

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736:547.677.6

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ 10-(2-БЕНЗОТИАЗОЛИЛАЗО)-9-ФЕНАНТРОЛА© 2012 г. В. В. Давыдов, В. И. Сокол*, Н. А. Полянская, Р. В. Линко,
М. А. Рябов, В. С. Сергиенко*Российский университет дружбы народов, Москва
E-mail: rlinko@mail.ru

* Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

Поступила в редакцию 21.04.2011 г.

Взаимодействием 2-гидразинобензотиазола с 9,10-фенантренхином получен 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрол (*L*). Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определена кристаллическая и молекулярная структура сольвата $L \cdot \text{CHCl}_3$. Согласно данным РСА, ИК-, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии (ЭСП), молекула *L* в кристаллическом состоянии и в растворах присутствует в виде хиногидразонного таутомера (*b*) (*s-транс*-, *цис*-), стабилизированного внутримолекулярной водородной связью $\text{N2} \cdots \text{HN2} \cdots \text{O1}$. “Подвижный” атом Н локализован у атома N2 азогруппы. Бензотиазолильный и фенантренхиновый фрагменты молекулы *L* лежат практически в одной плоскости. На основании данных спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , ЭСП и результатов квантово-химических расчетов методом Паризера–Парра–Попла определены спектроскопические критерии состояния *L* в различных средах.

Гетероциклические азосоединения (ГАС) широко применяются для фотометрического, экстракционно-фотометрического определения многих металлов в различных природных и промышленных объектах, что обусловлено их высокой чувствительностью к ионам металлов, значительной контрастностью реакции комплексообразования, высокой устойчивостью получаемых комплексов [1].

Гетероциклические азосоединения на основе 9,10-фенантренхинона представляют научный и практический интерес, однако их строение и свойства мало изучены. Для количественного определения некоторых *d*-металлов предлагается использовать 10-(2-пиридилазо)- [2, 3] и 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантролы [4, 5], а металлсодержащие азосоединения на их основе — в качестве красителей для синтетических волокон [6], цветной печати [7], а также носителей для записи и хранения информации [8].

В [9] взаимодействием 1-гидразино-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолина с 9,10-фенантренхином получен (9*E*)-фенантрен-9,10-дион[(1*Z*)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2*H*)-илиден]гидразон (*L'*), который кристаллизуется в виде моногидрата $L' \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Согласно данным РСА [9], “подвижный” атом Н в *L'* локализован у атома N изохинолинового фрагмента, а сама молекула в кристаллическом состоянии находится в форме *цис*-, *транс*-изомера относительно экзоциклических связей C–N при изохинолиновом и

фенантренхиновом фрагментах соответственно.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению строения гетероциклического азопроизводного — 10-(2-бензотиазолилазо)-9-фенантрола (*L*), в котором в отличие от *L'* вместо дигидроизохинолина к 9,10-фенантренхинону присоединен через азогруппу другой гетероциклический фрагмент — бензотиазолил. Изучены особенности строения сольвата $L \cdot \text{CHCl}_3$ (I) в кристаллическом состоянии методом РСА, а также соединения *L* в растворах совокупностью спектральных методов (ИК, ЭСП, ЯМР ^1H) и квантово-химических расчетов. Молекула *L*, как и аналогичные соединения данного класса [1, 10], в кристаллическом состоянии и в растворах в зависимости от полярности растворителей теоретически может существовать в форме азо- и/или гидразонного таутомеров, различающихся положением “подвижного” атома водорода и сопряженных двойных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез *L* осуществили по модифицированной методике [8]. К раствору 0.63 г (3.0 ммоль) 9,10-фенантренхинона в 40 мл ДМФА прилили 10 мл серной кислоты (96%). Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и порциями при постоянном перемешивании добавили 0.50 г (3.0 ммоль) 2-гидразинобензотиазола. Через 3 ч реакционную массу вылили в водный раствор

ацетата натрия до создания слабокислой среды конечной смеси. Осадок красного цвета отфильтровали на стеклянный фильтр, промыли водой, высушили и перекристаллизовали из хлороформа. Получили 0.90 г соединения *L* (выход 84%) в виде кристаллов темно-красного цвета, $R_f = 0.81$, $T_{пл} = 208–209^\circ\text{C}$. Протекание реакции и чистоту полученного соединения контролировали методом тонкослойной хроматографии (Silufol-366 UV). В качестве подвижной фазы использовали систему бензол-ацетон (10:1).

Найдено, %: С 70.79; Н 3.96; N 11.55; S 9.05.

Для $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ вычислено, %: С 70.97; Н 3.66; N 11.82; S 9.02.

Монокристаллы **I** для РСА отобраны из маточного раствора при перекристаллизации *L* в хлороформе.

Масс-спектры получили на жидкостном хромато-масс-спектрометре PESCIEX API-165 с энергией ионизирующего излучения 150 эВ, элюент – тетрагидрофуран. Соединение *L* является индивидуальным и содержит молекулярный ион $M^+ = 355$, соответствующий брутто-формуле $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **I** приведены в табл. 1. Соединение **I** кристаллизуется в виде призм темно-вишневого цвета.

Структура решена прямым методом [11] и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов [11]. Атом водорода у атома азота N2 найден при анализе разностного синтеза Фурье. Позиции остальных атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически (C–H 0.96 Å) и включены в уточнение с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами U_{H} , на 0.1–0.3 Å² большими параметрами U_{C} соответствующих атомов углерода. Молекула хлороформа в соединении **I** разупорядочена. При анализе остаточных синтезов Фурье найдены дополнительные пики, отвечающие статистическому положению каждого из трех независимых атомов хлора в четырех позициях. Кратности позиций атомов хлора уточнены и зафиксированы. В заключительном варианте параметры атомов хлора уточнены в изотропном приближении.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 822473).

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Infracum FT-801 в кристаллическом состоянии (таблетки KBr) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Точность определения частот, зависящая от полуширины полос, составляет ±0.1 см⁻¹.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS} \cdot \text{CHCl}_3$ (**I**)

Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/c$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	9.994(1), 20.091(2), 10.736(1)
β , град	97.42(2)
<i>V</i> , Å ³	2137.7(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.475
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	5.46
Размер образца, мм	0.20 × 0.45 × 0.40
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
θ_{max} , град	28
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-13 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 25$, $0 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂)	6495/6190, 0.054/1682
Метод уточнения	МНК по F^2
Число параметров	361
Весовая схема	$I/[\sigma^2(F^2) + (0.0682P)^2 + 0.34P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:	
R_1/wR_2 по <i>N</i> ₁ , R_1/wR_2 по <i>N</i> ₂	0.249/0.146, 0.035/0.092
<i>S</i>	0.934
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.251/–0.213
Программы	SHELXS97 [11], SHELXL97 [11]

Спектры в растворе CHCl_3 (кюветы NaCl, толщина 1.03 мм) регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75. ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3300 (сл., ш.), 1620 (ср.), 1591 (с.), 1525 (с.), 1491 (с.), 1443, 1346, 1276, 1191, 1061, 1025, 956, 877, 759, 724, 697.

Спектры ЯМР ¹H получили на спектрометре Bruker DPX-300 с рабочей частотой 300 МГц в растворах DMSO-*d*₆ и CDCl₃, внутренний стандарт – тетраметилсилан. В спектре соединения *L* в DMSO-*d*₆ присутствуют сигналы (м.д.): 7.32–8.48 (12H, ароматические протоны), 15.42 (синглет, 1H, группа N–H). В CDCl₃ сигналы несколько сдвинуты (м.д.): 7.28–8.42 (12H, ароматические протоны), 15.57 (синглет, 1H, группа N–H).

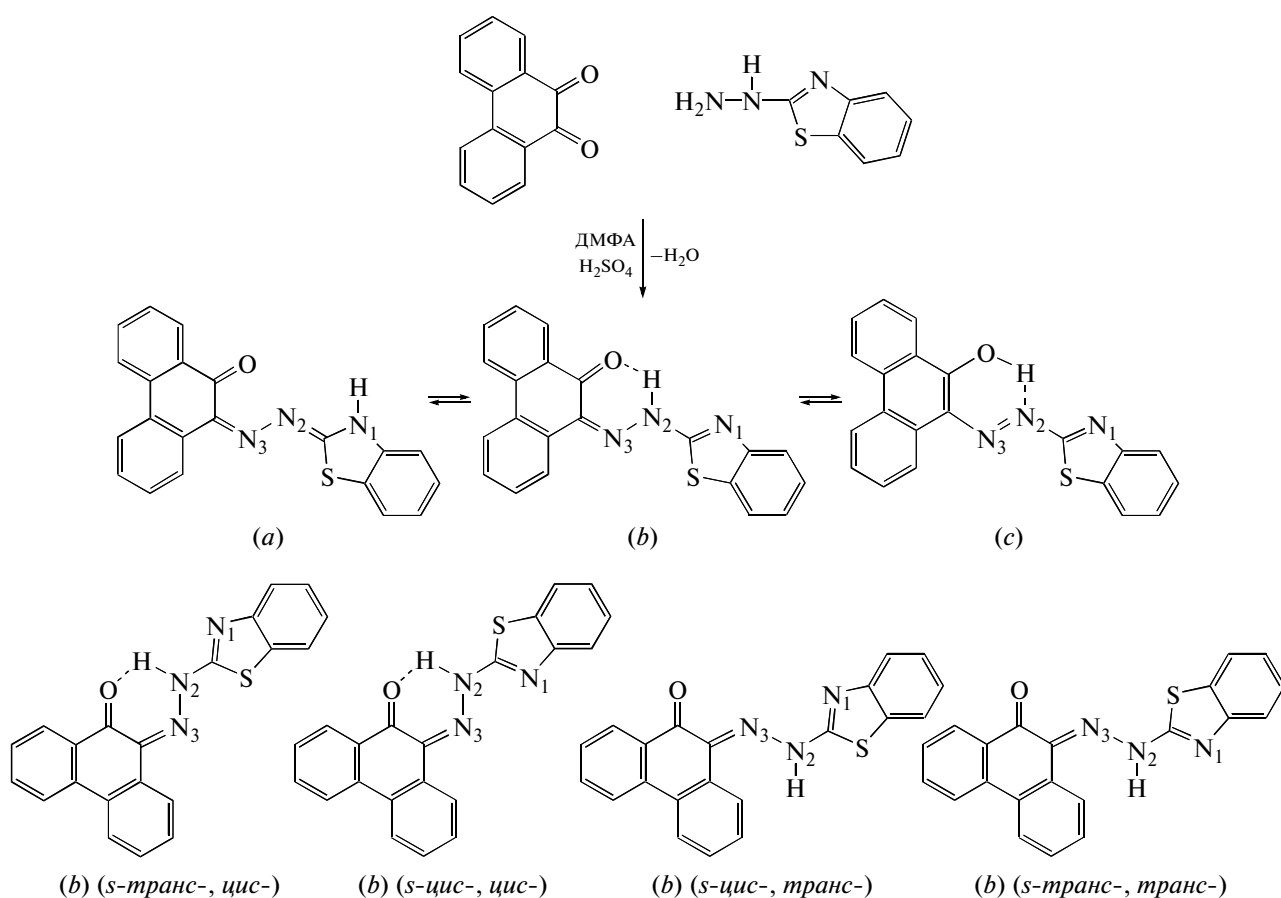
Электронные спектры получили на спектрофотометре Specord M-40 в растворах при концентрациях 3.17×10^{-5} моль/л в кварцевых кюветах толщиной 1.0 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и химические свойства фенантрена таковы, что получить с хорошим выходом индивидуальные amino- или гидроксопроизводные на его основе затруднительно. Как следствие, для получения азофенантронов нельзя воспользоваться традиционным путем — диазотированием и азосочетанием. Наиболее приемлемый вариант — конденсация 9,10-фенантренина и его производных с различными гидразинсодержащими соединениями. Синтез *L* провели конденсацией 9,10-фенантренина с 2-гидразинобензотиазолом в растворе ДМФА в присутствии концентрированной серной кислоты.

Известно, что для ГАС характерна азогидразонная таутомерия. При этом относительная стабильность таутомеров определяется электроноакцепторными свойствами гетероциклического фрагмента, размером ароматических циклов, положением гидроксогруппы в заместителе, а также возможностью стабилизации той или иной формы за счет внутримолекулярных водородных связей (ВВС) [10, 12, 13].

Теоретически молекула *L* может существовать в виде трех таутомеров (*a*, *b* и *c*) в зависимости от положения “подвижного” атома водорода. Для каждого из таутомеров характерны еще четыре формы за счет *цис*-, *транс*-изомерии относительно экзоциклических связей N2–C1 и N3–C8:



Для оценки относительной стабильности каждой из возможных форм молекулы *L* выполнили квантово-химические расчеты их моделей методом Паризера–Парра–Поппа (ППП) [14]. Сравнительный анализ энергий атомизации ΔH и π -связевой энергии E_π (табл. 2) показал, что все двенадцать форм имеют близкие значения энергий. Тем не менее для каждого из трех таутомеров наиболее стабильными являются изомеры (*a*) (*цис*-, *транс*-), (*b*) (*s*-*транс*-, *цис*-) и (*c*) (*s*-*транс*-, *s*-*цис*-). Хотя форма (*a*) (*цис*-, *транс*-) и оказалась

наиболее стабильной, однако отдать предпочтение необходимо изомерам (*b*) (*s*-*транс*-, *цис*-) и (*c*) (*s*-*транс*-, *s*-*цис*-), так как рассчитанные значения длинноволновой полосы поглощения для этих изомеров наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными ЭСП ($\lambda_{\max} = 476$ нм). Кроме того, для изомеров (*b*) (*s*-*транс*-, *цис*-) и (*c*) (*s*-*транс*-, *s*-*цис*-) необходимо учитывать возможность образования внутримолекулярных водородных связей с участием атомов O и N2, образование которых не учитывает метод ППП, а

Таблица 2. Результаты расчета энергии атомизации (ΔH), π -связевой энергии (E_π), коэффициентов сольватации (M), λ длинноволновых переходов и их силы осциллятора (f) моделей таутомеров *a-c* соединения *L* методом ППП

Таутомеры	ΔH , эВ	E_π , эВ	M , эВ	λ , нм (f)
<i>a</i> (<i>транс</i> -, <i>цис</i> -)	194.919	36.990	2.904	456 (1.268)
<i>a</i> (<i>цис</i> -, <i>цис</i> -)	194.716	36.806	2.786	445 (1.289)
<i>a</i> (<i>цис</i> -, <i>транс</i> -)	194.980	37.051	2.955	452 (1.300)
<i>a</i> (<i>транс</i> -, <i>транс</i> -)	194.723	36.812	2.807	436 (1.269)
<i>b</i> (<i>s-транс</i> -, <i>цис</i> -)	194.920	36.971	2.961	492 (1.077)
<i>b</i> (<i>s-цис</i> -, <i>цис</i> -)	194.758	36.835	2.955	470 (1.087)
<i>b</i> (<i>s-цис</i> -, <i>транс</i> -)	194.709	36.786	2.771	467 (1.063)
<i>b</i> (<i>s-транс</i> -, <i>транс</i> -)	194.629	36.717	2.802	458 (1.069)
<i>c</i> (<i>s-транс</i> -, <i>s-цис</i> -)	194.159	35.968	1.438	478 (1.165)
<i>c</i> (<i>s-цис</i> -, <i>s-цис</i> -)	193.945	35.788	1.383	459 (1.127)
<i>c</i> (<i>s-цис</i> -, <i>s-транс</i> -)	194.038	35.856	1.306	468 (1.318)
<i>c</i> (<i>s-транс</i> -, <i>s-транс</i> -)	193.814	35.661	1.259	458 (1.275)

энергия ВВС может оказать решающее влияние на стабильность изомера.

Но делать однозначный выбор формы существования *L* на основании только результатов расчетов нельзя, поскольку в кристаллическом состоянии под действием межмолекулярных взаимодействий и в растворах в зависимости от свойств растворителей эти формы могут быть разными.

Методом РСА установлено, что молекула *L* кристаллизуется в виде сольвата с молекулой хлороформа *L*·CHCl₃ (**I**). Как и предполагалось, молекула *L* реализуется в кристалле **I** в виде одной из наиболее выгодных по данным теоретического расчета методом ППП (табл. 2) таутомерной форме (*b*) (*s-транс*-, *цис*-) (рис. 1), в которой протон локализован у атома N2 азогруппы. Атомы N1 и N3 находятся относительно связи N2–C1 в *s-транс*-, а O1 и N2 относительно связи N3–C8 в *цис*-позициях. Такая таутомерия молекулы *L* в **I** отличается

от таутомерии молекулы *L'* в соединении **II** [9], принадлежащему типу соединений **I**, у которых два циклических фрагмента, имеющих донорные центры и один “подвижный” атом водорода, соединены через азогруппу. У молекулы *L'* в **II** другая таутомерная форма – (*a*) (*цис*-, *транс*-) с атомом водорода у атома N1 фрагмента *A* и с расположением атомов N1 и N3 в *цис*-, а O1 и N2 в *транс*-позициях относительно аналогичных экзоциклических связей N–C:

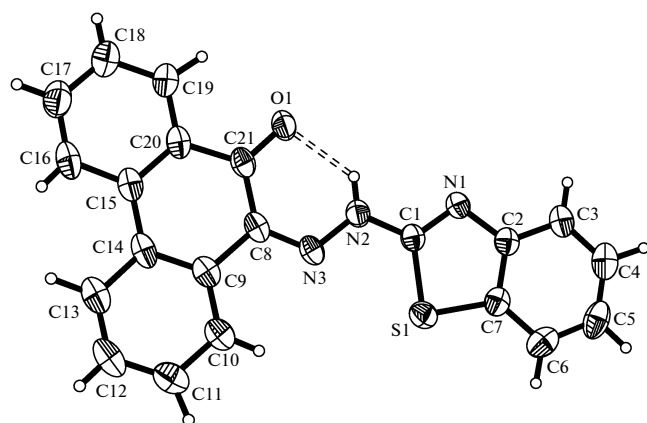
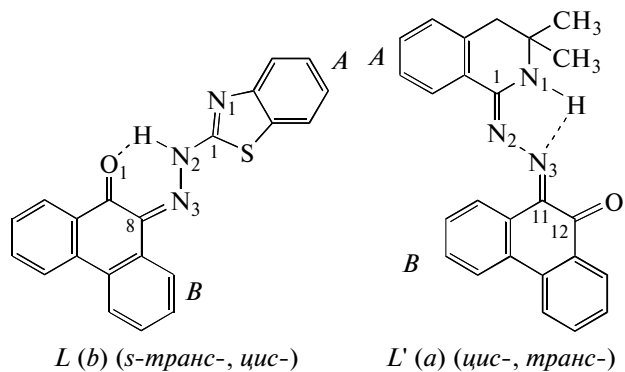
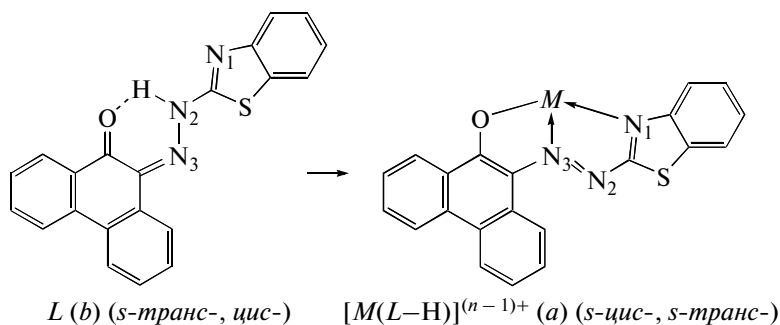


Рис. 1. Строение молекулы *L* в соединении **I**.

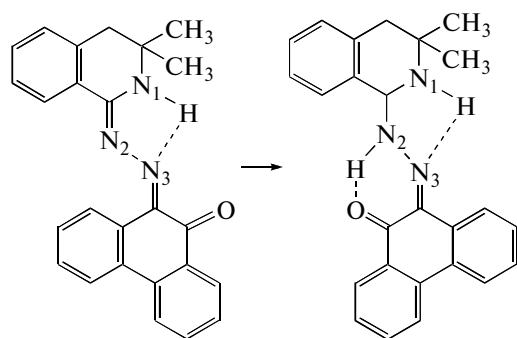
Соответственно молекулы *L* и *L'* с неодинаковой таутомерией стабилизированы разными ВВС. В соединении **II** в молекуле *L'* ВВС образована с участием двух атомов азота N1–H···N3 с замыканием пятичленного Н-цикла. В молекуле *L* соединения **I** ВВС N2–H···O1 соединяет атомы кислорода и азота азогруппы (N2–H 0.85(3), O1···HN2 1.91(2), N2···O1 2.549(3) Å, угол N(2)H(N2)O(1) 131(1)°). При этом замыкается плоский ($\Delta_{cp} = 0.006$ Å) шестичленный Н-цикл состава OC₂N₂H (рис. 1).

Ранее установлено, что молекула *L'*, имея форму (*a*) (*цис*-, *транс*-), в комплексе [NiL'₂]·CHCl₃ (**III**) [15] координирует атом никеля в анионной

форме по вершинам несколько искаженного октаэдра. При этом молекула L' выполняет структурную функцию тридентатно-хелатного (O1N3N1) лиганда, что сопровождается замыканием двух сопряженных по связи Ni–N3 пятичленных металлоциклов. Для молекулы L с другой таутомерной формой (b) (*s-транс*-, *цис*-) такое присоединение к металлу не представляется



Это вполне возможно, поскольку известно, что в процессе реакций комплексообразования таутомерная форма у молекул лиганда меняется довольно часто. Так, при образовании катион-анионного комплекса $(L'H)[CuBr_2]$ (IV) [9] у молекулы L' меняется форма от (a) (*цис*-, *транс*-) в свободном состоянии до (a) (*s-цис*-, *цис*-) в катионе $(L'H)^+$. При этом протоны, локализованные у атомов N1 изохинолинового фрагмента и N2 азогруппы, образуют две ВВС:



$L' (a) (цис\text{-}, транс\text{-}) (L'H)^+ (a) (s\text{-}цис\text{-}, \text{цис}\text{-})$

Длины связей C–C в бензотиазолильном (A) и фенантрениновом (B) фрагментах в молекуле L обычные. Подобно L' (II) в молекуле L (I) в цепочке связей C1–N2–N3–C8 между фрагментами A и B наблюдается некоторая делокализация π -электронной плотности. Связи N2–C1 1.362(3) и N2–N3 1.337(3) Å существенно короче одинарных и по своему значению близки к полуторным [16], а связь N3–C8 1.317(3) Å, наоборот, длиннее двойной (табл. 3). Во фрагменте A связь N1–C1 1.296(3) Å типично двойная, а N1–C2 1.398(3) Å из-за сопряжения с бензольным циклом немного короче одинарной. Обе связи S1–C1 1.736(3) и S1–C7 1.752(3) Å одинарные. Длина связи C21–O1 1.237(3) Å характерна для карбонильной груп-

возможным. Однако можно предположить, что для осуществления такого способа присоединения в процессе реакции комплексообразования в лиганде L произойдет изменение от формы (*s-транс*-, *цис*-) в (*s-цис*-, *s-транс*-) и присоединение молекулы L к металлу будет таким, как в комплексе III:

пы, в которой атом кислорода участвует в образовании водородной связи.

Все циклические фрагменты молекулы L практически лежат в одной плоскости. Так, от средней плоскости фрагмента A ($\Delta_{cp} = 0.015$ Å) в наибольшей степени отклоняются атомы O1 (на -0.048 Å) и N3 (на -0.073 Å), а от плоскости B ($\Delta_{cp} = 0.010$ Å) атомы S1 (на 0.226 Å) и N1 (на 0.172 Å). Торсионные углы между связями близки к 0° или 180° ($\pm 3^\circ$). Двугранный угол A/B равен 1.8° .

Таблица 3. Основные длины связей d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре I

Связь	d	Угол	ω
S1–C1	1.736(3)	C1S1C7	87.71(14)
S1–C7	1.752(3)	C1N1C2	109.3(2)
O1–C21	1.237(3)	N3N2C1	118.7(3)
N1–C1	1.296(3)	N3N2HN2	122.4(18)
N1–C2	1.398(3)	C1N2HN2	118.8(18)
N2–N3	1.337(3)	C8N3N2	119.1(2)
N2–C1	1.362(3)	N1C1N2	122.0(2)
N2–HN2	0.85(3)	N1C1S1	117.9(2)
N3–C8	1.317(3)	N2C1S1	120.2(2)
		C7C2N1	115.2(2)
		C3C2N1	124.5(3)
		C2C7S1	109.9(2)
		C6C7S1	129.3(3)
		N3C8C21	124.3(2)
		N3C8C9	115.7(3)
		O1C21C8	121.0(2)
		O1C21C20	120.5(3)

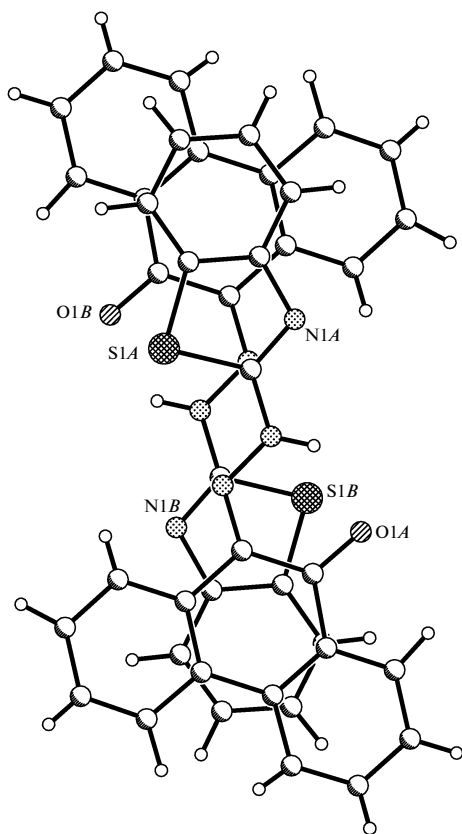


Рис. 2. Строение димерной структурной единицы кристалла I.

У молекулы *L* в кристаллах существуют благоприятные условия для возникновения межмолекулярных π, π -взаимодействий типа P-D (*parallel-displaced*) [17]. Действительно, между двумя соседними молекулами *L*, размноженными центрами инверсии (ц.и.) (0, 0.5, 0.5), имеются π, π -стекинг-взаимодействия, приводящие к образованию димера (рис. 2), возникающие между плоскопараллельными циклами (бензольным C2–C7 и фенантреновым C8–C21 фрагментов *A* и *B*). При заметном перекрытии расстояния между контактирующими плоскостями циклов (3.42–3.45 Å) оптимальны для такого рода взаимодействий. В результате эти димеры становятся основной структурной единицей кристалла соединения I.

На рис. 3 показана упаковка димеров в кристалле в проекции на координатную плоскость *uz* (без молекул хлороформа). Протяженность димера (~10 Å) определяет величину параметра кристаллической решетки соединения I вдоль оси *z*. Поэтому молекула димера, расположенная между двумя ц.и. (0.5, 0.5, 0) и (0.5, 0.5, 1), размножается ими в объемные колонки, вытянутые вдоль оси *z*, которые формируются благодаря дополнительному π, π -стекинг-взаимодействию между плоскопараллельными фенантренхиноновыми фрагментами соседних димеров с расстоянием между контактирующими плоскостями 3.36 Å. Колонки состоят из двух чередующихся и сильно различающихся по своему объему частей – крупной (~10 Å³)

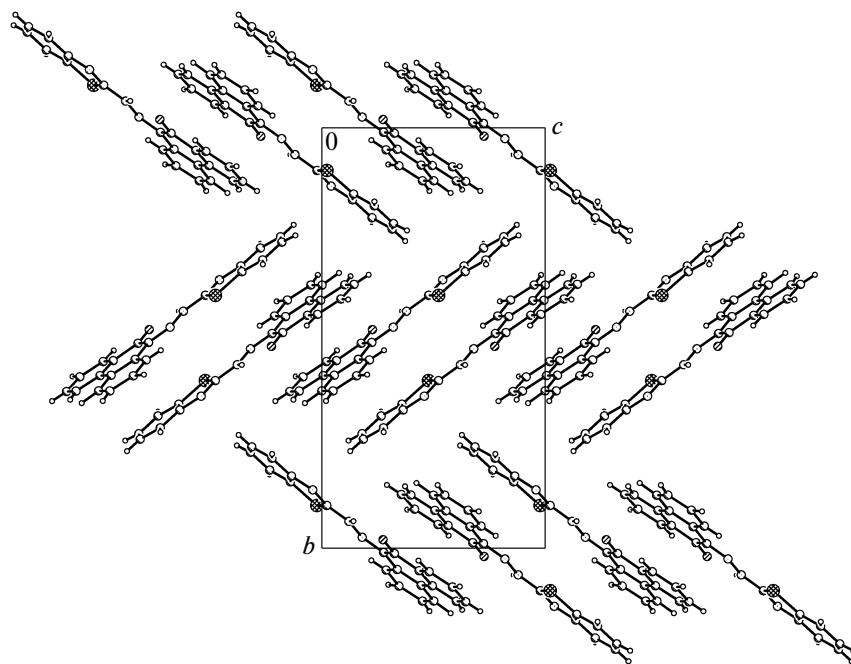


Рис. 3. Упаковка структурных единиц – димеров в кристалле I в проекции на плоскость *uz* (без сольватных молекул хлороформа).

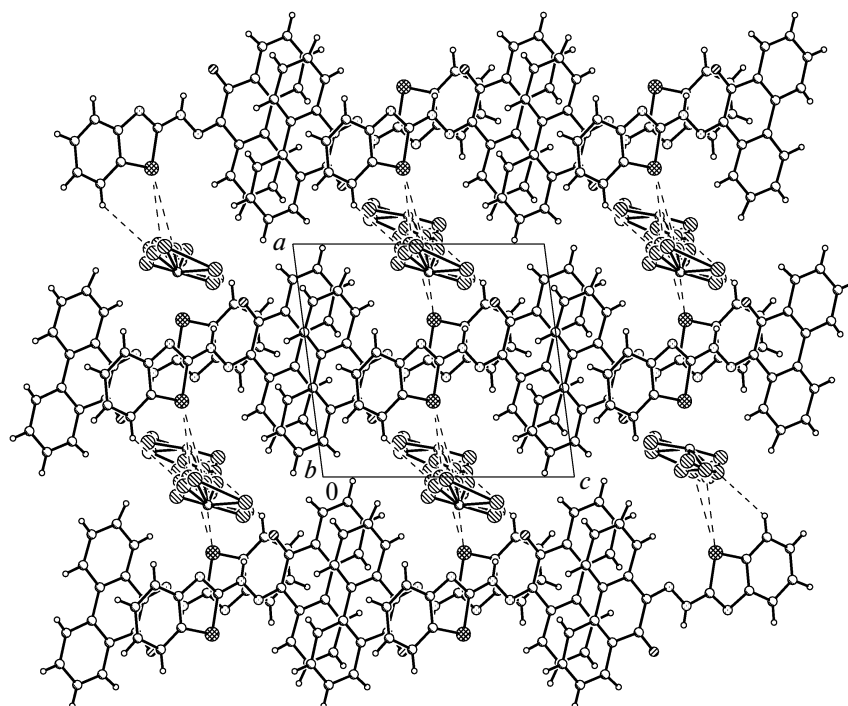


Рис. 4. Упаковка структурных единиц в кристалле соединения I (проекция на плоскость xz).

стопки из четырех сопряженных плоскопараллельных циклических фрагментов $ABB'A'$ и заметно менее объемной ($\sim 4 \text{ \AA}^3$) части из азогрупп, соединенных с тиазолильными циклами в димере. Вследствие такой неравноценности размеров частей в колонках имеются выступы и впадины. Соответственно между выступами трансляционно размноженных соседних колонок в кристалле образуются крупные пустоты, создающие овальные тоннели, вытянутые вдоль оси y (рис. 4), в которых размещаются статистически разупорядоченные сольватные молекулы хлороформа. При этом между колонками и молекулами хлороформа в кристалле имеются только ван-дер-ваальсовы контакты (наиболее короткие: $S1 \cdots Cl2$ 3.584, $N1 \cdots Cl2$ 3.811 и $C3 \cdots Cl1$ 3.803 \AA).

Специфика расположения молекул хлороформа в пустотах кристаллической решетки приводит к неустойчивости кристаллов соединения I. Молекулы $CHCl_3$ могут беспрепятственно покидать объемные тоннельные пустоты, что приводит к разрушению кристалла. Поэтому кристаллы соединения I устойчивы лишь в маточном растворе и их разложение начинается через несколько секунд после извлечения из раствора. Кристаллы визуально сохраняют форму (при этом немного меняется их цвет), но не отражают рентгеновские лучи. Экспериментальные данные для I удалось получить после ряда попыток быстрого покрытия эпоксидной смолой кристалла, извлеченного из раствора.

В ИК-спектре L в поликристаллическом состоянии в области 3300 см^{-1} присутствует слабая широкая полоса валентных колебаний группы NH, средней интенсивности полоса $\nu(C=O)$ при 1620 см^{-1} , а также интенсивные полосы с максимумами поглощения 1591 и 1525 см^{-1} . Последние следует отнести к колебаниям связей $C=N$ и $C=C$, что согласуется с аналогичными данными для 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) [18] и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН) [19]. Полоса $\nu(C=O)$ 1620 см^{-1} сохраняет свое положение и в растворе L в $CHCl_3$. Для производных 9,10-фенантренина полосы валентных колебаний карбонильных групп наблюдаются в области $1660\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$ [20]. Значительный низкочастотный сдвиг полосы $\nu(C=O)$ объясняется образованием прочной ВВС $N-H \cdots O=C$, которая сохраняется и в сольвате с $CHCl_3$, что подтверждается данными РСА соединения I.

В спектрах ЯМР 1H соединения L в растворах $CDCl_3$ и $DMSO-d_6$ в областях 15.57 и 15.42 м.д. присутствует синглетный сигнал протонов группы NH. Аналогичное положение сигналов наблюдается в спектрах ПАН ($\delta(NH) = 15.70$ м.д.) [21] и ТАН ($\delta(NH) = 14.80$ м.д.) [19]. Столь значительное смещение сигналов в сильное поле характерно для хиногидразонных таутомеров ГАС, стабилизированных прочной ВВС [10]. Наблюдаемые величины химических сдвигов для L в растворителях $CDCl_3$ и $DMSO-d_6$, сильно разли-

Таблица 4. Максимумы длинноволновой полосы поглощения (λ_{\max}) и молярные коэффициенты поглощения (ϵ) ЭСП-соединения *L* в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью (ϵ)

Растворитель	ϵ при 20°C	λ_{\max} , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$
Гексан	1.88	476	2.62
Хлороформ	4.89	479	2.39
Уксусный ангидрид	20.50	474	2.23
Этанол	25.00	476	2.16
ГМФА	30.03	474	2.40
Ацетонитрил	36.20	474	2.43
ДМФА	37.59	479	1.96
ДМСО	48.23	483	2.31
Этанол : вода (3 : 2)		478	2.01
ДМФА : вода (3 : 2)		478	1.95

чающихся диэлектрической проницаемостью, свидетельствуют о сохранении ВВС и таутомерной формы (*b*) (*s-транс*-, *цис*-).

ЭСП-соединения *L* в гексане и этаноле характеризуются длинноволновой полосой поглощения 476 нм с высоким молярным коэффициентом поглощения (табл. 4), что согласуется с данными [4, 5] ($\lambda_{\max} = 480$ нм) и расчетными значениями для таутомеров *b* и *c* (табл. 2). Положение данной полосы практически сохраняется (отклонение составляет ± 3 нм) и в других протолитических и апротонных растворителях с достаточно широким диапазоном диэлектрической проницаемости, включая смеси этанола и ДМФА с водой в соотношении 3:2.

Таким образом, на основании данных РСА и спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , ЭСП можно утверждать, что соединение *L* в кристаллическом состоянии и растворах находится в форме хиногидразонного таутомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 229 с.
- Okawa S. // Proc. of the Institute of Natural Sci., Nihon Univ. 2005. V. 40. P. 217.
- Yoshida T., Okawa S. // Jpn. Analyst. 1993. V. 42. № 5. P. 311.
- Kominami B., Okawa S., Suzuki Y. // Jpn. Analyst. 1987. V. 36. № 10. P. 618.
- Okawa S., Kominami B., Kawase A. // Jpn. Analyst. 1982. V. 31(7). P. 373.
- Wunderlich H., Wolfrum G. Colorants azoiques et procede pour leur obtention. Patent FR 1.442.867, C09b/D06p, 1966.
- Foster C.E., James R.A. Magenta dyes and their use in ink jet printing. Patent WO 2006/125951 A2, C09B 27/00, C09B 45/34, C09D 11/00, 30 November 2006.
- Tosaki Y.I., Hosaka T.Y., Kunieda T.M. et al. Metal-containing azo compound and optical recording media. Patent US 6,551,682 B1, B32B 3/02, 22 April 2003.
- Давыдов В.В., Сокол В.И., Рычагина Н. В. и др. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 958.
- Федоров Л.А. Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов / Под ред. Ермакова А.Н. М.: Наука, 1987. 295 с.
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
- Шаров К.С., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. 2004. Т. 45. № 1. С. 19.
- Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972. 464 с.
- Давыдов В.В., Сокол В.И., Рычагина Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 728.
- Allen F.H., Kennard O., Watson D. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987. P. S1.
- Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. № 22. P. 3885.
- Rao I.M., Satyanarayana D., Agarwala U. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52. № 2. P. 588.
- AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds, SDBS № 6469.
- Бельский В.К., Линко Р.В., Варламов А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1548.
- Mochizuki K., Fujimoto M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. № 9. P. 2531.