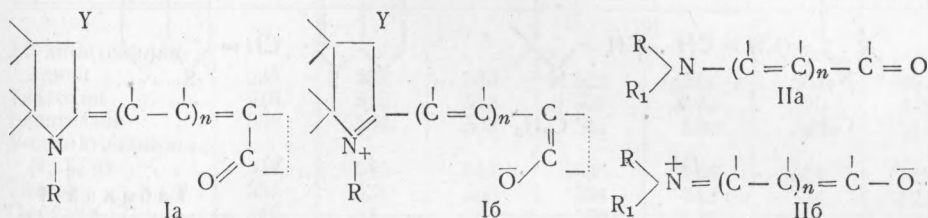


И. И. ЛЕВКОЕВ, Н. Н. СВЕШНИКОВ и Э. Б. ЛИФШИЦ

# К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

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

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

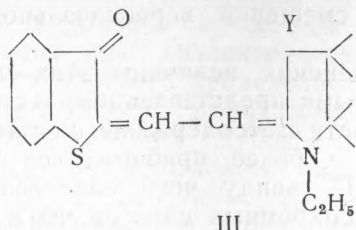


где Y = O, S, Se, C(R)<sub>2</sub>, —C=C—, NR или др.; n = 0, 1, 2 или 3; R, R<sub>1</sub> — углеводородный остаток.

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 смещается 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 IIб, 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 IIб.

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-окситиоафта (<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 <sup>(3)</sup> 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) <sup>(2,8)</sup>. Красители расположены в таблице по возрастающей относительной основности азотсодержащих гетероцилических остатков <sup>(3,6,10)</sup>:

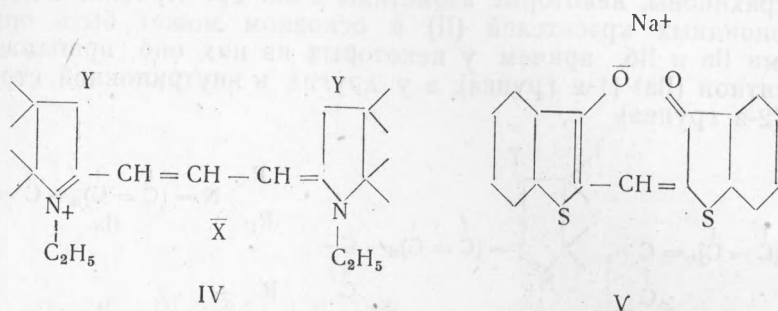


Таблица 1

Азотсодержащий гетеро- остаток	Максимум поглощения в мμ				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>
	мероцианин III	карбоцианин IV	мероцианин III	карбоцианин IV		
3,3-диметилиндолин * . . . . .	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
Бензтиазол . . . . .	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 мμ, в CHCl<sub>3</sub> — 582 мμ.

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 <sup>(8)</sup>.

Для более детального исследования строения тионафтенодиметин-мероцианинов 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 внутриионидных соединений (7). Характер спектров поглощения растворов большинства исследованных мероцианинов сравнительно мало изменялся 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 тионафтенодиметин-мероцианинов в различных растворителях

Азотсодержащий гетероостаток	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>8</sub> H <sub>18</sub>
3,3-диметилиндо- ленин . . . . .	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-метилбензимида- азол . . . . .	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 бензселеназола и бензоксазола) постепенно смещаются в коротковолновую часть спектра. В случае же мероцианинов с более основными остатками (тиазола, пиридина и бензимидазола) при этом сначала происходит bathochromный 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 ( $\lambda_{\text{макс}}$  585 и 594 мμ для хино-(2)-, 637 и 647 мμ 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 гетероостаток, 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 тионафтенодиметин-мероцианинов с остатками тиазола, хинолина и особенно пиридина и бензимидазола отклоняется от среднего между Ia и Ib в сторону внутриионной структуры. В двух

последних красителей 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 бензимидазола (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 внутриионной (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 внутриионной структуре.

Очевидно, что строение внутриионидных 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 внутриионидных 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. Veilenson, Брит. пат. 462820; E. Kodak Co, пат. США 2470806; 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. Kushner and C. Smith, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 1401 (1949).