

СТРОЕНИЕ И ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ю. И. Осик, А. Д. Качковский, Г. С. Сарбеков

Прямые красители общей формулы



где X = —CH=CH—, —S; Y = —CO, —CONH—, —CH=CH—; Z = азосоставляющая, применяются для крашения целлюлозных волокон, поэтому их исследование представляет практический интерес. Механизм взаимодействия прямых красителей с субстратом в настоящее время строго не исследован, хотя следуют указания, что необходимыми условиями для проявления их субстантивности к целлюлозе является протяженность молекулы и ее копланарность [1, 2]. В качестве экспериментальной характеристики субстантивных свойств прямых красителей используется величина их стандартного термодинамического сродства к целлюлозе — μ_0 [2, 3].

Существенной причиной сродства красителей к целлюлозе является напряженность электронных силовых полей, которые окружают цепочку сопряженных двойных связей в молекуле красителя [1]. Отмечено, что напряженность силового поля возрастает с увеличением числа сопряженных связей, поскольку в этом случае π -электроны приобретают большую подвижность. В результате создания необходимой плотности π -электронов в местах контакта молекулы красителя с соответствующим силовым полем целлюлозного волокна обеспечивается их взаимодействие друг с другом [1]. Однако такая взаимосвязь между электронным состоянием и сродством красителя носит чисто качественный характер. Для более корректного исследования необходимо использовать численные величины, характеризующие электронное состояние красителей и их донорно-акцепторные свойства. Весьма полезными в этом отношении могут оказаться квантово-химические расчеты даже в простейших приближениях. В рамках метода МО ЛКАО донорно-акцепторные свойства красителей можно характеризовать относительным положением граничных молекулярных орбиталей: верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО).

В настоящей работе приведены результаты квантово-химического расчета энергий граничных МО в простом приближении МО Хюккеля [4]. Величины кулоновского и резонансного интегралов атомов, входящих в состав модельных соединений, взяты из работ [5, 6].

Для количественной характеристики донорно-акцепторных свойств использовали также электронодонорность красителей Φ_0 [7]. Этот параметр оценивает положение граничных МО относительно энергии несвязанного p -электрона атома углерода α :

$$\Phi_0 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{E_{\text{НВМО}}}{E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}},$$

где $E = \frac{\varepsilon \cdot \alpha}{\beta}$ — энергия МО в приближении Хюккеля в единицах β относительно α . Таким образом, электронодонорность не является функциональной характеристикой какого-либо заместителя или части молекулы красителя, а определяет донорно-акцепторные свойства молекулы в целом и определяется ее топологией. Ранее нами установлена взаимосвязь между Φ_0 и реакционной способностью катионных красителей на полиакрилонитрильном волокне [8].

В данной работе приведены электронные характеристики 30 анионных азокрасителей: энергии граничных МО, электронодонорность Φ_0 и суммарный заряд на заместителях, способных к образованию водо-

Таблица 1

Взаимосвязь между квантово-химическими характеристиками анионных азокрасителей, содержащих две сульфогруппы в молекуле, и их стандартным термодинамическим средством к целлюлозе

Группировка диазосоставляющей	Номер красите- ля	<i>Z</i>	Молеку- лярная масса	$-\Delta\mu_0$, кДж/ моль	$-E_{\text{ВЗО}}$	$E_{\text{НВО}}$	Φ_0 , град	Σq
X (—CH=CH—); Y (—C— —)	1	R	511	2,84	0,5060	0,1879	24,37	0,566
	2	Xp	529	3,43	0,4749	0,2080	27,41	0,624
	3	Aш	528	4,10	0,4427	0,2114	29,09	0,668
X (—CH=CH—); Y (—C— —NH—)	4	R	526	4,26	0,4525	0,2781	34,26	0,729
	5	Xp	544	5,18	0,4394	0,3142	37,52	0,780
	6	Aш	543	8,28	0,4126	0,3086	38,51	0,829
X (—CH=CH—); Y (—CH=— =CH—)	7	R	509	5,81	0,4046	0,2326	32,85	0,056
	8	Xp	527	6,02	0,4026	0,2589	35,23	0,112
	9	Aш	526	8,40	0,3858	0,2626	36,45	0,157
X (—S—); Y (—C— —)	10	R	517	3,22	0,5003	0,1882	24,60	0,740
	11	Xp	535	3,85	0,4717	0,2071	27,46	0,797
	12	Aш	534	4,64	0,4401	0,2102	29,09	0,842
X (—S—); Y (—C—NH)	13	R	532	5,10	0,4506	0,2774	34,30	0,908
	14	Xp	550	6,23	0,4381	0,3128	37,50	0,964
	15	Aш	549	9,03	0,4116	0,3170	39,20	1,008
X (—S—); Y (—CH=CH—)	16		515	6,27	0,3220	0,2304	37,50	0,250
	17	Xp	533	7,06	0,3241	0,2545	39,60	0,306
	18	Aш	532	9,45	0,3179	0,2579	40,31	0,351

Причина. R — R-кислота, Xp — хромотроповая кислота, Аш — *n*-кислота, $E_{\text{ВЗО}}$ — энергия верхней занятой орбитали, $E_{\text{НВО}}$ — энергия нижней вакантной орбитали, Φ_0 — электронодонорность, Σq — суммарный заряд на атомах, которые могут образовывать водородные связи.

родной связи Σq (табл. 1, 2). Для выяснения взаимосвязи между электронными характеристиками и стандартным термодинамическим средством красителей к целлюлозе [9] красители сгруппированы таким образом, чтобы сравнивались молекулы, имеющие постоянный фрагмент, а изменение азосоставляющей приводило к изменению Φ_0 . Красители с одной и двумя сульфогруппами рассматривали отдельно.

Из табл. 1, 2 видно, что в таких группах прослеживается явная симбатность изменения положения граничных электронных уровней и стандартного термодинамического средства — $\Delta\mu_0$. В ряду азосоставляющих R — Xp — Аш энергетические уровни смещаются вверх и, следовательно, увеличивается электронодонорность Φ_0 (см. табл. 1). В том же направлении изменяется и $-\Delta\mu_0$. Аналогичная картина наблюдается и в случае красителей с азосоставляющими H—В и H (см. табл. 2). Строгих корреляций не получено (табл. 3), но для 18 красителей, содержащих две сульфогруппы в молекуле, получен коэффициент корреляции $r=0,87$ при ошибке его $m_r=0,058$ и достоверности $\frac{r}{m_r}=15$.

Полученные нами результаты позволяют уточнить механизм взаимодействия прямых красителей с целлюлозой. Теория образования водородной связи между прямыми красителями и целлюлозным волокном, предложенная Эйстером и Валько и более детально развитая в работах Бултона, Мортона и особенно Розе, предполагает двойственную трактовку донорно-акцепторного взаимодействия [1]. Так, согласно теории Розе, красители, содержащие электронодонорные группы, способны через водородные связи присоединяться к гидроксильным группам целлюлозы: в образовании водородной связи участвует водород гидроксильных групп целлюлозы. Для красителей, содержащих акцепторные групп-

Таблица 2

Взаимосвязь между квантово-химическими характеристиками анионных азокрасителей, содержащих одну сульфогруппу в молекуле, и их стандартным термодинамическим сродством к целлюлозе

Группировка диглосоставляющей	Номер красителя	Z	Молекулярная масса	$\Delta\mu_0$, кДж/моль	$-E_{B30}$	E_{HBO}	Φ_0 , град	Σ_q
$X(-CH=CH-); Y(-C=O-)$	1 2	H—B H	431 432	4,05 7,02	0,5098 0,4636	0,2026 0,2166	25,60 28,66	0,571 0,626
$X(-CH=CH-); Y(-C=O-NH-)$	3 4	H—B H	446 447	6,52 12,00	0,4677 0,4246	0,3069 0,3236	35,66 38,92	0,733 0,786
$X(-CH=CH-); Y(-CH=CH-)$	5 6	H—B H	429 430	9,20 14,25	0,4181 0,3903	0,2529 0,2677	33,92 36,62	0,060 0,115
$X(-S-); Y(-C=O-)$	7 8	H—B H	437 438	4,22 8,78	0,5057 0,4601	0,2021 0,2151	25,70 28,67	0,745 0,800
$X(-S-); Y(-C=O-NH-)$	9 10	H—B H	452 453	7,15 13,08	0,4659 0,4233	0,3056 0,3220	35,65 38,89	0,912 0,966
$X(-S-); Y(-CH=CH-)$	11 12	H—B H	435 436	9,66 15,80	0,3299 0,3167	0,2490 0,2627	38,7 40,8	0,253 0,309

Условные обозначения: H—B — кислота Невиля—Винтера; H — нафтионовая кислота.

Таблица 3

Корреляционная связь между квантово-химическими характеристиками анионных азокрасителей и их стандартным сродством к целлюлозе

Величина, коррелируемая с $-\Delta\mu_0$	Корреляционная связь для красителей					
	с одной сульфогруппой в молекуле			с двумя сульфогруппами в молекуле		
	r	m_r	$\frac{r}{m_r}$	r	m_r	$\frac{r}{m_r}$
E_{B30}	-0,81	0,10	8,2	-0,77	1,10	7,9
E_{HBO}	0,45	0,23	1,9	0,58	0,13	4,4
Φ_0	0,84	0,20	4,1	0,87	0,06	15
Σ_q	-0,33	0,26	1,3	-0,22	0,22	1,0

пы, водородная связь образуется за счет водорода этих групп и кислорода гидроксильных групп целлюлозы. При этом гидроксильная группа и аминогруппа отнесены Розе и к донорным и к акцепторным группам. Результаты квантово-химических расчетов, выполненных для рассматриваемого ряда красителей, позволяют предложить следующий механизм взаимодействия с целлюлозой: краситель выступает как электронодонорный реагент, а целлюлоза является электроноакцептором.

Таким образом, расчеты указывают, что субстантивность для рассматриваемого ряда красителей при прочих равных условиях зависит от положения граничных МО. Это, по-видимому, свидетельствует также в пользу донорно-акцепторного взаимодействия красителя в целом с целлюлозой. В ряде работ указывалось на большой вклад водородных связей в процессе взаимодействия прямых красителей с целлюлозным субстратом [1, 2, 10, 11]. Поскольку у рассматриваемых красителей все заместители и гетероатомы, способные к образованию водородных связей, участвуют в образовании обобщенного π -электронного облака, сила образуемых связей в значительной степени зависит от доли π -электронного заряда, который несет эти заместители или гетероатомы.

Рассчитав π -электронный заряд на отдельных атомах в молекулах красителей, мы определили суммарный π -электронный заряд на замес-

тителях в молекулах красителей Σq и сравнили его со стандартным сродством их к целлюлозе — $\Delta\mu_0$ (см. табл. 1, 2). Корреляция между этими величинами в пределах всей группы отсутствует (см. табл. 3), хотя для каждой отдельно взятой структуры диазосоставляющей наблюдается повышение сродства с увеличением Σq .

Так, для красителей, содержащих две сульфогруппы в молекуле, коэффициент корреляции r между суммарным π -электронным зарядом Σq и стандартным сродством — $\Delta\mu_0$ равен — 0,22, при $m_r = 0,22$ и $\frac{r}{m_r} = 1$. Для красителей, содержащих одну сульфогруппу в молекуле, $r = -0,33$ при $m_r = 0,26$ и $\frac{r}{m_r} = 1,3$.

Полученные нами данные свидетельствуют, что связь красителей с полимером посредством взаимодействия плоскости копланарного аниона красителя с поверхностью элементарного звена макромолекулы целлюлозы определяет силу взаимодействия в целом. Следовательно, субстантивность рассмотренных красителей в большей мере определяется положением энергетических уровней делокализованных π -электронов молекулы, чем наличием отдельных атомов, способных к образованию водородных связей.

Взаимосвязь электронодонорности красителей Φ_0 и их стандартного термодинамического сродства — $\Delta\mu_0$ к целлюлозе позволяет объяснить экспериментальные данные других авторов о влиянии заместителей на красящие свойства прямых красителей. Так, из табл. 1 видно, что замена гидроксильной группы на аминогруппу приводит к повышению электронодонорности, что обусловливает более сильное сродство красителей к целлюлозе. Это согласуется с литературными данными [10, 11].

1. Мельников Б. Н., Морыганов П. В. Применение красителей.— М.: Лег. индустрия, 1971.— 264 с.
2. Виккерстад Т. Физическая химия крашения.— М.: Гизлэгпром, 1956.— 724 с.
3. Peters R. H. The physical chemistry of dyeing.— Amsterdam; New York: Oxword, 1975.— 881 р.
4. Страйтвайзер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.— М.: Мир, 1965.— 634 с.
5. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия.— М.: Мир, 1965.— 512 с.
6. Tani T., Kikuchi Sh. Calculation of the electronic energy levels of various photographic sensitizing and desensitizing dyes in emulsions.— Photogr. Sci. and Eng., 1967, 11, N 3, p. 129—144.
7. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Применение графов к теории основности концевых групп полиметиновых красителей.— Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 2, с. 152—161.
8. К вопросу о взаимосвязи между химическим строением катионных красителей и их красящими свойствами / Ю. И. Осин, А. Д. Качковский, Г. С. Саребеков, В. Ф. Андросов.— Журн. прикл. химии, 1982, № 7, с. 1641—1647.
9. Scarlata S. F. G., Torre J. Correlation between R_m and standard affinity of some anionic azo-dyes on cellulose.— J. Soc. Dyers and Colour., 1978, 94, N 12, p. 521—523.
10. Мельников Б. Н., Красовицкий Б. М., Морыганов П. В. О связи между строением ряда прямых красителей, размером частиц их в растворе и скоростью диффузии в целлюлозных волокнах.— Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти, 1960, № 1 с. 111—120.
11. О связи между строением азокрасителей — производных окса- и тиодиазолов и скоростью их диффузии в медно-аммиачном волокне / Б. Н. Мельников, Б. М. Красовицкий, П. В. Морыганов, Т. Д. Захарова.— Там же, № 6, с. 120—124.

УкрНИИ текст. пром-сти, Киев,
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 16.04.84