

**Univerzita Hradec Králové**

**Přírodovědecká fakulta**

**Katedra chemie**

**Syntéza a NMR charakterizace 4-substituovaných-2-[(*E*)-  
fenyldiazenyl]naftalen-1-olů**

Bakalářská práce

Autor: Zdeňka Neuerová

Studijní program: B1407 Chemie

Studijní obor: Toxikologie a analýza škodlivin

Vednoucí práce: prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

Hradec Králové

červenec 2020



## Zadání bakalářské práce

**Autor:** Zdeňka Neuerová

**Studium:** S18CH156BP

**Studijní program:** B1407 Chemie

**Studijní obor:** Toxikologie a analýza škodlivin

**Název bakalářské práce:** **Syntéza a NMR charakterizace 4-substituovaných-2-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů**

**Název bakalářské práce AJ:** Synthesis and NMR characterization of 4-substituted-2-[(E)-phenyldiazenyl]naphthalen-1-ols

### **Cíl, metody, literatura, předpoklady:**

Příprava 4-substituovaných-2-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů. Měření, přiřazení NMR signálů a analýza <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR spekter a jejich využití k charakterizaci látek a ke studiu azo/hydrazo tautomerie. Cílem je posoudit vliv substituce na pasivní komponentě na zastoupení azo resp. hydrazo tautomerů.

H. Zollinger: Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Application of Organic Dyes and Pigments. Weinheim, Wiley-VCH, 2003.

McMurry, J.: Organická chemie. 1. vyd. Brno: VUT, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8

R. M. Silverstein, F. X. Webster, R. M. Kiemle: Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley 2005. ISBN 0-471-42913-9

Tautomerism: Methods and Theories. Antonov, L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2013. ISBN: 978352733246, DOI: 10.1002/9783527658824

**Garantující pracoviště:** Katedra chemie,  
Přírodovědecká fakulta

**Vedoucí práce:** prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

**Datum zadání závěrečné práce:** 6.11.2019

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že jsem v seznamu použité literatury uvedla všechny prameny, z kterých jsem vycházela.

V Hradci Králové dne 22. července 2020

Zdeňka Neuerová

**Poděkování:**

Děkuji prof. Ing. Antonínu Lyčkovi, DrSc. za odborné vedení mé bakalářské práce, obětavou pomoc a cenné rady, které mi v průběhu zpracování práce věnoval.

## **Anotace**

NEUEROVÁ, Z. *Syntéza a NMR charakterizace 4-substituovaných-2-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů*. Hradec Králové, 2020. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Hradec Králové. Vedoucí bakalářské práce Antonín Lyčka. 47 s.

Tato práce je zaměřena na charakterizaci 4-substituovaných-2-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů z hlediska azo/hydrazo tautomerie. V teoretické části je shrnuta problematika týkající se charakterizace azobarviv a to především z hlediska azo/hydrazo tautomerie, dále obsahuje popis techniky NMR a jejího využití pro studium azo/hydrazo tautomerie. Teoretické poznatky byly aplikovány v praktické části, jejímž záměrem je posouzení vlivu substituce na pasivní komponentě (tj. na 4-substituovaných naftalen-1-olech) na zastoupení azo/hydrazo tautomerů na základě měření a přiřazení signálů  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR k šesti připraveným 4-substituovaným-2-[(E)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olům.

### **Klíčová slova**

Azobarviva, tautomerie, nukleární magnetická rezonance, Hammettova konstanta

## **Anotation**

NEUEROVÁ, Z. *Synthesis and NMR characterization of 4-substituted-2-[(E)-phenyldiazenyl]naphthalen-1-ol*. Hradec Králové, 2020. Bachelor Thesis at Faculty of Science University of Hradec Králové. Thesis Supervisor Antonín Lyčka. 47 p.

This Bachelor Thesis is focused on characterization of 4-substituted-2-[(E)-phenyldiazenyl]naphthalen-1-ol in term of azo/hydrazo tautomerism. The theoretical part summarizes characterization of azo dyes, with a focus on azo/hydrazo tautomerism and NMR technique used for the azo/hydrazo study. This information was then applied in the practical part, the purpose of which is to assess the effect of the substitution on the passive component (on 4-substituted naphthalen-1-ol) on the presentation of azo and hydrazo tautomers based on measurement and assignment of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR signals in six prepared 4-substituted-2-[(E)-phenyldiazenyl]naphthalen-1-ol.

### **Keywords**

Azo dyes, tautomerism, nuclear magnetic resonance (NMR), Hammett Constants

# Obsah

1	Úvod .....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Azobarviva.....	9
2.1.1	Příprava azobarviv .....	9
2.1.1.1	Diazotace .....	10
2.1.1.2	Struktura a vlastnosti diazoniových solí.....	11
2.1.1.3	Kopulace .....	12
2.1.2	Struktura azobarviv .....	15
2.1.2.1	Stereoizomerie .....	15
2.1.2.2	Azo/hydrazo tautomerie.....	16
2.1.2.3	Vliv vodíkových můstků na azo/hydrazo tautomerii.....	16
2.1.2.4	Vliv substituentů a sterického uspořádání na azo/hydrazo tautomerii 17	
2.1.2.5	Vliv rozpouštědla na azo/hydro tautomerii .....	18
2.2	Nukleární magnetická rezonance NMR [21].....	19
2.2.1	Interakce jaderného spinu s magnetickým polem [22] .....	19
2.2.2	NMR spektrofotometr [23].....	20
2.2.3	NMR spektra [24].....	20
2.2.4	Chemický posun .....	21
2.2.5	Spin-spinová interakce [23].....	22
2.2.6	Relativní integrální intenzita [21] .....	23
2.2.7	NMR azo/hydrazo tautomerie .....	23
2.2.7.1	<sup>1</sup> H NMR data azo/hydrazo tautomerie .....	23
2.2.7.2	<sup>13</sup> C NMR azo/hydrazo tautomerie .....	24
2.2.7.3	<sup>15</sup> N NMR azo/hydrazo tautomerie.....	24
3	Cíl práce.....	26
4	Experimentální část.....	27
4.1	Příprava látek.....	27
4.2	NMR spektroskopie.....	29
5	Výsledky a diskuse .....	30
5.1	Výběr derivátů 4-substituovaných naftalen-1-olů .....	30
5.2	<sup>1</sup> H a <sup>13</sup> C NMR spektra .....	30
5.3	<sup>15</sup> N NMR spektra .....	33
6	Závěr .....	44
7	Přehled literatury .....	45

## Seznam zkratek

1D	Jednodimenzionální
2D	Dvoudimenzionální
CI	Colour index
COSY	Corelation Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy
HMQC	Heteronuclear Multi-Quantum Correlation spectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy
NMR	Nukleární magnetická rezonance
SDC	Society of Dyers and Colourists

# 1 Úvod

Azobarviva jsou od konce 19. století jedny z nejdůležitějších syntetických organických barviv. Mají široké průmyslové využití, například v textilním průmyslu, potravinářství, pro barvení plastů nebo gumárenství. Azobarviva jsou nejčastěji připravována dvěma následnými reakcemi - diazotací a kopulací [1,2].

Na komerční využití těchto barviv má výrazný vliv jejich chemická struktura a to *cis/trans* (*Z/E*) stereoizomerie a azo/hydrazo tautomerie. Tyto izomerie jsou příčinou odlišných fyzikálních a chemických vlastností azobarviv se stejným chemickým složením [3]. Nejvíce je však studovaná azo/hydrazo tautomerie. Některé molekuly existují pouze v azo a některé v hydrazoformě, ale někdy je možné pozorovat dynamickou rovnováhu mezi azo a hydrazoformou. Preference formy danou molekulou závisí na substituentech aromatických kruhů, sterickém uspořádání, intramolekulárních vodíkových vazbách a rozpouštědle. Azo/hydrazo tautomerii lze studovat pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR). Informace o tautomerii je možné získat měřením  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR [4,5].



## 2 Teoretická část

### 2.1 Azobarviva

Azobarviva jsou chemické sloučeniny obsahující ve své molekule jednu nebo více skupin azo ( $-N=N-$ ). Tyto skupiny spojují substituované aromatické uhlovodíky [1,2].

Prvním vyrobeným azobarvivem byla Bismarkova hněď, kterou připravil Carl Alexander Martius reakcí *m*-fenyldiaminu s kyselinou dusitou v roce 1863 [6]. Krátce na to Peter Griess navázal na svůj předchozí objev diazotace z roku 1858 a popsal kopulační reakci. Ke komerční výrobě a syntéze nových azobarviv došlo však až poté, co bylo možné určit jejich přesnou strukturu, k čemuž přispěl Friedrich August Kekulé návrhem strukturního vzorce benzenu [3]. Dnes jsou to nejvíce komerčně vyráběná a používaná barviva, protože jejich syntéza je relativně jednoduchá a levná. Jsou aplikovatelné na velké množství přírodních i syntetických materiálů jako je textil, polyester nebo papír [1]. Všechna široce využívaná barviva včetně azobarviv mají přiděleno mezinárodně uznávané klasifikační označení C.I. (Colour index). Tato klasifikace je přidělována americkou společností Society of Dyers and Colourists (SDC) od roku 1924. Důvodem pro zavedení C.I. bylo sjednocení označování barviv, jelikož výrobci označovali barviva se stejnou chemickou strukturou a vlastnostmi, různými názvy. C.I. klasifikace slouží hlavně zákazníkům pro zjištění informací o chemických a fyzikálních vlastnostech, technických aplikacích a o výrobci barviva. Barvivo je po zařazení do databáze SDC přiřazeno jméno, které se odvíjí od použití barviva a číslo, které je generováno na základě pořadí registrace [7]. Například komerčně využívané azobarvivo v potravinářství amarant má přiřazeno označení C.I. Food Red 9 a číslo C.I. 16185 [8].

Azobarviva jsou skupinou barviv se širokou škálou barev. Jejich barevnost je dána přítomností části molekuly odpovědné za absorpci viditelného záření. Barevnost je také ovlivňována substituenty v molekule barviva. V případě azobarviv je to systém konjugovaných dvojných vazeb aromatických substituentů vázaných na azoskupině i samotná azoskupina. Většina vyráběných azobarviv obsahuje pouze jednu skupinu azo. Ve větším množství jsou vyráběny tyto barviva i se dvěma skupinami azo. Sloučeniny se třemi a více azoskupinami se využívají méně například při barvení celulózy [7].

#### 2.1.1 Příprava azobarviv

Příprava jednoduchých monoazobarviv zahrnuje dva reakční kroky, a to diazotaci a kopulaci. V průběhu diazotace reagují primární aromatické aminy s kyselinou dusitou. Reakcí vznikají azodiazoniové soli, které mohou být použity pro kopulační reakci tj. reakci s aktivovanými aromatickými sloučeninami například s fenoly nebo arylaminy [9]. Od konce 19. století byla vyvinuta celá řada technik diazotace tak, aby bylo možné využít širší škálu aromatických aminů. Stejně tak byly popsány různé metody kopulace v závislosti na použité kopulační komponentě [10].

Příprava bis-azobarviv zahrnuje tři reakční kroky a může být provedena třemi základními způsoby. První způsob spočívá v kopulaci diazoniové soli obsahující dvě diazoskupiny s první kopulační komponentou a následně s druhou kopulační komponentou. Druhý způsob zahrnuje kopulaci první diazoniové soli s kopulační komponentou. Poté vzniklé monoazobarvivo reaguje s druhou diazoniovou solí, která

se spojuje s jedinou kopulační komponentou. V průběhu třetího možného postupu diazoniová sůl kopuluje za vzniku monoazobarviva. Mnoazobarvivo znovu podstupuje diazotaci, protože je v molekule přítomna druhá aminoskupina. Konečná diazoniová sůl reaguje s druhou kopulační komponentou [11].

Výroba azobarviv, která obsahují více než dvě azoskupiny, je složitější, ale princip střídání kopulace a diazotace zůstává stejný [11].

Existují i další reakce pro přípravu azobarviv například redukce nitroaromatických derivátů v alkalickém prostředí, redukce nitroaromatických derivátů pomocí tetrahydridohlinitanu lithného, oxidace primárních aromatických aminů manganistanem draselným nebo kondenzace primárních aminů a nitroaromatických derivátů. Tyto reakce však nejsou běžně využívány pro průmyslovou výrobu barviv [12].

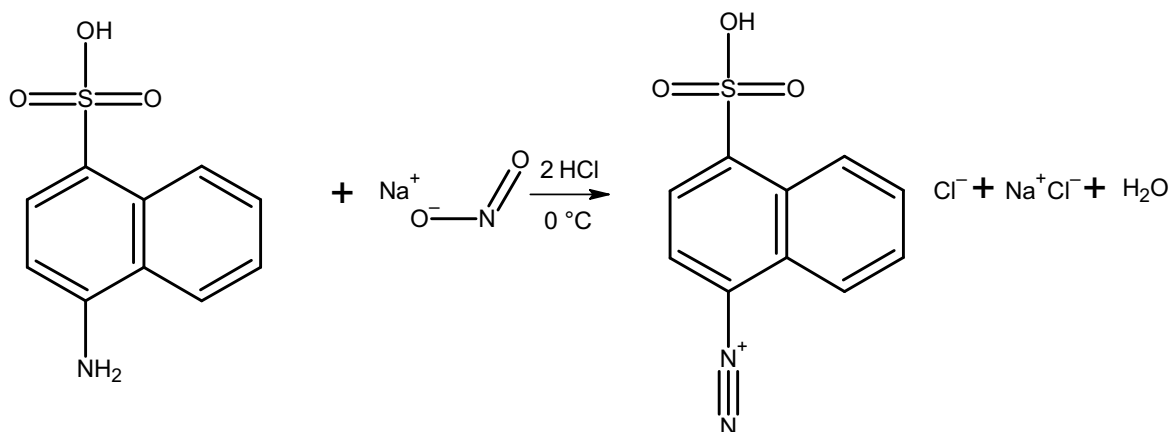
### 2.1.1.1 Diazotace

Diazotace je reakce s charakterem elektrofilní aromatické substituce, v jejímž průběhu reaguje neionizovaná primární aminová skupina vázaná na aromatickém jádře s kationtem nitritacidia nebo nitrosilu. Průběh reakce silně závisí na pH, protože různé aminy mají různá optimální pH, při kterých existují v neionizovaném stavu. Příčnou rozdílných hodnot optimálního pH je odlišná bazicita aromatických aminů, která je způsobena rozdílnými substituenty na aromatickém jádře. Elektronodonní substituenty zvyšují bazicitu aminů a tím zpomalují reakci v kyselém prostředí. Elektronakceptorní substituenty mají opačný efekt [13]. Metody diazotace lze rozdělit podle Hallas (2001) [10]:

- Přímé
- Inverzní
- S použitím nitrosulfurové kyseliny
- Další metody

Přímá metoda je založena na reakci primárního aromatického aminu rozpuštěného v nadbytku minerální kyseliny, nejčastěji kyseliny chlorovodíkové, s jedním ekvivalentem dusitanu sodného. Dusitan sodný reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku kyseliny dusité, která následně reaguje s aromatickým aminem. Vzniklá diazoniová sůl může být ihned využita pro kopulační reakci. Tato metoda je vhodná pro anilin a jeho jednoduché alkyl, alkoxy nebo chloroderiváty, jednoduché deriváty benzidinu a naftylaminu [10].

Metody, ve kterých se mění pořadí přidávání reakčních komponent oproti přímé metodě, se nazývají inverzní. Tento typ reakcí je vhodný pro anilin- nebo naftylamin-sulfonové kyseliny. Tyto kyseliny jsou málo rozpustné ve vodě, proto se nejprve rozpouštějí v zásaditém prostředí a následně je přidán dusitan sodný. Vzniklý roztok je pomalu přidáván do roztoku kyseliny chlorovodíkové a ledu. Výsledná diazoniová sůl je poměrně málo rozpustná ve vodě [10]. Touto metodou se připravují diazoniové soli pro přípravu kyselých monoazobarviv, jejichž kyselost je dána přítomností sulfonového aniontu na heterocyklickém jádře [11]. Příkladem tohoto typu azobarviva je Ponceau 4R, která se využívá v potravinářství. Diazoniová sůl pro přípravu Ponceau 4R je připravena diazotací 4-aminonaftalen-1-sulfonové kyseliny (Obrázek 1.). Následná kopulace pak probíhá s 2-aminonaftalen-6,8-disulfonovou kyselinou [8].



**Obrázek 1.** Diazotace 4-aminonafthalen-1-sulfonové kyseliny.

Diazotaci slabě zásaditých aromatických aminů, obsahujících deaktivující substituenty jako například 2,4-dinitroanilin, je třeba provádět v prostředí silné kyseliny, nejčastěji kyseliny sírové. Reakce probíhá ve dvou krocích. Nejprve se rozpustí dusitan sodný v kyselině sírové při teplotě 70 °C za vzniku nitrosírové kyseliny. Po zchladnutí je do reakční směsi přidán aromatický amin, který reaguje se vzniklou nitrokyselinou [10]. Tato metoda se využívá pro přípravu některých solí, z nichž následnou kopulací vznikají ve vodě nerozpustná azobarviva [11].

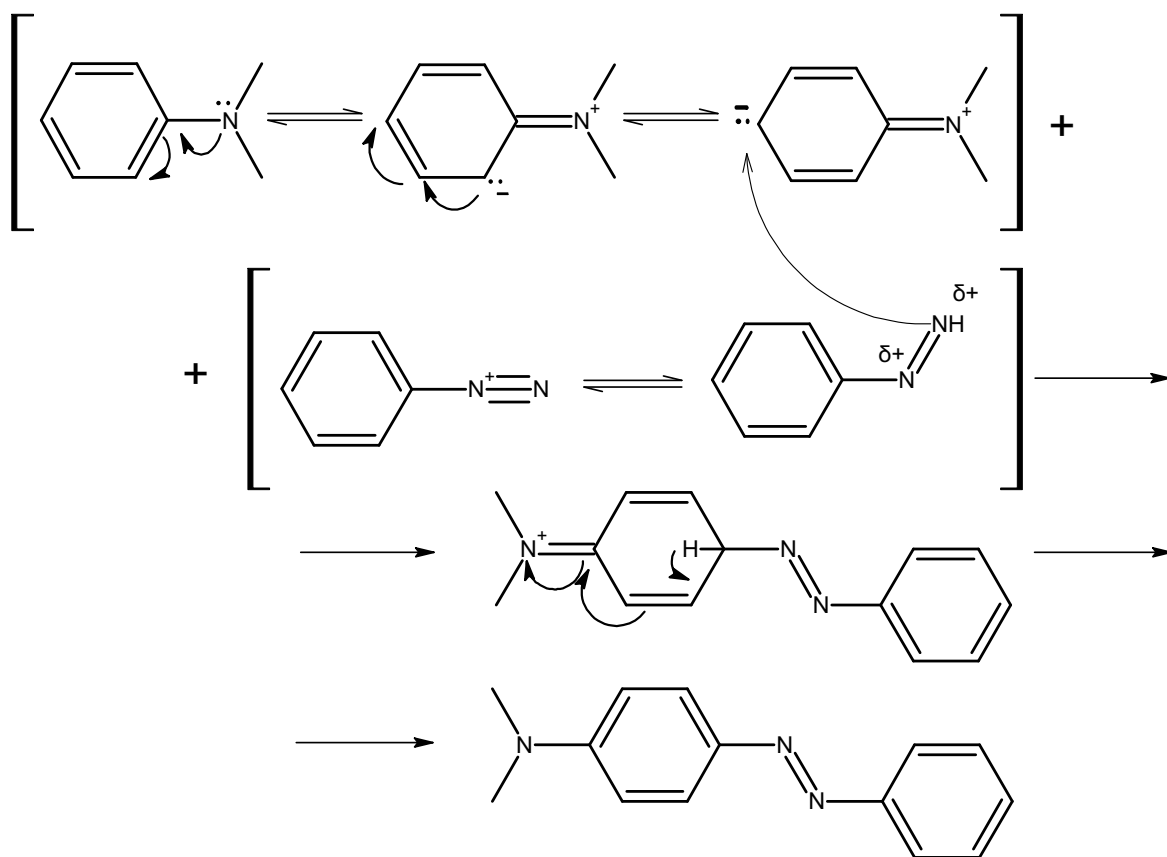
Mezi další metody lze zařadit historické metody, které se dnes nepoužívají pro přípravu barviv ve velkém množství [10]. Patří sem původní metoda Petera Griesse, v níž se nejprve kyselina dusičná redukuje oxidem arsenitým. Vzniklá reakční směs je přidávána k ledovému roztoku anilinu v ethanolu [14]. Další historickou metodu popsal Knoevenagel. Reakce probíhá v bezvodém prostředí, například v ethanolu, ve kterém je rozpuštěn aromatický amin a stejný ekvivalent kyseliny sírové. Do roztoku je následně přidán alkylester kyseliny dusité [15].

### 2.1.1.2 Struktura a vlastnosti diazoniových solí

Diazoniové soli, vzniklé při diazotaci primárních aromatických aminů, jsou složeny z kationtu  $[\text{Ar} - \text{N} \equiv \text{N}]^+$  a aniontu kyseliny, která byla použita při diazotaci. Kladný náboj diazoniové soli je rozložen po celé délce vazby. Z toho důvodu může k elektrofilní substituci docházet na koncovém atomu dusíku [16]. Diazoniové soli jsou poměrně nestabilní sloučeniny. Některé mají schopnost se výbušně rozkládat v pevném stavu. Jejich stabilita je ovlivněna především povahou výchozího aminu, teplotou a reakčním prostředím, případně dalšími faktory, jako je osvětlení nebo některé příměsi. Změna reakčního prostředí a to především pH má vliv na to, v jaké formě se daná diazosloučenina bude vyskytovat. V relativně neutrálním prostředí vzniká z diazoniové soli nestálá báze, která přechází na diazohydrát. Při dalším zvýšení pH vzniká sůl diazotát a následně při dalším přidání hydroxidu může diazotát přejít v nitrosamin. Nitrosaminy jsou stálé, ale nelze je podrobit kopulační reakci. Kopulaci však může podstoupit diazohydrát, který vznikl po rozpuštění nitrosaminu v kyselém vodném roztoku. Tato vlastnost se může s výhodou využít pro vyvinutí barviva přímo na daném materiálu. Stálé formy diazonových solí jsou schopné vytvořit aromatické aminy obsahující chlor nebo nitroskupinu jako druhý substituent [11].

### 2.1.1.3 Kopulace

Kopulace je elektrofilní aromatická substituce, v jejímž průběhu reaguje diazoniový kationt jako elektrofil s nukleofilem, elektronově bohatou aromatickou sloučeninou, která obsahuje amino, hydroxylovou nebo sulfonovou skupinu případně keto-enol systém. Na rychlost reakce má vliv přítomnost substituentů na aromatickém jádře diazoniové soli. Na rozdíl od diazotace elektrondonorní substituenty reakci urychlují a elektronakceptorní substituenty reakci zpomalují. Reakce probíhá do polohy *para* aromatického kruhu nukleofilu, pokud je tato poloha volná. Jestliže je poloha *para* obsazena reakce probíhá do polohy *ortho* [9]. Příkladem reakce do polohy *para* je reakce *N,N*-dimethylanilinu s diazoniovou solí (například vniklou diazotací anilinu). Mechanismus této reakce ukazuje, že pozice *ortho* i *para* jsou aktivní vůči elektrofilní substituci, ale poloha *para* je preferována, jelikož substituce do polohy *ortho* je stericky bráněna methylovými skupinami (Obrázek 2.) [10]. Sloučeniny, s nimiž reaguje diazoniová sůl, se také označují jako azokopulační komponenty nebo pasivní komponenty. Byla popsána celá řada těchto komponent, ale podmínkou kopulační reakce je přítomnost silně aktivujících skupin na aromatickém jádře. Mezi nejvýznamnější pasivní komponenty patří deriváty anilinu, fenoly a hydroxyderiváty naftalenu, deriváty pyrazolonu a acetoctové kyseliny [13].

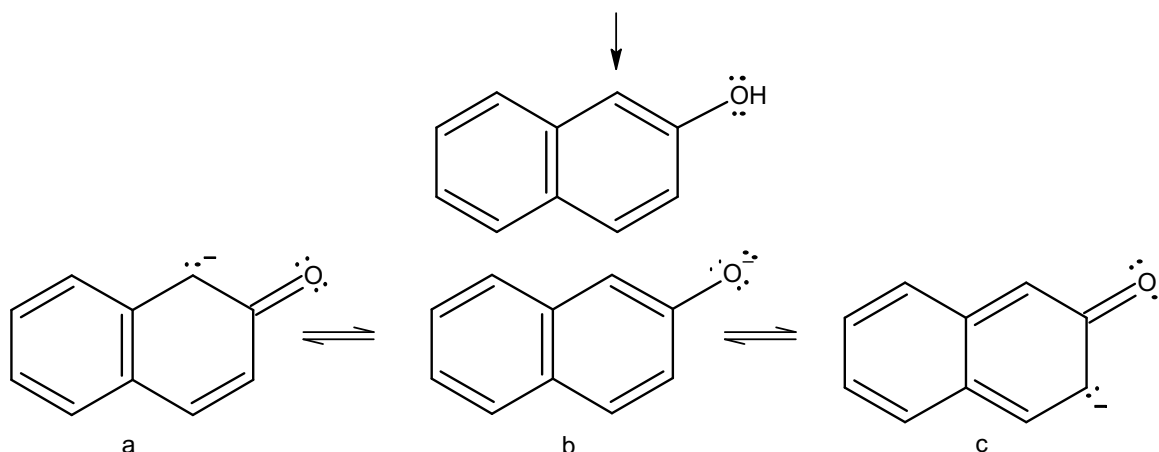


**Obrázek 2.** Kopulační reakce *N,N*-dimethylanilinu s diazoniovou solí (například vzniklou diazotací anilinu) probíhající do polohy *para*. Převzato z Hallas (2001) [10].

Deriváty anilinu vstupují do reakce jako volné neionizované aminy. Reakce je prováděna v kyselém prostředí, protože v bazickém prostředí by se nevytvořily azosloučeniny, ale diazoaminosloučeniny. Vznik azosloučenin je také podpořen přítomností elektrondonorních substituentů, například methylových nebo methoxyskupin, na aromatickém jádře kopulační komponenty. Tyto skupiny usnadňují elektrofilní aromatickou substituci do polohy *para* případně *ortho* [10]. Kopulační reakce s deriváty anilinu jako pasivní komponentou probíhá obvykle při teplotě 15 – 25 °C [13].

Reakční formou jsou na rozdíl od anilinu ionizované i neionizované fenoly a hydroxyderiváty naftalenu. Aktivita ionizované formy je mnohonásobně vyšší než neionizované formy, proto se reakce účastní především fenolátové ionty [13]. Kopulace samotného fenolu s diazoniovou solí probíhá při pH 7-8 do polohy *para*, v menší míře také do polohy *ortho* či do poloh *ortho* a *para* zároveň. Za neutrálního pH vzniká především 2,4-diazoderivát. Naopak za silně bazického pH je hlavním produktem 2,4,6-triazoderivát. Reakcí vzniká směs produktů, z tohoto důvodu se fenol většinou nepoužívá jako kopulační komponenta. Nevýhodou aryldiazenylfenolů je citlivost hydroxylové skupiny na pH. Ionizace na fenolátový iont v bazickém prostředí způsobuje změnu odstínu barvy. Tento efekt lze odstranit, pokud je kopulace provedena do polohy *ortho*. Vodík hydroxylové skupiny v poloze *ortho* tvoří vodíkovou vazbu s vedlejší azoskupinou a tím je zabráněno ionizaci. Jako pasivní komponenta se proto používá například 4-methylfenol. Reakcí *p*-substituovaných fenolů s příslušnou

diazoniovou solí vznikají žlutá barviva. Hydroxyderiváty naftalenu se často používají ve formě se substituovanou sulfoskupinou. Výsledné barvivo má oranžovou barvu. Kopulace naftalen-1-olů může být prováděna do polohy 2- nebo 4- v závislosti na poloze substituentů aromatického kruhu. Například již zmíněná sulfoskupina v poloze 3-, 4- nebo 5- řídí reakci do polohy 2. U naftalen-2-olů probíhá reakce do polohy 1-. Pokud je tato poloha obsazena, neuskuteční se kopulace vůbec. Reakce neprobíhá do polohy 3-, protože největší příspěvek k výsledné elektronově bohaté struktuře při znázornění rezonančních struktur pozitivního mezomerního efektu hydroxylové skupiny (Obrázek 3.) má struktura s  $\pi$  elektronovou hustotou v poloze 1- (Obrázek 3a.). Příspěvek struktury s  $\pi$  elektronovou hustotou v poloze 3- (Obrázek 3c.) a na atomu kyslíku (Obrázek 3b.) je malý. Častými pasivními komponentami jsou také hydroxyderivát aminonaftalenu. Amino a hydroxylová skupina nejsou nikdy umístěny na stejném aromatickém kruhu naftalenu. Místo kopulace je ovlivněno oběma skupinami v závislosti na pH. Pokud je pH neutrální nebo kyselé reakce probíhá na kruhu s aminoskupinou, ale pokud je pH bazické kopulace proběhne na kruhu s hydroxylovou skupinou [10].



**Obrázek 3.** Rezonanční struktury naftalen-2-olu. Šipka označuje polohu 1-, do které probíhá kopulační reakce. Převzato z Hallas (2001) [10].

Deriváty pyrazolu a acetoctové kyseliny kopulují ve formě enolátů, v nichž je na atomu uhlíku methinové skupiny zvýšena elektronová hustota. Deriváty kyseliny octové účastníci se kopulace jsou především acetoacetarylamidy, jejichž reakcí s diazoniovými solemi vznikají zelenožlutá barviva. Nejpoužívanějšími deriváty pyrazolu pro výrobu azobarviv jsou aminopyrazoly. Produkty jejich kopulace jsou také zelenožlutá azobarviva [10].

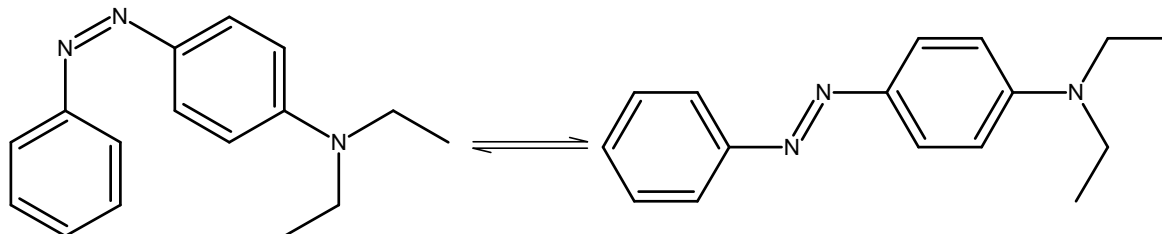
### 2.1.2 Struktura azobarviv

Azobarviva obsahují funkční skupinu azo ( $-N=N-$ ), na které jsou navázané substituované aromatické uhlovodíky. Možnost otáčení substituentů planární vazby mezi atomy dusíku je příčinou vzniku dvou stereoizomerů jednoduchých azobenzenových barviv. Azobarviva také existují ve dvou tautomerních formách. Azo/hydrazo tautomerie je významnou a často sudovanou charakteristikou azobarviv, jelikož má vliv na řadu jejich vlastností těchto barviv [3].

#### 2.1.2.1 Stereoizomerie

Jednoduchá azobenzenová barviva existují ve dvou stereoizomerních formách *cis* (*E*) a *trans* (*Z*), které se liší svými vlastnostmi. *Trans* izomery mohou přecházet na méně stabilní *cis* izomery účinkem světelného záření nebo tepla. Ze směsi lze izomery izolovat pomocí extrakce nebo chromatografie. Molekula *trans* izomeru je téměř rovinná, kdežto benzenové kruhy *cis* izomeru se odklánějí  $56^\circ$  od roviny. *Trans* izomery tvoří v pevném stavu monocyklické krystaly s teplotou tání  $68^\circ\text{C}$ . *Cis* izomery mají v pevném stavu dipólový moment a tvoří ortorombické bipyramidální krystaly s teplotou tání  $71,4^\circ\text{C}$ . Odlišné vlastnosti těchto dvou izomerů mají vliv na jejich odlišné zabarvení. Jednoduchá azobenzenová barviva jsou využívána jako disperzní barviva, která se vyznačují tzv. fotochromismem, tedy změnou barevného odstínu po vystavení světlu vlivem přechodu mezi *trans-cis* izomery [10]. Fotochromismus může být také u produktů nežádoucí a způsobovat jejich stárnutí. Příkladem sloučeniny s poměrně rychlými přechody mezi izomery způsobující zhoršení vlastností je *N,N*-diethyl-4-[fenyldiazonyl]anilin, který se používá pro barvení polyamidových vláken (Obrázek 4.) [17]. Přechodu mezi izomery je zabráněno vytvořením vodíkového můstku mezi hydroxylovou a azoskupinou u azobenzenových barviv, kde je

hydroxylová skupina umístěna v *ortho* poloze vůči azoskupině. Díky stabilizaci vodíkovým můstkem se tyto sloučeniny vyskytují pouze jako *trans* izomery a nedochází k jejich přechodu na *cis* izomer působením světelného záření [7]. *Cis-trans* izomery některých jednoduchých azobenzenových barviv lze charakterizovat pomocí NMR spektroskopie [5].



**Obrázek 4.** *Cis (E) a trans (Z) izomery N,N-diethyl-4-[fenyldiazenyl]anilin.*

### 2.1.2.2 Azo/hydrazo tautomerie

Azo/hydrazo tautomerie je výsledkem intramolekulárního přenosu vodíkového protonu na dusík azoskupiny. Teorie azo/hydrazo tautomerie byla navržena v roce 1883 C. Liebermanem, který na základě výzkumu 1-[fenyldiazenyl]naftalen-2-olu tvrdil, že vodíkový proton hydroxylové skupiny je labilní a může se vázat na atom dusíku azoskupiny. O rok později byla jeho teorie potvrzena T. Zinckem a H. Bindenwaldem, kteří získali dvěma odlišnými reakcemi stejný produkt. Předpokládali, že kopulační reakcí benzendiazoniového iontu s naftalen-1-olem vznikne produkt s vazbou dusík-dusík ve formě azo a reakcí fenylhydrazinu s naftalen-1,4-diolem ve formě hydrazo. Jelikož produkt obou reakcí byl stejný, navrhli existenci dynamické rovnováhy mezi těmito dvěma sloučeninami. Tautomerie má dnes velký význam pro komerční výrobu barviv, protože dva různé tautomery se liší chemickými i fyzikálními vlastnostmi jako jsou například barva a stálost na světle [18]. Zda bude daná sloučenina preferovat azo nebo hydrazoformu závisí na tom, která z nich je termodynamicky stabilnější. Azo/hydrazo tautomerii ovlivňuje i charakter dalších substituentů aromatické molekuly a prostředí, ve kterém se molekula nachází [3].

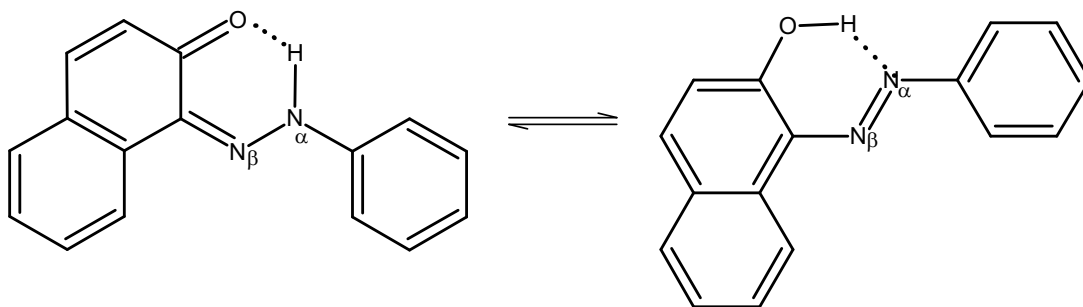
Nejčastěji je tautomerie studována u aromatických sloučenin, které obsahují hydroxylovou skupinu a azoskupinu na jednom aromatickém kruhu [19]. Dále mohou azo/hydrazoformy tvořit některé hydroxyderiváty naftalenu s aminoskupinou vázanou buď vedle, nebo naproti azoskupině. U *ortho* a *para* aminofenolů nemá azo/hydrazo tautomerie význam, jelikož existují pouze ve formě azo, která je termodynamicky stabilnější. Tato tautomerie je někdy označována jako amino/imino tautomerie, protože aminoskupina vázaná na aromatickém jádře je v případě hydrazotautomeru ve formě iminu [3].

### 2.1.2.3 Vliv vodíkových můstků na azo/hydrazo tautomerii

Tautomerii je možné pozorovat u benzenového jádra s vázanou hydroxylovou skupinou v poloze *ortho* nebo *para* nebo v případě heterocyklické sloučeniny se substituenty nacházejícími se buď vedle, nebo naproti azoskupině. Bylo však prokázáno, že azobenzenové sloučeniny s hydroxylovou skupinou v poloze *ortho* preferují azoformu. Důvodem je nejen termodynamická stabilita, ale i stabilizace azoformy tvorbou silného intramolekulárního vodíkového můstku mezi vodíkem



hydroxylové skupiny a dusíkem azoskupiny. Hydrzoforna může být také stabilizovaná vodíkovým můstkem mezi vodíkem vázaným na dusíku azoskupiny a kyslíkem hydroxylové skupiny, což se projevuje u některých heterocyklických sloučenin s hydroxylovou skupinou v poloze vedle azoskupiny, například lze uvést 1-[fenyldiazenyl]naftalen-2-ol (Obrázek 5.). Zda převáží stabilizace azo, nebo hydrzoforna vodíkovým můstkem, závisí na polaritě těchto vazeb a také termodynamické stabilitě. Polárnější vazba bude více stabilizovat danou formu [7].

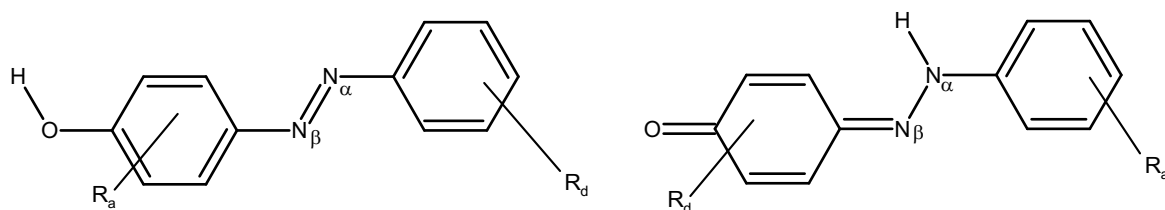


**Obrázek 5.** Hydrzo a azoforma 1-[fenyldiazenyl]naftalen-2-olu. Stabilizace vodíkovými můstky je silnější u hydrzoforna, proto sloučenina existuje převážně jako hydrzo tautomer. Převzato z Christie (2015) [7].

#### 2.1.2.4 Vliv substituentů a sterického uspořádání na azo/hydrzo tautomerii

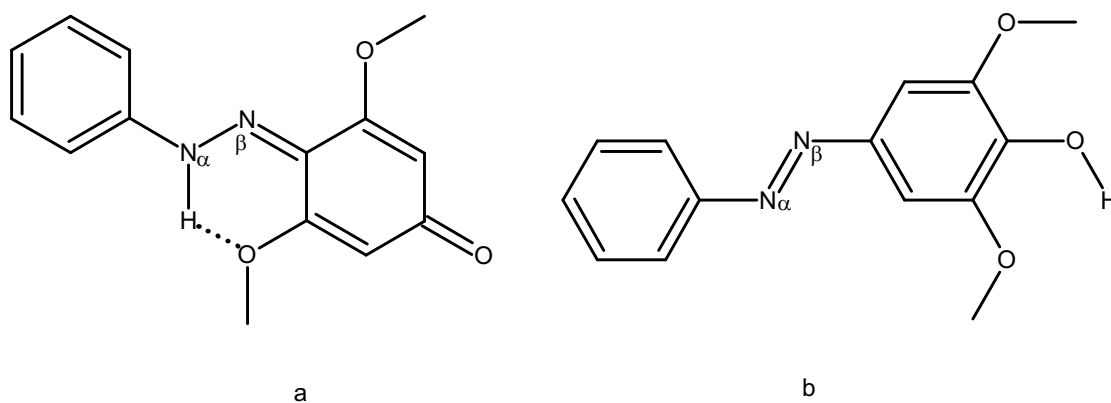
Velký vliv na to, zda bude molekula preferovat azo nebo hydrzoforna mají substituenty aromatických sloučenin nacházející se na stejném aromatickém kruhu jako azoskupina. Elektronakceptorní substituenty jako například nitroskupina podporují tvorbu hydrzoforna, naopak elektrondonorní substituenty jako například methoxyskupina podporují tvorbu azoforma. Jak bylo zmíněno v odstavci 2.1.2.3 *orto*-hydroxydiazenylbenzenové sloučeniny existují výhradně ve formě azo. *Para*-hydroxydiazenylbenzenové sloučeniny dávají také přednost azoformě. Důvodem je energeticky nevýhodná ztráta aromaticity v případě hydrzoforna. Hydrzoforna těchto sloučenin však může existovat za podmínek, kdy elektronový či sterický efekt a stabilizace vodíkovými můstky budou dostatečně působit proti ztrátě aromatického charakteru. Tyto podmínky lze zajistit přítomností vhodných substituentů na pasivní i aktivní komponentě. Jako příklad lze uvést vliv substituentů na azo/hydrzo tautomerii R-4-[(*E*)-R-fenyldiazenyl]fenol. Bylo navrženo, že pokud je na fenolovém kruhu přítomen elektrondonorní ( $R_d$ ) substituent a na druhém benzenovém kruhu přítomen elektronakceptorní substituent ( $R_a$ ) je stabilizována hydrzoforna. Jestliže je na fenolovém kruhu přítomen elektronakceptorní substituent ( $R_a$ ) a na druhém benzenovém kruhu přítomen elektrondonorní substituent ( $R_d$ ) je stabilizována azoforma (Obrázek 6.). Další ukázkou vlivu substituentů na tuto tautomerii je rozdílná forma dimethoxy-4-[(*E*)-fenyldiazenyl]fenolů. U 2,6-dimethoxy-4-[(*E*)-fenyldiazenyl]fenolů vzniká vodíková vazba mezi vodíkem hydrzoforna a kyslíkem methoxyskupiny, která působí proti elektrondonornímu efektu methoxyskupiny. Vliv stabilizace vodíkovými můstky zde převáží, proto tato sloučenina existuje výhradně v hydrzoforně (Obrázek 7a.). U 3,5-dimethoxy-4-[(*E*)-fenyldiazenyl]fenolů se netvoří

vodíkový můstek, proto se zde naplno projevuje elektrondonorní efekt methoxyskupiny a sloučenina existuje výhradně v azoformě (Obrázek 7b.) [18].



**Obrázek 6.** Vliv substituentů na azo/hydrizo tautomerii substituovaného *p*-hydroxybenzenu. R<sub>d</sub> – elektrondonorní substituent (například -OH, -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>), R<sub>a</sub> – elektronakceptorní substituent (například -NO<sub>2</sub>, -CN).

Převzato z Ball (1982) [18].



**Obrázek 7.** Hydrazoforma 2,6-dimethoxy-4-[(*E*)-fenyldiazenyl]fenolů (a) a azoforma 3,5-dimethoxy-4-[(*E*)-fenyldiazenyl]fenolů (b). Převzato z Ball (1982) [18].

#### 2.1.2.5 Vliv rozpouštědla na azo/hydro tautomerii

Významný vliv na dynamickou azo/hydrizo rovnováhu má charakter prostředí, ve kterém se daná molekula nachází [19]. Rozpouštědlo ovlivňuje azo/hydrizo tautomerii tím, že dochází k interakci dané molekuly prostřednictvím vodíkových vazeb s tímto rozpouštědlem. Rozpouštědla, která patří do skupiny tzv. akceptorů vodíkových vazeb, jsou schopna interagovat s vodíkem hydroxylové skupiny hydroxy-[(*E*)-aryldiazenyl]benzenů nebo hydroxy-[(*E*)-aryldiazenyl]naftalenů a tím stabilizovat jejich azoformu. Mezi tato rozpouštědla patří například pyridin, aceton, ethanol, methanol. Rozpouštědla, která patří do skupiny tzv. donorů vodíkových vazeb, jako například trichlormethan nebo kyselina octová, stabilizují hydrazoformu hydroxy-[(*E*)-aryldiazenyl]benzenů nebo hydroxy-[(*E*)-aryldiazenyl]naftalenů tím, že poskytují vodík pro vytvoření vodíkového můstku s dusíkem hydrazoskupiny [18].

Dále bylo prokázáno, že ovlivnění azo/hydrizo rovnováhy rozpouštědlem závisí na prostorovém uspořádání rozpouštědla. Azobarviva v rozpouštědle s prostorovým uspořádáním molekul, například voda nebo formamid, preferují hydrazoformu.

Azoforma je naopak preferována v prostředí rozpouštědel s rovinnými a nestrukturovanými molekulami (například v jednoduchých alkoholech) [18].

Azo/hydrazo rovnováha je také citlivá na pH prostředí, což se využívá v titračních analytických metodách. Azobarviva jsou zde indikátory kyselosti nebo zásaditosti prostředí, protože při změně pH dochází k přechodu mezi azo a hydrazoformou a zároveň se mění barva sloučeniny. V kyselém prostředí je preferována hydrazoforma a v zásaditém naopak azoforma. Nejčastěji jsou jako indikátory využívány barviva s imino/amino tautomerií, například kongo červeň [20].

## 2.2 Nukleární magnetická rezonance NMR [21]

Nukleární magnetická rezonance, označovaná zkratkou NMR, je fyzikálně chemická analytická metoda využívající magnetické vlastnosti atomových jader. Základním principem metody je absorpce elektromagnetického radiofrekvenčního záření atomovými jádry některých izotopů prvků v silném magnetickém poli. NMR se využívá například pro výzkum molekulární struktury látek, zjištění čistoty připravené látky nebo ke studiu reakční kinetiky. Velkou výhodou je, že se jedná o nedestruktivní metodu a nedochází tedy ke změně vlastností vzorku.

NMR využívá vlastností jader některých prvků, které rotují kolem své osy a mají vnitřní moment hybnosti označovaný jaderný spin. Spin je charakterizován spinovým kvantovým číslem  $I$ . Jádra atomů jsou nositeli kladného náboje, proto se při rotaci kolem své osy projevují jako malé magnety a jsou schopny interagovat s vnějším magnetickým polem. Chování jádra v magnetickém poli popisuje jaderný magnetický moment  $\mu$ . Jádra, která mají sudý počet protonů a elektronů jako například  $^{12}\text{C}$  nebo  $^{16}\text{O}$  mají spinové kvantové číslo rovno nule. Tyto jádra nemají jaderný magnetický moment a nejsou pozorovatelná NMR spektroskopii. Jádra se spinovým kvantovým číslem  $\frac{1}{2}$  absorbují radiofrekvenční záření v magnetickém poli, můžeme je tedy zaznamenat pomocí NMR. Mezi jádra se spinem  $\frac{1}{2}$  patří izotop vodíku  $^1\text{H}$ , který má vysoké přírodní zastoupení. Jedná se o nejčastěji měřené jádro v NMR spektroskopii, protože signály NMR dalších izotopů jsou mnohem slabší. Mezi další izotopy používané v NMR patří  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . Jádra se spinovým kvantovým číslem větším než  $\frac{1}{2}$  mají také jaderný magnetický moment, ale mají i kvadrupólový moment, což způsobuje obtížnější měřitelnost pomocí NMR.

### 2.2.1 Interakce jaderného spinu s magnetickým polem [22]

Vložení jádra s nenulovým spinem do vnějšího magnetického pole s magnetickou indukcí  $B_0$  způsobí precesní pohyb vektoru jaderného magnetického momentu kolem vektoru  $B_0$ . Frekvence tohoto precesního pohybu je označována jako Larmorova frekvence a závisí na intenzitě vnějšího magnetického pole a gyromagnetickém poměru jádra. Gyromagnetický poměr je konstanta charakteristická pro daný typ jádra. Součet všech vektorů magnetických momentů jader je označován jako makroskopická magnetizace a ve stacionárním magnetickém poli míří ve směru magnetické indukce.

Mimo magnetické pole existuje  $2I + 1$  degenerovaných spinových stavů. V magnetickém poli dochází k rozdělení spinových stavů podle velikosti jejich energie. Tato separace energetických hladin se nazývá Zeemanův jev. Atomy se spinovým

kvantovým číslem  $\frac{1}{2}$  mají ve vnějším magnetickém poli dvě energetické hladiny. Počet jader vzorku vyskytujících se na energeticky nižší hladině je nižší, než na energeticky vyšší hladině. Energetický rozdíl mezi těmito hladinami odpovídá frekvenci radiofrekvenčního záření, kterým musí být vzorek ozařován, aby došlo k excitaci jader z nižší energetické hladiny na vyšší. Excitace jader se projeví absorpcí radiofrekvenčního záření, což je základní podmínkou pro pozorování NMR spekter. Čím větší je indukce magnetického pole, tím větší je rozdíl mezi počty jader na jednotlivých spinových stavech, díky čemuž je metoda NMR citlivější.

Většina NMR spektrofotometrů pracuje tak, že po vložení vzorku do magnetického pole je vzorek ozařován krátkými pulzy radiofrekvenčního záření, čímž dojde k absorpci té složky záření, která má vhodnou frekvenci a zároveň se vychýlí vektor makroskopické magnetizace ze směru vektoru magnetické indukce. Precese jednotlivých magnetických momentů způsobí precesi vektoru makroskopické magnetizace. Vlivem precese vektoru makroskopické magnetizace dojde k indukci elektrického proudu v měřicí cívce. Intenzita indukovaného elektrického proudu se zaznamenává v závislosti na čase. Tento záznam, který je označován FID (Free Induction Decay) je podroben Fourierově transformaci, čímž vzniká výsledné spektrum závislosti intenzity proudu na frekvenci.

### 2.2.2 NMR spektrofotometr [23]

Hlavní částí NMR spektrofotometru je magnet, který musí vytvářet silné, stabilní a homogenní magnetické pole. Dnes se nejčastěji využívají supravodivé elektromagnety. Supravodivé elektromagnety mají obvykle tvar solenoidu a vykazují při průchodu proudu, za teploty o hodnotě nižší než kritické, nulový odpor. Této vlastnosti se využívá v NMR tak, že elektromagnet je nabit při instalaci a pak je možné ho používat několik let bez připojení k elektrické síti. Zároveň jsou supravodivé elektromagnety schopny dokonale vytlačovat magnetické pole ze svého objemu, díky čemuž je dosaženo silného a stabilního magnetického pole. Subkritické teploty (obvykle 4 K) je dosaženo tím, že je elektromagnet chlazen kapalným heliem.

Supravodivý elektromagnet chlazený kapalným heliem se nachází v Dewarově nádobě, která brání uniku helia. Dewarova nádoba je vložena v druhé Dewarově nádobě naplněné kapalným dusíkem. Součástí spektrofotometru je i sonda, do níž se vsouvá vzorek. Zkumavka se vzorkem se otáčí, čímž se eliminuje případná nehomogenost materiálu. Měřený vzorek je rozpuštěn v deuterovaném rozpouštědle. Rozpouštědlo je obvykle v nadbytku nad stanovovanou látkou, což v případě rozpouštědel, která obsahují ve své molekule měřený izotop, způsobuje překryv signálu dané látky. Sonda obsahuje přijímací, vysílací cívku a systém zesilovačů radiofrekvenčního záření. NMR spektrofotometr je řízen počítačovým softwarem, který umožňuje ovládání přístroje v průběhu přípravy a vlastního měření a který dále zpracovává a digitalizuje naměřená data.

### 2.2.3 NMR spektra [24]

Výsledná NMR spektra obsahují signály, které se vyznačují chemickým posunem, intenzitou a někdy multiplicitou signálu. Všechna jádra stejného izotopu mají stejnou rezonanční frekvenci, proto by měli v NMR teoreticky vykazovat jeden signál, což se však neděje. Důvodem je to, že jsou jádra stíněna elektrony od magnetického pole.

Jádra stejného izotopu mají různé chemické okolí, tedy různé rozložení elektronů a tím se liší i jejich stínění a rezonanční frekvence. Rozdílné stínění jader způsobuje, že ve spektru pozorujeme více signálů. Jeden signál by se ve spektru objevil jen tehdy, pokud by byla ve vzorku přítomna jen jádra se stejným chemickým okolím. Z počtu signálu lze odvodit počet jader s neekvivalentním chemickým okolím. Stínění je charakterizováno stínící konstantou  $\sigma$  a je přímo úměrné intenzitě vnějšího magnetického pole. Aby bylo možné porovnávat spektra stejných látek získaných v magnetických polích o různé intenzitě, byla zavedena stupnice chemického posunu  $\delta$ . Intenzita signálu je výška píku ve spektru. Za určitých experimentálních podmínek měření je intenzita signálu úměrná počtu jader v dané sloučenině. Plocha signálu je označována jako integrální intenzita. Multiplicita signálu je štěpení signálu, ke kterému dochází vlivem vzájemné interakce spinů. Závisí na typu a počtu okolních atomů.

#### 2.2.4 Chemický posun

Stupnice chemického posunu je vztažena k referenčnímu signálu standardu. Chemický posun je rozdíl rezonanční frekvence vzorku a rezonanční frekvence standardu dělený rezonanční frekvence standardu při zvolené magnetické indukci. Tento podíl je násobený  $10^6$  a výsledný chemický posun je udáván v jednotkách ppm (parts per milion). Jako standard pro měření izotopů  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  se používá tetramethylsilan, který je na začátku stupnice s 0 ppm, protože jeho měřená jádra jsou stíněna mnohem více, než většina ostatních měřených sloučenin. Každý vodíkový proton a každý uhlík má stejné chemické okolí, proto tato sloučenina vytváří ve spektru jeden pík. Standard se přidává přímo ke vzorku. Jádra, která jsou nejvíce stíněna, se nacházejí na stupnici při nižších hodnotách ppm. Méně stíněná jádra mají vyšší hodnoty chemických posunů, proto se nacházejí ve spektru více vlevo [25].

Chemický posun je ovlivněn indukčním, mezomerním a sterickým efektem, efektem anizotropie chemického posunu a nábojem atomu. Indukční efekt způsobuje zvýšení elektronové hustoty na atomu s vyšší elektronegativitou, který se účastní jednoduché vazby s atomem o nižší elektronegativitě, u kterého dojde ke snížení elektronové hustoty. Zvýšená elektronová hustota je příčinou většího stínění atomového jádra od magnetického pole. U jader s nižší elektronovou hustotou je stínění naopak menší. Mezomerní efekt se uplatňuje v případě, že je ve sloučenině obsahující systém konjugovaných dvojných vazeb přítomen substituent s volným elektronovým párem nebo polarizovanou násobnou vazbou. Přesun elektronové hustoty na základní kostru sloučeniny od substituentů s volným elektronovým párem způsobí větší stínění jader základní sloučeniny. V případě substituentů s polarizovanou násobnou vazbou dochází k přesunu elektronové hustoty směrem k substituentu a jádra atomů základní sloučeniny mají menší stínění. Sterický efekt, vyvolaný přítomností objemných substituentů, způsobuje oddálení valenčních elektronů od jádra, čímž je přístupnější magnetickému poli. Efekt anizotropie vzniká v důsledku anizotropního rozložení elektronové hustoty chemických vazeb v prostoru. Vložením atomů spojených vazbami do magnetického pole vzniká kolem vazby anizotropní magnetické pole. Toto magnetické pole snižuje nebo zvyšuje efektivní magnetické pole působící na jádro v závislosti na charakteru vazby a poloze daného jádra vůči vazbě. Například jednoduchá vazba C-C má válcovou symetrii a indukovaný dipól bude mít střed uprostřed vazby. Atomy vodíku na krajích této vazby jsou více stíněny, než atomy nad nebo pod touto vazbou. Anizotropní efekt je u dvojných a trojných vazeb výraznější. V případě konjugovaných dvojných vazeb je anizotropní efekt poměrně silný. Siločáry

magnetického pole benzenového kruhu jsou kolmé k jeho rovině. Vodíky nacházející se v rovině kruhu nejsou stíněny, což se projeví posunem jejich signálu k vyšším hodnotám ppm. Naopak vodíky nad a pod rovinou kruhu jsou stíněny a jejich signály jsou pozorovatelné při nižších hodnotách chemického posunu. Náboj atomu se projeví hlavně v případě kyselých vodíků. Vodíkové protony nemají ve svém okolí žádný elektron, proto mají signály kyselých vodíků ve spektru  $^1\text{H}$  vyšší hodnoty chemického posunu. Kyselé vodíky lze označit taky jako vyměnitelné vodíky, protože se mohou vyměňovat s jinými vodíky přítomnými na OH, SH nebo NH skupině ve vzorku. Stejně tak může v deuterovaných rozpouštědlech docházet k jejich výměně za deuterium, díky čemuž nejsou v  $^1\text{H}$  spektru pozorovatelné. Aby bylo možné tyto vodíky pozorovat, musí být vzorek rozpuštěn v protickém rozpouštědle, v němž nedochází k výměně [21].

### 2.2.5 Spin-spinová interakce [23]

Existují dva způsoby vzájemné interakce spinů, přímé dipól-dipólové interakce a nepřímé spin-spinové interakce. Přímá dipól-dipólová interakce je způsobena vzájemným působením magnetických momentů jader prostorem. Tyto interakce se ve spektru neprojevují, protože hodnota získaná jejich zprůměrováním je v izotropním prostředí rovna nule. Pro spektra NMR jsou důležité nepřímé spin-spinové interakce, vyvolané vzájemným působením magnetických momentů jader, protože způsobují štěpení signálu. Nepřímé spin-spinové interakce působí v délce 3 až 4 vazeb. Tyto interakce mohou být buď homonukleární například  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  nebo heteronukleární například  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ . Homonukleární interakce se projeví v případě spin-spinové interakce jader s různým chemickým posunem vznikem tzv. „cross-peak-u“. Heteronukleární  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  interakce v případě  $^1\text{H}$  spektra způsobují skoro nepozorovatelné štěpení signálu (vzhledem k 1.1 % přirozenému zastoupení isotopu  $^{13}\text{C}$ ), proto vždy převažuje hlavní signál. Ve spektru  $^{13}\text{C}$  není štěpení signálu heteronukleární interakcí  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  patrné, pokud je odstraněno pomocí širokospektrého dekaplinku. Jádra vodíku jsou ozařována v průběhu měření dalším elektromagnetickým zářením o frekvenci stejné, jako je rezonanční frekvence vodíku. Jádra vodíku přecházejí rychle mezi spinovými stavy, proto je hodnota spin-spinové interakce  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  rovna nule.

Velikost nepřímé spin-spinové interakce je dána interakční konstantou  $J$ . Interakční konstanta je ve spektru vzdálenost mezi jednotlivými čarami v multipletu a její jednotkou je Hz. Index vlevo nahoře udává počet vazeb mezi interagujícími jádry. Do závorky za symbol interakční konstanty se píše typ jader, která se účastní spin-spinové interakce. Například  $^2J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  označuje spin-spinovou interakci jader  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  přes 2 vazby. Interakce přes jednu vazbu  $^1J$  je označována jako přímá, přes dvě vazby  $^2J$  jako terminální, přes tři vazby  $^3J$  jako vicinální a přes čtyři  $^4J$  a více vazeb jako interakce na velkou vzdálenost.

Štěpení signálu jádra v blízkosti  $n$  ekvivalentních atomů způsobí rozdělení signálu na  $n + 1$  spektrálních čar. Intenzitu signálu jednotlivých spektrálních čar multipletu lze v závislosti na počtu  $n$  atomů, které interagují s daným jádrem se stejnou hodnotou  $J$ , určit pomocí Pascalova trojúhelníku. Například v případě spin-spinové interakce jádra se 2 dalšími jádry vznikají 3 spektrální čáry v poměru intenzit 1:2:1. V případě, že je jádro obklopeno atomy s různou hodnotou  $J$ , je štěpení složitější. V případě, že jedno jádro interaguje s  $n_1$  a  $n_2$  jádry o různých intenzitách je signál štěpen na  $(n_1+1)(n_2+1)$  čar multipletu.

## 2.2.6 Relativní integrální intenzita [21]

Relativní integrální intenzita se uplatňuje při hodnocení  $^1\text{H}$  spekter a poskytuje důležitou informaci pro určení struktury látky. Její hodnota je dána plochou signálu a je přímo úměrná relativnímu počtu přítomných jader vodíku. Relativní počet jader vodíku se zjistí z poměru hodnot integrálních intenzit převedených na malá celá čísla. Většinou lze podle chemického posunu jednoho signálu určit, jaké skupině a tím i kolika jádrům  $^1\text{H}$  odpovídá jeho integrální intenzita. Poté se dá dopočítat, kolika jádrům odpovídají ostatní integrální intenzity.

## 2.2.7 NMR azo/hydrazo tautomerie

Nukleární magnetickou rezonanci lze využít pro popis azo/hydrazo tautomerie. Charakterizace azo/hydrazo tautomerie je důležitá, protože má vliv na fyzikální a chemické vlastnosti nově syntetizovaných barviv. NMR poskytuje poměrně přesná data pro popis této tautomerie. Azobarviva mají obvykle molekulovou hmotnost do 500 Da, což ulehčuje analýzu pomocí NMR. Metodu může negativně ovlivnit nerozpustnost některých barviv v deuterovaném rozpouštědle, protože se jejich NMR provádí především v kapalně fázi. Interpretaci spekter také znesnadňují malé rozdíly v hodnotách chemických posunů ve spektrech  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ . Pro lepší rozlišení a citlivost NMR se používá magnetické pole s co nejvyšší magnetickou indukcí [4].

### 2.2.7.1 $^1\text{H}$ NMR data azo/hydrazo tautomerie

Vodíky  $^1\text{H}$  jsou nejcitlivější jádra z hlediska NMR, proto jsou jejich spektra měřena nejčastěji. Spektra obsahují signály štěpené spin-spinovými interakcemi, proto z nich lze určit nejenom chemické posuny signálů neekvivalentních atomů vodíku, ale i interakční konstanty [21]. Pro charakterizaci azo/hydrazo tautomerie se sledují data  $^1\text{H}$  NMR. Při popisu hydrazoformy je zásadní popis vodíku vázaného na dusíku hydrazoskupiny, při popisu azoformy je důležitý popis vodíku na kyslíku nebo dusíku vedle nebo naproti azoskupině [4]. Pro NMR je rozhodující rychlost, s jakou sloučenina, která vykazuje dynamickou rovnováhu mezi tautomery, přechází mezi formami. Pokud je přechod pomalý, lze pomocí NMR zachytit oddělené signály obou forem [26]. U azo/hydrazo tautomerie však dochází k poměrně rychlým přechodům mezi oběma formami a tím i rychlým posunům vodíku, což se projeví tím, že je získán pouze jeden signál ve spektrech  $^1\text{H}$  [4]. Obsah azo a hydrazoformy lze vypočítat jako vážený průměr příspěvků obou forem. Pro tento výpočet je nutné určit interakční konstantu  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  modelové sloučeniny, která existuje jen v hydrazoformě, a  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}$  interakční konstantu sloučeniny, u níž je obsah obou forem stanovován ( $^{15}\text{N}_\alpha$  je atom, na kterém je v hydrazoformě vázán vodík). Předpokladem je, že interakční konstanta  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  má pro čisté azoformy hodnotu 0 Hz a pro čisté hydrazoformy 89,8 – 96 Hz. Pokud hydrazoforma neobsahuje žádnou nebo dvě intramolekulární vodíkové vazby, je hodnota interakční konstanty mezi 89,8 a 93 Hz. Pokud sloučenina obsahuje jednu intramolekulární vodíkovou vazbu, pak je interakční konstanta rovna 96 Hz. Procentuální zastoupení hydrazoformy se získá podílem hodnot  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}$  a  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})$  násobeným stem. Procentuální zastoupení azoformy je rozdíl 100 % a hodnoty procentuálního zastoupení hydrazoformy [27]. Tuto výpočetní metodu nelze uplatnit vždy, jelikož selhává, pokud proton vodíku účastní se tautomerního přechodu interaguje s rozpouštědlem. Z tohoto důvodu nelze použít pro zjištění zastoupení

azo/hydrazo forem pouze data z měření  $^1\text{H}$ , ale je nutné závěry potvrdit a doplnit měřením spekter  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  [4].

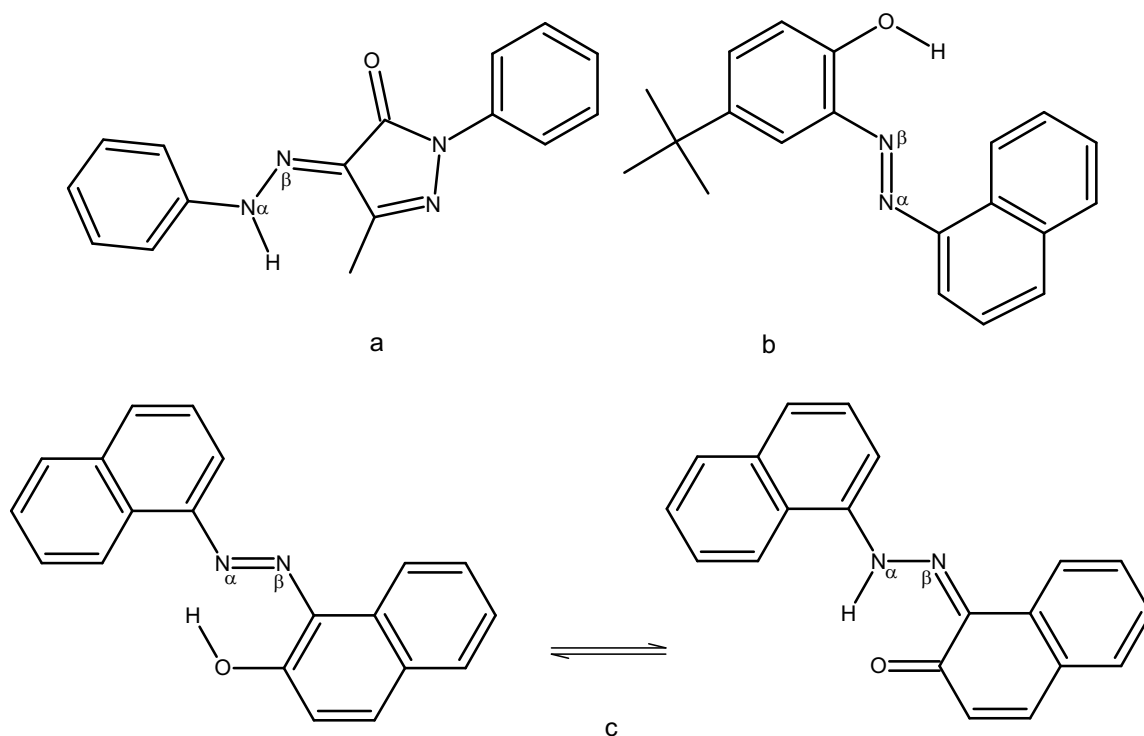
### 2.2.7.2 $^{13}\text{C}$ NMR azo/hydrazo tautomerie

$^{13}\text{C}$  spektra poskytují signály odpovídající neekvivalentním atomům uhlíku. Můžeme z nich určit strukturu základní uhlíkové kostry sloučeniny a případně i strukturu substituentů obsahujících uhlíkové atomy. U jednoduchých azobarviv postačí k přiřazení signálů k příslušným uhlíkům spektra získané pomocí 1D NMR. Ve spektrech 1D NMR může dojít k překryvu signálů, proto v případě 1D NMR složitějších molekul je pro získání přesnějších dat potřeba provést některou z 2D NMR technik. 2D NMR experimentů využívaných pro charakterizaci azobarviv je celá řada, například  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) [4]. Pomocí HMQC experimentu lze zjistit informace o interakci  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  [23].

### 2.2.7.3 $^{15}\text{N}$ NMR azo/hydrazo tautomerie

Použití  $^{15}\text{N}$  NMR pro popis struktury organických sloučenin není tak časté jako u  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ , jelikož vyžadují větší citlivost NMR experimentu, který trvá mnohem déle [21]. Pro charakterizaci azobarviv je měření  $^{15}\text{N}$  NMR vhodné nejenom z hlediska popisu azo/hydrazovazby mezi dvěma atomy dusíku, ale také protože mnoho substituentů aromatických kruhů obsahuje atom dusíku, například skupiny  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NR}_1\text{R}_2$  [4]. Změny v azo/hydrazo rovnováze, způsobené především substituenty aromatických kruhů, mají vliv na chemické posuny dvou atomů dusíku azo/hydrazovazby. Ze znalosti chemických posunů dusíku  $\delta^{15}\text{N}_\alpha$  a  $\delta^{15}\text{N}_\beta$  dvou referenčních sloučenin, z nichž jedna existuje jen v hydrazoformě a druhá v azoformě, a stanovované sloučeniny lze vypočítat procentuální zastoupení azo/hydrazoformy ve stanovované sloučenině (podle vzorce 1) [28]. Modelové sloučeniny je třeba zvolit tak, aby měly stejný počet intramolekulárních vodíkových vazeb jako stanovovaná sloučenina, protože tyto vazby mají výrazný vliv na  $\delta^{15}\text{N}$  [4]. Jako modelová sloučenina s jednou intramolekulární vodíkovou vazbou existující pouze jako hydrazoforma byl vybrán (4*E*)-5-methyl-2-fenyl-4-[fenyldiazinyliden]-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-on (Obrázek 8a.) a jako čistá azosloučenina 4-terc-butyl-2-[(*E*)-naftylidiazenyl]fenol (Obrázek 8b.). Tyto referenční sloučeniny mohou být použity k výpočtu zastoupení azo/hydrazoformy například u sloučeniny 1-[(*E*)-naftylidiazenyl]naftalen-2-ol (Obrázek 8c.). Naměřené hodnoty chemických posunů  $\delta^{15}\text{N}$  se dosadí do vzorce (1). Z výpočtu vyplývá, že sloučenina 1-[(*E*)-naftylidiazenyl]naftalen-2-ol preferuje z větší části azoformu (Tabulka 1) [29]. Výpočet může být proveden z chemických posunů  $^{15}\text{N}_\alpha$  i  $^{15}\text{N}_\beta$ , rozdíl získaných výsledků je menší než 10 % [4]. V případě sloučeniny (4*E*)-5-methyl-2-fenyl-4-[fenyldiazinyliden]-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-on je rozdíl 1% [29].





**Obrázek 8.** (a) modelová sloučenina existující pouze v hydrazoformě (4*E*)-5-methyl-2-fenyl-4-[fenylhydrazinyliden]-2,4-dihydro-3*H*-pyrazol-3-on; (b) modelová sloučenina existující pouze v azoformě 4-terc-butyl-2-[(*E*)-naftylidiazenyl] fenol; (c) 1-[(*E*)-naftylidiazenyl]naftalen-2-ol. Převzato z Lyčka (1999) [29].

**Tabulka 1.** Hodnoty chemických posunů  $^{15}\text{N}$  (ppm) při teplotě 300 K a z nich získané % zastoupení hydrazoformy [4].

Sloučenina	$\delta^{15}\text{N}_\alpha$	Zastoupení hydrazoformy (%)	$\delta^{15}\text{N}_\beta$	Zastoupení hydrazoformy (%)
a	-210.1	100	-20.1	100
b	62.6	0	123.5	0
c	-134.1	72.1	18.6	73.1

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{c})}{\delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{a})} \quad (1)$$

### 3 Cíl práce

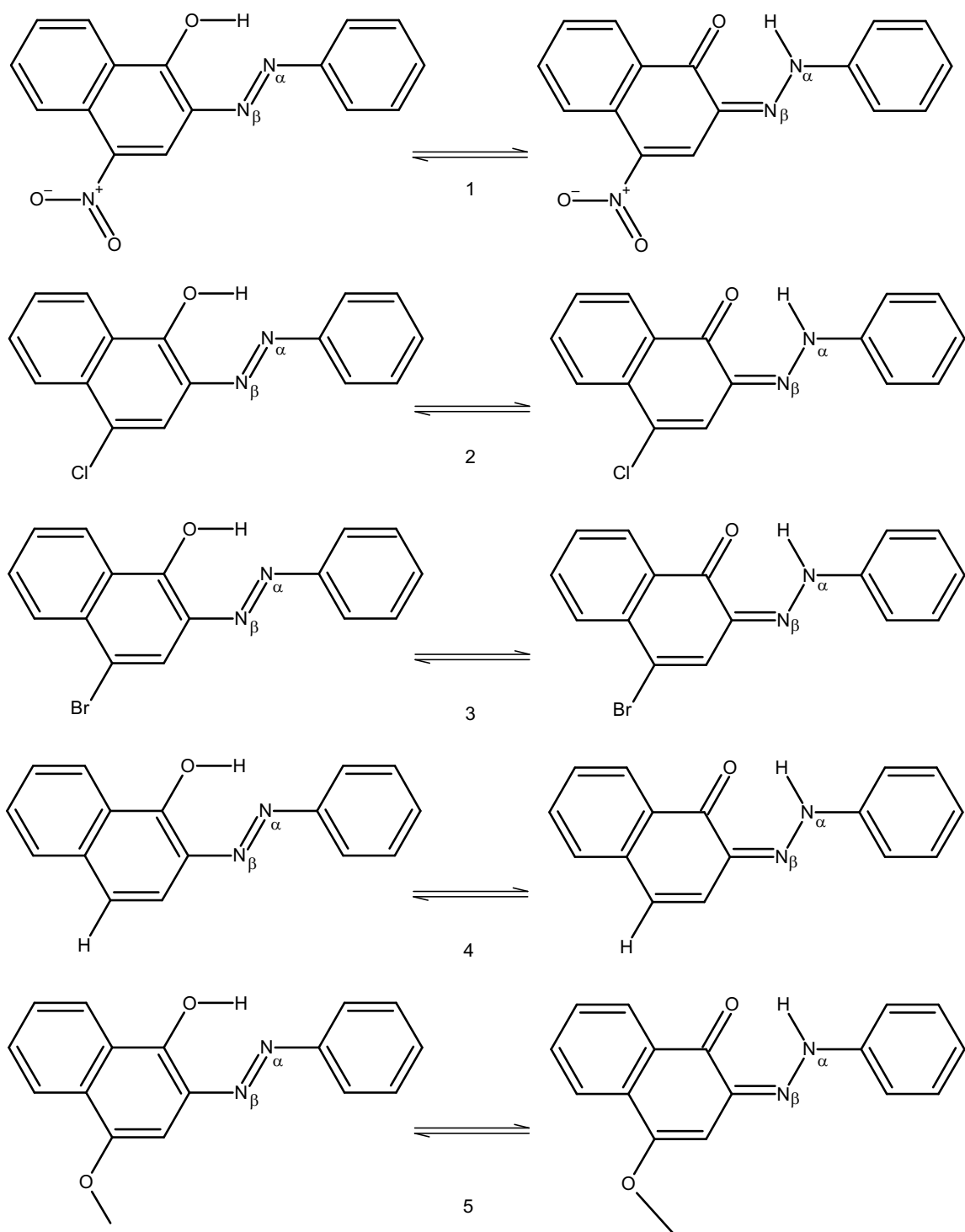
Cílem práce je připravit sérii 4-substituovaných-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů, změřit a přiřadit NMR signály v jejich  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektrech a využít je k charakterizaci látek a ke studiu azo/hydrazo tautomerie. Hlavním cílem je posoudit vliv substituce na pasivní komponentě (tj. na 4-substituovaných naftalen-1-olech) na zastoupení azo resp. hydrazotautomerů, který, na rozdíl od vlivu substituce na aktivní komponentě, nebyl dosud systematicky studován.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Příprava látek

Výchozí 4-substituované-naftalen-1-oly jsou komerčními produkty a byly zakoupeny u firmy Sigma-Aldrich. 4-Brom-naftalen-1-ol je rovněž komerčním produktem, ale vzhledem k ceně, byl připraven bromací naftalen-1-olu bromsukcinimidem v acetonitrilu podle postupu uvedeného v literatuře [30].

4-Nitro-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**1**) [31], 4-chlor-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**2**) [32], 4-brom-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**3**) [32], 2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**4**) [33], 4-methoxy-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**5**) [34] byly připraveny kopulací benzendiazonium chloridu ve vodném prostředí [35]. 4-nitro-2-[(*E*)-(4-nitro-fenyl)diazenyl]naftalen-1-ol (**6**) [36] byl připraven kopulací s 4-nitrobenzendiazonium chloridem ve vodném prostředí [35]. Naftalen-1-ol při kopulaci benzendiazonium chloridu ve vodném prostředí poskytuje 2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol (**4**) jen jako velmi málo zastoupený vedlejší produkt (obvykle v menším množství než 1%) a hlavním produktem je 4-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol. Proto bylo pro jeho přípravu využito patentovaného postupu K. Brederecka [33], na základě něhož byl do vodného prostředí přidán dichlormethan, který extrahoval vznikající 2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-ol a bylo tak možné získat 24% výtěžek této látky po provedení sloupcové chromatografie. Body tání látek byly ve shodě s literaturou a jejich čistota byla prokázána <sup>1</sup>H NMR spektroskopií. Připravené sloučeniny **1-5** jsou znázorněny na obrázku 9.



**Obrázek 9.** Připravené sloučeniny 1-5.

## 4.2 NMR spektroskopie

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR spektra byla měřena na přístrojích Bruker AVANCE III HD 500 při 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 125,76 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) a 50,69 MHz ( $^{15}\text{N}$ ) a Bruker AVANCE III HD 400 při 400,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100,62 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) a 40,55 MHz ( $^{15}\text{N}$ ). Měřené vzorky byly rozpuštěny v deuteriochloroformu.  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny byly vztaženy vůči internímu tetramethylsilanu (TMS,  $\delta = 0.00$ ).  $^{15}\text{N}$  chemické posuny byly vztaženy vůči externímu nitromethanu ( $\delta = 0.0$ ). Dvourozměrné NMR experimenty  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC byly změřeny pomocí mikroprogramů poskytnutých výrobcem spektrometru (TopSpin 3.5). Jednorozměrný  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HSQC experiment byl využit při měření interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$ .

## 5 Výsledky a diskuse

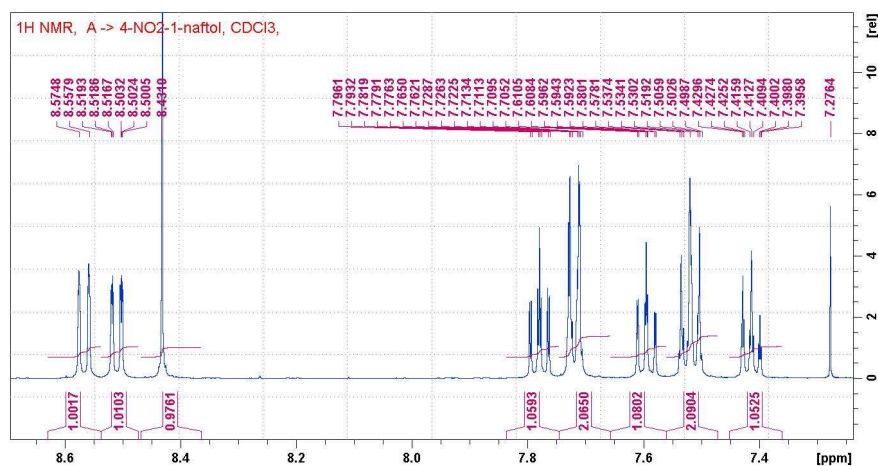
### 5.1 Výběr derivátů 4-substituovaných naftalen-1-olů

Jak již bylo popsáno v odstavci 2.1, typickou vlastností některých azobarviv je existence azo/hydrazo tautomerie, která výrazně ovlivňuje odstín barviva. Tento fenomén je studován již od vlastního objevu azo/hydrazo tautomerie. Nejvíce jsou prostudovány vlivy substituce na tzv. **aktivní** komponentě, především u substituovaných anilinů, jejichž dostupnost je velmi snadná. Cílem této práce bylo systematicky posoudit vliv substituentů na azo/hydrazo tautomerii na **pasivní** komponentě. K tomu účelu byly vybrány deriváty naftalen-1-olu substituovaného v poloze 4, které byly podrobeny kopulaci s benzendiazonium chloridem.

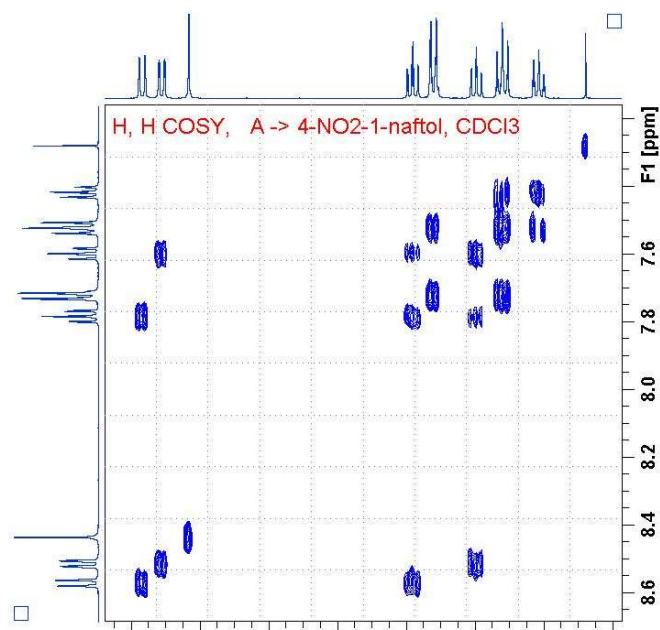
Bylo připraveno a studováno šest derivátů. Tento počet je dán obtížnou dostupností 4-substituovaných naftalen-1-olů. Substituenty byly vybírány tak, aby se maximálně lišily z hlediska donorní a akceptorní aktivity [37]. Základem je nesubstituovaný naftalen-1-ol, jako další sloučenina byl zvolen 4-nitroderivát (**1**), protože nitroskupina je z běžných derivátů nejvíce elektronakceptorní. Skupina OCH<sub>3</sub> (**5**) naopak reprezentuje velmi silnou elektrondonorní skupinou. Čtvrtým a pátým substituentem byly chlor (**2**) a brom (**3**), které jsou podle hodnoty sigma konstanty mezi vodíkem a nitroskupinou. Substituenty NO<sub>2</sub> ( $\sigma^+ = 0,79$ ), Cl ( $\sigma^+ = 0,11$ ), nebo Br ( $\sigma^+ = 0,15$ ), H ( $\sigma^+ = 0,00$ ) a OCH<sub>3</sub> ( $\sigma^+ = -0,78$ ) reprezentují čtyři substituenty používané při klasických základních studiích vlivu substituentů s využitím korelací sigma konstant. Pro detailní studie je pak počet substituentů odpovídajícím způsobem rozšířen.

### 5.2 <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektra

U všech připravených látek byla změřena <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR spektra po jejich rozpuštění v deuteriochloroformu. Použité experimenty a z nich získaná spektra jsou ukázány pro látku **1** (4-NO<sub>2</sub>). Stejným způsobem byly charakterizovány i ostatní látky.



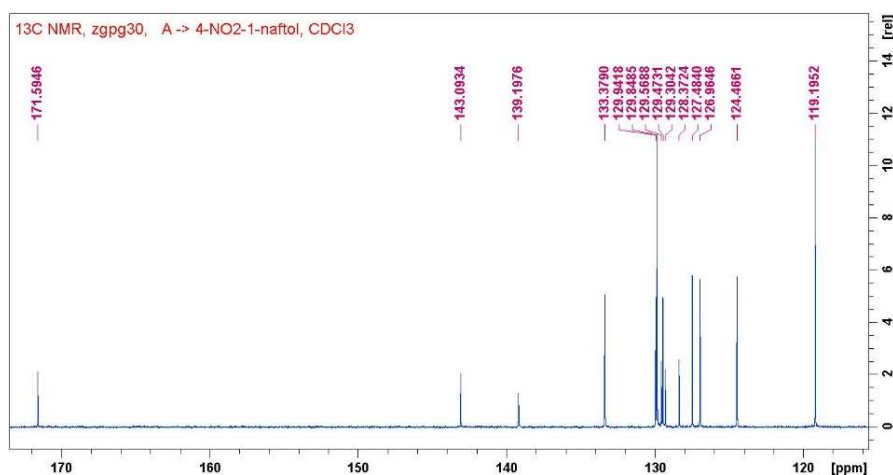
Obrázek 10. Aromatická část <sup>1</sup>H NMR spektra látky **1** v CDCl<sub>3</sub>



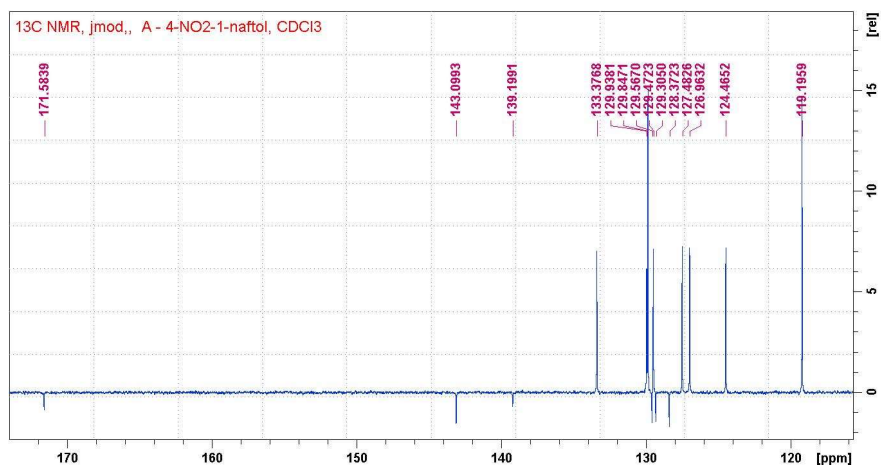
**Obrázek 11.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$

V  $^1\text{H}$  NMR spektru (Obrázek 10.) jsou signály aromatických protonů. Singlet při 8,43 ppm přísluší protonu v poloze 3 a singlet při 7,28 ppm patří  $\text{CHCl}_3$  z deuterovaného rozpouštědla.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spektrum (Obrázek 11.) umožňuje přiřadit protony odpovídající 1,2-disubstituovanému benzenovému jádru a fenylové skupině.

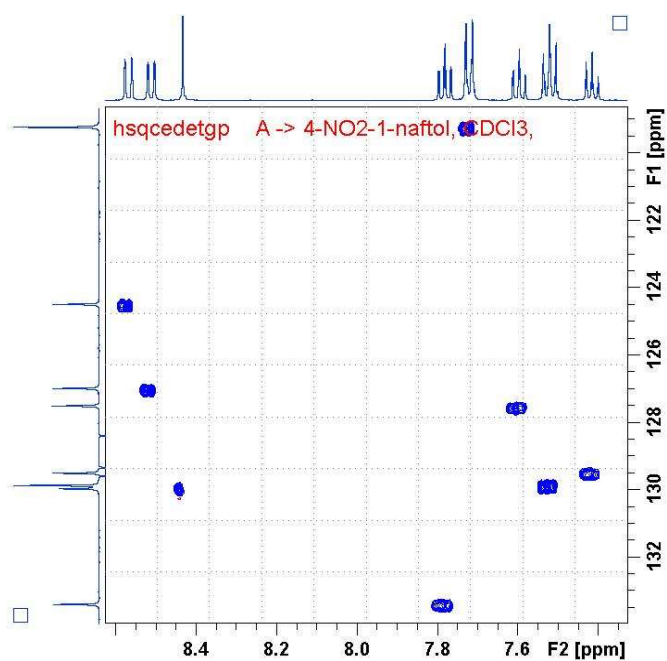
Obrázek 11. ukazuje  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum, jak skupin  $=\text{CH}-$ , tak kvarterních uhlíků, které jsou fázově rozlišeny v tzv. J-modulovaném spektru (Obrázek 13.). Na Obrázku 14. je ukázáno  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC spektrum, ze kterého jsou patrné korelace mezi odpovídajícími uhlíky a přímo vázanými protony.



**Obrázek 12.**  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$

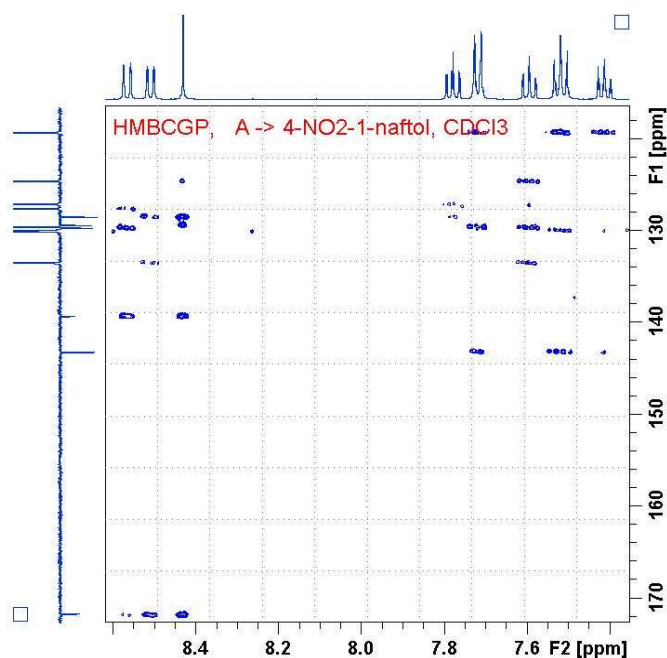


Obrázek 13. Část J-modulovaného  $^{13}\text{C}$  NMR spektra látky **1** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek 14.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$





**Obrázek 15.**  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$

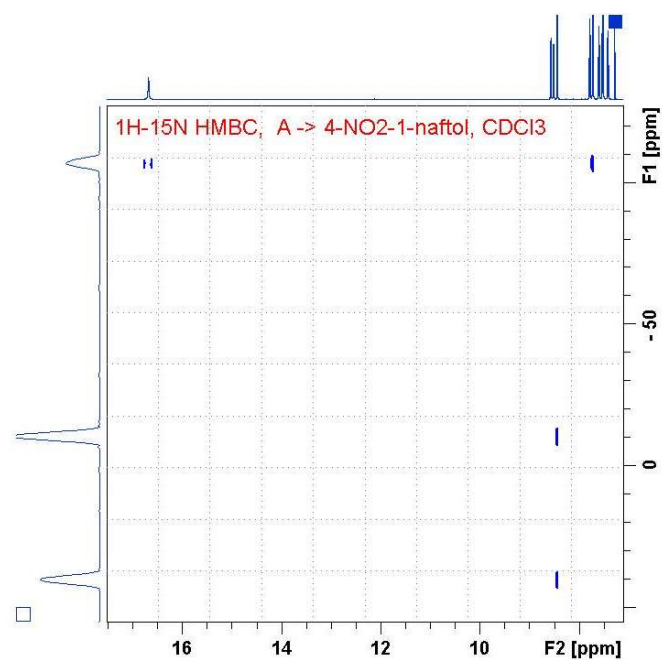
Analýza  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC spektra (Obrázek 15.) umožňuje přiřadit signály kvarterních uhlíků. Výchozí pozicí pro přiřazení je korelace uhlíku C-2 (171.6 ppm) s protony H-3 a H-5.

$^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemické posuny jsou uvedeny v Tabulce 3.

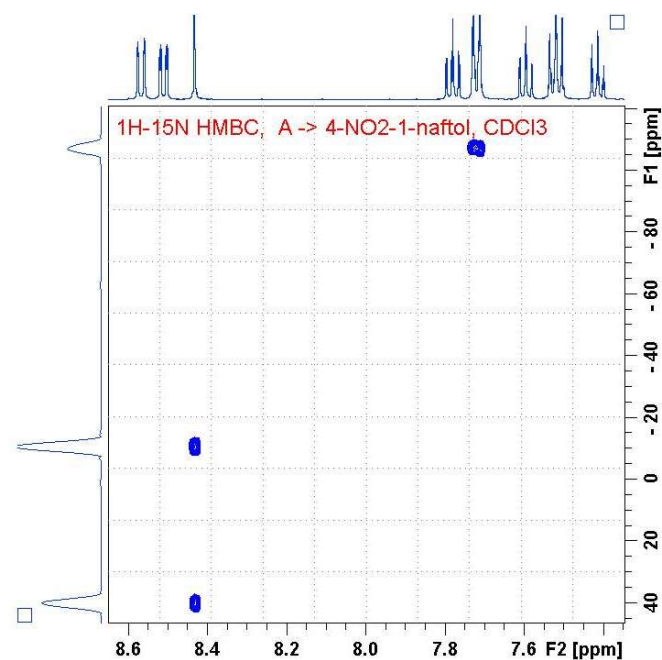
Pro posouzení azo/hydrazo tautomerie by bylo možné orientačně použít  $^{13}\text{C}$  chemické posuny fenylové skupiny s fragmenty  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ , které jsou pro všechny látky společné. Malé změny jsou patrné po srovnání údajů v Tabulce 3., ale mnohem výhodnější k posouzení azo/hydrazo tautomerie je použití údajů získaných z  $^{15}\text{N}$  NMR spekter (kapitola 5.3).

### 5.3 $^{15}\text{N}$ NMR spektra

U všech látek byla rovněž změřena  $^{15}\text{N}$  NMR spektra, která jsou rovněž prezentována pro látku **1**.

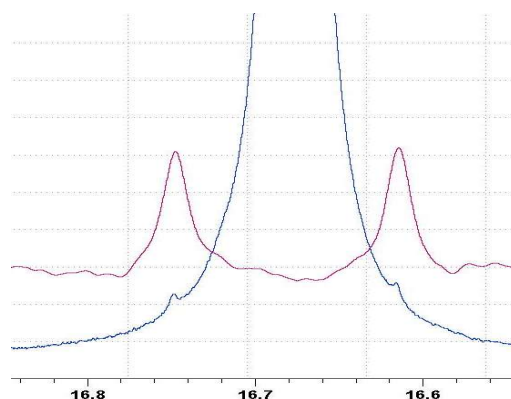


Obrázek 16.  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$



Obrázek 17. Detail  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC spektra látky **1** v  $\text{CDCl}_3$

Detail  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC spektra (Obrázek 17.) ukazuje korelaci fenylových *ortho* protonů s tímto dusíkem, zatímco zbylé dva signály tvoří „cross-peaks“ s protonem H-3. Rozlišení těchto dvou signálů je provedeno na základě skutečnosti, že  $^{15}\text{N}$  chemické posuny nitroskupin vázaných na aromatický zbytek jsou v rozmezí od -10 do přibližně -20 ppm.



**Obrázek 18.** Signál kyselého protonu v  $^1\text{H}$  NMR spektru látky **1** v  $\text{CDCl}_3$  (dolní stopa-modrá) a 1D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC spektrum látky **1** v  $\text{CDCl}_3$  (horní stopa-fialová).

Obrázek 18. ukazuje signál kyselého protonu v  $^1\text{H}$  NMR spektru látky **1** v  $\text{CDCl}_3$  (dolní stopa-modrá), u kterého jsou patrné 0,18% satelity způsobené přítomností izotopu  $^{15}\text{N}$  (přirozené zastoupení přibližně 0,36 %). Vzdálenost těchto satelitů odpovídá interakční konstantě  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})_{\text{exp}}$ . Odečet interakční konstanty z takového spektra by byl nepřesný, proto bylo změřeno 1D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC spektrum látky **1**, které potlačí signál odpovídající uspořádání  $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$  (přibližně z 99,4 % intenzity) a zůstane pouze dublet interakce  $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$ . Tuto hodnotu pak lze použít k charakterizaci azo-hydrazo tautomerie.

$^{15}\text{N}$  chemické posuny jsou uvedeny v Tabulce 3.

Pro účely odhadu obsahu hydrazoformy jsou v Tabulce 3. uvedeny hodnoty interakčních konstant  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})_{\text{exp}}$  a hodnoty chemických posunů pro dusíky  $^{15}\text{N}$ . Podle níže uvedených rovnic byly provedeny výpočty odhadu obsahu hydrazoformy:

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{c})}{\delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_{\alpha/\beta}(\text{a})} \quad (1)$$

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{^{15}J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}}{^{15}J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})} \times 100 \quad (2)$$

Pro výpočet podle rovnice 1 byly zvoleny modelové sloučeniny s jedinou intramolekulární vodíkovou vazbou, stejné jako v odstavci 2.2.7.3. Odpovídající data chemických posunů těchto sloučenin byla získána z literatury Lyčka (1993) [4]. Výpočet byl proveden pro  $^{15}\text{N}_\alpha$  i  $^{15}\text{N}_\beta$ . Data pro odhad hydrazoformy připravených sloučenin (c) z chemických posunů  $^{15}\text{N}_\alpha$  byly dosazeny hodnoty z druhého sloupce Tabulky 2. Pro odhad obsahu hydrazoformy vypočtené z chemických posunů  $^{15}\text{N}_\beta$  byly dosazeny tyto hodnoty chemických posunů ze čtvrtého sloupce Tabulky 2.

**Tabulka 2.** Hodnoty chemických posunů  $^{15}\text{N}$  (ppm) pro modelové sloučeniny při teplotě 300 K a z nich získané % zastoupení hydrazoformy [4].

Sloučenina	$\delta^{15}\text{N}_\alpha$	Zastoupení hydrazoformy (%)	$\delta^{15}\text{N}_\beta$	Zastoupení hydrazoformy (%)
a	-205.2	100	-17.2	100
b	69.4	0	126.9	0

Například lze uvést výpočet obsahu hydrazoformy z chemických posunů  $^{15}\text{N}_\alpha$  pro sloučeninu **1**:

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{\delta^{15}\text{N}_\alpha(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_\alpha(\text{c})}{\delta^{15}\text{N}_\alpha(\text{b}) - \delta^{15}\text{N}_\alpha(\text{a})} \quad (1)$$

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{69.4 \text{ ppm} - (-108.9 \text{ ppm})}{69.4 \text{ ppm} - (-205.2 \text{ ppm})}$$

$$\text{Hydrazoforma \%} = 64.93 \%$$

Pro výpočet podle rovnice 2 bylo do jmenovatele dosazeno 96 Hz jako hodnota interakční konstanta čisté hydrazoformy sloučeniny s jednou intramolekulární vodíkovou vazbou [27].

Například lze uvést výpočet obsahu hydrazoformy z interakčních konstant pro sloučeninu **1**:

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{^{15}J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})_{\text{exp}}}{^{15}J(^{15}\text{N}_\alpha, \text{H})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Hydrazoforma \%} = \frac{63.5 \text{ Hz}}{96 \text{ Hz}} \times 100$$

$$\text{Hydrazoforma \%} = 66,15 \%$$

Vypočtené odhady obsahu hydrazoformy u jednotlivých látek jsou uvedeny v Tabulce 4.

Z aritmetického průměru ( $\bar{x}$ ) (rovnice 3) vypočtených odhadů hydrazoformy ( $x_i$ ), bylo podle rovnice 4 vypočítáno zastoupení azoformy. Z poměru zastoupení hydrazo a azoformy byla vypočítána rovnovážná konstanta tautomerie (rovnice 5) [38].

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

$$\text{Azoforma \%} = 100 \% - \text{Hydrazoforma \%} \quad (4)$$

$$K = \frac{\% \text{ Hydrazoforma}}{\% \text{ Azoforma}} \quad (5)$$

Jako příklad lze uvést výpočet aritmetického průměru, odhadu zastoupení azoformy a rovnovážné konstanty tautomerie pro látku 1:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (66.2 + 64.9 + 60.2) \%$$

$$\bar{x} = 63.8 \%$$

$$\text{Azoforma \%} = 100 \% - \text{Hydrazoforma} \quad (4)$$

$$\text{Azoforma \%} = 100 \% - 63.8 \%$$

$$\text{Azoforma \%} = 36.2 \%$$

$$K = \frac{\% \text{Hdyrazoforma}}{\% \text{Azoforma}} \quad (5)$$

$$K = \frac{63.8 \%}{36.2 \%}$$

$$K = 1.8 \%$$

Vypočtené hodnoty aritmetického průměru, odhadu zastoupení azoformy a rovnovážné konstanty tautomerie jednotlivých látek jsou uvedeny v Tabulce 4.

**Tabulka 3.**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  chemické posuny (ppm) a  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})_{\text{exp}}$  interakční konstanty (Hz,  $\pm 0.3$  Hz)) v látkách **1-5** v  $\text{CDCl}_3$ .

H/C	1(NO <sub>2</sub> )		2(Cl)		3(Br)		4(H)		5(OCH <sub>3</sub> )	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
1	16.71	171.8	16.08	173.8	16.08	173.4	16.10	174.2	15.72	177.0
2	-	129.3	-	132.0	-	132.7	-	132.8	-	132.7
3	8.46	130.0	7.33	127.0	7.61	131.1	7.19	128.3	6.39	101.5
4	-	139.2	-	123.9	-	114.1	6.98	121.0	-	149.3
4a	-	128.4	-	134.1	-	135.0	-	137.1	-	130.7
5	8.58	124.5	7.98	124.9	8.00	123.1	7.53	127.5	8.40	122.4
6	7.80	133.4	7.70	132.8	7.73	133.0	7.57	132.2	7.52	132.8
7	7.61	127.5	7.51	127.1	7.55	127.2	7.70	126.2	7.69	127.3
8	8.53	127.0	8.41	126.9	8.43	126.9	8.40	126.7	8.00	127.0
8a	-	129.6	-	130.7	-	130.8	-	130.2	-	132.6
N <sub><math>\alpha</math></sub>	-	-108.9 <sup>a</sup>	-	-157.4 <sup>a</sup>	-	-153.2 <sup>a</sup>	-	-148.1 <sup>a</sup>	-	-191.8 <sup>a</sup>
$^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$	16.71	63.5 <sup>b</sup>	16.03	80.8 <sup>b</sup>	16.08	79.4 <sup>b</sup>	16.10	77.3 <sup>b</sup>	15.72	91.2 <sup>b</sup>
N <sub><math>\beta</math></sub>	-	40.1 <sup>c</sup>	-	8.7 <sup>c</sup>	-	11.8 <sup>c</sup>	-	16.3 <sup>c</sup>	-	-17.2 <sup>c</sup>
1'	-	143.1	-	142.6	-	143.0	-	143.2	-	142.6
2'	7.74	119.2	7.57	117.5	7.62	117.8	7.60	117.6	7.52	116.1
3'	7.53	129.9	7.43	129.6	7.46	129.7	7.42	129.5	7.41	129.5
4'	7.42	129.5	7.26	126.9	7.29	127.2	7.23	126.7	7.16	124.9
X	-	-10.2 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	3.97	55.4

<sup>a</sup>  $\delta(^{15}\text{N}\alpha)$  <sup>b</sup>  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})_{\text{exp}}$  <sup>c</sup>  $\delta(^{15}\text{N}\beta)$  <sup>d</sup>  $\delta(^{15}\text{N})(\text{NO}_2)$

**Tabulka 4.**  $^1\text{H}$  a  $^{15}\text{N}$  chemické posuny (ppm),  $J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$  interakční konstanty (Hz,  $\pm 0.3$  Hz)) v látkách **1-5** v  $\text{CDCl}_3$ , % zastoupení azo a hydrazoformy a rovnovážná konstanta tautomerie.

H/N	<b>1(NO<sub>2</sub>)</b>		<b>2(Cl)</b>		<b>3(Br)</b>		<b>4(H)</b>		<b>5(OCH<sub>3</sub>)</b>	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{15}\text{N})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{15}\text{N})$
$J(^{15}\text{N}_\alpha)$	16.71	63.5 <sup>a</sup>	16.03	80.8 <sup>a</sup>	16.08	79.4 <sup>a</sup>	16.10	77.3 <sup>a</sup>	15.72	91.2 <sup>a</sup>
% H <sup>b</sup>		66.2		84.2		82.7		80.5		95.0
$N_\alpha$		-108.9		-157.4		-153.2		-148.1		-191.8
% H <sup>b</sup>		64.9		82.6		81.1		79.2		95.1
$N_\beta$		40.1		8.7		11.8		16.3		-17.2
% H <sup>b</sup>		60.2		82.0		79.9		76.7		100.0
Průměr <sup>c</sup>		63.8		82.9		81.2		78.8		96.7
% A <sup>d</sup>		36.2		17.1		18.8		21.3		3.3
$K^e$		1.8		4.9		4.3		3.7		29.3

<sup>a</sup>  $J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})_{\text{exp}}$  <sup>b</sup> zastoupení hydrazoformy v % <sup>c</sup>  $\bar{x}$  aritmetický průměr zastoupení hydrazoformy % <sup>d</sup> vypočítané zastoupení azoformy % <sup>e</sup> rovnovážná konstanta tautomerie (poměr hydrazo/azoformy)

Pro prokázání vlivu substituentů na azo/hydrazo tautomerii byly vytvořeny závislosti rovnovážné konstanty tautomerie  $K$  na Hammettově konstantě ( $\sigma^+$ ) příslušných substituentů pro 4-substitované-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-oly (tato práce) a 1-[(*E*)-(4-substituované-fenyl)diazenyl]naftalen-2-oly (Lin (2015) [38]). Data pro sestavení korelací jsou uvedena v tabulce 5. Hodnoty Hammettových konstant ( $\sigma^+$ ) pro většinu substituentů byly převzaty z Lin (2015) [38], mimo konstanty pro brom, která byla převzata z Hansch (1991) [37].

**Tabulka 5.** Hodnoty rovnovážných konstant tautomerie a Hammettových konstantan ( $\sigma^+$ ).

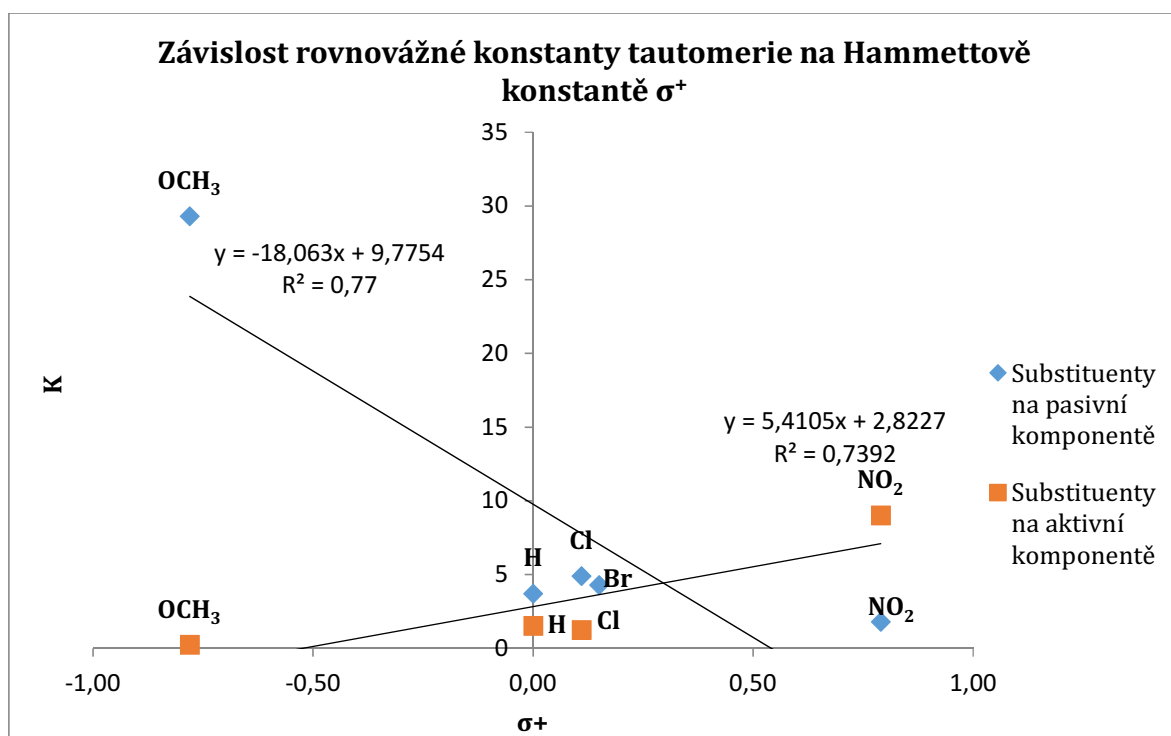
Substituenty	$K$ (tato práce) <sup>a</sup>	$K$ (Lin (2015) [38]) <sup>b</sup>	$\sigma^+$	
Nitro	1.8	9	0,79	[38]
Chloro	4.9	1.22	0.11	[38]
Bromo	4.3	-	0.15	[37]
Methoxy	29.3	0.22	-0.78	[38]
H	3.7	1.5	0.00	[38]

<sup>a</sup> Hodnoty pro 4-substitované-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-oly (tato práce)

<sup>b</sup> Hodnoty pro 1-[(*E*)-(4-substituované-fenyl)diazenyl]naftalen-2-oly převzaté z Lin (2015) [38]

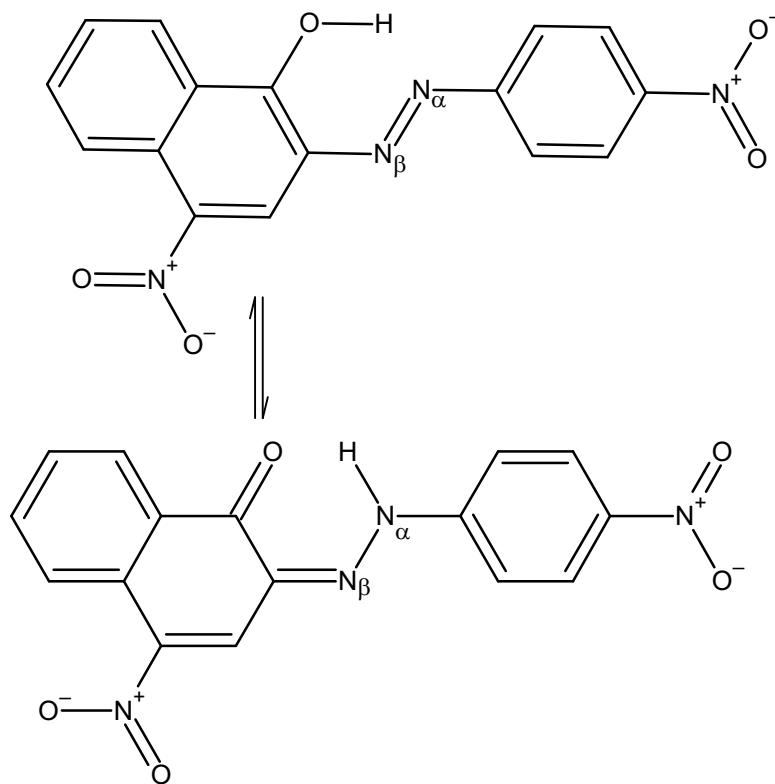
Ze závislosti rovnovážné konstanty  $K$  na Hammettově konstantě ( $\sigma^+$ ) pro sloučeniny se substituenty na pasivní komponentě (4-substitované-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-oly) je patrná větší rovnovážná konstanta u látek s elektrondonorními substituenty (látka 5, 4-OCH<sub>3</sub>) [39]. Tyto látky existují téměř v čisté hydrazoformě, zatímco v případě nitroderivátu je disociační konstanta tautomerie 1,8 (obsah hydrazoformy přibližně 63 %). Tento trend je *opačný* ve srovnání s produkty kopulace substituovaných diazoniových solí na naftalen-2-ol (aktivní komponentu), kde naopak 4-nitro derivát existuje prakticky kompletně v hydrazoformě ( $K = 9$ , obsah hydrazoformy přibližně 90 %), zatímco 4-methoxy derivát ( $K = 0.22$ ) existuje v hydrazoformě pouze z 18 % [38,40]. Přestože korelace dat nejsou příliš těsné, je jednoznačně dokumentována změna znaménka směrnice, a tím opačný vliv substituentů na azo/hydrazo tautomerii u pasivní a aktivní komponenty. Na netěsnosti korelací se pravděpodobně mohou podílet jiné vlivy, než ty charakterizované konstantou  $\sigma^+$ .





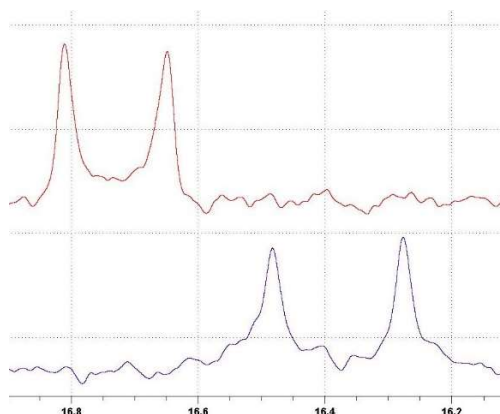
**Obrázek 19.** Graf závislosti rovnovážné konstanty tautomerie  $K$  4-substituovaných-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů a 1-[(*E*)-(4-substituovaných-fenyl)diazenyl]naftalen-2-olů [38] na Hammettově konstantě ( $\sigma^+$ ) příslušných substituentů [37,38].

Jak již bylo zmíněno výše, u látky **1**, obsahující nitroskupinu v poloze 4 byl určen obsah hydrazoformy 63%. Podle literárních údajů zmíněných výše by nitroskupina v poloze 4 na diazoniové soli měla obsah hydrazoformy zvýšit [39,40]. Aby byl tento předpoklad otestován, byla připravena sloučenina **6** (Obrázek 20.).



**Obrázek 20.** Připravená sloučenina **6**.

Látka **6** byla velmi málo rozpustná v deuteriochloroformu, ale dlouhodobou akumulací NMR spekter se ji podařilo změřit  $1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$  a  $\delta(^{15}\text{N}_\alpha)$ .



**Obrázek 21.** 1D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HSQC spektra látek **1** (horní stopa) a **6** (dolní stopa) v  $\text{CDCl}_3$

Hodnota interakční konstanty  $1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$  se v látce **6** zvýšila oproti 63.5 Hz u látky **1** na 82.4 Hz (Obrázek 21.), což jednoznačně potvrzuje výše uvedený předpoklad, že se

obsah hydrazoformy výrazně zvýšil. Vypočtený obsah hydrazoformy je 82 %. Chemický posun dusíku  $\delta(^{15}\text{N}_\alpha)$  je -154.6 ppm (oproti -108.9 ppm u látky **1**), a pomocí této hodnoty vypočtený obsah hydrazoformy v látce **6** pak je 86 %.

## 6 Závěr

Bylo připraveno 5 derivátů 4-substitovaného-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olu a 4-nitro-2-[(*E*)-(4-nitro-fenyl)diazenyl]naftalen-1-ol u nichž byly měřeny signály  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR. Na základě provedených 1D a 2D NMR experimentů byly přiřazeny všechny chemické posuny a zjištěny hodnoty interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$ . Z interakční konstanty  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$  a chemických posunů  $^{15}\text{N}_\alpha$  a  $^{15}\text{N}_\beta$  bylo následně možné vypočítat odhad zastoupení hydrazoforem daných sloučenin a rovnovážné konstanty tautomerie. Z výsledné rovnovážné konstanty 4-substituovaných-2-[(*E*)-fenyldiazenyl]naftalen-1-olů byl vytvořen graf jejich závislosti na Hammettových konstantách ( $\sigma^+$ ) příslušných substituentů. Tato korelace prokazuje vliv substituentů na azo/hydrazo tautomerii. Pro srovnání a prezentaci odlišného vlivu substituentů na pasivní a aktivní komponentě byla vytvořena korelace rovnovážné konstanty 1-[(*E*)-(4-substituované-fenyl)diazenyl]naftalen-2-olů [38] na Hammettových konstantách ( $\sigma^+$ ) substituentů. Toto porovnání korelací dokázalo opačný trend vlivu substituentů pasivní a aktivní komponenty na azo/hydrazo tautomerii. Dále bylo prokázáno, že přítomnost substituentu v poloze 4 aktivní komponenty (sloučeniny 4-nitro-2-[(*E*)-(4-nitro-fenyl)diazenyl]naftalen-1-olu) zvyšuje hodnotu procentuálního obsahu hydrazoformy. Tato látka proto existuje převážně v hydrazoformě.

## 7 Přehled literatury

- [1] CHUDGAR, R.J.: *Azo Dyes*. In: KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th ed. New York: Wiley-VCH, 2000. ISBN 9780471484943.
- [2] ZOLLINGER, H.: *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 637 s. ISBN 3906390233.
- [3] WARING, D.R.; HALLAS, G.: *The Chemistry and Application of Dyes*. New York: Plenum Press, 2013, 430 s. ISBN 1468477153.
- [4] LYČKA, A.: *Multinuclear NMR of Azo Dyestuffs*. In: Webb, G.A. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 1st ed. Academic Press, 1993, **26**, s. 247-281. ISBN 9780080584096.
- [5] LYČKA, A.: *Multinuclear NMR of Azo Dyes and Their Metal Complexes*. In: Webb, G.A. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 1st ed. Academic Press, 2000, **42**, s. 1-57.
- [6] BRUNELLO, F.: *The Art of Dyeing in the History of Mankind*. 1st ed. Vincenza: Neri Pozza, 1973, s. 467.
- [7] CHRISTIE, R.: *Colour Chemistry*. 2nd ed. Cambridge: RSC Publishing, 2014, s. 360. ISBN 978-0-85404-573-0.
- [8] SALTMARSH, M.: *Essential Guide to Food Additives*. 4th ed. Cambridge: RSC Publishing, 2013, s. 294. ISBN 1849735603.
- [9] MCMURRY, J.: *Organická chemie*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2007. s. 1176. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [10] HALLAS, G.: *Chemistry of azo colorants*. In: SHORE, J. *Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties*. 2nd ed. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 2001, s. 180-229. 2.
- [11] AMIATOV, N.I.: *Chemie a technologie meziproduktů a barviv*. 1. vyd. Praha: Prům. vydav., 1952, s. 284. ISBN neuvedeno.
- [12] BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A.: *Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes*. In: *Heliyon.*, 2020, **6**(1), e03271.
- [13] BRODIKIN, V.F.: *Chemie organických barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987, s. 366. ISBN neuvedeno.
- [14] YATES, E.; YATES, A.: *Johann Peter Griess FRS (1829-88): Victorian brewer and synthetic dye chemist*. In: *Notes Rec. R. Soc. J. Hist. Sci.*, 2016, **70**, s. 65-81.
- [15] WANG, Z.: *Comprehensive organic name reactions and reagents*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, **49**, s. 2659-2660. ISBN 978-0471704508.
- [16] OUELLETTE, R.J.; RAWN, J.D.: *Organic Chemistry, Structure, Mechanism, Synthesis*. 2nd ed. Academic Press, 2018, s 1056. ISBN 978012812838.
- [17] BELTRAME, P.L.; BERGAMASCO, L.; CASTELLI, A.; DUBINI-PAGLIA, E.; MARCANDALLI, B.; SEVES, A.: *The cis-trans isomerization and lightfastness of azo dyes dispersed in thermoplastic fibers with different structural features*. In: *Dyes Pigments*, 1997, **35**, s. 239-47.
- [18] BALL, P., NICHOLLS, C.H.: *Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds—a review*. In: *Dyes Pigments*, s. 1982 **3**, s. 5-26.

- [19] ANTONOV, L.: *Tautomerism: Methods and Theories*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, s. 400. ISBN: 978-3-527-33294-6.
- [20] KAHLERT, H.; MEYER, G.; ALBRECHT, A.: *Colour maps of acid–base titrations with colour indicators: how to choose the appropriate indicator and how to estimate the systematic titration errors*. In: *ChemTexts*, 2016, **2**(7), s. 1-28.
- [21] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, s. 512. ISBN 0471393622.
- [22] LAMBERT, J.B.; MAZZOLA, E.P.; RIDGE, C.D.: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2018, s. 480. ISBN: 978-1-119-29528-0.
- [23] MACOMBER, R.S.: *A complete introduction to modern NMR spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, s. 378. ISBN 0-471-15736-8.
- [24] HÁJEK, M.: *Kvantitativní FT NMR spektroskopie v chemické praxi*. 1. vyd. Praha: Academia, 1989, s. 164. ISBN 80-200-0096-8.
- [25] ROBERTS, J.D.: *Nuclear Magnetic Resonance: Applications to Organic Chemistry. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1959, s. 118. ISBN neuvedeno.
- [26] CLARAMUNT, R.M.; LOPEZ, C.; MARIA, M.D.S.; SANZ, D.; ELGUERO, J.: *The Use of NMR Spectroscopy to Study Tautomerism*. In: *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2006, **49**, s. 169-206.
- [27] BEKÁREK, V.; ROTHSCHHEIN, K.; VETEŠNÍK, P.; VEČEŘA, M.: *Estimation of azo - hydrazo tautomeric equilibrium in ortho-hydroxy-azocompounds by N.M.R.* In: *Tetrahedron Lett.* 1968, **9**, s. 3711–13.
- [28] BERRIE, A.H.; HAMPSON, P.; LONGWORTH, S.W.; MATHIAS, A.: *Tautomerism in 1-phenylazo-2-naphthols by use of nitrogen-14 nuclear magnetic resonance data*. In: *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, 1968, s. 1308–10.
- [29] LYČKA, A.: *<sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectra and azo-hydrazone tautomerism of some dyes prepared by coupling of 1-naphthalenediazonium salt*. In: *Dyes Pigments*, 1999, **43**, s. 27–32.
- [30] WEIMAR, M.; DÜRNER, G.; BATS, J.W.; GÖBEL, M.W.: *Enantioselective Synthesis of (+)-Estrone Exploiting a Hydrogen Bond-Promoted Diels–Alder Reaction*. In: *J. Org. Chem.* 2010, **75**, s. 2718–21.
- [31] MITCHELL, A.D.; SMITH, C.: *Constitution of hydroxyazo-compounds. Action of mercuric acetate on benzeneazonaphthols*. In: *J. Chem. Soc.*, 1909, s. 1430–37.
- [32] EBINE, S.: *3,4-Benzotropolone and Related Compounds. IV. Azo- and Hydroxy-3,4-benzotropolones*. In: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, **38**, s. 2029–34.
- [33] BREDERECK, K.; SELIM, K.: *Process for preparation of azo dyes*. IPC: C09B43/11. Velká Británie. Patentový spis, GB2058814.
- [34] INOUE, A.; KUROKU, N.; KONISHI, K.: *Studies on the dyes derived from 1,4-naphthoquinone*. In: *Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A*, 1959, **8**, s. 31–54.
- [35] SCHÜNDENHÜTTE, K.H.: *Diarylazoverbindungen*. In: STROH R. *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Stuttgart: Georg Thieme verlag, 1956 **3**, s. 213–466.
- [36] MUKERJI, D.N.: *Vat dyes of the azo-series*. In: *J. Chem. Soc.*, 1921, **121**, s. 2879–82.

- [37] HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R.W.: *A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters*. In: *Chem. Rev.* 1991, **91**, s. 165–95.
- [38] LIN, Y.-C.; CHEN, C.-C.; DING, M.-F.; LIN, S.-T.: *The Substituent Effect of 1-Arylazonaphthen-2-ols on Azo-hydrazone Tautomerization According to NMR Analysis*. In: *J. Chin. Chem. Soc.*, 2015, **62**, s. 335–41.
- [39] KRYGOWSKI, T.M.; STĘPIEŃ, B.T.: *Sigma- and Pi-Electron Delocalization: Focus on Substituent Effects*. In: *Chem. Rev.* 2005, **105**, s. 3482–3512.
- [40] MAREK, R.; LYČKA, A.: *15N NMR Spectroscopy in Structural Analysis*. In: *Curr. Org. Chem.* 2002, **6**, s. 35–66.