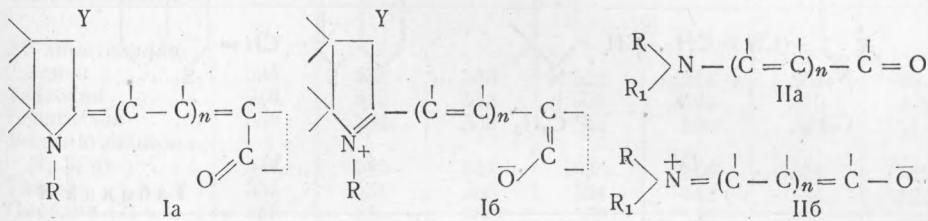


ХИМИЯ

И. И. ЛЕВКОЕВ, Н. Н. СВЕШНИКОВ и Э. Б. ЛИФШИЦ  
К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмияновым 30 VI 1950)

Мероцианины (<sup>1</sup>) принадлежат к обширной группе внутриионоидных красителей, к которым относятся также индиго, индоанилины, аминоантрахиноны, некоторые азометины и мн. др. Строение подобных внутриионоидных красителей (II) в основном может быть описано формулами IIa и IIb, причем у некоторых из них оно приближается к ковалентной (IIa) (1-я группа), а у других к внутриионной структуре (IIb) (2-я группа):

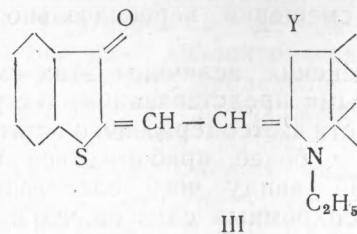


где  $Y = O, S, Se$ ,  $C(R)_2, -C=C-$ ,  $NR$  или др.;  $n = 0, 1, 2$  или  $3$ ;  $R, R_1$  — углеводородный остаток.

Как было показано А. И. Киприановым с сотрудниками (<sup>1,2</sup>), максимум поглощения растворов красителей 1-й группы, например индоанилинов, при понижении диэлектрической постоянной растворителя смешается в коротковолновую часть спектра. Этот гипсохромный сдвиг связан с дальнейшим приближением строения красителя к ковалентной структуре IIa, т. е. с еще большим его отклонением от среднего строения между IIa и IIb, которому отвечает наиболее глубокая окраска (<sup>3</sup>). Наоборот, в случае красителей 2-й группы (<sup>2,4,5</sup>) при понижении диэлектрической постоянной растворителя наблюдается углубление окраски, так как при этом строение красителя приближается к промежуточному между структурами IIa и IIb.

Типичные мероцианины (I) до настоящего времени относились к 1-й из этих групп, т. е. рассматривались как мезомерные соединения, строение которых приближается к ковалентной структуре Ia (<sup>2,6-8</sup>).

Продолжая исследование мероцианинов производных 3-окситионафтина (<sup>9</sup>), мы получили диметиновые красители этого ряда с остатками различных гетероциклических оснований (III) и измерили их спектры поглощения в этиловом спирте.



Как известно, максимумы поглощения некоторых несимметричных красителей смещены в коротковолновую часть спектра по сравнению с величинами, рассчитанными как среднеарифметические из максимумов поглощения соответствующих симметричных соединений. А. И. Киприановым (3) было впервые показано, что величина этого гипсохромного смещения характеризует строение красителя и именно в том смысле, насколько оно удалено от среднего между предельными структурами, например Ia и Ib.

В табл. 1 приведены максимумы поглощения синтезированных нами красителей (III) и значения гипсохромных смещений, рассчитанные для них, исходя из максимумов поглощения соответствующих симметричных соединений — карбоцианинов (IV) и соли тионафтеномонометиноксанина (V) (2,8). Красители расположены в таблице по возрастающей относительной основности азотсодержащих гетероциклических остатков (3,6,10):

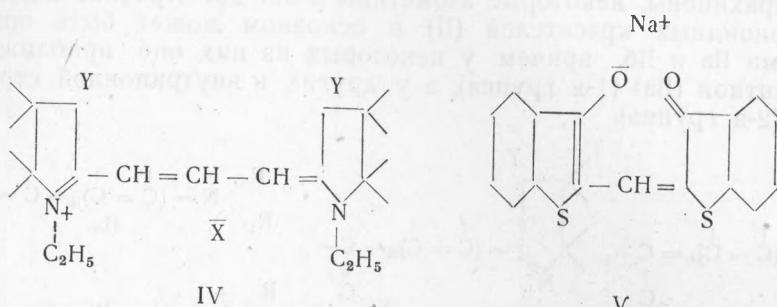


Таблица 1

Азотсодержащий гетеро- остаток	Максимум поглощения в м $\mu$				Гипсохромный сдвиг	
	в C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		в CHCl <sub>3</sub>		в C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	в CHCl <sub>3</sub>
	мероци- нин III	карбоци- нин IV	мероци- нин III	карбоци- нин IV		
3,3-диметилиндоленин *	532	545	522	555	33,5	46,5
Тиазолин . . . . .	513	445	505	450	2,5	11
Бензоксазол . . . . .	522	483	512	492	12	25
Бензселеназол . . . . .	557	570	545	578	21	35
Бентиазол . . . . .	554	557	544	568	17,5	31
5-метилтиодиазол (1, 3, 4)	544	513	536	520	5,5	15
Хинолин (2) . . . . .	588	604	585	610	7	11
Тиазол . . . . .	558	543	554	550	6,5	12
Хинолин (4) . . . . .	640	705	635	712	5,5	11
Пиридин (2) . . . . .	555	560	572	566	18	2
1-метилбензимидазол . . .	524	490	537	495	14	1,5

\* N-метилат.

Максимум поглощения соли оксанина V в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH — 586 м $\mu$ , в CHCl<sub>3</sub> — 582 м $\mu$ .

При этом оказалось, что при увеличении основности остатков значения гипсохромных смещений первоначально снижаются, а затем начинают возрастать.

Подобный ход изменения величины этих смещений не мог быть объяснен вышеуказанными представлениями о строении мероцианинов: с повышением основности азотсодержащего остатка строение подобных красителей должно все более приближаться к промежуточному — среднему между Ia и Ib, ввиду чего следовало ждать постоянного снижения величин гипсохромных сдвигов, что и имеет место в случае мероцианинов производных 3-этилроданина (8).

Для более детального исследования строения тионафтенодиметинмероцианинов нами были измерены спектры поглощения их растворов в менее полярных и неполярных растворителях. В том числе были использованы некоторые алифатические спирты с различной диэлектрической постоянной, но обладающие примерно равным дипольным моментом, изменение которого также значительно влияет на положение максимума поглощения внутрионаидных соединений<sup>(7)</sup>. Характер спектров поглощения растворов большинства исследованных мероцианинов сравнительно мало изменился при переходе от этилового спирта к менее полярным растворителям. Лишь в случае красителей с остатками хинолина дополнительный коротковолновой максимум поглощения при этом становился основным и определение положения длинноволнового максимума затруднялось.

Таблица 2

Положения максимумов поглощения тионафтенодиметинмероцианинов в различных растворителях

Азотсодержащий гетеростаток	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
3,3-диметилиндоленин . . . . .	533	532	530	522	512	504	492
Тиазолин . . . . .	513	513	513	505	495	490	479
Бензтиазол . . . . .	555	554	553	544	533	523	510
5-метилтиодиазол (1, 3, 4) . . . . .	544	544	544	536	526	521	512
Тиазол . . . . .	554	558	560	554	543	534	521
Пиридин (2) . . . . .	549	555	564	572	552	535	524
1-метилбензимидазол . . . . .	518	524	529	537	534	532	522

Как видно из табл. 2, при понижении полярности растворителя максимумы поглощения красителей с остатками 3,3-диметилиндоленина, бензтиазола, 5-метилтиодиазола (1, 3, 4) и тиазолина (также бензеленазола и бензоксазола) постепенно смещаются в коротковолновую часть спектра. В случае же мероцианинов с более основными остатками (тиазола, пиридина и бензимидазола) при этом сначала происходит батохромный сдвиг максимума поглощения, а при дальнейшем понижении полярности растворителя наблюдается повышение окраски. К последней группе относятся, повидимому, также красители с остатками хинолина, так как окраска их растворов при переходе от метанола к бутанолу ( $\epsilon = 31,2$  и  $17,7$ ) углубляется ( $\lambda_{\max}$  585 и 594 м $\mu$  для хино-(2)-, 637 и 647 м $\mu$  для хино-(4)-производного).

Из этих данных следует, что строение красителей 1-й группы в растворе при переходе от этилового спирта к менее полярным растворителям все более приближается к ковалентной структуре Ia. С другой стороны, строение мероцианинов с более основными остатками при подобном переходе сначала приближается к среднему между Ia и Ib, а затем также начинает отклоняться от него в сторону ковалентной структуры. В последнем случае, чем более основен гетеростаток, тем большее понижение диэлектрической постоянной растворителя требуется для того, чтобы распределение электронной плотности в красителе в наибольшей степени приближалось к среднему между Ia и Ib, которому отвечает наиболее глубокая окраска раствора.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что в спиртовом растворе строение тионафтенодиметинмероцианинов с остатками тиазола, хинолина и особенно пиридина и бензимидазола отклоняется от среднего между Ia и Ib в сторону внутрионаидной структуры. В двух

последних красителях это отклонение, очевидно, больше, чем у мероцианинов с менее основными остатками, например, тиодиазола (1, 3, 4) и тиазолина, что должно сказаться в смещении их максимумов поглощения в коротковолновую часть спектра. С этим и связано наблюдавшееся нами в ряду тионафтенодиметинмероцианинов увеличение гипсохромных смещений для красителей с остатками пиридина и бензимида (см. табл. 1).

В случае правильности этого объяснения гипсохромные смещения для этих красителей в несколько менее полярных растворителях должны были бы уменьшаться. Данные табл. 1 это положение полностью подтверждают: в хлороформе гипсохромные смещения исследованных мероцианинов последовательно уменьшаются по мере роста основности гетероциклических остатков (отклонения, наблюдаемые для производных бензоксазола и тиазолина, характерны также для мероцианинов других типов, содержащих эти остатки<sup>(8)</sup>; причины этого явления пока недостаточно ясны).

Некоторые увеличения гипсохромных смещений для красителей с остатками тиазола и хинолина в хлороформенном растворе (от 5,5—7 до 11—12 м $\mu$ ), вероятно, объясняются тем, что в этом растворителе их строение в большей степени отклоняется от среднего между Ia и Ib в сторону ковалентной структуры (Ia), чем в спиртовом растворе в сторону внутрионной (Ib).

На значительные электронные смещения в молекуле некоторых мероцианинов указывают крайне большие величины дипольных моментов, полученные для двух подобных красителей Кушнером и Смитом<sup>(12)</sup>. Однако „веса структур“, приводимые этими авторами, к тому же рассчитанные исходя из формального числа структур, очевидно, не отражают истинного строения этих красителей.

Таким образом, на примере производных тионафтенона (3) удалось показать, что строение типичных мероцианинов в растворах может приближаться, в зависимости от основности азотсодержащего остатка, не только к ковалентной, но и к внутрионной структуре.

Очевидно, что строение внутрионидных красителей и других классов может отклоняться в ту или другую сторону от среднего между Ia и Ib в зависимости от природы присутствующих группировок и полярности растворителя. Поэтому отнесение определенных классов внутрионидных красителей к одной из этих групп нецелесообразно.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кино-фотоинститут

Поступило  
23 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Киприанов и В. Е. Петрунькин, ЖОХ, **10**, 613 (1940).  
<sup>2</sup> А. И. Киприанов и Е. С. Тимошенко, ЖОХ, **17**, 1468 (1947). <sup>3</sup> А. И. Киприанов и Г. Т. Пилюгин, Учен. зап. ХГУ, **10**, 91 (1937); А. И. Киприанов, Докл. АН УССР, № 12, 3 (1940); Диссертация, Харьков, 1940. <sup>4</sup> А. И. Киприанов и В. Е. Петрунькин, Докл. АН УССР, № 4, 27 (1939); ЖОХ, **10**, 600 (1940). <sup>5</sup> А. И. Киприанов и С. Г. Фридман, Укр. хим. журн., **14**, 29 (1948). <sup>6</sup> L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Phys., **14**, 274 (1942). <sup>7</sup> S. E. Sheppard, ibid., **14**, 303 (1942). <sup>8</sup> L. G. S. Brooker, Frontiers in Chemistry, **3**, 129 (1945). <sup>9</sup> И. И. Левкоев и Н. Н. Свешников, ЖОХ, **10**, 773 (1940); Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев и В. В. Дурмашкина, ЖОХ, **14**, 198 (1944); Н. Н. Свешников, Диссертация, М., 1946. <sup>10</sup> Kodak Ltd and B. Beilenson, Брит. пат. 462820; E. Kodak Co, пат. США 2170806; Kodak A. G., нем: пат. 733088. <sup>11</sup> А. И. Киприанов, С. Г. Фридман и Л. С. Пупко, Сборн. работ ИОХ АН УССР, **13**, 40 (1947). <sup>12</sup> L. Kushnег and C. Smith, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 1401 (1949).