

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
3-МЕТОКСИ-5-БРОМСАЛИЦИЛИДЕН-2-ФУРФУРИЛИМИНА ( $HL^5$ )  
И 3-НИТРОСАЛИЦИЛИДЕН-2-ФУРФУРИЛИМИНА ( $HL^6$ )© 2019 г. В. С. Сергиенко<sup>1,2,\*</sup>, В. Л. Абраменко<sup>3</sup>, Ю. Е. Горбунова<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия<sup>3</sup> Луганский национальный университет, Луганск, Украина

\* E-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.02.2017 г.

После доработки 08.05.2018 г.

Принята к публикации 08.05.2018 г.

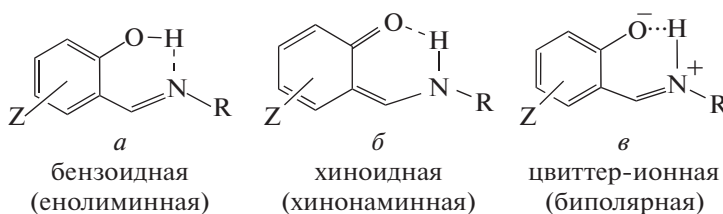
Проведен синтез и рентгеноструктурный анализ 3-метокси-5-бромсалицилиден-2-фурфурилами́на ( $HL^5$ ) и 3-нитросалицилиден-2-фурфурилами́на ( $HL^6$ ). Обе структуры стабилизированы прочными внутримолекулярными водородными связями N1–H1...O2. Обе молекулы реализуются в цвиттер-ионной форме. В молекуле  $HL^6$  имеет место вклад таутомерной хиноидной формы.

DOI: 10.1134/S0023476119010247

## ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) строения салицилидениминов (*o*-оксиазометинов)

( $HL^n$ ) показал, что при кристаллизации их из растворов возможна фиксация определенных таутомерных форм – бензоидной (*a*), хиноидной (*b*) или цвиттер-ионной (*в*) [1]:



В ряде работ установлено, что в кристаллическом состоянии *o*-оксиазометины могут сосуществовать как в хиноидной, так и енольной форме, т.е. кристаллы представляют собой суперпозицию двух таутомерных форм. Так, по данным РСА в кристалле N-(2-гидрокси-5-хлорфенил)салицилиденимина хинонаминная форма *b* составляет 68%, а енолиминная *a* – 32% [2]. Авторы [3], исследуя термохромизм 5-хлорсалицилиден-(4-гидроксифенил)ими́на при температурах от 375 до 90 К, пришли к выводу, что азометин кристаллизуется в виде находящийся в равновесии неразрешенных OH- и цвиттер-ионной NH-форм, причем содержание последней увеличивается при снижении температуры. Недавно была получена серия *o*-оксиазометинов, производных

замещенных салициловых альдегидов и 2-фурфурилами́на  $HL^n$  ( $R = -CH_2-C_4H_4O$ ;  $Z = H$  ( $n = 1$ ), 3-OMe ( $n = 2$ ), 5-Br ( $n = 3$ ), 4-OH ( $n = 4$ ) [5], строение которых установлено методами ИК-спектроскопии. Кристаллическая структура  $HL^n$  ( $n = 2$  и 4) определена методом РСА [4, 5]. Молекула  $HL^2$  по данным РСА кристаллизуется в бензоидной форме *a*,  $HL^4$  – в цвиттер-ионной *в*.

В продолжение исследований строения *o*-оксиазометинов и комплексов на их основе синтезированы малоизученные *Z*-салицилиден-2-фурфуриламины:  $Z = 3\text{-OMe}$ , 5-Br ( $HL^5$ ) и  $Z = 3\text{-NO}_2$  ( $HL^6$ ), кристаллическая структура которых определена методом РСА.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур  $HL^5$ ,  $C_{13}H_{12}BrNO_3$  и  $HL^6$ ,  $C_{12}H_{10}N_2O_4$

Структура	$HL^5$	$HL^6$
<i>M</i>	310.15	246.22
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1, 2$	Ромбическая, $Pbcn, 8$
<i>a, b, c, Å</i>	4.8841(10), 12.1156(10), 10.9194(10)	16562(3), 7.391(2), 18.177(4)
$\beta$ , град	96.214(10)	90
<i>V, Å<sup>3</sup></i>	642.35(15)	2225.0(8)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	1.604	1.470
Излучение; $\lambda$ , Å	CuK $\alpha$ ; 1.54178	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	4.378	0.952
<i>T</i> , К	293(2)	
Размер образца, мм	0.30 × 0.15 × 0.05	0.23 × 0.18 × 0.13
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4	
Тип сканирования	$\omega$	
Учет поглощения; <i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	Полуэмпирический; 0.3534, 0.8108	Полуэмпирический; 0.8110, 0.8862
$\theta_{max}$ , град	49.98	49.99
Пределы <i>h, k, l</i>	$-3 \leq h \leq 4, -12 \leq k \leq 12, -10 \leq l \leq 10$	$-16 \leq h \leq 16, -7 \leq k \leq 1, -1 \leq l \leq 18$
Число отражений: измеренных/независимых ( <i>N<sub>1</sub></i> ), <i>R<sub>int</sub></i> / <i>c I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ( <i>N<sub>2</sub></i> )	2396/1300, 0.0325/1126	2842/1147, 0.0174/1002
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	
Число параметров	159	168
<i>R1, wR2</i> по <i>N<sub>1</sub></i>	0.0651, 0.1460	0.0852, 0.2407
<i>R1, wR2</i> по <i>N<sub>2</sub></i>	0.0530, 0.1388	0.0778, 0.2306
<i>S</i>	1.064	1.070
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , э/Å <sup>3</sup>	-0.392/0.575	-0.527/0.707
Программы	APEX2, SAINT и SADABS [6], SIR-92 [7], SHELXL-2014 [8]	

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

*Синтез HL<sup>5</sup>.* К раствору 2.31 г (0.01 моль) 3-метокси-5-бромсалицилового альдегида в 50 мл этанола добавляли 0.97 г (0.01 моль) 2-фурфуриламина. Смесь кипятили в течение 10 мин, после чего оставляли для кристаллизации в холодильнике на сутки. Выпавшие лимонные кристаллы фильтровали на фильтре Шотта, промывали холодным этанолом и сушили в токе сухого аргона. *T<sub>пл</sub>* = 84–85°C. Аналогично получили  $HL^6$  в виде коричневых кристаллов, *T<sub>пл</sub>* = 144–145°C.

ИК-спектр  $HL^5$ , см<sup>-1</sup>: 1632, 1575, 1340, 1330, 1275, 1255, 1147, 1095, 1077, 1030, 1007, 992, 980, 950, 915, 886, 865, 848, 817, 742, 730, 696, 600, 578, 465.

ИК-спектр  $HL^6$ , см<sup>-1</sup>: 1635, 1615, 1530, 1510, 1500, 1370, 1350, 1305, 1230, 1150, 1140, 1100, 1070, 1030, 1015, 990, 960, 928, 890, 868, 830, 803, 792, 755, 725, 645, 635, 600, 542, 480, 450.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре ИКС-29 в суспензии в вазелиновом масле.

*Рентгеноструктурный анализ.* Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для кристаллов  $HL^5$ ,  $HL^6$  приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Атом N1 в структуре  $HL^6$  найден из разностного синтеза Фурье и уточнен в изотропном приближении. Атом N1 в структуре  $HL^5$  задан в рассчитанной позиции при атоме N1 (а не при O2 или O3) исходя из величины *R*-фактора: 0.0530 (0.0537 или 0.0538 для вариантов с атомом N1 соответственно при O2 или O3). Высокое значение *R*-фактора структуры  $HL^6$  определяется плохим качеством кристалла. Кристалл  $HL^5$  – рацемический двойник, структура уточнена по программе “Twin”; соотношение двух компонент двойника – 0.56:0.44. Основные длины связей и валентные углы в структуре  $HL^5$ ,  $HL^6$  приведены в табл. 2. Полные

**Таблица 2.** Основные длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град) в структурах  $HL^5$  и  $HL^6$ 

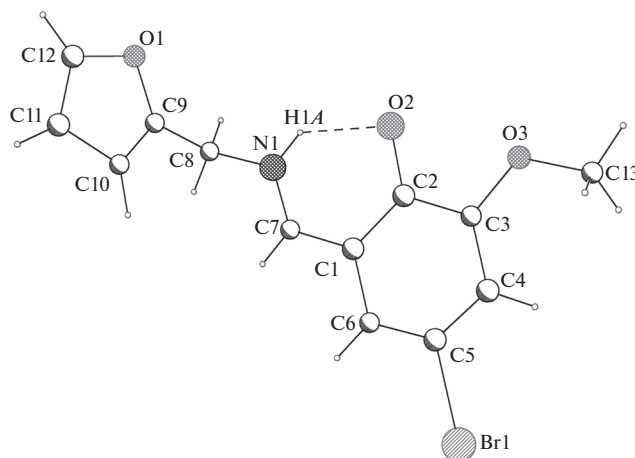
Связь	$D$		Угол	$\omega$	
	$HL^5$	$HL^6$		$HL^5$	$HL^6$
N1–C7	1.262(13)	1.291(7)	C7–N1–C8	121.8(10)	123.5(4)
N1–C8	1.476(13)	1.485(7)	O1–C9–C10	104.9(10)	109.5(5)
O1–C9	1.353(19)	1.340(8)	O1–C9–C8	131.9(12)	133.2(6)
O1–C12	1.374(19)	1.427(8)	O1–C12–C11	104.7(16)	107.1(6)
O2–C2	1.328(12)	1.264(6)	C9–C10–C11	112.5(16)	107.3(5)
C1–C2	1.407(14)	1.443(7)	C10–C11–C12	107(2)	110.3(6)
C1–C6	1.434(14)	1.395(7)	O2–C2–C1	123.1(9)	121.2(4)
C1–C7	1.416(15)	1.406(7)	O2–C2–C3	118.1(9)	125.0(5)
C2–C3	1.429(15)	1.440(7)	Br1–C5–C4	117.5(8)	
C3–C4	1.371(14)	1.388(7)	Br1–C5–C6	117.1(7)	
C4–C5	1.363(14)	1.364(8)	C3–O3–C13	116.7(8)	
C5–C6	1.343(13)	1.375(8)	O3–C3–C2	113.5(9)	
C8–C9	1.454(16)	1.472(8)	O3–C3–C4	126.3(9)	
C9–C10	1.218(16)	1.361(7)	O3–N2–O4		121.6(5)
C10–C11	1.37(3)	1.345(9)	O3–N2–C3		119.2(5)
C11–C12	1.27(3)	1.318(9)	O4–N2–C3		119.2(5)
Br1–C5	1.928(10)		N2–C3–C4		116.3(5)
O3–C3	1.362(12)		N2–C3–C2		121.1(5)
O3–C13	1.413(10)				
N2–O3		1.203(6)			
N2–O4		1.224(6)			
N2–C3		1.439(7)			

кристаллографические данные для  $HL^5$ ,  $HL^6$  депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1529807, 1529947, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение молекул  $HL^n$  показано на рис. 1 ( $n = 5$ ) и 2 ( $n = 6$ ). В обеих молекулах достаточно прочные внутримолекулярные водородные связи N1–N1...O2 (N–H 0.86 и 1.07(9) Å, H...O 1.91 и 1.87(9) Å, N...O 2.595(11) и 2.624(6) Å, N–H...O 135° и 124(6)° для  $HL^5$  и  $HL^6$  соответственно) замыкают шестичленные Н-циклы  $NHOC_3$ , такие же, как в ранее исследованных молекулах  $HL^2$  [4] и  $HL^4$  [5]. Учитывая наличие достаточно длинной связи N1–N1 1.07(9) Å, можно полагать, что молекула  $HL^6$  (так же, как и  $HL^4$ ) реализуется в цвиттер-ионной биполярной форме  $\nu$  с положительным зарядом, локализованным на атоме азота, и отрицательным – на атоме кислорода. С другой стороны, в этой молекуле обе связи N1–C7 1.291(7) и O2–C2 1.264(6) Å имеют повышенную

кратность (последняя связь существенно короче, чем аналогичная связь в структурах с  $n = 4$  и 5: 1.304(6), 1.328(12) Å соответственно), что может свидетельствовать о вкладе таутомерной хиноидной формы  $\beta$ . Также сложно однозначно судить о



**Рис. 1.** Строение молекулы  $HL^5$ .

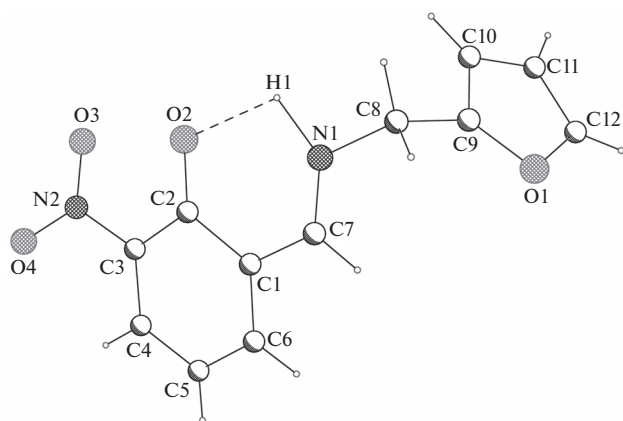


Рис. 2. Строение молекулы  $HL^6$ .

таутомерной форме молекулы кристалла-двойника  $HL^5$ , так как атом Н1, геометрически заданный при атоме N1 на расстоянии N1–Н1 0.86 Å, не поддается уточнению. В этой структуре связь N1–C7 1.262(13) Å – самая короткая из аналогичных связей в трех структурно исследованных молекулах  $HL^n$  (1.275(2), 1.303(7), 1.286(6) Å соответственно для  $n = 2, 4, 6$ ). Наиболее приемлемый вариант таутомерной формы для  $HL^5$  – цвиттер-ионная.

Отметим, что замена заместителей в монозамещенных *R*-салицилиден-2-фурфуриламилах

$HL^n$  ( $R = -CH_2C_4H_4O$ ;  $Z = 3-OMe$  ( $n = 2$ ); 4-OH ( $n = 4$ ); 3-OMe, 5-Br ( $n = 5$ ); 3-NO<sub>2</sub> ( $n = 6$ )) влияет на реализацию одной из трех таутомерных форм: бензоидной, *a* ( $HL^2$ ), хиноидной, *б*; цвиттер-ионной, *в* ( $HL^4$ ), либо смеси двух из трех форм *a*, *б*, *в*.

В структурах  $HL^n$  ( $n = 5, 6$ ) между молекулами существуют только ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Авторы выражают благодарность А.В. Чуракову за помощь в проведении эксперимента РСА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов н/Д: ЛаПО, 2000. 355 с.
2. Elerman Y., Kabak M., Kavlakoglu E. et al. // J. Mol. Struct. 1999. V. 510. № 1–3. P. 207.
3. Ogawa K., Fujiwara T., Harada J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A. 1999. V. 344. № 1. P. 169.
4. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 180.
5. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1043.
6. APEX2, SAINT, SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2008–2009.
7. Altomare A., Gascrano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. // J. Appl. Cryst. A. 1993. V. 26. P. 343.
8. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.