

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.54-4

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АЗОСОЕДИНЕНИЯ
АЦЕТИЛАЦЕТОНА — [C₁₁H₁₁N₂O₂F] МЕТОДОМ РСА© 2011 М.А. Магеррамов¹, Р.А. Алиева¹, Р.З. Назарова^{2*},
Ф.М. Чырагов¹, К.А. Потехин²¹Бакинский государственный университет, Химический факультет²Владимирский государственный гуманитарный университет

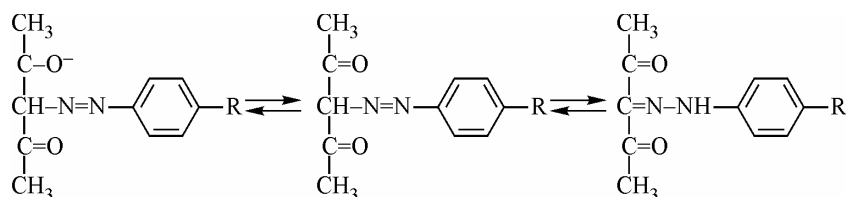
Статья поступила 12 января 2010 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

На основе ацетилацетона был синтезирован реагент — 3-[4-фторфенилазопентандион]-2,4 и его кристаллическая и молекулярная структура изучена методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что кристаллы [C₁₁H₁₁N₂O₂F] **1** принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c. Параметры элементарной ячейки **1** $a = 18,827(3)$, $b = 12,839(2)$, $c = 26,475(5)$ Å, $\beta = 104,834(2)^\circ$. Исследование показало, что реагент присутствует и в растворе, и в кристалле. Проводится сравнительный анализ трех структур с литературными данными.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, азопроизводные ацетилацетона, межмолекулярная водородная связь, упаковка молекулы 3-[4-фторфенилазопентандион]-2,4.

Из литературы известно, что ацетилацетон и его производные широко применяются для определения разных металлов [1—3]. Также известно, что азопроизводные ацетилацетона могут существовать в растворе, по меньшей мере, в виде трех таутомерных формах — енол-азо, кето-азо и гидразо.



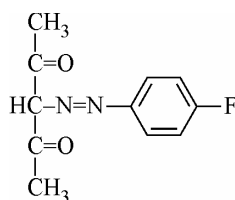
Методами ИК, ЯМР и рентгеноэлектронной спектроскопии установлено, что наиболее предпочтительна гидразонная форма за счет наличия трех сопряженных двойных связей и внутримолекулярной (O---H) водородной связи.

Метод рентгеноструктурного анализа, используемый для получения более точной информации о строении этих кристаллических соединений, является преимущественным методом оценки.

Данная работа посвящена синтезу азосоединения на основе ацетилацетона и его рентгеноструктурному анализу.

Экспериментальная часть. Синтез C₁₁H₁₁N₂O₂F. Реагент получен азосочетанием диазотированного *para*-фторанилина с ацетилацетоном в слабощелочной среде [1], состав и строение полученного соединения установлены элементным анализом.

* E-mail: nazarova-roya@rambler.ru



Вычислено, %: С 59,73, Н 5,44, N 12,67, О 14,48, F 8,14. Найдено, %: С 58,35, Н 5,76, N 12,15, О 15,71, F 8,01.

Диазотирование. 2,775 мл (0,025 моль) *para*-фторанилина растворяли в 20 мл воды при слабом нагревании с добавлением 1 г кристаллического КОН. Раствор охлаждали в ледяной бане до 0 °С и прибавляли порциями 1,725 г (0,025 моль) NaNO₂ в течение 30 мин. Температура не должна превышать +5 °С.

Азосочетание. Смесь 1,952 мл (0,025 моль) ацетилацетона и 15 мл этанола охлаждали добавлением 11,952 г (0,146 моль) CH₃COONa. Раствор охлаждали в ледяной бане и вводили порциями суспензию диазония *para*-фторанилина. В процессе сочетания следует следить за тем, чтобы pH был в пределах 8—10. На следующий день выпавший осадок реагента отфильтровывали, сушили на воздухе, затем несколько раз перекристаллизовывали этанолом.

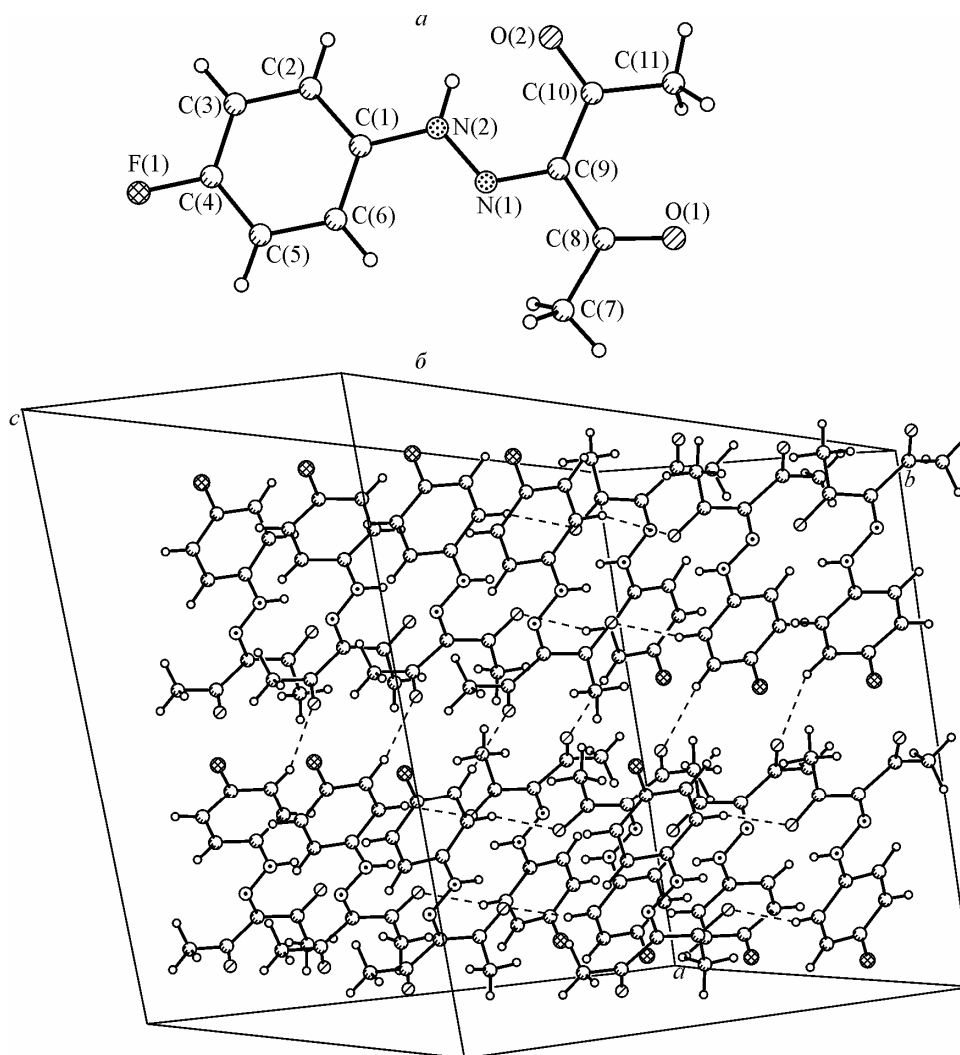
Рентгеноструктурный анализ. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 18698 (7245 независимых) дифракционных отражений были измерены на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (φ/ω-сканирование, MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, T = 100 К). Параметры элементарных ячеек и пространственную группу кристаллов определяли и уточняли на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (θ/2θ-метод сканирования с использованием MoK_α-излучения, λ = 0,71073, графитовый монохроматор, T = 100 К). В табл. 1 приведены основные результаты рентгеноструктурного эксперимента и расчетов. Все кристаллографические данные (CIF-файл) депонированы в CCDC, откуда могут быть получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, депозитный номер указан в табл. 1.

Структура определена прямым методом по программе SHELXTL-2001 [4] в автоматическом режиме и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в последовательно анизотроп-

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические параметры и характеристики эксперимента РСА для молекулы 3-[4-фторфенилазопентандион]-2,4

Эмпирическая формула	[C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₂ F ₁]
Молекулярный вес	222,22
Тип кристалла	Моноклинная
a, b, c, Å	18,827(3), 12,839(2), 26,475(5)
β, град.	104,834(2)
V, Å ³	6186,1(18)
Z	24
d _{выч} , г/см ³	1,432
Размер кристалла, мм	0,30×0,20×0,20
Область θ, град.	1,99—29,42
Пределы h, k, l	-23 ≤ h ≤ 24, -16 ≤ k ≤ 16, -33 ≤ l ≤ 24
Число экспер. / независ. отражений	18698 / 7245
Добротность, %	97,2
R [I > 2σ(I)] фактор	R1 = 0,0401, wR2 = 0,1228
R по всему массиву	R1 = 0,0488, wR2 = 0,1327
CCDC депозитный номер	760750



Строение (а) и упаковка (б) молекулы $[C_{11}H_{11}N_2O_2F_1]$ в кристалле

ном приближении по программе SHELXTL-2001 [4] для неводородных атомов. Атомы водорода, которые участвуют во внутримолекулярной водородной связи $N-H\cdots O$, локализованы на разностном синтезе электронной плотности для всех трех кристаллографически независимых молекул. Положение остальных атомов водорода рассчитано геометрически и уточнялось в модели "наездника".

Обсуждение результатов. Пространственное строение молекулы по данным рентгеноструктурного анализа показано на рис. 1, а. В кристалле в независимой части элементарной ячейки расположены три молекулы. Геометрические параметры исследованной молекулы (длины связей, валентные и торсионные углы) приведены в табл. 2. Строение и упаковка молекулы представлены на рис. 1.

Все три кристаллографически независимые молекулы плоские (табл. 3) и расположены centrosymmetricно. Из табл. 2 видно, что по длине все валентные связи соответствуют одинарным или двойным связям [5]. Длины связей $C(1)-N(2)$ и $N(1)-N(2)$ равны соответственно 1,412 и 1,307 Å, что типично для азосоединений. Связи $N(1)-C(9)$ и $C(10)-O(2)$ длиннее, чем стандартные, и они частично сопряжены. Эти связи, а также расстояние между атомами $N(2)\cdots O(2)$, равное 2,581 Å, доказывает, что в этой части молекулы образуется внутримолекулярная водородная связь (см. рис. 1, б) [5, 6]. С первого взгляда можно предположить, что обе водородные связи $N-H\cdots O=C$, $OH\cdots N=N$ сильные. Но другая ацильная группа дополнительно усиливает эту водородную связь и это происходит только в гидразо-форме.

Т а б л и ц а 2

Длины связей (d , Å) валентные (ω , град.) и торсионные углы (φ , град.) в молекуле $[C_{11}H_{11}N_2O_2F_1]$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
F(1)—C(4)	1,361(1)	F(1A)—C(4A)	1,359(1)	F(1B)—C(4B)	1,362(1)
O(1)—C(8)	1,219(1)	O(1A)—C(8A)	1,220(1)	O(1B)—C(8B)	1,217(1)
O(2)—C(10)	1,237(1)	O(2A)—C(10A)	1,238(1)	O(2B)—C(10B)	1,236(1)
N(1)—N(2)	1,306(1)	N(1A)—N(2A)	1,305(1)	N(1B)—N(2B)	1,307(1)
N(1)—C(9)	1,322(1)	N(1A)—C(9A)	1,325(1)	N(1B)—C(9B)	1,321(1)
N(2)—C(1)	1,411(1)	N(2A)—C(1A)	1,413(1)	N(2B)—C(1B)	1,411(1)
N(2)—O(2)	2,581(2)	N(2A)—O(2A)	2,573(2)	N(2B)—O(2B)	2,589(2)
C(8)—C(9)	1,491(2)	C(8A)—C(9A)	1,492(2)	C(8B)—C(9B)	1,486(2)
C(9)—C(10)	1,473(2)	C(9A)—C(10A)	1,474(2)	C(9B)—C(10B)	1,474(2)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N2N1C9	121,69(9)	N2AN1AC9A	121,55(9)	N2BN1BC9B	121,72(9)
N1N2C1	118,72(9)	N1AN2AC1A	119,01(9)	N1BN2BC1B	118,66(9)
C6C1N2	121,3(1)	C6AC1AN2A	121,56(9)	C6BC1BN2B	121,50(9)
C2C1N2	117,9(1)	C2AC1AN2A	117,72(9)	C2BC1BN2B	117,56(9)
O1C8C9	121,4(1)	O1AC8AC9A	121,3(1)	O1BC8BC9B	121,3(1)
O1C8C7	120,44(1)	O1AC8AC7A	120,3(1)	O1BC8BC7B	120,5(1)
C9C8C7	118,12(9)	C9AC8AC7A	118,3(1)	C9BC8BC7B	118,08(9)
N1C9C10	123,65(9)	N1AC9AC10A	123,51(9)	N1BC9BC10B	123,66(9)
N1C9C8	112,76(9)	N1AC9AC8A	112,67(9)	N1BC9BC8B	112,72(9)
O2C10C9	119,8(1)	O2AC10AC9A	119,7(1)	O2BC10BC9B	119,9(1)
O2C10C11	119,7(1)	O2AC10AC11A	119,5(1)	O2BC10BC11B	119,7(1)
Угол	φ	Угол	φ	Угол	φ
C1N2N1C9	179,19(9)	C1AN2AN1AC9A	-179,07(9)	C1BN2BN1BC9B	179,76(9)
N2N1C9C8	-179,29(9)	N2AN1AC9AC8A	-179,44(9)	N2BN1BC9BC8B	176,81(9)
N2N1C9C10	-1,36(16)	N2AN1AC9AC10A	-1,85(15)	N2BN1BC9BC10B	-3,33(15)
N1C9C8O1	-171,0(1)	N1AC9AC8AO1A	-172,8(1)	N1BC9BC8BO1B	-168,6(1)
N1C9C10O2	3,2(1)	N1AC9AC10AO2A	-0,8(1)	N1BC9BC10BO2B	6,9(1)
C6C1N2N1	8,2(1)	C6AC1AN2AN1A	-4,70(15)	C6BC1BN2BN1B	-6,26(15)

Т а б л и ц а 3

Средние отклонения некоторых атомов от плоскости

Атом	Отклонение	Атом	Отклонение	Атом	Отклонение
N1	0,0333 (0,0008)	N1A	0,0254 (0,0008)	N1B	0,0091 (0,0008)
N2	0,0214 (0,0008)	N2A	0,0226 (0,0008)	N2B	-0,0267 (0,0008)
C1	0,0092 (0,0007)	C1A	0,0439 (0,0007)	C1B	-0,0072 (0,0007)
C7	-0,1738 (0,0008)	C7A	0,1560 (0,0008)	C7B	0,1754 (0,0008)
C8	0,0277 (0,0009)	C8A	0,0147 (0,0009)	C8B	-0,0317 (0,0009)
C9	0,0292 (0,0009)	C9A	0,0244 (0,0010)	C9B	-0,0018 (0,0009)
C10	-0,0180 (0,0009)	C10A	0,0196 (0,0009)	C10B	0,0170 (0,0009)
C11	-0,1191 (0,0009)	C11A	0,0222 (0,0008)	C11B	0,2011 (0,0008)
O1	0,1854 (0,0008)	O1A	0,1422 (0,0008)	O1B	-0,2494 (0,0008)
O2	0,0048 (0,0007)	O2A	0,0748 (0,0007)	O2B	-0,0858 (0,0007)

Из рисунка, *б* видно, что каждая молекула связана с другими молекулами межмолекулярными водородными связями, и за счет этих связей происходит упаковка молекулы.

Изучение строения данной молекулы доказывает, что азосоединение 3-[4-фторфенилазопентандион]-2,4 в отличие от соединений, содержащих в *орто*-положении группу OH, во время комплексообразования может использоваться только как монодентатный лиганд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махмудов К.Т. Исследование и аналитическое применение комплексов меди(II) с азопроизводными β -дикетонов: Дис. ... канд. хим. наук. – Баку, 2006.
2. Алиева Р.А., Назарова Р.З., Чырагов Ф.М. // Журн. хим. проблемы. – 2009. – № 1. – С. 134 – 137.
3. Чырагов Ф.М., Аскеров Г.А., Гамбаров Д.Г. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, № 11. – С. 2807 – 2810.
4. Sheldrick G.M. // SHELXTL, V. 6.12, Structure determination software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
5. Allen F.H. et al. International Tables of Crystallography. – 2006. – С.-Ch.9,5. – P. 790 – 811.
6. Gawinecki R. et al. // J. Phys. Org. Chem. – 2001. – **14**. – P. 797 – 803.