

СТРУКТУРА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.73;547.7

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ КАРТИРОВАНИЕ
В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ.16. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1-(4-ХЛОРФЕНАЦИЛ)-
4-МЕТИЛ-1,5,6,7-ТЕТРАГИДРО-2H-ЦИКЛОПЕНТА[b]ПИРИДИН-2-ОНА

© 2005 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.ru

Поступила в редакцию 24.09.2004 г.

Методом монокристаллической рентгеновской дифракции исследована структура 1-(4-хлорфенацил)-4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2H-циклопента[b]пиридин-2-она. Структура ($a = 37.006(8)$, $b = 8.967(3)$, $c = 27.911(3)$ Å, $\beta = 96.52(2)^\circ$, $Z = 24$, пр. гр. $P2_1/c$) определена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0608$ и $wR_2 = 0.1170$. Шесть кристаллографически независимых молекул, различаются двугранным углом между плоскостями фенила и гетероцикла. Рассмотрено образование агрегатов Cl...Cl.

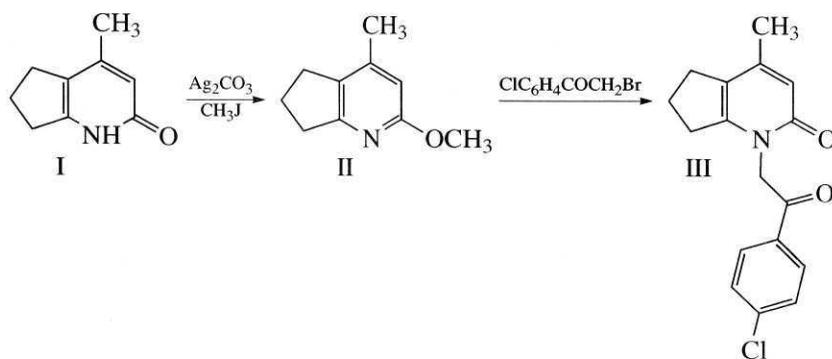
ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением проводимых структурных исследований гетероциклических соединений, обладающих способностью вступать в различные перегруппировки, в том числе и реакции циклизации [1–11]. Мы последовательно изучаем методом рентгеноструктурного анализа строение всех интермедиатов и конечных продуктов многоступенчатых реакций циклизаций и перегруппировок. В частности, замещенные пиридоны характеризуются множественной реакционной способностью и являются интересным объектом для такого рода исследований. В настоящей работе

мы изучили строение 1-(4-хлорфенацил)-4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2H-циклопента[b]пиридин-2-она. Данные о строении молекул в кристаллах указанного соединения в Кембриджской базе структурных данных (версия 11.03) [12] отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходное вещество I получено и исследовано нами ранее [2]. Синтез 1-(4-хлорфенацил)-4-метил-1,5,6,7-тетрагидро-2H-циклопента[b]пиридин-2-она (III) выполнен по разработанной нами ранее методике [3]:



Промежуточный продукт II представлял собой жидкость, его строение подтверждено ПМР-спектроскопией. Спектры ПМР записаны на спектрометре АМ-360 фирмы Bruker, напряженность поля 8.46 Тл (360.14 МГц для протонов). Отнесение сиг-

налов в спектрах ПМР проведено с учетом литературных данных, нумерация атомов в обоих соединениях соответствует рис. 1 (см. ниже). δ , м.д., ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС, соединение II: 2.12 (м, 2H, C(7)H₂), 2.27 (с, 3H, C(10)H₃), 2.67 (т, 2H,

C(6)H₂), 2.86 (т, 2H, C(8)H₂), 3.65 (с, 3H, OCH₃), 6.09 (с, 1H, C(3)H). Соединение III: 2.10 (м, 2H, C(7)H₂), 2.15 (с, 3H, C(10)H₃), 2.75 (м, 4H, C(6)H₂ + C(8)H₂), 5.34 (с, 2H, C(11)H₂), 6.03 (с, 1H, C(3)H), 7.55, 8.07 (дд, 4H, Ar).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений для III получены при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [13] (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 22–25°. Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики III 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 введены в вычисленные позиции и уточнялись в изотропном приближении. Линейные параметры кристаллографически независимых молекул были усреднены между собой, поэтому мы приводим только один набор межатомных расстояний и углов (табл. 2 и 3 соответственно). Кристаллографическая информация для соединения III депонирована в Кембриджской базе структурных данных (депонент № 268723). Строение молекулы с эллипсоидами тепловых колебаний и нумерация атомов показаны на рис. 1, полученном с использованием программы ORTEP [16]. На рис. 2, полученном с помощью программы PLUTON96 [17], изображена ориентация молекул в независимой части элементарной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллах III обнаружено шесть кристаллографически независимых молекул A–F (рис. 2), различающихся двугранными углами между плоскостями фенила и гетероцикла, равными 88.05(4), 66.58(4), 65.72(4), 62.21(5), 58.79(5) и 80.39(4)° соответственно. Наличие большого количества независимых молекул вызвало более пристальный интерес к упаковке. Мы обнаружили, что атомы Cl располагаются близко друг к другу (рис. 3). Такие контакты известны [18–21], а образование подобных Hal-агрегатов в соединениях с малым содержанием галогена объясняют хлорофобным взаимодействием [20]. Рассто-

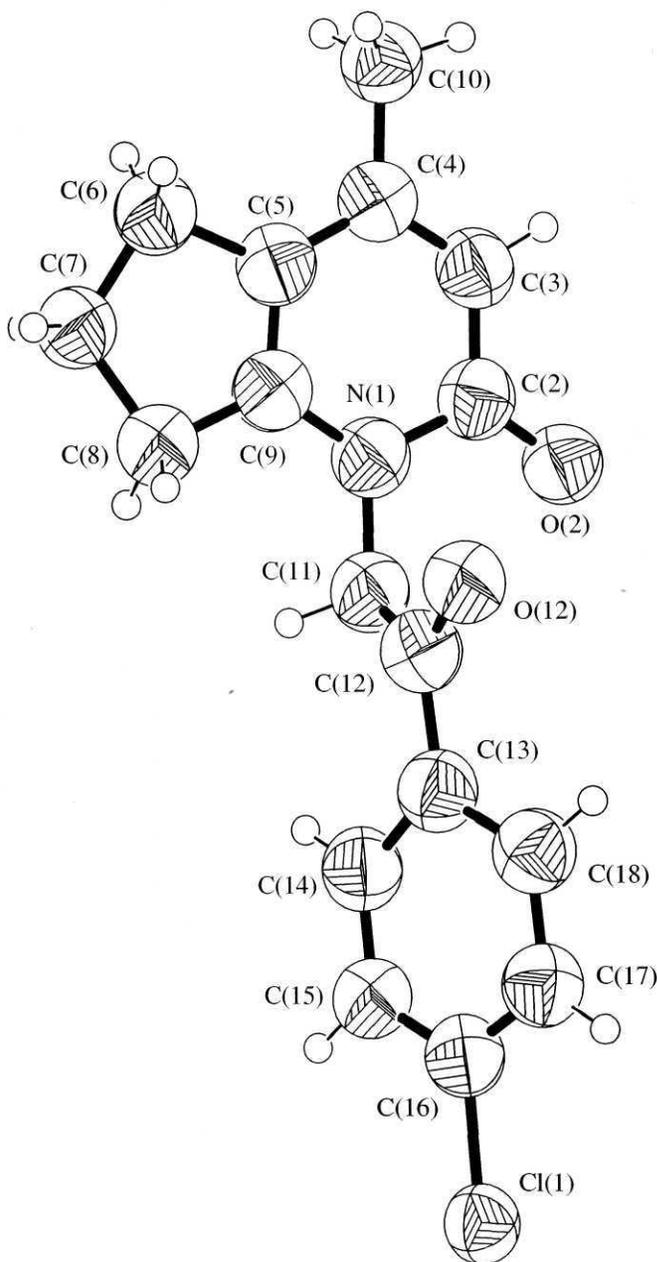


Рис. 1. Нумерация атомов и строение молекулы III.

яние Cl...Cl в таких агрегатах составляет до 4.3 Å [21]. В рассматриваемом соединении атомы Cl(1A), Cl(1F), Cl(1D) и Cl(1B) образуют цепочку-кластер с попарными расстояниями 3.889(2), 4.350(2) и 3.962(2) Å соответственно. Углы Cl(1A)...Cl(1F)...Cl(1D) и Cl(1F)...Cl(1D)...Cl(1B) равны 64.17(8) и 140.02(9)°. Кратчайшее расстояние между кластерами Cl(1F)...Cl(1B') составляет 5.151(2) Å, что существенно больше. Атомы Cl(1C) и Cl(1E) вместе со своими симметрическими эквивалентами Cl(1C') и Cl(1E') образуют

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

Брутто формула	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ Cl
<i>M</i>	301.76
Сингония	Моноклинная
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 24
<i>a</i> , Å	37.006(8)
<i>b</i> , Å	8.967(3)
<i>c</i> , Å	27.911(5)
β, град	96.52(2)
<i>V</i> , Å ³	9202(4)
ρ _{выч} , г/см ³	1.307
μ(<i>K</i> _α), мм ⁻¹	2.333
Область углов θ, град	1.20–69.99
Область индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–44 ≤ <i>h</i> ≤ 45, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Размеры кристалла, мм ⁻¹	0.22 × 0.20 × 0.18
Число измеренных отражений	17437
Независимых отражений	17437
Число отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	15846
Число отражений в МНК/число уточняемых параметров	17437/1142
<i>S</i>	1.408
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0608/0.1170
Δρ _{max} /Δρ _{min} , э/Å ³	0.384/–0.332

Таблица 2. Средние значения длин связей *d* (Å) в структуре III

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Cl(1)–C(16)	1.7435(8)	C(7)–C(8)	1.5408(10)
N(1)–C(9)	1.3631(9)	C(8)–C(9)	1.4734(10)
N(1)–C(2)	1.4178(9)	C(11)–C(12)	1.5188(10)
N(1)–C(11)	1.4510(9)	C(12)–O(12)	1.2273(9)
C(2)–O(2)	1.2484(9)	C(12)–C(13)	1.4758(9)
C(2)–C(3)	1.4207(9)	C(13)–C(14)	1.3878(10)
C(3)–C(4)	1.3498(10)	C(13)–C(18)	1.4077(10)
C(4)–C(5)	1.3924(10)	C(14)–C(15)	1.3760(10)
C(4)–C(10)	1.5095(10)	C(15)–C(16)	1.3496(10)
C(5)–C(9)	1.3456(9)	C(16)–C(17)	1.3696(10)
C(5)–C(6)	1.5071(10)	C(17)–C(18)	1.3794(10)
C(6)–C(7)	1.4904(10)		

Таблица 3. Отдельные валентные углы ω (град) в молекуле А структуры III

Угол	ω	Угол	ω
C(9)–N(1)–C(2)	121.78(7)	C(5)–C(9)–C(8)	115.03(7)
C(9)–N(1)–C(11)	121.43(7)	N(1)–C(9)–C(8)	124.42(7)
C(2)–N(1)–C(11)	116.36(7)	N(1)–C(11)–C(12)	112.13(7)
O(2)–C(2)–N(1)	118.88(7)	O(12)–C(12)–C(13)	120.25(7)
O(2)–C(2)–C(3)	126.76(8)	O(12)–C(12)–C(11)	120.57(7)
N(1)–C(2)–C(3)	114.23(7)	C(13)–C(12)–C(11)	118.85(7)
C(4)–C(3)–C(2)	124.05(8)	C(14)–C(13)–C(18)	116.64(7)
C(3)–C(4)–C(5)	117.77(7)	C(14)–C(13)–C(12)	120.83(7)
C(3)–C(4)–C(10)	120.45(8)	C(18)–C(13)–C(12)	122.46(7)
C(5)–C(4)–C(10)	121.49(8)	C(15)–C(14)–C(13)	122.02(8)
C(9)–C(5)–C(4)	121.24(7)	C(16)–C(15)–C(14)	119.54(8)
C(9)–C(5)–C(6)	109.42(7)	C(15)–C(16)–C(17)	121.11(8)
C(4)–C(5)–C(6)	129.16(7)	C(15)–C(16)–Cl(1)	119.65(7)
C(7)–C(6)–C(5)	104.61(6)	C(17)–C(16)–Cl(1)	118.98(6)
C(6)–C(7)–C(8)	109.25(7)	C(16)–C(17)–C(18)	119.75(8)
C(9)–C(8)–C(7)	101.64(6)	C(17)–C(18)–C(13)	120.77(8)
C(5)–C(9)–N(1)	120.54(7)		

зигзагообразную цепь вдоль винтовой оси второго порядка. Расстояния Cl(1E)–Cl(1C) и Cl(1C)–Cl(1E') равны 4.125(2) и 3.943(2) Å, а углы Cl(1E)–Cl(1C)–Cl(1E') и Cl(1C)–Cl(1E')–Cl(1C') равны 68.91(7) и 156.12(9)° соответственно.

Во всех молекулах шестичленный цикл N(1)–C(9) плоский с точностью до 0.036 Å. Атомы O(2), C(6), C(7), C(8), C(10) и C(11) в молекулах А, С и D лежат в плоскости этого цикла; в молеку-

ле В атом C(6) отклоняется от плоскости на 0.120(2) Å, в молекулах Е и F атом C(7) отклоняется на 0.129(3), 0.200(2) Å соответственно. Интересно подчеркнуть, что циклопентеновые фрагменты практически плоские, как и в кристаллах соединения I [2].

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

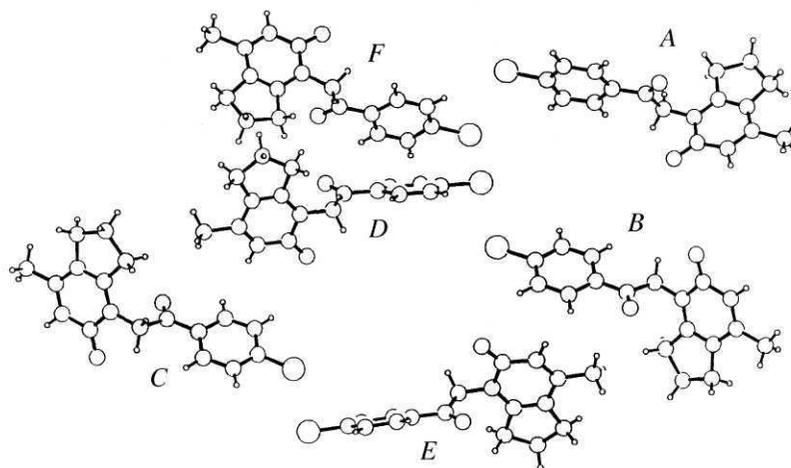


Рис. 2. Расположение кристаллографически независимых молекул III в пространстве.

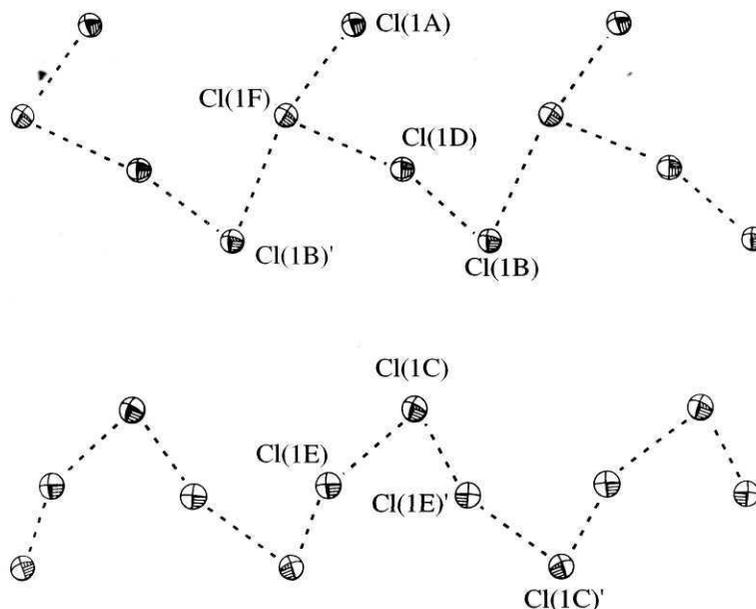


Рис. 3. Строение Hal-агрегатов в кристалле III.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альбов Д.В., Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Асланов Л.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 315.
2. Альбов Д.В., Мазина О.С., Рыбаков В.Б. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 208.
3. Альбов Д.В., Рыбаков В.Б., Бабаев Е.В., Асланов Л.А. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 495.
4. Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V. et al. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o892.
5. Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o894.
6. Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o922.
7. Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o1096.
8. Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A. // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o1098.

9. *Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A.* // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o1219.
10. *Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A.* // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o1301.
11. *Albov D.V., Rybakov V.B., Babaev E.V., Aslanov L.A.* // Acta Cryst. E. 2004. V. 60. P. o894.
12. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 380.
13. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.
14. *Farrugia L.J.* WinGX98. X-Ray Crystallographic Programs for Windows. University of Glasgow, U.K., 1998.
15. *Sheldrick G.M.* SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany, 1997.
16. *Burnett M.N., Johnson C.K.* ORTEP. Report ORNL 6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
17. *Spek A.L.* PLUTON96. Molecular Graphics Program. University of Utrecht, The Netherlands, 1996.
18. *Зоркий П.М.* // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 3. С. 5.
19. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 6. С. 1073.
20. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 714.
21. *Гринева О.В., Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1937.