

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.626

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИЭТИЛ-5-(2-(1-(4-БРОМФЕНИЛ)ЭТИЛИДЕН)ГИДРАЗИНИЛ)-3-МЕТИЛ-1,2-ДИГИДРО-[1,1'-ДИФЕНИЛ]-2,6-ДИКАРБОКСИЛАТА

А.И. Исмиев¹, А.М. Магеррамов¹, Р.К. Аскеров¹, К.А. Потехин²¹Бакинский государственный университет, Республика Азербайджан

E-mail: arif_ismiev@mail.ru

²Владимирский государственный университет, Россия

Статья поступила 13 сентября 2014 г.

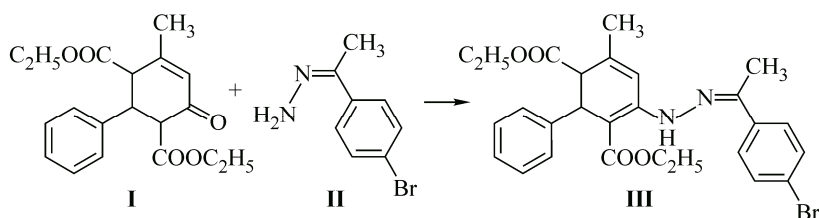
Проведена реакция диэтил-5-метил-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилата с (1-(4-бромфенил)этилиден)гидразином и методом РСА определена кристаллическая структура продукта этой реакции — диэтил-5-(2-(1-(4-бромфенил)этилиден)гидразинил)-3-метил-1,2-дигидро[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилата. На основе данных РСА установлена конформация циклогексаниенового кольца в форме сильно искаженного полукресла. Отмечено наличие внутримолекулярной водородной связи типа N—H...O=C.

DOI: 10.15372/JSC20150632

Ключевые слова: β-циклокетолы, гидразоны, дигидродифенилы.

Диалкоксизамещенные β-кетолы циклогексанового ряда за счет полифункциональности и особенно благоприятного расположения карбонильных групп предоставляют богатые синтетические возможности для конструирования на их основе широкого круга производных моно- и бициклического строения с различным типом гетероатомов [1—8]. В литературе превращения продуктов дегидратации этих β-кетолов — диалкоксизамещенных циклогексенонов не исследовались, а между тем наличие неопределенного кетонного фрагмента в составе этих соединений в реакциях с аминными нуклеофилами могут вызвать образование продуктов как присоединения по кратной связи C=C, так и конденсации по карбонильной группе алицикла.

Принимая во внимание вышеизложенное, мы исследовали взаимодействие эквимолекулярных количеств диэтил-5-метил-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилата **I** с (1-(4-бромфенил)этилиден)гидразином **II** при кипячении в этаноле. В результате с выходом 69 % выделен продукт — диэтил-5-(2-(1-(4-бромфенил)этилиден)гидразинил)-3-метил-1,2-дигидро-[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилат **III**:



Для доказательства молекулярной структуры синтезированного нами соединения мы воспользовались РСА.

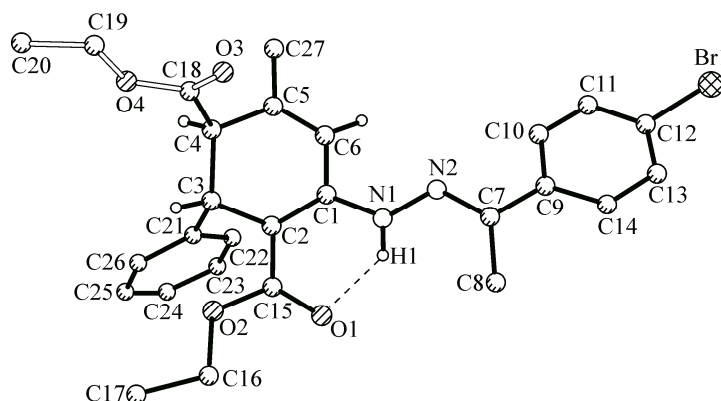
Экспериментальная часть. Монокристаллы для PCA получены двукратной кристаллизацией соединения **III** из этанола. Рентгеноструктурное исследование соединения **III** проведено на дифрактометре Bruker SMART APEXII CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Измерено 24340 дифракционных отражений, $\theta_{\max} = 26^\circ$. Интенсивности симметрически эквивалентных отражений были усреднены. В результате усреднения получилось 5087 независимых дифракционных отражений с $R(\text{int}) = 0,0300$, которые были использованы для расшифровки и уточнения кристаллической структуры.

Кристаллы моноклинные: $a = 9,9333(7)$, $b = 9,8069(7)$, $c = 26,8016(18)$ Å, $\beta = 96,793(1)^\circ$, $V = 2592,5(3)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Для одной из этоксикарбонильных групп (атомы O(3), O(4), C(19) и C(20)) выявлены две кристаллографические позиции с заселенностью 0,822(9) и 0,178(9). Неводородные атомы с заселенностью 0,178(9) уточнялись в изотропном приближении. Атом водорода, который участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи типа N—H...O, локализован в разностном синтезе электронной плотности, его положение уточнялось в изотропном приближении. Координаты остальных атомов H рассчитаны геометрически и уточнялись в модели наездника. Конечные значения факторов расходимости: $R_1 = 0,0550$ и $wR_2 = 0,1431$ (для 3342 дифракционных отражений с $I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0,0864$ и $wR_2 = 0,1618$ по всему массиву независимых дифракционных отражений. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL [9].

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре **III**, был депонирован в CCDC под номером 1011211, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Перспективный вид молекулы **III** с нумерацией неводородных атомов представлен на рисунке.

Анализ длин связей в молекуле **III** показал, что все они соответствуют среднестатистическим значениям [10]. Карбоцикл C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6) имеет конформацию сильно уплощенного полукресла: среднее отклонение атомов от средней плоскости цикла равно всего лишь 0,105(4) Å, причем атомы C(1), C(2), C(5) и C(6) отклоняются от средней плоскости цикла менее чем на 0,093(4) Å, и только атомы C(3) и C(4) отклоняются на $-0,188(4)$ и $0,172(4)$ Å соответственно. Параметры складчатости [11] этого цикла $Q = 0,290$ Å, $\theta = 64,6^\circ$, $\varphi = 82,1^\circ$. Точка сферы с параметрами $\theta = 51^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ соответствует конформации полукресла (HC), а точка сферы с параметрами $\theta = 90^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ соответствует конформации *twist* (ТВ) [11]. Таким образом, карбоцикл C(1)...C(6), сохраняя характерные черты конформации полукресла (четыре соседних атома цикла расположены в одной плоскости, а два оставшихся атома отклоняются



Перспективный вид молекулы **III** с нумерацией неводородных атомов. Внутримолекулярная водородная связь показана штриховой линией. Валентные связи для атомов с заселенностью 0,822(9) показаны двойными линиями. Положение атомов с заселенностью 0,178(9) не показано

от этой плоскости в разные стороны), искажен в направлении *твист*-формы. Заместители в положениях 1, 2 и 5 имеют экваториальную ориентацию, а положениях 3 и 4 — аксиальную.

В молекуле имеется внутримолекулярная водородная связь типа N—H...O между атомами N(1) и O(1), которая показана на рисунке штриховой линией. Геометрические параметры (Å, град.) этой Н-связи в молекуле **III** представлены ниже.

D—H...A	<i>d</i> (D—H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(DNA)
N(1)—H(1)...O1	0,90(4)	1,86(4)	2,605(4)	139(3)

В молекуле **III** имеется плоский фрагмент, состоящий из 16 атомов: C(1), C(2), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(12), C(15), C(16), C(17), N(1), N(2), O(1), O(2) и Br(1). Среднее отклонение этих атомов от средней плоскости составляет всего лишь 0,023(5) Å, причем атомы C(10), C(11), C(13), C(14) и C(27) отклоняются от указанной плоскости менее чем на 0,2 Å. Этоксикарбонил C(18)—O(3)—O(4)—C(19)—C(20) плоский: среднее отклонение атомов от средней плоскости равно 0,010(6) Å. Угол между нормалью к его плоскости и нормалью к плоскости из 16 атомов молекулы составляет 93,6(4)°, следовательно, эти два плоских фрагмента почти ортогональны друг другу. Плоскость фенильного цикла молекулы C(21)—C(22)—C(23)—C(24)—C(25)—C(26) также почти ортогональна плоскости из 16 атомов, угол между их нормальями равен 94,6(4)°. Таким образом, геометрическое строение молекулы **III** характеризуется тремя плоскими фрагментами: плоскость из 16+5 неводородных атомов и две плоскости из 6 (фенил) и 5 (этоксикарбонил в позиции 4) неводородных атомов. Столь ярко выраженные особенности геометрического строения молекулы **III** хорошо согласуются с особенностями их взаимного расположения в кристалле. Угол между нормалью к кристаллографической плоскости *XOZ* (кристаллографическая ось *Y*) и нормалью к плоскости из 16+5 неводородных атомов молекулы **III** равен 91,7(4)°. Следовательно, "большие плоскости" всех четырех симметрически эквивалентных молекул почти параллельны друг другу. Тем не менее, π-стекинг-взаимодействия в кристаллической структуре **III** нет. Отсутствие π-стекинг-взаимодействия может быть обусловлено тем, что достаточно объемистые фрагменты молекулы **III** (фенил в позиции 3 и этоксикарбонил в позиции 4) отклоняются от ее "большой плоскости" в разные стороны.

Укороченных межмолекулярных контактов в кристаллической структуре **III** нет [12].

Выводы. На примере реакции диэтил-5-метил-3-оксо-1,2,3,6-тетрагидро-[1,1'-дифенил]-2,6-дикарбоксилата с (1-(4-бромфенил)этилиден)гидразином установлено, что аминный нуклеофил реагирует только по карбонилу алицикла и показан путь синтеза новых функциональнозамещенных дигидродифенилов. Несмотря на то, что в молекуле имеется большой плоский фрагмент, π-стекинг-взаимодействия между молекулами в кристаллической структуре не наблюдается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривенько А.П., Сорокин В.В.* Замещенные циклогексанолонны – Саратов, изд-во Сарат. ун-та, 1999.
2. *Сорокин В.В., Григорьева А.В., Рамазанов А.К. и др.* // Химия гетероцикл. соед. – 1999. – **35**, № 6. – С. 757.
3. *Krivenko A.P., Kozlova E.A., Grigorev A.V. et al.* // *Molecules*. – 2003. – **8**, N 2. – P. 251.
4. *Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д. и др.* // Журн. орг. химии. – 2005. – **41**, № 7. – С. 1039.
5. *Maharratov A.M., Ismiyev A.I., Rashidov B.A. et al.* // *Acta Crystallogr. Sect. E*. – 2010. – **E66**. – P. o1848.
6. *Поплевина Н.В., Кузнецова А.А., Кривенько А.П.* // Химия гетероцикл. соед. – 2010. – **46**, № 9. – С. 1420.
7. *Дяченко В.Д., Сукач С.М.* // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 2. – С. 310.
8. *Ismiyev A.I., Maharratov A.M., Aliyeva R.A. et al.* // *J. Mol. Struct.* – 2013. – **1032**. – P. 83.
9. *Sheldrick G.M.* SHELXTL v.6.12, Structure Determination Software Suite, Brüker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2001.
10. *Allen F.H., Watson D.G., Brammer L. et al.* // *Internat. Tabl. Crystallogr.* – 2006. Vol. C, Chapter 9.5. – P. 790 – 811.
11. *Cremer D., Pople J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1975. – **97**, N 6. – P. 1354.
12. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713.