

УДК 543.4:54.412.2

СОСТОЯНИЕ 3-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2,6-ДИАМИНОПИРИДИНА В АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. ЭФФЕКТ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

К.С. Шаров, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Спектрофотометрически изучено равновесие аминоктоидной/иминогидразонной форм 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина (ТАДАП) в 15 растворителях со структурой, упорядоченной как за счет ассоциации через водородную связь, так и вследствие стерических эффектов взаимодействия свободных электронных пар. Рассчитаны мольные доли таутомерных форм ТАДАП и константы равновесия этих форм в различных растворителях. Показано, что для ассоциированных растворителей характерно включение молекул реагента в упорядоченную структуру жидкости, а также образование димеров в средах с низкими значениями диэлектрических проницаемостей.

Амино- и оксисодержащие гетероциклические азосоединения содержат сопряженные двойные связи, поэтому могут находиться в растворах в двух таутомерных формах: аминоктоидной (оксиктоидной) и иминогидразонной (хинонгидразонной). Таутомерию таких соединений изучали с помощью ИК-, КР-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{13}N) [1–4].

Предпринята попытка описать таутомерию ряда соединений строения $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$ (X – пиридил-, фенил-, тиазолил-радикалы, Y – 2-оксинафтил- и 2, 4-диоксифенил-радикалы) в рамках электронных эффектов заместителей [5], сочтя *a priori* собственный дипольный момент молекул реагента главным фактором в положении равновесия. Действительно, для ПАН-2 [3, 4], 5-Cl-ПАН-2 и 5-Br-ПАН-2, а также 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола [6, 7] положение таутомерного равновесия не зависит от особенностей среды, а объясняется, по-видимому, только распределением электронной плотности внутри молекул реагентов. Однако для 7-(2-тиазолилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоты и 4-(2-тиазолилазо)-резорцина [8], а также для 4-(2-тиазолилазо)пирокатехина [9] показано, что увеличение доли ацетона, этанола и диметилформамида в водно-органических смесях сдвигает равновесие в сторону азотидной формы реагентов.

Для ТАДАП определены длины волн максимумов поглощения и изобестических точек, вычислены молярные коэффициенты поглощения его растворов в воде [10]. Также показано, что в

водных средах ТАДАП не склонен к полимеризации [10].

В настоящей работе исследовано влияние растворителей на положение равновесия аминоктоидной/иминогидразонной форм ТАДАП с помощью молекулярной УФ-спектроскопии и спектроскопии в видимой области (спектрофотометрии).

Орто- и *пара*-изомеры ТАДАП II по линейным размерам практически не отличаются друг от друга (приближенный расчет по длинам связей и валентным углам показывает, что разница для радиусов сфер, описанных около молекул, составляет менее 0,01 нм при значении самих радиусов ~0,68 нм), но сильно отличаются от ТАДАП I (~0,80 нм), поэтому в дальнейшем мы не будем различать *орто*- и *пара*-формы, называя их просто ТАДАП II.

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали растворы синтезированного в кристаллическом виде ТАДАП (твердая фаза красно-кирпичного цвета) в различных растворителях (интервал концентраций составлял 1×10^{-6} – 1×10^{-4} М). Растворы готовили разбавлением исходного $1,026 \cdot 10^{-3}$ М раствора ТАДАП в ацетоне.

Растворители, использованные в работе, обладают сравнительно упорядоченной пространственной структурой либо за счет ассоциации путем образования водородных связей между молекулами растворителя, либо за счет частичного взаимодействия между несвязанными электронными парами атомов с высокой электроотрицательностью, принадлежащих различным молекулам [11].

Некоторые свойства растворителей представлены в табл. 1 работы [12].

Для установления характера зависимости положения равновесия двух форм ТАДАП от диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ) изучены спектры поглощения ТАДАП в водно-диоксановых и водно-глицериновых смесях с монотонно меняющейся диэлектрической проницаемостью.

Аппаратура. Электронные (в УФ-области) и электронно-колебательные (в видимой области) спектры поглощения ТАДАП получены на регистрирующем спектрофотометре "Shimadzu UV-2201" ($l = 1$ см) и обработаны математически.

Обсуждение результатов

Поведение ТАДАП в водно-диоксановых смесях. Поскольку 1,4-диоксан смешивается с водой в любых соотношениях, варьированием состава смеси можно получать среды с диэлектрической проницаемостью от 2,42 до 80,08. Для расчета ϵ в среде определенного состава необходимо воспользоваться понятием поляризуемости молекул вещества. Для каждой молекулы растворителя электрический дипольный момент, возникающий под влиянием несильного поля (\mathbf{p}), пропорционален величине напряженности эффективного поля, действующего на молекулу (\mathbf{E}') (к несильным относятся поля, напряженность которых меньше 10^{4-5} ед. заряда/см²):

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}', \quad (1)$$

где α [размерность l^3] – усредненная по всем направлениям поляризуемость молекул изотропной среды (такое допущение позволяет считать α числом, а не тензором второго ранга), \mathbf{p} [$e \cdot l$] и \mathbf{E}' [e/l^2] – векторные величины (все формулы для простоты приведены в гауссовой системе СГС). Формула Лорентц–Лоренца [13, 14] связывает микроскопическую и макроскопическую расчетные величины (поляризуемость (α) и диэлектрическую проницаемость (ϵ)):

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (2)$$

$$R = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \cdot \frac{N}{N} = \frac{4\pi}{3} \frac{M}{\rho} N \alpha, \quad (3)$$

где N – число молекул в единице объема. Полной поляризуемости моля вещества соответствует

молекулярная рефракция R (N_A – число Авогадро, $6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹, M – молярная масса, ρ – плотность).

Молекулярная рефракция смеси жидкостей может быть рассчитана по значениям рефракции компонентов, если жидкости обладают бесконечно большой взаимной растворимостью [15]:

$$A = \frac{\sum_k N_k A_k}{\sum_k N_k} = \sum_k \omega_k A_k, \quad (4)$$

где ω_k – мольная доля k -ого компонента. После расчета рефракции по формулам (2) и (3) в обратную сторону вычисляют диэлектрическую проницаемость смеси жидкостей, при этом в качестве M используют среднюю молярную массу:

$$M = \sum_i M_i \omega_i^{(n)},$$

где M_i – молярная масса i -ого компонента, $\omega_i^{(n)}$ – его мольная доля. В качестве ρ используют среднюю плотность:

$$\rho = \sum_i \rho_i \omega_i^{(v)},$$

где ρ_i – плотность i -ого компонента, $\omega_i^{(v)}$ – его объемная доля. Приведенный метод расчета ϵ , основанный на аддитивности рефракции компонентов, наиболее точен.

На основании формул (2)–(4) рассчитаны величины ϵ для водно-диоксановых смесей (плотность диоксана при 20°C составляет 1,0319 г/мл). Спектры поглощения $6,355 \times 10^{-5}$ М растворов ТАДАП в этих смесях представлены на рис. 1, а. На рис. 1, б приведена зависимость доли аминоазоидной формы ТАДАП I от ϵ . Мольная доля ТАДАП I рассчитана на основании величин оптической плотности в максимуме светопоглощения при $\lambda_0 = 477,5$ нм (индекс 0 указывает на длину волны в вакууме). Поскольку диоксан обладает минимальным значением ϵ в ряду растворителей, неограниченно смешивающихся с водой, было допущено, что в чистом диоксане доля ТАДАП I составляет 100%, поэтому рассматриваемая зависимость была аппроксимирована функцией вида

$$[\%] = 100 - a \left(e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)}{c}} - 1 \right), \quad (5)$$

где ϵ^* – граничная диэлектрическая проницаемость

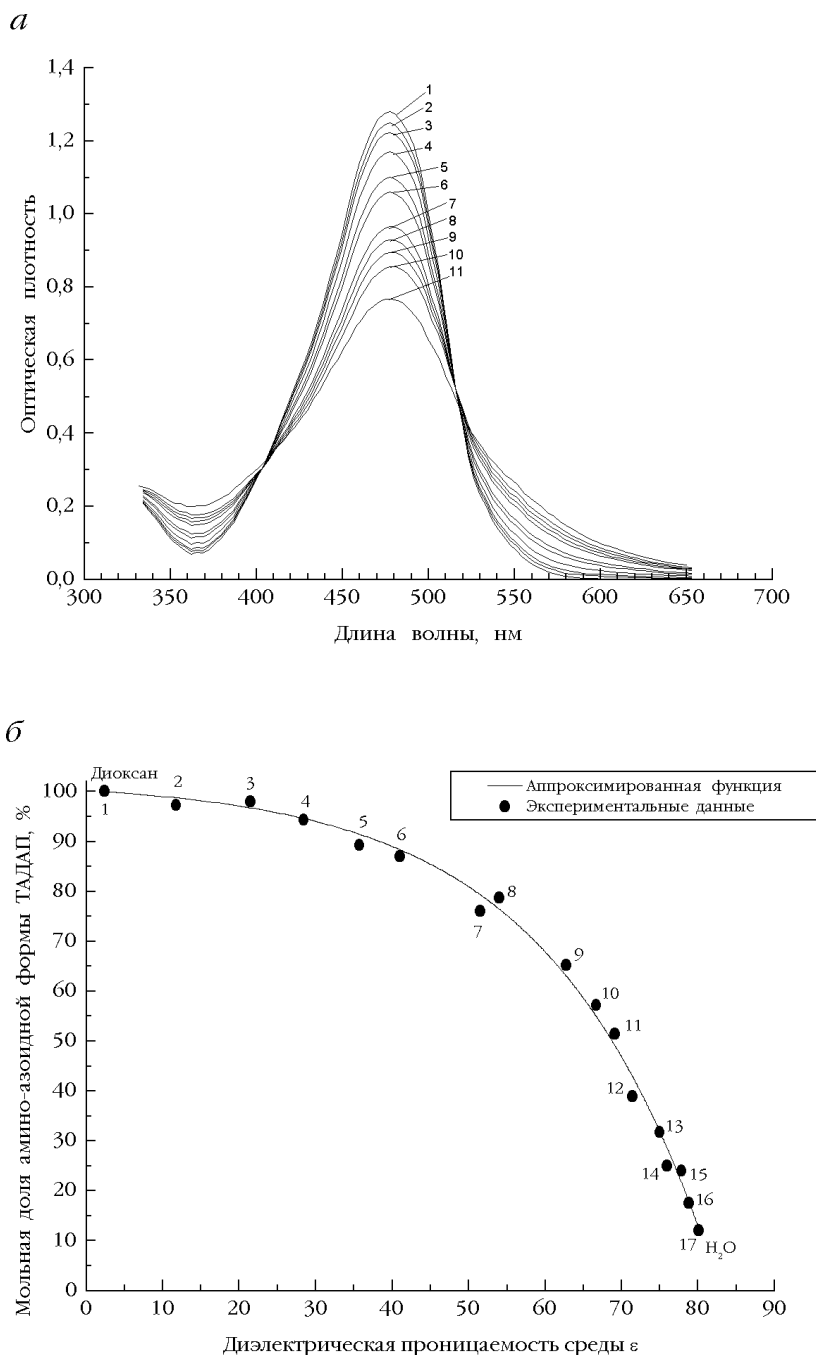


Рис. 1. Спектры поглощения $6,355 \cdot 10^{-5}$ М водно-диоксановых растворов ТАДАП (а) и зависимость мольной доли ТАДАП I от диэлектрической проницаемости среды ϵ (б); значения ϵ : а) 1 – 2,42; 2 – 28,43; 3 – 35,74; 4 – 54,04; 5 – 62,80; 6 – 71,52; 7 – 75,00; 8 – 75,98; 9 – 77,02; 10 – 78,83; 11 – 80,08; б) 1 – 2,42; 2 – 11,76; 3 – 21,52; 4 – 28,43; 5 – 35,74; 6 – 41,05; 7 – 51,61; 8 – 54,04; 9 – 62,80; 10 – 66,71; 11 – 69,17; 12 – 71,52; 13 – 75,00; 14 – 75,98; 15 – 77,85; 16 – 78,83; 17 – 80,08

(ϵ диоксана), равная 2,42, а a , b и c – эмпирические параметры (расчет произведен в программе Origin 6.5). Были получены следующие значения:

$$a = 2,05 \pm 0,09 \text{ мол. \%}; \quad b = 0,987 \pm 0,007;$$

$$c = 19,46 \pm 0,05.$$

Результаты вычислений *a posteriori* показывают, что даже если допущение о 100%-м содержании

ТАДАП I в диоксане в общем случае неверно, максимальное отклонение $\omega(\text{ТАДАП I})_{\text{диоксан}}$ не может превысить 0,2% при условии, что 100% содержание аминоазойдной формы возможно только в среде с $\epsilon = 0$ (такие среды существуют и допускают существование в себе продольных электромагнитных волн). При использовании $1,271 \cdot 10^{-6}$; $6,355 \cdot 10^{-6}$; $1,271 \cdot 10^{-5}$ и $3,176 \cdot 10^{-4}$ М растворов

ТАДАП отклонение величин a , b и c от указанных не превысило 0,1%.

Поведение ТАДАП в ассоциированных растворителях. На рис. 2, a приведены спектры поглощения $6,355 \cdot 10^{-5}$ М растворов ТАДАП в выбранных ассоциированных растворителях, а на рис. 2, b – зависимость мольной доли ТАДАП I от ϵ для данных растворителей. Функциональная аппроксимация оказалась аналогичной таковой для водно-диоксановых смесей; параметры следующие:

$$a = 2,324 \pm 0,005 \text{ мол.}\%; \quad b = 0,998 \pm 0,006; \\ c = 21 \pm 2.$$

Это говорит об одинаковом механизме взаимодействия на молекулярном уровне ТАДАП с пространственно упорядоченными растворителями. При использовании $1,271 \cdot 10^{-6}$; $6,355 \cdot 10^{-6}$; $1,271 \cdot 10^{-5}$ и $3,176 \cdot 10^{-4}$ М растворов ТАДАП отклонение величин a , b и c от указанных не превысило 1%.

Поведение ТАДАП в водно-глицериновых смесях. Для полного обоснования вывода о подобии механизма взаимодействия молекул ТАДАП с молекулами ассоциированных растворителей, т. е. подтверждения, что равновесие двух форм ТАДАП не зависит от особенностей строения молекул растворителя, необходимо рассмотреть другой тип упорядочивания, нежели в случае водно-диоксановых смесей (взаимодействие электронных пар), а именно ассоциацию за счет водородной связи, влияние которой на исследуемое равновесие может быть изучено на примере водно-глицериновых смесей (вода и глицерин также неограниченно растворимы друг в друге). На рис. 3, a представлены спектры поглощения $6,355 \cdot 10^{-5}$ М растворов ТАДАП в воде, глицерине и 11 водно-глицериновых смесях различного состава. Диэлектрическая проницаемость смесей рассчитана, как указано для водно-диоксановых смесей. Помимо этого показано, что в данном случае (раствор изотропен, и разница между значениями ϵ компонентов не превышает половины их среднего арифметического) можно также пользоваться упрощенным соотношением [16]:

$$\sqrt[3]{\epsilon} = \frac{\sum_k N_k \sqrt[3]{\epsilon_k}}{\sum_k N_k}, \quad (2)$$

где N_k – число молекул в единице объема. Согласно этому выражению, аддитивным оказывается кубический корень из ϵ ; разница в значениях диэлектри-

ческой проницаемости, полученных по формуле (6) и по формуле аддитивности рефракций, не превышает 0,3 %. На рис. 3, b изображена зависимость мольной доли аминокзоидной формы ТАДАП I от ϵ . График зависимости убедительно доказывает, что предположение о независимости положения равновесия двух форм ТАДАП от конкретной геометрии молекул растворителя оказалось верным, поскольку аппроксимация и в данном случае аналогична формуле (5), а эмпирические параметры следующие:

$$a = 2,11 \pm 0,04 \text{ мол.}\%; \quad b = 0,982 \pm 0,007; \\ c = 19,98 \pm 0,08.$$

При использовании растворов ТАДАП с концентрацией $1,271 \cdot 10^{-6}$; $6,355 \cdot 10^{-6}$; $1,271 \cdot 10^{-5}$ и $3,176 \cdot 10^{-4}$ М отклонение величин a , b и c от указанных не превысило 0,3%.

Полученные данные говорят о том, что в водных средах содержится 11–13 мол.% ТАДАП I. Таким образом, в экспериментах, где не требуется знать точного состава смеси таутомерных форм реагента, можно допустить, что в воде присутствует преимущественно иминогидразонная форма ТАДАП II.

Константа равновесия K выразится так:

$$K = \frac{[\text{ТАДАП I}]}{[\text{ТАДАП II}]} = \frac{100 + a - e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{c}}}{\frac{a}{e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{c}} - 1}} = \\ = \frac{B - e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{c}}}{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{c}} - 1}} = -1 + \frac{B - 1}{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)b}{c}} - 1}}. \quad (7)$$

Отсюда видно, что при больших ϵ константа K будет асимптотически стремиться к -1 , что противоречит здравому смыслу. В действительности здесь нет противоречия с реальностью. Дело в том, что приведенная функциональная аппроксимация (5) является кусочно-заданной в интервале значений ϵ от 0 до 80,08, где она удовлетворительно описывает поведение константы равновесия ТАДАП I–ТАДАП II, чего не наблюдается во всем интервале значений диэлектрической проницаемости. Это следует хотя бы из того, что функция (5) имеет нуль в некоторой точке $\epsilon^0 > \epsilon$ (H_2O), затем ее значения становятся отрицательными, а этого быть не может. В действительности при $\epsilon > 80$ требуется уже другая аппроксимация некоторой функцией, имеющей точку перегиба, после которой она станет выпуклой

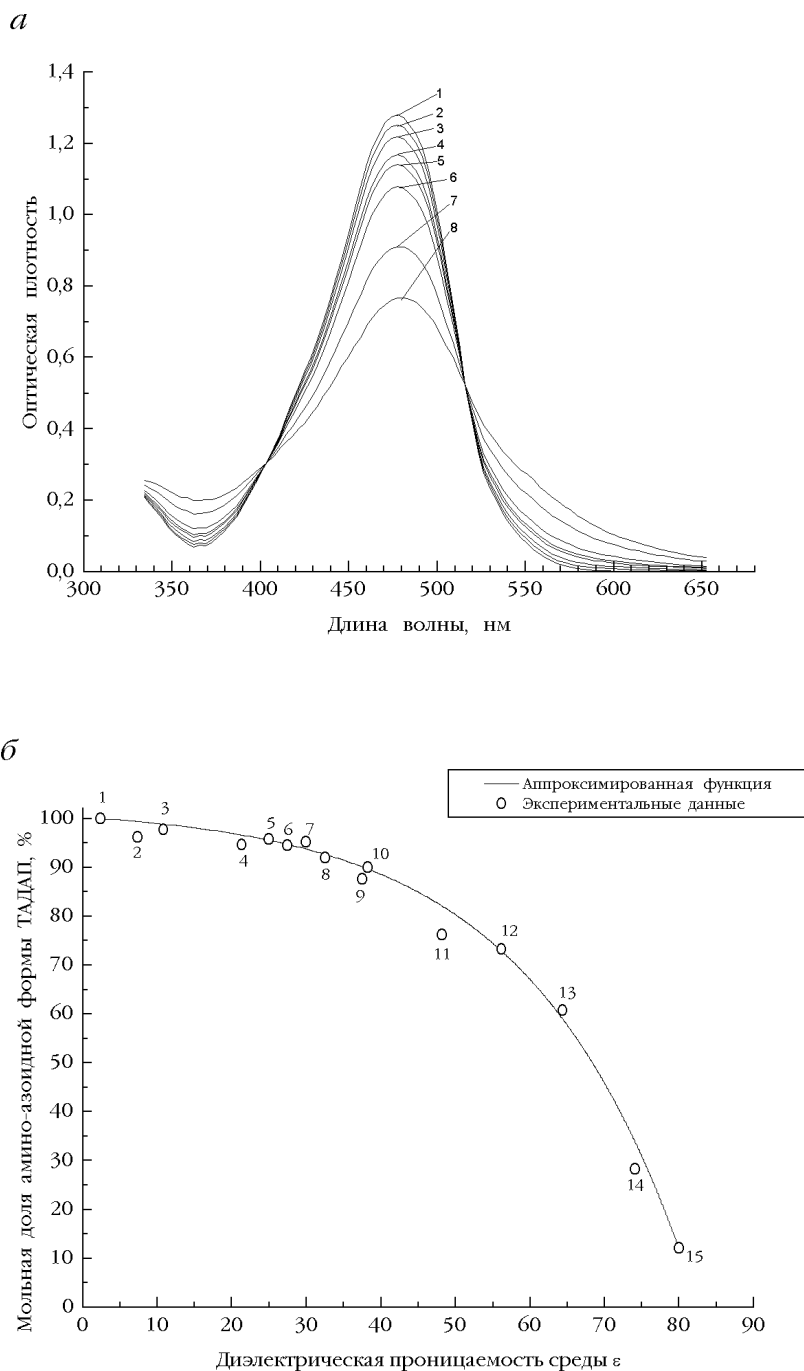


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ТАДАП в ассоциированных растворителях (а): 2,4-диоксане (1), ацетоне (2), ДМФА (3), ДМСО (4), глицерине (5), пропиленкарбонате (6), диоксолане (7), воде (8) и зависимость мольной доли ТАДАП I от диэлектрической проницаемости растворителя (б) (номер на рисунке соответствует порядковому номеру в таблице [12])

вниз, в отличие от зависимости (5), выпуклой вверх. При кусочном задании функций, описывающих положение равновесия форм ТАДАП, константа равновесия будет описываться формулой (7) только до $\epsilon \approx \epsilon(\text{H}_2\text{O})$, т.е. далеко от асимптоты, а при увеличении ϵ асимптотически приблизится к нулю согласно некоторой другой формуле.

Установленный экспоненциально-гиперболический характер зависимости K от ϵ может быть объяснен образованием водородных связей между молекулами ТАДАП и молекулами его окружения и включением первых в структуру жидкости. Упорядочение структуры за счет водородных связей проявляется тем сильнее, чем полярнее молекулы [11].

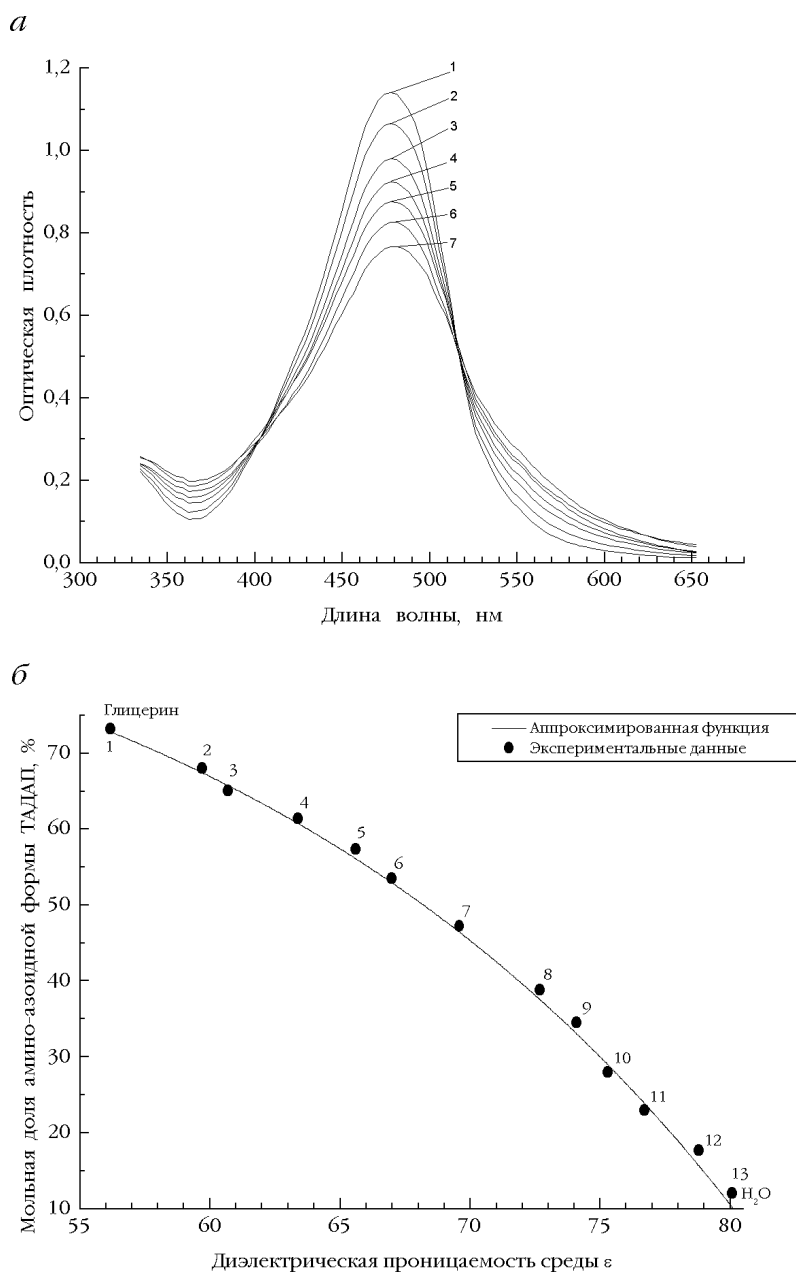


Рис. 3. Спектры поглощения $6,355 \cdot 10^{-5}$ М водно-глицериновых растворов ТАДАП (*а*) и зависимость мольной доли ТАДАП I от диэлектрической проницаемости среды ϵ (*б*); значения ϵ : *а*) 1 – 56,22; 2 – 63,88; 3 – 69,59; 4 – 72,74; 5 – 75,33; 6 – 76,67; 7 – 80,08; *б*) 1 – 56,22; 2 – 59,71; 3 – 60,68; 4 – 63,40; 5 – 65,59; 6 – 67,04; 7 – 69,62; 8 – 72,73; 9 – 74,08; 10 – 75,33; 11 – 76,70; 12 – 78,78; 13 – 80,08

При этом форма ТАДАП II оказывается значительно более предпочтительной перед ТАДАП I по легкости встраивания в структуру, образованную водородными связями. Действительно, одинарная связь между атомами азота гидразогруппы в ТАДАП II приводит к возможности свободного вращения тиазольной части вокруг нее и, следовательно, наличия бесконечного множества конформеров ТАДАП II, в то время как двойная связь N=N диктует единственно возможное

плоское строение молекулы ТАДАП I, которая состоит из двух треугольников с центрами, приходящими на атомы азота азогруппы. Более того, в ТАДАП II ближайший к тиазольной части молекулы атом азота азогруппы имеет тетраэдрическую конфигурацию (схема 1), что еще более упрощает взаимодействие его свободной электронной пары с атомом водорода в молекуле растворителя, либо атома водорода у этого атома азота с несвязанной парой донор-

Схема 1

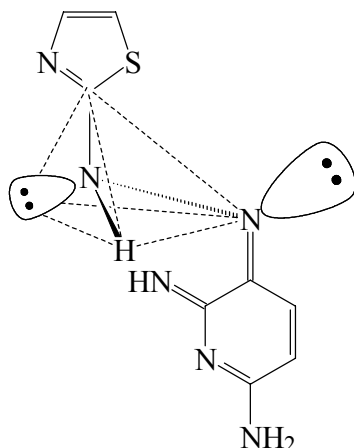
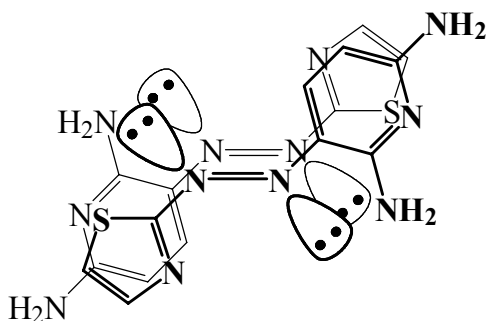


Схема 2



ного атома в молекуле растворителя (пунктирными линиями показаны ребра тетраэдра).

Все изложенное должно было привести к тому,

что доля азоформы ТАДАП $\omega[\%] = ae^{-c \frac{-(\epsilon-\epsilon^*)^b}{c}}$ I аппроксимировалась бы функцией вида, экспоненциально приближающейся к нулю с ростом ϵ , чего не наблюдается в действительности – функция (5) экспоненциально приближается к 100 мол.% с уменьшением ϵ . Эта особенность убывания $\omega(\epsilon)$ может быть объяснена только наличием дополнительного, не попавшего в рассмотрение фактора, стабилизирующего форму ТАДАП I – димеризации молекул аминазоидной формы не из-за наличия водородных связей между двумя молекулами реагента, а из-за взаи-

модействия π -электронных сопряженных систем обеих молекул. При таком сопряжении выгодно копланарное расположение плоских молекул *транс*-ТАДАП I (схема 2), при котором система имеет центр инверсии, лежащий на прямой, соединяющей середины связей N=N (*цис*-ТАДАП I не может существовать по причине стерических препятствий). Такой вид димеризации известен для многих сопряженных ароматических систем, например, трифениламина, бифенила, фенилнафталина и других [17], поэтому он вполне может реализовываться для ТАДАП. Широкое пиридиновое ароматическое кольцо оказывается в таком димере сопряженным с более узким тиазольным, что приводит к наиболее полному перекрыванию электронных облаков и повышенной устойчивости димера. Такой характер зависимости $\omega(\epsilon)$, как (5), полностью объясняется существованием димеров при малых ϵ и может являться косвенным доказательством димеризации ТАДАП I. С ростом ϵ и усилением структурирующего действия водородной связи димеры постепенно разрушаются, поскольку энергия водородной связи выше, чем взаимодействия π -сопряженных орбиталей, и мономеры ТАДАП в виде ТАДАП II включаются в структуру растворителя.

Таким образом, в работе выяснен вид зависимости константы равновесия таутомерных форм ТАДАП от диэлектрической проницаемости ассоциированных растворителей; в различных растворителях и водно-органических смесях рассчитаны мольные доли ТАДАП I и ТАДАП II. Показано, что молекулы ТАДАП встраиваются в структуру жидкости преимущественно в виде ТАДАП II за счет образования водородных связей с молекулами растворителя.

Высказано обоснованное предположение, что при низких значениях ϵ молекулы ТАДАП димеризуются в форме ТАДАП I. Поскольку ТАДАП представляет собой тридентатный лиганд в реакциях комплексообразования с ионами ряда металлов, в частности, металлов платиновой группы, по атомам азота тиазольного кольца, аминогруппы и одному из атомов азота азогруппы (гидразогруппы), выясненный характер зависимости положения

равновесия таутомерных форм ТАДАП может являться ключевым моментом в понимании механиз-

ма комплексообразования этих элементов с ТАДАП I и ТАДАП II.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-33171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustroph H.* // *Z. Anal. Chem.* 1987. **27**. № 8. S. 281.
2. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
3. *Федоров Л. А.* // *ЖАХ.* 1984. **39**. № 1. С. 5.
4. *Федоров Л. А., Гребенников Н. И., Акимова Т. Г. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. Химия.* 1983. **4**. С. 927.
5. *Райхштат М. М., Жогина В. В., Саввин С. Б.* // *ЖАХ.* 1987. **42**. № 7. С. 1190.
6. *Федоров Л. А., Жуков М. С., Иванов В. М.* // *ЖАХ.* 1985. **40**. № 2. С. 215.
7. *Федоров Л. А., Жуков М. С., Ермаков А. Н.* // *ЖАХ.* 1984. **39**. № 9. С. 1568.
8. *Рудометкина Т. Ф., Иванов В. М.* // *ЖАХ.* 1982. **37**. № 8. С. 1406.
9. *Вилкова О. М., Гень Л. И., Иванов В. М.* // *ЖАХ.* 1980. **35**. № 1. С. 5.
10. *Бусев А. И., Иванов В. М., эль Дбик Усама Халед.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1968. № 5. С. 66.
11. *Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. и др.* *Физическая химия.* Т. 1. М., 1995.
12. *Шаров К. С., Иванов В. М.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2003. **44**. С. 397.
13. *Lorentz H. A.* // *Wiedem. Ann.* 1880. **9**. S. 641.
14. *Lorenz L.* // *Wiedem. Ann.* 1881. **11**. S. 70.
15. *Борн М., Вольф Э.* *Оптика.* М., 1973.
16. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* *Теоретическая физика.* Т. 8. *Электродинамика сплошных сред.* М., 1982.
17. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* *Начала органической химии.* Т. 2. М., 1974.

Поступила в редакцию 23.10.03

STATES OF 3-(2-THIAZOLYLAZO)-2,6-DIAMINOPYRIDINE IN SOLVENTS WITH ASSOCIATED STRUCTURE. THE HYDROGEN BOND EFFECT

C.S. Sharov, V. M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

Aminoazoidic / iminohydrazonic forms of 3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP) equilibrium is investigated in 15 solvents with the structure ordered either by hydrogen bond association or by free electron pairs interaction effects. TADAP tautomeric forms molar concentrations are calculated in different solvents as well as the forms equilibrium constants. The reagent molecules involving into the ordered liquid structure is found to be in associated solvents, the dimers formation being assumed to be formed in low dielectric permeability environments.