О ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

А.А. Федорова, О.В. Лефедова

Анастасия Александровна Федорова (ORCID 0000-0002-2878-0454)*, Ольга Валентиновна Лефедова (ORCID 0000-0001-8385-2732)

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: fedorova@isuct.ru*, physchem.606@yandex.ru

Для молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола характерна внутримолекулярная водородная связь вида N...OH. В рамках теории функционала плотности (DFT) и континуальной модели сольватации (срст) рассчитаны ее параметры в газовой фазе, индивидуальных протонных и апротонных растворителях: гексане, толуоле, диметилформамиде, диэтиламине, 2-пропаноле и воде при 298,15 К. Основными используемыми функционалами служили B3LYP, сат-B3LYP и D3B3LYP, базисным набором - 6-311++g(d, p). Наиболее энергетически выгодной формой существования молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола следует считать ее cis-изомер, образующий внутримолекулярную во*дородную связь протона гидроксигруппы с β-атомом азота –N=N- группы. И в газовой* фазе, и в растворе такой конформер является более компланарным. Внутримолекулярную водородную связь следует отнести к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей. Энергия связи лежит в пределах 33-51 кДж/моль, плоский угол O-H...N составляет 138-143°, а длина не превышает 1,7-1,8 Å. Увеличение диэлектрической проницаемости растворителя и его сольватирующей способности приводит к ослаблению энергии связи, практически без изменения ее длины. Теоретическое изучение прототропного равновесия показало, что активационные барьеры переноса протона в газовой фазе и растворах не превышают 20 кДж/моль. Однако расчет ΔG^{0}_{298} и экспериментальные УФ-спектры 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в растворах различного состава доказывают, что ни в одном из изученных растворителей хиноидная структура не образуется. Сравнение результатов расчетов и данных спектроскопии позволяет сделать заключение, что функционал сат-B3LYP, учитывающий поправку на дисперсионные взаимодействия, наиболее корректно описывает строение молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в растворе.

Ключевые слова: 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, перенос протона, внутримолекулярная водородная связь

ON INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND IN THE MOLECULE OF 2-NITRO-2'-HYDROXY-5'-METHYLAZOBENZENE

A.A. Fedorova, O.V. Lefedova

Anastasia A. Fedorova (ORCID 0000-0002-2878-0454)*, Olga V. Lefedova (ORCID 0000-0001-8385-2732) Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia E-mail: fedorova@isuct.ru*, physchem.606@yandex.ru

The 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule is characterized by an intramolecular hydrogen bond of the N...OH type. The parameters of this bond were calculated within density functional theory (DFT) and the continuum solvation model (cpcm) in the gas phase and individual protic and aprotic solvents: hexane, toluene, dimethylformamide, diethylamine, 2-propanol and water at 298.15 K. B3LYP, cam-B3LYP and D3B3LYP functionals and 6-311++g (d, p) basis set

was used. The most energetically favorable form of existence of the 2-nitro-2'-hydroxy-5'methylazobenzene molecule should be considered its cis-isomer, which forms an intramolecular hydrogen bond of the proton of the hydroxy group with the β -nitrogen atom of the -N=N- group. Such conformer is more coplanar both in the gas phase and in solution. The intramolecular hydrogen bond should be classified as moderately strong with a significant contribution of electrostatic component. The binding energy is in the range of 33 to 51 kJ/mol, the O-H...N flat angle is 138-143°, and the length does not exceed 1.7-1.8 Å. An increase in the dielectric constant of the solvent and its solvating ability leads to a weakening of the binding energy, but its length is no changed almost. Theoretical study of prototropic equilibrium showed that the activation barriers to proton transfer in the gas phase and solutions do not exceed 20 kJ/mol. However, the calculation of ΔG^{0}_{298} and experimental UV spectra of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene in solutions of various compositions proves that a quinoid structure is not formed in any of the solvents studied. A comparison of the calculation results and spectroscopy data allows us to conclude that the cam-B3LYP functional, which takes into account the correction for dispersion interactions, most correctly describes the structure of the 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene molecule in solution.

Keywords: 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene, proton transfer, intermolecular hydrogen bond

Для цитирования:

Федорова А.А., Лефедова О.В. О внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 74–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7212. **For citation:**

Fedorova A.A., Lefedova O.V. On intramolecular hydrogen bond in the molecule of 2-nitro-2'-hydroxy-5'methylazobenzene. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 7. P. 74–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7212.

Слабые взаимодействия, результатом которых является образование внутри- и межмолекулярных водородных или ван-дер-ваальсовых связей, играют важную роль в различных областях химической физики, биохимии, материаловедения, в биологических процессах и химическом синтезе [1].

В органических соединениях особый интерес представляет внутримолекулярная водородная связь (BMBC), включающая взаимодействия типа О-Н...О, -Н...О, N-Н...N, S-О...Н и т.д. В зависимости от величины энергии водородную связи делят на слабую – с энергией 1-4 ккал/моль, средней силы – с энергией 4-15 ккал/моль и сильную – с энергией 15-40 ккал/моль. Длины таких связей изменяются от 1,2 до 3,0 Å, а плоский угол Х-Н...Х лежит в диапазоне 100-180° [2].

Внутримолекулярная водородная связь характерна и для замещенных 2H-бензотриазолов. В частности, 2-2'-гидрокси-5'-метилфенил-бензо-триазол является эффективным УФ-поглотителем, не обладает канцерогенными свойствами и, в отличие от других фотостабилизаторов, может быть использован для производства упаковочных материалов фармацевтической и пищевой промышленности, а также косметических составов для защиты кожи от УФ-излучения. Основным методом синтеза 2H-бензотриазолов на настоящий момент служит химическое восстановление 2-гидроксинитроазобензолов в водно-спиртовых и водно-щелочных средах [3, 4].

В синтезе 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола (БТ) – эффективного фотостабилизатора полиэтилена и полистирола исходным соединением является 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ). Жидкофазная каталитическая гидрогенизация является хорошей альтернативой химическому способу препаративного получения замещенных 2Н-бензотриазолов. Следует отметить, что отличительная особенность реакций жидкофазной гидрогенизации 2НАБ - включение в общую схему превращений как гетерогенно-каталитических, так и гомогенно-каталитических стадий – схема.

При обсуждении стадийности превращений отмечено, что на скорость присоединения водорода по нитро- и азогруппе и на скорость циклизации промежуточных продуктов оказывает наличие или отсутствие ВМВС в молекуле НАБ. Определяющую роль при этом оказывают состав растворителя, его кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства [6].

Химическая логика позволяет предположить, что 2НАБ может находиться в различных таутомерных формах в зависимости от пространственного расположения заместителей в бензольных кольцах [7-9]. Кроме того, между атомом азота азогруппы и атомом водорода ОН-группы возможно наличие внутримолекулярной водородной связи и образование хиноидной структуры ввиду внутримолекулярного переноса протона.



Схема. Превращения 2НАБ в условиях жидкофазной гидрогенизации: І - гетерогенно-каталитические, ІІ– гомогенно-каталитические стадии [5]

Scheme. Transformations of 2NAB under conditions of liquidphase hydrogenation: I - heterogeneous-catalytic, II - homogeneous-catalytic stages [5]

Физической основой ВМВС служат обменное и электростатическое отталкивание, перенос заряда, индукционное и дисперсионное взаимодействия. Несмотря на то, что все они связаны с кулоновским взаимодействием между электронами и ядрами, составляющими систему, дисперсионное взаимодействие более распространено и его вклад растет с увеличением числа молекулярных групп. Учет этого вклада в теоретических расчетах строения молекул и термодинамических параметров химических реакций должен усилить корреляцию расчетных и экспериментальных данных.

Ранее нами были проведены расчеты термодинамических характеристик внутримолекулярного переноса протона в молекуле 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ) в рамках DFT и функционалов B3LYP, M062X в газовой фазе [10]. Несмотря на то, что функционал М062Х учитывает дисперсионные взаимодействия, в расчете наиболее вероятных структур молекулы 2НАБ он показал результаты, противоречащие данным ИК-спектроскопии. Анализ публикаций показывает, что несмотря на то, что М062Х является одним из наиболее популярных функционалов теории плотности из числа специально разработанных для точного моделирования нековалентных взаимодействий, ошибки при описании систем с внутри- и межмолекулярными водородными связями могут быть значительными. Например, авторы работы [11], анализируя большой массив данных литературы,

оценивали ошибку суперпозиции базисного набора при описании нековалентных взаимодействий в рамках D3B3LYP и M062X. Установлено, что при расчете с базисным набором среднего размера augсс-pVDZ, в комплексах с преобладанием дисперсионных и диполь-дипольных взаимодействий функционал D3B3LYP с учетом корректировки базисной ошибки показывает более высокую точность расчетов энергетических параметров, чем M062X. Однако следует отметить, что в сравнении с B3LYP оба функционала дают меньшее значение ошибки даже без этой корректировки. Несмотря на то, что функционалы, учитывающие дисперсионную поправку, часто завышают энергию нековалентного взаимодействия, это может быть компенсировано расчетом в рамках малого базисного набора.

В работе [12] проведен анализ влияния комбинации функционал /базисный набор на ошибку суперпозиции базисного набора для водородных связей в димере воды. Удачным сочетанием для описания водородных связей предложено считать сочетание 6-311++G(d,p)/B3LYP или "более дорогие" aug-cc-pVDZ/M062X и aug-cc-pVDZ/X3LYP. Поэтому для учета дисперсионной поправки при определении параметров ВМВС в молекуле 2HAБ в различных растворителях для жидкофазной гидрогенизации, представляется целесообразным использовать гибридные функционалы на основе B3LYPв сочетании с базисным набором 6-311++G(d,p).

Цель работы – расчет параметров ВМВС в молекуле 2НАБ в газовой фазе, в протонных и апротонных растворителях, а также определение в указанных средах возможности образования хиноидных структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальное изучение предполагаемого изомерного строения 2НАБ проведено с использованием ИК- и УФ-спектроскопии. Теоретические расчеты проводились с помощью пакета программ Gaussian [13] в рамках теории функционала плотности (DFT) и континуальной модели сольватации (срст) для индивидуальных растворителей при температуре 298,15 К.

Расчеты проводили с использованием функционалов B3LYP(6-311++G(d, p), Cam-B3LYP (6-311++G(d, p)), D3B3LYP(6-311++G(d, p)). В качестве растворителей выбраны гексан, толуол,вода, 2-пропанол, диметилформамид и диэтиламин. Данные растворители характеризуются различными значениями донорных чисел и достаточно часто используются при гидрогенизации замещенных нитробензолов [3-7, 14, 15]. Конформационный поиск для молекулы 2НАБ в газовой фазе проведен ранее [10]. В настоящей работе обсуждена геометрия только двух конформеров, обладающих наименьшей энергией. На начальном этапе проводилась полная переоптимизация геометрии азо- и хиноидных форм в газовой фазе, и в указанных выше растворителях рассчитывались частоты колебаний связей и моделировались УФ спектры.

Для расчета энергии BMBC (E_{BMBC}) также оптимизировались структуры изомеров, в которых -ОН группа повернута на 180° относительно связи -N=N-. Разница энергий этих структур принималась равной энергии ВМВС. Нужно отметить, выбор подобного подхода для определения Евмвс, основанного на конформационном анализе, считается рядом исследователей довольно грубым [16, 17], поскольку он не учитывает энергию других внутримолекулярных взаимодействий, присутствующих в молекуле. В качестве альтернативы используют метод, основанный на расчете разности энергий продуктов и реагентов возможных изодесмических реакций, в результате которых возможно образование интересующего соединения. Подробнее суть метода изложена в работе [17]. На наш взгляд этот способ не лишен недостатков. В частности, выбор возможных изодесмических реакций для соединений сложной структуры сам по себе довольно обширен. Для каждой из них рассчитанные значения Евмыс могут существенно отличаться и усреднение значений не вполне корректно. Кроме того, в рамках расчета с использованием широких базисных наборов и функционалов плотности, рекомендованных для учета дисперсионной поправки, кратно возрастает трудоемкость. Стоимость расчета также увеличивается при учете ошибки суперпозиции базисных наборов. Поэтому итоговый результат не может скомпенсировать некорректность конформационного подхода.

Для определения величин энергетических барьеров и термодинамических характеристик процесса переноса протона от –ОН группы к атому азота азогруппы определяли геометрию хиноидных форм для конформеров 2НАБ. Структуру переходных состояний устанавливали методами квадратичного синхронного транзита QST2 и QST3 и подтверждали с помощью процедуры покоординатного спуска (IRC). Верификацию найденных структур переходных состояний осуществляли по установлению 1 мнимой колебательной частоты, соответствующей переходу атома водорода от ОН– к –N=N–группе. ИК спектр молекул 2НАБ получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IRESP» в таблетках КВг. Запись спектра осуществлялась автоматически с фиксацией пиков в области частот 400-4000 см⁻¹. Подготовку контрольного образца и анализ проводили по общепринятой методике.

УФ-спектры получали в диапазоне изменения длин волн 220÷450 нм на спектрофотометре «LEKISS 2110 UV». В качестве растворителей для 2НАБ использовали гексан и толуол, не проявляющих специфической сольватации, протон содержащие – вода, 2-пропанол и высокодонорные растворители – диметилформамид, диэтиламин. Измерения проводили в кварцевых кюветах относительно чистого растворителя при толщине поглощающего слоя в 1 см. Значения длин волн, соответствующих максимумам поглощения, устанавливали с использованием сопутствующего программного обеспечения. Подготовка контрольных растворов и последовательность проведения анализа отвечала стандартной методике.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты параметров ВМВС и внутримолекулярного переноса протона.

Конформационный поиск, проведенный в работе [10], показал, что молекула 2НАБ может находиться в состоянии «*cis-trans*»-изомерии с высокой вероятностью наличия внутримолекулярной водородной связи с α - или β -атомом азота азогруппы и атомом водорода гидроксигруппы, находящимися в *орто*-положении относительно друг друга. Наименьшей энергией обладают конформеры с ВМВС между гидроксигруппой и β -атомом азота азога зога зогруппы.

Результаты квантово-химических расчетов для двух наиболее вероятных структур изомеров 2НАБ в газовой фазе представлены на рис. В табл. 1 приведены рассчитанные относительные энергии *cis-* и *trans*-конформеров, их изомеров без водородной связи и хиноидных структур, а также энергетические барьеры и изменения свободной энергии Гиббса внутримолекулярного переноса протона при T = 298,15 К в газовой фазе и растворителях для жидкофазной гидрогенизации 2НАБ [5].

Проведенные расчеты свидетельствует о более высокой вероятности существования как в газовой фазе, так и в растворе, *cis*-изомера 2НАБ. Таким образом, представление о том, что 2НАБ должен существовать в виде *trans*-изомера [8], как наиболее комфортной структуры ввиду стерических затруднений, создаваемых близкорасполо-

А.А. Федорова, О.В. Лефедова

женными –OH и –NO₂ группами, можно поставить под сомнение. В целом компланарность *cis*-изомера выше, независимо от природы растворителя. Если рассматривать вопрос о возможности циклизации промежуточных продуктов процесса синтеза 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола, то очевидно, что более высокая компланарность молекулы реагента облегчает образование триазольного цикла.



Рис. Структуры конформеров (cam-B3LYP/ 6-311++G(d, p)) для газовой фазы при 298,15 K Fig. Structures of 2NAB conformers (cam-B3LYP/6-311++G(d,p)) for the gase phase at 298.15 K

Таблица 1

Рассчитанные относительные энергии ΔΕ(кДж/моль) возможных структур 2НАБ, барьеры E_a (кДж/моль) и энергии Гиббса ΔG₀²⁹⁸ (кДж/моль) внутримолекулярного переноса протона из –OH в –N=N– группу *Table 1.* Calculated relative energies ΔE (kJ/mol) of possible structures of 2NAB, barriers E_a (kJ/mol) and Gibbs free energies ΔG₀²⁹⁸ (kJ/mol) of intramolecular proton transfer from–OH to–N=N– group

			B3LYP			Cam-B3LYP			D3B3LYP		
Изомер/состояние ^а		6-311++G (d,p)									
_		ΔΕ	Ea	ΔG^{0}_{298}	ΔE^b	Ea	ΔG^{0}_{298}	ΔΕ	Ea	ΔG^{0}_{298}	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
					Газ						
	A2	0		5,53	0,00	10.4	9,58	0,00	15,5		
Cis	A`2	47,5	14.2		46,6			50,5		5.05	
	TS2	14,4	14,5		19,4	19,4		15,5		5,95	
	B2	5,01			9,5			5,80			
	A3	6,58		15,8	6,17		20,8	5,78	15,2		
Tuana	A`3	51,4	116		50,0	10.9		51,9		15.0	
Trans	TS3	21,1	14,0		26,0	19,8		21,0		15,8	
	B3	21,6			25,9			20,73			
		Гексан									
	A2	0,00	11,9	2,96	0,00	17,7	8,09	0,00	13,7		
Cir	A`2	41,1			41,8			44,9		4,01	
Cis	TS2	11,9			17,7			13,7			
	B2	1,97			7,57			3,40			
	A3	5,44			5,71		18,8	5,36			
Tuana	A`3	45,4	12.0	12 62	44,9	18,6		46,7	14,1	13,6	
Trans	TS3	19,3	15,8	15,05	24,3			19,5			
	B3	18,5			23,6			18,3			
Толуол											
C:	A2	0,00			0,00		7,51	0,00			
	A`2	39,7	11 /	2,03	40,9	17,2		43,4	13,2	3,48	
Cis	TS2	11,4	11,4		17,2			13,2			
	B2	1,35			7,01			2,70			

Продолжение таблицы

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Trans	A3	5,45		13,1	5,63			5,31		
	A`3	44,1	10.1		43,6	18,3	18,2	45,4	13,8	13,1
	TS3	18,6	13,1		23,95	,	· ·	19,10	, í	· ·
	B3	18,0			23,00			17,69		
ДЭА										
	A2	0,0			0,00		11,1	0,00		
Cia	A`2	38,3	11 /	2.07	37,74	16,4		41,5	12,5	2,70
Cls	TS2	11,4	11,4	2,07	16,45			12,5		
	B2	1,00			7,45			1,71		
	A3	6,03			5,56			5,26		
Trans	A`3	42,9	127	10.2	41,8	17,9	17,6	43,6	13,4	12,3
Trans	TS3	18,7	12,7	12,5	23,5			18,7		
	B3	17,8			22,3			16,9		
		1	r	2-г	пропанол		r	I	r	
Cis	A2	0,95		-0,14	0,00		5,02	0,22		
	A`2	35,7	8,15		34,4	15,1		38,2	11,2	0,84
	TS2	9,11			15,1			11,4		
	B2	0,00			4,68			0,00		
	A3	6,96		11,0	5,55		^{7,1} 16,49	5,51		
Trans	A`3	40,4	12,0		38,6	17,1		40,6	12,7	11,1
Trans	TS3	18,9			22,7			18,2		
	B3	17,5			21,1			15,9		
				į	ЦМФА					
	A2	1,19			0,00			0,46		
Cis	A`2	35,6	9,84	-0,31	35,8	14,9	7,28	38,0	11,0	0,61
0.0	TS2	11,0			14,9			11,5		
	B2	0,00			5,70			0,00		
	A3	7,21			5,55			5,76		
Trans	A`3	40,2	11,9	10,9	38,2	17,1	16,3	40,5	12,6	10,9
	TS3	19,1			22,6			18,4		
	B3	17,6			21,0			16,00		
			r		Вода					
	A2	1,34	0 = -	0.50	0,00		0.00	0,61	10.0	0.00
Cis	A [°] 2	35,5	9,73	-0,59	33,8	14,9	9,28	37,9	10,9	0,33
010	152	11,1			14,9			11,50		
	B2	0,00	11.0	11.0	6,24	15.0	10 7	0,00	10 -	10.0
Trans	A3	7,34	11,9	11,0	5,56	17,0	19,7	5,90	12,6	10,8

Примечание: «А– азоформа 2НАБ с ВМВС, А`– азоформа без ВМВС, TS – переходное состояние для реакции внутримолекулярного переноса протона, В– хиноидная структура, «2» и «3» соответствуют изомерам с различным положением –ОН и –NO2 групп относительно –N=N– связи или без водородной связи с β-N–атомом в азогруппе, номера изомеров приведены в соответствии с [10].

Note: "A– azoform of 2NAB with IMHB, A'– azoform without IMHB; TS–transition state for the reaction of intramolecular proton transfer, B–quinoid structure, A'–isomer without intramolecular hydrogen bonding; «2», «3» correspond to the isomers with different position of –OH and –NO₂ groups regarding to –N=N– bond or with H-bond with β –N-atom in azogroup, the numbers of isomers are given as in [10]

Расчет ΔG^{0}_{298} реакции образования хиноидной структуры (табл. 1) с использованием функционала B3LYP показывает, что образованит хиноидной структуры возможно только для изомера A2 в растворителях, проявляющих специфическую сольватацию: диметилформамиде, воде, 2-пропаноле. Процесс переноса протона с образованием B2 ха-

рактеризуется невысоким энергетическим барьером. Расчеты с учетом дисперсионной поправки в рамках cam-B3LYP и D3B3LYP, напротив, показали, что независимо от структуры конформера, хиноидные структуры не образуются ни в газовой фазе, ни в одном из растворителей. Однако, если cam-B3LYP функционал показывает практически одинаковое положительное значение ΔG^{0}_{298} переноса протона для А2 как для газовой фазы, так и растворителей различной природы, то в расчете с D3B3LYP рост диэлектрической проницаемости растворителя приводит к резкому снижению ΔG^{0}_{298} . Причем в растворителях, проявляющих специфическую сольватацию, величина ΔG^{0}_{298} стремится к нулю. Так как проведенный расчет в рамках срст не включал явных молекул растворителя для учета специфической сольватации функциональных групп, можно предположить, что в реальных условиях прототропное равновесие может быть смещено в сторону хиноидной формы 2НАБ, и cam-B3LYP функционал неверно оценивает величину энергии нековалентного взаимодействия в сравнении D3B3LYP и даже B3LYP.

Параметры образующейся ВМВС – табл. 2 – независимо от модификации функционала B3LYP, зависят от выбранного растворителя. С ростом диэлектрической проницаемости среды уменьшается и длина, и энергия ВМВС. В то же время в диметилформамиде, 2-пропаноле и воде оба параметра практически одинаковы. Сравнительный анализ длины ВМВС для A2 и A3 изомеров показывают наиболее существенные различия для газовой фазы, которые становятся все менее значительными с ростом диэлектрической проницаемости растворителя, в частности, для воды эти значения практически совпадают: с точностью 0,002180 Å для B3LYP; 0,00183Å для сат-B3LYP; 0,00135Å для D3B3LYP.

Таблица 2

Характеристики водородной связи для различных изомеров 2НАБ в газовой фазе и в индивидуальных растворителях

Deemponument	Unartan		Евмвс, кДж/мо.	ЛЬ	Длина связи, Å			
Растворитель	изомер	B3LYP	cam-B3LYP	D3 B3LYP	B3LYP	cam-B3LYP	D3 B3LYP	
100	A2	47,5	46,6	50,5	1,78	1,79	1,78	
1783	A3	44,8	43,9	46,1	1,74	1,75	1,74	
FOROOH	A2	41,1	41,8	44,9	1,76	1,77	1,76	
Тексан	A3	40,0	39,2	41,3	1,74	1,75	1,74	
	A2	39,7	40,8	43,4	1,75	1,77	1,76	
толуол	A3	38,7	37,9	40,0	1,74	1,75	1,74	
٨	A2	38,3	37,7	41,4	1,75	1,76	1,75	
дэа	A3	45,4	36,2	38,3	1,73	1,74	1,74	
2	A2	34,8	34,4	38,0	1,74	1,75	1,74	
2-пропанол	A3	33,4	35,8	35,1	1,73	1,74	1,74	
ПМФА	A2	34,4	33,0	37,6	1,74	1,74	1,74	
ДииФА	A3	33,0	32,7	34,8	1,73	1,74	1,74	
вода	A2	34,1	33,8	37,3	1,73	1,74	1,74	
	A3	33.1	34.1	34.5	1.73	1.74	1.74	

Плоский угол О-Н... N лежит в пределах 138-143° и наименьшее значение принимает для cam-B3LYP расчета. Для *trans*-изомера значение угла в среднем на 1,0-1,5° больше, чем для *cis*-изомера, и не зависит от природы растворителя, в то время как для *cis*-изомера рост диэлектрической проницаемости среды приводит к его небольшому увеличению.

Таким образом, в соответствии с классификацией, приведенной в работах [2, 18], ВМВС в молекуле 2НАБ следует считать умеренно сильной.

Спектроскопическое изучение состояния 2НАБ в растворителях.

Для подтверждения наиболее вероятной структуры изомера 2НАБ для газовой и жидкой фазы можно использовать экспериментальные ИК- и УФ-спектры в протонных и апротонных растворителях (табл. 3, 4). В табл. 3 приведены значения характеристических частот колебаний связей в ИКспектре для 2НАБ, соответствующие структурам *cis*- и *trans*-изомеров.

Сопоставление экспериментальных и теоретических значений частот колебаний (табл. 3), по-нашему мнению, позволяет отдать предпочтение изомеру А2. Независимо от выбранного функционала, значения характеристических частот для изомера А3 выше, исключение – частота колебания – ОН группы для сат-B3LYP расчета. В то же время, в плане воспроизводимости значений частот колебаний, сат-B3LYP показал худшие результаты. Наименее точно воспроизводят высокочастотные колебания ОН–группы расчеты при использовании D3B3LYP и B3LYP. Для низкочастотных колебаний в целом более предпочтителен B3LYP.

Таблииа З

Частоты колебаний 2НАБ в экспериментальном и
расчетном ИК спектре
Table 3. Frequencies in experimental and calculated IR

spectrum of 2NAR

speed and of 21 (11D											
	v, см ⁻¹										
Группа	Duarb	B3LYP		cam-B	3LYP	D3B3LYP					
	JKCII	A2	A3	A2	A3	A2	A3				
-OH	3410	3331	3290	3436	3400	3338	3293				
-N< ⁰	1618	1580	1594	1637	1651	1639	1594				
-N=N-	1525	1537	1540	1591	1598	1538	1540				
>CH-NO ₂	1348	1375	1394	1444	1459	1376	1394				
>CH-OH	1147	1155	1244	1164	1238	1279	1281				

Примечание: ^{*b*} Экспериментальные значения

Note: ^b Experimental values

Необходимо подчеркнуть, что в экспериментальном ИК спектре 2НАБ отсутствуют характеристические частоты в области 1570, 1690 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей >C=O, >C=N, >N– NH–, характерным для хиноидной структуры. Следовательно, в газовой фазе прототропное равновесие смещено в сторону азоформы 2НАБ [8].

Для идентификации структуры 2НАБ в растворе были рассчитаны УФ-спектры, результаты приведены в табл. 4. В рамках cam-B3LYP расчета и для изомера А2, и для изомера А3 наблюдается гипсохромное смещение обоих максимумов поглощения относительно экспериментальных данных, причем для АЗ оно более существенное. В рамках расчета D3B3LYP и B3LYP длины волн максимумов поглощения имеют близкие значения, для обоих изомеров наблюдается значительное батохромное смещение и в целом оба функционала хуже воспроизводят экспериментальные данные. Кроме того, рассчитанные УФ-спектры в рамках cam-B3LYP во всех растворителях свидетельствуют в пользу структуры A2, а D3B3LYP и B3LYP- в пользу АЗ.

Авторами работ [8, 9] отмечено, что при переходе протона от гидрокси- к азогруппе и образовании хиноидной структуры УФ-спектр поглощения 2НАБ должен стать однополосным. В полученных нами экспериментальных УФ-спектрах поглощения 2НАБ в гексане, толуоле, 2-пропаноле, в его водных растворах, в том числе и в присутствии добавок NaOH, этого не наблюдается (табл. 4, 5). Кроме того, 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 ДМФА и ДЭА в качестве акцептора [8, 9]. Однако пик максимума поглощения в длинноволновой области и в диметилформамиде (ДМФА), и диэтиламине (ДЭА), характеризующихся высокой акцепторной способностью по отношению к протону, также отсутствует. Это можно расценивать как факт, что и в этих растворителях ВМВС в молекуле 2НАБ сохраняется и переноса протона от –ОН к –N=N– группе не происходит. Рассчитанные спектры и термодинамические характеристики процесса протонного переноса в индивидуальных растворителях это подтверждают.

Экспериментальные данные, полученные для индивидуальных – табл. 4 и бинарных растворителей 2-пропанол-вода [10], свидетельствуют, что только в присутствии добавок NaOH для растворов 2HAБ в воде, ДЭА и ДМФА, в УФ-спектре наблюдается сильный батохромный сдвиг – исчезает полоса при $\lambda_2 = 414$ нм и появляется новая – в области 500 нм. По данным работ [8, 9] наличие полосы поглощения в области 480÷550 нм свидетельствует о смещении равновесия от азоформы к хиноидной структуре красителя.

Авторы работ [8, 9, 19] утверждают, что замещенные нитроазобензолы преимущественно находятся в состоянии *trans*-изомерии, особенно при переходе к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью. В данной работе мы не нашли этому подтверждения ни при расчете энергетических параметров, ни при расчете спектров.

Ослабление ВМВС под влиянием растворителя [8, 9] будет способствовать сближению энергетических уровней атомов азота азогруппы, что повысит вклад направления реакции гидрогенизации 2НАБ через образование 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилгидразобензола (2НГБ) и поспособствует снижению выхода продуктов, содержащих триазольный цикл. Расчеты (табл. 2) подтвердили, что при переходе из газовой фазы к индивидуальным растворителям энергия ВМВС снижается и падает при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя, длина ВМВС при этом изменяется незначительно. Проведенные кинетические исследования, результаты которых приведены в работе [15], подтверждают, что концентрация 2НГБ возрастает при проведении реакции в растворителях с ярко выраженными электронодонорными свойствами, эффективно ослабляющими ВМВС.

Значения длин волн максимумов поглощения (λ, нм) в УФ-спектрах 2НАБ и значения молярных коэффициентов экстинкции (lgε, л/(моль·см))

$1aa^{b}$		λ_1			1 a a b	λ_2				
Igen	Эксп ^b	метод	A2	A3	Ige2	Эксп ^b	метод	A2	A3	
н-Гексан										
		B3LYP	352	347			B3LYP	457	446	
2,59	326	cam-B3LYP	306	296	2,22	426	cam-B3LYP	382	364	
		D3B3LYP	364	347			D3B3LYP	463	447	
Толуол										
		B3LYP	355	348			B3LYP	461	448	
3,85	326	cam-B3LYP	308	298	3,67	424	cam-B3LYP	383	365	
		D3B3LYP	367	350			D3B3LYP	466	450	
				2-про	панол					
	328	B3LYP	374	355	3,25	416	B3LYP	474	453	
3,62		cam-B3LYP	307	364			cam-B3LYP	380	412	
		D3B3LYP	373	346			D3B3LYP	472	453	
				BC	ода					
		B3LYP	374	358	-	-	B3LYP	472	454	
-	-	cam-B3LYP	307	297			cam-B3LYP	379	363	
		D3B3LYP	373	356			D3B3LYP	472	454	
				ДM	ſΦA			-	-	
		B3LYP	375	358			B3LYP	473	455	
3,94	333	cam-B3LYP	309	298	3,86	413	cam-B3LYP	380	364	
		D3B3LYP	364	357			D3B3LYP	473	455	
				Д	ЭА			-	-	
		B3LYP	369	352	3,81	413	B3LYP	467	452	
3,83	333	cam-B3LYP	307	297			cam-B3LYP	381	364	
		D3B3LYP	368	351			D3B3LYP	467	451	

Table 4. The values of the wavelengths of absorption maxima (λ, nm) in the UV spectra of 2NAB and the values of molar extinction coefficients (lgε, l/(mol·cm))

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных расчетов в рамках теории функционала плотности с использованием функционалов B3LYP, Cam-B3LYP, D3B3LYP, среднего базисного набора 6-311++G(d, p) и модели сольватации срст были установлены возможные конфигурации изомеров 2НАБ в газовой фазе и индивидуальных апротонных растворителях и растворителях, проявляющих специфическую сольватацию, рассчитаны параметры BMBC и термодинамические характеристики прототропного равновесия.

Сравнение расчетных и экспериментальных ИК спектров показало, что наиболее предпочтительной структурой 2НАБ для газовой фазы является *cis*-изомер, образующий BMBC с β-N-атомом в азогруппе. Подходящими функционалами для описания ИК спектров можно считать B3LYP, не учитывающий вклад дисперсионных взаимодействий, и D3B3LYP. Третий функционал плотности – cam-B3LYP – для газовой фазы неверно оценивает вклад дисперсионных взаимодействий, вероятно, завышая его. В то же время расчеты УФ- спектров в растворе в рамках B3LYP и D3B3LYP дают результат, противоречащий проведенной оптимизации, в соответствии с которой во всех растворителях наименьшей энергией обладает А2 изомер. Такой результат не зависит от типа растворителя и, очевидно, не связан с отсутствием учета специфической сольватации в рамках срст. Нужно отметить, если в молекуле образуются прочные ВМВС, энергия которых превышает 20 кДж/моль [3, 8, 9, 20, 21], то специфическая сольватация гидроксизамещенных ароматических углеводородов по ОН-группе может и не происходить, поэтому даже введение в расчет явных молекул растворителя может не улучшить результаты расчетов. Таким образом, для моделирования УФ-спектров в различных индивидуальных растворителях можно рекомендовать использовать cam-B3LYP функционал с расширенным базисным набором.

ВМВС в молекуле 2НАБ относится к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей. Энергии связи максимальны в газовой фазе и более значительно снижаются в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. На длины связей и плоский угол O-H...N природа среды существенно не влияет. Внутримолекулярный перенос протонав растворителях для жидкофазной гидрогенизации характеризуется низким энергетическим барьером. Однако расчет изменения энергии Гиббса переноса протона в газовой фазе и в растворах показывает, что образование хиноидных структур для индивидуальных растворителей не характерно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Desiraju G.R., Steiner T.** The Weak Hydrogen Bond. Oxford: Oxford University Press. 1999. 507 p.
- Gilli G., Gilli P. The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory. Oxford: Oxford University Press. 2009. 300 p. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199558964.001.0001
- Si L., Wang B., Chen S., Hou J., Yan X., Li Y., Chen L. Catalytic hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene over solid base-hydrogenation bifunctional catalysts: Effect of alkali metals on Pd/γ-Al₂O₃. *Catal. Comm.* 2017. V. 90. P. 35-38. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.11.015.
- Ryu T., Min J., Choi W., Jeon W.H., Lee P.H. Synthesis of 2aryl-2H-benzotrizoles from azobenzenes and N-sulfonyl azides through sequential rhodium-catalyzed amidation and oxidation in one pot. *Org. Lett.* 2014. V. 16. N 11. P. 2810-2813. DOI: 10.1021/ol501250t.
- Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД.2016. 528 р.
- Лефедова О.В., Немцева М.П. Скорость и селективность гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на никелевом катализаторе в водных растворах алифатических спиртов. *Изв. вузов. химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 53-62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.
- Shinde S., Sekar N. Comparative studies of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and azo-hydrazone tautomerism in naphthalene-based fluorescent acid azo dyes by computational study. *Phys. Sci. Rev.* 2022. V. 7. N 8. P. 811-831. DOI: 10.1515/psr-2019-0130.
- 8. **Freeman H.S.** Aromatic amines: use in azo dye chemistry. *Front. Biosci.* 2013. V. 18. N 1. P. 145-164. DOI: 10.2741/4093.
- Zollinger H. Colour chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. Wiley-VCH: Weinheim, Zürich. 2003.
- Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А. Структура молекулы 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола: Теоретическое и спектральное исследование. *Тонк. хим. техн.* 2023. Т. 18. № 4. С. 315–327. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327.
- Schneebeli S.T., Bochevarov A.D., Friesner R.A. Parameterization of a B3LYP Specific Correction for Noncovalent Interactions and Basis Set Superposition Error on a Gigantic Data Set of CCSD(T) Quality Noncovalent Interaction Energies. J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. N 3. P. 658–668. DOI: 10.1021/ct100651f.
- 12. **Plumley J.A., Dannenber J.J.** Comparison of the behavior of functional/basis set combinations for hydrogen-bonding in

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond. Oxford: Oxford University Press. 1999. 507 p.
- Gilli G., Gilli P. The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory. Oxford: Oxford University Press. 2009. 300 p. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199558964.001.0001
- Si L., Wang B., Chen S., Hou J., Yan X., Li Y., Chen L. Catalytic hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'methylazobenzene over solid base-hydrogenation bifunctional catalysts: Effect of alkali metals on Pd/γ-Al₂O₃. *Catal. Comm.* 2017. V. 90. P. 35-38. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.11.015.
- Ryu T., Min J., Choi W., Jeon W.H., Lee P.H. Synthesis of 2aryl-2H-benzotrizoles from azobenzenes and N-sulfonyl azides through sequential rhodium-catalyzed amidation and oxidation in one pot. *Org. Lett.* 2014. V. 16. N 11. P. 2810-2813. DOI: 10.1021/ol501250t.
- Theory and practice of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes processes. Ed. by O.I. Koifman. M.: KRASAND. 2016. 528 p. (in Russian).
- Lefedova O.V., Nemtseva M.P. Rate and selectivity of hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenze over nickel catalyst in aqueous solutions of aliphatic alcohols. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2024. V. 67. N 3. P. 53-62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6932.
- Shinde S., Sekar N. Comparative studies of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and azo-hydrazone tautomerism in naphthalene-based fluorescent acid azo dyes by computational study. *Phys. Sci. Rev.* 2022. V. 7. N 8. P. 811-831. DOI: 10.1515/psr-2019-0130.
- 8. Freeman H.S. Aromatic amines: use in azo dye chemistry. *Front. Biosci.* 2013. V. 18. N 1. P. 145-164. DOI: 10.2741/4093.
- Zollinger H. Colour chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. Wiley-VCH: Weinheim, Zürich. 2003.
- Fedorova A.A., Lefedova O.V., Shlykov A.A. Structure of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene: Theoretical and spectroscopic study. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2023. V.18. N 4. P. 315–327 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-315-327.
- Schneebeli S.T., Bochevarov A.D., Friesner R.A. Parameterization of a B3LYP Specific Correction for Noncovalent Interactions and Basis Set Superposition Error on a Gigantic Data Set of CCSD(T) Quality Noncovalent Interaction Energies. J. Chem. Theory Comput. 2011. V. 7. N 3. P. 658–668. DOI: 10.1021/ct100651f.

the water dimer with emphasis on basis set superposition error. *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. N 8. P. 1519–1527. DOI: 10.1002/jcc.21729.

- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. Gaussian 09, Revision d. 01. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA. 2009.
- Ань Х., Немцева М.П., Лефедова О.В. Влияние индивидуальных растворителей на скорость гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензоловна скелетном никеле. Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1995-1998. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
- Лефедова О.В., Немцева М.П., Шаронов Н.Ю. Влияние природы растворителя и заместителя на селективность гидрогенизации 2-нитроазобензолов на скелетном никеле. Изв. вузов. химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 110-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
- Afonin A.V., Vashchenko A.V. Benchmark calculations of intramolecular hydrogen bond energy based on molecular tailoring and function-based approaches: Developing hybrid approach. *Int. J. Quant. Chem.* 2019. V. 119. N 21. P. 1-13. DOI: 10.1002/qua.26001.
- Deshmukh M.M., Suresh C.H., Gadre S.R. Intramolecular hydrogen bond energy in polyhydroxy systems: a critical comparison of molecular tailoring and isodesmic approaches. *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. N 28. P. 6472-6480. DOI: 10.1021/jp071337.
- Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Ed. by Petri M. Pihko. Wiley-VCH: Weinheim. 2009. 395 p.
- Lauwiner M., RothR., 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. V. 177. N 1. P. 9-14. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00247-6.
- Han L., Zhang K., Ishida H., Froimowicz P. Study of the Effects of Intramolecular and Intermolecular Hydrogen-Bonding Systems on the Polymerization of Amide-Containing Benzoxazines Macromol. *Chem. Phys.* 2017. V. 218. N 8. P. 600562. DOI: 10.1002/macp.201600562.
- Deneva V., Lyčka A., Hristova S., Crochet A., Fromm K.M., Antonov L. Tautomerism in azo dyes: Border cases of azo and hydrazo tautomers as possible NMR reference compounds. *Dyes and Pigm.* 2019. V. 165. P. 157-163. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.02.015.

- Plumley J.A., Dannenber J.J. Comparison of the behavior of functional/basis set combinations for hydrogen-bonding in the water dimer with emphasis on basis set superposition error. *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. N 8. P. 1519–1527. DOI: 10.1002/jcc.21729.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. Gaussian 09, Revision d. 01. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA. 2009.
- Hoang A., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. Effect of individual solvents on the rates of hydrogenization for substituted nitro-, azo-, and nitroazobenzenes on skeletal nickel. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 11. P. 2279-2282. DOI: 10.1134/S0036024417110085.
- Lefedova O.V., Nemtseva M. P., Sharonov N.Y. Solvent and substituent nature effect on the 2-nitroazobenzenes hydrogenation selectivity on skeletal nickel. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2023. V. 66. N 5. P. 110-119 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6772.
- Afonin A.V., Vashchenko A.V. Benchmark calculations of intramolecular hydrogen bond energy based on molecular tailoring and function-based approaches: Developing hybrid approach. *Int. J. Quant. Chem.* 2019. V. 119. N 21. P. 1-13. DOI: 10.1002/qua.26001.
- Deshmukh M.M., Suresh C.H., Gadre S.R. Intramolecular hydrogen bond energy in polyhydroxy systems: a critical comparison of molecular tailoring and isodesmic approaches. *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. N 28. P. 6472-6480. DOI: 10.1021/jp071337.
- Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Ed. by Petri M. Pihko. Wiley-VCH: Weinheim. 2009. 395 p.
- Lauwiner M., RothR., 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. V. 177. N 1. P. 9-14. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00247-6.
- Han L., Zhang K., Ishida H., Froimowicz P. Study of the Effects of Intramolecular and Intermolecular Hydrogen-Bonding Systems on the Polymerization of Amide-Containing Benzoxazines Macromol. *Chem. Phys.* 2017. V. 218. N 8. P. 600562. DOI: 10.1002/macp.201600562.
- Deneva V., Lyčka A., Hristova S., Crochet A., Fromm K.M., Antonov L. Tautomerism in azo dyes: Border cases of azo and hydrazo tautomers as possible NMR reference compounds. *Dyes Pigments*. 2019. V. 165. P. 157-163. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.02.015.

Поступила в редакцию 27.01.2025 Принята к опубликованию 27.02.2025

Received 27.01.2025 Accepted 27.02.2025