

**СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.73;547.7

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ. 10. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ 4-МЕТИЛ-6,7,8,9-ТЕТРАГИДРОХИНОЛОНА-2**

© 2003 г. Д. В. Альбов, В. Б. Рыбаков, Е. В. Бабаев, Л. А. Асланов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: albov@biocryst.phys.msu.su

Поступила в редакцию 18.11.2002 г.

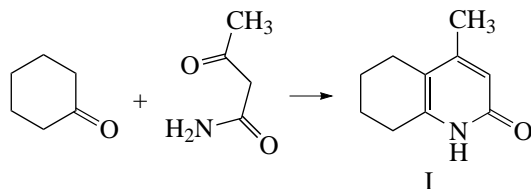
Методом монокристалльной дифракции исследована структура 4-метил-6,7,8,9-тетрагидрохинолона-2. Структура ($a = 6.6890(17)$, $b = 7.926(2)$, $c = 8.993(3)$ Å, $\alpha = 85.50(2)$, $\beta = 68.22(2)^\circ$, $\gamma = 82.89(2)^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P\bar{1}$) определена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0592$ и $wR_2 = 0.1206$. В кристалле отмечено существование межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы в centrosymmetric димеры.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением проводимых структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью вступать в различные перегруппировки, в том числе и реакции циклизации [1–10]. Как и в предыдущих сообщениях, мы последовательно изучаем методом рентгеноструктурного анализа строение всех интермедиатов и конечных продуктов многоступенчатых реакций циклизации и перегруппировок. В частности, замещенные пиридоны характеризуются множественной реакционной способностью и являются интересным объектом для такого рода исследований. В настоящей работе мы изучили строение 4-метил-6,7,8,9-тетрагидрохинолона-2. Данные о строении молекул в кристаллах указанного соединения в Кембриджском банке структурных данных (версия 04.02) [11] отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-метил-6,7,8,9-тетрагидрохинолона-2 (I) выполнен по методике [12]:



Спектр ПМР записан на спектрометре GEMINI 200, напряженность поля 1.4 Тл (200.14 МГц для протонов). Отнесение сигналов в спектре ПМР проведено с учетом литературных данных: (δ , м.д., ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС): 6.30 м. (H3), 2.10 д. (CH₃).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [13] (Mo- K_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 13°–15°. Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики I приведены в табл. 1.

Поскольку кристаллы исследованного соединения имеют низкие линейные коэффициенты поглощения и малые размеры, поправка на поглощение не вводилась. Первичная обработка массива экспериментальных данных проводилась по комплексу программ WinGX98 [14]. Все последующие расчеты выполнялись в рамках комплекса программ SHELX97 [15]. Кристаллическая структура определена прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода выявлены разностным синтезом и уточнены в изотропном приближении. Межатомные расстояния и валентные углы систематизированы в табл. 2 и 3 соответственно. В табл. 4 приведены параметры межатомных контактов с участием атомов водорода. Кристаллографическая информация для соединения I депонирована в Кембриджской базе структурных данных (депонент № 000000). Пространственное расположение атомов в молекуле I и их нумерация показаны на рисунке, полученном с использованием программы PLUTON96 [16].

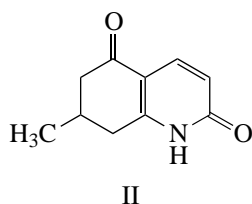
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В молекуле I шестичленный цикл N(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(10) плоский с точностью

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры I

Соединение	C ₁₀ H ₁₃ NO
Молекулярный вес	163.21
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	6.6890(17)
<i>b</i> , Å	7.926(2)
<i>c</i> , Å	8.993(3)
α, град	85.50(2)
β, град	68.22(2)
γ, град	82.89(2)
<i>V</i> , Å ³	439.1(2)
<i>Z</i>	2
ρ _{выч.} , г/см ³	1.235
μ(MoK _α), см ⁻¹	0.080
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.30 × 0.30
θ _{max} , град.	26
Число рефлексов с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)/число параметров	1618/162
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.0592/0.1206
Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	0.203/−0.141

до 0.014 Å. Атомы O(2), C(6), C(9) и C(11) лежат в плоскости этого цикла. Атомы C(7) и C(8) отклоняются от этой плоскости на −0.236 и 0.425 Å соответственно. В кристалле I обнаружены межмолекулярные водородные связи, за счет которых образуются centrosymmetric молекулярные димеры (рисунок и табл. 4). В Кембриджском банке структурных данных (версия 04.02) [11] найдено соединение II с похожей структурой – 7,8-дигидро-7-метил-2,5(1H, 6H)-хинолин-2,5-дион [17]:



В обеих структурах эллипсоиды тепловых колебаний атомов C(7) и C(8) (в одинаковой нумерации, см. рисунок) вытянуты практически перпендикулярно плоскости гетероциклической системы, вследствие чего расстояние между атомами C(7) и C(8) существенно короче (1.451(2) Å) расстояний C(5)–C(6), C(6)–C(7), C(8)–C(9) и C(9)–C(10) (табл. 2), однако с учетом сильной анизотропии тепловых поправок [18], это расстояние составляет 1.58 Å, что соответствует *sp*³-гибридизации. Строение гетероциклического фрагмента бицикла в молекулах I и II отвечает ожидаемому пиридиноному, а не пиридольному типу таутомерии.

Таблица 2. Длины связей между неводородными атомами *d* (Å) в структуре I

Связь	<i>d</i>
N(1)–C(2)	1.3541(16)
N(1)–C(10)	1.3830(18)
C(2)–O(2)	1.2578(17)
C(2)–C(3)	1.4107(18)
C(3)–C(4)	1.374(2)
C(4)–C(5)	1.4172(18)
C(4)–C(11)	1.5122(18)
C(5)–C(10)	1.3541(17)
C(5)–C(6)	1.514(2)
C(6)–C(7)	1.503(2)
C(7)–C(8)	1.451(2)
C(8)–C(9)	1.509(2)
C(9)–C(10)	1.4754(18)

Таблица 3. Валентные углы с участием неводородных атомов ω (град) в структуре I

Угол	ω
C(2)–N(1)–C(10)	125.10(10)
O(2)–C(2)–N(1)	120.04(11)
O(2)–C(2)–C(3)	124.34(12)
N(1)–C(2)–C(3)	115.61(13)
C(4)–C(3)–C(2)	121.00(12)
C(3)–C(4)–C(5)	120.58(11)
C(3)–C(4)–C(11)	118.99(12)
C(5)–C(4)–C(11)	120.43(13)
C(10)–C(5)–C(4)	118.52(13)
C(10)–C(5)–C(6)	119.81(11)
C(4)–C(5)–C(6)	121.65(11)
C(7)–C(6)–C(5)	113.50(12)
C(8)–C(7)–C(6)	114.38(16)
C(7)–C(8)–C(9)	112.60(13)
C(10)–C(9)–C(8)	111.96(12)
C(5)–C(10)–N(1)	119.14(11)
C(5)–C(10)–C(9)	125.08(13)
N(1)–C(10)–C(9)	115.78(11)

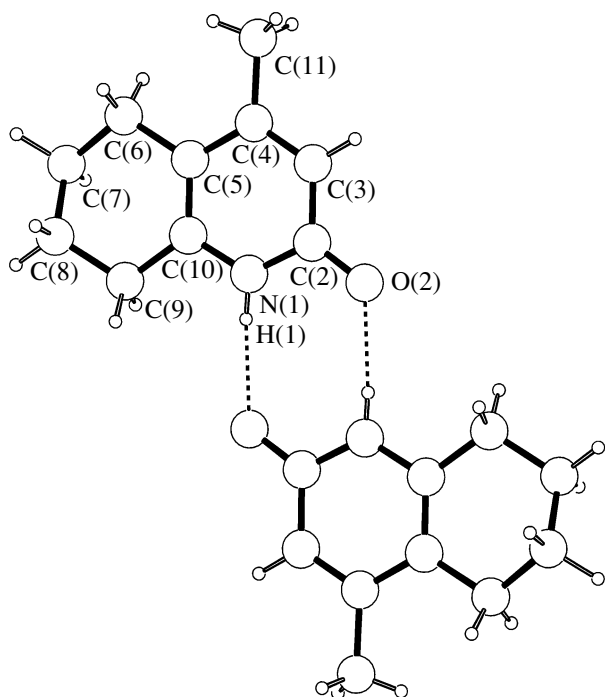
Таблица 4. Параметры межатомных контактов в структуре I

D–H	$d(D–H)$	$d(D…A)$	$d(H…A)$	ωDHA	A	(операции симметрии)
N(1)–H(1)	0.82(1)	2.772(1)	1.96(1)	174(1)	O(2)	(2–x; 1–y; 1–z)
C(7)–H(7A)	1.07(2)	3.515(2)	2.66(2)	137(1)	O(2)	(1–x; 1–y; 1–z)
C(8)–H(8B)	0.99(2)	3.536(2)	2.58(2)	163(1)	O(2)	(x; y; z–1)
C(11)–H(11C)	0.89(2)	3.547(2)	2.81(2)	141(2)	O(2)	(x–1; y; z)

Примечание. D – атом-донор; A – атом-акцептор; H – атом водорода; расстояния d , Å; угол ω , град.

Сочленение в молекуле I циклогексенового и пиридинового фрагментов по двойной связи C(5)–C(10) приводит к слабому сокращению длины этой связи (1.354 Å) в сравнении с длиной другой двойной связи C(3)–C(4) (1.374 Å), т.е. карбоциклический фрагмент слегка сжимает связь в прилегающем гетероцикле. Заметим, что геометрия окружения мостиковой двойной связи C(5)–C(10) бицикла атомами C(4), C(6), C(9) и N(1) асимметрична: внешний плоский угол C(6)–C(5)–C(4) составляет 121.7°, тогда как величина угла C(9)–C(10)–N(1) – всего 115.8°. В итоге метиленовый фрагмент C(9)H₂ располагается достаточно близко к атому азота. Этот факт следует учитывать при анализе реакционной способности молекулы I, например, в реакциях алкилирования атом азота N(1) может значительно экранироваться метиленовым звеном C(9).

В дальнейшем будет проведено исследование реакционной способности соединения I и рентгеноструктурный анализ полученных продуктов.



Нумерация атомов, пространственное строение молекулы и образование centrosymmetric димера в структуре I.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 99-07-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 6. С. 1067.
2. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 108.
3. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 292.
4. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Пасичниченко К.Ю., Бабаев Е.В. // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 9. С. 714.
5. Рыбаков В.Б., Жуков С.Г., Бабаев Е.В., Зонневельд Э. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 435.
6. Рыбаков В.Б., Троянов С.И., Бабаев Е.В. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 1069.
7. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Пасичниченко К.Ю., Зонневельд Э. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 76.
8. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Чернышев В.В. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 473.
9. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Пасичниченко К.Ю. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 4. С. 678.
10. Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Цисевич А.А. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1042.
11. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Design Autom. News. 1993. V. 8. № 1. P. 589.
12. Kato T., Sato M., Noda M., Itoh T. // Chem. Pharm. Bull. 1980. V. 28. P. 2244.
13. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft. Netherlands, 1989.
14. Farrugia L.J. WinGX98. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 1998.
15. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
16. Spek A.L. PLUTON96. Molecular Graphics Program. University of Utrecht. Netherlands, 1996.
17. Dorigo P., Gaion R.M., Fraccarollo D. et al. // J. Med. Chem. 1993. V. 36. P. 2475.
18. Busing W.R., Levy H.A. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 142.