

УДК 543.4:54.412.2

СОСТОЯНИЕ 3-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)-2,6-ДИАМИНОПИРИДИНА В НЕАССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. ЭФФЕКТ СОЛЬВАТАЦИИ

К.С. Шаров, В.М. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Изучено равновесие аминокзидной/иминогидразонной форм 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина (ТАДАП) в 26 апротонных растворителях с неупорядоченной структурой жидкости в предположении, что молекулы ТАДАП в растворе сольватированы молекулами растворителя и представляют собой агломераты различной конфигурации (шары и эллипсоиды). Рассчитаны константы равновесия таутомерных форм реагента в различных растворителях; показано, что они зависят от средней молекулярной рефракции раствора по гиперболическому закону. Определены радиусы сольватных сфер и полуоси сольватных эллипсоидов в сферическом и эллиптическом приближениях соответственно. Установлена зависимость геометрических параметров сольватных оболочек от молекулярной рефракции растворителя, которая для обоих приближений описывается функциональной зависимостью гиперболического тангенса, что доказывает предельный характер роста размеров зон сольватации и позволяет установить размеры, максимально возможные для молекул ТАДАП.

Таутомерия amino- и оксисодержащих гетероциклических азосоединений изучена с помощью ИК-, КР-, рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР высокого разрешения (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{13}N) [1–4].

Для соединения 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина (ТАДАП) определены длины волн максимумов поглощения и изобестических точек, вычислены молярные коэффициенты поглощения его растворов в воде [5]. Также показано, что в водных средах ТАДАП не склонен к полимеризации [5]. Поведение ТАДАП в несмешивающихся с водой органических растворителях не изучено.

Для многих органических веществ, в том числе и для азосоединений, показано, что они сольватируются молекулами неассоциированных растворителей, в результате чего структура растворителя упорядочивается [6, 7].

Ранее нами было показано, что в органических растворителях, ассоциированных либо за счет водородной связи, либо благодаря сопряжению несвязанных электронных пар атомов, принадлежащих различным молекулам, ТАДАП не нарушает пространственной структуры растворителя; молекулы ТАДАП встраиваются в существующую структуру за счет образования водородных связей между ними и молекулами растворителя [8]. Очевидно, что в неассоциированных апротонных растворителях, в которых жидкость не структурирована, а молекулы

подчинены только больцмановскому распределению по энергиям, поведение молекул ТАДАП принципиально иное.

Цель данной работы – определение воздействия, оказываемого молекулами апротонных растворителей, неассоциированных за счет водородной связи или каких-либо иных факторов сопряжения [9], на положение равновесия аминокзидной (ТАДАП I) и иминогидразонной (ТАДАП II) форм ТАДАП при прохождении через раствор электромагнитной волны УФ-видимого диапазона в предположении, что все молекулы ТАДАП в растворе сольватированы, и концентрация реагента достаточно мала для того, чтобы пренебречь взаимным влиянием сольватных частиц, т.е. выполнены условия рэлеевского рассеяния света.

Экспериментальная часть

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

Растворители, использованные в работе, и их основные свойства приведены в табл. 1.

Аппаратура. Электронные (в УФ-области) и электронно-колебательные (в видимой области) спектры поглощения ТАДАП получены на регистрирующем

Т а б л и ц а 1

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

Растворитель	Формула	Молярная масса, М г/моль	Плотность ρ при 20°C, г/мл	Диэлектрическая проницаемость ϵ при 20°C [6, 7, 9]	Собственный дипольный момент μ , Д* [7, 9]
<i>n</i> -Пентан	C ₅ H ₁₂	72,151	0,6262	1,80	0
<i>n</i> -Гексан	C ₆ H ₁₄	86,178	0,6603	1,88	0
<i>n</i> -Гептан	C ₇ H ₁₆	100,205	0,6838	1,93	0
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	84,162	0,7786	2,04	0
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	153,823	1,5940	2,24	0
Бензол	C ₆ H ₆	78,114	1,0880	2,28	0
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92,141	0,8669	2,39	0,34
Тетрахлорэтилен	C ₂ Cl ₄	165,834	1,6227	2,46	0
<i>para</i> -Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,004	1,4581	2,52	0
Гексахлорбутадиен	C ₄ Cl ₆	260,762	1,6820	2,55	0
Трихлорэтилен	C ₂ HCl ₃	131,389	1,4642	3,44	1,82
1,2,4-Трихлорбензол	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,449	1,4542	3,98	1,58
Диэтиловый эфир	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,123	0,7138	4,39	0
Хлороформ	CHCl ₃	119,378	1,4832	4,89	2,27
<i>meta</i> -Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,004	1,2881	4,90	1,48
Бромбензол	C ₆ H ₅ Br	157,010	1,4951	5,31	1,54
Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	112,559	1,0660	5,54	1,58
Диэтиловый эфир	(CH ₂) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	118,176	0,8484	5,92	0
Диметилловый эфир	(CH ₂) ₂ (OCH ₃) ₂	90,122	0,8630	6,78	0
Тетрахлорэтан	C ₂ H ₂ Cl ₄	167,850	1,4406	8,08	0
Хлористый метилен	CH ₂ Cl ₂	84,933	1,3266	8,56	2,06
<i>ortho</i> -Дихлорбензол	C ₆ H ₄ Cl ₂	147,004	1,3048	9,43	2,27
Дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,960	1,2351	10,03	0
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	123,111	1,2030	35,12	3,98
Ацетонитрил	CH ₃ CN	41,053	0,7843	36,20	4,09
Нитрометан	CH ₃ NO ₂	61,040	1,1382	36,80	3,72

* 1 Дебай (внесистемная единица) = 10⁻¹⁸ ед. СГСЭ дипольного момента = 3,336·10⁻³⁰ Кл·м (СИ).

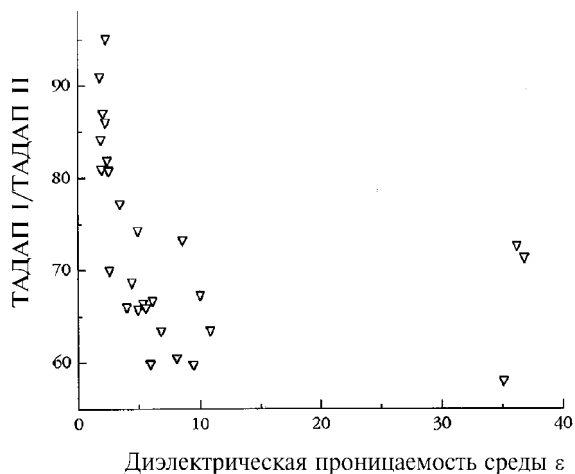


Рис. 1. Отсутствие прямой зависимости константы равновесия таутомерных форм ТАДАП от диэлектрической проницаемости среды

спектрофотометре “Shimadzu UV-2201” ($l = 1$ см) и обработаны математически.

Обсуждение результатов

Сферическое приближение. Исследование спектров поглощения ТАДАП показало, что отсутствует прямая зависимость между константой равновесия ТАДАП I ↔ ТАДАП II (или долей одной из форм) и диэлектрической проницаемостью растворителя (рис. 1). Функция $K(\epsilon)$, если и существует как некоторая кусочно заданная математическая абстракция, что само по себе маловероятно, не имеет никакого химического и физического смысла, поскольку $K(\epsilon) \notin C$ на отрезке $\epsilon = [1,80$ (*n*-пентан); 36,80 (нитрометан)] и $K(\epsilon) \notin D$ на интервале (1,80; 36,80), т.е. она не только не дифференцируема на интервале, но даже не является непрерывной на отрезке. Таким образом, становится очевидным факт, что $K \neq K(\epsilon)$.

Величину усредненной по всему объему поляризуемости молекул растворителя α^* , в отличие от α , представляется возможным связать с константой равновесия таутомерных форм ТАДАП. Согласно [6, 9, 10], константы подобных равновесий, равновесные формы в которых сильно различаются полярностью, т.е. собственным дипольным моментом, пропорциональны величине P^m – индуцированному дипольному моменту окружения равновесных форм в некоторой степени m ($0 \leq m \leq 1$, если $K = [\text{более полярная форма}]/[\text{менее полярная форма}]$), а значит, также пропорциональны α^* при фиксированном значении N . Для установления такой связи были сняты спектры поглощения реагента в ряде апротонных растворителей с неупорядоченной структурой (табл. 1). Вклад собственного дипольного момента в суммарную по-

ляризуемость $P_c^2/3kT$ для рассматриваемых 26 растворителей при 20°C составляет 0,005–0,01% от вклада дипольного момента, индуцированного электромагнитным полем, поэтому учет влияния собственного дипольного момента никак не повлияет на результаты, поскольку суммарная абсолютная погрешность составляет ~0,01 мл/моль. Соотнесение спектров и мольных долей двух форм ТАДАП и соответственно значения константы равновесия проводили исходя из установленных зависимостей для водно-диоксановых смесей [8]. Общий характер зависимости $K(\alpha) = [\text{ТАДАП I}]/[\text{ТАДАП II}] = x\alpha^y$. Однако в формулу требуется подставить неизвестные величины α^* при неизвестных эмпирических константах x и y . Это можно сделать численными методами, подбирая x и y при постепенном увеличении α^* , начиная с α (α^* всегда больше α свободных молекул растворителя), так, чтобы сумма квадратов отклонений величин K по всем растворителям была минимальной. Для такого расчета с одновременным варьированием одной переменной и двух параметров была написана программа на языке программирования *Borland Pascal 7.0*. При следующих значениях x и y квадратичное отклонение $K(A^*)$ минимально (A^* – молекулярная рефракция):

$$x = 261,41 \pm 0,08; y = -0,33 \pm 0,02.$$

Для разных длин волн, ряд из которых соответствует максимумам поглощения растворов ТАДАП (рис. 2), были проведены независимые расчеты. На рис. 3 представлена зависимость константы равновесия форм ТАДАП ($K = [\text{ТАДАП I}]/[\text{ТАДАП II}]$) от «исправленной», т.е. найденной таким образом мо-

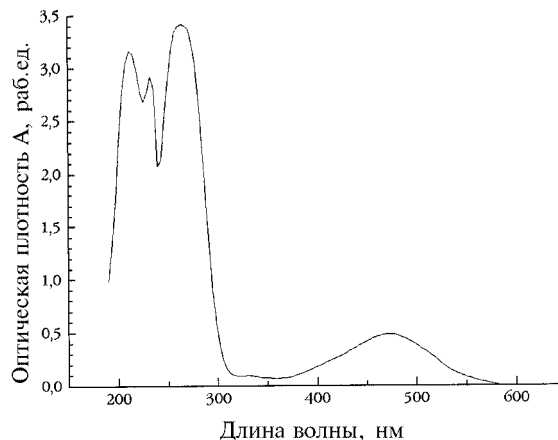


Рис. 2. Спектр поглощения $4,791 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТАДАП в воде в УФ- и видимом диапазоне

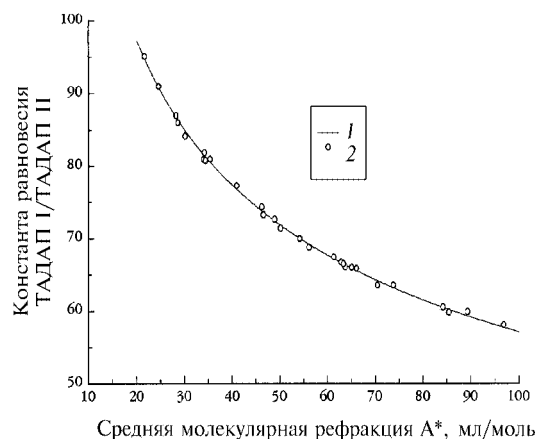


Рис. 3. Зависимость константы равновесия ТАДАП I ↔ ТАДАП II от усредненной по всему объему раствора молекулярной рефракции растворителей с неупорядоченной структурой: 1 – расчетная функция; 2 – исправленные экспериментальные данные

лярной поляризуемости (молекулярной рефракции) раствора при $\lambda_0 = 211$ нм или при волновом числе $k_0 = 47\,393$ см⁻¹.

Зависимость радиуса сольватной сферы от рефракции растворителя. Для рассматриваемых растворителей приведены значения α^* и радиусов сольватных оболочек a , рассчитанные при разных длинах волн (табл. 2). Результаты свидетельствуют о том, что метод расчета a по K вполне применим, поскольку показывает хорошую сходимость рассчитанных значений a ; с точностью до погрешности величины a в одной строке совпадают друг с другом. На рис. 4 показана зависимость радиуса сольватной сферы от рефракции чистого растворителя. Она может быть описана с помощью функции гиперболический тангенс:

$$a = x \operatorname{th}(A/y) + z. \quad (1)$$

При расчете в среде *Origin 6.5* были получены следующие значения:

$$x = 6,52 \pm 0,07 \text{ нм}; y = 51,2 \pm 0,9 \text{ мл/моль};$$

$$z = 0,84 \pm 0,06 \text{ нм}.$$

Напомним, что гиперболический тангенс определяется так:

$$\operatorname{th} \varphi = (e^\varphi - e^{-\varphi}) / (e^\varphi + e^{-\varphi}).$$

Характер зависимости гиперболического тангенса говорит о том, что существует некоторый максимальный радиус оболочки вокруг молекулы реагента ($x+z$) (в данном случае $\sim 7,36$ нм), который не может быть превзойден ни в одном растворителе. Од-

нако существует и минимальный радиус z , который по существу представляет собой эффективный радиус сферы, описанной около молекулы реагента; на более близкое расстояние молекулам растворителя не позволяют приблизиться электронные орбитали центральной молекулы по причине кулоновского отталкивания (при расчете по длинам связей и валентным углам значения z для ТАДАП I и ТАДАП II составляют 0,80 и 0,68 нм соответственно). Все три величины x , y и z характеризуют геометрические и электростатические особенности молекул ТАДАП, по сути это усредненные значения по ТАДАП I и ТАДАП II:

$$x = \omega_1 x_1 + (1 - \omega_1) x_2,$$

где ω_1 – мольная доля ТАДАП I. Существенным моментом является то, что радиус сольватации a напрямую не зависит от линейных размеров молекул растворителя, а зависит как от ϵ среды, так и от отношения M/ρ (M – молярная масса, а ρ – плотность растворителя), т.е. фактически от молекулярной структуры жидкости.

Эллиптическое приближение. Три главных полуоси эллипсоидов сольватации a , b и c в разных растворителях могут быть найдены, если числовыми методами приближенно решить систему совместных условий:

1) модифицированное уравнение Лорентц–Лоренца [10]

$$\frac{4\pi}{3} N\alpha^* = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2 + 6\epsilon w \Im}$$

при условии $a \geq b \geq c$,

2) сумма квадратичных отклонений $K(\alpha^*)$ минимальна,

3) сумма квадратичных отклонений $a(\alpha)$, $b(\alpha)$ и $c(\alpha)$ минимальна.

Результаты такого решения, полученные с помощью другой программы, написанной на языке *Borland Pascal 7.0*, представлены в табл. 3. На рис. 5 показана зависимость величины полуосей от рефракции чистого растворителя. Функциональная аппроксимация аналогична аппроксимации (1) со следующими значениями параметров:

полуось a : $x = 12,073 \pm 0,002$ нм;

$$y = 43,752 \pm 0,005 \text{ мл/моль};$$

$$z = 1,077 \pm 0,002 \text{ нм};$$

полуось b : $x = 4,833 \pm 0,006$ нм;

Радиусы сольватных сфер и рефракция $1,521 \cdot 10^{-5}$ М растворов ТАДАП в указанных растворителях при различных длинах волн (в порядке увеличения рефракции растворителя)

Растворитель	Рефракция чистого растворителя n_D , мл/моль	Рефракция раствора при длине волны $\lambda_0 = \text{нм}$, n_D^* , мл/моль						Радиус сольватной сферы при длине волны $\lambda_0 = \text{нм}$					
		190	211 (макс)	232 (макс)	264 (макс)	475 (макс)	190	211 (макс)	232 (макс)				
Бензол	21,472	21,72±0,002	21,720±,001	21,720±0,001	21,720±0,001	21,719±0,002	2,69±0,01	2,69±0,02	2,67±0,03				
<i>n</i> -Пентан	24,257	24,659±0,001	24,658±0,002	24,658±0,001	24,657±0,001	24,656±0,001	3,51±0,02	3,50±0,05	3,51±0,04				
Циклогексан	27,826	28,288±0,001	28,287±,001	28,287±,002	28,286±,001	28,285±0,003	3,73±0,02	3,73±0,05	3,79±0,05				
Четыреххлористый углерод	28,222	28,660±0,001	28,659±0,003	28,659±0,001	28,658±0,001	28,657±0,005	4,07±0,02	4,06±0,02	4,05±0,04				
<i>n</i> -Гексан	29,601	30,172±0,002	30,170±0,001	30,170±0,001	30,169±0,001	30,167±0,002	4,25±0,01	4,25±0,02	4,27±0,04				
Тетрахлорэтилен	33,454	34,030±0,004	34,029±0,001	34,028±0,003	34,027±0,002	34,025±0,001	4,53±0,03	4,53 ± 0,03	4,55±0,04				
Толуол	33,654	34,248±0,003	34,247±0,002	34,246±0,001	34,245±0,001	34,243±0,004	4,27±0,03	4,26±0,03	4,24±0,02				
<i>пара</i> -Дихлорбензол	33,904	34,486±0,003	34,485±0,005	34,484±0,003	34,483±0,001	34,480±0,004	4,69±0,02	4,68±0,05	4,67±0,04				
<i>n</i> -Гептан	34,678	35,440±0,002	35,438±0,001	35,437±0,002	35,436±0,001	35,433±0,001	4,43±0,03	4,43±0,03	4,48±0,02				
Трихлорэтилен	40,248	40,949±0,004	40,947±0,003	40,946±0,004	40,944±0,003	40,941±0,001	5,16±0,05	5,15±0,07	5,17±0,06				
Хлороформ	45,442	46,241±0,002	46,238±0,003	46,236±0,002	46,234±0,002	46,230±0,004	5,45±0,02	5,43 ± 0,02	5,44±0,01				
Хлористый метилен	45,835	46,567±0,005	46,564±0,004	46,563±0,004	46,561±0,002	46,557±0,003	5,41±0,05	5,47 ± 0,06	5,44±0,06				

Продолжение табл. 2

Ацетонитрил	48,233	48,970±0,004	48,967±,005	48,966±0,003	48,964±0,005	48,959±0,003	5,55 ± 0,05	5,50 ± 0,03	5,53±0,04
Нитрометан	49,482	50,259±0,003	50,256±0,002	50,254±,002	50,252±0,001	50,247±0,004	5,82±0,04	5,82±0,03	5,85±0,02
Гексахлорбутадиен	52,813	54,231±0,002	54,226±0,001	54,222±0,003	54,218±,001	54,208±0,002	5,86±0,05	5,85±0,05	5,84±0,04
Диэтиловый эфир	55,014	56,226±0,004	56,222±0,002	56,219±0,002	56,215±0,003	56,207±0,001	5,86±0,05	5,85±0,04	5,87±0,05
Дихлорэтан	60,142	61,388±0,007	61,383±0,008	61,380±0,005	61,376±0,006	61,366±0,007	6,20±0,07	6,23±0,09	6,21±0,09
Бромбензол	61,918	63,386±0,005	63,379±0,003	63,375±0,002	63,370±0,004	63,358±0,001	6,42±0,07	6,44±0,06	6,43±0,05
1,2,4-Трихлорбензол	62,179	63,782±0,001	63,776±0,001	63,771±0,002	63,766±0,003	63,753±0,002	6,27 ± 0,02	6,26 ± 0,05	6,27 ± 0,04
Хлорбензол	63,578	65,110±,007	65,104±0,006	65,099±0,005	65,094±0,005	65,082±0,002	6,34±0,05	6,33±0,04	6,31±0,05
мета-Дихлорбензол	64,505	66,132±0,006	66,125±0,005	66,120±0,003	66,114±0,002	66,100±0,005	6,58 ± 0,09	6,56±0,07	6,55±0,08
Диметилловый эфир этиленгликоля	68,747	70,474±0,008	70,467±0,006	70,461±0,005	70,455±0,007	70,440±0,007	6,63±0,02	6,65±0,01	6,65±0,02
Тетрахлорэтан	81,837	84,229±0,002	84,218±0,002	84,209±0,003	84,200±0,002	84,178±0,001	6,84±0,07	6,89±0,05	6,87 ± 0,06
орто-Дихлорбензол	83,093	85,513±0,007	85,501±0,009	85,492±0,008	85,483±0,007	85,460±0,002	6,96±0,03	6,92±0,03	6,95 ± 0,02
Диэтиловый эфир этиленгликоля	86,530	89,352±0,005	89,338±0,008	89,329±0,007	89,318±0,004	89,292±0,002	6,80±0,05	6,84±0,08	6,87±0,07
Нитробензол	94,066	96,926±0,008	96,912±0,009	96,901±0,009	96,890±0,009	96,863±0,009	6,96±0,07	6,95±0,08	6,97±0,08

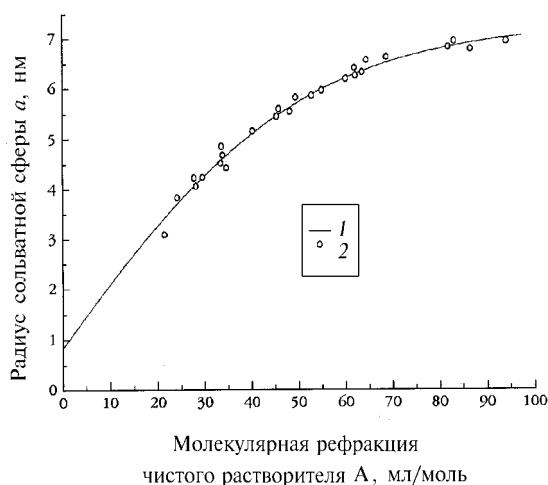


Рис. 4. Зависимость радиуса сольватной сферы ТАДАП от молекулярной рефракции чистого растворителя (сферическое приближение): 1 – аппроксимированная функция; 2 – экспериментальные данные

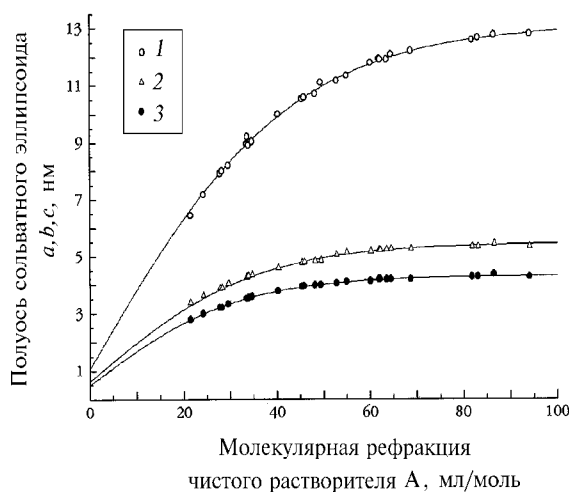


Рис. 5. Зависимость полуосей (1 – a, 2 – b, 3 – c) сольватного эллипсоида ТАДАП от молекулярной рефракции чистого растворителя (эллиптическое приближение)

$$y = 35,220 \pm 0,004 \text{ мл/моль};$$

$$z = 0,644 \pm 0,003 \text{ нм};$$

полуось c: $x = 3,801 \pm 0,002 \text{ нм};$

$$y = 31,641 \pm 0,007 \text{ мл/моль};$$

$$z = 0,512 \pm 0,001 \text{ нм}.$$

Полученные данные свидетельствуют о том, что приближение эллипсоидов более точно описывает реальный процесс сольватации молекулы ТАДАП молекулами рассматриваемых растворителей, чем приближение шаров (погрешность в этом случае на

порядок меньше, и величины рассчитываются с точностью до тысячной доли нанометра). С увеличением поляризуемости молекул растворителя и, следовательно, мольной доли ТАДАП эллипсоиды сольватации также увеличиваются в объеме, но их конфигурация меняется в процессе возрастания, поскольку их оси увеличиваются неравномерно. Действительно, параметр y отвечает за скорость возрастания гиперболического тангенса – она тем выше, чем меньше y ; значит, наиболее быстро возрастает меньшая полуось, затем – средняя, и наиболее медленно – большая, т.е. при увеличении рефракции растворителя эллипсоиды постепенно трансформируются в сферы. При низких значениях рефракции и небольших относительно размера молекулы красителя геометрических параметрах сольватных оболочек эллипсоиды сильно вытянуты, т.е. их пространственная конфигурация наиболее точно соответствует форме центральной молекулы реагента. С ростом размеров зон сольватации и удалением от центральной молекулы ее упорядочивающее влияние становится не таким выраженным, и конфигурация сольватных оболочек «сглаживается». Так же, как и для приближения сферической конфигурации, эллипсоиды не могут превзойти определенных размеров, их легко найти, используя очевидные соотношения для каждой полуоси:

$$z_i \leq r_i \leq x_i + z_i.$$

В работе показано, что в неассоциированных апротонных растворителях, не обладающих упорядоченной структурой, поведение молекул ТАДАП принципиально другое, чем в ассоциированных растворителях с каркасной структурой жидкости, таких как вода, этанол, пропиленкарбонат и т.п. В растворителях с упорядоченной структурой молекулы ТАДАП встраиваются в каркас за счет водородной связи [8], в то время как в неассоциированных растворителях они сольватированы молекулами растворителя. Показано, что обе таутомерные формы ТАДАП проявляют структурирующее действие, упорядочивая вокруг себя молекулы растворителя. Растворитель оказывает существенное влияние на положение таутомерного равновесия электронных изомеров молекул реагента, тем самым становится очевидно, что ближайшее окружение этих молекул непосредственно воздействует на перераспределение электронной плотности внутри них.

Впервые для изучения сольватации применен такой подход, при котором рассматривается влияние

Полуоси сольватных эллипсоидов и рефракция $1,521 \cdot 10^{-5}$ М растворов ТАДАП в указанных растворителях при различных длинах волн (в порядке увеличения рефракции растворителя)

Растворитель	Рефракция чистого растворителя A , мл/моль	Рефракция раствора при длине волны 211 нм (макс) A^* , мл/моль	Полуоси сольватного эллипсоида, нм		
			a	b	c
Бензол	21,472	21,704±0,002	6,457±0,002	3,391±0,001	2,791±0,001
<i>n</i> -Пентан	24,257	24,681±0,002	7,186±0,001	3,630±0,002	2,988±0,001
Циклогексан	27,826	28,264±0,001	7,902±0,001	3,893±0,002	3,204±0,001
Четыреххлористый углерод	28,222	28,674±0,001	7,999±0,002	3,906±0,002	3,215±0,002
<i>n</i> -Гексан	29,601	30,021±0,003	8,206±0,002	4,061±0,001	3,342±0,002
Тетрахлорэтилен	33,454	34,142±0,001	8,975±0,001	4,282±0,002	3,524±0,001
Толуол	33,654	34,253±0,001	9,211±0,003	4,284±0,001	3,526±0,001
<i>para</i> -Дихлорбензол	33,904	34,456±0,004	8,911±0,002	4,321±0,002	3,556±0,001
<i>n</i> -Гептан	34,678	35,397±0,002	9,050±0,002	4,355±0,003	3,584±0,002
Трихлорэтилен	40,248	40,984±0,002	10,015±0,003	4,600±0,002	3,786±0,002
Хлороформ	45,442	46,211±0,002	10,544±0,003	4,780±0,001	3,934±0,001
Хлористый метилен	45,835	46,540±0,004	10,581±0,001	4,801±0,001	3,951±0,002
Ацетонитрил	48,233	48,971±0,003	10,723±0,003	4,849±0,002	3,991±0,001
Нитрометан	49,482	50,299±0,002	11,101±0,002	4,869±0,002	4,008±0,001
Гексахлорбутадиен	52,813	54,218±0,001	11,172±0,002	5,067±0,001	4,047±0,001
Диэтиловый эфир	55,014	56,705±0,002	11,357±0,001	5,138±0,002	4,105±0,001
Дихлорэтан	60,142	61,379±0,002	11,802±0,001	5,179±0,003	4,139±0,001
Бромбензол	61,918	63,701±0,001	11,940±0,002	5,231±0,002	4,182±0,001
1,2,4-Трихлорбензол	62,179	63,724±0,001	11,918±0,001	5,227±0,003	4,178±0,001
Хлорбензол	63,578	65,132±0,003	11,914±0,001	5,242±0,003	4,191±0,002
<i>meta</i> -Дихлорбензол	64,505	66,177±0,003	12,095±0,002	5,258±0,002	4,204±0,003
Диметилловый эфир	68,747	70,473±0,002	12,202±0,001	5,262±0,001	4,208±0,002
Тетрахлорэтан	81,837	84,240±0,002	12,585±0,001	5,352±0,002	4,281±0,002
<i>ortho</i> -Дихлорбензол	83,093	85,482±0,004	12,673±0,003	5,350±0,002	4,280±0,001
Диэтиловый эфир	86,530	89,355±0,004	12,772±0,003	5,448±0,004	4,360±0,001
Нитробензол	94,066	97,114±0,005	12,807±0,004	5,340±0,002	4,272±0,001

среды на размер и конфигурацию сольватных оболочек. Преимуществом такого подхода является строгое обоснование того факта, что основную роль в формировании сольватных облаков определенных геомет-

рических размеров играют не только молекулы реагента, но также и молекулы растворителя. Эллиптическое приближение геометрической конфигурации сольватных оболочек более точно описывает про-

цесс сольватации и состояние ТАДАП в растворах, чем сферическое. Это позволяет сделать вывод о не-тривиальности истинной формы зон сольватации, которые могут представлять собой сложные агломераты

молекул растворителя, форма и размеры которых напрямую зависят от строения и конформации молекулы растворенного органического реагента, а также диэлектрических свойств растворителя.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustroph H.* // *Z. anal. Chem.* 1987. **27**. N 8. S. 281.
2. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
3. *Федоров Л. А.* // *ЖАХ.* 1984. **39**. № 1. С. 5.
4. *Федоров Л. А., Гребенчиков Н. И., Акимов Т. Г. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. Химия.* 1983. **4**. С. 927.
5. *Бусев А. И., Иванов В. М., эль Дбик Усама Халед.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1968. № 5. С. 66.
6. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Начала органической химии. Т. 2. М., 1974.
7. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. М., 2001.
8. *Шаров К.С., Иванов В.М.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2004. **45**. № 1. С. 19.
9. *Краснов К. С., Воробьев Н. К., Годнев И. Н. и др.* Физическая химия. Т. 1. М., 1995. С. 129.
10. *ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М., 1981.

Поступила в редакцию 09.02.04

3-(2-THIAZOLYLAZO)-2,6-DIAMINOPYRIDINE STATES IN SOLVENTS WITH NON-ASSOCIATED STRUCTURE. SOLVATING EFFECT

C.S. Sharov, V.M. Ivanov

(Division of Analytical Chemistry)

Aminoazoidic / iminohydrazonic forms of 3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP) equilibrium is investigated in 26 aprotic solvents with the structure ordered neither by hydrogen bond association nor by free electron pairs interaction effects assuming TADAP molecules to be solvated by solvent molecules and to possess spheric or elliptic form. TADAP tautomeric forms equilibrium constants are calculated in different solvents. They are indicated to be dependent on the mean molecular refraction of the solutions according to hyperbolic law. Solvate spheres radii and solvate ellipsoids hemiaxes are determined. The dependence of geometric parameters of solvate clouds on molecular refraction of solvents described by a hyperbolic tangents function is stated. The fact affirms the confined character of solvate clouds measures increase and allows to evaluate maximally probable ones for TADAP molecules.