

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

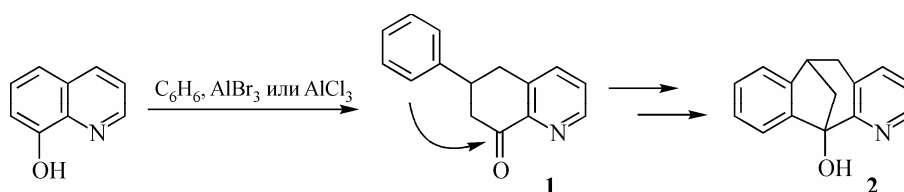
УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
6,11-ДИГИДРО-6,11-МЕТАНО-5Н-БЕНЗО[5,6]ЦИКЛОГЕПТА[1,2-*b*]ПИРИДИНОЛА-11© 2008 Е.А. Шушарина¹, К.Ю. Колтунов², С.А. Громилов^{3*},
А.И. Смоленцев³¹Новосибирский государственный университет²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 июня 2007 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование 6,11-дигидро-6,11-метано-5Н-бензо[5,6]циклогепта[1,2-*b*]пиридинола-11.**Ключевые слова:** 6,11-дигидро-6,11-метано-5Н-бензо[5,6]циклогепта[1,2-*b*]пиридинол-11, рентгеноструктурный анализ.

8-Гидроксихинолин, являясь доступным соединением, широко используется в качестве эффективного комплексона по отношению к более чем 40 элементам Периодической системы. Вследствие близкого расположения электронодонорных гетероатомов он легко реагирует с ионами многих металлов, образуя устойчивые комплексы хелатного типа. В работе [1] была показана возможность суперэлектрофильной (дикатионной) активации 8-гидроксихинолина в суперкислых средах, которая позволяет вовлекать это соединение в реакцию со слабыми и сверхслабыми нуклеофилами (арены и алканы). В частности, реакция с бензолом, в зависимости от выбранных условий, приводит к получению 5,6,7,8-тетрагидро-6-фенил-8-хинолинона (**1**) или продукта внутримолекулярной циклизации последнего — "алкалоидоподобного" 6,11-дигидро-6,11-метано-5Н-бензо[5,6]циклогепта[1,2-*b*]пиридинола-11 (**2**), аналогов которого нами в литературе не найдено [2].



В [3—5] было показано, что в аналогичные реакции способны вовлекаться и другие изомерные гидроксихинолины и изохинолины. Однако лишь продукт **2** является близким структурным аналогом 8-гидроксихинолина со сходным расположением атомов азота и кислорода. Учитывая это, соединение **2** можно рассматривать как перспективный универсальный комплексон. Более того, принимая во внимание хиральность молекулы и несложность разделения пиридиновых оснований на оптические антиподы, есть перспектива создания хиральных (со)катализаторов на базе соединения **2**. С этой точки зрения представляло интерес установить реальное строение молекулы **2**.

Экспериментальная часть. Синтез 6,11-дигидро-6,11-метано-5Н-бензо[5,6]циклогепта[1,2-*b*]пиридинола-11 описан в [2]. Для получения совершенного монокристалла была проведена

* E-mail: grom@che.nsk.su

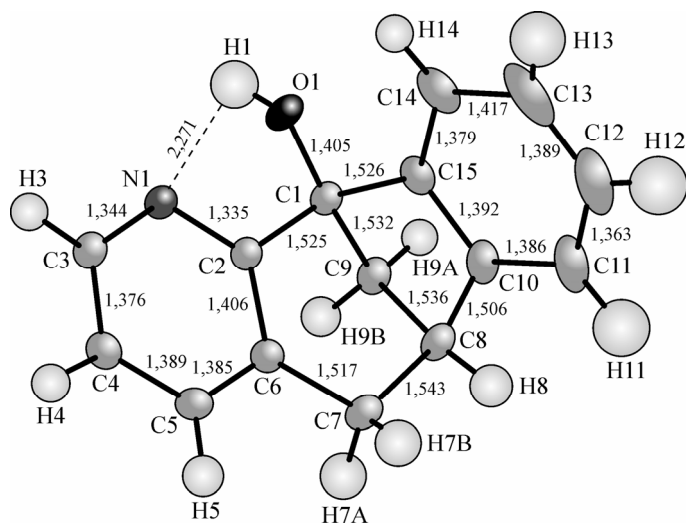


Рис. 1. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний в молекуле 6,11-дигидро-6,11-метано-5Н-бензо[5,6]циклогепта[1,2-б]пиридинола-11. Показан кратчайший внутримолекулярный контакт N...H

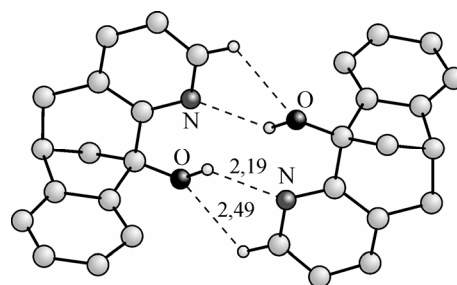


Рис. 2. Фрагмент структуры. Показаны только атомы водорода, участвующие в кратчайших межмолекулярных контактах N...H и O...H. Расстояние O...N 2,89 Å

перекристаллизация из спиртового раствора. Исследование прозрачного монокристалла (размер $0,36 \times 0,20 \times 0,14$ мм) проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор) в области углов θ от $2,54$ до $26,35^\circ$ при 150 К. Измерено 7767 рефлексов. Кристаллографические данные $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$: $a = 8,4478(7)$, $b = 16,0360(13)$, $c = 8,5140(5)$ Å, $\beta = 98,219(2)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$, $V = 1141,54(15)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,299$ г/см³. Структура расшифрована стандартным прямым методом и уточнена в анизотропном приближении, все вычисления были выполнены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Все атомы водорода локализованы из разностного синтеза. Окончательное уточнение кристаллической структуры проведено в полноматричном приближении по 2263 независимым отражениям, $R1 = 0,0505$ ($wR2 = 0,1134$). Для 1839 отражений с $I > 2\sigma(I)$ — $R1 = 0,0396$ ($wR2 = 0,1075$). S -фактор по F^2 составляет 1,062. CIF файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в CCDC под номером 674053, откуда может быть получен по запросу: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллическая структура. Строение молекулы показано на рис. 1. Расстояния C—C в бензольном (карбоциклическом) кольце лежат в интервале $1,363$ — $1,417$, а в пиридиновом (гетероциклическом) кольце $1,335$ — $1,406$ Å. Углы C—C—C в бензольном кольце лежат в интервале $116,7$ — $121,6^\circ$, отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы углерода, принадлежащие этому кольцу, и атомы C(1) и C(8), не превышают $0,019$ Å. Отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости, проведенной через атомы, принадлежащие пиридиновому кольцу, и атомы C(1), C(7) и C(8), не превышают $0,017$ Å. Угол между этими плоскостями равен $75,1^\circ$. Углы между описанными плоскостями и плоскостью, проведенной через C(1), C(8) и C(9), составляют $138,1$ и $117,0^\circ$ соответственно.

Наиболее короткие межмолекулярные контакты показаны на рис. 2. Упаковка молекул в кристалле в значительной мере стабилизируется слабыми π — π -взаимодействиями между пиридиновыми кольцами, расстояния между центрами которых $3,82$ Å (см. графический реферат к статье).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колтунов К.Ю., Репинская И.Б. // Журн. орган. химии. — 2000. — **36**, № 3. — С. 464.
2. Колтунов К.Ю., Репинская И.Б. // Там же. — 2002. — **38**, № 3. — С. 457.
3. Koltunov K.Yu., Prakash G.K.S., Rasul G., Olah G.A. // J. Org. Chem. — 2002. — **67**, N 12. — P. 4330.
4. Koltunov K.Yu., Prakash G.K.S., Rasul G., Olah G.A. // Ibid. — N 25. — P. 8943.
5. Koltunov K.Yu., Prakash G.K.S., Rasul G., Olah G.A. // Heterocycles. — 2004. — **62**. — P. 757.
6. Bruker (2004). APEX (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Release 97-1. — University of Göttingen, 1997.