

Л. М. БЛИНОВ, Г. Г. ДЯДЮША, Ф. А. МИХАЙЛЕНКО,  
И. Л. МУШКАЛО, В. Г. РУМЯНЦЕВ

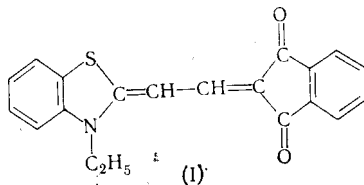
## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ БИСЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 21 X 1974)

В спектрах поглощения бисцианиновых красителей отчетливо наблюдается раздвижение полос поглощения, соответствующих «материнским» красителям-компонентам <sup>(1)</sup>. Теория этого явления <sup>(2)</sup> связывает длинноволновую полосу поглощения с синфазными колебаниями электронов в хромофорах бискрасителя, а коротковолновую — с антифазными. Если это так, то длинноволновая полоса поглощения у симметричных бисцианинов (группа  $C_{2v}$ ) должна быть поляризована ( ${}^1B_1$ — ${}^1A_1$ -переход) перпендикулярно оси симметрии в плоскости молекулы, а коротковолновая ( ${}^1A_1$ — ${}^1A_1$ -переход) — вдоль оси симметрии. Единственное, да и то частичное подтверждение этого вывода, а именно, указание на перпендикулярность поляризаций полос поглощения, было получено при исследовании деполяризации флуоресценции спиртовых растворов некоторых бисцианиновых красителей при низких температурах <sup>(3)</sup>. Поэтому для выяснения поляризационных отношений полос поглощения мы решили воспользоваться ориентацией молекул бискрасителей в нематической фазе <sup>(4, 5)</sup>.

К сожалению, оказалось, что типичные катионоидные бисцианиновые красители плохо растворимы в обычных средах, образующих жидкие кристаллы, и при концентрациях, необходимых для измерения, их молекулы соединяются в димеры или более крупные агрегаты. Об этом свидетельствует появление дополнительных полос поглощения по сравнению с разбавленными молекулярными растворами.

Подходящие объекты для исследования мы нашли среди мероцианинов и бисмероцианинов. На рис. 1 представлены кривые поглощения поляризованного света раствором «материнского» мероцианина (I)



в *n*-метоксibenзилиден-*n'*-бутиланилине (МББА), находящемся в жидкокристаллическом состоянии при комнатной температуре, при параллельной и перпендикулярной ориентации нематической фазы по отношению к направлению поляризации света. Концентрация красителя  $3,8 \cdot 10^{-4}$  М. Раствор вводился в разборную кварцевую кювету толщиной 200 мкм, внутренние стенки которой были покрыты прозрачным проводящим слоем двуокиси олова и натерты в одном направлении при помощи ваты для создания ориентированного слоя жидкого кристалла. К электродам с целью улучшения однородности ориентации и уменьшения рассеяния света прикладывалось переменное напряжение около 200 в достаточно высокой частоты (5 кГц), не вызывающее электрогидродинамических эффектов.

Как видно из рис. 1, молекулы мероцианина (I) в значительной степени ( $\cos^2 \alpha = 0,57$ ) упорядочиваются<sup>(6)</sup> в жидком кристалле таким образом, что направление дипольного момента перехода ориентируется вдоль оптической оси кристалла.

Среди разнообразных бисмероцианинов наибольший интерес представляют те, у которых интенсивности обеих электронных полос поглощения имеют сравнимую величину. Этому требованию удовлетворяют производные бензо-[1,2-d : 4,3-d']-бистиазола. Из этих последних наиболее узкие

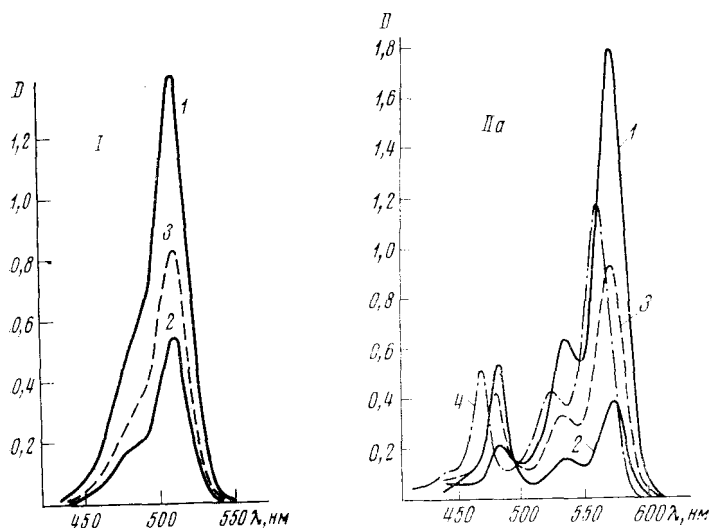
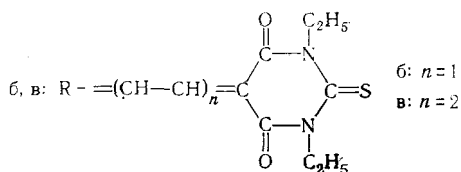
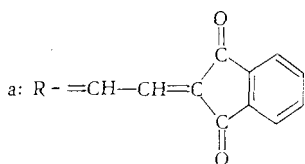
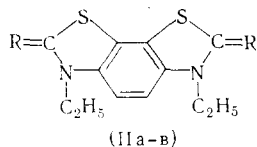


Рис. 1. Спектры поглощения раствора красителя I и IIa в МББА: 1 — для поляризации света  $\parallel$  оптической оси жидкого кристалла, 2 — для поляризации света  $\perp$  оптической оси, 3 — спектр поглощения того же раствора в изотропной фазе при  $50^\circ$ , 4 — спектр поглощения  $5,4 \cdot 10^{-6}$  M раствора красителя IIa в ацетоне

полосы поглощения характерны для бисмероцианинов с достаточно кислотными кетометиленовыми ядрами, как, например, IIa—в, у которых достигается наибольшая симметрия электронного облака в каждом из хромофоров<sup>(7)</sup>.



Кривые поглощения  $2,1 \cdot 10^{-5}$  M раствора красителя IIa в МББА, представленные на рис. 1, показывают четкое различие поляризационных отношений для двух электронных переходов. Длинноволновая полоса поглощения при 574 нм поляризована вдоль оси ориентации жидкого кристалла. Так как молекула красителя в наиболее вероятной конформации (рис. 2)

вытянута перпендикулярно оси симметрии, этой полосе, в согласии с теоретическими предпосылками, должен соответствовать  ${}^1B_1-{}^1A_1$ -переход. Тот же знак и почти та же величина дихроизма сохраняется у следующей полосы поглощения при 536 нм, что показывает, что эта полоса принадлежит тому же электронному переходу и связана с возбуждением полносимметричных колебаний в электронно-возбужденном состоянии (0—1-переход). Напротив, для полосы при 482 нм наблюдается отрицательный дихроизм. Эта полоса должна принадлежать новому электронному переходу, поляризованному под большим углом к первому. Теоретически ожидаемый полносимметричный  ${}^1A_1-{}^1A_1$ -переход соответствует этим наблюдениям.

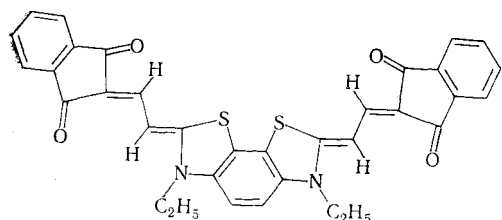


Рис. 2. Структурное изображение красителя IIa

Предполагая, что все молекулы красителя имеют симметричную конформацию (рис. 2) и прямые углы между поляризациями переходов, а также цилиндрическую симметрию распределения ориентаций молекул вокруг оси кристалла, можно, исходя из наблюдаемых оптических плотностей  $D$ , вычислить два параметра, характеризующие ориентацию молекул красителя (<sup>6</sup>):

$$\cos^2 \alpha = K_1 = \frac{D_{\parallel 574}}{2D_{\perp 574} + D_{\parallel 574}} = 0,69; \quad K_2 = \frac{D_{\parallel 482}}{2D_{\perp 482} + D_{\parallel 482}} = 0,17.$$

Первый из них определяет средний квадрат косинуса угла  $\alpha$  между длинной осью молекулы красителя и оптической осью нематического кристалла (без учета анизотропии локального поля (<sup>8</sup>)). Сумма этих параметров равна среднему квадрату косинуса угла между плоскостью красителя и осью кристалла  $\cos^2 \beta = 0,86$  (<sup>9</sup>).

Аналогичные результаты получены для бисмероцианинов (IIб, в).

Полученные результаты вполне согласуются с теоретическими (<sup>2</sup>) представлениями о спектрах красителей с двумя хромофорами. Кроме того, они показывают, что при благоприятных условиях исследование растворов красителей в жидких кристаллах позволяет получить подробную информацию об ориентирующем влиянии нематической фазы на внедрение в нее молекулы.

Институт органической химии  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
16 X 1974

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Киприанов, Усп. хим. т. 40, № 7, 1283 (1971). <sup>2</sup> А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Укр. хим. журн., т. 35, № 6, 608 (1969). <sup>3</sup> В. И. Пермогоров, Г. Г. Дядюша и др., ДАН, т. 188, № 5, 1098 (1969). <sup>4</sup> E. Sackmann, J. Am. Chem. Soc., v. 90, № 13, 3569 (1968). <sup>5</sup> В. Г. Румянцев, Л. М. Блинов, В. А. Кусель, Сб. докл. II Всесоюз. научн. конфер. по жидким кристаллам, Иваново, 1973, стр. 191; Кристаллография, т. 18, 1101 (1973). <sup>6</sup> E. W. Thulstrup, J. Michl, J. H. Eggers, J. Phys. Chem., v. 74, № 22, 3868, 3878 (1970). <sup>7</sup> L. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., v. 73, № 11, 5332 (1951). <sup>8</sup> A. Saure, W. Maier, Zs. Naturforsch., B. 16A, 816 (1961). <sup>9</sup> B. Norden, Chem. scripta, v. 1, № 4, 145 (1971).