

6. Olah G. A., Yoneda N., Parker D. C. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 4. $\text{HSO}_3\text{—SbF}_5$, FSO_3H , H_2SO_4 and HF induced electrophilic oxygenation of alkanes with hydrogen peroxide.—J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 2, p. 483—488.
7. Frommer V., Ulrich V. Hydroxylation of aliphatic compounds by liver microsoms. III Model hydroxylation reactions.—Z. Naturforsch., 1974, 26(b), N 4, S. 322—327.
8. Рудаков Е. С., Луцкы А. И., Суйков С. Ю. Кинетика и субстратная селективность окисления насыщенных углеводородов сернокислотными растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 .—Укр. хим. журн., 1983, 49, № 9, с. 970—975.
9. Лобачев В. Л., Рудаков Е. С., Заев Е. Е. Исследование образования и гибели катион-радикалов гидрохинона в растворах серной кислоты методом протонного магнитного резонанса.—Хим. физика, 1984, 3, № 1, с. 120—122.
10. Olah G. A., Ohnishi R. Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 8. Electrophilic hydroxylation of benzene, alkylbenzenes and halobenzenes with hydrogen peroxide in superacids.—J. Org. Chem., 1978, 43, N 5, p. 865—867.
11. Лобачев В. Л., Рудаков Е. С., Луцкы А. И. Кинетика окисления и растворимость бензола в системе PdSO_4 —серная кислота.—Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 5, с. 51—54.
12. Селективность растворения углеводородов в системе вода—серная кислота / Е. С. Рудаков, А. И. Луцкы, Н. А. Тищенко и др.—Там же, 1982, № 6, с. 46—48.
13. Olsson S. Acid-induced aromatic exchange. III. Kinetic isotope effect in hydrogen exchange of benzene and toluene. Influence of isotope effect on orientation.—Arkiv kemi., 1961, 16, N 41, S. 489—500.
14. Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева.—М.: Наука, 1974.—351 с.
15. Rudakov E. S. Cyclic transition states in the cleavage of C—H bonds in alkanes by solutions of metal complexes and oxidants.—React. Kinet. Catal. Lett., 1983, 22, N 3/4, p. 319—323.
16. Рудаков Е. С., Лобачев В. Л. Качественные отличия механизмов активации C—H связей аренов и алканов в растворах PdSO_4 — H_2SO_4 .—Докл. АН СССР, 1981, 261, № 3, с. 641—644.
17. Bonner T. G., Bowger F., Williams G. Nitration in sulphuric acid. Pt IX. The rates of nitration of nitrobenzene and pentadecylnitrobenzene.—J. Chem. Soc., 1953, N 9, p. 2650—2652.
18. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.—М.: Мир, 1965.—435 с.
19. Сульфирование пирена серной кислотой в нитробензоле / Л. И. Величко, А. П. Зарайский, Э. С. Федорчук, О. И. Качурин.—Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1193—1197.
20. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии.—Ростов-н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1966.—450 с.
21. Шилов Е. А. Передаточные механизмы органических реакций.—Докл. АН СССР, 1939, 18, № 9, с. 643—648.
22. Мурадов Н. З., Штейнман А. А. О химических моделях монооксигеназы.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 10, с. 2294—2300.

Ин-т физ.-орг. химии и углехимии АН УССР,
Донецк

Поступила 11.05.84

УДК 547.818.1:539.196:541.6:668.8

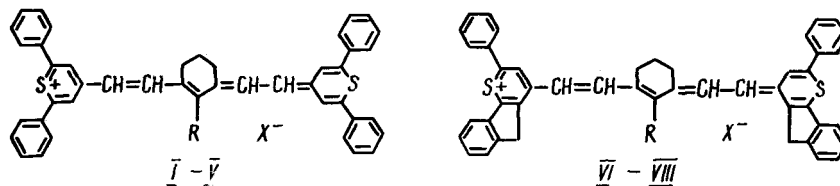
ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИОПИРИЛОТРИКАРБОЦИАНИНОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

А. А. Ищенко, М. А. Кудинова, Н. А. Деревянко, Ю. Л. Сломинский,
А. Ф. Докукина, Е. П. Еремеева, З. А. Смирнова, А. И. Толмачев

В работах [1, 2] показано, что спектры поглощения полиметиновых красителей закономерно зависят от свойств среды. Однако такие закономерности установлены только для жидких сред. Между тем в последнее время все больший интерес проявляется к растворам красителей в полимерных матрицах. Это в первую очередь обусловлено тем, что такие матрицы начинают широко использоваться в квантовой электронике [3]. Для целенаправленного поиска окрашенных полимерных сред необходимо установить зависимость между химическим строением красителей и их спектральными свойствами в полимерных матрицах. В настоящей работе на примере тиопирилотрикарбоцианинов I—VIII, представители которых используются в ОКГ [3—5], предпринята первая попытка изучить такую зависимость. С этой целью изготовлены окра-

Таблица 1

Характеристики длинноволновых полос поглощения тиопирилотрикарбоцианинов I—VIII



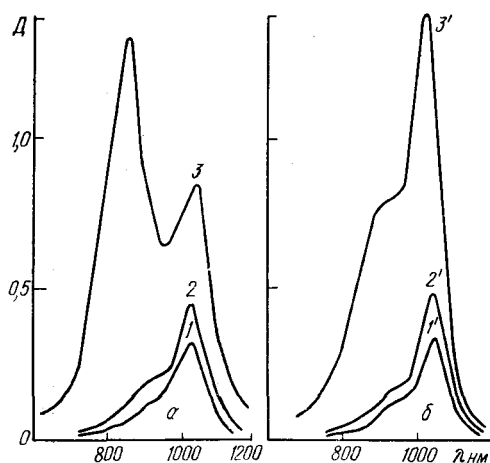
N	R	X	ДХЭ			ПММА		
			λ_1	λ_2	D_1/D_2	λ_1	λ_2	D_1/D_2
I	H	ClO ₄	930	1035	0,30	855	1025	1,57
Ia	H	Cl	930	1035	0,30	855	1030	1,19
Iб	H	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃	930	1035	0,30	855	1015	1,66
Iв	H	I	930	1035	0,30	855	1030	1,75
Iг	H	C ₄ H ₉ SO ₃	930	1035	0,30	855	1015	2,06
II	Cl	ClO ₄	960	1065	0,29	930	1065	0,76
III	CH ₃	ClO ₄	950	1048	0,34	920	1040	0,73
IV	изо-C ₃ H ₇ O	ClO ₄	925	1020	0,30	920	1015	0,57
V	C ₆ H ₅	ClO ₄	940	1040	0,30	935	1040	0,56
Va	C ₆ H ₅	Cl	940	1040	0,30	925	1040	0,57
VI	H	ClO ₄	940	1060	0,32	740	1040	3,91
VII	Cl	ClO ₄	970	1085	0,29	710	1085	3,07
VIII	C ₆ H ₅	ClO ₄	950	1065	0,30	805	1060	1,52

шенные исследуемыми красителями полимерные пленки на основе полиметилметакрилата (ПММА). Пленки получены путем выпаривания дихлорэтана (ДХЭ) из жидкого раствора (ДХЭ+ПММА+краситель). Концентрацию красителя в растворителе подбирали так, чтобы число молекул в единице объема раствора соответствовало их концентрации в пленке. Для повышения растворимости соединений I—V в полимере были получены красители, содержащие вместо аниона ClO₄⁻ другие анионы (соединения I а—г и V а). Характеристики длинноволновых полос поглощения тиопирилотрикарбоцианинов I—VIII, определенные на спектрофотометре СФ-20, в жидком растворителе (ДХЭ) и в полимере (ПММА) приведены в табл. 1. В ней указаны значения коротко- (λ_1) и длинноволнового (λ_2) максимумов поглощения, а также отношение оптических плотностей D_1/D_2 в этих максимумах. На примере спектров поглощения красителей I и V, представленных на рисунке, видно, что положение и форма полос поглощения исследуемых соединений в жидких растворах ДХЭ и ДХЭ+ПММА практически идентичны. В полимерной матрице у всех тиопирилотрикарбоцианинов, так же, как и в ДХЭ, проявляются два максимума поглощения. Однако по сравнению с последним растворителем λ_1 значительно сдвинуты в коротковолновую область спектра (см. табл. 1). Причем у красителей, не содержащих заместителей в мезоположении полиметиновой цепи I, Ia—г, эти эффекты выражены гораздо сильнее, чем у замещенных II—V, Va.

Гипсохромное смещение коротковолновых полос поглощения тиопирилотрикарбоцианинов при переходе от ДХЭ к ПММА не может быть связано с универсальными взаимодействиями, так как полимерная матрица обладает большим значением показателя преломления, чем жидкий растворитель [1, 6]. Названные взаимодействия в одинаковой степени отразились бы на обоих максимумах поглощения. В нашем же случае наибольший гипсохромный сдвиг λ_1 достигает 80 нм, а λ_2 — всего лишь 20 нм. Неравномерное смещение этих полос указывает на то, что коротковолновый максимум поглощения тиопирилотрикарбоцианинов в ПММА, в отличие от ДХЭ, уже не является колебательным.

Интенсивность λ_1 тиопирилотрикарбоцианинов I, Ia—г—V, Va в полимерной матрице увеличивается по сравнению с ДХЭ, что выражается в возрастании отношения D_1/D_2 . Эти эффекты также выражены отчетливее у незамещенных в полиметиновой цепи красителей (табл. 1, рисунок). Их интенсивность λ_1 увеличивается до такой степени, что D_1 превышает D_2 . В ДХЭ отношение D_1/D_2 остается практически постоянным у всех исследуемых тиопирилотрикарбоцианинов.

Солеобразные красители в растворах в зависимости от полярности среды могут существовать в виде сольватированных ионов, различных типов ионных пар и ассоциатов этих ионных форм [2, 7]. Поэтому можно



Спектры поглощения растворов красителя I (а) и V (б): 1, 1' — ДХЭ ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 0,069$ мм); 2, 2' — ДХЭ+ПММА ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1,012$ мм); 3, 3' — пленка ПММА ($c = 31,8 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $l = 75$ мкм и $c = 17,0 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $l = 60$ мкм соответственно).

предположить, что аномальные изменения в спектрах поглощения исследуемых красителей, возникающие при переходе от ДХЭ к менее полярному ПММА (диэлектрическая проницаемость первого равна 10,4 [1], второго — 2,6—2,8 [8]), связаны с различием в формах существования тиопирилотрикарбоцианинов в этих растворах.

В ДХЭ полиметиновые красители обычно полностью диссоциированы на ионы [2]. В таких случаях спектральные характеристики красителей не зависят от природы аниона. Действительно, λ_1 , λ_2 , D_1/D_2 у тиопирилотрикарбоцианинов I, Ia—г, V, Va идентичны (см. табл. 1). В ПММА спектральные характеристики этих же красителей сильно различаются между собой. Из полученных данных видно, что путем замены аниона можно не только повышать растворимость красителей, но и управлять их положением и формой полос в полимерной матрице. Зависимость упомянутых характеристик от природы аниона свидетельствует о том, что исследуемые тиопирилотрикарбоцианины в ПММА находятся в виде ионных пар [2]. Из работ [2, 7] следует, что такая зависимость возможна в двух случаях: при ассоциации ионных пар по схеме $K^+A^- \cdots K^+A^-$, где K^+ — катион красителя, A^- — его анион, и при изменении их строения [2]. Для того чтобы сделать выбор между ними, в настоящей работе проверен закон Ламберта — Бера в интервале концентраций $10^{-7} - 10^{-6}$ молей красителя на 1 г полимера. В первом случае упомянутый закон не должен выполняться, поскольку при этом нарушится постоянство количества частиц в растворе. Во втором случае оно остается постоянным, поэтому следует ожидать соблюдения данного закона. Полимерные среды красителей I, Ia—г в отличие от жидких не подчиняются закону Ламберта — Бера. Следовательно, гипсохромное смещение полос поглощения и рост интенсивности коротковолнового максимума в ПММА по сравнению с ДХЭ обусловлены ассоциацией ионных пар названных красителей.

Пленки мезозамещенных тиопирилотрикарбоцианинов II—V, Va отклоняются от закона Ламберта — Бера значительно меньше, а их спектры поглощения в гораздо большей степени приближаются к соответствующим спектрам в ДХЭ, чем у незамещенных красителей I, Ia—г (см. рисунок). Таким образом, соединения II—V, Va в полимерной матрице находятся преимущественно в виде неассоциированных ионных пар. Различная способность к ассоциации замещенных и незамещенных красителей может быть связана с электронным и стериче-

ским эффектом заместителей. Из спектров поглощения тиопирилотрикарбоцианинов I—V в ДХЭ видно, что по электронному влиянию на максимумы поглощения мезозаместители разделяются на две противоположные группы. К одной из них принадлежит изопропилоксигруппа, вызывающая гипсохромное смещение полосы, а к другой — атом хлора, метильная и фенильная группы, приводящие к батохромному сдвигу (см. табл. 1). Если бы агрегирующая способность красителей II—V, Va определялась главным образом электронным эффектом заместителей, то соотношение D_1/D_2 при введении в мезоположение соединения I изо- C_3H_7O -группы изменилось бы в одну сторону, а $-Cl$, CH_3- , C_6H_5- в другую. Однако в нашем случае заместители обеих групп действуют на эту величину в одном направлении, а именно уменьшают ее по сравнению с красителем I. Следовательно, меньшая склонность к агрегации, обуславливающая более слабую трансформацию спектров поглощения тиопирилотрикарбоцианинов II—V, Va, чем I, Ia—г при переходе от ДХЭ к ПММА, обусловлена стерическим эффектом заместителей, которые, обладая большим объемом, препятствуют достаточному сближению молекул красителей. Правильность этого вывода подтверждается тем обстоятельством, что отношение D_1/D_2 закономерно уменьшается в ряду I > II > III > IV, V, то есть по мере увеличения эффективных радиусов мезозаместителей [9]. На первый взгляд исключением из этой закономерности является фенильная группа. По значению эффективного радиуса (имеется в виду полутолщина ядра) ее следовало расположить между водородом и хлором [9]. Однако это справедливо только в том случае, когда фенильная группа находится в плоскости молекулы красителя. В мезоположении трикарбоцианинов с шестизвенными циклами в γ , γ' -положениях полиметиновой цепи она выведена из плоскости молекулы красителя [10]. В таком состоянии фенильная группа в большей степени, чем находясь в плоскости красителя, препятствует сближению его молекул, а следовательно, и их ассоциации.

Если способность исследуемых тиопирилотрикарбоцианинов к агрегации определяется преимущественно стерическим, а не электронным эффектом заместителя в полиметиновой цепи, то она должна также зависеть от пространственных препятствий в гетероциклических ядрах. Для проверки этого предположения мы синтезировали красители VI—VIII. По строению полиметиновой цепи они аналогичны соответственно красителям I, II, V. У последних все фенильные заместители в тиопириловых остатках находятся под углом $\sim 40^\circ$ к плоскости красителя [11]. Их уплотнение должно снизить стерические препятствия и этим самым увеличить склонность красителей к ассоциации. Действительно, переход от красителей I, II, V соответственно к VI—VIII сопровождается в ПММА значительным гипсохромным сдвигом полос и увеличением соотношения D_1/D_2 (см. табл. 1). Последовательная замена атома водорода в мезоположении последних атомом хлора и фенильной группой аналогично первым приводит к уменьшению этого соотношения. Максимальное же его значение, как и следовало ожидать, достигается у тиопирилотрикарбоцианина VI, обладающего минимальными стерическими препятствиями среди исследуемых соединений.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что спектральные свойства полиметиновых красителей в полимерной матрице определяются в первую очередь способностью их ионных пар к ассоциации. Этим процессом можно закономерно управлять, вводя объемистые заместители в гетероциклические остатки и в полиметиновую цепь.

Хлорид 2,6-дифенил-4[7-(2,6-дифенилтиопиранилиден-4)-3,5-триметилен-1,3,5-гепта-триенил-1]тиопирилия (Ia). Смесь 1,5 ммоль хлорида 2,6-дифенил-4-метилтиопирилия, 1,5 ммоль безводного NaOAc и 0,75 ммоль хлорида фенил[5-фениламино]-2,4-триметилен-2,4-пентаденилиден]аммония [12] в 10 мл смеси ледяной HOAc и As_2O (1:1) нагревали 1 ч при 90—100°. Краситель отфильтровывали, промывали HOAc, бензолом, эфиром (табл. 2).

Хлорид 2,6-дифенил-4[7-(2,6-дифенилтиопиранилиден-4)-3,5-триметилен-4-фенил-1,3,5-гепта-триенил-1]тиопирилия (Va) получали аналогично Ia, используя хлорид фе-

Т а б л и ц а 2

Характеристика синтезированных соединений I—VIII

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %
Ia	75	204	Cl 5,15	$C_{44}H_{35}ClS_2$	Cl 5,30
Iб	87	178—180	S 12,14	$C_{51}H_{42}O_3S_3$	S 12,00
Iв	66	205—207	I 16,44	$C_{44}H_{35}IS_2$	I 16,81
Iг	90	200	S 12,57	$C_{48}H_{44}O_3S_3$	S 12,96
Va	53	173—175	Cl 4,75	$C_{50}H_{39}ClS_2$	Cl 4,80
VI	26	246	S 8,04	$C_{46}H_{35}ClO_4S_2$	S 8,53
VII	55	238—240	S 8,00	$C_{46}H_{34}Cl_2O_4S_2$	S 8,15
VIII	50	>340	S 7,22	$C_{52}H_{39}ClO_4S_2$	S 7,74

нил[5-(фениламино)-2,4-триметилен-3-фенил-2,4-пентадиенилиден]аммония [13] в 5 мл смеси $HOAc/As_2O$ нагреванием 1 ч при 120°.

n-Толуолсульфонаты (Iб), бутансульфонат (Iг). Смесь 0,3 ммоль соответствующего красителя-хлорида Ia, Va и 3 ммоль метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (для Iб), либо бутансульфокислоты (для Iг) нагревали 1 ч при 100°, последние 5 мин — в вакууме водоструйного насоса (~15—20 мм рт. ст.). После охлаждения красители промывали бензолом, эфиром.

Иодид (Iв). 0,2 ммоль красителя Ia растворяли при нагревании в 160 мл CH_3CN , фильтровали и добавляли раствор 10 ммоль иодида тетраэтиламмония в 40 мл CH_3CN . Краситель отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом, эфиром.

Перхлорат 2-фенил-4-[7-(2-фенил-5Н-индено[2,1-*b*]тиопиридилиден-4)-3,5-триметилен-1,3,5-гептатриенил-1]-5Н-индено[2,1-*b*]тиопирилия (VI), мезо-хлорзамещенный аналог (VII) и мезо-фенилзамещенный аналог (VIII). Смесь 0,4 ммоль перхлората 4-метил-2-фенил-5Н-индено[2,1-*b*]тиопирилия, 0,4 ммоль безводного $NaOAc$, 0,2 ммоль хлорида фенил[5-(фениламино)-2,4-триметилен-2,4-пентадиенилиден]аммония (для VI) [12], фенил[5-(фениламино)-2,4-триметилен-3-хлор-2,4-пентадиенилиден]аммония (для VII) [14], либо фенил[5-(фениламино)-2,4-триметилен-3-фенил-2,4-пентадиенилиден]аммония (для VIII) [13] в 3 мл смеси $HOAc/As_2O$ нагревали 30 мин при 110—120°. Очищали аналогично Ia.

1. Влияние природы растворителя на положение, интенсивность и форму полос поглощения полиметиновых красителей / Н. А. Деревянко, Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, А. И. Толмачев. — Теорет. и эксперим. химия, 1983, 19, № 2, с. 169—178.
2. Исследование ионных равновесий индотрикарбоцианинов в ароматических углеводородах / Г. Г. Дядюша, А. А. Ищенко, Н. А. Деревянко, А. И. Толмачев. — Докл. АН СССР, 1982, 264, № 2, с. 351—355.
3. Пути повышения степени просветления полимерных фототропных сред / А. Ф. Докукина, Е. П. Еремеева, Т. Ф. Иванова и др. — Журн. прикл. спектроскопии, 1983, 39, вып. 6, с. 1003—1006.
4. Новые соединения для пассивных затворов лазеров ближнего ИК-диапазона / В. А. Бабенко, Г. Г. Дядюша, М. А. Кудинова и др. — Квантовая электрон., 1980, 7, № 8, с. 1796—1802.
5. Влияние растворителей на времена релаксации полиметиновых красителей в пикосекундном диапазоне / Б. Ф. Барейка, Р. В. Данелюс, Г. А. Дикчюс и др. — Там же, 1982, 9, № 11, с. 2289—2295.
6. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский. — Киев: Наук. думка, 1971. — 636 с.
7. Спектрально-люминесцентные свойства цианиновых красителей в растворах и полимерах / Н. Низамов, У. Захидов, А. К. Атаходжаев и др. — Журн. прикл. спектроскопии, 1982, 36, вып. 3, с. 422—430.
8. Энциклопедия полимеров. — М.: Сов. энцикл., 1972. — Т. 1, с. 74.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
10. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. Полиметиновые красители с углеводородными мостиками. Влияние заместителей в хромофоре на окраску трикарбоцианинов. — Журн. орган. химии, 1979, 15, № 2, с. 400—407.
11. Спектры ПМР и строение 2,6-диметил- и 2,6-дифенил-4-пионов и их аналогов / А. И. Толмачев, М. Ю. Корнилов, Л. М. Шулежко, А. В. Туров. — Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, № 4, с. 556—560.
12. Сломинский Ю. Л., Шулежко Л. М. Трикарбоцианины с углеводородными мостиками в хромофоре. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 6, с. 625—629.
13. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. Аминоформилирование алкил- и арилзамещенных циклоалканов. — Там же, 1975, 41, № 7, с. 760—761.
14. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. Полиметиновые красители с углеводородными мостиками. Хлорзамещенные трикарбоцианины. — Журн. орган. химии, 1978, 14, № 10, с. 2214—2221.

Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 18.04.84