

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ (Z)-10-(2-(4-АМИНО-5-ТИОКСО-4,5-ДИГИДРО-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ГИДРАЗОНО)-9-ФЕНАНТРОНА

Н.А. Полянская, М.А. Рябов, П.В. Страшнов, Р.В. Линко, В.В. Давыдов,
К.И. Кобраков, Е.Б. Караваева

Надежда Александровна Полянская, Михаил Алексеевич Рябов*, Роман Владиславович Линко, Виктор Владимирович Давыдов

Кафедра общей химии, Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198

E-mail: polyanskaya_na@rudn.university, maryabov@mail.ru*, rlinko@mail.ru, vdauidov51@mail.ru

Павел Викторович Страшнов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, В-334, ул. Вавилова, 28, Москва, Российская Федерация, 119334

E-mail: paulvstrashnov@mail.ru

Константин Иванович Кобраков, Елена Борисовна Караваева

Кафедра органической химии, Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, ул. Мал. Калужская, 1, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: occd@mail.ru

Конденсацией 4-амино-5-гидразино-4H-1,2,4-триазол-3-тиола с 9,10-фенантренхиноном получен (Z)-10-(2-(4-амино-5-тиоксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)гидразон)-9-фенантрон (I). Соединение I охарактеризовано методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и хромато-масс-спектрометрии. Электронные спектры поглощения соединения I в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО) характеризуются наличием интенсивной длинноволновой полосы (ДП) в области 468 - 485 нм. Максимум ДП поглощения свежеприготовленного раствора соединения I (485 нм) через 48 ч постепенно сдвигается гипсохромно до 474 нм, а через 72 ч до 468 нм. В ЭСП I при добавлении раствора NaOH наблюдается bathochромный сдвиг ДП до 511 нм со значительным увеличением интенсивности. Наличие в спектре одной изобестической точки свидетельствует об образовании моноаниона. В ЭСП I при добавлении раствора HCl ДП претерпевает гипсохромный сдвиг до 376 нм с небольшим уменьшением интенсивности. В спектре ЯМР ¹H соединения I в области 15,08 м.д. присутствует синглетный сигнал протонов гидразогруппы. В спектре ЯМР ¹³C в области 180,80 м.д. присутствует сигнал, который отвечает карбонильному атому углерода. Квантово-химическое моделирование электронной структуры соединения I, а также его ионных форм, проводили в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) и базисных наборов def2-SV(P), def2-TZV(P). Согласно спектральным и квантово-химическим исследованиям, соединение I в кристаллическом состоянии и насыщенных растворах существует в форме тионного хинонгидразонного таутомера, стабилизированного внутримолекулярными водородными связями. Тионный таутомер на 44 кДж/моль стабильнее тиольного таутомера, барьер перехода составляет 135 кДж/моль. Однако нельзя исключать возможность перехода тионной формы в тиольную форму в разбавленных растворах.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, гетероциклические азопроизводные, 9,10-фенантренхинон, триазол, спектральные исследования

SYNTHESIS, SPECTRAL AND QUANTUM CHEMICAL RESEARCHES OF (Z)-10-(2-(4-AMINO-5-THIOXO-4,5-DIHYDRO-1H-1,2,4-TRIAZOLE-3-IL)HYDRAZONO)-9-PHENANTHRONE

**N.A. Polyanskaya, M.A. Ryabov, P.V. Strashnov, R.V. Linko, V.V. Davydov,
K.I. Kobrakov, E.B. Karavaeva**

Nadezhda A. Polyanskaya, Michael A. Ryabov*, Roman V. Linko, Victor V. Davydov

Department of General Chemistry, RUDN University, Miklukho-Maklaya st., 6, Moscow, 117198, Russia

E-mail: polyanskaya_na@rudn.university, maryabov@mail.ru*, rlinko@mail.ru, vdavidov51@mail.ru

Pavel V. Strashnov

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Vavilov st., 28, Moscow, 119334, Russia

E-mail: paulvstrashnov@mail.ru

Konstantin I. Kobrakov, Elena B. Karavaeva

Department of Organic Chemistry, Kosygin Russian State University, Mal. Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071, Russia

E-mail: occd@mail.ru

(Z)-10-(2-(4-amino-5-thioxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-3-il)hydrazono)-9-phenanthrone (I) was obtained by a condensation of 4-amino-5-hydrazino-4H-1,2,4-triazole-3-thiol with 9,10-phenanthrenequinone. The compound I was characterized by IR, UV-VIS, ¹H, ¹³C NMR and chromatography-mass spectrometry. The electronic absorption spectra of I in aprotic solvents (DMF, DMSO) are characterized by the existence of an intensive long-wave band in the range of 468 - 485 nm. The absorption maximum of a freshly prepared solution of I (485 nm) after 48 h gradually undergoes hypsochromic shift to 474 nm, and after 72 h it shifts to 468 nm. In the UV-VIS spectrum of I, at addition of NaOH the bathochromic shift of a long wave band to 511 nm with a significant increase in intensity is observed. The presence of one isobestic point in the spectrum indicates the formation of a mono-anion. In the UV-VIS spectrum of I at addition of HCl solution, the long wave absorption band undergoes hypsochromic shift to 376 nm with a small decrease in intensity. In the ¹H NMR spectrum of I, in the range of 15.08 ppm a singlet signal of a proton of a hydrazo-group is observed. In the ¹³C NMR spectrum of I, in the range of 180.80 ppm a signal which corresponds to carbonyl C-atom is observed. Quantum chemical modeling of the electronic structure of I as well as its ionic forms was performed in the frames of the density functional theory approach (DFT) using of a hybrid tri-parametric exchange Becke functional with a correlational Lee-Yang-Parr functional (B3LYP) and basis sets def2-SV(P), def2-TZV(P). According to the spectral and quantum chemical studies, in the crystalline state and saturated solution the compound I exists in the form of the thione quinone hydrazone tautomer stabilized by intramolecular hydrogen bonds. The thione tautomer is 44 kJ/mol more stable than a thiol tautomer, the transition barrier is 135 kJ/mol. However, it is not possible to exclude possibility of transition of the thione form into the thiol one in the diluted solutions.

Key words: quantum chemical calculations, heterocyclic compounds, 9,10-phenanthrenequinone, triazole, spectral analysis

Для цитирования:

Полянская Н.А., Рябов М.А., Страшнов П.В., Линко Р.В., Давыдов В.В., Кобраков К.И., Караваяева Е.Б. Синтез, спектральные и квантово-химические исследования (Z)-10-(2-(4-амино-5-тиоксо-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-3-ил)гидразоно)-9-фенантрона. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 55–65

For citation:

Polyanskaya N.A., Ryabov M.A., Strashnov P.V., Linko R.V., Davydov V.V., Kobrakov K.I., Karavaeva E.B. synthesis, spectral and quantum chemical researches of (Z)-10-(2-(4-amino-5-thioxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-3-il)hydrazono)-9-phenanthrone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 55–65

Гетероциклические азопроизводные 9,10-фенантренхинона представляют интерес в качестве реагентов для количественного определения некоторых *d*-металлов [1-4].

Производные на основе аминамеркапто-4Н-1,2,4-триазолов обладают широким спектром биологической активности, применяются в фармацевтике и других областях [5-8].

Азопроизводные 9,10-фенантренхинона, содержащие триазольный цикл, потенциально могут быть использованы в качестве аналитических реагентов и биологически активных веществ. Особый интерес представляет строение таких соединений, поскольку они могут существовать в кристаллическом состоянии и в растворах в формах, различающихся положением «подвижных» атомов водорода и сопряженных двойных связей. Ранее нами установлено, что 10-(2-бензотиазолилазо)- [9] и 10-(1-фталазинилазо)-9-фенантролы [10] в кристаллическом состоянии и в растворах находятся в хиногидразонной форме, а для (9Е)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2Н)-илиден]гидразона характерна другая таутомерная форма - «подвижный» атом Н локализован у атома N гетероцикла [11].

Исследования тион-тиольной таутомерии в производных аминамеркапто-4Н-1,2,4-триазолов экспериментальными (РСА, ИК, ЯМР) и расчетными методами указывает на предпочтительность тионной формы [12-14], однако допускается наличие и тиольной формы [15].

Настоящее исследование является продолжением работ [9-11] и посвящено синтезу и изучению строения (Z)-10-(2-(4-амино-5-тиоксо-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)гидразоно)-9-фенантрона (**I**) спектральными и квантово-химическими методами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез соединения **I** осуществляли по модифицированной методике [16]. К раствору 1,0 г (4,8 ммоль) 9,10-фенантренхинона в 40 мл ДМФА приливали 10 мл конц. HCl. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и порциями при постоянном перемешивании добавляли 0,70 г (4,8 ммоль) 4-амино-5-гидразино-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола. Через 3 ч реакционную массу выливали в водный раствор ацетата натрия до создания слабокислой среды конечной смеси. Осадок красно-оранжевого цвета отфильтровывали на стеклянный фильтр Шотта, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из смеси ДМФА: хлороформ (10:1). Получали 1,0 г соединения **I** (выход 62,2%) в виде мелких кристаллов красно-оранже-

вого цвета; $R_f = 0,79$ (Silufol-366 UV, бензол-ацетон, 10:1); Т.пл. = 260-262 °С.

Хромато-масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 336 (92) [M-H]⁺,

Найдено, %: С 56,87; Н 4,33; N 24,42; S 8,21. C₁₆H₁₂N₆OS.

Вычислено, %: С 57,14; Н 3,57; N 25,0; S 9,52.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 3433 (ср.), 3320 (ср.), 3303 (ср.), 3188 (ср.), 3069 (ср.), 2924 (ср.), 1618 (с.), 1596 (с.), 1573 (ср.), 1560 (ср.), 1518 (с.), 1501 (с.), 1487 (с.), 1451 (с.).

ЯМР ¹H, δ , м.д.: 15,08 с (1Н, N2-Н), 13,54 с (1Н, N4-Н или SH), 7,50 – 8,48 (8Н, C_{ар}-Н), 5,77 с (2Н, NH₂).

ЯМР ¹³C, δ_c , м.д.: 180,80 (C=O), 123,44 – 165,90 (C=N, C=S, C_{ар}-N, C_{ар}-C_{ар}).

ЭСП (λ_{max} , нм (lg ϵ)): хлороформ – 464, этанол – 459, ДМФА – 485 (4,06), ДМСО – 484 (4,02).

Масс-спектры получили на жидкостном хромато-масс-спектрометре PESCIEX API-165 с энергией ионизирующего излучения 150 эВ, элюент – тетрагидрофуран.

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 $\pm 0,1$ см⁻¹.

Спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker DPX-400 с рабочей частотой 399,78 МГц в растворе DMSO-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре JNM-ECA 600 с рабочей частотой 100,53 МГц в растворе DMSO-*d*₆, внутренний стандарт – ТМС.

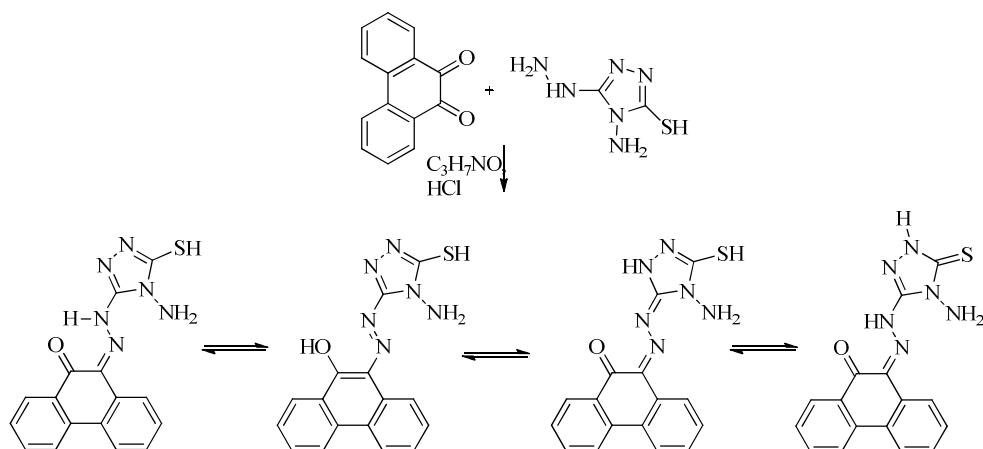
ЭСП получены на спектрофотометре Cary-50 в кварцевых кюветах толщиной 1,0 см.

Квантово-химическое моделирование электронной структуры соединения **I** проводили в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [17] с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра [18] (B3LYP) [19] и базисных наборов def2-SV(P), def2-TZV(P) [20]. Для анализа электронной структуры основного состояния молекулы соединения **I** применяли подход естественных связывающих орбиталей (NBO) [21]. Расчеты выполнялись с полной оптимизацией геометрических параметров, как для газовой фазы, так и с учетом растворителя (ДМСО) в приближении непрерывной поляризуемой среды (PCM). Найденные оптимизированные конфигурации проверялись на соответствие критическим условиям. Все вычисления проводились средствами программного комплекса Firefly 7.1.G [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате взаимодействия 9,10-фенантренина с 4-амино-5-гидразино-4Н-1,2,4-триа

зол-3-тиолом был получен (Z)-10-(2-(4-амино-5-тиоксо-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-3-ил)гидразоно)-9-фенантрон согласно схеме:



Молекула соединения **I** содержит два «подвижных» атома водорода, локализация которых может приводить к образованию трех пар таутомерных форм: тионная и тиольная формы гидразо (**Ia**, **Ib**), азо-ОН (**Iв**, **Iг**) и азо-НН (**Iд**, **Iе**) таутомеров (рис. 1).

Согласно расчетам, выполненным методом DFT [17], тионная форма **Ia** найдена более устойчивой. Разница в энергиях форм **Ia** и **Iб** составляет 44 кДж/моль. Энергетический барьер перехода из тиольной формы **Iб** в тионную **Ia** составляет 135 кДж/моль. Барьер перехода из тионной формы в тиольную – 179 кДж/моль. Относительная устойчивость тионной формы сохраняется как при учете растворителя (ДМСО) – 49 кДж/моль, так и при переходе к расширенному базису def2-TZSV [20] – 35 кДж/моль. Найденные величины удовлетворительно согласуются с результатами, полученными при теоретическом и экспериментальном исследовании тион-тиольной таутомерии для ряда триазольных производных [12-15].

Для определения положения второго «подвижного» атома водорода нами определено молекулярное строение хинонгидразонного и азо-ОН таутомеров, переходного состояния между этими формами, а также двух возможных азо-НН таутомеров (рис. 1).

Согласно расчетам, наиболее устойчивой является хинонгидразонная форма тионного таутомера **Ia**. Азо-ОН форма **Iв** найдена на 20 кДж/моль менее устойчивой. Барьер перехода из азо-ОН формы в гидразонную весьма небольшой и равен 4 кДж/моль. Барьер перехода из гидразонной формы

в азо-ОН форму – 24 кДж/моль. Хинонгидразонная форма тионного таутомера найдена более устойчивой на 77 кДж/моль по сравнению с азо-НН формой тионного таутомера **Iд** и на 65 кДж/моль по сравнению с азо-НН формой тиольного таутомера **Iе**. Малая устойчивость азо-НН форм связана с особенностями строения электроноизбыточного триазольного цикла.

Таким образом, согласно расчетам, соединение **I** наиболее устойчиво в тионной форме хинонгидразонного таутомера (**Ia**), стабилизированного сильной внутримолекулярной водородной связью (ВВС) O1...H9 ($d = 1,741 \text{ \AA}$) и двух слабых ВВС N1...H10 и N1...H11 с длинами 2,7 \AA (табл. 1, 2).

Электронные спектры поглощения соединения **I** в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО) характеризуются наличием интенсивной длинноволновой полосы (ДП) в области 468-485 нм. Максимум ДП поглощения свежеприготовленного раствора соединения **I** (485 нм) через 48 ч постепенно сдвигается гипсохромно до 474 нм, а через 72 ч до 468 нм. При замене растворителя на хлороформ (464 нм) или этанол (459 нм) смещения ДП во времени не наблюдается.

Рассчитанные методом TDDFT в газовой фазе значения длин волн ДП для тионного и тиольного таутомеров соединения **I** равны соответственно 582 и 455 нм. Хотя, как правило, TDDFT метод расчета ЭСП дает существенную погрешность [23], в данном случае отклонение в длине волны ДП в экспериментальном спектре (485 нм) и в рассчитанном для тионной формы спектре ЭСП (582 нм) слишком велико, чтобы оставить его без внимания.

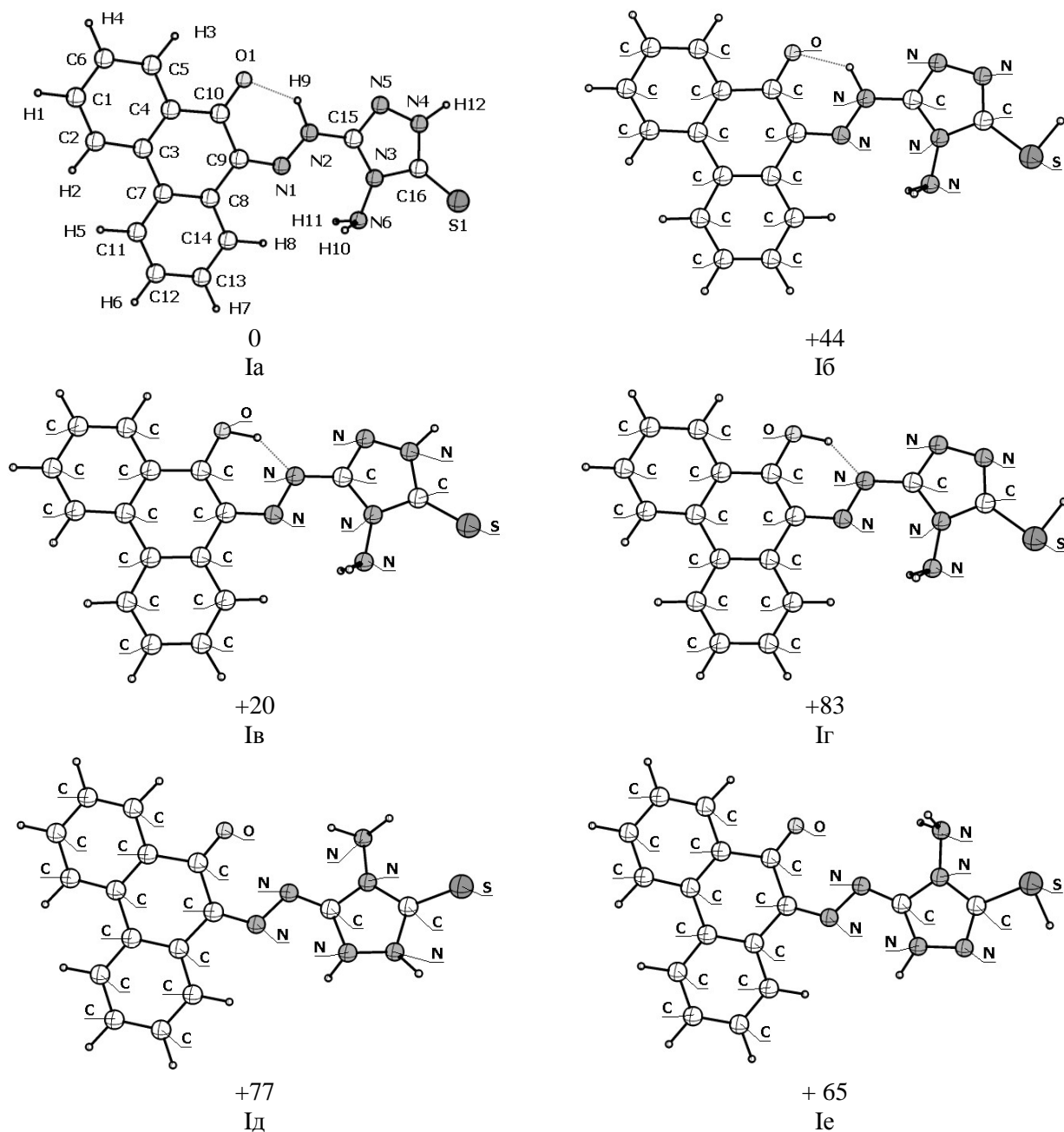


Рис. 1. Молекулярное строение соединения I формы (Ia – Ie) и их относительные энергии в кДж/моль по данным расчета методом DFT/B3LYP/def2-SV(P)

Fig. 1. The molecular structure of compound I of the form (Ia - Ie) and their relative energies in kJ / mol according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Таблица 1
Длины некоторых связей в соединении I по данным расчета методом DFT/B3LYP/def2-SV(P)
Table 1. The lengths of some bonds in compound I according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
O1-C10	1,242	C1-C2	1,392
O1...H9	1,741	C1-C6	1,403
N1...H10	2,771	C2-C3	1,411
N1...H11	2,724	C3-C4	1,419
N1-C9	1,319	C3-C7	1,478

N1-N2	1,313	C4-C5	1,408
N2-C15	1,378	C4-C10	1,476
N2-H9	1,038	C5-C6	1,389
N3-N6	1,382	C7-C8	1,421
N3-C15	1,388	C7-C11	1,412
N3-C16	1,410	C8-C9	1,474
N4-N5	1,361	C8-C14	1,474
N4-C16	1,366	C9-C10	1,410
N4-H12	1,013	C11-C12	1,390
N5-C15	1,303	C12-C13	1,402
S1-C16	1,648	C13-C14	1,389

Таблица 2

Заряды (NBO) в соединении I по данным расчета методом DFT/B3LYP/def2-SV(P)
 Table 2. Charges (NBO) in compound I according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд
O1	-0,618	C2	-0,194	C11	-0,182	H4	+0,223
N1	-0,242	C3	-0,018	C12	-0,206	H5	+0,214
N2	-0,364	C4	-0,129	C13	-0,201	H6	+0,220
N3	-0,303	C5	-0,153	C14	-0,186	H7	+0,221
N4	-0,383	C6	-0,213	C15	+0,594	H8	+0,218
N5	-0,332	C7	-0,051	C16	+0,222	H9	+0,441
N6	-0,611	C8	-0,057	H1	+0,221	H10	+0,368
S1	-0,178	C9	+0,108	H2	+0,216	H11	+0,366
C1	-0,179	C10	+0,507	H3	+0,241	H12	+0,423

В связи с этим, выполнен расчет ЭСП тионной и тиольной форм соединения I не только с базисом def2-SV(P), но и с расширенным базисом def2-TZV(P) [20], в том числе помимо расчета в газовой фазе был выполнен расчет с учетом растворителя – ДМСО (табл. 3).

Таблица 3

Длины волн (λ , нм) и силы осциллятора (f) тионной и тиольной форм соединения I в зависимости от базисного набора и среды по данным расчета методом TDDFT/B3LYP

Table 3. The wavelengths (λ , nm) and the oscillator strength (f) of the thionic and thiol forms of compound I, depending on the basis set and the medium according to the TDDFT/B3LYP calculations

Базис	Среда	Тионная форма		Тиольная форма	
		λ , нм	f	λ , нм	f
def2-SV(P)	газ	582	0,237	455	0,538
def2-TZV(P)	газ	578	0,255	462	0,530
def2-SV(P)	ДМСО	500	0,291	450	0,391
def2-TZV(P)	ДМСО	502	0,339	460	0,397

Улучшение базисного набора с SV(P) до TZV(P) мало меняет результаты расчета и для тионной, и для тиольной формы в газовой фазе, в то время как учет растворителя существенно сдвигает длинноволновую полосу тионной формы на 82 нм для базиса SV(P) и на 76 нм для базиса TZV(P), мало меняя положение ДП тиольной формы. Полученное значение длины волны ДП тионной формы (500-502 нм) уже удовлетворительно согласуется со значением 485 нм для длины волны ДП в спектре свежеприготовленного раствора соединения I. Смещение ДП во времени в разбавленных растворах до 468 нм может быть обусловлено с переходом тионной формы в тиольную, для которой рассчитанное значение ДП составляет 450-460 нм в зависимости от базиса (табл. 3). Возможны и другие причины, приводящие к гипсохромному сдвигу ДП, например, переход «сендвичеобразной» димерной формы соединения I в мономерную [24].

Поскольку положение длинноволновой полосы ЭСП, как правило, соответствует переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), были проанализированы энергии МО, ответственных за длинноволновый переход (табл. 4).

Таблица 4

Энергии МО (эВ) тионной и тиольной форм соединения I по данным расчета методом DFT/B3LYP/def2-SV(P)

Table 4. The energies of the MO (eV) of thionic and thiol forms of compound I according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Орбиталь	Тионная форма		Тиольная форма	
	газ	ДМСО	газ	ДМСО
НСМО	-3,059	-3,059	-2,901	-2,980
ВЗМО	-5,448	-5,815	-5,804	-5,959
ВЗМО-1	-5,584	-6,163	-6,599	-6,536
ВЗМО-2	-6,474	-6,446	-6,971	-7,026

Согласно полученным данным, энергии ВЗМО и ВЗМО-1 тионной формы в газовой фазе, во-первых, выше, чем соответствующие энергии для тиольной формы, соответственно -5,448, и -5,804 эВ, а во-вторых, существенно понижаются при учете растворителя с -5,448 до -5,815 эВ. Энергии остальных орбиталей, и в частности энергии НСМО, в меньшей степени изменяются при учете растворителя (табл. 4). ВЗМО и ВЗМО-1 тионной формы в значительной степени локализованы на атоме серы, а другие МО существенно делокализованы по всей молекуле. Все аналогичные орбитали тиольной формы соединения I также существенно делокализованы. Учет растворителя приводит к понижению энергий ВЗМО и ВЗМО-1 и изменению положения ДП в рассчитанных ЭСП соединения I (рис. 2).

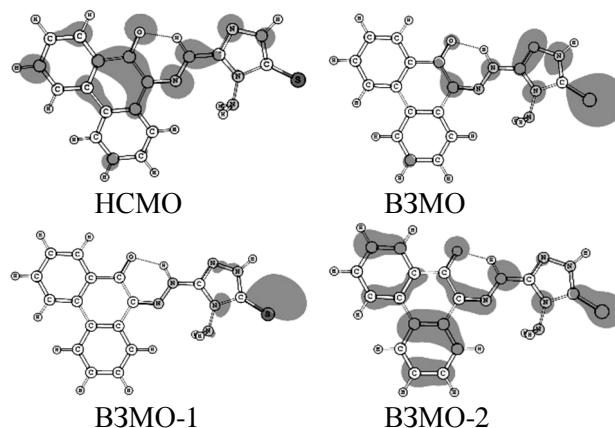


Рис. 2. Формы некоторых МО тионной формы соединения I по данным расчета методом TDDFT/B3LYP/def2-SV(P)
 Fig. 2. Forms of some MO of thionic form of compound I according to the TDDFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Для изучения поведения соединения **I** в щелочных средах методом DFT был выполнен расчет ряда возможных анионных форм **Па-Пд**, которые различаются характером уходящего протона или строением образующегося аниона (рис. 3).

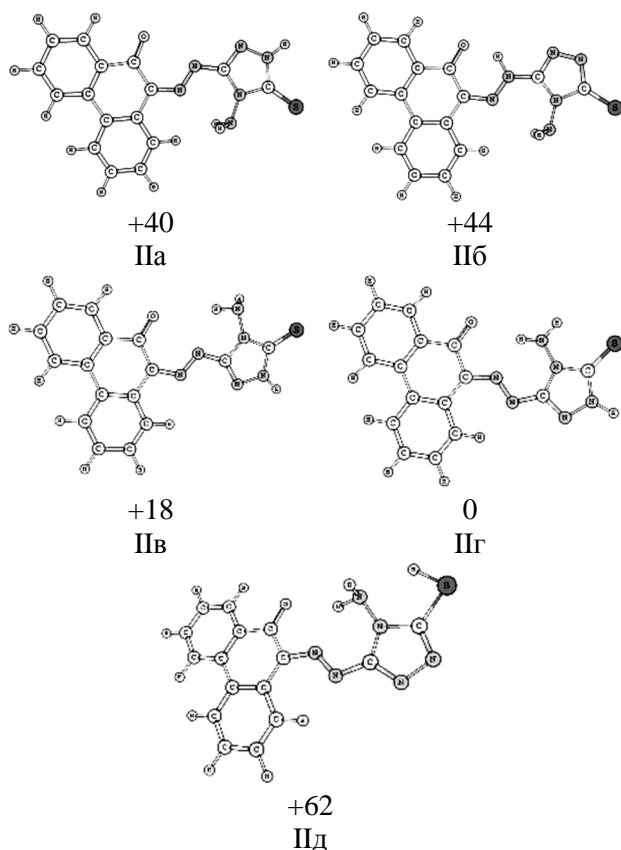


Рис. 3. Молекулярное строение анионных форм соединения **I** и их относительные энергии в кДж/моль по данным расчета методом TDDFT/B3LYP/def2-SV(P)

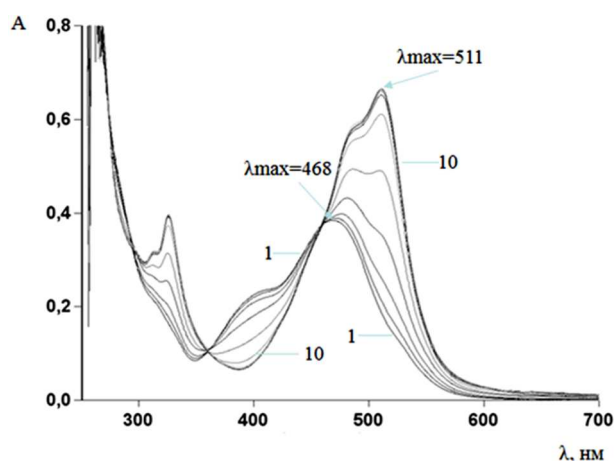
Fig. 3. The molecular structure of the anionic forms of compound **I** and their relative energies in kJ / mol according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Согласно полученным результатам, отщепление водорода от атома азота N2 азогруппы **Па** на 4 кДж/моль выгоднее, чем от атома азота N4 триазольного цикла **Пб**. Расчет указывает на предпочтительность депротонирования гидразогруппы, несмотря на то, что в анионе **Па** исчезает ВВС, стабилизирующая молекулу, а в анионе **Пб** данная ВВС присутствует. Формы **Пв** и **Пг** являются конформерами формы **Па**, в которых возникают новые ВВС. В форме **Пв** атомы водорода аминогруппы достраивают шестичленный цикл с двумя водородными связями и пятичленный цикл с одной водородной связью. В наиболее устойчивом анионе **Пг** атом водорода аминогруппы достраивает пятичленный цикл с двумя водородными связями и шестичленный цикл с одной водородной связью.

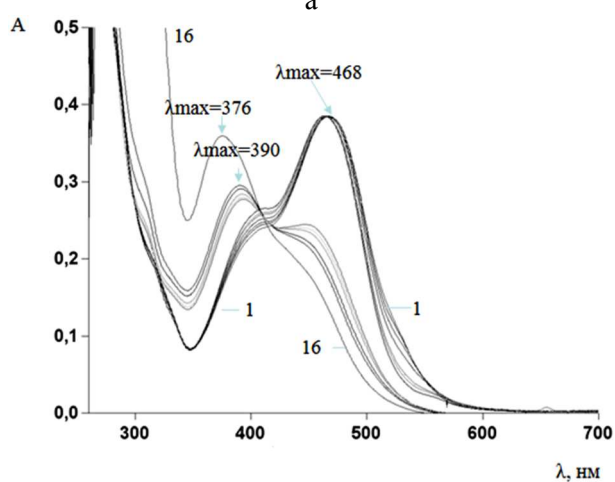
Анион тиольной формы **Пд** найден на 62 кДж/моль менее выгодным, чем соответствующий анион тионной формы **Пг**. На основании расчетов можно предположить, что моноанионная форма соединения **I** реализуется в виде формы **Пг**, которая образована от наиболее стабильного таутомера **Па**.

В ЭСП при добавлении 0,10 М раствора NaOH к выдержанному 72 ч раствору соединения **I** в ДМФА наблюдается батохромный сдвиг ДП от 468 нм до 511 нм со значительным увеличением интенсивности (рис. 4а). Наличие в спектре одной изобестической точки свидетельствует об образовании моноаниона. Следует отметить, что при добавлении кристаллического NaOH к исследуемому раствору изменений в ЭСП не наблюдалось.

Моделирование строения ряда возможных монопротонированных форм соединения **I** (рис. 5), выполненное методом DFT, показало, что протони-



а



б

Рис. 4. Электронные спектры поглощения соединения **I** ($c = 3.52 \cdot 10^{-5}$ моль/л, **1**) при добавлении раствора NaOH (а), 2-10 и при добавлении раствора HCl (б), 2-16

Fig. 4. The electron absorption spectra of compound **I** ($c = 3.52 \cdot 10^{-5}$ mol/l, **1**) with the addition of a solution of NaOH (а), 2-10 and with the addition of a solution of HCl (б), 2-16

рование тионного таутомера **Ia**, вероятнее всего, идет по атому азота N1 (**IIIa**); протонирование по атому N6 (**IIIб**) менее выгодно на 47,2 кДж/моль соответственно. Протонирование тиольного таутомера **Iб** идет по циклическим атомам N5 (**IIIв**) и N4 (**IIIг**) – их относительные энергии равны 0 и 0,3 кДж/моль соответственно. Протонирование по атому N1 менее выгодно (+78 кДж/моль). Попытка расчета протонированной по атому N6 формы тиольного таутомера привела к миграции водорода и получению ранее рассчитанной протонированной по атому N1 формы.

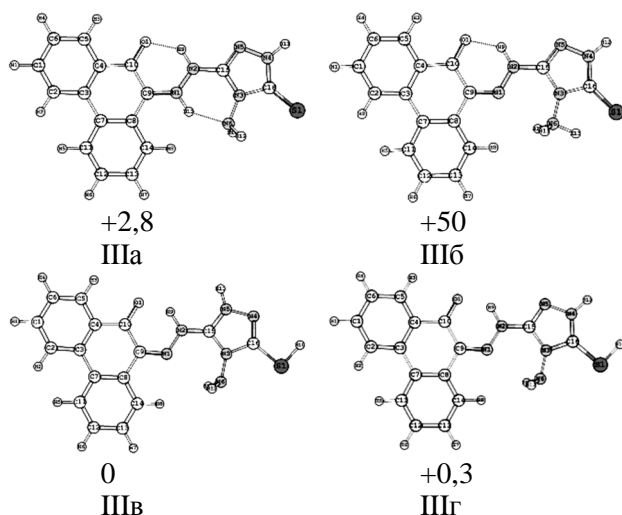


Рис. 5. Молекулярное строение протонированных форм соединения **I** и их относительные энергии в кДж/моль по данным расчета методом DFT/B3LYP/def2-SV(P)

Fig. 5. The molecular structure of protonated forms of compound **I** and their relative energies in kJ / mol according to the DFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Таким образом, в газовой фазе несколько более устойчивы протонированные формы тиольного таутомера, хотя различие весьма невелико. Однако следует обратить внимание, что форма **IIIг** может рассматриваться как протонированная по атому серы форма наиболее устойчивого таутомера **Ia**.

Найденные энергии протонированных форм **IIIa**, **IIIб**, **IIIв** и **IIIг** с учетом растворителя и геометрией, оптимизированной для газовой фазы, равны соответственно 0, +19, +9 и +2 кДж/моль. Видно, что учет растворителя понизил относительные энергии тионных форм соединения **I**. Однако в целом переход от нейтральных и анионных форм к протонированным повышает относительную стабильность тиольных форм. Очевидно, что вопрос о строении соединения **I** в кислых средах не может быть решен одними расчетными методами.

В ЭСП при добавлении к выдержанному 72 ч раствору соединения **I** в ДМФА 0,10 М раствора HCl наиболее интенсивная ДП претерпевает гипсохромный сдвиг от значения 468 нм до 390 нм с небольшим уменьшением интенсивности, при добавлении концентрированной HCl ДП смещается до

376 нм (рис. 4б). В спектре наблюдаются две изобестические точки, которые свидетельствуют о последовательном нахождении трех форм в растворе.

Согласно ЭСП и расчетам, полученным методом DFT, вероятнее всего, в разбавленных растворах соединение **I** существует в виде тиольного таутомера **Iб**, а протонируется форма **Ia** по атому S или форма **Iб** по атому N4 с образованием единой формы **IIIг**.

Для интерпретации ЭСП соединения **I** в кислых и щелочных средах методом TDDFT выполнен расчет нейтральных (**Ia** и **Iб**), монопротонированных (**IIIa**, **IIIб**, **IIIв**, **IIIг**) и моноанионных (**IIб**, **IIг**, **IIд**) форм как в газовой фазе, так и в ДМСО (табл. 5). При этом расчет ЭСП ионных структур в ДМСО проводился с геометрией, оптимизированной для газовой фазы, поскольку для этих структур оптимизация геометрии с учетом растворителя не была достигнута.

Таблица 5

Длины волн (λ , нм) и силы осциллятора (f) интенсивных длинноволновых полос в ЭСП ряда форм соединения **I** по данным расчета методом TDDFT/B3LYP/def2-SV(P)

Table 5. The wavelengths (λ , nm) and the oscillator strength (f) of intense long-wave bands in the electronic absorption spectra of a number of forms of compound **I** according to the TDDFT/B3LYP/def2-SV(P) calculations

Среда	Тионные формы			Тиольные формы		
	формы	λ , нм	f	формы	λ , нм	f
газ	Ia	582	0,24	Iб	455	0,54
ДМСО	Ia	500	0,29	Iб	450	0,39
газ	IIIa	743	0,29	IIIв	426	0,27
ДМСО	IIIa	643	0,30	IIIв	424	0,31
газ	IIIб	414	0,26	IIIг	403	0,28
ДМСО	IIIб	430	0,30	IIIг	409	0,31
газ	IIг	458	0,33	IIд	453	0,39
ДМСО	IIг	424	0,51	IIд	422	0,56
газ	IIб	627	0,70			
ДМСО	IIб	595	0,59			

Согласно полученным расчетным данным, для протонированных форм **IIIб**, **IIIв**, **IIIг** наблюдается гипсохромный сдвиг ДП по отношению к нейтральной форме, аналогично экспериментальным данным, а ДП формы **IIIa** сдвинута существенно батохромно (табл. 5). Поскольку энергия формы **IIIб** выше, чем энергии тиольных форм **IIIв** и **IIIг**, можно предположить, что в кислых средах реализуются именно тиольные формы **IIIв** и **IIIг**. Наблюдаемый в эксперименте батохромный сдвиг ДП в щелочных средах соответствует лишь форме **IIб** (табл. 5), которая представляет собой общий

анион как тионной **Ia**, так и тиольной **Iб** форм. Однако энергия этой формы выше энергий форм **IIв** и **IIг**, и вопрос о строении анионной формы соединения **I** остается открытым.

Квантово-химический расчет колебательных спектров методом DFT, как правило, приводит к завышенным значениям частот, что предполагает использование характерного для данного базисного набора понижающего коэффициента. В произведенных расчетах масштабирующий коэффициент равен 0,945. Расчет характеризует молекулу в газовой фазе, экспериментальные исследования относятся к веществу в кристаллическом состоянии, где межмолекулярные связи могут существенно изменить колебательный спектр. Достоинством расчета является возможность отнесения рассчитанных частот колебаний (табл. 6).

Таблица 6

Рассчитанный (DFT/B3LYP/def2-SV(P)) и экспериментальный ИК спектры соединения **I**
Table. 6 The calculated (DFT/B3LYP/def2-SV(P)) and experimental IR spectra of compound I

Тионная форма		Тиольная форма		Экспериментальные данные
ν, cm^{-1} (инт.)	Отнесение	ν, cm^{-1} (инт.)	Отнесение	ν, cm^{-1} (инт.)
3420 (4,11)	ν (N4-H)			3433 (ср)
3354 (0,35)	ν_{acc} (N-H)	3334 (0,42)	ν_{acc} (N-H)	3320 (ш. ср)
3271 (0,03)	$\nu_{\text{сим}}$ (N-H)	3257 (0,04)	$\nu_{\text{сим}}$ (N-H)	3303 (ср)
				3188 (ср)
3041 (0,15)	ν (C-H) _{ар}	3039 (0,25)	ν (C-H) _{ар}	3069 (ср)
3039 (0,49)	ν (C-H) _{ар}	3038 (0,44)	ν (C-H) _{ар}	
3033 (0,10)	ν (C-H) _{ар}	3033 (0,09)	ν (C-H) _{ар}	
3013 (0,20)	ν (C-H) _{ар}			
3011 (2,85)	ν (N2-H)	3015 (2,51)	ν (N2-H)	
		3012 (0,31)	ν (C-H) _{ар}	
2998 (0,03)	ν (C-H) _{ар}	3010 (0,56)	ν (C-H) _{ар}	
2997 (0,05)	ν (C-H) _{ар}	2996 (0,09)	ν (C-H) _{ар}	2924 (ср)
		2508 (0,03)	ν (S-H)	
1611 (2,12)	ν (C=O), δ (NH ₂)	1607 (1,91)	ν (C=O), δ (NH ₂)	1618 (с)
1604 (2,02)	ν (C=O), δ (NH ₂)	1604 (1,83)	ν (C=O), δ (NH ₂)	1596 (с)
1575 (0,11)	ν (C=N)	1574 (0,11)	ν (C=N)	1573 (ср)
1568 (0,21)	ν (C=N)	1567 (0,40)	ν (C=N)	1560 (ср)
		1545 (0,53)	ν (C=N)	
1554 (8,01)	ν (C=N)	1537 (13,97)	ν (C=N)	1518 (с)
1544 (0,65)	ν (C=N)			
1525 (0,47)	ν (C=C)	1525 (0,89)	ν (C=C)	1501 (с)

В ИК спектре соединения **I** в поликристаллическом состоянии присутствуют широкие полосы средней интенсивности в области 3433,3320 cm^{-1} , средние узкие полосы 3303, 3188, 3069, 2924 cm^{-1} , которые следует отнести к валентным колебаниям групп N4-H, N2-H, NH₂, связанной BBC, и

групп C_{аром}-H. Максимумы поглощения при 1618 cm^{-1} следует отнести к валентным колебаниям связанной C=O группы, а при 1596, 1573, 1560, 1518, 1501 cm^{-1} к валентным колебаниям C=N, N=N и C=C групп соответственно, что согласуется с аналогичными данными для 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола [25] и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола [26]. Отсутствие в ИК спектре полосы ν (S-H), лежащей в области 2500-2600 cm^{-1} , и наличие ν (N4-H) 3433 cm^{-1} [27, 28] может свидетельствовать о существовании в кристаллическом состоянии преимущественно тионного гидразотаутомера **Ia**.

В спектре ЯМР ¹H соединения **I** в области 15,08 м.д. присутствует синглетный сигнал протонов группы N2H, аналогичное положение которого наблюдается в спектрах ранее изученных нами соединений [9,10]. Синглетный сигнал в области 13,54 м.д. можно отнести как к протону группы N4H [29], так и протону группы SH [6], поскольку литературные данные не дают однозначного ответа по данному вопросу. Дублет при 5,77 м.д. - к сигналу протонов группы NH₂, что согласуется с отнесением сигналов протонов указанных групп для оснований Шиффа на основе 4-амино-5-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолов [5]. В спектре ЯМР ¹³C (DMCO-*d*₆) в области 180,80 м.д. присутствует сигнал, который отвечает хиноидному, а не фенантрольному атому углерода [9, 10]. Сигналы, проявляющиеся в области 123,44-165,90, относятся к C_{ар}=N, C=S, C_{ар}-N, C_{ар}-C_{ар} [30].

Следует добавить, что в ЯМР спектрах соединения **I** свежеприготовленных и выдержанных во времени образцов различий не наблюдается.

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют предположить, что в кристаллическом состоянии и насыщенных растворах соединение **I** находится в форме тионного хинон-гидразонного таутомера **Ia**, стабилизированного за счет образования внутримолекулярных водородных связей. Однако нельзя исключать возможность перехода тионной формы **Ia** в тиольную форму **Iб** в разбавленных растворах. Формы **Ia** и **Iб** представляются наиболее предпочтительными при депротонировании и протонировании соединения **I**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Программе повышения конкурентоспособности РУДН «5-100» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016-2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Okawa S.** Separation and Determination of Manganese (II), Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Zinc (II) and Cadmium (II) by Ion Chromatography Using 10-(2-pyridylazo)-9-phenanthrol as a Postcolumn Derivatization Reagent. *Proc. Inst. Natur. Sci., Nihon Univ.* 2005. V. 40. P. 217.
2. **Yoshida T., Okawa S.** Determination of cadmium by ion chromatography using 10-(2-pyridylazo)-9-phenanthrol as a postcolumn derivatization reagent. *Jpn. Analyst.* 1993. V. 42. N 5. P. 311. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.42.5_311.
3. **Kominami B., Okawa S., Suzuki Y.** Spectrophotometric determination of zinc with 10-(2-benzothiazolylazo) - 9 - phenanthrol in presence of a non - ionic surface active agent. *Jpn. Analyst.* 1987. V. 36. N 10. P. 618. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.36.10_618.
4. **Okawa S., Kominami B., Kawase A.** Spectrophotometric determination of cobalt with 10-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol in the presence of a non-ionic surface active agent. *Jpn. Analyst.* 1982. V. 31. N 7. P. 373. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.31.7_373.
5. **Selvaraj Jubie, Pranabesh Sikdar, Shanish Antony, Rajagopal Kalirajan, Byran Gowramma, Subramanian Gomathy, Kannan Elango** Synthesis and biological evaluation of some Schiff bases of [4-(amino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol]. *Pak. J. Pharm. Sci.* 2011. V. 24. N 2. P. 109.
6. **Rajput S.S.** Synthesis, characterisation and antibacterial activity of mercapto 1,2,4-triazole, 1,3,4-thiadiazoles, mercapto benzhydrazones and thiazolidinone derivatives of 4-hydroxybenzhydrazide. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2012. V. 4. N 2. P. 164.
7. **Alex Martin, Abhay Kumar Verma** Synthesis, Characterization And Evaluation of Anti-Inflammatory Activity of Some Novel 1, 2, 4-Triazoles. *Int. J. Med. Nanotech.* 2014. V. 1. N 1. P. 10.
8. **Reem A.K. Al-Harbi and Adel A.H. Abdel-Rahman** Synthesis of new 1-(4-amino-1,2,4-triazol-3-ylmethyl)-pyrimidinedione derivatives under microwave irradiation and their antimicrobial evaluation. *Der Pharm. Chem.* 2013. V. 2. N 2. P. 286.
9. **Давыдов В.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Линко Р.В., Рябов М.А., Сергиенко В.С.** Синтез, кристаллическая структура и спектральные исследования 10-(2-бензотиазолилazo)-9-фенантрола. *Кристаллография.* 2012. Т. 57. № 2. С. 276.
10. **Линко Р.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Рябов М.А., Давыдов В.В., Сергиенко В.С.** Синтез, кристаллическая структура и спектральные исследования 10-(1-фталилазило)-9-фенантрола (HL). комплексообразование хлоридов цинка и кадмия с HL. *ЖНХ.* 2013. Т. 58. № 3. С. 332. DOI: 10.7868/S0044457X13030094.
11. **Давыдов В.В., Сокол В.И., Рычагина Н.В., Линко Р.В., Рябов М.А., Шкляев Ю.В., Сергиенко В.С.** Синтез, кристаллическая структура и спектры 9(E)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]-гидразона и его катион-анионного комплекса с бромидом меди (I). *ЖНХ.* 2009. Т. 54. № 6. С. 958.
12. **Karayel A., Özbek S.** Experimental and theoretical structural studies on 4-(2-phenylethyl)-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione. *Str. Chem.* 2008. V. 19. N 3. P. 391.
13. **Özdemir N.** Quantum chemical investigation of the intra- and intermolecular proton transfer reactions and hydrogen bonding interactions in 4-amino-5-(2-hydroxyphenyl)-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-thione. *J. Mol. Model.* 2013. N 19. P. 397.
14. **Davari M.D., Bahrami H., Haghghi Z.Z., Zahedi M.** Quantum chemical investigation of intramolecular thione-

REFERENCES

1. **Okawa S.** Separation and Determination of Manganese (II), Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Zinc (II) and Cadmium (II) by Ion Chromatography Using 10-(2-pyridylazo)-9-phenanthrol as a Postcolumn Derivatization Reagent. *Proc. Inst. of Natur. Sci., Nihon Univ.* 2005. V. 40. P. 217.
2. **Yoshida T., Okawa S.** Determination of cadmium by ion chromatography using 10-(2-pyridylazo)-9-phenanthrol as a postcolumn derivatization reagent. *Jpn. Analyst.* 1993. V. 42. N 5. P. 311. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.42.5_311.
3. **Kominami B., Okawa S., Suzuki Y.** Spectrophotometric determination of zinc with 10-(2-benzothiazolylazo) - 9 - phenanthrol in presence of a non - ionic surface active agent. *Jpn. Analyst.* 1987. V. 36. N 10. P. 618. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.36.10_618.
4. **Okawa S., Kominami B., Kawase A.** Spectrophotometric determination of cobalt with 10-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol in the presence of a non-ionic surface active agent. *Jpn. Analyst.* 1982. V. 31. N 7. P. 373. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.31.7_373.
5. **Selvaraj Jubie, Pranabesh Sikdar, Shanish Antony, Rajagopal Kalirajan, Byran Gowramma, Subramanian Gomathy, Kannan Elango** Synthesis and biological evaluation of some Schiff bases of [4-(amino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol]. *Pak. J. Pharm. Sci.* 2011. V. 24. N 2. P. 109.
6. **Rajput S.S.** Synthesis, characterisation and antibacterial activity of mercapto 1,2,4-triazole, 1,3,4-thiadiazoles, mercapto benzhydrazones and thiazolidinone derivatives of 4-hydroxybenzhydrazide. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2012. V. 4. N 2. P. 164.
7. **Alex Martin, Abhay Kumar Verma** Synthesis, Characterization and Evaluation of Anti-Inflammatory Activity of Some Novel 1, 2, 4-Triazoles. *Int. J. Med. Nanotech.* 2014. V. 1. N 1. P. 10.
8. **Reem A.K. Al-Harbi and Adel A.H. Abdel-Rahman** Synthesis of new 1-(4-amino-1,2,4-triazol-3-ylmethyl)-pyrimidinedione derivatives under microwave irradiation and their antimicrobial evaluation. *Der Pharm. Chem.* 2013. V. 2. N 2. P. 286.
9. **Davydov V.V., Sokol V.I., Polyanskaya N.A., Linko R.V., Ryabov M.A., Sergienko V.S.** Synthesis, crystal structure, and spectral studies of 10-(2-benzothiazolylazo)-9-phenanthrol. *Crystal. Reports.* 2012. V. 57. N 2. P. 227. DOI: 10.7868/S0044457X14010097.
10. **Linko R.V., Sokol V.I., Polyanskaya N.A., Ryabov M.A., Davydov V.V., Sergienko V.S.** Synthesis, crystal structure, and spectroscopic studies of 10-(1-phthalazinylazo)-9-phenanthrol (HL). Complexation of cadmium and zinc chlorides with HL. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 3. P. 284. DOI: 10.1134/S0036023613030091.
11. **Davydov V.V., Sokol V.I., Rychagina N.V., Linko R.V., Ryabov M.A., Shklyayev Yu.V., Sergienko V.S.** Synthesis, crystal structure, and spectra of 9(E)-phenanthrene-9,10-dione [(1Z)-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-ylidene]hydrazine and its cation-anion complex with copper (I) bromide. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. N 6. P. 893.
12. **Karayel A., Özbek S.** Experimental and theoretical structural studies on 4-(2-phenylethyl)-5-(2-furyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione. *Str. Chem.* 2008. V. 19. N 3. P. 391.
13. **Özdemir N.** Quantum chemical investigation of the intra- and intermolecular proton transfer reactions and hydrogen bonding interactions in 4-amino-5-(2-hydroxyphenyl)-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-thione. *J. Mol. Model.* 2013. N 19. P. 397.
14. **Davari M. D., Bahrami H., Haghghi Z. Z., Zahedi M.** Quantum chemical investigation of intramolecular thione-thiol tautomerism of 1,2,4-triazole-3-thione and its disubstituted derivatives. *J. Mol. Model.* 2010. N 16. P. 841.

- thiol tautomerism of 1,2,4-triazole-3-thione and its disubstituted derivatives. *J. Mol. Model.* 2010. N 16. P. 841.
15. **Varynskyi B.A., Scherback M.A., Kaplaushenko A.G., Yurchenko I.A.** The study of thione-thiol tautomerism of 4-amino-5-(4-nitrophenyl)-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-thione by HPLC-MS method. *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. V. 6. N 5. P. 1342.
 16. **Wunderlich H., Wolfrum G.** Colorants azoiques et procede pour leur obtention. Patent FR 1.442.867, C09b/D06p, 1966.
 17. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
 18. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.* 1988. B 37. P. 785.
 19. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 11623.
 20. **Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.** Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 5829. DOI: 10.1063/1.467146.
 21. **Glendening E.D., Badenhop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F.** NBO 5.G. Theor. Chem. Inst., Univ. of Wisconsin, Madison, WI. 2004. <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
 22. **Granovsky A.A.** Firefly version 7.1.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
 23. **Fabian J.** Electronic excitation of sulfur-organic compounds – performance of time-dependent density functional theory. *Theor. Chem. Accounts.* 2001. V. 106. N 3. P. 199. DOI: 10.1007/s002140100250.
 24. **Шаров К.С., Иванов В.М.** Состояние 3-(2-тиазолилazo)-2,6-диаминопиридина в ассоциированных растворителях. Эффект водородной связи. *Вестн. МГУ. Сер. Химия.* 2004. Т. 45. № 1. С. 19.
 25. **Rao I.M., Satyanarayana D., Agarwala U.** Rare Earth Complexes of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 1979. V. 52. N 2. P. 588.
 26. AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds. SDBS № 6469.
 27. **Navabeh Nami, Mendi Forozani Vida Khosra Vi-moghadam and Rahmatallah Taherinasab** Synthesis and Characterization of Mono- and Bicycle Heterocyclic Derivatives Containing 1,2,4-Triazole, 1,3,4-Thiadiazine and 1,3-Thiazole Rings. *E-J. Chem.* 2012. V. 9. N 1. P.161.
 28. **Mahmoud R. Mahmoud, Wael S.I.Abou - Elmagd, Manal M. El-Shahawi and Mohamed H. Hekal** Novel Fused and Spiro Heterocyclic Compounds Derived from 4-(4-Amino-5-Mercapto-4H-1,2,4-Triazol-3-yl)Phthalazin-1(2H)-one. *World J. Chem.* 2014. V. 9. N 2. P. 24. DOI: 10.5829/idosi.wjc.2014.9.2.1110.
 29. **Jawad K. Shneine, Yusra H. Alaraji** Chemistry of 1,2,4-Triazole: A Review Article. *Inter. J. Sci. Res. (IJSR).* 2016. V. 5. N 3. P. 1263.
 30. **Федоров Л.А.** Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука. 1987. 295 с.
 15. **Varynskyi B.A., Scherback M.A., Kaplaushenko A.G., Yurchenko I.A.** The study of thione-thiol tautomerism of 4-amino-5-(4-nitrophenyl)-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-thione by HPLC-MS method. *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. V. 6. N 5. P. 1342.
 16. **Wunderlich H., Wolfrum G.** Colorants azoiques et procede pour leur obtention. Patent FR 1.442.867, C09b/D06p, 1966.
 17. **Becke A.D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
 18. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev.* 1988. B 37. P. 785.
 19. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 11623.
 20. **Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.** Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 5829.
 21. **Glendening E.D., Badenhop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F.** NBO 5.G. Theor. Chem. Inst., Univ. of Wisconsin, Madison, WI. 2004. <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
 22. **Granovsky A.A.** Firefly version 7.1.G, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
 23. **Fabian J.** Electronic excitation of sulfur-organic compounds – performance of time-dependent density functional theory. *Theor. Chem. Accounts.* 2001. V. 106. N 3. P. 199. DOI: 10.1007/s002140100250.
 24. **Sharov K.S., Ivanov V.M.** The state of 3-(2-thiazolylazo) - 2,6-diaminopyridine in associated solvents. The effect of hydrogen bond. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.* 2004. V. 45. N 1. P. 19 (in Russian).
 25. **Rao I.M., Satyanarayana D., Agarwala U.** Rare Earth Complexes of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 1979. V. 52. N 2. P. 588.
 26. AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds. SDBS № 6469.
 27. **Navabeh Nami, Mendi Forozani Vida Khosra Vi-moghadam and Rahmatallah Taherinasab** Synthesis and Characterization of Mono- and Bicycle Heterocyclic Derivatives Containing 1,2,4-Triazole, 1,3,4-Thiadiazine and 1,3-Thiazole Rings. *E-J. Chem.* 2012. V. 9. N 1. P.161.
 28. **Mahmoud R. Mahmoud, Wael S.I. Abou - Elmagd, Manal M. El-Shahawi, Mohamed H. Hekal** Novel Fused and Spiro Heterocyclic Compounds Derived from 4-(4-Amino-5-Mercapto-4H-1,2,4-Triazol-3-yl)Phthalazin-1(2H)-one. *World J. Chem.* 2014. V. 9. N 2. P. 24. DOI: 10.5829/idosi.wjc.2014.9.2.1110.
 29. **Jawad K. Shneine, Yusra H. Alaraji** Chemistry of 1,2,4-Triazole: A Review Article. *Inter. J. Sci. Res. (IJSR).* 2016. V. 5. N 3. P. 1263.
 30. **Fedorov L.A.** NMR Spectroscopy of Organic Analytical Reagents and Their Complexes with Metal Ions. М.: Nauka. 1987. 295 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 23.08.2017
Принята к опубликованию 04.10.2017

Received 23.08.2017
Accepted 04.10.2017