

## К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ПИРИДИН-ПИПЕРИДИНОВОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ХИНОИДНОЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В. А. МАЛЕВАННЫЙ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, К. И. БАНОКИНА

(Представлена научным семинаром кафедры аналит. химии)

При изучении строения комплексов металлов с органическими красителями, имеющих аналитическое значение, нужен метод, позволяющий в случае необходимости уточнить строение изучаемого красителя. Особенно необходим такой метод при определении функционально-аналитических групп этих соединений на тот или иной ион при поисках новых аналитических реагентов.

Принципиальная важность точного выяснения структуры изучаемого реагента видна из следующего примера. Многие авторы [1—3] считают, что алюминон имеет хиноидную структуру. В этом случае функционально-аналитической группой на алюминий следует считать фенольный гидроксил, расположенный в о-положении к карбонильной группе. Однако, некоторые исследователи [4, 5] применяют формулу Дилтея с координационно-ненасыщенным центральным атомом углерода. Если считать эту формулу правильной, то необходимо признать, что в качестве функционально-аналитической группы выступают два фенольных гидроксила, расположенных в о-положении друг к другу. К сожалению, в литературе часто приходится сталкиваться с таким фактом, когда авторы дают для одного и того же соединения различные структурные формулы.

Дилтей и Визингер [6] заметили, что пиридиновые комплексы некоторых трифенилметановых красителей обесцвечиваются под действием пиперидина. Культберг и Мустафин [7] использовали этот факт для разработки методики определения пиперидина в пиридине. Позднее Мустафин [8] показал, что усиление или ослабление окраски пиридиновых растворов красителей при прибавлении пиперидина является доказательством трифенилметанового строения изучаемого красителя. Однако Молот [5] утверждает, что ослабление окраски пиридинового раствора красителя под действием пиперидина свидетельствует об отсутствии у изучаемого красителя хиноидной структуры. Такое противоречие побудило нас провести исследование по уточнению природы пиридин-пиперидиновой реакции и области ее применения.

### Экспериментальная часть

Пиридин-пиперидиновая реакция выполнялась следующим образом. Навеска изучаемого красителя растворялась в сухом реактивном пиридине. Затем снималась спектрофотометрическая характеристика ра-

створа на спектрофотометре СФ-10 в диапазоне длин волн 400—750 мкм при температуре  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ . Компенсационной жидкостью служил пиридин. К каждому такому раствору добавлялись по три капли пиперидина и после тщательного перемешивания снималась спектрографическая кривая нового раствора при тех же условиях.

Полученные оптические характеристики пиридиновых и пиперидиновых комплексов изученных соединений приведены ниже. В таблице использованы следующие обозначения:  $C$  — концентрация красителя в пиридине,  $\lambda_{\text{max}}$  — длина волны, при которой изучаемый комплекс обладает максимальной оптической плотностью.  $D_1$  — оптическая плотность пиридинового комплекса при  $\lambda_{\text{max}}$  этого комплекса,  $D_2$  — оптическая плотность пиперидинового комплекса при  $\lambda_{\text{max}}$  пиридинового комплекса. Измерение  $D_2$  при этих условиях диктовалось тем, что комплексообразование пиперидина с красителем в большинстве случаев сопровождается батохромным или гипсохромным эффектом.

Для изучения были выбраны соединения, относящиеся к различным классам. Соединения 1—18 относятся к классу арилметановых красителей, 19—20 — оксазиновых красителей, 21 — тиазиновых соединений, 22—24 — азокрасителей, 25—26 к группе оксифлавонов, 27—31 — к классу производных антрахинона, 32 — фталоцианинов, 33 — триазиновых красителей и 33—36 — к классу хинонов.

### Обсуждение результатов

Наличие бато- или гипсохромного эффекта свидетельствует о том, что в данной системе протекают реакции, приводящие к структурным изменениям в молекуле красителя [9]. По изменению максимума светопоглощения все изученные нами соединения могут быть разделены на три группы. К первой группе относятся 5, 7, 9, 10, 17, 18, 26—30, 35. Все они реагируют с пиперидином, давая четкий батохромный эффект. Ко второй группе относятся соединения 1—4, 6, 13, 15, 16, 19, 25, 34. Они реагируют с пиперидином с ясно выраженным гипсохромным эффектом. Третью группу составляют соединения 3, 11, 12, 14, 20—23, 31—33, 36, не меняющие положения максимума светопоглощения под действием пиперидина. Однако у большинства соединений при этом заметно изменяется оптическая плотность раствора. Очевидно, что и в этом случае взаимодействие соответствующих красителей с пиперидином сопровождается процессом комплексообразования, но образующиеся комплексы отличаются от пиридиновых только по значению молярного коэффициента погашения.

Галловый голубой ДГ относится к лейкооснованиям и с пиперидином не реагирует. По всей вероятности это связано с тем, что при образовании лейкооснования хиноидное кольцо восстанавливается в фенольное.

Из полученных данных видно, что один и тот же эффект характерен для красителей разных классов, резко отличающихся по своему строению. Это свидетельствует о том, что идентификация красителей по сдвигу максимума светопоглощения в процессе их комплексообразования с пиперидином практически невозможна.

По изменению величины оптической плотности под действием пиперидина все изученные соединения распадаются на две группы. К первой группе относятся соединения 5—13, 17, 23—26, 28, 29, 32—36. Все они при взаимодействии с пиперидином увеличивают интенсивность своей окраски. Следует особо отметить, что этот гиперхромный эффект характерен также и для хинонов (соединения 34—36).

Таблица 1

## Оптические характеристики изученных комплексов

№	Реактив	С, %	Пиридиновый комплекс		Пиперидиновый комплекс		D <sub>2</sub> —D <sub>1</sub>
			$\lambda_{\text{max}}$ , мμ	D <sub>1</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ , мμ	D <sub>2</sub>	
1	Алюминон . . . . .	0,25	567	1,03	400	0,03	—1,00
2	Алюмокрезон . . . . .	0,25	570	2,41	400	0,01	—2,40
3	Хромазуrol . . . . .	0,12	607	1,22	450	0,23	—0,99
4	Кислотный хром фиолетовый .	0,2	574	1,28	400	0,30	—0,98
5	Пирокатехиновый фиолетовый	0,04	454	1,54	460	2,03	+0,49
6	Ксиленоловый оранжевый . .	0,05	510	0,44	410	0,77	+0,33
7	Метилтимоловый синий . . .	0,05	426	1,33	440	1,60	+0,27
8	Тимоловый синий . . . . .	0,05	400	1,63	400	1,65	+0,22
9	Глицинтимоловый синий . . .	0,10	420	1,30	470	1,90	+0,60
10	Глицинкрезоловый красный . .	0,05	430	0,72	530	1,24	+0,52
11	п-ксиленолсульфоталеин . .	0,10	400	0,40	400	0,42	+0,02
12	о-крезолфалеин . . . . .	0,10	400	0,40	400	0,95	+0,55
13	Фенолфалеин . . . . .	0,20	420	0,38	400	0,73	+0,35
14	Кристаллический фиолетовый	0,005	600	2,35	600	0,01	—2,34
15	Малахитовый зеленый . . . .	0,01	630	0,48	400	0,0	—0,48
16	Основной фиолетовый К . . .	0,01	600	2,23	590	0,06	—2,17
17	Пирогалловый красный . . .	0,05	530	1,70	580	2,48	+0,78
18	Фенилфлуорон . . . . .	0,04	470	0,80	540	0,52	—0,28
19	Галлоцианин . . . . .	0,04	620	1,05	546	0,23	—0,82
20	Галловый голубой DF . . . .	0,03	590	0,55	590	0,55	0,0
21	Метиленовый голубой . . . .	0,10	670	0,90	670	0,52	—0,38
22	Стильбазо . . . . .	0,025	420	1,26	420	1,22	—0,04
23	Хризоидин . . . . .	0,025	440	2,33	440	2,50	+0,17
24	Беррилон II ИРЕА . . . . .	0,01	580	0,13	400	0,23	+0,10
25	Гематоксилин . . . . .	0,25	448	0,12	400	0,27	+0,15
26	Морин . . . . .	0,10	400	1,62	420	2,50	+0,88
27	Ализариновый красный . . .	0,03	440	0,27	550	0,14	—0,13
28	Ализаринцианин . . . . .	0,08	550	0,30	580	0,45	+0,15
29	Ализаринцианин . . . . .	0,09	550	0,49	555	0,65	+0,16
30	Пурпурин . . . . .	0,04	490	1,35	530	1,01	—0,34
31	Хинизарин . . . . .	0,04	490	1,30	490	1,23	—0,07
32	Кислотный хром бирюзовый .	0,25	680	0,19	680	2,48	+2,29
33	Титановый желтый . . . . .	0,10	400	0,98	400	1,03	+0,05
34	Хинон . . . . .	0,01	440	0,15	400	0,20	+0,05
35	Антрахинон . . . . .	0,03	400	1,35	415	2,17	+0,82
36	2-метилантрахинон . . . . .	0,03	400	1,10	400	1,75	+0,65

Этот факт позволяет утверждать, что наличие гиперхромного эффекта свидетельствует о существовании хиноидного кольца в молекуле изучаемого красителя. Но помимо трифенилметановых и антрахиноно-

вых красителей, имеющих хиноидную группировку, гиперхромный эффект характерен и для азокрасителей, оксифлавонов, фталоцианиновых и триазиновых красителей.

Азокрасители в условиях выполнения реакции подвергаются азо-гидразонной таутомерии [10]. В слабо щелочной среде азокраситель часто переходит в хинонгидразонную форму, которая, по всей вероятности, и вступает во взаимодействие с пиперидином.

Оксифлавоны содержат хромонное кольцо, которое является аналогом хиноидного кольца. В составе фталоцианиновых красителей имеется структура теразапорфина. Титановый желтый содержит бензотиазоловое кольцо [11]. Таким образом, гиперхромный эффект, наблюдающийся при взаимодействии пиридинового комплекса красителя с пиперидином, свидетельствует о наличии в молекуле изучаемого соединения хиноидной, хромонной, тетразапорфинной структуры или бензо-тиазоловое кольцо.

Ко второй группе относятся соединения 1—4, 14—16, 18, 19, 21, 22, 27, 30, 31. Все они под действием пиперидина снижают интенсивность своей окраски. По Молоту [5] гипохромный эффект свидетельствует об отсутствии хиноидной структуры. Наши данные опровергают это утверждение. Такой эффект дали соединения из трифенилметановых, оксазиновых, азо- и антрахиноновых красителей. Галлоцианин, содержащий хиноидное кольцо, снижает под действием пиперидина оптическую плотность раствора на 0,82.

Гипохромный эффект характерен также для соединений, содержащих п-хинониминную и фентиазиновую группировки (оксазиновые производные аминотриарилметана и тиазиновые красители). Таким образом, предложенная Мустафиным пиридин-пиперидиновая реакция для открытия трифенилметановой структуры красителей позволяет обнаружить и некоторые другие структуры.

### Выводы

Гиперхромный и гипохромный эффекты, наблюдающиеся при взаимодействии пиридиновых растворов трифенилметановых красителей с пиперидином, являются доказательством наличия в молекуле изучаемого соединения хиноидной или *n*-хинониминной структур. Эти же эффекты характерны и для красителей, содержащих хромонную, тетразапорфинную и фентиазиновую группировки.

Наличие гиперхромного или гипохромного эффекта при взаимодействии пиридиновых растворов азокрасителей с пиперидином может также служить подтверждением азо-гидразонной таутомерии этих соединений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», 201, М., 1964.
2. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Изд. «Химия», 302, М., 1965.
3. G. Schieman. Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe, 76, Leipzig, 1936.
4. Р. Визингер. Введение в химию красящих веществ на основе координационной теории. ОНТИ, Л., 1936.
5. Л. А. Молот, Л. М. Кульберг. Журн. анал. химии, XI, 2, 198 (1956).
6. W. Dietey, R. Wizinger. Ber., 59, 1856 (1926).
7. Л. М. Кульберг, И. С. Мустафин. Журн. анал. химии. VII, 84 (1952).
8. И. С. Мустафин. Исследования в области аналитического применения органических веществ. Диссертация на соискание уч. степени доктора хим. наук. ГЕОХИ, Саратов, 1959.
9. И. М. Коган. Химия красителей. Госхимиздат, 21, 920, 331, М., 1956.
10. Г. Цоллингер. Химия азокрасителей. Госхимиздат, 249—255, Л., 1960.
11. А. М. Лукин, Г. С. Петрова. Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА, 26, 58—61, М., 1964.