

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.856+615.213+615.214

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ *СИН*-ОКСИМА 2-N,N'-ДИМЕТИЛАМИНО-5-МЕТИЛБЕНЗОФЕНОНА C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O© 2008 О.В. Куликов<sup>1</sup>, Л.Х. Миначева<sup>3</sup>, А.В. Мазепа<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Университет Миссури, С.-Луис, США<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Статья поступила 16 октября 2007 г.

Строение *син*-изомера оксима 2-N,N'-диметиламино-5-метилбензофенона изучено методами РСА и масс-спектрометрии. Соединение, имеющее молекулярную структуру, кристаллизуется в тригональной сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a = 19,5318(10)$ ,  $c = 19,5439(17)$  Å,  $V = 6456,9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 18$ , пространственная группа  $R\bar{3}$ . В структуре молекулы связаны в centrosymmetric псевдодимеры водородными связями O—H...N, образованными оксимными группами. Обсуждаются особенности фрагментации синтезированного соединения под электронным ударом.

**Ключевые слова:** *син*-оксим, кристаллическая структура, РСА, водородные связи, масс-фрагментация.

Оксимы 2-аминобензофенонов представляют для исследователей значительный интерес в связи с тем, что данные соединения широко используются в качестве синтонов в синтезе гетероциклических соединений, включая разнообразные мезо- и макрогетероциклы (хиназолины [1], бенздиазепины [2], бензоксадиазоцины [3], 16- и 18-членные дибензодиоксатетраазамакрогетероциклы [3, 4]). Помимо вышеизложенного, оксимы 2-аминобензофенонов также привлекательны как комплексоны ряда ионов металлов [5, 6], а также с точки зрения изучения их биологической активности [7, 8]. Значительную ценность представляет исследование пространственного строения этих соединений, в частности вопроса *син*-, *анти*-изомерии [9]. В настоящей работе с целью установления структурных особенностей оксимов 2-аминобензофенонов выполнено рентгеноструктурное исследование *син*-изомера оксима 2-N,N'-диметиламино-5-метилбензофенона C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Данное соединение было использовано нами [1] в качестве модели при изучении водородных связей между молекулами оксимов 2-аминобензофенонов в растворе методом ИК спектроскопии.

**Экспериментальная часть.** Синтез *син*-изомера оксима 2-N,N'-диметиламино-5-метилбензофенона C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (**1**) ( $M = 254,32$ ) описан в [1]. Кристаллы соединения **1**, пригодные для РСА, были нами получены кристаллизацией из бензола. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии. Параметры элементарной ячейки:  $a = 19,5318(10)$ ,  $c = 19,5439(17)$  Å,  $V = 6456,9(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}} = 1,177$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0,585$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2448$ ,  $Z = 18$ , пространственная группа  $R\bar{3}$ . Экспериментальный материал (9199 отражений, из них 2707 независимых,  $R(\text{int}) 0,0436$ ) для соединения **1** получен при комнатной температуре с бесцветного кристалла размером 0,25×0,28×0,84 мм на четырехкружном автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (Cu-излучение,  $\lambda 1,54178$  Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Отражения собраны в интервале индексов  $-23 \leq h \leq 16$ ,  $-23 \leq k \leq 23$ ,  $-23 \leq l \leq 20$  ( $3,46 \leq \theta \leq 69,92^\circ$ ). При обработке экспериментальных данных введены факторы Лоренца и поляризации. Поправка на

\* E-mail: viologen@rambler.ru

Основные длины связей  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре **1**

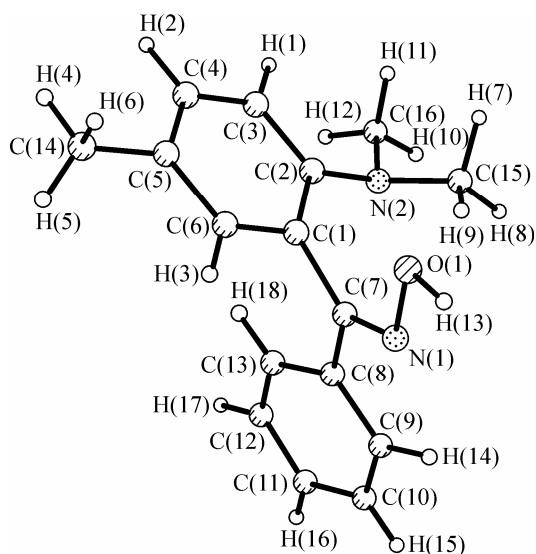
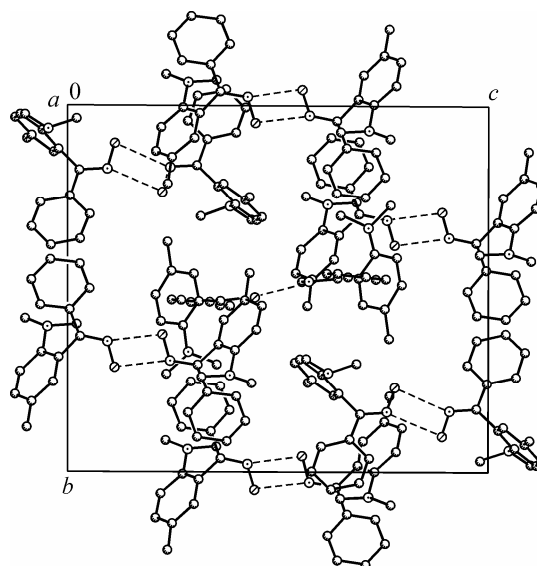
Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
O(1)—N(1)	1,4013(14)	C(1)—C(7)	1,4887(16)	C(7)—C(8)	1,4760(17)
N(1)—C(7)	1,2888(14)	C(2)—C(3)	1,399(2)	C(8)—C(9)	1,3917(18)
N(2)—C(2)	1,4067(19)	C(3)—C(4)	1,374(2)	C(8)—C(13)	1,3918(18)
N(2)—C(15)	1,455(2)	C(4)—C(5)	1,376(2)	C(9)—C(10)	1,370(2)
N(2)—C(16)	1,457(2)	C(5)—C(6)	1,3900(18)	C(10)—C(11)	1,380(3)
C(1)—C(6)	1,3859(19)	C(5)—C(14)	1,504(2)	C(11)—C(12)	1,372(3)
C(1)—C(2)	1,4010(18)			C(12)—C(13)	1,380(2)
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C(7)—N(1)—O(1)	112,73(10)	C(1)—C(2)—N(2)	119,73(11)	C(8)—C(7)—C(1)	119,72(10)
C(2)—N(2)—C(15)	116,19(13)	C(4)—C(3)—C(2)	121,41(14)	C(9)—C(8)—C(13)	118,00(13)
C(2)—N(2)—C(16)	116,24(15)	C(3)—C(4)—C(5)	121,97(13)	C(9)—C(8)—C(7)	121,60(11)
C(15)—N(2)—C(16)	110,95(17)	C(4)—C(5)—C(6)	117,18(14)	C(13)—C(8)—C(7)	120,38(11)
C(6)—C(1)—C(2)	120,50(11)	C(4)—C(5)—C(14)	122,98(14)	C(10)—C(9)—C(8)	120,68(15)
C(6)—C(1)—C(7)	116,28(11)	C(6)—C(5)—C(14)	119,84(15)	C(9)—C(10)—C(11)	120,82(16)
C(2)—C(1)—C(7)	122,99(11)	C(1)—C(6)—C(5)	121,92(13)	C(12)—C(11)—C(10)	119,27(15)
C(3)—C(2)—C(1)	116,98(13)	N(1)—C(7)—C(8)	116,84(10)	C(11)—C(12)—C(13)	120,37(16)
C(3)—C(2)—N(2)	123,26(13)	N(1)—C(7)—C(1)	123,13(11)	C(12)—C(13)—C(8)	120,83(14)

поглощение не вводилась. Структура оксима **1** решена прямыми методами (SHELXS-97 [ 10 ]) и уточнена методом наименьших квадратов по  $F^2$  (SHELXL-97 [ 11 ]) в полноматричном анизотропном для всех неводородных атомов приближении. Атомы водорода локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения:  $R1 = 0,0437$ ,  $wR2 = 0,1178$ ,  $GOOF = 1,036$  по 2272 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R1 = 0,0521$ ,  $wR2 = 0,1259$  по всем независимым рефлексам, 245 уточняемых параметров; коэффициент экстинкции  $0,00063(8)$ ; значения  $\Delta\rho_{\max}$  и  $\Delta\rho_{\min}$  составляют  $0,162$  и  $-1,183 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  соответственно. Межатомные расстояния и валентные углы для оксима **1** приведены в таблице. Структура соединения депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 659432), откуда может быть получена по запросу на следующем сайте: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/request/>.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MX-1321 (с использованием прямого ввода образца в источник ионов, при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, температура камеры ионизации 150 °С).

**Результаты и их обсуждение.** Соединение **1** имеет молекулярное строение (рис. 1). Молекула **1** является *син*-изомером. Характеристикой типа изомера может, по-видимому, служить торсионный угол C(1)C(7)N(1)O(1). В оксиме **1** он равен  $7,6^\circ$ .

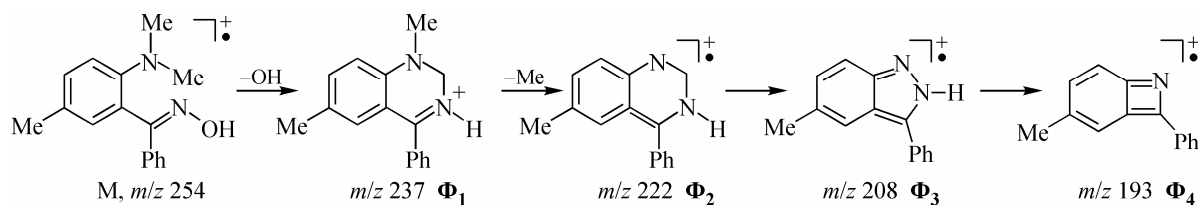
Все длины связей в молекуле соединения **1** имеют обычные для соответствующих атомов значения, двойные связи локализованы. В оксимной группировке величина двойной связи C(7)=N(7)  $1,2888(14) \text{ Å}$  практически совпадает с литературными данными ([ 12 ] —  $1,28(1) \text{ Å}$ ) и с найденной в исследованной ранее структуре *син*-оксима 5-бром-2-(пропеноиламино)бензофеноне ( $1,284(3) \text{ Å}$ ) [ 4 ]. Аналогичную длину имеет эта связь и в структуре сольвата *анти*-оксима 5-бром-2-(пропеноиламино)бензофенона с бензолом —  $1,287(2) \text{ Å}$ . Двугранный угол между фенильными кольцами C(1)—C(6) и C(8)—C(13), несущими, соответственно, азотсодержащий и оксимный заместители, в соединении **1** несколько больше ( $79,9^\circ$ ), чем для *син*-изомера —  $66,2^\circ$  и сольвата *анти*-изомера —  $69,9^\circ$  [ 4 ]. Последнее, очевидно, обусловлено тем, что в изученной нами структуре, в отличие от молекул *син*- и *анти*-изомеров оксима 5-бром-2-(пропеноиламино)бензофенона, ввиду отсутствия NH-связанного атома водорода невозможно

Рис. 1. Структура молекулы **1**Рис. 2. Упаковка молекул в кристалле **1** (проекция вдоль оси *a*)

образование внутримолекулярной водородной связи аминогруппы и оксимного фрагмента молекулы, способствующей стабилизации более планарной конформации молекулы.

В структуре **1** молекулы связаны между собой межмолекулярными водородными связями с образованием centrosymmetric псевдодимера. Н-связи образует оксимный фрагмент, атом кислорода которого играет роль донора, атом азота — акцептора. Параметры водородной связи: O(1)—H(13) 0,94(2), H(13)...N(1) 1,89(2), O(1)...N(1)  $(-x+1/3, -y+5/3, -z+5/3)$  2,7911(14) Å, угол O(1)—H(13)...N(1) 158(2)°. Псевдодимеры связаны между собой в кристалле только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рис. 2).

В масс-спектре соединения **1** присутствует интенсивный пик (34,2 %) молекулярного иона, фрагментация соединения под электронным ударом согласуется с его структурой. Схема предполагаемой фрагментации под электронным ударом соединения **1** представлена ниже.



Первичное направление распада сопровождается последовательным элиминированием гидроксильной группы и метильного радикала, приводящего к образованию ионов хиназолина ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ). Дальнейшее направление фрагментации, по-видимому, обусловлено образованием характерных для ароматических оксимов иона индазола ( $\Phi_3$ ) и фенилбензазета ( $\Phi_4$ ).

Авторы считают своим долгом выразить признательность ООО Порттехсервис за частичное финансирование данного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павловский В.И., Куликов О.В., Карасева Т.Л. и др. // Укр. хим. журн. — 1998. — **64**, № 12. — С. 123 — 128.
2. Sternbach L.H., Reeder E. // J. Org. Chem. — 1961. — **26**, N 12. — P. 4936 — 4941.
3. Stempel A., Douvan I., Reeder E., Sternbach L.H. // Ibid. — 1967. — **32**, N 8. — P. 2417 — 2425.

4. Андронати С.А., Симонов Ю.А., Павловский В.И. и др. // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**, № 6. – С. 969 – 977. (*Andronati S.A., Simonov Yu.A., Pavlovsky V.I. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2005. – **75**, N 6. – P. 915 – 922).
5. Pritchard J.G., Field G.F., Koch K. et al. // Appl. Spectroscop. – 1966. – **20**, N 6. – P. 363 – 371.
6. Doring M., Rudolph M., Uhlig E. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – **554**. – S. 217 – 226.
7. Головенко Н.Я., Карасева Т.Л., Жилина З.И. // Хим.-фарм. журн. – 1979. – **13**, № 8. – С. 62 – 68.
8. Hadjiravlou-Litina D.J. // J. Pharm. Pharmacol. – 1996. – **48**. – P. 1215 – 1217.
9. Хромов-Борусов Н.В. // Журн. общ. химии. – 1955. – **25**, № 6. – С. 136 – 148.
10. Sheldrick G.M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. – Göttingen: Univ. Göttingen, 1997.
11. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. – University Göttingen, Germany, 1997.
12. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1987. – P. S1 – S19.