

Т а б л и ц а 1

Растворители с упорядоченной структурой (в порядке увеличения диэлектрической проницаемости ϵ)

№ п/п	Растворитель	Формула	Молярная масса	ϵ при 20°C* [3–5]
1	1,4-Диоксан	O(CH ₂) ₄ O	88,106	2,42
2	Тetraгидрофуран	(CH ₂) ₄ O	72,107	7,46
3	<i>Трет</i> -Бутанол	(CH ₃) ₃ COH	74,123	10,85
4	Ацетон	CH ₃ COCH ₃	58,080	21,40
5	Этанол	CH ₃ CH ₂ OH	46,069	25,00
6	Трифторэтанол	CF ₃ CH ₂ OH	100,039	27,51
7	ГМФТА	OP[N(CH ₃) ₂] ₃	179,204	30,03
8	Метанол	CH ₃ OH	32,042	32,60
9	ДМФА	HCON(CH ₃) ₂	73,095	37,59
10	Этиленгликоль	(CH ₂) ₂ (OH) ₂	62,068	38,30
11	ДМСО	(CH ₃) ₂ SO	78,133	48,23
12	Глицерин	CH(CH ₂) ₂ (OH) ₃	92,094	56,22
13	Пропиленкарбонат	CH ₃ CH(CH ₂)CO ₃	102,089	64,42
14	Диоксолан	O(CH ₂) ₂ OCH ₂	74,079	74,13
15	Вода	H ₂ O	18,015	80,08

* В диапазоне от 18 до 24°C ϵ растворителей отличается от значений при 20°C менее, чем на 5%.

ны математически; рН растворов измеряли стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-74.

Методика работы. В мерные пробирки емкостью 10 мл вводили 0,10 мл исходного раствора ТАДАП и необходимое количество конц. H₂SO₄ для создания требуемого рН, а затем разбавляли растворителем до 10 мл. Дополнительный электролит для создания определенной ионной силы в растворы не вводили, поскольку показано, что изменение ионной силы в интервале 0,01–20 при использовании в качестве электролита смеси H₂SO₄–Na₂SO₄ не влияет на спектры поглощения ТАДАП.

Обсуждение результатов

Полностью депротонированная форма ТАДАП (независимо от таутомерной формы) представляет собой

умеренное по силе органическое основание, которое может присоединять протоны к атомам азота в пиридиновом и тиазольном ядрах, к аминогруппам (иминогруппам) пиридинового кольца, к одному из атомов азота азогруппы (гидразогруппы). Оба атома азота азогруппы (гидразогруппы) не могут протонироваться одновременно, что отмечено различными авторами [6–8], поскольку локальная плотность положительного заряда в однократно протонированной азогруппе (гидразогруппе) приводит к очень сильному кулоновскому отталкиванию второго свободного протона; при этом энергия притяжения протона вторым атомом азота не может превысить энергию отталкивания.

В качестве иллюстрации на рис. 1–5 представлены спектры поглощения 4,79·10⁻⁵ М растворов ТАДАП в

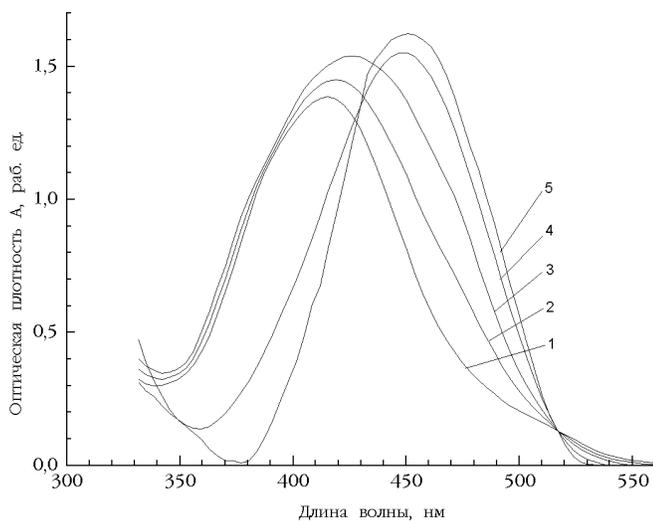


Рис. 1. Спектры поглощения ТАДАП в среде, содержащей 70 (1), 73 (2), 80 (3), 83 (4) и 70 (5) об.% серной кислоты. Изобестическая точка при 518 нм соответствует равновесию $H_3L^{5+} \leftrightarrow H_4L^{4+} + H^+$

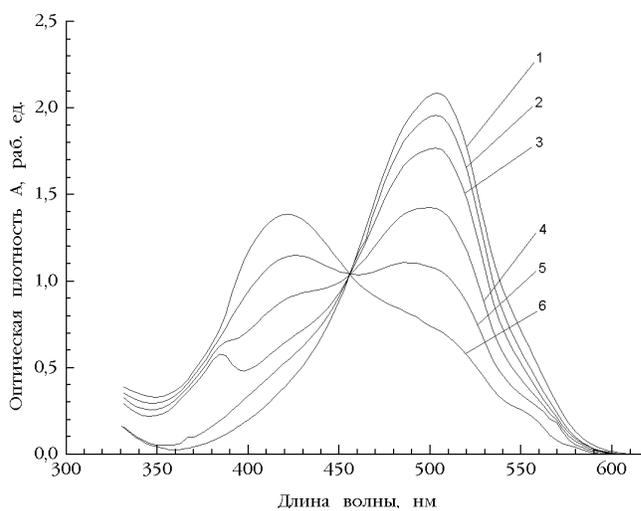


Рис. 2. Спектры поглощения ТАДАП в среде, содержащей 30 (1), 45 (2), 50 (3), 55 (4), 60 (5) и 65 (6) об.% серной кислоты. Изобестическая точка при 457 нм соответствует равновесию $H_4L^{4+} \leftrightarrow H_3L^{3+} + H^+$

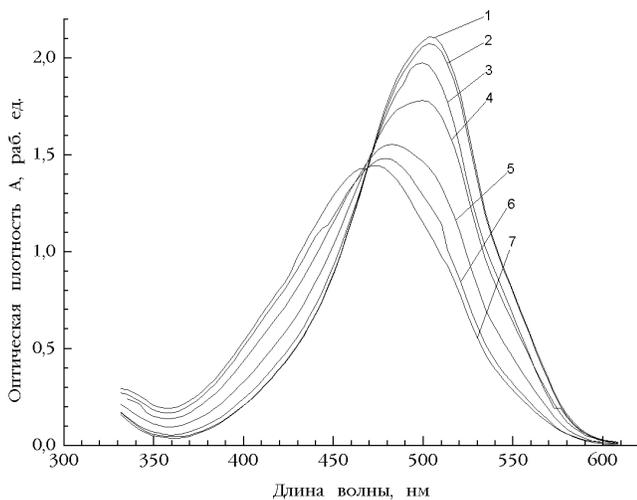


Рис. 3. Спектры поглощения ТАДАП в водной среде 1 – 1,5 М HCl; 2 – 1,0 М HCl; 3 – $H_0 = 0,5$; pH: 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 2,5. Изобестическая точка при 470 нм соответствует равновесию $H_3L^{3+} \leftrightarrow H_2L^{2+} + H^+$

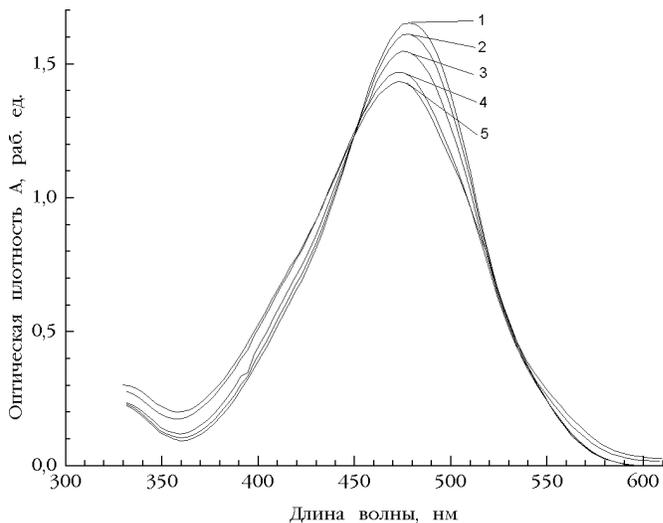


Рис. 4. Спектры поглощения ТАДАП в водной среде при pH: 1 – 3,0; 2 – 3,2; 3 – 3,5; 4 – 3,8; 5 – 4,0. Изобестическая точка при 451 нм соответствует равновесию $H_2L^{2+} \leftrightarrow HL^+ + H^+$

воде в интервале кислотности от 95%-й H_2SO_4 до pH 14. Анализ спектров позволяет установить, что в данном диапазоне кислотности существует пять протолитических равновесий (по числу изобестических точек) и, значит, шесть кислотно-основных форм ТАДАП. Рассмотрим последовательное протонирование молекулы ТАДАП. Полностью депротонированная в щелочной среде форма L (схема 2)

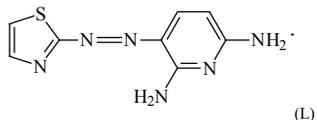
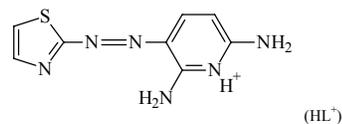


Схема 2

при пониженном pH (подкислении растворов) вначале присоединяет протон к гетероатому азота в пиридиновом кольце, образуя форму HL^+ (схема 3).

Схема 3



Такой вывод следует из сопоставления констант основности пиридина $K_b = 1,8 \cdot 10^{-9}$ и тиазола $K_b = 7,1 \cdot 10^{-10}$ [3]. Далее протонируется гетероатом азота в тиазольном ядре и образуется H_2L^{2+} (схема 4). Следующие два протона присоединяются к ами-

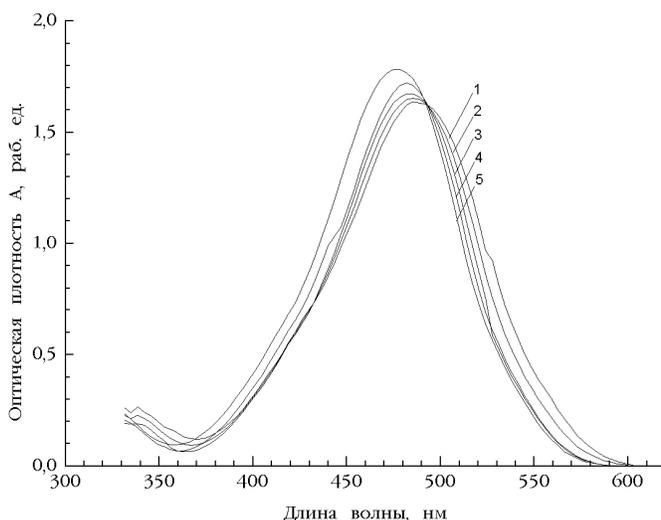
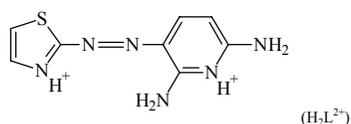


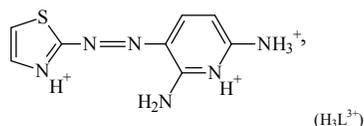
Рис. 5. Спектры поглощения ТАДАП в водной среде pH: 1 – 5,0; 2 – 6,5; 3 – 7,0; 4 – 7,5; 5 – 14,0. Изобестическая точка при 492 нм соответствует равновесию $HL^+ \leftrightarrow L + H^+$

Схема 4



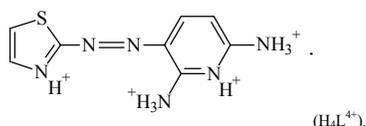
ногруппам в положениях 2 и 5 пиридинового кольца, при этом сначала протонируется атом азота аминогруппы в положении 5. Анализ влияния заместителей в пиридиновом кольце показывает, что частичный положительный заряд σ_1^+ на аминогруппе, находящийся в *орто*-положении к сильному негативизирующему заместителю (азогруппе) больше, чем заряд σ_2^+ на аминогруппе, находящийся в *пара*-положении к ней, поэтому вначале протонируется атом азота с меньшим частичным положительным зарядом (схема 5),

Схема 5



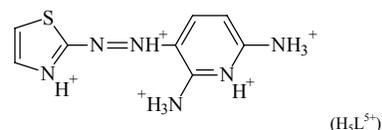
а затем с большим зарядом (схема 6).

Схема 6



Указанные последовательности протонирования молекулы ТАДАП установлены отдельно для аминогрупп и для гетероатомов азота в пиридиновом и тиазольном ядрах; они могут быть связаны при сопоставлении констант основности тиазола ($K_b = 7,1 \cdot 10^{-10}$) и 2-аминопиридина ($K_b = 1,62 \cdot 10^{-10}$) [3]. Таким образом, аминогруппы протонируются после атомов азота в пиридиновом и тиазольном кольцах. Последним протонируется атом азота в азогруппе, при этом образуется H_5L^{5+} (схема 7).

Схема 7



Константы кислотности протонированных форм ТАДАП

$$K_{ai} = \frac{a(H^+) \cdot a(H_{5-i}L^{(5-i)+})}{a(H_{6-i}L^{(6-i)+})}, \quad i = 1-5, \quad (1)$$

где a – активность соответствующих форм, рассчитанная по уравнению [9]:

$$K_{ai} = \frac{A_j - A_{H_{6-i}L^{(6-i)+}}}{A_{H_{5-i}L^{(5-i)+}} - A_j} \cdot 10^{-pH_j}, \quad (2)$$

где j – номер спектра раствора ТАДАП при некотором значении pH_{*j*}. В области pH < ~1 пользоваться формулой (2) нельзя, поскольку она справедлива только для тех случаев, когда в формуле (1) вместо активности можно использовать равновесные концентрации, т. е. при равенстве коэффициентов активности всех ионов единице. В области высокой кислотности в формуле (2) вместо pH необходимо использовать функцию Гаммета (H_0); при pH > 1 функция $H_0 \cong pH$. В табл. 2 приведены значения H_0 при разных концентрациях H₂SO₄ (об.%) [3]. Константы кислотности протонированных форм ТАДАП рассчитаны с учетом функции Гаммета и приведены в табл. 3, а, б.

Анализ спектров поглощения различных кислотно-основных форм ТАДАП в 2,4-диоксане и сопоставление их со спектрами поглощения ТАДАП в воде показывают, что в среде диоксана при значениях $H_0 > -0,75$ (4 М HCl) присутствуют кислотно-основные формы ТАДАП (H₃L³⁺, H₂L²⁺, HL⁺ и L), причем уже при ~pH 5 присутствует только полностью

депротонированное основание L. При изменении концентрации соляной кислоты от 1,0 до 4,0 М спектры поглощения лишь сдвигаются друг относительно друга, не образуя изобестической точки, что свидетельствует о принципиальной невозможности существования в диоксане форм H_4L^{4+} и H_3L^{5+} . Аналогичная ситуация наблюдается для растворителей 2–7 (номер соответствует порядковому номеру растворителя в табл. 1) – в них существуют только трехкратно и менее протонированные формы ТАДАП. В ра-

створителях 8–10 присутствуют четырехкратно и менее протонированные формы. Наконец, в растворителях 11–15 присутствуют все шесть кислотно-основных форм ТАДАП. Константы кислотности различных форм ТАДАП в указанных растворителях приведены в табл. 3, б.

На основании характера зависимости мольной доли ТАДАП I от диэлектрической проницаемости ϵ нами было высказано предположение, что молекулы ТАДАП I димеризуются при низких значениях ϵ .

Т а б л и ц а 2

Зависимость H_0 от концентрации H_2SO_4

Конц. H_2SO_4 , об., %	H_0	Конц. H_2SO_4 , об., %	H_0	Конц. H_2SO_4 , об., %	H_0	Конц. H_2SO_4 , об., %	H_0
100	-10,60	80	-6,82	60	-4,32	40	-2,28
95	-8,74	73	-5,91	55	-3,75	30	-1,54
90	-8,17	70	-5,54	50	-3,23	20	-0,89
83	-7,34	65	-4,88	45	-2,72	10	-0,16

Т а б л и ц а 3 а

Константы кислотности, длины волн изобестических точек и молярные коэффициенты поглощения протонированных форм ТАДАП

Растворитель	Протолиическое равновесие					
	$H_5L^{5+} \leftrightarrow H_4L^{4+} + H^+$			$H_4L^{4+} \leftrightarrow H_3L^{3+} + H^+$		
	pK_{a1}^*	$\lambda_{ит}^{**}$ нм	$\epsilon_{макс} \times 10^{-4}$	pK_{a2}	$\lambda_{ит}$, нм	$\epsilon_{макс} \times 10^{-4}$
8	–	–	–	-0,31±0,04	447	4,723
9	–	–	–	-0,42±0,04	478	4,688
10	–	–	–	-0,95±0,07	463	4,211
11	-3,67±0,07	487	3,974	-1,34±0,02	471	4,034
12	-4,18±0,05	499	3,546	-1,98±0,09	466	3,876
13	-5,32±0,09	512	3,982	-2,57±0,07	459	4,654
14	-6,11±0,06	505	4,013	-3,11±0,05	482	4,118
15	-6,46±0,03	518	3,300	-3,80±0,07	457	4,387

* Средняя величина pK_a при $n = 5-7$ ($P = 0,95$); ** длина волны соответствующей изобестической точки.

Константы кислотности, длины волн изобестических точек и молярные коэффициенты поглощения протонированных форм ТАДАП

Растворитель	Протолитическое равновесие								
	$H_3L^{3+} \leftrightarrow H_2L^{2+} + H^+$			$H_2L^{2+} \leftrightarrow HL^+ + H^+$			$HL^+ \leftrightarrow L + H^+$		
	pK_{a3}	$\lambda_{ит}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^{-4}$	pK_{a4}	$\lambda_{ит}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^{-4}$	pK_{a5}	$\lambda_{ит}, \text{нм}$	$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^{-4}$
1	0,93±0,04	479	3,636	2,46±0,01	479	4,490	4,33±0,06	451	3,749
2	1,07±0,02	485	3,235	2,76±0,02	443	4,443	4,66±0,03	444	3,856
3	1,09±0,01	462	3,544	2,81±0,03	479	4,462	4,80±0,04	441	3,911
4	1,14±0,02	475	3,580	2,95±0,01	495	4,457	5,27±0,05	458	4,654
5	1,15±0,01	489	3,674	2,98±0,01	465	4,450	5,41±0,01	460	4,201
6	1,17±0,01	501	3,771	3,01±0,03	474	4,391	5,49±0,02	455	4,945
7	1,16±0,01	488	3,506	3,03±0,01	507	4,389	5,66±0,06	462	4,233
8	1,18±0,01	485	3,975	3,06±0,02	498	4,394	5,60±0,04	450	4,056
9	1,19±0,01	496	3,521	3,10±0,01	516	4,387	5,94±0,09	445	5,638
10	1,19±0,01	500	3,221	3,11±0,01	502	4,341	5,79±0,08	454	5,321
11	1,21±0,01	498	4,056	3,19±0,02	510	4,323	6,29±0,06	472	5,003
12	1,22±0,01	487	4,062	3,22±0,01	477	3,966	6,50±0,02	466	4,237
13	1,23±0,01	489	4,317	3,27±0,02	463	3,784	6,71±0,03	461	4,623
14	1,24±0,01	476	4,004	3,33±0,03	458	3,520	7,01±0,04	488	4,113
15	1,25±0,05	470	4,429	3,36±0,08	451	3,425	7,22±0,02	492	3,772

Такое предположение подтверждается полученными данными о протолитических равновесиях ТАДАП в растворителях с сильно различающимися значениями ϵ . В растворителях 1–7 ($2,42 \leq \epsilon \leq 30,03$) высока доля димеров ТАДАП I, поэтому в реакции протонирования-депротонирования вступают, по существу, они, а не мономеры ТАДАП. Формы $(H_4L)_2^{8+}$ и $(H_5L)_2^{10+}$ не могут образовываться из-за кулоновского отталкивания дополнительных протонов очень сильно положительно заряженными димерами (заряд на одной максимально заряженной реально существующей частице равен +6). В растворителях 8–10 ($32,60 \leq \epsilon \leq 38,30$) доля димеров снижается, поэтому

в протолитических равновесиях участвуют как димеры, так и мономеры ТАДАП, из-за этого может образовываться ион H_4L^{4+} . Наконец, в растворителях 11–15 ($48,23 \leq \epsilon \leq 80,08$) ТАДАП существует преимущественно в виде мономеров, поэтому ничто не препятствует образованию пятикратно заряженных мономерных ионов H_5L^{5+} .

Константы кислотности K_{a3} , K_{a4} и K_{a5} зависят от диэлектрической проницаемости растворителя ϵ по закону экспоненты. Константы кислотности соответствующих форм ТАДАП уменьшаются при увеличении ϵ ; зависимость удовлетворительно описывается функцией

$$K_{ai} = K_{ai}^* e^{\frac{(\epsilon - \epsilon^*)x}{y}}, \quad (3)$$

где K_{ai}^* – соответствующая константа кислотности в диоксане, $\epsilon^* = 2,42$ – диэлектрическая проницаемость диоксана, а x и y – эмпирические параметры. Расчет в программе Origin 6.5 дает следующие значения:

$$x = 0,80 \pm 0,06, y = 4,90 \pm 0,02 \text{ для } K_{a5},$$

$$x = 0,43 \pm 0,04, y = 3,14 \pm 0,01 \text{ для } K_{a4},$$

$$x = 0,31 \pm 0,07, y = 5,13 \pm 0,01 \text{ для } K_{a3}.$$

Константы кислотности K_{a2} и K_{a1} для тех растворителей, в которых существуют формы H_4L^{4+} и H_5L^{5+} , зависят от ϵ более сложным образом и не поддаются аппроксимации функцией (3); более того, в то время как значения K_{a3} , K_{a4} и K_{a5} уменьшаются с увеличением ϵ , значения констант K_{a1} и K_{a2} , наоборот,

возрастают. Уменьшение констант K_{a3} , K_{a4} и K_{a5} с увеличением ϵ можно объяснить тем, что при увеличении ϵ уменьшается доля димеров ТАДАП, и при этом уменьшается усредненная по всему объему раствора сила электростатического отталкивания протонов молекулами ТАДАП. Увеличение K_{a1} и K_{a2} при увеличении ϵ , по-видимому, объясняется тем обстоятельством, что при встраивании сильно заряженных ионов H_4L^{4+} и H_5L^{5+} в упорядоченную структуру растворителя появляется дополнительный фактор отталкивания протонов молекулами ТАДАП II – изменение конформации молекул ТАДАП II на такую, которая максимально соответствует геометрической структуре жидкости. При изменении конформации молекул ТАДАП II возрастает локальная плотность положительного заряда, при этом возрастает сила кулоновского отталкивания протонов, и за счет возрастания силы отталкивания увеличиваются константы кислотности K_{a1} и K_{a2} .

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А.И., Иванов В.М., эль Дбик Усама Халед. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1968. № 5. С. 66.
2. Бусев А.И., Иванов В.М., эль Дбик Усама Халед. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1968. № 4. С. 64.
3. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. 2. М., 1974. С. 525.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М., 2001. С. 61.
5. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева М., 1991. С. 545.
6. Фадеева В.И., Алимарин И.П., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1963. № 5. С. 44.
7. Budesinsky B. // Talanta. 1969. 16. P. 1277.
8. Jancar L., Cernocka H., Sulova R. // Scripta fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brno. 1996. Chemistry. 26. P. 43.
9. Основы аналитической химии / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. Т. 3. М., 2001. С. 409.

Поступила в редакцию 14.10.03

PROTOLYTIC EQUILIBRIA OF 3-(2-THIAZOLYLAZO)-2,6-DIAMINOPYRIDINE IN AQUEOUS SOLUTIONS AND ORGANIC SOLVENTS

C. S. Sharov, V. M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

Protolytic equilibria of 3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP) are studied in aqueous solutions and 14 organic solvents, isobestic points and absorbance maxima wavelengths being determined, molar absorbance coefficients being calculated and the correlation between isobestic points and protonizing / deprotonizing definite acidic forms being performed. Acidic constants of all protolytic TADAP forms are calculated. Protolytic equilibria are revealed to be heavily influenced by TADAP molecules dimerization in low dielectric permeability (ϵ) environments. The dependence of acidic constants upon ϵ of a solvent is found to be in the solvents under investigation and is explained.