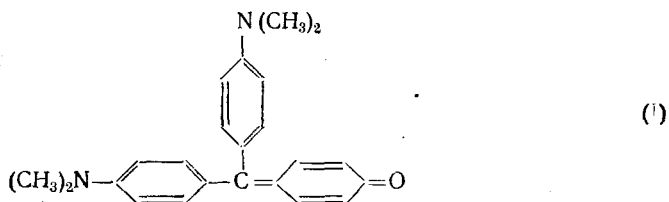


## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЦВЕТ КРАСИТЕЛЕЙ (СОЛЬВАТОХРОМИЯ)

А. И. Киприанов

Цвет органических красителей всегда в известной степени зависит от растворителя. Кислые и щелочные растворители изменяют цвет красителей, образуя с ними соли. Но нейтральные растворители в большинстве случаев оказывают на поглощение света красителем малое влияние. Существует, однако, некоторое число красящих (или окрашенных) веществ, которые весьма заметно меняют цвет при переходе от одного вполне нейтрального растворителя к другому. Это явление получило название сольватохромии.

Классическим примером сольватохромии может служить тетраметилдиаминофуксон (I), полученный в 1909 г. Шленком<sup>1</sup>:

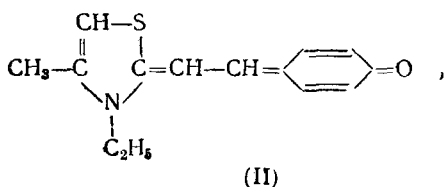


Этот краситель в бензольном растворе имеет желтый цвет, а в спиртовом — краснофиолетовый. Шленк считал, что изменение цвета зависит от изменения молекулярного веса — в спирте фуксон дает истинный раствор, а в бензоле образует полимеры и растворяется как коллоид. Это объяснение сольватохромии тетраметилдиаминофуксона, как и сольватохромии других красителей, впоследствии оказалось неверным<sup>2</sup> — они растворяются, по крайней мере в органических растворителях, образуя мономолекулярные растворы.

До сороковых годов сольватохромии пытались объяснять на основе старых представлений о молекуле красителя как о молекуле со стабильной системой валентных связей. Из различных гипотез, предложенных с этой целью разными авторами<sup>2, 3, 4</sup>, мы остановимся только на одной — на предположении об образовании характерно окрашенных комплексов с молекулой или молекулами растворителя<sup>2</sup>, поскольку такого рода высказывания встречаются иногда и в более поздних публикациях<sup>5, 6</sup>.

Попытку объяснить сольватохромии красителей образованием с растворителем простых комплексов приходится отбросить прежде всего на основании изучения спектров поглощения таких красителей в смесях растворителей.

Киприанов и Тимошенко<sup>7</sup> определили кривые поглощения красителя (II):



проявляющего ярко выраженную сольватохромию; эти кривые представлены на рис. 1 (в пиридине *A*, в воде *B* и в 50%-ной смеси пиридина с водой *Б*). Максимум поглощения препарата (II) в пиридине лежит при 580  $m\mu$ , а в воде при 455  $m\mu$ . Если бы в пиридине и в воде краситель находился в виде двух разных комплексов, то в смеси пиридина с водой мы наблюдали бы два максимума при тех же длинах волн, какие наблюдаются для раствора препарата (II) в пиридине и для его раствора в воде. Эти кривые в смесях пиридина с водой разного состава имели бы общую точку пересечения (изобестическую точку), как это изображено на рис. 2.

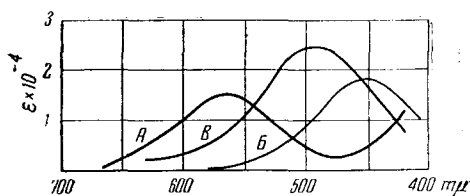


Рис. 1

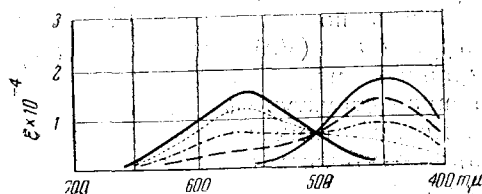
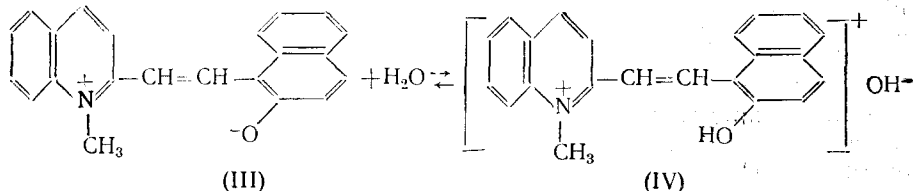


Рис. 2

В действительности же на кривой поглощения красителя (II) в 50%-ной смеси пиридина и воды (рис. 1, *Б*) первичные максимумы отсутствуют, но имеется новый максимум поглощения при 495  $m\mu$ . Таким образом, в смеси растворителей препарат (II) ведет себя не как равновесная смесь двух разных комплексов, а как индивидуальное вещество нового строения.

В 1940 г. Вицингер и Веннинг<sup>5</sup> синтезировали краситель (III), который изменял окраску от добавки воды к его пиридиновому раствору. Авторы объяснили сольватохромию этого препарата обратимым присоединением к нему молекулы воды с образованием ионизированной гидроокиси (IV):



Ошибочность этого объяснения была показана Брукером<sup>8</sup>. Из кривой поглощения водно-пиридинового раствора следует, что в нем присутствует индивидуальное вещество, а не смесь двух соединений — гидратированного и негидратированного. Спектр поглощения катиона гидроокиси (IV) должен был бы совпадать со спектром поглощения катиона соответствующего йодида, тогда как в действительности они различны. Можно было предположить, что комплексы с молекулами растворителя красителей, проявляющих сольватохромию (в тех случаях, когда они образуются), представляют собой сольваты, состоящие из множества ориентированных молекул растворителя, которые при постепенном изменении состава растворителя постепенно превращаются в сольваты нового состава.

В таком случае возникает вопрос, почему же образование сольватов влияет на изменение цвета растворов не всех красителей, а только некоторых. Это тем более удивительно, что именно основные и кислотные красители, диссоциирующие в растворах на ионы, сольватохромии не проявляют, хотя их ионы, конечно, сильно сольватированы. Приходится допустить, что причина сольватохромии лежит не только в сольва-

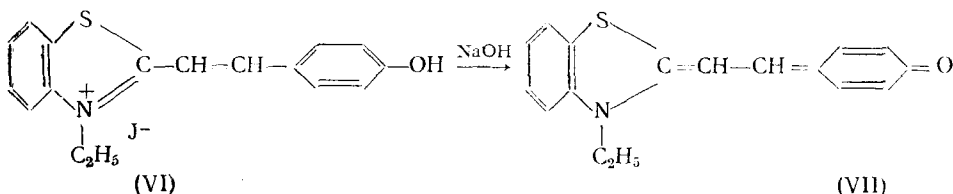
тации, но и в особенностях строения молекул тех красителей, у которых сольватохромия наблюдается. Строение таких красителей должно быть способно к постепенным изменениям под влиянием изменений среды, причем эти изменения могут давать бесконечное число промежуточных форм.

К такого рода представлениям очень близко подошел Кениг<sup>9</sup> еще в 1924 г. Он обнаружил сольватохромия у ряда «эндогалохромных», по его терминологии, азокрасителей типа (V):

Согласно Кенигу, структура (Va) «по крайней мере равноценна» структуре (Vб),

и между этими двумя крайними состояниями молекулы возможен ряд промежуточных состояний, которые нельзя выразить валентными формулами.

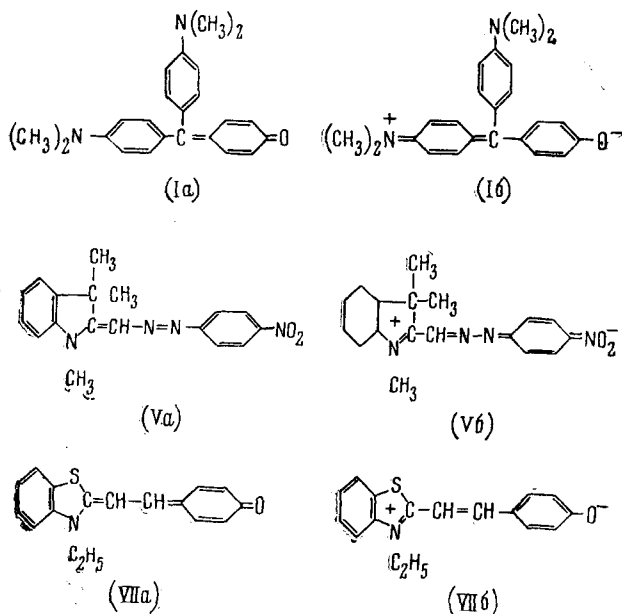
В 1940 г. Киприанов и Петрунькин<sup>10, 11</sup>, а позже Киприанов и Тимошенко<sup>7, 12, 13</sup> синтезировали ряд желтых красителей — оксистирилов типа (VI) и наблюдали, что при действии на них щелочей получают ангидрооснования (VII), проявляющие ярко выраженную сольватохромию:



Эта сольватохромия оказалась противоположной сольватохромии тетраметилдиаминофуксона. В то время как цвет фуксона углублялся при переходе от неполярных растворителей к полярным, ангидрооснования типа (VII) реагировали на полярность растворителя противоположным образом.

Объяснение сольватохромии, предложенное в 1940 г. Киприановым и Петрунькиным, заключалось в следующем.

Было обращено внимание на тот факт, что сольватохромию проявляют красители так называемого внутриионного строения, то есть такие, для которых можно написать две формулы — неполярную (а) и биполярную (б), например:



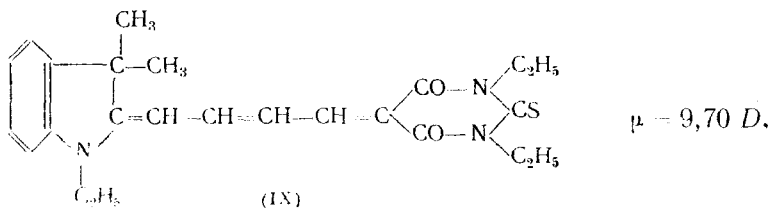
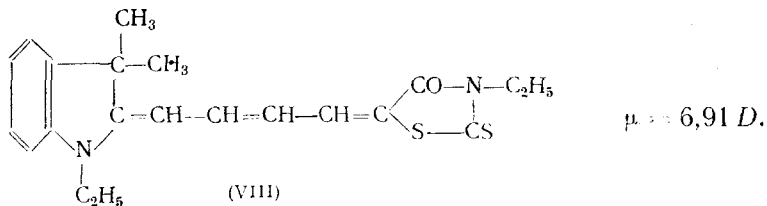
Действительное же строение молекулы каждого красителя, у которого наблюдается сольватохромия, является промежуточным между двумя формулами и определяется поляризующим влиянием среды. При этом наиболее глубокая окраска соответствует такому состоянию внутрииноидного красителя, при котором связи в цепи сопряжения максимально выровнены. В таком случае становится понятным, почему наблюдаются два вида сольватохромии: те внутрииноидные красители, строение которых в данном растворителе ближе к неполярной форме, будут углублять цвет при переходе к более полярным растворителям, так как в полярных растворителях их молекула приближается к состоянию с максимально выравненным распределением электронной плотности, те же красители, которые имеют строение, приближающееся к биполярному, будут, наоборот, углублять цвет при переходе к менее полярным растворителям.

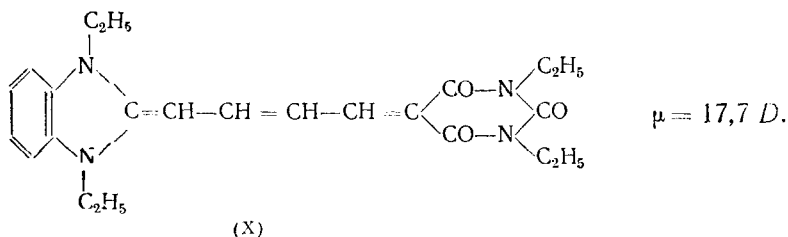
Киприанов и Петрунькин назвали углубление цвета при уменьшении полярности растворителя [случай ангидрооснования (VII)] сольватохромией I рода, а углубление цвета при увеличении полярности растворителя [случай фуксона (I)] сольватохромией II рода. Брукер<sup>14</sup> впоследствии назвал сольватохромия фуксона нормальной, а сольватохромия противоположного типа обратной. Димрот<sup>15</sup> применяет соответственно термины положительная и отрицательная сольватохромия. Мы будем пользоваться в дальнейшем терминами Димрота.

Эта элементарная теория хорошо объясняет ряд других свойств внутрииноидных красителей. Известно, что они адсорбируются на полярных адсорбентах, изменяя свой цвет в соответствии с тем, к какому типу сольватохромии они принадлежат<sup>16</sup>. Внутрииноидные красители меняют свой цвет при нагревании раствора (термохромия), причем опять-таки в зависимости от типа сольватохромии: красители с положительной сольватохромией при нагревании цвет повышают, с отрицательной — углубляют. Это связано с уменьшением поляризующего действия растворителя при повышении температуры (нарушение ориентации сольватирующих молекул).

Сольватохромия внутрииноидных соединений наблюдается не только на спектрах поглощения, но и на спектрах флуоресценции. Изменение спектров флуоресценции под влиянием растворителя исследовалось преимущественно на простых внутрииноидных соединениях, например, на производных фталимида и малеинимида<sup>17</sup>. Связь между спектрами флуоресценции и поляризующей силой растворителя подчиняется тем же закономерностям, какие известны для спектров поглощения.

Прямое подтверждение справедливости изложенных выше представлений о природе сольватохромии дает определение дипольных моментов внутрииноидных красителей (VIII)—(X), сделанное в 1949 г. Кушнером и Смитом<sup>18</sup>.



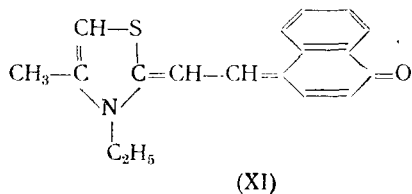


Расчеты показывают, что если бы эти красители существовали только в неполярной форме, их дипольные моменты не превышали бы 2 *D*. В действительности, дипольный момент препарата (X) (17,7 *D*) почти соответствует дипольному моменту биполярного иона, а препарат (IX) по его дипольному моменту (9,70 *D*) можно считать поляризованным приблизительно наполовину. Мероцианин (VIII) проявляет положительную сольватохромию, мероцианин (IX) при переходе от полярных растворителей к неполярным почти не изменяет цвета, а у красителя (X) наблюдается отрицательная сольватохромия. Определения дипольных моментов ряда других красителей — мероцианинов в связи с их сольватохромией также были выполнены Сыркиным и Левкоевым с сотрудниками<sup>19</sup>.

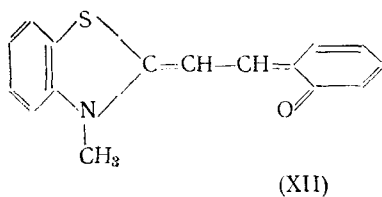
Изложенные выше представления о сущности сольватохромии красителей сейчас общеприняты. Почти одновременно с Киприановым их высказывал (без экспериментального подтверждения) Ферстер<sup>20</sup>; позже их развивали Брукер с сотрудниками<sup>8, 21</sup>, Нотт<sup>22</sup>, Димрот<sup>15, 23, 24</sup>, а в последнее время также и Хюниг<sup>25, 26</sup>.

Хюниг<sup>25</sup> вводит понятие об объеме сольватохромии, т. е. о величине смещения максимума поглощения разных внутриионидных красителей при переходе от одного растворителя к другому, например, от метанола к хлороформу. Брукер с сотрудниками<sup>14</sup> показал, что объем сольватохромии мероцианинов растет с увеличением длины их полиметиновой цепочки.

Очевидно, что наряду с красителями, проявляющими положительную или отрицательную сольватохромию, должны существовать и красители промежуточного типа, т. е. такие, у которых максимальное выравнивание связей достигается в определенном растворителе средней полярности. В таком случае переход от этого растворителя и к более полярным и к менее полярным растворителям должен сопровождаться повышением цвета. Такие красители были найдены среди мероцианинов Левкоевым, Свешиниковым и Лифшиц<sup>27</sup>, затем среди ангидрооснований оксистирилов Киприановым и Тимошенко<sup>13</sup>. К числу внутриионидных красителей с «промежуточной» сольватохромией принадлежит, например, соединение (XI):

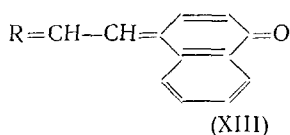


с максимумами поглощения в воде 506 *mμ*, в спирте 594 *mμ*, в хлороформе 592 *mμ* и в бензоле 574 *mμ*. Киприанов и Тимошенко<sup>7, 13</sup> показали как, вводя постепенные изменения в строение ядер ангидрооснований оксистирилов, можно перейти от сольватохромии отрицательной через соединения промежуточного типа к сольватохромии положительной. Если, например, в соединении (XII):



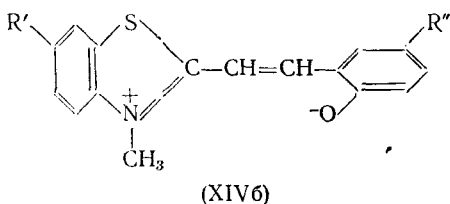
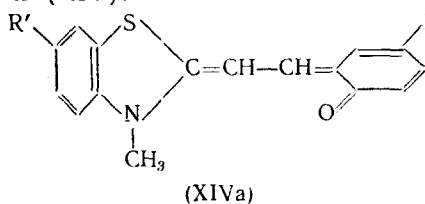
последовательно заменять ядро *o*-бензохинона на ядра *p*-бензохинона, 1,2-нафтохинона и 1,4-нафтохинона, отношение соответствующих ангидрооснований к полярности растворителя будет изменяться в порядке изменения восстановительных потенциалов указанных хинонов. У производных *o*- и *p*-бензохинонов наблюдается отрицательная сольватохромия, у производного 1,2-нафтохинона — сольватохромия промежуточного типа, и у производного 1,4-нафтохинона появляется сольватохромия положительная.

Если сравнивать сольватохромию ангидрооснований общей формулы (XIII):



молекула которых содержит один и тот же остаток 1,4-нафтохинона, но разные азотистые гетероциклы R, то оказывается, что при очень основном гетероцикле (пиридине) (XIII) будет проявлять отрицательную сольватохромию, при гетероциклах средней основности (хинолин, тиазол), наблюдается сольватохромия промежуточного типа и при слабо основных гетероциклах (бензтиазол, индоленин) — сольватохромия положительная.

Характер сольватохромии можно менять, наконец, и путем введения в молекулу внутриионоидного красителя полярных заместителей<sup>7, 12, 15, 28, 29</sup>. Если в бензтиазольное ядро красителя (XII) вводить заместители R' или в хиноидное ядро заместители R'', мы получим красители строения (XIV).



При этом положительные заместители в ядре бензтиазола [где R' = =OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] приближают строение красителя к форме, соответствующей (IVb), т. е. форме, к которой он и без того достаточно близок. В результате наблюдается повышение цвета во всех растворителях. Те же заместители в ядре хинона [где R'' = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] приближают строение к форме (XIVa) и резко углубляют цвет. Отрицательные заместители (NO<sub>2</sub>) действуют противоположным образом. Вводя отрицательный заместитель R' и положительный R'', можно отрицательную сольватохромию соединений (XII) превратить в положительную.

В 1950 г. Киприанов и Тимошенко<sup>7</sup> определили кривые поглощения некоторых внутриионоидных красителей в смеси воды с пиридином. При этом наблюдалось интересное явление — интенсивность поглощения в водном пиридине оказалась выше, чем в воде и в чистом пиридине (см. рис. 1). Брукер с сотрудниками, исследовавший сольватохромию в

смесях растворителей более обстоятельно<sup>8</sup>, показал, что рост интенсивности поглощения, точно так же как и углубление цвета, связан с приближением молекулы красителя к состоянию, точно промежуточному между неполярной и биполярной формами.

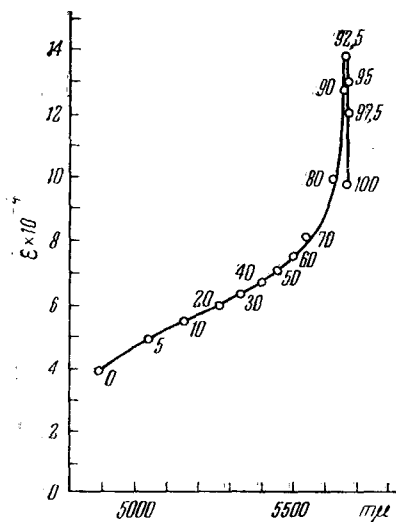


Рис. 3

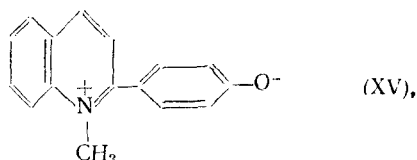
Это состояние внутриионидного красителя Брукер назвал изоэнергетической точкой. Ее особенно удобно определять по максимуму интенсивности красителя в смесях двух растворителей. Так например, для препарата (VII) в смесях пиридина с водой изоэнергетическая точка лежит при 92,5 об.% пиридина (рис. 3).

Рассмотрим теперь несколько типичных примеров сольватохромии у красителей различных классов.

После работ Киприанова и Петрунькина<sup>10, 11</sup> ангидрооснования оксистирилов стали при исследовании сольватохромии наиболее часто применяемым объектом<sup>8, 12, 14, 22–26, 30</sup>. Интересно, что в лаборатории Кенига сольватохромия ангидрооснований оксистирилов была обнаружена еще в 1930 г.<sup>31</sup> По-видимому, в то время не было най-

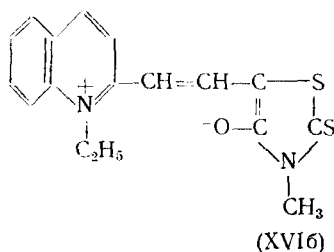
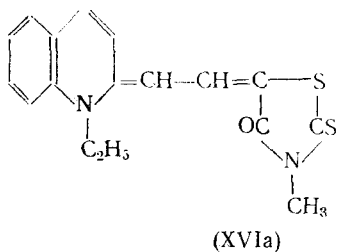
дено объяснения этому явлению и работа не появилась в печати.

К ангидрооснованиям оксистирилов близки по строению ангидрооснования 2-оксифенилпроизводных азотистых гетероциклов типа (XV):



также проявляющие сольватохромии<sup>24, 30</sup>.

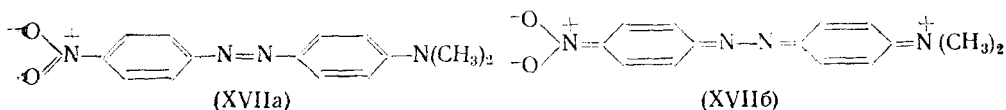
Весьма обстоятельно исследована в работах Брукера<sup>14</sup> и Левкоева<sup>27, 32</sup> с их сотрудниками сольватохромия мероцианинов — красителей типа (XVI):



У мероцианинов в большинстве случаев наблюдается положительная сольватохромия, т. е. их строение ближе к неполярной форме (а); однако, если одно ядро очень положительно, а другое очень отрицательно, положительная сольватохромия может стать отрицательной (X).

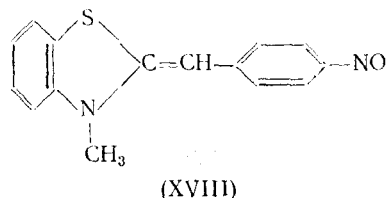
Азосоединения изменяют свой цвет в растворителях разной полярности в том случае, если в одно из ароматических ядер ввести положительный заместитель, а в другое отрицательный. Примером может слу-

жить аминокраситель (XVII):



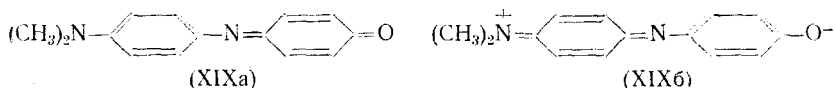
Сольватохромия этих красителей всегда положительна, так как в любом растворителе строение ближе к (XVIIa), чем к (XVIIb), содержащей два хинонных ядра.

Положительная сольватохромия наблюдается и у нитрозокрасителей типа (XVIII):



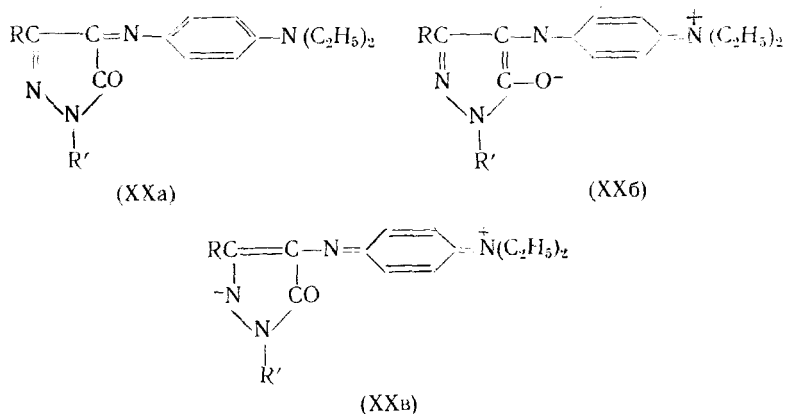
Однако, если в бензтиазольное ядро ввести нитрогруппу, то положительная сольватохромия переходит в отрицательную<sup>7</sup>. Аналогично ведут себя азокрасители, полученные из четвертичных солей азотистых гетероциклов, например (V), исследованные Кенигом<sup>9, 31</sup>, а также Киприановым и Тимошенко<sup>7</sup>.

К типу тетраметилдиаминофуксона (I) относится феноловый синий (XIX)<sup>21, 33, 34</sup>:



Положительная сольватохромия этого красителя, как и тетраметилдиаминофуксона, связана с тем обстоятельством, что биполярное строение (XIXb) менее выгодно из-за разделения ионных зарядов.

Несколько более сложную систему представляют собой молекулы пиразолоназаметинов (XX), сольватохромию которых изучал Виттум с сотрудниками<sup>29</sup>. При обсуждении взаимодействия препаратов (XX) с растворителем приходится учитывать по крайней мере три формулы — одну неполярную и две полярных:

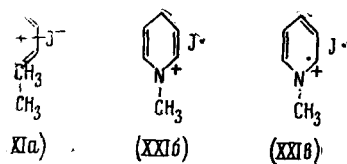


До сих пор мы рассматривали только такие внутриионидные красители, в молекуле которых имеется сопряжение между атомами, несущими положительный и отрицательный заряды. Молекулу красителя такого рода всегда можно представить в неполярной форме. Интересно,



однако, что сольватохромия наблюдается и у таких окрашенных биполярных соединений, у которых сопряжение между положительным и отрицательным центром отсутствует и некоторые, следовательно, существуют только в форме бетаинов. Недавно сольватохромию этих бетаинов обсуждал Косовер<sup>35, 36</sup>.

Моделью бетаина, в котором сопряжение между ионными центрами отсутствует, можно считать N-алкилпиридиниевые соли. Известно, что полоса поглощения йодметилата пиридина при уменьшении полярности растворителя сильно смещается к длинным волнам — эта соль проявляет отрицательную сольватохромию. Предполагается, что в невозбужденном состоянии йодметилат пиридина представляет собой ионную пару (XXIa). Под действием кванта света один электрон иона йода перемещается в ядро пиридина с образованием (XXIб) или, что то же самое, (XXIв):



Формулы (XXIa) и (XXIб) можно схематически изобразить рисунками 4 и 5.

Таким образом, согласно Косоверу, в момент возбуждения квантом света дипольный момент молекулы становится перпендикулярным к первоначальному. Однако молекулы растворителя, ориентированные своими диполями соответственно дипольно невозбужденной молекулы, согласно принципу Франка — Кондона, повернуться не успевают. Затрата энергии на поворот диполя молекулы в разных растворителях влияет на величину кванта поглощенного света.

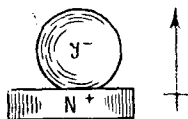


Рис. 4

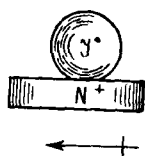
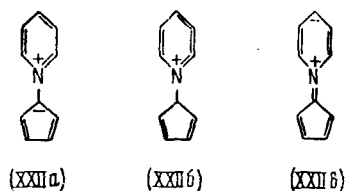


Рис. 5

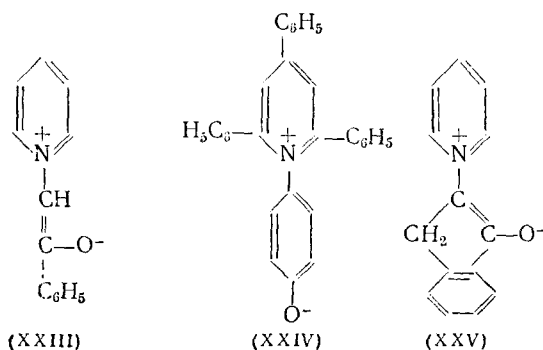
Точно так же, по Косоверу и Рэмси<sup>36</sup>, обстоит дело с бетаинами типа (XXIIa), окрашенными в воде в желтый цвет, а в гептане в пурпурно-синий: и здесь из ядра цикlopentadiена в ядро пиридина переходит один электрон (XXIIб).

Однако для бетаинов типа (XXIIa), как и для всех бетаинов, описанных далее, возбужденное состояние можно представить не в виде бирадикала (XXIIб), как это делает Косовер, а в виде бетаина (XXIIв), который образуется из (XXIIa) в результате перемещения электронной пары из цикlopentadiенового в пиридиновое ядро:

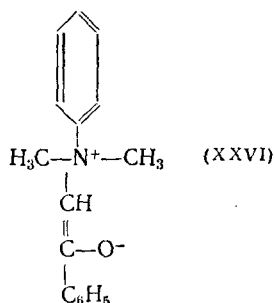


Тогда возникает возможность рассматривать и эти бетаины с той же точки зрения, с какой рассматривались внутриионидные красители, описанные выше, имея в виду, что (XXIIa) должна быть более полярна, чем (XXIIв).

Сольватохромия наблюдается у пиридиий бетаинов, описанных Кренке (XXIII)<sup>37</sup>, Димротом (XXIV)<sup>15,24,38</sup> и Стаффордом (XXV)<sup>39</sup>:

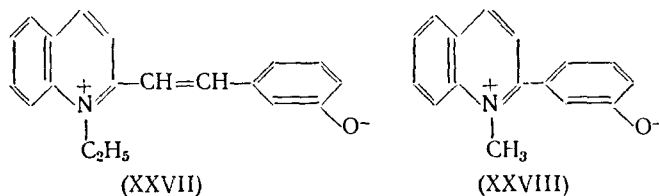


Все эти вещества показывают отрицательную сольватохромия. Они мало устойчивы в растворах, легко окисляются и выцветают. Бесцветное вещество (XXVI):

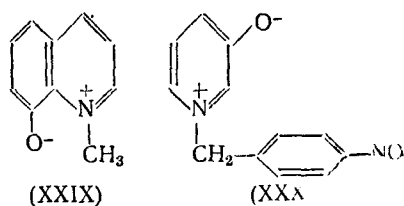


сольватохромии, по-видимому, не проявляет<sup>39</sup>. В этом соединении переход электронов от кислорода на бензольное ядро затруднен отсутствием сопряжения.

Сольватохромия и термохромия проявляют ангидрооснования *m*-оксистирилов (XXVII)<sup>24</sup> и их низшие виниленовые гомологи (XXVIII)<sup>30</sup>, у которых сопряжение между атомами, несущими заряды, отсутствует. Эти бетаины отличаются от своих *o*- и *p*-изомеров малой устойчивостью и плохой растворимостью в неполярных растворителях.



К числу таких же бетаинов относятся ангидрооснования, в которых заряженные центры находятся в одной конденсированной системе (XXIX) или даже в одном ядре (XXX)<sup>30</sup>, но не сопряжены друг с другом:

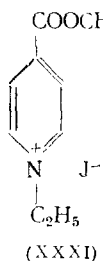


Бетани (XXIX) в воде дает красный раствор, в бензоле фиолетовый; бетани (XXX) в хлороформе окрашен значительно глубже, чем в спирте. По-видимому, все бетанины, для которых неполярное строение невозможно, дают только отрицательную сольватохромию.

Рассмотрим теперь роль, которую играет в сольватохромии диэлектрическая постоянная растворителя. Очевидно, что сольватохромия зависит от полярности растворителя, однако уже в первых работах по сольватохромии<sup>11</sup> отмечалось, что полного параллелизма между изменением цвета внутриионидного красителя и изменением диэлектрической постоянной растворителя не наблюдается. Растворы некоторых красителей в хлороформе и в нитробензоле имели одинаковый цвет, хотя диэлектрическая постоянная (д. п.) хлороформа 5,1, а нитробензола 36; нередко окраска в метиловом спирте (д. п. 32,6) такая же, как и в формамиде (д. п. 109,5)<sup>25, 33, 40</sup>.

Значение д. п. при сольватохромии подробно обсуждает Косовер<sup>35</sup>. Д. п., как это известно и из работ по сольволизу<sup>41</sup>, не может считаться количественной мерой поляризующей силы растворителя; она отражает поведение молекул растворителя в электрическом поле, но в ней не учитывается ни форма молекулы растворителя, ни полярность отдельных связей между атомами, ни другие факторы, имеющие существенное значение для взаимодействия с растворенным веществом. Согласно Косоверу, в качестве мерил полярности растворителя необходимо выбрать какое-то одно определенное соединение, у которого поглощение света сильно меняется в широком диапазоне растворителей. Шкалу полярности растворителей даст перемещение максимумов поглощения взятого стандартного вещества в этих растворителях.

За стандарт Косовер предлагает взять йодистый 1-этил-4-карбометоксипиридиний (XXXI):



который хорошо растворим в воде и в органических растворителях и положение максимума поглощения которого чрезвычайно чувствительно к изменению поляризующей силы растворителя. За меру ионизирующей способности растворителя Косовер принимает величину  $Z$  — энергию переноса электрона в *ккал/моль*, рассчитанную для максимума поглощения раствора соли (XXXI) в данном растворителе. Расчет производится по формуле:

$$Z = h\nu = 2,859 \times 10^{-3} \tilde{\nu}_{\text{см}^{-1}} = \frac{2859}{\lambda_{\text{м}\mu}}.$$

Значения  $Z$  были измерены для разных растворителей и смесей растворителей от хлороформа ( $Z=63,2$ ) до 70%-ного спирта ( $Z=86,4$ ). Для парафиновых углеводородов, в которых соль (XXXI) не растворяется, в качестве стандарта была взята N-окись пиридина, тоже проявляющая сольватохромию и растворимая в углеводородах.

Если по оси ординат откладывать значения  $Z$ , а по оси абсцисс величины энергии электронных переходов ( $E_T = h\nu$ ), при максимумах поглощения исследуемого внутриионидного соединения в каждом данном растворителе, то полученные для этих растворителей точки лягутся, по Косоверу, на одну прямую линию. Приводим для примера график, построенный для фенолового синего (XIX) (рис. 6).

Согласно Косоверу, пользуясь этим графиком, можно предсказать максимум поглощения фенолового синего в любом новом растворителе с точностью до  $\pm 8 m\mu$  (кроме, однако, хлороформа и пиридина).

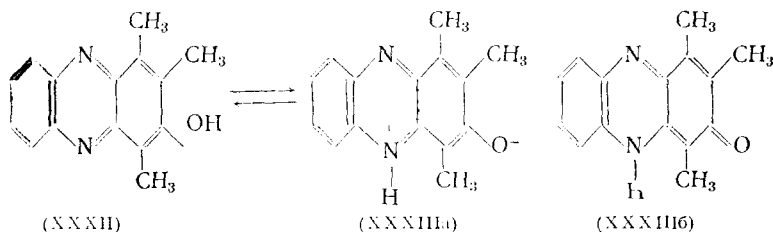
Способ определения поляризующей силы растворителя при помощи стандартного вещества вполне целесообразен. Однако Косовер не прав, когда он считает, что точки, нанесенные на график в координатах  $Z$  и  $E$  для каждого внутриионидного соединения должны ложиться на прямую линию. В действительности многие внутриионидные красители, как мы это видели выше, при определенной поляризующей силе растворителя достигают изоэнергетической точки, при которой наблюдается наиболее глубокая и наиболее интенсивная окраска раствора. При дальнейшем росте поляризующей силы среды положительная сольватохромия превращается в отрицательную. Для таких веществ график в координатах  $Z-E^T$  должен дать вогнутую кривую, представленную в общем виде на рис. 7.

Кроме того, для сложных молекул, какими являются красители, как отмечает сам Косовер, возможны большие отклонения от общей закономерности, связанные со специфическим взаимодействием молекул растворителя с молекулами красителя, зависящем от размеров и формы молекул.

Косовер<sup>35</sup> отмечает, что у растворителей, содержащих гидроксильные группы, величина  $Z$  изменяется в гораздо более широких пределах (от 71,3 для трет.-бутилового спирта до 94,6 для воды), чем у негидроксильных растворителей (от 60,1 для изоктана до 71,3 для ацетонитрила). Это указывает на большую роль, которую при сольватохромии играют водородные связи.

Значение водородных связей в сольватохромии отмечалось неоднократно. Изучая спектры поглощения некоторых мероцианинов, Бейлис и Мак Рэй<sup>40</sup> указывают, что они больше зависят от способности растворителя образовывать водородные связи, чем от его диэлектрической постоянной. То же самое Кумлер<sup>42</sup> отмечает у *p*-нитроанилина. Однако мнения большинства авторов<sup>25, 35, 42</sup> сходятся на том, что водородные связи играют существенную, но не основную роль в сольватохромии.

В 1947 г. Джон<sup>43</sup> описал сольватохромию триметилоксифеназина (XXXII):



Автор<sup>43</sup> правильно объяснил изменение цвета этого соединения двумя факторами — таутомерным превращением оксиформы (XXXII) в оксоформу (XXXIIIa) или (XXXIIIb). Оксиформа имеет желтый цвет,

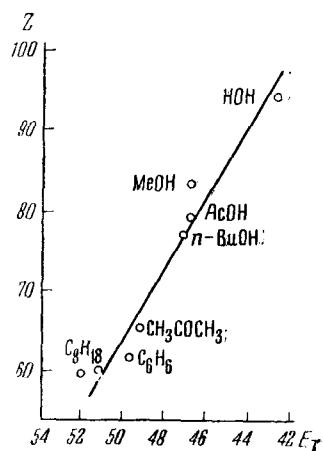


Рис. 6

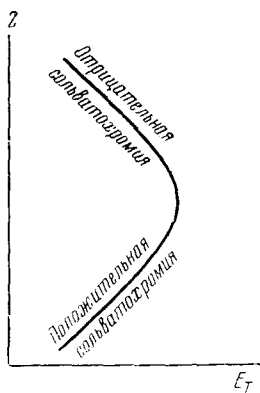
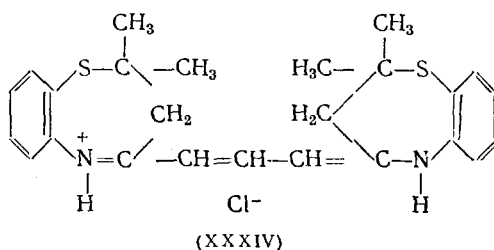


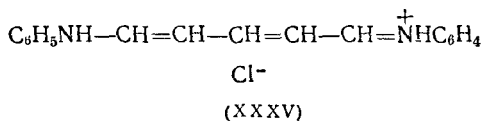
Рис. 7

оксоформа меняет цвет от красного до фиолетового в зависимости от растворителя. Разнообразие окрасок здесь таково, что Джон предложил этот реагент для анализа по спектрам поглощения смесей разных растворителей. Впоследствии сольватохромией триметилксифеназина занялись два других автора<sup>44</sup>, которые пришли к заключению, что изменение окраски здесь объясняется исключительно образованием водородных связей с растворителем. Доказательства, которые они приводят (например, исчезновение сольватохромии после метилирования оксигруппы), мало убедительны.

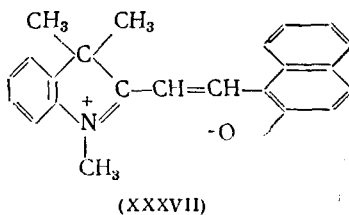
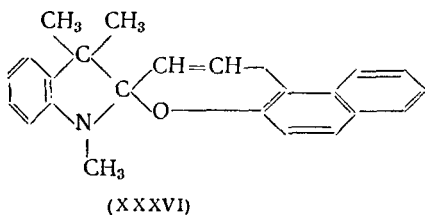
Все же существуют, по-видимому, случаи, когда основная причина изменения цвета веществ состоит в возникновении водородных связей с растворителем. Недавно Мушкало<sup>45</sup> описал сольватохромию полученных им своеобразных цианиновых красителей, содержащих при атомах азота гетероциклов взамен углеводородных радикалов атомы водорода. К числу их относится, например, краситель (XXXIV):



Этот краситель, не имеющий внутриионидного строения, показывал в хлороформе максимум поглощения при 550 *mμ*, а во всех растворителях, содержащих кислород (спирт, ацетон, формамид) — при 500 *mμ*. Добавка к раствору красителя (XXXIV) небольших количеств спирта или ацетона резко смещала полосу поглощения к коротким волнам. Аналогичные явления Мушкало отметил и на других красителях, содержащих группы NH в гетероциклах или в боковых цепях. Однако максимумы поглощения солей дианилов глутаконового альдегида, например (XXXV) в спирте и хлороформе одинаковы.



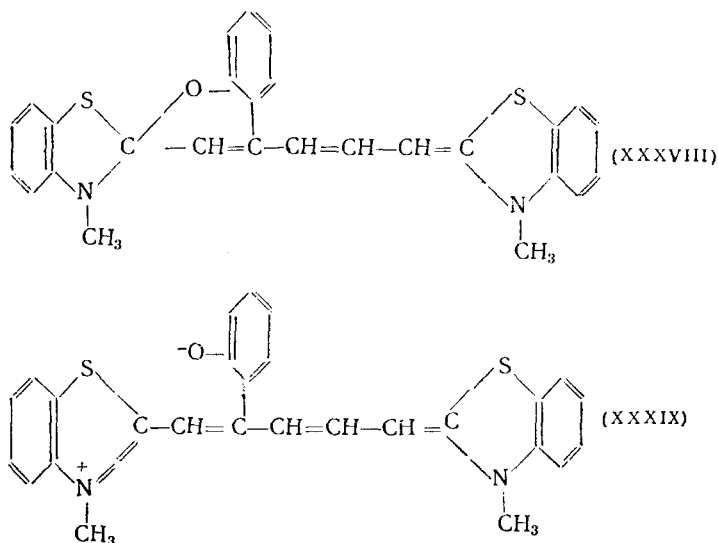
Сольватохромия и термохромия могут быть связаны с замыканием и размыканием спирановых колец. В 1940 г. Вицингер и Веннинг<sup>5</sup> показали, что бесцветные спираны типа (XXXVI):



при нагревании, а также при растворении в сильно полярных растворителях превращаются в (XXXVII) и приобретают интенсивную окраску. Подробное обсуждение термохромии и сольватохромии спиранов типа (XXXVI) имеется в работе Нотта<sup>22</sup>.

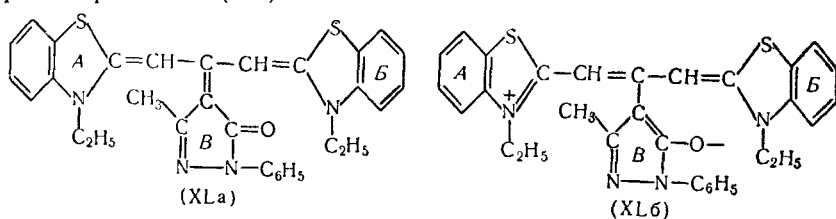
Случай, когда замыкание спиранового цикла приводит не к обесцвечиванию, а только к изменению цвета, наблюдали Киприанов и Толма-

чев<sup>46</sup> на дикарбоцианине (XXXIX). Этот краситель в бензоле давал ярко желтый раствор, соответствующий спирау (XXXVIII), а в спирте полностью превращался в темно-синюю форму (XXXIX):



Спектры растворов в ацетоне и хлороформе указывали на одновременное присутствие желтого и синего таутомеров.

Последний вид сольватохромии, о котором мы упомянем, связан с пространственной конфигурацией молекулы красителя. Как известно, ароматические и гетероциклические ядра в молекуле красителя при наличии между ними сопряжения располагаются копланарно. Если одно из ядер выходит из плоскости, в которой лежат другие ядра, и располагается к этой плоскости перпендикулярно, то оно выключается из сопряжения и перестает влиять на цвет красителя. Брукер синтезировал трехядерный краситель (XL):

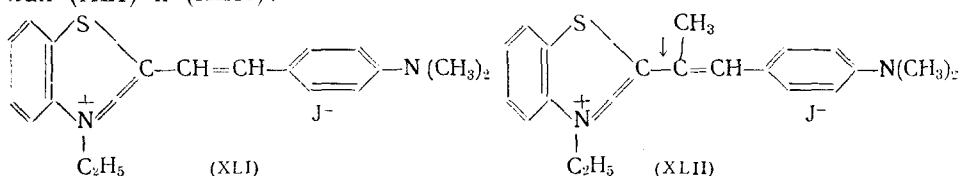


На стереомодели этого препарата, видно, что три ядра одновременно не могут находиться в одной плоскости. Представим себе, что ядра A и B сохранили копланарность, а ядро B повернулось на 90°. Тогда ядро B выключается из сопряжения, и мы имеем типичный карбоцианин с максимумом поглощения 550 *mμ*. Именно в таком состоянии краситель (XL) находится в сильно полярных растворителях (вода, спирт). Наоборот, в растворителях малополярных (лутидин) из плоскости выходит ядро A (или B). Тогда полоса поглощения перемещается в более коротковолновую область спектра, так как при копланарности ядер A и B (или B и B) мы имеем типичный мероцианин с его характерной полосой поглощения. Такого рода стереоизмерию, связанную с поляризующей силой растворителя, впервые описал Брукер<sup>47, 48</sup> и назвал ее аллополярной изомерией.

Аллополярная изомерия — один из примеров того, как пространственные препятствия могут менять строение и цвет красителя в растворе. Вопрос о влиянии пространственных препятствий в молекуле на по-

глошение света широко освещен в литературе. Но до сих пор никто не изучал действия пространственных затруднений на сольватохромную простых внутриионидных красителей. Некоторые результаты в этой области недавно получены Киприановым и Михайленко<sup>49</sup>.

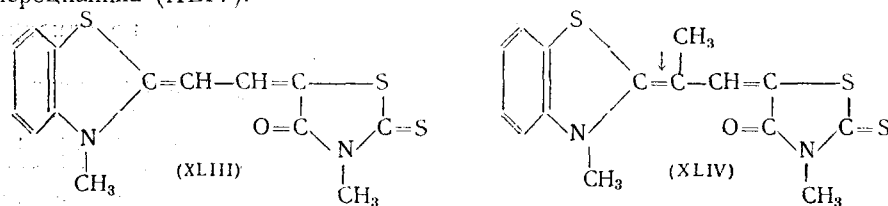
В настоящее время мы знаем<sup>50, 51, 52</sup>, что частичное нарушение копланарности ядер в молекулах красителей всегда приводит к понижению интенсивности поглощения и почти всегда к смещению максимума поглощения. При этом, если поворот ядра происходит по простой (или преимущественно простой) связи, максимум поглощения смещается к коротким волнам. Это мы наблюдаем, например, на красителях-стирилах (XLI) и (XLII):



В спирте  $\lambda_{\text{макс}}$  530  $m\mu$

$\lambda_{\text{макс}}$  481  $m\mu$

Помехи, вызванные метильной группой, заставляют ядро бензтиазола в (XLII) повернуться на некоторый угол около простой связи, указанной стрелкой. В результате наблюдается смещение полосы поглощения в коротковолновую область. Такие же пространственные затруднения в молекуле меропианина (XLIV):

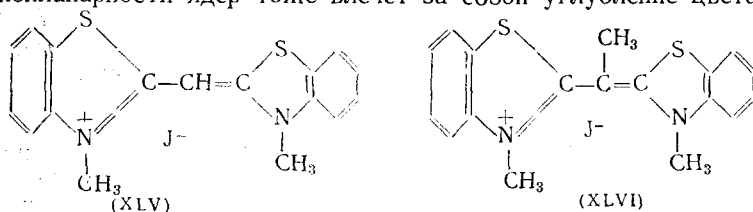


В спирте  $\lambda_{\text{макс}}$  524  $m\mu$

$\lambda_{\text{макс}}$  541  $m\mu$

вызывают поворот по двойной связи, и максимум поглощения смещается к длинным волнам.

В симметричном монометинианине (XLV), в молекуле которого обе связи, соединяющие тиазольные ядра, равноценны и имеют порядок  $\sim 1,5$ , нарушение копланарности ядер тоже влечет за собой углубление цвета:

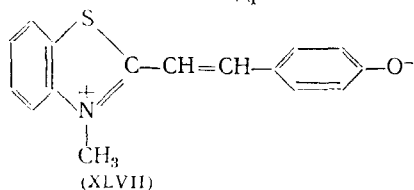


В спирте  $\lambda_{\text{макс}}$  422  $m\mu$

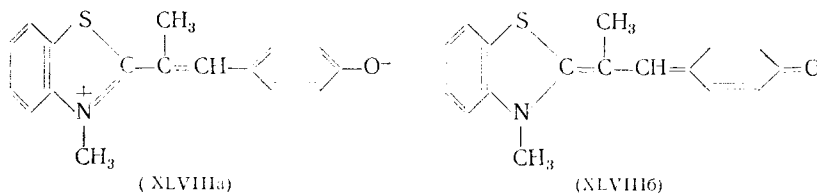
$\lambda_{\text{макс}}$  465  $m\mu$

Зная указанные закономерности, можно в известной степени предвидеть, как отразится нарушение копланарности ядер на поглощении света простыми внутриионидными красителями.

Если в  $\beta$ -положение цепочки ангидрооснования оксистирила (XLVII)



ввести метильную группу, то образуется краситель (XLVIII) с неплоской молекулой:

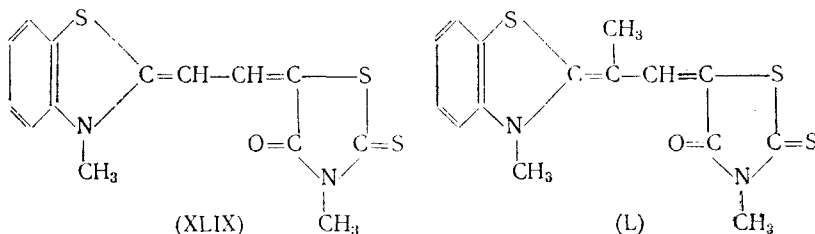


При этом наблюдаются следующие смещения максимума поглощения по сравнению с (XLVII):

в воде	—65 <i>mμ</i>	в ацетоне	+4 <i>mμ</i>
в метаноле	—43 <i>mμ</i>	в хлороформе	+12 <i>mμ</i>

Именно такой картины и следовало ожидать. Строение соединения (XLVIII) в воде приближается к биполярному (XLVIIIa), поворот ядра происходит по простой связи, в результате чего наблюдается сильное гипсохромное смещение максимума поглощения. В метаноле порядок связи —C—C— в молекуле (XLVIII) выше и гипсохромное смещение соответственно меньше. В ацетоне порядок связи еще больше, и поворот ядра почти не влияет на поглощение. В хлороформе порядок связи ~1,5 (или более), при этом появляется заметный bathochromный сдвиг. Экстинкции красителя (XLVIII) во всех растворителях гораздо ниже, чем красителя (XLVII).

Иную картину дает нарушение копланарности ядер в молекуле красителя с положительной сольватохромией. Если сравнить максимумы поглощения плоского (XLIX) и неплоского (L) мероцианинов:



то оказывается, что нарушение плоского строения во всех растворителях приводит к bathochromному смещению максимума:

в метаноле	+4 <i>mμ</i>	в хлороформе	+8 <i>mμ</i>
в ацетоне	+4 <i>mμ</i>	в бензоле	+9 <i>mμ</i>

Этого и следовало ожидать, имея в виду, что в данном случае свободное вращение происходит во всех растворителях по связи, порядок которой приближается к двум.

Было проведено также сравнение максимумов поглощения красителей (XLVII) и (XLVIII) для смесей пиридина с водой при разном содержании пиридина. Смещения максимума наблюдались следующие:

При 80% пиридина	—24 <i>mμ</i>
85% »	—18 <i>mμ</i>
90% »	—6 <i>mμ</i>
95% »	—1 <i>mμ</i>
100% »	+7 <i>mμ</i>

Переход от гипсохромного эффекта, вызываемого поворотом бензотриазольного ядра, к bathochromному происходит при концентрации ~95% пиридина. Именно в этой области концентрацией в смеси с водой (при 92,5% пиридина), по данным Брукера<sup>8</sup>, лежит изоэнергетическая точка красителя (XLVII).



## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schlenk, Lieb. Ann., **368**, 294 (1909).
2. A. Hantzsch, Ber., **52**, 525 (1919).
3. G. Scheibe, Ber., **58**, 598 (1925).
4. A. Burawoy, Ber., **63**, 3155 (1930); **64**, 462 (1931).
5. R. Wizinger, H. Wenning, Helv. Chim. Acta, **23**, 247 (1940).
6. Н. Е. Григорьева, И. К. Гинце, ЖОХ, **28**, 1682 (1958).
7. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, Юбил. сборн. АН УССР, Киев, 1950 г., стр. 287.
8. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. Heseltine, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5350 (1951).
9. W. König, J. Müller, Ber., **57**, 144, 893 (1924).
10. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин, ЖОХ, **10**, 600 (1940).
11. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин, ЖОХ, **10**, 613 (1940).
12. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, ЖОХ, **17**, 1468 (1947).
13. А. И. Киприанов, Е. С. Тимошенко, Укр. хим. ж., **18**, 347 (1952).
14. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. Van Dyke, E. Van Lare, J. Van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressmann, S. Dent, Jr., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5343 (1951).
15. K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eiken, G. Schiffler, Lieb. Ann., **604**, 221 (1957).
16. E. Weitz, F. Schmidt, Ber., **72**, 1740, 2099 (1939).
17. В. В. Зелинский, В. П. Колобов, Никулин, Оптика и спектроск., **2**, 402 (1957).
18. L. Kushner, Ch. Smith, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1401 (1949).
19. Е. А. Шотт-Львова, Я. К. Сыркин, И. И. Левкоев, З. П. Сытник, ДАН, **116**, 804 (1957).
20. Т. Ферстер, Усп. химии, **9**, 100 (1940).
21. L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3214 (1941).
22. E. B. Knott, J. Chem. Soc., **1951**, 2038.
23. K. Dimroth, Ang. Chem., **60**, 70 (1948).
24. K. Dimroth, S. B. Ges. Beförd. Naturwiss., Marburg, **76**, № 3, (1953); С. 1954, 9481.
25. S. Hünig, O. Rosenthal, Lieb. Ann., **592**, 161 (1955).
26. S. Hünig, K. Reuquardt, там же, **592**, 180 (1955).
27. И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **74**, 275 (1950).
28. P. Vittum, G. Brown, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2235 (1946).
29. G. Brown, B. Graham, P. Vittum, A. Weisberger там же, **73**, 919 (1951).
30. J. Saxena, W. Stafford, Winifred Stafford, J. Chem. Soc., **1959**, 1579.
31. E. Nebe, Диссертация. Dresden, 1930.
32. В. Г. Жиряков, И. И. Левкоев, ЖОХ, **24**, 710 (1954).
33. E. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
34. P. Vittum, G. Brown, там же, **68**, 2235 (1946).
35. E. Kosower, там же, **80**, 3253 (1958).
36. E. Kosower, B. Ramsey, там же, **81**, 856 (1959).
37. F. Krönke, Ber., **68**, 1177 (1935).
38. W. Schneider, W. Döbling, P. Cordua, Ber., **70**, 1645 (1937).
39. W. Stafford, J. Chem. Soc., **1952**, 580.
40. N. Bayliss, E. Mc Rae, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5803 (1952).
41. A. Fainberg, S. Winstein там же, **78**, 2770 (1956).
42. W. Kümmler, там же, **68**, 1188 (1946).
43. W. John, Ang. Chem., **59**, 193 (1947).
44. Н. Перкарпус, R. Suhman, там же, **64**, 423 (1952); **65**, 328 (1953).
45. Л. К. Мушало, Научн. зап. Киевского гос. Ун-та, вып. 15, стр. 140. Докторская диссертация, Киев, 1956 г., стр. 96.
46. А. И. Киприанов, А. И. Толмачев, Рефераты докладов и сообщений VIII Менделеевского съезда, секция орган. химии, М., 1959 г., стр. 304.
47. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. Heseltine, G. H. Keyes, S. Dent, Jr., E. Van Lare, J. of Phot. Science, **1**, 173 (1953).
48. L. G. S. Brooker, Experientia. Suppl. II, 254 (1955).
49. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, Komunikaty VI zjazdu Polsk. Tow. Chem., Warszawa, 1959, стр. 292.
50. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, ЖОХ, **20**, 134, 514 (1950).
51. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. Dent, Jr., G. Van Zandt, Chem. Rev., **41**, 325 (1947).
52. M. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, N. Y., 1956, стр. 481, 493.