

Poli- en isomorfisme in halogeengesubstitueerde 4-(fenielamino)pent-3-en-2-oon verbindings

Outeurs:

Zanele G Morerwa,
Gertruida JS Venter

Affiliatie:

Departement Chemie,
Universiteit van die
Vrystaat, Bloemfontein
9300, Suid-Afrika

Korresponderende outeur:

Gertruida JS Venter
E-pos: truidie@hotmail.com

Datums:

Ontvang: 30/04/19
Aanvaar: 10/09/19
Gepubliseer: 19/11/19

Hoe om hierdie artikel aan te haal:

Zanele G Morerwa,
Gertruida JS Venter
Poli- en isomorfisme in
halogeengesubstitueerde
4-(fenielamino)pent-3-
en-2-oon verbindings,
*Suid-Afrikaanse Tydskrif
vir Natuurwetenskap en
Tegnologie* 38(1) (2019).
[https://doi.org/10.36303/
SATNT.2019.38.1.734](https://doi.org/10.36303/SATNT.2019.38.1.734)

An English copy of this
paper is available online at
[http://www.satnt.ac.za/
index.php/satnt/article/
view/734](http://www.satnt.ac.za/index.php/satnt/article/view/734)

Kopiereg:

© 2019. Authors.
Licensee: *Die Suid-
Afrikaanse Akademie vir
Wetenskap en Kuns*.
Hierdie werk is onder
die Creative Commons
Attribution License
gelisensieer.

'n Reeks halogeengesubstitueerde feniel- β -enaminoketonaat verbindings (N,O-skenkeratome) word voorgelê. Die invloed van halogeensubstitusie aan die fenielring op vastetoestand parameters is ondersoek. X-straal strukture van 4-(4-fluorofenielamino)pent-3-en-2-oon (4-F-PhonyH), 4-(4-chlorofenielamino)pent-3-en-2-oon (4-Cl-PhonyH), en 4-(4-bromofeniel-amino)pent-3-en-2-oon (4-Br-PhonyH) is gerapporteer. Alhoewel 4-F-PhonyH en die chloro- en bromo-eweknieë struktureel soortgelyk is, is daar daadwerklike verskille in terme van dihedriese hoeke en intermolekulêre interaksies. Al drie verbindings vertoon polimorfisme in twee verskillende kristalstelsels, met 4-F-PhonyH wat in $P2_1/c$, beide 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH in Cc , en al drie in $P\bar{1}$ kristalliseer.

Sleutelwoorde: Enaminoketoon, polimorfisme, isomorfisme.

Poli- and isomorphism in halogen-substituted 4-(phenylamino)pent-3-en-2-one compounds: A range of halogen-substituted phenyl β -enaminoketono compounds (N,O-donor atoms) as ligand models is presented. The influence of halogen substitution on the phenyl ring on solid state parameters was investigated by X-ray structures of 4-(4-fluorophenylamino)pent-3-en-2-one (4-F-PhonyH), 4-(4-chlorophenylamino)pent-3-en-2-one (4-Cl-PhonyH), and 4-(4-bromophenyl-amino)pent-3-en-2-one (4-Br-PhonyH), which are reported. Although structurally very similar, 4-F-PhonyH and its chloro- and bromo-substituted counterparts differ significantly with regard to dihedral angles and intermolecular interactions. All three compounds show polymorphism in two different crystal systems, with 4-F-PhonyH crystallising in $P2_1/c$, both 4-Cl-PhonyH and 4-Br-PhonyH crystallising in Cc , and all three crystallising in $P\bar{1}$.

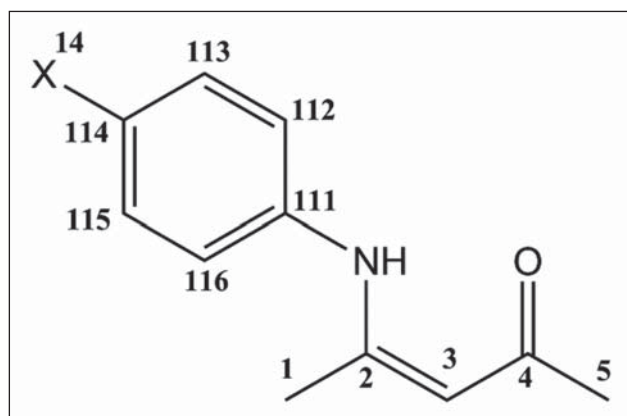
Keywords: enaminoketone, polymorphism, isomorphism

Inleiding

'n Welbekende ligandsisteem in organiese chemie is die β -diketoonverbinding AcacH (asetielasetoon). Menige derivate hiervan is tot op datum vervaardig (Groom, et al., 2016), en sluit stikstofgesubstitueerde enaminoketone, ook bekend as ketoïmiene, in. Elektronryke enaminoketone bevat stikstof- en suurstofatome asook 'n alkeen, en het toepassingsmoontlikhede in verskeie velde, insluitende vloeistofkristalle (Pyżuk, et al., 1993), fluorosensiestudies (Xia, et al., 2008), katalise (Nair, et al., 2002) en medisyne (Tan, et al., 2008; Chen & Rhodes, 1996). Al verskil enaminoketone in ontwerp, reageer hulle oor die algemeen as mono-anioniese, bidentate ligande. Halogene is alomteenwoordig in beide anorganiese en organiese chemie en kom dikwels as monodentate bruggingsligande of substituenten in organiese verbindings voor. Die steriese impak van halogene het potensieël toepassings in supramolekulêre chemie en kristalingenieurswese waar die halogeenaatome direk betrokke is by die vorming van intermolekulêre interaksies (Fox, et al., 2004; Csöreg, et al., 2001).

Hierdie ondersoek fokus op halogeengesubstitueerde 4-(fenielamino)pent-3-en-2-oon (PhonyH, Shaheen, et al., 2006; Figuur 1) tipe verbindings en die invloed van verskillende halogene op dieselfde posisie op die fenielring, op die geometrie en kristalpakking, soos waargeneem uit vastetoestand studies.

Die duidelike verskille in die Van der Waals radiusse van halogene (1.47 Å vir F, 1.75 Å vir Cl en 1.83 Å vir Br; Bondi, 1964; Mantina, et al., 1987) skep die vraag van watter impak die steriese eienskappe van die substituenten op die fenielring op die geometriese parameters van isostrukturele verbindings en hulle onderskeie pakkingsmodusse het. Hierdie navraag is van kardinale belang in die ontwerp van komplekse wat hierdie verbindings as ligandstelsel gebruik.



FIGUUR 1: Skematiese voorstelling van 4-(X-feniellamino)pent-3-en-2-oon (4-X-PhonyH, waar X = F, Cl, Br) wat die benamingsmetode wat deurgaans in die artikel gebruik word, illustreer. Vir die C-atome op die feniellring dui die eerste getal op die molekuelnummer, die tweede getal dui op ringnummer en die derde getal dui die posisie op die ring aan. Vir halogeensubstitusies op die feniellring, aangedui deur X, dui die eerste getal op die molekuelnummer terwyl die tweede getal die posisie op die feniellring aandui.

Die bespreking dek die polimorwe van 4-(4-fluorofeniellamino)pent-3-en-2-oon (4-F-PhonyH, **I** en **II**), 4-(4-chlorofeniellamino)pent-3-en-2-oon (4-Cl-PhonyH, **III** en **IV**) asook 4-(4-bromofeniellamino)pent-3-en-2-oon (4-Br-PhonyH, **V** en **VI**) en sluit die ondersoek van die elektroniese invloed op die geometriese parameters en pakkingstyle in. Polimorwe van die strukture vir 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH is voorheen gerapporteer (Olejník, et al., 2012; Sergienko, et al., 1987) en is in die Cambridge Crystal Structure Database (CSD) opgeneem onder die kodes WUQDOD en GEZSEJ. Ander gepubliseerde strukture soortgelyk aan PhonyH sluit metiel- (Venter, et al., 2010a; 2010b; 2012a; 2014), fluoro- (Gordon, et al., 2002), chloro- (Venter, et al., 2012b; 2013), bromo- (Venter, et al., 2011), hidroksiel- (Parekh, et al., 2007) en nitrobevattende (Da Silva, et al., 1993) verbindings in.

Materiaal en Metodes

Sintese

Alle reagentse is gebruik soos aangekoop. Die sintese van 4-Cl-PhonyH word gerapporteer as voorbeeld van 'n tipiese voorbereidingsmetode.

'n Oplossing van asetielasetoon (11.07 g, 0.1106 mol), 4-chloro-anilien (12.77 g, 0.1001 mol) en 2 druppels H_2SO_4 (kons.) in 150 ml benseen is vir 24 uur in 'n Dean-Stark-val gerefluks, gefiltreer en toegelaat om te kristalliseer. Kristalle geskik vir X-straaldiffraksie is verkry (17.14 g, 81.67% opbrengs). Alle N,O-bidentaatverbindinge is deur

middel van dieselfde prosedure voorberei. Hierdie produkte is stabiel in lug en lig oor 'n tydperk van verskeie jare.

Die KMR data vir 4-Cl-PhonyH word voorsien as voorbeeld vir hierdie stelsel; die volle spektra is beskikbaar in die bylaag: 1H NMR (300.13 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 1.44 (s, 5H), 2.00 (s, 1H), 4.94 (s, 3H), 6.39 (m, 113H; 115H), 6.87 (d, 112H; 116H). ^{13}C NMR (75.48 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 19.3 (s, 1C), 29.22 (s, 5C), 98.44 (s, 3C), 125.43 (s, 113C; 115C), 129.19 (s, 112C; 116C), 129.82 (s, 111C), 130.37 (s, 114C), 158.57 (s, 2C), 195.99 (s, 4C).

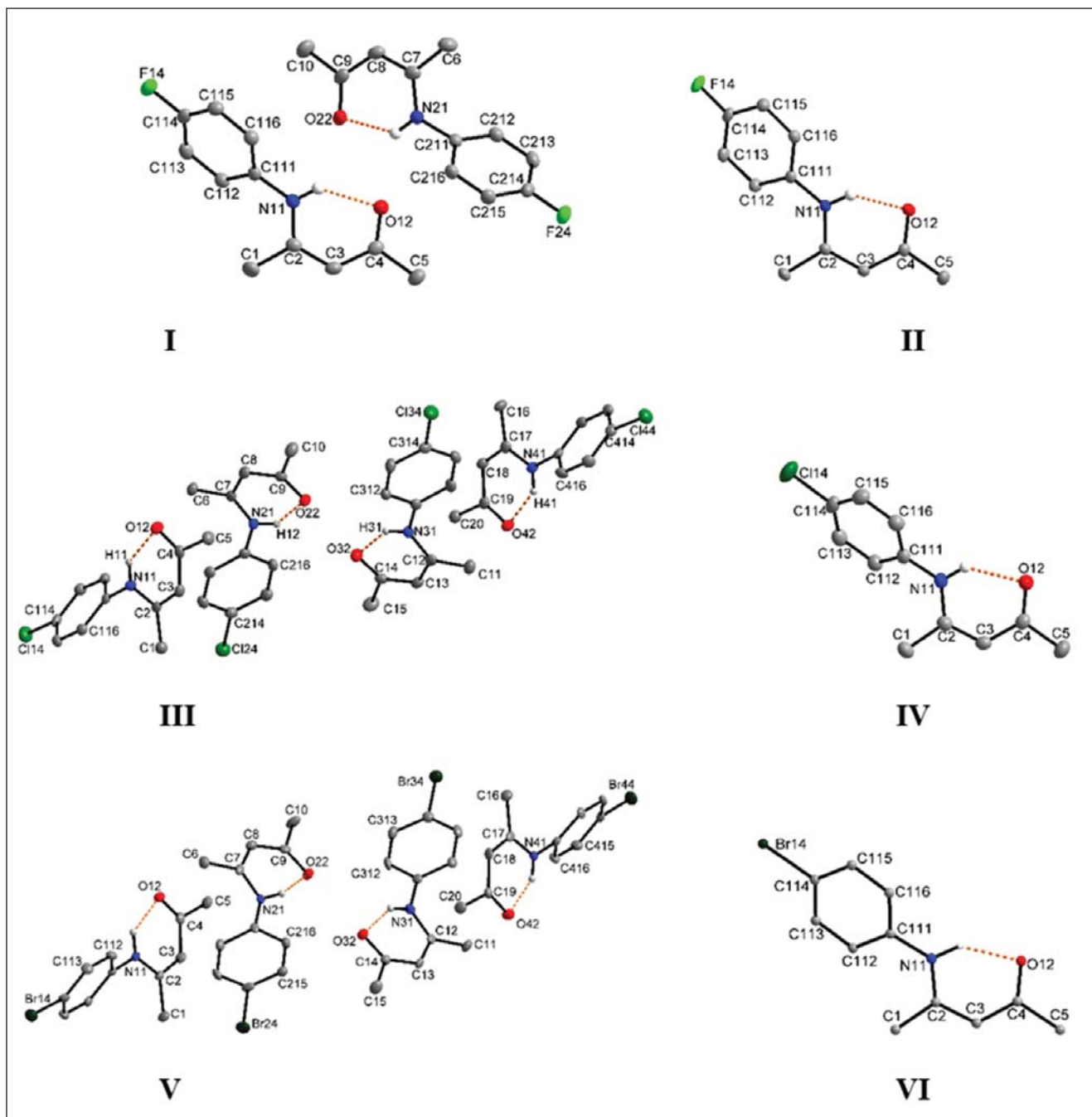
Enkelkristal X-straalkristallografie

Die data-opname is gedoen op 'n Bruker Apex II 4K CCD diffraktometer met Mo $K\alpha$ (0.71073 Å) en ϕ en ω skanderings by 100(2) K. Alle refleksies is saamgevoeg en geïntegreer met SAINT-PLUS (Bruker, 2004) en is aangepas vir Lorentz, polariserings- en absorpsie-effekte deur SADABS (Bruker, 1998). Die strukture is opgelos deur direkte metodes en verfyn deur vol-matriks kleinste kwadraatsiklusse deur SHELX-97 (Sheldrick, 2008) en as deel van die WinGX (Farrugia, 2012) pakket met $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$ geminimaliseer. Alle nie-H-atome is verfyn met anisotropiese verplasingparameters, terwyl H-atome beperk is tot moederatoomliggings deur middel van 'n rymodel (aromatiese C-H = 0.95 Å; alifatiese C-H = 0.98 Å). Die figure is verkry met die DIAMOND (Putz & Brandenburg, 2018) Visual Crystal Structure Information System sagteware. Kristallografiese data vir die strukture is beskikbaar op die 'Cambridge Structural Database' onder CCDC nommers 1910214-1910217.

Resultate

Die uitgangstowwe reageer maklik om die teiken N,O-bidentate verbindings $P\bar{1}$ 4-F-PhonyH (**I**), $P2_1/c$ 4-F-PhonyH (**II**), Cc 4-Cl-PhonyH (**III**), en Cc 4-Br-PhonyH (**V**) te vorm wat in Figuur 2 aangedui word. Die $P\bar{1}$ polimorwe van 4-Cl-PhonyH (**IV**) en 4-Br-PhonyH (**VI**) word volledigheids-halwe ingesluit.

Verbinding **I** kristalliseer met twee onafhanklike molekules in die asimmetriese eenheid in $P\bar{1}$, terwyl verbindings **III** en **IV** met vier in Cc kristalliseer. Alle ander polimorwe kristalliseer met slegs een. Alle verbindings is stabiel onder omgewingstoestand. Tabel 1 bevat die basiese data-insameling en verfyningsparameters van die kristalstrukture wat hierbo genoem is. Belangrike bindingsafstande en -hoeke vir elke stel polimorwe word in Tabela 2 tot 4 aangedui.



FIGUUR 2: DIAMOND aansigte van $P\bar{1}$ 4-F-PhonyH (I), $P2_1/c$ 4-F-PhonyH (II), Cc 4-Cl-PhonyH (III), $P\bar{1}$ 4-Cl-PhonyH (IV), Cc 4-Br-PhonyH (V), en $P\bar{1}$ 4-Br-PhonyH (VI) (50% waarskynlikheid verplasingseellipsoiede), waar PhonyH = 4-(fenielamino)pent-3-en-2-oon. Minderbelangrike waterstofatome is uitgelaat vir duidelikheid. Vir die C-atome in die fenielring dui die eerste syfer die molekulanommer, die tweede die ringnommer, en die derde die posisie van die atoom op die ring aan. Sommige atoomnummers is uitgelaat ter wille van duidelikheid maar alle ringe is op dieselfde konsekwente manier gemerk. Vir die halogeenatome dui die eerste syfer die molekulanommer en die tweede syfer die posisie van die atoom op die ring aan.

TABEL 1: Strukturele inligting van die halogeenderivate van PhonyH.

Verbinding	4-F-PhonyH (I)	4-F-PhonyH polimorf (II)	4-Cl-PhonyH (III)	4-Cl-PhonyH polimorf (IV) ^a	4-Br-PhonyH (V)	4-Br-PhonyH polimorf (VI) ^b
Kristal kleur	Kleurloos	Kleurloos	Geel	Kleurloos	Geel	Kleurloos
Kristalstelsel	Triklinies	Monoklinies	Monoklinies	Triklinies	Monoklinies	Triklinies
Ruimtegroep	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	Cc	$P\bar{1}$	Cc	$P\bar{1}$
Temperatuur (K)	100(2)	100(2)	100(2)	150(1)	100(2)	295
a (Å)	8.9561(2)	9.2410(8)	14.1370(7)	6.9730(5)	14.2020(2)	6.977(2)
b (Å)	10.8218(2)	10.8140(9)	14.5370(6)	7.9481(4)	14.6910(2)	8.154(2)
c (Å)	12.3640(3)	10.1670(9)	20.4780(8)	10.5520(4)	20.8920(3)	10.821(3)
α (°)	111.429(1)	90	90	99.767(4)	90	100.11(2)
β (°)	97.691(1)	107.468(4)	100.516(1)	100.433(5)	101.244(1)	100.73(2)
γ (°)	108.876(1)	90	90	109.868(4)	90	108.67(2)
V (Å ³)	1011.37(4)	969.2(2)	4137.7(3)	523.74(5)	4275.3(1)	554.435
Z	4	4	16	2	16	2
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1.269	1.3242	1.3462	1.33	1.5792	1.418
Kristalgrrootte (mm ³)	0.35 × 0.29 × 0.24	0.71 × 0.56 × 0.28	0.17 × 0.13 × 0.1	0.32 × 0.19 × 0.17	0.50 × 0.48 × 0.45	
μ (mm ⁻¹)	0.094	0.098	0.334	0.33	3.812	
Refleksies gemeet	11052	36822	23579	10122	24956	
uniek, R_{int}	4405, 0.0222	2418, 0.0507	8986, 0.0311	2265, 0.0794	9849, 0.0513	
Getal parameters	265	133	513	135	513	
$R1$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0384	0.0406	0.0335	0.0433	0.0357	
wR_2 (alle data, F^2)	0.1081	0.1337	0.0785	0.1133	0.0712	
GOF on F^2	1.053	1.061	1.038	1.075	0.936	
$\Delta\rho$ min/maks (e.Å ⁻³)	0.23/-0.21	0.37/-0.43	0.25/-0.29	0.275/-0.391	0.51/-0.80	

^a Aangepas vanuit Olejnik et al., 1987. Kopiereg: IUCr, met toestemming. ^b Aangepas vanuit Sergienko et al., 1987. Kopiereg: IUCr, met toestemming.

TABEL 2: Uitgesoekte bindingsafstande (Å) en -hoeke (°) in 4-F-PhonyH polimorwe.

	I		II
	1	2	
$N_{11}-C_{111}$	1.424(2)	1.424(2)	1.412(2)
$N_{11}-C_2$	1.340(2)	1.347(2)	1.354(1)
$O_{12}-C_4$	1.247(2)	1.247(2)	1.254(1)
$N_{11}\dots O_{12}$	2.668(1)	2.709(2)	2.641(1)
C_2-C_3	1.382(2)	1.375(2)	1.383(2)
C_3-C_4	1.426(2)	1.427(2)	1.428(2)
$N_{11}-H_{11}\dots O_{12}$	136(2)	134(2)	142(2)
$N_{11}-C_2-C_4-O_{12}$	-0.5(1)	-1.0(1)	1.72(9)
Dihedriese hoek ^c	58.99(4)	31.67(6)	31.97(4)

^c Gedefinieer as die torsiehoek tussen die N-C-C-C-O vlak en die fenielring. 'n Positiewe hoek dui op 'n kloksgewyse rotasie.

TABEL 3: Uitgesoekte bindingsafstande (Å) en -hoeke (°) in 4-Cl-PhonyH polimorwe.

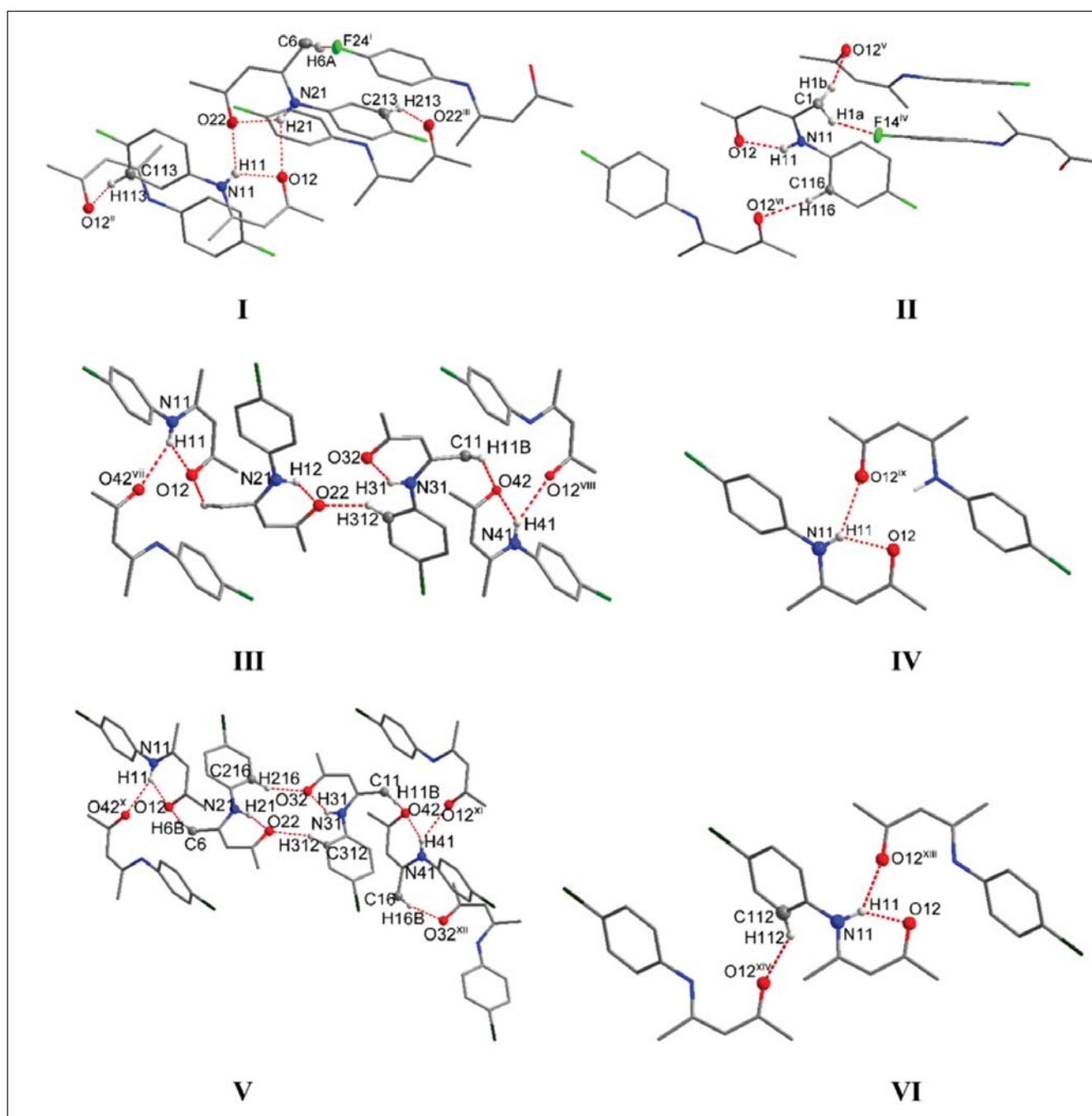
	III				IV
	1	2	3	4	
$N_{11}-C_{111}$	1.423(3)	1.419(3)	1.410(3)	1.419(3)	1.417(2)
$N_{11}-C_2$	1.352(3)	1.344(3)	1.350(3)	1.353(3)	1.348(2)
$O_{12}-C_4$	1.247(3)	1.252(3)	1.250(3)	1.246(3)	1.243(2)
$N_{11}\dots O_{12}$	2.676(3)	2.620(3)	2.634(3)	2.678(3)	2.705(2)
C_2-C_3	1.378(3)	1.378(3)	1.380(3)	1.376(3)	1.375(3)
C_3-C_4	1.427(3)	1.422(3)	1.421(3)	1.434(3)	1.434(3)
$N_{11}-H_{11}\dots O_{12}$	134.8(1)	137.5(2)	139.4(2)	134.7(2)	137(2)
$N_{11}-C_2-C_4-O_{12}$	1.5(2)	1.7(2)	-3.0(2)	-1.7(2)	0.7(1)
Dihedriese hoek ^c	51.71(8)	-41.30(8)	38.36(9)	-52.71(7)	45.45(5)

^c Gedefinieer as die torsiehoek tussen die N-C-C-C-O vlak en die fenielring. 'n Positiewe hoek dui op 'n kloksgewyse rotasie.

TABEL 4: Uitgesoekte bindingsafstande (Å) en -hoeke (°) in 4-Br-PhonyH polimorwe.

	V				VI
	1	2	3	4	
N ₁₁ -C ₁₁₁	1.430(4)	1.392(4)	1.417(4)	1.413(4)	1.44(1)
N ₁₁ -C ₂	1.360(4)	1.341(4)	1.359(4)	1.370(4)	1.34(1)
O ₁₂ -C ₄	1.244(4)	1.251(4)	1.252(4)	1.247(4)	1.25(1)
N ₁₁ ...O ₁₂	2.675(4)	2.635(4)	2.629(4)	2.664(4)	2.70(1)
C ₂ -C ₃	1.368(5)	1.372(5)	1.379(5)	1.373(4)	1.37(1)
C ₃ -C ₄	1.431(5)	1.432(5)	1.430(4)	1.427(5)	1.41(1)
N ₁₁ -H ₁₁ ...O ₁₂	131.5(1)	152.9(2)	145.5(2)	139.3(2)	139(6)
N ₁₁ -C ₂ -C ₄ -O ₁₂	-1.8(3)	-3.4(3)	2.3(3)	1.0(3)	0.7(7)
Dihedriese hoek ^c	51.54(8)	-37.0(1)	39.5(1)	-51.61(9)	47.9(3)

^c Gedefinieer as die torsiehoek tussen die N-C-C-C-O vlak en die fenielring. 'n Positiewe hoek dui op 'n kloksgewyse rotasie.



FIGUUR 3: DIAMOND aansigte van intra- en intermolekulêre interaksies in *P* $\bar{1}$ 4-F-PhonyH (I), *P*₂/*c* 4-F-PhonyH (II), *C*_c 4-Cl-PhonyH (III), *P* $\bar{1}$ 4-Cl-PhonyH (IV), *C*_c 4-Br-PhonyH (V), en *P* $\bar{1}$ 4-Br-PhonyH (VI), waar PhonyH = 4-(fenielamino)pent-3-en-2-oon. Minderbelangrike waterstofatome is uitgelaat vir duidelikheid.

Al die verbindings onder bespreking vertoon *intra*-molekulêre N-H...O interaksies, terwyl *intermolekulêre* N-H...O en C-H...O interaksies ook algemeen is. Die interaksies word in Figuur 3 geïllustreer met die parameters in Tabel A.1 in die bylaag opgesom.

Bespreking

4-X-PhonyH derivate toon 'n duidelike tendens om in veelvuldige kristalstelsels en ruimtegroepe te kristalliseer soos aangedui in Tabel 1. Die moontlikheid dat temperatuur 'n rol hierin kan speel soos aangedui deur die verskillende vir 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH in literatuur, word weerlê deur die feit dat polimorwe van 4-F-PhonyH waargeneem word ten spyte van identiese temperature. In alle gevalle vertoon 4-F-PhonyH duidelike verskille in vergelyking met die Cl en Br eweknieë, en al kristalliseer alle verbindings onder bespreking in een geval in $P\bar{1}$, verskil die eenheidselparameters aansienlik met 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH, terwyl dié van 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH nader aan mekaar is. Alhoewel die radius van F aansienlik kleiner is as dié van Cl en Br, vergroot die *twee* 4-F-PhonyH molekule in die asimmetriese eenheid die eenheidselparameters tot so 'n mate dat die eenheidselvolume verdubbel. Al die strukture wat in $P\bar{1}$ kristalliseer deel een eienskap, naamlik *intra*- en *intermolekulêre* N-H...O bindings met gevurkte H_{11} (of H_{21} , waar teenwoordig) waterstofbindings wat as kristallografiese dimerisme manifesteer. Aangesien waterstofbindings langafstand interaksies is, kan meer as een ontvangerentiteit A aan 'n skenkergroep D-H bind. Wanneer daar twee ontvangers A_1 en A_2 is, word die interaksie as 'n gevurkte waterstofbinding D-H...(A_1 , A_2) (Francl, et al., 1982) geklassifiseer, soos wat in hierdie verbindings waargeneem is. Hierdie dimeriese rangskikking is nie in die $P2_1/c$ polimorf van 4-F-PhonyH teenwoordig nie, maar kom weer voor in die Cc polimorwe van 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH. Kristallografiese polimerisme deur **III** en **V** vertoon is duidelik sigbaar in Figuur 3, met gevurkte waterstofbindings teenwoordig vir H_{11} en H_{41} . Hierdie tipe polimerisme word moontlik gemaak deur die *intermolekulêre* N-H...O interaksies tussen aangrensende molekule.

Die grootste verskil tussen die geometriese parameters van die polimorwe van 4-F-PhonyH, verbindings **I** en **II**, is in die $N_{11}\dots O_{12}$ afstande, naamlik 2.668(1) Å en 2.709(2) Å vir **I** en 2.641(1) Å vir **II**, onderskeidelik. Dit dui op 'n vergroting in die 'byt' van die ligand vir polimorf **I**, maar is teenstrydig met die $N_{11}\text{-}H_{11}\dots O_{12}$ afstande van 136(2)° en 134(2)° vir **I** en 142(1)° vir **II** en die $N_{11}\text{-}C_2\text{-}C_4\text{-}O_{12}$ torsiehoeke van -0.5(1)° en -1.0(1)° versus 1.72(9)°. Dit is opmerklik dat die dihedriese hoek van een van die molekule in polimorf **I** [31.67(6)°] naby is aan dié van die molekule in polimorf **II** [31.97(4)°] terwyl die ander baie groter op 58.99(4)° is. Verbasend genoeg is 4-F-PhonyH die enigste verbinding wat 'n waterstof...halogeen interaksie vertoon, en ook in beide polimorwe.

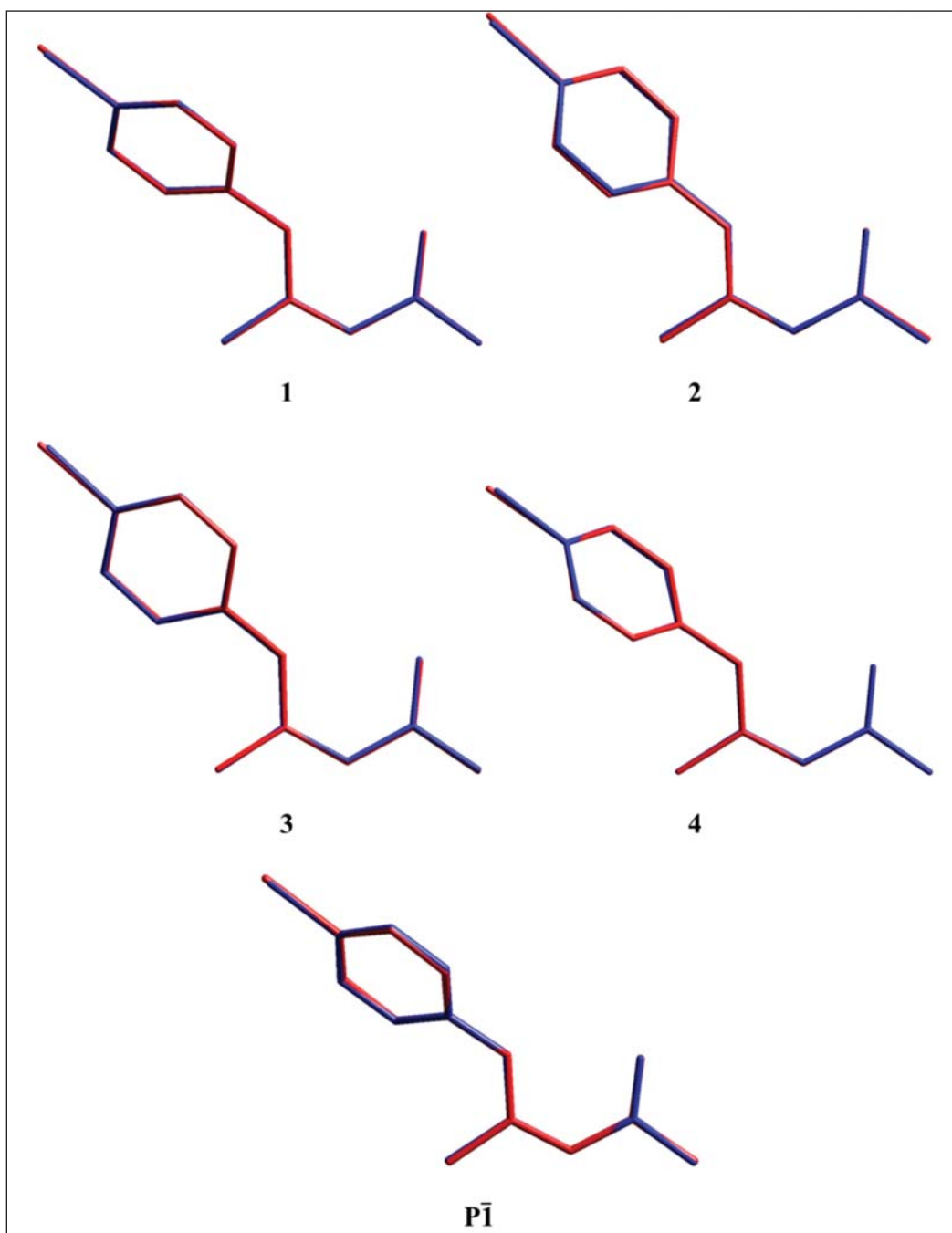
Soos met 4-F-PhonyH vertoon die $P\bar{1}$ polimorwe van beide 4-Cl-PhonyH (**IV**) en 4-Br-PhonyH (**VI**) 'n groter 'byt' as hul ooreenstemmede Cc polimorfiese vorme. Vir **IV** is die $N_{11}\dots O_{12}$ afstand 2.705(2) Å en vir **VI** is dit 2.70(1) Å, en dus 'n 0.029(4) Å tot 0.085(4) Å reeksverskil tussen **IV** en **III**, en 0.03(1) Å en 'n 0.07(1) Å reeksverskil tussen **VI** en **V**, onderskeidelik. Verskille in *intermolekulêre* interaksies kan ook die rede wees vir die feit dat die polimorwe onderskeibaar is volgens kleur: die Cc polimorwe vir beide 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH is geel terwyl die $P\bar{1}$ polimorwe kleurloos is.

Die eerste aanduiding van isomorfisme tussen 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH is die vergelykbare eenheidselparameters, en al is vier onafhanklike molekule in die asimmetriese eenheid 'n skaars verskynsel, vertoon beide verbindings **III** en **V** hierdie eienskap. Isomorfisme is ook tussen verbindings **IV** en **VI** waargeneem. Die ruimtelike oorlegging van die twee stelle molekule vir verbindings **III** en **V**, en **IV** en **VI** word in Figuur 4 vertoon.

Oor die algemeen vergelyk die bindingsparameters van die twee stelle molekule van die Cc polimorwe goed. Al kan verskille waargeneem word tussen molekules van dieselfde verbinding, verskyn hierdie verskille in beide die Cl en Br variante. Verskille word waargeneem tussen die geometriese parameters vir die verskeie molekules in elk van die Cc polimorwe, maar hierdie verskille volg nie 'n neiging ten opsigte van molekuleposisie nie (m.a.w. vergelyking van molekule 1 en 3, of 1 en 2, of 2 en 3). Beide molekule 1 en 3 vertoon 'n positiewe dihedriese hoek, terwyl molekule 2 en 4 met 'n negatiewe dihedriese hoek georiënteer is. Ten spyte van die ooreenkomste in hierdie opsig verskil die dihedriese hoeke van molekule met dieselfde oriëntasies: [13.4(1)° en 11.4(1)° vir **III**, en 12.0(1)° en 14.6(1)° vir **V** vir molekule 1 en 3, en 2 en 4, onderskeidelik]. Die $N_{11}\text{-}C_2\text{-}C_3\text{-}C_4\text{-}O_{12}$ gedeeltes van alle molekule is slegs effens vervorm soos bevestig deur die relatiewe klein $N_{11}\text{-}C_2\text{-}C_4\text{-}O_{12}$ torsiehoeke [kleiner as 3.4(3)°]. Beide verbindings bevat *intermolekulêre* interaksies tot so 'n mate dat hulle as kristallografiese polimere beskou kan word soos in Figuur 3 getoon. Die verskille tussen verbindings **IV** en **VI** kan binne eksperimentele fout as onbeduidend beskou word, maar die lae gehalte van die kristaldata vir **VI** moet hiermee in ag geneem word. Gevolglik word hierdie verbindings ter wille van volledigheid ingesluit, maar 'n heropname moet onderneem word om die isomorwe ten volle te vergelyk.

Samevatting

Kennis van die fisiese eienskappe van ligandstelsels is belangrik vir toepassings in nywerheidsprosesse. Groot verskille is egter nie net tussen polimorwe van dieselfde tipe 4-X-PhonyH verbindings waargeneem nie, maar ook tussen 4-F-PhonyH en sy 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH eweknieë. Vir beide weergawes van 4-Cl-PhonyH en 4-Br-



Figuur 4. Hyperchem ruimtelike oorleggings van die vier molekule van *Cc* 4-Cl-PhonyH (III) met die vier ekwivalente molekule van *Cc* 4-Br-PhonyH (V), en $P\bar{1}$ 4-Cl-PhonyH (IV) met $P\bar{1}$ 4-Br-PhonyH (VI). 1: WGK = 0.0573 Å; 2: WGK = 0.00855 Å; 3: WGK = 0.00542 Å; 4: WGK = 0.0793 Å; $P\bar{1}$: WGK = 0.0488 Å. Ruimtelike oorleggingspassing sluit alle nie-waterstof atome in. Die blou strukture dui 4-Cl-PhonyH aan terwyl die rooi strukture na 4-Br-PhonyH verwys.

PhonyH word isomorfisme tussen soortgelyke ruimte-groepe waargeneem. Polimorwe van 4-Cl-PhonyH en 4-Br-PhonyH is duidelik deur middel van kleurverskille onderskeibaar.

Ten spyte van verskille in die elektroniese en steriese eienskappe van F, Cl, en Br blyk hierdie verskille nie 'n duidelike tendens te vorm in terme van die geometriese eienskappe van die vastetoestand verbindinge van 4-X-PhonyH nie. Verdere studies is dus nodig waar hierdie verbindinge as ligandstelsels implementeer word.

Erkenning

Ons spreek ons dank uit teenoor SASOL, die Suid-Afrikaanse Nasionale Navorsingstigting (SA-NNS/THRIP), en die Universiteit van die Vrystaat se Strategiese Akademiese Klusterinisiatief vir finansiële ondersteuning van hierdie projek. Deel van hierdie materiaal is gebaseer op werk wat deur die SA-NNS/THRIP onder toekenningsnommer GUN 2068915 ondersteun is. Menings, bevindings, gevolgtrekkings, of aanbevelings wat in hierdie artikel aangedui word, is dié van die outeurs en weerspieël nie noodwendig die standpunte van die SA-NRF nie.

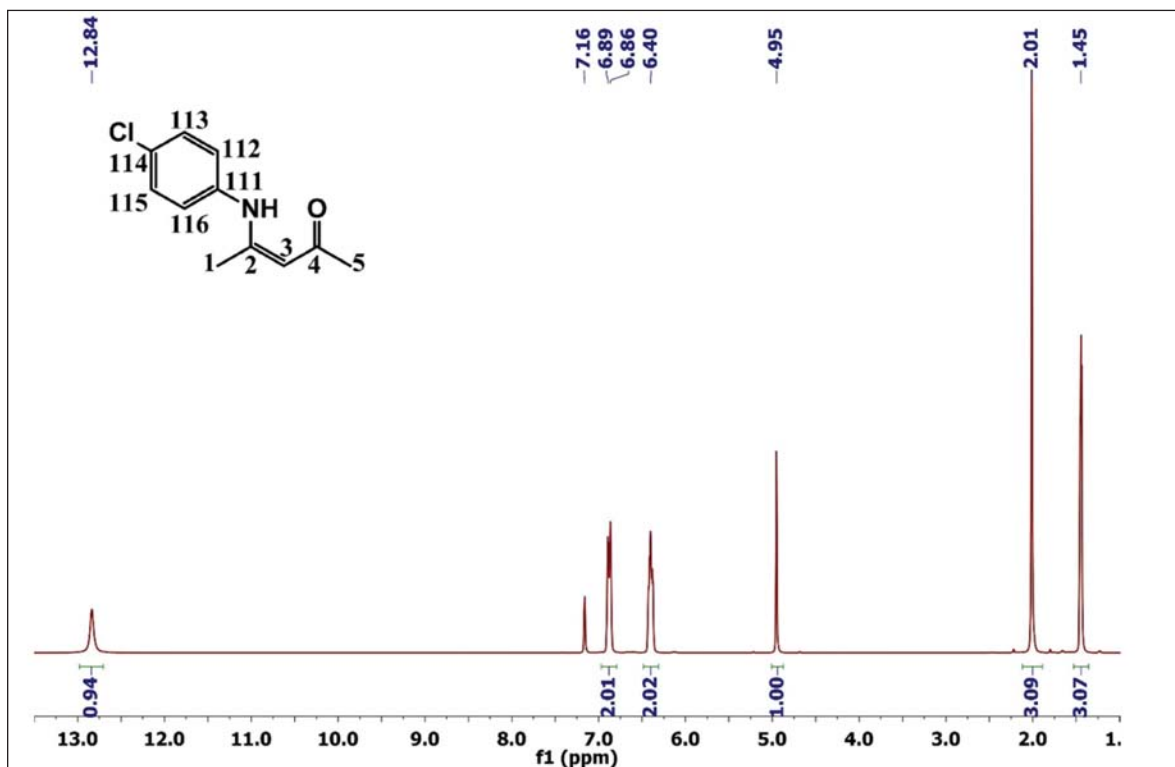
Bydrae van elke outeur

Die projek is deur GJSV konseptualiseer en uitgevoer, en die artikel geskryf en vertaal. ZGM het die sintese van sommige verbindings asook verfyning van sekere kristaldata behartig.

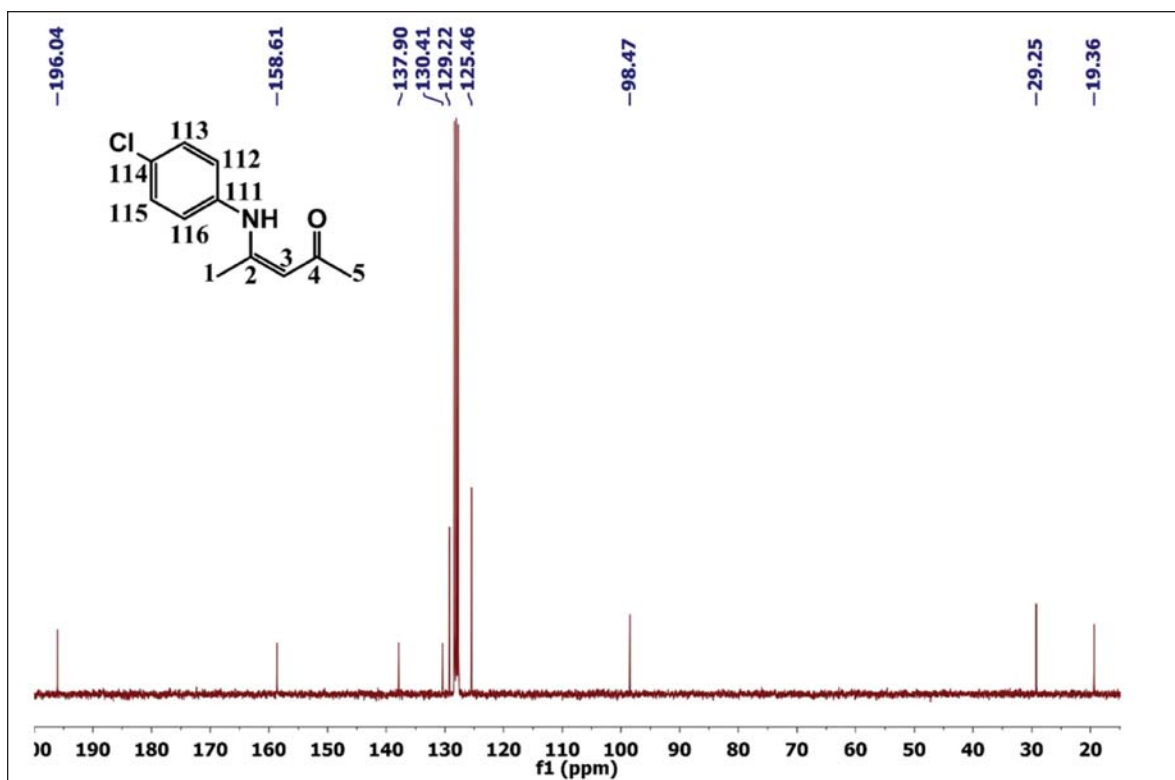
Verwysings

- Bondi A. 1964. Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* 68, 441-451.
- Bruker SAINT-PLUS (including XPREP). Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2004.
- Bruker SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1998.
- Chen H, Rhodes J. 1996. Schiff base forming drugs: mechanisms of immune potentiation and therapeutic potential. *Journal of Molecular Medicine* 74, 497-504.
- Csöregi I, Brehmer T, Bombicz P, Weber E. 2001. Halogen...halogen versus OH...O supramolecular interactions in the crystal structures of a series of halogen and methyl substituted cis-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracene-9,10-diols. *Crystal Engineering* 4, 343-357.
- Da Silva MAVR, Da Silva MDMCR, Paiva JPA, Nogueira IMCS, Damas AM, Barkley JV, et al. 1993. Thermochemical and Crystallographic Studies of some p-Ketoimine Derivatives. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* 1765-1769.
- Fox DB, Liantonio R, Metrangolo P, Pilati T, Resnati G. 2004. Perfluorocarbon-hydrocarbons
- self-assembly: halogen bonding mediated intermolecular recognition. *Journal of Fluorine Chemistry* 125, 271-281.
- Farrugia LJ. 2012. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *Journal of Applied Crystallography* 45, 849-854.
- Francl MM, Petro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFree DJ, Pople JA. 1982. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *Journal of Chemistry and Physics* 77, 3654-3665.
- Gordon JC, Shukla P, Cowley AH, Jones JN, Keogh DW, Scott BL. 2002. Dialkyl aluminium amides: new reagents for the conversion of C=O into C=NR functionalities. *Chemical Communications* 2710-2711.
- Groom CR, Bruno IJ, Lightfoot MP, Ward SC, 2016. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica B* 72, 171-179.
- HyperChem 7.5.2 release for Windows, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, USA.
- Mantina M, Chamberlin AC, Valero R, Cramer CJ, Truhlar DG. 2009. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, 5806-5812.
- Nair VA, Suni MM, Sreekumar K. 2002. Catalytic effects of poly(methyl methacrylate)-supported β -diketone-linked palladium complexes in olefin oxidation. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Chemical Sciences)* 114, 481-486.
- Olejník R, Padělková Z, Horáček M, Ružička A. 2012. Structure of β -diketiminates and β -aminoketones made from anisidines or chloroanilines: tin and lithium complexes. *Main Group Metal Chemistry* 35, 13-27.
- Parekh BB, Purohit DH, Sagayaraj P, Joshi HS, Joshi M. 2007. Growth and characterization of 4-(2-hydroxyphenylamino)-pent-3-en-2-one single crystals. *Crystal Research and Technology* 42, 407-415.
- Putz H, Brandenburg K. 2018. Diamond - crystal and molecular structure visualization. *Crystal Impact - GbR, Kreuzherrenstr* 102, 53227 Bonn, Germany. <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- Pyżuk W, Krówczyńska A, Górecka E. 1993. Novel Series of Enaminoketone Liquid Crystals Having Hexatic Smectic B Phase. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 237, 75-84.
- Sergienko VS, Garnovskii AD, Abramenko VL, Porai-Koshits MA. 1987. Synthesis and Crystal Structure of N-(4-Bromophenyl)acetylacetoneimine. *Koordinatsionnaya Khimiya (Russian Journal of Coordination Chemistry)* 13, 1695-1709.
- Shaheen F, Marchio L, Badshaha A, Khosac MK. 2006. (Z)-4-Anilinopent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 62, o873-o874.
- Sheldrick GM. 2008. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A* 64, 112-122.
- Tan HY, Loke WK, Tan YT, Nguyen N-T. 2008. A lab-on-a-chip for detection of nerve agent sarin in blood. *Lab Chip* 8, 885-891.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2010a. 4-(2-Methylanilino)pent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 66, o1593-o1594.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2010b. 4-[(4-Methylphenyl)amino]pent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 66, o3011-o3012.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2011. 4-(2,6-Dibromo-4-fl uoroanilino)pent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 67, o3092-o3093.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2012a. 4-(2,3-Dimethylanilino)pent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 68, o2930-o2931.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2012b. 4-(2-Chlorophenylamino)-pent-3-en-2-one. *Acta Crystallographica E* 68, o3101-o3102.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2013. 2,6-Dichloroaniline-4-(2,6-dichloroanilino) pent-3-en-2-one (1/2). *Acta Crystallographica E* 69, o34-o35.
- Venter GJS, Steyl G, Roodt A. 2014. Solid state and theoretical study of structural properties induced by step-wise chloro functionalization in dicarbonyl-[2-(phenylamino)pent-3-en-4-onato]rhodium(I) complexes. *Journal of Coordination Chemistry* 67, 176-193.
- Xia M, Wu B, Xiang G. 2008. Synthesis, structure and spectral study of two types of novel fluorescent BF₂ complexes with heterocyclic 1,3-enaminoketone ligands. *Journal of Fluorine Chemistry* 129, 402-4 08.

Ondersteunende Materiaal



FIGUUR A.1: ^1H (300.13 MHz) KMR spektrum van 4-Cl-PhonyH in C_6D_6 by 25°C.



FIGUUR A.2: ^{13}C (75.48 MHz) KMR spektrum van 4-Cl-PhonyH in C_6D_6 by 25°C.

TABEL 1: Strukturele inligting van die halogenderivate van PhonyH.

Verbinding	D-H...A	d_{D-H} (Å)	$d_{H...A}$ (Å)	$d_{D...A}$ (Å)	\angle_{DHA} (°)	Simmetriekode
I	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.86(2)	1.98(2)	2.668(1)	136(2)	
	$N_{21}-H_{21}\cdots O_{22}$	0.89(2)	2.01(2)	2.709(2)	134(2)	
	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{22}$	0.86(2)	2.31(2)	2.971(2)	133(2)	
	$N_{21}-H_{21}\cdots O_{12}$	0.89(2)	2.33(2)	3.041(2)	137(1)	
	$C_6-H_{6A}\cdots F_{24}^I$	0.98	2.5	3.420(2)	156.8	2-x, 1-y, 1-z
	$C_{113}-H_{113}\cdots O_{12}^{II}$	0.95	2.54	3.349(2)	142.8	1-x, 2-y, 2-z
	$C_{213}-H_{213}\cdots O_{22}^{III}$	0.95	2.43	3.273(1)	148.1	1-x, 1-y, 1-z
II	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.88(2)	1.89(2)	2.641(2)	142(2)	
	$C_1-H_{1A}\cdots F_{14}^{IV}$	0.98	2.48	3.326(2)	144.9	2-x, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ -z
	$C_1-H_{1B}\cdots O_{12}^V$	0.98	2.63	3.534(1)	143.6	x, $1\frac{1}{2}$ -y, $-\frac{1}{2}$ +z
	$C_{116}-H_{116}\cdots O_{12}^{VI}$	0.95	2.53	3.407(2)	153.6	1-x, 1-y, 1-z
III	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.81(2)	2.02(3)	2.673(3)	138(2)	
	$N_{21}-H_{12}\cdots O_{22}$	0.83(2)	1.92(3)	2.624(2)	142(2)	
	$N_{31}-H_{31}\cdots O_{32}$	0.89(3)	1.89(3)	2.631(2)	140(2)	
	$N_{41}-H_{41}\cdots O_{42}$	0.89(3)	1.99(3)	2.682(2)	134(2)	
	$C_6-H_{6C}\cdots O_{12}$	0.98	2.51	3.341(3)	142	
	$C_{11}-H_{11B}\cdots O_{42}$	0.98	2.42	3.266(3)	143.9	
	$C_{312}-H_{312}\cdots O_{22}$	0.95	2.54	3.287(3)	135.2	
	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{42}^{VII}$	0.81(2)	2.49(2)	3.136(2)	138(2)	$-\frac{1}{2}$ +x, $-\frac{1}{2}$ +y, z
	$N_{41}-H_{41}\cdots O_{12}^{VIII}$	0.89(3)	2.44(3)	3.166(2)	139(2)	$\frac{1}{2}$ +x, $\frac{1}{2}$ +y, z
	IV	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.87(3)	2.00(2)	2.705(2)	137(2)
$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}^{IX}$		0.87(3)	2.48(3)	3.316(2)	130(2)	-x, 2-y, 1-z
V	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.886(3)	2.003(2)	2.675(4)	131.50(18)	
	$N_{21}-H_{21}\cdots O_{22}$	0.899(3)	1.802(2)	2.635(3)	152.98(19)	
	$N_{31}-H_{31}\cdots O_{32}$	0.906(3)	1.832(2)	2.629(3)	145.5(2)	
	$N_{41}-H_{41}\cdots O_{42}$	0.840(3)	1.972(2)	2.665(4)	139.24(19)	
	$C_6-H_{6B}\cdots O_{12}$	0.98	2.43	3.291(4)	146.2	
	$C_{11}-H_{11B}\cdots O_{42}$	0.98	2.53	3.325(4)	138.6	
	$C_{216}-H_{216}\cdots O_{32}$	0.95	2.52	3.312(4)	141.1	
	$C_{312}-H_{312}\cdots O_{22}$	0.95	2.61	3.396(4)	139.7	
	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{42}^X$	0.886(3)	2.473(2)	3.217(4)	141.92(18)	$-\frac{1}{2}$ +x, $\frac{1}{2}$ +y, z
	$N_{41}-H_{41}\cdots O_{12}^{XI}$	0.840(3)	2.527(2)	3.180(4)	135.41(19)	$\frac{1}{2}$ +x, $-\frac{1}{2}$ +y, z
	$C_{16}-H_{16B}\cdots O_{32}^{XII}$	0.98	2.59	3.555(4)	166.5	$-\frac{1}{2}$ +x, $-\frac{1}{2}$ +y, z
VI	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}$	0.97(8)	1.89(8)	2.70(1)	139(6)	
	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}^{XIII}$	0.97(8)	2.46(7)	3.16(1)	129(5)	1-x, 1-y, 1-z
	$N_{11}-H_{11}\cdots O_{12}^{XIV}$	1.07(7)	2.44(7)	3.35(1)	141(6)	1+x, y, z