

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ 2-(ГИДРОКСИИМИНО)-1-(1-НАФТИЛ)ЭТАНОНА МЕТОДОМ РСА

**Е.С. Старновская¹, В.С. Гавико^{1,2}, А.В. Рыбакова³, А.П. Криночкин^{1,4},
О.В. Шабунина⁵, К.Д. Красноперова¹, С.Е. Ватолина¹, А.А. Юртаева¹,
Т.А. Поспелова¹, Д.С. Копчук^{1,4}✉, Г.В. Зырянов^{1,4}**

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

⁴ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁵ Научно-технологический университет «Сириус»,
федеральная территория «Сириус», Россия

✉dkorczuk@mail.ru

Аннотация. В рамках работы изучена структура 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона методом РСА. Ароматическая система 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона плоская и характеризуется поворотом атомов гидроксииминоацетильного фрагмента относительно плоскости цикла на 31°. Выход карбонильного атома кислорода из данной плоскости составляет 0,714 Å, тогда как выход гидроксильного атома кислорода – 1,237 Å. Паркетно-стопочная упаковка молекул в кристалле обусловлена системой межмолекулярных водородных связей типа С-Н...О с участием атома кислорода гидроксильной или карбонильной групп, а также водородными связями О(2)-Н...О(1) и О(2)-Н...N(1). Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2445219.

Ключевые слова: 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанон, РСА, нитрозирование, 1-ацетилнафталин

Благодарности. Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС») Института Органического Синтеза УрО РАН, а также оборудования Центра коллективного пользования «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН. Спектральные данные получены в Лаборатории комплексных исследований и экспертизы органических материалов Центра коллективного пользования уникальным оборудованием Уральского федерального университета, <https://ckp.urfu.ru>.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124020200072-0). <http://www.minobrnauki.gov.ru>.

Для цитирования: Изучение структуры 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона методом РСА / Е.С. Старновская, В.С. Гавико, А.В. Рыбакова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 152–158. DOI: 10.14529/chem250316

STUDY OF THE STRUCTURE OF 2-(HYDROXYIMINO)-1-(1-NAPHTHYL)ETHANONE BY X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

E.S. Starnovskaya¹, V.S. Gaviko^{1,2}, A.V. Rybakova³, A.P. Krinochkin^{1,4},
O.V. Shabunina⁵, K.D. Krasnoperova¹, S.E. Vatolina¹, A.A. Yurtaeva¹,
T.A. Pospelova¹, D.S. Kopchuk^{1,4}✉, G.V. Zyryanov^{1,4}

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

² M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

³ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

⁴ I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

⁵ Sirius University of Science and Technology, Sirius Federal Territory, Russia

✉ dkopchuk@mail.ru

Abstract. In the present study the structure of 2-(hydroxyimino)-1-(1-naphthyl)ethanone has been investigated by X-ray diffraction. The aromatic system of 2-(hydroxyimino)-1-(1-naphthyl)ethanone is planar; it is characterized by rotation of the hydroxyiminoacetyl fragment atoms in relation to the plane of the ring by 31°. The deviation of the carbonyl oxygen atom from this plane is 0.714 Å, while the deviation of the hydroxyl oxygen atom is 1.237 Å. The parquet-stack packing of molecules in the crystal is due to the system of intermolecular hydrogen bonds of the C-H...O type with participation of the oxygen atom of the hydroxyl or carbonyl groups, as well as the O(2) H...O(1) and O(2) H...N(1) hydrogen bonds. The results of X-ray diffraction analysis have been registered in the Cambridge Crystallographic Data Center under the number CCDC 2445219.

Keywords: 2-(hydroxyimino)-1-(1-naphthyl)ethanone, X-ray analysis, nitrosation, 1-acetylnaphthalene

Acknowledgments. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Spectroscopy and Analysis of Organic Compounds" (CCP "CAOS") The Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, as well as the equipment of the Center for Collective Use "Testing Center for Nanotechnology and Advanced Materials" of the Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Spectral data were obtained in the Laboratory of Complex Research and Expertise of Organic Materials of the Center for Collective Use of Unique Equipment of the Ural Federal University, <https://ckp.urfu.ru>.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme № 124020200072-0).

For citation. Starnovskaya E.S., Gaviko V.S., Rybakova A.V., Krinochkin A.P., Shabunina O.V., Krasnoperova K.D., Vatolina S.E., Yurtaeva A.A., Pospelova T.A., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V. Study of the structure of 2-(hydroxyimino)-1-(1-naphthyl)ethanone by X-ray diffraction analysis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 152–158 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250316

Введение

Производные изонитрозоацетофенонов являются важными синтонами для дальнейшего построения различных гетероциклов, в частности, 1,2,4-триазинов [1–4], пиразинов [5, 6], 2H-1,4-оксазинов [7] и др. Также представляют интерес своей биологической активностью металлокомплексы на основе данных соединений [8]. Основным методом их получения является реакция нитрозирования соответствующих ацетильных производных (гетеро)ароматических соединений, которая может быть реализована в кислых [9] или основных [10] условиях. Что касается непосредственно объекта, рассматриваемого в данной работе (2-(гидроксиимино)-1-(нафтил)этанона), то для его синтеза ранее использовались взаимодействие (1-нафтил)глиоксаля с гидроксиламином [11], а также нитрозирование 1-ацетилнафталина в кислых условиях [12]. В данной работе нами впервые рассмотрена кристаллическая структура данного соединения.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ¹H записан на спектрометре Bruker Avance-400 (частота 400 МГц), внутренний стандарт – SiMe₄. Масс-спектр (тип ионизации – электроспрей) записан на приборе Agilent 6545

Q-TOF LC-MS фирмы «Agilent Technologies» (США). Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer (США).

Синтез 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона **1** выполнен по процедуре, описанной ранее [2] для схожих соединений. Выход продукта по двум стадиям синтеза составляет 55 %. Спектр ЯМР ^1H : 7,56–7,63 (м, 3H, нафтил), 7,82 (дд, 1H, 3J 7,2 Гц, 4J 1,2 Гц, нафтил), 8,00–8,05 (м, 1H, нафтил), 8,07 (с, 1H, Н-2), 8,08–8,16 (м, 2H, нафтил), 12,71 (уш. с, 1H, OH). MS ESI: m/z (I , %): 200,07 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$. Найдено, %: С 72,26; Н 4,67; N 6,92. Вычислено, %: С 72,35; Н 4,55; N 7,03.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy с CCD-детектором HyPix-6000HE и источником рентгеновского излучения PhotonJet по стандартной процедуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°) при $T = 295(2)$ К. Была применена эмпирическая поправка на поглощение. Данные измеренных отражений проиндексированы, интегрированы и масштабированы с использованием пакета программ CrysAlisPro [13]. Структуры расшифрованы методом внутренней фазировки по программе SHELXT [14] и уточнены методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программы SHELXL [15]. Расшифровка и уточнение структуры проведены в программной оболочке Olex2 [16]. Неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах кислорода выявлены из разностных рядов Фурье. Все остальные атомы водорода помещены в вычисленные положения в соответствии со стереохимическими критериями и уточнены по «схеме наездника». Результаты рентгеноструктурного анализа зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 2445219. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 2-(гидроксиимино)-1-(нафтил)этанона приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры
2-(гидроксиимино)-1-(нафталенил)этанона

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$
M	199,20
Сингония	monoclinic
Пр. группа	$P2_1/c$
a , Å	18,8114(5)
b , Å	3,87210(10)
c , Å	13,8287(3)
α , град.	90
β , град.	109,652(3)
γ , град.	90
V , Å ³	948,61(4)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,395
μ , мм ⁻¹	0,096
$F(000)$	416,0
Размер кристалла, мм	$0,707 \times 0,261 \times 0,063$
Область сбора данных по 2θ , град.	$4,598\text{--}59,166$
Интервалы индексов отражений	$-25 \leq h \leq 25$; $-5 \leq k \leq 5$; $-18 \leq l \leq 18$
Измерено отражений	34582
Независимых отражений	2454 [$R_{\text{int}} = 0,0592$; $R_{\text{sigma}} = 0,0247$]
Переменных уточнения	137
$GOOF$	1,054
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0388$; $wR_2 = 0,0979$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0523$; $wR_2 = 0,1074$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	0,13/–0,18

Обсуждение результатов

Синтез 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона (**1**) был выполнен с использованием в качестве исходного соединения коммерчески доступного 1-ацетилнафталина (**2**), при этом была применена описанная ранее процедура [2] (схема). Так, взаимодействие натриевой соли ацетилпроизводного **2** как С-Н-кислоты, полученной *in situ* действием этилата натрия, с изопропилнитритом приводит к натриевой соли целевого соединения (**3**), которая легко выделяется из реакционной массы в виде осадка. На последующей стадии взаимодействие с ледяной уксусной кислотой позволяет получить 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанон **1**; в данной работе нами впервые представлены данные спектра ЯМР этого соединения. Его кристаллы, пригодные для РСА, были получены в результате медленного упаривания раствора в хлороформе.

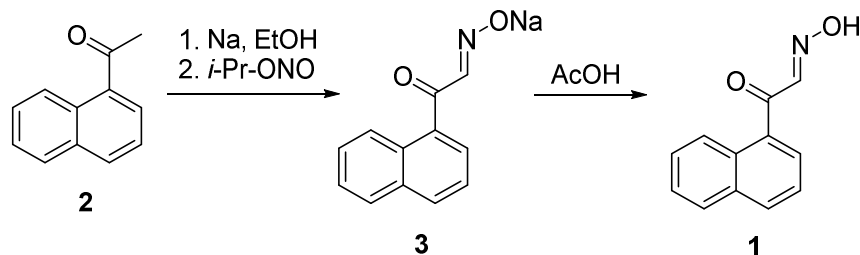


Схема синтеза 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона (**1**)

По данным рентгеноструктурного анализа 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанон кристаллизуется в моноклинной сингонии с центросимметричной пространственной группой $P2_1/c$. Принятая в структурном эксперименте нумерация атомов представлена на рис. 1.

Все атомы ароматической системы ожидаемо лежат в одной плоскости, атомы гидроксииминоацетильного фрагмента повернуты относительно плоскости цикла на 31° , при этом выход карбонильного атома кислорода из данной плоскости составляет $0,714 \text{ \AA}$, выход гидроксильного атома кислорода – $1,237 \text{ \AA}$ (рис. 2). Следует отметить, что подобная геометрия является характерной для аналогичных структур, известных в литературе [17, 18] и найденных нами в Кембриджской Структурной Базе Данных (Cambridge Structural Database <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Однако, введение в ароматический цикл гидроксильной или нитро-групп, а также появление кристаллизационной молекулы воды, по-видимому, существенно влияет на межмолекулярные взаимодействия в кристалле, за счет которых атомы гидроксииминоацетильного фрагмента лежат практически в одной плоскости с циклической системой [19].

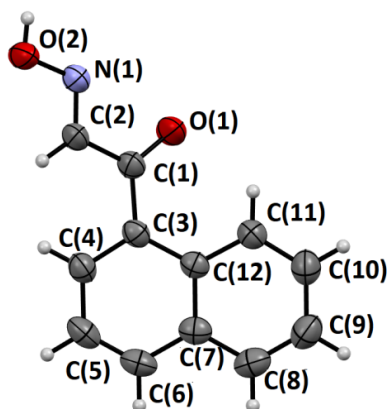


Рис. 1. Данные РСА 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона в тепловых эллипсоидах 50 % вероятности и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов

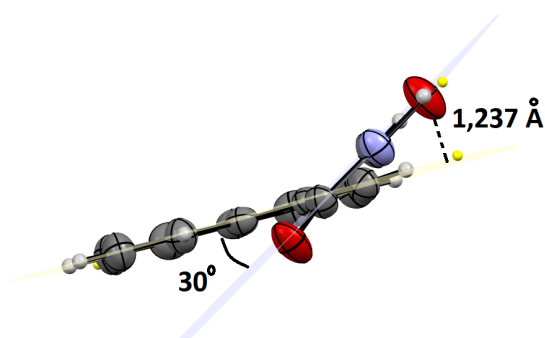


Рис. 2. Пространственное расположение атомов в молекуле 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона

Структурная самоорганизация молекул в кристалле **1** обусловлена системой межмолекулярных водородных связей (табл. 2), среди которых можно выделить слабые водородные связи С-Н...О с участием атома кислорода гидроксильной или карбонильной групп.

Таблица 2

Геометрические параметры водородных связей в кристалле 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона

D-H...A	d D-H, Å	d H...A, Å	d D...A, Å	< D-H...A, °
C(5)-H...O(1)	0,93(0)	2,46	3,37	164,0(8)
C(2)-H...O(2)	0,93(0)	2,49	3,42	171,5(2)
O(2)-H...O(1)	0,82(0)	2,09	2,85	153,7(0)
O(2)-H...N(1)	0,82(0)	2,46	3,07	131,5(9)

При этом карбонильная группа образует одноточечный гетеросинтон, а гидроксильная группа – двухточечный гетеросинтон (рис. 3). Кроме того, водород гидроксильной группы участвует в образовании бифуркатной (трёхцентровой) водородной связи, в которой взаимодействие O(2)-H...O(1) более короткое (2,09 Å) и называется основным компонентом, а взаимодействие O(2)-H...N(1) более длинное (2,46 Å) – второстепенным компонентом связи [20]. Таким образом, за счёт системы межмолекулярных связей молекулы в кристалле **1** укладываются в стопки вдоль оси *b* (рис. 4), расположенные относительно друг друга под углом ~ 47°, что приводит к их паркетно-стопочной («ёлочной») упаковке (рис. 5).

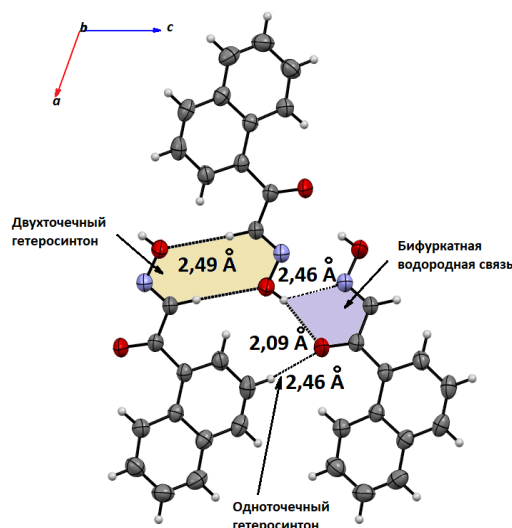


Рис. 3. Водородно-связанные мотивы в кристалле соединения **1** (проекция вдоль оси *b*)

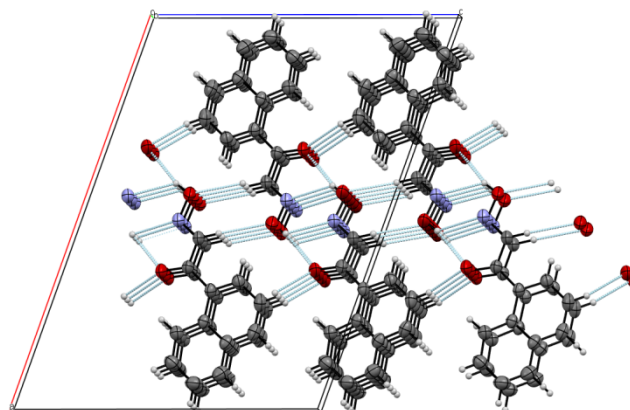


Рис. 4. Н-связанные стопки вдоль оси *b* в структуре **1** (водородные связи показаны пунктирными линиями)

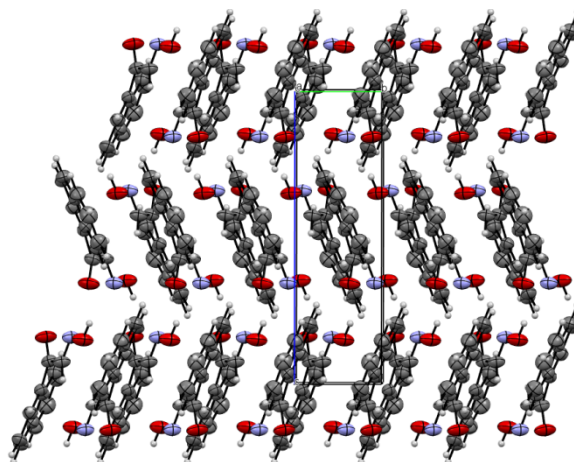


Рис. 5. Паркетно-стопочная («ёлочная») упаковка молекул в кристалле соединения **1** (проекция вдоль оси *a*)

Нами также замечено, что для аналогичных структур гидроксииминоарилэтанона(пропанона), описанных в литературе, характерными также являются С-Н...О, О-Н...N и О-Н...О типы водородных связей [17–19], формирующих «ёлочную» или слоистую упаковку молекул в кристалле.

Заключение

Таким образом, нами изучена кристаллическая структура 2-(гидроксиимино)-1-(1-нафтил)этанона методом РСА. Супрамолекулярная структура в кристалле **1** обусловлена системой межмолекулярных водородных связей типа С-Н...О с участием атома кислорода гидроксильной или карбонильной групп, а также водородные связи О(2)-Н...О(1) и О(2)-Н...N(1). За счёт вышеперечисленных межмолекулярных связей молекулы укладываются в стопки вдоль оси *b*, формируя паркетно-стопочную упаковку.

Список источников

1. Böhnisch V., Burzer G., Neunhoffer H. Justus Liebigs Ann. Chem. 1977. No 10. P. 1713. DOI: 10.1002/jlac.197719771017
2. Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., et al. Tetrahedron. 2008. V. 64, No 37. P. 8963. DOI: 10.1016/j.tet.2008.06.040
3. Lalezari I., Golgolab H. J. Heterocycl. Chem. 1970. V. 7, No. 3. P. 689. DOI: 10.1002/jhet.5570070337
4. Kozhevnikov D.N., Kozhevnikov V.N., Rusinov V.L., et al. Mendeleev Commun. 1997. V. 7, No. 6. 1997. P. 238. DOI: 10.1070/MC1997v007n06ABEH000875
5. Itoh T., Maeda K., Wada T., et al. Tetrahedron Lett. 2002. V. 43, No. 51. P. 9287. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02375-4
6. Haight A.R., Bailey A.E., Baker W.S., et al. Org. Process Res. Dev. 2004. V. 8, No. 6. P. 897. DOI: 10.1021/op049889k
7. Son J., Kim K.H., Mo D.-L., et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56, No. 11. P. 3059. DOI: 10.1002/anie.201611791
8. Rahmouni N.T., Bensiradj N.H., Megatli S.A., et al. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2019. V. 213. P. 235. DOI: 10.1016/j.saa.2019.01.042
9. Li G.-Y., Jiang Y.-R., Huang K.-L., et al. J. Indian. Chem. Soc. 2008. V. 85, No. 5. P. 552. DOI: 10.5281/zenodo.5816515
10. Kozhevnikov V.N., Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., et al. Tetrahedron Lett. 2005. V. 46, No. 11. P. 1791. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.01.135
11. Caspase inhibitors containing dicarbonylamino-isoxazoline: patent WO № 2006033551 A1, 30.03.2006.
12. Howe R., Mcloughlis B.J., Rao R.S., et al. J. Med. Chem. 1969. V. 12, No. 3. P. 452. DOI: 10.1021/jm00303a027
13. CrysAlisPro, version 1.171.39.38a, Data Collection, Reduction and Correction Program, Rigaku Oxford Diffraction, 2017.
14. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. A. 2015. V. A71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
15. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. C. 2015, V. C71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218
16. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. J. Appl. Cryst. 2009. V. 42, No. 2. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
17. Reddy M.K., Mallik S., Ramakrishna I., et al. Org. Lett. 2017. V. 19, Is. 7. P. 1694. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00482
18. Raston C., Sharma R., Skelton B., et al. Aust. J. Chem. 1978. V. 31, No. 4. P. 745. DOI: 10.1071/ch9780745
19. Topkaya C., Aslan S., Hökelek T., et al. J. Mol. Struct. 2022. V. 1265. art. № 133339. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.133339
20. Steiner T. Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41, No. 1. P. 48. DOI: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::aid-anie48>3.0.co;2-u

Старновская Екатерина Сергеевна – инженер-исследователь лаборатории органического синтеза НОИИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: e.s.starnovskaia@urfu.ru

Гавико Василий Семёнович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; руководитель отдела рентгеноструктурного анализа, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН. E-mail: gaviko@imp.uran.ru

Рыбакова Анастасия Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: rybakovaav@susu.ru

Криночкин Алексей Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник Лаборатории органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия. E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru.

Шабунина Ольга Владимировна – кандидат химических наук, доцент Научного центра трансляционной медицины, Научно-технологический университет «Сириус», федеральная территория «Сириус», Россия. E-mail: shabunina.ov@talantiuspeh.ru.

Красноперова Ксения Дмитриевна – лаборант-исследователь кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: ksen.a.krasnoperova@gmail.com

Ватолина Светлана Евгеньевна – инженер-исследователь кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: svetlana.vatolina@urfu.me

Юртаева Алина Андреевна – лаборант-исследователь лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: yurtaeva2004@gmail.com

Поспелова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, ведущий специалист кафедры технологии органического синтеза ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: t.a.pospelova@urfu.ru

Копчук Дмитрий Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия; младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: dkorchuk@mail.ru

Зырянов Григорий Васильевич – доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории координационных соединений, Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия; профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 18 февраля 2025 г.
The article was submitted 18 February 2025.*