

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>



УДК [544.15+544.431.2]:544.174

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола:
Теоретическое и спектральное исследование**

А.А. Федорова, О.В. Лефедова, С.А. Шлыков

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
153000 Россия

Автор для переписки, e-mail: shlykov@isuct.ru

Аннотация

Цели. 2-Гидроксинитроазобензолы – реагенты синтеза гетероароматических соединений, в молекулах которых аннелированы бензольный и азольный циклы, широко используются при производстве химических продуктов для различных областей промышленности. В частности, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол используется в качестве эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена. Перспективным методом его получения является жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ). Целью нашей работы стало установление структуры 2НАБ в растворах различного состава.

Методы. Теоретические расчеты проводились в рамках теории функционала плотности при температуре 298.15 К для газовой фазы на уровнях B3LYP/6-311++G(d, p) и M06-2X/6-311++G(d, p), для гексана, 2-пропанола, толуола на уровне B3LYP/6-311++G(d, p) с использованием континуальной модели сольватации. Экспериментальное изучение предполагаемого изомерного строения 2НАБ в различных растворителях, в том числе с добавками гидроксида натрия (NaOH) и уксусной кислоты (CH₃COOH), проведено с помощью инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии.

Результаты. Определена наиболее вероятная структура изомеров 2НАБ для газовой фазы и ряда растворителей. Получены экспериментальные и теоретические ИК-, УФ-спектры исследуемых веществ. Рассчитаны термодинамические характеристики реакции внутримолекулярного переноса протона от –ОН к –N=N– группе в газовой фазе.

Выводы. Сравнение экспериментальных и расчетных результатов позволило сделать заключение, что наиболее вероятным для газовой фазы следует считать цис-изомер, а для изученных растворов транс-изомер 2НАБ с водородными связями, образующимися между водородом гидроксигруппы и β -атомом азота азогруппы. В изученных индивидуальных и бинарных растворителях прототропное равновесие смещено в сторону азоформы красителя, а внутримолекулярный перенос протона возможен только в водных растворах диэтиламина и диметилформамила с добавками NaOH.

Ключевые слова: 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, внутримолекулярный перенос протона, водородная связь, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, квантово-химические расчеты

Для цитирования: Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А. Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Теоретическое и спектральное исследование. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):315–327. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>

RESEARCH ARTICLE

Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study

Anastasiya A. Fedorova, Olga V. Lefedova, Sergey A. Shlykov✉

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: lnw94@yandex.ru

Abstract

Objectives. 2-Hydroxy-nitroazobenzenes comprise reagents for the synthesis of heteroaromatic compounds, in the molecules of which the benzene and azole cycles are annulated. These reagents are widely used in the production of chemical products for various industries. In particular, 2-2'-hydroxy-5'-methylphenylbenzotriazole is used as an effective photo stabilizer for polystyrene and polyethylene. A promising method for its preparation is the liquid-phase catalytic hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene (2NAB). The aim of the present study was to establish the structure of 2NAB in solutions of different composition.

Methods. Theoretical calculations were carried out within the framework of the density functional theory at a temperature of 298.15 K for the gas phase at B3LYP/6-311++G(d, p) and M06-2X/6-311++G(d, p) levels; for hexane, 2-propanol, toluene at B3LYP/6-311++G(d, p) level using the conductor-like polarizable continuum model. An experimental study to determine the probable isomeric structure of 2NAB in various solvents, including sodium hydroxide (NaOH) and acetic acid (CH₃COOH) additives, was carried out using infrared (IR) and ultraviolet (UV) spectroscopy.

Results. The most probable structure of 2NAB isomers for the gas phase and a number of solvents was determined. Experimental and theoretical IR and UV spectra were obtained. The thermodynamic characteristics of the reaction of intramolecular proton transfer from –OH to –N=N– group in the gas phase were calculated.

Conclusions. A comparison of the experimental and calculated results supports the conclusion that the cis-isomer should be considered most probable for the gas phase. For the studied solutions, a trans-isomer of 2NAB with hydrogen bonds formed between the hydroxyl group hydrogen and the β -nitrogen atom of the azo group of dye molecule should be considered as the most likely structure. In the studied individual and binary solvents, prototropic equilibrium is shifted towards the azo form of the dye, while intramolecular proton transfer is possible only in aqueous diethylamine and dimethylformamide solutions with additions of NaOH.

Keywords: 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, intramolecular proton transfer, hydrogen bond, IR spectroscopy, UV spectroscopy, quantum chemical calculations

For citation: Fedorova A.A., Lefedova O.V., Shlykov S.A. Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):315–327 (Russ., Eng). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327>

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день замещенные нитробензолы являются одними из наиболее востребованных соединений многоцелевого назначения. Среди данного класса веществ 2-гидроксиинитроазобензолы занимают особое положение, так как являются исходными продуктами синтеза гетероароматических соединений, в молекуле которых аннелированы бензольный и азольный циклы. Замещенные 2*H*-бензотриазолы используются как эффективные абсорберы ультрафиолетового (УФ) света, светостабилизаторы полимеров, аналитические реагенты на ряд катионов, применяются в качестве добавок для увеличения светостойкости красителей, пигментов и эмалей, для получения комплексных соединений с металлами и в других областях [1–8].

Основным методом препаративного получения замещенных бензотриазолов остается химическое восстановление соответствующих 2-гидроксиинитроазобензолов цинком или гидразингидратом в щелочной водно-спиртовой среде, дитионитом в водно-щелочных растворах [9, 10].

Перспективным методом получения 2*H*-бензотриазолов следует считать метод жидкофазной гидрогенизации соответствующих 2-гидроксиинитроазобензолов.

Последние имеют в своем составе нитро- и азогруппы, активно взаимодействующие с водородом в условиях гидрогенизации и образующие триазольный цикл (Схема 1).

Селективность восстановительной циклизации в условиях гидрогенизации во многом определяется строением исходного соединения [11, 12]. В связи с этим возникает необходимость иметь наиболее полную информацию об электронном и пространственном строении 2-гидроксиинитроазобензолов как определяющих все многообразие химических превращений.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ), являющийся исходным соединением синтеза эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена – 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазола (БТ, Тинувин Р), не обладающего канцерогенными свойствами. Поэтому пленки, стабилизированные БТ, могут быть, дополнительно к другим областям применения, использованы для упаковки пищевых продуктов.

Известно, что азокрасители могут существовать в различных таутомерных формах. Для молекулы 2НАБ ввиду наличия протонодонорной гидроксогруппы и ее близкого пространственного

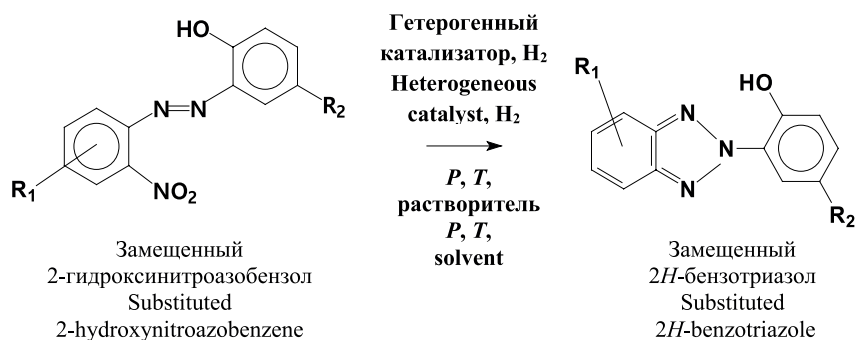


Схема 1. Метод получения замещенных 2H-бензотриазолов.
Scheme 1. Method for the preparation of substituted 2H-benzotriazoles.

расположения к азогруппе также следует предположить возможность внутримолекулярного переноса протона, то есть прототропного равновесия (Схема 2).

Поэтому при рассмотрении строения 2НАБ необходимо учесть возможность образования и присутствия в реакционной смеси хиноидных структур, а также рассчитать термодинамические характеристики возможного процесса внутримолекулярного переноса протона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчеты проводились с помощью пакета программ Gaussian03 (Gaussian Inc., США) [13] в рамках теории функционала плотности (density functional theory) для газовой фазы и температуры 298.15 К. Основным используемым функционалом

служил обменно-корреляционный 3-х параметрический функционал плотности Бекке–Ли–Янга–Парра (B3LYP), в качестве базисного набора выбран 6-311++G(d, p)¹, хорошо зарекомендовавший себя в расчетах органических соединений сложной структуры. Ряд расчетов проведен с использованием функционала M06-2X² (high-nonlocality functional with double the amount of nonlocal exchange (2X)) и континуальной модели сольватации (conductor-like polarizable continuum model, cpcm). Для визуализации результатов расчетов и подготовки начальных приближений для последующей оптимизации геометрии использовалась программа ChemCraft³ (Россия).

С целью поиска вероятных конформеров для молекулы 2НАБ нами проведено сканирование угла C–C–N=N вращения нитробензольного кольца относительно связи –C–N= в молекуле 2НАБ с шагом 10° на уровне B3LYP/6-311++G(d, p).

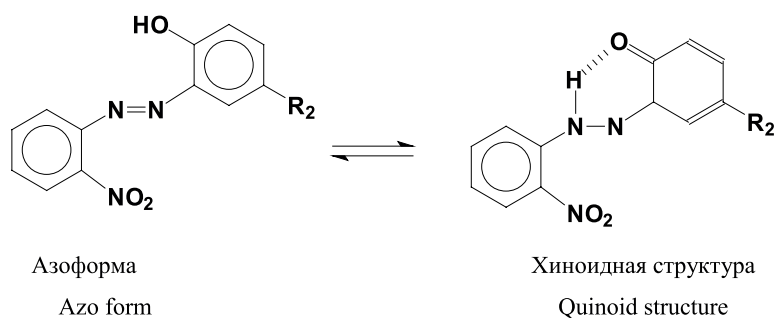


Схема 2. Таутометрия для молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола.
Scheme 2. Eautomerism for the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule.

¹ 6-311++G(d, p) – трижды валентно-расщепленный базис с диффузными функциями на тяжелых атомах и атомах водорода и добавлением поляризационных функций d-типа на каждый атом от Li до Ca и поляризационных функций p-типа на каждый легкий атом (H, He). / 6-311++G(d, p) is a triple valence-split basis with diffuse functions on heavy atoms and hydrogen atoms and with the addition of d-type polarization functions for each atom from Li to Ca and p-type polarization functions for each light atom (H, He).

² Функционал M06-2X – гибридный мета-функционал, включающий 54% обмена Хартри–Фока, является одним из наиболее точных эмпирических функционалов для работы на несогласованной электронной плотности. / The M06-2X functional, a hybrid meta-functional including 54% of the Hartree–Fock exchange, is one of the most accurate empirical functionals for working on mismatched electron density.

³ Zhurko G.A. Chemcraft – graphical program for visualization of quantum chemistry computations. Ivanovo, Russia, 2005. Version 1.8, build 654. <https://www.chemcraftprog.com>. Дата обращения 08.08.2023. / Accessed August 08, 2023.

Примеры результатов сканирования представлены на рис. 1. Далее для установленных конфигураций конформеров с различным взаимным положением $-\text{NO}_2$ и $-\text{OH}$ групп (*цис*- и *транс*-) проведено сканирование углов вращения функциональных групп относительно бензольных колец с шагом 10° . Новых конформеров не обнаружено.

После этого проводилась полная оптимизация структур, отвечающих конфигурациям с наименьшими энергиями, рассчитывались частоты колебаний связей и моделировались инфракрасные (ИК) и УФ спектры. Для расчета энергии внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) были оптимизированы структуры изомеров, не образующих водородных связей вследствие поворота $-\text{OH}$ группы на 180° относительно связи $-\text{N}=\text{N}-$. Для определения величин энергетических барьеров и термодинамических характеристик процесса переноса протона от $-\text{OH}$ группы к α - или β -атомам азота азогруппы определяли геометрию хиноидных форм для всех полученных конформеров 2НАБ. Структуру переходных состояний устанавливали методами квадратичного синхронного транзита (quadratic synchronous transit – QST2 и QST3) и подтверждали с помощью процедуры по координатного спуска (internal reaction coordinate). Верификацию найденных структур переходных состояний осуществляли по установлению первой мнимой колебательной частоты, соответствующей переходу атома водорода от гидроксигруппы к азогруппе.

Экспериментальный ИК-спектр молекул 2НАБ получали на таблетках бромида калия (KBr) на спектрофотометре Avatar 360 ESP (Nicolet Instrument Corporation, США). Запись спектра осуществлялась

с использованием встроенной программы и автоматическим фиксированием пиков в области частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Подготовка контрольного образца и последовательность проведения анализа отвечала стандартной методике.

УФ-спектральные исследования проводили на спектрофотометре Leki SS2110 UV (Mediora OÜ, Финляндия) в диапазоне изменения длин волн $220\text{--}450\text{ нм}$. В качестве растворителя при приготовлении раствора 2НАБ использовали гексан, не проявляющий специфической сольватации, и растворители, применяемые в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Измерения проводили относительно чистого растворителя при толщине поглощающего слоя в 1 см с использованием кварцевых кювет. Значения длин волн, соответствующих максимумам поглощения, находили математической обработкой полученных спектральных кривых с использованием сопутствующего программного обеспечения. Подготовка контрольных растворов и последовательность проведения анализа отвечала стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрия и термодинамические расчеты

Сканирование углов вращения функциональных групп относительно бензольных колец в молекулах 2НАБ показало, что молекула 2НАБ может находиться в состоянии *цис-транс*-изомерии с высокой вероятностью наличия ВМВС с α - или β -атомом азота азогруппы и атомом водорода гидроксигруппы, находящимися в *орто*-положении относительно друг друга.

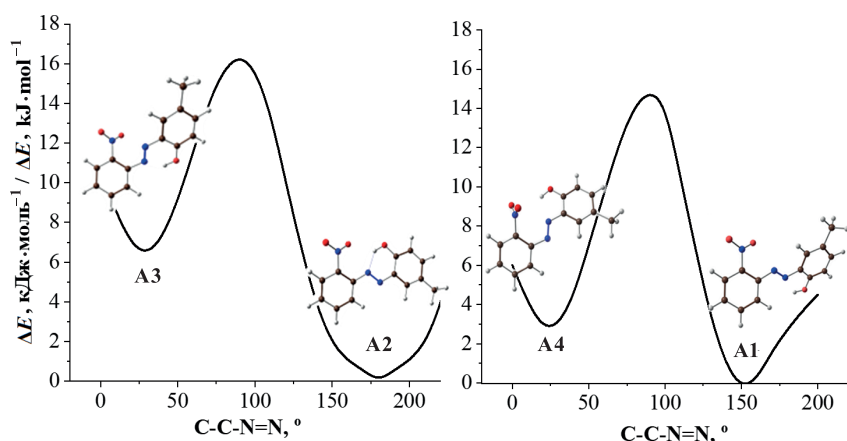


Рис. 1. Профили поверхности потенциальной энергии, полученные при сканировании угла $-\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ вращения нитробензольного кольца относительно связи $-\text{C}-\text{N}=\text{N}$ в молекуле 2НАБ с шагом 10° на уровне B3LYP/6-311++G(d, p). Относительные энергии конформеров приведены в табл. 1.

Fig. 1. Potential energy surface profiles obtained by scanning the rotation angle $-\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-$ of the nitrobenzene ring about the $-\text{C}-\text{N}=\text{N}$ bond in the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene (2NAB) molecule with a step of 10° at B3LYP/6-311++G(d, p) level. Relative energies of conformers are given in Table 1.

Результаты квантово-химических расчетов для возможных пространственных структур изомеров 2НАБ с образованием водородной связи и без водородной связи, для переходных состояний, отвечающих переносу протона от гидроксигруппы к α - или β -атому азота азогруппы, и хиноидных структур приведены в табл. 1–3 и на рис. 1 и 2.

Расчеты показывают значительную разницу в энергиях основного состояния для различных изомеров, достигающую величины 15.33 кДж/моль в расчетах с использованием В3LYP и 12.3 кДж/моль с использованием M06-2X. Это свидетельствует о высокой вероятности существования в газовой фазе *цис*-изомера **A2**, а также небольшой вероятно-

сти присутствия структуры **A3**. Однако в растворителях, использующихся в процессах жидкофазной каталитической гидрогенизации нитросоединений, ввиду наличия сольватационных взаимодействий и определенного структурирования среды, возможно ожидать перераспределения доли конформаций **A2** и **A3** в реакционной смеси.

Из данных табл. 1 можно заключить, что наличие ВМВС с β -атомом азота азогруппы, по сравнению с α -атомом, как для *цис*-, так и *транс*-изомера понижает энергию основного состояния в большей степени. В обоих случаях образование ВМВС способствует стабилизации молекулы и росту ее компланарности. Расчет ΔG_{298}° реакции

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии ΔE возможных структур 2НАБ, барьеры E_a , энтальпии ΔH_{298}° , энергии Гиббса ΔG_{298}° (кДж/моль) внутримолекулярного переноса протона из –ОН–группы в –N=N– и мнимые частоты ν_i (см⁻¹) для переходного состояния (TS).

Table 1. Calculated relative energies ΔE of possible structures of 2NAB, barriers E_a , enthalpies ΔH_{298}° , Gibbs free energies ΔG_{298}° (kJ/mol) of intramolecular proton transfer from –OH to –N=N– group, and imaginary frequencies ν_i (cm⁻¹) for transition states (TS).

Изомер/ состояние ^a Isomer/state ^a	ВМВС ^a IMHB ^a	В3LYP/6-311++G (d, p)					M06-2X/6-311++G (d, p)					
		ΔE^b	E_a	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ν_i	ΔE^c	E_a	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ν_i	
<i>Trans</i>	A1	α	16.2	71.7	42.2	44.05	1596	12.3	93.4	69.6	71.0	1443
	A'1	–	39.3					32.7				
	TS1	α	87.9					105.7				
	B1	α	58.8					82.3				
<i>Cis</i>	A2	β	3.5	15.8	–3.94	–2.54	1515	0.00	25.4	9.95	10.0	1421
	A'2	–	51.1					46.6				
	TS2	β	19.3					25.4				
	B2	β	0.00					10.2				
<i>Trans</i>	A3	β	10.5	15.2	6.60	7.49	1454	8.6	4.6	19.3	20.2	1335
	A'3	–	54.9					48.0				
	TS3	β	25.8					13.3				
	B3	β	17.2					28.0				
<i>Cis</i>	A4	α	18.8	79.3	48.2	50.6	1600	11.0	101	76.3	74.8	1478
	A'4	–	47.5					40.9				
	TS4	α	98.1					111.8				
	B4	α	67.6					87.2				

Примечание: ^aВМВС – внутримолекулярная водородная связь; **A** – азоформа 2НАБ с ВМВС; **A'** – азоформа без ВМВС; **TS** – переходное состояние для реакции внутримолекулярного переноса протона; **B** – хиноидные структуры образующиеся в реакции внутримолекулярного переноса протона, номера **1, 2, 3, 4** соответствуют изомерам с различным положением –ОН и –NO₂ групп относительно –N=N– связи или без водородной связи с различными N–атомами (α или β) в азогруппе.

^b ΔE – энергии структур относительно **B2**.

^c ΔE – энергии структур относительно **A2**.

Note: ^aIMHB – intramolecular hydrogen bond; **A** – azo form with IMHB; **A'** – azo form without IMHB; **TS** – transition state for the reaction of intramolecular proton transfer; **B** – quinoid structures formed in the reaction of intramolecular proton transfer; numbers **1, 2, 3, 4** correspond to the isomers with different position of –OH and –NO₂ groups regarding to –N=N– bond or without H-bond with different N atoms (α or β) in the azo group.


^b ΔE – energies of the structures relative to that of **B2**.

^c ΔE – energies of the structures relative to that of **A2**.

Таблица 2. Характеристики водородной связи для различных конформаций 2НАБ в газовой фазе
Table 2. Characteristics of the hydrogen bond for different conformers of 2NAB for the gas phase

Измер/состояние Isomer/state	ВМВС (атом –N=N–) IMHB (atom –N=N–)	$E_{\text{ВМВС}}$, кДж/моль E_{IMHB} , kJ/mol			Длина связи, Å Bond length, Å		
		B3LYP	M06-2X	[14]	B3LYP	M06-2X	[14]
<i>Trans</i>	α	23.2	20.4	16.74–62.76	2.14	2.16	1.50–2.20
<i>Cis</i>	β	47.6	46.6		1.81	1.87	
<i>Trans</i>	β	44.4	39.3		1.77	1.82	
<i>Cis</i>	α	28.7	29.9		2.21	2.22	

Таблица 3. Частоты колебаний в ИК-спектре 2НАБ
Table 3. Frequencies in the IR spectrum of 2NAB

Группа Group	ν , см ⁻¹ / ν , cm ⁻¹				Эксперимент Experiment
	B3LYP/6-311++G (d, p)				
	A2	A`2	A3	A`3	
–ОН	3361	3758	3322	3756	3410
	1580	1586	1594	1591	1618
–N=N–	1540	1555	1543	1554	1525
>CH–NO ₂	1374	1385	1394	1394	1348
>CH–ОН	1158	1143	1158	1148	1147

* Приведены валентные колебания связи N–O в группе NO₂. / The stretching vibrations of the N–O bond in the NO₂ group are given.

образования хиноидной структуры с использованием функционалов B3LYP и M06-2X показал несколько иные результаты. Расчет с функционалом B3LYP свидетельствуют о возможности образования хинона в газовой фазе только в случае изомера **A2**, т.к. процесс переноса протона с образованием **B2** характеризуется невысоким энергетическим барьером. Расчет с функционалом M06-2X показал, что независимо от структуры конформера хиноны не образуются.

Сравнение значений энергий ВМВС для *цис*- и *транс*-изомеров с β - и α -атомом азота азогруппы, рассчитанных по разности энергий основного состояния соответствующих изомеров с наличием и отсутствием водородных связей (табл. 2), показывает, что они отличаются более, чем в 1.5 раза. В соответствии с классификацией [14] образующую водородную связь следует относить к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей. Можно предположить, что ВМВС между протоном гидроксигруппы и β -атомом азота азогруппы будет сохраняться и в присутствии растворителя [11].

Спектры

Для выбора структуры изомера 2НАБ, присутствие которого наиболее вероятно для жидкой фазы, можно использовать экспериментальные ИК- или УФ-спектры в протонных и апротонных растворителях (табл. 3, 5 и рис. 3). В табл. 3 приведены значения частот колебаний для 2НАБ, соответствующие структурам изомеров **A2** и **A3** с водородной и без водородной связи.

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений частот колебаний (табл. 3), по нашему мнению, не позволяет отдать предпочтение изомеру **A2**. Необходимо подчеркнуть, что в экспериментальном ИК-спектре 2НАБ отсутствуют характеристические частоты в области 1570, 1690 см⁻¹, отвечающие частотам колебаний связей >C=O, >C=N, >N–NH–, характерным для хиноидной структуры. Следовательно, прототропное равновесие смещено в сторону азоформы 2НАБ [11].

На рис. 3 приведены УФ-спектры поглощения 2НАБ в гексане (рис. 3с) в сопоставлении с рассчитанными спектрами различных изомеров

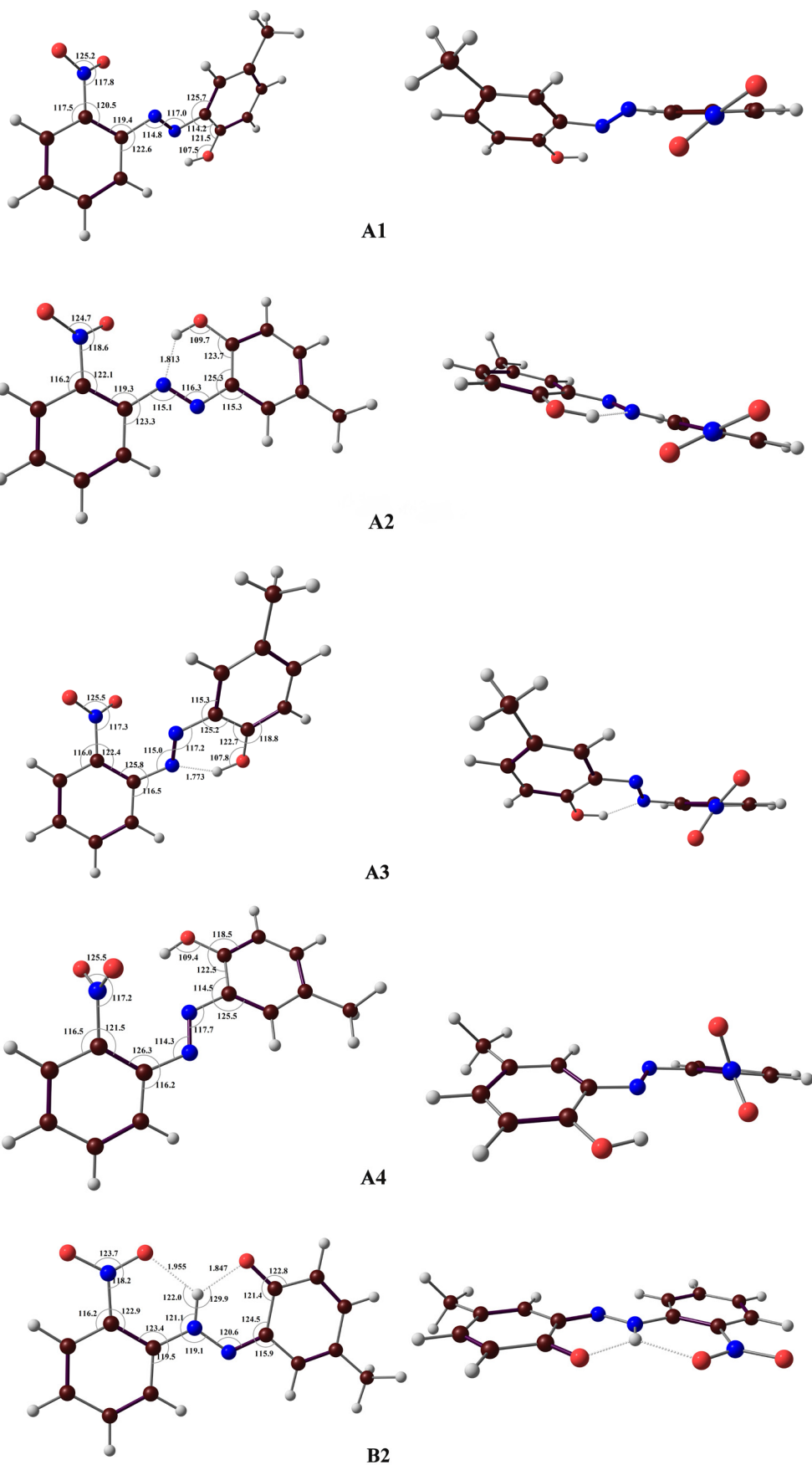


Рис. 2. Оптимизированные структуры конформеров 2НАБ (B3LYP, 6-311++G(d, p)) для газа.
 Fig. 2. Optimized structures of 2NAB conformers (B3LYP/6-311++G(d, p)) for the gas.

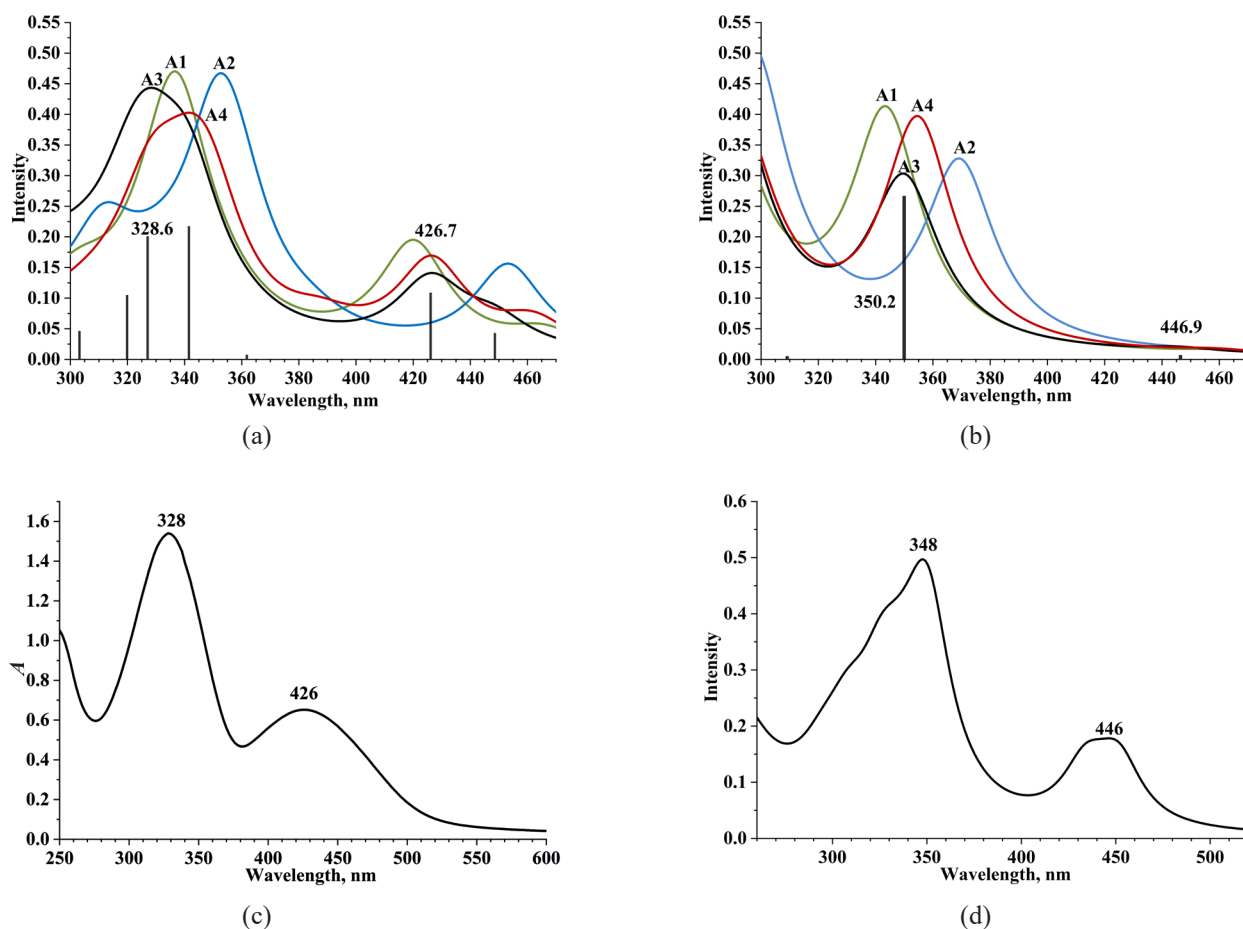


Рис. 3. УФ-спектры поглощения 2НАБ: (а) результаты теоретического расчета V3LYP/6-311++G(d, p) в газовой фазе для изомеров А1–А3 молекулы 2НАБ, для изомера А3 указаны интенсивность и положение электронных переходов); (б) результаты теоретического расчета M06-2X/6-311++G(d, p) в газовой фазе для изомеров А1–А3 молекулы 2НАБ, для изомера А3 указаны интенсивность и положение электронных переходов; (с) экспериментальный спектр 2НАБ в гексане, где A – оптическая плотность; (д) результаты теоретического расчета V3LYP/6-311++G(d, p) для изомера А3 молекулы 2НАБ в гексане в рамках континуальной модели срст. Для каждого теоретического спектра (а, б, д) проведена аппроксимация лоренцианом с полушириной пика 30 нм.

Fig. 3. UV absorption spectra of 2NAB: (a) V3LYP/6-311++G(d, p) calculations in the gas phase for the A1–A3 isomers, the intensity and position of electron transitions are shown for isomer A3; (b) M06-2X/6-311++G(d, p) calculations for the A1–A3 isomers in the gas phase; the intensity and position of electron transitions are shown for isomer A3; (c) experimental spectrum of 2NAB in hexane, where A is the optical density; (d) V3LYP/6-311++G(d, p) theoretical calculations for A3 isomer in hexane in the CPCM model. For each theoretical spectrum (a, b, d), an approximation by a Lorentzian with a 30-nm halfwidth of the peak was performed.

2НАБ в газовой фазе (рис. 3а и 3б). Наблюдается соответствие положения пиков именно для изомера А3. Расчеты в рамках функционала M06-2X общий вид экспериментального спектра, т.е. положение и интенсивность электронных переходов, не воспроизводят.

Для идентификации структуры 2НАБ в растворе в рамках континуальной модели сольватации (срст) была проведена полная переоптимизация геометрии изомеров А2 и А3 в соответствующих растворителях и рассчитаны УФ-спектры. Результаты представлены в табл. 4 и на рис. 3д.

Как следует из приведенных данных, наиболее близкие значения длин волн максимумов поглощения, также как и в газовой фазе, соответствуют изомеру А3. Для обоих изомеров наблюдается значительное смещение максимумов поглощения в длинноволновую область спектра.

Авторами ряда работ [11, 15] отмечено, что при переходе протона от гидроксигруппы к азогруппе и образовании хиноидной структуры УФ-спектр поглощения 2НАБ должен стать однополосным. В полученных нами экспериментальных УФ-спектрах поглощения 2НАБ в гексане, толуоле,

Таблица 4. Значения длин волн максимумов поглощения λ_1 и λ_2 в УФ-спектрах 2НАБ в растворе и значения молярных коэффициентов экстинкции ε_1 и ε_2 в растворителях**Table 4.** Wavelengths of absorption maxima λ_1 and λ_2 in the UV spectra of 2NAB in solution and molar extinction coefficients ε_1 and ε_2 in solvents

Растворитель Solvent	$lg\varepsilon_1^d$, л/(моль·см) $lg\varepsilon_1^d$, L/(mol·cm)	λ_1 , нм λ_1 , nm			$lg\varepsilon_2^d$, л/(моль·см) $lg\varepsilon_2^d$, L/(mol·cm)	λ_2 , нм λ_2 , nm		
		Эксп ^d Exp ^d	B3LYP/6-311++G(d)			Эксп ^d Exp ^d	B3LYP/6-311++G(d)	
			A2	A3			A2	A3
n-Гексан n-Hexane	2.59	326	353	342	2.22	426	458	444
Толуол Toluene	3.85	326	357	349	3.67	424	461	448
2-Пропанол 2-Propanol	3.62	328	361	354	3.25	416	467	450

^dЭкспериментальные значения / ^dExperimental values.

2-пропаноле, в его водных растворах, в том числе и в присутствии добавок основания и кислоты, этого не наблюдается (табл. 4 и 5). Положение максимумов поглощения не меняется даже, если гидроксид натрия в водном растворе 2-пропанола присутствует в количестве, соответствующем полной ионизации молекулы, т.е. при соотношении 2НАБ : NaOH = 1 : 1.42 или 2НАБ : NaOH = 1 : 1.14. Авторы [11, 15] также утверждают, что гидроксизамещенные ароматические углеводороды при образовании ВМВС в результате специфической сольватации по отношению к спиртам могут выступать как доноры свободной электронной пары, а по отношению к диметилформамиду (ДМФА) в качестве акцептора. Однако пик максимума поглощения в длинноволновой области и в ДМФА, и диэтиламине (ДЭА), характеризующихся высокой акцепторной способностью по отношению к протону, также отсутствует. Это можно расценивать как факт, что в этих растворителях ВМВС в молекуле 2НАБ сохраняется и переноса протона от гидроксид- к азогруппе не происходит.

Характерно, что специфическая сольватация гидроксизамещенных ароматических углеводородов по гидроксигруппе может и не происходить, если образуются прочные ВМВС, энергия которых выше 20 кДж/моль [9, 11, 14–17]. Нитрогруппа специфически не сольватируется, что способствует уменьшению универсальной составляющей сольватации. Изменение термодинамических характеристик сольватации в органических растворителях будет связано в основном с ароматической системой и делокализацией π -электронов.

Полученные нами экспериментальные данные (табл. 5) свидетельствуют, что только при переходе от индивидуальных растворителей и растворителей вода–2-пропанол к водным растворам

или растворам ДМФА и ДЭА с добавками NaOH, в УФ-спектре наблюдается сильный bathochromный сдвиг – исчезает полоса при $\lambda_2 = 414$ нм и появляется новая полоса в области 500 нм. По данным работ [11, 15], наличие полосы поглощения в области 480–550 нм свидетельствует о смещении равновесия от азоформы красителя к его хиноидной структуре.

Авторы работ [11, 15, 18, 19] также отмечают, что замещенные нитроазобензолы преимущественно находятся в состоянии *транс*-изомерии, особенно при переходе к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью [18, 19]. Для азоформы в УФ-спектрах поглощения характерно появление максимума с длиной волны 320–350 нм, связанного с π - π^* переходами. Наличие максимума поглощения в области 420–440 нм свидетельствует о росте общей цепи сопряжения, увеличения электронной плотности на азогруппе за счет переноса ее с фенильного кольца [11, 15] и обусловлено n - π^* переходами. Именно в данных областях длин волн нами отмечено появление соответствующих максимумов.

Ослабление ВМВС под влиянием растворителя, как отмечалось в [11, 15], будет способствовать сближению энергетических уровней атомов азота азогруппы, что может вызывать рост вклада орбитального контроля [20] на стадии ассоциативного присоединения водорода по азогруппе в условиях гидрогенизации. Это повышает вклад направления реакции гидрогенизации 2НАБ через образование 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (2НГБ) и способствует снижению выхода продуктов, содержащих триазольный цикл. Кинетические исследования доказали, что концентрация НГБ возрастает при проведении реакции в растворителях с ярко выраженными электронодонорными свойствами [19]. В то же время

Таблица 5. Экспериментальные значения длин волн максимумов поглощения λ_1 и λ_2 в УФ-спектрах 2НАБ и значения молярных коэффициентов экстинкции ϵ_1 и ϵ_2 для индивидуальных, бинарных и смешанных растворителей
Table 5. Wavelengths of absorption maxima λ_1 and λ_2 in the UV spectra of 2NAB and molar extinction coefficients ϵ_1 and ϵ_2 for individual, binary, and mixed solvents

Растворитель Solvent		λ_1 , нм λ_1 , nm	$\lg\epsilon_1$, л/(моль·см) $\lg\epsilon_1$, L/(mol·cm)	λ_2 , нм λ_2 , nm	$\lg\epsilon_2$, л/(моль·см) $\lg\epsilon_2$, L/(mol·cm)
Диметилформамид (ДМФА) Dimethylformamide (DMF)		333	3.94	413	3.86
Диэтиламин (ДЭА) Diethylamine (DEA)		333	3.83	413	3.81
Вода–2-пропанол Water–2-propanol	x_2	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	0.26	328	1.30	410	0.93
	0.48	328	4.40	412	4.05
	0.68	328	3.62	414	3.25
	0.78	328	4.32	414	3.99
Вода–2-пропанол–NaOH $x_2 = 0.68$ Water–2-propanol–NaOH $x_2 = 0.68$	2НАБ : NaOH 2NAB : NaOH	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	1 : 0.04	328	3.75	416	3.39
	1 : 0.29	328	3.85	414	3.49
	1 : 0.86	328	3.92	414	3.58
	1 : 1.42	328	3.75	414	3.39
	2НАБ : CH₃COOH 2NAB : CH₃COOH	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
1 : 1.14	330	2.66	414	2.27	
Вода–NaOH Water–NaOH	C_{NaOH} , моль/л C_{NaOH} , mol/L	λ_1	$\lg\epsilon_1$	λ_2	$\lg\epsilon_2$
	0.01	330	2.22	496	2.23
	0.10	330	2.11	496	3.31
	1.00	330	3.30	496	3.30
ДМФА–NaOH DMF–NaOH	0.01	340	3.98	506	4.06
ДЭА–NaOH DEA–NaOH	0.01	345	3.83	516	3.99

ионизация гидроксигруппы приводит к разрушению ВМВС в молекуле 2НАБ, повышая ее компланарность, что определяет возможность одновременной гидрогенизации как нитро-, так и азогрупп. Экспериментально подтверждено [21, 22], что в условиях гидрогенизации превращение 2НАБ осуществляется по параллельно-последовательной схеме. Одно из параллельных направлений приводит к образованию продуктов, содержащих триазольный цикл, а второе – к образованию нитрогидразопроизводного. Последнее в присутствии гидроксида натрия подвергается внутримолекулярной перегруппировке с образованием триазольного цикла.

Отметим, что, рассматривая вопрос о возможности циклизации промежуточных продуктов, образующихся при гидрогенизации 2НАБ, следует принять во внимание и компланарность рассматриваемых изомеров 2НАБ. С этой точки зрения, наиболее вероятной можно считать циклизацию для изомеров **A3** и **A4**. На основании представленных выше результатов предпочтение следует отдать структуре **A3**, как имеющей более высокую компланарность и отсутствие стерических затруднений при образовании триазольного цикла. Расчет потенциального барьера вращения нитрогруппы вокруг связи C–N показал, что он не превышает 13.2 кДж/моль. Это будет

способствовать образованию цикла при перераспределении связей в ассоциативных комплексах 2НАБ–водород, образующихся в условиях гидрогенизации 2-гидроксиинитроазобензола. Можно предположить, что циклизация будет протекать по синхронному механизму по типу «голова к голове», так как для молекулы 2НАБ характерно разделение зарядов, которые могут перемещаться вследствие высокой степени сопряжения [12, 20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты и теоретические расчеты структур 2НАБ хорошо согласуются между собой и не противоречат высказанным нами предположениям о возможных таутомерных состояниях молекул 2НАБ в растворах. Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение, что наиболее вероятной для растворов в воде, ДМФА, гексане, толуоле и растворителях вода–2-пропанол с добавками NaOH и CH₃COOH следует считать *транс*-изомер с водородной связью, образующейся между водородом гидроксигруппы и β-атомом азота азогруппы красителя. Внутримолекулярный перенос протона возможен только в водных, ДЭА и ДМФА растворах с добавками NaOH, для остальных изученных растворителей и газовой фазы образование хиноидных структур не характерно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Gérardy R., Monbaliu J.C. Preparation, Reactivity, and Synthetic Utility of Simple Benzotriazole Derivatives. In: Monbaliu J.C. (Ed.). *The Chemistry of Benzotriazole Derivatives. Topics in Heterocyclic Chemistry*. Cham.: Springer; 2016. V. 43. P. 1–66. https://doi.org/10.1007/7081_2015_179
- Preschel M., Roeder M., Schlifke-Poschalko A., Zhang K. *Novel process*: Pat. US2012/0302760 A1 USA. Publ. 29.11.2012.
- Wood M.G., Pastor S.D., Lau J., DiFazio M., Suhadolnik J. *Benzotriazoles containing phenyl groups substituted by heteroatoms and compositions stabilized therewith*: Pat. US6800676 B2 USA. Publ. 04.04.2013.
- Bossert J., Daniel C. *Trans-cis* photoisomerization of the styrylpyridine ligand in [Re(CO)₃(2,2'-bipyridine)(t-4-styrylpyridine)]⁺: role of the metal-to-ligand charge-transfer excited states. *Chem. Eur. J.* 2006.12(18):4835–4843. <https://doi.org/10.1002/chem.200501082>
- Rachwal S., Wang P., Rachwal B., Zhang H., Yamamoto M. *Highly-fluorescent and photo-stable chromophores for enhanced solar harvesting efficiency*: Pat. WO2013/049062 A2 int. Publ. 04.04.2013.
- Yokoyama N., Hayashi S., Kabasawa N., Taniguchi Y., Ichikawa M., Mochiduki S. *Compound Having Benzotriazole Ring Structure and Organic Electroluminescent Element*: Pat. EP2409974 A1 Europe. Publ. 25.01.2012.
- Ciorba S., Bartocci G., Galazzo G., Mazzacato U., Spaletti A. Photoisomerization mechanism of the *cis*-isomers of 1,2-distyrylbenzene and two hetero-analogues. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2008;195(3):301–306. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.10.016>
- Bajaj K., Sakhuja R. Benzotriazole: much more than just synthetic heterocyclic chemistry. In: Monbaliu J.C. (Ed.). *The Chemistry of Benzotriazole Derivatives. Topics in Heterocyclic Chemistry*. Cham.: Springer; 2016. V. 43. P. 235–284. https://doi.org/10.1007/7081_2015_198

Благодарности

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-671.

Acknowledgments

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant No. 075-15-2021-671.

Вклад авторов

А.А. Федорова – проведение расчетов, анализ и систематизация материала, обзор публикаций по теме статьи, написание текста статьи;

О.В. Лефедова – проведение синтеза и анализа соединений, ИК-спектроскопии, написание текста статьи;

С.А. Шлыков – анализ результатов, написание текста статьи, техническое и научное редактирование.

Authors' contributions

A.A. Fedorova – conducting calculations, analyzing and systematizing the material, reviewing publications on the topic of the article, writing the text of the article;

O.V. Lefedova – carrying out the synthesis and analysis of compounds, IR spectroscopy, writing the text of the article;

S.A. Shlykov – analysis of the results, writing the text of the article, technical and scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

9. Liu G.-B., Zhao H.-Y., Yang H.-J., Gao X., Li M.-K., Thiemann T. Preparation of 2-aryl-2H-benzotriazoles by zinc-mediated reductive cyclization *o*-nitrophenylazophenols in aqueous media without the use of organic solvents. *Adv. Synth. Catalysis*. 2007;349(10):1637–1640. <https://doi.org/10.1002/adsc.200700018>
10. Baik W., Yoo C.H., Koo S., Kim H., Hwang Y.H., Kim B.H., Lee S.W. Photostimulated reductive cyclization of *o*-nitrophenylazo dyes using sodium hydroxide in isopropyl alcohol, a new synthesis of 2-aryl-2H-benzotriazoles. *Heterocycles*. 1999;51(8):1779–1783. <https://doi.org/10.3987/COM-99-8597>
11. Zollinger H. *Diazo Chemistry. I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds*. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH; 1994. 453 p.
12. Koutsimpelis A.G., Screttas C.G., Igglessi-Markopoulou O. Synthesis of new ultraviolet light absorbers based on 2-aryl-2H-benzotriazoles. *Heterocycles*. 2005;65(6):1393–1401. <https://doi.org/10.3987/COM-04-10304>
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin T.K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N.G., Petersson A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Gaussian 03*. Pittsburgh PA: Gaussian Inc.; 2003.
14. Akiyama T. Hydrogen-bond catalysis or brønsted-acid catalysis? General considerations. In: Pihko P.M. (Ed.). *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*. Weinheim: VCH; 2009. P. 5–14. <https://doi.org/10.1002/9783527627844.ch2>
15. Zollinger H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*. 2nd rev. ed. Weinheim; New York: VCH.; 1991. 496 p.
16. Kim H.-D., Ishida H. A study on hydrogen-bonded network structure of polybenzoxazines. *J. Phys. Chem. A*. 2002;106(14):3271–3280. <https://doi.org/10.1021/jp010606p>
17. Özen A. S., Doruker P., Viyente V. Effect of cooperative hydrogen bonding in azo–hydrazone tautomerism of azo dyes. *J. Phys. Chem. A*. 2007;111(51):13506–13514. <https://doi.org/10.1021/jp0755645>
18. Lauwiner M., Roth R., Rys P. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. Selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds. *Appl. Catal. A: Gen.* 1999;177(1):9–14. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00247-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00247-6)
19. Hoang A., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. Effect of individual solvents on the rates of hydrogenation for substituted nitro-, azo-, and nitroazobenzenes on skeletal nickel. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2017;91(11):2279–2282. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110085>
20. Klopman G. *Chemical Activity and Reaction Paths*. New York: John Wiley & Sons Inc.; 1974. 369 p.
21. Zuenko M.A., Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Nikolaev V.N. Liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on raney nickel at low temperatures. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2004;78(6):877–881.
22. Lefedova O. V., Hoang A., Filippov D.V. Hydrogen role in selectivity of substituted nitro-azobenenes hydrogenation on skeletal nickel in 2-propanol aqueous solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = Russ. J. Chem. & Chem. Tech.* 2020;63(6):65–71. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6057>

Об авторах:

Федорова Анастасия Александровна, к.х.н., доцент кафедры Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: fedorova@isuct.ru. Scopus Author ID 57206167763, ResearcherID AAE-9416-2019, SPIN-код РИНЦ 7937-6964, <http://orcid.org/0000-0002-2878-0454>

Лефедова Ольга Валентиновна, д.х.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: physchem.606@yandex.ru. Scopus Author ID 6603866365, ResearcherID S-7806-2016, SPIN-код РИНЦ 5785-8474, <http://orcid.org/0000-0001-8385-2732>

Шлыков Сергей Александрович, д.х.н., заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, Россия, Иваново, Шереметевский пр., д. 7). E-mail: shlykov@isuct.ru. Scopus Author ID 7004449118, ResearcherID W-2154-2017, SPIN-код РИНЦ 9556-4775, <http://orcid.org/0000-0003-4433-3395>

About the authors:

Anastasiya A. Fedorova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: fedorova@isuct.ru. Scopus Author ID 57206167763, ResearcherID AAE-9416-2019, RSCI SPIN-code 7937-6964, <http://orcid.org/0000-0002-2878-0454>

Olga V. Lefedova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: physchem.606@yandex.ru. Scopus Author ID 6603866365, ResearcherID S-7806-2016, RSCI SPIN-code 5785-8474, <http://orcid.org/0000-0001-8385-2732>

Sergey A. Shlykov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, pr. Sheremetevsky, Ivanovo, 153000, Russia). E-mail: shlykov@isuct.ru. Scopus Author ID 7004449118, ResearcherID W-2154-2017, RSCI SPIN-code 9556-4775, <http://orcid.org/0000-0003-4433-3395>

Поступила: 28.02.2023; получена после доработки: 21.03.2023; принята к опубликованию: 08.08.2023.
The article was submitted: February 28, 2023; approved after reviewing: March 21, 2023; accepted for publication: August 08, 2023.