соединения **9г,ж, 10ж, 12ж, 15г**) и красную (соединение **9л**) окраску.

Полученные окрашенные образцы текстильных материалов были испытаны на устойчивость окраски к действию стирки ГОСТ 9733.4-83 и пота ГОСТ 9733.6-83 [209, 210]. Устойчивость окраски образцов оценивалась по 5-ти бальной шкале серых эталонов на спектрофотометре Datacolor mod.3880 с помощью пакета программ для решения задач текстильной колористики «Павлин». Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Также окрашенные образцы текстильных материалов были испытаны на устойчивость к действию света ГОСТ 11279.2-83 [211] в испытательной лаборатории Научно-испытательного центра «Шелк» «Центр «СКС» на приборе «Ксенотест 150С». Устойчивость окраски оценивали по 8-ми балльной шкале, максимальная светостойкость соответствует 8-ми баллам. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

На основании данных, приведенных в таблице 4, можно сделать вывод, что наибольшую устойчивость к действию мокрых обработок проявляют окраски, полученные азосоединениями **8г, 10г, 12г, 13г, 14г** содержащими в структуре diazosostavlyayushchey sulfogruppu. Стоит отметить, что шерсть, окрашенная красителями, содержащими в структуре diazosostavlyayushchey karboksilnyuyu gruppu (соединения **9ж, 9л, 10ж, 12ж**) обеспечивает удовлетворительную прочность окраски к мокрым обработкам (3-4 балла), которая увеличивается до 4-5 баллов после хромирования на волокне.

Таблица 4 – Устойчивость окрашенных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям

№ соединения	Вид окрашенной ткани*	Цвет окрашенного образца	Результаты испытаний на устойчивость к физико-химическим воздействиям**						
			Стирка			Пот			Свет
			I	II	III	I	II	III	
<b>Моноазосоединения на основе 2,4,6-тригидроксиитробензола</b>									
8а	ПА	Оранжевый	4	5	4-5	4-5	2	2	1-2
8г	ПА	Желтый	3-4	4-5	5	3-4	4-5	4-5	1
<b>Бисазосоединения на основе 2,4,6-тригидроксиитробензола</b>									
9а	ПА	Оранжевый	1-2	4-5	3-4	2	2-3	3-4	1
9б	ПА	Оранжевый	1-2	4-5	4-5	1-2	2-3	1-2	1
9в	ПА	Оранжевый	1-2	4-5	4	2	2	3	1-2
9г	ПА	Желтый	3-4	4-5	5	2	3-4	3-4	2-3
9г	Ш	Оранжевый	3-4	3-4	4-5	3-4	4-5	4	2-3
9е	ПА	Красный	2-3	4	4-5	2-3	3	3-4	1
9ж	ПА	Оранжевый	2-3	4-5	5	2	3-4	3-4	1
9ж	Ш	Оранжевый	3-4	3-4	4-5	3-4	1-2	1-2	3
9ж	Ш***	Красный	4-5	4	4-5	4-5	2-3	2	3-4
9к	ПА	Красный	3	5	5	2-3	2-3	2-3	2
9л	ПА	Красный	4-5	5	5	4	4-5	2-3	1
9л	Ш	Красный	4-5	5	3	4	1-2	1-2	1-2
9л	Ш***	Бордовый	3-4	5	4-5	4-5	5	4-5	1
9м	ПА	Желтый	5	5	5	5	5	5	1
<b>Моноазосоединения на основе 2,6-дигидроксиитробензола</b>									
10а	ПА	Желтый	1-2	3	3	2-3	1	3-4	1
10б	ПА	Желтый	3	2-3	2-3	2	1	4-5	3
10в	ПА	Желтый	3	2-3	3	1-2	1	3	3
10г	ПА	Желтый	4-5	4-5	4-5	5	3-4	4-5	1
10г	Ш	Желтый	4	5	3-4	4	2	4-5	3
10е	ПА	Красный	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	4	1
10ж	ПА	Желтый	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	4-5	2-3
10ж	Ш	Оранжевый	3-4	2	2	3	1	2-3	3
10ж	Ш***	Красный	4-5	4-5	3	4	1-2	4	3-4
10н	ПА	Желтый	3	4-5	5	3	4-5	5	1
<b>Моноазосоединения на основе 2,6-дигидроксиитолуола</b>									
12а	ПА	Оранжевый	2-3	2	1-2	1	1	2-3	2
12б	ПА	Желтый	4	1-2	2	2	1	2-3	3
12в	ПА	Желтый	3-4	1-2	2-3	2	1	2-3	3-4
12г	ПА	Желтый	4-5	4-5	3-4	3-4	2	3-4	4
12г	Ш	Желтый	3-4	3-4	3	3	1	2-3	4
12е	ПА	Желтый	4-5	2	4-5	3-4	2-3	3-4	4
12ж	ПА	Оранжевый	3	3-4	4	1	2	3	1
12ж	Ш	Оранжевый	3-4	2	2	4	1-2	4	1
<b>Моноазосоединения на основе резорцина</b>									
13а	ПА	Желтый	2	4-5	4	1	1-2	1-2	1
13б	ПА	Желтый	3-4	3-2	3-4	4	1	2-3	4
13в	ПА	Желтый	3	3	4	3	2	2-3	4-5
13е	ПА	Оранжевый	4	4	3	3-4	1-2	2	1



Продолжение таблицы 4

№ соединения	Вид окрашенной ткани*	Цвет окрашенного образца	Результаты испытаний на устойчивость к физико-химическим воздействиям**						
			Стирка			Пот			Свет
			I	II	III	I	II	III	
<b><i>Моноазосоединения на основе 2,4,6-тригидрокситолуола</i></b>									
<b>14а</b>	ПА	Красный	4	2-3	2-3	1-2	2	2	1
<b>14б</b>	ПА	Оранжевый	4	3	2-3	3-4	2	2-3	1
<b>14в</b>	ПА	Оранжевый	3	2-3	3	3	2	2-3	1
<b>14г</b>	ПА	Желтый	4	4-5	4-5	2-3	2-3	4-5	1
<b>14г</b>	Ш	Желтый	4-5	3	3	3-4	1-2	4-5	4-5
<b><i>Бисазосоединения на основе 2,4,6-тригидрокситолуола</i></b>									
<b>15а</b>	ПА	Оранжевый	4	3	2-3	5	5	5	2
<b>15б</b>	ПА	Желтый	2-3	3	3	2-3	2-3	3	1
<b>15г</b>	ПА	Желтый	4	4-5	5	4-5	4-5	5	2
<b>15г</b>	Ш	Оранжевый	2	2	2	1	1	1	-

\* Вид окрашенной ткани: ПА – полиамидное волокно (капрон), Ш – шерсть

\*\* В случае мокрых обработок: I - оценка изменения первоначальной окраски окрашенного образца, II - оценка степени закрашивания белого материала из того же волокна, III- оценка степени закрашивания смежной ткани.

\*\*\* Окрашивание шерсти проводилось по методике крашения средневыравнивающимися кислотными красителями с последующим хромированием.

Среди дисперсных красителей наибольшую устойчивость окрасок к стирке и поту обеспечивают азосоединения, имеющие в молекуле ацетамидные группы (**10е**, **12е**, **13е**). Во всех случаях, из установленных зависимостей несколько выбиваются образцы поликапроамидной ткани, окрашенные бисазопроизводными 2,4,6-тригидрокси-нитробензола **9г**, **е** и шерсть, окрашенная бисазопроизводным 2,4,6-тригидрокситолуола **15г** (3 балла и ниже).

В результате испытаний выкрасок, окрашенных с использованием бисазопроизводных 2,4,6-тригидрокси-нитробензола (**9л**, **м**) обнаружилось, что одновременное наличие в ароматическом кольце диазокомпоненты электроноакцепторных и электронодонорных заместителей способствует значительному повышению устойчивости окрасок к мокрым обработкам.

Строение других заместителей, находящихся в пара положении ароматического кольца относительно азогруппы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ), не оказывают влияния на устойчивость полученных окрасок к мокрым обработкам.

Также нами было установлено, что увеличение количества гидроксильных групп в азокомпоненте способствует значительному повышению показателей

устойчивости окрасок к действию пота (соединения **10а** и **8а**, **14а,б,в** и **12а,б,в**) и не оказывают влияния на устойчивость полученных окрасок к стирке (за исключением соединений **10а** и **8а**).

Замена метильной на нитрогруппу, а также увеличение количества азогрупп в молекуле азосоединений не приводит к значительному изменению показателей устойчивости окраски к действию мокрых обработок.

Образцы поликапроамидной и шерстяной ткани, окрашенные всеми изученными азосоединениями **8а,г**, **9а-м**, **10а-и,н**, **12а-и**, **13а-в,д,е,з**, **14а-г** и **15а,б,г,и** показали удовлетворительную устойчивость окраски к действию света, что коррелируется с литературными данными для промышленно применяемых дисперсных красителей [212]. Сложность процесса фоторазрушения красителей не позволяет найти общих закономерностей, однако, увеличение числа гидроксигрупп в молекуле азосоединений приводит к ухудшению показателя устойчивости к действию света до 1-2 баллов, а дополнительное хромирование окрашенных образцов шерсти к увеличению светостойкости до показателей в 3-4 балла.

Результаты исследования показали, что синтезированные азосоединения могут быть использованы для колорирования тканей из поликапроамидного и шерстяного волокна и обеспечивают хорошие эксплуатационные свойства окрасок соизмеримые с показателями устойчивости окраски промышленно применяемых красителей [212].

### 2.3 Исследование галохромных свойств моно-и бисазосоединений на основе ди- и тригидрокси-нитро(метил)бензолов

Галохромное поведение синтезированных в работе азосоединений было изучено методом спектофотометрического титрования водных ( $C = 1 \times 10^{-4}$  моль/л) и водно-этанольных растворов ( $C = 5 \times 10^{-5}$  моль/л) азосоединений водными растворами гидроксида натрия (1,0 и 0,1 моль/л) и соляной кислоты (1,0 и 0,1 моль/л). Электронные спектры поглощения фиксировались спектрофотометром Unicо-2800 в интервалах длин волн 200-800 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см при комнатной температуре. Для визуализации диапазона изменения окраски

были построены графики зависимости оптической плотности, соответствующей максимумам поглощения нейтральной и ионизированной форм, от pH.

Показано, что добавление раствора кислоты или щелочи к растворам моно- и бисазосоединений, не содержащих сильные полярирующие ЭД и ЭА заместители в кольце диазосоставляющей, не приводит к изменению положения полос и формы спектральных кривых поглощения.

На примере азосоединения **10a**, содержащего в кольце диазосоставляющей только  $\text{NO}_2$  группу, было показано, что батохромный сдвиг характеристической полосы поглощения (с 452 нм до 577 нм) в ЭСП происходит только в сильнощелочной среде (pH 12,08-13,58) (рисунок 28).

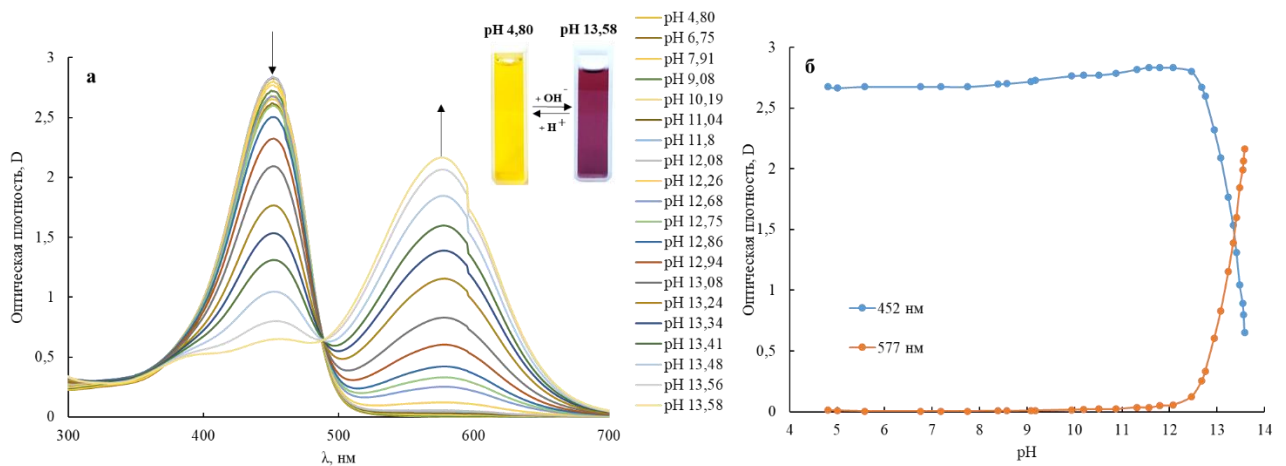


Рисунок 28. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **10a** в интервале pH 4,80 – 13,58 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **10a** от pH, измеренной при максимумах поглощения (б)

На примере азосоединения **9к**, содержащего в кольце диазосоставляющей только  $\text{OH}$  группу, было также показано, что батохромный сдвиг характеристической полосы поглощения (с 469 нм до 562 нм) в ЭСП происходит только в сильнощелочной среде (pH 9,0-13,3) (рисунок 29).

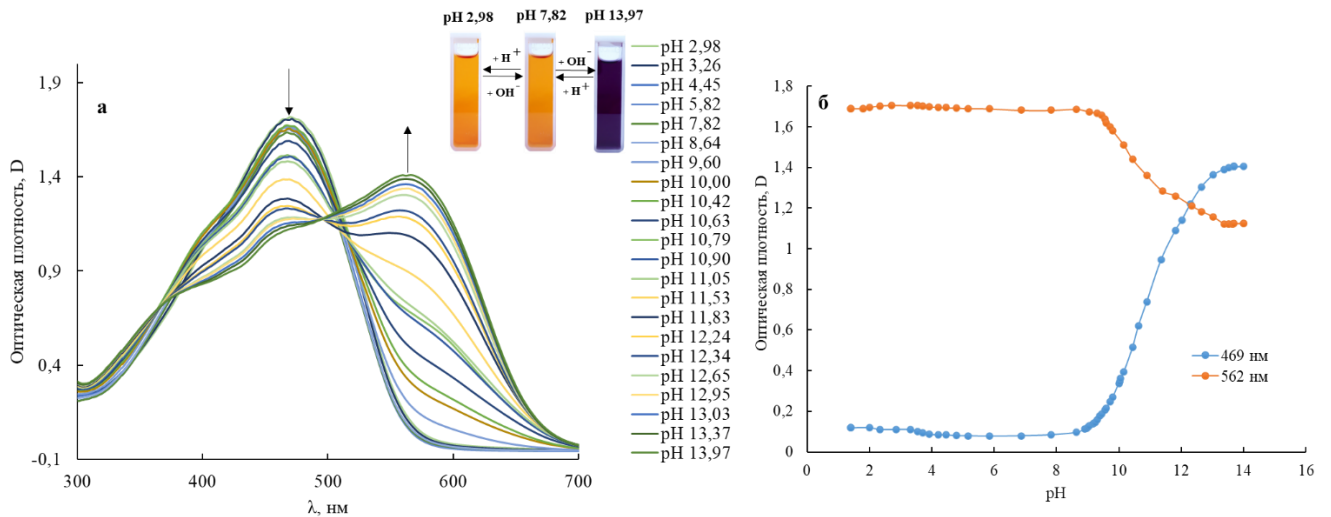


Рисунок 29. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **9к** в интервале рН 1,90 – 12,45 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **9к** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

Таким образом, в работе методом спектрофотометрического кислотно-основного титрования водных и водно-этанольных растворов синтезированных азосоединений установлено, что ярко выраженными галохромными свойствами обладают только моно- и бисазокрасители, содержащие ОН и NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей (**8д**, **9д,з,и**, **10д,з,и**, **12д,з,и**, **13д,з**, **15и**). Наличие изобестических точек в ЭСП изученных азосоединений, указывает на равновесность существования нескольких таутомерных форм красителя (рисунок 30-42).

Добавление водного раствора гидроксида натрия к водным растворам азосоединений содержащих сульфогруппу **8д**, **9д**, **10д**, **12д**, **13д** не приводит к изменению положения полос и формы спектральных кривых поглощения в их ЭСП. Постепенное добавление раствора соляной кислоты (протонирование анионных форм азосоединений) в интервале рН 3.0-6.0 в случае азосоединений **8д**, **9д**, **10д** вызывает четкий гипсохромный сдвиг  $\pi-\pi^*$ -полосы поглощения в ЭСП (**8д** 501 нм→ 460 нм, **9д** 550→ 466 нм, **10д** 512→ 454 нм) (рисунок 30-32). В случае азосоединений **12д**, **13д** гипсохромный сдвиг  $\pi-\pi^*$ -полосы поглощения в ЭСП (**13д** 519 нм→ 460 нм, **12д** 510→ 446 нм) протекает в более широком интервале значений рН 2,0–9,90 (рисунок 33,34).

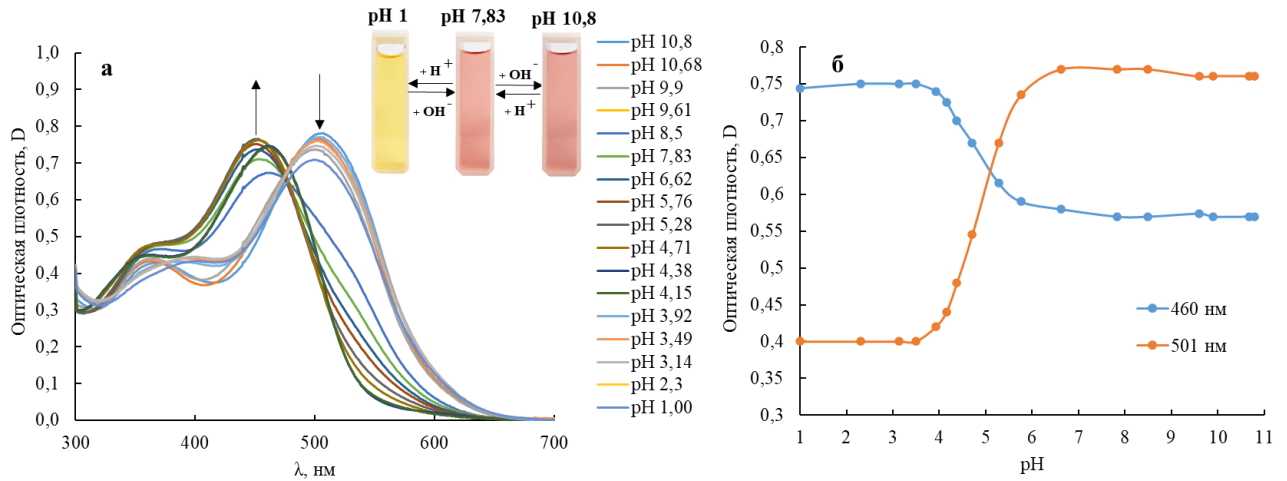


Рисунок 30. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **8д** в интервале рН 1,0 – 10,8 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **8д** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

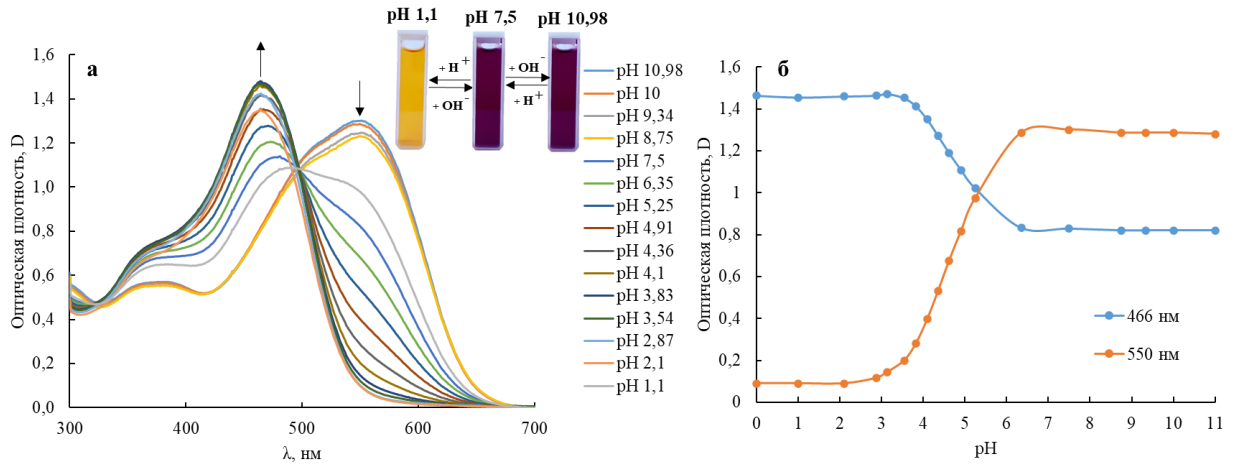


Рисунок 31. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **9д** в интервале рН 1,1 – 10,98 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **9д** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

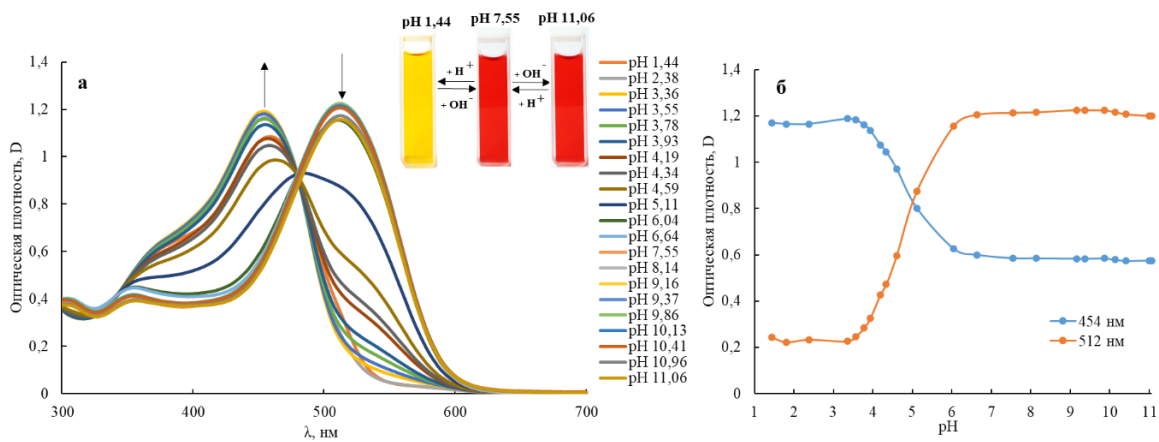


Рисунок 32. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **10д** в интервале рН 1,44 – 11,06 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **10д** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

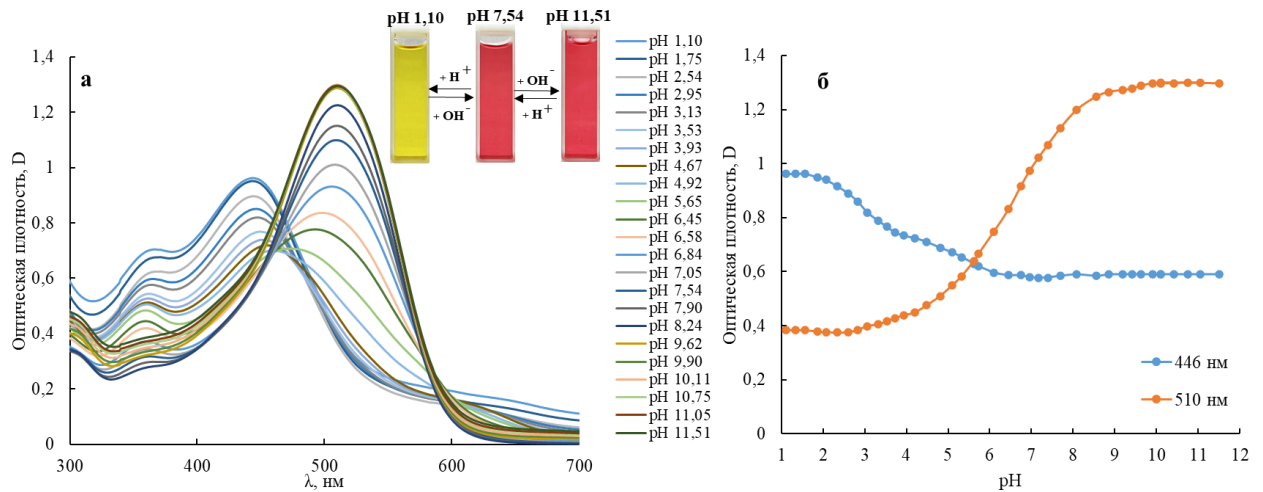


Рисунок 33. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **12д** в интервале рН рН 1,10 – 11,51 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **12д** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

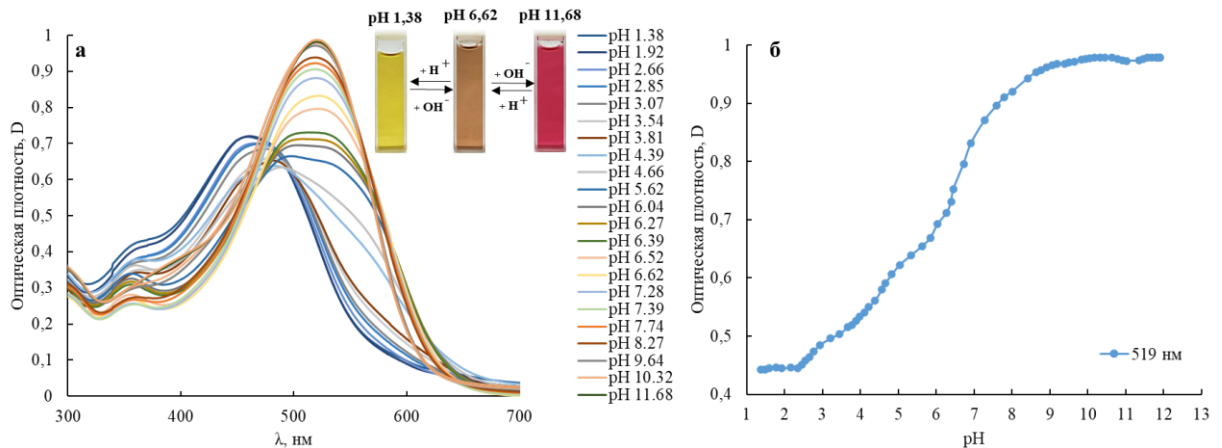


Рисунок 34. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **13д** в интервале рН 1,38 – 11,90 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **13д** от рН, измеренной при максимуме поглощения (б)

Добавление водного раствора соляной кислоты к водным растворам бисазосоединений **9з,и**, **15и** (рН 1,09 – 7,17) не приводит к изменению положения полос и формы спектральных кривых поглощения в их ЭСП. Постепенное добавление раствора гидроксида натрия (депротонирование гидроксигрупп в молекуле азосоединения) в интервале рН 7,17 – 10,68 в случае азосоединения **9и** вызывает четкий батохромный сдвиг  $\pi$ - $\pi^*$ -полосы поглощения в ЭСП (485 нм  $\rightarrow$  586 нм) (рисунок 35).

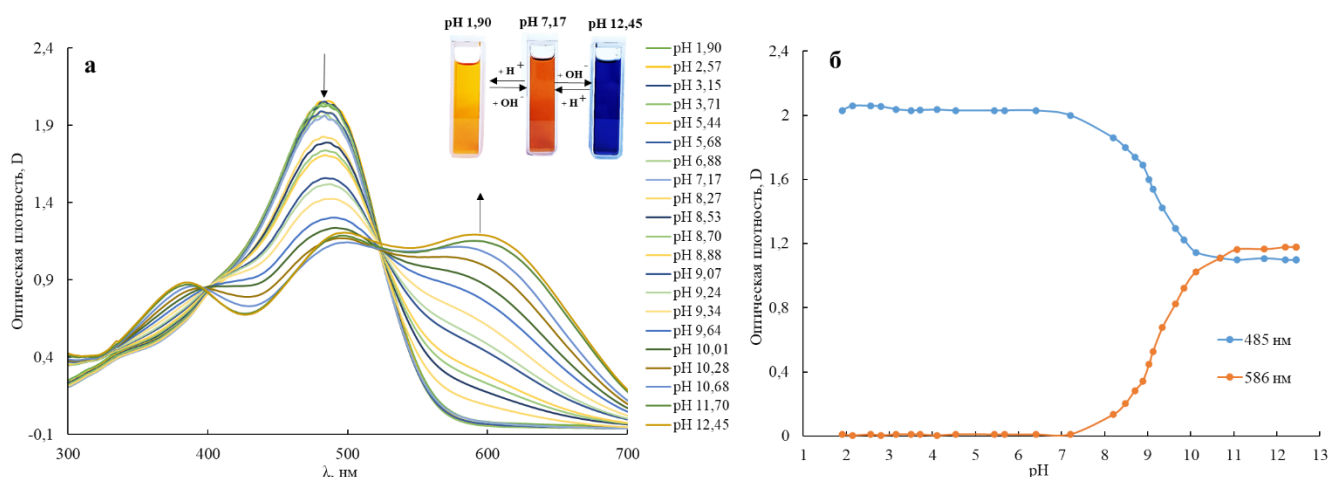


Рисунок 35. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **9и** в интервале рН 1,90 – 12,45 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **9и** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

В случае азосоединения **9з** постепенное добавление раствора гидроксида натрия в интервале рН 6,4-9,5 помимо четкого батохромного сдвига  $\pi$ - $\pi^*$ -полосы поглощения в ЭСП (455 нм  $\rightarrow$  547 нм) приводит к появлению новой полосы поглощения в видимой области спектра с  $\lambda_{\text{max}}$  410 нм (рисунок 36).

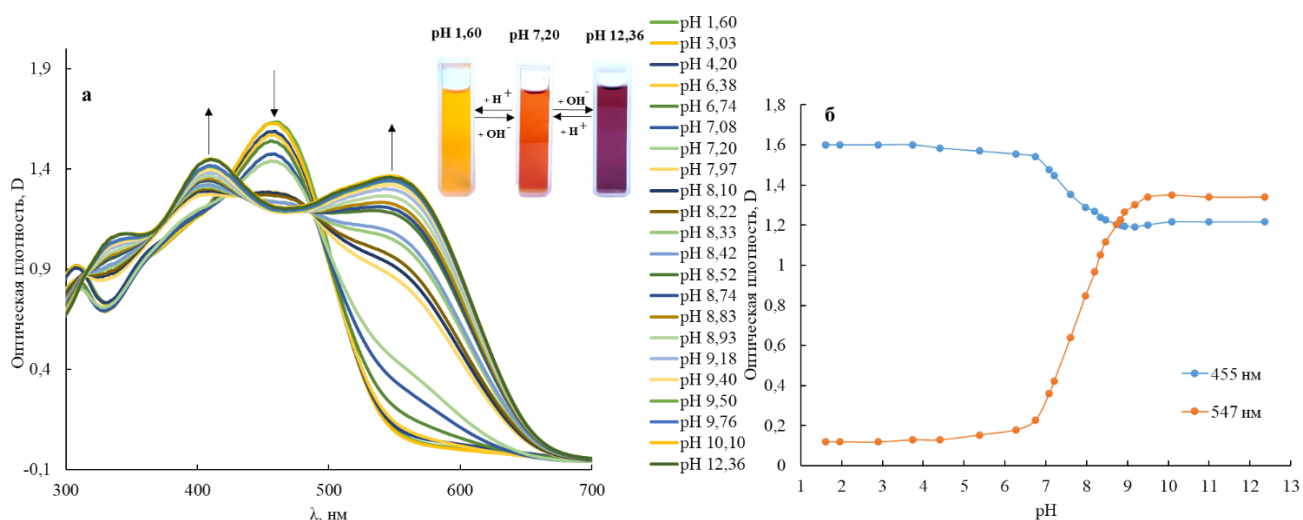


Рисунок 36. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **9з** в интервале рН 1,60 – 12,36 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **9з** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

Титрование водно-спиртового раствора азосоединения **15и** раствором гидроксида натрия в интервале значений рН 8,00 – 11,16 приводит к сильному батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения (495 нм  $\rightarrow$  565 нм) (рисунок 37).

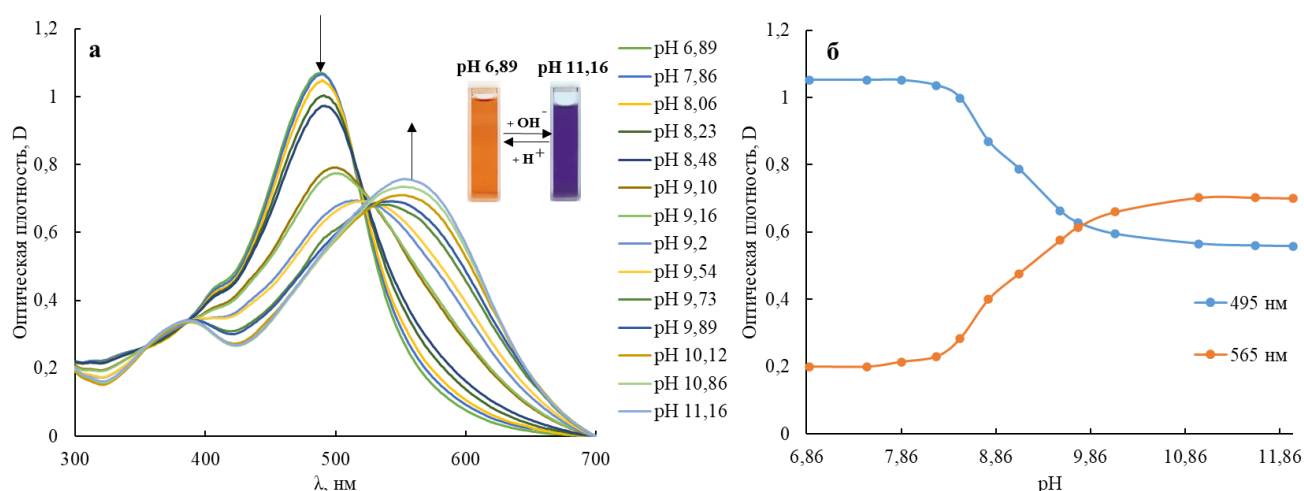


Рисунок 37. Изменения в ЭСП водного раствора соединения **15и** в интервале рН 6,86 – 12,06 (а); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **15и** от рН, измеренной при максимумах поглощения (б)

Исследование кислотно-основных равновесий в растворах моноазосоединений **10з,и**, **12з,и**, **13з** спектрофотометрическим методом в широком диапазоне рН показало наличие нескольких равновесных процессов.

В ЭСП азосоединения **10з** в кислой среде (рН 4,3–5,6) наблюдается интенсивная полоса поглощения при 438 нм. При переходе в сильноокислую среду (рН 2,4) исходная полоса поглощения батохромно смещается до 442 нм, а также появляется новая полоса поглощения при 369 нм (рисунок 38а). Добавление щелочного раствора к водно-этанольному раствору азосоединения **10з** (рН 5,6–9,9) вызывает отчетливый батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения до 503 нм (рисунок 38б,в).

В ЭСП азосоединения **10и** при рН 5,9–6,1 наблюдается только одна интенсивная полоса поглощения при 462 нм. Переход в область более низких значений рН (1,81 – 6,07) приводит к батохромному сдвигу максимума полосы поглощения до 478 нм, а также к образованию плеча в область 520–540 нм (рисунок 39а). Добавление щелочного раствора к водно-спиртовому раствору соединения **10и** (рН 6,07–10,53) вызывает отчетливый батохромный сдвиг полосы  $\pi$ - $\pi^*$  в ЭСП до 540 нм (рисунок 39б,в).



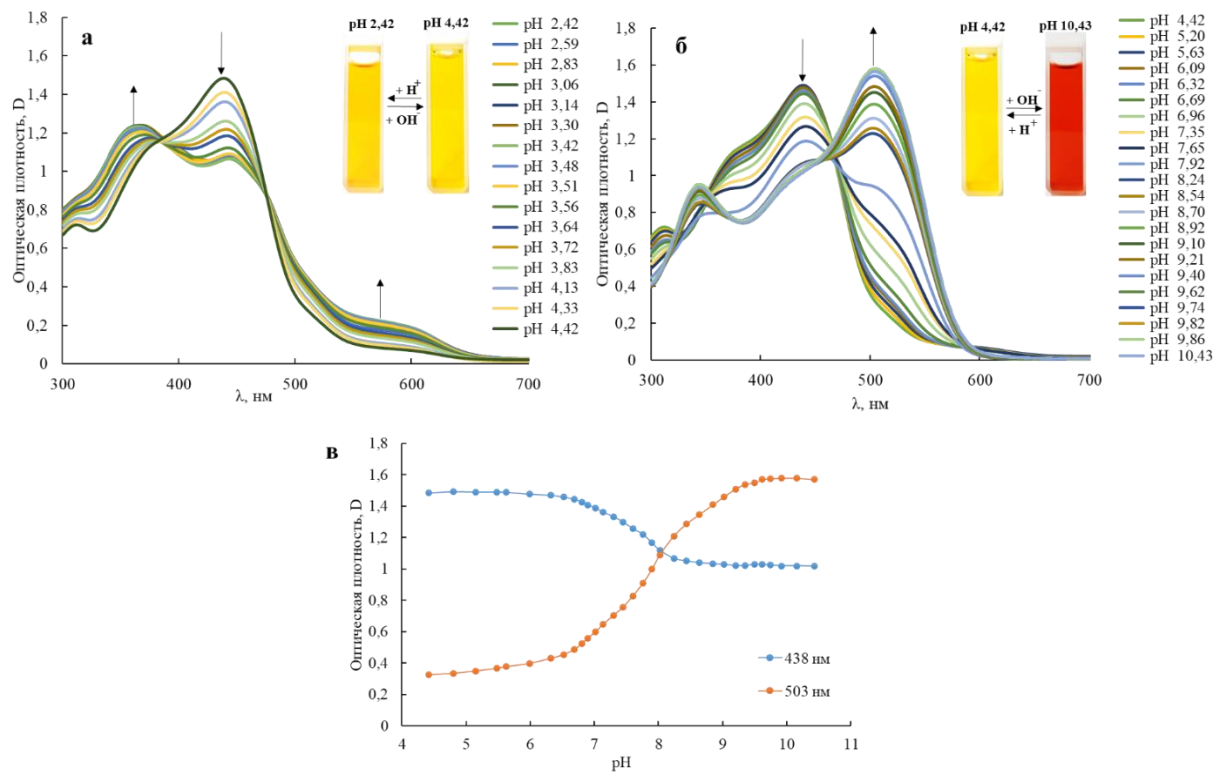


Рисунок 38. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **10z** в интервале рН 2,42-4,42 (а); в интервале рН 4,42-10,43 (б); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **10z** от рН, измеренной при максимумах поглощения (в)

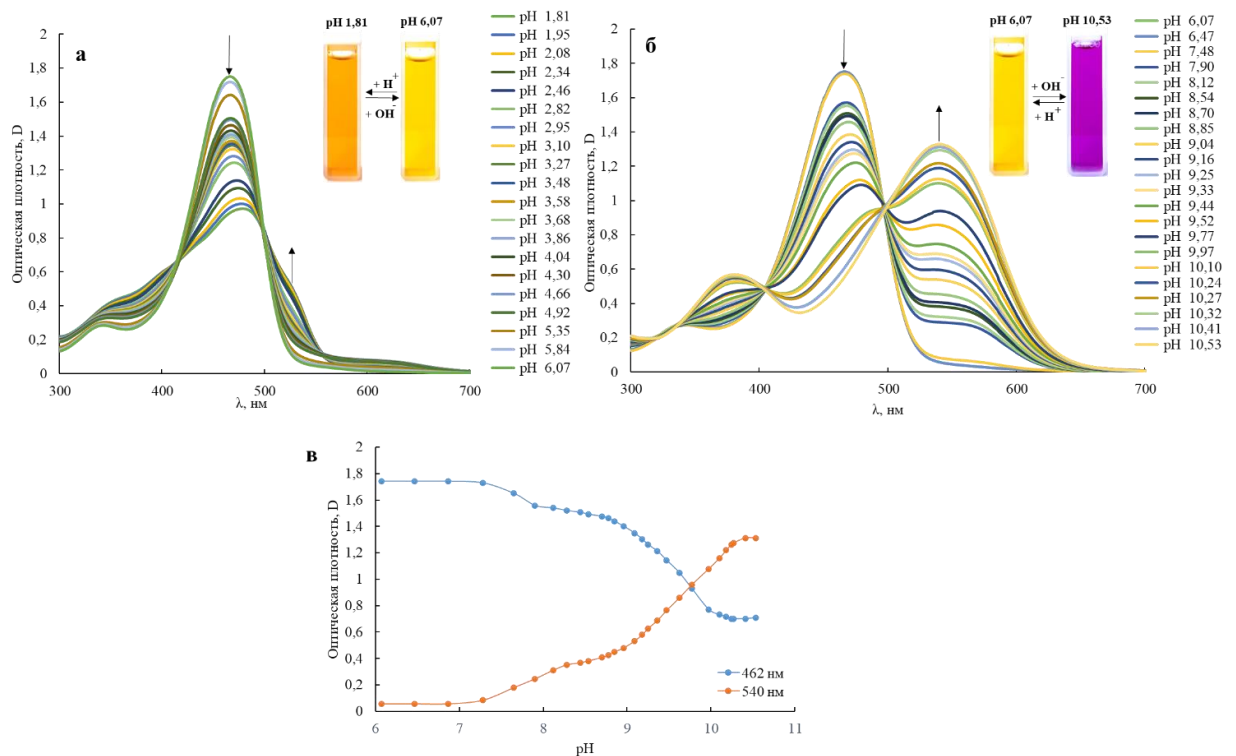


Рисунок 39. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **10и** в интервале рН 1,81 – 6,07 (а); в интервале рН 6,07–10,53 (б); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **10и** от рН, измеренной при максимумах поглощения (в)

В ЭСП азосоединения **12з** при pH 4,42–4,90 наблюдаются две полосы поглощения при 438 нм и 380 нм (рисунок 40а). Добавление раствора гидроксида натрия к водно-спиртовому раствору соединения **12з** (pH 4,90–12,43) вызывает отчетливый батохромный сдвиг полосы  $\pi$ - $\pi^*$  при 438 нм до 505 нм и образованию новой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 483$  нм (рисунок 40б,в).

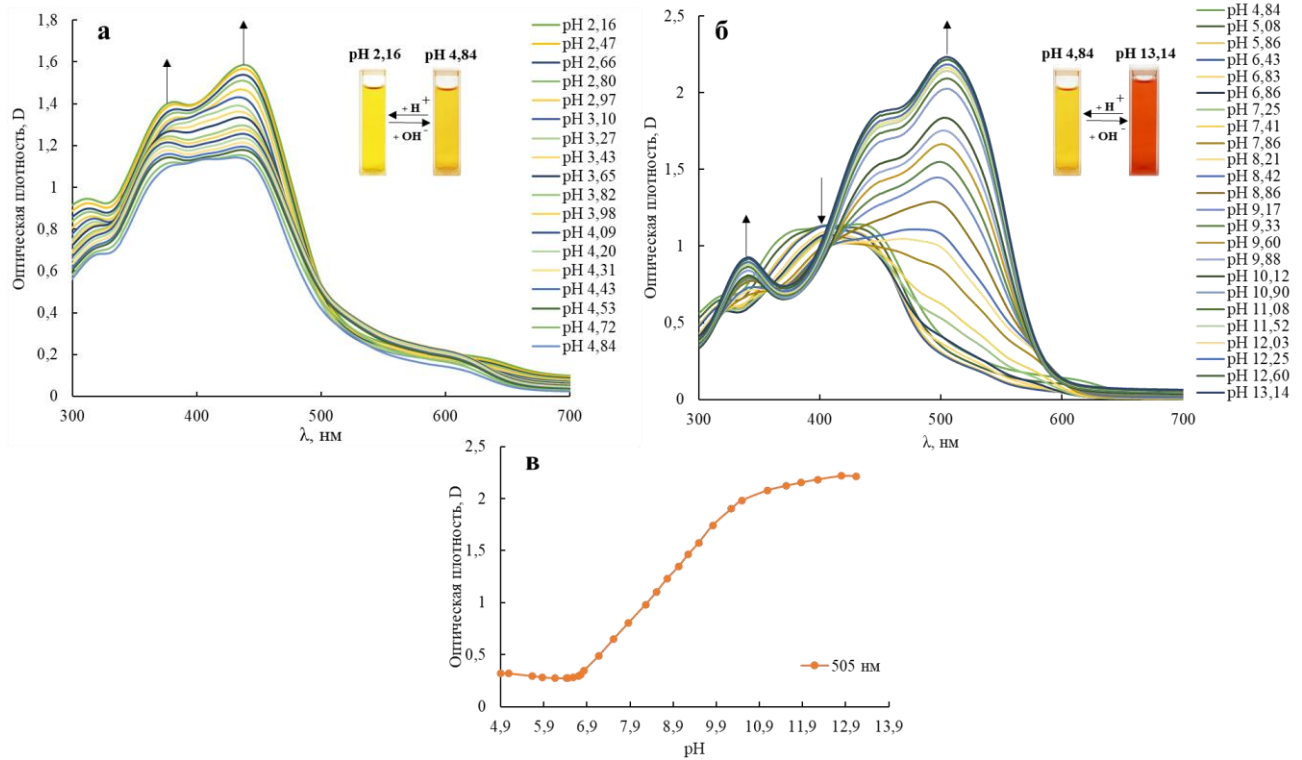


Рисунок 40. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **12з** в интервале pH 2,16-4,84 (а); в интервале pH 4,84-13,14 (б); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **12з** от pH, измеренной при максимуме поглощения (в)

В ЭСП азосоединения **12и** области значений pH 4,64–6,40 наблюдается одна характеристическая полоса поглощения с максимумом при 455 нм. Переход в область более низких значений pH (1,53 – 4,64) приводит к батохромному сдвигу максимума полосы поглощения до 468 нм (рисунок 41а). Добавление раствора гидроксида натрия к водно-спиртовому раствору соединения **12и** (pH 4,64–12,71) вызывает отчетливый батохромный сдвиг полосы  $\pi$ - $\pi^*$  при 455 нм до 539 нм (рисунок 41б,в).

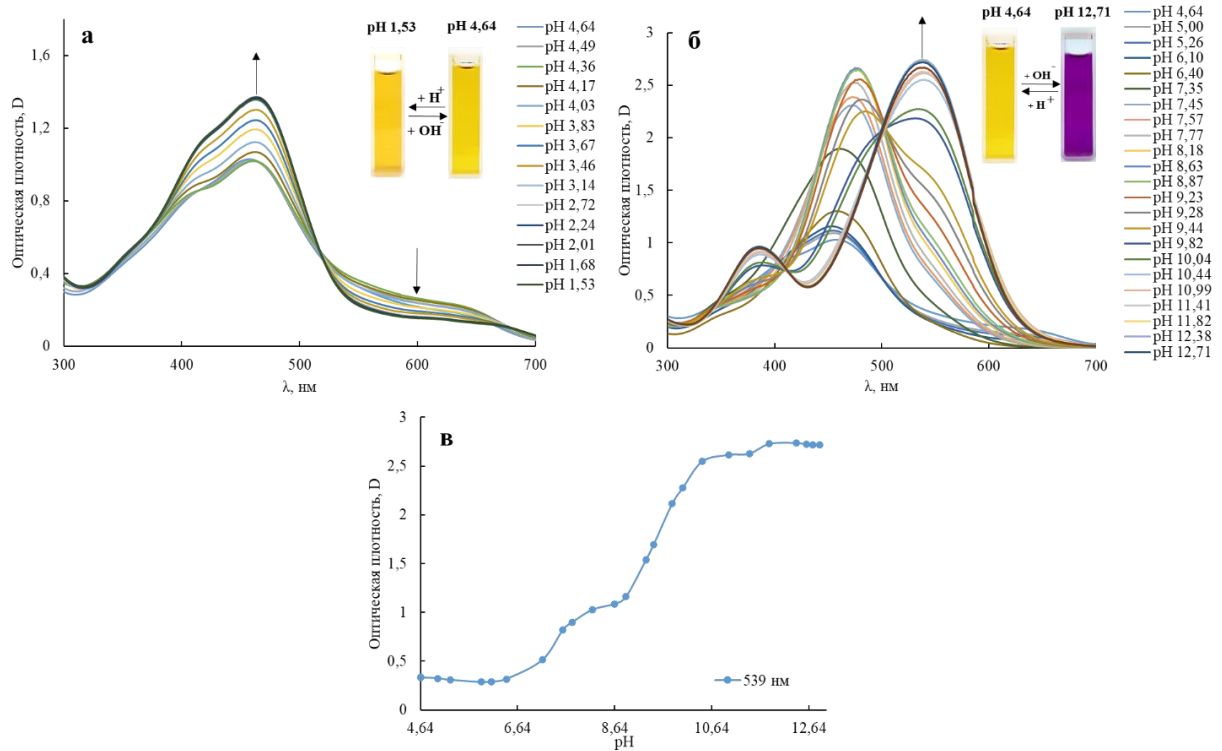


Рисунок 41. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **12и** в интервале pH 1,53-4,64 (а); в интервале pH 4,64-12,17 (б); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **12и** от pH, измеренной при максимуме поглощения (в)

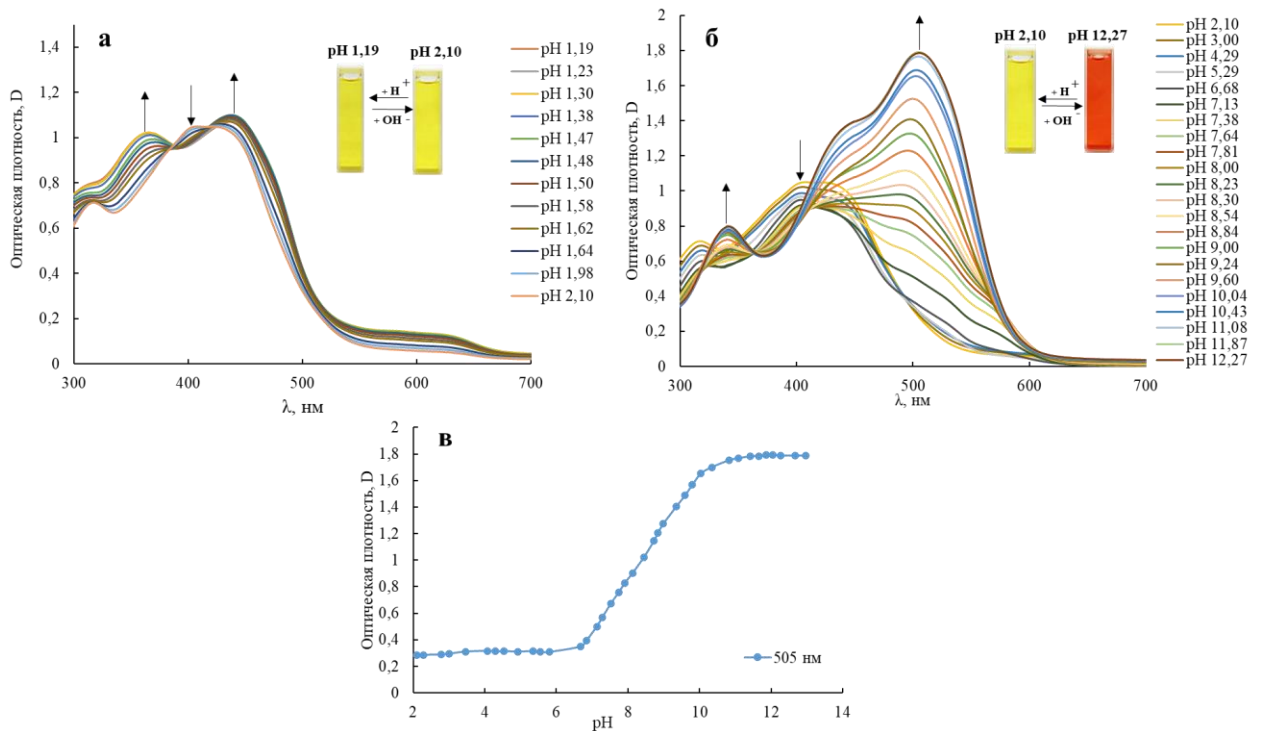


Рисунок 42. Изменения в ЭСП водно-этанольного раствора соединения **13з** в интервале pH 1,19-2,10 (а); в интервале pH 2,10-13,14 (б); зависимость оптической плотности водного раствора соединения **13з** от pH, измеренной при максимуме поглощения (в)

В ЭСП азосоединения **13з** при рН 2,10–2,29 наблюдается одна длинноволновая полоса поглощения при 407 нм, которая в области более низких значений рН (рН 1,19-1,98) расщепляется на две полосы с максимумами поглощения при 439 нм и 365 нм (рисунок 42а). В области значений рН 2,29–11,41 наблюдается отчетливый батохромный сдвиг полосы  $\pi$ - $\pi^*$  с 407 нм до 505 нм (рисунок 42б,в).

В работе на примере моноазосоединений **10д,з**, **12д,з** и **13д,з** наглядно показано, что замена  $\text{NO}_2$  группы на  $\text{CH}_3$  группу или атом водорода в дигидроксифенильном ядре приводит к сдвигу интервала рН в котором наблюдается изменение их окраски в область более высоких значений рН, а также к его расширению (рисунок 43). В случае бисазосоединений **9и** и **15и** замена  $\text{NO}_2$  группы на  $\text{CH}_3$  группу не приводит к сдвигу интервала рН в котором наблюдается изменение их окраски (рисунок 43).

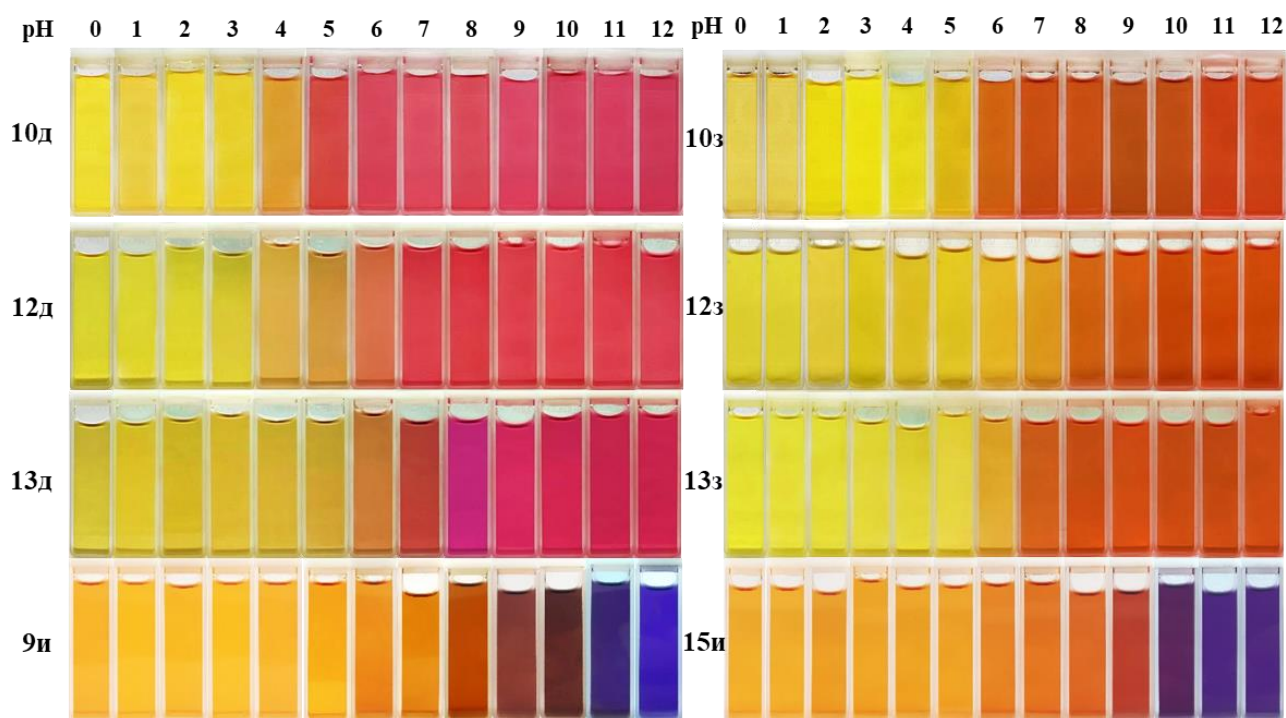


Рисунок 43. Изменение окраски раствора азосоединений **9и**, **10д,з**, **12д,з**, **13д,з** и **15и** при изменении рН

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.

Для изучения кислотно-основных равновесий, происходящих в молекулах вышеизученных соединений, на примере бисазопроизводных 2,4,6-тригидроксинитробензола **9з,и,к** и моноазопроизводных 2,6-дигидроксинитрорезорцина **10д,з,и** было проведено экспериментальное спектрометрическое ЯМР<sup>1</sup>H титрование и проведен расчет геометрии и энергии различных таутомеров и конформеров нейтральных и ионизированных форм.

Так при добавлении NaOH в D<sub>2</sub>O к раствору **10и** в ДМСО-d<sub>6</sub> наблюдается сдвиг ароматических протонов кольца диазокомпонента в сильное поле, что согласуется с изменением электронной плотности в ароматической системе при депротонировании. Химический сдвиг протона OH группы при 11 м.д. исчезает после добавления 0,19 экв. NaOH, а химический сдвиг протона NH при 16 м.д. смещается в более высокое поле и также исчезает при высокой концентрации щелочи (рисунок 44). При этом химические сдвиги протонов H<sup>5'</sup> и H<sup>6'</sup> практически не изменяются. Аналогичные изменения наблюдаются и при титровании азосоединений **9з,и,к** и **10д,з**. Тот факт, что химический сдвиг протона при 15,96 м.д. не исчезает при умеренном количестве щелочи, подтверждает его принадлежность к NH-группе.

Геометрии и энергии 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.

Так молекула азосоединения **10д** в нейтральной форме находится в равновесии двух таутомеров **10д<sub>1</sub>** и **10д<sub>2</sub>**, с преобладанием, более устойчивого цвиттер-иона **10д<sub>2</sub>** (выигрыш энергии составляет 7 ккал/моль), образующийся в результате переноса протона с сульфогруппы на атом азота азогруппы (рисунок 45).

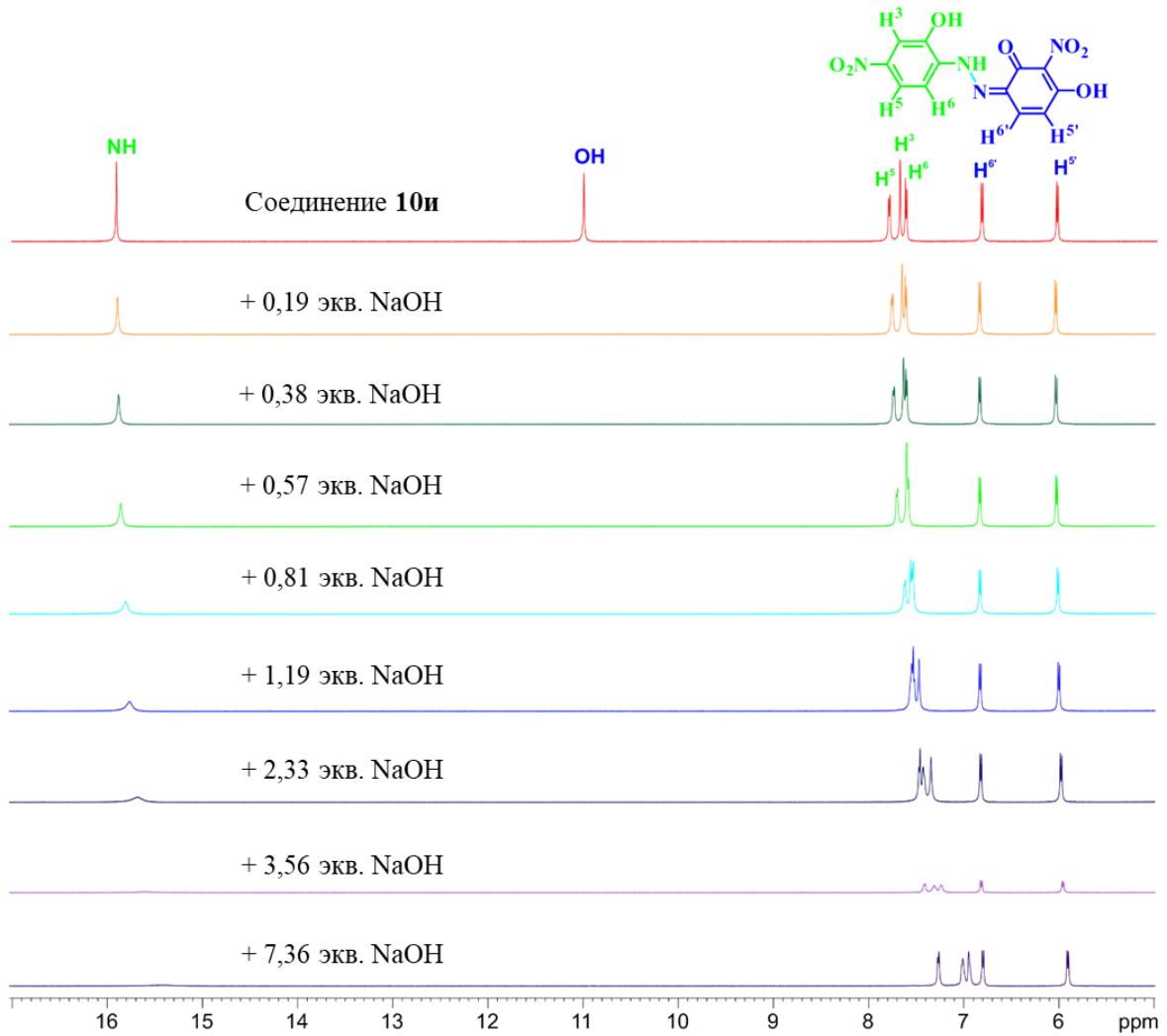


Рисунок 44. Изменение спектра ЯМР  $^1\text{H}$  раствора азосоединения **10и** в ДМСО- $d_6$  при добавлении NaOH в  $\text{D}_2\text{O}$

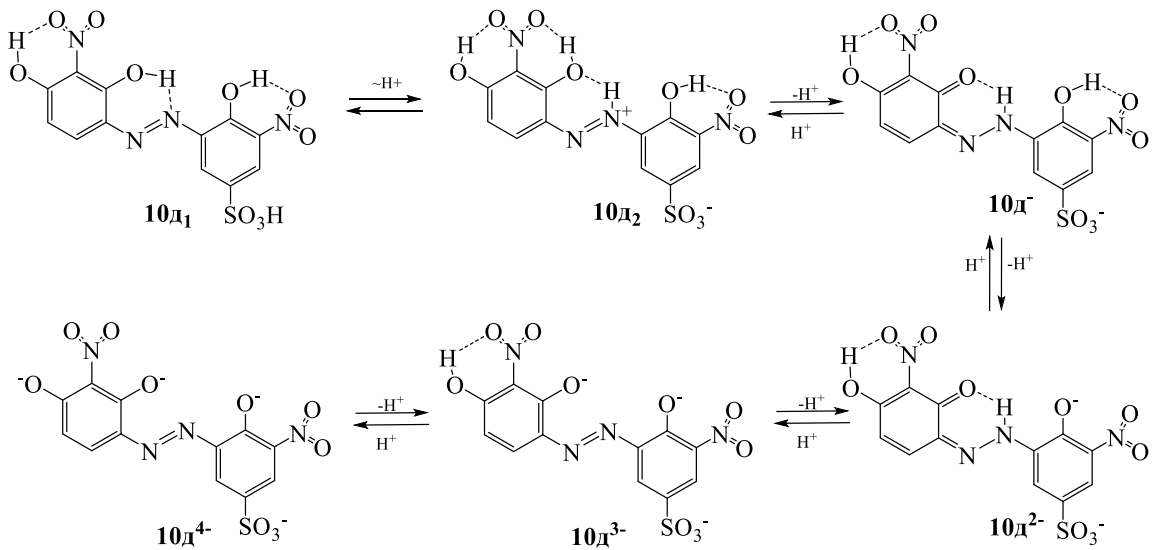


Рисунок 45. Равновесия между преобладающими таутомерами разнопротонированных форм соединения **10д** по расчетам свободной энергии с использованием B3LYP/6-31+G(d,p) в воде

Протоны гидроксильных групп образуют внутримолекулярные водородные связи с соседними атомами кислорода нитрогрупп. Исходя из высокой кислотности сульфогруппы (в незамещенной бензолсульфокислоте  $pK_a = -2,7$  [213]), она должна быть ионизирована во всем используемом диапазоне pH вплоть до 0. Расчет TD-DFT спектра поглощения **10д** (CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)) показал, что депротонирование сульфогруппы практически не влияет на положение полос поглощения. Наоборот, ионизация гидроксильных групп вызывает bathochromic сдвиг длинноволновых полос поглощения. Так, расчетное положение максимума полосы поглощения нейтральной молекулы **10д** составляет 421 нм, моноаниона **10д<sup>-</sup>** - 419 нм, и дианиона **10д<sup>2-</sup>** - 508 нм (таблица 5). Таким образом, расчетный bathochromic сдвиг при ионизации гидроксильной группы составляет примерно 90 нм. Последующие ионизации не дают более длинноволновых полос, на основании данных спектрофотометрического титрования (рисунок 32) можно сделать вывод, что в интервале pH 3,0-7,0 возможно депротонирование до трех гидроксильных групп с возможным существованием равновесной смеси несколько последовательно депротонированных форм – моно- (**10д<sup>-</sup>**), ди- (**10д<sup>2-</sup>**), три- (**10д<sup>3-</sup>**) и тетраанионов (**10д<sup>4-</sup>**) (рисунок 45).

Таблица 5 – Энергии и длины волн электронных переходов  $S_0 \Rightarrow S_1$ , рассчитанные методом TD-DFT с помощью CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) в воде.

№ соединения	E, eV	$\lambda$ , нм	№ соединения	E, eV	$\lambda$ , нм
<b>9и</b>	2,90	427	<b>10и<sup>-</sup></b>	2,13	582
<b>9и<sup>-</sup></b>	2,94	422	<b>10и<sup>2-</sup></b>	2,24	553
<b>9и<sup>2-</sup></b>	2,23	555	<b>10з</b>	2,97	418
<b>9з</b>	3,22	385	<b>10з<sup>-</sup></b>	2,47	502
<b>9з<sup>-</sup></b>	3,22	385	<b>10з<sup>2-</sup></b>	2,77	447
<b>9з<sup>2-</sup></b>	2,80	443	<b>10д</b>	2,94	421
<b>9к</b>	2,82	440	<b>10д<sup>-</sup></b>	2,96	419
<b>9к<sup>-</sup></b>	3,10	400	<b>10д<sup>2-</sup></b>	2,44	508
<b>9к<sup>2-</sup></b>	2,56	485	<b>10д<sup>3-</sup></b>	2,70	459
<b>10и</b>	2,84	437	<b>10д<sup>4-</sup></b>	2,46	503

Молекулы азосоединений, в которых отсутствуют сульфогруппы (**9з,и,к, 10з,и**) легко могут протонироваться в кислой среде с образованием нейтральной молекулы. Однако все изученные азосоединения являются кислотами и

диссоциируют в растворах с образованием моноанионов и в дальнейшем могут депротонироваться в щелочной среде. Для всех азосоединений в нейтральной и анионной формах характерно преобладание кето-гидразо-таутомера (**9<sub>1</sub>**) над гидрокси-азотаутомером (**9<sub>2</sub>**) (рисунок 46, таблица 5). Однако разница в энергии между таутомерами, а также конформерами колеблется от 1 до 15 ккал/моль, а значения  $\Delta E$  и  $\Delta G$  зависят от функционала DFT и базиса, используемого для расчетов. Сообщалось, что рекомендуемым функционалом для расчетов подобных азокрасителей является M06-2X [214], но рассчитанные энергии **10и** с M06-2X (с различными базисными наборами, такими как 6-31G(d,p), cc-pVTZ) показали преобладание азотаутомера на 2,0-2,5 ккал/моль.

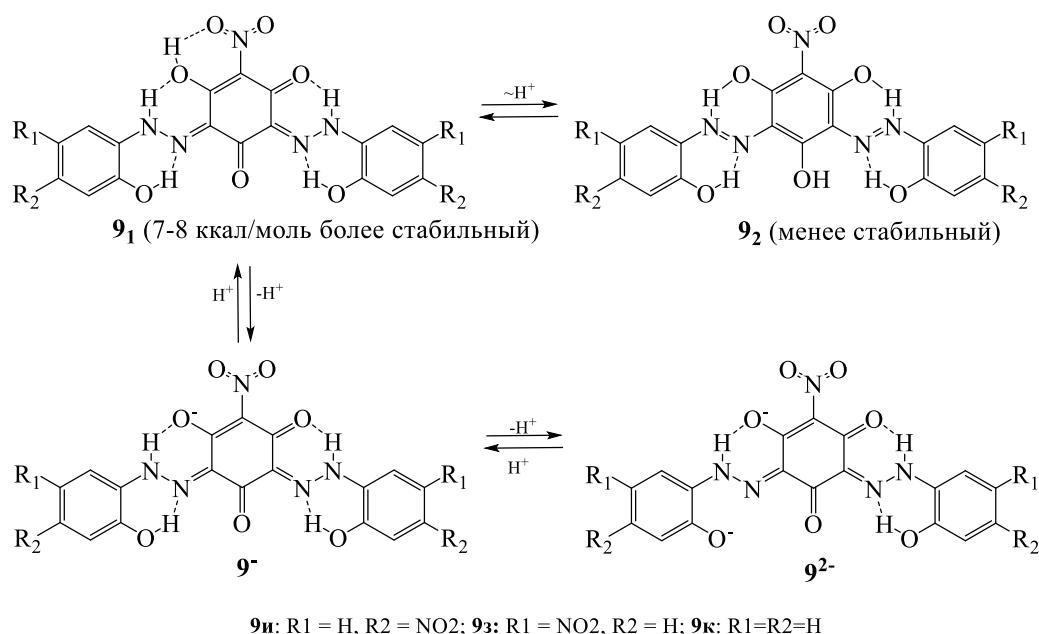


Рисунок 46. Равновесие между преобладающими таутомерами разнопротонированных форм азосоединений **9з,и,к** по данным расчета свободной энергии с использованием B3LYP/6-31+G(d,p) в воде

Чтобы прояснить азо-гидразо-равновесие, расчеты ЯМР GIAO DFT были выполнены с использованием функционального набора mPW1PW91 и базисного набора cc-pVTZ. Рассчитанные химические сдвиги ЯМР <sup>1</sup>H азосоединений **9з,и,к**, **10д,з,и** и их анионов в ДМСО приведены в таблицах 6 и 7.



Таблица 6 – Изотропные сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  спектров, рассчитанные методом GIAO с mPW1PW91/сс-PVTZ в ДМСО

№ соединения	NH, OH резонансы	CH резонансы
9и	12.59, 15.54, 18.41, 19.51, 19.58	23.05, 23.11, 23.13, 23.15, 23.79, 23.87
9и <sup>-</sup>	15.25, 19.18	23.22, 23.23, 24.08
9з	12.60, 15.51, 18.45, 18.69, 18.86	22.76, 22.82, 22.84, 22.89, 23.95, 24.03
9з <sup>-</sup>	15.29, 18.18	22.98, 23.09, 24.14
9к	12.53, 15.31, 18.26, 19.61, 19.65	23.69, 23.80, 23.85, 23.91, 23.99, 24.05, 24.07, 24.12
9к <sup>-</sup>	15.23, 19.30	23.98, 24.08, 24.16, 24.21
10и	14.10, 15.68, 20.21	23.15, 23.17, 23.60, 23.85, 24.53
10и <sup>-</sup>	14.80, 16.09	23.52, 23.59, 23.84, 24.01, 24.82
10и <sup>2-</sup>	15.70	23.82, 23.98, 24.08, 24.26, 25.30
10з	13.77, 15.74, 19.43	22.84, 22.87, 23.59, 24.05, 24.56
10з <sup>-</sup>	14.80, 16.04	22.55, 23.08, 23.53, 24.79, 24.87
10з <sup>2-</sup>	15.77	22.92, 23.21, 24.23, 25.05, 25.31
10д <sup>-</sup>	14.48, 15.66, 18.67	22.52, 22.54, 23.44, 24.56
10д <sup>2-</sup>	14.84, 15.97	22.44, 23.08, 23.54, 24.78

Таблица 7 – Сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  спектров, рассчитанные методом GIAO с mPW1PW91/сс-PVTZ в ДМСО, относительно бензола\*

№ соединения	NH, OH резонансы	CH резонансы
9и	18.47, 15.14, 12.27, 11.55, 11.48	8.01, 7.95, 7.93, 7.91, 7.27, 7.19
9и <sup>-</sup>	15.43, 11.88	7.84, 7.83, 6.98
9з	18.46, 15.17, 12.23, 12.37, 12.20	8.30, 8.24, 8.22, 8.17, 7.11, 7.03
9з <sup>-</sup>	15.39, 12.88	8.08, 7.97, 6.92
9к	18.53, 15.37, 12.42, 11.45, 11.41	7.37, 7.26, 7.21, 7.15, 7.07, 7.01, 6.99, 6.94
9к <sup>-</sup>	15.45, 11.76	7.08, 6.98, 6.90, 6.85
10и	16.58, 15.38, 10.85	7.91, 7.89, 7.46, 7.21, 6.53
10и <sup>-</sup>	15.88, 14.97	7.54, 7.47, 7.22, 7.05, 6.24
10и <sup>2-</sup>	14.98	7.24, 7.08, 6.98, 6.80, 5.76
10з	16.91, 15.32, 11.63	8.22, 8.19, 7.47, 7.01, 6.50
10з <sup>-</sup>	15.88, 15.02	8.51, 7.98, 7.53, 6.27, 6.19
10з <sup>2-</sup>	14.91	8.14, 7.85, 6.83, 6.01, 5.75
10д <sup>-</sup>	16.20, 15.40, 12.39	8.54, 8.52, 7.62, 6.50
10д <sup>2-</sup>	15.84, 15.09	8.62, 7.98, 7.52, 6.28

\*-NH сдвиги относились к азокрасителю, полученному из  $\beta$ -нафтола и о-нитроанилина [174].

Геометрию молекул оптимизировали методами B3LYP/6-31+G(d,p) и M06-2X/сс-PVTZ. В обоих случаях расчетный ЯМР  $^1\text{H}$  спектр кето-гидразотаутомера был значительно ближе к экспериментальному. Рассчитанные химические сдвиги протонов OH группы в геометрии B3LYP/6-31+G(d,p) составили 10,85, 15,38 м.д., M06-2X/сс-PVTZ – 10,19, 14,89 м.д., для NH группы – 16,58 и 15,80 м.д.

соответственно. Экспериментальные сдвиги составляют 11,01 и 15,96 м.д. Расчетный спектр ЯМР  $^1\text{H}$  азотаутомера содержал химические сдвиги гидроксильных протонов при существенно различающихся значениях химических сдвигов (12,48, 12,70, 13,85 м.д. для B3LYP/6-31+G(d,p) и 11,62, 11,84, 12,92 м.д. для M06-2X/cc-PVTZ геометрии соответственно). Следовательно, только гидразоформы содержат низкополевые резонансы около 16 м.д., тогда как химические сдвиги азоформы не превышают 14 м.д. Кроме того, эксперимент по ЯМР  $^1\text{H}$  титрованию подтвердил кето-гидразо-форму. Таким образом, функционал M06-2X неправильно описывал таутомерное равновесие исследуемых соединений. По этой причине мы использовали функционал B3LYP для расчетов геометрии и энергии молекул красителей.

Помимо таутомерного равновесия, полученным азокрасителям присуще конформационное равновесие. Вращение бензольных колец вокруг связи C-N замедлено за счет двух факторов: 1) частичного перекрытия  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца и атома азота; 2) внутримолекулярной водородной связи, фиксирующей конформацию. Таким образом, расчеты выявили 8 относительно стабильных таутомерных и конформационных изомеров для соединения **10и**. Разница в свободной энергии между наиболее устойчивыми конформерами азо(**10и<sub>1</sub>'**) и гидразо(**10и<sub>2</sub>**) таутомеров **10и**, рассчитанная с помощью B3LYP/6-31+G (d,p), составляет 1,2 ккал/моль (рисунок 47).

Молекулы изученных азосоединений характеризуются наличием как донорных (гидрокси-), так и акцепторных (нитро-, азо-, сульфо-) заместителей, образующих двухтактную  $\pi$ -электронную систему. Эти структурные особенности приводят к поляризации молекулы и частичному переносу заряда в полосах поглощения. Расчет TD-DFT показал, что наиболее длинная полоса поглощения аниона **9з'** соответствует следующим двухкомпонентным переходам: ВЗМО => НСМО + 3 с коэффициентом 0,32 и ВЗМО-1 => НСМО с коэффициентом 0,61. Графики соответствующих граничных молекулярных орбиталей аниона **9з'** отчетливо показывают перераспределение электронной плотности при возбуждении (рисунок 48).

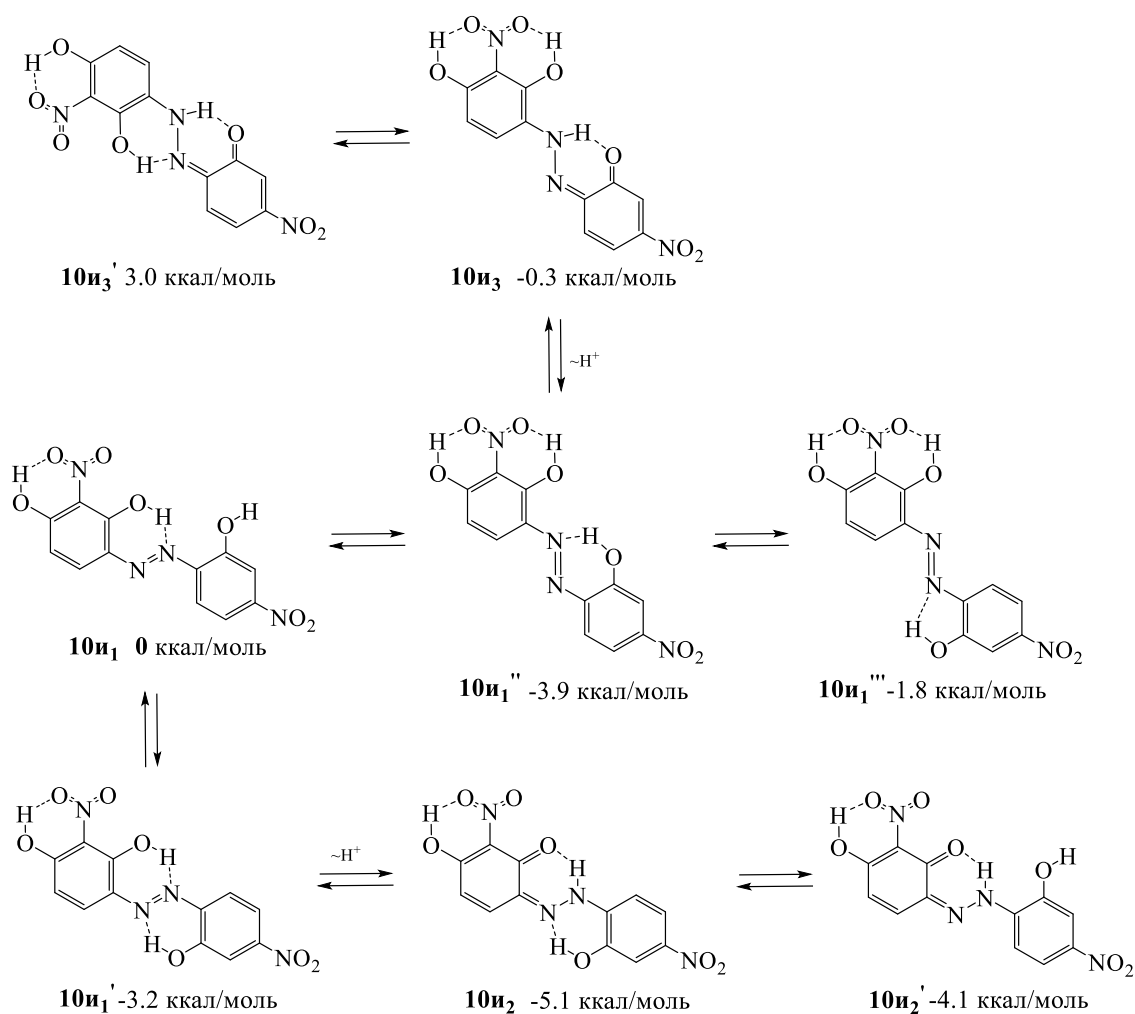


Рисунок 47. Равновесие между преобладающими таутомерами и конформерами азосоединения **10i** по данным расчета свободной энергии с использованием B3LYP/6-31+G(d,p) в воде

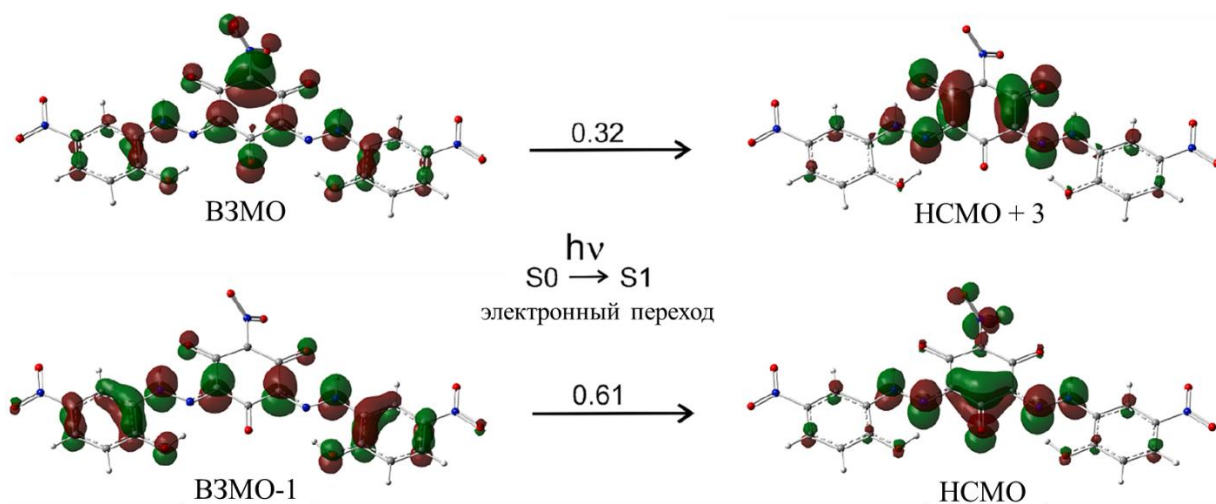


Рисунок 48. Графики граничных молекулярных орбиталей аниона **9z<sup>-</sup>**, между которыми происходят электронные переходы, соответствующие длинноволновой полосе поглощения. Две составляющие перехода  $S_0 \Rightarrow S_1$  показаны с соответствующими коэффициентами. Расчет проводили по ТД САМ-B3LYP/6-31+G(d,p) в воде

Синтезированные в работе галохромные азосоединения **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** были использованы для получения текстильных и полимерно-пленочных рН-чувствительных колориметрических датчиков, с целью внедрения их в защитную одежду работников химических 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.

Для достижения поставленной цели крашение поликапроамидной ткани синтезированными галохромными азосоединениями **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** проводили по стандартной методике крашения поликапроамидного волокна дисперсными (**9з,и, 10з,и, 12з,и, 13з, 15и**) и кислотными (**8д, 9д, 10д, 12д, 13д**) красителями [208].

Для определения возможности использования синтезированных галохромных азосоединений **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** для получения рН-чувствительного материала на нетканой основе в качестве субстрата был использован полимерно-плёночный материал на основе полиуретановой водной дисперсии. В виду ограниченной растворимости азосоединений в полиэфируретане, для получения галохромного полимерно-плёночного материала использовали азосоединения **10з, 12з** и **13з**. Процесс изготовления проводился следующим образом: раствор полимера, содержащий 0,1% красителя от массы полимера, тонкой струей выливали на стекло, равномерно распределяли с помощью ракля с зазором 0,7 мм, и проводили процесс запекания в сушильном шкафу при 120 °С в течение 20 минут.

Оценку галохромного поведения текстильных поликапроамидных материалов окрашенных галохромными азосоединениями **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** проводили визуально а также на спектрофотометре Datacolor mod.3880 по спектрам отражения образцов тканей, обработанных в буферных растворах в диапазоне рН от 0 до 12 с шагом 1 при комнатной температуре. На

рисунке 49 представлено визуальное изменение цвета окрашенных образцов ткани при разных значениях рН буферных растворов при комнатной температуре.

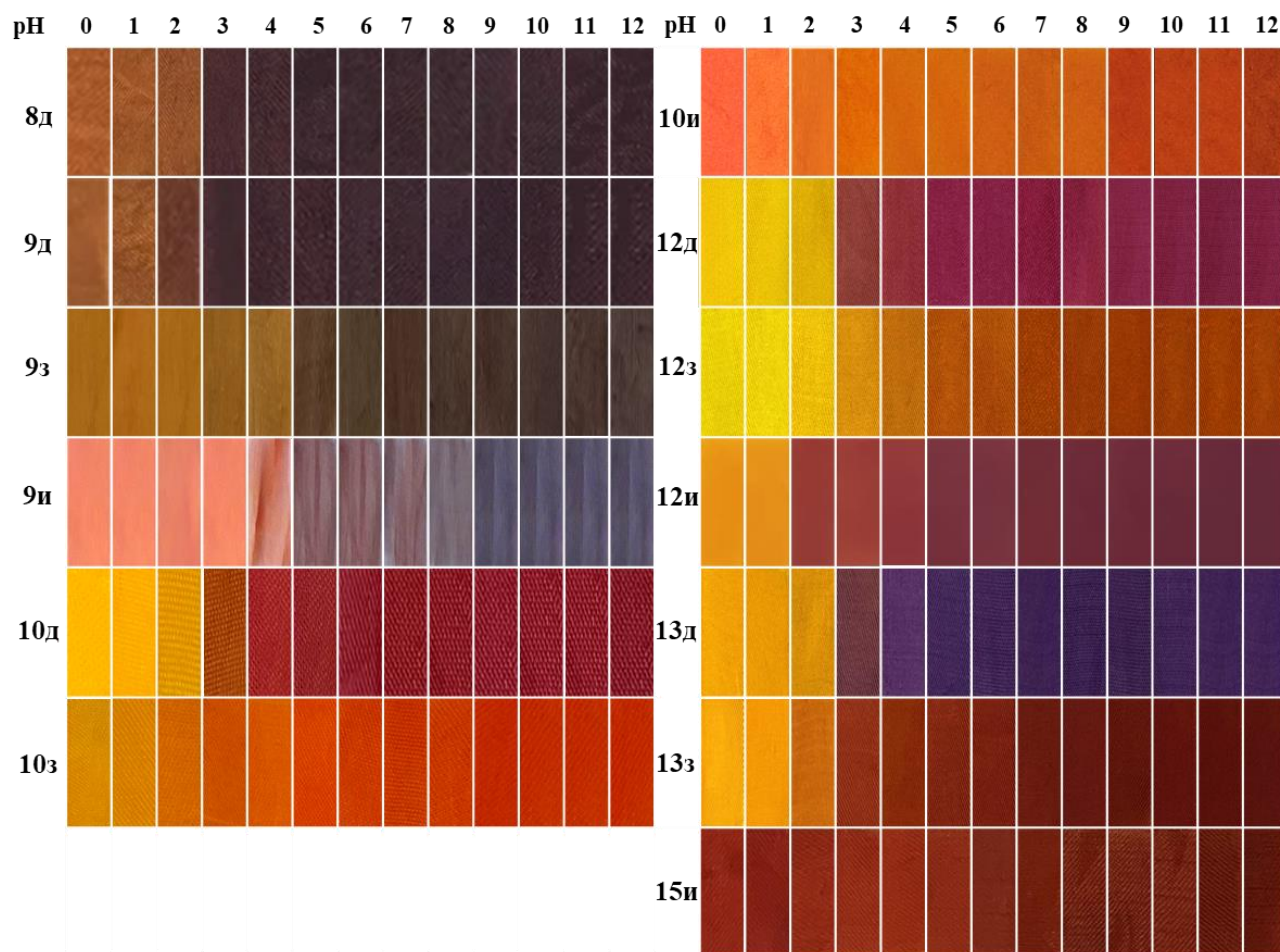


Рисунок 49. Изменение окраски образцов поликапроамидной ткани, окрашенных азосоединениями **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з, 15и** (2% от массы волокна) при различных значениях рН

Показано, что выраженный галохромизм характерен только для образцов тканей, окрашенных азосоединениями **8д, 9д,з,и, 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з** (рисунок 49). Наиболее интенсивное и контрастное изменение цвета характерно для образцов тканей, окрашенных азосоединениями, содержащими в своем строении сульфогруппу (соединения **8д, 9д, 10д, 12д, 13д**).

Анализируя графики зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S) от рН для образцов ткани, окрашенного азосоединениями **8д, 9д,з,и 10д,з,и, 12д,з,и** и **13д,з** можно сделать вывод что, визуальное рН-индуцированное изменение цвета образцов поликапроамидной ткани, окрашенных азосоединениями **8д, 9д, 10д, 12д,**

**13д** происходит в кислой среде и соответствует диапазону рН от 0 до 3 (интервал перехода в растворе составляет рН 3-9) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **9и**, характеризуется постепенным переходом окраски в диапазоне рН от 5 до 9 (интервал перехода в растворе составляет рН 7-11) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **9з**, полностью меняет свой цвет в диапазоне рН от 3 до 4 (интервал перехода в растворе составляет рН 6-9,5) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **10з**, полностью меняет свой цвет в диапазоне рН от 2 до 6 (интервал перехода в растворе составляет рН 6-9) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **10и**, полностью меняет свой цвет в диапазоне рН от 0 до 3 (интервал перехода в растворе составляет рН 7-10,5) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **12з**, плавно изменяет свой цвет в диапазоне рН от 2 до 7 (интервал перехода в растворе составляет рН 7-10) (рисунок 49 и 50). Ткань, окрашенная азосоединением **12и**, плавно изменяет свой цвет в диапазоне рН от 1 до 5 (интервал перехода в растворе составляет рН 6,6-10) (рисунок 49 и 50). Образец ткани, окрашенный азосоединением **13з**, полностью меняет свой цвет в диапазоне рН от 1 до 3 (интервал перехода в растворе составляет рН 6-10) (рисунок 49 и 50).

В ходе эксперимента было установлено, что зона перехода окраски на твердом субстрате (поликапроамидная ткань), окрашенным азосоединениями **8д**, **9д,з,и**, **10д,з,и**, **12д,з,и**, **13д,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 (рисунок 30-42, 50).

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.

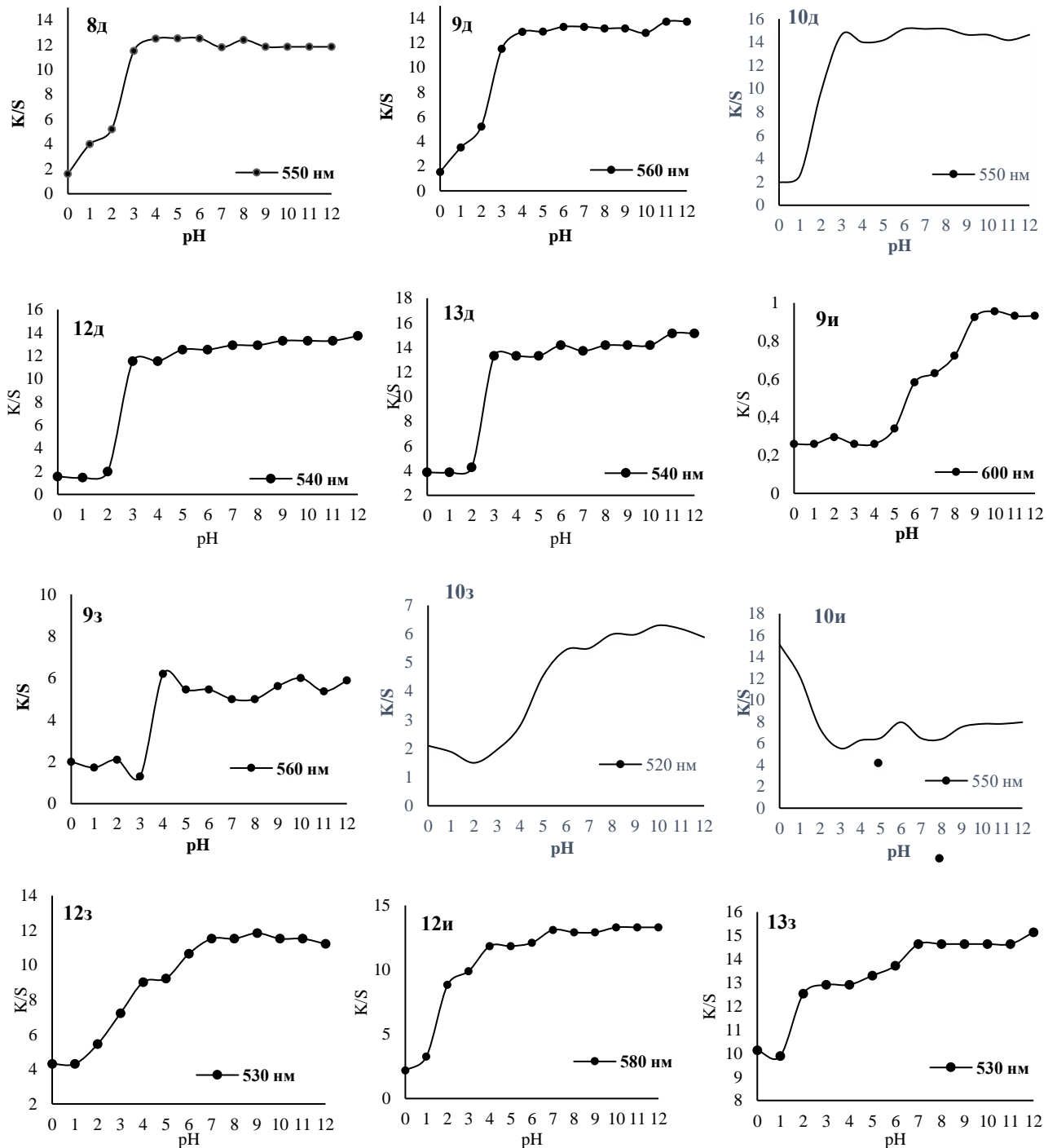


Рисунок 50. Зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка (K/S) от pH для образцов ткани, окрашенного соединениями: 8д, 9д,з,и 10д,з,и, 12д,з,и, 13д,з

Возможность обнаружения паров хлороводорода и аммиака изготовленными текстильными и полимерно-пленочными сенсорами с использованием азосоединений 10д,з, 12д,з и 13д,з (азосоединения характеризуются ярко выраженным контрастным изменением цвета от pH) была исследована следующим образом: окрашенный pH-чувствительный материал разделяли на небольшие

квадраты, смачивали водой (только в случае текстильных материалов) и подвешивали в стеклянные камеры, на дно которой предварительно помещается чаша Петри с 5 мл HCl или NH<sub>4</sub>OH (в выбранных концентрациях). После закрытия камеры крышкой, через определенные промежутки времени фиксировали изменения окраски материалов на спектрофотометре Datascolor mod.3880 с помощью пакета программ для решения задач текстильной колористики «Павлин», путем вычисления показателя цветового различия ( $\Delta E$ ) образца ткани, прошедшего обработку, по сравнению с исходным. Схема такой экспериментальной модели представлена на рисунке 51.

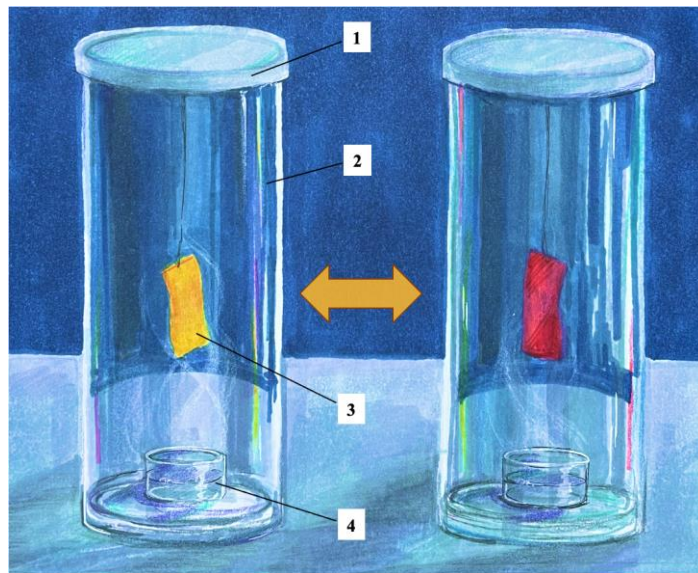


Рисунок 51. Экспериментальная модель оценки галохромного поведения текстильных и полимерно-пленочных материалов: 1 – стеклянная крышка с притертой контактной поверхностью, 2 – стеклянная камера, 3 – pH-чувствительный материал, 4 – чаша Петри заполненная раствором соляной кислоты или аммиака

На примере азосоединения **10д**, показано, что самое быстрое визуально фиксируемое время отклика при воздействии паров 20%-ной соляной кислоты проявляет образец поликапроамидной ткани, окрашенный из красильной ванны, содержащей 1% красителя от массы волокна (омв) (рисунок 52).



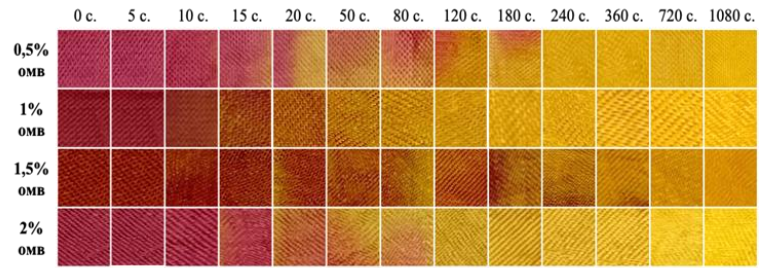
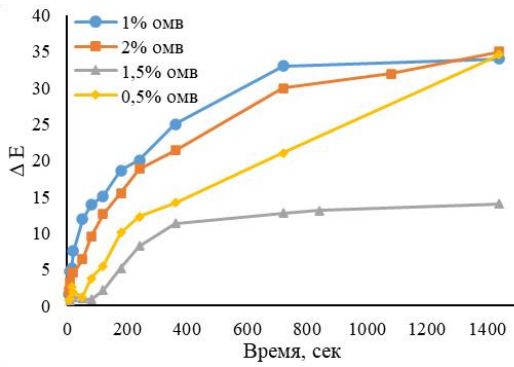


Рисунок 52. Скорость изменения цвета текстильных сенсоров, окрашенных азосоединением **10д** (0,5%, 1%, 1,5% и 2% от массы волокна), от времени воздействия паров 20%-го раствора HCl

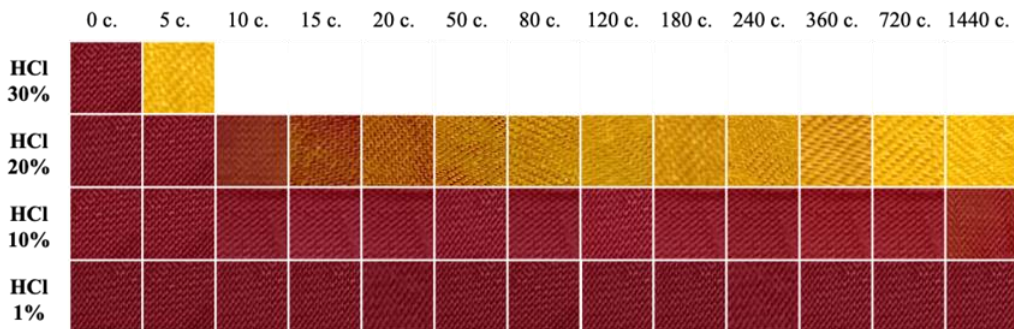
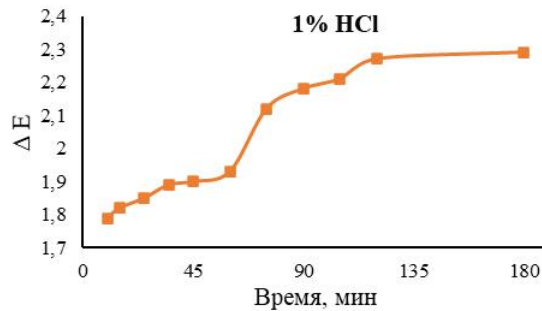
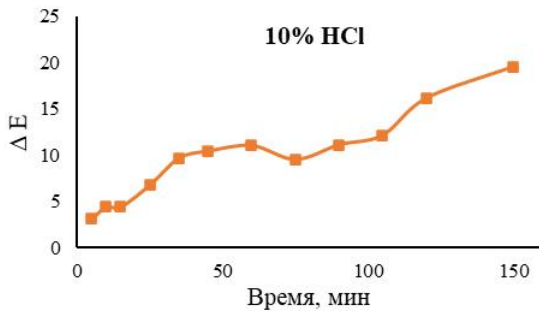
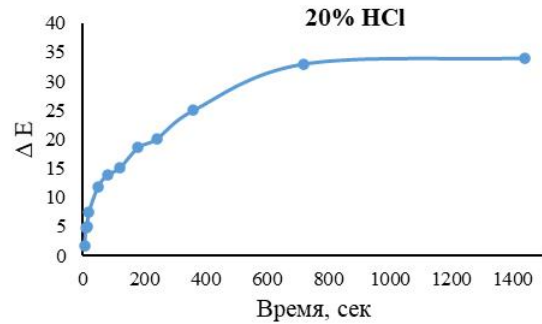
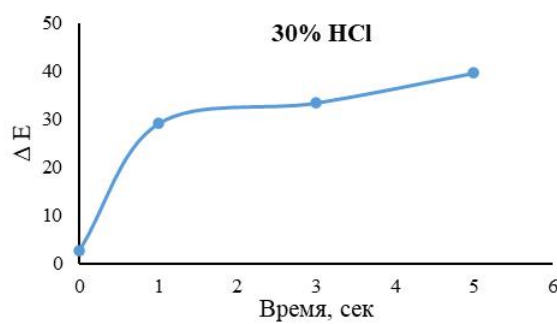


Рисунок 53. Скорость изменения цвета текстильных сенсоров, окрашенных азосоединением **10д**, от времени воздействия паров растворов HCl различных концентраций

Установлено, что пары 30%-ной соляной кислоты приводят к быстрому изменению цвета образца с темно-малинового на желтый за 5 секунд, после

начинается деструкция волокна. Под воздействием паров 20%-ной кислоты первые видимые изменения цвета начинаются на 10-15 секунде эксперимента и полное изменение цвета с темно-малинового на ярко-желтый происходит на 24 минуте. Пары 10% и 1%-ных растворов кислот приводят к видимому изменению цвета текстильного сенсора на 24 и 180 минуте эксперимента соответственно (рисунок 53).

Установлено, что текстильный сенсор, полученный на основе азосоединения **10д**, проявляет высокую чувствительность к парам водного раствора аммиака во всех изученных концентрациях: уже на 5 секунде эксперимента образцы, помещенные в камеры с 25%, 20% и 10%-ным раствором аммиака, полностью изменяют цвет от желтого до темно-малинового. В свою очередь, в камере с 1%-ным раствором аммиака первое видимое изменение окраски происходит на 20 секунде, а полный переход цвета на 240 секунде (рисунок 54).

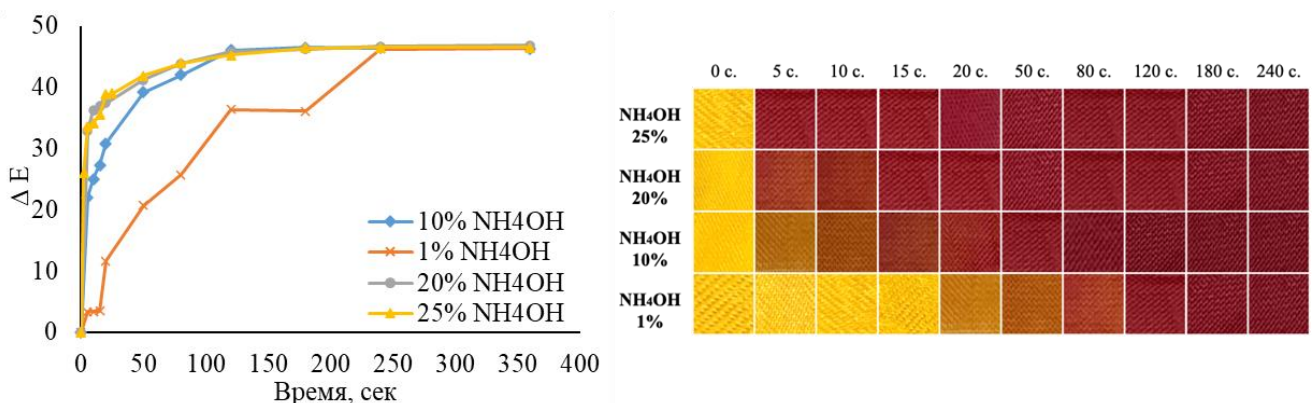


Рисунок 54. Скорость изменения цвета текстильных сенсоров, окрашенных азосоединением **10д**, от времени воздействия паров растворов NH<sub>4</sub>OH различных концентраций

Проведенный эксперимент показал, что скорость обнаружения паров хлороводорода и аммиака рН-чувствительным текстильным сенсoram, полученным на основе азосоединения **10д** увеличивается пропорционально степени разбавления растворов, при этом скорость обнаружения паров аммиака выше, чем для паров соляной кислоты (рисунок 53, 54).

Основываясь на том, что полученные текстильные сенсоры проявляют высокую чувствительность к парам аммиака, и низкую к парам кислоты, было установлено, что оптимальными концентрациями растворов для наибольшей

визуализации сенсорной способности датчиков являются 20%-ная соляная кислота и 1%-ный аммиак.

Также, было установлено, что текстильный pH-индуцируемый датчик, полученный с использованием азосоединения **10д** показал высокую устойчивость к агрессивным средам и выдержали более 10 циклов достоверного изменения цвета после воздействия паров соляной кислоты и аммиака высоких концентраций (20%-ный раствор), что говорит о возможности многократного использования такого pH-чувствительного датчика (рисунок 55).

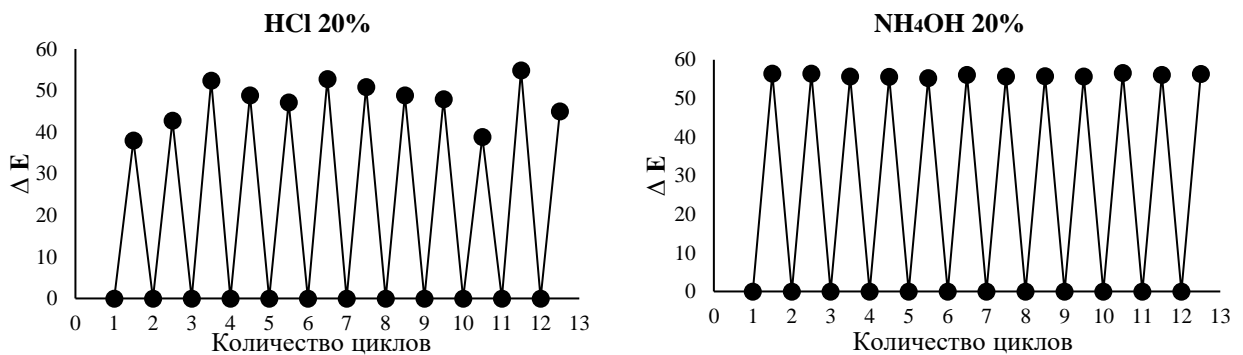


Рисунок 55. Обратимость изменения цвета выраженные через  $\Delta E$  полиамидной ткани, окрашенной красителем **10д**, в зависимости от количества циклов воздействия паров 20%-го раствора HCl/NH<sub>4</sub>OH

Сенсорную способность pH-чувствительных датчиков, полученных с использованием азосоединений **10з**, **12д,з** и **13д,з** (1% от массы волокна) оценивали аналогичным образом в камерах содержащие 20%-ный раствор соляной кислоты и 1%-ный раствор аммиака.

Воздействие паров 20%-ной соляной кислоты на текстильный образец окрашенный азосоединением **10з** приводит к первому видимому изменению цвета на 20-50 секунде эксперимента, полное изменение цвета с красновато-коричневого на ярко-оранжевый происходит на 80 секунде (рисунок 56). Пары 1%-ного раствора аммиака видимо изменяют цвет текстильного материала с желтого на оранжевый на 80 секунде эксперимента, полное изменение цвета происходит через 4 минуты (рисунок 56).

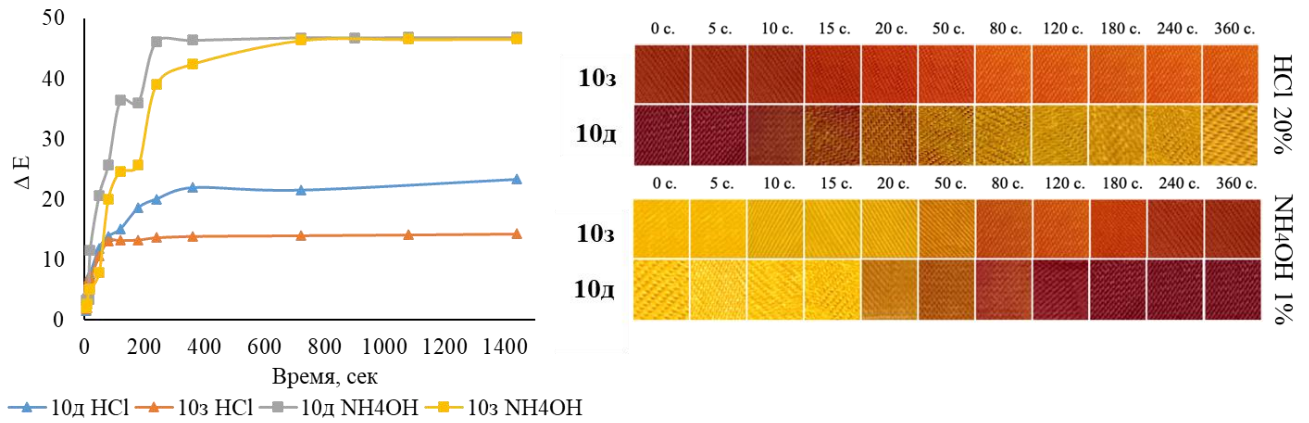


Рисунок 56. Скорость изменения цвета текстильных сенсоров, окрашенных азосоединениями **10д,з** от времени воздействия паров 1%-го раствора NH<sub>4</sub>OH/20%-го раствора HCl

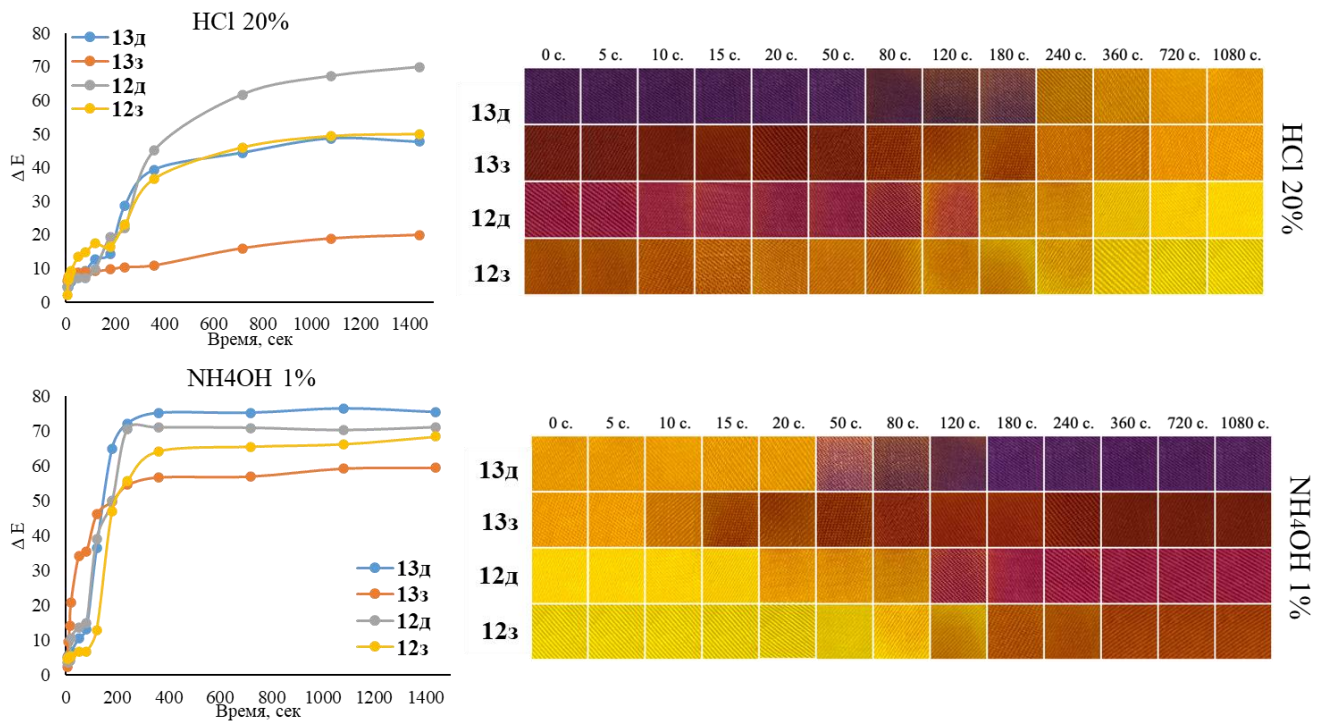


Рисунок 57. Скорость изменения цвета текстильных сенсоров, окрашенных азосоединениями **12д,з** и **13д,з**, от времени воздействия паров 1%-го раствора NH<sub>4</sub>OH/20%-го раствора HCl

Сравнивая результаты эксперимента, полученные для образцов, окрашенных азосоединениями **10д** и **10з**, можно заключить, что строение диазосоставляющей не влияет на эффективность обнаружения паров соляной кислоты и аммиака.

Воздействие паров 20%-ной соляной кислоты на текстильные образцы, окрашенные азосоединениями **12д,з**, **13д,з**, приводит к полному изменению цвета на 12 минуте (рисунок 57). Воздействие паров 1%-го аммиака на текстильные

образцы, окрашенные азосоединениями **12дз**, **13дз**, приводит к полному изменению цвета на 4 минуте (рисунок 57).

Оценка эффективности обнаружения паров 20%-го раствора кислоты полимерной пленкой, содержащей азосоединение **10з**, показала, что первые видимые изменения цвета начинаются на 120 секунде и полное изменение цвета с ярко-оранжевого на светло-желтый наступает на 4 минуте. Для пленки, окрашенной азосоединением **13з** первые видимые изменения начинаются на 50 секунде и полное изменение цвета достигается на 24 минуте. Пленка, содержащая азосоединение **12з** незначительно светлеет на 24 минуте (рисунок 58). Можно заметить, что воздействие паров кислоты на полимерную пленку, содержащую азосоединения **10з**, **12з** и **13з**, вызывает менее контрастное и более протяженное во времени изменение ее окраски, по сравнению с тканью из полиамидного волокна, окрашенной этими красителями (рисунок 56, 57, 58).

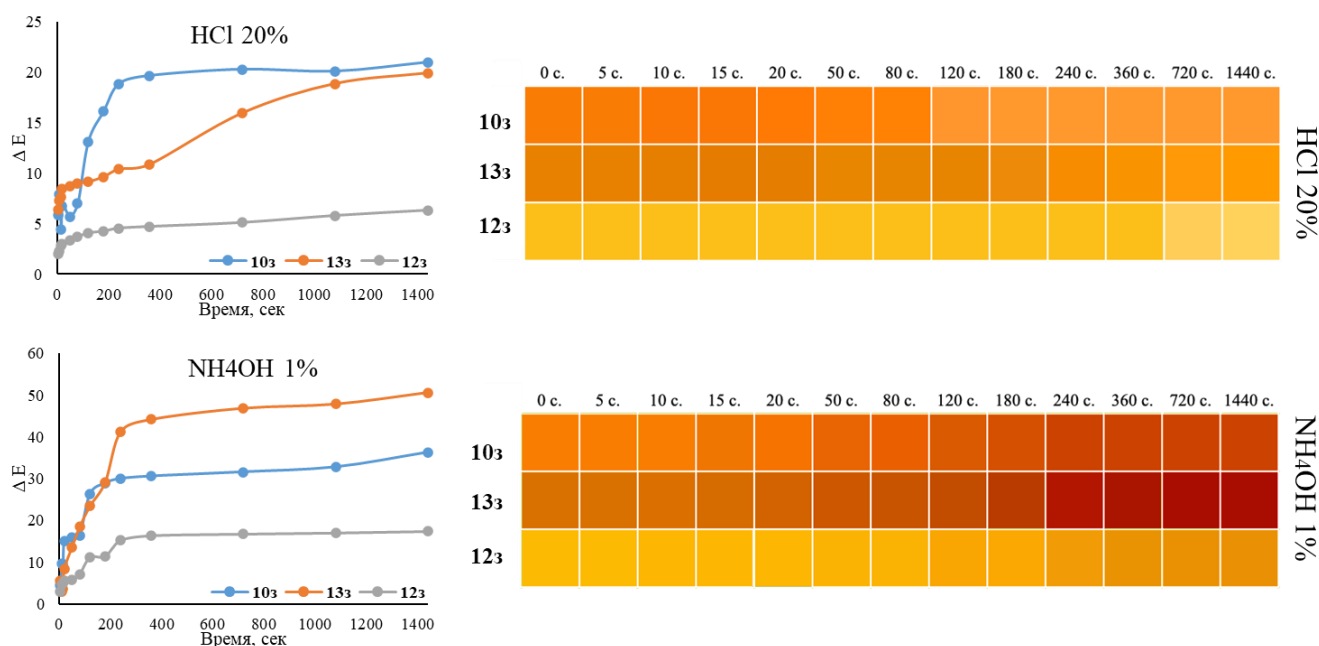


Рисунок 58. Скорость изменения цвета полимерно-плёночных материалов, содержащих соединения **10з**, **12з** и **13з**, от времени воздействия паров 1%-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ /20%-го раствора  $\text{HCl}$

Воздействию паров 1%-го аммиака на образцы пленки, окрашенные азосоединениями **10з**, **13з**, **12з** приводит к полному изменению цвета на 4 минуте (рисунок 57). Таким образом, как и при воздействии паров кислоты, мы наблюдаем увеличение времени полного перехода цвета на полученном полимерно-плёночном

материале по сравнению с текстильным материалом (рисунок 56, 57, 58). Причем, строение азосоставляющей никак не влияет на время перехода окраски полиэфируретановых пленок, содержащих азосоединения **10з**, **12з** и **13з**, на изменение pH среды.

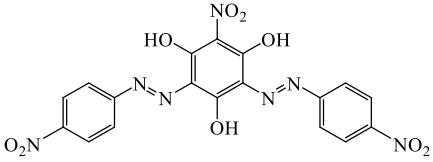



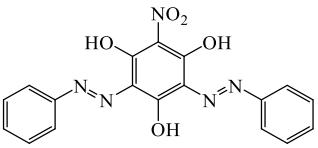



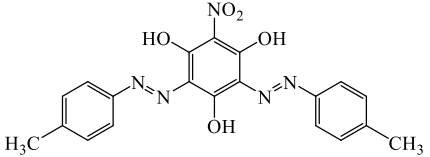



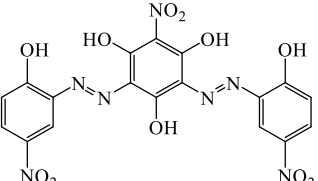



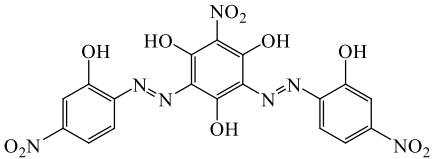



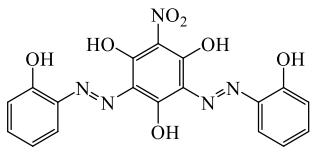



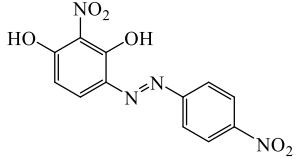


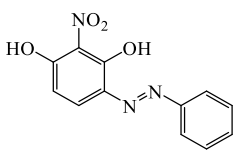



Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что полученные pH-чувствительные сенсоры на тканой основе обладают более контрастным переходом, а также малым временем отклика на изменение среды (от 20 до 360 секунд по сравнению с сенсорами на нетканой основе (от 240 до 1080 секунд).

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

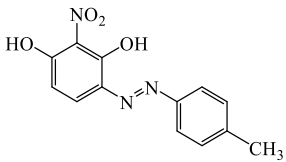


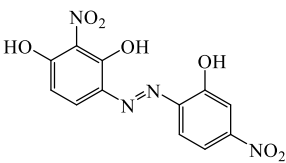



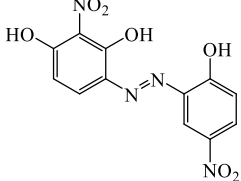



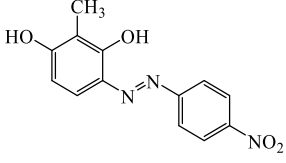



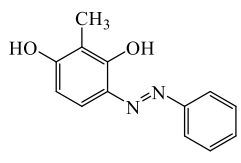



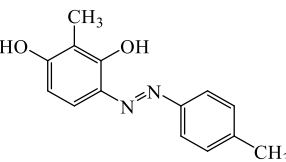



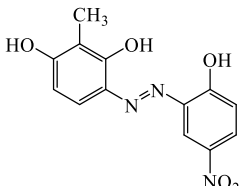



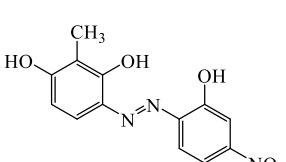



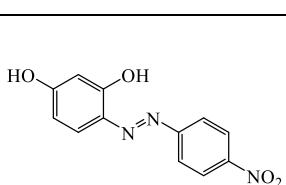



Сольватохромные свойства серии структурно схожих моно- и бисазосоединений **9а-в,з-к**, **10а-в,з,и** **12а-в,з,и**, **13а**, **14а**, **15б,и** были изучены методом электронной спектроскопии в видимой части спектра. ЭСП азосоединений **8а**, **9а-в,з-к**, **10а-в,з,и** **12а-в,з,и**, **13а**, **14а**, **15б,и** в концентрации  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л были записаны при комнатной температуре в 3-х растворителях различной полярности (ДМФА, этанол, этилацетат) на спектрофотометре «Unico-2800» в интервалах длин волн 200-700 нм в кюветах толщиной 1 см (таблица 8).

Замена  $\text{CH}_3$  группы на  $\text{NO}_2$  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.

Таблица 8 – Спектральные характеристики азосоединений **8а**, **9а-в,з-к**, **10а-в,з,и** **12а-в,з,и**, **13а**, **14а**, **15б**,и в растворителях различной полярности

№	Структурная формула	$\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ )					
		AcOEt ( $\epsilon=6,0$ )	фото	EtOH ( $\epsilon=24,3$ )	фото	DMF ( $\epsilon=36,71$ )	фото
<b>9а</b>		443 (4,39)		448 (4,63)		448 (4,60)	
<b>9б</b>		409 (4,46)		432 (4,15)		420 (4,43)	
<b>9в</b>		447 (4,44)		444 (4,48)		430 (4,72)	
<b>9з</b>		302 (4,08) 453 (4,35)		453 (4,45)		440 (4,46) 550 (3,69)	
<b>9и</b>		474 (4,31)		481 (4,60)		481(4,63)	
<b>9к</b>		468 (4,41)		468 (4,65)		449 (4,54)	
<b>10а</b>		-	-	439 (4,53)		444 (4,46)	
<b>10б</b>		475 (3,47)		475(3,53)		475 (4,19)	

## Продолжение таблицы 8

<b>10в</b>		-	-	433 (4,05)		426 (4,31)	
<b>10и</b>		458 (4,07)		466 (4,18)		468 (4,29) 557 (3,76)	
<b>10з</b>		432 (3,83)		450 (4,25)		441 (4,11) 516 (4,04)	
<b>12а</b>		402 (4,51)		433 (4,49)		454 (4,12) 561 (4,53)	
<b>12б</b>		369 (4,14)		376 (4,05)		380 (4,06)	
<b>12в</b>		373 (4,00)		340 (4,07)		384 (4,10)	
<b>12з</b>		402 (4,20)		408 (4,26)		416 (4,25) 518 (4,39)	
<b>12и</b>		448 (4,40)		450 (4,50)		482 (4,42)	
<b>13а</b>		412 (4,57)		406 (4,61) 433 (4,57)		449 (4,61) 548 (4,49)	



## Продолжение таблицы 8

<b>14a</b>		432 (4,60)		442 (4,61)		454 (4,51)	
<b>15б</b>		428 (4,54)		433 (4,55)		422 (4,36)	
<b>15и</b>		468 (4,17)		489 (4,42)		494 (4,51)	

Как видно из таблицы 8, ЭСП всех исследованных азосоединений в выбранных растворителях характеризуются интенсивной полосой поглощения в области 369-561 нм, обусловленной  $\pi$ - $\pi^*$ -электронными переходами с переносом заряда. Установлено, что ярко выраженный сольватохромизм проявляют азосоединения, содержащие OH и/или NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей (**9з,и,к, 10з,и, 12а,з,и, 13а, 14а, 15и**).

Сольватохромный эффект изученных азопроизводных может быть обусловлен несколькими факторами.

Во-первых, как известно из литературных источников, природа растворителя оказывает существенное влияние на азо-гидразонное таутомерное равновесие. При этом более полярный растворитель способствует преобладанию гидразонной формы, а менее полярный – азоформы [215]. Возможные таутомерные формы изученных соединений приведены на рисунках 44-46.

Во-вторых, ярко выраженный сольватохромный эффект у выявленных азосоединений также может быть связан 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.

Количественную оценку сольватохромного поведения изученных азокрасителей **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и** проводили с использованием множественной линейной регрессии, включающей зависимость волнового числа максимума полосы поглощения ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) от параметров Камлета-Тафта и Каталана в соответствии с уравнениями 1 и 2:

$$\nu = \nu_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad (1)$$

где  $\nu$  и  $\nu_0$  - частота максимума поглощения вещества в растворителе и в циклогексане,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\pi^*$  - независимые эмпирические параметры, характеризующие соответственно электронодонорные (способность протонодонорного растворителя к образованию водородных связей с протоноакцепторными соединениями) и электроноакцепторные (способность протоноакцепторного растворителя к образованию водородных связей с протонодонорными соединениями) свойства среды, а также ее способность к неспецифическим сольватационным взаимодействиям (полярность/поляризуемость);  $s$ ,  $a$ ,  $b$  - сольватохромные коэффициенты связанные со строением соединения и характеризующие его чувствительность к сольватохромным параметрам растворителя [216].

$$\nu = \nu_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP \quad (2)$$

где SA и SB — показатели кислотности и основности растворителя, а SP и SdP характеризуют соответственно поляризуемость и биполярность растворителя. Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  пропорциональны коэффициентам регрессии и отражают чувствительность  $\nu_{\max}$  к различным формам взаимодействия растворитель-растворенное вещество [217].

Эмпирические параметры растворителей для сольватохромных моделей Каталана и Камлета-Тафта приведены в таблице 9. Спектральные характеристики азосоединений **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и**, полученные в различных растворителях приведены в таблице 10.




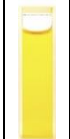
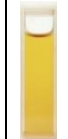
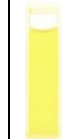
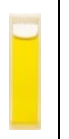




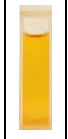
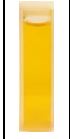
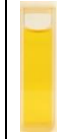

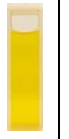

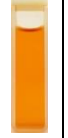







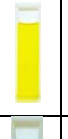










Таблица 9 – Физические параметры растворителей

Растворитель	Камлет-Тафт			Каталан			
	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$	SA	SB	SP	SdP
Диоксан	0	0,37	0,49	0	0,444	0,737	0,312
Этилацетат	0	0,45	0,45	0	0,542	0,656	0,603
Пропанол-2	0,76	0,95	0,48	0,283	0,83	0,633	0,808
Гексанол	0,67	0,94	0,41	0,315	0,879	0,698	0,552
Пентанол-1	0,84	0,86	0,4	0,319	0,86	0,687	0,587
Бутанол-1	0,76	0,95	0,48	0,341	0,809	0,674	0,655
Этанол	0,86	0,75	0,54	0,4	0,658	0,633	0,783
Метанол	0,98	0,66	0,6	0,605	0,545	0,608	0,904
ДМФА	0	0,69	0,88	0,031	0,613	0,759	0,977
ДМСО	0	0,76	1	0,072	0,647	0,83	1
Вода	1,17	0,47	1,09	1,062	0,025	0,681	0,997

Таблица 10 – Спектральные характеристики азосоединений **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и** в различных растворителях

Растворитель	№ Соединения																	
	<b>9з</b>		<b>9и</b>		<b>9к</b>		<b>10з</b>		<b>10и</b>		<b>12а</b>		<b>12з</b>		<b>12и</b>		<b>15и</b>	
	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото	$\lambda_{\max}$ , НМ ( $\nu_{\max}$ $\times 10^3$ )	Фото
Вода	515 (19,42)		463 (21,60)		563 (17,76)		450 (22,22)		469 (21,32)		544 (18,38)		482 (20,75)		477 (20,96)		466 (21,46)	
ДМСО	446 (22,42)		485 (20,62)		455 (21,98)		432 (23,15)		472 (21,19)		422 (23,70)		518 (19,31)		463 (21,60)		494 (20,24)	
ДМФА	440 (22,73)		481 (20,79)		449 (22,27)		516 (19,38)		468 (21,37)		561 (17,83)		518 (19,31)		482 (20,75)		493 (20,28)	
Метанол	456 (21,93)		480 (20,83)		466 (21,46)		437 (22,88)		462 (21,65)		437 (22,88)		563 (17,76)		466 (21,46)		487 (20,53)	
Этанол	456 (21,93)		481 (20,79)		468 (21,37)		438 (22,22)		466 (21,46)		433 (23,09)		408 (24,51)		450 (22,22)		491 (20,37)	
Пропанол-2	458 (21,83)		483 (20,70)		468 (21,37)		403 (24,81)		465 (21,51)		419 (23,87)		405 (24,69)		450 (22,22)		472 (21,19)	
Бутанол-1	455 (21,98)		485 (20,62)		469 (21,32)		450 (22,22)		468 (21,37)		421 (23,75)		407 (24,57)		456 (21,93)		484 (20,66)	

Продолжение таблицы 10

Пентанол-1	454 (22,03)		487 (20,53)		470 (21,28)		438 (22,83)		466 (21,46)		418 (23,92)		409 (24,45)		455 (21,97)		488 (20,49)	
Гексанол-1	458 (21,83)		484 (20,66)		468 (21,36)		438 (22,83)		464 (21,55)		418 (23,92)		428 (23,36)		455 (21,98)		478 (20,92)	
Этилацетат	453 (22,08)		474 (21,09)		468 (21,37)		432 (23,15)		458 (21,83)		402 (24,88)		423 (23,64)		448 (22,32)		467 (21,41)	
Диоксан	450 (22,22)		478 (20,92)		449 (22,27)		392 (25,51)		487 (20,53)		403 (24,81)		421 (23,75)		450 (22,22)		467 (21,41)	

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 **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и** в 11 растворителях различной полярности (таблица 10) демонстрируют приемлемую корреляцию с физическими параметрами растворителей  $\pi^*$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  и SA, SB, SP, SdP (таблица 9). Коэффициенты корреляции, полученные при применении модели Камлета-Тафта и Каталана к азосоединениям **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и**, представлены в таблице 11 и 12.

Таблица 11 – Множественные коэффициенты корреляции для соединений **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и**, полученные из уравнения Камлета-Тафта

№	s	a	b	$\nu_0$	$R^2$	n
<b>9з</b>	-1,13	-1,52	1,90	22,06	0,77	11
<b>9и</b>	-0,15	-0,02	-0,69	21,35	0,71	11
<b>9к</b>	-1,89	-2,13	2,34	21,96	0,76	11
<b>10з</b>	-3,10	0,08	-2,21	26,26	0,24	11
<b>10и</b>	-0,11	0,17	0,45	21,04	0,19	11
<b>12а</b>	-7,25	-1,13	0,26	27,75	0,59	11
<b>12з</b>	-7,22	0,36	0,05	26,60	0,50	11
<b>12и</b>	-1,78	-0,13	-0,17	23,08	0,67	11
<b>15и</b>	-0,63	0,24	-1,66	22,24	0,40	11

$R^2$  – коэффициент корреляции, n – количество растворителей

Таблица 12 – Множественные коэффициенты корреляции для соединений **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и**, полученные из уравнения Каталана

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

$R^2$  – коэффициент корреляции, n – количество растворителей

Установленные зависимости между  $\nu_{\max}$  азосоединений **9з,и,к**, **10з,и**, **12а,з,и**, **15и** и параметрами растворителя подчеркивают, что на полосу поглощения в

диапазоне 392-563 нм исследуемых молекул оказывают влияние как специфические, так и неспецифические взаимодействия растворенного вещества с растворителем.

Множественные коэффициенты регрессии, полученные из уравнения Камлета-Тафта позволили установить, что в случае азосоединений **9з-к**, **10и** и **15и** наибольший вклад в сольватохромизм вносит протоноакцепторная способность растворителя к образованию водородных связей с азосоединениями ( $\beta$ ), а для соединений **10з** и **12а,з,и** диполярность/поляризуемость ( $\pi^*$ ) (таблица 11). В свою очередь, значения коэффициентов регрессии, полученных из уравнения Каталана, показали, что основной вклад в сольватохромизм вносит диполярность/поляризуемость растворителя (SP) для всех исследованных красителей. Исключение составляет сольватохромное поведение соединений **9з,к** значительный вклад в сольватохромизм которых вносит кислотность растворителя (SA) (таблица 12). 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 12,13). Таким образом, более полярный растворитель имеет тенденцию стабилизировать возбужденное состояние в большей степени, чем основное состояние.

Результаты исследования влияния природы сольватирующей среды на спектральные характеристики азопроизводных показали, что бисазосоединения **9з-к** показали высокие значения коэффициентов корреляции ( $R \geq 0,71$ ), что делает их перспективными зондами для определения параметров сольватирующей среды растворителя (таблица 11 и 12).

2.5 Исследование комплексообразующих свойств некоторых новых структурноподобных полигидроксиазобензолов на основе ди- и тригидроксиинитро(метил)бензолов

Разносторонние исследования свойств моноазопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола (рисунок 59) проведенные ранее на кафедре органической

химии РГУ им. А.Н. Косыгина, позволили обнаружить, что наличие в структуре молекулы азосоединения двух гидроксильных групп в орто- положениях относительно азогруппы приводит к появлению выраженных хелаторных свойств. Кроме того, на уровень хелаторных свойств изучаемых молекул можно направленно влиять введением дополнительных электронодонорных групп различного строения как в азо-, так и в диазокомпоненту. Также было показано, что хелатофорные азопроизводные 2,4,6-тригидрокситолуола могут быть использованы для получения сорбционно-активных волокнистых сорбентов [218].

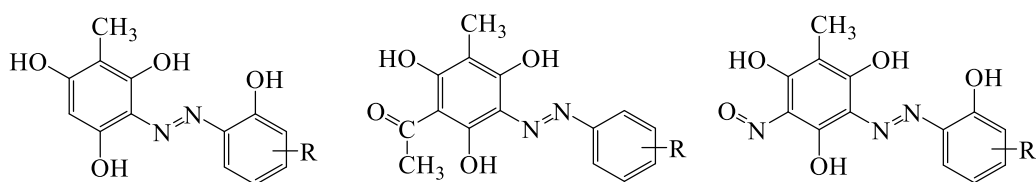


Рисунок 59. Структуры изученных ранее хелатофорных азопроизводных 2,4,6-тригидрокситолуола

В продолжение вышеобозначенных исследований в настоящей работе на примере азосоединений **9з,и**, **10з** и **12з** изучены закономерности их комплексообразования с ионами ряда металлов с целью создания на их основе сорбционно-активных волокнистых материалов.

Для предварительной оценки хемосенсорных свойств выбранных азосоединений качественным цветометрическим методом было проведено смешение их этанольных растворов с рядом солей металлов ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в стехиометрическом соотношении 1:1 в концентрации  $10^{-4}$  моль/л (рисунок 60).

Из результатов, представленных на рисунке 60 видно, что моноазосоединение **12з** показало высокую специфичность к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Моноазосоединение **10з** обладает специфичностью по отношению к катионам  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Бисазосоединение **9з** интенсивно изменяет цвет при добавлении катионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Для бисазосоединения **9и** высокая специфичность и интенсивное изменение цвета характерно в случае прибавления к

раствору азокрасителя солей  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Как и следовало ожидать азосоединения **9б**, **10б**, **12б**, не содержащие гидроксильную группу в орто положении в кольце диазосоставляющей, не проявляют специфичность к выбранным катионам металлов (рисунок 61).

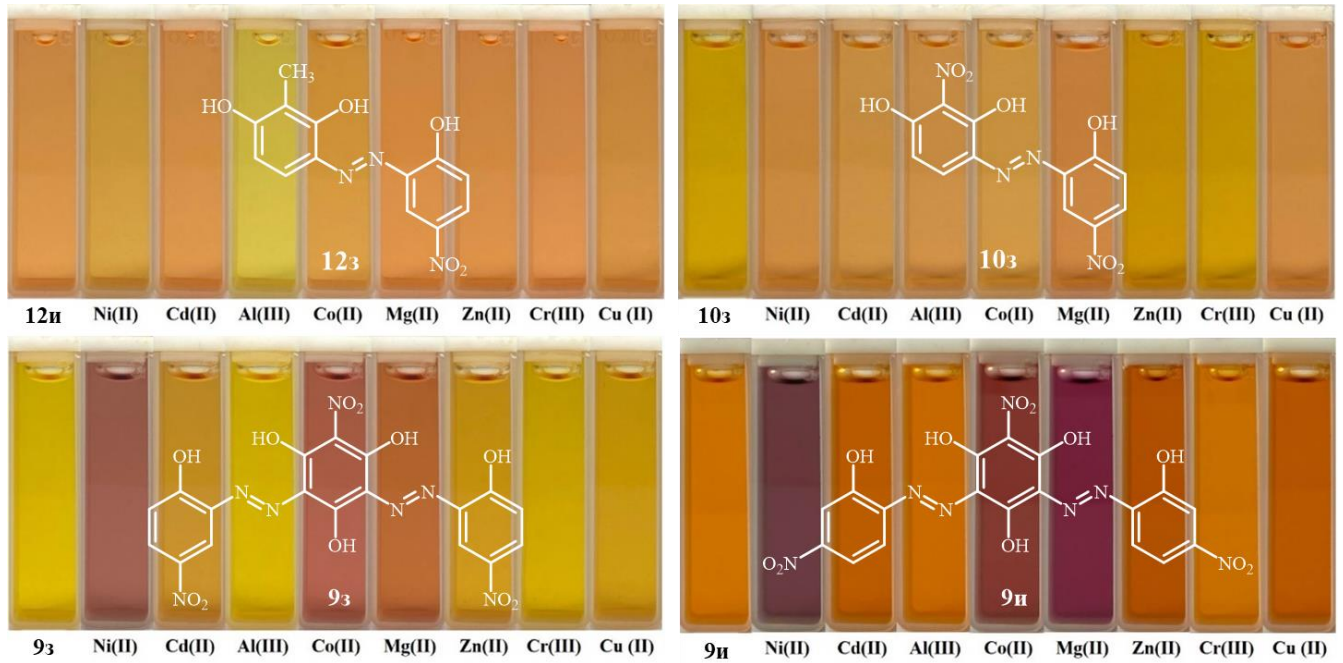


Рисунок 60. Изменение цвета этанольных растворов азосоединений **9a**, **9b**, **10a** и **12a** в присутствии катионов металлов

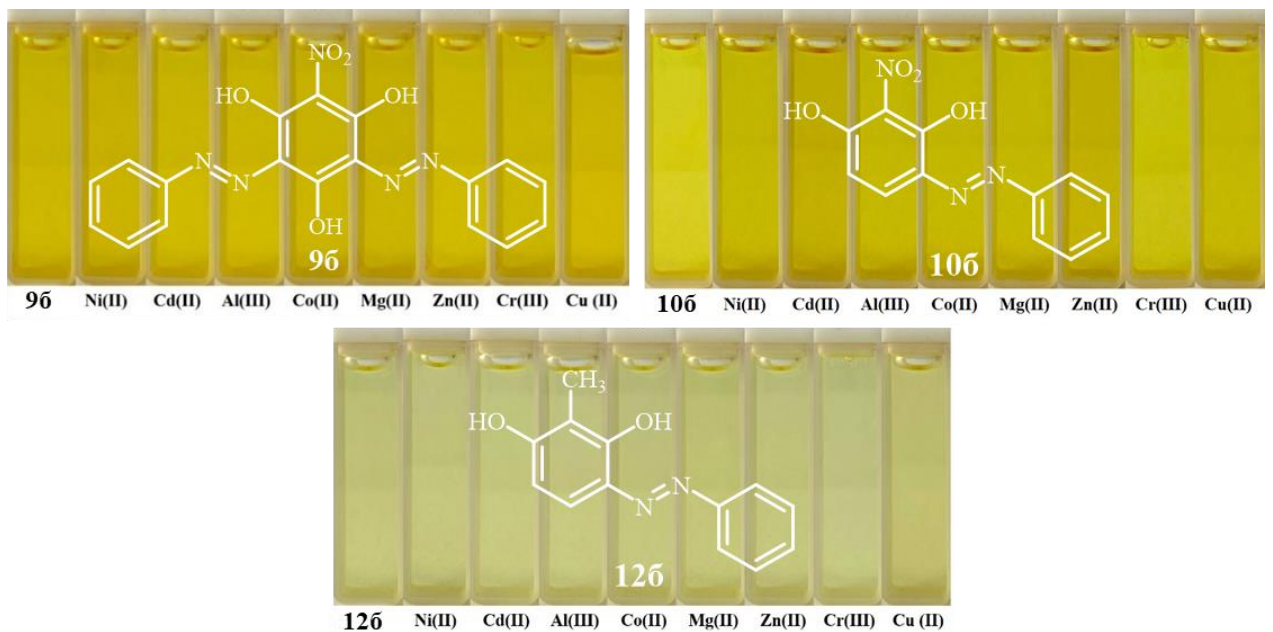


Рисунок 61. Изменение цвета этанольных растворов азосоединений **9b**, **10b**, **12b** в присутствии катионов металлов





Электронные спектры поглощения этанольных растворов органических лигандов **9з,и**, **10з** и **12з** и их смесей с солями переходных металлов фиксировали на спектрофотометре UNICO-2800, в интервалах длин волн 210-700 нм в кюветах толщиной 1 см. Концентрации органических лигандов для проведения спектрофотометрического титрования подбирали индивидуально путем разбавления исходных растворов с концентрацией  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Концентрация растворов солей металлов составляла  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Определение состава комплексов этанольных растворов и расчет констант устойчивости проводили методом насыщения [219, 220].

Добавление солей металлов к этанольным растворам азосоединений **9з,и** **10з** и **12з** приводит к батохромному сдвигу длинноволновых полос поглощения ( $\Delta\lambda = 46 - 89$  нм) по сравнению с исходными лигандами (рисунок 63, таблица 13). Исключением является соединение **12з**, постепенное прибавление растворов солей металлов к которому приводит к гипсохромному смещению лигандной длинноволновой полосы поглощения и уменьшению их интенсивности (рисунок 63, таблица 13). Наличие изобестических точек свидетельствует о равновесии реакции комплексообразования.

Смещение длинноволновой полосы поглощения в процессе комплексообразования свидетельствует об изменениях в хромофорной структуре красителя, что может быть связано с образованием хелатофорной связи.

По результатам спектрофотометрического титрования построены и проанализированы кривые насыщения, на основании которых были определены составы комплексов ( $ML_n$ ) и константы их образования ( $\beta$ ). Установлено, что состав комплекса в растворе соответствует соотношению металл:лиганд 1:1 и 1:2. Константы образования в пересчете на одну молекулу красителя ( $\lg\beta/n$ ) имеют сопоставимые величины и соответствуют комплексным соединениям средней устойчивости (таблица 13). На рисунке 64 в качестве примера приведены кривые насыщения спектрофотометрического титрования этанольных растворов соединений **9и** и **12з** раствором  $NiSO_4$ .

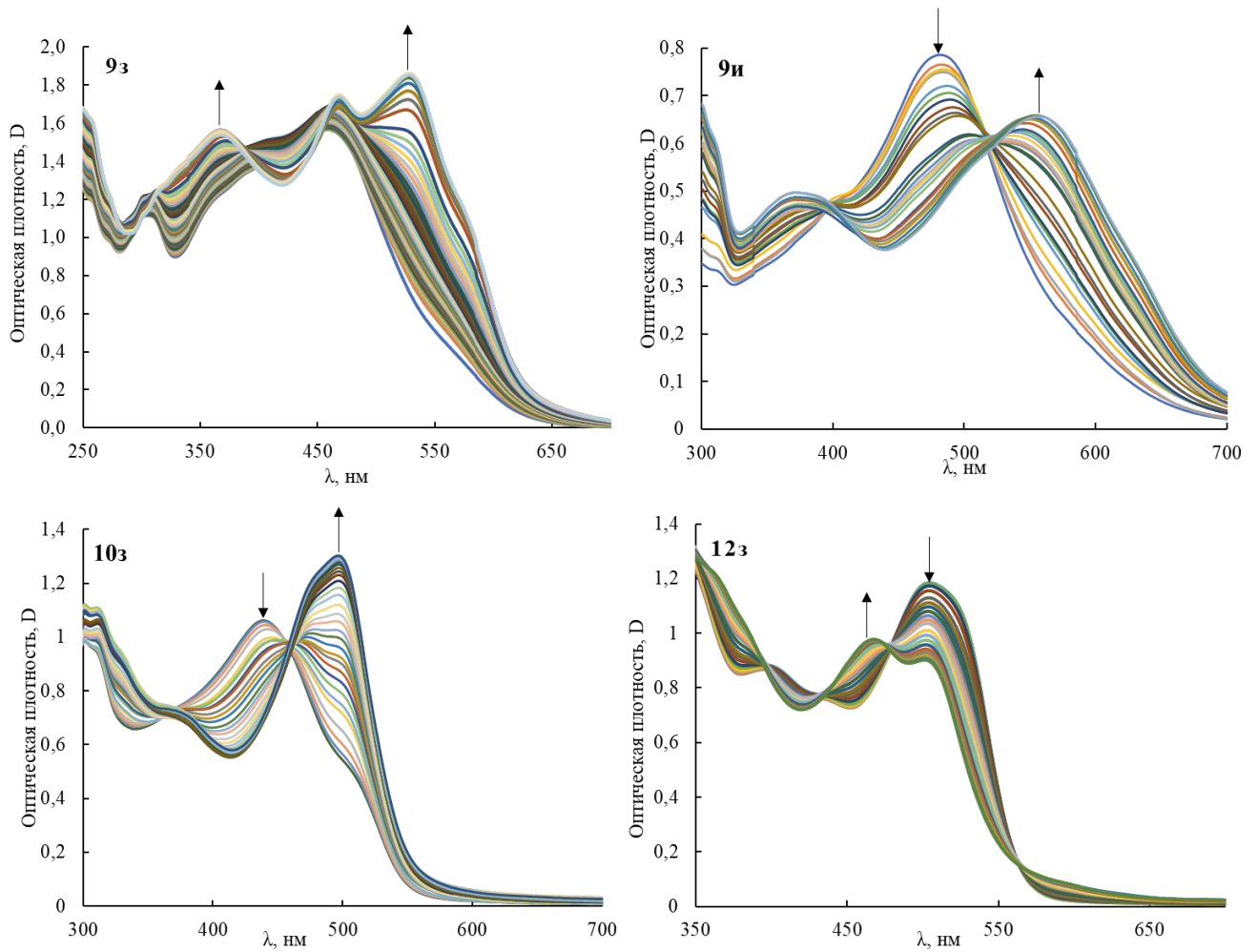


Рисунок 63. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании этанольных растворов азосоединений **9з,и**, **10з** и **12з** раствором NiSO<sub>4</sub>

Таблица 13 – Расчетные составы комплексов азосоединений **9з,и** **10з** и **12з** с катионами металлов и величины констант образования

№	λ <sub>max</sub> , нм	Катион металла	λ <sub>max</sub> , нм	Δλ, нм	Состав комплекса (ML <sub>n</sub> )	β	lgβ/n
<b>12з</b>	505	Ni <sup>2+</sup>	468	-37	1:1	2,07*10 <sup>4</sup>	4,316
		Co <sup>2+</sup>	475	-30	1:2	4,05*10 <sup>8</sup>	4,304
		Mg <sup>2+</sup>	501	-4	1:2	3,86*10 <sup>8</sup>	4,293
<b>10з</b>	438	Ni <sup>2+</sup>	496	+58	1:2	4,07*10 <sup>8</sup>	4,305
		Co <sup>2+</sup>	485	+47	1:1	1,98*10 <sup>4</sup>	4,296
		Mg <sup>2+</sup>	494	+56	1:2	3,81*10 <sup>8</sup>	4,290
<b>9з</b>	456	Ni <sup>2+</sup>	528	+71	1:1	2,01*10 <sup>4</sup>	4,303
		Co <sup>2+</sup>	533	+77	1:2	4,02*10 <sup>8</sup>	4,302
		Mg <sup>2+</sup>	503	+46	1:2	3,91*10 <sup>8</sup>	4,296
<b>9и</b>	481	Ni <sup>2+</sup>	557	+76	1:2	1,70*10 <sup>9</sup>	4,615
		Co <sup>2+</sup>	556	+75	1:1	3,02*10 <sup>4</sup>	4,480
		Mg <sup>2+</sup>	570	+89	1:1	3,58*10 <sup>4</sup>	4,554

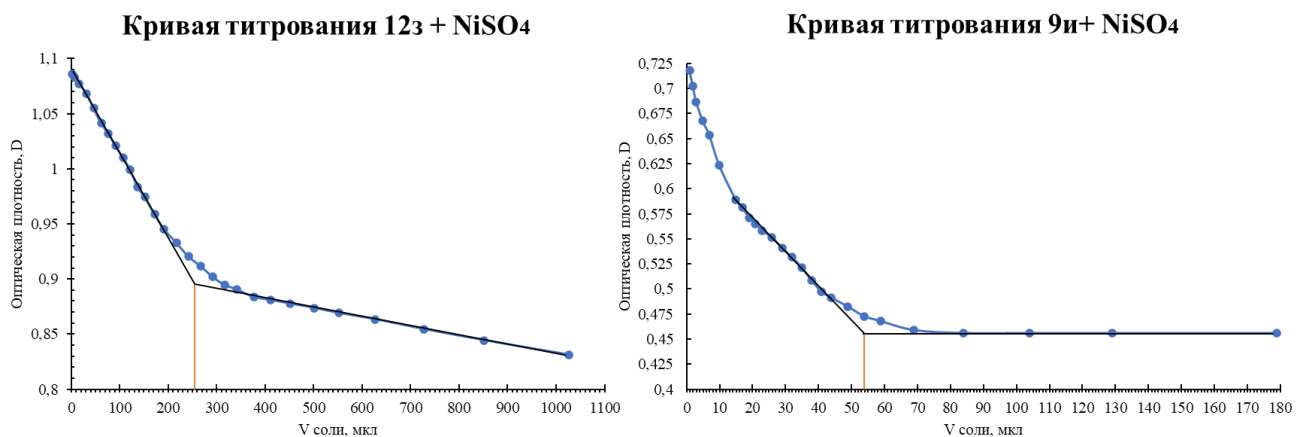


Рисунок 64. Кривая насыщения при титровании этанольного раствора соединений **12з** и **9и** раствором NiSO<sub>4</sub>

Также можно сделать вывод, что замена CH<sub>3</sub> группы (моноазосоединение **12з**) в кольце азосоставляющей на NO<sub>2</sub>-группу (моноазосоединение **10з**) не приводит к изменению значений константы образования и устойчивости комплексов.

Результаты спектрофотометрического титрования в растворе позволили заключить, что для количественного исследования сорбции катионов металлов полученными хемосорбционными текстильными материалами представляет интерес использовать соли Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup>.

Принимая во внимание строение изучаемых азосоединений **9з**, **10з** и **12з** для получения хемосорбционного материала была выбрана поликапроамидная ткань. Крашение полиамидной ткани азосоединениями **9з**, **10з** и **12з** проводили по стандартным методикам периодического крашения дисперсными красителями [208].

При оценке эффективности сорбентов большое значение имеет величина сорбционной емкости [221], которую можно определить титриметрическим методом анализа. Метод основан на определении содержания ионов металла в растворе до и после процесса хемосорбции. Сорбцию проводили из водных растворов сульфата никеля (II) в концентрации 0,1 моль/л и 0,01 моль/л. Точные концентрации растворов соли определяли титрованием. Статистическую обработку полученных результатов проводили по методике, описанной в работе

[222] для доверительной вероятности 95%. Титрование проводили трехкратно для каждого измерения. Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании опытных данных, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Относительная погрешность эксперимента не превышала 3%. Полученные данные представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты комплексометрического титрования

№ соединения	Объем Трилона-Б пошедшего на титрование, «холостой» опыт, мл	Объем Трилона-Б пошедшего на титрование пробы, мл
Концентрация соли металла и трилона-Б 0,1 моль/л		
<b>Неокрашенная ткань</b>	11±0,05	11±0,05
<b>12з</b>	11±0,05	10,50±0,05
<b>10з</b>		10,43±0,14
<b>9з</b>		10,50±0,05
<b>9и</b>		10,47±0,14
Концентрация соли металла и Трилона-Б 0,01 моль/л		
<b>Неокрашенная ткань</b>	14,4±0,05	14,4±0,05
<b>12з</b>	14,4±0,05	13,73±0,14
<b>10з</b>		11,93±0,29
<b>9з</b>		12,57±0,94
<b>9и</b>		12,40±0,05

Данные представлены в таблице 14, указывают на то, что неокрашенная полиамидная ткань не обладает сорбционными свойствами, что исключает ее влияние на сорбцию.

По полученным данным был проведен расчет значений сорбционной емкости ( $CE_{Ni}$ ) и степени извлечения ионов никеля ( $R_{Ni}$ ) для каждого образца окрашенной полиамидной ткани. Расчет осуществляли по уравнениям 3-5:

$$CE_{Ni} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,01 \cdot K}{m} \text{ ммоль/г (3),}$$

$$CE_{Ni} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,587 \cdot K}{m} \text{ мг/г (4),}$$

где  $V_1$  – объем раствора трилона-Б, пошедшего на титрование «холостого» опыта, мл;  $V_2$  – объем раствора Трилона-Б, пошедшего на титрование раствора после сорбции, мл; 0,01 – концентрация раствора Трилона-Б, моль/л; 0,587 – количество никеля, соответствующее 1 мл 0,01 моль/л раствора Трилона-Б, мг;  $K$  – отношение общего объема раствора к объему аликвотной части;  $m$  – масса волокна, г.

$$R = \frac{CE_{Ni} \cdot 1000 \cdot m \cdot 100}{C \cdot V \cdot 1000} = \frac{CE_{Ni} \cdot m \cdot 100}{C \cdot V} \% \quad (5),$$

где:  $CE_{Ni}$  – сорбционная емкость хемосорбционного волокна по иону никеля, мг/г;  $m$  – масса волокна, г;  $C$  – концентрация ионов металла в рабочем растворе, г/л;  $V$  – объем раствора, взятый для проведения сорбции, мл [221].

Расчетные значения сорбционной емкости и степени извлечения ионов никеля представлены в таблице 15 и 16.

Таблица 15 – Значения сорбционной емкости по ионам никеля ( $CE_{Ni}$ )

№ соединения	Значение сорбционной емкости по ионам никеля ( $CE_{Ni}$ ), ммоль/г	Значение сорбционной емкости по ионам никеля ( $CE_{Ni}$ ), мг/г
Концентрация соли металла и Трилона-Б 0,1 моль/л		
<b>12з</b>	1,00	58,70
<b>10з</b>	1,13	66,53
<b>9з</b>	1,00	58,70
<b>9и</b>	1,07	62,61
Концентрация соли металла и Трилона-Б 0,01 моль/л		
<b>12з</b>	0,13	7,83
<b>10з</b>	0,49	28,96
<b>9з</b>	0,37	21,52
<b>9и</b>	0,40	23,48

Таблица 16 – Значения степени извлечения ионов никеля ( $R_{Ni}$ )

№ соединения	Значение степени извлечения ионов никеля ( $R_{Ni}$ ), %	
	Концентрация соли металла 0,1 моль/л	Концентрация соли металла 0,01 моль/л
<b>12з</b>	5,00	0,67
<b>10з</b>	5,67	2,47
<b>9з</b>	5,00	1,83
<b>9и</b>	5,33	2,00

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: **12з** ≤ **9з** < **9и** < **10з** (таблица 15). Исходя из данных, представленных в таблицах 15 и 16, также можно сделать вывод о том, что с уменьшением концентрации соли сорбционная емкость исследуемых окрашенных полиамидных волокон также уменьшается.

На примере азосоединения **12з** показано, что о протекании процессов комплексообразования между азосоединениями **9з,и** **10з** и **12з**, нанесенными на

твердый субстрат и ионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  свидетельствует увеличение показателя устойчивости окрасок текстильных материалов, обработанных ионами металлов, к мокрым обработкам по сравнению с необработанной тканью (таблица 17).

Таблица 17 – Устойчивость окрашенных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям (ГОСТ 9733.0-83 [209])

№ соединения	Результаты испытаний устойчивости окраски к мокрым обработкам *		
	I	II	III
<b>12з</b>	-	1-2	3
<b>12з + <math>\text{Co}^{2+}</math></b>	4-5	4-5	4-5
<b>12з + <math>\text{Ni}^{2+}</math></b>	4-5	4	4-5

\* В случае мокрых обработок: I - оценка изменения первоначальной окраски окрашенного образца, II - оценка степени закрашивания белого материала из того же волокна, III- оценка степени закрашивания смежной ткани.

Также, для количественного анализа хемосорбционной способности полученных текстильных сорбентов был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Ввиду ограничений метода ААС для изучения хемосорбционных свойств, окрашенных полиамидных текстильных материалов, было решено использовать только соли катионов никеля и кобальта, поскольку из ранее проведенных опытов следует, что исследуемые образцы обладают способностью сорбировать эти металлы. Измерение концентрации катионов металлов в остаточной ванне после сорбции выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант.Z». Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании опытных данных, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух измерений. Погрешность прибора «Квант.Z» при определении концентрации ионов металлов составляет не больше 20 %. Среднеквадратическое отклонение при изменении концентрации ионов металлов не превышало 11%. Количественные данные, полученные методом ААС, представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Содержание ионов Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в растворе до и после сорбции

Катион металла	№ соединения				
	Количество металла в растворе, мкг/л				
	Эталон	<b>12з</b>	<b>10з</b>	<b>9з</b>	<b>9и</b>
Ni <sup>2+</sup>	88,44	27,74	19,94	22,86	27,38
Co <sup>2+</sup>	79,94	13,69	9,77	8,98	13,22

По данным таблицы 18 был проведен расчет значений степени извлечения ионов никеля и кобальта для каждого образца окрашенной полиамидной ткани по уравнению 6:

$$И = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% \quad (6),$$

где И - степень извлечения, %; C<sub>0</sub> и C<sub>p</sub> - соответственно начальная и равновесная концентрации никеля в исследуемом растворе, мкг/л [221].

Значения степени извлечения ионов никеля, ( $R_{Ni}$ ) полученные методом ААС, составили: 69% (**12з**), 70% (**9и**), 74% (**9з**), 77% (**10з**), а для ионов кобальта ( $R_{Co}$ ) соответственно: 81% (**9и**), 83% (**12з**), 88% (**10з**), 89% (**9з**). Следовательно, ряд увеличения степени извлечения будет иметь вид: **12з** < **9и** < **9з** < **10з** для катионов никеля, **12з** < **9и** < **10з** < **9з** для катионов кобальта.

С целью изучения конкурентной сорбции ионов металлов из смеси для образца, окрашенного соединением **9з**, была проведен эксперимент в аналогичных условиях из раствора, содержащего по 100 мкл пробы соли никеля и кобальта.

Концентрации металлов в растворе после сорбции составили 4,97 мкг/л для Co<sup>2+</sup> и 24,33 мкг/л для Ni<sup>2+</sup>, что говорит в данном случае о лучшей извлекаемости кобальта при одновременной сорбции. Степень извлечения составила катионов Co<sup>2+</sup> из смеси составила 94%, в сравнении с 89%, полученными при сорбции из раствора, содержащего только ионы кобальта.

Изучение процесса конкурентной сорбции ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> из смеси методом ААС показало, что наибольшую извлекаемость полученные текстильные материалы проявляют к ионам Co<sup>2+</sup>.

Для оценки влияния температуры и времени процесса сорбции на количество извлекаемого металла для окрашенных образцов полиамидной ткани соединением



**12з**, была проведена сорбция при 20°C и 40°C, контрольные промежутки времени составили 20 и 40 минут. Количественные данные хемосорбции при разных условиях представлен в таблице 19.

Таблица 19 – Концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> до и после сорбции в растворе при разных условиях

Катион металла	Количество металла в растворе, мкг/л			
	Эталон	Температура обработки, °С	Время обработки, мин	
			20	40
Ni <sup>2+</sup>	88,44	20	27,74	11,74
		40	5,13	2,92
Co <sup>2+</sup>	79,94	20	13,69	3,89
		40	3,52	2,22

Изучение процесса конкурентной сорбции ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> из смеси методом ААС показало, что максимальная сорбция достигается проведением процесса при температуре 40°C и времени обработки равному 40 минутам. Степень извлечения для катионов никеля и кобальта при этом составила 96,7% и 97,2% соответственно, что достаточно выше, чем при других условиях проведения.

Полученные в работе данные свидетельствуют о возможности использования поликапроамидных текстильных материалов, окрашенных азосоединениями **9з,и** **10з** и **12з**, в качестве сорбентов в объектах экологического мониторинга, а также для получения волокнистых поликапроамидных хемосорбционных фильтрующих материалов.

2.6 Комплексная оценка токсичности некоторых синтезированных водорастворимых структурноподобных полигидроксиазобензолов методами *in silico* и *in vitro*

Процесс внедрения новых красителей в производство сопряжен с оценкой их безопасности для человека. Безопасность каждого нового красителя должна быть соответствующим образом установлена до начала его производства. В течение длительного времени для проверки безопасности органических соединений

использовались эксперименты на животных, однако, в последние годы такие методы тестирования сведены к минимуму.

В связи с этим все более популярными становятся экспериментальные токсикологические исследования в условиях *in vitro* с использованием биологических тест-объектов (культур клеток, микроорганизмов, простейших и др.), а также доэкспериментальные компьютерные методы *in silico*, основанные на анализе QSAR-зависимостей – количественных соотношений «структура – активность», которые, как правило, позволяют в короткие сроки получить ценную информацию о биологическом действии веществ [223-227].

Для первичной оценки токсичности синтезированных в работе соединений **8а,г,д, 9а-м, 10а-и,н, 12а-и, 13а-в,д,е,з, 14а-г** и **15а,б,г,и** был осуществлён пропедевтический прогноз уровня острой токсичности в условиях *in silico* с помощью программного обеспечения GUSAR (*Acute rat toxicity prediction*) [228]. В соответствии с расчетными данными *in silico* по летальной токсичности все исследованные в работе азосоединения можно отнести к группе нетоксичных либо малотоксичных соединений, что показывает перспективность их использования в технологиях колорирования текстильных материалов (таблица 20).

Анализируя данные, приведенные в таблице 20, следует заключить, что несмотря на очевидную важность их получения на начальном этапе синтетического исследования, метод не дает возможность сделать заключение о влиянии элементов структуры на токсичность соединения, а также не учитывает концентрацию исследуемого соединения.

С целью развития данных компьютерного прогноза нами проведена экспериментальная оценка токсичности экспресс-методом в условиях *in vitro* на приборе экологического контроля «Биотокс-10М» с использованием в качестве тест-объектов препаратов лиофилизированных люминесцентных бактерий серии «Эколюм».

Таблица 20 – Значения компьютерного прогноза острой токсичности полифункциональных азобензолов

№ соединения	Rat IP LD50 (mg/kg) <sup>1</sup>	Rat IV LD50 (mg/kg) <sup>2</sup>	Rat Oral LD50 (mg/kg) <sup>3</sup>	Rat SC LD50 (mg/kg) <sup>4</sup>
	Rat IP LD50 Classification	Rat IV LD50 Classification	Rat Oral LD50 Classification	Rat SC LD50 Classification
8а	329,500	69,580	1298,000	142,600
	4	4	4	3
8г	1127,000	344,700	5163,000	239,800
	5	5	Не токсичен	4
8д	705,700	164,700	5581,000	183,000
	5	4	Не токсичен	4
9а	494,500	99,670	905,500	151,900
	4	4	4	4
9б	560,800	97,600	1032,000	195,800
	5	4	4	4
9в	616,600	126,400	2336,000	228,400
	5	4	5	4
9г	2041,000	419,000	7003,000	716,600
	Не токсичен	5	Не токсичен	4
9д	1307,000	247,300	7305,000	462,800
	Не токсичен	4	Не токсичен	4
9е	2783,000	199,500	3152,000	1098,000
	Не токсичен	4	5	5
9ж	615,300	347,500	3820,000	361,200
	5	5	5	4
9з	335,100	66,130	750,400	131,200
	4	4	4	3
9и	273,600	72,590	1415,000	197,000
	4	4	4	4
9к	594,700	92,500	1633,000	216,900
	5	4	4	4
9л	797,400	394,100	4064,000	381,100
	5	5	5	4
9м	361,700	108,200	3114,000	244,500
	4	4	5	4
10а	257,500	59,620	717,200	140,100
	4	4	4	3
10б	450,900	65,990	767,200	157,400
	4	4	4	4
10в	298,300	62,600	1080,000	139,400
	4	4	4	3
10г	847,600	253,300	5166,000	428,700
	5	4	Не токсичен	4
10д	751,200	141,500	5137,000	137,100
	5	4	Не токсичен	3
10е	1646,000	111,400	1278,000	1442,000
	Не токсичен	4	4	5
10ж	457,500	203,600	2036,000	237,100
	4	4	5	4

Продолжение таблицы 20

<b>10з</b>	364,600	66,580	687,900	64,880
	4	4	4	3
<b>10и</b>	336,800	75,460	852,300	90,330
	4	4	4	3
<b>10н</b>	1155,000	368,800	5311,000	306,400
	5	5	Не токсичен	4
<b>12а</b>	360,000	76,110	1105,000	192,400
	4	4	4	4
<b>12б</b>	490,900	87,750	2070,000	869,200
	4	4	5	4
<b>12в</b>	452,400	86,380	2266,000	693,900
	4	4	5	4
<b>12г</b>	1262,000	297,700	4753,000	1461,000
	Не токсичен	4	5	5
<b>12д</b>	930,600	213,900	4797,000	535,800
	5	4	5	4
<b>12е</b>	2052,000	112,000	2444,000	2892,000
	Не токсичен	4	5	Не токсичен
<b>12ж</b>	378,600	243,400	2404,000	1183,000
	4	4	5	5
<b>12з</b>	351,700	84,790	1152,000	106,300
	4	4	4	3
<b>12и</b>	335,000	99,880	1053,000	152,800
	4	4	4	4
<b>13а</b>	387,200	106,800	1030,000	258,600
	4	4	4	4
<b>13б</b>	259,000	117,400	3181,000	940,300
	4	4	5	4
<b>13в</b>	574,800	118,400	2700,000	1298,000
	5	4	5	5
<b>13д</b>	1100,000	326,100	6032,000	411,600
	5	5	Не токсичен	4
<b>13е</b>	1637,000	157,500	3235,000	3450,000
	Не токсичен	4	5	Не токсичен
<b>13з</b>	398,500	122,400	901,400	262,100
	4	4	4	4
<b>14а</b>	358,400	103,000	1272,000	152,600
	4	4	4	4
<b>14б</b>	500,600	105,500	2345,000	531,200
	5	4	5	4
<b>14в</b>	370,900	120,000	2898,000	270,900
	4	4	5	4
<b>14г</b>	1357,000	412,800	3924,000	1676,000
	Не токсичен	5	5	5
<b>15а</b>	463,200	101,700	1125,000	193,400
	4	4	4	4
<b>15б</b>	564,300	106,800	2596,000	536,200
	5	4	5	4

Продолжение таблицы 20

<b>15г</b>	2181,000	410,200	6937,000	2140,000
	Не токсичен	5	Не токсичен	5
<b>15и</b>	167,400	66,170	1247,000	188,600
	4	4	4	4

<sup>1</sup>Rat IP LD50 (mg/kg) – острая токсичность при внутрибрюшинном способе введения

<sup>2</sup>Rat IV LD50 (mg/kg) – острая токсичность при внутривенном способе введения

<sup>3</sup>Rat Oral LD50 (mg/kg) – острая токсичность при пероральном способе введения

<sup>4</sup>Rat SC LD50 (mg/kg) – острая токсичность при подкожном способе введения

Метод тестирования основан на определении изменения интенсивности бактериальной биолюминесценции при воздействии химических веществ, присутствующих в анализируемой пробе, по сравнению с раствором, не содержащим токсических веществ или эталонной пробой. Токсическое действие исследуемой пробы определяется по ингибированию интенсивности ее биолюминесценции за 5-минутный период экспозиции. Количественные оценки тест-реакции выражаются в виде безразмерной величины – индекса токсичности «Т» (допустимая степень токсичности ( $T \leq 20$ ), образец токсичен ( $20 \leq T \leq 50$ ), высокая токсичность образца ( $T \geq 50$ )) [229,230].

Поскольку методических рекомендаций для биотестирования индивидуальных органических соединений разработчиком биотестера «Эколюм» и люминометра «Биотокс-10» не существует, нами были адаптированы методические рекомендации: «Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий» [229] и к исследованию анализируемых азосоединений.

Разработанная нами экспресс-методика тестирования уровня токсического эффекта заключается в следующем: приготавливают водные растворы исследуемых веществ в 3 концентрациях: 0.1%, 0.05% и 0.01%. Готовые растворы выдерживают в течении одного часа. За 30 мин. до окончания времени выдержки вскрывают флакон с лиофилизированным препаратом «Эколюм», добавляют к нему 10 мл дистиллированной воды комнатной температуры для получения суспензии бактериального препарата. Готовую суспензию выдерживают в течение 30 мин., после чего проводят определение рабочей концентрации биосенсора «Эколюм». Подготавливают к работе контрольные и исследуемые пробы в соответствии с

методическими рекомендациями: по 3 кюветы с контрольной (0.1 мл рабочей суспензии бактерий и 0.9 мл воды) и исследуемой (0.1 мл рабочей суспензии бактерий и 0.9 мл раствора исследуемого вещества различного разведения) пробой. Проводят измерение индекса токсичности в соответствии с руководством пользователя в 3-кратной повторности. Время экспозиции контроля и образцов 5 минут. Результаты биотестирования приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Значения индекса токсичности исследуемых водорастворимых соединений

№ соединения	Индекс токсичности «Т»			№ соединения	Индекс токсичности «Т»		
	0.1% p-p	0.05% p-p	0.1% p-p		0.1% p-p	0.05% p-p	0.1% p-p
<b>8г</b>	79	53	0	<b>10ж</b>	89	23	12
<b>8д</b>	98	93	50	<b>12г</b>	100	98	44
<b>9г</b>	46	0	0	<b>12д</b>	93	91	58
<b>9д</b>	89	86	68	<b>12ж</b>	0	0	0
<b>9ж</b>	86	70	22	<b>13д</b>	80	75	18
<b>10г</b>	87	55	4	<b>14г</b>	90	88	74
<b>10д</b>	92	89	34	<b>15г</b>	84	70	8

Анализ результатов, приведенных в таблице 21 показывает, что, как и следовало ожидать, с уменьшением концентрации соединения индекс токсичности снижается, причем в отдельных случаях значительно. Например, при снижении концентрации в 10 раз для соединения **10г** индекс токсичности уменьшается с 87 до 4, для соединения **8г** – с 79 до 0, для **9г** с 46 до 0 и т.д. В то же время выявлены соединения, токсичность которых остается высокой в пределах исследованных концентраций. Например, **12д**: 93 → 91 → 58, **9д**: 89 → 86 → 68.

Соединение **12ж** при всех изученных концентрациях показало индекс токсичности равный 0, что свидетельствует скорее всего о его очень плохой растворимости в воде.

Конечно, полученные в изученном ограниченном ряду данные не позволяют сделать каких-либо обобщающих выводов, но определенные закономерности важные для проектирования целевых соединений просматриваются.

Так, если в соответствии с использованной методикой наиболее токсичным является соединение **14г**, то исключение из структуры гидроксильной группы в

положении 4 (соединение **12г**) несколько снижает токсичность, а замена группы  $\text{CH}_3$  на группу  $\text{NO}_2$  (соединение **10г**) приводит к заметному снижению токсичности.

Вообще замена метильной группы в азокомпоненте на группу  $\text{NO}_2$  приводит к снижению токсичности (соединения **14г** и **8г**, и **12д** и **10д**). В тоже время наличие нитрогруппы в диазосоставляющей, как правило, неблагоприятно сказывается на токсичности соединения. Половина протестированных соединений, в диазокомпоненте которых имеются одновременно группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$ , проявляют наибольшую токсичность. Можно отметить, что переход от моноазосоединений к бисазосоединениям, в которых азо- и диазокомпоненты имеют одинаковые структуры снижает токсичность. Например, соединения **14г** и **15г**, а также соединения **8г** и **9г**.

Наличие токсического и митозмодифицирующего эффекта также оценивалось по отношению к клеткам меристемы растения *Allium cepa* (*Allium test*). Метод цитогенетической оценки с использованием лука посевного – *Allium cepa* является общепринятым тестом, рекомендованным экспертами Всемирной организации здравоохранения для анализа мутагенной и цитотоксической активности исследуемых веществ и используется как альтернатива генотоксикологическим тестам на лабораторных животных с отличной корреляцией результатов с тестами на клетках млекопитающих и человека [231,232].

Поскольку данный метод позволяет проводить оценку токсичности только водных растворов исследуемых соединений, в качестве объектов исследования были выбраны водорастворимые соединения-лидеры с наименьшими показателями индекса токсичности, выявленные по экспресс-тесту на приборе «Биотокс-10М».

Токсическое действие оценивали по изменениям длины корней исследуемых групп относительно контрольной после проращивания в течение трех суток. В качестве показателя митозмодифицирующего действия был выбран митотический индекс (MI, %), который определяли, как отношение числа делящихся клеток к общему числу рассмотренных на препарате клеток. Методика тестирования заключается следующем: луковицы *Allium cepa* проращивают в водных растворах

азосоединений с концентрацией 0.01%, в течение трех суток и затем у каждой луковицы срезают корни под основание донца. Контроль – дистиллированная вода. Эксперимент проводили в 3-кратной повторности. Микропрепараты меристемы корней готовили по известной методике [233]. При анализе микропрепаратов использовали микроскоп «CarlZeissPrimoStar» и видеоокуляр CMOS 3.1МП. На каждом микропрепарате просматривали не менее 1000 клеток при увеличении 16×40. Статистическую обработку результатов проводили в соответствии с ОФС.1.1.0014.15 с помощью пакета прикладных программ Microsoft Office 2016. Различия считались достоверными при  $p < 0.05$ . В каждой серии исследовали пять опытных групп. Результаты исследования представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Данные по средней длине корней, значению митотического индекса для контроля и исследуемых соединений

Образец	Среднее значение длины корней, мм	МИ, %	Образец	Среднее значение длины корней, мм	МИ, %
<b>Контроль</b>	4,9	50,78±0,74	<b>8г</b>	4,7	50,89±0,46
<b>10г</b>	3,0	47,67±0,67	<b>9г</b>	4,7	50,56±0,78
<b>10ж</b>	2,8	46,55±0,87	<b>9ж</b>	2,6	47,33±0,61

Полученные результаты показывают, что соединения **10г**, **10ж** и **9ж** значимо угнетают прирост корешков у *Allium cepa* и снижают митотический индекс, что свидетельствует об их токсической и митотоксической активности в исследуемой концентрации. В свою очередь, для соединений **8г** и **9г** среднее значение длины корней значимо не отличается от данных контроля и митотический индекс сохраняется на одном уровне из чего следует, что они не токсичны в исследуемой концентрации (таблица 22). Полученные результаты на 80% совпадают с данными экспресс-теста.

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.



### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе растворители были очищены и подготовлены по стандартным методикам [234].

Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинах «Merck» TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>, 20×20 см с толщиной слоя 1 мм, в качестве элюентов использовали смесь: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5:1 (по объему); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 5:1 (по объему); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-NH<sub>4</sub>OH (25-% раствор)-H<sub>2</sub>O 1:1:1 (по объему); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH-NH<sub>4</sub>OH (25-% раствор) 2:1 (по объему); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-CHCl<sub>3</sub>, 1:7 (по объему). Детектирование УФ-светом лампы Camag при 365 и 254 нм или парами йода.

Температуры плавления определены на микроблоке Voetius.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III 600 (рабочая частота 600 МГц) в ДМСО-d<sup>6</sup> при 30 °С, химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно Me<sub>4</sub>Si.

Электронные спектры поглощения растворов, приготовленных в чистых и сухих растворителях с концентрацией 1\*10<sup>-4</sup> моль/л, получены на приборе Unicо-2800 с толщиной слоя – 1 см.

Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры записаны на хромато-масс-спектрометре Waters SQD (химическая ионизация при атмосферном давлении), колонка Acquity BEH C18 2.1 × 50 мм, растворитель для образца MeCN–H<sub>2</sub>O, подвижная фаза: А – 0.1% водный раствор HCOOH, В – 0.1% MeCN, температура колонки 25 °С, скорость подвижной фазы 0.4 мл/мин. Градиентный профиль – от 0 до 100% MeCN (элюент В) за 4 мин. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) получали с использованием масс-спектрометра Bruker microTOF II (ESI).

Испытание на устойчивость окраски окрашенных образцов текстильных материалов к действию стирки проводили по ГОСТ 9733.4-83 [209] и к действию пота по ГОСТ 9733.6-83 [210]. Устойчивость окраски образцов окрашенных тканей к мокрым обработкам оценивалась по 5-ти бальной шкале серых эталонов на спектрофотометре Datacolor mod.3880 с помощью пакета программ для решения задач текстильной колористики «Павлин».

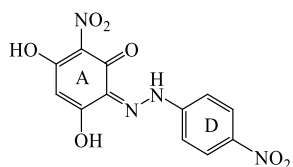
Испытание на устойчивость окраски окрашенных образцов текстильных материалов к действию света проводили по ГОСТ 11279.2-83 [211] в испытательной лаборатории Научно-испытательного центра «Шелк» «Центр «СКС» на приборе «Ксенотест 150С». Устойчивость окраски оценивали по 8-ми балльной шкале, максимальная светостойкость соответствует 8-ми баллам.

Оптимизация геометрии проводилась с помощью программного пакета Gaussian 09 D.01 [235] с использованием метода теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного корреляционно-обменного функционала B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p). Возбужденные состояния рассчитывались с помощью метода функционала плотности, зависящего от времени (TD-DFT), с использованием коррелированного по диапазону функционала CAM-B3LYP с базисным набором 6-31+G(d,p). Расчеты проводились с использованием модели поляризованного континуума (ПКМ) в воде и ДМСО. Расчеты спектров ЯМР проводили в ДМСО методом GIAO-DFT с функционалом mPW1PW91 и базисным набором cc-PVTZ.

Определение содержания катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе после сорбции методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводили следующим образом: в пластиковых стаканах на 50 мл готовили серию рабочих растворов, состоящих из раствора соли металла объемом 100 мкл с начальной концентрацией  $10^{-5}$  моль/л и дистиллированной воды, рассчитанной по модулю ванны ( $M = 50$ ). В готовые рабочие растворы опускали окрашенные образцы полиамидной ткани массой 0,1 г, при 20°C и 40°C на 20 и 40 минут соответственно. После сорбции образцы ткани вынимали из раствора, а остаточные ванны с неабсорбированными ионами металлов отбирали для измерения концентрации катионов металлов на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант.З».

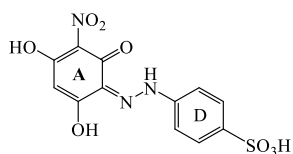
Соединение 2,4,6-тригидрокситолуол **1** синтезировано в ФГБУН ИПХЭТ СО РАН. Синтез 2,4,6-тригидроксиинитробензола **2** осуществлялся по методике, описанной в литературе [203]. Синтез 2,6-дигидроксиинитробензола **3** осуществлялся по методике, описанной в литературе [204].

### Синтез 3-(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидроксибензола 8a



0,098 г (0,714 ммоль) п-нитроанилина суспендируют с 10 мл воды. Полученную суспензию нагревают до частичного растворения амина (80-90°C) и добавляют в один прием 1 мл (8,55 ммоль) 27,5 %-ного раствора соляной кислоты, полученный прозрачный раствор при энергичном перемешивании охлаждают вначале до комнатной температуры, а затем до -5°C. Диазотирование проводят при -5°C прибавляя 0,25 мл (0,714 ммоль) раствора нитрита натрия (C=200 г/л) в один прием, после добавления всего количества NaNO<sub>2</sub> смесь перемешивают еще 10 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,12 г (0,714 ммоль) 2,4,6-тригидроксибензола в смеси 10 мл воды и 2 мл этанола. Полученный раствор охлаждают до 0 °C и в течение 30 мин прибавляют к нему раствор 4-нитрофенилдиазоний хлорида, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 3°C. Затем реакцию массу перемешивают еще час при комнатной температуре (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм). Продукт перекристаллизовывают из водного ацетона. Выход 0.035 г (15%). Порошок красного цвета Т. пл. 196-198 °C. R<sub>f</sub>= 0,16 R<sub>f</sub>= 0,72 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5:1). LC-MS (APCI), m/z: 320,04 [M]<sup>+</sup>. УФ-спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 423 (4,47). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 5.88 (1H, с, Ar-H кольцо A), 8.00 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 8.31 (2H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 15.42 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(4-сульфофенилазо)-2,4,6-тригидроксибензола 8г



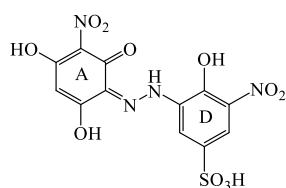
В фарфоровом стакане суспендируют 0,1 г (0,585 ммоль) сульфаниловой кислоты с 10 мл воды. Полученную суспензию нагревают при перемешивании до полного растворения сульфаниловой кислоты (50°C). Полученный раствор охлаждают до 10 °C и прибавляют к нему 0,14 мл (1,17 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты. Далее реакцию массу охлаждают до 5 °C и в течение 10 минут при перемешивании прибавляют 0,2 мл (0,585 ммоль) раствора нитрита натрия (C=200 г/л). Образовавшийся прозрачный раствор перемешивают еще 15 минут. Азокомпонент готовят 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксибензола в 5 мл воды и 5 мл 5%-

ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный раствор охлаждают до 0-5 °С и в течение 20 минут прибавляют к нему раствор соли диазония, контролируя рН в пределах 7-7,5. Реакционную массу перемешивают до исчезновения соли диазония (проба с R-солью), затем и высаливают краситель, прибавляя 2 г поваренной соли. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм) и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0,13 г (63%). Порошок оранжевого цвета  $R_f = 0,43$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_4\text{OH}$  (25%- раствор)- $\text{H}_2\text{O}$  1:1:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 355,01  $[\text{M}]^+$ . УФ спектр ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 436 (3,77). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 5.87 (1H, с, Ar-H кольцо A), 7.37 (2H, д, J = 6.0, Ar-H), 7.63 (2H, д, J = 6.0, Ar-H), 15.58 (1H, с, NH).

### Синтез

### 3-(2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-2,4,6-

### тригидроксиинитробензола 8д

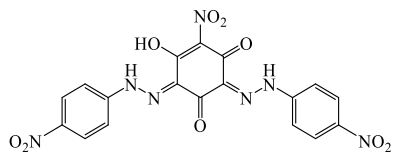


0,136 г (0,585 ммоль) 3-амино-4-гидрокси-5-нитробензолсульфо кислоты смешивают с 5 мл воды до однородной суспензии. К полученной суспензии прибавляют 33% раствор  $\text{NaOH}$  до полного растворения исходной

аминосульфокислоты. К полученному раствору добавляют 0,16 мл (1,17 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты. Диазотирование проводят при 5°С прибавляя 0,2 мл (0,585 ммоль) раствора нитрита натрия ( $\text{C} = 200$  г/л) в течение 15-20 минут, после добавления всего количества  $\text{NaNO}_2$  смесь перемешивают еще 30 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный раствор охлаждают до  $\leq 5$  °С и в течение 30 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Реакционную массу перемешивают до исчезновения соли диазония (проба с R-солью), затем и высаливают краситель, прибавляя 3 г поваренной соли. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм) и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0,45 г (93%). Порошок темно-коричневого цвета.  $R_f = 0,22$  (пропанол :  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%-ный раствор) 2:1). LC-MS (APCI):  $m/z$  415,99  $[\text{M}]^+$ . УФ

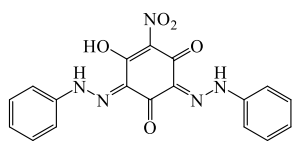
спектр (H<sub>2</sub>O),  $\lambda_{\max}/\text{нм}$  (lg  $\epsilon$ ): 501 (4,19). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 5.90 (1H, с, Ar-H кольцо А), 7.51 (1H, с, J = 6.0, Ar-H), 7.71 (1H, д, J = 6.0, Ar-H), 16.12 (2H, с, NH).

### Синтез 3,5-ди(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидроксинитробензола 9а



Диазотирование п-нитроанилина проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8а**, используя 0,161 г (1,17 ммоль) п-нитроанилина. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 3 мл воды и 2 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до исчезновения соли диазония в реакционной массе (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.45 г (82%). Порошок красного цвета Т. пл. 162 °С. Rf= 0,81 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5:1). LC-MS (APCI), m/z: 469,06 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}/\text{нм}$  (lg  $\epsilon$ ): 448 (4,63). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 7.63 (4H, д, J = 6.0, Ar-H), 8.28 (4H, д, J = 6.0, Ar-H), 15.42 (2H, с, NH).

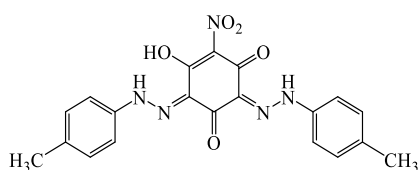
### Синтез 3,5-дифенилазо-2,4,6-тригидроксинитробензола 9б



0,15 г (1,17 ммоль) гидрохлорида анилина растворяют в 10 мл дистиллированной воды и 0,41 мл (3,51 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 5-10 минут прибавляют 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия (С= 200 г/л). Полученный раствор перемешивают еще 15-20 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 5 мл воды и 1 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. После окончания прибавления соли диазония, реакционную массу перемешивают час

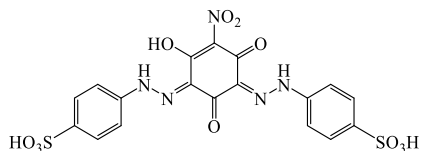
(проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0.32 г (73%). Порошок оранжевого цвета Т. пл. 249 °С.  $R_f = 0,82$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 379,09  $[\text{M}]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 432 (4,15). ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 7.11-7.56 (10H, м, Ar-H), 15.56 (2H, с, NH).

### Синтез 3,5-ди(4-метилфенилазо)-2,4,6-тригидроксинитробензола 9в



Навеску 0,125 г (1,17 ммоль) *p*-толуидина растворяют при перемешивании в 0,27 мл (2,34 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты и 5 мл дистиллированной воды, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 20 °С. Полученный раствор охлаждают до 5 °С и в течении 10 минут прибавляют к нему 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия ( $C = 200$  г/л), не допуская повышения температуры смеси выше 15 °С. Полученную соль диазония в виде суспензии желто-зеленого цвета выдерживают еще 10-15 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 5 мл воды и 1 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. После окончания прибавления соли диазония, реакционную массу перемешивают час (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0.198 г (83%). Порошок красного цвета Т. пл. 215 °С.  $R_f = 0,81$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 407,12  $[\text{M}]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 444 (4,48). ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.31 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ), 7.23 (4H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H), 7.30 (4H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H), 15.63 (2H, с, NH).

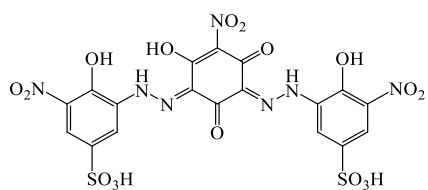
### Синтез 3,5-ди(4-сульфофенилазо)-2,4,6-тригидроксиинитробензола 9г



Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения 8г, используя 0,20 г (1,17 ммоль) сульфаниловой кислоты.

Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 1 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. Реакционную массу перемешивают до исчезновения соли диазония (проба с R-солью), затем нагревают до 90 °С и высаливают краситель, прибавляя 4 г поваренной соли. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм) и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,58 г (92%). Порошок оранжевого цвета Rf= 0,74 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : NH<sub>4</sub>OH (25-% раствор)-H<sub>2</sub>O 1:1:1). LC-MS (APCI), m/z: 539,00 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (H<sub>2</sub>O), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 437 (4,66). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 7.36 (4H, д, J = 6.0, Ar-H), 7.62 (4H, д, J = 6.0, Ar-H), 15.57 (2H, с, NH).

### Синтез 3,5-ди(2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-2,4,6-тригидроксиинитробензола 9д

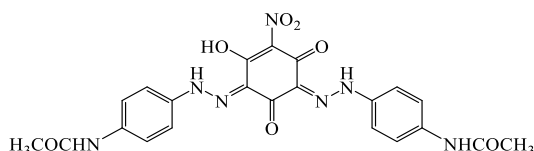


Диазотирование 3-амино-4-гидрокси-5-нитробензолсульфо кислоты проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения 8д, используя 0,27 г (1,17 ммоль) 3-амино-4-гидрокси-5-

нитробензолсульфо кислоты. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°С и в течение 30 мин прибавляют его к раствору соли диазония при перемешивании. После добавления всего количества 2,4,6-тригидроксиинитробензола реакционную массу перемешивают 30 минут (проба с R-солью), затем высаливают краситель, прибавляя 3 г поваренной соли. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм) и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над

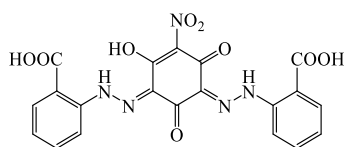
CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.36 г (74%). Порошок темно-фиолетового цвета. Rf= 0,40 (пропанол : NH<sub>4</sub>OH (25%-ный раствор) 2:1). LC-MS (APCI), m/z: 660,96 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (H<sub>2</sub>O), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 550 (4,41). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 7.71 (2H, с, J = 6.0, Ar-H), 7.81 (2H, с, J = 6.0, Ar-H), 15.45 (2H, с, NH).

### Синтез 3,5-ди(4-N-ацетиламинофенилазо)-2,4,6-тригидроксиинитробензола 9е



Навеску 0,18 г (1,17 ммоль) ацетил п-фенилендиамина растворяют в 0,34 мл (2,9 ммоль) 27,5 %-ной соляной кислоты и 5-7 мл дистиллированной воды. Полученный однородный раствор охлаждают до 0-2 °С и быстро добавляют 0,4 мл (1,17 ммоль) раствор нитрита натрия (С= 200 г/л) следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 5 °С. После добавления всего нитрита натрия смесь перемешивают еще 30 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 1 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. После окончания прибавления соли диазония, реакционную массу перемешивают один час и оставляют на ночь при комнатной температуре (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,21г (74%). Порошок красного цвета Т. пл. 170 °С. Rf = 0,74 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 493,13 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 466 (4,38). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 2.05 (6H, с, NHCOCH<sub>3</sub>), 7.37 (4H, д, J = 12.0, Ar-H), 7.62 (2H, д, J = 6.0, Ar-H), 10.03 (2H, с, NHCOCH<sub>3</sub>), 15.72 (2H, с, NH).

### Синтез 3,5-ди(2-карбоксифенилазо)-2,4,6-тригидроксиинитробензола 9ж



Навеску 0,16 г (1,17 ммоль) антралиновой кислоты растворяют в 10 мл дистиллированной воды и 0,3 мл (2,34 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты в течение 30 минут до

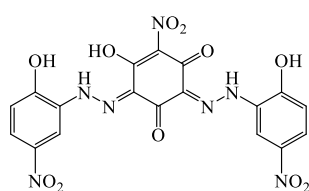


образования прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 10 минут при перемешивании прибавляют к нему 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия (С=200 г/л), следя за тем, чтобы температура раствора не поднималась выше 15 °С. Образовавшийся раствор желтого цвета перемешивают еще 20 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 1 мл 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0 °С и в течение 40 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 10%-ного водного раствора NaOH. Реакционную массу перемешивают до исчезновения соли диазония (проба с R-солью), затем нагревают до 90 °С и высаливают краситель, прибавляя 4 г поваренной соли. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм) и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,5г (91%). Порошок красного цвета Т. пл. 227 °С. R<sub>f</sub>= 0,74 (вода-NH<sub>4</sub>OH (25%-ный раствор) -этанол = 1:1:1). LC-MS (APCI), m/z: 467,07 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (H<sub>2</sub>O), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 449 (3,58). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 7.07 (2H, м, J = 6.0), 7.42 (2H, м, J = 6.0), 7.93 (2H, м, J = 6.0), 8.00 (2H, м, J = 6.0), 16.36 (2H, с, NH).

### Синтез

### 3,5-ди(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-2,4,6-

### тригидроксиинитробензола 9з



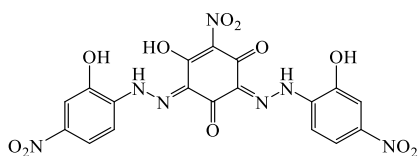
0,18 г (1,17 ммоль) 4-нитро-2-аминофенола, 5 мл воды и 0,41 мл (3,51 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты помещают в фарфоровый стакан и перемешивают до образования однородной суспензии. Затем, в течение 10 минут прибавляют 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия (200 г/л), и продолжают перемешивание при комнатной температуре 45 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°С и в течение 15 минут прибавляют к нему суспензию соли диазония, поддерживая рН в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Продолжают перемешивание 30 минут и подкисляют реакционную массу 10%-ным раствором соляной кислоты до

pH = 1-2. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.41 г (71%). Порошок черного цвета Т. пл. 154 °С. R<sub>f</sub> = 0,20 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). УФ-спектр (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 455 (4,51). HRMS (ESI, TOF) найдено, m/z: 500.0444 [M-H]<sup>-</sup>.C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>7</sub>O<sub>11</sub>; вычислено, m/z: 500.0444. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 455 (4,51). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 7.09 (2H, д, J = 8.9, Ar-H), 7.74 (2H, д, J = 2.4, Ar-H), 7.88 (2H, дд, J<sub>1</sub> = 8.9, J<sub>2</sub> = 2.4, Ar-H), 11.24 (2H, уш. с, OH), 15.43 (2H, уш. с, NH).

### Синтез

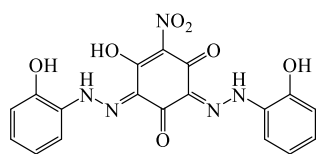
### 3,5-ди(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-2,4,6-

### тригидроксинитробензола 9и



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения 9з, получая 0.35 г (60%) продукта в виде кристаллов черного цвета, Т.пл. 258 °С. R<sub>f</sub> = 0,81 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). УФ-спектр (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), λ<sub>max</sub>, нм (lg ε): 485 (4,66). HRMS (ESI, TOF) найдено, m/z: 500.0444 [M-H]<sup>-</sup>.C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>7</sub>O<sub>11</sub>; вычислено, m/z: 500.0444. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 485 (4,66). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 7.70 (2H, д, J = 8.9, Ar-H), 7.92 (2H, дд, J<sub>1</sub> = 8.9, J<sub>2</sub> = 2.9, Ar-H), 8.34 (2H, д, J = 2.9, Ar-H), 11.91 (2H, уш. с, OH), 15.42 (2H, уш. с, NH).

### Синтез 3,5-ди(2-гидроксифенилазо)-2,4,6-тригидроксинитробензола 9к



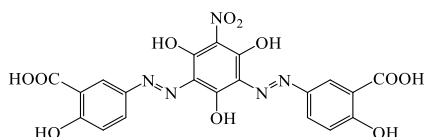
0,13 г (1,17 ммоль) 2-аминофенола растворяют в 5 мл насыщенного водного раствора гидроксида натрия (0,05 г NaOH в 5 мл воды). Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°C и при этой температуре и перемешивании добавляют 0,44 мл (1,28 ммоль) раствора нитрита натрия (C = 200 г/л). К полученной смеси по каплям прибавляют 0,3 мл (3,51 ммоль) охлажденного раствора 27,5%-ной соляной кислоты и продолжают перемешивание 30 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°C и в течение 30 мин прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-

ного водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . После окончания прибавления соли диазония, реакционную массу оставляют на ночь, подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты до  $\text{pH} = 3-4$ . Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0.36 г (74%). Порошок черного цвета Т. пл. 228 °С.  $R_f = 0,79$  ( $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1:5). HRMS (ESI, TOF) найдено,  $m/z$ : 410.0742  $[\text{M}-\text{H}]^- \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_7$ ; вычислено,  $m/z$ : 410.0742. УФ спектр (70%  $\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ ),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 464.97 (4.53). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 6.9 (6H, м, Ar-H), 7.56 (2H, дд,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 1.4$ , Ar-H), 10.20 (2H, уш. с, OH), 15.50 (2H, уш. с, NH).

### Синтез

### 3,5-ди(3-карбоксит-4-гидроксифенилазо)-2,4,6-

### тригидроксинитробензола 9л

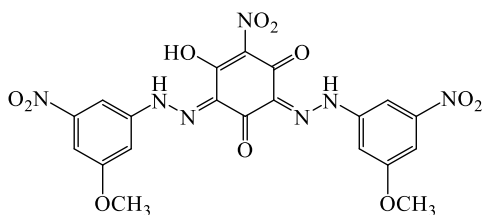


0,18 г (1,17 ммоль) 5-аминосалициловой кислоты и 5 мл воды помещают в фарфоровый стакан и перемешивают при нагревании до 35°C до полного растворения амина. Затем к раствору добавляют 0,27 мл (2,34 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты и охлаждают полученную смесь до 0°C. К охлажденному раствору в течение 10 минут прибавляют 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия (200 г/л), и продолжают перемешивание 60 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный раствор охлаждают до  $\leq 5^\circ\text{C}$  и в течение 15 минут прибавляют к нему суспензию соли диазония, поддерживая  $\text{pH}$  в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Продолжают перемешивание 30 минут и подкисляют реакционную массу 10%-ным раствором соляной кислоты до  $\text{pH} = 4-5$ . Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$ . Выход 0.48 г (82%). Порошок черного цвета Т. пл.  $\approx 300^\circ\text{C}$  разлож.  $R_f = 0,36$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_4\text{OH}$  (25%-раствор)- $\text{H}_2\text{O}$  1:1:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 499,06  $[\text{M}]^+$ . УФ спектр ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 471 (4,32).

## Синтез

## 3,5-ди(3-метокси-5-нитрофенилазо)-2,4,6-

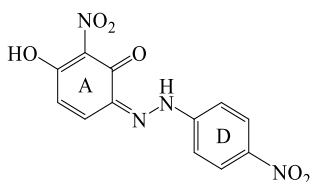
## тригидроксинитробензола 9м



0,19 г (1,17 ммоль) 3-нитро-5-метоксианилина, 10 мл воды и 0,41 мл (3,51 ммоль) 27,5%-ной соляной кислоты помещают в фарфоровый стакан, нагревают до 60-70°C при перемешивании до

полного растворения амина. Полученный раствор охлаждают до 0°C, затем, в течение 10 минут прибавляют 0,4 мл (1,17 ммоль) раствора нитрита натрия (200 г/л), и продолжают перемешивание еще 10 минут. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,585 ммоль) 2,4,6-тригидроксинитробензола в 5 мл воды и 2 мл 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°C и в течение 15 минут прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-ного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Продолжают перемешивание 30 минут и подкисляют реакционную массу 10%-ным раствором соляной кислоты до pH = 4-5. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,4 г (65%). Порошок красного цвета Т. пл. 209-210 °С. Rf= 0,12 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : CHCl<sub>3</sub> 1:7). LC-MS (APCI), m/z: 529,08 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 420 (4,27). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 3.90 (6H, с, OCH<sub>3</sub>), 7.42-8.08 (6H, м, Ar-H), 15.29 (2H, с, NH).

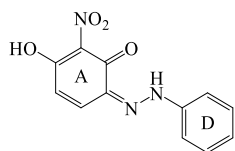
## Синтез 3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола 10а



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8а**, используя 0,089 г (0,645 ммоль) п-нитроанилина. Азокомпонент готовят полным растворением 0,1 г (0,645 ммоль) 2,6-дигидроксинитробензола в 8 мл дистиллированной воды с добавлением 10%-ного водного раствора NaOH. Полученный раствор охлаждают до 0-5°C и в течение 30 минут прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 7,5-8,5 с помощью 5%-ного водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до исчезновения

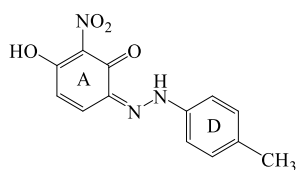
соли диазония в реакционной массе (проба с R-солью), подкисляют 10%-ным раствором HCl до pH = 1. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.175 г (89%). Порошок коричневого цвета Т. пл. 344 °С. Rf = 0,78 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 304,04 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 439 (4,53). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 6.14 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 6.94 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 7.57 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 8.24 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 15.91 (1H, с, NH).

### Синтез 3-фенилазо-2,6-дигидроксиинитробензола 10б



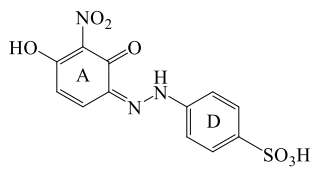
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9б**, используя 0,083 г (0,645 ммоль) гидрохлорида анилина. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **10а**. Выход 0.13 г (78%). Порошок коричневого цвета Т. пл. 154°C. Rf = 0,82 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 259,06 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 475(3,53). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 6.68 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.74 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.49-7.56 (3H, м, Ar-H кольцо D), 7.91 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 10.64 (1H, с, OH), 13.60 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(4-метилфенилазо)-2,6-дигидроксиинитробензола 10в



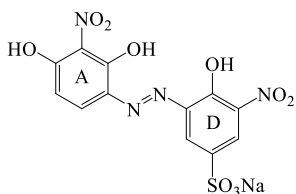
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9в**, используя 0,07 г (0,645 ммоль) п-толуидина, Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **10а**. Выход 0.17 г (96,6%). Порошок коричневого цвета Т. пл. 312 °С. Rf = 0,89 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 273,07 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 433 (4,05). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 2.27 (3H, с, CH<sub>3</sub>, кольцо D), 5.96 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 6.82 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 7.17 (2H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 7.24 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 10.52 (1H, с, OH), 13.49 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(4-сульфофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола 10г



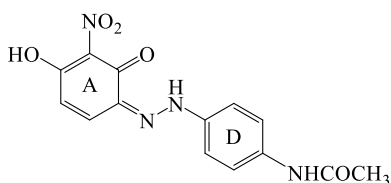
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8б**, используя 0,112 г (0,645 ммоль) сульфаниловой кислоты. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **10а**. Выделение соединения **10г** из реакционной массы проводят высаливанием NaCl. Выход 0.26 г (90 %). Порошок оранжевого цвета  $R_f = 0,40$  ( $C_2H_5OH : NH_4OH$  (25-% раствор)- $H_2O$  1:1:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 339,02  $[M]^+$ . УФ спектр ( $H_2O$ ),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 429 (4,15). ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 6.21 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.13 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.53 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 7.81 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D).

### Синтез 3-(2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола 10д



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **8д**, с использованием 0,151 г (0,645 ммоль) 3-амино-4-гидрокси-5-нитробензолсульфо кислоты и 0,1 г (0,645 ммоль) 2,6-дигидроксинитробензола. Выход 0.35 г (89%). Порошок красного цвета.  $R_f = 0,30$  (пропанол :  $NH_4OH$  (25%-ный раствор) 2:1). HRMS (ESI, TOF) найдено,  $m/z$ : 398.9888  $[M-H]^- \cdot C_{12}H_7N_4O_{10}S$ ; вычислено,  $m/z$ : 398.9888. УФ спектр ( $H_2O$ ),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 512 (4,17). ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 6.17 (1H, уш. с, Ar-H кольцо A), 7.07 (1H, уш. с, Ar-H кольцо A), 8.06 (2H, уш. с, Ar-H кольцо D).

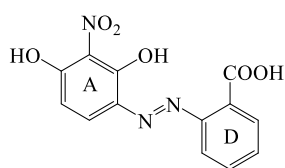
### Синтез 3-(4-N-ацетилофенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола 10е



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9е**, используя 0,097 г (0,645 ммоль) ацетил п-фенилендиамина. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **10а**. Выход 0.17 г (91%). Порошок серого цвета Т. пл. 227 °С.  $R_f = 0,74$  ( $C_6H_6 : C_2H_5OH$ , 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 316,08  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 444 (4,58). ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.05 (3H, с,  $NHCOCH_3$ ), 6.16 (1H, д,  $J = 12.0$ , Ar-H кольцо A), 7.08 (1H, д,  $J = 12.0$ , Ar-H кольцо A), 7.46 (2H,

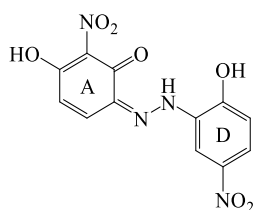
д,  $J = 12.0$ , Ar-H кольцо D), 7.64 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 10.02 (1H, с,  $\text{NHCOCH}_3$ ), 10.51 (1H, с, OH), 13.26 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(2-карбоксивенилазо)-2,6-дигидроксибензола 10ж



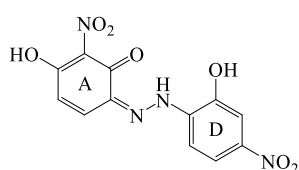
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9ж**, используя 0,089 г (0,645 ммоль) антрахиноновой кислоты. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **10а**. Выход 0.19 г (99 %). Порошок черного цвета Т. пл. 262 °С.  $R_f = 0,51$  (пропанол :  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%-ный раствор) 2:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 303,05  $[\text{M}]^+$ . УФ спектр ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 435 (4,52). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 5.97 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 6.82 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.04 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 7.52 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 7.89-7.91 (2H, м, Ar-H кольцо D), 13.42 (1H, уш.с, NH), 16.09 (1H, с, COOH).

### Синтез 3-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксибензола 10з



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **9з**, с использованием 0,1 г (0,645 ммоль) 4-нитро-2-аминофенола и 0,1 г (0,645 ммоль) 2,6-дигидроксибензола. Выход 0.20 г (99 %). Порошок красного цвета Т. пл. 302 °С.  $R_f = 0,75$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1:5). УФ спектр ( $\text{EtOH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$  ( $\lg \epsilon$ ): 437 (4,42). HRMS (ESI, TOF) найдено,  $m/z$ : 319.0320  $[\text{M-H}]^- \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_7$ ; вычислено,  $m/z$ : 319.0320. УФ-спектр ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 437 (4,42). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 6.00 (1H, д,  $J = 9.9$ , Ar-H кольцо A), 6.89 (1H, д,  $J = 9.9$ , Ar-H кольцо A), 7.04 (1H, д,  $J = 8.9$ , Ar-H кольцо D), 7.83 (1H, дд,  $J_1 = 8.9$ ,  $J_2 = 2.9$ , Ar-H кольцо D), 8.27 (1H, д,  $J = 2.9$ , Ar-H кольцо D), 11.68 (1H, уш. с, OH), 15.87 (1H, уш. с., NH).

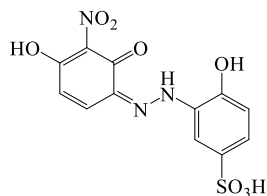
### Синтез 3-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-2,6-дигидроксибензола 10и



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10з**, получая 0.20 г (99 %) продукта в виде кристаллов коричневого цвета, Т.пл. 248 °С.  $R_f = 0,81$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1:5). LC-MS (APCI):  $m/z$  320  $[\text{M}]^+$ . УФ-спектр ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ):

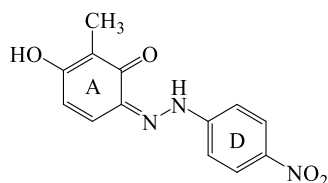
463 (4,57). HRMS (ESI, TOF) найдено,  $m/z$ : 319.0320  $[M-H]^-$ .  $C_{12}H_7N_4O_7$ ; вычислено,  $m/z$ : 319.0320. УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 462.56 (4.57). ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 6.04 (1H, д, J = 9.9, Ar-H кольцо A), 6.83 (1H, д, J = 9.9, Ar-H кольцо A), 7.63 (1H, д, J = 9.0, Ar-H кольцо D), 7.69 (1H, д, J = 2.5, Ar-H кольцо D), 7.81 (1H, дд,  $J_1 = 9.0$  Hz,  $J_2 = 2.5$ , Ar-H кольцо D), 11.01 (1H, уш. с, OH), 15.93 (1H, уш. с, NH).

### Синтез 3-(2-гидроксифенилазо)-2,6-дигидроксинитробензола 10н



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **8д**, с использованием 0,12 г (0,645 ммоль) 2-амино-4-сульфоанилина и 0,1 г (0,645 ммоль) 2,6-дигидроксинитробензола. Выход 0,37 г (97%). Порошок красного цвета Т. пл. 213–215 °С.  $R_f = 0,36$  (пропанол :  $NH_4OH$  (25%-ный раствор) 2:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 355,01  $[M]^+$ . УФ спектр ( $H_2O$ ),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 450 (4,22). ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 6.26 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 6.82 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.29 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 7.44 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 8.03 (1H, с, Ar-H кольцо D)

### Синтез 3-(4-нитрофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола 12а

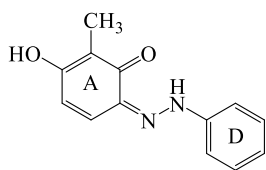


Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8а**, используя 0,11 г (0,805 ммоль) п-нитроанилина. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина в 5 мл дистиллированной воды и 0,2 мл (0,805 ммоль) 95%-ой серной кислоты. К полученному раствору прибавляют суспензию соли диазония при 10-15°C в течение 1 часа, поддерживая  $pH = 0-1$  с помощью 95%-ного раствора  $H_2SO_4$ . Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над  $CaCl_2$ . Выход 0,13 г (60%). Порошок коричневого цвета Т. пл. 225 °С.  $R_f = 0,82$  ( $C_6H_6/C_2H_5OH$  5:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 273,07  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 433 (4,49). ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.03 (3H, с,  $CH_3$ ), 6.64 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A),



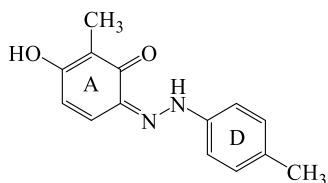
7.57 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 8.05 (2H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 8.35 (2H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 10.90 (1H, с, OH), 13.07 (1H, с, NH).

### Синтез 3-фенилазо-2,6-дигидрокситолуола **12б**



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) анилингидрохлорида. Азокомпоненту готовят растворением 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина в 5 мл дистиллированной воды, с помощью 10%-ного раствора гидроксида натрия поднимают pH до 9. Полученный раствор охлаждают до  $\leq 5^\circ\text{C}$  и в течение 20 минут прибавляют к нему раствор соли диазония, поддерживая pH в пределах 8-9 с помощью 10%-ного раствора NaOH. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до исчезновения соли диазония в реакционной массе (проба с R-солью), подкисляют 10%-ным раствором HCl до pH = 1. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,11 г (94%). Порошок оранжевого цвета Т. пл. 138 °С. Rf = 0,76 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 5:1). LC-MS (APCI), m/z: 228,09 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$ /нм (lg ε): 376 (4,05). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 2.03 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.62 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.85 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.46-7.55 (3H, м, Ar-H кольцо D), 7.85 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 10.56 (1H, с, OH), 13.26 (1H, с, NH).

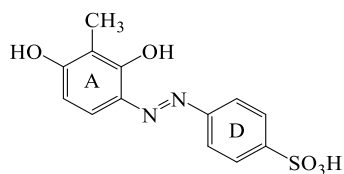
### Синтез 3-(4-метилфенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12в**



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9в**, используя 0,086 г (0,805 ммоль) п-толуидина. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **12а**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выход 0,13 г (68%). Порошок оранжевого цвета Т. пл. 187 °С. Rf = 0,79 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 5:1). LC-MS (APCI), m/z: 242,11 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$ /нм (lg ε): 340 (4,07). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 2.03 (3H, с, CH<sub>3</sub>, кольцо A), 2.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>, кольцо D), 6.60 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.35 (2H, д, J =

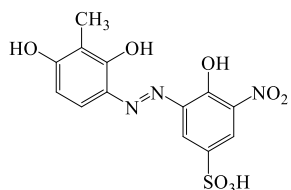
6.0, Ar-Н кольцо D), 7.54 (1H, д, J = 12.0, Ar-Н кольцо A), 7.75 (2H, д, J = 6.0, Ar-Н кольцо D), 10.48 (1H, с, OH), 13.26 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(4-сульфофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола 12г



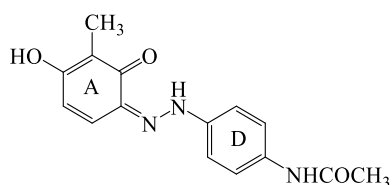
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8г**, используя 0,14 г (0,805 ммоль) сульфаниловой кислоты. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **12б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выделение соединения **12г** из реакционной массы проводят высаливанием NaCl. Выход 0,21 г (87%). Порошок коричневого цвета.  $R_f = 0,75$  (Silufol UV-254,  $C_3H_7OH/NH_4OH$  (25-% раствор) 2:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 308,05  $[M]^+$ . УФ спектр ( $H_2O$ ),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 414 (4,28). ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 1.76 (3H, с,  $CH_3$ ), 6.24 (1H, д, J = 6.0, Ar-Н кольцо A), 7.06 (1H, д, J = 12.0, Ar-Н кольцо A), 7.43 (2H, д, J = 12.0, Ar-Н кольцо D), 7.78 (2H, д, J = 6.0, Ar-Н кольцо D).

### Синтез 3-(2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола 12д



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **8д**, используя 0,19 г (0,805 ммоль) 3-амино-4-гидрокси-5-нитробензолсульфо кислоты. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **12б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выделение соединения **12д** из реакционной массы проводят высаливанием NaCl. Выход 0,29 г (97%). Порошок темно-коричневого цвета.  $R_f = 0,22$  (Silufol UV-254, пропанол -  $NH_4OH$  (25%-ный раствор) = 2:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 369,03  $[M]^+$ . УФ спектр ( $H_2O$ ),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 511 (4,34). ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 1.89 (3H, с,  $CH_3$ ), 6.34 (1H, д, J = 12.0, Ar-Н кольцо A), 7.05 (1H, д, J = 12.0, Ar-Н кольцо A), 7.96 (1H, с, Ar-Н кольцо D), 8.14 (1H, с, Ar-Н кольцо D).

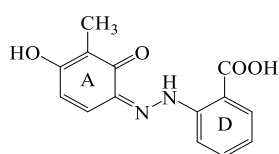
### Синтез 3-(4-N-ацетилофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола 12е



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9е**, используя 0,12 г (0,805 ммоль) ацетил п-фенилендиамина. Азосочетание проводят по

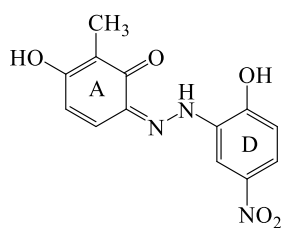
методике, описанной для синтеза азосоединения **12б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выход 0,16 г (70%). Порошок красного цвета. Т. пл. 251°C.  $R_f=0,78$  (Silufol UV-254,  $C_2H_5OH / C_6H_6$  5:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 285,11  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 393 (4,60). ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.03 (3H, с,  $CH_3$ ), 2.09 (3H, с,  $NHCOCH_3$ ), 6.59 (1H, д,  $J = 12.0$ , Ar-H кольцо A), 7.52 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.76 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 7.80 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 10.22 (1H, с,  $NHCOCH_3$ ), 10.44 (1H, с, OH), 13.19 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(2-карбоксофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12ж**



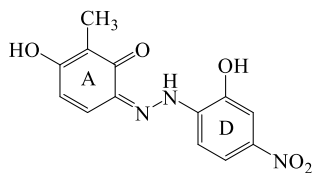
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9ж**, используя 0,11 г (0,805 ммоль) антралиновой кислоты. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **12б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выход 0,18 г (82%). Порошок красного цвета. Т. пл. 245°C.  $R_f=0,78$  (Silufol UV-254,  $C_2H_5OH / C_6H_6$  5:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 272,08  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 392 (4,55). ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.00 (3H, с,  $CH_3$ ), 6.64 (1H, д,  $J = 12.0$ , Ar-H кольцо A), 7.69 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.51 (2H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 7.89-7.95 (2H, м, Ar-H кольцо D), 10.72 (1H, с, OH), 13.42 (1H, с, NH), 14.08 (1H, с,  $COOH$ )

### Синтез 3-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12з**



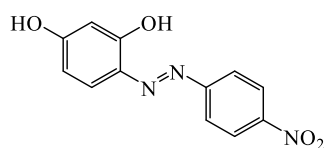
Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9з**, используя 0,12 г (0,805 ммоль) 4-нитро-2-аминофенола. Азосочетание проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **12б**, используя 0,1 г (0,805 ммоль) 2-метилрезорцина. Выход 0,88 г (76%). Порошок черного цвета. Т. пл. 300 °C.  $R_f=0,81$  (Silufol UV-254, этанол – бензол = 5:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 289,07  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 404 (4,49). ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 2.02 (3H, с,  $CH_3$ ), 6.63 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.23 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо A), 7.64 (1H, д,  $J = 6.09$ , Ar-H кольцо D), 8.17 (1H, д,  $J = 6.0$ , Ar-H кольцо D), 8.51 (1H, с, Ar-H кольцо D), 10.70 (1H, с, OH), 11.93 (1H, с, OH), 13.87 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-2,6-дигидрокситолуола **12и**



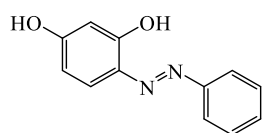
Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **12з**. Выход 0,88 г (76%). Порошок черного цвета. Т. пл. 300 °С.  $R_f = 0,81$  (Silufol UV-254, этанол – бензол = 5:1). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 289,07  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\lg \epsilon$ ): 404 (4,49). ЯМР  $^1H$  (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д, J/Гц): 1.99 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.65 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо A), 7.49 (1H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо A), 7.87 (2H, д, J = 2.5, Ar-H кольцо D), 7.79 (1H, с, Ar-H кольцо D), 10.90 (1H, с, OH), 11.36 (1H, с, OH), 14.64 (1H, с, NH).

### Синтез 4-(4-нитрофенилазо)-1,3-дигидроксибензол **13а**



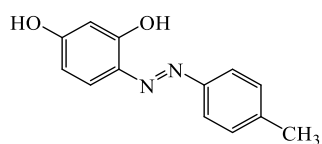
Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10а**, используя 0,14 г (1,29 ммоль) резорцина и 0,18 г (1,29 ммоль) п-нитроанилина. Выход 0,23 г (77%). Порошок красного цвета. Т. пл. 186 °С.  $R_f = 0,82$  (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 259,06  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\lg \epsilon$ ): 406(4,61), 433(4,57).

### Синтез 4-фенилазо-1,3-дигидроксибензол **13б**



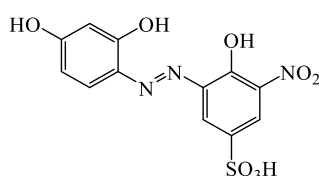
Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10б**, используя 0,14 г (1,29 ммоль) резорцина и 0,17 г (1,29 ммоль) анилингидрохлорида. Выход 0.07 г (24%). Порошок оранжевого цвета. Т. пл. 146 °С.  $R_f = 0,86$  (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 214,07  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\lg \epsilon$ ): 386 (3,90).

### Синтез 4-(4-метилфенилазо)-1,3-дигидроксибензол **13в**



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10в** используя 0,14 г (1,29 ммоль) резорцина и 0,14 г (1,29 ммоль) п-толуидина. Выход 0.26 г (90%). Порошок оранжевого цвета Т. пл. 141 °С.  $R_f = 0,88$  (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 228,09  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $\lg \epsilon$ ): 385 (3,84).

### Синтез 4-(2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо)-1,3-дигидроксибензол

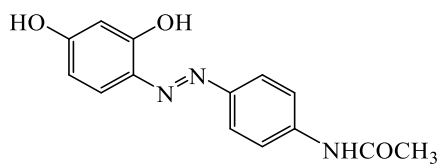


**13д**

Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10д**, используя 0,14 г (1,29 ммоль)

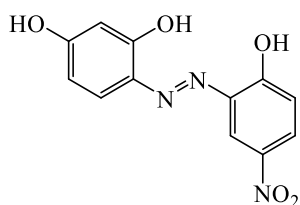
резорцина и 0,3 г (1,29 ммоль) 3-амино-4-гидроксибензолсульфокислоты. Выход 0,41 г (91%). Порошок черного цвета.  $R_f = 0,67$  ( $C_6H_6 : C_2H_5OH, 1:5$ ). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 355,01  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 519 (3,94).

#### Синтез 4-(4-N-ацетиламинофенилазо)-1,3-дигидроксибензол 13е



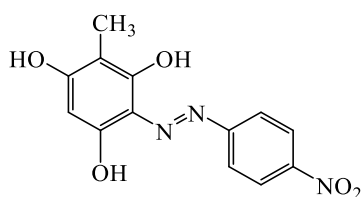
Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10е**, используя 0,1 г (0,645 ммоль) резорцина и 0,1 г (0,645 ммоль) ацетил-п-фенилендиамина. Выход 0,17 г (99%). Порошок черного цвета. Т. пл. 236 °С.  $R_f = 0,82$  ( $C_6H_6 : C_2H_5OH, 1:5$ ). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 271,09  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 393 (4,36).

#### Синтез 4-(2-гидрокси-5-нитрофенилазо)-1,3-дигидроксибензол 13з



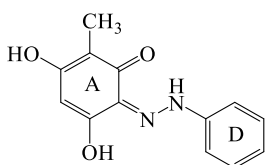
Синтез азосоединения проводят по методике, описанной для соединения **10а** используя 0,1 г (0,91 ммоль) резорцина и 0,14 г (0,91 ммоль) 4-нитро-2-аминофенола. Выход 0,19 г (77%). Порошок черного цвета. Т. пл. 256 °С.  $R_f = 0,82$  ( $C_6H_6 : C_2H_5OH, 1:5$ ). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 275,05  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 505 (4,37).

#### Синтез 3-(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 14а [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 0,2 г (95%). Порошок черного цвета. Т. пл. 225 °С.  $R_f = 0,58$  ( $C_6H_6 : C_2H_5OH, 1:5$ ). LC-MS (APCI),  $m/z$ : 289,07  $[M]^+$ . УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}/nm$  ( $lg \epsilon$ ): 442 (4,61).

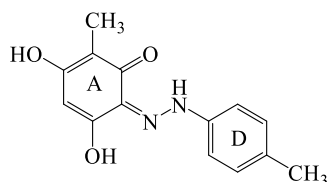
#### Синтез 3-фенилазо-2,4,6-тригидрокситолуола 14б



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения **9б**, используя 0,1 г (0,71 ммоль) анилингидрохлорида. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,71 ммоль) 2,4,6-тригидрокситолуола в 5 мл воды и 1 мл 27,5%-ного раствора HCl. Полученный раствор охлаждают до (-3) - (-5) °С и в течение 30 мин прибавляют к нему раствор 4-нитрофенилдиазоний хлорида, следя за тем, чтобы

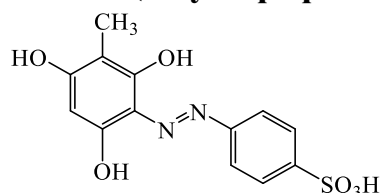
температура не поднималась выше 0°C. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до исчезновения соли диазония в реакционной массе (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0,15 (94%). Порошок оранжевого цвета. Т. пл. 138 °C. R<sub>f</sub>= 0,76 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 244,08 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 420 (3,89). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 1.91 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 6.02 (1H, с, Ar-H кольцо A), 7.39-7.51 (3H, м, Ar-H кольцо D), 7.93 (2H, д, J = 6.0, Ar-H кольцо D), 10.58 (1H, с, OH), 11.24 (1H, с, OH), 13.07 (1H, с, NH).

### Синтез 3-(4-метилфенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 14в



Диазотирование проводят по методике, описанной для синтеза азосоединения 9в, используя 0,1 г (0,71 ммоль) п-толуидина. Азокомпонент готовят растворением 0,1 г (0,71 ммоль) 2,4,6-тригидроксиинитробензола в 5 мл воды и 0,1 мл 27,5%-ой HCl. Полученный раствор охлаждают до ≤ 5°C и в течение 20 минут прибавляют к нему раствор соли диазония, Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре до исчезновения соли диазония в реакционной массе (проба с R-солью). Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта (16 мкм), промывают дистиллированной водой и высушивают в течение суток при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Выход 0.12 г (68%). Порошок красного цвета Т. пл. 187 °C. R<sub>f</sub>= 0,79 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 258,10 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 444 (4,39). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>, δ, м.д, J/Гц): 1.91 (3H, с, CH<sub>3</sub>, кольцо A), 2.37 (3H, с, CH<sub>3</sub>, кольцо D), 6.01 (1H, с, Ar-H кольцо A), 7.30 (2H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 7.84 (1H, д, J = 12.0, Ar-H кольцо D), 10.48 (1H, с, OH), 11.14 (1H, с, OH), 12.96 (1H, с, NH).

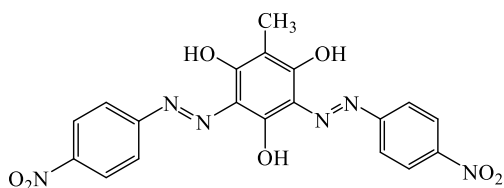
### 3-(4-сульфофенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 14г [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 0.22 г (90%). Порошок красно-коричневого цвета. R<sub>f</sub>= 0,83 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : NH<sub>4</sub>OH (25-%

раствор)-H<sub>2</sub>O 1:1:1). LC-MS (APCI), m/z: 324,04 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 418 (4,33).

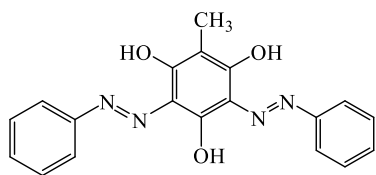
### 3,5-ди(4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 15а [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 0,16 г (21%). Порошок черного цвета. Т. пл. 200-205 °С. Rf= 0,46 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z:

438,09 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 455 (4,23).

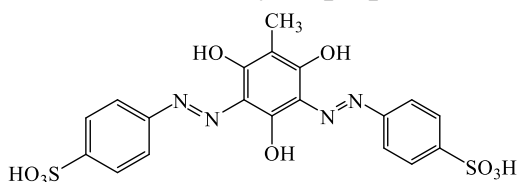
### 3,5-дифенилазо-2,4,6-тригидрокситолуола 15б [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 0,15 г (60%). Порошок красного цвета.

Т. пл. 240-242 °С. Rf = 0,25 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 348,12 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 433 (4,55).

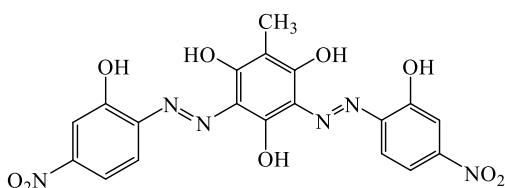
### 3,5-ди(4-сульфофенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 15г [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 0,38 г (96%).

Порошок коричневого цвета. Rf= 0,85 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : NH<sub>4</sub>OH (25-% раствор)-H<sub>2</sub>O 1:1:1). LC-MS (APCI), m/z: 508,04 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 466 (3,93).

### 3,5-ди (2-гидрокси-4-нитрофенилазо)-2,4,6-тригидрокситолуола 15и [17]



Синтез азосоединения проводят по методике, описанной в работе [17]. Выход 1,2 г (71%).

Порошок черного цвета. Т. пл. 213–215 °С. Rf= 0,58 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 1:5). LC-MS (APCI), m/z: 470,08 [M]<sup>+</sup>. УФ спектр (EtOH), λ<sub>max</sub>/нм (lg ε): 489 (4,42).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 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 OH и NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей. 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 OH и NO<sub>2</sub> группы в кольце диазосоставляющей. Наиболее сильно и в более узком интервале pH меняют цвет азосоединения на основе 2,6-дигидроксиинитробензола. Показано, что полученные текстильные и полимерно-плёночные pH-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 слаботоксичных соединений, что показывает перспективность их использования в технологиях колорирования текстильных материалов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынди́н А.И., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Очерки по истории химии синтетических красителей, содержащих гетероциклический фрагмент. Сообщение III. Гетарилсодержащие азокрасители // История и педагогика естествознания, 2013, № 4, с 20-27.
2. Ельцов А.В., Брень В.А., Герасименко Ю.Е. Органические фотохромы / В.А. Брень, Ю.Е. Герасименко. – Л.: Химия, 1982. – 286 с.
3. Желтов А.Я. Химия и технология органических красителей. Цветность соединений: учебное пособие для вузов / А.Я. Желтов, В.П. Перевалов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Юрайт, 2023. – 347 с.
4. Мельников Б.Н. Применение красителей: учебное пособие для вузов / Б.Н. Мельников, Т.Л. Щеглова, Г.И. Виноградова. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: БИНОМ, 2014. – 331 с.
5. Benkhaya S., Mrabet S., Ahmed El Harfi Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes // Heliyon, 2020, Vol. 6, № 1, e03271 [DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271]
6. Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Ручкина А.Г., Станкевич Г.С. Биологически активные синтетические органические красители // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. №1. С. 4–33.
7. A.-M. Abu, B. Marculescu, D. Vasilescu Synthesis and characterization of some polymers with applications in non-linear optics II. Copolymerization of styrene with some monomers containing azo-dyes // Eur Polym J. 1999. Vol. 35. № 12.p. 2203-2205 [DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00019-1]
8. Zhang L., Cole J.M., Waddell P.G., Low K.S., Liu X. Relating electron donor and carboxylic acid anchoring substitution effects in azo dyes to dye-sensitized solar cell performance // ACS Sustainable Chem Eng, 2013. Vol.11. №1 p. 1440-1452 [DOI: 10.1021/sc400183t]
9. Coelho P.J., Castro M.C.R., Fonseca A.M.C., Raposo M.M.M. Photoswitching in azo dyes bearing thienylpyrrole and benzothiazole heterocyclic systems // Dyes Pigments, 2012, Vol.92, № 1, p. 745-748 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.06.019]
10. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly [4'-[[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-4-nitroazobenzene // Macromolecules, 1992, Vol. 25, №8, p. 2268-2273 [DOI: 10.1021/ma00034a031]
11. Y. Do Kim, Cho J.H., Park C.R., Choi J.-H., Yoon C., Kim J.P. Synthesis, application and investigation of structure–thermal stability relationships of thermally stable water-soluble azo naphthalene dyes for LCD red color filters // Dyes Pigments, 2011, Vol. 89, №1, p. 1-8 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.07.008]

12. Патент РФ 2292329. Способ получения 2,4,6-тригидрокситолуола / С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, С.С. Воробьев; заявитель Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. – Заявлено 12.10.2005. – Оpubл. 27.01.2007
13. Щурова И.А., Сысолятин С.В., Малыхин В.В., Арбагозова А.А. Способ переработки 2,4,6-тринитротолуола: получение флороглуцина // Южно-сибирский научный вестник. 2019. Т.28. № 4. С.214-218 [DOI: 10.25699/SSSB.2019.28.463763]
14. Алафинов А.И., Кобраков К.И., Кузнецов Д.Н., Дмитриева М.Б. Синтез новых азопроизводных метилфлороглуцина – потенциальных красителей и пигментов для текстильных материалов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.33. №3. С.93-99. [ROI: jbc-01/13-33-3-93]
15. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh. Methylphloroglucinol as an available semiproduct for azo dye synthesis // Theor Found Chem Eng. 2007. Vol. 41, p. 671–674. [DOI: 10.1134/S0040579507050375]
16. Ushkarov V.I., Kobrakov K.I., Alafinov A.I., Stankevich G.S., Shevelev S.A., Shakhnes A.Kh. Methyl phloroglucinol-based dyes for chemical fibres // Fibre Chemistry. 2006. Vol. 38. № 3. p. 188-190 [DOI: 10.1007/s10692-006-0067-3]
17. Патент РФ №2415892. Способ получения моно- и дисазокрасителей на основе метилфлороглуцина / К.И. Кобраков, В.И. Ушкаров, А.И. Алафинов, Г.С. Станкевич, С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, К.Э. Разумеев, В.Л. Молоков – Заявлено 17.07.2008 - Заявитель ГОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина - Оpubл. 10.04.2011
18. Kobrakov K.I., Kurnetsov D.N., Ruchkina A.G., Sharpar N.M. Synthesis and properties of azo compounds based on nitroaniline derivatives of 2,4,6-trinitrotoluene and 1,3,5-trinitrobenzene // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54. № 5. p. 1052-1056 [DOI: 10.1134/S0040579520050139]
19. Berradi M., HsissouR., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., Abderrahim El Bachiri, Ahmed El Harfi Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs // Heliyon, 2019, Vol. 5, № 11, e02711 [DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711]
20. Benkhaya S., Harfi A. El, Classifications, properties and applications of textile dyes: a review // Appl. J. Environ. Eng. Sci. 2017, Vol. 3, 00000–3
21. Xiaoqiang Chen, Tuhin Pradhan, Fang Wang, Jong Seung Kim, Juyoung Yoon Fluorescent chemosensors based on spiroring-opening of xanthenes and related derivatives // Chemical Reviews. 2012, Vol. 112, №3, p. 1910-1956 [DOI: 10.1021/cr200201z]
22. Xiaohua Li, Xinghui Gao, Wen Shi, Huimin Ma Design strategies for water-soluble small molecular chromogenic and fluorogenic probes // Chemical Reviews. 2014, Vol.114, №1, p. 590-659 [DOI:10.1021/cr300508p]

23. Satapathy R., Wu Y.H., Lin H.C. Novel dithieno-benzo-imidazole-based  $\text{Pb}^{2+}$  sensors: substituent effects on sensitivity and reversibility // *Chem. Commun.* 2012, Vol. 48, p. 5668–5670 [DOI: 10.1039/C2CC31131C]
24. Donagh C.Mc, Burke C.S., MacCraith B.D. Optical Chemical Sensors // *Chemical Reviews.* 2008, Vol. 108, № 2, p. 400-422 [DOI: 10.1021/cr068102g]
25. Albu A.-M., Marculescu B., Vasilescu D. Synthesis and characterization of some polymers with applications in non-linear optics II. Copolymerization of styrene with some monomers containing azo-dyes // *European Polymer Journal*, 1999, Vol. 35, № 12, p. 2203–2205 [DOI:10.1016/s0014-3057(99)00019-1]
26. Zhang, L., Cole, J. M., Waddell, P. G., Low, K. S., & Liu, X. Relating Electron Donor and Carboxylic Acid Anchoring Substitution Effects in Azo Dyes to Dye-Sensitized Solar Cell Performance // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, Vol.1, №11, p. 1440–1452 [DOI:10.1021/sc400183t]
27. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene] // *Macromolecules*, 1992, Vol. 25, №8, p. 2268–2273. [DOI:10.1021/ma00034a031]
28. Kim Y.D., Cho J.H., Park C.R., Choi J.-H., Yoon C., Kim J.P. Synthesis, application and investigation of structure–thermal stability relationships of thermally stable water-soluble azo naphthalene dyes for LCD red color filters // *Dyes and Pigments.* 2011, Vol.89, №1, p. 1–8 [DOI:10.1016/j.dyepig.2010.07.008]
29. Kibrom Mezgebe, Endale Mulugeta Synthesis and pharmacological activities of azo dye derivatives incorporating heterocyclic scaffolds // *RSC Advances*, 2022, Vol.12, №40, p. 25932–25946 [DOI:10.1039/d2ra04934a]
30. Fukuraha G., Analytical supramolecular chemistry: colorimetric and fluorimetric chemosensors // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 2020, Vol. 42, 100340 [DOI:10.1016/j.jphotochemrev.2020.100340]
31. Anslyn E.V., Wang B. *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications.* Hoboken: Wiley, 2011. - 515 p.
32. Chiranjit Pati, Chattopadhyay A.P., Kumaresh Ghosh Diamino malenonitrile-linked naphthalimide in selective sensing of  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  under different experimental conditions // *Supramol. Chem.* 2020. Vol.32. p. 403-413 [DOI: 10.1080/10610278.2020.1749628]
33. Goswami S., Chakraborty S., Paul S., Halder S., Maity A. A simple quinoxaline-based highly sensitive colorimetric and ratiometric sensor, selective for nickel and effective in very high dilution // *Tetrahedron Letters.* 2013. Vol.54. p. 5075– 5077 [DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.07.051]
34. Amendola V., Gomez D., E.; Fabbrizzi, L., Licchelli, M. What Anions Do to N–H-Containing Receptors // *Accounts of Chemical Research.* 2006. Vol.39. p.343-353.

35. Hijji Y.M., Barare B., Kennedy A.P., Butcher R. Synthesis and photophysical characterization of a Schiff base as anion sensor // *Sensor Actuators B: Chemical*. 2009. Vol.136. p. 297–302 [DOI: 10.1016/j.snb.2008.11.045]
36. Rios M., Bravo N., Sanchez Cristian-Camilo, Portila J. Chemosensors based on N-heterocyclic dyes: advances in sensing highly toxic ions such as CN<sup>-</sup> and Hg<sup>2+</sup> // *Royal Society of Chemistry*. 2021, Vol.11. P.34206-34234. [DOI:10.1039/D1RA06567J]
37. Sareen D., Kaur P., Singh K. Strategies in detection of metal ions using dyes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2014. Vol.265. p. 125-154 [DOI:10.1016/j.ccr.2014.01.015]
38. Kaur B., Kaur N., Kumar S. Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016 // *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol.358. p.13-69 [DOI:10.1016/j.ccr.2017.12.002]
39. Patil N.S., Dhake R.B., Ahamed M.I., Fegade U.A Mini review on organic chemosensors for cation recognition (2013-19) // *Journal of Fluorescence*. 2020. Vol.30. p. 1295-1330 [DOI:10.1007/s10895-020-02554-7 10]
40. Udhayakumari D. Detection of toxic fluoride ion via chromogenic and flu-origenic sensing. A comprehensive review of the year 2015–2019 // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 228. p. 117817 [DOI:10.1016/j.saa.2019.117817 11]
41. Muhammad M., Khan S., Aaliya S.S., Gul Z., Al-Saidi H. M., Kamran A.W., Alhumaydhi F. A.. Recent advances in colorimetric and fluorescent chemosensors based on thiourea derivatives for metallic cations: A review // *Dyes and Pigments*. 2022. Vol. 205. p. 110477. [DOI:10.1016/j.dyepig.2022.110477]
42. Fang Y., Dehaen W. Small-molecule-based fluorescent probes for f-block metal ions: A new frontier in chemosensors // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 427. p. 213524 [DOI:10.1016/j.ccr.2020.213524]
43. McNaughton D. A., Fares M., Picci G., Gale P. A., Caltagirone C. Advances in fluorescent and colorimetric sensors for anionic species // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 427. p. 213573 [DOI:10.1016/j.ccr.2020.213573].
44. Malik L. A., Bashir A., Qureshi A., Pandith A. H. Detection and removal of heavy metal ions: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2019. Vol. 17. p. 1495-1521. [DOI: 10.1007/s10311-019-00891-z]
45. Kumar S., Kaur N. Nature of 1-(2-aminoethylamino)-anthracene-9, 10-diones-Cu (II) interactions responsible for striking colour changes // *Supramolecular Chemistry*. 2006. Vol. 18. №. 2. p. 137-140 [DOI: 10.1080/10610270600564686]
46. Carvalho C. M. L., Chew E.-H., Hashemy S. I., Lu J., Holmgren A. Inhibition of the human thioredoxin system: a molecular mechanism of mercury toxicity // *Journal of Biological Chemistry*. 2008. Vol. 283. №. 18. p. 11913-11923 [DOI:10.1074/jbc.M710133200]

47. Zhang T., Kim B., Levard C., Reinsch B. C., Lowry G. V., Deshusses M. A., Hsu-Kim H. Methylation of mercury by bacteria exposed to dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides // *Environmental science & technology*. 2012. Vol. 46. №. 13. P. 6950-6958 [DOI: 10.1021/es203181m]
48. Clarkson T. W., Magos L., Myers G. J. The toxicology of mercury—current exposures and clinical manifestations // *New England Journal of Medicine*. 2003. Vol. 349. №. 18. p. 1731-1737 [DOI:10.1056/NEJMra022471]
49. Choudhury N., Saha B., De P. Recent progress in polymer-based optical chemosensors for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  Ions: A comprehensive review // *European Polymer Journal*. 2021. Vol. 145. p. 110233 [DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.110233]
50. Kollur S.P., Shivamallu C., Prasad S. K., Veerapur R., Patil S. S., Cull C. A., Coetzee J. F., Amachawadi R. G. Recent Advances on the Development of Chemosensors for the Detection of Mercury Toxicity: A Review // *Separations*. 2021. Vol. 8. №. 10. p. 192. [DOI:10.3390/separations8100192]
51. Tripathy M., Subuddhi U., Patel S. An Azo Dye Based D- $\pi$ -A Chromogenic Probe for Selective Naked-Eye Detection of  $\text{Hg}^{2+}$  Ion: Application in Logic Gate Operation // *ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5. №.16. p. 4803-4815 [DOI:10.1002/slct.202000659]
52. Cheng Y., Zhang M., Yang H., Li F., Yi T., Huang C. Azo dyes based on 8-hydroxyquinoline benzoates: Synthesis and application as colorimetric  $\text{Hg}^{2+}$ -selective chemosensors // *Dyes and Pigments*. 2008. Vol. 76. №. 3. p. 775-783 [DOI:10.1016/j.dyepig.2007.01.022]
53. Hosseinjani-Pirdehi H., Mahmoodi N.O., Pasandideh Nadamani M., Taheri A. Novel synthesized azo-benzylidene-thiourea as dual naked-eye chemosensor for selective detection of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{CN}^-$  ions // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020. Vol. 391. p. 112365 [DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112365]
54. Gholami M. D., Sonar P. M., Manzhos S., Ayoko G. A., Kiriakous E. L. I. Dual chemosensor for the rapid detection of mercury (II) pollution and biothiols // *Analyst*. 2019. Vol. 144. №. 16. p. 4908-4916 [DOI: 10.1039/C9AN01055F]
55. Kaur P., Sareen D. The synthesis and development of a dual-analyte color-imetric sensor: Simultaneous estimation of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  // *Dyes and Pigments*. 2011. Vol. 88. №. 3. p. 296-300 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.07.012]
56. Dhaka G., Jindal G., Kaur R., Rana S., Gupta A., Kaur N. Multianalyte azo dye as an on-site assay kit for colorimetric detection of  $\text{Hg}^{2+}$  ions and electrochemical sensing of  $\text{Zn}^{2+}$  ions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 229. p. 117869 [DOI: 10.1016/j.saa.2019.117869]
57. Andrews G. K. Cellular zinc sensors: MTF-1 regulation of gene expression // *BioMetals*. 2001. Vol. 14. p. 223–237 [DOI: 10.1023/a:1012932712483]
58. Nunes M.C., dos Santos Carlos F., Fuganti O., Galindo D.D.M., De Boni L., Abate G., Nunes F.S. Turn-on fluorescence study of a highly selective acridine-based

- chemosensor for  $Zn^{2+}$  in aqueous solutions // *Inorganica Chimica Acta*. 2020. Vol. 499. p. 119191 [DOI: 10.1016/j.ica.2019.119191]
59. Narayanaswamy N., Maity D., Govindaraju T. Reversible fluorescence sensing of  $Zn^{2+}$  based on pyridine-constrained bis (triazole-linked hydroxyquinoline) sensor // *Supramolecular Chemistry*. 2011. Vol. 23. №. 10. p. 703-709 [DOI: 10.1080/10610278.2011.611245]
60. Wang J., Pantopoulos K. Regulation of cellular iron metabolism // *Bio-chemical Journal*. 2011. Vol. 434. №. 3. p. 365-381 [DOI: 10.1042/bj20101825]
61. Boal A. K., Rosenzweig A. C. Structural biology of copper trafficking // *Chemical reviews*. 2009. Vol. 109. №. 10. p. 4760-4779 [DOI: 10.1021/cr900104z]
62. Annie Ho J., Chang H. C., Su W. T. DOPA-mediated reduction allows the facile synthesis of fluorescent gold nanoclusters for use as sensing probes for ferric ions // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84. №. 7. p. 3246-3253 [DOI: 10.1021/ac203362g]
63. Zecca L., Youdim M. B. H., Riederer P., Connor J. R., Crichton R. R. Iron, brain ageing and neurodegenerative disorders // *Nature Reviews Neuroscience*. 2004. Vol. 5. №. 11. p. 863-873 [DOI: 10.1038/nrn1537]
64. Kang Y. J. Copper and homocysteine in cardiovascular diseases // *Pharmacology & therapeutics*. 2011. Vol. 129. №. 3. p. 321-331 [DOI: 10.1016/j.pharmthera.2010.11.004]
65. Gaggelli E., Kozlowski H., Valensin D., Valensin G. Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis) // *Chemical reviews*. 2006. Vol. 106. №. 6. p. 1995-2044 [DOI:10.1021/cr040410w]
66. Han Q., Wang C., Li Z. Z., Wu J., Liu P., Mo F., Fu Y. Multifunctional zinc oxide promotes electrochemiluminescence of porphyrin aggregates for ultrasensitive detection of copper ion // *Analytical chemistry*. 2020. Vol. 92. №. 4. p. 3324-3331 [DOI: 10.1021/acs.analchem.9b05262]
67. Zhang X., Wang Y., Wang S., Chen Q., Tu Y., Yang X., Wang Y. Discovery of a novel multifunctional carbazole–aminoquinoline dimer for Alzheimer's disease: copper selective chelation, anti-amyloid aggregation, and neuroprotection // *Medicinal Chemistry Research*. 2018. Vol. 27. p. 777-784 [DOI: 10.1007/s00044-017-2101-9]
68. Gaetke L. M., Chow-Johnson H. S., Chow C. K. Copper: toxicological relevance and mechanisms // *Archives of toxicology*. 2014. Vol. 88. p. 1929-1938
69. Patil A., Salunke-Gawali S. Overview of the chemosensor ligands used for selective detection of anions and metal ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) // *Inorganica Chimica Acta*. 2018. Vol. 482. p. 99-112 [DOI:10.1016/j.ica.2018.05.026]
70. Choe D., So H., Park S., Lee H., Chae J.B., Kim J., Kim Ki-Tae., Kim C. An Indole-Based Fluorescent Chemosensor for Detecting  $Zn^{2+}$  in Aqueous Media and Zebrafish // *Sensors*. 2021. Vol. 21. №. 16. p. 5591 [DOI:10.3390/s21165591]

71. Jang H. J., Chae J. B., Jung J. M., So H., Kim C. Colorimetric detection of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  by a multifunctional chemosensor in aqueous solution // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2019. Vol. 40. №. 7. p. 650-657 [DOI:10.1002/bkcs.11746]
72. Joo D. H., Mok J. S., Bae G. H., Oh S. E., Kang J. H., Kim C. Colorimetric Detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and Fluorescent Detection of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{S}^{2-}$  by a Multifunctional Chemosensor // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. №. 30. p. 8399-8407 [DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01115]
73. Zhang J. F., Zhou Y., Yoon J., Kim Y., Kim S. J., Kim J. S. Naphthalimide modified rhodamine derivative: ratiometric and selective fluorescent sensor for  $\text{Cu}^{2+}$  based on two different approaches // *Organic letters*. 2010. Vol. 12. №. 17. p. 3852-3855 [DOI: 10.1021/ol101535s]
74. Mariyappan M., Malini N., Sivamani J., Sivaraman G., Harikrishnan M., Murugesan S., Siva A. Turn-on fluorescence chemosensor for  $\text{Zn}^{2+}$  ion using salicylate based azo derivatives and their application in cell-bioimaging // *Journal of Fluorescence*. 2019. Vol. 29. p. 737-749 [DOI:10.1007/s10895-019-02382-4]
75. Akram D., Elhaty I. A., AlNeyadi S. S. Synthesis and antibacterial activity of rhodanine-based azo dyes and their use as spectrophotometric chemosensor for  $\text{Fe}^{3+}$  ions // *Chemosensors*. 2020. Vol. 8. №. 1. p. 16 [DOI:10.3390/chemosensors8010016]
76. Akram D., Elhaty I. A., AlNeyadi S. S. Synthesis and spectroscopic characterization of rhodanine azo dyes as selective chemosensors for detection of iron (III) // *Chemical Data Collections*. 2020. Vol. 28. p. 100456. [DOI:10.1016@j.cdc.2020.100456]
77. Ren H., Li F., Yu S., Wu P. The detection of multiple analytes by using visual colorimetric and fluorometric multimodal chemosensor based on the azo dye // *Heliyon*. 2022. Vol. 8. №. 8. p. 10216 [DOI:10.1016/j.heliyon.2022.e10216]
78. Sağırılı A., Bozkurt E. Rhodamine-based arylpropenone azo dyes as dual chemosensor for  $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  detection // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020. Vol. 403. p. 112836 [DOI:10.1016/j.jphotochem.2020.112836]
79. Aysha T. S., Mohamed M. B. I., El-Sedik M. S., Youssef Y. A. Multi-functional colorimetric chemosensor for naked eye recognition of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  using new hybrid azo-pyrazole/pyrrolinone ester hydrazone dye // *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 196. p. 109795 [DOI:10.1016/j.dyepig.2021.109795]
80. Bartwal G., Aggarwal K., Khurana J. M. An ampyrone based azo dye as pH-responsive and chemo-reversible colorimetric fluorescent probe for  $\text{Al}^{3+}$  in semi-aqueous medium: implication towards logic gate analysis // *New Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 42. №. 3. p. 2224-2231 [DOI:10.1039/C7NJ04194B]
81. Bartwal G., Aggarwal K., Khurana J. M. Quinoline-ampyrone functional-ized azo dyes as colorimetric and fluorescent enhancement probes for selective aluminum and cobalt ion detection in semi-aqueous media // *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology A: Chemistry. 2020. Vol. 394. p. 112492 [DOI:10.1016/j.jphotochem.2020.112492]
82. Kshtriya V., Koshti B., Gour N. A new azo dye based sensor for selective and sensitive detection of Cu (II), Sn (II), and Al (III) ions// Biological and Medicinal Chemistry. 2021 [DOI:10.26434/chemrxiv.13708249.v1]
83. Georgieva S. et al. Complex Activity and Sensor Potential toward Metal Ions in Environmental Water Samples of N-Phthalimide Azo-Azomethine Dyes // Molecules. 2021. Vol. 26. №. 19. p. 5885 [DOI:10.3390/molecules26195885]
84. Shaghghi Z. Spectroscopic properties of some new azo–azomethine lig-ands in the presence of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> and their anti-oxidant activity // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. Vol. 131. p. 67-71 [DOI:10.1016/j.saa.2014.04.026]
85. Mohammed G. I., El-Ghamry H. A., Saber A. L. Rapid, sensitive, and se-lective copper (II) determination using sensitive chromogenic azo dye based on sulfon-amide // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. Vol. 247. p. 119103 [DOI:10.1016/j.saa.2020.119103]
86. Mohammadi A., Ghasemi Z. A simple pyrimidine based colorimetric and fluorescent chemosensor for sequential detection of copper (II) and cyanide ions and its application in real samples // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. Vol. 228. p. 117730 [DOI:10.1016/j.saa.2019.117730]
87. Galinski B., Chojnacki J., Wagner-Wysiecka E. Simple colorimetric copper (II) sensor–Spectral characterization and possible applications // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. Vol. 293. p. 122472 [DOI:10.1016/j.saa.2023.122472]
88. Park S. M., Saini S., Park J. E., Singh N., Jang D. O. A benzothiazole-based receptor for colorimetric detection of Cu<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup> ions in aqueous media // Tetrahedron Letters. 2021. Vol. 73. p. 153115 [DOI:10.1016/j.tetlet.2021.153115]
89. Ngororabanga J. M. V., Dembaremba T. O., Mama N., Tshentu Z. R. Azo-hydrazone tautomerism in a simple coumarin azo dye and its contribution to the naked-eye detection of Cu<sup>2+</sup> and other potential applications // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. Vol. 289. p. 122202 [DOI:122202 10.1016/j.saa.2022.122202]
90. Dhaka G., Kaur N., Singh J. A facile ratiometric and colorimetric azo-dye possessing chemosensor for Ni<sup>2+</sup> and AcO<sup>-</sup> detection // Supramolecular Chemistry. 2015. Vol. 27. №. 10. p. 654-660 [DOI:10.1080/10610278.2015.1068314]
91. Gharami S., Sarkar D., Ghosh P., Acharyya S., Aich K., Murmu N., Mon-dal T. K. A coumarin based azo-phenol ligand as efficient fluorescent “OFF-ON-OFF” chemosensor for sequential detection of Mg<sup>2+</sup> and F<sup>-</sup>: Application in live cell imaging



- and as molecular logic gate // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Vol. 253. p. 317-325 [DOI:10.1016/j.snb.2017.06.148]
92. Wu X., Mao Y., Wang D., Huang Q., Yin Q., Zheng M., Hu Q., Wang H. Designing a colorimetric sensor containing nitrogen and oxygen atoms for uranyl ions identification: Chromatic mechanism, binding feature and on-site application // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2020. Vol. 307. p. 127681 [DOI:10.1016/j.snb.2020.127681]
93. Gale P. A. Structural and molecular recognition studies with acyclic anion receptors // *Accounts of chemical research*. 2006. Vol. 39. №. 7. p. 465-475 [DOI: 10.1021/ar040237q]
94. Kang S. O., Begum R. A., Bowman-James K. Amide-based ligands for an-ion coordination // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. Vol. 45. №. 47. p. 7882-7894 [DOI: 10.1002/anie.200602006]
95. Katayev E. A., Ustynyuk Y. A., Sessler J. L. Receptors for tetrahedral oxy-anions // *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. Vol. 250. №. 23-24. P. 3004-3037 [DOI:10.1016/j.ccr.2006.04.013]
96. Wallace K. J., Fagbemi R. I., Folmer-Anderson F. J., Morey J., Lynth V. M., Anslyn E. V. Detection of chemical warfare simulants by phosphorylation of a coumarin oximate // *Chemical communications*. 2006. №. 37. p. 3886-3888 [DOI: 10.1039/B609861D]
97. Dale T. J., Rebek J. Fluorescent sensors for organophosphorus nerve agent mimics // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. Vol. 128. №. 14. p. 4500-4501 [DOI: 10.1021/ja057449i]
98. Boening D. W., Chew C. M. A critical review: general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1999. Vol. 109. p. 67-79 [DOI: 10.1023/A:1005005117439]
99. Kulig K. W. Cyanide Toxicity (US Department of Health and Human Services: Atlanta). – 1991.
100. Baskin, S. L.; Brewer, T. G. Cyanide Poisoning. In *Medical Aspects of Chemical and Biological Warfare*; Sidell, F. R., Takafuji, E. T., Franz, D. R., Eds.; TMM Publications: Washington, DC, 1997, pp 271–286
101. Baird, C.; Cann, M. *Environmental Chemistry*; Freeman: New York, 2005
102. Mukherjee I., Singh U. K., Patra P. K. Exploring a multi-exposure-pathway approach to assess human health risk associated with groundwater fluoride exposure in the semi-arid region of east India // *Chemosphere*. 2019. Vol. 233. p. 164-173 [DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.278]
103. Tummachote J., Punyain W., Thanomsak S., Sirikuljajorn A., Tomapatan-aget B. Colorimetric N-butyl-3, 6-diamidecarbazole-based chemosensors for detection of

- fluoride and cyanide anions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. Vol. 214. p. 384-392 [DOI: 10.1016/j.saa.2019.02.081]
104. Udhayakumari D. Detection of toxic fluoride ion via chromogenic and flu-origenic sensing. A comprehensive review of the year 2015–2019 // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 228. p. 117817 [DOI:10.1016/j.saa.2019.117817]
105. Singh A., Gowda R. G., Trivedi D. R. Substituent effect on colorimetric detection of biologically and environmentally relevant anions: Insight in real-life applications // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. Vol. 219. p. 517-529 [DOI: 10.1016/j.saa.2019.04.087]
106. Madhusudhana Reddy P., Hsieh S.-R., Chen J.-K., Chang C.-J., Kang J.-Y., Chen C.-H. Robust, sensitive and facile method for detection of  $F^-$ ,  $CN^-$  and  $Ac^-$  anions // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. Vol. 186. p. 8-16 [DOI:10.1016/j.saa.2017.06.004]
107. Kong L., Peng X., Hu X., Chen J., Xia Z. UV-light-induced aggregation of arsenic and metal sulfide particles in acidic wastewater: The role of free radicals // *Environmental science & technology*. 2018. Vol. 52. №. 18. p. 10719-10727 [DOI: 10.1021/acs.est.8b03265]
108. Singh S., Mitra K., Shukla A., Singh R., Gundampati R.K., Misa N., Maiti P., Rav B. Brominated graphene as mimetic peroxidase for sulfide ion recognition // *Analytical chemistry*. 2017. Vol. 89. №. 1. p. 783-791 [DOI: 10.1021/acs.analchem.6b03535]
109. Purbia R., Paria S. Green synthesis of single-crystalline akaganeite nano-rods for peroxidase mimic colorimetric sensing of ultralow-level vitamin B1 and sulfide ions // *ACS Applied Nano Materials*. 2018. Vol. 1. №. 3. p. 1236-1246 [DOI: 10.1021/acsnm.7b00390]
110. Yun J. Y. Jo T.G., Han J., Jang H.J., Lim M.H., Kim C. A highly sensitive and selective fluorescent chemosensor for the sequential recognition of  $Zn^{2+}$  and  $S^{2-}$  in living cells and aqueous media // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 255. p. 3108-3116 [DOI: 10.1016/j.snb.2017.09.136]
111. Sharma P., Singh P. A perylene diimide-based near-IR ratiometric sensor for detection of  $Cu^{2+}$  ions: ensemble for discrimination of  $CN^-$  and  $S^{2-}$  ions // *Analytical Methods*. 2020. Vol. 12. №. 6. p. 758-767 [DOI: 10.1039/C9AY02726B]
112. Wenzel M., Hiscock J. R., Gale P. A. Anion receptor chemistry: highlights from 2010 // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41. №. 1. p. 480-520 [DOI:10.1039/C1CS15257B]
113. Singh A., Sahoo S. K., Trivedi D. R. Colorimetric anion sensors based on positional effect of nitro group for recognition of biologically relevant anions in organic and aqueous medium, insight real-life application and DFT studies // *Spectrochimica Acta*

- Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 188. p. 596-610 [DOI: 10.1016/j.saa.2017.07.051]
114. Sarkar A., Bhattacharyya S., Mukherjee A. Colorimetric detection of fluo-ride ions by anthraimidazoledione based sensors in the presence of Cu (II) ions // Dalton Transactions. 2016. Vol. 45. №. 3. p. 1166-1175 [DOI: 10.1039/C5DT03209A]
115. Bhat M. P., Vinayak S., Yu J., Jung H., Kurkuri M. Colorimetric receptors for the detection of biologically important anions and their application in designing molecular logic gate // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. №. 42. p. 13135-13143 [DOI:10.1002/slct.202003147]
116. Singh A., Mohan M., Trivedi D. R. Design and synthesis new colorimetric receptors for naked-eye detection of biologically important fluoride and acetate anions in organic and arsenite in aqueous medium based on ICT mechanism: DFT study and test strip application // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. Vol. 225. p. 117522 [DOI:10.1016/j.saa.2019.117522]
117. Dos Santos C. H., Uchiyama N. M., Bagatin I. A. Selective azo dye-based colorimetric chemosensor for F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. Vol. 210. p. 355-361 [DOI:10.1016/j.saa.2018.11.057]
118. Manna A. K., Mondal J., Chandra R., Rout K., Patra G. K. A fluorescent colorimetric azo dye based chemosensor for detection of S<sup>2-</sup> in perfect aqueous solution and its application in real sample analysis and building a molecular logic gate // Analytical Methods. 2018. Vol. 10. №. 20. p. 2317-2326 [DOI:10.1039/C8AY00470F]
119. Arslan, O., Aydiner B., Yalcin E., Babur B., Seferoglu N., Seferoglu, Z. 8-Hydroxyquinoline based push-pull azo dye: Novel colorimetric chemosensor for anion detection // Journal of Molecular Structure. 2017. Vol. 1149. p. 499-509 [DOI:10.1016/j.molstruc.2017.08.001]
120. Zabihi F. S., Mohammadi A. Synthesis and application of a new chemosensor based on the thiazolylazo-quinazolinone hybrid for detection of F<sup>-</sup> and S<sup>2-</sup> in aqueous solutions // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. Vol. 238. p. 118439 [DOI:10.1016/j.saa.2020.118439]
121. Kamali S., Orojloo M., Amani S. Design and synthesis of a novel chemosensor for simultaneous detection of CN<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> anions and Fe<sup>2+</sup> cation in an organic-aqueous environment: An experimental and Density Functional Theory studies // Journal of Molecular Structure. 2021. Vol. 1243. P. 130708 [DOI:10.1016/j.molstruc.2021.130708]
122. Radchatawedchakoon W., Sangsuwan W., Kruanetr S., Sakee U. Synthesis and evaluation of simple naked-eye colorimetric chemosensors for anions based on azo

- dye-thiosemicarbazones // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. Vol. 121. p. 306-312 [DOI:10.1016/j.saa.2013.10.086]
123. Yang X., Zhu F., Li Y., Yan M., Cui Y., Sun G. Three indole derived azo-azomethine dyes as effective chemosensors for F<sup>-</sup> ion and trace water detection // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2020. Vol. 93. №. 7. p. 870-879 [DOI:10.1246/bcsj.20200003]
124. Ka ur N., Dhaka G., Singh J. Simple naked-eye ratiometric and colorimetric receptor for anions based on azo dye featuring with benzimidazole unit // *Tetrahedron Letters*. 2015. Vol. 56. №. 9. p. 1162-1165 [DOI:10.1016/j.tetlet.2015.01.128]
125. Chatterjee C., Sethi S., Mukherjee V., Sahu P. K., Behera N. Triazole de-rived azo-azomethine dye as a new colorimetric anion chemosensor // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. Vol. 226. p. 117566. [DOI:10.1016/j.saa.2019.117566]
126. Orojloo M., Arabahmadi R., Naderi F., Parchegani F., Solimannejad M., Zolgharnein P., Amani S. Masoumeh Orojloo, Raziye Arabahmadi, Fatemeh Naderi, Fatemeh Parchegani, Mohammad Solimannejad. A novel receptor for detection of Zn<sup>2+</sup> metal ion and F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> anions in aqueous media: a DFT study // *Chem. Pap.* 2018. Vol. 72. p. 719-729 [DOI:10.1007/s11696-017-0312-7]
127. Isaad J., Perwuelz A. New color chemosensors for cyanide based on water soluble azo dyes // *Tetrahedron Letters*. – 2010. Vol. 51. №. 44. P. 5810-5814 [DOI:10.1016/j.tetlet.2010.08.098]
128. Tsui Y. K., Devaraj S., Yen Y. P. Azo dyes featuring with nitrobenzoxadi-azole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. Vol. 161. №. 1. p. 510-519 [DOI:10.1016/j.snb.2011.10.069]
129. DiCesare N., Lakowicz J. R. New color chemosensors for monosaccharides based on Azo dyes // *Organic Letters*. 2001. Vol. 3. №. 24. p. 3891-3893 [DOI:10.1021/ol016813p]
130. Tavallali H. A novel and simple naphthol azo dye chemosensor as a naked eye detection tool for highly selective, sensitive and accurate determination of thiourea in tap water, juices and fruit skins // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. Vol. 289. p. 122194 [DOI:10.1016/j.saa.2022.122194]
131. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators // *Chem. Rev.* 1994, Vol. 94, №8, p. 2319–2358. [DOI:10.1021/cr00032a005]
132. Lantzke I.R., Irish D.E., Gough T.E. Spectroscopic Measurements. In *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*; Springer: Boston, MA, USA, 1973; pp. 405–523. ISBN 9781468419610
133. Bayliss N.S., McRae E.G. Solvent Effects in Organic Spectra: Dipole Forces and the Franck–Condon Principle // *J. Phys. Chem.* 1954, Vol. 58, p.1002–1006

134. Jian He, Jiansheng Chen The solvatochromic materials: A Progress Review // *Materials Science Forum*. 2018. Vol.914, № 49. p. 182-192 [DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.914.182].
135. Loving G.S., Sainlos M., Imperiali B. Monitoring protein interactions and dynamics with solvatochromic fluorophores // *Trends Biotechnol.* 2010. Vol. 28. № 2. p. 73–83 [DOI: 10.1016/j.tibtech.2009.11.002].
136. Lingwood D., Simons K. Lipid Rafts As a Membrane-Organizing Principle // *Science*. 2010. T. 327. № 5961. p. 46–50 [DOI: 10.1126/science.1174621].
137. Zhao X.J., Huang C.Z., C. Zhi Huang Small organic molecules as fluorescent probes for nucleotides and their derivatives // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 29, №4. p 354-367 [DOI:10.1016/j.trac.2009.12.011].
138. Posokhov Y., Sytnik K., Ocakoglu K., Kus M., İçli S. Spectral-luminescent and solvatochromic properties of 2-(3'-coumarinyl)-5-(2'-(R-amino)-phenyl)-1,3,4-oxadiazoles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012. Vol. 227, № 1, p. 25-31 [DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.10.020].
139. Shalini Nigam, Sarah Rutan Principles and Applications of Solvatochromism // *Applied Spectroscopy*. 2001. Vol. 55, № 11. p. 362-370 [DOI:10.1366/0003702011953].
140. Jian He, Jiansheng Chen, The Solvatochromic Materials: A Progress Review // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 914, p. 182-192 [DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.914.182].
141. Delaire J. A., Nakatani, K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials // *Chemical Reviews*, 2000. Vol. 100. №5. p.1817–1846 [DOI:10.1021/cr980078m].
142. Sıdır Y.G., Sıdır İ., Berber H., Taşal E. UV-spectral changes for some azo compounds in the presence of different solvents // *Journal of Molecular Liquids*. 2011. Vol. 162. № 3. p. 148–154 [DOI:10.1016/j.molliq.2011.07.002].
143. Gülseven Sıdır Y., Sıdır İ., Taşal E., Ermiş E. Studies on the electronic absorption spectra of some monoazo derivatives // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol.78. № 2. p. 640–647 [DOI: 10.1016/j.saa.2010.11.040].
144. Gülseven Y., Taşal E., Sıdır İ., Güngör T., Berber H., Öğretir C. Solvatochromic effect studies on the absorption spectra of 4-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3-diol and 2-((2-ethylphenyl)diazenyl)benzene-1,3,5-triol molecules // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. № 12. p. 5255–5259 [DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.070].
145. Sıdır İ., Taşal E., Gülseven Y., Güngör T., Berber H., Öğretir, C. Studies on solvatochromic behavior of some monoazo derivatives using electronic absorption

- spectra // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009 Vol. 34. № 12. p. 5267–5273 [DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.051].
146. Gülseven Sidir Y., Sidir İ., Berber H., Tasal E. An experimental study on relationship between hammett substituent constant and electronic absorption wavelength of some azo dyes // *Bitlis Eren University Journal of Science and Technology*. 2011. № 1. p. 7-11 [DOI: 10.17678/beuscitech.47153]
147. Sıdır İ., Gülseven Sıdır Y., Berber H., Taşal E. A study on solvatochromism of some monoazo dye derivatives // *Journal of Molecular Liquids*. 2013. Vol. 178. p. 127–136 [DOI: 10.1016/j.molliq.2012.11.011]
148. Alizadeh K., Seyyedi S., Shamsipur M., Rouhani S., Haghbeen K. Solvatochromism and temperature effects on the electronic absorption spectra of some azo dyes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. Vol. 74. №3. p 691–694 [DOI: 10.1016/j.saa.2009.07.020]
149. Airinei A., Homocianu M., Dorohoi D.O. Changes induced by solvent polarity in electronic absorption spectra of some azo disperse dyes // *Journal of Molecular Liquids*. 2010. Vol. 157. №1. p. 13–17 [DOI: 10.1016/j.molliq.2010.07.011]
150. Zakerhamidi M. S., Keshavarz M., Tajalli H., Ghanadzadeh A., Ahmadi S., Moghadam M., Hooshangi V. (). Isotropic and anisotropic environment effects on the UV/vis absorption spectra of three disperse azo dyes. *Journal of Molecular Liquids*. 2010. Vol. 154. №2-3. p. 94–101 [DOI: 10.1016/j.molliq.2010.04.010]
151. Ghanadzadeh Gilani A., Moghadam M., Zakerhamidi M. S., Moradi E. Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals // *Dyes and Pigments*. 2012. Vol. 92. №3. p. 1320–1330 [DOI:10.1016/j.dyepig.2011.09.021]
152. Reeves R.L., Kaiser R. S. Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents // *The Journal of Organic Chemistry*. 1970. Vol.35. №11. p. 3670–3675 [DOI: 10.1021/jo00836a017]
153. Uzan S. Determination of water content in dimethyl sulfoxide/*N,N*-dimethyl formamide and methanol content in ethanol by solvatochromism of azo dye, 2-(tert-butyl)-4-methoxy-6-(naphthalen-1-yl diazenyl) phenol // *Analytica Chimica Acta*. 2023. Vol. 1239. №1. p. 340747 [DOI: 10.1016/j.aca.2022.340747]
154. Kumar Malik P., Tripathy M., Patel S. D- $\pi$ -A Molecular Probe to Unveil the Role of Solute-Solvent Hydrogen Bonding in Solvatochromism, Location Specific Preferential Solvation and Synergistic Effect in Binary Mixtures // *ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5. №12. p. 3551–3566 [DOI:10.1002/slct.201904718]
155. Tao T., Wang Y.-G., Dai Y., Qian H.-F., Huang W. Structure–performance relationship for a family of disperse azo dyes having the same D- $\pi$ -A 4-nitro-4'-amino-azobenzene skeleton: Structures, solvatochromism and DFT computations //

- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. Vol.136. p. 1001–1009 [DOI:10.1016/j.saa.2014.09.123].
156. Qian H.-F., Tao T., Feng Y.-N., Wang Y.-G., Huang W. Crystal structures, solvatochromisms and DFT computations of three disperse azo dyes having the same azobenzene skeleton // *Journal of Molecular Structure*. 2016. Vol. 1123. p 305–310 [DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.06.042].
157. İsa Sıdır, Yadigar Gülseven Sıdır, Halil Berber, Rui Fausto Solvato-, thermo- and photochromism in a new diazo diaromatic dye: 2-(p-tolyldiazenyl)naphthalen-1-amine // *Journal of Molecular Structure*. 2022. Vol. 1267, p. 133595 [DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133595].
158. De Melo C. E. A., Nandi L.G., Domínguez M., Rezende M.C., Machado V.G. Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure // *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2014. Vol. 28. №4. p. 250–260 [DOI: 10.1002/poc.3402].
159. Al-Jebaly A.M., Hemdan S.S., Ali F.K. Solvatochromic effect studies on the absorption spectra of 4-[(E)-(3-formyl-4-hydroxyphenyl) diazneyl] benzene sulphonic acid and 2-hydroxy -5-[(E)-(2-nitrophenyl) diazneyl] benzaldehyde azo compounds // *J Sci. Hum. Stu.* 2017. Vol. 39. p. 1–15.
160. Zakerhamidi M. S., Ahmadi-Kandjan S., Moghadam M., Ortyl E., Kucharski S. Solvatochromism effects on the dipole moments and photo-physical behavior of some azo sulfonamide dyes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol.85 p. 105-110 [DOI: 10.1016/j.saa.2011.09.042]
161. Nizar ElGuesmi, Farghaly T.A., Khormi A.Y., Shaaban M.R., Katin K.P., Savaş Kaya Synthesis and spectral properties of novel series of fluorene-based azo dyes containing thiazole scaffold: Studying of the solvent and substituent effect on absorption spectra // *Journal of Molecular Structure*. 2023. Vol. 1271. p.134002 [DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134002].
162. Alimmari A., Božić B., Mijin D., Marinković A., Valentić N., Ušćumlić G. Synthesis, structure and solvatochromic properties of some novel 5-aryloxy-6-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3-cyano-2-pyridone dyes: Hydrazone-azo tautomeric analysis // *Arabian Journal of Chemistry*. 2015. Vol.8. №2. p. 269–278 [DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.10.001].
163. Wang Y., Tang B., Zhang S. A visible colorimetric pH sensitive chemosensor based on azo dye of benzophenone // *Dyes and Pigments*. 2011. Vol. 91. №3. p. 294–297 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.03.003].
164. Eom T., Khan A. Push-Pull Azobenzene Chromophores with Negative Halochromism // *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 188. p. 1-4 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109197].

165. Alizadeh-Sani M., Mohammadian E., Rhim J.-W., Jafari S.M. pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality // *Trends in Food Science & Technology*. 2020. Vol. 105. p. 93-144 [DOI: 10.1016/j.tifs.2020.08.014].
166. Xie K., Gao A., Li C., Li M. Highly water-soluble and pH-sensitive colorimetric sensors based on a D- $\pi$ -A heterocyclic azo chromosphere // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 204. p. 167–174 [DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.090].
167. Zhang H., Hou A., Xie K., Gao A. Smart color-changing paper packaging sensors with pH sensitive chromophores based on azo-anthraquinone reactive dyes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 286. p. 362-369 [DOI: 10.1016/j.snb.2019.01.165].
168. Smart Textiles Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.imarcgroup.com/smart-textiles-market>.
169. Ramlow H., Andrade K.L., Immich A.P.S. Smart textiles: an overview of recent progress on chromic textiles // *The Journal of The Textile Institute*. 2020. Vol. 112. №1. p. 152–171 [DOI: 10.1080/00405000.2020.1785071].
170. Lien Van der Schueren, Karen De Clerck Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials // *Color. Technol.* 2012. Vol. 128. p. 82–90 [DOI: 10.1111/j.1478-4408.2011.00361.x].
171. Boerman, J.-K.; van Harberden, J.-K.; Pannek, C.; Schmitt, K.; Tarantik, K.R.; Bauersfeld, M.-L.; Wöllenstein, J. Improvement Methods for Colorimetric Gas Sensor for Use in Indoor Livestock Farming // *Proceedings*. 2018. Vol. 2. p. 769 [DOI:10.3390/proceedings2130769].
172. Van der Schueren L., De Clerck K., Brancatelli G., Rosace G., Van Damme E., De Vos W. Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol–gel matrix // *Sens. Actuators B*. 2012. Vol.162. №1. p. 27–34 [DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.077].
173. Staneva D., Betcheva R., Chovelon J.-M. Optical sensor for aliphatic amines based on the simultaneous colorimetric and fluorescence responses of smart textile // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106. №3. p. 1950–1956 [DOI: 10.1002/app.26724].
174. Oweyung R.E., Panzer M.J., Sonkusale S.R. Colorimetric gas sensing washable threads for smart textiles // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. p. 5607.
175. Schoolaert E., Hoogenboom R., De Clerck K. Colorimetric nanofibers as optical sensors // *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27. №38. p. 1702646 [DOI: 10.1002/adfm.201702646].
176. L. Van der Schueren, K. de Clerck Halochromic textile materials as innovative pH-sensors // *Adv. Sci. Technol.* 2012. Vol. 80. p. 47–52 [DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.80.47].



177. Kozawa S., Kakizaki E., Muraoka E., Koketsu H., Setoyama M., Yukawa N. An autopsy case of chemical burns by hydrochloric acid // *Legal Medicine*. 2009. Vol. 11, p. 535–537 [DOI: 10.1016/j.legalmed.2009.01.008].
178. Oh H.J., Yeang B.J., Park Y.K., Choi H.J., Kim J.H., Kang Y.S., Bae Y., Kim J.Y., Lim S.J., Lee W. Washable colorimetric nanofiber nonwoven for ammonia gas detection // *Polymers*. 2020. Vol. 12. p. 1585 [DOI:10.3390/polym12020431].
179. Park Y.K., Oh H.J., Bae J.H., Lim J.Y., Lee H.D., Hong S.I. Colorimetric textile sensor for the simultaneous detection of NH<sub>3</sub> and HCl gases // *Polymers*. 2020. Vol. 12. p. 2595 [DOI: 10.3390/polym12112595].
180. Park Y.K., Oh B.M., Jo A.R., Han J.H., Lim J.Y., Oh H.J. Fabrication of colorimetric textile sensor based on rhodamine dye for acidic gas detection // *Polymers*. 2020. Vol. 12. №2. p. 431 [DOI:10.3390/polym12020431].
181. Leal-Junior A., Guo J., Min R., Fernandes A.J., Frizera A., Marques C. Photonic smart bandage for wound healing assessment // *Photonics Res.* 2021. Vol. 9. №3. p. 272–280 [DOI:10.1364/PRJ.410168].
182. Schaudé C., Frohlich E., Meindl C., Attard J., Binder B., Mohr G.J. The development of indicator cotton swabs for the detection of pH in wounds // *Sensors*. 2017. Vol. 17. p. 136513 [DOI: 10.3390/s17061365].
183. Kassal P., Zubak M., Scheipl G., Mohr G.J., Steinberg M.D., Murkovi'c Steinberg I. Smart bandage with wireless connectivity for optical monitoring of pH // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. Vol. 246. p. 455–460 [DOI: 10.1016/j.snb.2017.02.095].
184. Gamerith C., Luschnig D., Ortner A., Pietrzik N., Guse J.-H., Burnet M., Gübitz G. M. pH-responsive materials for optical monitoring of wound status // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 30. №12. p. 126966. [DOI:10.1016/j.snb.2019.126966].
185. Caldara M., Colleoni C., Guido E., Re V., Rosace G. Optical monitoring of sweat pH by a textile fabric wearable sensor based on covalently bonded litmus-3-glycidoxypropyltrimethoxysilane coating // *Sens. Actuators B: Chem.* 2016. Vol. 222. p. 213–220 [DOI:10.1016/j.snb.2015.08.073].
186. Promphet N., Rattanawaleedirojn P., Siralermukul K., Soatthiyanon N., Potiyaraj P., Thanawattano C. Non-invasive textile based colorimetric sensor for the simultaneous detection of sweat pH and lactate // *Talanta*. 2019. Vol. 192. p. 424–430 [DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.086].
187. Khattab T.A., Dacrory S., Abou-Yousef H., Kamel S. Smart microfibrillated cellulose as swab sponge-like aerogel for real-time colorimetric naked-eye sweat monitoring // *Talanta*. 2019. Vol. 205. p. 120166 [DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120166].
188. Yin J., Li J., Reddy V.S., Ji D., Ramakrishna S., Xu L. Flexible Textile-Based Sweat Sensors for Wearable Applications // *Biosensors*. 2023. Vol. 13. p. 127 [DOI: 10.3390/bios13010127].

189. Van der Schueren L, De Clerck K. The use of pH-indicator dyes for pH-sensitive textile materials // *Text. Res. J.* 2010. Vol. 80. P. 590-603 [DOI: 10.1177/0040517509346443]
190. Van der Schueren L, Mollet T, Ceylan Ö, De Clerck K. The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning // *Eur. Polym. J.* 2010. Vol. 46. №12. P. 2229-2239 [DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.09.016]
191. Van der Schueren L., Hemelsoet K., Van Speybroeck V., De Clerck K. The influence of a polyamide matrix on the halochromic behaviour of the pH-sensitive azo dye Nitrazine Yellow // *Dyes and Pigments.* 2012. Vol. 94. №3. p 443–451 [DOI: 10.1016/j.dyepig.2012.02.013]
192. Mustafijur R., Mohammad A.U., Md. Moynul H.S., Nusrat B.H., Mohammad F.H., Muriel R. Synthesis and characterisation of azo-based di-chlorotriazine reactive dye with halochromic behaviour // *Tekstilec.* 2021. Vol. 64. №3. p. 247-259 [DOI:10.14502/Tekstilec2021.64.247-259].
193. Trovato V., Colleoni C., Castellano A., Plutino M.R. The key role of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane sol–gel precursor in the development of wearable sensors for health monitoring. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2018. Vol.87. №1. p. 27–40 [DOI: 10.1007/s10971-018-4695-x].
194. Kianfar P., Abate M.T., Trovato V., Rosace G., Ferri A., Bongiovanni R., Vitale A. Surface Functionalization of Cotton Fabrics by Photo-Grafting for pH Sensing Applications // *Frontiers in Materials.* 2020. Vol.7. [DOI:10.3389/fmats.2020.00039]
195. Mahltig B., Textor T. *Nanosols and Textiles*, first ed., World Scientific, London, 2008.
196. Guido E., Colleoni C., De Clerck K., Plutino M.R., Rosace G. Influence of catalyst in the synthesis of a cellulose-based sensor: Kinetic study of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane epoxy ring opening by Lewis acid // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2014. Vol. 203. p. 213–222 [DOI: 10.1016/j.snb.2014.06.126].
197. Caldara M., Colleoni C., Guido E., Re V., Rosace G. Development of a textile-optoelectronic pH meter based on hybrid xerogel doped with Methyl Red // *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2012. Vol. 171-172. p. 1013–1021 [DOI: 10.1016/j.snb.2012.06.024].
198. Кобраков К.И. Станкевич Г.С., Грукова О.П., Неборако О.Ю., Ушкаров В.И. Красители из нетрадиционного сырья получение, свойства, перспективы // *Текстильная промышленность.* 2004. №10. С.22-27.
199. Грукова О.П., Станкевич Г.С., Кобраков К.И., Шахнес А.Х., Шевелёв С.А. Разработка технологии синтеза дисперсных азокрасителей на основе 2,4,6-тринитротолуола и 1,5,3-тринитробензола // *Вестник ДИТУД.* 2004. Т.19 №1. С.15-17.

200. Патент РФ №2273652. Красители на основе 3,5-динитроанилина и 2-амино-4,6-динитротолуола. К.И. Кобраков, О.П. Грукова, Г.С. Станкевич, С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, М.Д. Дутов. Заявлено 30.12.2004. Заявитель ГОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина. Оpubл. 10.04.2006.
201. Патент РФ №2462544. Способ холодного крашения нерастворимыми азокрасителями волокнистых материалов. Л.И. Тараканова, В.В. Сафонов, К.И. Кобраков, Г.С. Станкевич. Заявлено 08.04.2011 - Заявитель ГОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина. Оpubл. 27.09.2012.
202. Алексеев С.Г., Петрова Е.К., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Краткий исторический очерк по химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола // Бутлеровские сообщения. 2020. Т.62. №4. С.1-11. [ROI: jbc-01/20-62-4-1].
203. Dubiel S., Zuffanti S. Nitro derivatives of phloroglucinol // Journal of Organic Chemistry. 1954. Vol. 19. № 8. p. 1359 – 1362 [DOI: 10.1021/jo01373a019].
204. Cozza G., Gianoncelli A., Bonvini P., Zorzi E., Pasquale R., Rosolen A., Pinna L.A., Meggio F., Zagotto G., Moro S. Urolithin as a converging scaffold linking ellagic acid and coumarin analogues: Design of potent protein kinase CK2 inhibitors // Chem.Med.Chem. 2011. Vol. 6. № 12. p. 2113-2327 [DOI: 10.1002/cmdc.201100338]
205. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. – М.: Мир, 1987. – 344 с.
206. Xin Z., Sanda F., Endo T. Synthesis and characterisation of coloured monomers based on 2-methylresorcinol // Dyes and Pigments. 2001. Vol. 49. №1. p. 1–7 [DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00006-7].
207. Garcia Montelongo F., Arias J.J., Jiménez F. Spectrophotometric determination of vanadium with 4-(1'-H-1',2',4'-Triazolyl-3'-azo)-2-methylresorcinol // Mikrochim. Acta. 1983. Vol. 80. p. 349–354 [DOI:10.1007/BF01202011].
208. Булушева Н.Е., Журавлева Н.В., Куликова М.А., Новорядовская Т.С., Тиматков А.Г., Трефилов В.И., Лобанова Л.А. Химическая технология волокнистых материалов. Лабораторный практикум. М., МТИ. 1986. 232 с.
209. ГОСТ 9733.4-83. Методы испытаний устойчивости окрасок к мокрым обработкам. М., Изд-во Стандартов. 1992. 4с.
210. ГОСТ 9733.6-83. Методы испытаний устойчивости окрасок к действию пота. М.: Изд-во Стандартов. 1992. 4с.
211. ГОСТ 11279.2-83. Методы определения устойчивости окрасок к действию света, света и погоды. – Введ. 1983-01-06. М.: Изд-во стандартов, 1992. 9 с.
212. Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник. Под общей ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. М., Химия, 1971, 312 с.
213. Armarego WLF, Chai C. Chapter 4 - Purification of Organic Chemicals. In: Armarego WLF, Chai C, editors. Purification of Laboratory Chemicals (Seventh Edition). Boston: Butterworth-Heinemann; 2013. p. 103-554.

214. Kawauchi S, Antonov L. Description of the Tautomerism in Some Azonaphthols // *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2013. Vol. 26. №8. p. 643-52.
215. Moradi Rufchahi, Enayat Ollah and Ali Ghanadzadeh Gilani. Aryl and heteroaryl azo dyes derived from 6, 8-dichloro-4-hydroxyquinolin-2 (1H)-one: synthesis, characterisation, solvatochromism and spectroscopic properties// *Coloration Technology*. – 2019. V.88, № 3. – P. 1213-1231.
216. Kamlet M. J., Abboud, J. L. M., Taft, R. W. An Examination of Linear Solvation Energy Relationships // *Progress in Physical Organic Chemistry*. 2007. p. 485–630 [DOI: 10.1002/9780470171929.ch6].
217. Catalán J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V.113, № 17. p. 5951–5960 [DOI: 10.1021/jp8095727(2009)].
218. Селезнев В.С., Кузнецов Д.Н., Бычкова И.Н., Кобраков К.И., Исаева Т.А. Разработка схем синтеза на базе 2,4,6-тригидрокситолуола и изучение свойств соединений, обладающих эффективными хемосорбционными свойствами и перспективных для решения технологических и природоохранных задач // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2021. № 5 (395). С. 150-157.
219. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир, 1989. – 549 с.
220. Россотти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россотти, Х. Россотти. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
221. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование. Учебное пособие для химико-технологических факультетов высших учебных заведений. вузов / [Т. В. Дружинина и др.]; под ред. Дружининой Т. В. — М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. — 472 с.
222. Лазарев А. И. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. - М: Металлургия, 1976. - 183 с.
223. Зарицкая Е.В., Полозова Е.В., Шилов В.В., Богачева А.С. Современные альтернативные методы исследования, используемые для оценки безопасности продукции // *Экология человека*. 2017. №3. С. 21-25 [DOI: 10.33396/1728-0869-2017-3-21-25].
224. Зарицкая, Е.В. Полозова Е.В., Шилов В.В. Альтернативные методы исследования при токсиколого -гигиенической оценке объектов производственной и окружающей среды // *Медицина труда и промышленная экология*. 2016. №6. С.17-19.
225. Колесник Д.А., Куваева Е.В., Яковлев И.П., Кириллова Е.Н., Семакова Т.Л. Синтез гидрофильных форм 6-гидроксипиримидин-4(3H)-онов и оценка их

- острой токсичности «in silico» и «in vivo» // Бутлеровские сообщения. 2021. Т.66. №4. С.41-45 [DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/21-1-2-6].
226. Иванова Е.В., Сулова И.И., Никишина М.Б., Мухторов Л.Г., Атрощенко Ю.М. Исследование биологической активности новых производных 2-R-3,5-динитропиридинов // Бутлеровские сообщения. 2022. Т.72. №11. С.128-133 [DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-128].
227. Шубин Д.А., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И., Мартазова В.В. Изучение биологической и антиоксидантной активности (Z)-2-(гидроксibenзилиден)-4,6-дигидрокси-7-метилбензофуран-3(2H)-онов // Бутлеровские сообщения. 2020. Т.61. №2. С.37-45 [DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-61-2-37]
228. Institute of Biomedical Chemistry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.way2drug.com/gusar/acutoxpredict.html>
229. Ревазова Ю.А., Севостьянова Е.М. Данилов В.С. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста «Эколюм». Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии. 2007. 17с.,
230. Завьялов Н.В., Ключкова С.И., Скворцова Е.Л., Данилов В.С., Юдина Т.П. Экспресс-метод токсиколого-гигиенической оценки парфюмерно-косметической продукции с помощью люминесцентного бактериального теста: Методические рекомендации. Москва: «Федеральное государственное учреждение здравоохранения «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека». 2008. 17с.
231. W.F. Grant. Chromosome aberration assays in Allium. A report of U.S. environmental protection agency genotox program // Mutation Research. 1982. No.99(3). p.273-91 [DOI: 10.1016/0165-1110(82)90038-0].
232. G. Fiskesjo. The Allium test as a standard in nvironmental monitoring // Hereditas. 1985. Vol.102. p.99-112 [DOI: 10.1111/j.1601-5223.1985.tb00471.x].
233. Калев В.Н., Карпова С.С. Цитогенетический мониторинг: методы оценки загрязнения окружающей среды и состояния генетического аппарата организма: учебное пособие. Воронеж: Воронежский государственный университет. 2004. 80с.
234. Гордон А., Форд Р. Спутник химика Москва, Мир, 1976 год
235. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT; 2013