

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ САЛИЦИЛИДЕНИМИНОВ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
3,5-ДИХЛОРСАЛИЦИЛИДЕНАЛЛИЛИМИНА© 2020 г. В. С. Сергиенко^{1,2,*}, В. Л. Абраменко³, Ю. Е. Горбунова¹¹Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия³Луганский национальный университет, Луганск, Украина

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

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

После доработки 28.05.2018 г.

Принята к публикации 21.11.2018 г.

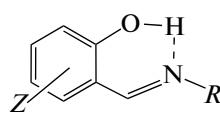
Проведены синтез и рентгеноструктурный анализ азометина, производного 3,5-дихлорсалицилового альдегида и аллиламина. В соединении реализуется енолиминная таутомерная форма (атом водорода локализован рядом с атомом кислорода). Структура стабилизирована внутримолекулярной водородной связью O(1)–H(1A)⋯N(1) (O–H 0.82 Å, H⋯N 1.91 Å, O⋯N 2.580 Å, угол O–H–N 138°).

DOI: 10.31857/S0023476120010233

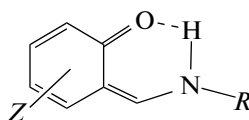
ВВЕДЕНИЕ

Результаты многочисленных исследований показали, что в растворах органических растворителей салицилиденимины (*o*-оксиазометины) существуют в виде равновесной смеси различных

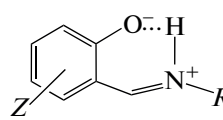
таутомеров (а–в), соотношение между которыми зависит от природы растворителей и азометинов [1–3]. При их кристаллизации из растворов возможна фиксация следующих таутомерных форм:



(а)
бензойдная
(енолиминная)



(б)
хиноидная
(хинонаминная)



(в)
иттер-ионная
(биполярная)

В некоторых случаях салицилиденимины кристаллизуются в виде смеси равновесных таутомерных ОН- и NH-форм, содержание каждой из которых колеблется при изменении температуры [4, 5].

В настоящем сообщении представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного анализа (РСА) азометина, производного 3,5-дихлорсалицилового альдегида и аллиламина (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. К раствору 1.91 г (0.01 моль) 3,5-дихлорсалицилового альдегида в 20 мл этанола добавляли 0.57 г (0.01 моль) аллиламина. Смесь кипятили в течение 10 мин и оставляли для кристал-

лизации в холодильнике на сутки. Выпавшие кристаллы желтого цвета фильтровали с помощью фильтра Шотта, промывали холодным этанолом и сушили в токе сухого аргона, $T_{\text{пл}} = 54–55^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр I регистрировали на спектрометре ИКС-29 в суспензии вазелинового масла. ИК-спектр представлял собой набор полос: 1645, 1627, 1600, 1575, 1320, 1300, 1280, 1220, 1180, 1100, 1030, 990, 930, 880, 868, 852, 820, 740, 710, 640, 562, 460 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ

Экспериментальный материал для кристаллов I получен на автоматическом дифрактометре Enraf

Таблица 1. Кристаллографические данные, основные характеристики эксперимента и результаты уточнения параметров структуры **I**

Брутто-формула	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ NO
<i>M</i>	229.07
Цвет	Желтый
Размер кристалла, мм	0.13 × 0.11 × 0.03
Сингония, пр. гр.	Моноклинная, <i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4.2575(1), 12.177(1), 20.734(1)
β, град	93.24(1)
<i>V</i> , Å ³	1073.2(3)
<i>Z</i>	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.418
μ, мм ⁻¹	5.166
<i>F</i> (000)	468
<i>T</i> , К	293(2)
Излучение; λ, Å	CuK _α ; 1.54178
Тип сканирования	ω
θ, град	4.21–64.94
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–1 ≤ <i>h</i> ≤ 5, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Поправка на поглощение	Полуэмпирическая
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.5532, 0.8604
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)/ <i>c</i>	2920/1419/711, 0.2269
<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂), <i>R</i> _{int}	
Метод уточнения	по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	132
<i>S</i>	1.037
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0738/0.2016
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.1422/0.2590
Коэффициент экстинкции	0.009(2)
Δρ _{min} , Δρ _{max} , э/Å ³	–0.321, 0.321

Nonius CAD-4. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении тепловых смещений всех атомов, кроме атомов водорода (SHELXL-97) [6]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены с использованием модели “наездника”. Атом Н(1A) в структуре **I** найден из разностного синтеза Фурье и уточнен в изотропном приближении тепловых смещений. Параметры элементарной ячейки и основные характеристики эксперимента приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2. Полные кристаллографические характеристики депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1844695; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подавляющая часть рентгеноструктурных исследований обсуждаемого класса соединений относится к салицилиден-N-(арил- или гетарил-)иминам (*R*-производным ароматических или гетероциклических аминов). Салицилиденалкилиминам (*R*-алкилам) посвящено значительно меньше публикаций. В частности, авторы [7] методом РСА определили, что 2,3-дигидроксibenзилиденаллилимин кристаллизуется в енолиминной форме. Проведенный РСА *o*-оксиазометинов, производных замещенных салициловых альдегидов, и 2-фурфуриламина (*R* = CH₂C₄H₄O) показал, что в зависимости от природы и положения заместителя в альдегидном фрагменте в кристалле азометина реализуется либо енолиминная (*Z* = 3-OMe) (**II**) [8], либо биполярная цвиттер-ионная (*Z* = 4-OH) (**III**) таутомерная форма [9]. Хинонаминная форма с вкладом биполярной определена в структуре 3-нитро-5-бромсалицилиден-2-фурфурилимина (**IV**) [10].

В описанной в настоящей работе кристаллической структуре соединения **I**, как и в **II**, реализу-

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в структуре

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)–C(3)	1.722(7)	C(2)–C(3)	1.374(9)	C(4)–O(1)–H(1A)	105(5)	O(1)–C(4)–C(5)	120.7(7)
Cl(2)–C(1)	1.731(7)	O(1)–C(4)	1.339(7)	C(7)–N(1)–C(8)	118.1(7)	C(3)–C(4)–C(5)	118.9(6)
C(3)–C(4)	1.388(10)	C(4)–C(5)	1.425(9)	C(6)–C(1)–C(2)	120.9(7)	C(6)–C(5)–C(4)	117.5(7)
O(1)–H(1A)	0.82(7)	C(5)–C(6)	1.399(9)	C(6)–C(1)–Cl(2)	120.4(6)	C(6)–C(5)–C(7)	121.1(7)
N(1)–C(7)	1.277(8)	C(5)–C(7)	1.456(10)	C(2)–C(1)–Cl(2)	118.7(7)	C(4)–C(5)–C(7)	121.3(6)
N(1)–C(8)	1.460(11)	C(8)–C(9)	1.476(12)	C(1)–C(2)–C(3)	119.8(8)	C(1)–C(6)–C(5)	121.5(7)
C(1)–C(6)	1.360(10)	C(9)–C(10)	1.292(13)	C(2)–C(3)–C(4)	121.2(6)	N(1)–C(7)–C(5)	120.8(7)
C(1)–C(2)	1.362(10)			C(2)–C(3)–Cl(1)	119.3(6)	N(1)–C(8)–C(9)	110.4(9)
				C(4)–C(3)–Cl(1)	119.5(5)	C(10)–C(9)–C(8)	123.1(10)
				O(1)–C(4)–C(3)	120.3(6)		

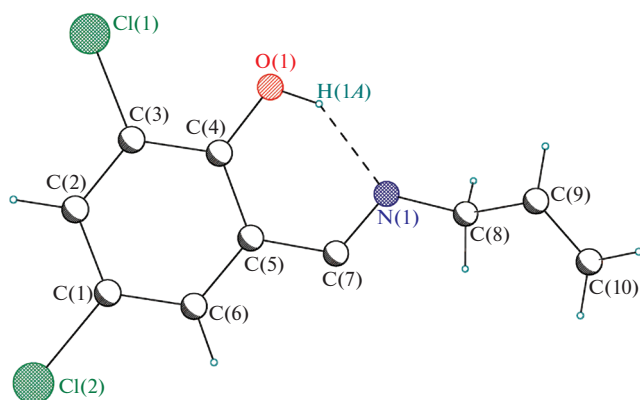


Рис. 1. Строение молекулы I.

ется енолиминная таутомерная форма (а) (атом водорода H(1A) локализован рядом с атомом кислорода O(1)). Длины связей в структуре I (O(1)–C(4) 1.339(7), N(1)–C(7) 1.277(8) Å) сопоставимы с аналогичными величинами в структуре II (O–C 1.352(2), N–C 1.275(2) Å). В структуре IV, в которой связи N–C 1.278(7) ± 0.014 Å, как и в I, II, имеют повышенную кратность, существенен вклад хинонаминной формы (атом H локализован рядом с атомом N). Тем не менее длинная связь N–H 1.07(9) Å в структуре IV свидетельствует о значительной доле цвиттер-ионной биполярной таутомерной формы. В структуре III обе кристаллографически неэквивалентные молекулы имеют цвиттер-ионную форму (O–H 0.91(8) ±

± 0.04 Å, N–C 1.301(7) ± 0.003 Å, O–C 1.349(7) ± 0.001 Å). Отметим, что связи O–C в структуре III существенно длиннее, чем в I, II, IV.

В структуре I, как и в II–IV, замыкается шестичленный H-цикл NC₃OH за счет прочной внутримолекулярной водородной связи O(1)–H(1A)⋯N(1) (O–H 0.82(7) Å, H⋯N 1.91(7) Å, O⋯N 2.580(9) Å, угол O–H–N 138(7)°).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брень В.А., Минкин В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1982. Т. 25. № 6. С. 665.
2. Minkin V.I., Olekhovich L.P., Zhdanov Yu.A. *Molecular Design of Tautomeric Compounds*. Dordrecht, Boston, Tokio: D. Reidel, 1988. 271 p.
3. Гарновский А.Д., Гарновский Д.А., Васильченко И.С. и др. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 434.
4. Ogawa K., Fujiwara T., Harada J. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A*. 1999. V. 344. № 1. P. 169.
5. Elerman Y., Kabak M., Kavlakoglu E. et al. // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 510. № 1–3. P. 207.
6. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. A*. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
7. Rudbari H.A., Khorshidifard M., Askari B. et al. // *Polyhedron*. 2015. V. 100. P. 180.
8. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е., Чураков А.В. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 2. С. 180.
9. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 8. С. 1043.
10. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 1. С. 68.