



4. Zotou A., Miltiadou N. Sensitive LC determination of ciprofloxacin in pharmaceutical preparations and biological fluids with fluorescence detection // J. Pharm. Biomed. Anal. 2002. Vol. 28, № 3–4. P. 559–568.
5. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах : основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028.
6. Студ Д. В., Эмвуд Д. Л. Супрамолекулярная хи-

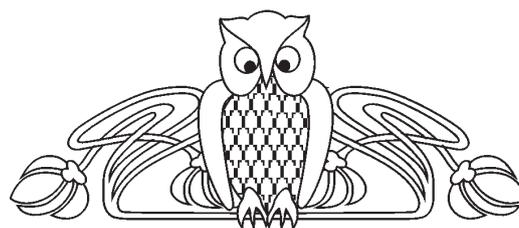
- мия : в 2 т. Т. 1. М. : Академкнига, 2007. С. 372–379.
7. Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Былинкин Ю. Г., Калашникова Н. В., Жемеричкин Д. А. Определение ципрофлоксацина и энрофлоксацина методом сенсibilизированной флуоресценции европия в присутствии второго лиганда и мицелл анионных ПАВ // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 2. С. 153–157.

УДК 543-412:546.171.6:544.127

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛАЗОНАФТОЛОВ

М. З. Т. Аль-Саиди^{1, 2}, С. Н. Штыков¹

¹Саратовский государственный университет
²AL-Mustansiriyah University, College of Science,
Department of Chemistry, Iraq
E-mail: m19z73@yahoo.com
E-mail: shtykovsn@mail.ru



Описан синтез восьми фенилазонафтолов, содержащих гидроксигруппы, карбокси-, сульфогруппы и альдегидные группы. Приведены данные об их элементном составе, результатах термогравиметрического, ЯМР-спектроскопического исследования и электронные спектры поглощения в этаноле.

Ключевые слова: фенилазонафтолы, синтез, спектральные свойства.

Synthesis and Spectroscopic Study of Some Phenylazonaphthols

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

Synthesis of eight phenylazonaphthols containing hydroxyl-, carboxy-, sulpho- and aldehyde groups was described. The data concerning elemental, thermogravimetric analysis, NMR-spectra and electronic absorption spectra in ethanol were described.

Key words: phenylazonaphthols, synthesis, spectral properties.

Введение

Согласно мировым оценкам, азосоединения составляют около 70% всех выпускаемых в мире красителей, что обусловлено легкостью их синтеза, большим разнообразием структур и цветовой гаммы, яркостью и устойчивостью окраски [1–3]. Синтетические азосоединения широко используются в настоящее время в пищевой, текстильной, полимерной, фармацевтической, косметической, судостроительной, автомобильной промышленности, химии, биологии, медицине, нелинейной оптике и аналитической химии в качестве красителей, пигментов, лекарственных препаратов, комплексообразующих реагентов, молекулярных зондов, фотохромных

веществ, элементов хранения информации, в фотодинамической терапии, цифровой электронике и т.д. [3–8].

Одним из отличительных свойств азосоединений, влияющих на их окраску и химическое поведение, является азохинонгидразонная таутомерия, впервые обнаруженная еще в середине XIX века [9]. Постоянный интерес к таутомерии азосоединений в аналитической химии вызван разной окраской таутомеров, их разным содержанием в твердых препаратах и растворах и разной реакционной способностью по отношению к ионам металлов [9, 10].

Анализ литературы показал, что у одних азосоединений электронные спектры поглощения таутомеров сильно перекрываются, что затрудняет изучение таутомерного равновесия, а у некоторых – азо- и хинонгидразонным таутомерам соответствуют практически индивидуальные полосы [9–13]. Для объяснения таких отличий необходимы систематические исследования факторов и путей направленного воздействия на таутомерное равновесие соединений, что имеет не только теоретическое, но и важное практическое значение, поскольку позволяет регулировать содержание в растворе комплексообразующей формы органического реагента и определять конечный аналитический эффект.

Известно, что соотношение концентраций таутомерных форм в растворе зависит от строения молекулы, природы и положения в ней заместителей, концентрации самого вещества,



а также от внешних факторов (рН, температура), среди которых основная роль, несомненно, принадлежит растворителю [9, 12–14]. Для выяснения взаимовлияния природы и положения заместителей и факторов среды на таутомерию и положение максимумов спектров азо- и хинонгидразонного таутомеров нами синтезирована серия препаратов – фенилазонафтолов, которые охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-, электронной спектроскопии и препаративной химии. Соединения 3–8 синтезированы впервые.

Экспериментальная часть

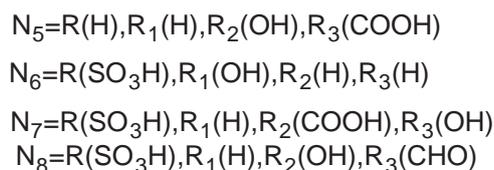
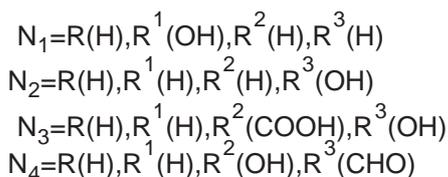
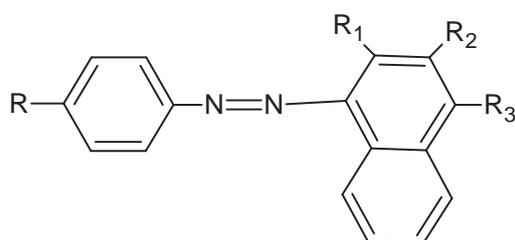
Для получения diaзосоставляющей использовали анилин и сульфаниловую кислоту, квалификации ч.д.а., в качестве азосоставляющей – 1-нафтол, 2-нафтол, (оба ч.д.а.), 1-нафтол-2-карбоксикислоту, 2-нафтол-1-альдегид, 2-нафтол-1-карбоксикислоту (препараты фирмы TCI, Германия, 99% основного вещества). Все вещества использовали без дополнительной очистки. Для создания необходимой кислотности раствора применяли концентрированную соляную кислоту, гидроксид и карбонат натрия, квалификации ч.д.а. Нитрит

натрия имел квалификацию ч.д.а. Для приготовления растворов азосоединений и снятия их спектров поглощения применяли этанол ректифицированный по ГОСТ 5964-82Э. Синтезированные препараты сушили в сушильном шкафу при температуре не выше 110°C. Для оценки чистоты использовали пластинки ТСХ марки Сорбфил с нанесенным силикагелем (Краснодар). Элементный анализ проводили на CHNOS элементном анализаторе vario MICRO. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе OD-102 на воздухе в интервале температур 20–900°C со скоростью нагрева 10°/мин, с Pt-Rh термопарой и эталоном – прокаленным оксидом алюминия. Спектры поглощения получали на спектрофотометре Shimadzu 1800 (Япония). Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Varian 400 в дейтерированном ДМСО-d₆ с внутренним стандартом тетраметилсиланом.

Результаты и их обсуждение

Структура и условия синтеза фенилазонафтолов

Общая формула синтезированных фенилазонафтолов имеет следующий вид



Видно, что основными заместителями в молекулах фенилазонафтолов являются гидроксигруппа нафтола в положении 2 или 4 по отношению в азогруппе (заместители R₁ и R₃), сульфогруппы в фенильном и нафтильном кольцах (заместители R и R₂), карбоксигруппа (заместитель R₂) и альдегидная группа (заместитель R₂) в нафтильном кольце. Азосоединения синтезировали по методикам, составленным нами на основе анализа литературы [11, 13–15]. Схемы синтеза азосоединений с применением в качестве diaзосоставляющей анилина и сульфаниловой кислоты различались, поэтому методики синтеза сульфосодержащих и не-

сульфированных азосоединений приводятся отдельно.

Синтез азосоединений 1–5

К 0.72 г (0.005 моль) 1-нафтола или 2-нафтола приливали 5 мл 3 М раствора гидроксида натрия, перемешивали и охлаждали до 0°C. К 0.50 мл (0.0053 моль) анилина добавляли 2.5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл дистиллированной воды и по каплям раствор нитрита натрия (0.37 г, 0.0053 моль) в 5 мл дистиллированной воды, поддерживая температуру смеси около 0°C. Приготовленный раствор diaзосоединения добавляли на холоду к раствору нафтола при интенсивном переме-



шивании. Выпавший кроваво-красный осадок вместе с реакционной смесью оставляли на 20 мин в ледяной бане. Раствор подкисляли соляной кислотой до pH 1–2, выпавший осадок азосоединения отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили и очищали перекристаллизацией из смеси этанол–вода.

Синтез азосоединений 6–8

К навеске 0.49 г (2.8 ммоль) сульфаниловой кислоты добавляли 5 мл воды, 0.13 г карбоната натрия и помещали стакан в горячую воду до получения прозрачного раствора. В другом стакане растворяли 0.2 г нитрита натрия в 1 мл воды. Раствор сульфаниловой кислоты смешивали с раствором нитрита натрия и медленно добавляли 0.5 мл конц. HCl в течение 10 мин при температуре не выше 10°C. К 0.38 г (2.6 ммоль) 2-нафтола (или соответствующему

числу молей другого нафтола) добавляли 2 мл 2.5 М раствора гидроксида натрия и помещали в водяную баню со льдом и магнитной мешалкой, перемешивая смесь в течение 10 мин. Полученный раствор нафтола приливали при перемешивании к диазотированной сульфаниловой кислоте, поддерживая pH > 5 по бумаге Конго и температуру не выше 10°C, далее перемешивали еще 20–25 мин. Полученный азокраситель выделяли добавлением соляной кислоты до pH меньше 1, раствор охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали насыщенным раствором хлорида натрия, сушили и очищали перекристаллизацией из смеси этанол–вода. В табл. 1 приведены сведения о температуре плавления, процентном выходе препаратов и результатах их элементного анализа.

Таблица 1

Некоторые характеристики синтезированных азосоединений

Соединение	Формула	Выход, %	T _{пл.} °C	Элементный анализ*		
				C, %	H, %	N, %
1	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	82	129–130	77.4 (78.0)	4.84(5.28)	11.3 (11.1)
2	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	78	208–210	77.4 (77.8)	4.87(5.29)	11.3(11.0)
3	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	85	180–181	69.9 (70.6)	4.13(4.70)	9.58(9.41)
4	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	87	120–121	73.9 (73.6)	4.37(5.10)	10.1(10.6)
5	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₃	90	130–132	69.9 (68.4)	4.13(4.70)	9.85(10.1)
6	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	79	202 разл	–	–	–
7	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₆ S	77	233 разл	–	–	–
8	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	62	252 разл	–	–	–

Примечание. *Расчетное и экспериментальное (в скобках) содержание элемента.

Термогравиметрическое исследование показало, что азосоединения, не содержащие сульфогруппы, не имеют кристаллизационной воды, а сульфосодержащие – имеют одну молекулу кристаллизационной воды. При хроматографировании на пластинках ТСХ наблюдали только одну зону вещества, что подтверждало чистоту полученного соединения.

ЯМР-спектр ¹H соединения 7 приведен на рис. 1. Видно, что он включает сигналы протонов нафталинового, бензольного колец, протоны –H, –COOH и –СОН групп. Положения сигналов протонов других азосоединений приведены в табл. 2. Число сигналов протонов соответствует их числу в молекулах. Химический сдвиг протонов гидроксильной, карбоксильной

и альдегидной групп зависит от их участия во внутримолекулярной водородной связи. Более тщательная интерпретация протонных сигналов будет рассмотрена в последующих публикациях, посвященных детальному изучению свойств каждого из синтезированных соединений. Необходимо отметить, что спектры ЯМР получали в дейтерированном диметилсульфоксиде, который, являясь апротонным растворителем, должен лучше стабилизировать хинонгидразонный таутомер.

Спектры поглощения

Спектры поглощения некоторых фенилазонафтолов с различным положением гидроксигруппы в нафталиновом цикле приведены на рис. 2.

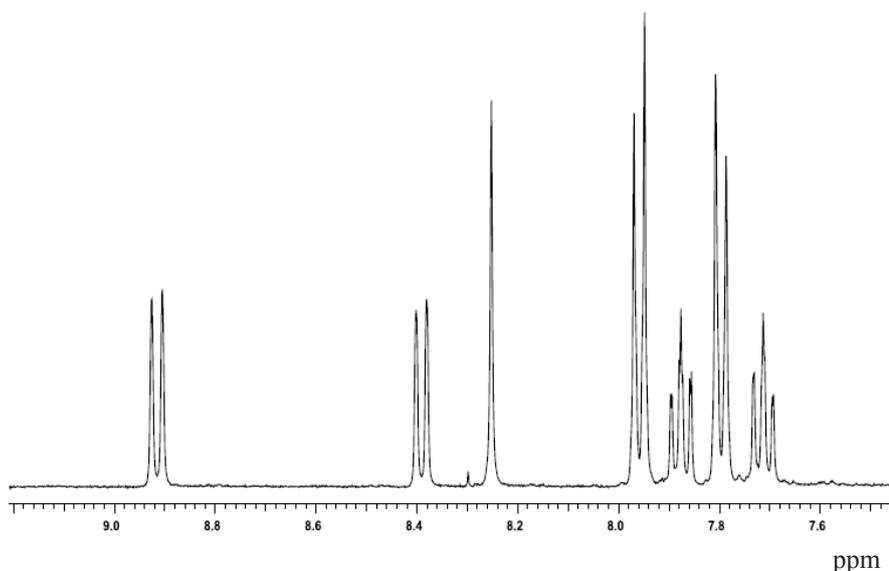
Рис. 1. Протонный спектр соединения 7 в ДМСО-d⁶

Таблица 2

Сигналы ЯМР протонов синтезированных азосоединений

Соединение	Хим. сдвиг, ppm	Количество протонов	Вид сигнала	Тип протона
1	6.77–8.56	11	Мультиплет	Ar-H
	11.56	1	Синглет	ОН
2	7.20–7.86	11	Мультиплет	Ar-H
	11.15	1	Синглет	ОН
3	7.47–8.90	11	Мультиплет	Ar-H
	12.65	1	Синглет	ОН
4	6.91–8.55	10	Мультиплет	Ar-H
	10.79	1	Синглет	СНО
	11.99	1	Синглет	ОН
5	6.91–8.55	10	Мультиплет	Ar-H
	15.79	1	Синглет	ОН
6	6.88–8.55	10	Мультиплет	Ar-H
	15.79	1	Синглет	ОН
7	7.69–8.92	9	Мультиплет	Ar-H
	8.25	1	Синглет	ОН
8	6.88–7.99	9	Мультиплет	Ar-H
	8.54	1	Синглет	СНО
	15.80	1	Синглет	ОН

Видно, что сильное влияние на форму спектра, включающего азо- и хинонгидразонный таутомеры, оказывает как положение гидроксигруппы в нафталиновом цикле, возможность её участия в образовании внутримолекулярной водородной связи с азотом азогруппы, так и наличие сульфогруппы в фенильном кольце. Так, из рис 2, а видно, что в этаноле имеется максимум при 485 и плечо при 420 нм, т.е. доминирующей является гидразоформа, об-

разующаяся за счет переноса протона с гидроксигруппы на азот азогруппы. Интересно, что спектры соединений 4, 5 и 6, у которых гидроксигруппа также образует внутримолекулярную водородную связь с азогруппой, имеют спектр поглощения в этаноле такой же, как и соединение 1, т.е. введение в *o*-положение к гидроксигруппе карбоксильной или альдегидной группы не влияет на таутомерное равновесие.

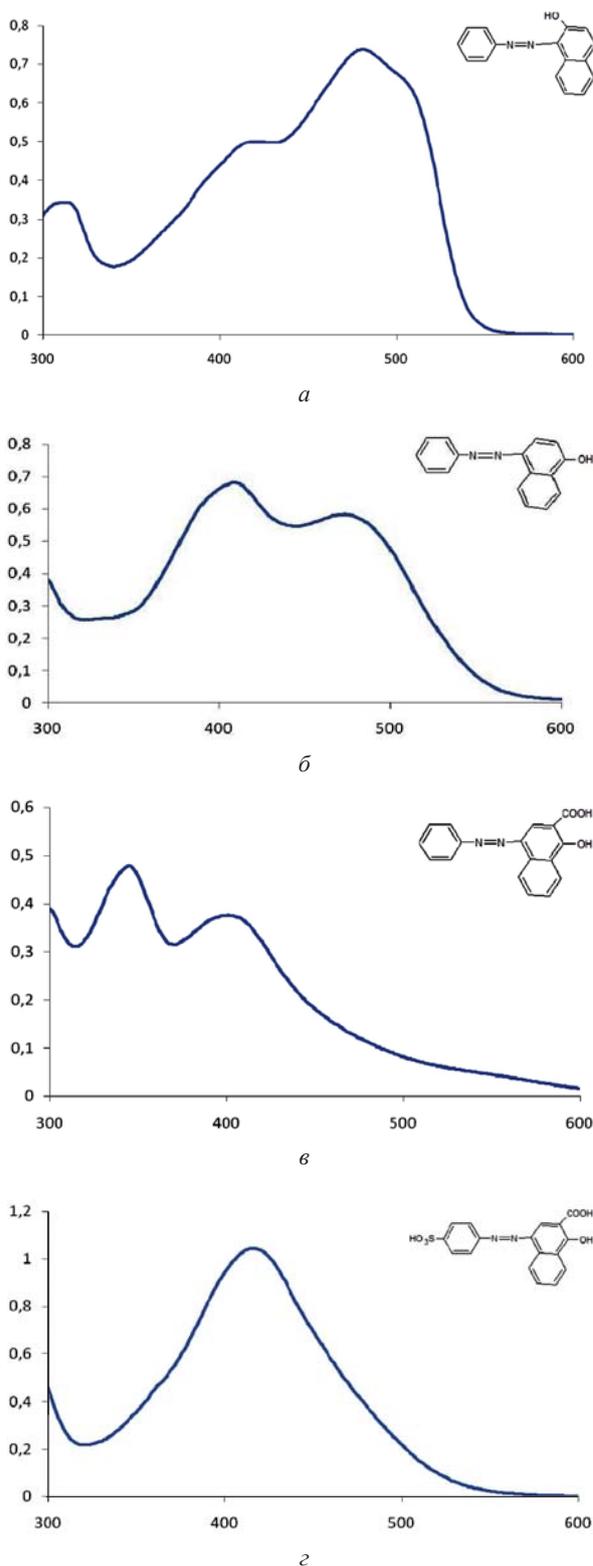


Рис. 2. Спектры поглощения соединений в 95 %-ном этаноле. $C_R = 5 \times 10^{-5}$ М: а – 1; б – 2; в – 3; з – 7

Соединение 2 не может образовывать внутримолекулярную водородную связь и в этаноле имеет два максимума при 470 и 415 нм, причем

концентрация азоформы больше, чем гидразоформы. Резкое отличие в электронных спектрах появляется, когда гидроксигруппа в положении 1 образует внутримолекулярную водородную связь с находящейся в *o*-положении карбоксильной группой. Спектр резко смещается гипсохромно и в растворе практически доминирует азоформа азосоединения с максимумом спектра при 405 нм. Кроме того, в спектре появляется новый максимум при 350 нм, природа которого неясна. Введение сульфогруппы в бензольное кольцо этого азосоединения (соединение 7) снова приводит к резкому изменению в спектре в этаноле, который имеет только один максимум при 420 нм, принадлежащий азоформе, а гидразоформа в растворе практически отсутствует. Таким образом, предварительное исследование синтезированных соединений позволило показать важную роль расположения ОН-группы в нафталиновом кольце и других заместителей, способных вступать с ней во внутримолекулярную водородную связь. Следующим этапом работы будет исследование влияния других заместителей и сравнение влияния на азо-хинонгидразонную таутомерию протондонорных и протонакцепторных растворителей.

Список литературы

1. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. 488 с.
2. Carliell C. M., Barclay S. J., Shaw C., Wheatley A. D., Buckley C. A. The effect of salts used in textile dyeing on microbial decolourisation of a reactive azo dye // Environ. Technol. 1998. Vol. 19, № 11. P. 1133–1137.
3. Bafana A., Devi S. S., Chakrabarti T. Azo dyes: past, present and the future // Environ. Rev. 2011. Vol. 19. P. 350–370.
4. Иванов В.М. Перспективные аспекты применения гетероциклических азосоединений в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, № 4. С. 645–674.
5. Амелин В. Г., Третьяков А. В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 8. С. 829–837.
7. Yesodha S. K., Pillai Ch. K. S., Tsutsumi N. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems // Progr. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 45–74.
8. Isak S. J., Eyring E. M., Spikes J. D., Meekins P. A. Direct blue dye solutions: photo properties // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2000. Vol. 134. P. 77–85.
9. Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. Таутомерия в ряду



- ароматических азосоединений // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 2. С. 177–202.
10. *Амелин В. Г., Иванов В. М., Свистунова Т. П.* Влияние ПАВ на комплексобразование циркония и вольфрама с *n*-нитробензолазопирокатехином // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 5. С. 866–872.
 11. *Reeves R. L., Kaiser R. S.* Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35, № 11. P. 3670–3675.
 12. *Ball P., Nicholls C. H.* Azo-hydrazone tautomerism of hydroxylazo compounds – A review // Dyes Pigment. 1982. Vol. 3. P. 5–26.
 13. *Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И.* Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритона X-100 // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1160.
 14. *Ünal A., Eren B., Eren E.* Investigation of the azo-hydrazone tautomeric equilibrium in azo dye involving the naphthalene moiety by UV-vis spectroscopy and quantum chemistry // J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1049. P. 303–309.
 15. *Лернер И. М., Берлин А. И., Славачевская Н. М.* Указатель препаративных синтезов органических соединений. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1973. 344 с.

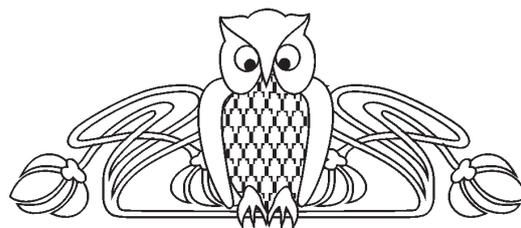
УДК (539.193/194 + 541.6) : 577.112.386.2

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИРОДЫ ИНТЕРМЕДИАТА И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ L-ЦИСТЕИНА

А. Н. Панкратов¹, О. М. Цивилева², О. А. Цымбал¹, Л. А. Белова¹

¹Саратовский государственный университет
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов
E-mail: tsivileva@ibppm.sgu.ru



Предпринято квантовохимическое обоснование природы интермединта (тиильный радикал) и региоселективности (S,S-сочетание) реакции гомолитической окислительной димеризации L-цистеина с образованием L-цистина. Протеканию реакции не препятствует электростатический фактор.

Ключевые слова: цистеин, гомолитическое окислительное сочетание, интермединта, региоселективность, спиновая плотность, электростатический фактор, квантовохимическое исследование.

A Quantum Chemical Substantiation of the Intermediate Nature and Regioselectivity of Homolytic Oxidative Coupling of L-cysteine

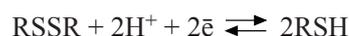
A. N. Pankratov, O. M. Tsivileva,
O. A. Tsybmal, L. A. Belova

A quantum chemical substantiation of the intermediate (thiyl radical) nature and reaction regioselectivity (S,S-coupling) of the L-cysteine homolytic oxidative dimerization resulting by the L-cystine formation has been carried out. The electrostatic factor does not prevent the reaction occurrence.

Key words: cysteine, homolytic oxidative coupling, intermediate, regioselectivity, spin density, electrostatic factor, quantum chemical investigation.

L-Цистеин $H_2NCH(CH_2SH)COOH$ и L-цистин $HOOCCH(NH_2)CH_2SSCH_2CH(NH_2)COOH$ явля-

ются условно незаменимыми (эссенциальными) α -аминокислотами живых организмов, располагающихся на разных ступенях эволюции [1–3]. Редокс-пары типа дисульфид – тиол (меркаптан, тиоспирт) [1–4]



играют огромную роль в живой природе (взаимопревращение L-цистин – L-цистеин [1–3], редокс-процессы с участием глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицина) [1–3], α -липоевой (тиоктовой) кислоты (тиоктацида)), в химии хелатообразующих аналитических реагентов – тиогликолевой (меркаптоуксусной) кислоты $HSCH_2COOH$ [5], 8-меркаптохинолина (хинолин-8-тиола, тиооксина) [5–7] и др. L-Цистеин, глутатион, 2-меркаптоэтиламин (2-аминоэтантол, 2-аминоэтилмеркаптан, тиоэтанолламин, цистеамин, меркамин) $HSCH_2CH_2NH_2$, его окисленный димер бис-(2,2'-аминоэтил)дисульфид (бис-(β -аминоэтил)дисульфид, цистамин) $H_2NCH_2CH_2SSCH_2CH_2NH_2$ и другие серусодержащие соединения являются радиопротекторами [8–11].