

УДК 541.64:547(1'128+673)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АМИНОАНТРАХИНОНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

© 1995 г. Г. В. Максимова, Л. Г. Матвеев, В. М. Конылов, Н. Н. Объедкова

Государственный научно-исследовательский институт химии  
и технологии элементоорганических соединений

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 31.03.94 г.

Изучено взаимодействие олигомерных  $\alpha$ ,  $\omega$ -бис-(глицидоксипропил)диметилсилоксанов с аминоантрахиноновыми красителями и получены органосилоксановые бисантрахиноновые красители. Наличие органосилоксанового фрагмента способствует углублению цвета красителя, повышению его растворимости в органических материалах и уменьшению токсичности.

В работе [1] описано получение органических красителей синего цвета взаимодействием эпоксидов, в частности эпихлоргидрина, с аминоантрахиноновыми красителями по аминогруппе в водной 80%-ной уксусной кислоте. Описано также (2 - 4) получение кремнийорганических красителей из мономерных кремнийсодержащих эпоксидов и аминоазокрасителей. Полученные красители пригодны для окрашивания полимерных силиконовых материалов, натуральных и синтетических волокон. Они устойчивы к воздействию температуры и света. В рассмотренных выше работах отсутствуют данные о глубине конверсии по красителю и эпоксигруппе, а также о влиянии кремнийорганического фрагмента на оптические свойства красителя.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе исследовано взаимодействие аминоантрахиноновых красителей (дисперсного красного 2С - 1-амино-4-оксиантрахинона (Ia),  $\lambda_{\max} = 528$  нм, дисперсного розового Ж - 1-амино-2-метокси-4-оксиантрахинона (Ib),  $\lambda_{\max} = 513$  нм) с

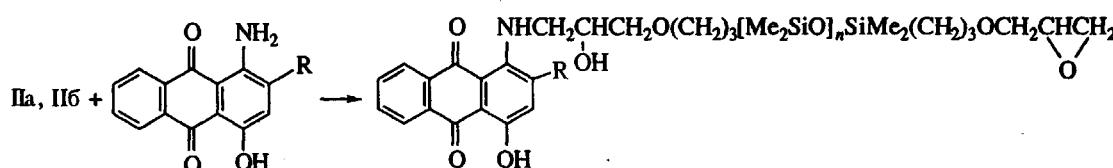
$\alpha$ , $\omega$ -бис-(глицидоксипропил)олигодиметилсилоксантами (IIa, IIb):



где  $n = 1$ (IIa) и 39(IIb).

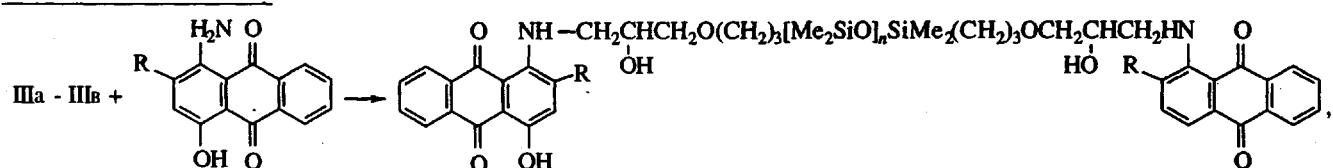
Рассмотрена зависимость реакционной способности  $\alpha$ , $\omega$ -бис-(глицидоксипропил)олигодиметилсилоксанов, выхода продуктов и их оптических свойств от длины силоксановой цепи и природы заместителя в положении 2 антрахинонового красителя. Взаимодействие антрахиноновых красителей с соединениями IIa и IIb проводили в 80%-ной водной уксусной кислоте при 85°C. Молярное соотношение антрахиноновый краситель: кремнийорганический диэпоксид = 2 : 1. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на силуфеле.

Так как олигодиметилсилоксан содержит две функциональные группы, реакция может проходить в два этапа. Вначале возможно присоединение одной молекулы красителя с образованием монозамещенного продукта III



где R = H, n = 1 (IIIa), n = 39(IIIb); R = OCH<sub>3</sub>, n = 39(IIIc).

Затем продукт моноприсоединения взаимодействует со второй молекулой красителя с образованием продукта IV



где R = H, n = 1 (IVa), n = 39(IVb); R = OCH<sub>3</sub>, n = 39(IVc).

Так как реакции присоединения являются параллельно-последовательными, в ходе реакции вначале быстрее образуется продукт моноприсоединения, его концентрация достигает максимума, а затем уменьшается до практически полного расходования данного продукта. Это хорошо проявляется при анализе реакционных смесей методом ТСХ. Так, при ТСХ реакционной массы, полученной взаимодействием соединений Ia ( $R_f = 0.4$ ) и Па, на силуфоле в начале реакции имеется пятно малинового цвета, соответствующее красителю Ia, затем в ходе процесса появляется фиолетовое пятно с  $R_f = 0.69$ , соответствующее продукту Ша, интенсивность которого достигает максимума через 2 ч от начала реакции. Причем количественное определение содержания продукта Ша в смеси через 2 ч от начала процесса показало, что его содержание в реакционной смеси достигает 50% от расчетного. Через 0.5 ч от начала процесса образуется третье пятно с  $R_f = 0.56$ , соответствующее продукту IVa. Через 5 ч от начала реакции пятно Ша исчезает, что указывает на практически полное завершение реакции. Наличие малинового пятна свидетельствует о присутствии остаточного количества исходного красителя Ia (~0.5 - 1%).

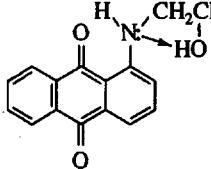
Из продуктов реакции соединения Ia с Па при максимальной концентрации продукта моноприсоединения с смеси через 2 ч от начала методом колоночной хроматографии были выделены соединения IIIa и IVa.

Аналогичная картина наблюдается при жидкостном хроматографировании реакционной смеси при взаимодействии соединений Ia и IIb. Однако максимальная интенсивность пятна, соответствующего продукту Шб ( $R_f = 0.58$ ), наблюдается через 6 ч после начала реакции; количественное определение показало содержание продукта Шб ~40% от расчетного. Исчезновение пятна монозамещенного продукта Шб и присутствие исходного красителя Ia в количестве 0.5 - 1%, указывающее на конец реакции, наблюдается через 16 ч после ее начала. Полученные данные свидетельствуют, что реакционная способность кремнийорганических диэпоксидов в реакции с аминоантрахиноновыми красителями уменьшается с увеличением числа силоксановых звеньев в молекуле.

Физико-химические свойства выделенных красителей приведены в таблице.

Введение силоксанового фрагмента в молекулы красителей сдвигает максимум их поглощения в более длинноволновую область на 27 - 33 нм по сравнению с исходным красителем и изменяет цвет от красного или розового к фиолетовому. Однако, с нашей точки зрения, это обусловлено не влиянием атома кремния на молекулу красителя, а взаимодействием гидроксильной группы, образующейся при присоединении молекулы красителя к эпоксидному фрагменту органосилоксана, с аминогруппой за счет водородной связи. Это способствует понижению электронодонорных свойств аминогруппы за счет неподеленной пары азота и сме-

щению спектра поглощения в длинноволновую область



Данный факт подтверждается тем, что аналогичная замена атома водорода в аминогруппе на метильную приводит к смещению максимума полосы поглощения в более коротковолновую область вследствие повышения электронодонорных свойств аминогруппы.

Сравнение красителей IVa и IVb, которые отличаются только длиной силоксановой цепи, показывает, что количество силоксановых звеньев в цепи не влияет на цвет, так как  $\lambda_{\max}$  этих красителей одинаково. Однако интенсивность цвета с увеличением длины силоксановой цепи уменьшается. Молекулярный коэффициент экстинкции для красителя IVa с силоксановой цепью из двух атомов кремния равен 1.194, а для красителя с силоксановой цепью из 40 атомов кремния – 0.228. Понижение интенсивности связано только с изменением концентрации привитого красителя. Так, концентрация привитого красителя при переходе от соединения IVa к соединению IVb изменяется в 4.5 раза, а изменение интенсивности составляет 5.2 раза (разница обусловлена точностью определения коэффициента экстинкции).

В ИК-спектрах всех красителей имеются характерные полосы поглощения: 1050 - 1080  $\text{cm}^{-1}$  (Si–O–Si), 845 и 1260  $\text{cm}^{-1}$  (Si–CH<sub>3</sub>), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 3670 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  (OH<sub>Ar</sub>) и 3400  $\text{cm}^{-1}$  (NH). В красителе Ша присутствует полоса поглощения в области 900  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая эпоксигруппе, которая отсутствует в спектрах красителей IVa - IVb.

Введение силоксанового фрагмента в молекулу красителя изменяет его физическое состояние. Синтезированные красители являются интенсивно окрашенными жидкостями, по консистенции напоминающими исходные кремнийорганические эпоксиды. Все красители легко смешиваются в любых соотношениях с полиметил-, полиметилфенил-, полиэтилсилоксановыми жидкостями, каучуками, полизифирными, полиолефиновыми и полиамидными материалами.

На примере олигосилоксанового красителя IVb проведена оценка токсичности кремнийорганических красителей, так как для антрахиноновых красителей, которые относятся к III классу опасности, характерно действие на нервную систему, печень, почки, кровь.

Токсичность кремнийорганического красителя оценивали по влиянию на тканевое дыхание [5]. Влияние кремнийсодержащего красителя на процессы окислительного и энергетического обмена изучали в опытах *in vitro*. Действие на метаболические процессы в митохондриях исследовали на оргanelлах, выделенных из печени белых крыс, по методу Halgeman с незначительными модификациями [6].

## Физико-химические характеристики и элементный состав кремнийсодержащих красителей

Соединение	$R_f$ (ТСХ)	$\lambda_{\max}$ , нм	Коэффициент экстинкции	Выход, %	$d_4^{16}$	$n_D^{16}$	Элементный состав (вычислено/найдено), %				Молекулярная масса	
							H	C	N	Si	найдено	вычислено
IIIa	0.69	552	1.020	24.8	1.00	1.534	7.3 7.24	59.8 58.85	2.3 2.14	9.3 9.1	600	620
IVa	0.56	555	1.194	98.6	1.02	1.542	6.19 5.9	62.86 61.34	3.3 2.97	6.67 6.71	840	840
IVb	0.53	556	0.229	97.1	0.95	1.560	7.68 7.64 7.66	39.29 38.35 39.3	0.75 1.21 0.74	30.8 31.1 30.32	3650	3590
IVb	0.65	546	0.317	96.9	0.95	1.410	8.1	38.74	1.45	30.8	3700	3750

Исследование ингибиторной активности указанного соединения проводили по его действию на дыхательную активность прочно сопряженных изолированных митохондрий в различных метаболических состояниях. Концентрацию кислорода в рабочей ячейке регистрировали полярографическим методом [6]. В результате проведенных исследований определена величина концентрации, ингибирующей тканевое дыхание на 50% ( $C_{L50}$ ), которая составила для образца IVb  $9.31 \times 10^{-3}$  моль/л.

Исходя из экспериментально найденной величины  $C_{L50}$  и молекулярной массы красителя, рассчитанная среднесмертельная доза  $LD_{50}$  равна для красителя IVb 14.27 г/кг, что позволяет считать его малоопасным для развития острого отравления при введении внутрь.

Таким образом, исследование токсикологических свойств полученных красителей показало, что введение силоксанового фрагмента позволяет существенно понизить токсичность антрахиноновых красителей. Изменение токсичности красителя, привитого к кремнийорганическому олигомеру, обусловлено уменьшением его концентрации и гидрофильным влиянием органосилоксанового фрагмента, который не позволяет переходить красителю в биологическую среду.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, помещали 120 мл ледяной уксусной кислоты, 20 мл воды и растворяли в смеси 0.01 моля 1-амино-4-оксиантрахиона. Раствор нагревали до 85°C и в течение 2 ч из капельной воронки добавляли 0.005 моля соединения IIb, после чего выдерживали до конца реакции (анализ — ТСХ на силуфоле). Элюент

ацетон–гексан (2 : 3), растворитель ацетон. По мере выдержки реакционная масса изменяла цвет от малинового до фиолетового.

По окончании процесса реакционную массу концентрировали, отгоняя уксусную кислоту при пониженном давлении, остаток после отгонки, представляющий собой густую интенсивно окрашенную жидкость, высушивали под вакуумом от следов уксусной кислоты.

Для идентификации полученную жидкость подвергали очистке разделением на хроматографической колонке, заполненной силикагелем 100/160 мкм, используя систему растворителей хлороформ : этилацетат = 2 : 1. Собирали фракцию фиолетового цвета, отгоняли растворители, высушивали под вакуумом, после чего остаток растворяли в ацетоне, раствор фильтровали и, отгоняя ацетон, снова сушили под вакуумом и анализировали. Получили 18.15 г (97.1%) красителя IVb.

Остальные красители получали аналогично.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. С. 253.
- Пат. 875230 Бельгия // Chem. Abstrs. 1979. V. 91.
- Пат. 145021 ГДР // РЖХим. 1981. 17Н170П.
- Пат. 0154020 ГДР // РЖХим. 1983. 2Н217П.
- Методические рекомендации "Экспрессное определение параметров токсикометрии новых химических агентов на изолированных митохондриях печени". М.: Министерство здравоохранения РСФСР. 1977.
- Хамидуллин Р.С., Клящицкая А.Л., Жашкова И.А., Батулин Ю.М., Румянцева Л.А., Шаисламова Л.И., Кулагина Н.К., Иванова Т.П. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и химического сырья, используемого для их синтеза". Л., 1975. С. 90.

## Interaction of Epoxy-Containing Organosilicon Compounds with Anthraquinone Dyes

G. V. Maksimova, L. G. Matveev, V. M. Kopylov, and N. N. Ob'edkova

State Research Institute of Chemistry and Technology of Organosilicon Compounds, sh. Entuziastov 28, Moscow, 111123 Russia

**Abstract** — Interaction of oligomeric  $\alpha,\omega$ -bis(glycidyloxypropyl)dimethylsiloxyanes with aminoanthraquinone dyes was examined and organosiloxane bisanthraquinone dyestuffs were prepared. The color of the dyes containing an organosilicon fragment is more intense, and these dyes show higher solubility in organic materials and lower toxicity.