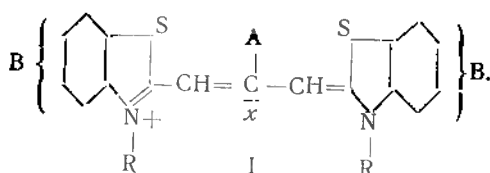


Б. С. ПОРТНАЯ, И. И. ЛЕВКОЕВ и Н. С. СПАСОКУКОЦКИЙ

О СВОЙСТВАХ НЕКОТОРЫХ ТИАЗОЛОКАРБОЦИАНИНОВ

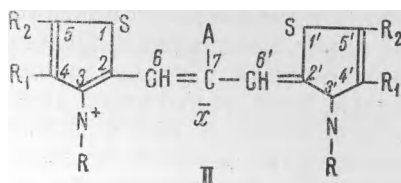
(Представлено академиком В. М. Родионовым 12 IX 1950)

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



Вступление в гетероостатки 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 смещены 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 гетероостатках 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 мμ⁽⁹⁾ (в случае тиакарбоцианинов 4—8 мμ^(2,4)). Значительное углубление окраски тиазолокарбоцианинов происходит также при введении в гетероостатки карбоксигрупп⁽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 хроматографировались на окиси алюминия в хлороформном 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 тиазолокарбоцианинов.

Таблица 1

Максимумы поглощения и величины основности А тиазолокарбоцианинов (II) с различными заместителями в гетероостатках и в полиметиновой цепи

Заместители в гетероостатках		Заместители при среднем углеродном атоме полиметиновой цепи				
		H		CH ₃		C ₂ H ₅
		$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	A	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	A	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ
4,4' (R ₁)	5,5' (R ₂)					
H	H	543 ⁹	$9,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
CH ₃	H	556	$5,7 \cdot 10^{-3}$	526	$1,2 \cdot 10^{-4}$	530
H	CH ₃	553	$6 \cdot 10^{-3}$	526	$1,1 \cdot 10^{-4}$	530
CH ₃	CH ₃	563	$2,4 \cdot 10^{-3}$	536	$7 \cdot 10^{-5}$	—
C ₆ H ₅	H	559	$5 \cdot 10^{-2}$	530	$1,2 \cdot 10^{-3}$	534
H	C ₆ H ₅	592	$2,1 \cdot 10^{-1}$	566	$6 \cdot 10^{-3}$	570
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	588	$1,8 \cdot 10^{-1}$	562	$1 \cdot 10^{-2}$	564

Из таблицы видно, что вступление метильных групп в 4,4'- и 5,5'-положения тиазолокарбоцианина 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 гетероостатки тиазолокарбоцианина вызывает значительное углубление окраски и понижение основности, однако в этом случае большое влияние оказывает положение заместителей.

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

* Основность характеризуется величиной А, представляющей собой концентрацию соляной кислоты в молях в литре, которую необходимо создать в $1 \cdot 10^{-5} M$ 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 гетероостатках 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 гетероостатки 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 гетероостатки одинакова и заключается в усилении 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
кинофотоинститут

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. Хейфес, ЖОХ, 16, 1489 (1946). ⁶ Е. Д. Сыч, Укр. хим. журн., 14, в. 2, 107 (1949). ⁷ А. И. Киприанов и Б. И. Дашевская, ЖОХ, 19, 1158 (1949). ⁸ А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, ЖОХ, 15, 207 (1945). ⁹ L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lage, 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. Пунко, Сборн. научн. работ ИОХ АН УССР, 13, 40 (1947). ¹⁶ А. И. Киприанов, З. П. Сытник и Е. Д. Сыч, ЖОХ, 6, 43 (1936).