

В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ

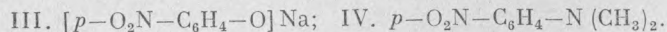
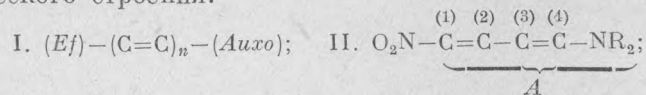
**О КЛАССИФИКАЦИИ СЛОЖНЫХ ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ХРОМОФОРЫ И АУКСОХРОМЫ
(ОТДЕЛЕННЫЕ АУКСОЭНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ)**

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 15 XII 1939)

Углубление цветности при одновременном введении в конъюгированные системы С=C-групп («эноидные системы») полярно-противоположных групп, несомненно, стоит в связи с различным сродством этих групп к электрону. Ауксогруппы вносят в амфотерную эноидную систему добавочные электроны (донорные группы)*. С эноидной системой ауксо образуют сложные хромофорные ауксоэноидные (1, 2) системы, обозначенные в нижеприведенных схемах знаком А. Хромофоры типа NO₂, CO (ацихромофоры)**, или типа C=NR₂]⁺, C=OR]⁺, C=SR]⁺ (ониевые хромофоры), в отличие от амфотерных и донорных хромофоров, являются притягивающими электроны и могут быть обозначены: электрофильные* хромофоры. Они обозначены, далее, в схемах знаком (Ef) или (Eph). Сложные электрофильные хромофоры, например нитроэноидные NO₂·(CH=CH)_n, обозначены в схемах буквой В.

Разностороннее изучение соединений с прерванной конъюгированной цепью и отделенной ауксоэноидной хромофорной системой позволило выдвинуть новый принцип для анализа и классификации: рассмотрение состояния молекулы с точки зрения взаимодействия двух отдельных хромофорных систем—ауксоэноидной и электрофильной.

I. Соединения с конъюгированной ауксоэноидной системой («конъюгированные системы») построены по схеме (I) и содержат ауксоэноидную систему (например II, А), конъюгированную с электрофильной хромофорной. (C=C)_n—сокращенное обозначение эноидной системы ациклического или циклического строения:



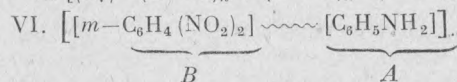
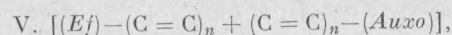
Ауксо находится в четном положении (1.2, 1.4) по отношению к Ef-группе, например III, IV.

* Мы присоединяемся к предложению Ingold'a (3) о целесообразности замены терминов анионоидный и катионоидный. Термин «электрофильный» нам необходим в данном случае для того, чтобы подчеркнуть отличие от амфотерных хромофоров (эноидных систем) и донорных систем (ауксоэноидных).

** О нецелесообразности термина «антиауксохром» см. (1).

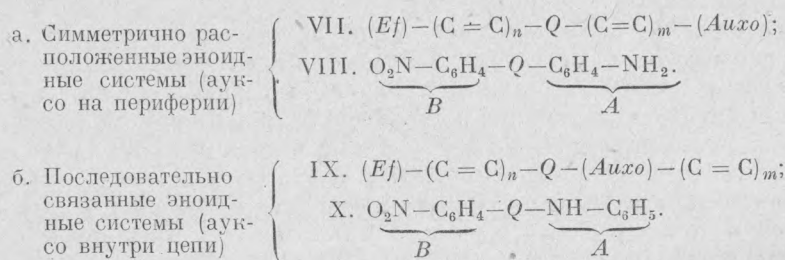
Вопросы цветности изучались, главным образом, на соединениях, построенных по схеме (I). Вследствие наличия совпадающих поляризующих влияний и взаимной поддержки внутри общей цепи взаимодействующих групп эти системы чрезвычайно легко переходят в хромосостояние: явления цветности могут наблюдаться не только в случае сильного ацихромофора, но и для СО-группы. К соединениям, построенным по схеме I, относятся ацигалохромные соли [например (III): $Ef = NO_2$, CO; $Auxo = ONa$], «ониевые галохромные соли» (например I: $Ef = C = NR_2$]⁺; $Auxo = NR_2$, OR), «внутригалохромные соединения» (Измаильский) или «эндогалохромные соединения». (В. Кёниг) (например IV) (4, 5).

II. Хромофорные системы с молекулярно отделенной ауксоэноидной системой («молекулярно-отделенные системы»):



Явления цветности в случае (V) возникают в результате межмолекулярного взаимодействия: молекулы, содержащей ауксохром (ауксоэноидная система), с молекулой, содержащей электрофильный хромофор, например $Ef = NO_2$ (нитроэноидная система). Сюда относятся окрашенные молекулярные соединения нитроидных тел, хинонов с аминами (VI) и фенолами, мерихиноидные тела и т. д., составлявшие предмет обширных исследований Sudborough, Pfeiffer'a и др.

III. Хромофорные системы с ауксоэноидной хромофорной системой, отделенной внутри молекулы от электрофильной системы («внутримолекулярно-отделенные системы»):



Если хромосостояние может быть вызвано межмолекулярным взаимодействием двух отдельных молекул, представляющих собой одна ауксоэноидную часть окрашенной системы, другая — электрофильную систему, например нитроэноидную, то можно было бы ожидать, что сходные явления цветности могут возникнуть и в том случае, когда обе эти системы находятся в одной молекуле, но отделены друг от друга группой, не содержащей двойной связи. Ацихромофор, например NO_2 , и ауксо принадлежат в таком случае двум отдельным конъюгированным системам, отделенным внутри молекулы группой Q, нарушающей конъюгацию (VII, IX). До сих пор такие соединения с отделенной ауксоэноидной частью систематически не изучались. Наши исследования, имеющие целью синтез таких соединений и сравнение их с конъюгированными и молекулярными соединениями, подтвердили указанное предположение. Мы начали с изучения соединений, построенных по схеме VIII.

XI. $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	желтого цвета, т. пл. 206°
XII. $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	темнокрасного (1)
XIII. $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	оранжево-красного (7)
XIV. $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	оранжевого, т. пл. 176—177°
XV. $p\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	темнокоричневого, т. пл. 166°
XVI. $p\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	серовато-зеленого (в растертом виде— темнокоричневого), плавится с разл.
XVII. $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3\text{-}P'$	яркожелтого цвета, т. пл. 92°
XVIII. $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-}P'$	яркожелтого цвета, т. пл. 160°

Мы пришли к выводу, что к соединениям данного типа необходимо отнести и нитробензоильные производные ариламинов (например XII), так как целый ряд наблюдений (13), например окраска нитро- и динитро-производных фенолуксусной (9) и гидрокоричной кислоты (например XIII) [Е. А. Смирнов (7)], показывает, что появление окраски не связано с таутомерией или электромерией CONH-группы. Из большого числа синтезированных нами соединений мы приведем по материалам неопубликованных работ в качестве примеров, подтверждающих нашу точку зрения, следующие*: фенольные эфиры нитробензойных кислот, например XIV (А. В. Белоцветов), *p*-бензохинонил-производные, например XV, XVI (И. И. Дьяконова), фталимидные производные, например XVII, XVIII (А. В. Белоцветов). Д. К. Сурковым синтезирован ряд тетрафенилметановых производных, например XI.

Соответственно выставленному нами положению цветность в соединениях данного типа (VIII) обусловлена взаимодействием двух отдельных систем, одной из которых является ауксоэноидная система А. В данном случае ауксогруппа находится на периферии молекулы. Если указанное положение правильно, то можно было предвидеть, что сходные явления цветности должны наблюдаться и в том случае, когда ауксогруппа будет находиться не на периферии, а в середине молекулы, при условии, что она останется той же эноидной системой. Мы приходим к выводу, что окрашенные соединения с отделенной ауксоэноидной системой могут быть построены не только симметрично, но также и соответственно схемам IX, X, где эноидные системы связаны последовательно.

Этот вывод подтверждается наблюдением, что соответствующие нитробензильные соединения ($X\ Q = \text{CH}_2$) окрашены (10). Окрашенными оказались также β -[*p*-нитрофенил] этилариламины, например $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ желтого цвета (Э. М. Байрамов). Так как соединения типа IX, X отличаются от соединений типа VII, VIII лишь способом связи ауксоэноидной системы с нитроэноидной и в обеих системах имеются одинаковый ауксо-атом (N), одинаковые эноидные резонаторные аппараты (бензолыное ядро), то явления цветности весьма сходны. Небольшое различие имеется лишь в состоянии N-атома, так как в системе ($X, Q = \text{CH}_2$) он связан с CH_2 -группой. Подтверждение дает также сравнение XVII XVIII.

* Дальнейшие примеры см. в следующем сообщении XII.

Необходимо отметить, что явления видимой цветности могут возникнуть при наличии внутримолекулярно отделенных систем VII, IX только в том случае, если обе взаимодействующие системы уже сами по себе обладают достаточной «силой». Весьма ярко явления цветности выступают в случае, если электрофильной группой являются «сильные» и «самостоятельные» группы, как NO_2- , $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2-$, а ауксоэноидный хромофор содержит группы $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или ONa . Группы OH , OCH_3 оказываются в ряде случаев уже достаточно сильными, но эффект все же значительно слабее. Особенно сильный эффект дают *p*-диауксосистемы (²), см. например XVII и XVIII.

То обстоятельство, что явления цветности у соединений с отделенной ауксоэноидной системой оставались до сих пор не изученными и возможность их существования даже отрицалась, должно быть объяснено тем, что объектом исследования являлись соединения со слабыми электрофильными хромофорными системами.

Доказанная нашими исследованиями возможность получения при отделенной ауксоэноидной и при конъюгированной системе сходных эффектов является новым аргументом против объяснения окраски хиноидной перегруппировкой.

IV. Конъюгированные системы с ауксогруппой в нечетном месте. В целом ряде случаев мы можем констатировать батохромный эффект при введении ауксо в нечетное место конъюгированной системы по отношению к *Ef*-группе. К этому случаю относятся обладающие сильно сдвинутым к красной части спектра поглощением мет-ауксо-системы, например *m*-нитрофенолят, *m*-нитроанилин, *m*-нитродиметиланилин, *m*-оксibenзальдегид и т. д. Эти соединения представляют чрезвычайно большой интерес с теоретической стороны, так как их окраска не может быть объяснена при помощи конъюнкционной теории без дополнительных гипотез.

Вследствие трудностей при приложении к этим системам выводов, добытых при изучении конъюгированных систем с ауксо в четном месте, *m*-изомеры при теоретических дискуссиях часто оставались в стороне. А. Буравой (¹²), например, не обсуждает действия метаауксохромных групп, так как экспериментальный материал якобы еще недостаточен. Экспериментальные данные, однако, накопились уже в довольно большом количестве. Мы укажем, например, на работы Stewart и Baly (⁸) и на обширные спектроскопические исследования Н. А. Валяшко (⁹), в которых влияние *m*-ауксогрупп было подвергнуто систематическому изучению. Stewart и Baly установили, что максимум спектра поглощения подвергается сильному батохромному смещению при наличии групп NH_2 , ONa не только в *p*, но и *m*-месте, и объяснили это явление образованием особой *m*-хиноидной структуры. Спектроскопические данные Н. А. Валяшко (⁹) и доказанная нашими исследованиями возможность батохромного действия ауксо в отделенных эноидных системах ясно показывают неправильность утверждения А. Буравого (¹²), что ауксогруппы могут давать батохромный эффект только тогда, когда они являются конечными группами полярных конъюгированных систем. На основании рассмотрения кривых поглощения мы можем установить, что в ряде случаев эффект ауксохрома в мета-месте (т. е. в нечетном месте, когда он не является конечной группой конъюгированной системы) может быть почти равен или даже превышать действие ауксохрома в пара-месте (в четном месте, на конце конъюгированной системы). Этот важный факт не привлек к себе должного внимания. Мы укажем, например, на оранжево-красный *m*-нитродиметиланилин, в то время как *p*-нитродиметиланилин с конъюгированной системой только желтого цвета.

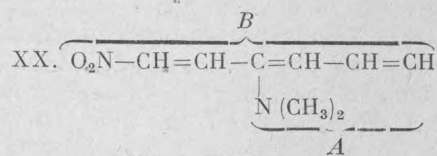
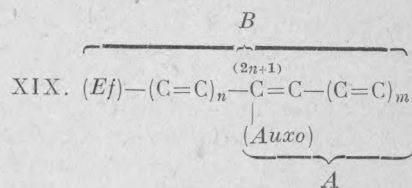
В следующей таблице, составленной нами по данным Н. А. Валяшко⁽⁹⁾, ясно виден батохромный эффект при переходе от *p*- к *m*-для оксибензальдегидов и их производных*.

Батохромный эффект при перемещении СНО из *para*- в *meta*-место (для растворов 0,0001 *n*) в $1/\lambda$

	Граница** поглощения при log толщ. слоя=3,0			Положение максимума длинноволновой полосы		
	3-СНО	4-СНО	Сдвиг	3-СНО	4-СНО	Разница $1/\lambda$
—ОН	2 880	3 110	230	3 100	3 550	450
—ОСН ₃	2 940	3 160	220	3 200	3 600	400
—ОНa	2 400	2 650	250	2 800	3 000	200

Также из кривых Stewart и Baly⁽⁸⁾ можно усмотреть, что при переходе от *p*- к *m*-нитроанилину при log толщины слоя=3,6 граница поглощения смещается батохромно на 200 $1/\lambda$ при максимуме в той же области.

Цветность *meta*-производных может быть объяснена, если данные системы рассматривать с точки зрения выставленного нами положения, что хромосостояние может быть вызвано взаимодействием (внутримолекулярным или межмолекулярным) двух отдельных систем—электрофильной хромофорной и аукоэноидной. С этой точки зрения соединения с нечетным положением ауко оказываются возможным рассматривать как особый случай хромофорных систем с отделенной аукоэноидной системой, отличающихся тем, что некоторая часть эноидной системы является общей и для аукоэноидной системы и для ацихромофорной системы (наложение систем), как показано в приведенных ниже схемах XIX и XX. Схема XXI представляет другой возможный аналогичный случай с перекрещивающимися эноидными системами.



* Длинноволновую полосу *m*-оксипроизводных Н. А. Валяшко приписывает NO₂-, СНО-группе («бензальдегидная α₂»). Эта полоса ведет себя, однако, при действии щелочи как типичная фенольная.

В последней работе Н. А. Валяшко и М. М. Щербак⁽¹¹⁾ допускают электромерные смещения только под влиянием СНО, тогда как, несомненно, группа ОН является более активной в смысле возбуждения мезомерных эффектов. Для разбираемого вопроса генетика максимума не имеет, однако, решающего значения. Важен факт положения границы поглощения и полосы в длинноволновой части спектра в результате введения добавочной группы в *m*-положении.

** См. (1), примечание на стр. 524.

