

Новые азосоединения на основе 3,5-дигидрокситолуола: синтез, свойства и перспективы практического использования

© Мелешенкова*[†] Валентина Владимировна, Армянова Мария Владимировна, Желтова Анастасия Васильевна, Кузнецов Дмитрий Николаевич

Кафедра органической химии. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). ул. Садовническая, д.33, стр. 1. г. Москва, 117997. Россия.

Тел.: +7 (495) 811-01-01. E-mail: meleshenkova-vv@rguk.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 3,5-дигидрокситолуол, орцин, 5-метилрезорцин, диазотирование, азосочетание, азосоединения, азокрасители, крашение, сольватохромизм.

Аннотация

В статье приводятся данные по изучению реакционной способности 3,5-дигидрокситолуола в реакции азосочетания и практического применения серии новых азопроизводных 3,5-дигидрокситолуола. Показано, что реакция азосочетания 3,5-дигидрокситолуола с различными по электрофильности солями арилдиазония в соотношении компонентов 1:1 и 1:2 энергично протекает с преимущественным образованием моноазосоединений. Селективное получение бисазопроизводных 3,5-дигидрокситолуола возможно только путем проведения реакции азосочетания выделенных моноазопроизводных с солями арилдиазония.

Установлено, что синтезированные моно- и бисазопроизводные 3,5-дигидрокситолуола способны окрашивать текстильные материалы из полиамидного и шерстяного волокна и проявляют хорошие эксплуатационные свойства окрасок. Наибольшую устойчивость окрасок к стирке обеспечивают азосоединения, имеющие в своей хромофорной системе метильную и ацетамидную группы. Наибольшую устойчивость к действию пота показало соединение, в сопряженной цепи которого имеется сульфогруппа. В ходе испытаний было выявлено, что полиамидная ткань, окрашенная синтезированными соединениями, обладает более высокими показателями устойчивости окраски к действию мокрых обработок, чем окрашенная этим же красителем шерсть.

Проведено количественное описание сольватохромных параметров синтезированных моноазопроизводных 3,5-дигидрокситолуола с использованием уравнений многопараметрической линейной регрессии Камлета-Тафта и Каталана. Показано, что ярко выраженный сольватохромизм проявляют моноазокрасители, содержащие -ОН и -NO₂ группы в молекулярной периферии хромофорной системы 4-фенилазо-1,3-дигидрокси-5-метилбензола. Установлено, что неспецифические взаимодействия (поляризуемость, относительная диэлектрическая проницаемость, полярность) оказывают наибольшее влияние на сольватохромное поведение красителей на основе 3,5-дигидрокситолуола.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Мелешенкова В.В., Армянова М.В., Желтова А.В., Кузнецов Д.Н. Новые азосоединения на основе 3,5-дигидрокситолуола: синтез, свойства и перспективы практического использования.

Бутлеровские сообщения. 2025. Т.83. №9. С.1-11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Мелешенкова В.В., Армянова М.В., Желтова А.В., Кузнецов Д.Н. Новые азосоединения на основе 3,5-дигидрокситолуола: синтез, свойства и перспективы практического использования.

Бутлеровские сообщения А. 2025. Т.11. №3. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1/ROI-jbc-RA/25-11-3-11

The output for citing the English online version of the article:

Valentina V. Meleshenkova, Maria V. Armyanova, Anastasia V. Zheltova, Dmitry N. Kuznetsov. New azo compounds based on 3,5-dihydroxytoluene: synthesis, properties and prospects for practical use. *Butlerov Communications A.* 2025. Vol.11. No.3. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1/ROI-jbc-A/25-11-3-11

Литература

- [1] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*. **2019**. Vol.5. No.11. P.e02711. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [2] S. Benkhaya, A.El. Harfi. Classifications, properties and applications of textile dyes: a review. *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* **2017**. Vol.3. P.00000-3. DOI: 10.48422/IMIST.PRSM/ajeas-v3i3.9681.
- [3] S. Benkhaya, S. M'rabet, A.El. Harfi. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*. **2020**. Vol.6. No.1. P.e03271. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [4] 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. No.3. P.1910-1956. DOI: 10.1021/cr200201z.
- [5] Xiaohua Li, Xinghui Gao, Wen Shi, Huimin Ma. Design strategies for water-soluble small molecular chromogenic and fluorogenic probes. *Chemical Reviews*. **2014**. Vol.114. No.1. P.590-659. DOI: 10.1021/cr300508p.
- [6] R. Satapathy, Y.H. Wu, H.C. Lin. Novel dithieno-benzo-imidazole-based Pb²⁺ sensors: substituent effects on sensitivity and reversibility. *Chem. Commun.* **2012**. Vol.48. P.5668-5670. DOI: 10.1039/C2CC31131C.
- [7] C.Mc Donagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith. Optical Chemical Sensors. *Chemical Reviews*. **2008**. Vol.108. No.2. P.400-422. DOI: 10.1021/cr068102g.
- [8] 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. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5423. [D.N. Kuznetsov, K.I. Kobrakov, A.G. Ruchkina, G.S. Stankevich. Biologically active synthetic organic dyes. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. **2017**. Vol.60. No.1. P.4-33. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5423 (Russian)]
- [9] I. Alsantali Reem, Alam Raja Qandeel, Y.A. Alzahrani Abdullah, Amina Sadiq, Nafeesa Naeem, Ehsan Ullah Mughal, M. Al-Rooqi Munirah, El Guesmi Nizar, Moussa Ziad, A. Ahmed. Saleh. Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. *Dyes and Pigments*. **2022**. Vol.199. P.110050. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110050.
- [10] Kibrom Mezgebe, Endale Mulugeta. Synthesis and pharmacological activities of azo dye derivatives incorporating heterocyclic scaffolds. *RSC Advances*. **2022**. Vol.12. No.40. P.25932-25946. DOI: 10.1039/d2ra04934a.
- [11] A.-M. Albu, 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. *European Polymer Journal*. **1999**. Vol.35. No.12. P.2203-2205. DOI: 10.1016/s0014-3057(99)00019-1.
- [12] L. Zhang, J.M. Cole, P.G. Waddell, K.S. Low, X. Liu. 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. No.11. P.1440-1452. DOI: 10.1021/sc400183t.
- [13] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*. **1992**. Vol.25. No.8. P.2268-2273. DOI: 10.1021/ma00034a031.
- [14] Y.D. Kim, J.H. Cho, C.R. Park, J.-H. Choi, C. Yoon, J.P. Kim. 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. No.1. P.1-8. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.07.008.
- [15] S. Uzan. 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. No.1. P.340747. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340747.
- [16] V.V. Meleshenkova, R.O. Shukurov, D.N. Kuznetsov. New azo dyes based on 1,3-dihydroxynitrobenzene and 2,4,6-trihydroxynitrobenzene for polycapraamide fibers. *Fibre Chemistry*. **2022**. Vol.53. No.6. P.446-450. DOI: 10.1007/s10692-022-10327-0.
- [17] A.T. Amangdam, O.V. Kovalchukova, S.B. Strashnova, P.V. Strashnov, E.P. Romashkina, O.V. Volyansky. Experimental and theoretical investigations of complex formation of substituted phenylazo-derivatives of methylphloroglucinol. *Journal of Advances in Chemistry*. **2013**. Vol.4. No.1. P.295-300. DOI: 10.24297/jac.v12i5.5530.
- [18] V.V. Meleshenkova, V.S. Tyurin, I.A. Zamilatskov, D.N. Kuznetsov. Halochromic properties of new nitrophenol-based azochromophores. *Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. **2023**. Vol.444. No.1. P.114924. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114924.
- [19] V.V. Meleshenkova, D.N. Kuznetsov, E.B. Kobrakov K.I. New Azo Dyes Based on 2-Methylresorcinol for Polycapraamide Fibers. *Theor Found Chem Eng.* **2024**. Vol.58. P.65-70. DOI: 10.1134/S0040579524700143.
- [20] Мелешенкова В.В., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Оценка влияния химического строения ди- и тригидроксиазобензолов на устойчивость окрасок полиамидных текстильных материалов к физико-химическим воздействиям. *Бутлеровские сообщения В*. **2023**. Vol.5. No.2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-

- НОВЫЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИГИДРОКСИТОЛУОЛА: СИНТЕЗ... _____ 1-11
 RB/23-5-2-1. [Valentina V. Meleshenkova, Dmitry N. Kuznetsov, Konstantin I. Kobrakov. Evaluation of the influence of the chemical structure of di- and trihydroxyazobenzenes on the color fastness of polyamide textile materials to physical and chemical influences. *Butlerov Communications B*. **2023**. Vol.5. No.2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/23-5-2-1]
- [21] Мелешенкова В.В., Солнышкина М.Я., Переpletчиков К.О., Кузнецов Д.Н., Кобраков К.И. Комплексная оценка токсичности некоторых структурноподобных полигидроксиазобензолов методами *in silico* и *in vitro*. *Бутлеровские сообщения*. **2023**. Т.73. №2. С.75-82. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-2-75. [Valentina V. Meleshenkova, Mariya Y. Solnyshkina, Konstantin O. Perepletchikov, Dmitry N. Kuznetsov, Konstantin I. Kobrakov. Comprehensive assessment of the toxicity of some structurally similar polyhydroxyazobenzenes by *in silico* and *in vitro* methods. *Butlerov Communications C*. **2023**. Vol.5. No.1. Id.8. DOI:10.37952/ROI-jbc-C/23-5-1-8]
- [22] T.S. Gore, K. Venkataraman. Chelation in azophenols in relation to chromatographic adsorbability on alumina. *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)*. **1951**. Vol.34. P.368. DOI:10.1007/BF03172289.
- [23] D. Karthigeyan, S. Surabhi, P. Mizar, S. Soumik, A. Banerjee, S.H. Sinha, D. Dasgupta, C. Narayana, T.K. Kundu. A Dual Non-ATP Analogue Inhibitor of Aurora Kinases A and B, Derived from Resorcinol with a Mixed Mode of Inhibition. *Chem Biol Drug Des*. **2016**. Vol.87. No.6. P.958-67. DOI: 10.1111/cbdd.12728.
- [24] V.A. Lemos, P.X. Baliza, A. Lago de Carvalho, R.V. Oliveira, L.S.G. Teixeira, M.A. Bezerra Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples. *Talanta*. **2008**. Vol.77. No.1. P.388-93. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.06.046.
- [25] Ельцов А.В. Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей: Учеб. пособие для вузов. *Ленинград: Химия*. **1985**. 352с. [A.V. Yeltsov. Laboratory workshop on the synthesis of intermediates and dyes: Textbook for universities. *Leningrad: Chemistry*. **1985**. 352p. (Russian)]
- [26] 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. *Москва: МТИ*. **1986**. 232с. [N.E. Bulusheva, N.V. Zhuravleva, M.A. Kulikova, T.S. Novoradovskaya, A.G. Timatkov, V.I. Trefilov, L.A. Lobanova. Chemical technology of fibrous materials. Laboratory practice. *Moscow: MIT*. **1986**. 232p. (Russian)]
- [27] M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, R.W. Taft. An Examination of Linear Solvation Energy Relationships. *Progress in Physical Organic Chemistry*. **2007**. Vol.13. P.485-630. DOI: 10.1002/9780470171929.ch6.
- [28] J. Catalán. 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**. Vol.113. No.17. P.5951-5960. DOI: 10.1021/jp8095727.
- [29] Valentina V. Meleshenkova, Maria V. Armyanova, Anastasia V. Zheltova, Dmitry N. Kuznetsov. New azo compounds based on 3,5-dihydroxytoluene: synthesis, properties and prospects for practical use. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.11. No.3. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1/ROI-jbc-A/25-11-3-11.
- [30] Мелешенкова В.В., Армянова М.В., Желтова А.В., Кузнецов Д.Н. Новые азосоединения на основе 3,5-дигидрокситолуола: синтез, свойства и перспективы практического использования. *Бутлеровские сообщения A*. **2025**. Т.11. №3. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1/ROI-jbc-RA/25-11-3-11

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-A/25-11-3-11

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-9-1/ROI-jbc-A/25-11-3-11

**New azo compounds based on 3,5-dihydroxytoluene:
synthesis, properties and prospects for practical use**

**Valentina V. Meleshenkova,*⁺ Maria V. Armyanova,
Anastasia V. Zheltova, Dmitry N. Kuznetsov**

*Department of Organic Chemistry. Russian State University A.N. Kosygin (Technology. Design. Art).
Sadovnicheskaya St., 33, p.1. Moscow, 117997. Russia. Phone: +7 (495) 811-01-01.
E-mail: meleshenkova-vv@rguk.ru*

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: 3,5-dihydroxytoluene, orcine, 5-methylresorcine, diazotiriations, azo coupling, azo compounds, azo dyes, dyeing solvatochromism.

Abstract

The article provides data on the study of the reactivity of 3,5-dihydroxytoluene in the nitrogen combination reaction and the practical application of a series of new nitrogen derivatives of 3,5-dihydroxytoluene. It has been shown that the reaction of the nitrogen combination of 3,5-dihydroxytoluene with aryldiazonium salts of different electrophilicity in the ratio of components 1:1 and 1:2 proceeds vigorously with the predominant formation of monoazo compounds. The selective production of bisase derivatives of 3,5-dihydroxytoluene is possible only by conducting an azo reaction of the isolated monoase derivatives with aryldiazonium salts. It has been established that the synthesized mono- and bisase derivatives of 3,5-dihydroxytoluene are capable of dyeing textile materials made of polyamide and wool fibers and exhibit good performance properties of dyes. The greatest resistance of dyes to washing is provided by azo compounds having methyl and acetamide groups in their chromophore system. The compound with a sulfogroup in its conjugate chain showed the greatest resistance to sweat. During the tests, it was found that polyamide fabric dyed with synthesized compounds has higher stain resistance to wet treatments than wool dyed with the same dye. The solvatochromic parameters of synthesized monoase derivatives of 3,5-dihydroxytoluene were quantitatively described using the Camlet-Taft and Catalan multivariate linear regression equations. It has been shown that monoazo dyes containing -OH and -NO₂ groups in the molecular periphery of the chromophore system of 4-phenylazo-1,3-dihydroxy-5-methylbenzene exhibit pronounced solvatochromism. It has been established that non-specific interactions (polarizability, relative permittivity, and polarity) have the greatest effect on the solvatochromic behavior of 3,5-dihydroxytoluene-based dyes.