

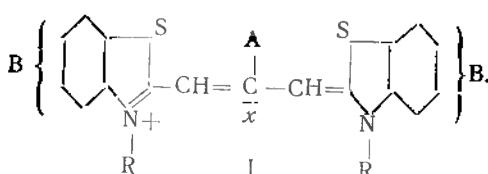
ХИМИЯ

Б. С. ПОРТНАЯ, И. И. ЛЕВКОЕВ и Н. С. СПАСОКУКОЦКИЙ

О СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ТИАЗОЛОКАРБОЦИАНИНОВ

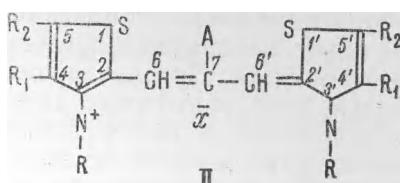
(Представлено академиком В. М. Родионовым 12 IX 1950)

Влияние природы и положения заместителей в гетеростатках цианиновых красителей на их окраску изучалось, главным образом, на производных бензтиазола (I)



Вступление в гетеростатки тиакарбоцианинов электроположительных групп вызывает углубление окраски, которое тем больше, чем сильнее выражен электронодонорный характер заместителя (¹⁻³). Максимумы поглощения красителей этого класса, содержащих электроположительные заместители в 5,5'- и 6,6'-положениях, близки между собой и значительно смешены в длинноволновую область по сравнению с соответствующими 4,4'- и 7,7'-производными (^{2,4-7}). В тетразамещенных красителях влияние таких заместителей на окраску в большинстве случаев аддитивно (²). Введение электроотрицательных групп в 6,6'-положения тиакарбоцианинов также вызывает углубление окраски (⁸).

Присутствие заместителей в гетеростатках тиазолокарбоцианинов (II), которые значительно менее изучены, оказывает более заметное влияние на окраску этих красителей.



Так, вступление метильных и фенильных групп в 4,4'-положения 3,3'-диэтилтиазолокарбоцианина вызывает сдвиг максимума поглощения соответственно на 13 и 16 м μ (⁹) (в случае тиакарбоцианинов 4—8 м μ (^{2,4})). Значительное углубление окраски тиазолокарбоцианинов происходит также при введении в гетеростатки карбэтоксигрупп (¹⁰).

В настоящей работе нами были синтезированы тиазолокарбоцианины, содержащие метильные и фенильные группы в 5,5'- и 4,5,4',5'-положениях (в формуле II) R₂=CH₃ (¹¹) или C₆H₅ и R₁=H; R₁ и R₂=CH₃ или C₆H₅ (¹²); A=H, CH₃ или C₂H₅; R=C₂H₅; XJ или ClO₄) и исследованы свойства этих красителей, а также незамещенного тиазолокарбоцианина и соответствующих 4,4'-диметил- и 4,4'-дифенилпроизводных.

Красители получались конденсацией четвертичных солей соответствующих оснований с ортоэфирами карбоновых кислот в пиридине (13, 14) (иногда с добавлением уксусного ангидрида) и очищались кристаллизацией из этилового спирта. В некоторых случаях красители перед кристаллизацией хромотографировались на окиси алюминия в хлороформенном растворе.

Нами были изучены спектры поглощения спиртовых растворов вышеуказанных красителей и их основность *.

Можно предполагать, что при действии кислоты протон направляется к одному из атомов углерода полиметиновой цепи (15), являющейся, таким образом, как бы отрицательным полюсом молекулы. Поэтому изменения основности под влиянием заместителей характеризуют в известной степени величину и направление электронных смещений в основном состоянии красителя.

В табл. 1 приведены положения максимумов поглощения исследованных красителей и величины основности для незамещенных в цепи и содержащих метильную группу в 7 положении тиазолокарбоцианов.

Таблица 1

Максимумы поглощения и величины основности А тиазолокарбоцианов (II) с различными заместителями в гетеростатках и в полиметиновой цепи

| Заместители в гетеростатках | | Заместители при среднем углеродном атоме полиметиновой цепи | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | | Н | | CH ₃ | | C ₂ H ₅ |
| 4,4' (R ₁) | 5,5' (R ₂) | λ _{макс} в м μ | A | λ _{макс} в м μ | A | λ _{макс} в м μ |
| H | H | 543 ⁹ | 9,6 · 10 ⁻³ | — | — | — |
| CH ₃ | H | 556 | 5,7 · 10 ⁻³ | 526 | 1,2 · 10 ⁻⁴ | 530 |
| H | CH ₃ | 553 | 6 · 10 ⁻³ | 526 | 1,1 · 10 ⁻⁴ | 530 |
| CH ₃ | CH ₃ | 563 | 2,4 · 10 ⁻³ | 536 | 7 · 10 ⁻⁵ | — |
| C ₆ H ₅ | H | 559 | 5 · 10 ⁻² | 530 | 1,2 · 10 ⁻³ | 534 |
| H | C ₆ H ₅ | 592 | 2,1 · 10 ⁻¹ | 566 | 6 · 10 ⁻³ | 570 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 588 | 1,8 · 10 ⁻¹ | 562 | 1 · 10 ⁻² | 564 |

Из таблицы видно, что вступление метильных групп в 4,4'- и 5,5'-положения тиазолокарбоциана вызывает почти одинаковый, довольно заметный батохромный сдвиг максимумов поглощения (13 и 10 м μ) и некоторое повышение основности. При введении четырех метильных групп наблюдается дальнейшее углубление окраски (сдвиг 20 м μ) и увеличение основности, причем влияние метильных групп аддитивно.

Вступление фенильных групп в гетеростатки тиазолокарбоциана вызывает значительное углубление окраски и понижение основности, однако в этом случае большое влияние оказывает положение заместителей.

Так, присутствие фенильных групп в 4,4'-положениях обусловливает сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область на 16 м μ , а в 5,5'-положениях на 49 м μ . Соответственно основность 5,5'-дифенилтиазолокарбоциана значительно меньше, чем 4,4'-дифенилпроизводного. Этот факт, повидимому, объясняется тем, что оттяжка электронной плотности на фенильную группу, возможная в случае

* Основность характеризуется величиной A, представляющей собой концентрацию соляной кислоты в молях в литре, которую необходимо создать в 1 · 10⁻⁵ M растворе красителя в 57% спирте для его обесцвечивания на 50% в результате перехода части его в двухкислотную соль (15).

4,4'-дифенилтиазолокарбоцианина только лишь с участием атома серы имеет место в меньшей степени.

Аналогичное явление наблюдается в случае тиакарбоцианинов: введение нитрогрупп в 6,6'-положения вызывает значительное углубление окраски, а в 5,5'-положения практически не оказывает влияния на положение максимума поглощения^(6, 9).

Присутствие в гетеростатках тиазолокарбоцианинов четырех фенильных групп не только не оказывает аддитивного действия на окраску и основность, но приводит к некоторому смещению максимумов поглощения в коротковолновую область и, в случае незамещенного в цепи красителя, к незначительному повышению основности по сравнению с 5,5'-дифенилпроизводным. В этом случае электронные смещения на фенильную группу, повидимому, затруднены вследствие взаимного отталкивания фенильных групп, мешающего их плоскостному расположению.

Не исключено, что этим же объясняется отмеченное выше уменьшение электронных смещений в случае 4,4'-дифенилпроизводных, где также возможны пространственные затруднения вследствие взаимодействия фенильных остатков и алкильных групп при атомах азота.

Наличие в обоих случаях подобных затруднений подтверждается пространственными моделями.

Таким образом, и в ряду тиазолокарбоцианинов вступление как электроположительных, так и электроотрицательных заместителей в гетеростатки вызывает углубление окраски, хотя в первом случае основность растет, а во втором падает.

Следует отметить наблюдаемое в данном случае соответствие между величинами относительных изменений окраски и основности, обусловленными присутствием заместителей. Это дает основание думать, что конечная причина углубления окраски при вступлении как электроположительных, так и электроотрицательных заместителей в гетеростатки одинакова и заключается в усиливании поляризации (разделения зарядов) внутри молекулы красителя.

Следует отметить тот факт, что величины гипсохромного смещения максимумов поглощения и повышения основности, наблюдающиеся при вступлении метильной группы к среднему углеродному атому полиметиновой цепи тиазолокарбоцианинов, заметно больше, чем у тиакарбоцианинов^(13, 15, 16).

Вопрос о влиянии вступления алкильных групп в мезоположение полиметиновой цепи карбоцианинов на их окраску требует специального обсуждения.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноПОИнститут

Поступило
12 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Киприанов, И. К. Ушенко и Е. Д. Сыч, ЖОХ, **15**, 200 (1945);
А. И. Киприанов, Диссертация, Харьков, 1940. ² И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева и А. Ф. Вомпе, Тр. НИКФИ, **7**, 25 (1944).
³ А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч, Зап. Ин-та химии АН УССР, **8**, № 2, 103 (1946).
⁴ А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч, Тр. Ин-та химии ХГУ, **2**, 25 (1936). ⁵ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников и С. А. Хейфец, ЖОХ, **16**, 1489 (1946). ⁶ Е. Д. Сыч, Укр. хим. журн., **14**, в. 2, 107 (1949). ⁷ А. И. Киприанов и Б. И. Дащевская, ЖОХ, **19**, 1158 (1949). ⁸ А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, ЖОХ, **15**, 207 (1945). ⁹ L. G. S. Brooker, A. I. Sklar, H. W. J. Cressman, G. N. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White and W. W. Williams, Journ. Am. Soc., **67**, 1875 (1945). ¹⁰ J. Götze и H. Socher, Angew. Chem. Beih., № 40 (1940). ¹¹ Б. С. Портная, Диссертация, ИОХ, 1946. ¹² Du Pont, Film Mfg. Corp., пат. США 2079376. ¹³ F. M. Hamer, Journ. Chem. Soc., **1927**, 2796; **1928**, 3160. ¹⁴ N. J. Fischer and F. M. Hamer, ibid., **1930**, 2502. ¹⁵ А. И. Киприанов, С. Г. Фридман и Л. С. Пупко, Сборн. научн. работ ИОХ АН УССР, **13**, 40 (1947). ¹⁶ А. И. Киприанов, З. П. Сытник и Е. Д. Сыч, ЖОХ, **6**, 43 (1936).