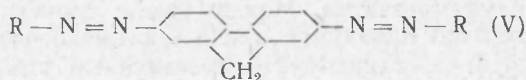
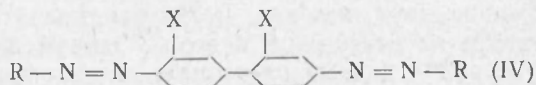
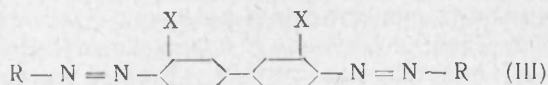
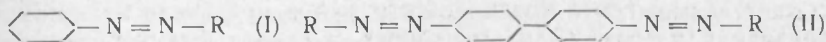


Б. М. КРАСОВИЦКИЙ и Д. Г. ПЕРЕЯСЛОВА

О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ НА ОКРАСКУ БЕНЗИДИНОВЫХ БИСАЗОКРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 V 1954)

Сравнение моноазокрасителей, полученных сочетанием диазотированного анилина с различными азосоставляющими (I), и соответствующих красителей из бензидина (II) показывает, что последние обладают значительно более глубокой окраской и большой субстантивностью (см. табл. 1).



R — азосоставляющая

Молекулы красителей (II) представляют собой удвоенные молекулы красителей (I) и содержат более длинные цепи сопряженных двойных связей; последнее, по мнению Ширма и ряда других исследователей, является причиной их субстантивности⁽¹⁾.

Водные растворы красителей из 3,3'-дизамещенных бензидина (III) так же глубоко окрашены, как красители из незамещенного бензидина, и обладают большой субстантивностью, в то время как красители из 2,2'-дизамещенных бензидина (IV) имеют более высокую окраску и мало субстантивны⁽²⁾.

Многие исследователи связывают субстантивные свойства красителей с планарностью их строения и объясняют пониженное сродство к растительному волокну у (IV) нарушением компланарности из-за пространственных затруднений, возникающих при введении двух объемистых заместителей в положения 2,2' ядра бифенила; следствием этого является ослабление сопряжения между двумя частями молекулы красителя⁽³⁾. В пользу такой гипотезы говорит тот факт, что красители из 2,7-диаминифлуорена (V), имеющие строение, заведомо близкое к планарному, глубоко окрашены и субстантивны⁽⁴⁾. Наличие пространственных

затруднений у ряда 2,2'-дизамещенных бифенила. подтверждают работы Лессли и Тернера, обнаруживших оптическую активность у бифенил-2,2'-дисульфокислоты и некоторых ее производных ⁽⁵⁾; позже на оптические антиподы была разделена 2,2'-дииодбифенил-4,4'-дикарбоновая кислота ⁽⁶⁾.

С другой стороны, в литературе имеются данные о непланарном строении бифенила и его 3,3'-дизамещенных в жидком и газообразном состоянии ⁽⁷⁾. Дяткина и

Табл и

Диазосостав- ляющая	Азосоставляющая			
	Аш-кислота		1-нафтол-4-сульфокис- лота	
	$\lambda_{\text{макс}}$, мμ	субстан- тивность в %	$\lambda_{\text{макс}}$ мμ	субстан- тивность %
Анилин . .	520	1	490	0
Бензидин .	580	67	540	55

Самойлов считают, что угол между бензольными кольцами в молекуле бифенила больше 30°. На неплоскостное строение бифенила указывают также Меркель и Виганд, исследовавшие спектры поглощения растворов бифенила в гексане ⁽⁸⁾; наряду с этим известны факты, говорящие о том, что в кристаллическом состоя-

нии молекулы бифенила имеют планарное строение ⁽⁹⁾.

Это дает возможность предположить, что и красители из незамещенного бензидина и его 3,3'-дизамещенных, в основе которых лежит ядро бифенила, имеют в растворах непланарную структуру. При этом необходимо, конечно, учитывать существенные различия в строении бифенила и бензидиновых красителей; последние в положениях 4,4' ядра бифенила содержат весьма объемистые заместители, которые могут оказать большое влияние на внутреннее вращение и, следовательно, на пространственное расположение двух половин молекулы красителя. Возможно также, что красители из бензидина и его 3,3'-дизамещенных, обладая непланарной структурой в водных растворах, на волокне могут принять планарное строение в результате образования водородных связей с гидроксильными группами клетчатки. Можно также допустить, что крашение не требует абсолютно планарного расположения бензольных колец в молекулах красителей, но существует определенный угол, при котором выравнивание связей в сопряженной системе еще существенно не нарушается и при котором возможно образование водородных связей между волокнами и обеими половинами молекулы красителя.

С целью более подробного изучения вопроса о пространственном строении красителей из бензидина и его замещенных в растворах и на волокне мы исследовали окраску ряда красителей из 3,3'-, 2,2'- и 2-замещенных бензидина, причем в эти положения ядра бифенила вводились различные электронодонорные и электроноакцепторные заместители. В качестве азосоставляющей при получении всех красителей применялась Аш-кислота. Красители очищались хроматографированием на окиси алюминия, а затем высаливались из их водных растворов ацетатом натрия, и избыток последнего удалялся нагреванием со спиртом.

Исследование окраски водных растворов красителей из 3,3'-дизамещенных показывает, что большинство из них мало отличается по глубине окраски от соответствующих красителей, полученных из незамещенного бензидина; оказывает заметное влияние лишь более или менее сильный электронодонорный заместитель — метоксильная группа и электроноакцепторный заместитель — нитрогруппа. Для различных диазосоставляющих получены следующие значения $\lambda_{\text{макс}}$ (в мμ): бензидин 580; 3,3'-диметоксибензидин 595; 3,3'-дикарбоксибензидин 575; 3,3'-динитробензидин 560; 3,3'-дихлорбензидин 580; 3,3'-диметилбензидин 580.

Если верно предположение о том, что красители из 3,3'-дизамещенных

на клетчатке принимают планарное строение, то на волокне должно более отчетливо проявляться влияние заместителей на конъюгированную цепь и, следовательно, на окраску; это подтверждается исследованием выкрасок на целлофанае, для которых получены следующие значения $\lambda_{\text{макс}}$ (в м μ): бензидин 595; 3,3'-диметилбензидин 620; 3,3'-диметоксибензидин 640; 3,3'-дикарбоксибензидин 605; 3,3'-динитробензидин 570; 3,3'-дихлорбензидин 580.

Мы исследовали ряд красителей из 2,2'-дизамещенных бензидина, содержащих в 2,2'-положениях ядра бифенила следующие заместители: OH, OCH₃, COOH, NO₂, Cl, CH₃, Br. По данным Адамса, изучавшего скорость рацемизации оптически деятельных производных бифенила, различные заместители увеличивают стерические препятствия в следующем порядке: Br > CH₃ > Cl > NO₂ > COOH > OCH₃ > F⁽¹⁰⁾. Другие авторы, исходя из величины ван-дер-ваальсовских радиусов, располагают заместители по величине вызываемых ими стерических препятствий в несколько ином порядке: SO₃Na > NO₂ > Cl > CH₃ > COOH > NH₂ > OH > OCH₃⁽¹¹⁾.

Красители из 2,2'-дизамещенных бензидина по глубине окраски водных растворов занимают промежуточное положение между их 3,3'-изомерами и моноазокрасителями. В качестве примера, иллюстрирующего это положение, приводим значения $\lambda_{\text{макс}}$ (в м μ) для красителей из 2,2'- и 3,3'-диметилбензидинов и *м*-толуидина: *м*-толуидин 520; 2,2'-диметилбензидин 550; 3,3'-диметилбензидин 580.

Приведенные данные говорят о том, что в молекулах 2,2'-дизамещенных красителей вследствие наличия пространственных затруднений, приводящих к нарушению компланарности бензольных колец ядра бифенила, взаимодействие между двумя половинами молекулы красителя ослабляется, но полностью не уничтожается, так как в противном случае каждая половина молекулы поглощала бы свет так, как будто она является самостоятельной молекулой; тогда глубина окраски у 2,2'-дизамещенных бисазокрасителей должна была бы быть такой, как у соответствующих моноазокрасителей из *м*-замещенных анилина (12).

Таблица 2

Дiazосоставляющая	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ		Ди азосоставляющая	$\lambda_{\text{макс}}$, м μ	
	в воде	на целлофане		в воде	на целлофане
Бензидин	580	595	2,2'-динитробензидин . . .	535	550
2,2'-дифторбензидин	555	585	2,2'-дихлорбензидин	550	560
2,2'-диоксибензидин	550	600	2,2'-диметилбензидин	550	565
2,2'-диметоксибензидин . . .	560	590	2,2'-дибромбензидин	550	565
2,2'-дикарбоксибензидин . .	560	570			

В табл. 2 приведены максимумы поглощения водных растворов красителей из 2,2'-дизамещенных бензидина и окрасок на целлофане, полученных при крашении этими красителями.

Интересно, что красители из 2,2'-дифтор-, 2,2'-диокси- и 2,2'-диметоксибензидинов дают на волокне окраски такие же глубокие, как окраски, полученные при крашении соответствующими красителями из бензидина, хотя их водные растворы имеют более высокую окраску. В то время как красители из 2,2'-диметил-, 2,2'-динитро-, 2,2'-дикарбокси-, 2,2'-дихлор- и

* Следует отметить, что окраски на целлофане, независимо от строения красителей, имеют максимумы поглощения, сдвинутые на 5—10 м μ в длинноволновую область спектра по сравнению с максимумами поглощения водных растворов этих же красителей. Так, краситель анилин → Аш-кислота в растворе имеет максимум поглощения 520 м μ , а его очень мало интенсивная окраска на целлофане — 530 м μ .

2,2'-дибромбензидинов дали окраски на целлофане, по глубине отличающиеся от их водных растворов на 10—15 м μ , окраски, полученные при крашении красителями из 2,2'-дифтор-, 2,2'-диокси- и 2,2'-диметоксибензидинов, оказались на 30—50 м μ глубже, чем растворы тех же красителей.

По всей вероятности, тормозящее влияние, которое оказывают на внутреннее вращение атомы фтора гидроксильные и метоксильные группы, недостаточно для того, чтобы создать значительные затруднения для фиксации красителя на волокне в планарном или близком к планарному состоянии; поэтому в результате образования водородных связей с первичными гидроксильными группами клетчатки становится возможным компланарное расположение обеих половин молекул красителя на волокне.

Таблица 3

Диазосоставляющая	$\lambda_{\text{макс}}$ м μ	
	в воде	на целлофане
2-метилбензидин . . .	560	605
2-иодбензидин . . .	550	590
2-нитробензидин . . .	560	585

Аналогичное явление наблюдается при крашении целлофана красителями из 2-монозамещенных бензидина: наличие одного заместителя в *о*-положении к бифенильной связи не может создать значительных препятствий для того, чтобы молекулы красителей могли принять планарную или близкую к планарной структуре на волокне (см. табл. 3).

В заключение следует остановиться на качественной оценке величины угла, на который происходит поворот колец бифенила при фиксации красителя на волокне. У незамещенных бензидиновых красителей этот угол должен иметь минимальную величину, при которой еще не сказывается влияние некомпланарности двух половин молекулы красителя на сопряжение между ядрами бифенила, так как, во-первых, при фиксации красителей на целлофане положение максимума на кривой поглощения изменяется мало; во-вторых, максимумы поглощения незамещенных бензидиновых красителей в растворах и на целлофане очень близки к максимумам поглощения красителей из 2,7-диаминофлуорена, которые, благодаря наличию третьего конденсированного кольца, должны иметь близкое к планарному строение. У 3,3'-дизамещенных бензидиновых красителей угол между ядрами бифенила в растворах такой же или больше, чем у красителей из незамещенного бензидина: об этом говорит тот факт, что влияние заместителей на окраску, очень мало проявляющееся в растворах, более заметно проявляется на целлофане.

Результаты нашего исследования дают возможность высказать предположение о значительной величине угла у 2,2-дизамещенных и 2-монозамещенных бензидиновых красителей в растворах; об этом свидетельствует резкое углубление окраски при фиксации на волокне красителей из 2,2'-диметокси-, 2,2'-дифтор-, 2-метил-, 2-нитро- и 2-иодбензидинов.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
17 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Schirm, J. pr. Chem., 144, 69 (1935). ² И. М. Коган, Химия красителей (синтетических), М., 1938, стр. 224. ³ Э. Валько, Коллоидно-химические основы текстильной технологии, 2, М. — Л., 1940, стр. 418; L. Spiegler, J. Org. Chem., 18, 1292 (1953). A. Novelli, An. Soc. Espanola Fisica Quim., 28, 362 (1930); Zbl., 2, 397 (1930); H. H. Hodgson, J. Soc. Dyers Col., 49, 213 (1933). ⁵ B. M. S. Lessli, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1932, 2394. ⁶ N. E. Searle, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 55, 1649 (1933); Zbl., 2, 705 (1933). ⁷ С. Самойлов, М. Дяткина, ЖФХ, 22, 1294 (1948); А. Х. Халилов, П. П. Шорыгин, ЖФХ, 27, 336 (1953). ⁸ E. Merkel, Chr. Wiegand, Z. Naturforsch., 36, 94 (1948); Chem. Abstr., 43, 942 (1949). ⁹ G. Briegleb, Fortschr. chem. Forsch., 1, 678 (1950). ¹⁰ R. Adams, H. Juan, Chem. Rev., 12, 261 (1933). ¹¹ B. Williamson, W. Rodebusch, J. Am. Chem. Soc., 63, 3018 (1941). ¹² I. D. Piper, W. R. Brode, ibid., 57, 135 (1935); W. R. Brode, R. J. Morris, J. Org. Chem., 13, 200 (1948). ¹³ O. Bastiansen, Acta Chem. Scand., 4, 926 (1950); Chem. Abstr., 45, 4105 (1951).