

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

НОВАЯ ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БРОМПЕГАНОЛА

© 2009 Р.Я. Окманов, А.Г. Тожибоев, К.К. Тургунов, Б. Ташходжаев*,
Н.И. Мукаррамов, Х.М. Шахидоятов

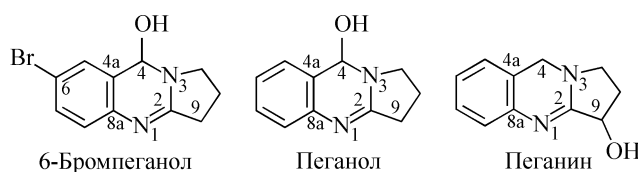
Институт химии растительных веществ АН Республики Узбекистан, Ташкент

Статья поступила 23 апреля 2008 г.

Обнаружена и рентгеноструктурным анализом установлена кристаллическая структура 6-бромпеганола в новой полиморфной модификации. Для кристаллической структуры нового полиморфа также характерно образование centrosymmetric замкнутого димера (ассоциата), состоящего из двух молекул бромпеганола, связанных "встречными" centrosymmetric водородными связями O—H...N(1). Данный полиморф отличается от известной модификации взаимным расположением и взаимодействием этих ассоциатов.

Ключевые слова: алкалоиды, хиназолины, полиморфизм, рентгеноструктурный анализ.

Ранее нами установлена кристаллическая структура 6-бромпеганола (**A**) с $T_{пл}$ 190 °C — продукта бромирования ароматического кольца алкалоида дезоксипеганина [1] и получены его различные твердые растворы (смешанные кристаллы) с пеганолом [2]. При попытке получить новые смешанные кристаллы 6-бромпеганола с другим хиназолиновым алкалоидом — пеганином выпали кристаллы (**B**) с новыми параметрами элементарных ячеек.



Поскольку в кристаллизуемом растворе присутствовали бромпеганол и пеганин (в мольных соотношениях 1:1), выращенный кристалл может быть новым полиморфом бромпеганола (или пеганина), но также не исключено образование новых типов смешанных кристаллов, или сокристаллов, или кристаллосольватов молекул алкалоидов. Для выяснения этого вопроса проведен рентгеноструктурный анализ, и в настоящей работе приводятся результаты структурного исследования полученных кристаллов.

Температуру плавления кристаллов определили на приборе Voetius. Кристаллы **B** имеют $T_{пл}$ 163—165 °C. Использованные в эксперименте кристаллы бромпеганола были выращены из раствора ацетона. Параметры элементарной ячейки кристаллов определены и уточнены на дифрактометре Stoe Stadi-4 ($T = 293$ K, графитовый монохроматор). В таблице приведены основные параметры рентгеноструктурного эксперимента и расчетов. Трехмерный набор отражений получен на том же дифрактометре $\omega/2\theta$ -методом сканирования с использованием MoK_{α} -излучения. Поправка на поглощение вводилась методом Psi Scan.

* E-mail: rentgen@uzsci.net

Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента для полиморфа **B**, для сравнения приведены эти данные для полиморфа **A**

Параметр	A [1]	B
Молекулярная формула	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ OBr	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ OBr
M _r /гмол ⁻¹	267,13	267,13
Пространственная группа	<i>P2₁/c</i> , Z = 4	<i>Pbcn</i> , Z = 8
a, b, c, Å	8,040(8), 15,565(4), 9,367(2)	15,600(6), 10,221(3), 13,312(9)
α, β, γ, град.	90, 119,09(3), 90	90, 90, 90
V, Å ³	1024,3	2122,6(18)
ρ, г/см ³	1,732	1,672
Размеры крист., мм	—	0,40 × 0,50 × 0,55
Область сканирования 2θ, град.	—	1,53 ≤ θ ≤ 26,0
μ _{exp} (см ⁻¹)	—	3,846
Число отражений	1992	2090
Число отражений с I > 2σ(I)	1727	1054
R1 (I > 2σ(I) и общее)	0,042 (0,051)	0,091 (0,185)
wR2	—	0,117 (0,149)
GOOF	—	1,185
Разностные пики ЭП, еÅ ⁻³	—	0,377, -0,417

Структура расшифрована прямым методом в рамках комплекса программ SHELXS-97. Расчеты по уточнению структур выполнены по программе SHELXL-97. Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (МНК) по F^2 в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода выявлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{iso} = nU_{eq}$, где $n = 1,5$ для метильных групп и 1,2 для остальных, а U_{eq} — эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода. В структуре водородный атом гидроксильных групп найден из разностного синтеза электронной плотности. Материалы рентгеноструктурного анализа в виде CIF-файла депонированы в Кембриджском центре кристаллоструктурных данных (CCDC 683209).

Результаты PCA полученного кристалла показали, что он действительно является бромпеганолом в новой полиморфной модификации **B**. Параметры элементарной ячейки и пространственная группа его отличаются от таковой, ранее найденной для бромпеганола (полиморфа **A**) [1].

Молекула бромпеганола в кристалле почти плоская: среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости, проведенной по всем атомам молекулы, исключая ОН-группы, равно $\pm 0,10$ Å. Наблюдается небольшой изгиб молекулы по точкам N(1) и C(4). Атом кислорода гидроксильной группы отклоняется от этой плоскости в сторону образования centrosимметричного димера ("встречной" Н-связи) на 1,575 Å.

В полиморфе **B**, как наблюдалось и в других кристаллических формах бромпеганола, две молекулы бромпеганола, преобразованные центром симметрии, благодаря "встречным" Н-связям O(1)—H...N(1) образуют ассоциат — димер, который показан на рис. 1. Параметры этой Н-связи следующие: расстояния N(1)...O(1) 2,81, N(1)...H 2,03 Å и угол N(1)...H—O(1) 170°.

Упаковка молекул в кристалле **B** (в пространственной группе *Pbcn*) показана на рис. 2, здесь также для сравнения приводится упаковка молекул в известном полиморфе **A** (*P2₁/c*). Как видно из рисунка, характер взаимодействий ме-

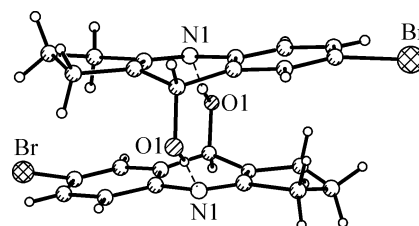


Рис. 1. Формирование ассоциата в кристаллической структуре бромпеганола

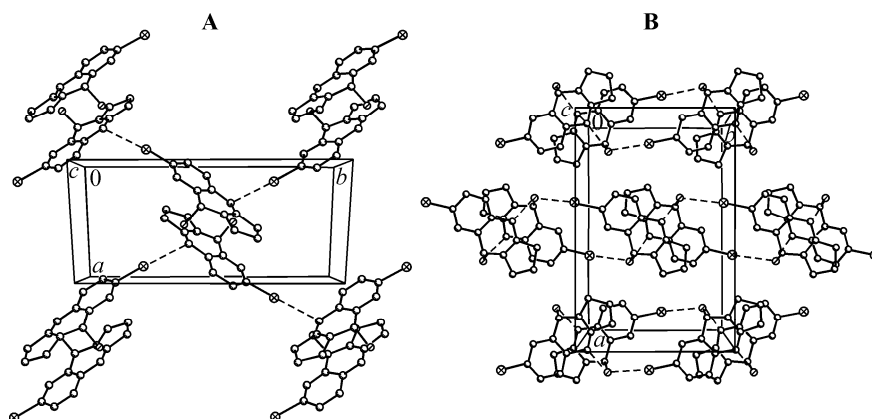


Рис. 2. Упаковка молекул бромпеганола в полиморфах **A** и **B**

жду ассоциатами (центросимметрично связанными димерами) в этих полиморфах разный. В полиморфе **A** исходный димер связан четырьмя $N(1)\dots Br$ ($3,14 \text{ \AA}$) взаимодействиями, благодаря чему образуется плоскость донор-акцепторных взаимодействий, расположенная параллельно плоскости $x, y, 0$.

Однако в полиморфе **B** димеры, транслированные вдоль оси b , связаны взаимодействиями $O(1)\dots Br$ ($3,40 \text{ \AA}$). Это взаимодействие осуществляется также попарно между преобразованными центром симметрии молекулами. В результате образуется бесконечная одномерная "лента" вдоль кристаллографической оси b .

Таким образом, в новом полиморфе бромпеганола также образуется характерный центросимметричный замкнутый димер (ассоциат), благодаря "встречным" центросимметричным водородным связям $O-H\dots N(1)$, а различие в межмолекулярных взаимодействиях приводит к разным упаковкам этих димеров, что является причиной образования полиморфов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов А.Л., Тележенецкая М.В., Таиходжаев Б. // Химия природ. соед. – 1992. – № 2. – С. 233 – 236.
2. Тожибоев А.Г., Таиходжаев Б., Тургунов К.К. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 3. – С. 575 – 580.