

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8 МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

О. А. Раевский, В. П. Соловьев, Л. В. Говоркова

В связи с возросшей в последнее десятилетие практической значимостью макроциклических полидентатных соединений резко возрос и интерес к исследованию их структуры [1]. Выявлению некоторых деталей строения вещества может способствовать изучение полиморфизма как следствия различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это явление необходимо учитывать при изучении термодинамики комплексообразования. Нам известны только две публикации, посвященные полиморфизму соединений этого класса [2, 3].

При изучении комплексообразования дибензо-24-краун-8 (I) выяснилось, что результаты исследования полиморфизма соединения (I) [2] являются неполными и неточно объясненными. Настоящая работа посвящена получению полиморфных модификаций соединения (I) и определению значений их температур и энтальпий плавления. Кроме того, обсуждены различия в ИК спектрах этих модификаций.

Различные сочетания фазовых переходов вещества (I) в интервале температур 350—385 К (см. таблицу), обнаруживаемые при нагревании и охлаждении вещества с различными скоростями, могут свидетельствовать о полиморфизме этого соединения в согласии с данными работы [2]. Основным доводом в пользу такого объяснения наблюдаемых эффектов является установленная в настоящей работе возможность проведения многократных взаимопревращений твердых α -, β - и γ -форм вещества без потери в весе и с воспроизведением количественных значений температур и энтальпий переходов. Таким образом получены три полиморфные модификации соединения (I) и охарактеризованы условия взаимопереходов этих полиморфных форм (см. таблицу). В отличие от работы [2], по нашим данным, с температурой плавления 375.39 ± 0.14 К существуют не две, а только одна полиморфная форма (β) вещества (I). Энтальпия плавления этой формы равна 52.25 ± 1.23 кДж/моль. При 354.1 К происходит превращение γ -формы в β -форму без плавления. Энтальпия перехода $\gamma \rightarrow \beta$ составила 16.6 кДж/моль. Изменением скоростей нагрева образцов γ -модификации в широком интервале от 12 до 1200 К/ч не удалось избежать твердофазного превращения $\gamma \rightarrow \beta$ и зафиксировать плавление исходной γ -модификации, т. е. при указанных условиях постоянно

**Способы получения полиморфных модификаций и их смесей
для дибензо-24-краун-8 (I)**

Условия получения полиморфных модификаций и их смесей	Образующиеся полиморфные модификации
<p>Кристаллизация соединения (I) при охлаждении его бензольного раствора: насыщенного при 330 К насыщенного при 330 К, вылитого в жидкий азот насыщенного при 298 К и содержащего затравку $\alpha + \beta + \gamma$ Кристаллизация расплава: охлаждение с v 60—300 К/ч до 293—298 К выдерживание ≥ 2 ч при 355—365 К замораживание в жидком азоте и отогрев до 293—298 К Выдерживание ≥ 20 мин при 375 К смеси $\alpha + \beta$ или $\alpha + \beta + \gamma$</p>	<p>$\alpha + \beta + \gamma$ $\alpha + \beta$ γ^a β^b $\alpha + \beta$ $\alpha + \beta$ α^b</p>

Примечание. а) Температура перехода $\gamma \rightarrow \beta$ 354,1 К, энтальпия процесса $\gamma \rightarrow \beta$ 16,6 кДж/моль. б) Температура плавления 375,39 \pm 0,14 К, энтальпия плавления 52,25 \pm 1,23 кДж/моль. в) Температура плавления 381,41 \pm 0,14 К, энтальпия плавления 37,45 \pm 1,13 кДж/моль.

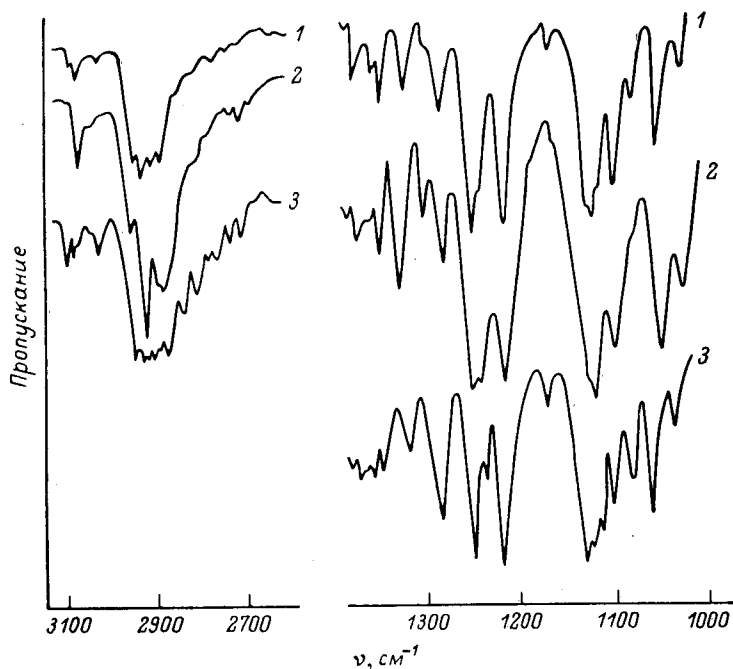
фиксировалось плавление β -формы соединения (I). Авторы работы [2] также обнаружили твердофазный переход $\gamma \rightarrow \beta$ в области 351—354 К, однако они ошибочно считали равными 375,5 К температуры плавления β - и γ -форм. Кроме β - и γ -форм нами была обнаружена более термодинамически стабильная полиморфная модификация (α) вещества (I) (т. пл. 381,41 \pm 0,14 К, $\Delta H_{пл.} = 37,45 \pm 1,13$ кДж/моль). Переход $\gamma \rightarrow \alpha$, минуя β -форму, не зафиксирован. Охлаждение расплава с различными скоростями не приводит к образованию даже незначительных (≈ 1 %) количеств γ -формы. Превращение α - в β -форму и наоборот происходит довольно легко, в то время как γ -полиморфную модификацию удалось получить только осторожной перекристаллизацией из бензола на холоду в присутствии затравки вещества (I), содержащей кристаллы γ -формы. О способе получения затравки вещества (I), содержащего кристаллы γ -формы, и о других возможных превращениях полиморфных модификаций соединения (I) указано в таблице. Выше 631 К становится заметным термораспад соединения (I).

Калориметрически оценена чистота исследуемого соединения (I) на примере β -формы с помощью техники непрерывного медленного нагревания до плавления с использованием модифицированной формулы Вант-Гоффа [4]. Вычисленное содержание примесей в продукте (I) не превышает 0,87 мол %. Более чистыми оказались образцы вещества (I), полученные перекристаллизацией с использованием процедуры б (см. экспериментальную часть). Температура плавления β -формы, экстраполированная на беспримесное вещество, составила 376,53 К. Возможные систематические погрешности в величинах температур и энтальпий плавления α - и β -форм могут быть обусловлены главным образом примесями, поскольку для высокочистых эталонов металлов In, Sn и Ga эти величины совпали со справочными данными [5] с точностью до $\pm 1,5$ % по энтальпии и до $\pm 0,01$ % по температуре.

Полиморфные модификации могут различаться на молекулярном уровне конформацией молекул, возможной их ориентацией в пространстве и межмолекулярным взаимодействием. Для оценки этих различий для соединения (I) нами использованы ИК спектры полученных в чистом виде полиморфных модификаций α , β и γ . Наиболее заметные различия в спектрах модификаций соединения (I) наблюдаются в областях 1000—1400 и 2600—3100 см^{-1} (см. рисунок). Область 2600—3100 см^{-1} , в которой проявляются валентные колебания C—H, уже отчасти была предметом обсуждения в работе [2]. Однако известно, что полосы поглощения этих колебаний в кристаллических образцах часто являются расщепленными за счет раз-

личных межмолекулярных взаимодействий. Поэтому, хотя наблюдаемые различия спектров модификаций соединения (I) в этой области достаточно существенны, по ним все же трудно судить о характере структурных различий.

Согласно данным работ [6-8], в области $1000-1300\text{ см}^{-1}$ проявляются антисимметричные валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, а также симметричные и антисимметричные колебания $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$. В работе [6] продемонстри-



ИК спектры полиморфных модификаций дибензо-24-краун-8: 1 — α , 2 — β , 3 — γ .

рована чувствительность частот этих колебаний к конформационному состоянию молекул, содержащих полиэтиленгликолевые и катехольные фрагменты. Приведенные на рисунке спектры показывают, что для всех модификаций соединения (I) характерны полосы поглощения в области 1100 см^{-1} , которые, возможно, соответствуют транс-гош-транс-конформации полиэтиленгликолевых фрагментов. Наличие в ИК спектрах полос поглощения при $1082, 1122-1133\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о реализации и других конформаций.

Что касается взаимной ориентации атомов кислорода при фенильных кольцах и полиэтиленгликолевых фрагментов, наиболее простая ситуация реализуется предположительно в α -модификации, в спектре которой наблюдается по одной полосе ν_s и ν_{as} $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$. Присутствие в спектрах β - и γ -модификаций заметного поглощения при 1243 см^{-1} , возможно, свидетельствует о наличии иной ориентации указанных фрагментов. Во всяком случае, приведенные различия в ИК спектрах трех модификаций могут рассматриваться в качестве признаков конформационной подвижности звеньев макроцикла (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрические измерения проведены с использованием дифференциального сканирующего калориметра Setaram DSC-111. Для оценки чистоты вещества (I) образцы нагревались со скоростью $\nu 4\text{ К/ч}$ до плавления. Для определения температур и энтальпий фазовых превращений

использовались образцы массой 30—40 мг (v 12 и 60 К/ч). Все образцы находились в запаянных стеклянных ампулах. В качестве эталонов использовались металлы In, Sn и Ga марок ОСЧ с содержанием примесей менее 0.01 мол% (30—80 мг, v 12 К/ч).

ИК спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Perkin—Elmer PE-283 В. Пасты, полученные растиранием вещества (I) с гексахлорбутadiensом (запись спектров в области 1200—4000 см^{-1}) или с вазелиновым маслом (запись спектров в области 300—1200 см^{-1}), помещались между пластинами KRS-5.

Очистку дибензо-24-краун-8 (I) марки Ч с содержанием примесей ≈ 5 мас% проводили методом дробной перекристаллизации из бензола. Бензол марки «чистый для УФ спектроскопии» был высушен над предвзвешенно прокаленным при 520 К молекулярными ситами 3 Å и перегнан. При 315 К бензол насыщали соединением (I) и после кристаллизации при охлаждении ≈ 20 мас% вещества (I) отфильтрованные кристаллы промывали растворителем и высушивали на воздухе (процедура *a*). Дробную перекристаллизацию проводили и другим способом с выделением очищаемой фракции вещества из маточного раствора после кристаллизации ~ 80 мас% вещества (I) (способ *b*). Способы *a* и *b* повторяли 4 раза.

Выводы

Для дибензо-24-краун-8 выделены три полиморфные модификации α , β и γ и охарактеризованы условия взаимопревращений этих полиморфных форм. Наиболее термодинамически стабильная модификация α обнаружена впервые. Определены температуры и энтальпии плавления α - и β -форм. Обсуждены различия в ИК спектрах полиморфных модификаций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds/Ed. Izatt R. M., Christensen J. J. — New York; San-Francisco; London: Academic Press, 1978, p. 207—243.
- [2] Stott P. E., McCausland C. W., Parish W. W. — J. Heterocyclic Chem., 1979, vol. 16, p. 453—455.
- [3] Пинчук А. М., Засорина В. А., Штепанек А. С., Рожкова З. З., Солотников А. Ф., Раевский О. А. — ЖОХ, 1983, т. 53, с. 2012—2015.
- [4] Thermal Analysis. Theory. Instrumentation. Applied Sciences. Industrial Applications/Ed. Wiedemann H. G. — Basel; Boston; Stuttgart: Birkhäuser Verlag, 1980, vol. 1, p. 87—92.
- [5] Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. Глушко В. П. — М.: Наука, 1981, т. 3, кн. 1, с. 169, 189; 1979, т. 2, кн. 1, с. 294.
- [6] Ogawa J., Ohta M., Sakakibara M., Matsuura M., Madara I., Shimanouchi T. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, vol. 50, p. 650—660.
- [7] Урба В. А., Кетене В. И., Шална В. В., Ионайтис Г. П. — Литовский физический сборник, 1971, т. 11, с. 295—301.
- [8] Marjit D., Bishui P. K., Banerjee S. B. — Indian J. Phys., 1972, vol. 46, p. 49—51.

Институт физиологически
активных веществ
Академии наук СССР
Черноголовка

Поступило в Редакцию
25 июля 1984 г.