

ХИМИЯ

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 хромофорными 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 хромофорная система, состоящая из конъюгированной системы  $K$  и донорной группы  $A$  (например,  $N(CH_3)_2$ ), а  $BK$  — сложная электрофильная хромофорная 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  $\pi$ -электронной системы введением более протяженных  $K$ -систем. Приближение  $\pi$ -электронных структур  $AK$  и  $BK$  к  $\pi$ -электронным структурам, содержащимся в  $A-K-B$ , должно вызывать большую близость  $\lambda_{\max}$  комплекса к конъюгированным системам.

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

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

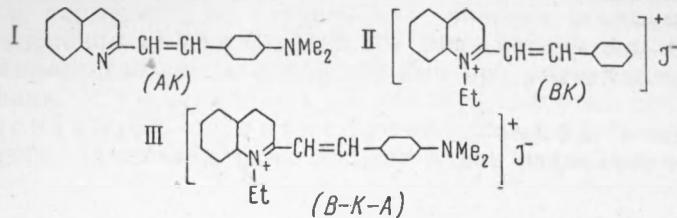


Таблица 1 \*

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

\* Me обозначает CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, №№ 1—7 в метаноле.

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

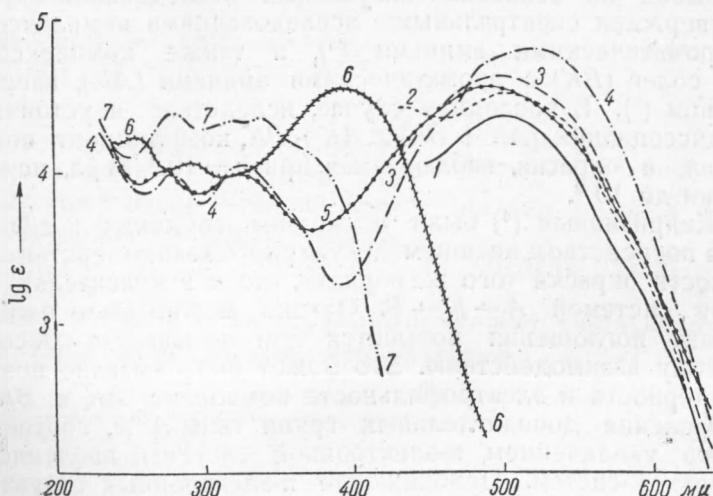


Рис. 1. 1—[2-(*n*-Me<sub>2</sub>N-стирил)-хинолин + (2-стирил-1-Et-хинолиний)] J, соотношение 1AK:1BK, 10<sup>-3</sup> М/л; 2—[2-(*n*-Me<sub>2</sub>N-стирил)-хинолин + (2-стирил-1-Et-хинолиний)] J, соотношение 4AK:1BK, 10<sup>-3</sup> М/л; 3—[2-(*n*-Me<sub>2</sub>N-стирил)-хинолин + (2-стирил-1-Et-хинолиний)] J, соотношение 1AK:4BK, 10<sup>-3</sup> М/л; 4—[2-(*n*-Me<sub>2</sub>N-стирил)-1-Et-хинолиний] J в CH<sub>3</sub>OH, 10<sup>-4</sup> М/л; 5—то же в воде, 10<sup>-4</sup> М/л; 6—2-(*n*-Me<sub>2</sub>N-стирил)-хинолин в CH<sub>3</sub>OH, 10<sup>-4</sup> М/л; 7—[2-стирил-1-Et-хинолиний] J в CH<sub>3</sub>OH, 10<sup>-4</sup> М/л

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

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

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

Для раствора в диметиланилине при  $c = 10^{-3}$  наблюдался глубокий заход всей кривой в длинноволновую часть с изгибом в области  $340 \text{ м}\mu$  ( $\epsilon = 3500$ )\*\*. Для [диметиланилин + 1-этил-2-стирильхинолиний-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  $\lambda = 600 - 640 \text{ м}\mu$ \*\*\*.

**Выходы.** 1. Из компонент  $AK$  и  $BK$ , содержащихся в цианиновом красителе строения  $A - K - B$ , могут быть получены окрашенные молекулярные комплексы  $[AK + BK]$  с  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon_{\text{макс}}$  в близкой области. Сопряжение двух взаимодействующих групп, электрофильной и электродонорной, посредством непрерывной конъюгированной цепи не яв-

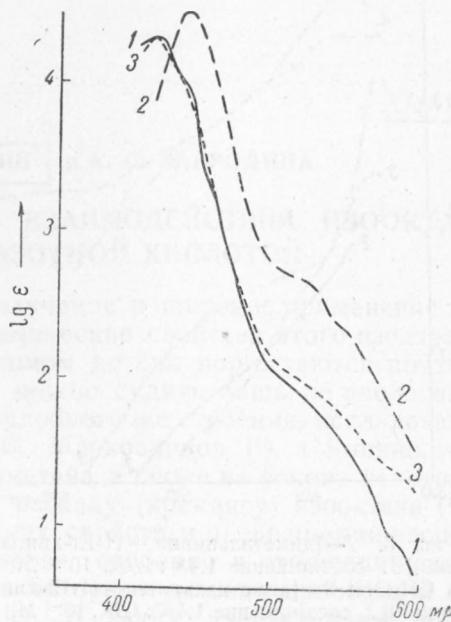


Рис. 2. 1 —  $[2-(n\text{-Me}_2\text{N-стирил})\text{-хинолин} + (\text{N-Et-хинолиний})\text{J}]$ , соотношение  $1AK:1BK, 10^{-3} \text{ М/л}$ ; 2 —  $[2-(n\text{-Me}_2\text{N-стирил})\text{-хинолин} + (\text{N-Et-хинолиний})\text{J}]$ , соотношение  $3AK:1BK, 10^{-3} \text{ М/л}$ ; 3 —  $[2-(n\text{-Me}_2\text{N-стирил})\text{-хинолин} + (\text{N-Et-хинолиний})\text{J}]$ , соотношение  $1AK:3BK, 10^{-3} \text{ М/л}$  (все в метаноле)

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

\*\* Диметиланилин имеет слабую полосу  $\alpha$  при  $\lambda = 295 \text{ м}\mu$  ( $\epsilon = 2300$ ) и более сильную  $\beta$ -полосу при  $\lambda = 250 \text{ м}\mu$  ( $\epsilon = 13750$ ) (в *n*-гептане).

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

ляется обязательным условием для получения хромофорной системы с определенным снижением энергии возбуждения ( $\lambda_{\max}$ ). Тот же оптический эффект при наличии „сильных“ А и В может быть достигнут посредством сопряжения двух компонент АК и ВК в молекулярном комплексе, т. е. посредством внешнемолекулярного взаимодействия.

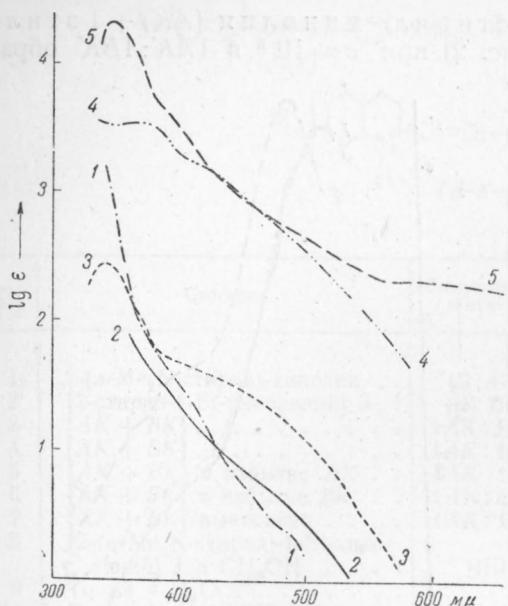


Рис. 3. 1—[диметиланилин + (1-Et-хинолин)] J, соотношение 1AK:1BK,  $10^{-2}$  М / л, в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 2—[диметиланилин + (1-Et-хинолин)] J, соотношение 1AK:1BK,  $10^{-1}$  М / л, в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3—[диметиланилин + (1-Et-хинолин)] J, соотношение 5AK:1BK,  $10^{-1}$  М / л; 4—[1-Et-хинолин] J в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$ ,  $10^{-3}$ ; 5—[1-Et-2-стирил-хинолин] 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  $\pi$ -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  $\pi$ -электронной связи, экзо-связи, отличающейся от обычной  $\pi$ -связи отсутствием сопутствующей  $\sigma$ -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

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