

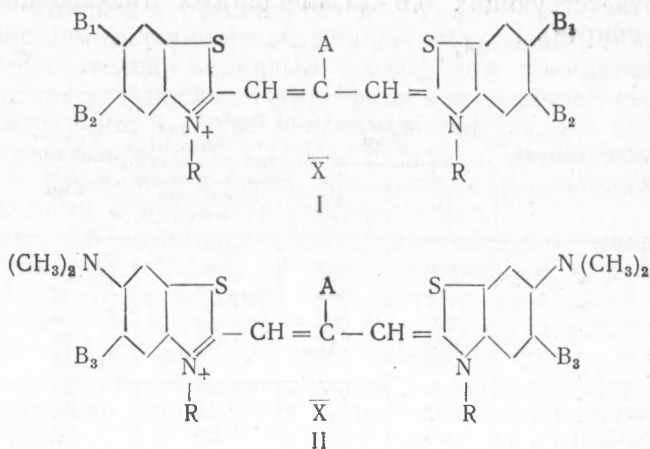
И. И. ЛЕВКОЕВ, Н. Н. СВЕШНИКОВ и Н. С. БАРВЫНЬ

О ВЛИЯНИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЗАТРУДНЕНИЙ НА ОКРАСКУ
5,6,5',6'-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ТИАКАРБОЦИАНИНОВ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 30 V 1952)

Вступление электроположительных групп в гетероциклические остатки цианиновых красителей вызывает углубление их окраски, причем величина батохромного сдвига максимума поглощения зависит от степени электронного взаимодействия заместителей с полиметиновым хромофором (1-4).

При переходе от 5,5'- или 6,6'-дизамещенных тиакарбоцианинов со слабо электроположительными группами к 5,6,5',6'-тетразамещенным с подобными же заместителями (I) происходит дальнейшее аддитивное смещение максимума поглощения красителей в длинноволновую часть спектра (4).

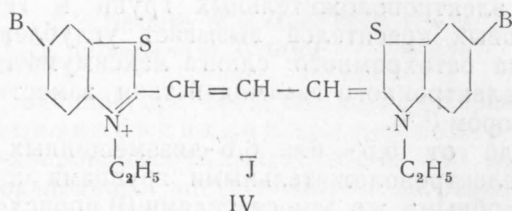
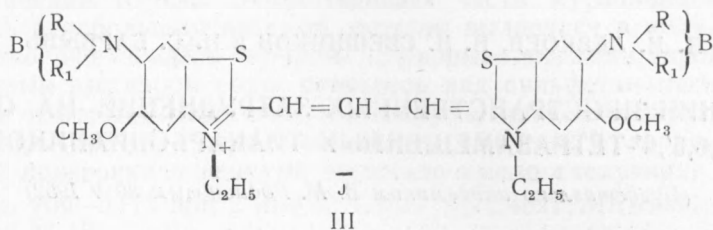


B₁, B₂ = CH₃, CH₃O, C₂H₅O, CH₃S; B₃ = CH₃O, CH₃CONH, NH₂, N(CH₃)₂; A = H, CH₃ или C₂H₅; R — алкил; X̄ — кислотный остаток.

Однако еще в 1944 г. было отмечено, что в 6,6'-бис (диметиламино)-тиакарбоцианинах, содержащих в 5,5'-положениях различные группы (II), влияние заместителей на окраску красителей не аддитивно (4). Максимумы поглощения большинства этих красителей оказались смещенными в коротковолновую область по сравнению с незамещенными 6,6'-бис (диметиламино) тиакарбоцианинами (II, B₃ = H), а в случае их 5,5'-диамино- и 5,5'-бис (диметиламино)-производных (II, B₃ = NH₂ или N(CH₃)₂) наблюдался лишь незначительный батохромный сдвиг (4 и

6 м μ). В связи с этим было высказано предположение о том, что аномальная окраска этих красителей связана с понижением в них электронных смещений от заместителей к полиметиновому хромофору. Однако причины этого явления оставались невыясненными.

Продолжая исследование подобных тетразамещенных красителей, нами был синтезирован из четвертичных солей соответствующих 2-метилбензтиазолов обычным методом (ср. (5)) ряд 5,5'-диметокси-6,6'-бис(ациламино)- и 6,6'-бис(N-метил-N-ациламино) тиакарбоцианинов (III, R = H или CH₃; R₁ = CH₃CO или *n*-CH₃C₆H₄SO₂), а из них при нагревании с соляной кислотой — отвечающие им 6,6'-диамино- и 6,6'-бис(метиламино)-производные (III, R = H или CH₃; R₁ = H).



В табл. 1 приведены максимумы поглощения этих красителей, а также соответствующих 6,6'-дизамещенных тиакарбоцианинов (VI) (в этиловом спирте).

Таблица 1

Заместители в 6,6'-положениях B	Максимум поглощения в м μ		Сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ в красит. III по сравн. с неза- мещ. тиакар- боцианином в м μ	Расчит. аддитивный сдвиг в м μ	Отклонение $\lambda_{\text{макс}}$ красит. III от расчит. в м μ
	III	IV			
H	576	557	19	—	—
NH ₂	616	594	59	56	+ 3
CH ₃ NH	630	606	73	68	+ 5
(CH ₃) ₂ N	604	612	47	74	— 27
CH ₃ CONH	598	577	41	39	+ 2
CH ₃ CON(CH ₃)	583	564	26	26	0
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NH	592	572	35	34	+ 1
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N(CH ₃)	585	568	28	30	— 2

Эти данные показывают, что введение метокси-групп в 5,5'-положения 6,6'-дизамещенных тиакарбоцианинов, содержащих амино- или замещенные амино-группы, вызывает bathochromный сдвиг максимума поглощения красителей во всех случаях, кроме 6,6'-бис(диметиламино)-производных. При этом оба заместителя в гетероостатке оказывают на окраску красителей аддитивное влияние, и рассчитанные сдвиги максимумов поглощения удовлетворительно совпадают с наблюдаемыми.

Таким образом, повышенная окраска 5,5'-диметокси-6,6'-бис(диметиламино)тиакарбоцианинов не может быть объяснена электростатическим взаимодействием положительных заместителей, находящихся

в орто-положении, так как $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ и NH_2 - или CH_3NH -группы в этом отношении достаточно близки между собой. Однако эти группировки сильно отличаются друг от друга по занимаемому ими объему, что, повидимому, и определяет их различное влияние на окраску исследованных красителей.

В аммониевых слоях строения $\text{>N}^+ = \text{C}<$, как известно, атомы азота и углерода и связанные с ними заместители лежат в одной плоскости. По мере смещения электронной плотности в аминиоцианинах от $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{matrix}$ -групп к полиметиновому хромофору, атом азота последних также становится в определенной степени двоевязанным. Поэтому в подобных красителях углы, образованные связями азота, должны увеличиваться и связанные с ним заместители приближаться к плоскости гетероостатка.

В присутствии заместителей в орто-положении могут возникать пространственные затруднения такому расположению амино-групп, что должно приводить к понижению их взаимодействия с остальной молекулой красителя. Подобные затруднения, очевидно, будут тем сильнее, чем значительнее смещение электронной плотности от атомов азота и более объемисты заместители в амино-группах и в орто-положениях к ним.

Аналогичное понижение электронного взаимодействия $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - и NHCH_3 -групп с бензольным ядром в результате пространственных затруднений, как известно, наблюдается у *o*-замещенных диметиланилинов и *o*, *o'*-дизамещенных монометиланилинов. Вступление заместителей в *o*-положение вызывает гипсохромный сдвиг максимума 1-й полосы поглощения этих аминов⁽⁸⁾ и аномальное изменение их дипольного момента и основности⁽⁷⁾.

В 6,6'-бис(диметиламино)тиакарбоцианинах электронное взаимодействие заместителей с основным хромофором, повидимому, довольно велико, так как вступление $\text{N}(\text{R})_2$ -групп в этом случае вызывает очень большой батохромный сдвиг максимума поглощения (55—60 м μ ^(2, 8)). Поэтому в этих красителях $\text{N}(\text{R})_2$ -группы, очевидно, сильно деформированы и связанные с ними заместители расположены в относительной близости к плоскости гетероостатков.

В случае 5,5'-диметокси-6,6'-бис(диметиламино)тиакарбоцианинов, как видно из рассмотрения их пространственных моделей, расположение $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -групп в одной плоскости с гетероостатками сильно затруднено (рис. 1). В связи с этим в подобных красителях по сравнению с 6,6'- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -производными можно ожидать понижения электронного взаимодействия заместителей с полиметиновым хромофором, что действительно проявляется в повышенной окраске этих соединений.

Подтверждением данного предположения является аддитивное влияние заместителей на окраску в 5,5'-диметокси-6,6'-диамино- и 6,6'-бис(метиламино)тиакарбоцианинах, в которых затруднений плоскостному расположению NH_2 - или CH_3NH - и CH_3O -групп с гетероостатками не наблюдается (рис. 2).

Таким образом, аномальная окраска 5,5'-диметокси-6,6'-бис(диметиламино)тиакарбоцианинов, а, вероятно, и других исследованных соединений строения II, очевидно, объясняется пространственными затруднениями расположению заместителей в положениях, наиболее благоприятных для их взаимодействия с основным хромофором.

Аналогичный вывод о влиянии пространственных затруднений плоскостному расположению заместителей с бензольным ядром или

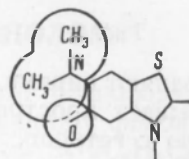


Рис. 1

гетероостатком на окраску азо- и трифенилметановых красителей, а также некоторых цианинов был недавно сделан А. И. Киприановым и И. К. Ушенко⁽⁹⁾. В большинстве изученных ими соединений наблюдалось нарушение плоскостности основного хромофора красителя.

Висследованных нами 5,5'-диметокси-6,6'-бис (N-метил-N-ациламино)-тиакарбоцианинах (IV, R = CH₃, R₁ = CH₃CO или *p*-CH₃C₆H₄SO₂) заместители также не могут располагаться в одной плоскости с гетероостатком. Однако, как видно из табл. 1, в этих красителях влияние замещающих групп на окраску аддитивно.

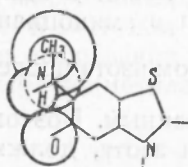


Рис. 2

Это явление, очевидно, связано с тем, что в красителях с ациламиногруппами смещение электронной плотности от последних к основному хромофору весьма незначительно (сдвиг $\lambda_{\text{макс}} = 7-11$ м μ против 55 м μ для диметиламино-производных), в связи с чем эти заместители в основном

сохраняют пирамидальную конфигурацию, и присутствие CH₃O-групп не оказывает пространственных затруднений их нормальному взаимодействию с гетероостатком.

Приведенные данные показывают, что при обсуждении вопроса о возможности пространственных затруднений для электронных смещений необходимо учитывать не только объем присутствующих группировок, но и степень взаимодействия последних, которое определяет их положение в пространстве.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
29 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Киприанов, Юбил. сборн. АН УССР, 1944, 257. ² А. И. Киприанов, И. К. Ушенко и Е. Д. Сыч, ЖОХ, 15, 200 (1945). ³ А. И. Киприанов, Юбил. сборн. АН УССР, 1947, 27. ⁴ И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева и А. Ф. Вомпе, Тр. НИКФИ, 7, 25 (1944). ⁵ F. M. Hamer, J. Chem. Soc., 1927, 2796. ⁶ W. R. Remington, J. Am. Soc., 67, 1838 (1945). ⁷ N. F. Hall and M. R. Sprinkle, *ibid.*, 54, 3469 (1932); L. P. Hammett and M. A. Paul, *ibid.*, 56, 827 (1934); C. E. Ingham and G. C. Hampson, J. Chem. Soc., 1939, 984; I. Fischer, Acta Chem. Scand., 4, 1197 (1950). ⁸ А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч, Тр. Ин-та химии ХГУ, 2, 15 (1936); Сборн. работ ИОХ АН УССР, 13, 17 (1947). ⁹ А. И. Киприанов и И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 492 (1950).