



UDC 547-3

COMBINED STUDY OF THE TAUTOMERISM AND SPECTRAL PARAMETERS OF AZO DYES BASED ON A NUMBER OF ISOMERIC N-TOLYLNAPHTHYLAMINES

Svitlana D. Koptieva*, Iryna O. Borysenko, Sergiy I. Okovytyy,

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 30 June 2021; accepted 21 September 2021; available online 27 October 2021

Abstract

The azo coupling reaction of isomeric N-tolyl-1-naphthylamines and N-tolyl-2-naphthylamines has been investigated. The results of the theoretical investigation of tautomeric, conformational properties and ^1H NMR chemical shifts for 1-((4-nitrophenyl)diazenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine, 1-((4-nitrophenyl)diazenyl)-N-p-tolyl-naphthalen-2-amine and 4-((4-nitrophenyl)diazenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine are reported. The calculations were performed at DFT level of theory (B3LYP) using 6-31G_JSKE basis function set physically adapted to calculate the magnetic properties by CSGT and GIAO methods. The influence of the solvent used to record the NMR spectra (CDCl_3) was accounted for by the continuum solvation model SMD. The stability of possible conformers and tautomeric forms was established on the basis of the calculated Gibbs free energy values in the M06-2X/6-311++G** approximation. The occupancy of each conformation was calculated by the Boltzmann method. The conformational properties of azo compounds have been studied by scanning potential energy surfaces. The data from the theoretical calculations of the absorption spectra of the azo dye 1-(4-nitrophenylazo)-N-phenylnaphthalen-2-amine by PBE1PBE/STO##-3G_{el} method are presented. The data of the theoretical study of the spectral characteristics of the studied azo dyes correlate well with the obtained experimental data and confirm the preferential existence of N-Arylnaphthalen-2-amine azo compounds in the form of azo-tautomer with intramolecular hydrogen bonding.

Keywords: azo coupling; azo dyes; azo-hydrazone tautomerism; 1-((4-nitrophenyl)diazenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine; 1-((4-nitrophenyl)diazenyl)-N-tolyl-naphthalen-2-amine; NMR, basis set; B3LYP; CSGT; GIAO, PBE1PBE/STO##-3G_{el}.

КОМПЛЕКСНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТАУТОМЕРІЇ ТА СПЕКТРАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ АЗОБАРВНИКІВ НА ОСНОВІ РЯДУ ІЗОМЕРНИХ N-ТОЛІЛНАФТИЛАМІНІВ

Світлана Д. Коптєва, Ірина О. Борисенко, Сергій І. Оковитий

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Досліджено реакцію азосполучення ряду ізомерних N-толїл-1-нафтиламінів та N-толїл-2-нафтиламінів. Представлені результати теоретичного дослідження таутомерних конформаційних властивостей і величин хімічних зсувів ядер у спектрах ^1H ЯМР для 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-аміну; 1-(4-нітрофенілазо)-N-п-толїлнафтил-2-аміну та 4-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-1-аміну. Розрахунки проведені методом теорії функціонала густини B3LYP з використанням фізично адаптованого для розрахунку магнітних властивостей набору базисних функцій 6-31G_JSKE методами CSGT і GIAO. Вплив розчинника (CDCl_3) враховувався за допомогою сольватаційної моделі SMD. Стабільність можливих конформерів і таутомерних форм встановлена на основі розрахованих у наближенні M06-2X/6-311++G** величин вільної енергії Гіббса. Заселеність кожної конформації була розрахована за методом Больцмана. Наведено дані теоретичних розрахунків спектрів поглинання азобарвника 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-аміну (4a) методом PBE1PBE/STO##-3G_{el}.

Дані теоретичного дослідження спектральних характеристик досліджуваних азобарвників добре корелюють з отриманими експериментальними даними і підтверджують переважне існування азосполук ряду N-арил-2-нафтиламіну у вигляді азо-таутомерів з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком.

Ключові слова: азосполучення; азобарвник; азо-гідрозонна таутомерія; 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-амін, 1-(4-нітрофенілазо)-N-толїлнафтил-2-амін; ЯМР; базисний набір; B3LYP; CSGT; GIAO, PBE1PBE/STO##-3G_{el}

*Corresponding author: e-mail address: svetkopteva@gmail.com

© 2021 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/jchemtech.v29i3.232061

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРИИ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ РЯДА ИЗОМЕРНЫХ N-ТОЛИЛНАФТИЛАМИНОВ

Светлана Д. Коптева, Ирина А. Борисенко, Сергей И. Оковитый

Днепропетровский Национальный Университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

Аннотация

Изучена реакция азосочетания ряда изомерных N-толил-1-нафтиламинов и N-толил-2-нафтиламинов. Представлены результаты теоретического исследования таутомерных, конформационных свойств и величин химических сдвигов ядер в спектрах ^1H ЯМР для 1-(4-нитрофенилазо)-N-фенилнафтил-2-амина; 1-(4-нитрофенилазо)-N-п-толилнафтил-2-амина и 4-(4-нитрофенилазо)-N-фенилнафтил-1-амина. Расчеты проведены методом теории функционала плотности B3LYP с использованием физического адаптированного для расчета магнитных свойств набора базисных функций 6-31G_JSKE методами CSGT и GIAO. Влияние растворителя, используемого при записи ЯМР спектров (CDCl_3), учитывалось в рамках сольватационной модели SMD. Стабильность возможных конформеров и таутомерных форм установлена на основе рассчитанных в приближении M06-2X/6-311++G** величин свободной энергии Гиббса. Заселенность каждой конформации была рассчитана по методу Больцмана. Приведены данные теоретических расчетов спектров поглощения азокрасителя 1-(4-нитрофенилазо)-N-фенилнафтил-2-амина методом PBE1PBE/STO##-3Gel. Данные теоретического исследования спектральных характеристик исследованных азокрасителей хорошо коррелируют с полученными экспериментальными данными и подтверждают преимущественное существование изоэдинений ряда N-арил-2-нафтиламинов в виде азо-таутомера с внутримолекулярной водородной связью.

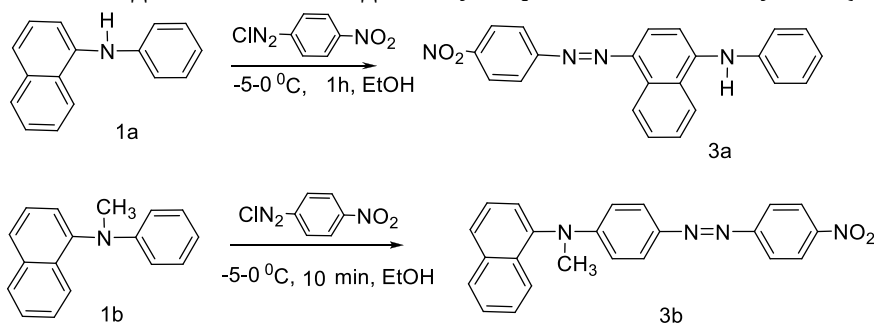
Ключевые слова: азосочетание; азокраситель; азо-гидрозонная таутомерия; 1-(4-нитрофенилазо)-N-фенилнафтил-2-амин, 1-(4-нитрофенилазо)-N-толилнафтил-2-амин; ЯМР; базисный набор; B3LYP; CSGT; GIAO, PBE1PBE/STO##-3Gel.

Вступ

Ароматичні азосполуки вже багато років знаходять широке застосування як органічні барвники у промисловості [1–5], є об'єктами медичних і біологічних досліджень, використовуються в якості фармацевтичних препаратів [6; 7; 53], реагентів в хімічному аналізі [8–11]. Останніми десятиліттями зріс інтерес до похідних азобензолу в зв'язку з їх застосуванням як фоточутливих матеріалів [12; 13; 51], рідких кристалів [14; 15], фотохромних лігандів для оптохімічної генетики [16], фотореле в біологічних системах [17; 18], що обумовлено їх здатністю до фотохімічної цис / транс-ізомеризації [19].

На сучасному етапі активно вдосконалюються методи синтезу ароматичних азосполук. Симетричні азобензоли можуть бути отримані відновленням відповідних нітробензолів [20; 21] або окисненням анілінів [22–28; 52] або їх окиснювально-відновною взаємодією

[29], в той час як несиметричні ароматичні азосполуки найчастіше отримують взаємодією солей арилдіазонію з нуклеофільними реагентами [30–42]. Цей напрямок синтезу азосполук останнім часом отримав свій розвиток у розробці методик, які не становлять загрози для навколишнього середовища [4; 33; 40; 42]. Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених синтезу азосполук ароматичного ряду, відомості про синтез азопохідних арилнафтиламінів вельми обмежені. Раніше нами вивчалися особливості перебігу низки реакцій електрофільного заміщення в арилнафтиламінах та їх N-алкілованих похідних і було встановлено, що введення метильної групи до атома нітрогену змінює напрямок атаки ряду електрофільних агентів, про що повідомлялося в роботах [43–47]. Зокрема, реакція азосполучення у випадку N-феніл-1-нафтиламіну (1a) спрямовується у нафталіновий фрагмент з утворенням азосполуки (3a) (схема 1).



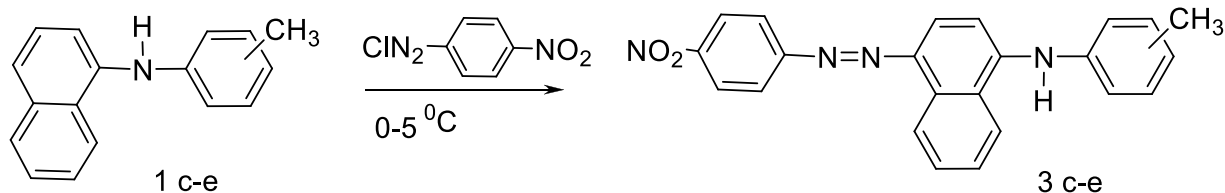
Scheme 1. Azo couplings of N-phenyl-1-naphthylamine (1a) and N-methyl-N-phenyl-1-naphthylamine (1b) with p-nitrophenyldiazonium chloride

Схема 1. Азосполучення N-феніл-1-нафтиламіну (1a) та N-метил-N-феніл-1-нафтиламіну (1b) з п-нітрофенілдіазоній хлоридом

У разі N-метилпохідного (1b) реакція азосполучення проходить по фенільному фрагменту з утворенням азосполуки (3b) [48; 49]. У процесі розшифровки спектрів ЯМР ^1H для отриманих раніше і описаних у цій роботі азосполук ми зіткнулися з проблемою коректного співвіднесення сигналів, що лежать в області ароматичних протонів. Дана робота є продовженням досліджень реакцій азосполучення ряду N-феніл- та ізомерних N-толілнафтиламінів та їх спектральних характеристик.

Результати та їх обговорення

Показано, що в разі NH-похідних о-, м-, п-толіл-1-нафтиламінів (1c-e) азосполучення з



c: 4- CH_3 ; d: 3- CH_3 ; e: 2- CH_3 .

Scheme 2. Azo coupling of NH-derivatives of o-, m-, p-tolyl-1-naphthylamines (1c-e) with p-nitrophenyldiazonium chloride

Схема 2. Азосполучення NH-похідних о-, м-, п-толіл-1-нафтиламінів (1c-e) з п-нітрофенілдіазоній хлоридом

The data from ^1H NMR spectra for azo compounds 3c,d,e. (δ , ppm., JHH, Hz)

Table 1

Табл. 1

Данні спектрів ЯМР ^1H для азосполук 3c,d,e. (δ , м.ч., JHH, Гц)

№ compound s; solvent	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$		C_{10}H_6					$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	NH s
	$\text{H}^{2,6d}$	$\text{H}^{3,5d}$	H^{2d}	H^{3d}	H^{5d}	$\text{H}^{6,7t}$	H^{8d}		
3c CDCl_3	8.05; 8.7Hz	8.36; 8.8Hz	7.27- 7.18m	8.00t; 7.8Hz	9.07; 8.4Hz	H^6 : 7.72t;7.8 Hz; H^7 : 7.62t; 7.5Hz	8.00t; 7.8Hz	4H ($\text{H}^{2,3,5,6}$): 7.27-7.18m; 3H (CH_3):2.39s	6.68
3d CDCl_3	8.08; 8.7Hz	8.38; 9.0Hz	7.87 8.8Hz	8.03; 8.9Hz	9.09; 8.3Hz	H^6 : 7.74t; 7.6 Hz; H^7 : 7.64t; 7.6Hz	8.32; 8.7Hz	H^5 :7.34t; 7.8 Hz; 2H($\text{H}^{2,6}$): 7.15-7.09m; H^4 : 6.99; 7.3 Hz; 3H (CH_3): 2.40s	6.68
3e $\text{DMSO } d_6$	8.36- 7.16m	8.36- 7.16m	8.36- 7.16m	8.36- 7.16m	9.00- 8.78m	8.36-7.16m	8.36- 7.16m	4H ($\text{H}^{3,4,5,6}$): 8.36-7.16m; 3H (CH_3): 2.49s	6.42

The conditions of reactions, melting temperature (3c,d,e and 4a-d).

Table 2

Табл. 2

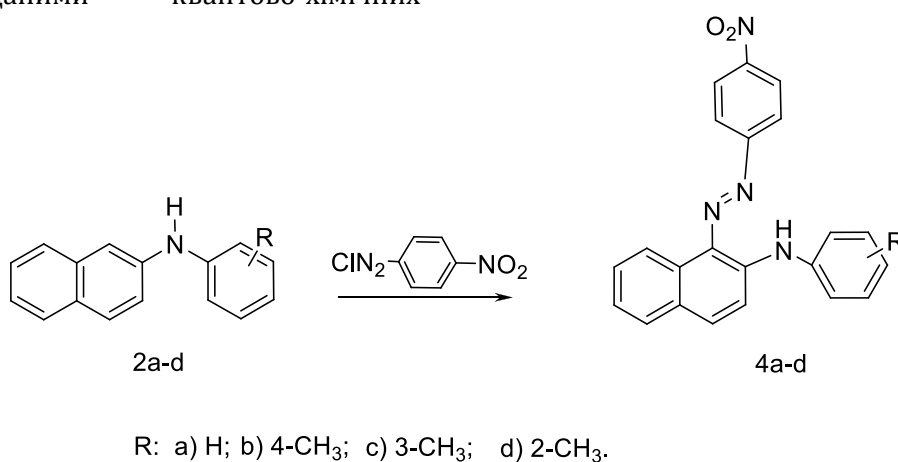
Умови проведення реакцій, $T_{\text{пл}}$ (3c-e та 4a-d).

№ compounds	Solvent; range temperature, time	mp $^\circ\text{C}$ (EtOH)	Yield %
3c	EtOH; 0-12 $^\circ\text{C}$; 24 h	205	65
3d	AcOH; 0-5 $^\circ\text{C}$; 2.5 h	170	77
3e	AcOH; 0-5 $^\circ\text{C}$; 0.5 h	178	73
4a	EtOH; 0-5 $^\circ\text{C}$; 1h	210	70
4b	AcOH; 0-12 $^\circ\text{C}$; 24 h	195	75
4c	AcOH; 0-5 $^\circ\text{C}$; 1 h	120	60
4d	AcOH; 0-5 $^\circ\text{C}$; 0.5 h	190	80

Як уже повідомлялося раніше [50], спроби підібрати умови (варіювання розчинників, значень рН, порядку додавання реагентів, співвідношення реагентів та використання різних діазоскладових) для проведення азосполучення N-метил-4-толіл-1-нафтиламіну не призвели до бажаних результатів: продукт реакції виділити в індивідуальному вигляді не вдалося. Даний факт може бути пояснений тим, що введення метильної групи до атома нітрогену змінює конформацію вихідної молекули, виводячи нафталіновий фрагмент з площини, в якій лежить неподілена пара електронів атома нітрогену, наслідком чого є його пасивація в реакціях електрофільного заміщення. Дане припущення підтверджується даними квантово-хімічних

розрахунків, які представлені в роботі [47], також на його користь говорить той факт, що реакції формілювання і нітрування N-метил-4-толіл-1-нафтиламіну потребували більш жорстких умов, та утворювались відповідні похідні із замісником по положенню 4 нафталінового фрагменту [50].

Азосполучення феніл-2-нафтиламіну (2a) і ізомерних о-, м-, п-толіл-2-нафтиламінів (2b,c,d) приводить до утворення азосполук (4a-d) (схема 3). Реакція очікувано йде по положенню 1 нафталінового фрагмента. Умови проведення реакції, виходи і константи азосполук (4a-d) наведені в таблиці 2, а спектральні характеристики в таблиці 3.



Scheme 3. Azo coupling of phenyl-2-naphthylamine (2a), o-, m-, p-tolyl-2-naphthylamines (2b, c, d) with p-nitrophenyldiazonium chloride
Схема 3. Азосполучення феніл-2-нафтиламіну (2a) і ізомерних о-, м-, п-толіл-2-нафтиламінів (2b,c,d) з п-нітрофенілдіазоній хлоридом

Table 3

The data from ¹H NMR spectra for azo compounds 4a-d. (δ, ppm., J_{HH}, Гц)

Табл. 3

Данні спектрів ЯМР ¹H для азосполук 4a-d. (δ, м.ч., J_{HH}, Гц)

№ compound s; solvent	C ₆ H ₄ NO ₂		C ₁₀ H ₆					C ₆ H ₄ CH ₃	NH s
	H ^{2,6d} ; J _{HH}	H ^{3,5d}	H ^{3d}	H ^{4d}	H ^{5d}	H ^{6,7}	H ^{8d}		
4a DMSO d ₆	8.18; 9 Hz	8.38; 8.7 Hz	7.40; 9.5 Hz	7.94; 8.6 Hz	7.83; 7.6Hz	H ⁷ : 7.64t; 8.6 Hz; H ⁶ : 7.53-7.42m	8,81; 8,6Hz	H ⁴ : 7.32t; 7.3Hz; 4H (H ^{2,3,5,6}): 7.53-7.42m	13.16
4b CDCl ₃	7.97; 8.5 Hz	8.35; 8.6Hz	7.34; 9.3Hz	7.73- 7.65m	7.73- 7.65m	H ⁷ :7.60t; 7.5 Hz; H ⁶ : 7.40t; 7.5 Hz	8,84; 8,2Hz	4H (H ^{2,3,5,6}): 7.30-7.21m 3H (CH ₃): 2.48s	13.43
4c CDCl ₃	7.92; 8.6 Hz	8.30; 8.5 Hz	7.49- 7.30 m	7.75- 7.64 m	7.75- 7.64 m	7.63-7.58 m	8.82 8.2Hz	4H (H ^{2,4,5,6}): 7.49-7.30 m; 3H (CH ₃): 2.43s	13.40 broaded
4d CDCl ₃	7.98- 7.96m	8.36- 8.34m	7.48- 7.11m	7.80- 7.51m	7.80- 7.51m	7.80-7.51m	8.87- 8.85m	4H (H ^{3,4,5,6}): 7.48-7.11m 3H (CH ₃): 2.36s	13.33 broaded

У спектрах ЯМР ¹H азосполук (4a-d), на відміну від спектральних даних сполук (3c-e), спостерігається слабопольний сигнал у

вигляді синглету або розширеного синглету в області 13-14м.ч., значення якого практично не залежить від розчинника (DMSO d₆; CDCl₃).

Даний сигнал був віднесений до групи NH, реєстрація якого в області слабого поля може свідчити на користь утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку. Припущення про наявність такого внутрішньомолекулярного водневого зв'язку для сполуки 4a раніше були висловлені авторами роботи [53], яка присвячена вивченню таутомерії азобарвників на основі фенілнафтиламінів і базуються на аналізі даних спектрів поглинання.

У спектрах ЯМР ^1H досліджуваних азосполук в області ароматичних протонів

спостерігається велика кількість сигналів, тому їх коректне співвіднесення провести досить важко. Для більш однозначного віднесення сигналів у спектрах ЯМР ^1H для сполук 3a; 4a і 4b, структурні формули яких проілюстровано на рис. 1, були проведені квантово-хімічні розрахунки параметрів вказаних спектрів. Розрахунку спектральних характеристик передував аналіз конформаційних і таутомерних властивостей сполук.

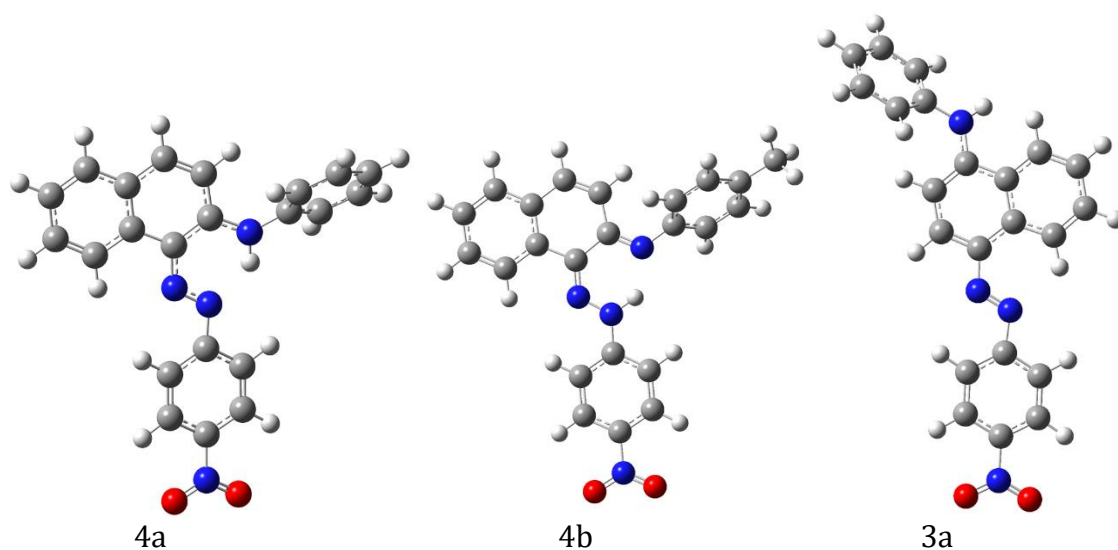


Fig. 1. The molecular structures of azo compounds 4a,4b,3a
Рис. 1. Структурні формули азосполук 4a,4b,3a

Стабільність можливих конформерів та таутомерних форм встановлювали на основі розрахованих у наближенні M06-2X/6-311++G** величин вільної енергії Гіббса. Заселеність кожної конформації була розрахована за методом Больцмана.

Показано, що молекули сполук 4a, 4b можуть співіснувати у двох таутомерних формах з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (азо-4aT1H та хіноніміно-гідрозонній 4aT2H). Також за рахунок обертання навколо $\text{C}_x\text{-N}_y$ зв'язку може утворюватися конформер 4aT1, у якому водневий зв'язок відсутній (рис. 2).

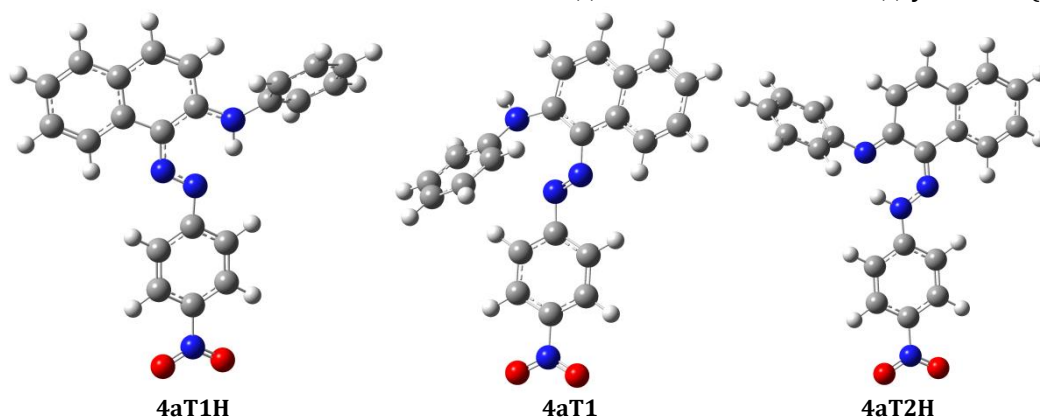


Fig. 2 The tautomers (4aT1H; 4aT2H) and conformers (4aT1H; 4aT1) for 1-((4-nitrophenyl)diazanyl)-N-phenyl-naphthalen-2-amine 4a

Рис. 2 Таутомери (4aT1H; 4aT2H) та конформери (4aT1H; 4aT1) для (1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-аміну 4a

Згідно з розрахунком, найбільш енергетично вигідною формою сполуки 4a є азо-таутомер з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (4aT1H) (таблиця 4).

Для азопохідного N-п-толіл-2-нафтиламіну 4b зберігається співвідношення заселеності

аналогічних форм зі ще більшою відносною стабільністю азо-таутомеру з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (4bT1H заселеність – 99.94 %). Заселеність форм 4bT1 та 4bT2H складає, відповідно, 0.01 та 0.05 %.

Table 4
The relative Gibbs free energy, calculated at M06-2X / 6-311 ++ G** level of theory, and the population of the conformation of compound 4a,b

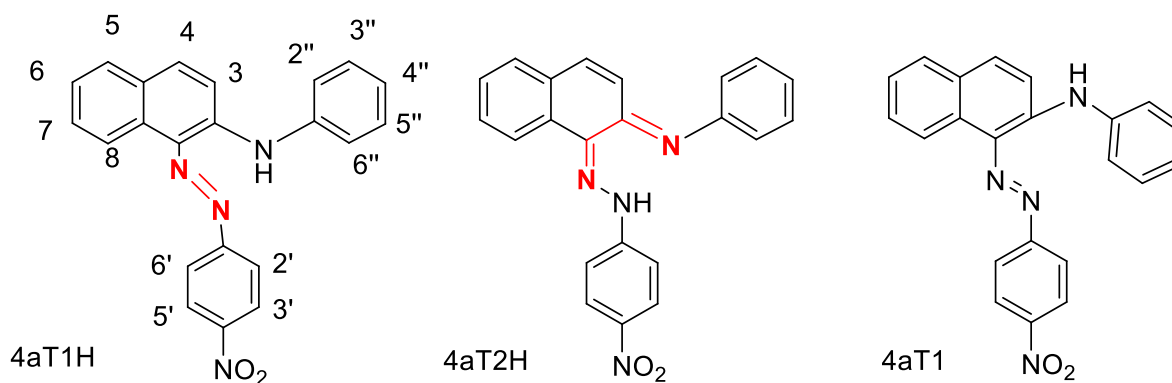
Табл. 4

Відносна вільна енергія Гіббса, розрахована у наближенні M06-2X/6-311++G**, та заселеність конформацій сполуки 4a,b

compound	G _{відн.} kJ/mol	population, %
4aT1H	0.00	98.87
4aT2H	11.19	1.10
4aT1	20.64	0.02
4bT1H	0.00	99.94
4bT2H	19.05	0.05
4bT1	23.79	0.01

Розрахунок тензорів ядерного магнітного екранування ядер ¹H для досліджуваних сполук було проведено методом теорії функціоналу густини B3LYP з використанням фізично адаптованого для розрахунку магнітних властивостей набору базисних функцій 6-31G_JSKE [55] методами CSGT та GIAO. Величини хімічних зсувів розраховані відносно тензорів ядерного магнітного екранування ядер ¹H у молекулі тетраметилсилану. Розрахунки виконані з

урахуванням впливу розчинника (дейтерохлороформу) із застосуванням сольватаційної моделі SMD. Хімічні зсуви були отримані шляхом віднімання величин констант магнітного екранування на ядрах ¹H досліджуваної молекули від константи, розрахованої для тетраметилсилану (TMS) (табл. 5). На схемі 4 наведена нумерація ароматичних протонів досліджуваних сполук на прикладі таутомерів азосполуки 4a.



Scheme 4. Numbering of aromatic protons of tautomers of azo compound 4a.
Схема 4. Нумерація ароматичних протонів таутомерів азосполуки 4a.

Observed and calculated values of chemical shifts of aromatic protons for azo compounds (3a, 4a, 4b) in CDCl₃ solution relative to TMS (ppm)

Експериментальні та розраховані значення хімічних зсувів ароматичних протонів для азосполук (3a, 4a, 4b) у розчині CDCl₃ відносно TMS (ppm)

Proton	Compound						Experiment	
	4aT1H		4aT2H		4aT1			4a
	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT		
H ³	7.61	7.16	6.83	6.35	7.29	6.90	7.40	
H ⁴	7.77	7.34	7.19	6.74	7.95	7.52	7.94	
H ⁵	7.72	7.27	7.40	6.97	7.78	7.35	7.83	
H ⁶	7.49	7.04	7.44	6.98	7.48	7.04	7.46	
H ⁷	7.70	7.22	7.56	7.09	7.70	7.25	7.64	
H ⁸	9.03	8.52	8.53	8.07	9.54	9.05	8.81	
H ² ,H ^{6'}	8.10	7.08	7.56	7.09	6.75	6.17	8.18	
H ^{3'} ,H ^{5'}	8.58	7.98	8.43	7.83	8.28	7.66	8.38	
H ^{2''} ,H ^{6''}	7.45	7.01	7.07	6.63	6.82	6.40	7.42	
H ^{3''} ,H ^{5''}	7.51	7.08	7.48	7.04	7.09	6.66	7.53	
H ^{4''}	7.36	6.92	7.29	6.64	6.93	6.50	7.32	
NH	13.49	13.03	16.39	16.97	9.54	9.05	13.16	
	4bT1H		4bT2H		4bT1		4b	
	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT		
H ³	7.48	7.02	6.83	6.35	7.19	6.80	7.34	
H ⁴	7.73	7.30	7.17	6.72	7.84	7.44	7.73	
H ⁵	7.69	7.25	7.38	6.96	7.72	7.29	7.65	
H ⁶	7.47	7.02	7.43	6.97	7.44	6.99	7.40	
H ⁷	7.68	7.21	7.34	7.08	7.67	7.21	7.60	
H ⁸	9.01	8.50	8.53	8.06	9.57	9.09	8.84	
H ² ,H ^{6'}	8.08	7.60	7.58	7.08	6.34	6.28	7.97	
H ^{3'} ,H ^{5'}	8.56	7.96	8.41	7.82	8.29	7.67	8.35	
H ^{2''} ,H ^{6''}	7.31	6.89	6.97	6.53	6.73	6.33	7.21	
H ^{3''} ,H ^{5''}	7.34	6.93	7.29	6.89	6.83	6.44	7.30	
CH ₃	2.13	1.97	2.12	1.96	1.86	1.68	2.48	
NH	13.36	12.89	16.39	16.95	6.40	5.85	13.43	
	3a GIAO			3a CSGT			3a [56]	
H ²		7.70			7.27		7.27	
H ³		8.00			8.22		7.81	
H ⁵		10.97			9.85		9.07	
H ⁶		7.90			7.44		7.72	
H ⁷		7.70			7.22		7.62	
H ⁸		8.19			7.70		8.00	
H ² ,H ^{6'}		8.13			7.66		8.05	
H ^{3'} ,H ^{5'}		8.58			7.97		8.36	
H ^{2''} ,H ^{6''}		7.40			6.96		7.18	
H ^{3''} ,H ^{5''}		7.48			7.05		7.27	
H ^{4''}		7.24			6.82		7.21	
NH		7.07			6.48		6.68	

Порівняння експериментальних величин хімічних зсувів із результатами розрахунків, свідчить про добру узгодженість даних, що отримані для азо-таутомерних форм молекул 4a,b з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. На рисунку 3 наведені дані для молекули 4b. Порівняння експериментальних та розрахованих хімічних зсувів дозволило коректно віднести сигнали ароматичних протонів у спектрах досліджуваних сполук. Отримані дані свідчать про те, що для азопохідних (4a, 4b) найкраще узгоджується з експериментальними спектральними даними

розрахунок саме для азо-таутомерів з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (4aT1H, 4bT1H). Найбільш характеристичним є сигнал протону NH (в області 13–13.5 м.ч.), який у цих сполуках значно дезекранований у порівнянні з відповідним протоном (6.68 м.ч.) у випадку азосполуки (3a), для якої утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку неможливе. Отже запропонована методика розрахунку спектральних характеристик дає результати, що добре корелюють із експериментом.

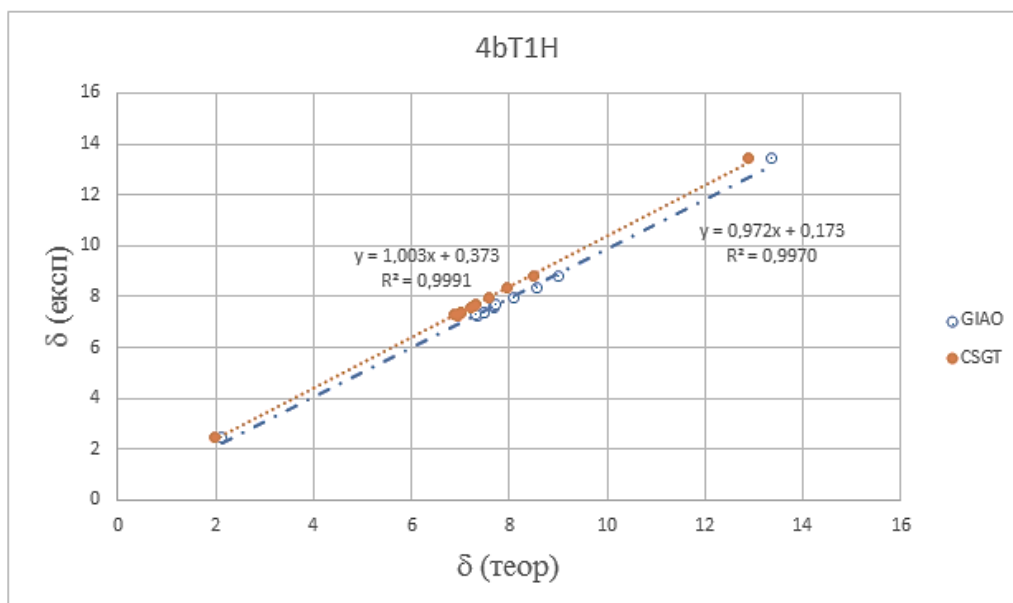


Fig. 3. The comparison of the observed and calculated values of aromatic protons chemical shifts for azo compounds ^1H NMR for the molecule 4b

Рис. 3. Порівняння експериментальних та розрахованих величини хімічних зсувів ядер ^1H для молекули 4b

Аналіз електронних спектрів поглинання також є одним з ефективних методів дослідження таутомерних та конформаційних властивостей сполук [56].

У роботі [54] було продемонстровано, що спектри поглинання азосполук отриманих на основі α - та β - похідних фенілнафтиламінів, суттєво відрізняються. За допомогою функціоналу PBE1PBE з використанням базисних функцій STO##-3Gel [55], який показав високу ефективність для розрахунків електронних спектрів [56], розраховані спектри поглинання для трьох форм сполуки 4a. Вплив розчинника (діоксану), в якому було

записано експериментальний спектр, враховувався за сольватаційною моделлю SMD. Порівняння з експериментальним спектром, наведеним у роботі [54] (рис. 4), як і у випадку спектрів ЯМР ^1H , свідчить про добру узгодженість з експериментом саме форми 4aT1H. Для неї в досліджуваному діапазоні довжин хвиль спостерігається лише одна смуга поглинання, яка має положення максимуму, близьке до експериментального значення, тоді як для форм 4aT1, 4aT2H спостерігаються по дві смуги поглинання, які за положенням суттєво відрізняються від експериментального спектру.

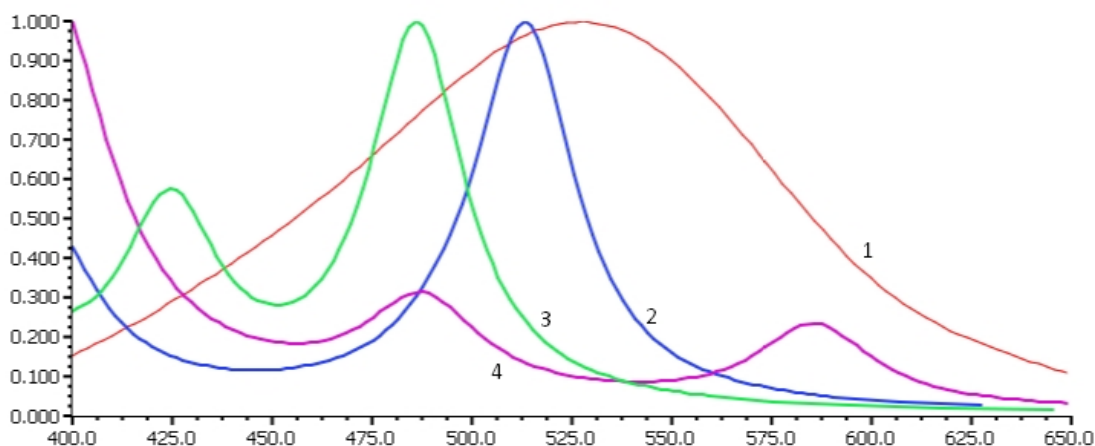


Fig. 4. The absorption spectra of compound 4a (experimental 1), and calculated at PBE1PBE/STO##-3Gel level of theory for forms 4aT1H, 4aT1, 4aT2H (curves 2-4, respectively)

Рис. 4. Спектри поглинання сполуки 4a (експериментальний (крива 1), та розраховані у наближенні PBE1PBE/STO##-3Gel для форм 4aT1H, 4aT1, 4aT2H (криві 2-4, відповідно)

Довгохвильова смуга відповідає переходу між граничними орбіталями ВЗМО-НВМО,

структура яких для форми 4aT1H наведена на рис. 5.

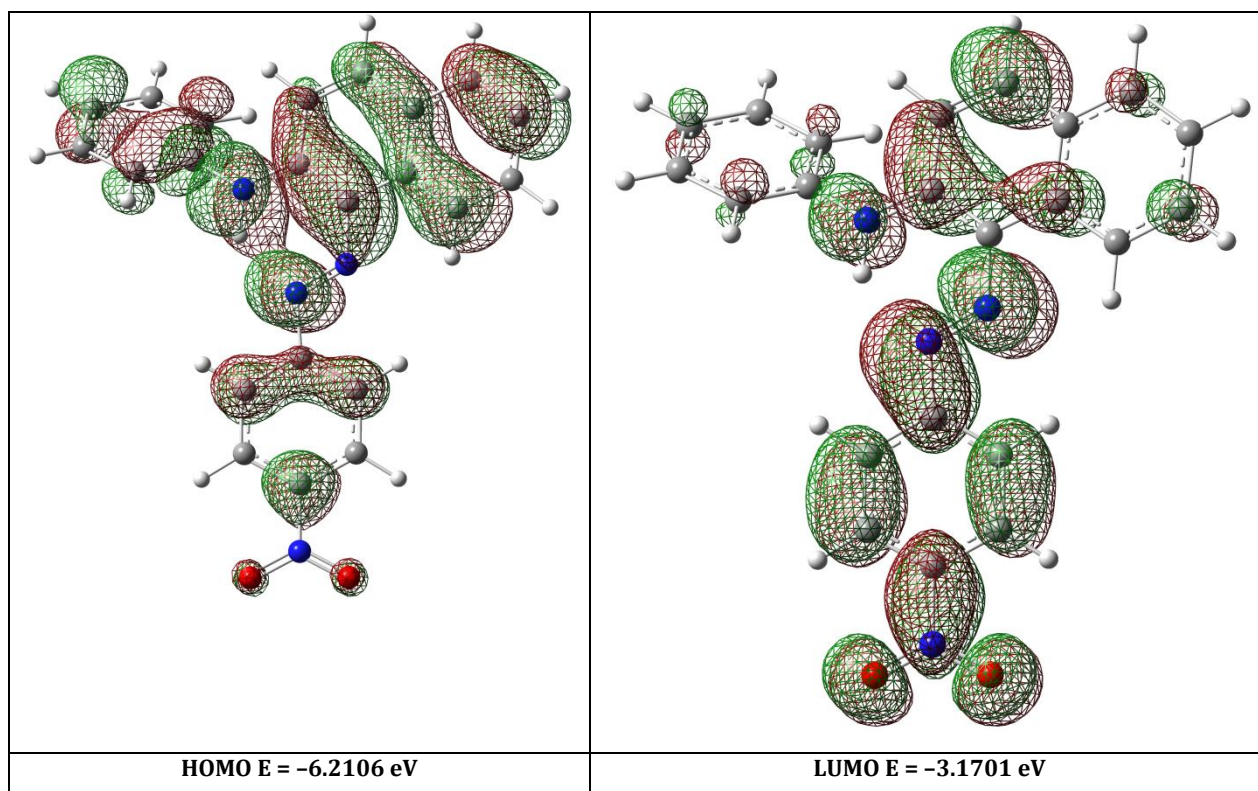


Fig. 5. The structure of the boundary molecular orbitals of the 4aT1H form, calculated in the PBE1PBE/STO##-3G_{el} approximation

Рис. 5. Структура граничних молекулярних орбіталей форми 4aT1H, розрахована у наближенні PBE1PBE/STO##-3G_{el}

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ¹H записували на спектрометрі Varian 300 MHz, розчинник CDCl₃, DMSO d₆ із застосуванням ТМС у якості внутрішнього стандарту. Контроль за ходом реакції здійснювали методом ТШХ на пластинках Sorbfil, елюент – бензол.

Загальна методика приготування солі 4-нітрофенілдіазонію. 0.002 моль п-нітроаніліну розчинили за нагрівання в мінімальній кількості крижаної оцтової кислоти (3–4 мл). Розчин охолодили до 0 °C та додали 0.5 мл Н₃РO₄, за умови перемішування по краплям додали водний розчин натрій нітриту (0.002 моль в 2 мл води), реакційну суміш витримали 30 хв за температури 0 – 2 °C та використовували в наступних реакціях.

Загальна методика синтезу азобарвників 3с-е; 4а-д. До розчину 0.002 моль відповідного аміну в мінімальній кількості крижаної оцтової кислоти (3–5 мл) або етанолу (5–7 мл), охолодженого до 0 °C, додали по краплям за умови перемішування приготований розчин солі діазонію, водночас спостерігалася зміна забарвлення реакційної

суміші. Вели хроматографічний контроль реакції (папір: Sorbfil, елюент – бензол). Реакційну суміш витримали за температури 0–5 °C до повного перетворення вихідного аміну, потім нейтралізували насиченим розчином соди. Продукт кристалізували з етанолу.

Отримали: **4-(4-нітрофенілазо)-N-п-толілнафтил-1-амін (3с); 4-(4-нітрофенілазо)-N-м-толілнафтил-1-амін (3d); 4-(4-нітрофенілазо)-N-о-толілнафтил-1-амін (3е); 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-амін (4а); 1-(4-нітрофенілазо)-N-п-толілнафтил-2-амін (4b); 1-(4-нітрофенілазо)-N-м-толілнафтил-2-амін (4с); 1-(4-нітрофенілазо)-N-о-толілнафтил-2-амін (4d)** Умови проведення реакцій, виходи та константи вказані у таблиці 2, дані ЯМР ¹H наведені в таблицях 1 та 3.

Висновки

Отримані азопохідні N- о-, м-, п-толіл-1-нафтиламіну та N- о-, м-, п-толіл-2-нафтиламіну та досліджені їхні спектральні характеристики. На основі розрахованих у

наближенні $M06-2X/6-311++G^{**}$ величин вільної енергії Гіббса показано, що найбільш енергетично вигідною таутомерною формою для сполук 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-аміну (4a); 1-(4-нітрофенілазо)-N-п-толілнафтил-2-аміну (4б) є азо-таутомер з внутрішньо-молекулярим водневим зв'язком. Розрахунок тензорів ядерного магнітного екранування ядер 1H методом теорії функціоналу густини B3LYP з застосуванням фізично адаптованого для розрахунку магнітних властивостей набору базисних функцій 6-31G_JSKE методами CSGT та GIAO добре корелює з експериментальними даними та дозволяє коректно здійснити віднесення сигналів протонів, що лежать в ароматичній області спектру ЯМР 1H для досліджуваних сполук (3с-d; 4а-d). Наявність внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку в молекулах азосполук отриманих на основі N-арилнафтил-2-аміну також підтверджується теоретичним розрахунком спектрів поглинання PBE1PBE/STO##-3G_{el} на прикладі таутомерних та конформаційних форм азосполуки 1-(4-нітрофенілазо)-N-фенілнафтил-2-аміну (4a) та 1-(4-нітрофенілазо)-N-п-толілнафтил-2-аміну (4b).

References

- [1] Karapinar, E., Aksu, I. (2013). An investigation of fastness properties of textile materials colored with azo dyes. *Journal of Textiles and Engineer*, 20(90), 17-24. <https://doi.org/10.7216/130075992013209002>
- [2] Koh, J., Greaves, A.J. (2001). Synthesis and application of an alkali-clearable azo disperse dye containing a fluorosulfonyl group and analysis of its alkalihydrolysis kinetics. *Dyes Pigm.*, 50(2), 117-126. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00028-6)
- [3] Raghavendra, K.R., Kumar, A.K. (2013). Synthesis of some novel azo dyes and their dyeing, redox and antifungal properties. *Int. J. ChemTech Res.*, 5(4), 1756-1760. [www.sphinxesai.com/2013/...4...4/CT=47\(17561760\)AJ13.p](http://www.sphinxesai.com/2013/...4...4/CT=47(17561760)AJ13.p)
- [4] Chermahini, A.N., Doukheh, M., Hassan, H. Z., Bostanian, M. (2012). Application of modified clays in diazotization and azo coupling reactions in water. *J. Ind. and Engineering Chem.*, 18(2), 826-833. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.146>
- [5] Bahatti, H.S., Seshadri, S. (2004) Synthesis and fastness properties of styryl and azo disperse dyes derived from 6-nitro substituted 3-aryl-2-methyl-4(3H)-quinazolinone. *Color. Technol.* 120(4),151-155. DOI: 10.1111/j.1478-4408.2004.tb00221.x
- [6] Franco J.H. et al.(2018). Identification of biotransformation products of disperse dyes with rat liver microsomes by LC-MS/MS and theoretical studies with DNA: Structure-mutagenicity relationship using Salmonella/microsome assay. *Science of the Total Environment* 613-614 , 1093-1103. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.271>
- [7] Heiss, G. S., Gowan, B., Dabbs, E. R. (1992). Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiol. Lett.*, 99(2-3), 221-226. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037810979290030R>
- [8] Revanasiddappa H.D., Manju B. (2001). Spectrophotometric methods for the determination of ritodrine hydrochloride and its application to pharmaceutical preparations. *II Farmaco*, 56, 615-619. [https://doi.org/10.1016/S0014-827X\(01\)01069-2](https://doi.org/10.1016/S0014-827X(01)01069-2)
- [9] Rageh, N.M. (2004). Electronic spectra, solvatochromic behavior and acid-base properties of some azo cinnoline compounds. *Spectrochim. Acta, part A*, 60 (1-2), 103-109. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00210-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00210-5)
- [10] Nagaraja, P., Yathirajan, H. S., Raju, C. R., Vasantha, R. A., Nagendra P., Hemantha Kumar, M.S. (2003). 3-Aminophenol as a novel coupling agent for the spectrophotometric determination of sulfonamide derivatives. *II Farmaco*, 58(12),1295-1300. [https://doi.org/10.1016/S0014-827X\(03\)00093-4](https://doi.org/10.1016/S0014-827X(03)00093-4)
- [11] Zhang, K., Hu, Y., Li, G. (2013) Diazotization-coupling reaction-based selective determination of nitrite in complex samples using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Talanta*, 116, 712-718. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.019>
- [12] Zhao, Y., He, J. (2009). Azobenzene-containing block copolymers: the interplay of light and morphology enables new functions. *Soft Matter* 5, 2686-2693. <https://doi.org/10.1039/B821589H>.
- [13] Barrett, C.J., Mamiya, J.-I., Yager, K. G., Ikeda, T. (2007). Soft Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. *Soft Matter*.3, 1249-1261. <https://doi.org/10.1039/B705619B>
- [14] Ikeda, T.J. (2003). Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications. *J. Mater. Chem.*, 13, 2037-2057. DOI: 10.1039/B306216N
- [15] Nunes, G.E, Sehnem A.L, Bechtold I. H. (2012). Self-assembled azo-dye film as an efficient liquid crystal aligning layer. *Liquid Crystals*, 39, 205-210. <http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2011.629691>
- [16] Fehrentz, T., Schonberger, M., Trauner, D. (2011). Optochemical Genetics. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50(51), 12156-12182. <https://doi.org/10.1002/anie.201103236>
- [17] Barber, D. M., Schönberger, M., Burgstaller, J., Levitz, J., Weaver, C. D., Isacoff, E. Y., Baier, H., Trauner, D.(2016). Optical control of neuronal activity using a light-operated GIRK channel opener (LOGO). *Chem. Sci.*, 7, 2347-2352. <https://doi.org/10.1039/C5SC04084A>
- [18] Beharrya, A. A., Woolley, G. A. (2011). Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4422-4437. DOI:10.1039/c1cs15023e

- [19] Dou, Y.S., Hu, Y., Yuan, S. A., Wu, W. F., Tang, H. (2009). Detailed mechanism of transe cis photoisomerization of azobenzene studied by semiclassical dynamics simulation. *Mol. Phys.*, 107, 181-190. <https://doi.org/10.1080/00268970902769497>
- [20] Sakai, N., Fujii, K., Nabeshima, S., Ikeda, R., Konakahara, T. (2010). Highly selective conversion of nitrobenzenes using a simple reducing system combined with a trivalent indium salt and a hydrosilane. *Chem. Commun.*, 46, 3173-3175. <https://doi.org/10.1039/C000383B>
- [21] Zhu, H., Ke, X., Yang, X., Sarina, S., Liu, H. (2010). Reduction of Nitroaromatic Compounds on Supported Gold Nanoparticles by Visible and Ultraviolet Light. *Angew. Chem.*, 122(50), 9851-9855. <https://doi.org/10.1002/ange.201003908>
- [22] Hu, L., Cao, X., Shi, L., Qi, F., Guo, Z., Lu, J., Gu, H. (2011). A Highly Active Nano-Palladium Catalyst for the Preparation of Aromatic Azos under Mild Conditions. *Org. Lett.*, 13(20), 5640-5643. <https://doi.org/10.1021/ol202362f>
- [23] Lu, W., Xi, C. (2008). CuCl-catalyzed aerobic oxidative reaction of primary aromatic amines. *Tetrahedron Lett.*, 49(25), 4011-4015. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.04.089>
- [24] Reuter, R., Hostettler, N., Neuburger, M., Wegner, H. A. (2009). Synthesis and Property Studies of Cyclotrisazobenzenes. *Eur. J. Org. Chem.* 2009 (32), 5647-5652. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900861>
- [25] Monir, K., Ghosh, M., Mishra, S., Majee, A., Hajra, A. (2014). Phenyliodine(III) Diacetate (PIDA) Mediated Synthesis of Aromatic Azo Compounds through Oxidative Dehydrogenative Coupling of Anilines: Scope and Mechanism. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 1096-1102. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201301209>
- [26] Okumura, S., Lin, C. H., Takeda, Y., Minakata, S. (2013). Oxidative Dimerization of (Hetero)aromatic Amines Utilizing t-BuOI Leading to (Hetero)aromatic Azo Compounds: Scope and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.* 78 (23), 12090-12105. <http://dx.doi.org/10.1021/jo402120w>
- [27] Reddy, C.B. R., Reddy, S. R., Naidu, S. (2014). Cu(I) catalyzed dehydrogenative homo coupling of aromatic amines under simple and mild reaction conditions. *Catalysis Commun.* 56, 50-54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.06.025>
- [28] Singh, S., Chauhan, P., Ravi, M., Taneja, I., Wahajuddin, Yadav P. P. (2015). A mild CuBr-NMO oxidative system for the coupling of anilines leading to aromatic azo compounds. *RSC Adv.*, 76, 61876-61880. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA12535A>
- [29] Zhao, L., Huang, Y., Liu, X., Anema, J. R., Wu, D., Ren, B., Tian, Z. (2012). A DFT study on photoinduced surface catalytic coupling reactions on nanostructured silver: selective formation of azobenzene derivatives from para-substituted nitrobenzene and aniline. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 12919-12929. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp41502j>
- [30] Paebumrung, P., Petsom, A., Thamyongkit, P. (2012). Cardanol-Based Bis(azo) Dyes as a Gasoline 91 Colorant. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 89, 321-328. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1912-y>
- [31] Deshmukh, M.S., Sekar, N. (2014). A combined experimental and TD-DFT investigation of three disperse azo dyes having the nitroterephthalate skeleton. *Dyes and Pigments*, 103, 25-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.035>
- [32] Aktan, E., Ertan, N., Uyar, T. (2014). Synthesis, characterization and theoretical study of new heterylazopyrazolone dyes and investigation of their absorption spectra. *Journal of Molecular Structure*, 1060, 215-222.
- [33] Velasco, M.I., Kinen, C.O., Rossi, R.H., Rossi, L.I. (2011). A green alternative to synthesize azo compounds. *Dyes Pigments*, 90(3), 259-264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.12.015>
- [34] Valizadeh, H., Shomali, A. (2012). A new nitrite ionic liquid (IL-ONO) as a nitrosonium source for the efficient diazotization of aniline derivatives and in-situ synthesis of azo dyes. *Dyes Pigments*, 92(3), 1138-1143. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.11.010>
- [35] Dabbagh, H.A., Mansoori Y. (2002). New azoic dyes containing (1H)-tetrazole and azido group. *Dyes Pigments*, 54(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00028-1)
- [36] Modi, V. P., Patel, H. S. (2013). Synthesis, Characterization of Novel Bisheteroaryl Bisazo Dyes, and Their Dyeing and Solvatochromic Behavior. *Heteroatom Chemistry*, 24(3), 208-220. <https://doi.org/10.1002/hc>
- [37] Patel, D. M., Patel, T. S., Dixit, B. C. (2013). Synthesis, characterization and dyeing performance of new bisazo-bisazomethine disperse dyes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, 203-209. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.03.009>
- [38] Patel, H. M., Dixit, B. C. (2014). Synthesis, characterization and dyeing assessment of novel acid azo dyes and mordent acid azo dyes based on 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid on wool and silk fabrics. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 507-512. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.10.015>
- [39] Satam, M.A., Raut, R. K., Sekar, N. (2013). Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs. *Dyes Pigments*, 96, 92-103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.07.019>
- [40] Zarei, A., Hajipour, A. R., Khazdooz, L., Mirjalili, B. F., Chermahini, A. N. (2009). Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions. *Dyes Pigments*, 81, 240-244. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.10.011>
- [41] Moradi-e-Rufchahi, E. (2010). Synthesis of 6-chloro and 6-fluoro-4-hydroxyl-2-quinolone and their azo disperse dyes. *Chinese Chemical Letters*, 21(5), 542-546. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2010.01.017>

- [42] Safari, J., Zarnegar, Z. (2015). An environmentally friendly approach to the green synthesis of azo dyes in the presence of magnetic solid acid catalysts. *RSC Adv.*, 5, 17738–17745. DOI: 10.1039/C4RA13562H
- [43] Ivonin, S.P., Kopteva, S.D., Serdyuk, V.N., Tolmachev A.A. (2000). [Phosphorylation of diarylamines]. *Zhurn. org. khimiim*, 36 (3), 422–428 (in Russian).
- [44] Ivonin, S.P., Kopteva, S.D., Dmitrikova, L.V. (2002). [Formilation of N-methyldiarylamines]. *Visnik Dnipropetr.un-tu. Khimiya*, 8, 57–62 (in Russian).
- [45] Kopteva, S.D., Dmitrikova, L.V., Donyashenko, Ya.A. (2007). [Selective bromination of aryl-naphthylamines]. *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 13(10/2), 131–136 (in Russian).
- [46] Kopteva, S.D., Dmitrikova, L.V., Velichenko, Yu.O. (2010). [Formilation of diarylamines and their N-methyl derivatives in the conditions of Haak reaction] *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 16, 93–99 (in Russian).
- [47] Okovytyy, S.I., Kopteva, S.D., Voronkov, E.O., Sergeieva, T. Yu., Kapusta, K.S., Dmitrikova, L.V., Leszczynski, J. (2013). ¹H NMR spectra of N-methyl-4-tolyl-1-(4-bromonaphthyl)-amine and N-phenyl-1-(4-bromonaphthyl)-amine: A combined experimental and theoretical study. *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 21 (3/1), 7–15.
- [48] Ivonin, S.P., Kopteva, S.D., Serdyuk, V.N., Lapandin, A.V. (2000). [N-methylphenyl-1-naphthylamine in electrophilic substitution reactions]. *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 5, 8–12 (in Russian).
- [49] Kopteva, S.D., Dmitrikova, L.V., Glushko, A. I. (2005). [Phenyl-1-naphthylamine in electrophilic substitution reactions]. *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 11(7), 93–95 (in Russian).
- [50] Kopteva, S.D., Dmitrikova, L.V., Glushko, A. I. (2004). [N-methyl-4-tolyl-1-naphthylamine in electrophilic substitution reactions]. *Visnik Dnipropetr. un-tu, seriya Khimiya*, 10(10), 30–33 (in Russian).
- [51] Nejati, K., Rezvani, Z., Seyedahmadian M. (2009). The synthesis, characterization, thermal and optical properties of copper, nickel, and vanadyl complexes derived from azo dyes. *Dyes Pigm.*, 83(3), 304–311. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.05.007>
- [52] Miao, H. et al. (2019). *Aerobic Oxidative Coupling of Aniline Catalyzed by One-Dimensional Manganese Hydroxide Nanomaterials* Georg Thieme Verlag Stuttgart New York — Synlett, 30, A–E. DOI: 10.1055/s-0037-1612108
- [53] Salman, H.H., Abood, H. S., Ramadhan, U.H. (2019). Synthesis of Some New Azo Compounds of Salicylic Acid Derivatives and Determine Their *In Vitro* Anti-Inflammatory Activity. *Orient. J. Chem.*, 35(2), 870–876. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350251>
- [54] Kostyuchenko, E.E. Traven, V.F., Mhitarov, R.A., Stepanov, B.I. (1980). [Tautomernyye prevrascheniya i tsvet monoazokrasiteley. II. Krasiteli na osnove fenil(naftil)aminov]. *Zhurn. organ. him.*, 16(8), 1702 – 1707 (in Russian).
- [55] Voronkov, E., Rossikhin, V., Okovytyy, S., Shatckih, A., Bolshakov, V., Leszczynski, J. (2012). Novel Physically Adapted STO##-3G Basis Sets. Efficiency for Prediction of Second-Order Electric and Magnetic Properties of Aromatic Hydrocarbons. *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 2444–2449. <https://doi.org/10.1002/qua.23256>
- [56] Sergeieva, T., Bilichenko, M., Holodnyak, S., Monaykina, Y.V., Okovytyy, S.I., Kovalenko, S.I., Voronkov, E., Leszczynski, J. (2016). Origin of substituent effect on tautomeric behavior of 1,2,4-triazole derivatives: Combined spectroscopic and theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, 120, 10116–10122. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b0831>