

**СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.73;547.7

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.
12. РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРИДОНОВ-2,
СОДЕРЖАЩИХ АННЕЛИРОВАННЫЙ
ПО СВЯЗИ С(5)–С(6) ФРАГМЕНТ ЦИКЛОАЛКАНОВ**

© 2003 г. Д. В. Альбов, О. С. Мазина, В. Б. Рыбаков,
Е. В. Бабаев, В. В. Чернышев, Л. А. Асланов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

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

Поступила в редакцию 23.01.2003 г.

Методом монокристалльной дифракции исследованы структуры 4,6-диметил-1Н-пиридин-2-она ($a = 6.125(2)$, $b = 15.153(4)$, $c = 14.477(4)$ Å, $Z = 8$, пр. гр. $Pbca$), комплекса 4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2Н-циклопента[b]пиридин-2-она с фосфорной кислотой и метанолом состава 2 : 1 : 1 ($a = 11.181(2)$, $b = 14.059(6)$, $c = 13.593(4)$ Å, $\beta = 97.78(2)^\circ$, $Z = 8$, пр. гр. $P2_1/n$), 4-метил-1,5,6,7,8,9-гексагидро-2Н-циклопента[b]пиридин-2-она ($a = 12.565(6)$, $b = 5.836(6)$, $c = 13.007(3)$ Å, $\beta = 93.10(3)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$) и 4-метил-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклоокта[b]пиридин-2(1Н)-она ($a = 12.955(3)$, $b = 6.1595(15)$, $c = 13.038(3)$ Å, $\beta = 95.50(2)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$). Структуры решены прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении соответственно до $R = 0.0755$, $R = 0.0644$, $R = 0.0754$, $R = 0.0569$. Методом порошковой дифракции исследованы структуры 4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2Н-циклопента[b]пиридин-2-она ($a = 7.353(4)$, $b = 8.176(4)$, $c = 13.00(1)$ Å, $\beta = 105.64(2)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$) и 2-оксо-2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрила ($a = 5.9870(2)$, $b = 16.5280(5)$, $c = 9.6540(3)$ Å, $\beta = 111.52(4)^\circ$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$). Структуры определены методом систематического поиска, уточнение проводилось методом Ритвельда соответственно до $R_{\text{вп}} = 0.108$, $R_{\text{exp}} = 0.032$, $R_p = 0.076$, $R_b = 0.123$, $\chi^2 = 7.9$ и $R_{\text{вп}} = 0.058$, $R_{\text{exp}} = 0.027$, $R_p = 0.043$, $R_b = 0.077$, $\chi^2 = 3.64$. Во всех структурах отмечено образование водородных связей с участием атомов N, H и O пиридинового фрагмента.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением проводимых структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью вступать в различные перегруппировки, в том числе и реакции циклизации [1–12]. Как и в предыдущих сообщениях, мы последовательно изучаем методом рентгеноструктурного анализа строение всех интермедиатов и конечных продуктов многоступенчатых реакций циклизаций и перегруппировок. Структурными предшественниками многих систем, изученных нами ранее, являются производные пиридона-2 (схема 1). В настоящей работе мы изучили

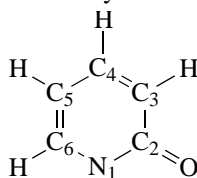


Схема 1

строение 4,6-диметил-1Н-пиридин-2-она (I) и ряда его аналогов, содержащих аннелированный по связи С(5)–С(6) циклоалкановый фрагмент, а именно 4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2Н-циклопента[b]пиридин-2-она (IIa), его комплекса с фосфорной кислотой и метанолом состава 2 : 1 : 1 (II), 4-метил-1,5,6,7,8,9-гексагидро-2Н-циклопента[b]пиридин-2-она (III), 4-метил-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклоокта[b]пиридин-2(1Н)-она (IV) и 2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохинолин-3-карбонитрила (V). Данные о строении молекул в кристаллах соединений, обсуждаемых в настоящей статье, в Кембриджском банке структурных данных (версия 11.02) отсутствуют [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений осуществлен по схемам:

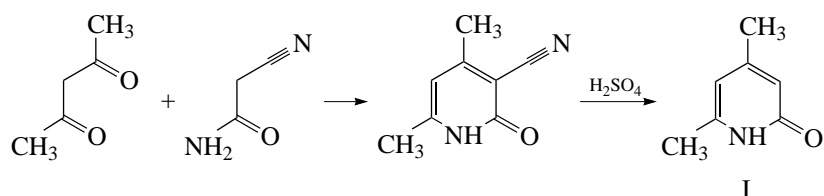


Схема 2

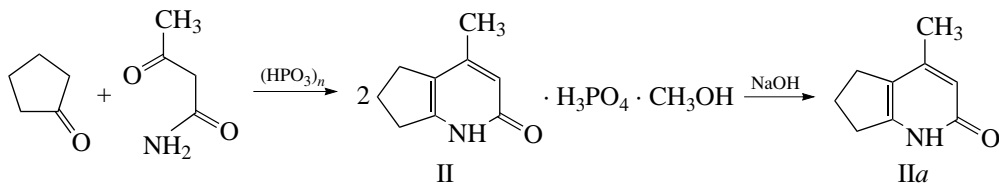


Схема 3

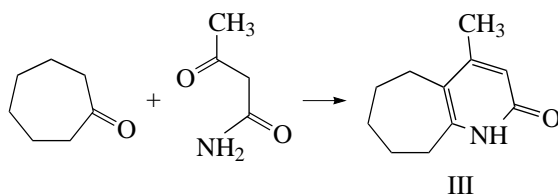


Схема 4

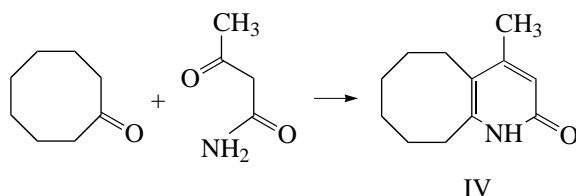


Схема 5

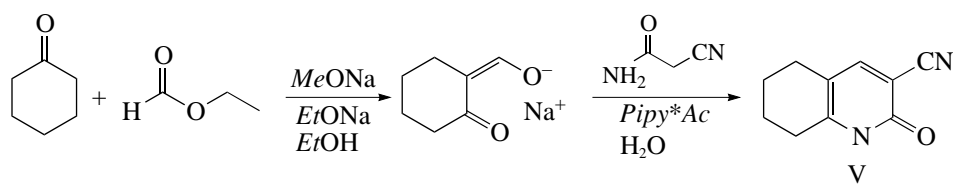


Схема 6

Соединение I получено по методике [14]. Синтез соединений II, III и IV выполнен по измененной методике [15]: 16 г ацетоацетамида, эквимолярное количество соответствующего циклоалкано-

на и 80 г полифосфорной кислоты осторожно нагревают при перемешивании стеклянной палочкой в стакане. При температуре около 70°C начинается экзотермическая реакция и смесь мо-

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	ПМР	
I	180–182	6.04 (1H, с, C(5)H); 5.92 (1H, с, C(3)H); 2.23 (3H, с, 6-CH ₃); 2.13 (3H, с, 4-CH ₃) (ацетон- <i>d</i> ₆)	[14]
IIIa	245–248	5.87 (1H, с, C(3)H); 2.72 (2H, т, C(8)H ₂); 2.61 (2H, т, C(6)H ₂); 2.06 (3H, с, C(10)H ₃); 2.04 (2H, м, C(7)H ₂) (ДМСО- <i>d</i> ₆)	[15]
III	258–260	5.88 (1H, с, C(3)H); 2.62 (2H, т, C(10)H ₂); 2.48 (2H, т, C(6)H ₂); 2.08 (3H, с, C(12)H ₃); 1.78 (2H, м, C(9)H ₂); 1.54 (4H, м, C(7)H ₂ , C(8)H ₂) (ДМСО- <i>d</i> ₆)	[15]
IV	230–233	5.99 (1H, с, C(3)H); 2.58 (2H, т, C(11)H ₂); 2.46 (2H, т, C(6)H ₂); 2.09 (3H, с, C(13)H ₃); 1.59 (2H, м, C(10)H ₂); 1.51 (2H, м, C(7)H ₂); 1.34 (4H, м, C(8)H ₂ , C(9)H ₂) (ДМСО- <i>d</i> ₆)	–
V	250–257	7.87 (1H, с, C(4)H); 2.56 (2H, т, C(7)H ₂); 2.43 (2H, т, C(9)H ₂); 1.66 (4H, м, C(7)H ₂ , C(8)H ₂) (ДМСО- <i>d</i> ₆)	[16]

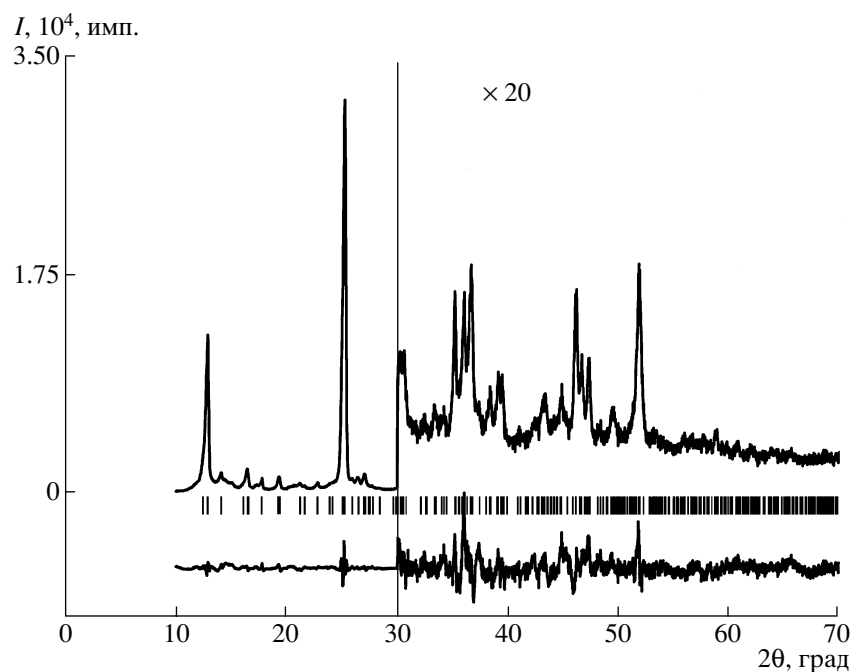


Рис. 1. Экспериментальный и разностный (уточнение по Ритвельду) спектры для соединения Па.

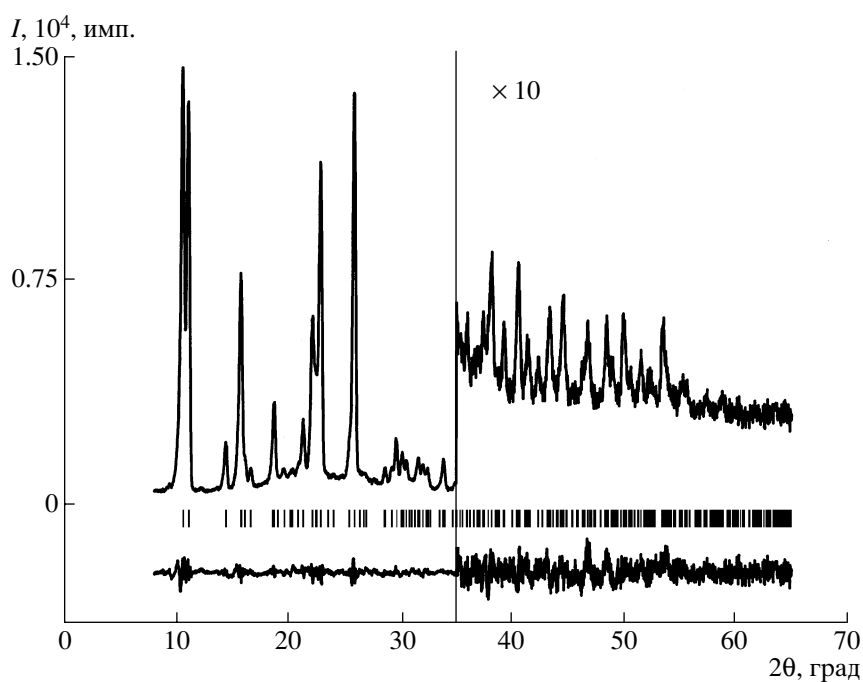


Рис. 2. Экспериментальный и разностный (уточнение по Ритвельду) спектры для соединения V.

ментально разогревается до 140°C . Далее реакционную массу перемешивают при 100°C до однородности (около 5 мин) и выливают в горячую воду. Образуется темный раствор и жидкая смола. Смолообразный остаток отбрасывают, раствор нейтрализуют твердым гидрокарбонатом натрия до прекращения выпадения осадка, который от-

фильтровывают, промывают водой и ацетоном. В случае с циклопентаном выпавший осадок содержит H_3PO_4 . После перекристаллизации образовался комплекс II, содержащий метанол и фосфорную кислоту. После обработки комплекса II 10%-ным водным раствором NaOH получилось соединение Па. Выход соединения Па 50%,

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры

Эмпирическая формула	C ₇ H ₉ NO (I)	C ₁₉ H ₂₉ N ₂ O ₇ P (II)	C ₉ H ₁₁ NO (IIa)	C ₁₁ H ₁₅ NO (III)	C ₁₂ H ₁₇ NO (IV)	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O (V)
Молекулярный вес	123.15	428.42	149.19	177.24	191.27	174.20
Сингония	Ромбическая	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	6.125(2)	11.181(2)	7.353(4)	12.565(6)	12.955(3)	5.9870(2)
<i>b</i> , Å	15.153(4)	14.059(6)	8.176(4)	5.836(6)	6.1595(15)	16.5280(5)
<i>c</i> , Å	14.477(4)	13.593(4)	13.00(1)	13.007(3)	13.038(3)	9.5640(3)
β, град	90	97.78(2)	105.64(2)	93.10(3)	95.50(2)	111.52(4)
<i>V</i> , Å ³	1343.6(7)	2117.1(12)	752.6(8)	952.5(10)	1035.6(4)	888.71(5)
<i>Z</i>	8	4	4	4	4	4
ρ _{выч} , г/см ³	1.218	1.344	1.313	1.236	1.227	1.304
μ, см ⁻¹	0.82	1.73	0.86	0.79	0.78	0.70
Область углов θ, град	2.69 – 24.97	2.09 – 25.98	3 – 40	2.20 – 24.97	2.12 – 19.99	3 – 40
Область индексов <i>h, k, l</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 7 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18 0 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16	0 ≤ <i>h</i> ≤ 5 0 ≤ <i>k</i> ≤ 6 -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 0 ≤ <i>k</i> ≤ 6 0 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 0 ≤ <i>k</i> ≤ 5 0 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4 0 ≤ <i>k</i> ≤ 7 0 ≤ <i>l</i> ≤ 3
Размеры кристалла, мм	0.32 × 0.35 × 0.41	0.31 × 0.32 × 0.34		0.34 × 0.37 × 0.49	0.28 × 0.30 × 45	
Объем эксперимента	1120	4269		1576	962	
Независимых отражений	1120	4095		1509	913	
Количество отражений в МНК/количество уточняемых параметров	1120/119	4095/379		1509/174	913/132	
<i>Goof</i>	1.105	1.023		0.926	0.941	
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> ≤ 2(<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.0755/0.1825	0.0644/0.1319		0.0754/0.1343	0.0569/0.1028	
<i>R</i> -фактор по всеотражениям <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0.1523/0.2209	0.1328/0.1622		0.2563/0.2091	0.1569/0.1404	
Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	0.222/-0.298	0.209/-0.233		0.212/-0.209	0.201/-0.165	
Шаг сканирования			0.02			0.02
<i>R</i> _{wp}			0.108			0.058
<i>R</i> _{exp}			0.032			0.027
<i>R</i> _p			0.076			0.043
<i>R</i> _b			0.123			0.077
χ ²			7.9			3.64

Таблица 3. Длины связей d (Å) в структуре I

Связь	d	Связь	d
N(1)–C(6)	1.3584(8)	C(3)–C(4)	1.3526(9)
N(1)–C(2)	1.3684(8)	C(4)–C(5)	1.3951(9)
N(1)–H(1)	0.874(5)	C(4)–C(8)	1.5215(10)
O(2)–C(2)	1.2534(8)	C(5)–C(6)	1.3519(8)
C(2)–C(3)	1.4227(9)	C(6)–C(7)	1.4983(9)

Таблица 4. Валентные углы ω (град) в структуре I

Угол	ω	Угол	ω
C(6)–N(1)–C(2)	124.55(5)	C(3)–C(4)–C(5)	124.55(5)
C(6)–N(1)–H(1)	119.4(3)	C(3)–C(4)–C(8)	119.4(3)
C(2)–N(1)–H(1)	116.0(3)	C(5)–C(4)–C(8)	116.0(3)
O(2)–C(2)–N(1)	119.58(5)	C(6)–C(5)–C(4)	119.58(5)
O(2)–C(2)–C(3)	125.01(6)	C(5)–C(6)–N(1)	125.01(6)
N(1)–C(2)–C(3)	115.40(5)	C(5)–C(6)–C(7)	115.40(5)
C(4)–C(3)–C(2)	121.18(6)	N(1)–C(6)–C(7)	121.18(6)

Таблица 5. Длины связей d (Å) в структуре II

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
P(1)–O(11)	1.496(2)	N(1A)–H(1A)	0.89(4)	C(8A)–C(9A)	1.481(5)	C(4B)–C(10B)	1.479(6)
P(1)–O(14)	1.512(3)	C(2A)–O(2A)	1.274(4)	N(1B)–C(9B)	1.359(5)	C(5B)–C(9B)	1.338(5)
P(1)–O(13)	1.542(3)	C(2A)–C(3A)	1.417(5)	N(1B)–C(2B)	1.367(5)	C(5B)–C(6B)	1.498(5)
P(1)–O(12)	1.544(3)	C(3A)–C(4A)	1.370(5)	N(1B)–H(1B)	0.88(4)	C(6B)–C(7B)	1.524(7)
O(12)–H(12)	0.89(7)	C(4A)–C(5A)	1.402(5)	C(2B)–O(2B)	1.271(4)	C(7B)–C(8B)	1.520(7)
O(13)–H(13)	0.94(7)	C(4A)–C(10A)	1.499(5)	C(2B)–C(3B)	1.410(5)	C(8B)–C(9B)	1.508(5)
O(14)–H(14)	0.86(8)	C(5A)–C(9A)	1.358(5)	C(3B)–C(4B)	1.366(5)	C(21)–O(21)	1.387(7)
N(1A)–C(2A)	1.356(5)	C(5A)–C(6A)	1.505(5)	C(4B)–C(5B)	1.424(5)	O(21)–H(21)	0.86(5)
N(1A)–C(9A)	1.359(4)	C(7A)–C(8A)	1.538(6)				

Таблица 6. Валентные углы ω (град) в структуре II

Угол	ω	Угол	ω
O(11)–P(1)–O(14)	111.85(17)	C(9A)–C(8A)–C(7A)	102.6(3)
O(11)–P(1)–O(13)	112.07(16)	C(5A)–C(9A)–N(1A)	120.3(3)
O(14)–P(1)–O(13)	109.31(18)	C(5A)–C(9A)–C(8A)	114.6(3)
O(11)–P(1)–O(12)	111.53(16)	N(1A)–C(9A)–C(8A)	125.1(3)
O(14)–P(1)–O(12)	106.88(18)	C(9B)–N(1B)–C(2B)	121.6(3)
O(13)–P(1)–O(12)	104.83(18)	C(9B)–N(1B)–H(1B)	120(2)
P(1)–O(12)–H(12)	113(4)	C(2B)–N(1B)–H(1B)	119(2)
P(1)–O(13)–H(13)	119(4)	O(2B)–C(2B)–N(1B)	117.0(3)
P(1)–O(14)–H(14)	124(5)	O(2B)–C(2B)–C(3B)	126.6(3)
C(2A)–N(1A)–C(9A)	122.8(3)	N(1B)–C(2B)–C(3B)	116.4(3)
C(2A)–N(1A)–H(1A)	119(2)	C(4B)–C(3B)–C(2B)	123.1(4)
C(9A)–N(1A)–H(1A)	119(2)	C(3B)–C(4B)–C(5B)	117.2(4)
O(2A)–C(2A)–N(1A)	119.7(3)	C(3B)–C(4B)–C(10B)	122.6(4)
O(2A)–C(2A)–C(3A)	123.5(3)	C(5B)–C(4B)–C(10B)	120.2(4)
N(1A)–C(2A)–C(3A)	116.9(3)	C(9B)–C(5B)–C(4B)	119.5(3)
C(4A)–C(3A)–C(2A)	121.4(4)	C(9B)–C(5B)–C(6B)	111.4(4)
C(3A)–C(4A)–C(5A)	118.6(3)	C(4B)–C(5B)–C(6B)	129.1(4)
C(3A)–C(4A)–C(10A)	121.5(4)	C(5B)–C(6B)–C(7B)	103.4(4)
C(5A)–C(4A)–C(10A)	119.9(4)	C(8B)–C(7B)–C(6B)	109.4(4)
C(9A)–C(5A)–C(4A)	120.0(3)	C(9B)–C(8B)–C(7B)	102.1(4)
C(9A)–C(5A)–C(6A)	109.8(3)	C(5B)–C(9B)–N(1B)	122.2(3)
C(4A)–C(5A)–C(6A)	130.2(3)	C(5B)–C(9B)–C(8B)	113.4(3)
C(5A)–C(6A)–C(7A)	104.4(3)	N(1B)–C(9B)–C(8B)	124.4(4)
C(6A)–C(7A)–C(8A)	108.3(4)	C(21)–O(21)–H(21)	105(3)

Таблица 7. Длины связей d (Å) в структуре IIa

Связь	d	Связь	d
N(1)–C(2)	1.43(2)	C(4)–C(10)	1.51(2)
N(1)–C(9)	1.37(2)	C(5)–C(6)	1.57(3)
N(1)–H(1)	0.86(7)	C(5)–C(9)	1.34(3)
O(2)–C(2)	1.23(2)	C(6)–C(7)	1.53(2)
C(2)–C(3)	1.41(2)	C(7)–C(8)	1.57(2)
C(3)–C(4)	1.39(2)	C(8)–C(9)	1.46(2)
C(4)–C(5)	1.40(2)		

Таблица 8. Длины связей d (Å) в структуре III

Связь	d	Связь	d
N(1)–C(2)	1.352(3)	C(5)–C(11)	1.383(3)
N(1)–C(11)	1.358(3)	C(5)–C(6)	1.513(4)
N(1)–H(1)	0.839(19)	C(6)–C(7)	1.491(4)
C(2)–O(2)	1.264(3)	C(7)–C(8)	1.501(4)
C(2)–C(3)	1.424(3)	C(8)–C(9)	1.563(4)
C(3)–C(4)	1.382(3)	C(9)–C(10)	1.561(4)
C(4)–C(5)	1.392(3)	C(10)–C(11)	1.467(3)
C(4)–C(12)	1.507(4)		

Таблица 9. Валентные углы ω (град) в структуре III

Угол	ω	Угол	ω
C(2)–N(1)–C(11)	124.8(2)	C(11)–C(5)–C(6)	117.5(2)
C(2)–N(1)–H(1)	124.6(13)	C(4)–C(5)–C(6)	124.1(2)
C(11)–N(1)–H(1)	110.6(13)	C(7)–C(6)–C(5)	117.1(2)
O(2)–C(2)–N(1)	121.1(2)	C(6)–C(7)–C(8)	114.8(2)
O(2)–C(2)–C(3)	123.0(2)	C(7)–C(8)–C(9)	116.1(2)
N(1)–C(2)–C(3)	115.9(2)	C(10)–C(9)–C(8)	113.7(2)
C(4)–C(3)–C(2)	120.6(2)	C(11)–C(10)–C(9)	115.1(2)
C(3)–C(4)–C(5)	120.6(2)	N(1)–C(11)–C(5)	119.7(2)
C(3)–C(4)–C(12)	118.2(2)	N(1)–C(11)–C(10)	115.2(2)
C(5)–C(4)–C(12)	121.2(2)	C(5)–C(11)–C(10)	125.1(2)
C(11)–C(5)–C(4)	118.4(2)		

Таблица 10. Длины связей d (Å) в структуре IV

Связь	d	Связь	d
N(1)–C(2)	1.361(3)	C(5)–C(12)	1.361(3)
N(1)–C(12)	1.381(3)	C(5)–C(6)	1.527(3)
N(1)–H(1)	0.82(2)	C(6)–C(7)	1.518(3)
C(2)–O(2)	1.273(3)	C(7)–C(8)	1.519(4)
C(2)–C(3)	1.394(4)	C(8)–C(9)	1.550(4)
C(3)–C(4)	1.355(4)	C(9)–C(10)	1.507(3)
C(4)–C(5)	1.425(3)	C(10)–C(11)	1.540(3)
C(4)–C(13)	1.504(4)	C(11)–C(12)	1.478(3)

соединений III и IV 20%. Соединение V получено по методике [16]. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Для монокристаллов соединений I, II, III и IV экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [17] (λ MoK α , графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 12–15°. Поскольку кристаллы исследованных соединений имеют низкие линейные коэффициенты поглощения и малые размеры, поправка на поглощение не вводилась. Первичная обработка массива экспериментальных данных проводилась по комплексу программ WinGX98 [18]. Все последующие расчеты выполнялись в рамках комплекса программ SHELX97 [19]. Кристаллические структуры определены прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Дифракционный эксперимент для соединений IIa и V, доступных только в виде порошков, проводился при комнатной температуре на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3 (НПО “Буревестник”) (λ CuK α , Ge-монохроматор) с шагом 2θ 0.02°. Параметры элементарной ячейки получены по программе индирования ИТО [20]. Пространственные группы определены по систематическим погасаниям отражений. Предварительная информация о структуре молекул соединений IIa и V подтверждена данными ПМР-спектроскопии. Исходные геометрические модели построены полуэмпирическими и эмпирическими методами с использованием программ МОРАС 6.0 [21] и PCMODEL [22]. Структуры решены методом “систематического поиска” [23] с использованием заданных молекулярных фрагментов. Полнопрофильное уточнение структуры по методу Ритвельда проводилось программой MR1A [24]. В качестве функции профиля использовалась псевдо-Войт-функция, фон аппроксимировался полиномами Чебышева 5-го порядка. Тепловые параметры неводородных атомов молекулярного каркаса во время уточнения усреднялись.

Основные параметры экспериментов и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 2. Межатомные расстояния си-

Таблица 11. Валентные углы ω (град) в структуре IV

Угол	ω	Угол	ω
C(2)–N(1)–C(12)	124.1(2)	C(12)–C(5)–C(6)	120.7(2)
C(2)–N(1)–H(1)	119.8(14)	C(4)–C(5)–C(6)	121.2(2)
C(12)–N(1)–H(1)	116.0(14)	C(7)–C(6)–C(5)	114.8(2)
O(2)–C(2)–N(1)	119.2(2)	C(8)–C(7)–C(6)	117.8(2)
O(2)–C(2)–C(3)	124.9(2)	C(7)–C(8)–C(9)	114.7(2)
N(1)–C(2)–C(3)	115.9(2)	C(10)–C(9)–C(8)	115.8(2)
C(4)–C(3)–C(2)	122.3(2)	C(9)–C(10)–C(11)	115.2(2)
C(3)–C(4)–C(5)	120.2(2)	C(12)–C(11)–C(10)	112.2(2)
C(3)–C(4)–C(13)	119.1(2)	C(5)–C(12)–N(1)	119.6(2)
C(5)–C(4)–C(13)	120.7(2)	C(5)–C(12)–C(11)	125.8(2)
C(12)–C(5)–C(4)	118.0(2)	N(1)–C(12)–C(11)	114.6(2)

Таблица 12. Длины связей d (Å) в структуре V

Связь	d	Связь	d
C(1)–C(2)	1.396(12)	C(5)–C(6)	1.485(12)
C(1)–C(9)	1.346(14)	C(5)–C(10)	1.588(15)
C(2)–O(2)	1.270(13)	C(6)–C(7)	1.452(14)
C(2)–C(3)	1.506(13)	C(7)–C(8)	1.623(18)
C(3)–C(4)	1.463(14)	C(8)–C(9)	1.512(13)
C(3)–C(11)	1.259(12)	C(9)–C(10)	1.254(14)
C(4)–C(10)	1.452(12)	C(11)–N(11)	1.207(9)

Таблица 13. Параметры межатомных контактов в исследованных структурах

$D-H$	$d(D-H)$	$d(D\cdots A)$	$d(H\cdots A)$	ωDHA	A	(операция симметрии)
I						
N(1)–H(1)	0.874(1)	2.768(1)	1.895(5)	176.1(1)	O(2)	$(-x; 1-y; 1-z)$
II						
N(1A)–H(1A)	0.89(4)	2.780(4)	1.89(4)	177(4)	O(11)	
N(1B)–H(1B)	0.88(4)	2.768(4)	1.89(4)	173(4)	O(21)	
O(12)–H(12)	0.89(7)	2.548(4)	1.68(7)	168(7)	O(2A)	
O(13)–H(13)	0.94(6)	2.589(4)	1.65(6)	173(6)	O(11)	$(-x; 1-y; 1-z)$
O(14)–H(14)	0.86(8)	2.462(4)	1.60(8)	175(8)	O(2B)	$(-x; 1-y; 1-z)$
O(21)–H(21)	0.86(5)	2.710(4)	1.86(5)	173(5)	O(2A)	$(1-x; 1-y; 1-z)$
IIIa						
N(1)–H(1)	0.86(7)	2.81(1)	2.01(7)	156(7)	O(2)	$(1-x; y-1/2; 1/2-z)$
III						
N(1)–H(1)	0.839(19)	2.785(3)	1.96(2)	167(2)	O(2)	$(-x; -y; 1-z)$
IV						
N(1)–H(1)	0.82(2)	2.776(3)	1.96(2)	174(2)	O(2)	$(1-x; -y; 1-z)$
V						
N(1)–H(1)	0.89(5)	2.71(1)	1.83(5)	171(6)	O(2)	$(-1-x; 1-y; -z)$

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

стематизированы в табл. 3–12. Экспериментальные рентгеновские и разностные спектры представлены на рис. 1 и 2. Пространственное расположение атомов в молекулах и их нумерация показаны на рис. 3–8, полученных с использованием графического пакета программ PLUTON96 [25].

Кристаллографическая информация по исследованным соединениям депонирована в Кембриджской базе структурных данных (депоненты № 000001–000005).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общеизвестно, что пиридоны-2 и их соли являются амбидентными соединениями в реакциях с электрофилами, например, в реакциях алкилирования. Наличие метильной группы или метиленового звена в положении 6 пиридона-2 способно существенно повлиять на селективность таких реакций за счет стерического экранирования алкильным фрагментом атома азота. В этой связи представляло интерес выяснить, насколько велика степень такого экранирования при замене ме-

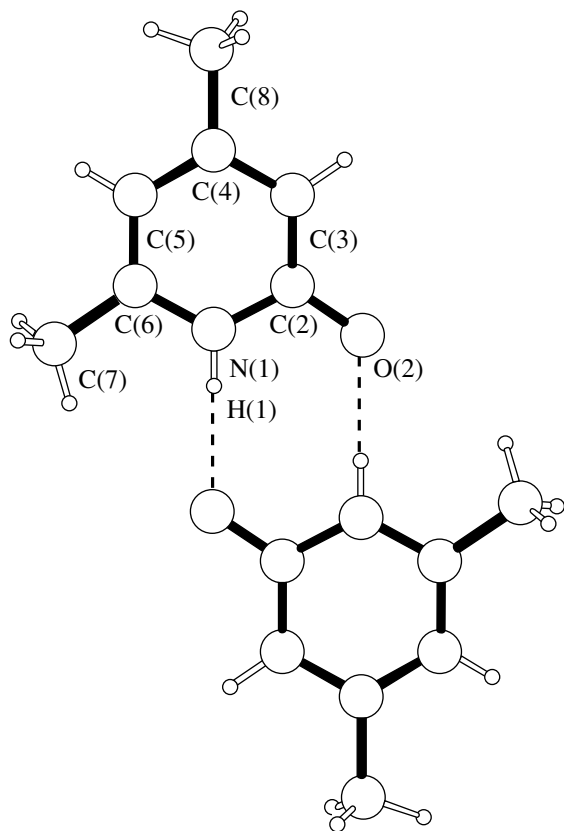


Рис. 3. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения I.

тильной группы на циклоалкановый фрагмент различного размера, аннелированный по связи C(5)–C(6). Структурные данные для соединения с циклогексановым фрагментом (2-оксо-1,2,5,6,7,8-гексагидрохиолина (VI)) получены ранее [11]. Структуру цианпроизводного V сравнивали с ее прототипом – 6-метил-3-цианпиридоном-2 (VII), описанным в [26].

Простейшим способом сопоставить структурные изменения при переходе от метильной группы к циклоалкановому фрагменту в молекулах I–VII является суперпозиция структуры пиридинового фрагмента молекулы прототипа I с пиридиновыми фрагментами других производных II–V и сопоставление взаимного расположения 6-CH₃-группы и метиленовых звеньев в положении 6 (рис. 9). Как видно, лишь в случае циклопентанового производного Pa такое экранирование меньше (стерическое напряжение “стягивает” пятичленный цикл, отдаляя метиленовое звено в положении 6 от атома азота, рис. 9а). Во всех остальных случаях (рис. 9б) расположение метиленового звена шести-, семи- и восьмичленного циклов практически точно совпадает с расположением метильной группы в родоначальной молекуле I. Аналогичная картина наблюдается при переходе от метильного к циклогексановому производному в 3-цианпиридонах V, VII (рис. 9в).

Все без исключения соединения (I–V) образуют системы Н-связей, которые являются неотъ-

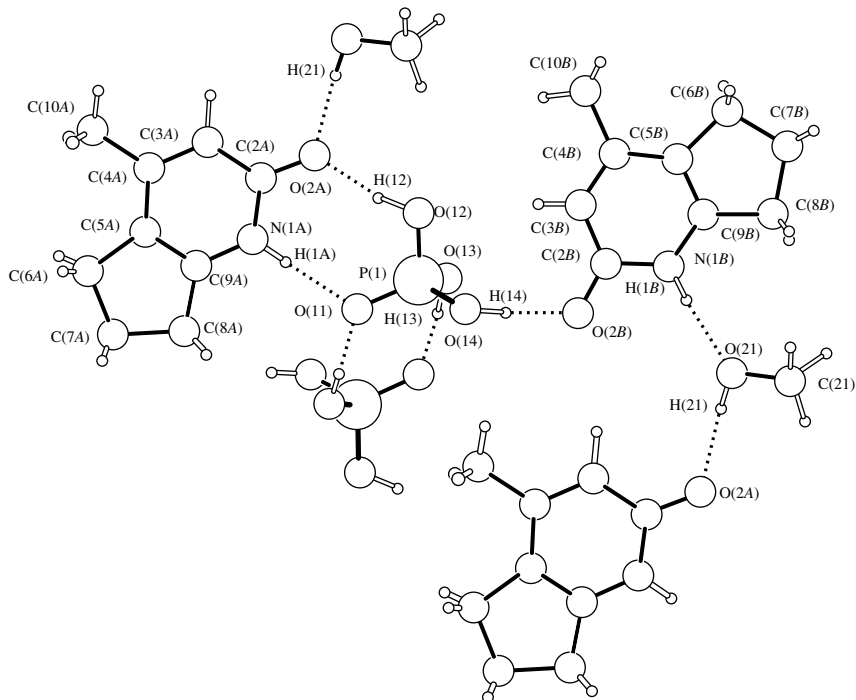


Рис. 4. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения II.

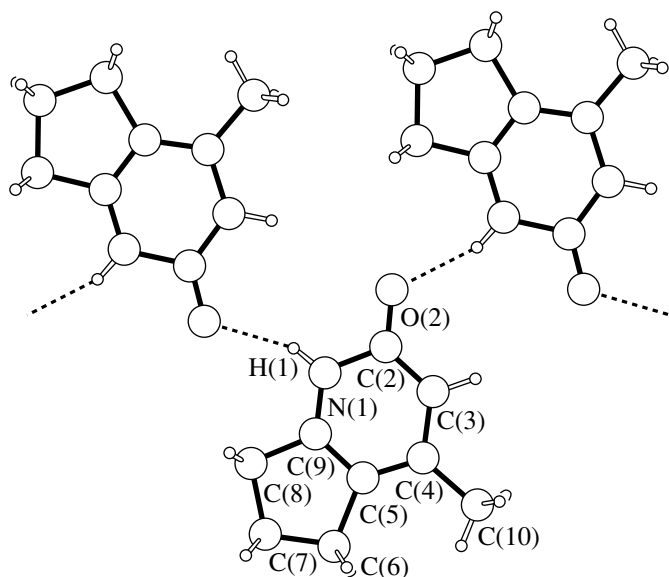


Рис. 5. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения IIIa.

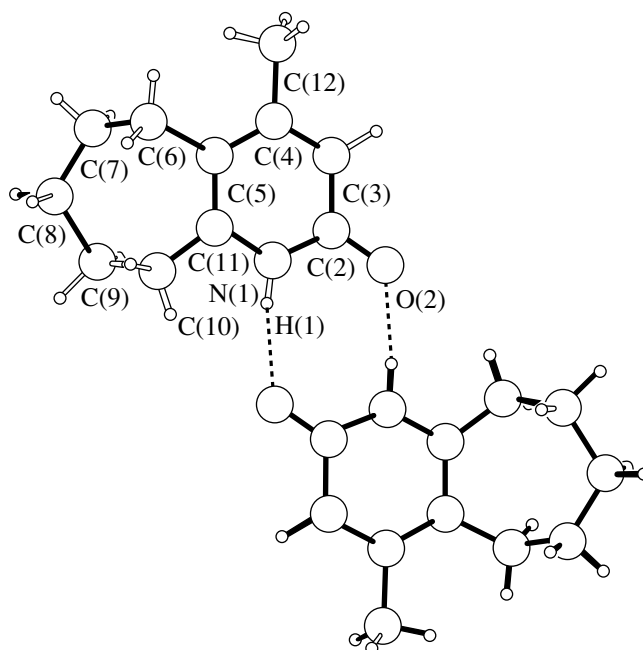


Рис. 6. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения III.

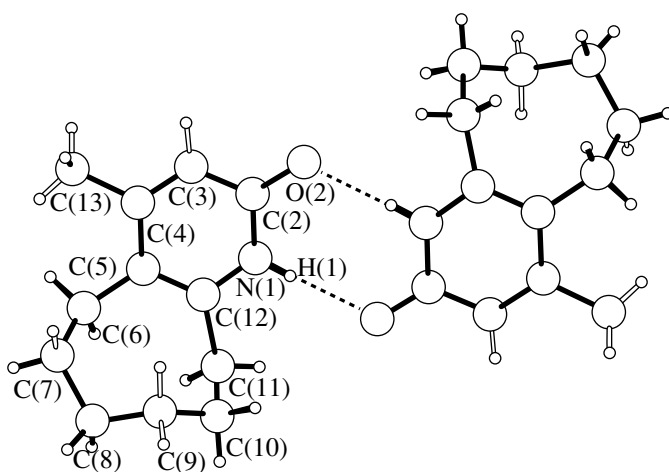


Рис. 7. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения IV.

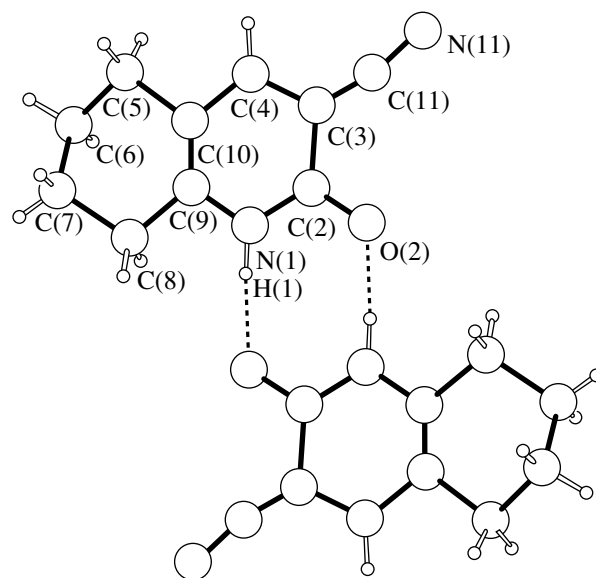


Рис. 8. Строение молекулы, нумерация атомов и образование водородных связей для соединения V.

емлемым атрибутом кристаллических структур этого класса веществ. Так, соединения I, III-V образуют centrosymmetric eight-membered dimers with participation of atoms H(1)N(1)C(2)O(2) of the pyridone ring (table 13, fig. 3, 6-8).

Exclusion from the rule of formation of eight-membered cyclic dimers is the molecule IIIa. In the formation of H-bonds of this compound

participate the same atoms - H(1), N(1) and O(2) of the pyridone, but the character of bonding is different - in the crystal structure instead of dimeric formations appear infinite chains (fig. 5). More branched system of H-bonds has compound II, where in their formation participate not only heterocyclic molecules, but also molecules of orthophosphoric acid and solvate molecule

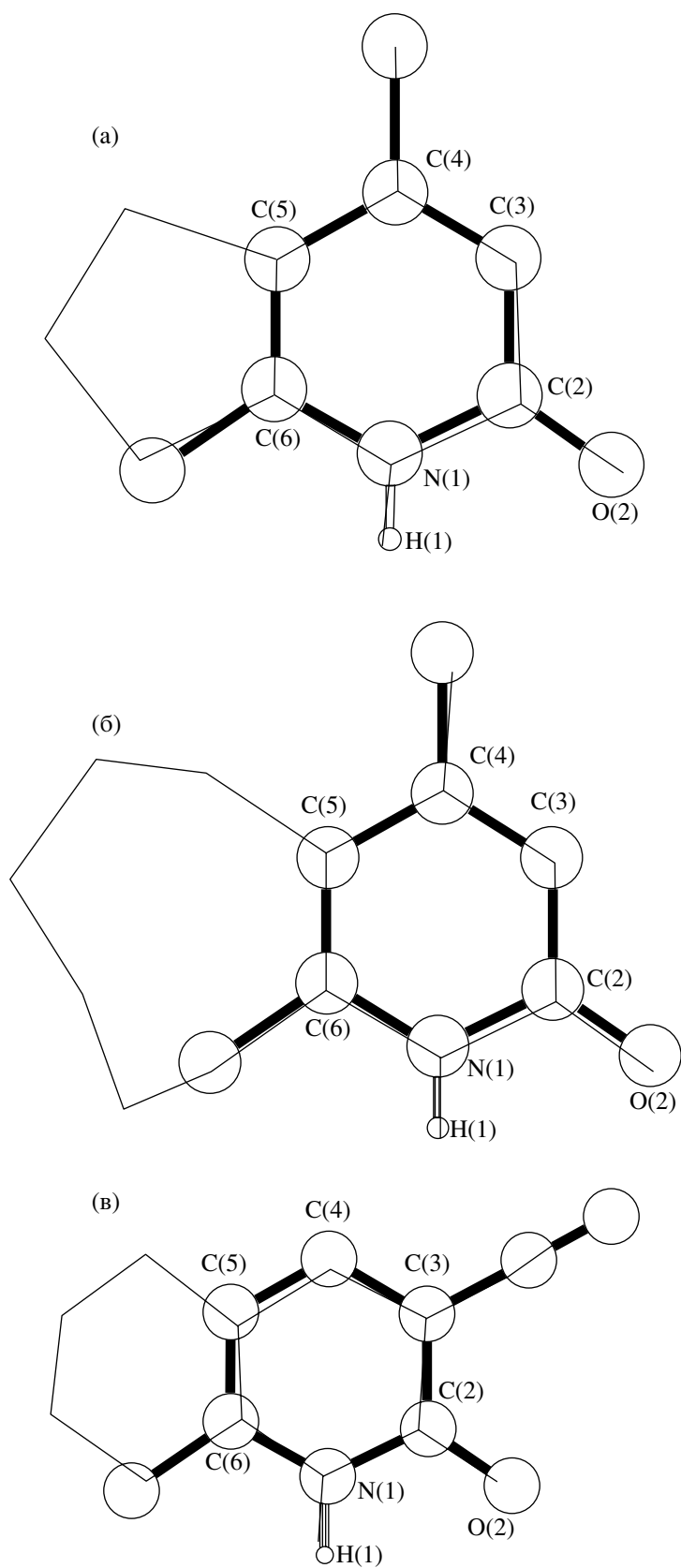


Рис. 9. Суперпозиция молекул: а – I и IIa, б – I и IV, в – VII и V.

метанола. Как видно из рис. 4, только молекулы H_3PO_4 образуют Н-связями димерный фрагмент кристаллической структуры. Характер Н-связей 2 кристаллографически независимых пиридоновых молекул (*A* и *B*) различен. Так, молекула *A* образует три Н-связи – две с H_3PO_4 и одну с молекулой метанола, а молекула *B* – только две Н-связи – одну с H_3PO_4 и одну с молекулой метанола, причем сольватная молекула выступает в двух ипостасях – и донора, и акцептора (табл. 13). Расчеты параметров Н-связей проведены с использованием программы PARST95 [27]

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку в оплате лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (грант № 02-07-90322), а также фонду ИНТАС (грант INTAS 00-0711).

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. Альбов Д.В., Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Асланов Л.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 277.
12. Рыбаков В.Б., Бобошко Л.Г., Бураков Н.И. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. (в печати)
13. Allen F.H., Kennard O. // Chem. Des. Automat. News. 1993. V. 8. № 1. P. 31.
14. Bardhan G. // J. Chem. Soc. 1929. P. 2231.
15. Kato T., Sato M., Noda M., Itoh T. // Chem. Pharm. Bull. 1980. V. 28. P. 2244.
16. Paine J.B. // J. Heterocycl. Chem.. 1987. V. 24. P. 351.
17. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, Netherlands, 1989.
18. Farrugia L.J. WinGX98. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 1998.
19. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
20. Visser J.W. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 89.
21. Stewart J.J.P. MOPAC 6.0. QCPE Program № 455. Department of Chemistry. Bloomington: Indiana University. USA, 1990.
22. PCMODEL 7.0. Molecular Modelling Software for the Windows 95/NT. Sarena Software. Bloomington. USA, 1999.
23. Chernyshev V.V., Schenk H. // Z. Kristallogr. 1998. B. 213. S. 1.
24. Zloказов V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
25. Spek A.L. PLUTON96. Molecular Graphics Program. University of Utrecht, Netherlands, 1996.
26. Munakata M., Wu Liang Ping, Yamamoto M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3117.
27. Nardelli M. // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28. P. 259.