



ХИМИЯ

УДК 543-412:546.171.6:544.127

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ И ЭТАНОЛА НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ФЕНИЛАЗОНАФТОЛОВ

М. З. Т. Аль-Саиди, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Спектрофотометрическим методом изучено влияние температуры, изотопного состава воды и этанола на таутомерное равновесие в растворах двух фенилазонафтолов, отличающихся сульфогруппой в бензольном кольце. Установлено, что увеличение структурированности воды при понижении температуры и замена H_2O на D_2O смещают азохинонгидразонное таутомерное равновесие в сторону более полярной гидразоформы. Разрушение структуры воды и уменьшение полярности среды при добавлении этанола, наоборот, приводит к росту концентрации азотаутомера. Показано, что сульфогруппа в бензольном кольце влияет не только на растворимость азосоединения, но и на разницу между максимумами спектров поглощения таутомеров, а также степень смещения таутомерного равновесия.

Ключевые слова: фенилазонафтолы, таутомерное равновесие, вода, температура, этанол.

Effect of Temperature, Isotopic Composition of Water and Ethanol on the Tautomeric Equilibrium of Sulphonated Phenylazonaphtholes

M. Z. T. Al-Saidi, S. N. Shtykov

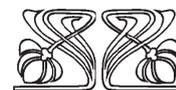
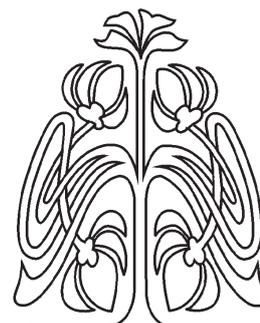
The effect of temperature, isotopic composition of water and ethanol on the tautomeric equilibrium of two phenylazonaphtholes that differ by sulphonic group in benzene ring was investigated spectrophotometrically. It was established that enhancement of water structure under decrease of temperature or change of common water to heavy one shifts the azoquinonhydrazone tautomeric equilibrium to more polar hydrazone tautomer. The destruction of water structure and decrease of solvent polarity at ethanol addition, on the contrary, increases the concentration of azotautomer. It was shown that the presence of sulphonic group in benzene ring influences not only on the solubility of azocompound but on the distance between λ_{max} of tautomer's absorbance as well as extent of tautomeric equilibrium shift.

Key words: phenylazonaphtholes, tautomeric equilibrium, water, temperature, ethanol.

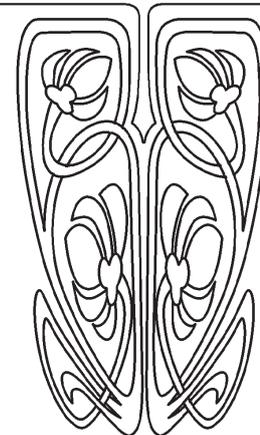
DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-5-9

Введение

Поиск путей направленного воздействия на таутомерное равновесие реагентов имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение, поскольку позволяет регулировать содержание в растворе комплексообразующей формы органического реагента и аналитический эффект в целом. Известно, что соотношение концентраций таутомерных форм в растворе зависит от строения молекулы, природы и положения в ней заместителей, концентрации самого вещества, а также таких внешних факторов, как рН и температура, однако основная роль принадлежит растворителю. Вклад в изменение таутомерного равновесия мо-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





гут вносить диэлектрическая проницаемость, полярность растворителя и другие факторы [1–3]. Ранее нами был синтезирован ряд производных 4-фенилазо-1-нафтола с различными заместителями в бензольном и нафталиновом кольцах и показано, что таутомерное равновесие в их растворах зависит от соотношения воды и этанола, а также присутствия мицелл неионных поверхностно-активных веществ [4–6]. В настоящей работе нами проанализировано влияние на таутомерию синтезированных сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола таких факторов, как температура, изотопный состав водного раствора, а также концентрация этанола. В качестве модельных соединений выбраны 4-(фенилазо)-1-нафтол-2-сульфокислота (ФАНС) и 4-(4-сульфофенилазо)-1-нафтол-2-сульфокислота (СФАНС), которые отличались сульфогруппой в бензольном кольце СФАНС.

Экспериментальная часть

Исходные 0.001 М растворы ФАНС и СФАНС готовили растворением точной навески в воде или в 50%-ном этаноле, рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед употреблением. Тонкослойные хроматограммы обоих азосоединений на пластинках

Сорбфил с прямой фазой имели одну зону. Спектры поглощения получали на спектрофотометре Shimadzu 1800 (Япония).

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры и изотопного состава воды

Известно, что вода образует пространственную сетку водородных связей, т.е. структурирована по объему [7]. При понижении температуры структурированность воды увеличивается, что может влиять на гидратацию, а следовательно, и на таутомерное равновесие растворенных веществ [2, 8, 9]. В связи с этим нами изучены изменения в спектрах поглощения обоих азосоединений при температурах 10, 20, 30 и 40°C (рис. 1, 2). Из рис. 1 и 2 видно, что с понижением температуры и ростом структурированности воды оптическая плотность ФАНС при $\lambda_{\text{макс}} = 495$ нм и СФАНС при $\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм, а следовательно, концентрации хинонгидразонных таутомеров в водном растворе возрастают. Одновременно понижается оптическая плотность при 388 нм и 402 нм для азотаутомеров ФАНС и СФАНС соответственно. Аналогичное влияние температуры отмечено в работе [2].

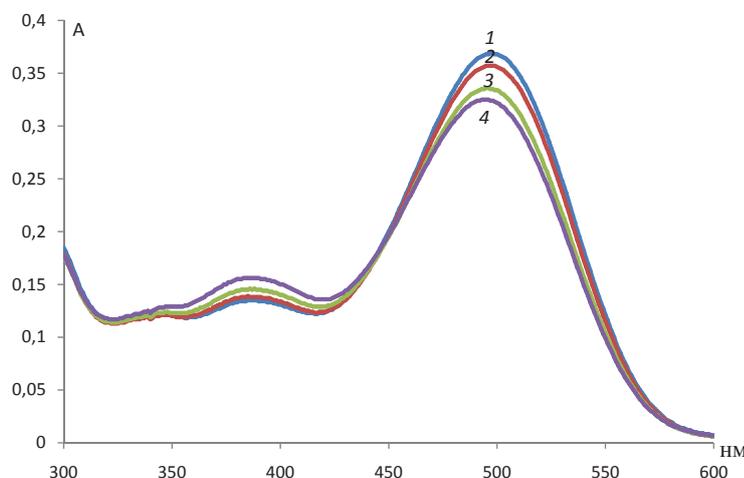


Рис. 1. Спектры поглощения БАНС в воде при разных температурах. $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 10°C; 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C

Дополнительным подтверждением обнаруженного нами влияния структуры воды на таутомерию данных азосоединений является практически одинаковая оптическая плотность хинонгидразонных таутомеров в обычной воде при 10°C и в дейтерированной воде при 20 и 40°C (рис. 3, 4), что вполне объяснимо, поскольку D₂O при той же температуре более структурирована, чем H₂O [7]. Таким образом, понижение температуры воды и замена обычной воды на тяжелую

приводят к смещению таутомерного равновесия в сторону более полярного хинонгидразонного таутомера. Из рис. 2 и 3 также видно, что СБАНС при низкой температуре в H₂O и при обычной температуре в D₂O находится практически только в виде хинонгидразонного таутомера. В то же время БАНС в обычной воде при любой температуре содержит небольшое количество и азотаутомера, и только в тяжелой воде азотаутомер практически исчезает (рис. 4).

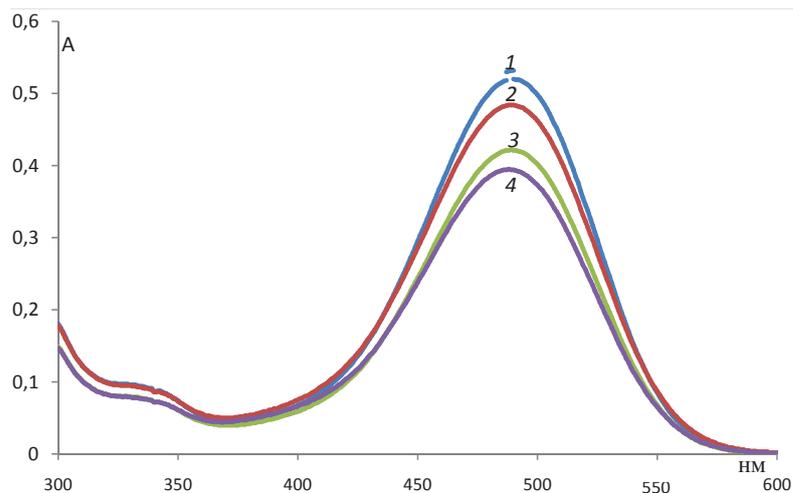


Рис. 2. Спектры поглощения СБАНС в воде при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 10°C; 2 – 20°C; 3 – 30°C; 4 – 40°C

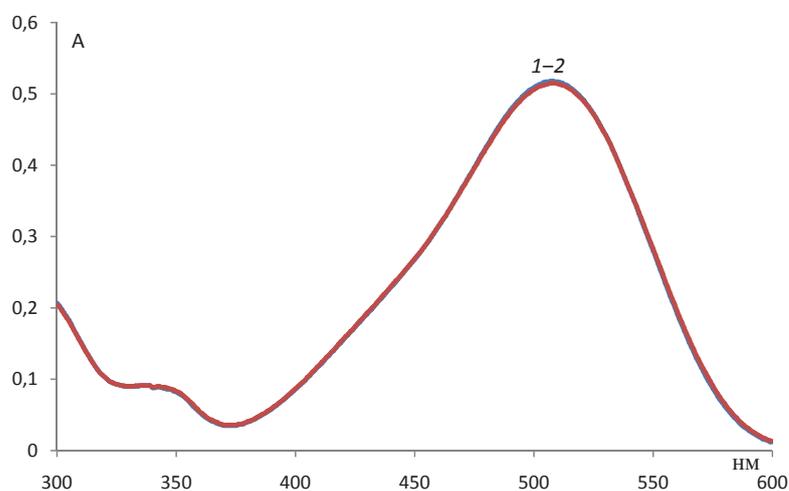


Рис. 3. Спектры поглощения СБАНС в D_2O при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 20°C; 2 – 40°C

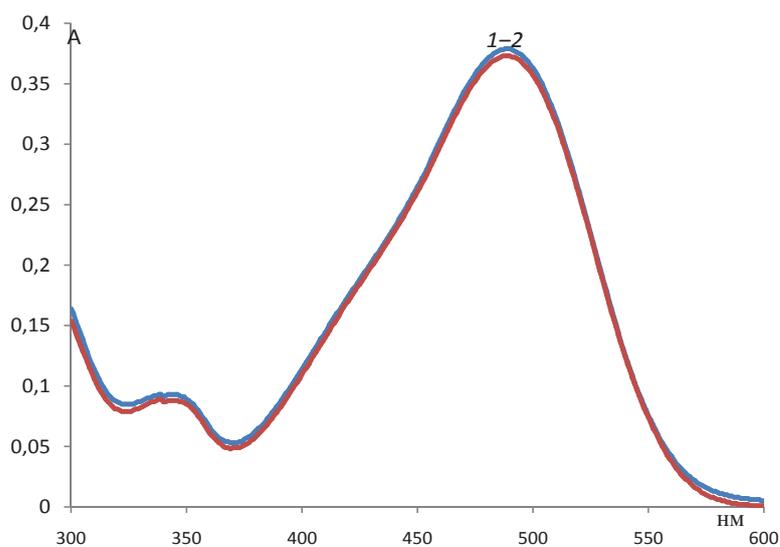


Рис. 4. Спектры поглощения БАНС в D_2O при разных температурах.
 $C_R = 2.5 \times 10^{-5}$ М: 1 – 20°C; 2 – 40°C



Влияние концентрации этанола

Спектры поглощения БАНС и СБАНС при различных соотношениях воды и этанола представлены на рис. 5 и 6. Видно, что для обоих реагентов увеличение концентрации этанола и уменьшение полярности среды приводит к постепенному смещению равновесия в сторону менее полярного азотаутомера. При увеличении концентрации этанола в растворе происходит несколько процессов: разруше-

ние структуры воды, которое завершается примерно при 40–50% этанола, уменьшение диэлектрической проницаемости и полярности среды, а также пересольватация реагента. Показано, что зависимость константы таутомерии от концентрации этанола линейна примерно до 50% этанола [4, 5, 9], что, вероятно, связано с последующим разрушением индивидуальной структуры воды и образованием растворителя смешанного состава.

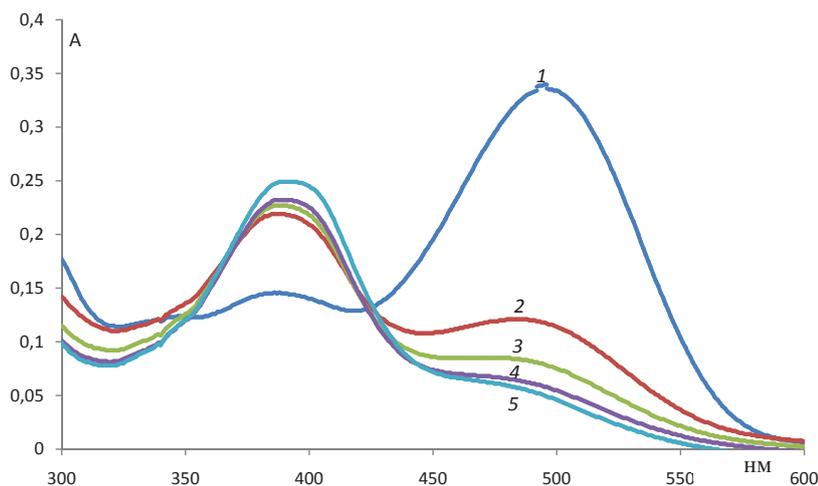


Рис. 5. Спектры поглощения БАНС при разных соотношениях этанола и воды $C_R = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M } C_{\text{эт}}$ (об.%): 1 – 0; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 95

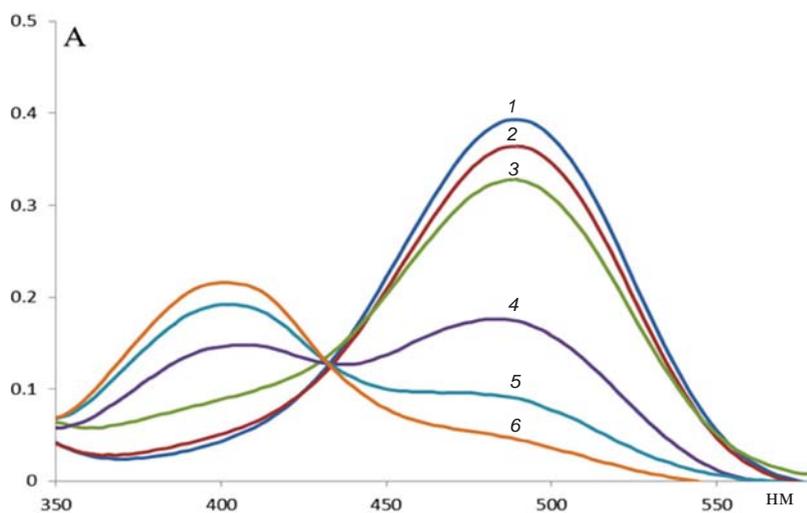


Рис. 6. Спектры поглощения СБАНС при разных соотношениях этанола и воды $C_R = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M } C_{\text{эт}}$ (об.%): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 60; 6 – 80

Из спектров поглощения (см. рис. 5 и 6) также следует, что в случае СБАНС при максимальной концентрации этанола почти весь реагент переходит в азоформу, что, возможно, связано с сольватацией реагента по сульфогруппам

как фенильного, так и нафтольного циклов. Следует отметить важную роль сульфогруппы, находящейся в *o*-положении к гидроксигруппе нафталинового цикла. Ранее, при сравнении влияния этанола на спектры и таутомерию



СБАНС и тропеолина 000, не содержащего такой сульфогруппы, показана её определяющая роль в реализации смещения таутомерного равновесия от хинонгидразонного таутомера в воде в сторону азотаутомера [4]. Этот факт, по нашему мнению, связан с возможностью образования водородной связи между гидроксид- и сульфогруппами, которая стабилизирует азотаутомер.

Список литературы

1. Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 2. С. 177–202.
2. Reeves R. L., Kaiser R. S. Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35, № 11. P. 3670–3675.
3. Ball P., Nicholls C. H. Azo-hydrazone tautomerism of hydroxylazo compounds – A review // Dyes Pigm. 1982. Vol. 3. P. 5–26.
4. Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритона X-100 // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1160.
5. Подкосов К. В., Окунев А. В., Штыков С. Н. Влияние мицелл неионных ПАВ на таутомерное равновесие в растворах 4-(4-сульфопенилазо)-2-карбоксо-1-нафтола // Органические реагенты в организованных средах : межвуз. сб. науч. статей. Саратов : Науч. кн., 2003. С. 128–135.
6. Аль-Сауди М. З. Т., Штыков С. Н. Синтез и спектроскопическое изучение некоторых фенилазо-нафтолов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 9–14.
7. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л. : Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
8. Штыков С. Н. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. 2009. № 7. С. 12–20.
9. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.

УДК 539.193/194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ, ПИРИДИНОВ, ПИРОНОВ И ТИОПИРОНОВ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов², А. Р. Гайсина³

¹Саратовский государственный технический университет, Энгельсский технологический институт (филиал)
E-mail: elkinmd@mail.ru

²Саратовский государственный университет
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

³Астраханский государственный университет
E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

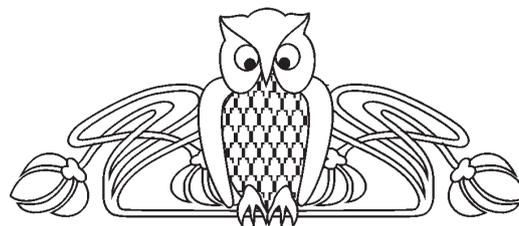
Методом теории функционала плотности DFT (B3LYP) осуществлены квантовохимические расчеты спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов, пиридинов, пиронов и тиопиринов. Обоснована возможность использования названного метода для предсказания колебательных спектров исследуемых рядов соединений.

Ключевые слова: монозамещенные бензолы, пиридины, 2- и 4-пироны, колебательные спектры, предсказание фундаментальных колебаний.

Modeling of Adiabatic Potential Parameters for Monosubstituted Benzenes, Pyridines, Pyrones and Thiopyrones

M. D. Elkin, A. N. Pankratov, A. R. Gaisina

By means of the Density Functional Theory DFT (B3LYP) method, quantum chemical computations of fundamental vibrations spectra of



monosubstituted benzenes, pyridines, pyrones and thiopyrones have been carried out. The possibility of the aforesaid method application for the studied series of compounds vibrational spectra prediction have been substantiated.

Key words: monosubstituted benzenes, pyridines, 2- and 4-pyrones, vibrational spectra, spectroscopic identification, prediction of fundamental vibrations.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-9-16

Основные физико-химические и медико-биологические свойства молекулярного объекта во многом определяются формой его адиабатического потенциала.

Первоначальным подходом к оценке параметров адиабатического потенциала являлось решение обратных задач теории молекулярных колебаний классической механики. Оно было