

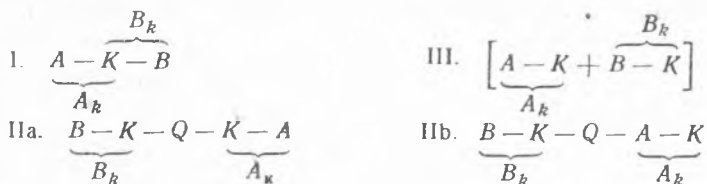
В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ и П. А. СОЛОДКОВ

К ПРОБЛЕМЕ ЦВЕТНОСТИ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ХИНОЛИНИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С АМИНАМИ

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 2 II 1948)

Большинство современных исследований в области проблемы цветности посвящено соединениям с непрерывной конъюгированной системой и эндомолекулярным резонансом. На основании нашей классификации хромофорных групп ⁽¹⁾ на амфотерные ($C=C$, $-N=N-$), электронофильные B (например NO_2 , CO , $C=N^+$) и электронодонорные A (например NR_2 , OR , OH), типы структур хромофорных систем с полярными группами A и B могут быть представлены схемами: I—конъюгированные системы, IIa, IIb—неконъюгированные „отделенные“ хромофорные системы и III—молекулярные соединения *:



К типу I относятся нейтральные внутриионоидные соединения красители с окрашенным катионом, анионом. Исследования В. А. Измайльского и сотрудников ⁽¹⁾ показали, что снижение энергии возбуждения и сдвиг поглощения в сторону более длинных волн могут быть вызваны в определенных условиях и без связи не прерывной конъюгированной цепью A и B . Был установлен новый тип II конструкции окрашенного вещества, в котором сложная электронофильная $B_k (=B-K)$ и сложная электронодонорная $A_k (=A-K)$ системы соединены группой Q , прерывающей конъюгацию, не проводящей электронов (например $Q = -CH_2-$ ⁽²⁾, $-(CH_2)_nNH-$ ^(3,7), $-C(C_6H_5)_2-$ ⁽⁴⁾, $-CH_2CH_2COO-$ ⁽⁵⁾, $-CH_2CH_2CONH-$ ^(6,7) т. д.).

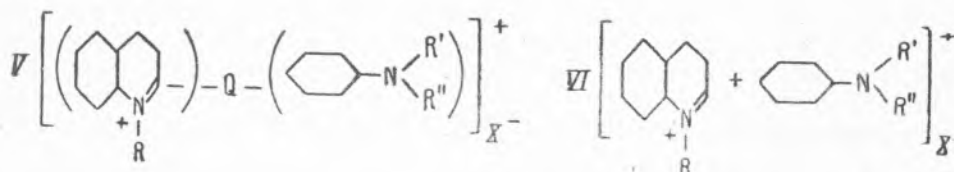
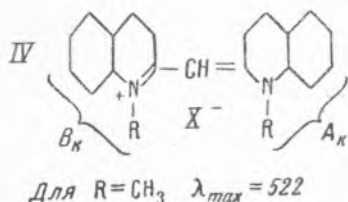
Окраска в соединениях типа II и III близка и возникает в результате экзомолекулярных ** взаимодействий (комплексная мезомерия, комплексный резонанс) ^(1,4,2). При наличии одинаковых A_k и B_k с сильно полярными A и B окраска в соединениях типа II и III может быть весьма близкой к окраске соединений типа I (где A_k и B_k наложены друг на друга), а иногда и более глубокой ^(1, 3).

* IV тип структуры составляют соединения с нечетным положением A и B в K -системе ⁽¹⁾, которые мы здесь не рассматриваем.

** Термином «экзомолекулярный» мы охватываем взаимодействия, осуществляемые внешним полем, действующим между молекулами, или, при наличии благоприятных стерических условий, внутри молекулы между отдельными хромофорными системами.

Спектральные исследования имеют целью выяснить, является ли указанный вывод правилом более широкого значения.

Прилагая для анализа структуры псевдоцианина IV принцип разложения на компоненты B_k и A_k , мы приходим к выводу, что состояние цветности IV в основном обусловлено взаимодействием хинолиниевой электронофильной компоненты B_k , где B — имониевый хромофор $C=N^+$ и электронодонорной N , N -диалкиланилиновой компоненты A_k , несколько модифицированных добавочными группами. Отсюда можно было предвидеть, что сходную окраску должны иметь не только соединения структуры V, построенные по типу II, но и молекулярные комплексы VI по типу III, до сих пор неизвестные.



Хинолиниевые соли действительно дают с ароматическими аминами интенсивно окрашенные комплексы. Характер кривых поглощения и положение области поглощения (λ_{max}) оказались поразительно близкими к таковым у цианиновых красителей (табл. 1, рис. 1).

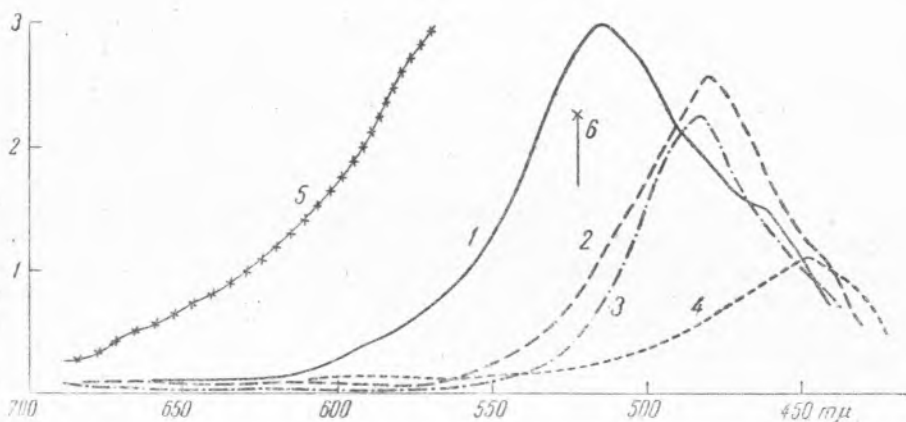


Рис. 1. 1 — $[Ph_2NH + C_6H_7N \cdot CH_3]OSO_2 \cdot Ph \cdot CH_3$ в $CHCl_3$, 0,0826 M/l; 2 — $[Ph_2NH + C_6H_7N \cdot CH_3]OSO_2 \cdot Ph \cdot CH_3$ в C_2H_5OH , 0,0826 M/l; 3 — $[Ph_2NH + C_6H_7N \cdot C_2H_5]J$ в C_2H_5OH , 0,0751 M/l; 4 — $[(CH_3)_2N \cdot Ph + C_6H_7N \cdot CH_3]OSO_2 \cdot Ph \cdot CH_3$ в $CHCl_3$, 0,0826 M/l; 5 — $[(CH_3)_2N \cdot Ph \cdot NHCOCH_3 + C_6H_7N \cdot CH_3]OSO_2 \cdot Ph \cdot CH_3$ в $CHCl_3$, 0,0826 M/l; 6 — 1,1'-диметил-псевдоцианин, $\lambda_{max}=522$ мμ

N -метилхинолиний p -толуолсульфонат (МХТ) дает окрашенные комплексы с ариламинами уже при растирании, N -этилхинолиний иодид (ЭИ), также бромид, N -бензилхинолиний хлорид (БХ) образуют окрашенные продукты с ариламинами только при смачивании растворителем: $CHCl_3$, C_2H_5OH . N -метилдифениламин образует молекулярные соединения труднее, как видно из $\log(I_0/I)$ (табл. 1, строка 5). С БХ и ЭИ окраска наступает только при добавлении C_2H_5OH (желто-оранжевая), с МХТ при смешении светложелтая. У трифениламина способность давать окрашенные молекулярные соединения еще более

Таблица 1

№ п/п	Состав комплекса и окраска	Растворитель	Цвет раствора	Конц. в М/л	$\lambda_{\max}$ в мμ	$\log \frac{I_0}{I}$
1	$[\text{Ph}_2\text{NH} + \text{МХТ}]$ желто-коричн.	CHCl_3	красно-	0,0326	512	3,00
2	$[\text{Ph}_2\text{NH} + \text{МХТ}]$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	коричн.	0,0826	480	2,65
3	$[\text{Ph}_2\text{NH} + \text{БХ}]$ рубин. красн. Крист. из амил. сп.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	красно-коричн.	0,0326	503	1,63
4	$[\text{Ph}_2\text{NH} + \text{ЭИ}]$ коричн.-красн.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	коричн.-красн.	0,0751	482	2,32
5	$[\text{Ph}_2\text{N} - \text{CH}_3 + \text{МХТ}]$ св.-желт.	CHCl_3	ор.-желт.	0,0826	440	0,92
6	$[\text{p}-(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{Ph} - \text{NHCOCH}_3 + \text{МХТ}]$ темнокор.-красн.	CHCl_3	глубоко красн.	0,0826	Слишком темная окраска	
7	То же	CHCl_3	коричн.	0,0619	480 (широкая полоса)	
8	$[\text{p}-\text{CH}_3 - \text{Ph} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{МХТ}]$	CHCl_3	желто-коричн.	0,0326	435	1,30
9	$[\text{PhN}(\text{CH}_3)_2 + \text{МХТ}]$	CHCl_3	желтый	0,0326	446	1,15

ослаблена. Цвет раствора, положение $\lambda_{\max}$ для комплексов хинолиниевых солей с ароматическим амином, зависит от строения алкила R, от аниона растворителя, концентрации, температуры. Характерные кривые (рис. 1) получены при концентрации 0,0826 М/л (4% для $[\text{Ph}_2\text{NH} + \text{МХТ}]$). При концентрации 0,0206—0,0413 М/л (1—2%) комплексы сильно диссоциированы (рис. 2 и 3) на компоненты: при разбавлении растворов погашение быстро падает и $\lambda_{\max}$ смещается в сторону коротких волн. Водой разлагаются (дифениламин был регенерирован). При подборе соответствующего растворителя удается иногда получить комплексы в кристаллическом виде.

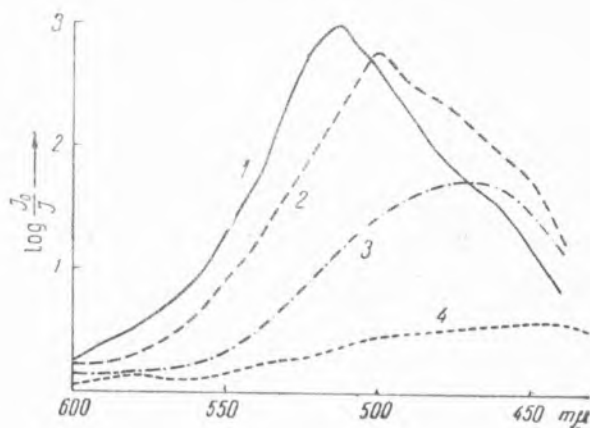


Рис. 2. [Дифениламин + *N*-метилхинолиний *p*-толуолсульфонат] в CHCl_3 . 1—0,0826 М/л (4%); 2—0,0619 М/л (3%); 3—0,0413 М/л (2%); 4—0,0206 М/л (1%)

Аналогичные окрашенные комплексы с аминами образуют также пиридиновые соли, например *N*-метилпиридиний *p*-толуолсульфонат: $[\text{+PhNMe}_2]$ светложелтый; $[\text{+Ph}_2\text{NH}]$ интенсивно желтый; $[\text{+p-Me}_2\text{NPhNHAc}]$ коричневатожелтый; $[\text{+p-CH}_3\text{PhNH}_2]$ желто-лимонный абсолютным эфиром не обесцвечивается; вода разлагает.

Мы применили третичные амины с целью исключения дальнейших превращений с первичными аминами. Несомненно, и в этом случае сперва образуются молекулярные комплексы. Я. И. Михайленко и Минофьев (8), сделавшие наблюдение, что *N*-бензилхинолиний-хлорид с анилином, *p*-толуидином, дифениламином дает красные вещества, неправильно приписали им строение полиметиновых красителей.

Хинолиниевые и пиридиновые соли дают с фенолами (гидрохиноном, α , β -нафтолом) продукты желтого цвета с различным оттенком.

Глубокая окраска данных молекулярных соединений типа III (рис. 1, 2, 3) не может быть объяснена взаимной дипольной деформацией или действием ван-дер-ваальсовых сил. Мы имеем дело с особым видом сложного резонанса (комплексный резонанс, комплексная

мезомерия), который еще в 1939 г. был формулирован нами ⁽¹⁾ схемой $\{[Ae+B] \leftrightarrow [A+Be]\}$. К той же схеме пришел Вейсс 1943 ⁽⁹⁾.

Несомненно, имеется родственность процессов, приводящих к окраске у описанных молекулярных соединений и у так называемых мерихиноидных соединений и хингидронов. Может ли доходить процесс до образования радикалоподобных продуктов, аналогичных семихинонам, или он ограничивается только образованием комплексной резонансной системы, покажут дальнейшие исследования. Наибольший интерес представляет, как нам кажется, подтверждение нашего

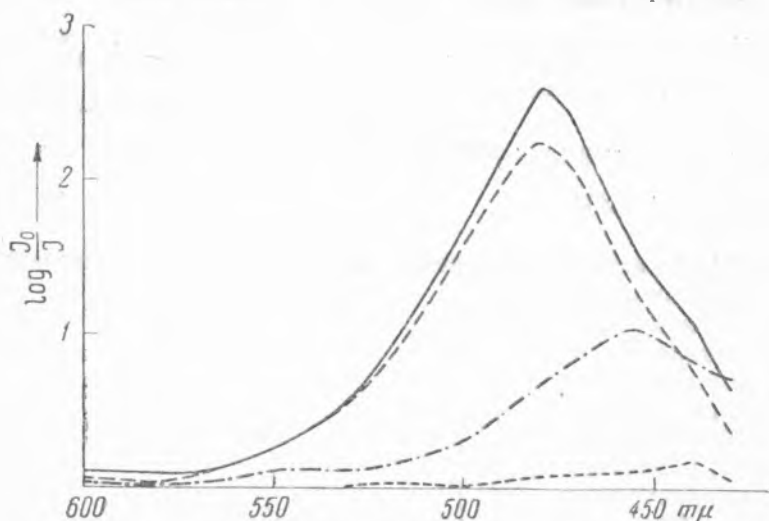


Рис. 3. [Дифениламин + *N*-метилхинолиний *p*-толуолсульфонат] в C_2H_5OH . Обозначения те же, что на рис. 2

предположения и установление факта, что окраска и область поглощения, возникающие в описанных молекулярных комплексах, в результате экзомолекулярных взаимодействий сложных хромофорных систем A_k и B_k (VI) могут быть весьма близкого порядка к окраске и λ_{max} у соединений с конъюгированной системой (цианиновых красителей) (IV), содержащих аналогичные системы A_k и B_k .

Это указывает на наличие некоторых общих причин, которые не учитываются при обычной трактовке хромосостояния с точки зрения эндомолекулярного резонанса. Существенную роль в снижении энергии возбуждения (по сравнению с исходными компонентами) в комплексном резонансе играет состояние полярных групп, A и B , возникающее в результате разности так называемой „электроотрицательности“, в нашем случае между сильно электроотрицательным (сильным электрофильным) имониевым хромофором (B) и слабо электроотрицательной (сильной электронодонорной) аминогруппой (A).

Московский городской педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
17 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измайльский, Тр. IV-го совещ. анилино-крас. хим. и техн. 14 X 1939, АН СССР, 41 (1940); ДАН, 26, 906, 912 (1940); ЖОХ, 13, 685 (1941). ² В. А. Измайльский, Д. К. Сурков и М. А. Володина, ЖОХ, 13, 834 (1943). ³ В. А. Измайльский и В. П. Ставровская, ЖОХ, 9, 647, 1007 (1939); В. А. Измайльский и А. Н. Козин, ДАН, 28, 622 (1940); В. А. Измайльский и З. М. Байрамов, ЖОХ, 13, 693 (1943); В. А. Измайльский и А. В. Белоцветов, ЖОХ, 11, 651, 691 (1941). ⁴ В. А. Измайльский и Д. К. Сурков, ЖОХ, 13, 348 (1943). ⁵ В. А. Измайльский и А. В. Белоцветов, ЖОХ, 14, 216, 228 (1944). ⁶ В. А. Измайльский и Е. А. Смирнов, ДАН, 20, 675 (1938); Е. А. Смирнов, ЖОХ, 17, 309 (1947). ⁷ П. И. Самокиш, Диссертация, МГПИ, 1947. ⁸ Я. И. Михайленко и Б. Минюфьев, ЖРХО, 61, 2269 (1929). ⁹ J. Weiss, J. Chem. Soc. (London), 1943, 462.