

Особенности молекулярной упаковки 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов

© Бобров¹ Павел Сергеевич, Кирик^{2,3*†} Сергей Дмитриевич,
Любяшкин¹ Алексей Викторович, Субоч¹ Георгий Анатольевич,
Товбис¹ Михаил Семенович

¹ Кафедра органической химии и технологии органических веществ. Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева. Просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31. г. Красноярск, 660037. Россия.
Тел.: +7 (391) 222-74-70. E-mail: subochga@mail.sibsau.ru

² Кафедра неорганической и физической химии. Сибирского федерального университета. Проспект Свободный, 79. г. Красноярск, 660041. Россия. E-mail: kiriksd@yandex.ru

³ Институт химии и химической технологии СО РАН. г. Красноярск, 660036. Россия.

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: дикетон, оксим, 2-гидроксиимино-1,3-дикетоны, рентгеновская порошковая дифракция, определение кристаллической структуры, реакционная способность.

Аннотация

В связи с изучением химической активности в реакции конденсации, методом нитрозирования соответствующих 1,3-дикетонов нитритом натрия в уксусной кислоте синтезирован и изучен ряд 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов с различными заместителями $R_1 = CH_3$, $R_2 = -CH_3$, $-C_6H_5$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_4Cl$, $-C_6H_4Br$. Предполагалось, что химическая активность этих реагентов также проявляется в предкристаллизационном состоянии в растворе через молекулярную упаковку в кристаллах. Индивидуальность полученных соединений была подтверждена С, Н, N анализом, спектроскопией ЯМР и рентгеновской дифракцией. Кристаллические структуры были решены с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции. Параметры ячейки установлены путем индексирования порошковых рентгенограмм. Пространственные группы определены из анализа систематических погасаний. Структурные решения были получены моделированием с использованием подхода «имитации отжига» в прямом пространстве. Атомы водорода включены в конечную уточняемую модель жестко связанными с соответствующими атомами С и N. Окончательное уточнение проведено методом полнопрофильного анализа. Установлено, что для исследованных соединений характерен специфический структурный мотив. Молекулярная структура построена из цепочек 2-гидроксиимино-1,3-пропандиона вокруг оси 2_1 . Образуется спиральное чередование пропандионовых цепей, связанных в бесконечный полимер водородными связями. Соседние винтовые структуры частично пересекаются в пространстве за счет проникновения друг в друга плоских ароматических фрагментов и обеспечивают более плотную упаковку молекул. При рассмотрении вдоль оси 2_1 можно выделить послойное строение с характерной высотой слоя около 7.1 Å, в формировании которого 2-гидроксиимино-1,3-пропандионовый фрагмент играет доминирующую роль. Различие в химической активности соединений объясняется динамической инертностью, связанной с массой заместителя в 2-гидроксиимино-1,3-пропандионовой части молекулы.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Бобров П.С., Кирик С.Д., Любяшкин А.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Особенности молекулярной упаковки 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.71. №9. С.1-10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-9-1

или

Pavel S. Bobrov, Sergei D. Kirik, Alexey V. Lyubyashkin, Georgii A. Suboch, Mikhail S. Tovbis. Molecular packing peculiarities in 2-hydroxyimino-1,3-diketones by X-ray powder diffraction. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.71. No.9. P.1-10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-9-1. (Russian)