

УДК 667.622 : 543.421 : 547.979

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ В МОЛЕКУЛЕ ДВА ХРОМОФОРА

А. И. Киприанов

В начале обзора кратко рассмотрены спектры поглощения красителей, молекулы которых содержат не сопряженные (изолированные) хромофоры. Основная же часть обзора посвящена спектрам красителей с двумя сопряженными хромофорами.

Согласно общепринятому до последнего времени представлению взаимное влияние сопряженных хромофоров проявляется в смещении полосы поглощения к более длинным волнам и к росту ее интенсивности. Автором обзора и его сотрудниками недавно было установлено, что это представление справедливо только для частного случая, а именно для сопряженных хромофоров, поглощающих близкие кванты света и лежащих на одной прямой.

Если кванты света, поглощаемые сопряженными хромофорами, весьма различны, хромофоры не взаимодействуют. Если направления сопряженных хромофоров образуют между собой некоторый угол, их полосы поглощения не сливаются в одну, а наоборот, расщепляются или раздвигаются. При этом интенсивности двух новых полос определяются углом, образуемым направлениями взаимодействующих хромофоров.

В обзоре рассматриваются спектры бискрасителей, иллюстрирующие указанные положения, и дается элементарная теория взаимодействия сопряженных хромофоров.

Библиография — 61 наименование.

Понятие о носителях цвета — хромофорах и о группах атомов, усиливающих цвет — ауксохромах, введенное в химию красящих веществ О. Виттом почти сто лет назад, сохранило свое значение и до настоящего времени, хотя мы теперь вкладываем в эти термины не то содержание, которое они имели первоначально. Мы называем хромофором систему сопряженных простых и двойных связей, наличие которой при достаточной ее длине вызывает поглощение видимых лучей даже в молекулах углеводородов. Ауксохромы это атомы или группы атомов, содержащие необобщенные электронные пары — доноры электронов (NH_2 , NR_2 , OH , O^-) и отрицательные группы атомов — акцепторы электронов (NO_2 , CO , $=\text{NR}_2^+$). В молекулах красителей ауксохромы находятся на концах цепи сопряжения: доноры отдают на цепь сопряжения свои электроны, акцепторы их принимают.

В настоящем обзоре мы для краткости будем называть хромофором всю ту часть молекулы красителя, которая ответственна за его цвет, то есть хромофор вместе с ауксохромами (Аух). Таким образом, обсуждая вопрос о том, как в спектрах поглощения проявляется электронное взаимодействие двух хромофоров, мы имеем в виду взаимное влияние двух поглощающих видимый свет систем А и Б, связанных между собой через ряд сопряженных или несопряженных ковалентных связей В в одну молекулу бискрасителя (рис. 1).

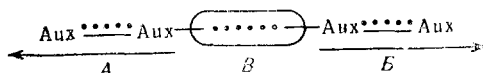


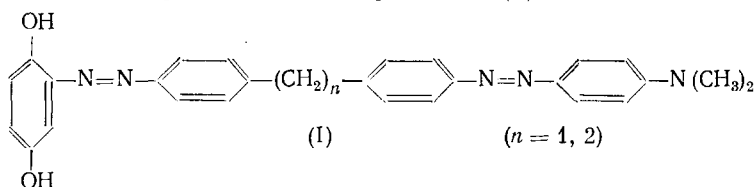
Рис. 1

Мы не касаемся в этом обзоре синтезов рассматриваемых соединений, их легко найти в цитируемых статьях.

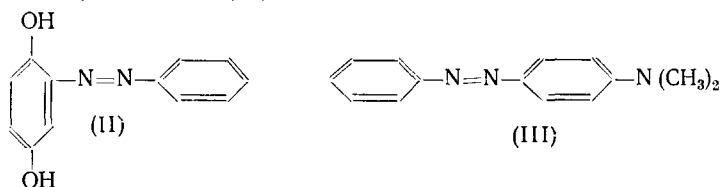
В журнальной и патентной литературе описано очень много красителей, содержащих в одной молекуле два хромофора. Сюда прежде всего относится обширная группа дисазокрасителей. К сожалению, только немногие из такого рода соединений были исследованы спектрографически.

Известно, что два хромофора, отделенные в молекуле красителя один от другого насыщенными группами атомов: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$ и т. п., поглощают свет аддитивно. Спектр поглощения раствора такого красителя практически совпадает со спектром поглощения раствора двух соответствующих красителей-компонентов (материнских красителей), взятых в эквимолекулярном соотношении¹. Изолированные хромофоры поглощают свет независимо один от другого: они друг на друга не влияют.

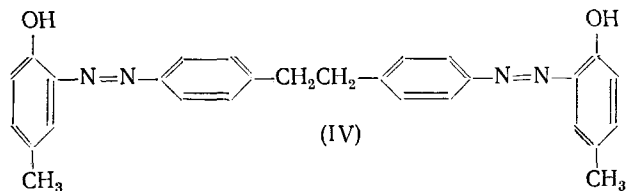
Это было показано Броде с сотр. на дисазокрасителях. Кривая поглощения несимметричного дисазокрасителя (I):



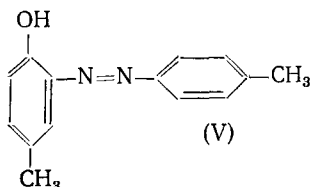
совпадает с кривой поглощения эквимолекулярной смеси двух материнских моноазокрасителей (II) и (III)²:



Спектр симметричного дисазокрасителя (IV):

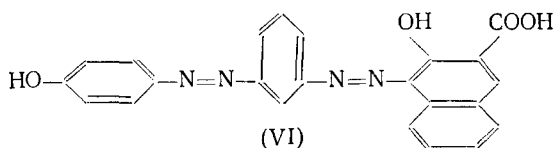


не отличается от спектра красителя (V):

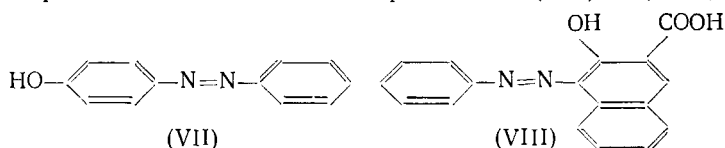


взятого в удвоенной концентрации³.

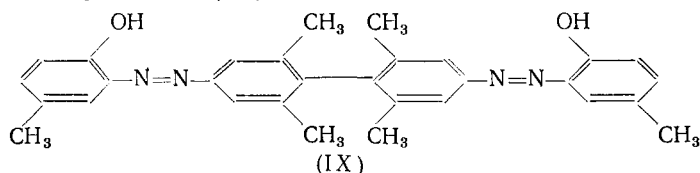
Изолированными, согласно Фанкгаузеру и Броде⁴, оказываются две хромофорные системы, связанные через бензольное кольцо в мета-положениях одна к другой. Кривая поглощения дисазокрасителя (VI):



идентична кривой поглощения смеси красителей (VII) и (VIII):



В молекулах дисазокрасителей, полученных из производных бензидина, изоляция двух азохромофоров может быть вызвана пространственными помехами, возникающими между ядрами бифенила. Спектр поглощения дисазокрасителя (IX):



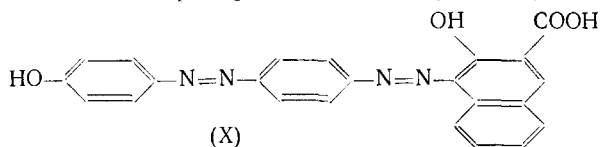
не отличается от спектра поглощения дисазокрасителя (IV) ⁵.

Все сказанное о спектрах дисазокрасителей с изолированными хромофорами относится и к бискрасителям других классов — бисмероцианинам ⁶, бисазометинам ⁷ и другим.

В этом обзоре мы не касаемся обширного ряда работ выдающегося советского ученого В. А. Измайльского, в которых он показал, что возникновение интенсивной окраски возможно и тогда, когда два аукохрома (донор и акцептор электронов), присутствующие в одной молекуле, изолированы один от другого насыщенными группировками атомов. Такого рода окраска наблюдается только в твердом состоянии и в концентрированных растворах. Она связана не с внутримолекулярными электронными переходами, а с междумолекулярными *экзо*-взаимодействиями донорных и акцепторных групп и объясняется образованием комплексов с частичным переносом заряда.

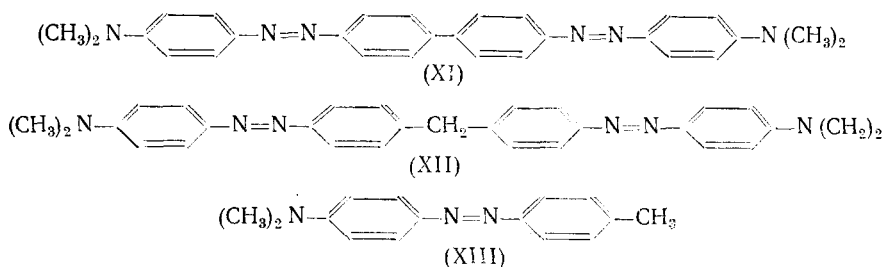
Если два хромофора в молекуле красителя не изолированы один от другого, а в той или иной мере сопряжены, спектр его поглощения, как правило, сильно отличается от спектров соответствующих красителей-компонентов. Взаимное влияние сопряженных хромофоров, согласно существовавшим до последнего времени представлениям, проявляется в смещении полосы поглощения к более длинным волнам и к росту интенсивности поглощения ⁸.

Броде с сотр. показал, например, что дисазокраситель X, у которого арилазогруппы связаны через фениленовое ядро в пара-положениях



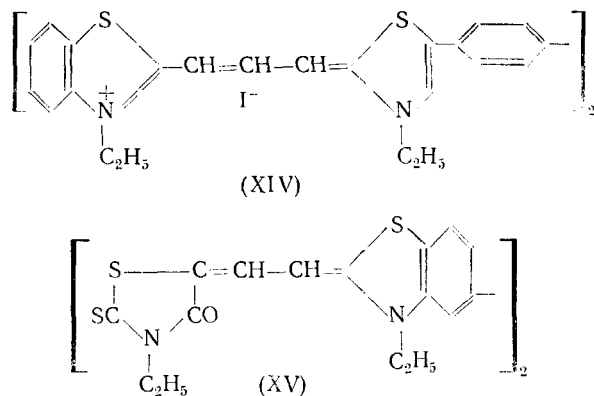
поглощает свет значительно дальше к красному концу спектра и интенсивнее, чем его изомер (VI), где те же хромофоры связаны в мета-поло-

жениях *. На рис. 2 приведены кривые поглощения * двух симметричных дисазокрасителей (XI) и (XII) и соответствующего им красителя-компонента (XIII) (в удвоенной концентрации).



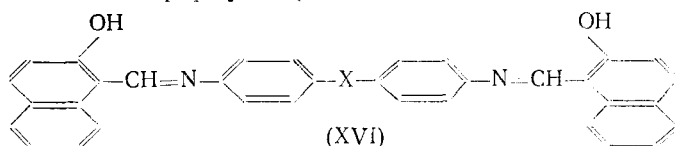
Здесь также ясно виден bathochromный сдвиг полосы поглощения красителя (XI) в сравнении с полосами красителей (XII) и (XIII), которые между собой очень сходны³.

Аналогичное углубление цвета наблюдалось у симметричных бисцианинов (XIV)⁹ и бисмероцианинов (XV)¹⁰:



по сравнению с соответствующими монокрасителями.

На бисазометинах формулы (XVI)¹¹:



было исследовано, как влияет природа мостика X на степень сопряжения между азометиновыми хромофорами, которая проявляется в смещении

ТАБЛИЦА 1

X	М. п., °C	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	X	М. п., °C	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
CH ₂	345	2,86	S	358	3,70
O	350	3,60	NH	413	4,83

максимума поглощения (м. п.) и в росте молекулярной экстинкции соответствующих производных. Эти данные приведены в табл. 1.

* Здесь и в дальнейшем кривые и максимумы поглощения даются, если растворитель особо не указан, для спиртовых растворов.

Как мы видим, атомы кислорода, серы и азота с их не связанными спектральными парами не являются изолаторами, подобными группе CH_2 . Однако эффект сопряжения через такого рода мостики у бисазометинов, а также у дисазокрасителей^{12, 13} и у бисцианинов¹⁴ сравнительно невелик.

Мы не будем приводить другие примеры взаимодействия связанных хромофорных систем, известные из литературы. До последних лет представление об этом взаимодействии сводилось к следующему. Два сопряженных хромофора в молекуле красителя теряют свою индивидуальность, сливаются в одну сопряженную систему и поглощают свет как единый хромофор с более длинной цепью сопряжения. В результате полосы поглощения, отвечающие каждому отдельному хромофору, соединяются в одну полосу, более интенсивную и смещенную в сторону меньших частот¹⁵.

Недавно, однако, было выяснено, что это представление справедливо только для частного случая, а именно, для случая, когда два сопряженных хромофора, каждый в отдельности (в материнских красителях) поглощают близкие кванты света и, кроме того, когда эти хромофоры лежат на одной прямой (рис. 1). Если кванты света, поглощаемые двумя хромофорами, весьма различны, эти хромофоры вообще не взаимодействуют, даже находясь в сопряжении друг с другом. Если сопряженные хромофоры не лежат на одной прямой, а направлены по отношению друг к другу под некоторым углом, их полосы поглощения не сливаются в одну, а напротив, расщепляются или раздвигаются. При этом интенсивности двух новых полос зависят от угла, который образуют направления взаимодействующих хромофоров.

Мы переходим теперь к рассмотрению этих неизвестных ранее явлений.

В 1964 г. Киприанов и Мушкало¹⁶ синтезировали шесть красителей-бисцианинов, в молекулах которых атом азота тиазольного ядра одного цианина ковалентно связан с бензтиазольным ядром второго цианина. В табл. 2 в качестве примера приведены два бисцианина такого рода — красители (XVII) и (XVIII).

В спектрах поглощения каждого из шести бисцианинов этой серии было найдено по две интенсивных полосы. Естественно было предположить, что максимумы этих полос должны в какой-то мере приближаться к максимумам полос поглощения соответствующих материнских красителей. Эти последние были также получены (например, XVIIa и XVIIб — см. табл. 2). Но сравнение максимумов поглощения бисцианинов с максимумами соответствующих им материнских красителей привело к неожиданному результату.

Оказалось, что у тех бисцианинов, у которых две хромофорные цепи имели неодинаковую длину, например у бисцианина (XVII), максимумы на кривой поглощения (рис. 3) почти совпали с максимумами соответствующих красителей компонентов (XVIIa) и (XVIIб) (на рис. 3 эти максимумы показаны штрихами). Это значит, что у таких бисцианинов взаимодействие хромофоров отсутствует, несмотря на то, что их хромофоры сопряжены.

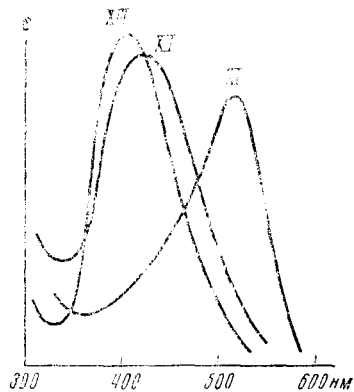
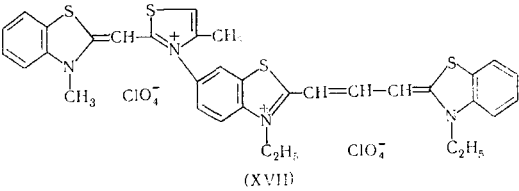
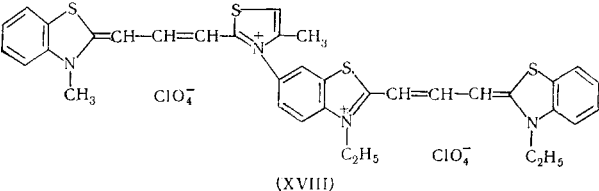
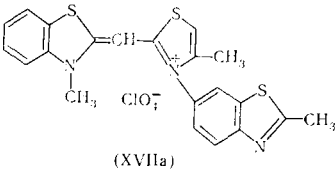
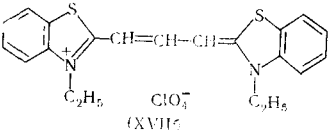
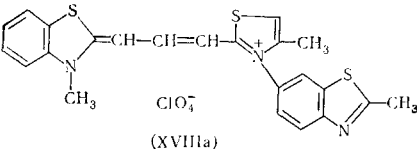
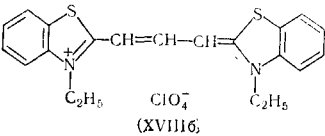


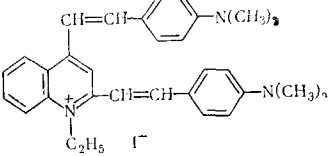
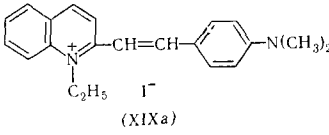
Рис. 2

ТАБЛИЦА 2

Бисцианины	М. п., °С
 (XVII)	422 563
 (XVIII)	581 522
Цианины-компоненты	М. п., °С
 (XVIIa)	420
 (XVIIb)	558
 (XVIIIa)	562
 (XVIIIb)	558

Наоборот, у бисцианинов, содержащих два хромофора одинаковой длины, например у бисцианина (XVIII), максимумы на кривой (рис. 4) резко отличались от максимумов поглощения их материнских красителей (обозначенных штрихами). При этом коротковолновый максимум бисцианина был смещен в сторону еще более коротких волн, а длинноволновый в сторону еще более длинных волн, чем у красителей компонентов.

ТАБЛИЦА 3

Бисстирилы	М. п., <i>нм</i>	Моностирилы	М. п., <i>нм</i>
 (XIX)	500 570	 (XIXa)	527 546

Таким образом хромофоры бисцианинов с полиметиновыми цепями одинаковой длины взаимодействуют, но их взаимодействие приводит не к слиянию полос поглощения, а к их раздвиганию (или расщеплению, как это было потом показано на бисцианинах симметричного строения).

Несмотря на небольшой экспериментальный материал, содержащийся в статье¹⁶, ее авторы позволили себе сделать вывод, что в красителях с двумя сопряженными хромофорами взаимное влияние хромофоров зависит от того, какие кванты света поглощают эти хромофоры, каждый в отдельности. Если поглощаемые кванты весьма различны, то взаимодействия хромофоров нет. Если поглощаемые кванты отличаются мало.

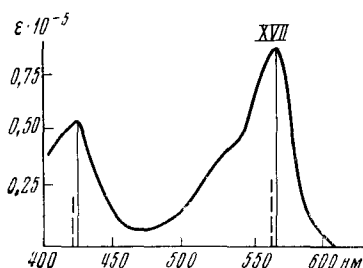


Рис. 3

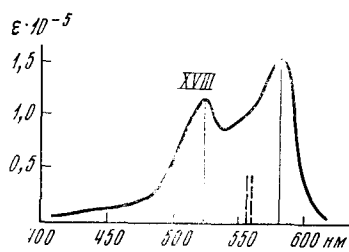


Рис. 4

хромофоры взаимодействуют, причем таким образом, что частота, поглощаемая одним хромофором увеличивается, а частота, поглощаемая другим хромофором, уменьшается, и полосы поглощения раздвигаются. Авторы ссылаются при этом на теорию возмущений и ее применение в электронных спектрах¹⁷.

Кирианов и Дядюша¹⁸ рассматривают физическую природу этих явлений, исходя в первом приближении из положений классической волновой механики. Два сопряженных хромофора это два связанных осциллятора, аналогичных, например, двум слабо связанным маятникам. Известно, что такого рода маятники, если они имеют разную длину, мало влияют друг на друга и качаются каждый со своей собственной частотой. Но если маятники имеют одинаковую или близкую длину, они взаи-

модействуют. Это проявляется в изменении частоты их колебаний. Будучи изолированы один от другого, маятники колебались с частотой ν , теперь, будучи связаны, они могут колебаться только с двумя новыми частотами $\nu - e$ и $\nu + e$. В одном случае колебания маятников по фазе совпадают, в другом они по фазе противоположны.

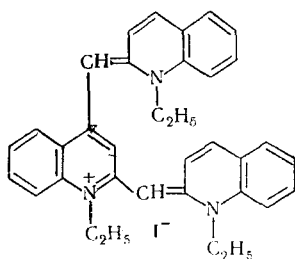
В сопряженных хромофорах бискрасителей колеблются электроны. Если частоты колебаний электронов в изолированных хромофорах одинаковы или близки, то при сопряжении таких хромофоров они должны колебаться и поглощать свет при двух новых частотах — одной большей и другой меньшей первоначальной частоты.

Известны два случая, когда ранее изложенной выше работы Киприанова и Мушкало другие авторы наблюдали аналогичные явления.

В 1953 г. Шибата¹⁹ получил краситель — бисстирил (XIX) и два соответствующих ему моностирила (XIXa) и (XIXb) (табл. 3).

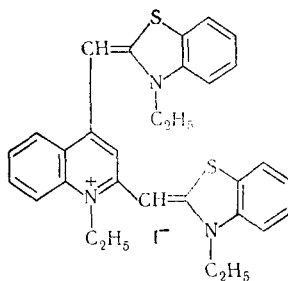
Шибата не обратил внимания на раздвижение в спектре бисстирила полос поглощения соответствующих ему моностирилов. Может быть это произошло потому, что такое раздвижение не согласовывалось с его квантово-механическими расчетами.

Еще раньше Брукер и Смит²⁰ отметили нечто подобное в спектрах двух бисцианинов (XX) и (XXI):



(XX)

λ п. 615, 480 нм
(550, 520 нм)



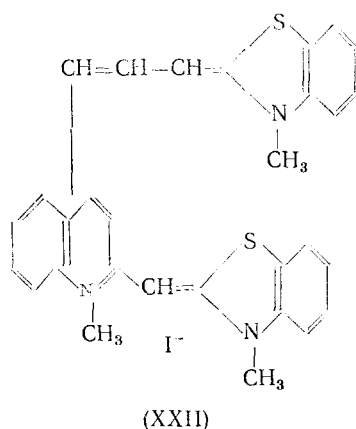
(XXI)

λ п. 547, 450 нм
(509, 480 нм)

У каждого из этих бисцианинов два максимума поглощения оказались раздвинутыми по сравнению с максимумами соответствующих им материнских моноцианинов, указанными в скобках. Авторы пытались объяснить, почему длинноволновые полосы их красителей сместились к красному концу спектра, но причина смещения коротковолновых полос в обратную сторону осталась им непонятной.

Киприанов и Мушкало показали²¹, что раздвижение полос поглощения в спектрах бисцианинов Брукера и Смита имеет ту же причину, что и в спектрах бисцианинов, описанных в работе¹⁶. Правда, длина двух хромофорных цепей в каждом из бисцианинов (XX) и (XXI) неодинакова и максимумы поглощения соответствующих красителей компонентов не совпадают, но следует принять во внимание, что здесь сопряжение хромофоров, включающих общие метиновые группы, гораздо сильнее, чем в бискрасителях Киприанова и Мушкало.

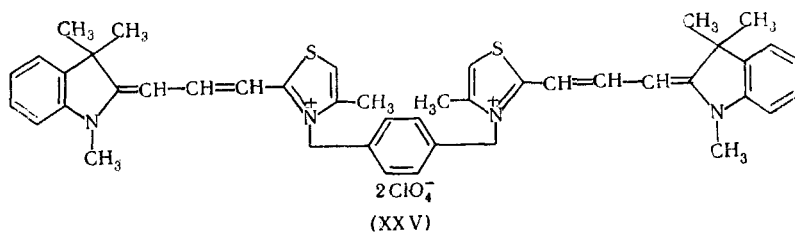
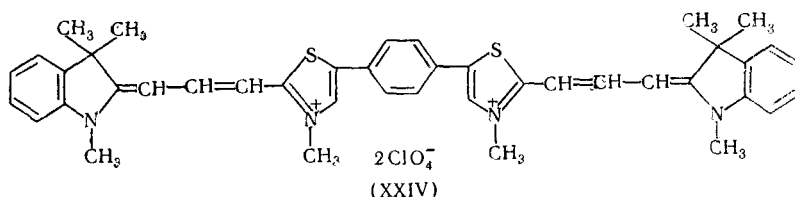
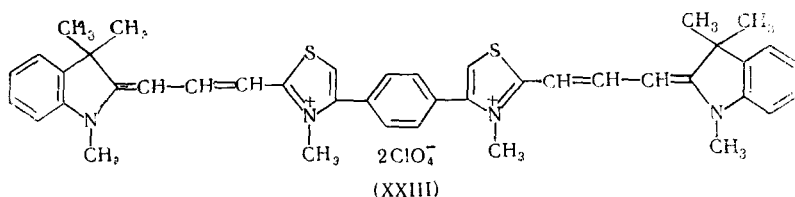
Действительно, оказалось, что в спектрах красителей того же типа, но с еще большим различием в длине хромофорных цепей, например в спектре бисцианина (XXII)



раздвижения максимумов поглощения по сравнению с красителями-компонентами практически не происходит.

Бисцианины, на которых было открыто раздвижение полос поглощения сопряженных хромофоров, оказались удобным объектом для изучения нового явления. Это в особенности относится к бисцианинам симметричного строения, у которых наблюдается не раздвижение, а расщепление полосы поглощения, принадлежащей двум одинаковым красителям-компонентам.

Были синтезированы три бисцианина (XXIII), (XXIV) и (XXV) ²²:



На рис. 5, 6 и 7 представлены кривые поглощения этих бискрасителей (сплошные линии) и соответствующих им материнских моноцианинов (XXIIIa), (XXIVa) и (XXVa) (пунктирные линии).

Кривые поглощения бисцианинов (XXIII) и (XXIIIa) (рис. 5) совпадают по форме и по положению максимумов, различаясь только по интенсивности. В молекуле (XXIII) хромофоры формально не сопряжены

и практически не взаимодействуют. Кривые (XXIV) и (XXIVa) рис. 6, напротив, совершенно различны. Здесь сопряжение хромофоров имеется и оно приводит к тому, что полоса материнского цианина в спектре бисцианина расщепилась на две новые полосы различной интенсивности. В бисцианине (XXV) (рис. 7) взаимодействие хромофоров также наблюдается, но оно выражено слабее — две полосы раздвинуты меньше.

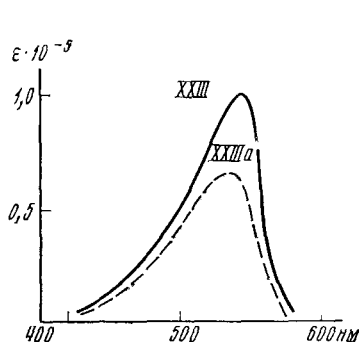


Рис. 5

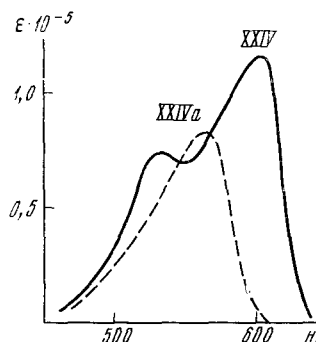
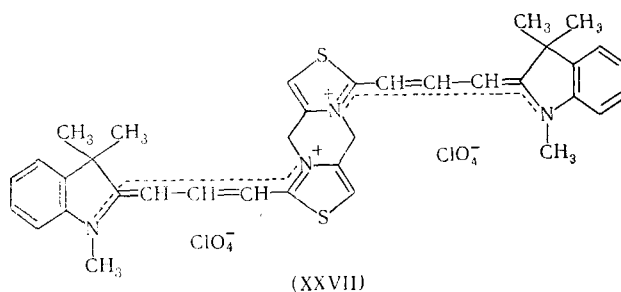
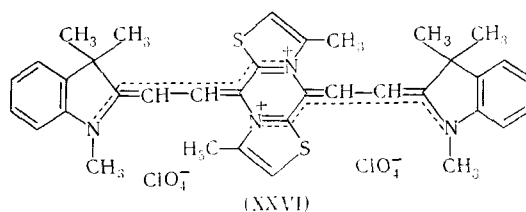
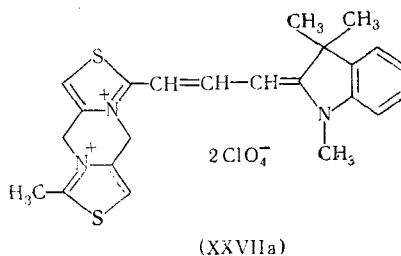
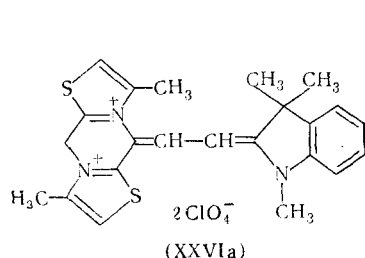


Рис. 6

В работе ²³ было показано, насколько различны спектры бисцианинов с сопряженными и несопряженными хромофорами. Авторы синтезировали два в общем сходных по строению бискарбоцианина (XXVI) и (XXVII):



а также соответствующие им материнские цианины (XXVIa) и (XXVIIa):



В структурных формулах бискрасителей пунктиром показаны содержащиеся в их молекулах хромофорные цепи. В первом бисцианине они сопряжены, во втором разделены CH_2 -группами. На рис. 8 приведены кривая поглощения бисцианина (XXVI) и максимум поглощения цианина — компонента (XXVIa) (пунктир).

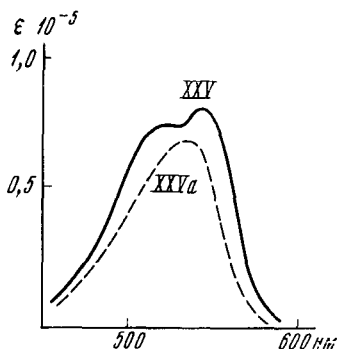


Рис. 7

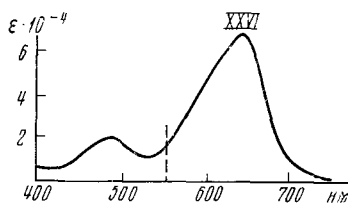


Рис. 8

Это типичная картина сильно взаимодействующих хромофоров — расщепления полосы поглощения цианина (XXVIa) (максимум при 552 нм) на две далеко отстоящих полосы — длинноволновую (максимум при 642 нм) и коротковолновую (максимум при 490 нм).

На рис. 9 представлены кривые поглощения бисцианина (XXVII) и цианина компонента (XXVIIa). Они очень сходны по форме, кривая бисцианина показывает только одну полосу и ее интенсивность почти вдвое больше интенсивности полосы (XXVIIa). То и другое соответствует отсутствию взаимодействия между хромофорами, но максимум бисцианина на 19 нм смещен в сторону длинных волн. Следовательно группа CH_2 в данном случае не является полным изолятором, и некоторое взаимное влияние хромофоров сохраняется.

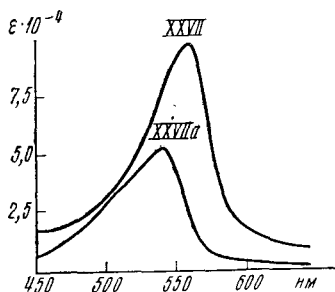
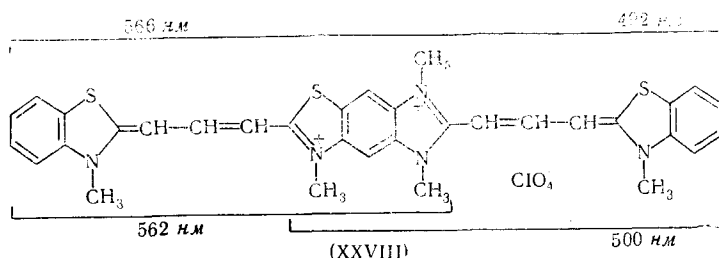


Рис. 9

Следует считать, что степень взаимодействия хромофоров в бискрасителях определяется величиной раздвижения или расщепления их полос поглощения. Если мы обозначим разницу в значениях максимумов поглощения двух красителей-компонентов через Δ_1 , а разницу в значениях максимумов двух полос поглощения бискрасителя через Δ_2 , то степень взаимодействия хромофоров бискрасителя должна характеризоваться величиной $\Delta = \Delta_2 - \Delta_1$. В случае бискрасителей симметричного строения $\Delta_1 = 0$ и $\Delta = \Delta_2$.

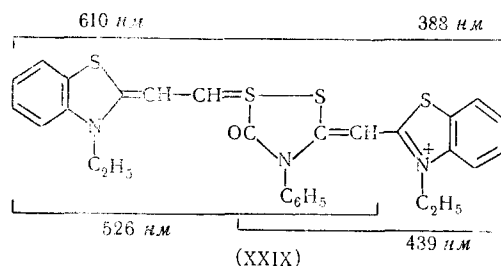
С целью выяснения факторов, от которых зависит степень взаимодействия хромофоров у бисцианинов, была синтезирована серия из девяти бисцианинов типа (XXVIII) ^{24, 25}.



и соответствующих материнских моноцианинов.

Над формулой бискрасителя (XXVIII) указаны значения максимумов двух его полос поглощения, под формулой — максимумы материнских моноцианинов. В данном случае раздвижение максимумов $\Delta = 12$ нм.

В бисцианинах этого типа менялись центральный и периферические гетероциклы и каждый раз определялись соответствующие значения Δ . Эта работа подтвердила, что между степенью раздвижения максимумов поглощения хромофоров в бисцианинах Δ и разницей в значениях максимумов поглощения материнских цианинов Δ_1 имеется уже отмеченная ранее корреляция: чем меньше вторая величина, тем больше первая. У симметричных бисцианинов раздвижение полос достигает максимальной величины. Было найдено, что на степень взаимодействия хромофоров влияет и другой фактор — степень подвижности (делокализации) π -электронов в полиметиновом хромофоре. Чем больше делокализированы эти электроны, тем сильнее взаимодействуют хромофоры*). Однако есть еще один важный фактор, влияющий на раздвижение полос поглощения у красителей с сопряженными хромофорами. Его можно назвать пока не вполне определенным термином — «степень сопряжения хромофоров». Примером бискрасителей с высокой степенью сопряжения между хромофорами являются представители трехъядерных красителей — родацианинов²⁷. Приводим формулу одного из них — красителя (XXIX), исследованного спектроскопически в работе²¹:



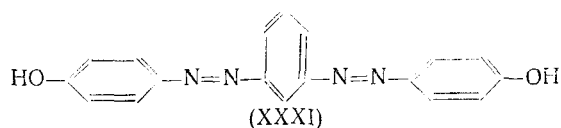
Несмотря на очень большую разницу в максимумах двух красителей компонентов этого родацианина ($\Delta_1 = 87$ нм) и отсутствие формального сопряжения между полиметиновыми цепями, раздвижение максимумов Δ достигает у него 135 нм. По-видимому, причина столь сильного взаимодействия хромофоров через роданиновый цикл заключается в том, что этот цикл является общим и для того и для другого красителя компонента.

* Степень делокализации π -электронов в несимметричных цианинах определяется их девиацией²⁶.

Ряд аналогичных трехъядерных цианинов — бисмероцианинов был исследован в работе²⁸. У всех их раздвижение полос поглощения очень значительно, причем и здесь оно тем больше, чем меньше различие в максимумах материнских красителей.

До сих пор мы рассматривали расщепление полос поглощения у красителей бисцианинов. Но это явление должно быть общим для бискрасителей любых классов. Казалось удивительным, что оно не было замечено ни на одном из многочисленных известных дисазокрасителей. Поэтому представляло особый интерес изучить спектры поглощения хотя бы простейших представителей этой обширной группы красящих веществ более тщательно, чем это делалось ранее.

В 1968 г. спектральному исследованию были подвергнуты два дисазокрасителя (XXX) и (XXXI)²⁹:



На рис. 10 приведены кривые поглощения дисазокрасителя (XXX) и красителя компонента — *p*-оксиазобензола (XXXa). Эти кривые полу-

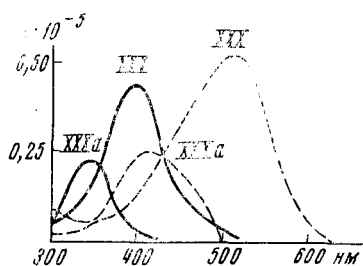


Рис. 10

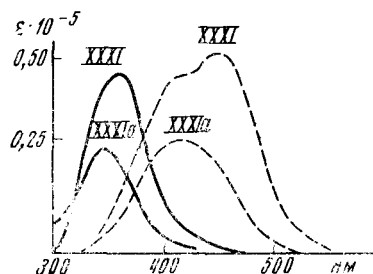


Рис. 11

чены в спирте (сплошные линии) и в спирте с добавкой щелочи (прерывистые линии). И в том и в другом растворителе мы наблюдаем давно известную картину — смещение полосы поглощения бискрасителя в длинноволновую область, особенно в щелочном растворе*. Никакого расщепления полосы поглощения у дисазокрасителя (XXX) не видно.

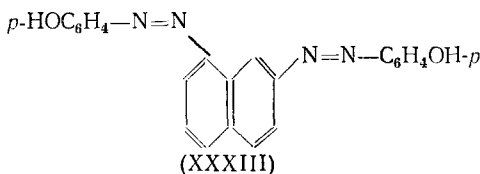
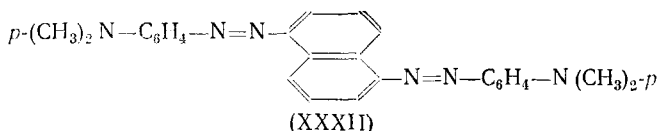
Кривые поглощения дисазокрасителя (XXXI) в нейтральном и щелочном спиртовых растворах (рис. 11) на первый взгляд представляются неожиданными. В этом бискрасителе две азогруппы связаны через мета-положения бензольного кольца, следовательно они формально не сопряжены. Тем не менее полоса поглощения дисазокрасителя (XXXI) по отношению к полосе поглощения красителя-компонента (XXXa) смещена к красному концу спектра**, а в щелочном растворе показывает даже заметное расщепление на две полосы. В связи с этим отметим, что не только в этом опыте, а и в ряде других (стр. 1302, 1304) было показано,

* У анионов и катионов красителей делокализация π -электронов больше, чем в неионизированных молекулах²⁶.

** Хотя Броде утверждал⁴, что азохромофory в мета-положениях друг на друга не влияют.

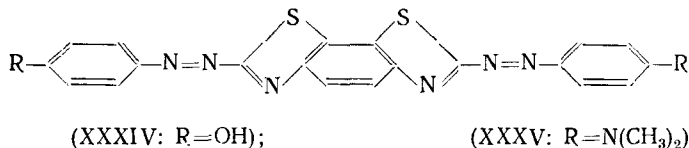
что взаимодействие хромофоров, связанных через мета-положения бензольного ядра, ослабляется, но не исчезает. По-видимому, здесь дело обстоит так же, как и у красителей рода цианинов. Что же касается отсутствия расщепления полос у дисазокрасителя (XXX) и наличия такого расщепления у дисазокрасителя (XXXI), то, как увидим далее, причина этого лежит в линейном строении молекулы первого бискрасителя и угловом строении молекулы второго.

Взаимное влияние двух азохромофоров изучалось также на дисазокрасителях из 1,5-нафтилендиамин (XXXII) и из 1,7-нафтилендиамин (XXXIII) ³⁰:



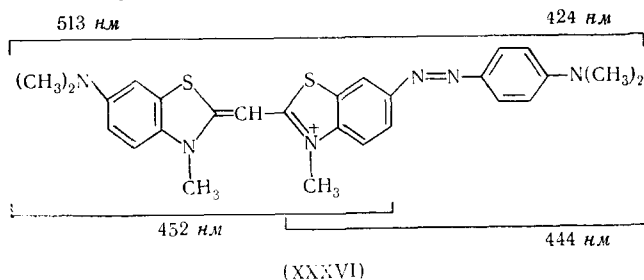
Спектр дисазокрасителя (XXXII), вопреки данным ³¹, сопряжения между азохромофорами не обнаружил. В дисазокрасителе (XXXIII), напротив, хромофоры сопряжены, что видно по отчетливому расщеплению полосы поглощения (угловое строение молекулы).

Были получены и спектрально исследованы два дисазокрасителя из диаминбензобистиазола — (XXXIV) и (XXXV) ³²:



Оба эти симметричные дисазокрасители показывают и в нейтральном спиртовом, и еще лучше в щелочном (XXXIV) или кислом (XXXV) растворах типичное для сопряженных бискрасителей расщепление полосы поглощения их красителей-компонентов.

В работе ³³ на красителях азоцианинах было изучено взаимодействие полиметинового хромофора с азохромофором. И здесь максимальное взаимное влияние наблюдалось у тех красителей, у которых оба красителя компонента поглощали близкие кванты света, например, у красителя (XXXVI):



Мы пока не касались вопроса об интенсивностях полос поглощения красителей с двумя сопряженными хромофорами. В этом отношении крайне интересные результаты дало исследование спектров бисцианинов, синтезированных из изомерных диметилбензобистиазолов ^{34, 35}.

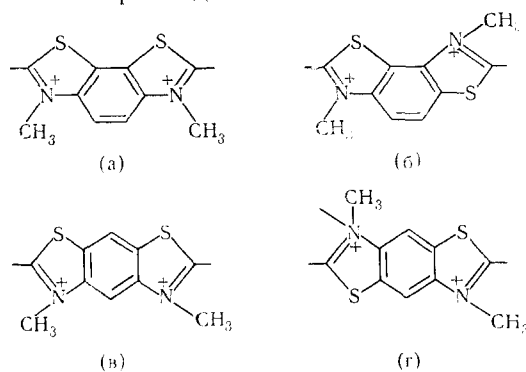
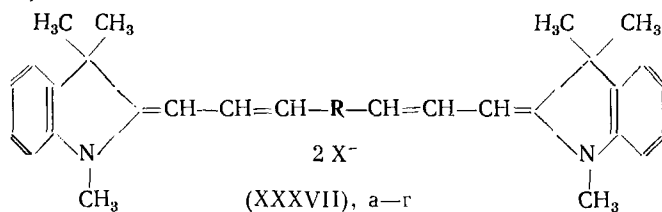


Рис. 12

Были получены четыре изомерных бистриметинцианина строения XXXVII (a—г):



в которых центральное ядро **R** представляло собой конденсированную систему а, б, в или г (рис. 12) а также ряд других симметричных бисцианинов и бисстирилов с участием тех же ядер а—г.

На рис. 13 приведены кривые поглощения бисцианинов (XXXVII) а—г.

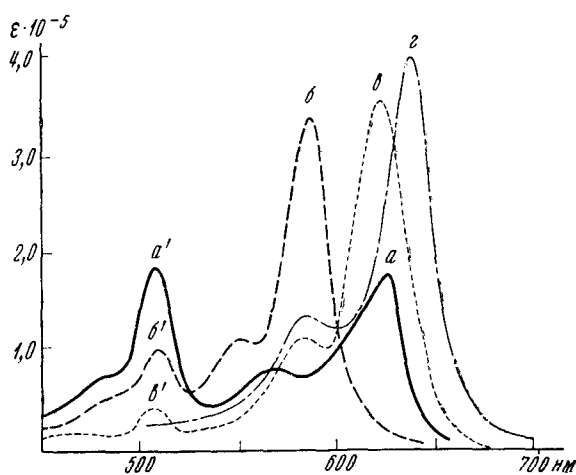


Рис. 13

Оказалось, что спектр бисцианина (XXXVII, а) содержит две полосы α и α' почти одинаковой интенсивности, у бисцианина (XXXVII, б) интенсивность коротковолновой полосы β' упала, а длинноволновой β резко возросла у бисцианина (XXXVII, в) коротковолновая полоса β' едва заметна, и наконец, у бисцианина (XXXVII, г) видна только сильная длинноволновая полоса β , а коротковолновая практически исчезла*.

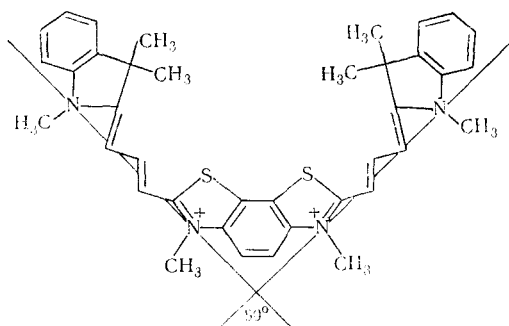
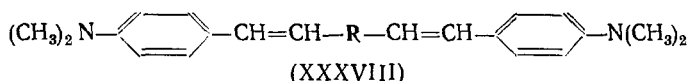


Рис. 14

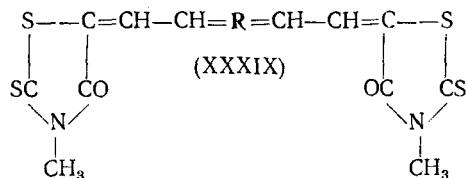
При сопоставлении структурных формул бисцианинов (XXXVII) α — γ , построенных с учетом данных по рентгеноструктурному анализу тиацианинов^{38, 39}, нетрудно заметить наличие корреляции между отношением интенсивностей двух полос поглощения каждого бисцианина и углом, который образуют между собой направления его полиметиновых хромофоров (от одного аукохрома до другого). У изомера (XXXVII, а) этот угол наименьший (-80°) (рис. 14), а у изомера (XXXVII, г), молекула которого centrosymmetrichna, этот угол равен 180° , то есть является максимальным.

Отношение интенсивностей двух полос поглощения у бисцианина (XXXVII, а) при увеличении длины его хромофорных цепей почти не изменяется. Однако у красителя бисстирила (XXXVIII):



содержащего то же центральное ядро ($\text{R}=\text{a}$), интенсивность длинноволновой полосы, в отличие от бисцианина (XXXVII, а), более чем вдвое превышает интенсивность коротковолновой полосы (рис. 15). Действительно, угол между хромофорными цепями у бисстирила (XXXVIII) гораздо больше, чем у бисцианина (XXXVII, а) (рис. 16).

Исследование спектров бисмероцианинов (XXXIX):



* Перегибы на коротковолновой ветви кривых поглощения, в данном случае в области 550—600 мμ, характерны для большинства цианиновых красителей и связаны с колебательными переходами³⁶. Для некоторых бисцианинов принадлежность такого рода перегибов к колебательным переходам недавно была доказана спектрами люминесценции при низких температурах³⁷.

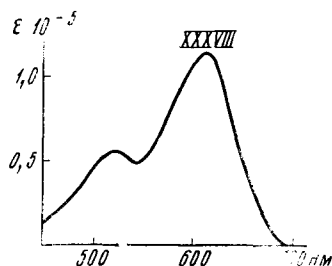


Рис. 15

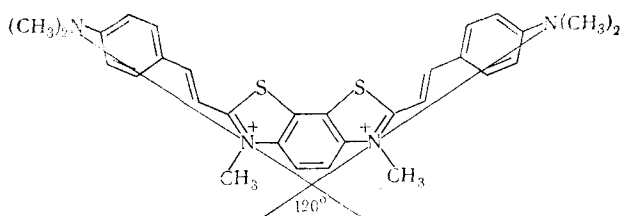
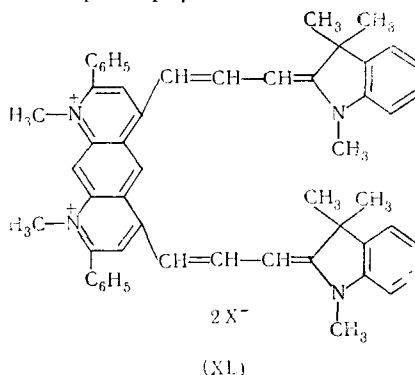


Рис. 16

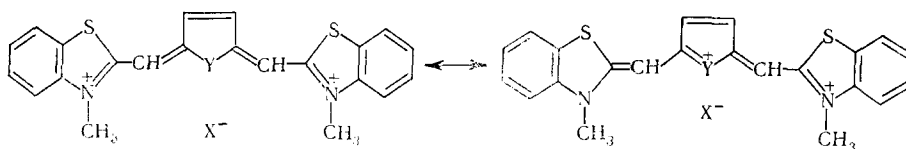
где **R** представляет собой ядро *a*, *b* или *в* (см. выше), показало ту же зависимость интенсивностей полос поглощения от углов между хромофорами ⁴⁰.

В 1968 г. удалось синтезировать ⁴¹ первый бисцианин (XL), у которого между направлениями хромофорных цепей имеется острый угол:



В соответствии с ожиданием коротковолновая полоса этого красителя оказалась значительно интенсивнее длинноволновой (рис. 17). В дальнейшем были получены и более простые бискрасители с острыми углами между хромофорами (см. стр. 1301).

Недавно были описаны ⁴² своеобразные бискрасители общей формулы (XLI):



(XLI, Y=O, S, Se)

На рис. 18 приведены кривые поглощения соединений (XLI): Y=Se (сплошная линия), Y=S (прерывистая линия) и Y=O (пунктир). Мы видим, что каждое из них образует две полосы — более интенсивную длинноволновую с тонкой структурой и более слабую коротковолновую. Это соответствует наличию тупых углов между направлениями хромофоров. Судя по отношению интенсивностей двух полос, наибольший угол принадлежит производному селенофена, наименьший — производному фурана. Именно этого и следовало ожидать.

Аналогичные наблюдения были сделаны в работе⁴³ над бисцианинами, полученными из диметилбензобисоксазола и диметилбензобистиазола.

Приведенные до сих пор и изложенные в этом обзоре далее экспериментальные данные не оставляют сомнения в том, что отношение интенсивностей двух полос поглощения, возникающих при электронном взаимодействии двух связанных хромофоров,

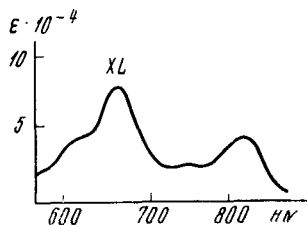


Рис. 17

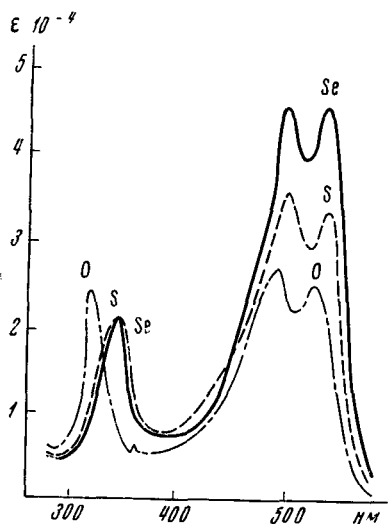


Рис. 18

определяется углом между направлениями этих хромофоров в пространстве*.

Элементарная теория взаимодействия хромофоров (Киприанов, Дядюша^{18, 44}) согласуется с этой закономерностью. Колебания положительного или отрицательного заряда, возбуждаемые в хромофорах переменным электрическим полем световой волны, эквивалентны колебаниям диполя. Благодаря отталкиванию одноименных зарядов возбуждение колебаний, при которых одноименные заряды в хромофорах связанных концами, сближаются (рис. 19, а, г), требует большей энергии, чем при обратном соотношении фаз (рис. 19, б, в). Первые соответствуют высокочастотным или коротковолновым полосам поглощения, вторые низкочастотным или длинноволновым.

Если угол между направлениями хромофоров составляет 0° или 180° , колебания, изображенные на рис. 19, а, б, эквивалентны колебаниям диполя с удвоенным зарядом. Они сильно взаимодействуют с полем световой волны. Напротив, при колебаниях вида в и г суммарный диполь не изменяется, и эти колебания не могут активно участвовать в поглощении света. Поэтому при параллельном расположении хромофоров (угол $= 0^\circ$) интенсивной может быть только коротковолновая

полоса. Если же хромофоры составляют продолжение один другого (угол $= 180^\circ$), интенсивна только длинноволновая полоса. При промежуточных значениях угла между направлениями хромофоров (рис. 20) должны наблюдаться обе полосы поглощения, причем коротковолновая полоса должна быть более интенсивной при острых углах, а длинноволновая при тупых.

Новое явление всегда желательно изучать на возможно более простых объектах. Такими объектами в случае красителей с двумя связанными хромофорами оказались бисгемицианины. В патентной литературе описано значительное число красителей этой группы⁴⁵, но спектры их поглощения не исследовались.

Киприанов и Буряк⁴⁶ определили кривые поглощения трех простейших изомерных бисгемицианинов (XLII), (XLIII) и (XLIV), а также

* По крайней мере у бискрасителей симметричного строения. У несимметричных бискрасителей необходимо учитывать также и интенсивности красителей компонентов.

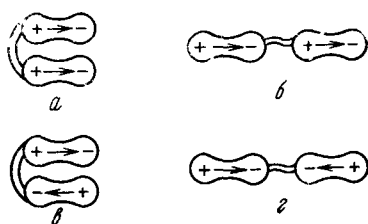


Рис. 19

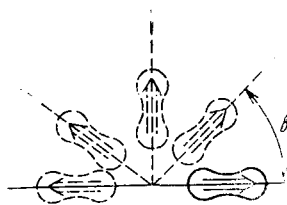
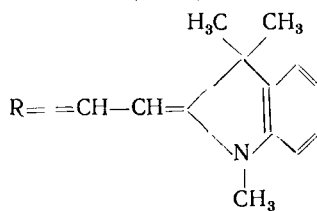
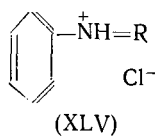
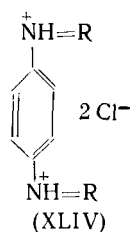
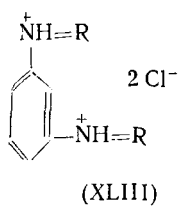
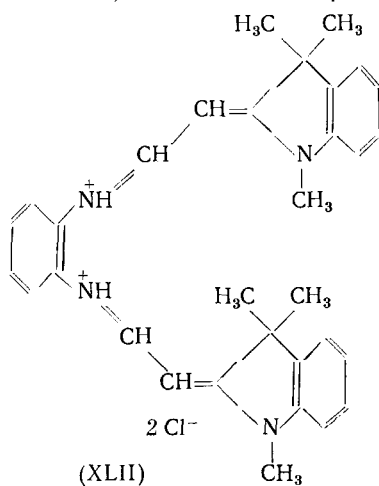
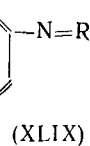
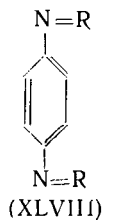
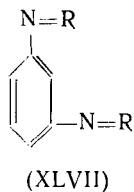
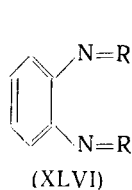


Рис. 20

красителя компонента гемицианина (XLV). Приводим строение первого из этих красителей полностью, остальных сокращенно.



При действии щелочи эти красители превращаются в соответствующие основания:



На рис. 21 приводятся спектры поглощения оснований (XLVI) — (XLIX). Кривые показывают, что в каждом основании хромофоры взаимодействуют. В спектре орто-производного (XLVI) полоса поглощения материнского основания (XLIX) расщепилась на две новых полосы, причем коротковолновая полоса оказалась гораздо более интенсивной, чем длинноволновая. Именно такого отношения интенсивностей двух полос и следовало ожидать, так как в этом производном *о*-фенилендиаминa два хромофора должны быть направлены под острым углом друг к другу.

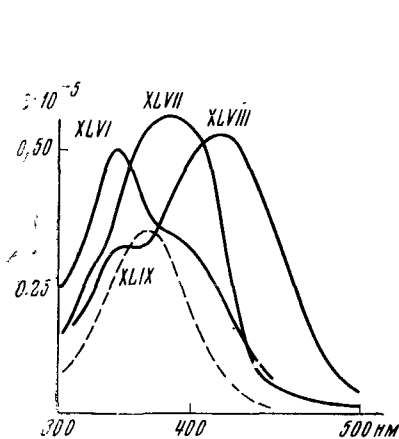


Рис. 21

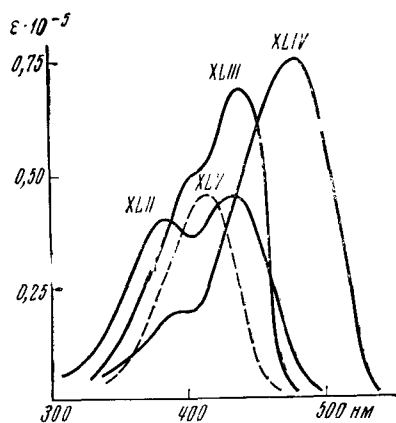


Рис. 22

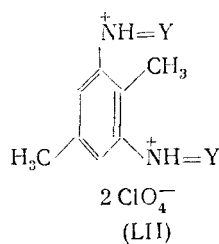
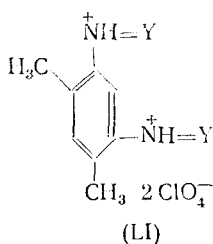
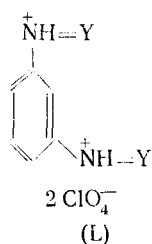
В спектре основания XLVII (производное *m*-фенилендиаминa) расщепления полосы поглощения материнского гемициантина не наблюдается. Однако хромофоры взаимодействуют, что видно из смещения полосы в длинноволновую часть спектра. В молекуле основания XLVIII хромофоры сопряжены, но направлены в диаметрально противоположные стороны. Здесь следовало ожидать появления интенсивной длинноволновой полосы и исчезновения коротковолновой. Тем не менее, наряду с интенсивной длинноволновой полосой мы видим также и слабую, но отчетливую коротковолновую полосу. По-видимому, не все находящиеся в равновесии конформации этой молекулы имеют centrosymmetric строение*.

Спектры поглощения самих бисгемициантинов (XLII) — (XLIV) и гемициантина (XLV) даны на рис. 22. Как обычно, полосы поглощения солей по сравнению с полосами поглощения оснований более интенсивны и смещены к красному концу спектра. Интересны те изменения, которые претерпели формы кривых поглощения оснований при их переходе в соли. В спектре орто-производного XLII в отличие от спектра основания XLVII более интенсивна не коротковолновая, а длинноволновая полоса. Появление одноименных катионных зарядов на атомах азота привело к расталкиванию этих атомов. На кривой поглощения мета-производного XLVIII, несмотря на отсутствие формального сопряжения, мы наблюдаем не только общий сдвиг полосы к длинным волнам, но и явное расщепление с образованием более коротковолнового максимума. Кривая поглощения пара-производного XLIV аналогична кривой соответствующего основания XLVIII.

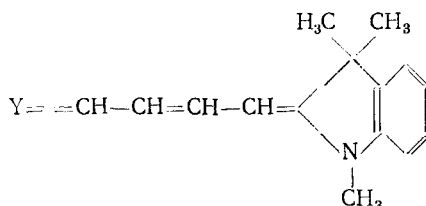
* Подобно диметилвому эфиру гидрохинона, у которого дипольный момент отличен от нуля.

На спектрах бисгемицианинов удалось наблюдать стерические эффекты, возникающие при введении метильных групп в орто-положения к хромоформным цепям. Эти эффекты хорошо видны на метильных и диметильных производных только что описанных бисгемицианинов⁴⁷, но они особенно усиливаются при удлинении полиметиновых хромофоров. Приведем несколько примеров⁴⁸.

Из *m*-фенилендиаминa и его диметильных производных были получены бисгемицианины (L) — (LII):



где



На рис. 23 можно видеть, как влияют метильные группы своим объемом на величину угла между направлениями хромофоров. В бисгемицианине (L), судя по интенсивностям полос его поглощения, указанный угол, как и следовало ожидать, является тупым. Введение двух метилов

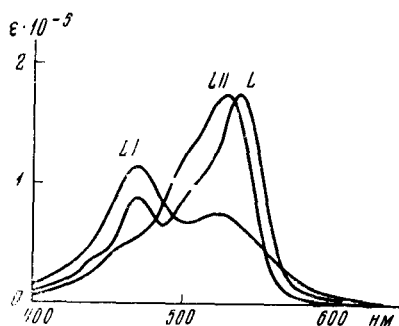


Рис. 23

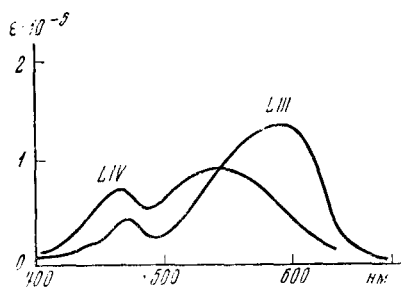
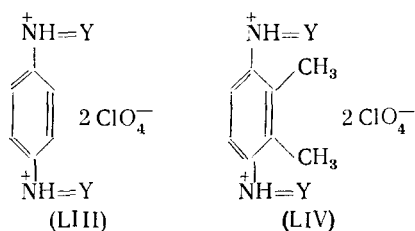


Рис. 24

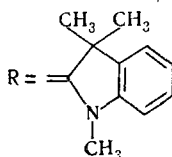
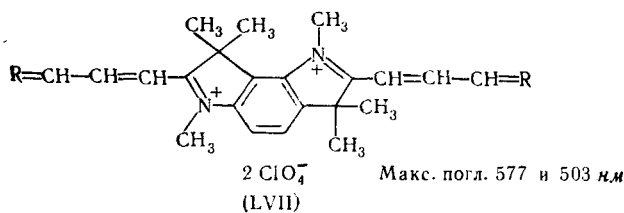
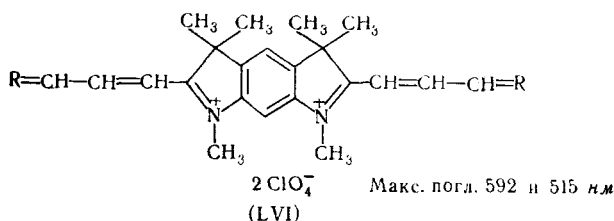
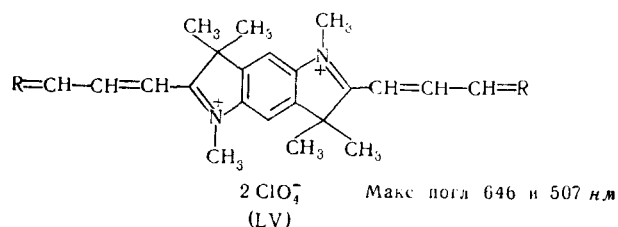
в положения 4 и 6 бензольного ядра (бисгемицианин LI) сжимает хромоформные цепи и делает угол между ними острым. Но если метильную группу поставить между хромофорами (краситель LII), угол между ними увеличивается почти до 180°.

Аналогичные изменения угла между направлениями хромофоров под действием соседних с ними метильных групп наблюдаются и на бисгемицианине из *p*-фенилендиаминa (LIII) и его диметильном аналоге (LIV) (рис. 24).



Хромофоры бисгемицианина (LIII) направлены в противоположные стороны (см., однако, сноску на стр. 1302). В спектре это проявляется присутствием интенсивностей длинноволновой и слабо выраженной коротковолновой полос. Две метильных группы, введенные в положения 2 и 3 бензольного кольца (бисгемицианин LIV), уменьшают этот угол почти до прямого (оба максимума почти равной интенсивности).

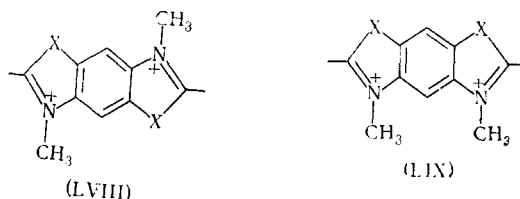
Мы уже отмечали (стр. 1295, 1304), что спектральное взаимодействие двух хромофоров наблюдается не только тогда, когда они связаны через орто- или пара-положения бензольного кольца, но и тогда, когда связь осуществляется через мета-положения. Последний случай был специально исследован в работе⁴⁹. Из изомерных диметилбензодипирроленинов были получены три симметричных бисцианина (LV), (LVI) и (LVII):



Раздвижение полос поглощения Δ, характеризующее степень взаимного влияния связанных хромофоров, наблюдается у всех трех бискрасителей, но величина этого раздвижения у бисцианина (LV), у которого

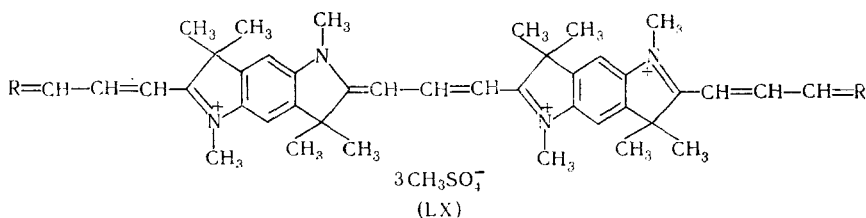
хромофорные цепи сопряжены через пара-положения бензольного ядра, равна 139 нм, у бисцианинов (LVI) и (LVII), где те же цепи связаны через мета-положения, она равняется только 77 и 74 нм, т. е. вдвое меньше.

В аналогично построенных бисцианинах, содержащих в качестве центрального ядра конденсированные циклы бензобистиазола или бензобисоксазола степень раздвижения полос поглощения для структур (LVIII) и (LIX):



где $X=S$ или O , отличается мало. Однако в этих красителях сопряжение может осуществляться не только через атомы азота, но и через атомы серы или кислорода.

В заключение этого обзора отметим, что недавно удалось синтезировать ⁵⁰ первый краситель трисцианин строения (LX):



На рис. 25 показана кривая поглощения этого красителя в нитрометане, содержащая полосы, отвечающие трем электронным переходам (отмеченные стрелками).

Из всего сказанного относительно взаимодействия сопряженных хромофоров приходится сделать вывод, что при использовании спектральных методов для определения строения органических соединений нужно быть осторожным. В ИК-спектрах и в спектрах ЯМР каждой группе атомов соответствует полоса или область характеристического поглощения, что делает эти методы исключительно ценными для расшифровки структуры. Но попытки многих химиков установить подобного рода характеристические частоты в электронных спектрах, например для заместителей в ароматических или гетероциклических ядрах, к успеху не привели. Сопряженные хромофоры большей частью вовсе не поглощают в той области спектра, где поглощают хромофоры изолированные. Отсюда возникло представление о том, что при сопря-

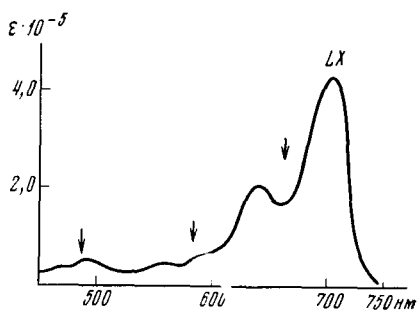


Рис. 25

жении отдельные хромофоры сливаются в единый более длинный хромофор, который поглощает при более длинных волнах.

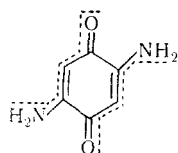
Теперь мы знаем, что дело обстоит сложнее и что результатом сопряжения двух хромофоров является образование двух новых полос поглощения и за каждую из них отвечает не один, а оба взаимодействующие хромофора.

В квантовой теории спектров органических соединений это взаимодействие хромофоров обсуждается^{16, 51}. Почему же оно до сих пор не наблюдалось на спектрах простейших сопряженных систем, например, на спектрах поглощения ароматических углеводов или полиенов? По-видимому, причина заключается в том, что спектры тех и других слишком сложны, они состоят из большого числа близких одна к другой полос поглощения. Однако в спектрах молекулярных кристаллов нафталина и антрацена при низких температурах, где полосы особенно узки, явление расщепления полос было замечено и блестяще объяснено Давыдовым (Давыдовское расщепление)^{52, 53}. Следует еще учесть, что, согласно теории Лондона, электрическое взаимодействие между осцилляторами в молекулах должно быть тем больше, чем сильнее эти осцилляторы и чем больше длина волны наиболее длинноволновых полос поглощения молекулы. Следовательно, резонансные взаимодействия между молекулами красителей должны проявляться отчетливее, чем между молекулами ароматических углеводов с системой сопряжения той же протяженности⁵⁴.

Спектральные исследования, производившиеся ранее на дисазокрасителях, не привели к открытию расщепления полос их поглощения, но изучались преимущественно дисазокрасители с молекулами линейного строения, где расщепление и не должно было наблюдаться. Кроме того, и это, вероятно, главное, полосы поглощения азокрасителей широки, перекрывают одна другую и лишены отчетливых максимумов. Неудивительно, что цианиновые красители с их узкими и интенсивными полосами поглощения оказались более удачным объектом.

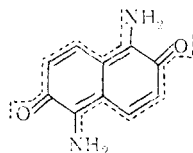
Еще в 1944 г. Ферстер^{55, 56} объяснил взаимодействием π -электронных систем полосы поглощения димеров цианиновых красителей, лежащие в более коротковолновой части спектра, чем полосы мономеров. Хромофоры в молекулах этих димеров располагаются параллельно один другому. Недавно Кун⁵⁷ показал, что в мономолекулярных слоях простых цианиновых красителей, нанесенных на поверхность стекла таким образом, что хромофорные цепи двух соседних молекул А и Б оказываются в непосредственной близости, их хромофоры начинают взаимодействовать как связанные осцилляторы. В результате полоса поглощения красителя А смещается в одну сторону, а полоса красителя Б в другую, и полосы раздвигаются.

И в молекулярных кристаллах Давыдова, и в димерах цианинов, и в мономолекулярных слоях красителей Куна взаимодействующие молекулы только сближаются, но не образуют ковалентных связей. Однако недавно Дене⁵⁸ показал, что глубокую и интенсивную окраску некоторых ароматических и гетероциклических соединений, в том числе индиго синего, индантрена синего и ализарина, можно рассматривать как результат взаимодействия двух ковалентно связанных в одну циклическую систему электронных осцилляторов (Korplungseffekt). Особенно убедительно это было показано на примерах красного 2,5-диамино-*p*-бензохинона (LXI) и синего 1,5-диамино-2,6-нафтохинона (LXII), которые, согласно Дене, представляют собой дважды связанные молекулы мероцианинов.



Макс. погл. 336 и 488 нм

(LXI)



Макс. погл. 321 и 581 нм

в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

(LXII)

Что это действительно так, было подтверждено соответствующими квантово-механическими расчетами максимумов поглощения этих соединений, исследованием их УФ- и ЯМР-спектров и рентгеноструктурным анализом кристаллов^{59, 60, 61}.

Все же, как видно из настоящего обзора, только исследование спектров бискрасителей, в которых две молекулы красителей-компонентов связаны в одну открытую цепь сопряжения, позволило установить, что спектрально взаимодействуют не любые связанные хромофорные системы, а лишь те, которые поглощают близкие кванты световой энергии, что по интенсивностям двух полос поглощения бискрасителя можно судить о направлении его хромофоров в пространстве, что эти направления легко изменяются под влиянием стерических и электронных факторов и т. д.

Исследование бискрасителей с сопряженными хромофорами открыло новую главу в теории цветности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, М., 1956, т. 1, стр. 407.
2. W. Brode, J. Piper, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1504 (1941).
3. J. Piper, W. Brode, Там же, **57**, 137 (1935).
4. J. Funkhouser, W. Brode, Там же, **56**, 2172 (1934).
5. R. Morris, W. Brode, Там же, **70**, 2487 (1948).
6. J. Ciernik, A. Mistr, Coll. Ceskoslov. Chem. Comm., **31**, 4669 (1966).
7. Б. М. Красовицкий, Н. И. Мальцева, Р. Нурмухаметов, Укр. хим. ж., **31**, 828 (1965).
8. M. de Ramart-Lucas, Bull. soc. chim. France, **51**, 304 (1932).
9. Е. Д. Сыч, Укр. хим. ж., **24**, 93 (1958).
10. M. Pailer, E. Renner-Kuhn, Monatsh., **85**, 601 (1954).
11. Б. М. Красовицкий, Н. И. Мальцева, ЖОрХ, **2**, 894 (1966).
12. J. Randall, C. Lewis, P. Slagan, J. Org. Chem., **27**, 4099 (1962).
13. A. Argoria, N. Marziano, C. A., **54**, 5091 (1960).
14. И. К. Ушенко, Л. И. Човник, ЖОХ, **30**, 2665 (1960).
15. К. Д. Неницеску, Органическая химия, ИЛ, 1963, т. 2, стр. 567.
16. А. И. Киприанов, И. Л. Мушало, ЖОрХ, **1**, 744 (1965).
17. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959, стр. 535.
18. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Укр. хим. ж., **35**, 609 (1969).
19. K. Shibata, Bull. Chem. Soc., Japan, **26**, 105 (1953).
20. L. Brooker, L. Smith, J. Am. Chem. Soc., **59**, 67 (1937).
21. А. И. Киприанов, И. Л. Мушало, ЖОрХ, **1**, 750 (1965).
22. А. И. Киприанов, Л. А. Лазукина, ХГС, **1968**, 240.
23. А. И. Киприанов, И. Л. Мушало, Укр. хим. ж., **35**, 1175 (1969).
24. С. Г. Фридман, А. И. Киприанов, ЖОрХ, **4**, 696 (1968).
25. С. Г. Фридман, А. И. Киприанов, ЖОрХ, **5**, 373 (1969).
26. А. И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, Киев, 1965, стр. 156.
27. F. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, Intersciens, 1964, стр. 658.
28. М. С. Любич, Кандид. диссерт., Киев, 1969.
29. А. И. Киприанов, В. Ю. Буряк, Укр. хим. ж., **34**, 1016 (1968).
30. А. И. Киприанов, В. Ю. Буряк, Там же, **35**, 179 (1969).
31. E. Hertel, U. Siegel, Ztschr. phys. Chem., **B**, **52**, 175 (1942).

32. А. И. Киприанов, Л. А. Лазукина, Укр. хим. ж., **34**, 795 (1968).
33. А. И. Киприанов, Л. А. Лазукина, ЖОрХ, **4**, 1480 (1968).
34. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, И. Л. Мушкало, Там же, **3**, 2036 (1967).
35. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало, Ф. А. Михайленко, Там же, **3**, 2041 (1967).
36. J. Rougadier, J. Chem. Phys., **61**, 1107 (1964).
37. В. И. Пермагоров, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко, А. И. Киприанов, ДАН, **188**, 1098 (1969).
38. P. Wheatley, J. Chem. Soc., **1959**, 3245, 4096; **1962**, 3638.
39. R. Altmann, Ber., **99**, 1132 (1969).
40. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало, ЖОрХ, **4**, 2222 (1968).
41. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, Там же, **4**, 1991 (1968).
42. М. Ю. Корнилов, Е. М. Рубан, Укр. хим. ж., **35**, 824 (1969).
43. Ф. А. Михайленко, А. Н. Богуславская, Там же, **35**, 943 (1969).
44. А. I. Kiprianov, Industry chim. Belge, **32**, No Special, Vol. 3, 100 (1967).
45. F. Natter, см. **27**, стр. 458.
46. А. И. Киприанов, В. Ю. Буряк, ЖОрХ, **4**, 2030 (1968).
47. А. И. Киприанов, В. Ю. Буряк, Там же, **5**, 368 (1969).
48. В. Ю. Буряк, Кандид. диссерт., Ин-т орг. химии АН УССР, Киев.
49. Ф. А. Михайленко, А. Н. Богуславская, А. И. Киприанов, ХГС **1971**, 137.
50. Ф. А. Михайленко, А. Н. Богуславская, ХГС (в печати).
51. J. Murrel, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Wiley, N. Y., 1963, стр. 145.
52. А. С. Давыдов, ЖЭТФ, **18**, 200 (1948).
53. А. С. Давыдов, Тр. Ин-та физики АН УССР, **1**, 1 (1951).
54. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim, 1960, стр. 389.
55. Th. Förster, Naturwiss., **33**, 166 (1946).
56. Th. Förster, E. König, Ztschr. Elektrochem., **81**, 344 (1957).
57. H. Kuhn, Naturwiss., **54**, 429 (1967).
58. S. Dähne, D. Leupold, Angew. Chem., **78**, 1029 (1966).
59. S. Dähne, H. Paul, Chem. Ber., **97**, 1625 (1964).
60. S. Dähne, J. Ranft, H. Paul, Tetrahedron Letters, **1964**, 3355.
61. S. Kulpe, D. Leupold, S. Dähne, Angew. Chem., **78**, 639 (1966).

Институт органической химии
АН УССР, Киев