

Доклады Академии Наук СССР

1940. Том XXVI, № 9

ХИМИЯ

В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ

ОБ АНАЛИЗЕ СТРУКТУРНЫХ УСЛОВИЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА ЦВЕТНОСТЬ В СОЕДИНЕНИЯХ С НЕПРЕРЫВНОЙ И ПРЕРВАННОЙ КОНЬЮГИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ (ОТДЕЛЕННЫЕ АУКСОЭНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ)

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 9 XII 1939)

В предпринятом нами изучении проблемы цветности органических соединений для изучения взаимодействия групп и роли конъюгированных систем был выбран следующий новый метод: синтез соединений, содержащих группы «разной полярности» или, правильнее говоря, обладающих разным сродством к электрону с прерванной конъюгированной цепью (с отделенной внутри молекулы ауксоэноидной системой) ^(1, 2) (III), (IV), и сравнение их с соединениями, в которых конъюгированная цепь не прервана (I), (II), с соединениями молекулярными (V) и с соединениями с нечетным положением ауксо (например мета-изомеры) (VI), которые, как было показано в предыдущем сообщении, можно рассматривать как особый вид хромофорных систем с отделенной ауксоэноидной системой.

Применяя предложенные в предыдущем сообщении ⁽¹⁾ сокращенные обозначения: (Ef) — электрофильные хромофорные группы, Аухо или А — ауксохромы, Q — двухвалентные группы без двойной связи (нарушающие непрерывность конъюгации), например $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n NH-$, $-(CH_2)_n CONH-$, $-CO (CH_2)_n NH-$, $-CONR-$, $-(CH_2)_n OSO-$ и т. д., обозначая D связующую группу с двойной связью и K — конъюгированную эноидную систему, например бензольное ядро, мы получаем возможность формулировать соединения, подлежащие изучению и сравнению следующими схемами I — VI. (Эти схемы можно положить в основу классификации окрашенных систем.)

Структурные типы сравниваемых соединений.

Конъюгированные системы (1.2, 1.4, 1.6, p-, o-)	{	I. (Ef) — K — (Аухо)
		II. (Ef) — K — D — K — (Аухо)
		IIa. (Ef) — K — K — (Аухо)
Соединения с прерванной конъюгированной цепью (отделенные системы)	{	III. (Ef) — K — Q — K — (Аухо)
		IV. (Ef) — K — Q — (Аухо) — K
Молекулярные соединения		V. [(Ef) — K + K — (Аухо)]
Соединения с нечетным положением ауксо (1.3, 1.5, m-)		VI. (Ef) — K — (Аухо) m-

В качестве электрофильных хромофоров в изучавшихся нами соединениях были применены ацихромофоры⁽²⁾ NO₂, CO, бензохинонил, антрахинонил, фталил.

В настоящее время мы заняты синтезом соединений с отделенной ауксоэноидной системой трифенилметанового ряда (М. А. Володина) и начали изучение влияния оциевых хромофоров. Мы предприняли также опыты по изучению систем с одной К-системой: (Ef)—К—Q—(Auxo) и (Ef)—Q—K—(Auxo).

Наши исследования привели к ряду важных наблюдений относительно структурных условий, необходимых для возникновения цветности и влияющих на порядок цветности.

1. Явления видимой цветности могут возникать не только в том случае, когда взаимодействующие электрофильный хромофор и ауксо находятся в одном ядре (I) или в двух ядрах, связанных непосредственно или конъюгирующей группой D⁽⁷⁾ (II), но и в том случае, когда они находятся в двух разных ядрах, отделенных группой Q, т. е. в двух отделенных конъюгированных системах (III), (IV). Примеры таких соединений даны в наших предыдущих сообщениях⁽¹⁾.

2. Порядок цветности (определяемый часто положением границы поглощения) зависит от «силы» взаимодействующих систем: ауксоэноидной хромофорной системы, образованной ауксо с эноидной системой, и электрофильной хромофорной системы, образованной из электрофильного хромофора и эноидной системы.

3. «Сила» отдельных систем зависит: а) от структуры и «силы» главных полярных групп: ауксо и электрофильного хромофора, б) от их числа и в) от их положения и дополнительных влияний.

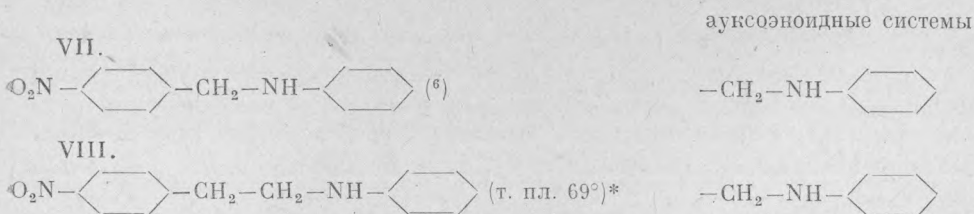
Примером групп, обладающих достаточной действующей силой для передвижки абсорбции в видимую область, являются, с одной стороны, группы NO₂—, C₆H₃O₂— (бензохинонил), C₆H₄(CO)₂< (фталил), с другой стороны, —NH₂, NR₂, ONa.

Присутствие этих групп позволяет делать некоторые заключения уже на основании визуальных наблюдений. Влияние слабых групп без применения спектрографии большей частью не может быть констатировано.

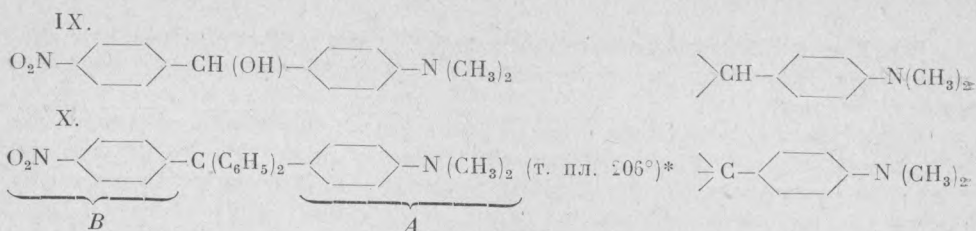
4. Дальнейшим фактором, влияющим на порядок цветности, является структура конъюгированных (эноидных в большинстве случаев) систем, связанных с упомянутыми главными полярными группами («π-структура»).

При наличии одинаковых полярных групп или групп, сходных по эффекту, в соединениях с интрамолекулярно (III, IV) или молекулярно отделенными системами (V) или со связью посредством конъюгированной цепи могут наблюдаться весьма сходные явления, если эноидные системы имеют сходную структуру.

Значение сходства структуры взаимодействующих систем может быть иллюстрировано следующим примером VII—X:

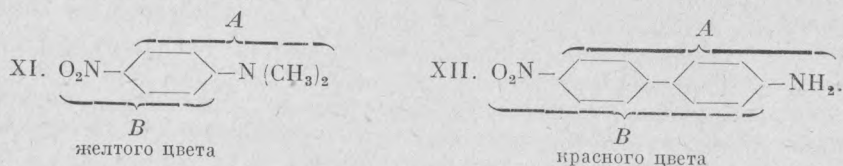


* Синтезированы: (VIII)—З. М. Байрамовым; (X)—Д. К. Сурковым (диссертация).



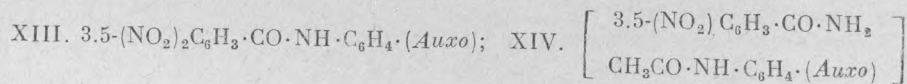
Во всех этих соединениях содержится почти одинаковая азуксоэноидная система, несколько модифицированная числом алкилов, связанных с N, и характером группы в пара-положении к N. Почти одинаковое строение имеет и нитроэноидная система $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\leq$. Все эти соединения обладают поэтому окраской одного порядка: желтой с небольшими отклонениями в ту или иную сторону. (Для VII наблюдалась еще оранжевая форма.)

К поразительному выводу мы приходим при сравнении этих соединений с отделенными системами с *p*-нитроанилином и *p*-нитродиметиланилином XI. Соединения эти имеют тоже желтый цвет. Они содержат те же характерные полярные группы NO_2 , NH_2 , NR_2 , но в конъюгированной связи, и ту же эноидную систему, но находящуюся в общем пользовании обеих характерных групп.



Состояние цветности оказывается таким образом менее зависящим от наличия или отсутствия конъюгированной связи между NO_2 и NR_2 , чем можно было ожидать. Порядок цветности, однако, тотчас изменяется (так же, как и в соединениях типа III, IV, V) при изменении структуры эноидных систем: (XII) красного цвета.

Можно считать экспериментально доказанным, что порядок цветности в соединениях с внутримолекулярно отделенными системами и в молекулярных соединениях при одинаковой структуре взаимодействующих систем (сходное строение эноидных систем и главных полярных групп) может быть весьма близким. Это было показано В. А. Измаильским и Е. А. Смирновым на примере нитробензоилариламидов и в новейшее время подтверждено Е. А. Смирновым⁽⁵⁾. Ему удалось получить целый ряд молекулярных соединений в кристаллическом виде: ср. (XIII) и (XIV) (цвет веществ в форме тонкого порошка весьма близкого оттенка).



Аихо = *p*-OH: XIII желтого цвета, XIV желтого цвета.

Аихо = *p*-N(CH₃)₂: XIII темнокрасного цвета, XIV темнокрасного цвета.

Сходные явления позволяют предположить наличие сходных причин. Если в соединениях с интрамолекулярно и молекулярно отделенными системами (III, IV, V) цветность возникает в результате определенного взаимодействия двух систем (A и B), то очевидно и окраска *p*-нитроанилина—результат сходного процесса взаимодействия сходных систем (XI, A и B). В основе лежит действие комплексных сил.

* Синтезированы: (VIII)—З. М. Байрамовым; (X)—Д. К. Сурковым (диссертация).

Аналогичные явления мы наблюдаем в ряде других случаев с другими хромофорными системами, например для динитродифениламинов, для фталильных производных.

Описанные экспериментальные факты, несомненно, стоят в связи с явлениями мезомерии или «резонанса». В основе их лежат, по видимому, правила более общего значения. Их можно было бы формулировать следующим образом:

1. Состояние молекулы, возникновение и порядок цветности зависят от характера, положения и числа полярных групп и от строения отдельных резонансных структур (« π -структур»), находящихся во взаимодействии.

2. Явления резонанса в случае наличия сильно полярных групп могут возникать не только в одной общей конъюгированной системе, но также в системе из двух конъюгированных систем, отделенных внутри молекулы или образующих молекулярное соединение (с интрамолекулярно или молекулярно отделенными компонентами). Примером резонанса в молекулярных соединениях являются соединения типа хингидрона, молекулярные соединения нитроэноидных систем с ариламинами, фенолами. Этому вопросу будет посвящено особое сообщение.

3. Состояние конъюгированных систем можно рассматривать как результат взаимодействия отдельных систем или структур, наложенных друг на друга (суперпозиция структур). Описанные выше наблюдения можно рассматривать как экспериментальное обоснование этой точки зрения.

Отдельные системы резонансного состояния в определенных условиях могут принадлежать, таким образом, двум различным молекулам, соединенным в молекулярное соединение, или двум отдельным частям в одной молекуле, но они могут находиться и в одной молекуле, налагаясь друг на друга.

Состояние соединений с конъюгированными системами и красителей можно рассматривать, таким образом, как результат взаимодействия отдельных систем, связанных друг с другом или налагающихся друг на друга.

Полученные результаты позволяют выдвинуть для испытания в качестве метода анализа конституционных влияний принцип разложения состояния на отдельные структуры. На основе предельных формул состояние красителя разлагается на отдельные структурные системы и каждая система обсуждается с точки зрения условий, влияющих на ее хромофорные свойства, и условий, влияющих на ее взаимодействие с другими структурами. Весьма часто можно выделить главные хромофорные системы и указать причины наличия батохромных или гипсохромных эффектов в результате влияния добавочных групп.

Указанный метод анализа конституционных влияний, по видимому, может быть полезен и в других случаях, когда необходимо обсуждение состояния молекулы, например при обсуждении условий, влияющих на константу диссоциации.

Сущность предложенного метода легче всего продемонстрировать на примере соединений с отделенной ауксоэноидной системой (^{2,4}). Для иллюстрации приводим таблицу на стр. 916.

Аналогичными рассуждениями могут быть в ряде случаев объяснены изменения окраски в красителях.

Нам понятно, например, почему 1.4-диауксопроизводные антрахинона имеют наиболее углубленную окраску: например, 1.4-(NH₂)₂—фиолетовая > 1.5-(NH₂)₂—красная > 2.6-(NH₂)₂—желтая. В изомере 1.4 мы усматриваем наличие весьма сильной *p*-диауксоэноидной (²) системы (контрасистема) (²), находящейся во взаимодействии с хиноидной системой, и сильной *o*-аминокарбонильной системы (орто-эффект). У 1.5-изомера имеется

Влияние изменений в строении взаимодействующих систем

Нитроэноидная система (B)	Ауксоэноидная система (A)	Состояние систем		Окраска при <i>auxo</i> =	
		(A)	(B)	ОН	N(CH ₃) ₂
<chem>O2N-C6H10-CO</chem> — NH — <chem>C6H10</chem> (<i>auxo</i>)		Ослабление ацилированием	Усиление контравлиянием CO ⁽²⁾	Желтый	Глубоко-красный
<chem>O2N-C6H10-CH2-CO</chem> — NH — <chem>C6H10</chem> (<i>auxo</i>)		То же	Ослабление (нет контравлияния CO)	Почти бесцв.	Оранжевый
<chem>O2N-C6H10-CH2</chem> — NH — <chem>C6H10</chem> (<i>auxo</i>)		Усиление (нет CO)	То же	Красно-коричневый	Темно-красный
<chem>O2N-C6H10-CO-CH2</chem> — NH — <chem>C6H10</chem> (<i>auxo</i>)		То же	Усиление контравлиянием CO	Наиболее глубоко окрашенные соединения (даже для <i>m</i> -NO ₂ сильная окраска) ⁽⁵⁾	

только последняя система. В формуле 2.6-изомера содержатся лишь менее благоприятные структуры.

В более сложных случаях мы встречаем затруднения вследствие недостаточных еще знаний о влиянии групп, о формах их взаимодействия и наложения сложных дополнительных условий. Описанные наблюдения и мысли выдвигают, однако, целый ряд вопросов для дальнейшего изучения и экспериментальной проверки.

Лаборатория органической химии
Московского гос. пед. института
им. К. Либкнехта

Поступило
11 I 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский, ДАН, XXVI, № 9, стр. 906 (1940). ² В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ЖОХ, VII, 513, 523 (1937); Bull. Soc. Chim., [5], 4, 81, 94 (1937). ³ В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ЖОХ, VIII, 1730 (1938). ⁴ В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ДАН, XX, № 9, 672 (1938). ⁵ Е. А. Смирнов, Доклад на 2-й Научной конференции кафедр химфака МГУ им. К. Либкнехта 3 VII 1939. ⁶ В. А. Измаильский и В. И. Ставровская, ЖОХ, IX, 647, 1007 (1939). ⁷ R. Wizinger, Org. Farbstoffe, 49 (1933) [Видингер, Орг. красители, 41 (1936)].