

Н. С. СПАСОКУКОЦКИИ, И. И. ЛЕВКОЕВ и Б. С. ПОРТНАЯ

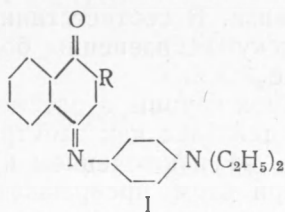
О ВЛИЯНИИ ИОНИЗАЦИИ КАРБОКСИЛЬНОЙ ИЛИ СУЛЬФОГРУППЫ В ИНДОАНИЛИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ НА ИХ ОКРАСКУ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 2 X 1953)

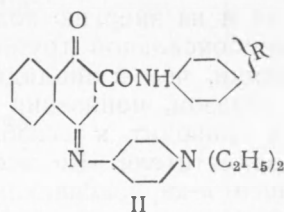
Ионизация карбоксильной или сульфогруппы во многих красителях (например, у индикаторов) приводит к резкой перемене окраски. Однако при этом обычно значительно изменяется строение основной хромофорной системы. Влияние ионизации подобных заместителей в случаях, когда нарушения строения основного хромофора не происходит, изучено сравнительно мало.

В случае тиакарбоцианинов ионизация карбоксильных групп в 6,6'-положениях не влияет на окраску красителей (1), а в мезо-положении приводит к уменьшению батохромного действия этого заместителя (2). Представлялось интересным более подробно изучить этот вопрос на примере азометиновых красителей, хромофорная система которых относительно устойчива к действию разбавленных кислот и щелочей.

С этой целью нами были исследованы спектры поглощения кислых и щелочных спиртовых растворов красителей строения I и II, которые синтезировались обычным методом (3) из соответствующих производных α -нафтола и очищались путем хроматографирования и кристаллизации.



R = H, COOH, COOCH₃, SO₃H



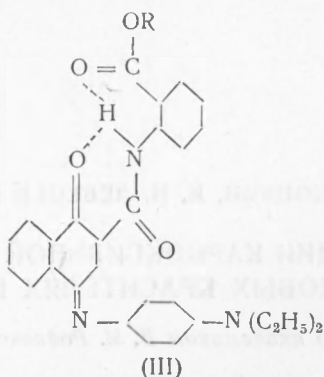
R = H, COOH, COOCH₃

Положения максимумов поглощения растворов этих красителей приведены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, неионизированная карбоксильная группа (кислая среда) действует как электроотрицательный заместитель, смещая основную полосу поглощения в длинноволновую область, причем этерификация карбоксильной группы не влияет на положение максимума абсорбции. Исключения наблюдаются у производного 1,2-оксинафтойной кислоты (I; R = COOH), имеющего значительно более глубокую окраску, чем краситель с COOCH₃-группой, что, очевидно, связано с образованием водородной связи с карбонильным кислородом нафталинового кольца (3), а также в случае красителя из *o*-карбоканилида 1,2-оксинафтойной кислоты (II; R = *o*-COOH), максимум по-

глощения которого даже в кислой среде смещен в коротковолновую область по сравнению с производным незамещенного анилада (II; R = H).

Это явление, вероятно, объясняется образованием водородной связи между атомом азота анилада и карбонильным кислородом COOR-группы (III):



Наличие такой конкурирующей водородной связи, отвлекающей на себя часть заряда протона, должно ослабить его взаимодействие с атомом кислорода нафталинового кольца, обуславливающее глубокую окраску подобных красителей.

Ионизация карбоксильной группы (щелочная среда) приводит во всех случаях к смещению максимума поглощения в сторону коротких волн. Большая разница в величине смещения, вызываемого ионизацией красителей из карбоксианилидов, по сравнению с производным самой 1,2-оксинафтойной кислоты объясняется в первую очередь тем, что в последнем случае происходит нарушение водородной связи⁽³⁾. Кроме того, большое значение имеет положение карбоксильной группы относительно сопряженной системы красителя.

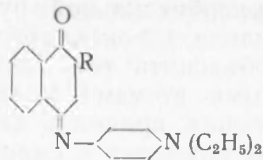
В случае красителя из 1,2-оксинафтойной кислоты карбоксильная группа воздействует непосредственно на эту систему, тогда как в производных карбоксианилидов ее действие сводится к изменению электронной плотности на амидном азоте, что оказывает влияние на взаимодействие амидной группы с сопряженной системой красителя, в том числе и на энергию водородной связи. В соответствии с этим влияние карбоксильной группы на окраску несравненно больше во 2-м положении, чем в анилидном остатке.

Таким образом, ионизация карбоксильной группы в рассмотренных красителях приводит к ослаблению ее действия как электроотрицательного заместителя. Во всех случаях, за исключением красителя производного *p*-карбоксианилида, она при этом превращается даже в электроположительный заместитель, на что указывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения соответствующих красителей по сравнению с их незамещенными аналогами.

Этот вывод находится в соответствии с литературными данными⁽⁴⁾ относительно изменения реакционной способности галоидных алкилов, содержащих карбоксильную группу, при ионизации последней, а также с некоторыми закономерностями констант диссоциации двухосновных органических кислот.

В случае последних, согласно термодинамическим расчетам, произведенным без учета взаимного влияния групп⁽⁵⁾, отношение 1-й и 2-й констант диссоциации должно быть близко к 4. Это правило выполняется в случае высших гомологов алифатических двухосновных кислот, причем 1-я константа диссоциации больше, а 2-я меньше, чем у соответствующей одноосновной кислоты. Однако в первых членах ряда это отношение значительно больше (три порядка в слу-

Таблица 1



R	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ		Смещение $\lambda_{\text{макс}}$ при подщелачивании в м μ
	в кисл. среде	в щелочн. среде	
—H	625	625	—
—COOH	737	600	137
—COOCH ₃	660	660	—
—CONH—	700	700	—
—CONH—	690	675	15
—CONH—	690	690	—
—CONH—	703	693	10
—CONH—	704	704	—
—CONH—	710	702	8
—CONH—	710	710	—
—CONH—	620	620	—
—CONH—	710	691	19
—CONH—	710	710	—
—CONH—	712	697	15
—CONH—	712	712	—

чае малоновой кислоты), что обуславливается, вероятно, действием карбоксильной группы сначала как электроотрицательного, а после ее ионизации как электроположительного заместителя.

С другой стороны, в случае непредельных кислот с транс-расположением карбоксильных групп константы диссоциации хотя и различаются между собой весьма значительно, однако обе больше константы диссоциации соответствующей непредельной одноосновной кислоты (например, для фумаровой кислоты $K_{25}^I = 9,5 \cdot 10^{-3}$,

$K_{25}^{1\lambda} = 4,8 \cdot 10^{-4}$, а для акриловой кислоты $K_{25} = 5,6 \cdot 10^{-5}$), т. е. имеет место аналогия с действием карбоксильной группы в случае красителя, производного *n*-карбоксиханилида 1,2-оксинафтойной кислоты.

Все эти факты можно объяснить тем, что карбоксильная группа взаимодействует с остальными атомами молекулы как посредством σ -электронов, так и π -электронов, причем в неионизированном состоянии оба вида взаимодействия приводят к смещению электронной плотности на этот заместитель. В результате ионизации меняет направление только смещение электронной плотности, обусловленное взаимодействием σ -электронов. Поэтому в тех случаях, когда π -электронное взаимодействие невозможно или затруднено (алифатические двуосновные кислоты, краситель производный *m*-карбоксиханилида), ионизация приводит к превращению карбоксильной группы в положительный заместитель. В сопряженных же системах ионизированная карбоксильная группа может все же остаться отрицательным заместителем, хотя и значительно ослабленным.

Исключительно большой гипсохромный сдвиг максимума поглощения, получающийся при ионизации красителя, производного самой 1,2-оксинафтойной кислоты, не противоречит сделанным выводам, так как в этом случае индукционное взаимодействие должно проявляться особенно сильно и, кроме того, возможно, имеет место электростатическое влияние отрицательного заряда *o*-COO⁻-группы, приводящее к подавлению электронных смещений на карбонильный кислород нафталинового ядра (ср. влияние близости отрицательного заряда на константы диссоциации фталевой и малеиновой кислот⁽⁶⁾).

Накопление карбоксильных групп в анилидном остатке красителей приводит к дальнейшему увеличению батохромного сдвига $\lambda_{\text{макс}}$.

В результате ионизации (щелочная среда) в этом случае также имеет место гипсохромный сдвиг относительно незамещенного производного, однако величина его определяется влиянием каждой группы в отдельности.

Отсутствие гипсохромного смещения при подщелачивании раствора красителя, производного 1-нафтол-2-сульфокислоты (I; R = SO₃H), связано, по видимому, с тем, что сульфогруппа полностью ионизирована даже в кислом растворе.

Учитывая, что вторые константы диссоциации алифатических сульфокислот больше констант соответствующих незамещенных карбоновых кислот, можно думать, что сульфогруппа даже в ионизированном состоянии является сильным электроотрицательным заместителем. Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что, несмотря на ее близость к карбонильному кислороду, $\lambda_{\text{макс}}$ содержащего ее красителя лишь незначительно смещен в коротковолновую область по сравнению с нафтоловым голубым.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
15 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, ЖОХ, 15, 207 (1945). ² А. И. Киприанов, Ю. С. Розум, Сборн. научн. работ Ин-та орг. хим. АН УССР, № 13, 29 (1947). ³ Б. С. Портная, И. И. Левкоев, Н. С. Спасокукоцкий, ДАН, 82, 603 (1952). ⁴ W. A. Cowdrey, E. D. Hughes et al., J. Chem. Soc., 1937, 1252. ⁵ E. Q. Adams, J. Am. Chem. Soc., 38, 1503 (1916). ⁶ А. Ремик, Электронные представления в органической химии, 1950, стр. 45.