

В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и П. А. СОЛОДКОВ

**ВНЕШНЕМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ЦВЕТНОСТЬ.
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 20 IX 1950)

Соединения с „отделенными“ неконъюгированными хромоформными группами, построенные по типу $(B-K)-Q-(K-A)$ или $(B-K)-Q-(A-K)$, а также молекулярные комплексы из сходных компонент, построенные по типу $[(AK)+(BK)]$ ^(1,5), где AK — сложная электродонорная хромоформная система, состоящая из конъюгированной системы K и донорной группы A (например, $N(CH_3)_2$), а BK — сложная электрофильная хромоформная система, содержащая электрофильную группу B (например, нитрогруппу, имониевый хромофор $>C=N^+<$), связанную с K , могут иметь в определенных условиях окраску, весьма близкую к окраске конъюгированных систем типа $A-K-B$, содержащих те же группы A и B , и сходно построенную общую конъюгированную систему K .

Этот вывод на основании визуальных исследований окраски ^(2,3) был подтвержден спектральными исследованиями комплексов нитротел с ароматическими аминами ⁽⁵⁾, а также комплексов хинолиниевых солей (BK) с ароматическими аминами (AK) , например дифениламином ⁽¹⁾. В последнем случае, вследствие неустойчивости и сильной диссоциации $[AK+BK] \rightleftharpoons AK+BK$, коэффициент поглощения весьма мал, а окраска, наблюдаемая при $c = 10^{-1}$ М/л, исчезает при разбавлении до 10^{-3} .

А. И. Киприановым ⁽⁴⁾ были высказаны сомнения в возможности получения посредством внешнемолекулярного взаимодействия $AK+BK$ интенсивности окраски того же порядка, что и в красителях с конъюгированной системой $A-K-B$. Однако можно было ожидать, что коэффициент поглощения повысится при повышении способности к комплексному взаимодействию. Это может быть вызвано повышением электродонорности и электрофильности компонент AK и BK посредством добавления дополнительных групп типа A и, соответственно, B , а также увеличением π -электронной системы введением более протяженных K -систем. Приближение π -электронных структур AK и BK к π -электронным структурам, содержащимся в $A-K-B$, должно вызывать большую близость $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса к конъюгированным системам.

Эти предположения были подтверждены изучением спектров поглощения молекулярного комплекса [2-(π -диметиламиностирил)-хинолин (AK) + 1-Et-2-стирилхинолиний-иодид (BK)] (I и II) и сопоставлением со спектром поглощения конъюгированной системы 2-(π -диметиламиностирил)-1-Et-хинолиний иодида (III), в котором те

же системы *AK* и *BK* содержатся в наложенном друг на друга положении (табл. 1, рис. 1).

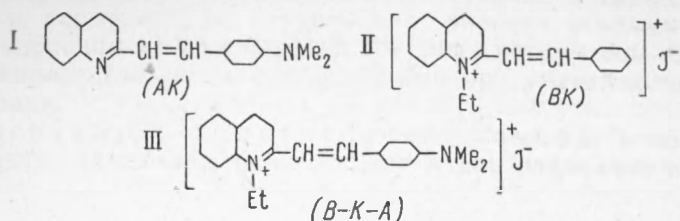


Таблица 1 *

№№ п/п	Строение	Соотношение в молях	Конц. в М/л	$\lambda_{\text{макс}}$ м μ	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\log \epsilon$
1	2-(<i>p</i> -Me ₂ N-стирил)-хинолин ..	(I) AK	10 ⁻⁴	393	0	37700	4,57
2	[2-стирил-1-Эт-хинолиний] J ..	(II) BK	10 ⁻⁴	338	—	24700	4,39
3	[AK + BK]	1AK:1BK	10 ⁻⁵	392	—1	39300	4,59
4	[AK + BK] в избытке AK ..	1AK:1BK	10 ⁻³	500	107	24000	4,38
5	[AK + BK] в избытке AK ..	4AK:1BK	10 ⁻³	505	112	33200	4,52
6	[AK + BK] в избытке BK ..	1AK:4BK	10 ⁻³	505	112	43360	4,63
7	[AK + BK] вычислено	1AK:1BK	10 ⁻⁴	380	—13	46900	4,67
8	[2-(<i>p</i> -Me ₂ N-стирил)-1-Эт-хино- линий] J в CH ₃ OH	(III)	10 ⁻⁴	525		64000	4,80
9	То же в H ₂ O		10 ⁻⁴	491		37900	4,57
10	То же + AK в CH ₃ OH	1 (III):1AK	10 ⁻⁴	523		73800	4,85
11	То же + AK в CH ₃ OH вы- числено	1 (III):1AK	10 ⁻⁴	520		63566	4,80

* Me обозначает CH₃, Et = C₂H₅, №№ 1—7 в метаноле.

Образование комплекса наблюдается уже при молярном соотно-
шении 1AK:1BK, при $c = 10^{-3}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 500$ м μ , $\epsilon_{\text{макс}} = 24000$). При

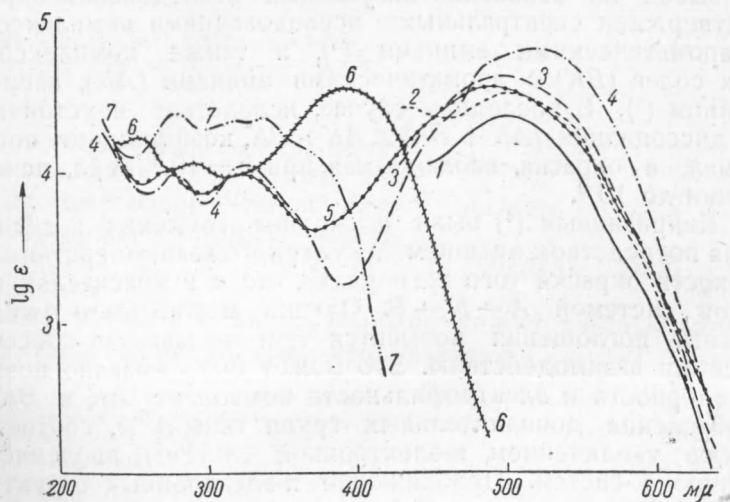


Рис. 1. 1—[2-(*p*-Me₂N-стирил)-хинолин + (2-стирил-1-Эт-хино-
линий) J, соотношение 1AK:1BK, 10⁻³ М/л; 2—[2-(*p*-Me₂N-
стирил)-хинолин + (2-стирил-1-Эт-хинолиний) J, соотношение
4AK:1BK, 10⁻³ М/л; 3—[2-(*p*-Me₂N-стирил)-хинолин + (2-сти-
рил-1-Эт-хинолиний) J, соотношение 1AK:4BK, 10⁻³ М/л; 4—
[2-(*p*-Me₂N-стирил)-1-Эт-хинолиний] J в CH₃OH, 10⁻⁴ М/л;
5—то же в воде, 10⁻⁴ М/л; 6—2-(*p*-Me₂N-стирил)-хинолин в
CH₃OH, 10⁻⁴ М/л; 7—[2-стирил-1-Эт-хинолиний] J в CH₃OH,
10⁻⁴ М/л

избытке АК (4АК:1ВК)* образование комплекса ($c = 10^{-3}$) является более полным, как видно из повышения коэффициента поглощения $\epsilon_{\text{макс}} = 33200$; $\lambda_{\text{макс}} = 505$ мμ. Еще сильнее влияет избыток ВК (1АК:4ВК); $\lambda_{\text{макс}} = 505$ мμ, $\epsilon_{\text{макс}} = 43360$.

Для [2-(*n*-диметиламиностирил)-хинолин (АК) + 1-этилхинолиний-иодид (ВК)] (рис. 2) при $c = 10^{-5}$ и 1АК:1ВК образования окрашенного комплекса не наблюдается: кривая практически совпадает с вычисленной для суммы компонент, $\lambda_{\text{макс}} = 395$ мμ. При $c = 10^{-3}$, однако, появляется максимум при 420 мμ. Тот же максимум найден для смеси 1АК:3ВК. Некоторое усиление взаимодействия сказалось, однако, в батохромном смещении кривой в области $\lg \epsilon = 1 - 2$ (при $\lg \epsilon = 1,40$ $\lambda = 575$ мμ) и появлении ступени, указывающей на наличие новой полосы с $\lambda_{\text{макс}} \approx 525$ мμ. Для смеси 3АК:1ВК, $c = 10^{-3}$ найден $\lambda_{\text{макс}} = 440$ мμ ($\epsilon_{\text{макс}} = 28200$), граница поглощения в области более длинных λ : при $\lg \epsilon = 2,0$ $\lambda = 570$ мμ; при $\lg \epsilon = 1,5$, $\lambda = 600$ мμ. Ступень в кривой 3 (рис. 2) указывает на наличие второго максимума в области около 525—530 мμ, который совпадает с $\lambda_{\text{макс}} = 525$ мμ у красителя (III).

Для [диметиланилин + 1-этилхинолиний-иодид] (рис. 3) при соотношении 1АК:1ВК даже при $c = 10^{-2}$ М/л максимум в области 446 мμ не обнаруживается, однако наблюдается ступень около 480 мμ ($\lg \epsilon = 2,5$).

Для раствора в диметиланилине при $c = 10^{-3}$ наблюдался глубокий заход всей кривой в длинноволновую часть с изгибом в области 340 мμ ($\epsilon = 3500$)**. Для [диметиланилин + 1-этил-2-стирилхинолиний-иодид] (рис. 3) в диметиланилине, $c = 10^{-3}$, наблюдается еще более глубокий заход всей кривой адсорбции в сторону длинных волн с изгибом, указывающим на наличие широкой полосы около $\lambda = 600 - 640$ мμ***.

Выводы. 1. Из компонент АК и ВК, содержащихся в цианиновом красителе строения А—К—В, могут быть получены окрашенные молекулярные комплексы [АК + ВК] с $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ в близкой области. Сопряжение двух взаимодействующих групп, электрофильной и электродонорной, посредством непрерывной конъюгированной цепи не яв-

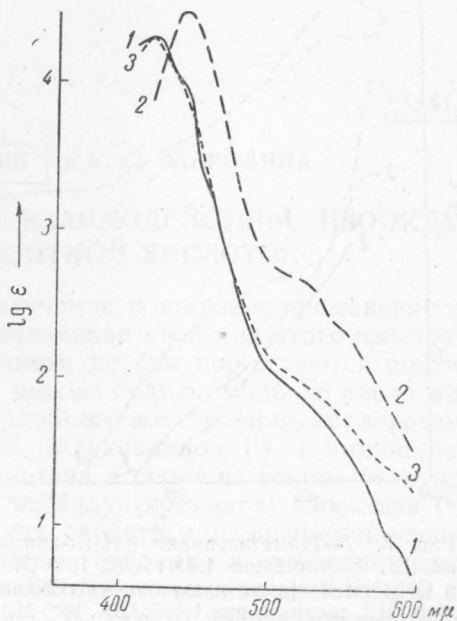


Рис. 2. 1 — [2-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин + (N-Et-хинолиний)] J, соотношение 1АК:1ВК, 10^{-3} М/л; 2 — [2-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин + (N-Et-хинолиний)] J, соотношение 3АК:1ВК, 10^{-3} М/л; 3 — [2-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин + (N-Et-хинолиний)] J, соотношение 1АК:3ВК, 10^{-3} М/л (все в метаноле)

* При применении одной из компонент в избытке (*n* молей:1) для спектра сравнения мы пользовались раствором, содержавшим *n*—1 молей в 1 л компоненты, взятой в избыток (*). Этот метод изучения спектров поглощения легко диссоциирующих комплексов является новым.

** Диметиланилин имеет слабую полосу α при $\lambda = 295$ мμ ($\epsilon = 2300$) и более сильную β-полосу при $\lambda = 250$ мμ ($\epsilon = 13750$) (в *n*-гептане).

*** 1-этил-2-стирилхинолиний-иодид при 10^{-5} имеет $\lambda_{\text{макс}} = 338$ мμ ($\epsilon_{\text{макс}} = 24700$); хинолиний-иодид $\lambda_{\text{макс}} = 316$ мμ (смещение + 22 мμ).

ляется обязательным условием для получения хромофорной системы с определенным снижением энергии возбуждения ($\lambda_{\text{макс}}$). Тот же оптический эффект при наличии „сильных“ *A* и *B* может быть достигнут посредством сопряжения двух компонент *AK* и *BK* в молекулярном комплексе, т. е. посредством внешнемолекулярного взаимодействия.

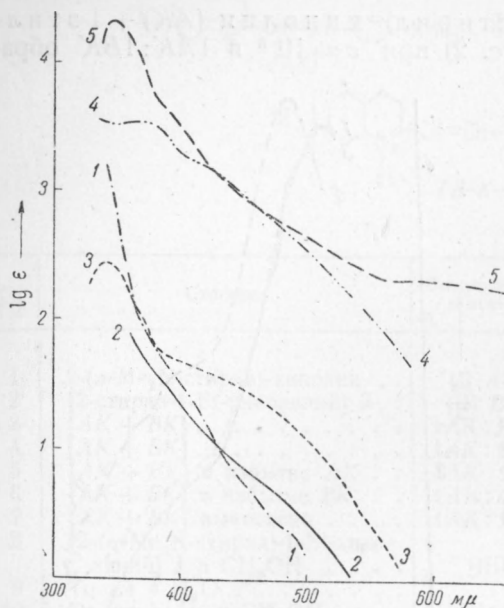


Рис. 3. 1—[диметиланилин + (1-Эт-хинолиний)] J, соотношение 1AK:1BK, 10^{-2} M / л, в CH_3OH ; 2—[диметиланилин + (1-Эт-хинолиний)] J, соотношение 1AK:1BK, 10^{-1} M / л, в CH_3OH ; 3—[диметиланилин + (1-Эт-хинолиний)] J, соотношение 5AK:1BK, 10^{-1} M / л; 4—[1-Эт-хинолиний] J в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$, 10^{-3} ; 5—[1-Эт-2-стирил-хинолиний] J в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$, 10^{-3}

и батохромный эффект влияют те же факторы, что и в обычных мезомерных хромофорных системах, т. е. степень электрофильности и электродонорности хромофорных компонент, длина π -электронной цепи. Это дает возможность предполагать наличие общей причины: мезомерного смещения электронов. Полученные результаты можно тогда рассматривать как пример сопряжения двух хромофорных систем в общую хромофорную систему посредством мезомерного эффекта, действующего между молекулами, в соответствии с ранее развитыми представлениями о комплексной мезомерии (¹, ², ⁵).

4. Мы высказываем предположение о существовании особого вида π -электронной связи, экзo-связи, отличающейся от обычной π -связи отсутствием сопутствующей σ -связи (⁵).

Объяснение описанных явлений действием дисперсионного эффекта или взаимной дипольной деформацией представляется нам затруднительным. Окончательное суждение о типе связи можно будет иметь после дополнительных исследований.

Московский педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
13 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский и П. А. Солодков, ДАН, 60, № 4 (1948).
- ² В. А. Измаильский, Тр. 4-го совещания по вопросам анилинокрасочной химии (13—15 X 1939), ОХН АН СССР, 1941, стр. 41.
- ³ В. А. Измаильский, ДАН, 26, № 9, 906, 912 (1940).
- ⁴ А. И. Киприанов, Электронная теория в органической химии, 1949, стр. 153.
- ⁵ В. А. Измаильский, Тр. 8-й анилинокрасочной конференции (8 XI 1947), изд. АН СССР, 1950, стр. 88—117.