

УДК 548.737

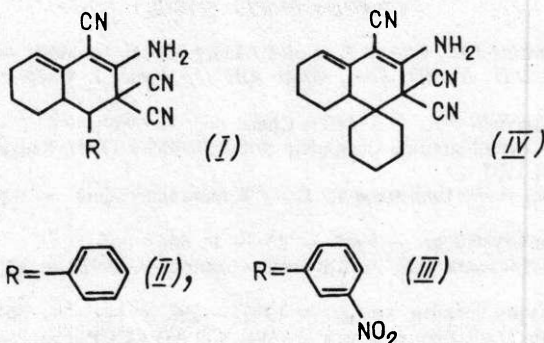
В.А. ТАФЕЕНКО, Т.В. БОГДАН, Л.А. АСЛАНОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
5-ФЕНИЛ-, 5-МЕТАНИТРОФЕНИЛ-
И 5-СПИРОЦИКЛОПЕНТАНОПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНО-
2,4,4-ТРИЦИАНОБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКА-2,10-ДИЕНА

С целью проверки, насколько соединения класса 3-амино-2,4,4-трициано-5-арил-бицикло[4.4.0]дека-2,10-диенов (I) склонны к образованию димерных ассоциатов, исследована молекулярная и кристаллическая структура трех производных (I): 5-фенил-(II), 5-метанитрофенил-(III) и 5-спироциклопентано-(IV). Водородные связи через аминонитрильный фрагмент приводят к образованию centrosymmetrichных димерных ассоциатов в соединениях (II—III), а в соединении (IV) реализуется цепочечная структура. Основные кристаллографические данные соединения (II): пр. гр. $P2_1/c$, $a = 8,726(3) \text{ \AA}$, $b = 15,879(5) \text{ \AA}$, $c = 15,597(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 105,13(2)^\circ$, $V = 2086,2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R = 0,093$; соединения (III): пр. гр. $C2/c$, $a = 24,725(8) \text{ \AA}$, $b = 9,004(5) \text{ \AA}$, $c = 24,391(8) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 125,36(2)^\circ$, $V = 4428,2 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $R = 0,080$; соединения (IV): пр. гр. $C2/c$, $a = 24,443(8) \text{ \AA}$, $b = 10,240(5) \text{ \AA}$, $c = 16,645(6) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 108,89(2)^\circ$, $V = 3941,8 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $R = 0,089$.

Обнаружено, что соединения класса 3-амино-2,4,4-трициано-5-арил-бицикло[4.4.0]дека-2,10-диенов обладают светочувствительными свойствами, причем они, будучи нанесенными на поверхность в виде пленки, под действием УФ излучения могут полимеризоваться. Некоторые экспериментальные данные показывают, что при фотохимическом облучении эти соединения не образуют однородную пленку, а димеризуются.

С целью проверки, насколько сильна тенденция к образованию димеров в классе 3-амино-2,4,4-трициано-5-арил-бицикло[4.4.0]дека-2,10-диенов (I), нами были изучены молекулярные и кристаллические структуры трех производных (I): 5-фенил-(II), 5-метанитрофенил-(III) и 5-спироциклопентано-(IV):



Соединения для рентгеноструктурного эксперимента были представлены сотрудником МНПО НИОПиК кандидатом химических наук Ю.Т. Абраменко. Кристаллы соединений (II) и (IV) получены из растворов в диоксане, а соединения (III) — из раствора в ацетоне.

Рентгеноструктурный эксперимент проводили на автоматическом дифрактометре CAD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -ска-

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные исследованных соединений

№ соединения	Брутто-формула	Параметры элементарной ячейки	Объем ячейки, Å ³	Пространственная группа	$^{\circ}Z$	$\theta_{\text{макс}}$	N	R
(II)	$C_{19}H_{16}N_4^+$ $C_4H_8O_2$	$a = 8,726(3) \text{ \AA}$ $b = 15,879(5) \text{ \AA}$ $c = 15,597(5) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 105,13(2)^\circ$	2086,2	$P2_1/c$	4	22	1473	0,093
(III)	$C_{19}H_{15}N_6O_2^+$ C_3H_6O	$a = 24,725(8) \text{ \AA}$ $b = 9,004(5) \text{ \AA}$ $c = 24,391(8) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 125,36(2)^\circ$	4428,2	$C2/c$	8	21	1452	0,080
(IV)	$C_{18}H_{20}N_3^+$ $C_4H_8O_2$	$a = 24,443(8) \text{ \AA}$ $b = 10,240(5) \text{ \AA}$ $c = 16,645(6) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 108,89(2)^\circ$	3941,8	$C2/c$	8	24	1849	0,089

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов 3-амино-2,4,4-трициано-5-фенилбизцикло [4.4.0]дека-2,10-диена (II)

Атом	x	y	z
1	2	3	4
O1	0,5271(8)	-0,2161(4)	-0,1452(4)
O2	0,4415(9)	-0,0520(4)	-0,1275(5)
N1	0,5975(6)	-0,1055(4)	0,3720(4)
N2	0,9806(8)	-0,2303(4)	0,3767(4)
N3	0,6200(7)	0,0810(4)	0,4975(4)
N4	0,6023(7)	-0,1710(4)	0,1598(4)
C1	0,7789(7)	0,0139(4)	0,3969(4)
C2	0,7269(7)	-0,0621(4)	0,3593(4)
C3	0,8113(7)	-0,1036(4)	0,2964(4)
C4	0,9127(8)	-0,0377(4)	0,2585(4)
C5	1,0199(8)	0,0122(4)	0,3357(5)
C6	1,1274(8)	0,0721(5)	0,3026(5)
C7	1,2118(9)	0,1302(5)	0,3785(5)
C8	1,0959(8)	0,8151(5)	0,4063(5)
C9	0,9511(8)	0,1363(5)	0,4165(5)
C10	0,9149(7)	0,0588(4)	0,3836(4)
C11	1,0015(8)	-0,0794(5)	0,1989(5)
C12	1,1454(8)	-0,1227(5)	0,2315(5)
C13	1,2257(9)	-0,1567(5)	0,1744(6)
C14	1,1661(9)	-0,1496(6)	0,0851(6)
C15	1,027(1)	-0,1072(6)	0,0509(5)
C16	0,9408(9)	-0,0707(5)	0,1065(5)
C17	0,9087(8)	-0,1742(5)	0,3429(4)
C18	0,6919(7)	-0,1423(4)	0,2193(4)

Окончание табл. 2

1	2	3	4
C19	0,6903(7)	0,0510(4)	0,4531(4)
C20	0,525(2)	-0,1504(9)	-0,211(1)
C21	0,543(1)	-0,0709(7)	-0,1773(7)
C22	0,455(2)	-0,1135(9)	-0,0590(9)
C23	0,420(1)	-0,1989(7)	-0,0937(7)
H1(N1)	0,458(7)	0,082(4)	-0,417(4)
H2(N1)	0,446(9)	0,160(5)	-0,347(5)
H4	0,178(9)	-0,013(5)	-0,207(5)
H5	-0,105(7)	0,035(4)	-0,376(4)
H6	-0,188(7)	-0,038(4)	-0,272(4)
H61	-0,072(8)	-0,108(5)	-0,256(5)
H7	-0,263(7)	-0,163(4)	-0,347(4)
H71	-0,258(8)	-0,092(5)	-0,436(5)
H8	-0,142(9)	-0,224(5)	-0,443(5)
H81	-0,08(1)	-0,241(7)	-0,344(7)
H9	0,135(9)	-0,169(6)	-0,440(6)
H12	-0,186(8)	0,120(4)	-0,293(5)
H13	-0,35(1)	0,188(6)	-0,201(7)
H14	-0,25(1)	0,186(6)	-0,058(6)
H15	0,034(7)	0,103(4)	0,004(4)
H16	0,178(7)	0,039(4)	-0,086(4)

Таблица 3

Координаты атомов 3-амино-2,4,4-трициано-5-метанитрофенилбизцикло
[4.4.0]дека-2,10-диена (III)

Атом	x	y	z
1	2	3	4
O1	0,4361(3)	0,2039(9)	0,6420(3)
O2	0,4284(3)	0,316(1)	0,5616(3)
O3	0,7076(3)	0,2556(9)	0,4202(4)
N1	0,7532(4)	0,285(1)	0,6924(4)
N2	0,5661(3)	0,3657(9)	0,5090(3)
N3	0,7367(4)	0,915(1)	0,5392(4)
N4	0,4587(3)	0,2792(9)	0,6194(3)
N5	0,7352(3)	0,5335(9)	0,5708(3)
C1	0,6112(3)	0,420(1)	0,5549(4)
C2	0,7173(4)	0,377(1)	0,6589(4)
C3	0,7134(4)	0,840(1)	0,5587(4)
C4	0,6485(3)	0,581(1)	0,6563(4)
C5	0,6697(3)	0,494(1)	0,6152(3)
C6	0,6984(3)	0,600(1)	0,5887(4)
C7	0,6850(3)	0,746(1)	0,5838(4)
C8	0,6411(4)	0,818(1)	0,5991(4)
C9	0,6345(4)	0,963(1)	0,5985(4)
C10	0,5896(5)	1,042(1)	0,6116(5)
C11	0,5413(4)	0,936(1)	0,6117(5)
C12	0,5781(4)	0,792(1)	0,6499(4)
C13	0,6047(3)	0,712(1)	0,6149(4)
C14	0,6192(3)	0,473(1)	0,6813(3)
C15	0,5539(3)	0,428(1)	0,6399(3)

Окончание табл. 3

1	2	3	4
C16	0,5296(3)	0,328(1)	0,6642(4)
C17	0,5686(4)	0,272(1)	0,7292(4)
C18	0,6335(4)	0,319(1)	0,7701(4)
C19	0,6579(4)	0,416(1)	0,7463(4)
C20	0,6356(8)	0,278(3)	0,3675(9)
C21	0,6048(8)	0,139(2)	0,3318(9)
C22	0,607(1)	0,377(3)	0,379(1)
H1(N5)	0,744(4)	0,57(1)	0,545(4)
H2(N5)	0,749(3)	0,451(9)	0,577(3)
H4	0,695(3)	0,626(9)	0,700(3)
H9	0,649(3)	1,028(9)	0,579(3)
H10	0,617(3)	1,106(9)	0,656(3)
H101	0,573(4)	1,13(1)	0,592(4)
H11	0,531(3)	0,98(1)	0,636(3)
H111	0,506(3)	0,906(9)	0,553(3)
H12	0,618(3)	0,817(9)	0,703(5)
H121	0,551(3)	0,736(8)	0,656(3)
H13	0,568(3)	0,676(8)	0,572(3)
H15	0,529(3)	0,454(8)	0,598(3)
H17	0,551(3)	0,19(1)	0,745(4)
H18	0,653(3)	0,28(1)	0,817(4)
H19	0,695(2)	0,457(1)	0,770(2)

нирование). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью комплекса программ SDP. Структуры были решены прямым методом, реализованным в программе MULTAN. Уточнение проводили методом наименьших квадратов в полноматричном варианте по рефлексам с интенсивностью $I > 3\sigma(I)$. Окончательно неводородные атомы молекул (II—IV) уточнены в анизотропном приближении, а атомы водорода найдены из синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Брутто-формулы исследованных соединений и их основные кристаллографические данные приведены в табл. 1 (Z — число молекул на ячейку; $\theta_{\text{макс}}$ — максимальное значение угла θ , при котором измерялись интенсивности отражений; N — число рефлексов, по которым проводилось уточнение; R — окончательный фактор расходимости).

В табл. 2—4 приведены координаты атомов молекул (II—IV), нумерация неводородных атомов и перспективный вид молекул показаны на рис. 1—3.

В табл. 2 атомы O1, O2, C20—C23 соответствуют атомам молекулы диоксана, сокристаллизованного с молекулой (II), а атомы O3, C20—C22 в табл. 3 соответствуют атомам молекулы ацетона, сокристаллизованного с

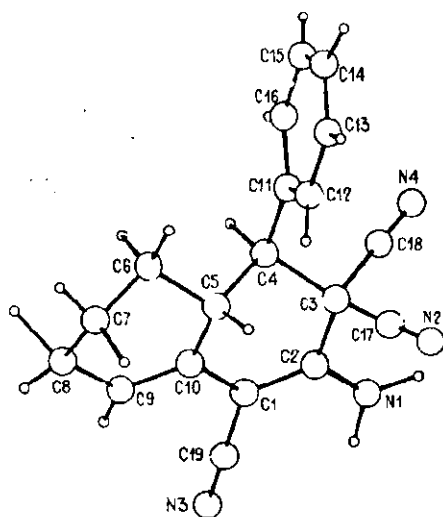


Рис. 1. Перспективный вид молекулы 3-амино-2,4,4-трициано-5-фенилбицикло[4.4.0]дека-2,1,0-диена (II)

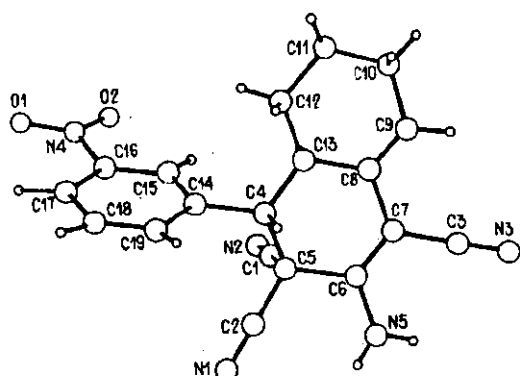


Рис. 2. Перспективный вид молекулы 3-амино-2,4,4-трициано-5-метанитрофенилбисцикло[4.4.0]дека-2,10-диена (III)

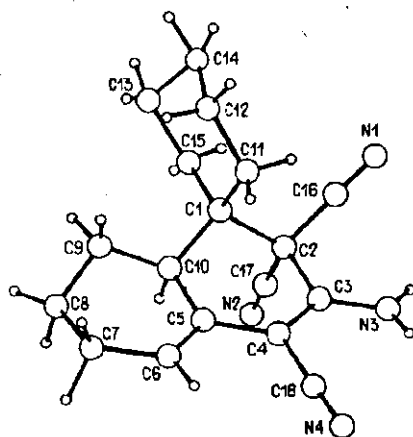


Рис. 3. Перспективный вид молекул 3-амино-2,4,4-трициано-5-спироциклопентанобисцикло[4.4.0]дека-2,10-диена (IV)

молекулой (III). Атомы молекул растворителя определены с большими тепловыми поправками (эквивалентные тепловые поправки атомов углерода достигают $16(1) \text{ \AA}^2$).

В кристаллах соединения (IV) также присутствуют молекулы растворителя, но несмотря на то, что координаты шести пиков, соответствующих атомам диоксана, были использованы в уточнении, в табл. 4 эти координаты не приводятся, так как они не дают разумных значений длин связей и валентных углов, по-видимому, из-за полной разупорядоченности растворителя.

Таблица 4

Координаты атомов
3-амино-2,4,4-трициано-5-спироциклопентанобисцикло[4.4.0]дека-2,10-диена (IV)

Атом	x	y	z
1	2	3	4
N1	0,8123(3)	0,7385(7)	0,2317(4)
N2	0,9495(3)	0,4763(8)	0,3184(5)
N3	0,7810(2)	0,4192(6)	0,2375(4)
N4	0,7512(3)	0,1148(7)	0,1467(4)
C1	0,8683(3)	0,5442(7)	0,1043(4)
C2	0,8559(3)	0,5244(7)	0,1919(4)
C3	0,8145(3)	0,4096(7)	0,1882(4)
C4	0,8167(3)	0,3066(7)	0,1384(4)
C5	0,8528(3)	0,2987(7)	0,0838(4)
C6	0,8505(3)	0,1953(8)	0,0341(5)
C7	0,8866(4)	0,1773(9)	-0,0233(5)
C8	0,9354(3)	0,2773(9)	-0,0036(5)
C9	0,9141(3)	0,4130(8)	0,0097(5)
C10	0,8943(3)	0,4120(7)	0,0888(4)
C11	0,8093(3)	0,5764(7)	0,0362(4)
C12	0,8115(3)	0,6628(8)	-0,0364(5)
C13	0,9126(4)	0,7369(9)	0,0418(6)
C14	0,8471(4)	0,7848(9)	-0,0051(6)
C15	0,9126(3)	0,6580(8)	0,1194(5)
C16	0,8312(3)	0,6479(7)	0,2140(4)

Окончание табл. 4

1	2	3	4
C17	0,9099(3)	0,4978(8)	0,2636(4)
C18	0,7802(3)	0,1986(7)	0,1410(4)
H1(N3)	0,782(2)	0,479(7)	0,267(4)
H2(N3)	0,758(3)	0,366(8)	0,238(5)
H6	0,822(3)	0,131(7)	0,031(4)
H7	0,903(3)	0,074(8)	-0,020(5)
H71	0,861(3)	0,185(7)	-0,086(4)
H8	0,947(3)	0,279(7)	-0,053(4)
H81	0,969(3)	0,238(8)	0,046(5)
H9	0,948(2)	0,480(7)	0,018(4)
H91	0,888(3)	0,434(6)	-0,038(4)
H10	0,930(2)	0,390(6)	0,141(4)
H11	0,785(2)	0,617(6)	0,060(4)
H111	0,789(2)	0,501(7)	0,013(4)
H12	0,824(3)	0,617(7)	-0,076(4)
H121	0,775(3)	0,685(7)	-0,069(4)
H14	0,888(2)	0,766(5)	0,021(3)
H141	0,849(3)	0,838(8)	-0,055(5)
H13	0,943(3)	0,829(8)	0,063(5)
H131	0,928(3)	0,648(9)	0,126(5)
H15	0,907(3)	0,728(7)	0,167(4)
H151	0,962(3)	0,611(8)	0,164(5)

Геометрия бициклического фрагмента всех молекул очень похожа: гексеновые циклы находятся в конформации искаженного полукресла, плоские фрагменты циклов образованы атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации, и атомами, непосредственно с ними связанными.

В цикле C1—C2—C3—C4—C5—C10 молекулы (II) атомы C4 и C5 выходят из плоскости, образованной остальными атомами цикла и заместителями N1 и C19, на 0,540(6) и -0,246(7) Å соответственно. Атомы C6 и C7 выходят из плоскости C5—C8—C9—C10 на 0,449(8) и -0,326(8) Å соответственно. Величина угла между плоскостью N1—C1—C2—C19—C3—C10 и фенильным кольцом составляет 100,3(2)°.

В молекуле (III) заместитель N5 и атомы цианогруппы C3 $\equiv$ N3 лежат в плоскости C5—C6—C7—C8, а атомы C4 и C13 выходят из нее на -0,531(8) и 0,236(8) Å соответственно. Атомы C11 и C12 находятся на расстояниях 0,335(9) и -0,435(8) Å соответственно от плоскости C8—C9—C10—C13. Фенильное кольцо плоское, нитрогруппа развернута относительно

Таблица 5

Длины связей (Å) в аминонитрильном фрагменте $N \equiv C - C \equiv C - NH_2$ молекул (II—IV)

Связь	Соединение		
	(II)	(III)	(IV)
$N \equiv C$	1,41(1)	1,15(2)	1,137(10)
$C - C$	1,44(1)	1,44(2)	1,429(10)
$C \equiv C$	1,37(1)	1,35(1)	1,353(10)
$C - N$	1,380(9)	1,36(1)	1,337(10)
$N - H^1$	0,99(9)	0,80(8)	0,78(8)
$N - H^2$	1,02(7)	0,8(1)	0,79(7)

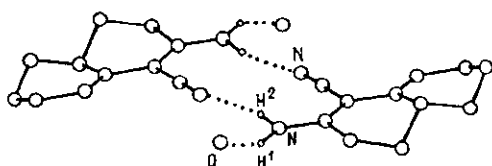


Рис. 4. Фрагмент упаковки соединений (II—III)

но плоскости кольца на $7(2)^\circ$, а угол между плоскостями фенильного кольца и $C5-C6-C7-C8$ равен $77,1(3)^\circ$.

Шестиленные циклы $C1-C2-C3-C4-C5-C10$ и $C5-C6-C7-C8-C9-C10$, составляющие молекулу (IV), описываются конформацией полукресла с выходом атомов $C1$ и $C10$ из плоскости, образованной остальными атомами цикла на $0,731(7)$ и $-0,035(7)$ Å соответственно, а атомов $C8$ и $C9$ из соответствующей плоскости на $-0,287(8)$ и $0,485(8)$ Å соответственно. Цикл $C1-C11-C12-C13-C14-C15$ молекулы (IV) находится в конформации кресло: расстояния атомов $C1$ и $C14$ до плоскости $C11-C12-C13-C15$ равны $0,446(7)$ и $-0,796(10)$ Å соответственно. Усредненная плоскость, проходящая через этот цикл, расположена почти перпендикулярно бициклическому фрагменту (95°).

Длины связей в молекулах (II—IV) в пределах ошибок соответствуют стандартным значениям*, геометрические данные обсуждаемых ниже аминитрильных фрагментов молекул (II—IV) приведены в табл. 5.

Обнаружено, что в кристаллах молекулы (II—III) образуют centrosимметричные димерные ассоциаты с участием циано- и аминогрупп. Один из атомов водорода аминогруппы молекул (II—III) находится на коротком расстоянии от атома кислорода растворителя, а второй атом водорода, будучи связанным водородной связью с атомом азота вицинальной цианогруппы, участвует в образовании димера. Фрагмент упаковки, показывающий образование димера, схематически изображен на рис. 4.

В молекуле (II) кратчайший контакт с растворителем $H2(N1)...O1$ равен $1,99(8)$ Å, при этом расстояние $N1...O1$ составляет $2,896(9)$ Å, а величина угла $N1-H2(N1)-O1$ — $152(6)^\circ$. Геометрические характеристики димера: расстояния $N1...N3'$ ($1-x, -y, 1-z$) равно $3,148(9)$ Å, $H1(N1)...N3'$ — $2,18(7)$ Å, а угол $N1-H1(N1)-N3'$ равен $157(5)^\circ$.

В молекуле (III) величина водородного связывания $H2(N5)...O3$ составляет $2,13(8)$ Å, расстояние $N5...O3$ равно $2,91(1)$ Å, а величина угла $N5-H2(N5)-O3$ — $167(9)^\circ$. В димере — расстояния $N5...N3'$ ($3/2-x, 1/2-y, 1-z$) и $H1(N5)...N3'$ равны соответственно $3,17(1)$ и $2,4(1)$ Å, а величина угла $N5-H1(N5)-N3'$ составляет $160(8)^\circ$.

Каждая молекула соединения (IV) посредством атомов водорода аминогруппы связывается с еще двумя, образуя цепи, вытянутые вдоль оси y . Расстояния $N3...N4'$ ($3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$) и $H1(N3)...N4'$ равны соответственно $3,05(1)$ и $2,33(7)$ Å, а величина угла $N3-H1(N3)-N4'$ — $156(6)^\circ$. Расстояние $N3...N1''$ ($3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$) равно $3,11(1)$ Å, а $H2(N3)...N1''$ — $2,34(8)$ Å, величина угла $N3-H2(N3)-N1''$ составляет $166(8)^\circ$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что среди соединений класса (I) тенденция к образованию димерных ассоциатов в кристаллах (и, вероятно, в пленках) имеет место, но, по-видимому, не настолько, чтобы полностью определять характер их упаковок.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Статья поступила
22 июня 1993 г.

* Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1987. — S1 — S19.