

ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ 3-НИТРО- И 5-НИТРОСАЛИЦИЛИДЕН-3-ПИКОЛИЛИМИНОВ

© 2022 г. В. Л. Абраменко^{a,*}, В. С. Сергиенко^b, А. В. Чураков^b, С. Г. Кривоколыско^a

^a Луганский государственный университет имени Владимира Даля, Луганск, 91034 Луганская народная республика

^b Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: abramenko@lds.net.ua

Поступило в редакцию 12 января 2022 г.

После доработки 22 февраля 2022 г.

Принято к печати 27 февраля 2022 г.

Проведен синтез, рентгеноструктурный и спектральный анализ (ИК, ¹H, ¹³C, ¹⁵N ЯМР) азометинов, производных 3-нитро- и 5-нитросалицилового альдегида и 3-пиколиламина. В кристаллах обе молекулы реализуются в кетоаминной (хиноидной) таутомерной форме. Структуры полученных азометинов стабилизированы прочными внутримолекулярными водородными связями N¹–H¹…O². В растворах CDCl₃ и ДМСО-*d*₆ полученные азометины существуют преимущественно в енолиминной (бензоидной) таутомерной форме, стабилизированной связью N¹–H¹…O².

Ключевые слова: *o*-оксиарилазометины, прототропная таутомерия, кристаллическая структура, таутомерные формы

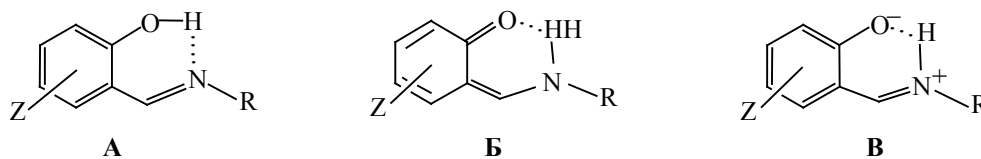
DOI: 10.31857/S0044460X2205002X, **EDN:** CIUVXI

Неослабевающий интерес к вопросу таутомерии продуктов конденсации *o*-оксисалицилового альдегида и аминов – *o*-оксиарилазометинов (оснований Шиффа) – обусловлен наличием в них целого спектра практически полезных свойств [1], в частности, возможности прогнозирования условий направленного синтеза комплексов металлов определенного состава и строения – аддуктов, или молекулярных комплексов, содержащих в своей структуре нейтральные молекулы *o*-оксиарилазометинов, и внутрикомплексных соединений с координацией депротонированных молекул азометинов [1–3]. Многочисленные исследования

показали, что в кристаллическом состоянии и в растворах органических растворителей *o*-оксиарилазометины, вследствие низких энергий перехода из одной таутомерной формы в другую, могут существовать в виде бензоидной (енолиминной) (**A**), хиноидной (кетоаминной) (**B**) или цвиттер-ионной (биполярной) (**B**) форм (схема 1).

При этом формы **B** и **B** представляют собой две резонансные формы кето-аминного таутомера [4]. Несмотря на достаточно большой накопленный экспериментальный материал, в настоящее время нет единого теоретического обоснования реализации определенных таутомерных форм *o*-оксиари-

Схема 1.



лазометинов при их кристаллизации из растворов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в кристаллах более устойчивой является енолиминная форма. Тем не менее, при определенных условиях (облучение, температура) некоторые замещенные салицилиденалкил- и арилимины легко переходят в кетоаминную форму, что объясняет фото- и термохромизм этих азометинов [5].

Бензойная форма **A** определена, в частности, для производных салицилиден- [5–10] и β -оксинафтилидениминов [11–14], бис- [15–18] и трис- (азометинов) [19]. Длина азометиновой связи составляет в среднем 1.25–1.29 Å, что свидетельствует о ее двойном характере. Расстояние $C_{Ph}-O$ 1.33–1.34 Å соответствует длине одинарной связи, что характерно для бензойного таутомера.

Хиноидная форма **B** экспериментально установлена методом РСА для некоторых *o*-оксиариллазометинов, производных салицилового [20–23] и β -оксинафтойного альдегидов [24–28]. Длина связи N–H в хиноидных таутомерах **B** составляет в среднем 0.9–1.0 Å; в цвиттер-ионной форме **B** она увеличивается до ~1.1 Å. О реализации цвиттер-ионной таутомерной формы **B** свидетельствуют также, по мнению авторов [29–36], определенные методом РСА длины связей C=O, $C_{Ar}-C_{Ar}$ и C–N ряда замещенных салицилидениминов.

В некоторых случаях салицилиденимины кристаллизуются в виде смеси равновесных таутомерных OH- и NH-форм, представляя собой суперпозицию двух таутомеров. Так, авторами [37] установлена сокристаллизация двух таутомерных форм, енолиминной и кетоаминной, азометина, производного 2,4-дигидроксиацетофенона и *n*-диметиламинофенилгидразина. К аналогичным выводам пришли авторы работы [38], установившие по результатам РСА, что в кристалле N-(2-гидрокси-5-хлорфенил)салицилиденимина сосуществуют кетоаминная **B** (68%) и енолиминная **A** (32%) таутомерные формы, стабилизированные сильными внутримолекулярными связями N–H \cdots O и O–H \cdots N соответственно. В молекуле бис(азометина), полученного конденсацией двух молей 2-гидроксиафтойного альдегида с 1 молею 1,2-циклогексильдиамином, по данным РСА, существует одновременно два фрагмента, имеющих OH- и NH-таутомерный характер [39]. При этом область OH молекулы бис(азометина) описана авторами

[39] как промежуточное состояние между каноническими OH- и NH-формами, тогда как область NH имеет цвиттер-ионную форму; структура стабилизирована прочными внутримолекулярными связями $N^+-H\cdots O^-$ и $OH\cdots N$.

Проведенные нами рентгеноструктурные исследования *o*-оксиариллазометинов, производных 4-гидрокси- [40], 3-метокси-5-бром-, 3-нитросалициловых альдегидов [41] и 2-фурфуриламина, также указывают на реализацию цвиттер-ионной таутомерной формы кристаллов. Цвиттер-ионная таутомерная форма **B** определена для замещенных салицилиденалкилиминов, производных 3-метокси- и 5-нитросалициловых альдегидов и 2-морфолинилэтиламина [34, 42], а также 5-нитросалицилового альдегида и 2-пиперидинилэтиламина [36], тогда как 3-гидроксилиден-2-морфолинилэтилимин кристаллизуется в енольной таутомерной форме **A** [10]. Такое же различие установлено нами в структурах 5-бром- и 3-нитросалицилиден-2-морфолинилэтилимине: первое соединение кристаллизуется в енолиминной форме, второе – в кетоаминной [43].

В продолжение исследования таутомерии азометинов, производных ароматических *o*-оксиарилальдегидов и алкилгетариламинов, нами осуществлен синтез и определена кристаллическая структура методом РСА азометинов, производных 3-нитро- и 5-нитросалициловых альдегидов и 3-(аминометил)пиридина (3-пиколиламина), проведено исследование их таутомерии методами спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и ^{15}N в растворах $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$, а также ИК спектроскопии (схема 2).

По данным РСА, молекулы азометинов **1** и **2** имеют сходное строение, различаясь только положением нитро-заместителей в фенильных циклах (табл. 1, рис. 1, 2). Соединения **1** и **2** кристаллизуются в хиноидной форме **B**. Каждая из двух молекул стабилизирована внутримолекулярной водородной связью $N^1-H^1\cdots O^1$, замыкающей шестичленный псевдо-(H-цикл) $\cdots H^1-N^1-C^7-C^1-C^2-O^1\cdots$ [связи N–H 0.91(2) и 0.85(3), H \cdots O 1.92(2) и 1.96(3), N \cdots O 2.648(1) и 2.640(2) Å, углы NHO 135(1) и 131(2) $^\circ$ соответственно для соединений **1** и **2**]. Геометрические параметры двух молекул близки в пределах удвоенных погрешностей (см. табл. 2, 3), за одним исключением. Угол $C^7N^1C^8$ в структуре

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали эксперимента для азометинов **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$C_{13}H_{11}N_3O_3$	$C_{13}H_{11}N_3O_3$
M	257.25	257.25
Размер образца, мм	0.25×0.20×0.20	0.30×0.15×0.05
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P-1$	Pc
a , Å	6.7505(4)	5.1276(2)
b , Å	7.4102(4)	10.6308(3)
c , Å	11.7470(7)	10.6465(3)
α , град	94.4093(18)	90
β , град	90.5169(18)	98.2585(11)
γ , град	100.6038(18)	90
V , Å ³	575.71(6)	574.33(3)
Z	2	2
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.484	1.488
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0.109	0.109
$F(000)$	268	268
Область θ , град	2.81–29.00	2.72–28.98
Всего отражений	8389	8569
Независимых отражений	3055 (R_{int} 0.0177)	3031 (R_{int} 0.0182)
Количество переменных	216	216
R_1 по $I > 2\sigma(I)$	0.0354	0.0282
wR_2 (все данные)	0.0931	0.0736
Добротность по F^2	1.049	1.025
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³	-0.225/0.409	-0.218/0.213

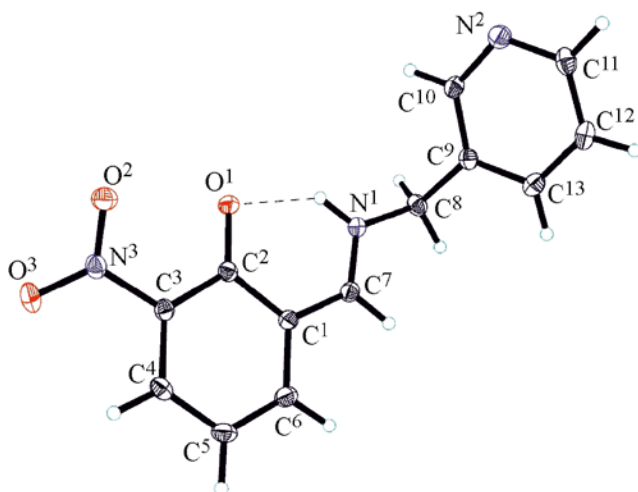


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **1** в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Водородная связь изображена пунктирной линией.

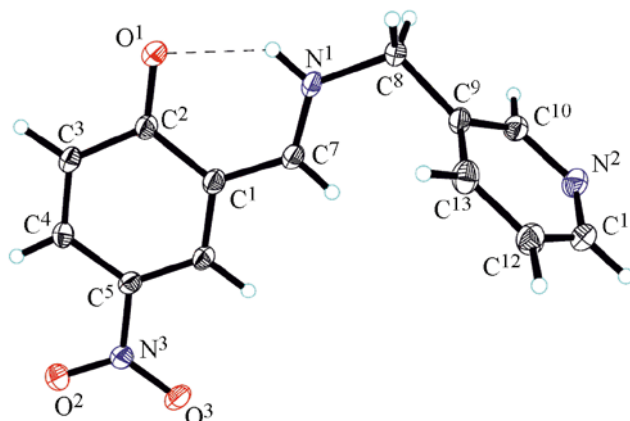
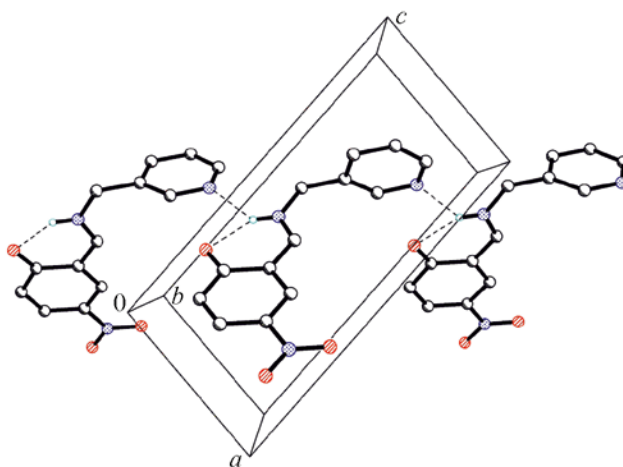
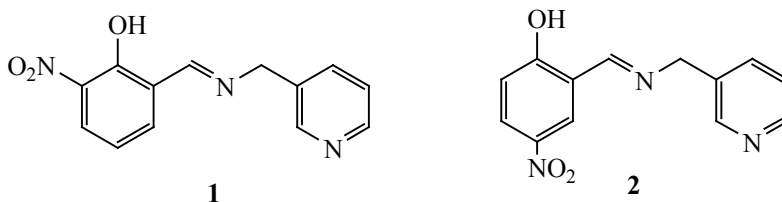


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **2** в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Водородная связь изображена пунктирной линией.

Таблица 2. Избранные длины связей и валентные углы в молекулах азометинов **1** и **2**

Связь	<i>d</i> , Å	
	1	2
O ¹ –C ²	1.263(1)	1.260(2)
N ¹ –C ⁷	1.297(1)	1.295(2)
N ¹ –C ⁸	1.469(1)	1.472(2)
N ² –C ¹⁰	1.340(1)	1.343(2)
N ² –C ¹¹	1.343(1)	1.338(2)
O ² –N ³	1.217(1)	1.241(2)
O ³ –N ³	1.236(1)	1.230(2)
N ³ –C _{Ar}	1.451(1)	1.438(2)
Угол	φ, град	
C ⁷ N ¹ C ⁸	122.24(9)	126.4(2)
C ¹⁰ N ² C ¹¹	116.48(9)	117.2(2)
O ² N ³ O ³	123.03(9)	122.4(2)
O ² N ³ C _{Ar}	118.39(8)	118.0(1)
O ³ N ³ C _{Ar}	118.57(9)	119.6(1)

**Рис. 3.** Образованные водородными связями цепочки вдоль диагонали *ac* в структуре соединения **2**. Водородные связи изображены пунктирными линиями.**Схема 2.**

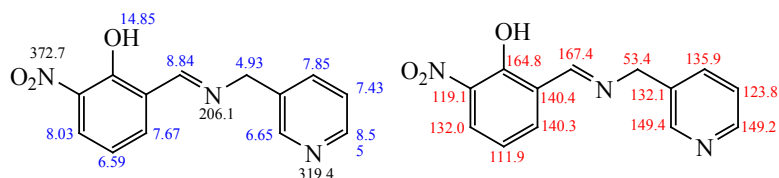
1 на 4.2° меньше, чем в азометине **2** [122.24(9) и 126.4(2)° соответственно]. В структуре **1** нет коротких межмолекулярных контактов, тогда как в структуре **2** молекулы объединены слабыми контактами N¹–H¹⋯N² (–1+*x*, 2–*y*, 0.5+*z*) [связи N–H 0.85(3), H⋯N 2.43(3), N⋯N 3.058(2) Å, угол NHN 131(2)°], формируя 1D-цепочки вдоль диагонали *ac* (рис. 3).

В ИК спектрах соединений **1** и **2** в области 1600–1700 см^{–1} отмечаются интенсивные полосы 1646 и 1644 см^{–1}, которые с большой долей вероятности можно отнести к суперпозиции валентных колебаний связи C=O и деформационных колебаний N–H хиноидных таутомеров азометинов [43], что согласуется с результатами РСА. Аналогичная полоса поглощения отмечена нами

Таблица 3. Параметры водородных связей в молекулах азометинов **1** и **2**

Соединение	Связь	N–H, Å	H⋯A, Å	N⋯A, Å	Угол NH⋯A, град
1	N ¹ –H ¹ ⋯O ¹	0.91(2)	1.92(2)	2.648(1)	135(1)
2	N ¹ –H ¹ ⋯O ¹	0.85(3)	1.96(3)	2.640(2)	137(2)
	N ¹ –H ¹ ⋯N ² ^a	0.85(3)	2.43(3)	3.058(2)	131(2)

^a Операция симметрии: –1+*x*, 2–*y*, –0.5+*z*.

Таблица 4. Основные корреляции в двумерных спектрах ЯМР соединения **1**


δ_{H} , м. д.	δ , м. д.			
	$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HSQC	$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC	$^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC
4.93 уш. с (2H, CH ₂)	8.84 с (1H, CH=N)	53.4 (CH ₂)	132.1 (C ³ -Het), 135.9 (C ⁴ -Het), 149.4 (C ² -Het), 167.4 (CH=N)	206.1 (CH=N), 319.0 слаб. (N-Het)
6.59 псевдо т (1H, H ⁴ -Ar)	7.67 д. д (1H, H ⁵ -Ar), 8.03 д. д (1H, H ³ -Ar)	111.9 (C ⁴ -Ar)	119.1 (C-NO ₂), 132.0 (C ³ -Ar), 140.3 (C ⁵ -Ar), 164.8 слаб. (C-OH), 167.4 слаб. (CH=N)	206.0 слаб. (CH=N), 372.7 (NO ₂)
7.43 д. д. д (1H, H ⁵ -Het)	7.85 д. т (1H, H ⁴ -Het), 8.55 д. д (1H, H ⁶ -Het), 8.65 д (1H, H ² -Het)	123.8 (C ⁵ -Het)	132.1 (C ³ -Het), 149.2 (C ⁶ -Het), 135.9 (C ⁴ -Het)	319.0 (N-Het)
7.67 д. д (1H, H ⁵ Ar)	6.59 т (1H, H ⁴ -Ar), 8.03 д. д (1H, H ³ -Ar)	140.3 (C ⁵ -Ar)	132.0 (C ³ -Ar), 140.4 (C ⁶ -Ar), 164.8 (COH), 167.4 (CH=N)	–
7.85 д. т (1H, H ⁴ -Het)	7.43 д. д. д (1H, H ⁵ -Het), 8.55 д. д (1H, H ⁶ -Het), 8.65 д (1H, H ² -Het)	135.9 (C ⁴ -Het)	132.1 (C ³ -Het), 149.2 (C ⁶ -Het)	–
8.03 д. д (1H, H ³ Ar)	6.59 т (1H, H ⁴ -Ar), 7.67 д. д (1H, H ⁵ -Ar)	132.0 (C ³ -Ar)	140.3 (C ⁵ -Ar), 164.8 (COH)	372.7 (NO ₂)
8.55 д. д (1H, H ⁶ -Het)	7.43 д. д. д (1H, H ⁵ -Het), 7.85 д. т (1H, H ⁴ -Het)	149.2 (C ⁶ -Het)	123.8 (C ⁵ -Het), 132.1 (C ³ -Het), 135.9 (C ⁴ -Het), 149.4 (C ² -Het)	319.0 (N-Het)
8.65 д (1H, H ² -Het)	7.43 д. д. д слаб. (1H, H ⁵ -Het), 7.85 д. т (1H, H ⁴ -Het)	149.4 (C ² -Het)	123.8 (C ⁵ -Het), 132.1 (C ³ -Het), 135.9 (C ⁴ -Het), 149.2 (C ⁶ -Het)	319.0 (N-Het)
8.84 с (1H, CH=N)	4.93 уш. с (2H, CH ₂)	167.4 (CH=N)	53.4 (CH ₂), 119.1 (C-NO ₂), 140.4 (C ⁶ -Ar), 164.8 (C-OH)	206.0 (CH=N), 372.7 (NO ₂)

в спектре 3-нитросалицилиден-(2-морфолинил)-этилимину, кристаллизующегося в хиноидной таутомерной форме, тогда как в ИК спектрах бензоидной (енолиминной) формы салицилидениминов в этой области проявляются полосы около 1620–1630 см⁻¹, относимые к $\nu(\text{C}=\text{N})$ [43, 44]. Полосы 1616 и 1604 см⁻¹ в спектрах соединений **1** и **2** отвечают колебаниям ароматических колец альдегидных фрагментов азометинов. В области более низких частот ~1000–1520 см⁻¹ наблюдается серия

полос, обусловленных колебаниями гетероколец и деформационных колебаний связи C–N пиридиновых фрагментов азометинов **1** и **2** [45].

Результаты исследований последних десятилетий привели к выводу о том, что структура азометинов в твердом состоянии может отличаться от структуры в растворе [5]. Растворение *o*-оксиарилазометинов в органических растворителях, согласно данным работ [46–54], приводит к установлению равновесия между различными тауто-

мерными формами, соотношение между которыми определяется природой азометина и растворителя. В растворах неполярных и малополярных растворителей преобладает, как правило, кетоаминная (хиноидная) форма, тогда как в полярных растворителях равновесие смещено в сторону енолиминного (бензоидного) таутомера.

В связи с этим строение соединений **1** и **2** было изучено при помощи спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C в ДМСО- d_6 и CDCl_3 . Строение соединения **1** в растворах в ДМСО- d_6 также дополнительно изучено с помощью комплекса методов двумерной спектроскопии ЯМР (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и HMBС, ^1H - ^{15}N HSQC и HMBС) (табл. 4). В спектрах HSQC азометина **1** корреляции ^1H - ^{15}N отсутствуют. Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что независимо от полярности растворителей {для хлороформа μ 1.15 Д (25°C), ϵ 4.806 (20°C) [55]; для диметилсульфоксида μ 3.906 Д, ϵ 48.9 (20°C) [56]} азометины **1** и **2** в растворах обоих растворителей существуют преимущественно в енолиминной форме **A**. В спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C в ДМСО- d_6 и CDCl_3 соединения **1** присутствуют минорные сигналы по крайней мере еще двух других продуктов реакции в количестве около 5%, близкие по положениям к сигналам основного продукта, которые могут относиться как к хиноидной форме **B**, так и пространственным изомерам обеих форм, детально исследованных и описанных в работе [57]. Достоверное отнесение сигналов и установление строения минорных продуктов не представляется возможным вследствие малой информативности одномерных спектров ЯМР и отсутствием их корреляций в двумерных спектрах. Аналогично в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C в ДМСО- d_6 и CDCl_3 соединения **2** содержание минорных продуктов не превышает 0.8 и 5% соответственно; последнее отличие может быть вызвано различной растворимостью их в используемых растворителях.

Копии спектров соединений **1** и **2** представлены в Дополнительных материалах.

Таким образом, нами установлено, что в растворах *o*-оксифенлазозометин, производных 3- и 5-нитросалициловых альдегидов и 3-пиколиламина, независимо от природы растворителей, стабилизируется преимущественно енолиминная форма, как предельный случай таутомерного рав-

новесия енолимин \leftrightarrow кетоамин. Напротив, в кристаллическом состоянии оба азометина существуют в кетоаминной (хиноидной) форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РСА соединений **1** и **2** выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 100 и 150 К соответственно (MoK $_{\alpha}$ -излучение, λ 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [58]. Обе структуры расшифрованы прямым методом. Все неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [59]). Все атомы водорода найдены из разностных рядов Фурье и уточнены изотропно. Экспериментальные данные РСА приведены в табл. 1. Структуры **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2124784 и 2124785).

Регистрацию спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также двумерные эксперименты (COSY, HSQC, HMBС) проводили на спектрометре Bruker Avance AV600 [600.13 (^1H), 150.90 (^{13}C) и 60.81 МГц (^{15}N)] в растворах ДМСО- d_6 (при 25°C) и CDCl_3 (при 20°C). В качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. Элементный анализ проводили на приборе Elementarvario Microcube. ИК спектры соединений регистрировали на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием PerkinElmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 cm^{-1} . Индивидуальность полученных образцов и контроль чистоты осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV254, элюент – ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор.

3- и 5-Нитросалицилиден-3-пиколилимины получены по стандартной методике синтеза азометинов реакцией конденсации альдегидов с аминами в среде органических растворителей. Установлено, что чистота соединений и более высокие выходы продуктов достигаются при использовании в синтезе в качестве среды абсолютного метанола. В базе данных Reaxys приведена ссылка [60] на соединение **2**, однако вследствие малодоступности данной работы, сравнить физические характеристики соединений не представляется возможным.

Общая методика синтеза 3-нитро- и 5-нитро-салицилиден-3-пиколилимидов 1 и 2. К горячему раствору 1.835 г (5 ммоль) 3- или 5-нитросалицилового альдегида в 20 мл метанола прибавляли раствор 0.540 г (5 ммоль) 3-пиколиламина в 10 мл того же растворителя. Смесь кипятили в течение 1 ч. Образовавшийся после охлаждения кристаллический осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в эксикаторе над CaCl_2 . Выходы продуктов составили 95%.

2-Нитро-6- $\{E\}$ -[(пиридин-3-илметил)имино]-метил}фенол (1). Коричневые кристаллы, т. пл. 123–124°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2974 ш, 1646, 1616, 1521, 1486, 1449, 1423, 1346, 1293, 1231, 1183, 1135, 1054, 981, 931, 890, 838, 801, 746, 713, 641, 590, 540, 484, 404. Спектр ЯМР ^1H (600.13 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 4.93 уш. с (2H, CH_2), 6.59 псевдо т (1H, $\text{H}^4\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 7.43 д. д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^5J_{\text{HH}}$ 0.7 Гц), 7.67 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 7.85 д. т (1H, $\text{H}^4\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7 Гц), 8.03 д. д (1H, $\text{H}^3\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 8.55 д. д (1H, $\text{H}^6\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7 Гц), 8.65 д (1H, $\text{H}^2\text{-Het}$, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7 Гц), 8.84 с (1H, CH=N), 14.85 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (150.90 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 53.4 (CH_2), 111.9 ($\text{C}^4\text{ Ar}$), 119.1 (CNO_2), 123.8 ($\text{C}^5\text{-Het}$), 132.0 ($\text{C}^3\text{-Ar}$), 132.1 ($\text{C}^3\text{ Het}$), 135.9 ($\text{C}^4\text{ Het}$), 140.3 ($\text{C}^5\text{-Ar}$), 140.4 ($\text{C}^6\text{-Ar}$), 149.2 ($\text{C}^6\text{-Het}$), 149.4 ($\text{C}^2\text{-Het}$), 164.8 (COH), 167.4 (CH=N). Спектр ЯМР ^1H (600.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 4.85 уш. с (2H, CH_2), 6.88 т (1H, $\text{H}^4\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Гц), 7.31 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8 Гц), 7.54 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7 Гц), 7.67 д. т (1H, $\text{H}^4\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 1.9 Гц), 8.05 д. д (1H, $\text{H}^3\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.7 Гц), 8.52 с (1H, CH=N), 8.54–8.56 м (2H, H^2 , $\text{H}^6\text{-Het}$), 15.19 с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (150.90 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 59.0 (CH_2), 116.9 ($\text{C}^4\text{-Ar}$), 120.6 (CNO_2), 123.8 ($\text{C}^5\text{-Het}$), 129.8 ($\text{C}^3\text{-Ar}$), 132.1 ($\text{C}^3\text{-Het}$), 135.7 ($\text{C}^4\text{-Het}$), 137.3 ($\text{C}^5\text{-Ar}$), 138.1 ($\text{C}^6\text{-Ar}$), 149.1 ($\text{C}^6\text{-Het}$), 149.4 ($\text{C}^2\text{-Het}$), 158.1 (COH), 165.2 (CH=N). Найдено, %: С 60.81; Н 4.26; N 16.43. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 60.70; Н 4.31; N 16.33. M 257.25.

4-Нитро-2- $\{E\}$ -[(пиридин-3-илметил)имино]-метил}фенол (2). Желтые кристаллы т. пл. 141–142°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3050, 2910, 1736 пл., 1681 пл, 1644, 1604, 1520, 1480, 1437, 1295, 1216, 1167, 1129, 1084, 1043, 975, 889, 834, 797, 756, 721, 700, 616, 541, 476, 456, 402. Спектр ЯМР ^1H

(600.13 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 4.91 уш. с (2H, CH_2), 6.77 д (1H, $\text{H}^6\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.4 Гц), 7.42 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5 Гц), 7.82 д. д. д (1H, $\text{H}^4\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.5, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 8.08 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.4, $^4J_{\text{HH}}$ 3.0 Гц), 8.46 д (1H, $\text{H}^3\text{-Ar}$, $^4J_{\text{HH}}$ 3.0 Гц), 8.54 д. д (1H, $\text{H}^6\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.9, $^4J_{\text{HH}}$ 1.6 Гц), 8.63 д (1H, $\text{H}^2\text{-Het}$, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 8.91 с (1H, CH=N), 14.36 уш. с (1H, OH, частично в дейтерообмене). Спектр ЯМР ^{13}C (150.90 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 55.1 (CH_2), 115.2 ($\text{C}^6\text{-Ar}$), 121.0 (C-Ar), 123.8 ($\text{C}^5\text{-Het}$), 128.9 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 132.4 ($\text{C}^3\text{-Het}$), 135.8 ($\text{C}^2\text{-Ar}$), 135.9 ($\text{C}^4\text{-Het}$), 149.1 ($\text{C}^6\text{-Het}$), 149.4 ($\text{C}^2\text{-Het}$), 166.9 (COH), 173.5 (CH=N). Спектр ЯМР ^1H (600.13 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 4.88 уш. с (2H, CH_2), 7.01 д (1H, $\text{H}^6\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.2 Гц), 7.32 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.7, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7 Гц), 7.64 д. д. д (1H, $\text{H}^4\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.7, $^4J_{\text{HH}}$ 1.4, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 8.20 д. д (1H, $\text{H}^5\text{-Ar}$, $^3J_{\text{HH}}$ 9.2, $^4J_{\text{HH}}$ 2.7 Гц), 8.27 д (1H, $\text{H}^3\text{-Ar}$, $^4J_{\text{HH}}$ 2.7 Гц), 8.54 с (1H, CH=N), 8.56 д. д (1H, $\text{H}^6\text{-Het}$, $^3J_{\text{HH}}$ 4.7, $^4J_{\text{HH}}$ 1.4 Гц), 8.59 д (1H, $\text{H}^2\text{-Het}$, $^4J_{\text{HH}}$ 1.8 Гц), 14.19 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (150.90 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 60.1 (CH_2), 117.4 ($\text{C}^6\text{-Ar}$), 118.3 (C-Ar), 123.8 ($\text{C}^5\text{-Het}$), 128.0 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 132.5 ($\text{C}^3\text{-Het}$), 135.5 ($\text{C}^4\text{-Het}$), 139.6 ($\text{C}^2\text{-Ar}$), 149.2 ($\text{C}^6\text{-Het}$), 149.3 ($\text{C}^2\text{-Het}$), 165.0 (COH), 167.0 (CH=N). Найдено, %: С 60.78; Н 4.25; N 16.40. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 60.70; Н 4.31; N 16.33. M 257.25.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абраменко Виктор Леонидович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3377-4697>

Сергиенко Владимир Семенович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2743-8921>

Чураков Андрей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3336-4022>

Кривоколыско Сергей Геннадиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9879-9217>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.Ю. Савельевой (Лаборатория магнитной томографии и спектроскопии факультета фундаментальной медицины Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) за помощь в регистрации и обсуждении спектров ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N синтезированных соединений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в области фундаментальных научных исследований

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2205002X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Minkin V.I., Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 998. N 1–3. P. 179. doi 10.1016/j.molstruc.2011.05.029
- Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы. Ростов-на-Дону: ЛаПО, 2000. 355 с.
- Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е., Чураков А.В. // *Коорд. хим.* 2019. Т. 45. № 12. С. 756. doi 10.1134/S0132344X19110070; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E., Churakov A.V.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. Vol. 45. N 12. P. 875. doi 10.1134/S107032841911006X
- Абраменко В.Л., Чураков А.В., Сергиенко В.С., Михайлов Ю.Н., Суражская М.Д. // *Коорд. хим.* 2013. Т. 39. № 8. С. 456. doi 10.7868/S0132344X1308001X; *Abramenko V.L., Churakov A.V., Sergienko V.S., Mikhailov Yu.N., Surazhskaya M.D.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 39. N 8. P. 553. doi 10.1134/S1070328413080010
- Martinez R.F., Matamoros E., Cintas P., Palacios J.C. // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85. N 9. P. 5838. doi 10.1021/acs.joc.0c00130
- Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 1. С. 59. doi 10.1134/S0023476120010233; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E.* // *Crystallogr. Rep.* 2020. Vol. 65. N 1. P. 5363. doi 10.1134/S106377452001023X
- Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е., Чураков А.В. // *ЖНХ.* 2017. Т. 62. № 2. С. 180. doi 10.7868/S0044457X17020155; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E., Churakov A.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. N 2. P. 175. doi 10.1134/S0036023617020152
- Arod F., Gardon M., Pattison P., Chapuis G. // *Acta Crystallogr. (C).* 2005. Vol. 61. N 5. P. o317. doi 10.1107/S010827010500911X
- Low J.-N., Skakle J.M.S., Garden S.J., Wardell J.L., Glidewell Ch. // *Acta Crystallogr. (C).* 2006. Vol. 62. N 7. P. o441. doi 10.1107/S0108270106020373
- Ünver H., Durlu T.N., Yıldız M., Osak N. // *J. Chem. Cryst.* 2008. Vol. 38. N 2. P. 103. doi 10.1007/s10870-007-9270-1
- Tunç T., Sari M., Sadikoğlu M., Büyükgüngör O. // *J. Chem. Cryst.* 2009. Vol. 39. N 9. P. 672. doi 10.1007/s10870-009-9556-6
- Kaitner B., Mestrovic E., Pavlovic G. // *J. Chem. Cryst.* 1998. Vol. 28. N 1. P. 77. doi 10.1023/A:1021790905585
- Govindasamy L., Velmurugan D., Rajendran T.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 1999. Vol. 55. N 8. P. 1368. doi 10.1107/S0108270199004527
- Ünver H., Zengin D.V., Durlu T.N. // *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. N 8. P. 1021. doi 10.2116/analsci.17.1021
- Ünver H., Yıldız V., Kiraz A., Iskeleli N.O., Erdönmez A., Dülger B., Durlu T.N. // *J. Chem. Cryst.* 2006. Vol. 36. N 3. P. 229. doi 10.1007/s10870-005-9053-5
- Hökelek T., Bilge S., Demiriz Ş., Özgüç B., Kiliç Z. // *Acta Crystallogr. (C).* 2004. Vol. 60. N 11. P. o803. doi 10.1107/S0108270104022565
- Ayügun M., Gökçe A.G., Akkuş N., Özbey S. // *J. Chem. Cryst.* 2004. Vol. 34. N 1. P. 73. doi 10.1023/B:JOCC.000014692.35930.ad
- Birkedal H., Pattison P. // *Acta Crystallogr. (C).* 2006. Vol. 62. N 3. P. o139. doi 10.1107/S0108270106003283
- Kanesato M., Ngassapa F.N., Yokoyama T. // *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17. N 3. P. 471. doi 10.2116/analsci.17.471
- Odabaşoğlu M., Albayrak Ç., Büyükgüngör O., Lönnecke P. // *Acta Crystallogr. (C).* 2003. Vol. 59. N 11. P. o619. doi 10.1107/S0108270103020997
- Koşar B., Büyükgüngör O., Albayrak Ç., Odabaşoğlu M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2004. Vol. 60. N 6. P. o458. doi 10.1107/S0108270104010832
- Albayrak Ç., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör O., Lönnecke P. // *Acta Crystallogr. (C).* 2004. Vol. 60. N 5. P. o318. doi 10.1107/S0108270104006122
- Petek H., Albayrak Ç., Odabaşoğlu M., Şenel I., Büyükgüngör O. // *J. Chem. Cryst.* 2008. Vol. 38. N 12. P. 901. doi 10.1007/s10870-008-9402-2
- Ünver H., Zengin D.M., Güven K. // *J. Chem. Cryst.* 2000. Vol. 30. N 5. P. 359. doi 10.1023/A:1009521510428
- Hökelek T., Işıklan V., Kiliç Z. // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. N 1. P. 99. doi 10.2116/analsci.16.99
- Ünver H., Kabak M., Zengin D.M., Durlu T.N. // *J. Chem. Cryst.* 2001. Vol. 31. N 4. P. 203. doi 10.1023/A:1014395132751

27. Ünver H., Yildiz V., Zengin D.M., Ozbey S., Kendi E. // *J. Chem. Cryst.* 2001. Vol. 31. N 4. P. 211. doi 10.1023/A:1014347216821
28. Rao P.V., Rao Ch.P., Wegelius E.K., Rissanen K. // *J. Chem. Cryst.* 2003. Vol. 33. N 2. P. 139. doi 10.1023/A:1023226925997
29. Hökelek T., Kiliç Z., Işıklan V., Dal H., Nazir H. // *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18. N 11. P. 1281. doi 10.2116/analsci.18.1281
30. Ogawa K., Harada J., Tamura J., Noda Y. // *Chem. Lett.* 2000. Vol. 29. N 5. P. 528. doi 10.1246/cl.2000.528
31. Yüce S., Albayrak Ç., Odabaşoğlu M., Büyükgüngör O. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2006. Vol. 62. N 7. P. o389. doi 10.1107/S0108270106017252
32. Dominiak P.M., Makal A., Mallinson P.R., Trzcinska K., Eilmes J., Grech E., Chruszcz M., Minor W., Woźniak K. // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12. N 7. P. 1940. doi 10.1002/chem.200500600
33. Karabiyik H., Güzel B., Aygün M., Boğa G., Büyükgüngör O. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2007. Vol. 63. N 4. P. o215. doi 10.1107/S0108270107005689
34. Petek H., Albayrak Ç., Iskeleli N.O., Ağar E., Şenel I. // *J. Chem. Cryst.* 2007. Vol. 37. N 4. P. 285. doi 10.1007/s10870-006-9175-4
35. Sun X.-X., Ma Sh.-L., Huang H.-B., Qi C.-M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2007. Vol. 63. N 2. P. o87. doi 10.1107/S0108270106051511
36. Santos-Contreras R.J., Ramos-Organillo A., Garsía-Báez E.V., Padilla-Martínez I.I., Martínez-Martínez F.J. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2009. Vol. 65. N 1. P. o8. doi 10.1107/S0108270108040407
37. Wu Z.-H., Ma J.-P., Wu X.-W., Huang R.-Q., Dong Y.-B. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2009. Vol. 65. N 4. P. o128. doi 10.1107/S0108270109006696
38. Elmali A., Kabak M., Kavlakoglu E., Elerman Y., Durlu T.N. // *J. Mol. Struct.* 1999. Vol. 510. N 1–3. P. 207. doi 10.1016/S0022-2860(99)00074-5
39. Karabiyik H., Güzel B., Ayün M., Böğa G., Büyükgüngör O. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2007. Vol. 63. N 4. P. o128. doi 10.1107/S0108270107005689
40. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *ЖНХ.* 2017. Т. 62. № 8. С. 1043. doi 10.7868/S0044457X17080049; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. N 8. P. 1038. doi 10.1134/S0036023617080162
41. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Горбунова Ю.Е. // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 1. С. 68. doi 10.1134/S0023476119010247; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Gorbunova Yu.E.* // *Crystallogr. Rep.* 2019. Vol. 64. N 1. P. 67. doi 10.1134/S10637745219010231
42. Alpaslan Y.B., Tanak H., Ağar E., Erşahin F. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2009. Vol. 65. P. o1842. doi 10.1107/S1600536809026191
43. Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В., Суражская М.Д. // *ЖСХ.* 2021. Т. 62. № 3. С. 464. doi 10.26902/JSC_id69910; *Sergienko V.S., Abramenko V.L., Churakov A.V., Surazhskaya M.D.* // *Russ. J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. N 3. P. 465. doi 10.26902/JSC_id69910
44. Carles M., Eloy D., Pujol L., Bodot H. // *J. Mol. Struct.* 1987. Vol. 156. P. 43. doi 10.1016/0022-2860(87)85039-1
45. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 592 с.
46. Vargas V., Amigo L. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 2001. N 7. P. 1124. doi 10.1039/b101041g
47. Nagy P.I., Fabian W.M.F. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2006. Vol. 110. N 49. P. 25026. doi 10.1021/jp064639m
48. Ali S.T., Antonov L., Fabian W.M.F. // *J. Phys. Chem. (A)*. 2014. Vol. 118. N 4. P. 778. doi 10.1021/jp411502u
49. Ortégón-Reyna D., Garcías-Morales C., Padilla-Martínez I., García-Báez E., Ariza-Castolo A., Peraza-Campos A., Martínez-Martínez F. // *Molecules.* 2014. Vol. 19. P. 459. doi 10.3390/molecules19010459
50. Ünver H., Polat K., Uçar M., Zengin D.M. // *Spectrosc. Lett.* 2003. Vol. 36. N 4. P. 287. doi 10.1081/SL-120024579
51. Kaştaş G., Kaştaş Ç.A., Tabak A. // *Spectrochim. Acta. (A)*. 2019. Vol. 222. P. 117198. doi 10.1016/j.saa.2019.117198
52. Blagoeva B., Stoilova A., Dimov D., Yordanov D., Nazarova D., Georgiev A., Antonov L. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2021. Vol. 20. P. 687. doi 10.1007/s43630-021-00056-4
53. Shiryaev A.A., Goncharenko A.N., Burkhanova T.M., Alkhimova L.E., Babashkina M.G., Chandrasekaran R., Safin D.A. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2021. Vol. 18. N 11. P. 2897. doi 10.1007/s13738-021-02237-5
54. Shiryaev A.A., Burkhanova T.M., Mahmoudi G., Babashkina M.G., Safin D.A. // *J. Lumin.* 2020. Vol. 226. N 117454. doi 10.1016/j.jlumin.2020.117454
55. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. С. 175.
56. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 64.
57. Hetmańczyk Ł., Goremychkin E.A., Waliszewski J., Vener M.V., Lipkowski P., Tolstoy P.M., Filarowski A. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. P. 5043. doi 10.3390/molecules26165043
58. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Göttingen. Germany, 1997.
59. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
60. Siepak J. // *Pol. J. Chem.* 1985. Vol. 59. N 10–12. P. 955.

Prototropic Tautomerism of 3-Nitro- and 5-Nitrosalicylidene-3-picolylimines

V. L. Abramenko^{a,*}, V. S. Sergiyenko^b, A. V. Churakov^b, and S. G. Krivokolysko^a

^a V. Dahl Lugansk State University, Lugansk, 91034 Ukraine

^b N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: abramenko@lds.net.ua

Received January 12, 2022; revised February 22, 2022; accepted February 27, 2022

Synthesis, X-ray diffraction and spectroscopic analysis (IR, ¹H, ¹³C, ¹⁵N NMR) of azomethines derived from 3-nitro- and 5-nitrosalicylic aldehyde and 3-picolylamine were carried out. In crystals both molecules are realized in ketoamine (quinoid) tautomeric form. The structures of azomethines are stabilized by strong intramolecular hydrogen N¹-H¹...O² bonds. In CDCl₃ and DMSO-*d*₆ solutions the obtained azomethines exist in enol-imine (benzoid) tautomeric form, stabilized by the N¹...H¹-O² bond.

Keywords: *o*-oxyarylazomethines, prototropic tautomerism, crystal structure, tautomer forms