

Таблица 1

R	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	Сдвиг макс. поглощ. в м μ	R	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	Сдвиг макс. поглощ. в м μ
H	625	—	H	625	—
Cl	636	11	COOH	737	112
COOCH ₃	660	35	CONH ₂	680	55
CON(C ₂ H ₅) ₂	636	11	CONHC ₂ H ₅	678	53
CON(CH ₃)C ₆ H ₅	638	13	CONHC ₆ H ₅	700	75
CON(C ₆ H ₅) ₂	642	17	SO ₂ NHC ₆ H ₅	680	55
			SO ₂ N(C ₂ H ₅)C ₆ H ₅	680	55
			SO ₂ N(C ₆ H ₅) ₂	688	63

отклоняться от ковалентного, что, по аналогии с красителями других классов, должно привести к углублению окраски (ср. (?)). Поэтому можно было ожидать, что батохромный сдвиг максимума поглощения будет тем больше, чем более электроотрицателен (в определенных пределах) заместитель во 2-м положении.

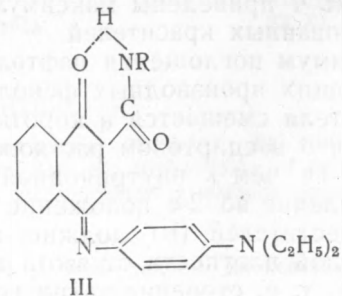
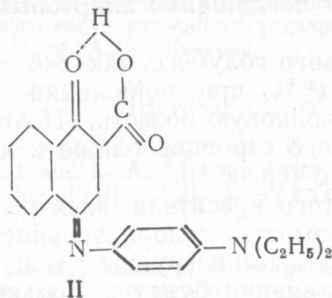
Действительно, при вступлении во 2-е положение нафтолового голубого электроотрицательного атома хлора наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область на 11 м μ . Присутствие в том же положении карбметокси-группы вызывает значительно больший батохромный эффект (сдвиг 35 м μ).

Замена карбметокси- на двузамещенную карбамидную группу приводит к меньшему углублению окраски (сдвиг 11—17 м μ), что соответствует пониженной электроотрицательности данного заместителя. При этом максимум поглощения красителя с CON(C₆H₅)₂-группой несколько смещен в длинноволновую область по сравнению с максимумом CON(C₂H₅)₂-производного, что также понятно, если учесть электроотрицательный характер фенильной группы.

Таким образом, приведенные данные полностью подтверждают вышеуказанное предположение о влиянии электроотрицательности заместителей на окраску красителей этого класса.

С другой стороны, обращает на себя внимание чрезвычайно большой батохромный сдвиг максимума поглощения при вступлении во 2-е положение нафтолового голубого незамещенной или однозамещенной карбамидной (53—75 м μ) и особенно карбоксильной группы (112 м μ), хотя по электроотрицательности эти заместители мало отличаются от соответствующих, рассмотренных ранее (CONH₂ или CONHR и CONR₁R₂; COOH и COOR⁽¹⁰⁾).

Эти наблюдения, однако, становятся понятными, если учесть, что вышеуказанная группа красителей отличается наличием в заместителе во 2-м положении подвижного атома водорода, который может образовывать внутримолекулярную водородную связь с кислородом карбоксильной группы (см. II и III):



Подобная связь в этих соединениях вполне возможна, так как расстояние между кислородом карбонильной группы и подвижным водородом (как показывают их пространственные модели, построенные с учетом общепринятых межатомных расстояний и валентных углов (11)) не превышает 1,7 Å.

Влияние водородной связи на окраску красителей различных классов (12-20), в том числе и индоанилиновых (5), неоднократно отмечалось в литературе.

В данном случае подобная связь, очевидно, приводит к увеличению электронных смещений вдоль сопряженной цепи на атом кислорода, т. е. к большему отклонению строения красителя от ковалентного, что и вызывает такое значительное углубление окраски.

Следует отметить, что внутри этой группы красителей влияние степени электроотрицательности заместителя во 2-м положении на величину батохромного смещения максимума поглощения полностью сохраняется. Так, краситель с CONH₂-группой окрашен менее глубоко, чем с COOH-группой, а замена одного из водородов карбамидной группы на фенил вновь вызывает значительное смещение максимума поглощения красителя в длинноволновую область.

Интересным является тот факт, что в случае производных нафтолового голубого, содержащих во 2-м положении сульфамидную группу, углубления окраски при наличии подвижного атома водорода в сульфамидной группе не наблюдается. Так, замещение атома водорода фенилсульфамидной группы на этил не влияет на окраску красителя, а вступление второй фенильной группы вызывает даже небольшой батохромный сдвиг (8 мμ). Образование водородной связи в этом случае, повидимому, не имеет места, что, возможно, связано с слишком большим расстоянием между карбонильным кислородом и водородом сульфамидной группы.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
4 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иорданский, Усп. хим., 14, 5, 349 (1945). ² А. Е. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 261 (1945).
³ М. И. Крылова, Тр. ЛХТИ, 11, 47 (1941). ⁴ L. G. S. Brooker and R. H. Sprague, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3214 (1941). ⁵ P. W. Vittum and G. H. Brown, *ibid.*, 68, 2235 (1946). ⁶ P. W. Vittum and G. H. Brown, *ibid.*, 69, 152 (1947).
⁷ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников и Э. Б. Лифшиц, ДАН, 54, 275 (1950).
⁸ А. И. Киприанов и В. С. Петрунькин, ЖОХ, 10, 600 (1940). ⁹ А. И. Киприанов и Е. С. Тимошенко, ЖОХ, 17, 1468 (1947). ¹⁰ А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, ЖОХ, 15, 207 (1945). ¹¹ C. K. D. Branch and M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry, ch. V, N. Y., 1944; Л. Паулинг, Природа химической связи, гл. 5, 1947. ¹² Н. С. Докунихин и Э. С. Левин, ДАН, 35, 120 (1942). ¹³ Н. С. Докунихин, Тр. VIII совещ. анил.-крас. пром., 121 (1947).
¹⁴ В. Д. Ляшенко и Н. А. Кирзнер, ЖОХ, 16, 583 (1946). ¹⁵ P. Pfeiffer et al., Journ. prakt. Chem., 2, 126, 97 (1930). ¹⁶ В. Н. Уфимцев, ЖОХ, 13, 520 (1943).
¹⁷ В. В. Перекалин, ЖОХ, 17, 1788 (1947). ¹⁸ В. В. Перекалин, ЖОХ, 21, 129 (1951). ¹⁹ В. А. Порай-Кошиц и Л. С. Эфрос, ЖОХ, 18, 929 (1948).
²⁰ В. В. Перекалин и Н. М. Славачевская, ЖОХ, 21, 897 (1951).