

В. А. ИЗМАИЛЬСКИЙ и П. А. СОЛОДКОВ

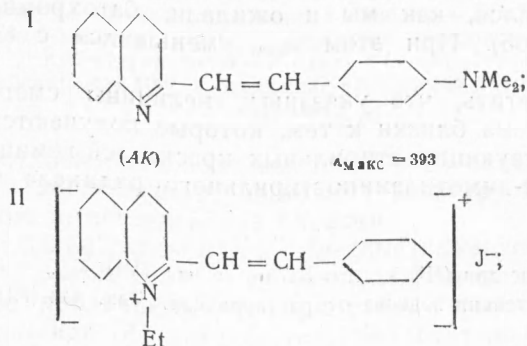
**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ХИНОЛИНИЕВЫМИ СОЛЯМИ.
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО
КОМПЛЕКСА [4-(*n*-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-ХИНОЛИН +
+ 1-ЭТИЛ-2-СТИРИЛХИНОЛИНИЙИОДИД]**

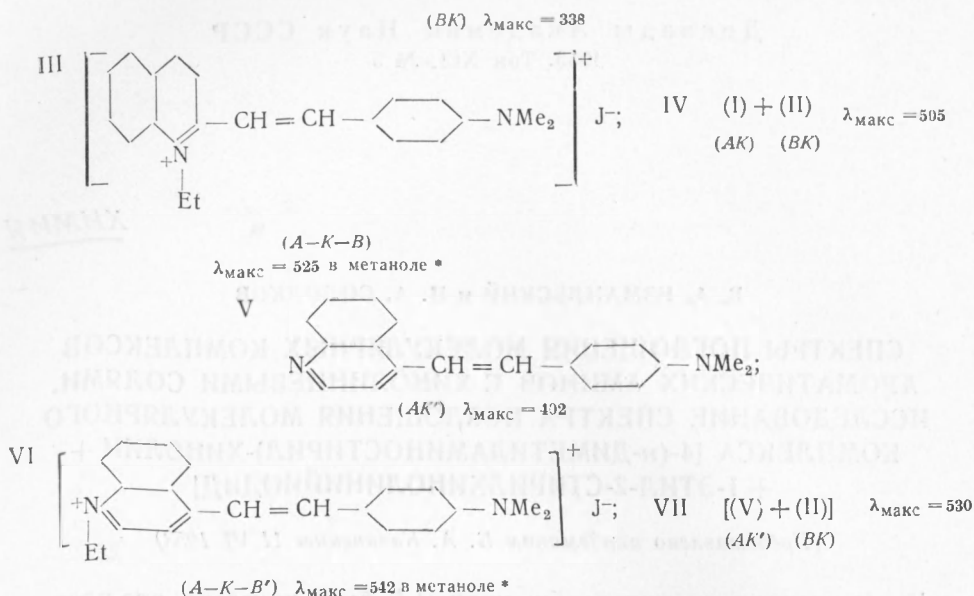
(Представлено академиком Б. А. Казанским 11 VI 1953)

В наших предыдущих сообщениях (1,2) было показано, что посредством экзомолекулярного взаимодействия компонент АК (сложной электронодонорной системы, построенной из электронодонорной группы А, например NMe₂, и сопряженной системы К) и ВК (сложной электрофильной системы, построенной из электронофильной группы, например NO₂, C=N⁺, и сопряженной системы К) в молекулярном комплексе [АК + ВК] можно получить хромофорную систему, имеющую λ_{макс} и ε_{макс}, весьма близко лежащие к характерным для конъюгированной системы А — К — В, в состав которой входят те же компоненты АК и ВК. Таким образом были получены экспериментальные подтверждения нашего положения, высказанного еще в 1947 г. (3).

Хороший пример дает сопоставление молекулярного комплекса (IV) [2-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин (АК) + 2-стирил-1-Эт-хинолинийиодид (ВК)], для которого λ_{макс} = 505 мμ, ε_{макс} = 43 360—33 200 (или log ε_{макс} = 4,63—4,65) (в зависимости от условий) (2), с соответствующим стирильным красителем гемицианинового типа (III) 2-(*n*-Me₂N-стирил)-1-Эт-хинолинийиодидом (А — К — В) (т. пл. 249°), для которого λ_{макс} = 525 мμ при ε_{макс} = 64 000 (log ε = 4,80) в СН₃ОН. Т. пл. (I) 185,8—186,2° (литературные данные 184—185°) (6); т. пл. (II) 227—228°.

Далее было показано, что прочность комплексов и величина эффекта зависят от длины π-электронной цепи в компонентах. Для проверки этих выводов мы предприняли исследование спектров поглощения молекулярных комплексов с применением 4-диметиламиностирилхинолина (V, АК') (т. пл. 142,5—142,8°) и 1-этил-2-стирилхинолинийиодида (II, ВК).





Все измерения спектров произведены в метаноле (см. табл. 1, №№ 1—7 и рис. 1).

При молярном соотношении 1AK: 1BK, $c = 10^{-5}$ мол/л, $\lambda_{\text{макс}} = 402$ м μ , что полностью соответствует $\lambda_{\text{макс}}$ (V). Имеется полная диссоциация комплекса.

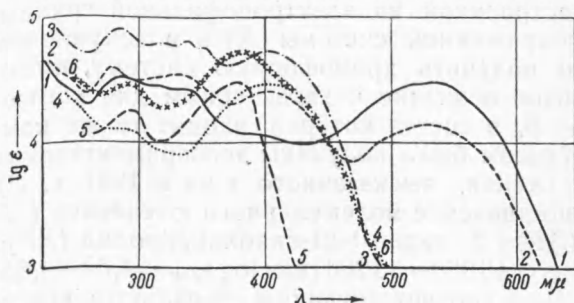


Рис. 1. 1 — [1-Et-2-стирилхинолинийиодид + 4-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин], $c = 10^{-3}$, отношение компонент 1:1 в метаноле; 2 — $c = 10^{-4}$; 3 — $c = 10^{-5}$; 4 — 4-(*n*-Me₂N-стирил)-хинолин, $c = 10^{-4}$ в метаноле; 5 — 1-Et-2-стирилхинолинийиодид, $c = 10^{-3}$ в метаноле; 6 — расчетная кривая для суммы поглощения компонент, отношение компонент 1:1

При $c = 10^{-4}$ мол/л $\lambda_{\text{макс}} = 530$ м μ , $\epsilon_{\text{макс}} = 13600$ ($\log \epsilon_{\text{макс}} = 4,13$), т. е. наблюдается образование комплекса и батохромный сдвиг +128 м μ .

Дальнейшее повышение концентрации раствора компонента до $c = 10^{-3}$ мол/л не повлияло на положение $\lambda_{\text{макс}}$, но сильно сказалось на повышении интенсивности поглощения до $\epsilon_{\text{макс}} = 30800$ ($\log \epsilon_{\text{макс}} = 4,49$), что указывает на сдвиг равновесия в сторону комплекса.

Таким образом, $\lambda_{\text{макс}}$ для нового комплекса [(IV) + (II)] в результате удлинения сопряженной цепи в компоненте AK' (вследствие переноса диметиламиностирильного остатка из положения 2 в положение 4) сместился, как мы и ожидали, батохромно, а именно на +25 м μ (530—505). При этом $\epsilon_{\text{макс}}$ уменьшился с 43360 до 30800, т. е. на 29%.

Следует отметить, что указанные величины смещения в спектре поглощения весьма близки к тем, которые получаются при сопоставлении соответствующих стирильных красителей гемицианинового типа при переносе *n*-диметиламиностирильного радикала из положения 2

* В нитрометане для (III) $\lambda_{\text{макс}} = 527$ м μ , а для (VI) $\lambda_{\text{макс}} = 546,5$ м μ (4). Спектр в весьма сильной степени зависит от растворителя. Так, для (III) в воде мы нашли $\lambda_{\text{макс}} = 491$ м μ (2).

№ пп	Строение	Соотношение компонент в молях	Конц. в мол/л	$\lambda_{\text{макс}}$ в м μ	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$ по отнош. к № 1	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\log \epsilon_{\text{макс}}$
1	4-(<i>n</i> -Me ₂ N-стирил)-хинолин	(V) AK'	10 ⁻⁴	402	0	29 600	4,47
2	[2-стирил-1-Эт-хиолиний] J	(II) BK	10 ⁻⁴	338	—	24 700	4,39
3	То же	(II) BK	10 ⁻³	378	—	29 600	4,47
4	[AK' + BK]	1 AK' : 1 BK	10 ⁻³	402	0	54 000	4,73
5	[AK' + BK]	1 AK' : 1 BK	10 ⁻⁴	530	+128	13 600	4,13
6	[AK' + BK]	1 AK' : 1 BK	10 ⁻³	530	+128	20 800	4,49
7	[4-(<i>n</i> -Me ₂ N-стирил)-1-Эт-хиолиний] J в CH ₃ OH	(IV)	10 ⁻³	542	+140	49 900	4,70
8	[2-(<i>n</i> -Me ₂ N-стирил)-1-Эт-хиолиний] J в CH ₃ OH	(III)	10 ⁻⁴	525	—	64 000	4,87
9	[1-Эт-хиолиний]	BK''	10 ⁻⁴	316	—	7 700	3,87
10	[AK' + BK'']	1 AK' : 1 BK''	10 ⁻³	402	—	29 800	4,47
11	[AK' + BK'']	1 AK' : 1 BK''	10 ⁻³	около 402,5	—	28 570	4,45
12	[AK' + BK'']	1 AK' : 1 BK''	10 ⁻³	около 405	—	—	—

(III) в положение 4. Для 4-(*n*-диметиламиностирил)-1-Эт-хиолинийиодида (VI) $\Delta\lambda_{\text{макс}} = +17$ м μ (542—525); $\Delta\epsilon_{\text{макс}} = -22\%$. Аналогично сходны эффекты батохромного смещения по отношению к (V): для комплекса [(V)+(II)] $\Delta\lambda_{\text{макс}} = +128$ м μ ; для красителя (VI) $\Delta\lambda_{\text{макс}} = +140$ м μ (рис. 2).

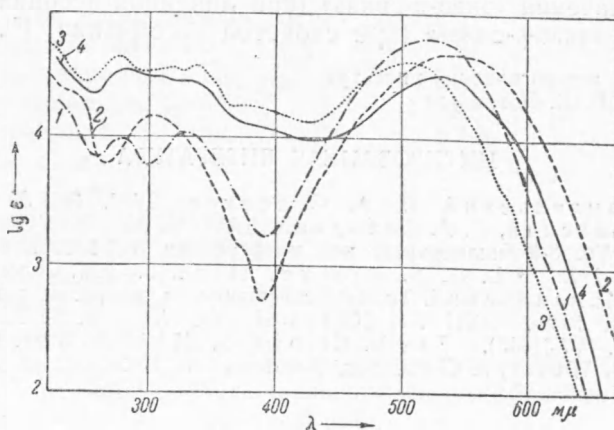


Рис. 2. 1—1-Эт-2-(*n*-Me₂N-стирил)-хиолинийиодид, $c = 10^{-4}$; 2—1-Эт-4-(*n*-Me₂N-стирил)-хиолинийиодид, $c = 10^{-3}$; 3—[1-Эт-2-стирилхиолинийиодид + 2-(*n*-Me₂N-стирил)-хиолин], $c = 10^{-3}$, отношение компонент 1:1; 4—[1-Эт-2-стирилхиолинийиодид + 4-(*n*-Me₂N-стирил)-хиолин], $c = 10^{-3}$, отношение компонент 1:1 (все в метаноле)

По своему отношению к воде комплекс (VII) ведет себя одинаково с (IV), т. е. при добавлении к спиртовому раствору 2—3 капли воды наблюдается полное исчезновение окраски.

Мы изучили далее способность 4-(*n*-диметиламиностирил)-хиолина (V) к образованию комплекса с 1-Эт-хиолинийиодидом.

Можно было предвидеть, что при замене в комплексе 2-стирил-1-Эт-хиолинийиодида (II) компонентой без стирильной группы, т. е.

1-Et-хинолинийодидом с уменьшенной длиной сопряженной π -электронной цепи, способность (V) к образованию комплекса и, соответственно, батохромный эффект понизятся (ср. (2)). И действительно, как видно из табл. 1 (№№ 9, 10), образования комплекса при 1AK:1BK, $c = 10^{-3}$ мол/л не наблюдается, и даже при $c = 7 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} мол/л количество образовавшегося комплекса ничтожно мало (табл. 1, № 12).

Для раствора [2-(*n*-диметиламиностирил)-хинолин (AK) + 1-этилхинолинийодид (BK)] мы нашли при $c = 10^{-3}$ уже значительный эффект (2), однако эти измерения были сделаны для смесей с трехкратным избытком одной из компонент. Вопрос об относительной прочности указанных комплексов с 2- и 4-диметилстирилхинолином нуждается поэтому в дополнительном исследовании.

Мы заняты в настоящее время изучением комплексов (V) с 4-стирил-1-этилхинолинийодидом. Можно ожидать, что $\lambda_{\text{макс}}$ будет еще ближе к $\lambda_{\text{макс}}$ красителя (VI).

На образование окрашенных комплексов типа [AK + BK], их прочность и батохромный эффект влияют те же факторы, что и в обычных сопряженных хромофорных системах, т. е. степень электрофильности и электронодонорности хромофорных компонент AK и BK, длина и структура π -электронных систем. Отсюда предположение о наличии общей причины (1, 3).

Еще в 1939 г. (5) мы выдвинули гипотезу образования в комплексе при помощи частичной π -связи общей сопряженной хромофорной системы и соответствующего смещения электронов, что может быть представлено схемой $AK + BK \rightleftharpoons [^{\delta+}AK \text{---} BK^{\delta-}]^*$.

Частичная π -связь, действующая между молекулами в комплексе, отличается от обычной π -связи отсутствием сопутствующей σ -связи. Мы считали поэтому целесообразным для такой π -связи предложить особые обозначения «экзо- π -связь» (при линейной ассоциации в одной плоскости) и «экзо- ρ -связь» (при слоистой ассоциации) (3).

Московский педагогический институт
им. В. П. Потемкина

Поступило
7 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **60**, № 4, 587 (1948).
² В. А. Измаильский, П. А. Солодков, ДАН, **75**, № 3, 391 (1950). ³ В. А. Измаильский, Тр. 8-й анилинокрасочной конференции (8 XI 1947), Изд. АН СССР, 1950, стр. 88–117. ⁴ L. G. S. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., **67**, 1877, (1945). ⁵ В. А. Измаильский, Тр. 4-го совещания по вопросам анилинокрасочной химии (13–15 X 1939), ОХН АН СССР, 1941, стр. 47. ⁶ R. S. Tipson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 507 (1945). ⁷ G. B. Crippa, S. Maffei, Gazz. Chim. Ital., **77**, 416 (1947). ⁸ J. Weiss, J. Chem. Soc. (London), 245 (1942); 462 (1943).

* Вейс в 1942 г. (6), применяя символы A-донор, B-акцептор, сначала высказал мысль об ионизации $A + B \rightleftharpoons [A]^+ [B]^-$, однако вскоре, в 1943 г. (8), вынужден был отказать и принять гипотезу о частичном смещении электронов в комплексе $A + B \rightleftharpoons \rightleftharpoons A^{\delta+} B^{\delta-}$.