

1. Кочетков Н. К. β -Аминовинилкетоны.— М.: Изд-во АН СССР. ОХН, 1954.—47 с.
2. А. с. 226631 (СССР). Способ получения незамещенных или галоидзамещенных алкил- или арилкетовинилэтиленаминов / П. С. Хохлов, Н. Ф. Савенков, Н. К. Близинок.— Опубл. в Б. И., 1968, № 29.
3. А. с. 225886 (СССР). Способ получения Ен-ди-(β -хлорэтил) аминов / Н. В. Савенков, П. С. Хохлов, Н. К. Близинок.— Опубл. в Б. И., 1968, № 28.
4. Третичные амины и четвертичные соли на основе 4-хлор-1-арилбутенов-2, вторичных и третичных гетероциклических азотистых оснований / К. Г. Золотухина, Н. И. Ганущак, М. М. Юхоменко, А. В. Домбровский.— Журн. общ. химии, 1963, 33, № 4, с. 1222—1227.

Черновицкий
 медицинский институт

Поступила 15.12.82
 Вторично — 04.07.83

УДК 547.556.33(088.8)

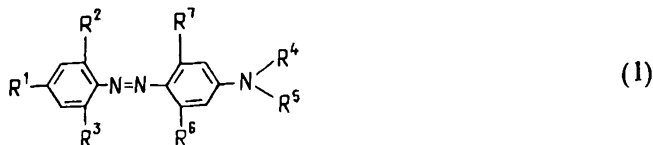
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СВЕТОСТОЙКОСТЬЮ ДИСПЕРСНЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Т. П. Калинина, Э. И. Мостославская

Повышение светостойкости дисперсных азокрасителей связано со стремлением сместить азогидразонное таутомерное равновесие азокрасителей в сторону азоидной структуры ацилированием, алкилированием или арилированием оксигрупп, ацилированием аминогрупп, введением объемистых заместителей в *o*- или *n*-положение к азогруппе или образованием водородной связи [1], введением в азо- и диазосоставляющую (соответственно А и Д) красителя сильных электроноакцепторных групп (ЭА-групп) [2—5].

В результате интенсивных исследований в данной области выявлены многочисленные зависимости, связывающие повышение светостойкости дисперсного азокрасителя с цианалкильными остатками в алкильной цепи у аминогруппы азосоставляющей или атомом хлора в *o*-положении к цианалкиламиногруппе [4], с заменой в азосоставляющей N-оксиалкильных или N-алкильных групп на N-ацилоксиалкильные группы [2, 4]; с использованием *n*-нитроанилина в качестве диазосоставляющей в сочетании с азосоставляющей, содержащей метоксигруппу в *m*-положении к аминогруппе [6]; с введением ЭА-групп в положение 2 диазосоставляющей на основе аминобензтиофена [7] или в положение 6 диазосоставляющей на основе аминобензтиазола [4], из которых алкилсульфонильные группы способствуют большему повышению светопрочности, чем ацильные (или ароильные), карбалкоксо-, циано- или тиоцианогруппы [4]. Показано, что красители на основе диазосоставляющей из *o*-, *n*-динитроанилина менее светостойкие, чем красители на основе *o*-циан-*n*-нитроанилина [2, 4] в качестве диазосоставляющей. Однако при исследовании дисперсных азокрасителей на основе *o*- или *m*-замещенных *n*-нитроанилинов в качестве диазосоставляющих четкой закономерности между строением и светостойкостью красителя на полиэфирных волокнах не обнаруживается, возможно, как указано в [8], из-за дополнительного электронного влияния нитрогруппы в диазосоставляющей.

Исследование взаимосвязей между строением азокрасителей и их светостойкостью проведено в ряду аналогичных по структуре дисперсных азобензольных красителей общей формулы:

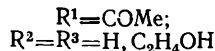
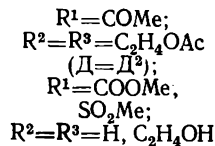
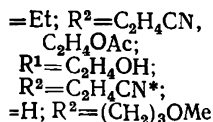
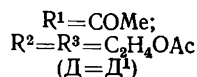
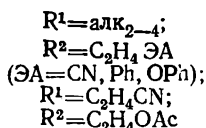
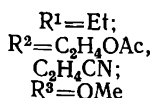
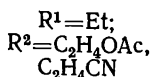
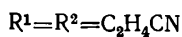


R^1 —H, NO_2 , CN, SO_2Me , CF_3 , Me; R^2 —H, Cl, Br, NO_2 , CN, SO_2Me , CF_3 , OMe; R^3 —H, Cl, Br, CF_3 ; R^4 —Me, Et, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOMe}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OPh}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{OMe}$; R^5 —Me, Et, C_4H_9 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOMe}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; R^6 —H, Me, NHCOMe ; R^7 —H, OMe.

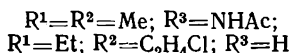
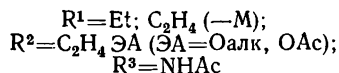
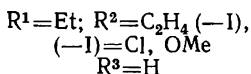
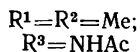
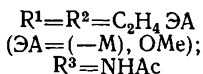
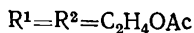
		Группы диаз			
Светостой- кость					
	1.1	1.2	1.3	1.4	
Высокая	$R^1 \neq R^2 = Et_1$ $C_2H_4 \text{ ЭА}$ (ЭА=CN, OAc, Cl, Ph, OPh, OMe)	$R^1 = R^2 = Me, Et$	$R^1 = H, Me; R^2 = H;$ $R^3 = C_2H_4OAc$		
Хорошая	$R^1 = C_2H_4OH,$ $R^2 = C_2H_4CN$	$R^1 = R^2 = H,$ C_2H_4OH		$R^1 = Et;$ $R^2 = CH_3, C_2H_4$ $R^3 = CH_3 (-M)$ $R^4 = NHAc$	
Удовлетво- рительная	$R^1 = R^2 = H,$ C_2H_4OH			$R^4 = H$	
Светостой- кость					
	4.1	4.2	5.1		
Высокая	$R^1 = C_2H_4CN;$ $R^2 = C_2H_4OAc$	$R^1 = R^2 = C_2H_4OAc;$ $R^3 = NHAc$	$R^1 \neq R^2 = C_2H_4 (-M)$ ($(-M) = CN; OAc$)		
Хорошая	$R^1 = R^2 = C_2H_4OAc;$ $R^1 = Et; R^2 = C_2H_4 \text{ ЭА}$	$R^1 = R^2 = Me;$ $R^3 = NHAc$	$R^1 = Et; R^2 = C_2H_4Cl$		
Удовлетво- рительная	$R^1 \neq R^2 = H, C_2H_4OH$	$R^1 = R^2 = C_2H_4OH;$ $R^3 = Me$			

* При тех же значениях R^1 и R^2 в «А» СВ красителя оценивается в 4, 4—5 баллов при усл

<p style="text-align: center;"> $(-M^1)$ $(-M^2)$ $(-M^3) \leq (-M^2)$ </p>			<p style="text-align: center;"> $(-M) = \text{NO}_2 \text{ (Д}^1\text{)}$ $(-M) < (-M)\text{NO}_2 \text{ (Д}^2\text{)}$ </p>	
<p style="text-align: center;">2.1</p>	<p style="text-align: center;">2.2</p>	<p style="text-align: center;">2.3</p>	<p style="text-align: center;">3.1</p>	<p style="text-align: center;">3.2</p>



	<p style="text-align: center;"> $(-M)$ $(-I)$ </p>	<p style="text-align: center;"> Д $(-I)$ $(-I) = \text{Cl, CF}_3$ </p>
<p style="text-align: center;">5.2</p>	<p style="text-align: center;">6.1</p>	<p style="text-align: center;">7.1</p>



ещения o'-положения «Д» группы 2 хлором или бромом.

Способ получения указанных соединений описан в работах [8, 9], он заключается в диазотировании соответствующего замещенного анилина водным раствором нитрита натрия в разбавленной соляной кислоте или нитрозилсерной кислотой в серной кислоте с последующим сочетанием полученного диазосоединения и соответствующей азосоставляющей при 0—5° и с перекристаллизацией полученного красителя из органического растворителя — этилового или метилового спирта, диоксана или хлорбензола. Очистка красителей на основе 2,4-динитроанилина и 2-циан-4-нитроанилина в качестве диазосоставляющих осуществлена разделением на окиси алюминия до получения хроматографически чистых веществ. Степень очистки красителей проконтролирована методом тонкослойной хроматографии на пластинках «силуфоль» (ЧССР). Полиэфирное волокно (лавсан) в течение 40—45 мин окрашено полученными красителями по общепринятой методике при 125—130°. Светостойкость окрашенного волокна определена по [4].

Общие тенденции к повышению и понижению светостойкости (СВ) в ряду азобензольных красителей общей формулы (1) выявляются по матрице, представленной табл. 1. Ее построение основано на структурном методе анализа технических решений [10] и заключается в систематизации групп диазо-(Д) и азосоставляющих (А) красителей по осям матрицы в порядке постепенного изменения свойства [11]. В основу группировки диазо- и азосоставляющих красителей положены аналогия по влиянию их на повышение или понижение СВ красителя и классификация электронного влияния заместителей [12].

Систематизация групп диазо- и азосоставляющих красителей проведена в порядке постепенного изменения светостойкости от высокой (6,6—7 баллов по 8-бальной шкале) к хорошей (4,4—5) и далее — к удовлетворительной (3,3—4 балла).

Из анализа взаимосвязей в матрице следует, что повышению СВ красителей группы 1 на основе диазосоставляющих из *n*-(М)-замещенного анилина, содержащего в *o*-положении (—I)-группу или (—M)-группу с более слабым эффектом, чем в *n*-положении, способствует введение в аминогруппу азосоставляющей алкильных остатков, замещенных группами как сильного ЭА-влияния (CN, OAc, Cl), так и слабого (Ph, OPh, OMe). ЭД-заместители в алкильных остатках при аминогруппе азосоставляющей приводят к повышению СВ красителей только при замещении *m*-положения ациламиногруппой в порядке снижения их реакционноспособности: OH, NH₂ > Алк или при замене одной из электронодонорных групп (ЭД-групп) группой с (—M)-эффектом (графы 1.1—1.2). В этой группе красителей снижению СВ способствует также введение в алкильный остаток у аминогруппы азосоставляющей вторичной аминогруппы или введение метоксигруппы в ее *o*-положение (1.3—1.4). Метильная группа в *o*-положении азосоставляющей или отсутствие замещения не оказывают существенного влияния на снижение СВ красителей. По своему влиянию на повышение СВ красителей ацилоксигруппа в алкиламиногруппе азосоставляющей менее эффективна, чем цианогруппа (1.4).

Сравнение СВ красителей на основе *n*-нитроанилина, *o*-циан-*n*-нитроанилина, метилсульфониланилина и *o*-, *n*-диметилсульфониланилина в качестве диазосоставляющих со СВ красителей на основе *n*-нитроанилина или *n*-метилсульфониланилина, содержащего в *o*-положении нитрогруппу, определяет роль для повышения или понижения СВ красителя силы (—M)-влияния группы в *o*-положении диазосоставляющей.

Группы с меньшим (—M)-влиянием, чем в *n*-положении, способствуют повышению СВ красителей. Группы с (—M)-эффектом, равным или превышающим (—M—)-эффект заместителя в *n*-положении диазосоставляющей, снижают СВ красителей (группы 1 и 2 табл. 1, 2).

Во 2-й группе красителей на основе диазосоставляющей из *o*-, *n*-динитроанилина или *o*-нитро-*n*-метилсульфониланилина повышению СВ способствуют две цианэтильные группы у аминного азота азосоставляющей или ациламиногруппа в ее *m*-положении.

N-Этил-N-цианэтильные и N-этил-N-ацилоксиэтильные группы у аминного азота азосоставляющей сообщают красителю низкую СВ (см. табл. 1, удовлетворительная СВ). Повышению СВ красителя до 4, 4—5 баллов способствует введение (—I)-группы, например атома хлора в *o*-положение диазосоставляющей (хорошая СВ). (—I)-эффект метоксигруппы в *o*-положении азосоставляющей не оказывает такого существенного влияния на снижение СВ красителей этого ряда, как в группе красителей на основе *o*-циан-*p*-нитроанилина в качестве диазосоставляющей (см. табл. 1, высокая СВ). Однако при замещении *o*-положения диазосоставляющей на основе *o*, *p*-динитроанилина галогеном большей массы, чем у хлора, в частности иодом, (—I)-влияние метоксигруппы в *o*-положении азосоставляющей также способствует снижению СВ красителей [13, 14].

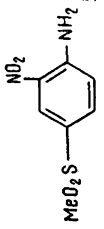
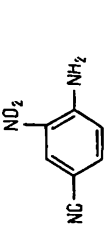
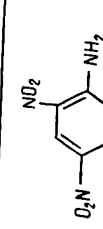
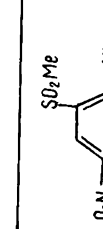
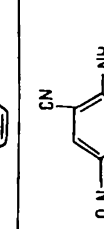
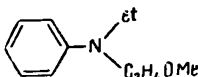
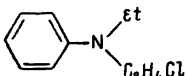
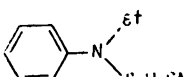
В 3-й группе красителей на основе *p*-(—M)-замещенных анилина в качестве диазосоставляющей ((—M)-заместители — нитро-, метилсульфонильная группы) наблюдается тенденция к повышению СВ красителя от удовлетворительной до хорошей и высокой по мере замены в азосоставляющей amino-, оксиэтиламино-, аминоэтиламиногруппы на ЭА-замещенные алкиламиногруппы или введения в ее *m*-положение групп типа метоксикарбониламино-, метилсульфониламино-, то есть групп большего объема, чем ациламиногруппа.

Введение в *o*-положение диазосоставляющей на основе *p*-нитроанилина ЭД-заместителя снижает СВ красителей 4-й группы, если аминогруппа азосоставляющей замещена на ЭД, (—I)- или группу слабого (—M)-влияния, в частности на оксиалкил, хлоралкил, алкил, не замещенный или замещенный одной группой (—M)-влияния. Повышению СВ красителей этой группы способствует наличие ациламиногруппы в *m*-положении азосоставляющей и двух групп с (—M)-влиянием в ее алкильной цепи у аминного азота.

При сравнении СВ красителей на основе *o*- или *m*-нитроанилина в качестве диазосоставляющей выявляется преимущественное влияние

Таблица 2

Влияние (—M)-эффекта заместителей в *o*- и *p*-положениях диазосоставляющей на светостойкость красителей*

Азосоставляющая	Диазосоставляющая				
					
	4	5,5	6	7	7
	4	5,5	5	6	—
	4	5	6	6,5	—

* В графах указана светостойкость красителя в баллах устойчивости по 8-бальной шкале.

на повышение СВ нитрогруппы в *m*-положение, чем в *o*-положении. Повышению СВ способствуют ($-M$)-заместители в алкильной цепи у аминогруппы азосоставляющей. Группы с ($-I$)-влиянием такого эффекта не оказывают. Введение в *n*-положение diazosоставляющей на основе *o*-нитроанилина ЭД-группы приводит к низкой СВ красителей, не превышающей 3—4 баллов. Сравнение красителей на основе *o*-ЭД-*n*-нитроанилина и *o*-ЭД-*m*-нитроанилина в качестве diazosоставляющей (группы 4 и 5 матрицы) выявляет преимущественное для СВ *n*-положение нитрогруппы по отношению к ЭД-заместителю.

Красители 5-й группы, у которых ЭД и нитрогруппы находятся в положениях 2 и 5 соответственно, являются высокосветостойкими, не имея заместителей в *m*-положении азосоставляющей.

Красители 6-й группы содержат галоген в *n*-положении diazosоставляющей на основе *o*-нитроанилина. В этой группе красителей повышение СВ наблюдается при наличии ($-M$)-заместителей в алкильных остатках у аминогруппы азосоставляющей и ациламиногруппы в ее *m*-положении. Снижение СВ красителей происходит по мере замены ($-M$)-заместителей на ЭД- или ($-I$)-группы и в еще большей степени — при отсутствии замещения в *m*-положении азосоставляющей.

Пониженной СВ, не превышающей 5 баллов, обладают красители, diazosоставляющая которых не содержит нитрогруппы (7-я группа красителей). По сравнению с красителями на основе *o*-ЭД-*m*-нитроанилина замена нитрогруппы на хлор снижает СВ красителя с 6—7 баллов до 4—5: замена ее на ЭД-группу снижает СВ красителя до 3 баллов.

По рассмотренным типам азобензольных красителей выявляется общая особенность повышения СВ с введением в diaзо- и азосоставляющие красителя ЭА-групп и с устранением пространственных помех, связанных с ($-M$)-эффектом заместителя в *o*-положении diazosоставляющей (большим по эффекту, чем в *n*-положении) и объемом заместителя в *o*-положении азосоставляющей.

Поскольку основанием матрицы СВ дисперсных азобензольных красителей являются diaзо- и азосоставляющие красителей, сгруппированные и систематизированные по естественной классификации, она способствует прогнозированию новых красителей с заданной СВ.

1. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей.— М.: Химия, 1977.—487 с.
2. Венкатараман К. Химия синтетических красителей.— Л.: Химия, 1974.— Т. 3, с. 1065—2113.
3. Уфимцев В. Н., Аринич Л. В. Дисперсные азокрасители.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1974, 19, № 1, с. 51—52.
4. Кричевский Г. Е. Светостойкость окрашенных текстильных материалов.— М.: ЦНИИТЭИ, 1972.—22 с.
5. Sunthakar S. V., Thaumoorthy V. Chemical structure and light fastness of disperse dyes.— Textile Res. J., 1969, 39, N 7, p. 606—607.
6. Sunthakar S. V., Thaumoorthy V. Chemical structure and light fastness of disperse dyes.— Ind. J. Chem., 1970, 8, N 6, p. 598—601.
7. Sunthakar S. V., Thaumoorthy V. Disperse dyes: dyeing properties and fastness of azo dyes.— Textile Res. J., 1977, 47, N 2, p. 126—128.
8. Пачева Н. А., Голомб О. Л., Мостославская Э. И. Химическое строение и устойчивость дисперсных красителей к сублимации.— Журн. прикл. химии, 1974, 17, вып. 4, с. 944—946.
9. Гандельсман Л. З., Мостославская Э. И., Ягупольский Л. М. Дисперсные азокрасители, содержащие фтор.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 1, с. 61—66.
10. Блинников В. И., Александров Л. В. Структурный метод научно-технической экспертизы заявок на изобретение.— Вопросы изобретательства, 1979, № 1, с. 32—37.
11. Калинина Т. П., Степанов Б. И. Структурный анализ строения и цветности дисперсных азокрасителей.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, № 6, с. 601.
12. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций.— М.: Мир, 1977.—658 с.
13. Пат. 2637776 (ФРГ). Monoazofarbstoffe, verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Färben / Kimura, Yoshio, Kitabyushu; Murata, Yukichi, Yokohama.— Оpubл. 10.03.77.
14. Пат. 2431521 (Франция). Colorants dispersables monoazoiques bleus, leur preparation et leur utilisation / Kiyoyasu Hashimoto, Kenji Yoshinaga.— Оpubл. 15.02.80.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
государственной патентной экспертизы, Москва

Поступила 12.06.81.
Вторично — 10.02.83