

УДК 547.979 : 541.636.761

ЦВЕТ КРАСИТЕЛЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ПОМЕХИ В ИХ МОЛЕКУЛАХ

А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша и Ф. А. Михайленко

Пространственные препятствия в молекулах органических красителей оказывают сильное влияние на их цвет, способность флуоресцировать, растворимость и на многие другие физические и химические свойства. Наличие в молекуле пространственных помех нередко делает краситель непригодным к практическому применению. Для субстантивных красителей существует правило^{1,2} — факторы, нарушающие сопряжение связей, в том числе и пространственные препятствия, ослабляют сродство красителя к волокну и могут привести к полной потере этого сродства. С другой стороны, пространственные препятствия снижают интенсивность поглощения, поэтому красители с неплоской молекулой дают более слабые выкраски³. Известно, что пространственные помехи в молекулах цианиновых красителей резко уменьшают их способность сенсibilизировать галоидсеребряную эмульсию⁴. Таким образом, вопрос о пространственных помехах в молекулах органических красителей имеет существенное практическое значение.

Основной метод для обнаружения пространственных препятствий в молекулах красителей, как и других органических соединений, состоит в исследовании их поглощения в видимой или ультрафиолетовой областях спектра.

Спектры поглощения органических соединений в значительной степени зависят от пространственного расположения атомов в их молекулах, иногда этот фактор оказывается преобладающим. Интенсивные и более длинноволновые полосы поглощения, характерные для красителей (К-полосы по Буравому⁵), связаны с $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами и обусловлены наличием в молекуле протяженной системы сопряженных двойных и простых связей — хромофора⁶. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением именно этих полос.

Хюккель⁷ и Полинг⁸ показали, что максимальное сопряжение кратных связей достигается при плоском строении молекулы, так как при этом оси p -орбит параллельны и орбиты перекрываются в максимальной степени. В дальнейшем этот теоретический вывод был подтвержден рентгено-структурным анализом большого числа соединений, содержащих системы сопряженных связей (*транс*-стильбен, фталоцианины, цианиновые красители и т. д.).

В соответствии с выводами квантово-механической теории и данными рентгено-структурного анализа основные черты строения молекулы органического красителя следующие: 1) атомы, входящие в систему сопряженных связей, лежат в одной плоскости; 2) углы между связями

атомов в цепи сопряжения близки к 120° ; 3) двойные связи в цепях сопряжения располагаются, как правило, в *транс-транс*-положениях; 4) длины связей между непосредственно связанными атомами в цепи сопряжения лежат в пределах 1,34—1,48 Å*.

В тех случаях, когда в сопряженной системе или по соседству с ней имеются объемистые заместители, эти закономерности могут нарушаться. Причиной отклонений от нормальной геометрии молекулы служат пространственные затруднения и взаимное отталкивание атомов, непосредственно друг с другом не связанных. Если бы в молекуле сохранились нормальные углы и плоское строение, эти атомы оказались бы чрезмерно близкими.

Силы отталкивания быстро ослабевают с ростом расстояния между атомами. На расстоянии, превышающем сумму радиусов Ван-дер-Ваальса, отталкивание атомов прекращается. Как известно, радиусы Ван-дер-Ваальса соответствуют минимальным расстояниям между атомами различных молекул в молекулярных кристаллах и могут быть определены из данных рентгено-структурного анализа.

Согласно Китайгородскому⁹, радиусы Ван-дер-Ваальса у атомов и радикалов при переходе от молекулы одного вещества к молекуле другого вещества сохраняют постоянную величину в пределах 0,01 Å.

Определенные указанным путем радиусы Ван-дер-Ваальса некоторых атомов и радикалов приведены в табл. 1¹⁰:

ТАБЛИЦА 1

H 1,20 Å	S 1,85 Å
C 1,80 Å	CH ₃ 2,00 Å
N 1,50 Å	(C ₆ H ₅) 1,70 Å**
O 1,40 Å	

Следует, однако, считать, что в результате некоторого сжатия электронных облаков, без значительной затраты энергии, атомы могут сближаться до расстояний меньших, чем сумма радиусов Ван-дер-Ваальса. Магат¹¹ ввел понятие об «эффективных» радиусах атомов и радикалов как о пределе, далее которого сближение атомов невозможно. Эти эффективные радиусы или радиусы действия зависят от температуры в том смысле, что чем выше температура, тем больше энергия сталкивающихся атомов и тем сильнее они деформируются при столкновении.

Хотя силы отталкивания начинают действовать на расстояниях, равных сумме радиусов Ван-дер-Ваальса, практически для обнаружения в молекуле пространственных препятствий более подходят радиусы действия.

Величины радиусов действия атомов и радикалов известны весьма приближенно. Для атомов с π -электронами они имеют разную величину в плоскости молекулы и перпендикулярно к ней. Ввиду трудности определения радиусов действия часто применяют несколько уменьшенные радиусы Ван-дер-Ваальса¹². Некоторые авторы¹³ пользуются соотношением:

$$R_d = R_{\text{ковал}} + 0,8 \text{ Å},$$

Чтобы установить наличие или отсутствие пространственных препятствий в плоской сопряженной молекуле, поступают следующим образом: изображают молекулу графически в масштабе нормальных длин связей и валентных углов. Вокруг каждого атома или радикала описывают





* Длины связей между атомами углерода в бутадиене-1,3.

** Полутолщина ароматического ядра.

окружность, радиус которой соответствует радиусу действия. Пространственные препятствия при этом обнаруживаются по перекрыванию окружностей, принадлежащих не связанным непосредственно атомам или радикалам.

В табл. 2 представлены длины связей, углы между связями и радиусы действия важнейших атомов и радикалов, входящих в состав молекул красителей*.

ТАБЛИЦА 2

Длины связей, Å ^{13,14}		Радиусы действия, Å ¹²		Углы ¹²	
C=C	1,543	H	1,08		125°
C...C (бензол)	1,397	C	1,40		
C=C	1,353	N	1,35		105°
C—O	1,43	O	1,26		
C—N	1,475	S	1,67		120°
C...N (пиридин)	1,37	CH ₃	1,80		
C=N	1,29—1,31	C ₂ H ₅	2,20		105°
C—S	1,78—1,82				
C—H	1,007—1,10				

На рис. 1 в качестве примера приводим графическое изображение катиона 2,2',9-триметилкарбоцианина (I)¹⁵.

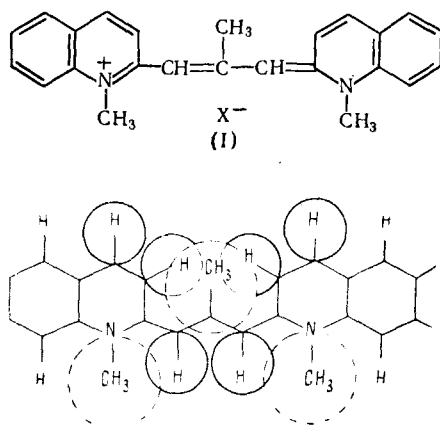


Рис. 1

Оно показывает, что копланарное расположение этого катиона невозможно.

Более точную информацию о пространственных помехах могут дать модели молекул Стюарта — Бриглеба¹⁶. Пользуясь этими моделями, можно не только обнаружить в молекуле пространственные препятствия, но и приближенно оценить степень нарушения копланарности молекулы. В моделях Стюарта — Бриглеба межатомные расстояния и углы строго фиксированы, а атомы несжимаемы. Единственный переменный параметр — углы поворота вокруг связей. Строя модель таким образом, что-

* Более полные данные о длинах связей и углах между связями различных органических соединений можно найти в книге Уэланда¹⁴.

бы атомы располагались как можно ближе к одной общей плоскости, можно измерить или вычислить углы поворота по отдельным связям. На рис. 2 представлена модель по Стюарту—Бриглебу красителя (II).

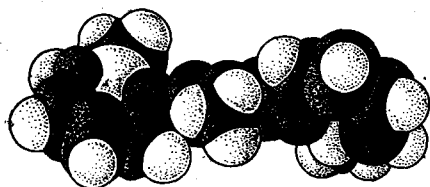
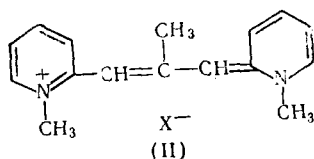
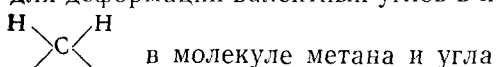


Рис. 2

Каким же именно образом пространственные препятствия изменяют строение молекулы?

Исходя из простых геометрических соображений, можно предположить, что это происходит тремя путями: 1) растяжением связей между атомами, 2) деформацией валентных углов в плоскости, 3) поворотом по связи с выводом одной части молекулы из плоскости остальной ее части.

В действительности, однако, длины связей остаются почти без изменений, так как энергия, необходимая для растяжения связей C—C и C=C, очень велика (при удлинении связи на 0,01 Å она равна соответственно 3,25 и 7,05 ккал/моль¹⁷). Значительно меньшие усилия необходимы для деформации валентных углов в плоскости. Энергия деформации угла



в молекуле этилена

на 5,73° (1/10 радиана) соответственно равна 0,39 и 0,26 ккал/моль¹⁷. Однако легче всего происходит поворот по связи, как по оси вращения. Энергия поворота на 1/10 радиана по этиленовой (C=C) и ароматической (C—C) связям соответственно равна 0,24 и 0,08 ккал/моль¹⁸. Для связи, приближающейся к простой, эта энергия близка к нулю. Из приведенных данных следует, что под влиянием пространственных препятствий, как правило, в первую очередь будут происходить повороты по связям и тем легче, чем более данная связь приближается к простой.

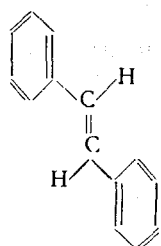
При рассмотрении влияния пространственных препятствий на спектр поглощения молекулы с системой сопряженных связей следует также учитывать, что растяжение связей и деформация валентных углов сравнительно мало влияют на сопряжение π-электронов¹⁹, тогда как вращение по связи отклоняет оси орбит p-электронов от параллельного их расположения. Энергия взаимодействия π-электронов изменяется пропорционально квадрату косинуса угла поворота²⁰⁻²². При повороте на 90° атомные p-орбиты перестают взаимодействовать.

Рассмотрим теперь те изменения в спектре поглощения, к которым приводят пространственные помехи и нарушение копланарности молекулы поглощающего свет вещества.

Эти изменения состоят, во-первых, в смещении полосы поглощения. Это смещение обычно характеризуется изменением длины волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{\max}). Во-вторых, изменяется и обычно снижается интенсивность поглощения, которая характеризуется молекулярной экстинкцией при максимуме поглощения (ϵ_{\max}).

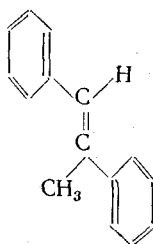
Что касается интенсивности поглощения, то ее снижение есть прямой результат уменьшения взаимного перекрывания *p*-орбит в сопряженной системе, когда нарушается ее копланарность. Поэтому падение молекулярной экстинкции — это первый признак появления в поглощающей молекуле пространственных помех. Несколько сложнее вопрос о смещении полосы поглощения, так как это смещение может происходить и в сторону длинных и в сторону коротких волн.

Так, например, метил-*транс*-стильбен (IV) поглощает при более коротких волнах, чем *транс*-стильбен (III) ²³:



λ_{\max} 294 *mμ*, $\log \epsilon$ 4,44

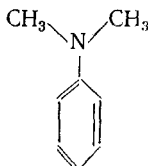
(III)



λ_{\max} 272 *mμ*, $\log \epsilon$ 4,30

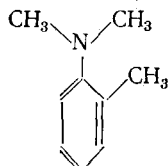
(IV)

N-Диметил-*о*-толуидин (VI) поглощает в более коротковолновой области, чем диметиланилин (V) ²⁴:



λ_{\max} 300 *mμ*, $\epsilon \cdot 10^{-3}$ 13,9

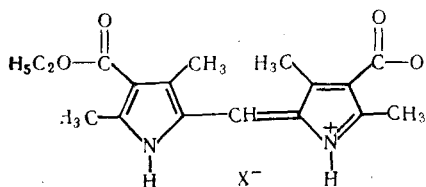
(V)



λ_{\max} 277 *mμ*, $\epsilon \cdot 10^{-3}$ 6,0

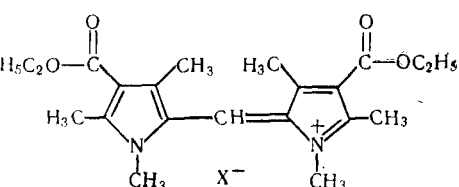
(VI)

В 1942 г. Брунингс и Корвин ²⁵ впервые показали, что пространственные препятствия в дипиррилметене (VIII) приводят не к гипсохромному, а к батохромному сдвигу:



λ_{\max} 470 *mμ*, $\epsilon \cdot 10^{-4}$ 13,5

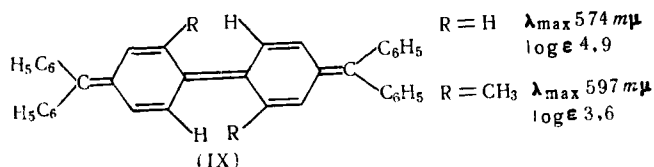
(VII)



λ_{\max} 510 *mμ*, $\epsilon \cdot 10^{-4}$ 5,7

(VIII)

Батохромный сдвиг при возникновении стерических помех наблюдается в углеводороде Чичибабина (IX) ²⁶:



Известно, что поглощение света в видимой и УФ области происходит при совпадении энергии квантов падающего света с энергией электронных переходов молекулы из основного состояния в возбужденное. Частота поглощаемого света определяется разностью энергий основного и возбужденного состояний по известной формуле Бора:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{E' - E_0}{h}.$$

Следовательно, для того, чтобы выяснить, как под влиянием пространственных помех изменится частота (или длина волны), поглощаемая молекулой, необходимо знать, какие изменения претерпевают в результате возникновения этих препятствий энергии основного и возбужденного состояний (пространственные препятствия всегда повышают энергию молекулы по сравнению с молекулой, свободной от пространственных помех).

Если пространственные препятствия увеличивают энергию возбужденного состояния больше, чем основного, молекула будет поглощать свет большей частоты, т. е. полоса поглощения переместится в сторону коротких волн, и будет наблюдаться так называемый гипсохромный сдвиг полосы поглощения. В противоположном случае, если пространственные препятствия увеличивают энергию основного состояния в большей мере, чем возбужденного, молекула будет поглощать свет меньшей частоты, полоса поглощения будет перемещаться в сторону длинных волн (батохромный сдвиг).

Применяя приближение ЛКАО²⁷, определим порядок подвижной (π -электронной) связи p_{rs} как производную энергии π -электронов E по обменному интегралу β_{rs} π -электронных орбит атомов r и s , образующих интересующую нас связь:

$$p_{rs} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}}.$$

Как мы видели, причиной влияния пространственных затруднений на спектры поглощения служит нарушение сопряжения π -электронов, выражающееся в уменьшении абсолютной величины обменного интеграла β_{rs} . Если изменение обменного интеграла невелико, то соответствующее изменение энергии π -электронов равно²⁴:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} d\beta_{rs} = 2p_{rs} d\beta_{rs}.$$

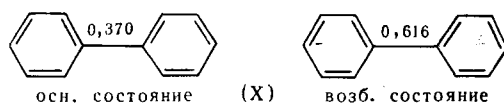
Ввиду того, что при возбуждении не изменяется взаимное расположение атомов, изменение обменного интеграла под влиянием пространственных помех одинаково в основном и возбужденном состояниях. Различие в изменении энергии основного E_0 и возбужденного E' состояний должно зависеть от разницы порядков связи основного p_{0rs} и возбужденного p'_{rs} состояний:

$$d(E' - E_0) = 2\beta_{rs} (p'_{rs} - p_{0rs}).$$

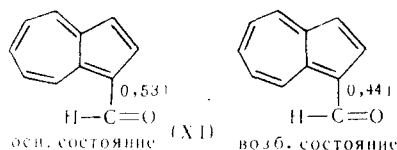
Обменный интеграл — величина отрицательная. При уменьшении его абсолютной величины $d\beta_{rs}$ положительно. Поэтому, если порядок связи в возбужденном состоянии больше, чем в основном, т. е. при $p'_{rs} - p_{ors} > 0$, энергия перехода $E' - E_0$ увеличивается, так как $d(E' - E_0) > 0$, и мы должны наблюдать гипсохромный сдвиг. Напротив, при $p'_{rs} - p_{ors} < 0$, $d(E' - E_0) < 0$ должен наблюдаться bathохромный сдвиг. В частном случае, когда $p'_{rs} - p_{ors} = 0$; $d(E' - E_0) = 0$, пространственные препятствия не меняют положения максимума поглощения, хотя могут сказаться на тонкой структуре и интенсивности поглощения.

Как известно²⁹, порядок связи в цепи сопряжения молекулы в ее основном состоянии может быть определен рентгено-структурным методом по ее длине. Некоторые сведения можно получить из ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния света³⁰. Экспериментальное определение порядков связей в возбужденном состоянии молекулы затруднительно. Некоторая информация относительно порядков связей в возбужденном состоянии может быть получена из колебательной структуры полос поглощения³¹.

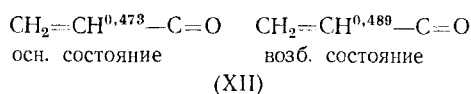
Однако порядок интересующих нас связей* как в основном, так и в возбужденном состояниях, может быть рассчитан с достаточной степенью приближения квантово-механическими методами. Наиболее доступны расчеты по методу молекулярных орбит. Они показывают, что у дифенила (X) порядок центральной связи при возбуждении растет. Это согласуется с наблюдающимся гипсохромным сдвигом при нарушении копланарности фенильных групп.



Точно так же, в согласии с экспериментом, расчет показывает, что в случае 1-азуленальдегида (XI) порядок связи между циклической системой и карбонилем в возбужденном состоянии меньше, чем в основном²⁸:

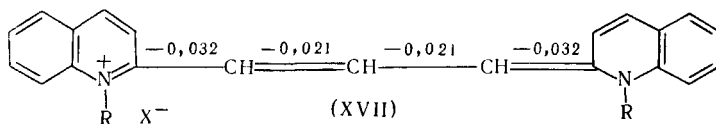
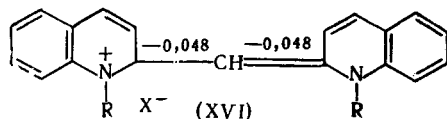
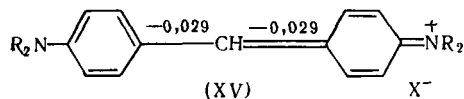
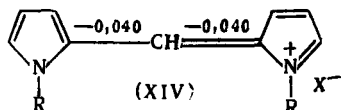
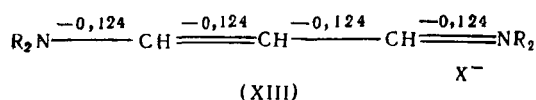


Сравнительно небольшое изменение порядка такой же связи у акролеина (XII) объясняет, почему у его производных смещение максимума поглощения под влиянием пространственных препятствий не обнаруживается²⁸:

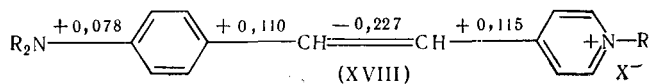


* Учитывается вклад только π -электронов в порядок связи.

Подобные расчеты * показывают, что в случае симметричных полиметиновых красителей при возбуждении наблюдается уменьшение порядков всех связей в полиметиновой цепочке, например (указаны только разности $p'_{rs} - p_{rs}$):



Эта закономерность не распространяется на несимметричные красители. Для катиона 4-*p*-диметиламиностирилпиридиния (XVIII) расчет предусматривает при возбуждении увеличение порядков «простых» связей и уменьшение порядка «двойной» связи:



Подобные расчеты были сделаны для биантрона³³, стильбена³⁴, нитропроизводных³⁵.

Квантово-химические методы полезны еще и тем, что помогают обнаружить общие тенденции и закономерности изменения порядков связей при возбуждении. Например, на основании соображений симметрии было показано, что порядок центральной связи в соединениях общей формулы $A-A$ при возбуждении увеличивается, если при обычном написании формулы эта связь простая, или уменьшается, если эта связь двойная или тройная (за исключением кумуленов)³⁶. Подобные положения сформулированы для центральных связей симметричных соединений общей формулы $G-X=G^+$, т. е. для красителей³⁶.

Если мы располагаем данными о порядках связей только в основном состоянии, мы можем сделать предположение о наиболее вероятном направлении сдвига. В самом деле, если в основном состоянии связь, вокруг которой происходит поворот, имеет низкий порядок, то случаи, когда эта связь будет иметь еще более низкий порядок, должны встречаться реже, чем случаи, когда в возбужденном состоянии эта связь будет иметь более высокий порядок. Напротив, если в основном состоянии связь имеет высокий порядок, то вероятнее, что в возбужденном состоянии она будет иметь более низкий порядок. При этом следует учесть, что в среднем порядки связей в возбужденном состоянии меньше, чем в основном.

* При расчетах применялись обычные значения параметров ($\alpha_N = \alpha + \beta$, $\beta_{CN} = \beta$)³².

Это следует из того, что энергия молекулы аддитивно складывается из энергий связей, которые пропорциональны порядкам связей. Коэффициентом пропорциональности между энергией и порядком связи, согласно принятому нами определению порядка связи, должен быть удвоенный обменный интеграл. Действительно, если

$$E' = E_0 + 2 \sum_{r < s} p_{rs} \beta_{rs}, \quad \text{то} \quad \frac{\partial E}{\partial \beta_{rs}} = 2 p_{rs}.$$

Среднее уменьшение порядка связи при возбуждении зависит от энергии перехода и числа связей (n), которые принимают участие в поглощении света. Обозначая средние значения \bar{p} и $\bar{\beta}$, находим

$$2 \sum_{r < s} p_{rs} \beta_{rs} = 2n \bar{p} \bar{\beta}; \quad \bar{p}' - \bar{p}_0 = \frac{E' - E_0}{2n \bar{\beta}}.$$

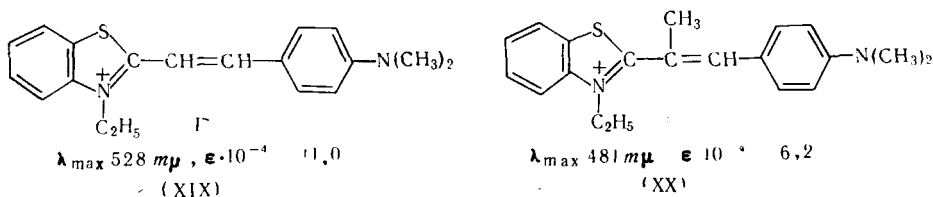
Подставляя в эту формулу $\bar{\beta} = 73,2$ ккал/моль³², энергию перехода и $n=4$ для красителя (XIII) ($\lambda_{\max} 409$ мμ), получаем $\bar{p}' - \bar{p}_0 = -0,119$, в хорошем согласии с расчетом по методу молекулярных орбит ($\bar{p}' - \bar{p}_0 = -0,124$). Из полученного соотношения следует, что чем меньше энергия перехода и чем больше число связей, тем меньше разности порядков связей в основном и возбужденном состояниях. Это значит, что с усложнением молекулы и углублением цвета вещества пространственные помехи оказывают все меньшее влияние на величину энергии перехода (смещение полосы поглощения, выраженное в единицах частоты, уменьшается). Но это не значит, что сдвиг максимума поглощения у глубже окрашенных веществ, выраженный в единицах длин волн, должен быть меньше при прочих равных условиях, так как чувствительность длин волн максимумов поглощения к изменениям энергии переходов быстро возрастает с увеличением длины волны. В самом деле, из $\lambda_{\max} = \nu_{\max}^{-1}$ следует, что $d\lambda_{\max} = -\lambda_{\max}^2 d\nu_{\max}$.

Вывод о том, что порядки связей в среднем уменьшаются при возбуждении, свидетельствует о тенденции пространственных препятствий вызывать батохромные сдвиги. Однако поворот вокруг связи, приближающейся к простой, требует меньшей затраты энергии и, если есть выбор, он осуществляется в первую очередь³⁷. По той же причине пространственно затрудненные соединения имеют тем меньший запас энергии и тем более устойчивы, чем меньше порядок связи, вращением вокруг которой нарушается сопряжение. Поэтому мы чаще встречаемся с гипсохромными сдвигами.

Оценки порядков связей в основном и возбужденном состояниях могут быть выполнены также с помощью других методов квантовой химии, например методом валентных связей. При пользовании этим методом нужно иметь в виду неоднозначность «процента двоевязности» вследствие известного произвола в выборе канонических структур и определять порядки связей по методу Пенни³⁸. Неудобства, связанные с применением метода Пенни, а также необходимость учета ионных структур для возбужденного состояния, осложняют применение метода валентных связей по сравнению с методом молекулярных орбит. Тем не менее эмпирическое приближение этого метода, известное под названием теории резонанса, позволяет просто и наглядно определить соотношения порядков разных связей в основном состоянии или соотношение порядков одной из связей в основном и возбужденном состояниях. Качественные выводы этого простого метода, как правило, не расходятся с выводами

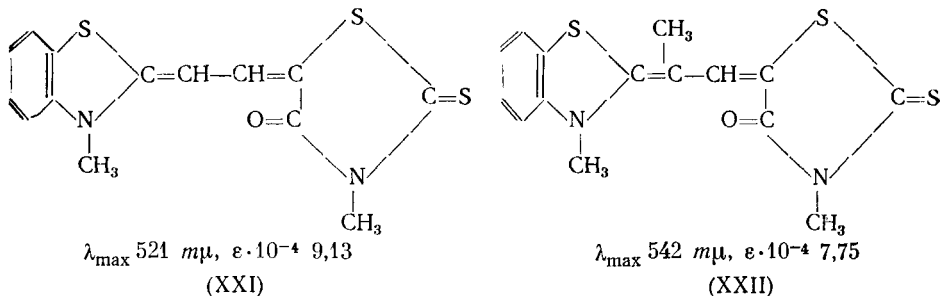
из метода молекулярных орбит. Так, общий вывод о том, что поворот по связям с низким порядком должен приводить к гипсохромным сдвигам, а поворот по связям с высоким порядком — к bathochромным, был впервые получен Уэландом³⁹ на основании именно этого метода. Поясним его применение на примере⁴⁰:

Переход от незамещенного в цепочке красителя — стирила (XIX) к его метильному производному (XX) сопровождается снижением интенсивности поглощения и сильным смещением полосы поглощения в коротковолновую часть спектра:



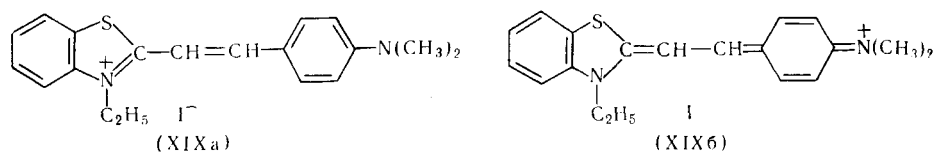
В красителе (XX) пространственные помехи возникают между метильной группой в цепочке, с одной стороны, и атомом серы или алкилом при атоме азота, — с другой. Эти помехи заставляют ядро бензтиазола повернуться на некоторый угол вокруг его связи с соседним углеродным атомом цепочки, как около оси, а эта связь в основном состоянии является преимущественно простой.

Наоборот, в длинноволновую часть спектра смещается максимум поглощения у красителей — мероцианинов, например, при переходе от красителя (XXI), незамещенного в цепочке, к его метильному производному (XXII).



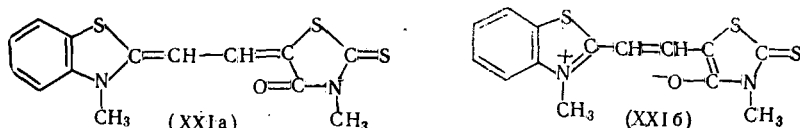
В отличие от красителя (XX) в красителе (XXII) в основном состоянии связь, по которой происходит поворот ядра, приближается к двойной, а не к простой связи.

Строение молекулы (XIX) и в основном и в возбужденном состояниях является промежуточным между структурами (XIXa) и (XIXб):



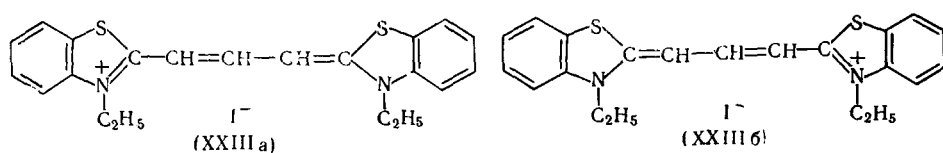
В основном состоянии преобладает структура (XIXa), а в возбужденном (XIXб). Аналогичная ситуация имеется и у красителя (XX). Назовем энергию в основном состоянии соединения (XIX) E_0 и соединения (XX) E'_0 , а энер-

гию в возбужденном состоянии соединения (XIX) E'_b и соединения (XX) E'_b , E'_0 мало отличается [от E_0 , так] как поворот вокруг простой [связи не требует большой затраты энергии. Но E'_b больше, чем E_b , так как поворот вокруг двойной связи требует значительной затраты энергии. Следовательно, квант энергии, поглощаемый молекулой (XX) $h\nu' = E'_b - E'_0$ больше, чем квант энергии, поглощаемый молекулой (XIX) $h\nu = E_b - E_0$. Отсюда ν' больше ν .

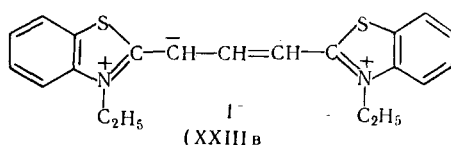


В случае мероцианинов, у которых в основном состоянии преобладает неполярная структура, например XX1a, а в возбужденном поляризованная, например XX16, соотношения энергий в основном и возбужденном состояниях получаются обратные и ν' оказывается меньше ν .

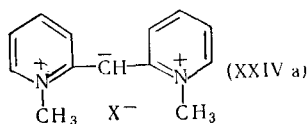
В случае симметричных полиметиновых красителей длины всех углерод-углеродных связей в полиметиновой цепочке одинаковы и равны 1,40—1,41 Å, как это было показано для тиакарбоцианина (XXIII) ⁴¹:



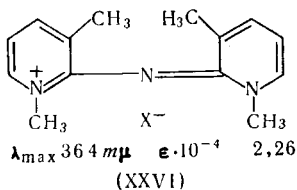
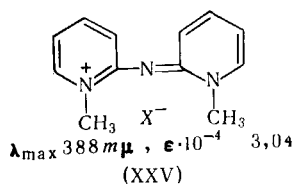
То, что пространственные препятствия у этих красителей вызывают батохромные сдвиги ⁴², теория резонанса объясняет уменьшением взаимодействия граничных структур (XXIIIa и XXIIIб) ⁴³ в результате нарушения сопряжения. Тот же эффект может быть объяснен уменьшением порядков связей в возбужденном состоянии по сравнению с основным благодаря большому весу биполярных структур типа XXIIIв в возбужденном состоянии ⁴⁴:



Эти объяснения не противоречат, а наоборот, дополняют друг друга. Заранее нельзя сказать, какой из эффектов должен иметь большее значение. Это зависит от строения данного красителя. Вопреки первоначальной идее Шейбе ⁴⁴, нужно иметь в виду, что полностью симметричные структуры, например XXIVa, не могут принимать участия в неполносимметричном возбужденном состоянии ⁴⁵:



Поэтому увеличение веса таких структур, как например, у соединений **XXV** и **XXVI** приводит к уменьшению порядков связей не в возбужденном, а в основном состоянии:

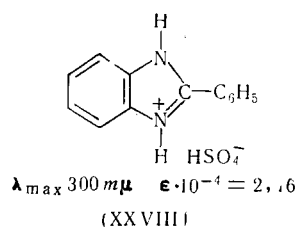
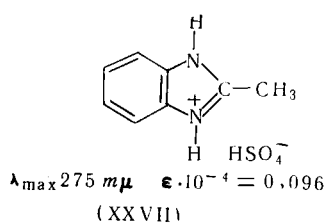


В результате у этих соединений вместо обычных для симметричных красителей батохромных сдвигов пространственные препятствия вызывают гипсохромные сдвиги⁴⁶.

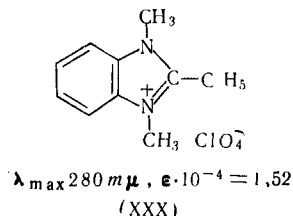
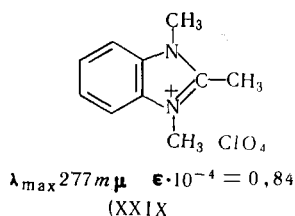
При рассмотрении экспериментальных данных часто бывает трудно оценить «чистый» эффект пространственных препятствий, особенно, если он вызывается сильными электронодонорными или электроноакцепторными заместителями. В такого рода случаях складываются пространственные и электронные влияния, которые трудно разделить. Поэтому при исследовании стерических эффектов их обычно создают путем введения объемистых алкильных групп, электронное влияние которых минимально⁴⁷.

Известные нам данные о влиянии пространственных препятствий на цвет красителей можно в какой-то степени условно разделить на две группы. К первой группе следует отнести те случаи, когда пространственные помехи препятствуют сопряжению заместителя с основным хромофором молекулы. Вторая группа — это случаи, когда из-за пространственных помех нарушается копланарность частей самого хромофора.

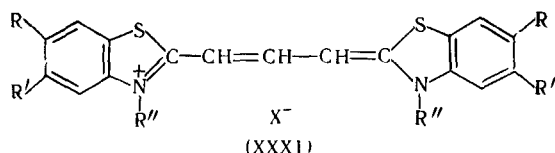
Влияние пространственных препятствий на заместитель в молекуле красителя проявляется в общем довольно просто. Помехи выводят заместитель из копланарности с хромофором и таким образом снижают или вовсе устраняют его влияние на поглощение света. Примером может служить замена метильной группы в 2-метилбензимидазолий-катионе (**XXVII**) на фенил. Она вызывает батохромный эффект⁴⁸.



Этот эффект почти исчезает, если у атомов азота имидазольного кольца стоят метильные группы, мешающие фенилу расположиться в плоскости гетероцикла:



Известно, что введение заместителя в орто-положение к диалкиламино- или к нитрогруппе в ароматическом ядре вызывает гипсохромное смещение полосы поглощения из-за стерических помех⁴⁹. Рассмотрим в связи с этим поглощение тиакарбоцианинов общей формулы (XXXI), исследованных Киприановым и Жмуровой⁵⁰:



Сравнение красителей 4 и 1 табл. 3 показывает, что две диметиламиногруппы, введенные в катион тиакарбоцианина, значительно углубляют цвет и снижают его интенсивность (последнее связано с расширением полосы поглощения). Если в орто-положения к диметиламиногруппам ввести метильные радикалы (краситель 5), произойдет некоторое нару-

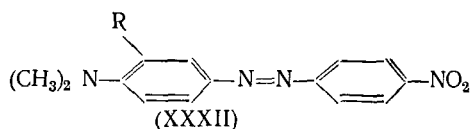
ТАБЛИЦА 3

№ красителя	R	R'	R''	λ_{max} , мμ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	H	H	C ₂ H ₅	558	16,5
2	CH ₃	H	C ₂ H ₅	563	14,5
3	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	563	14,9
4	H	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	608	8,2
5	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	575	10,1
6	C(CH ₃) ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	570	14,1
7	H	⁺ NH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	558	16,4

шение копланарности и сопряжения диметиламиногрупп с бензольными ядрами, и их влияние на цвет несколько ослабевает. Действительно, мы видим, что максимум поглощения красителя 5 приближается к максимуму поглощения красителя 2, возрастает интенсивность поглощения. Более объемистые *трет.*-бутильные группы выводят диметиламиногруппы из плоскости бензольных колец еще больше и практически устраняют их влияние на цвет. Узкая и интенсивная полоса поглощения красителя 6 почти совпадает с полосой поглощения красителя 3. В этом случае пространственные препятствия действуют подобно протонам, связывающим неподеленные электронные пары в диметиламиногруппах (краситель 7).

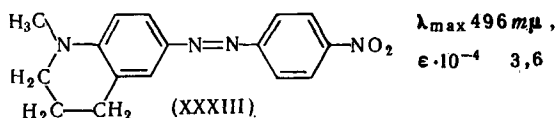
Аналогичные закономерности наблюдались при введении атомов галлоидов в орто-положение к диметиламиногруппам в тиакарбоцианинах Левкоевым с сотрудниками⁵¹.

В азокрасителях строения (XXXII)

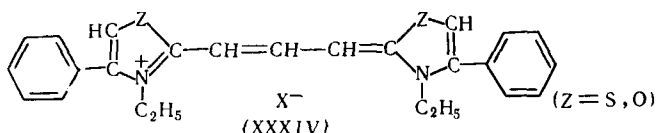


заместители R в орто-положении к диметиламиногруппе уменьшают ее ауксохромное действие и вызывают ослабление цвета ⁵²:

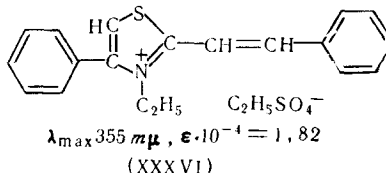
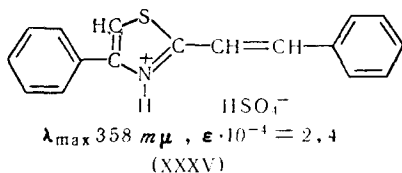
Если заместитель связан с аминогруппой в один цикл, фиксирующий аминогруппу в плоскости бензольного кольца (краситель XXXIII), он вызывает не ослабление, а усиление цвета:



Известно, что арильные радикалы в 4,4'-положениях в катионах тиазоло- и оксазолоцианинов мало влияют на поглощение света этими красителями, в то время как те же арилы в положениях 5,5' сильно углубляют цвет ⁵³⁻⁵⁵. Было высказано предположение, что в положениях 4,4' арилы в результате пространственных помех не копланарны с тиазольными, соответственно оксазольными ядрами:



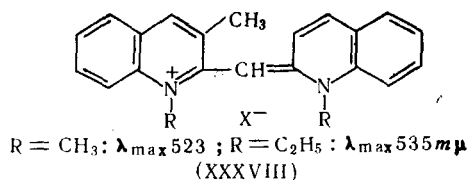
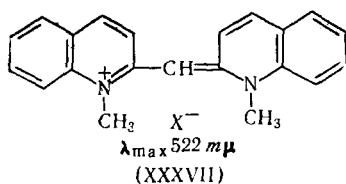
Это предположение удалось подтвердить ⁵⁶ путем сравнения кривых поглощения сульфата (XXXV) и этилсульфата (XXXVI) 4-фенил-2-стирилтаiazолов:



В катионе сульфата стерические помехи практически отсутствуют, и фенильная группа вызывает bathochromное смещение максимума поглощения.

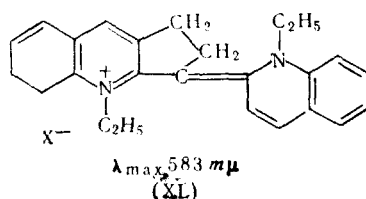
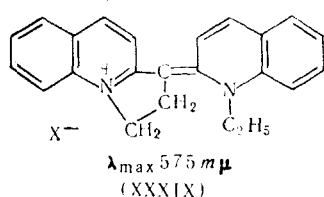
Экспериментальные данные о влиянии пространственных препятствий в хромофоре красителей гораздо разнообразней. Наиболее удобный объект для исследований такого рода — цианиновые красители. В этих красителях можно сравнительно легко изменять длину цепи сопряженных связей, вводить в нее заместители разного объема и разной электронной природы, замещать водородные атомы в гетероциклах. На цианиновых красителях с их узкими и интенсивными полосами поглощения очень удобно наблюдать смещения максимумов в результате появления пространственных помех.

Первое систематическое исследование в этой области было проведено Шейбе ⁵⁷. Он нашел, что введение метильной группы в положение 3 красителя — псевдоцианина (XXXVII), приводящее к XXXVIII, не дает никакого сдвига максимума поглощения, если у атомов азота стоят метильные группы. Замена этих метильных групп на этильные вызывает bathochromный сдвиг:

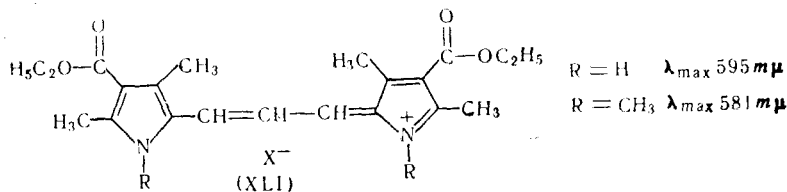


Уже по существенному изменению максимума поглощения при переходе от метильных групп у атомов азота к этильным видно, что дело идет здесь именно о пространственных препятствиях.

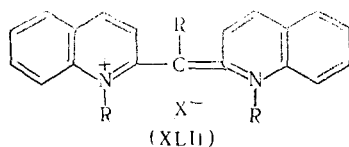
Переход от красителя (XXXVII) к красителям (XXXIX) и (XL) дает увеличение пространственных препятствий и резкое увеличение bathochromного сдвига.



Брукер с сотрудниками⁴³ показал, что упомянутый ранее эффект Брунигса — Корвина связан с потерей копланарности, а не с электронной природой метильной группы. У виниленового гомолога дипирилметена (XLI) замена атомов водорода при атомах азота на метилы вызывает лишь небольшой гипсохромный сдвиг, так как при этом копланарность молекулы не нарушается.

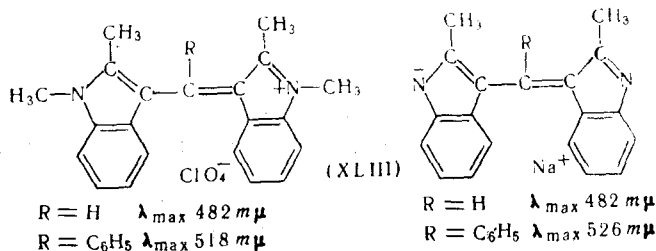


Эффект, подобный описанному для красителей (XXXVII) и (XXXVIII), Брукер нашел и при введении алкильного радикала в метиновую группу псевдоцианинов (XLII):

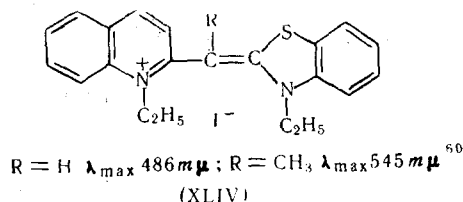


R	R	$\lambda_{\max} \text{ m}\mu$
CH ₃	H	520
CH ₃	CH ₃	574,5
C ₂ H ₅	H	522,5
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	584

Подобные факты наблюдались и до Брукера. Они или оставались незамеченными, как например, у индоцианинов (XLIII), синтезированных Кенигом⁵⁸ в 1925 г.,

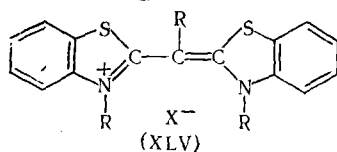


или вызывали недоумение. Так, Гетце⁵⁹ в 1936 г. получил впервые мезо-метилтиа-2-хиноцианин (XLIV), где $R = CH_3$, но подумал, что имеет дело с более сложным веществом, так как его фиолетовая окраска резко отличалась от оранжевой окраски незамещенного красителя*:



Батохромные сдвиги при введении объемистых алкильных заместителей в метиновую группу монометинцианинов наблюдали Киприанов и Ушенко⁴², Фрай и Кендал⁶² у тиацианинов, Джефрис и Нотт⁶³ — у пирролоцианинов, Хэмер⁶⁰ — у несимметричных цианинов.

Киприанов с сотрудниками⁶⁴ показали, что этот эффект связан именно с пространственными препятствиями. Изучая монометинцианины (XLV), они нашли, что замена в метиновой группе атома водорода на метил не вызывает пространственных препятствий, если у атомов азота стоят атомы водорода. Такая замена приводит к потере копланарности и к батохромному сдвигу только в том случае, когда при атомах азота стоят алкилы:

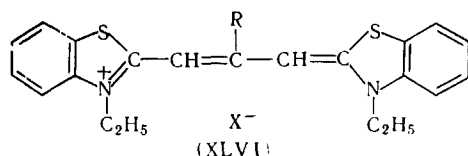


R	R	$\lambda_{\max}, \text{m}\mu$
H	H	425
CH ₃	H	425
H	CH ₃	425
CH ₃	CH ₃	465

В тиакарбоцианинах (XLVI, $R = CH_3$) метильная группа в мезоположении не вызывает пространственных препятствий⁴. Небольшой гипсо-

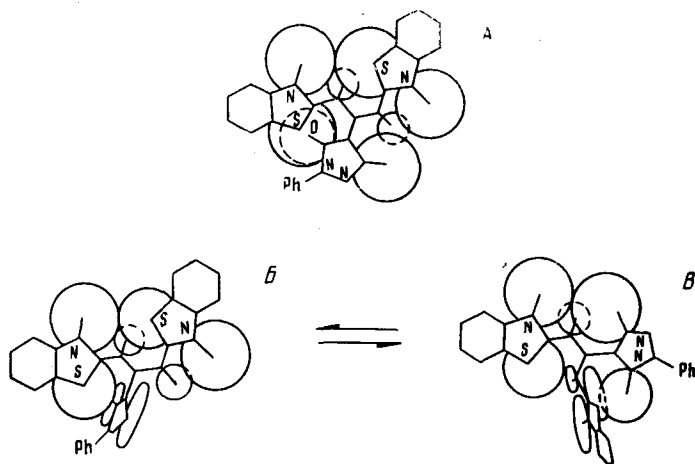
* В 1960 г. рентгено-структурным анализом было подтверждено неплоское строение этого красителя (угол между плоскостями хинолинового и бензтиазольного ядер равен 60°)⁶¹.

хромный сдвиг без заметного снижения интенсивности объясняется ее электронным влиянием⁶⁵. В красителе (XLVI, R=C₆H₅) фенильная группа из-за пространственных помех становится в плоскость, перпендикулярную к остальной части молекулы. Сопряжение фенильной группы с хромофором красителя исчезает, и она не оказывает существенного влияния на окраску⁶⁶:

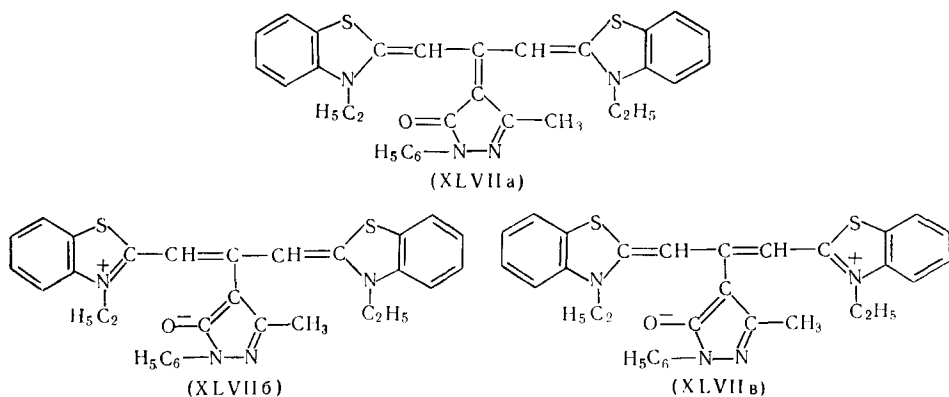


R=H λ_{\max} 558 m μ , R=CH₃ λ_{\max} 543 m μ ⁶⁷, R=C₆H₅ λ_{\max} 560 m μ

Даже введение полярных заместителей [N(CH₃)₂, OH, O⁻] в паразположение такой фенильной группы не меняет существенно максимума поглощения⁶⁸.



На некоторых трехядерных красителях Брукер наблюдал интересное явление, названное им аллополярной изомерией⁶⁹. Краситель (XLVII) может быть представлен тремя граничными структурами — неполярной (XLVIIa) и двумя равноценными по энергии биполярными структурами (XLVIIб и XLVIIв):



Как видно из рис. 3, все три ядра, входящие в состав красителя (XLVII), не могут расположиться в одной плоскости. По крайней мере одно из них должно занять положение, перпендикулярное к двум другим.

В полярном растворителе (метанол) этот краситель дает кривую поглощения (рис. 4, Б), типичную для тиакарбоцианинов. Следовательно, в метанольном растворе молекула поляризована, причем в одной плоскости находятся два бензтиазольных ядра, а ядро пиразолона с отрицательным зарядом на карбонильном атоме кислорода из этой плоскости выведено в результате поворота вокруг простой связи (структуры XLVIIб и XLVIIв, рис. 3, Б).

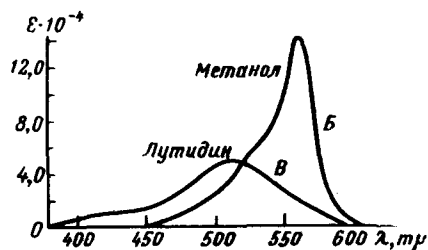
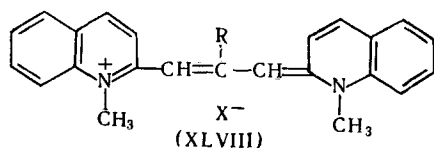


Рис. 4

В неполярном растворителе (лутидин) кривая поглощения (рис. 4, В) имеет совершенно другую форму, сходную с кривой поглощения мероцианина, построенного из бензтиазольного и пиразолонового ядер.

Очевидно, что в растворе лутидина в одной плоскости лежат бензтиазольное и пиразолоновое ядра, а второе бензтиазольное кольцо из плоскости выведено (структуры XLVIIа и XLVIIб, рис. 3, В).

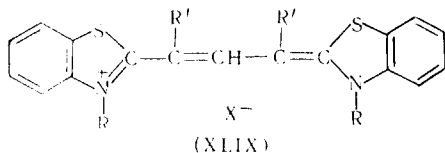
Введение метильной группы в мезоположение 2,2'-карбоцианина (XLVIII) уже вызывает пространственные помехи⁷⁰, которые устраняются поворотом хинолиновых колец по связям полиметиновой цепочки. Следствие этого — батохромный сдвиг:



R = H	λ_{\max} 607 mμ	⁷¹
R = CH ₃	λ_{\max} 649 mμ	⁷¹
R = C ₆ H ₅	λ_{\max} 648 mμ	⁷¹

В красителе (XLVIII, R=C₆H₅) фенильная группа расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости хромофора, но даже в таком положении она вызывает пространственные препятствия аналогично метильной группе.

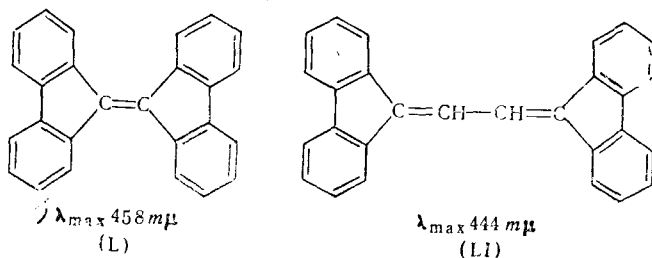
Киприанов с сотрудниками показали, что алкильные или арильные группы в α,γ-положениях полиметиновой цепочки тиакарбоцианинов (XLIX) вызывают пространственные препятствия^{42, 72}:



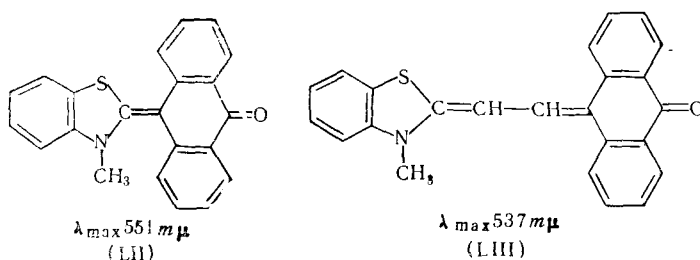
R	R'	λ_{\max} , mμ
CH ₃	H	559
CH ₃	CH ₃	577
CH ₃	C ₂ H ₅	571
CH ₃	i-C ₃ H ₇	576
CH ₃	C ₆ H ₅	580
C ₆ H ₅	H	565
C ₆ H ₅	CH ₃	602

Поворот ядер бензтиазола по связям полиметиновой цепочки приводит к батохромному сдвигу, особенно отчетливому, если у атомов азота стоят фенильные радикалы.

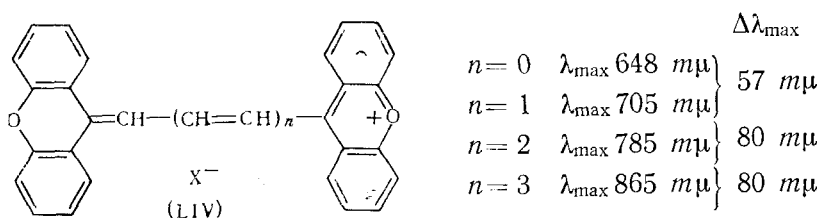
Интересен случай, когда пространственные препятствия, существующие у низшего виниленового гомолога из-за большого объема ядер красителя, исчезают при удлинении полиметиновой цепи. Например, дибифенилэтилен (L) окрашен глубже, чем его виниленовый гомолог (LI) ⁷³. У некопланарного дибифенилэтилена (L) поворот ядер произошел по связи, близкой к двойной. Это привело к батохромному сдвигу максимума поглощения, который больше, чем виниленовый сдвиг максимума поглощения при переходе от L к LI.



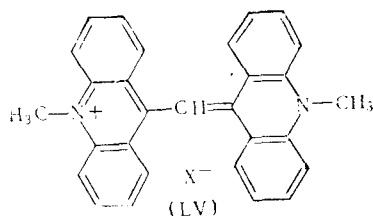
Аналогичное явление наблюдается у хинометидов (LII) и (LIII) ⁷⁴:



У ксантоцианина (LIV, $n=0$) батохромный сдвиг из-за нарушения копланарности обнаруживается по уменьшению виниленового сдвига при переходе от $n=0$ к $n=1$ ⁷⁵.

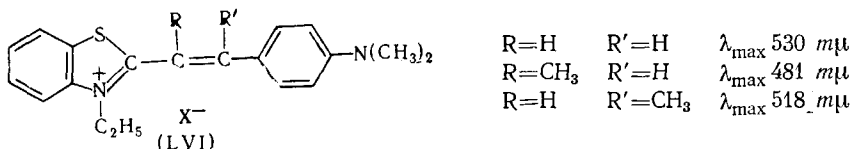


Сильное нарушение копланарности в акридинометинцианине (LV) обнаруживается по очень низкой экстинкции этого красителя и широкой полосе поглощения без отчетливого максимума ⁴³:



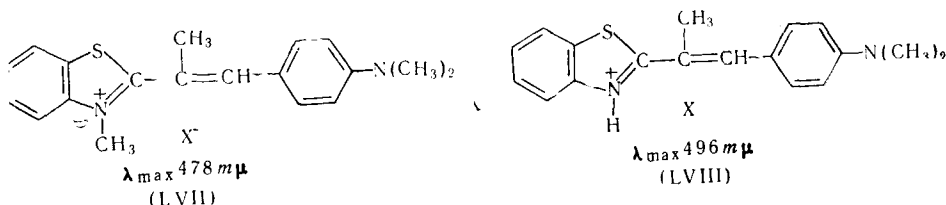
У красителей с высокой степенью электронной асимметрии влияние пространственных препятствий будет зависеть от порядка той связи, по которой произошел поворот ядер красителя.

У стирилов (LVI) с заместителями в β - или α -положениях поворот бензтиазольного и бензольного ядер происходит по связям с пониженным порядком. Это приводит к гипсохромному сдвигу⁷⁶:

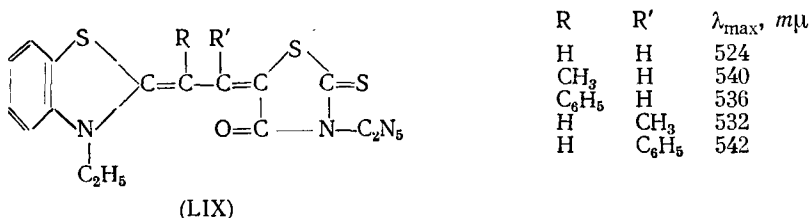


Аналогичные результаты были получены Брукером⁴³ и Хэмер⁶⁰.

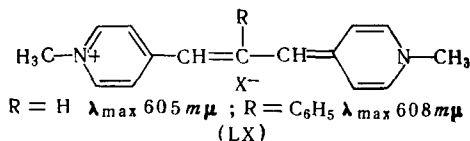
Подтверждение наличия пространственных помех в красителе — стириле (LVII) дали Киприанов и Толмачев, которые показали, что его аналог (LVIII), в котором пространственных помех быть не должно, поглощает в значительно более длинноволновой части спектра⁷⁷:



У мероцианинов (LIX) связи между гетероциклическими ядрами и соседними метиновыми группами имеют высокий порядок, и поворот ядер по этим связям ведет к батохромным сдвигам⁷⁸:

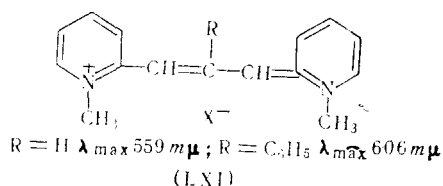


Изучение спектральным методом пространственных препятствий у симметричных и несимметричных мезофенилкарбоцианинов было проведено Киприановым и Дядюшей¹⁵. Они показали, что у 4,4'-пиридокарбоцианинов (LX) фенильная группа в мезоположении не вызывает изменения максимума поглощения, как в случае рассмотренных ранее тиакарбоцианинов:

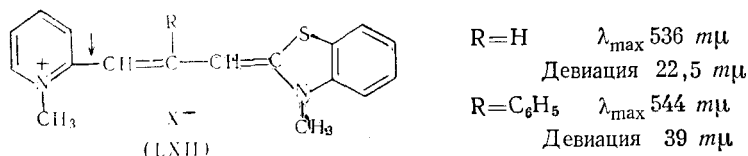


У 2,2'-пиридокарбоцианинов (LXI) фенильная группа в том же положении уже создает заметные пространственные помехи, как и в случае

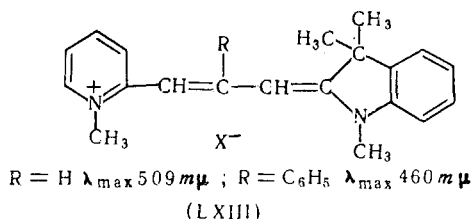
красителя (XLVIII, $R = C_6H_5$). Поворот ядер по связям полиметиновой цепочки вызывает батохромный сдвиг:



В несимметричных красителях (LXII) в цепочке чередуются связи с повышенным и пониженным порядком. Степень неравноценности связей характеризует девиация^{79, 80} (сдвиг максимума поглощения несимметричного красителя от среднего арифметического из максимумов поглощения соответствующих симметричных красителей в сторону коротких волн):

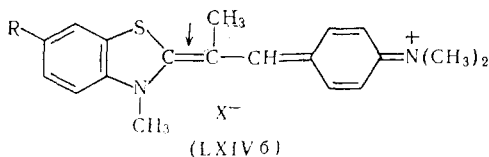
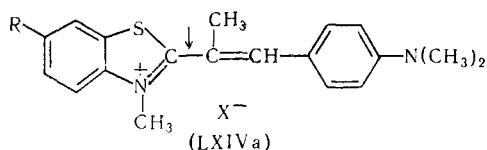


В красителе (LXII, $R = C_6H_5$) пространственные препятствия между пиридиновым ядром и фенильной группой устраняются вращением по связи (обозначенной в формуле стрелкой) с несколько пониженным порядком. Это ведет к уменьшению батохромного сдвига при переходе от красителя (LXII) (где $R = H$) к красителю (LXII, $R = C_6H_5$) по сравнению с таким же батохромным сдвигом в красителе (LXI). Поворот пиридинового ядра по связи с пониженным порядком ведет к еще большему снижению порядка этой связи и, следовательно, к увеличению девиации. При достаточно большой разнице в основании ядер, как например, в красителе (LXIII), батохромный сдвиг заменяется гипсохромным:



Киприанов и Михайленко на полиметиновых красителях нескольких типов исследовали, как изменяется смещение максимума поглощения при изменении порядка той связи, по которой происходит поворот ядер красителя.

В красителях — стирилах⁴⁰ строения (LXIV) из двух граничных структур (LXIVa) и (LXIVб) в основном состоянии преобладает первая,



и поворот бензтиазольного ядра из-за помех со стороны метильной группы происходит по связи, приближающейся к простой. Следствие этого — гипсохромное смещение максимума поглощения при переходе от незамещенного в цепочке красителя к его метилпроизводному. Однако поряд-

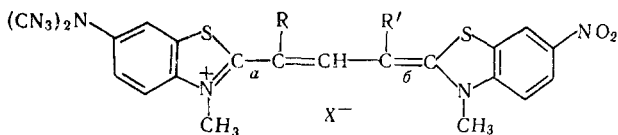
ТАБЛИЦА 5

R	$\Delta\lambda_{\max}$ (H \rightarrow CH ₃), мμ
N(CH ₃) ₂	80
H	61
NO ₂	50

док этой связи [отмеченной в формуле (LXIVa) стрелкой] можно в известной степени изменять, вводя в бензтиазольное ядро различные полярные заместители. Электронодонорная диметиламиногруппа ($R = N(CH_3)_2$), повышая основность ядра бензтиазола, еще более стабилизирует структуру (LXIVa), снижает порядок указанной стрелкой связи и увеличивает гипсохромное смещение максимума до 80 мμ.

Электроноакцепторная нитрогруппа ($R = NO_2$) дает противоположный эффект (гипсохромное смещение уменьшается до 50 мμ) (табл. 5).

В несимметричном карбоцианине (LXV) с незамещенной цепочкой ($R = R' = H$) катионный заряд находится преимущественно на более основном ядре (с диметиламиногруппой в положении 6), и связь *a* ближе к простой, а связь *b* ближе к двойной связи (девиация 15 мμ)⁸¹:

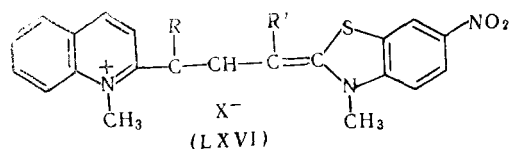


R=H	R'=H	λ_{\max} 586 мμ,	Девиация 15 мμ
R=CH ₃	R'=H	λ_{\max} 556 мμ,	Девиация 44,5 мμ
R=H	R'=CH ₃	λ_{\max} 601 мμ,	Девиация 7 мμ

(LXV)

Замена водородного атома метиновой группы у связи *a* на метил (краситель LXV, $R = CH_3$, $R' = H$) вызывает смещение максимума поглощения в коротковолновую сторону, а такая же замена в метиновой группе у связи *b* (краситель LXV, $R = H$, $R' = CH_3$) смещает максимум поглощения в длинноволновую сторону по сравнению с незамещенным в цепочке красителем, хотя пространственные помехи в обоих красителях одинаковы. В красителе (LXV, $R = CH_3$, $R' = H$), как и в красителе (LXII, $R = C_6H_5$), поворот левого бензтиазольного ядра по связи с пониженным порядком увеличивает девиацию до 44,5 мμ. Поворот правого ядра по связи *b* в красителе (LXV, $R = H$, $R' = CH_3$) снижает порядок этой связи. Электронная асимметрия красителя уменьшается, что видно по уменьшению девиации до 7 мμ.

Те же явления наблюдаются у несимметричных карбоцианинов (LXVI), построенных из хинолинового (более основного) и 6-нитробензтиазольного (менее основного) ядер:

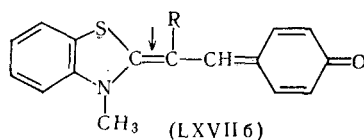
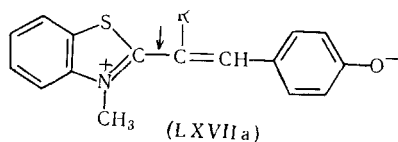


У внутриионидных ангидрооснований *p*-оксистирилов (LXVII) порядок отдельных связей в цепи сопряжения можно по желанию менять,

ТАБЛИЦА 6

Растворитель	$\Delta\lambda_{\text{max}} (\text{H} \rightarrow \text{CH}_3),$ mμ	Растворитель	$\Delta\lambda_{\text{max}} (\text{H} \rightarrow \text{CH}_3),$ mμ
Вода	—65	Ацетон	+ 4
Метанол	—57	Хлороформ	+12

растворяя краситель в растворителях различной полярности. Именно этим объясняется сольватохромия внутриионидных красителей⁸².



Связь, обозначенная в формулах стрелкой, в полярных растворителях ближе к простой, а в неполярных — ближе к двойной связи. В соответствии с этим переход от красителя (LXVII, R=H) к красителю (LXVII, R=CH₃) дает различные смещения максимума поглощения, зависящие от растворителя. Это видно из табл. 6⁷⁴.

Если внутриионидные красители (LXVII, R=H) и (LXVII, R=CH₃) растворять не в индивидуальных растворителях, а в смесях малополярного пиридина и сильно полярной воды, получают плавные кривые, показывающие, как изменяется смещение максимума поглощения (H→CH₃) в зависимости от процентного содержания пиридина в воде. Эти кривые приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что по мере увеличения содержания пиридина (уменьшение полярности) окраска ангидрооснований углубляется, увеличивается порядок связи, обозначенной стрелкой, и кривая красителя (LXVII, R=CH₃) приближается к кривой незамещенного в цепочке ангидрооснования (гипсохромный сдвиг уменьшается). При содержании в смеси 90% пиридина связи в хромофоре ангидрооснования выравни-

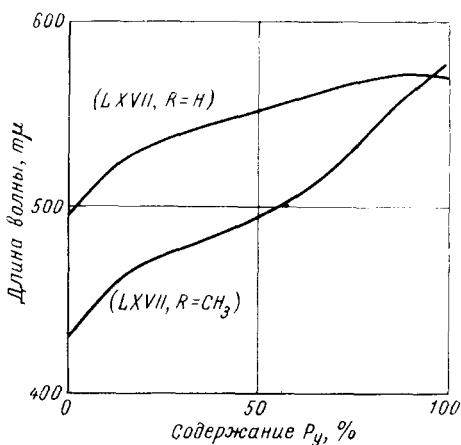
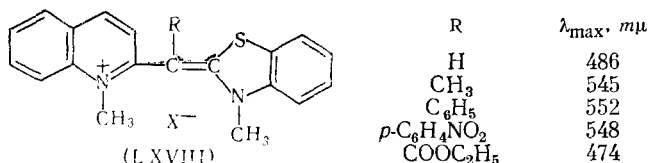


Рис. 5

ваются (окраска наиболее глубокая) и в этой области гипсохромный сдвиг переходит в батохромный.

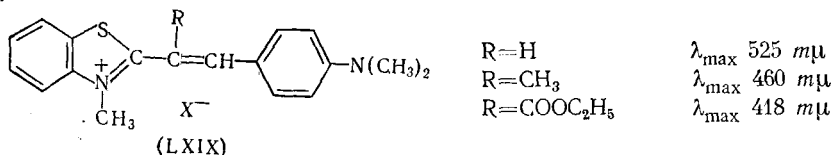
Объемистые полярные заместители могут приводить к двум эффектам — стерическому и электронному. Определить долю каждого из них часто бывает затруднительно.

Введение фенильного и *p*-нитрофенильного радикалов в метиновую группу монометинцианина (LXVIII, R=H) вызывает батохромный сдвиг. Несомненно, что эти радикалы расположены в плоскости, перпендикулярной к плоскости гетероциклических ядер, и наблюдаемые батохромные сдвиги, как и в случае метильной группы, обусловлены лишь стерическими эффектами⁶⁰:



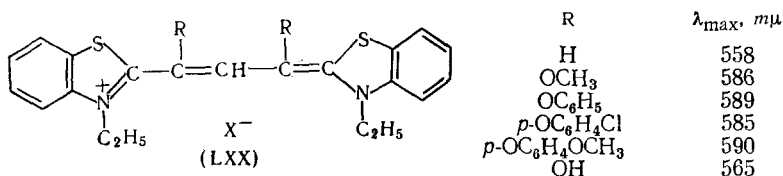
Однако при замене водородного атома на карбэтоксигруппу наблюдается не батохромный, а гипсохромный сдвиг, который вызывается преобладанием электронного эффекта карбэтоксигруппы. Известно, что отрицательные заместители в α -положении цепочки должны давать гипсохромное смещение полосы поглощения^{83, 84}.

В стирилах (LXIX) оба эффекта действуют в одном направлении, что и объясняет сравнительно большой гипсохромный сдвиг при R=COOC₂H₅.



В мезоположении тиакарбоцианинов влияние полярных заместителей определяется лишь электронным эффектом: электронодонорные заместители вызывают гипсохромный сдвиг⁸⁵, электроноакцепторные — батохромный^{86, 87}.

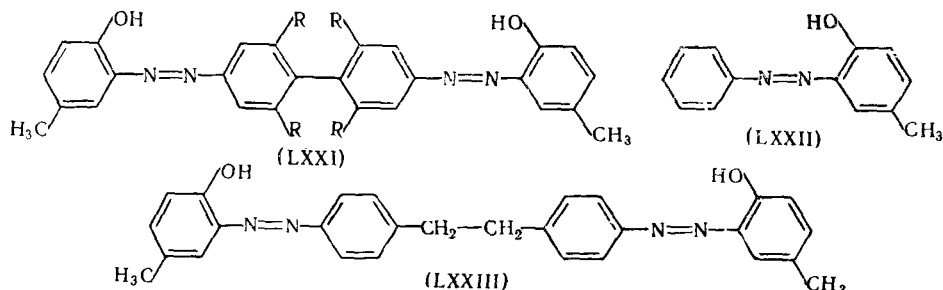
Алкокси- и ароксигруппы в α, γ -положениях тиакарбоцианина (LXX) вызывают батохромный сдвиг^{72, 88, 89}, причем природа арила мало сказывается на величине сдвига:



Небольшое снижение интенсивности по сравнению с незамещенным в цепи красителем и то, что краситель (LXX, R=C₆H₅) является хорошим сенсibilизатором⁴, свидетельствует о преобладании электронного эффекта в данном случае.

Влияние пространственных препятствий на цвет красителей других классов по сравнению с полиметиновыми красителями изучено гораздо меньше.

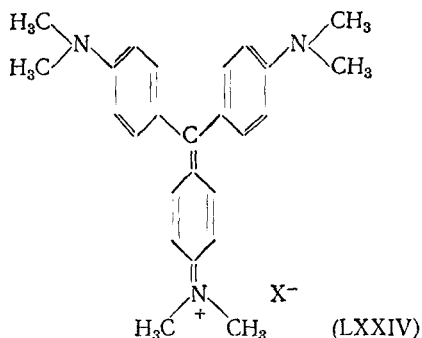
У бисазокрасителей, производных дифенила, влияние стерических помех изучал Броуде с сотрудниками^{90, 91}. Оказалось, что кривая поглощения красителя (LXXI, R=CH₃) напоминает кривую поглощения красителей (LXXII) и (LXXIII), т. е. в красителе (LXXI, R=CH₃) сопряжение между кольцами дифенила отсутствует.



Аналогичные данные были получены в ряде работ Красовицкого⁹².

Диарил- и триарилметановые красители, имеющие симметричное распределение электронного облака, напоминают симметричные полиметиновые красители.

В кристаллвиолете (LXXIV) из-за пространственных помех (атомы водорода в орто-положениях) в одной плоскости лежат только атомы азота и центральный атом углерода:



Бензольные ядра повернуты по отношению друг к другу таким образом, что структура красителя напоминает трехлопастный пропеллер. Расчет показывает, что каждое бензольное ядро должно повернуться на 18°⁹³.

Введение метильных групп в орто-положения к центральному атому углерода приводит к дальнейшему повороту ядер по связям с повышенным порядком. Это ведет к росту bathochromного сдвига, что видно из табл. 7⁹⁴.

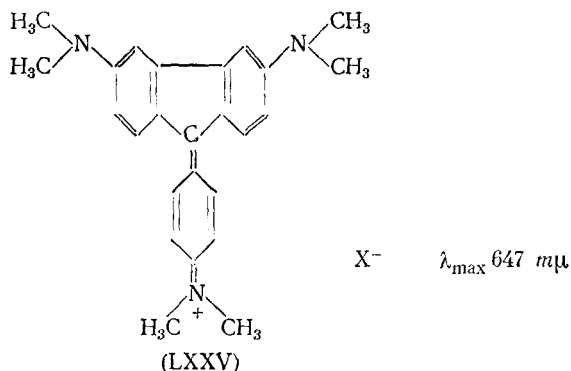
ТАБЛИЦА 7

Краситель	λ_{max} , мμ	Краситель	λ_{max} , мμ
Кристаллвиолет (LXXIV)	589	2,2',2''-Триметилкристаллвиолет	614
2-Метилкристаллвиолет	597	2,6-Диметилкристаллвиолет	614,5
2,2'-Диметилкристаллвиолет	605		

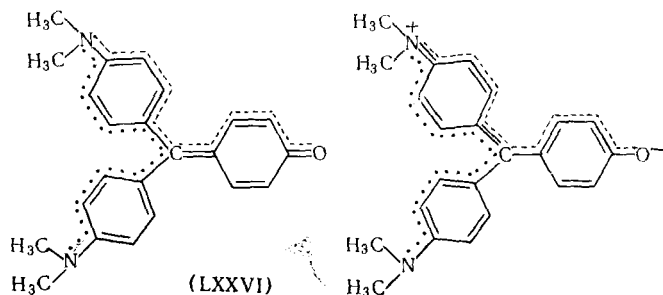
Равномерное смещение максимума поглощения по мере увеличения числа *o*-метильных групп говорит о том, что все три кольца поворачиваются одинаково (у 2,2',2''-триметилпроизводного угол поворота должен

быть около 34°). Но 2,6-диметилпроизводное дает больший сдвиг, считая на одну метильную группу. Вероятно, в этом случае ядро ксилидина сильно поворачивается и заряд концентрируется на двух ядрах диметиланилина, как в малахитовом зеленом. Аналогичные данные были получены и для гидрола Михлера голубого.

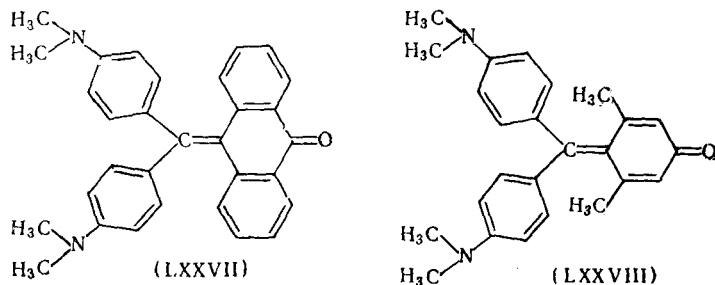
Баркер⁹⁵ закрепил два ядра кристаллвиолета в плоскости дополнительной валентной связью, но получил при этом неожиданный результат. Краситель (LXXV) оказался окрашенным глубже, чем кристаллвиолет. Этот результат в дальнейшем был объяснен образованием новой C—C связи и большей возможностью сопряжения ядер^{96, 97}.



Явление, аналогичное аллополярной изомерии Брукера, наблюдал Хюниг⁹⁸ у пространственно затрудненных трифенилметановых красителей. У тетраметилдиаминофуксона (LXXVI) из двух возможных систем сопряжения: системы диметиламинофуксона (прерывистая черта в формуле) и системы малахитового зеленого (пунктир в формуле), проявляется лишь первая. Краситель имеет один максимум поглощения, который перемещается при изменении полярности растворителя:

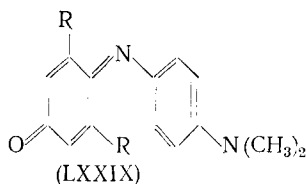


У красителей (LXXVII) и (LXXVIII) с большими пространственными препятствиями хинонное ядро поворачивается относительно остальной части молекулы и частично выходит из сопряжения:



В спектрах этих красителей уже проявляются две системы сопряжения (красители имеют по два максимума поглощения, один из которых перемещается при изменении полярности среды). При прибавлении кислоты к растворам красителей остается лишь неизменяющийся от перемены растворителей максимум поглощения, который, несомненно, принадлежит системе сопряжения малахитового зеленого.

В инданилиновом красителе (LXXIX, R=H) угол $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ меньше 180° и для него, по аналогии с *цис*-азобензолом, принято значение в 120° ⁹⁹.

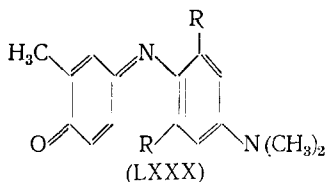


R=H λ_{max} 634 $m\mu$

R=CH₃ λ_{max} 653 $m\mu$

В красителе (LXXIX, R=CH₃) пространственные препятствия между одной из метильных групп в орто-положении и ядром диметиланилина устраняются только поворотом хинонного ядра по двойной связи, вызывающим батохромный сдвиг. Вращение ядра диметиланилина по простой связи не устраняет пространственных препятствий — они остаются между одной из метильных групп и плоскостью бензольного кольца диметиланилина¹⁰⁰.

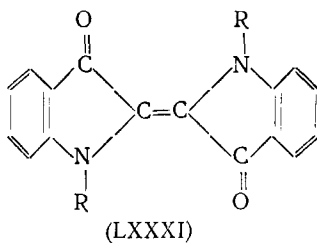
В красителе (LXXX, R=CH₃) наоборот, поворачивается ядро диметиланилина вокруг связи, близкой к простой. Следствие этого — гипсохромный сдвиг¹⁰¹.



R=H λ_{max} 630 $m\mu$

R=CH₃ λ_{max} 610 $m\mu$

Хотя порядок центральной связи в индиго (0,628)¹⁰² меньше порядка ароматической связи (0,667), он должен уменьшаться при возбуждении, как было показано Дядюшей³⁶. Этим объясняется батохромный сдвиг при переходе от индиго (LXXXI, R=H) к диметилиндиго (LXXXI, R=CH₃), в котором Уинстейн и Уаймен предполагают пространственные затруднения¹⁰³:

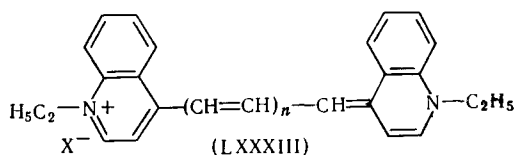
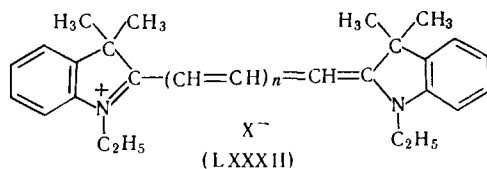


R=H λ_{max} 591 $m\mu$

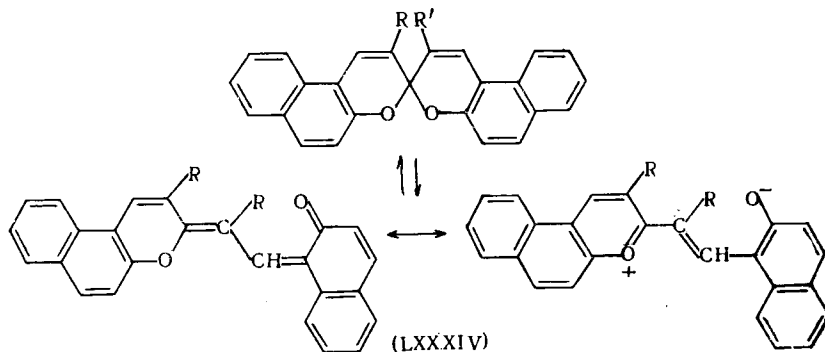
R=CH₃ λ_{max} 644,5 $m\mu$

Гофер, Грабенштеттер и Вииг¹² показали, что стерические помехи тормозят флуоресценцию цианиновых красителей. Индоцианины (LXXXII) и 4-хиноцианины (LXXXIII) флуоресцируют только при $n=2$ и выше. Это наблюдение было подтверждено Киприановым и Ушенко¹⁰⁴,

которые также наблюдали, что красители с пространственными помехами практически не флуоресцируют.

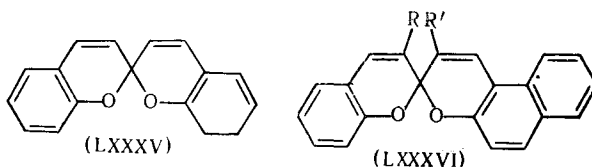


Наконец, следует отметить влияние пространственных препятствий на термохромную спиропиранов (LXXXIV), изученную Келшем¹⁰⁵. Термохромия бесцветных спиропиранов (LXXXIV, R=H) обусловлена их способностью в результате раскрытия цикла превращаться в окрашенную форму согласно схеме:



В спиропиране (LXXXIV, R=CH₃) в форме с раскрытыми циклами имеются большие пространственные препятствия, чем в спироформе, где кольца перпендикулярны друг другу. Поэтому раскрытие цикла не происходит и термохромия не наблюдается.

Дибензоспиропиран (LXXXV) нетермохромен, так как переход в форму с раскрытыми циклами связан с образованием неустойчивого орто-бензохинонного кольца. Бензонафтоспироан (LXXXVI, R=R'=H) проявляет термохромную, причем образуется, по-видимому, нафтохинонное кольцо:



В связи с этим интересно различие спиропиранов (LXXXVI, R=CH₃, R'=H) и (LXXXVI, R=H, R'=CH₃). Первый из них термохромен, так как образование формы с открытыми циклами происходит без напряжения. Второй не проявляет термохромии, так как образование формы с открытыми циклами связано с возникновением стерических помех.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schirm, J. prakt. Chem., [2], **144**, 69 (1935).
2. Б. М. Красовицкий, Докт. диссертация, Харьков. ун-т, 1960 г.
3. К. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, 1957, т. 2, стр. 1462.
4. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent, E. I. van Lare, J. Phot. Sci., **1**, 173 (1953).
5. A. Burawoy, J. Chem. Soc., **1939**, 1177.
6. M. Pestemer, Houben-Weil's, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1955, том 3/2, стр. 618.
7. E. Hückel, Ztschr. Electroch. ang. phys. Chem., **43**, 752, 857 (1937).
8. L. Pauling, J. Scherman, J. Chem. Phys., **1**, 679 (1933).
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1958, стр. 17.
10. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim, 1962, стр. 245.
11. M. Magat, Ztschr. phys. Chem., **16**, 1 (1932).
12. L. J. E. Hofer, R. J. Grabenstetter, E. O. Wiig, J. Am. Chem. Soc., **72**, 207 (1950).
13. H. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim, 1959, стр. 531, 193, 197.
14. G. W. Wheland, Resonance in organic chemistry, N. Y., 1955, стр. 165.
15. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, ЖОХ, **30**, 3655 (1960).
16. G. Briegleb, см. ⁶, том 3/1, стр. 549.
17. C. A. Coulson, S. Senent, J. Chem. Soc., **1955**, 1813.
18. H. Staab, см. ¹³ стр. 270.
19. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4493 (1950).
20. I. Guy, J. chim. phys., **46**, 469 (1949).
21. L. Pauling, R. B. Corey, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3964 (1952).
22. M. J. S. Dewar, Там же, **74**, 3341 (1952).
23. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc., Japan, **25**, 146 (1952).
24. W. Remington, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1838 (1945).
25. K. J. Brunnings, A. H. Corwin, Там же, **64**, 593 (1942).
26. W. Theilacker, W. Ozegowsky, Ber., **73**, 901 (1940).
27. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A191**, 39 (1947).
28. E. Heilbronner, R. Gerdil, Helv. Chim. Acta, **39**, 1996 (1956).
29. H. Staab, см. ¹³ стр. 196.
30. T. Anno, J. Chem. Phys., **28**, 944 (1958).
31. C. K. Ingold, G. W. King, J. Chem. Soc., **1953**, 2744.
32. M. J. S. Dewar, Там же, **1950**, 2330.
33. W. T. Grub, G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **72**, 419 (1950).
34. H. H. Jaffe, M. Orchin, J. Chem. Soc., **1960**, 1078.
35. Т. К. Ребане, ЖФХ, **35**, 1681 (1961).
36. Г. Г. Дядюша, Укр. хим. ж., **30**, 930 (1964).
37. M. J. S. Dewar, Steric effects in conjugated System, London, 1958, p. 46.
38. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc., **A169**, 413 (1939).
39. G. W. Wheland, см. ¹³, стр. 314.
40. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, ЖОХ, **31**, 781 (1961).
41. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1959**, 4100.
42. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, ЖОХ, **20**, 134 (1950).
43. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, G. van Zandt, Chem. Rev., **41**, 325 (1947).
44. G. Scheibe, D. Brück, Ztschr. Electrochem., **54**, 403 (1950).
45. W. E. Moffit, Proc. Phys. Soc., **63**, 700 (1950).
46. Г. Г. Дядюша, Т. М. Вербовская, А. И. Киприанов, Укр. хим. ж., **32**, 357 (1966).
47. Пространственные эффекты в органической химии, М., ИЛ, 1960, стр. 573.
48. А. И. Киприанов, В. А. Шрубович, ЖОХ, **29**, 1290 (1959).
49. А. И. Киприанов, И. Н. Жмурова, Усп. химии, **22**, 1246 (1953).
50. А. И. Киприанов, И. Н. Жмурова, ЖОХ, **23**, 493 (1953).
51. И. Н. Левкоев, Н. Н. Свешников, Н. С. Барвынь, ДАН, **85**, 805 (1952).
52. А. И. Киприанов, И. Н. Жмурова, ЖОХ, **23**, 626 (1953).
53. E. B. Knott, J. Chem. Soc., **1952**, 4099.
54. R. A. Jeffreys, Там же, **1952**, 4825.
55. Е. Д. Сыч, Укр. хим. ж., **22**, 80 (1956).
56. А. И. Киприанов, Е. Д. Сыч, ЖОХ, **31**, 3927 (1961).
57. G. Scheibe, Ztschr. Electrochem., **47**, 73 (1941).
58. W. König, Ztschr. angew. Chem., **38**, 743, 868 (1925).

59. I. Götze, Там же, **49**, 563 (1936).
60. F. M. Hamer, J. Chem. Soc., **1956**, 1480.
61. J. Effinger, G. Germain, J. Meunier, J. Vanderauwera, G. van Meersche, Bull. Soc. chim. Belg., **69**, 387 (1960).
62. D. I. Fry, J. D. Kendall, J. Chem. Soc., **1954**, 503.
63. R. A. Jeffreys, E. B. Knott, Там же, **1951**, 1028.
64. А. И. Киприанов, Ю. С. Розум, Л. П. Яковлева, ЖОХ, **22**, 302 (1952).
65. H. C. Barany, M. Pianka, J. Chem. Soc., **1953**, 2217.
66. A. van Dormael, Ind. Chem. Belg., **15**, 146 (1950).
67. L. G. S. Brooker, F. L. White, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2482 (1935).
68. И. К. Ушенко, ЖОХ, **29**, 3364 (1959).
69. L. G. S. Brooker, Experimentia, **1955**, suppl. II, 254.
70. L. G. S. Brooker, P. W. Vittum, J. Phot. Sci., **7**, 76 (1957).
71. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, ДАН УССР, **1959**, 1122.
72. А. И. Киприанов, М. Г. Сулейманова, Укр. хим. ж., **31**, 1281 (1965).
73. E. D. Bergmann, J. Hirschberg, Bull. Soc. chim. France, [5], **17**, 1096 (1950).
74. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, ЖОХ, **31**, 1334 (1961).
75. R. Wizinger, P. Agni, Ber., **92**, 2309 (1959).
76. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, ЖОХ, **20**, 514 (1950).
77. А. И. Киприанов, А. И. Толмачев, Укр. хим. ж., **25**, 340 (1959).
78. М. В. Дейчмейстер, З. П. Сытник, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, ЖОХ, **24**, 900 (1954).
79. А. И. Киприанов, Г. Т. Пилюгин, Уч. зап. ХГУ, **10**, 91 (1937).
80. L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Phys., **14**, 275, (1942).
81. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко, ЖОХ, **31**, 786 (1961).
82. А. И. Киприанов, Усп. химии, **29**, 1336 (1960).
83. E. B. Knott, J. Chem. Soc., **1951**, 1024.
84. M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3350 (1951).
85. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, Б. С. Портная, Э. Б. Лифшиц, ДАН, **84**, 733 (1952).
86. P. Bruylants, A. van Dormael, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **69**, 321 (1950).
87. K. Meyer, Герм. пат. 725825; С., **1943**, 1, 242.
88. А. И. Киприанов, Ж. М. Иванова, С. Г. Фридман, Укр. хим. ж., **20**, 641 (1954).
89. В. М. Зубаровский, ЖОХ, **21**, 2063 (1951).
90. R. J. Morris, W. R. Brode, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2485 (1948).
91. W. R. Brode, The Roger Adams Symposium, N. Y., **1955**, стр. 21.
92. Б. М. Красовицкий, Укр. хим. ж., **20**, 646 (1954); **22**, 72 (1956); **23**, 497 (1957); ДАН, **108**, 93 (1956).
93. W. Theilacker, W. Berger, Ber., **89**, 965 (1956).
94. C. C. Barker, M. H. Bride, A. Stamp, J. Chem. Soc., **1959**, 3957.
95. A. Barker, C. C. Barker, Там же, **1954**, 1308.
96. D. A. Brown, M. J. S. Dewar, Там же, **1954**, 2134.
97. Г. Г. Дядюша, Укр. хим. ж., **30**, 1186 (1964).
98. S. Hünig, H. Schwebberg, H. Schwarz, Lieb. Ann., **587**, 132 (1954); **599**, 131 (1956).
99. G. Brown, B. Graham, P. Vittum, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc., **73**, 919 (1951).
100. P. Vittum, G. Brown, Там же, **69**, 152 (1947).
101. S. Hünig, P. Richters, Lieb. Ann., **612**, 283 (1958).
102. M. Klessinger, W. Lüttke, Tetrahedron, **19**, suppl. II, 327 (1963).
103. I. Weinstein, G. M. Wyman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4007 (1956).
104. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 499.
105. C. F. Koelsch, J. Org. Chem., **16**, 1362 (1951).

Институт органической химии
АН УССР