

## СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 С ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

*О. А. Раевский, А. В. Ярков, В. Е. Зубарева,  
В. П. Соловьев, В. О. Завельский, Д. Г. Батыр*

В литературе достаточно широко описано комплексообразование макроциклических соединений с катионами щелочных металлов. Подробного изучения комплексообразования таких лигандов с щелочноземельными катионами, играющими важную роль в биологических процессах, не проводилось. Об образовании комплексов дибензо-18-краун-6 (I) с солями кальция и магния упоминается в статье [1], однако, судя по элементному анализу, авторам не удалось выделить достаточно чистый комплекс. В настоящей статье представлены результаты работы по синтезу и изучению некоторых физико-химических характеристик комплекса дибензо-18-краун-6 с хлоридом кальция  $C_{20}H_{24}O_6 \cdot CaCl_2$  (II) с привлечением методов электронной, колебательной, ЯМР спектроскопии и дифференциально сканирующей калориметрии.

В работе [1] описано смещение максимума поглощения при 275.0 нм в УФ спектре метанольного раствора соединения (I) при добавлении различных солей. В частности, соли стронция и бария вызывали гипсохромный сдвиг. Полученный нами спектр метанольного раствора соединения (II) ( $c \sim 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) не отличался от спектра лиганда, по-видимому, из-за слабой устойчивости комплекса. Только в случае добавления к этому раствору пятидесятикратного избытка хлорида кальция в спектре появилось плечо при 273.0 нм. В случае кристаллических лиганда и комплекса (II) в УФ спектрах максимумы полос регистрировали при 275.5 и 272.0 нм соответственно. В целом, хотя гипсохромный сдвиг полосы и согласуется с представлением об оттягивании при комплексообразовании электронной плотности с атомов кислорода [1], незначительная величина сдвига не может служить однозначным доказательством комплексообразования.

ПМР спектры поликристаллических соединений (I) и (II) заметно различаются по значениям вторых моментов. В таблице приведены температурные зависимости вторых моментов в обоих исследованных образцах. Получение из этих данных информации о детальной структуре молекул затруднительно. Однако величины вторых моментов и характер темпера-

**Значения вторых моментов в спектрах кристаллических  
дибензо-18-краун-6 и его комплекса с  $CaCl_2$**

Температура, К	Вторые моменты, Гс <sup>2</sup>		Температура, К	Вторые моменты, Гс <sup>2</sup>	
	I	II		I	II
140	25.7	—	290	22.2	20.6
150	25.6	21.1	300	—	19.0
175	24.8	—	325	22.2	18.5
200	25.5	21.0	350	22.2	—
225	—	21.1	375	19.1	—
250	—	20.2	400	19.1	—
275	—	20.5	—	—	—

турных зависимостей свидетельствуют об отсутствии в исследованном диапазоне температур активных внутримолекулярных реориентаций как в самом макроцикле, так и в его комплексе с хлоридом кальция.

По данным работы [1], температура плавления соединения (I) 437 К. Полученная нами величина  $434.72 \pm 0.04$  К (семь измерений) согласуется с данными литературы. Оцененная энтальпия плавления составила  $56.59 \pm 0.99$  кДж/моль. Выше 570 К происходит термораспад соединения. Чистота использованного в работе соединения (I), оцененная калориметрическим методом [2-4] по формуле Вант-Гоффа, составила 99.46 мол%. В случае соединения (II) фазовых переходов первого рода в области 400—580 К обнаружено не было. При температуре 581.3 К происходило плавление образца с одновременным его разложением. Это подтверждает комплексообразование с хлоридом кальция. Механизм разложения комплекса, вероятно, связан с отрывом молекулы дибензо-18-краун-6 с последующим

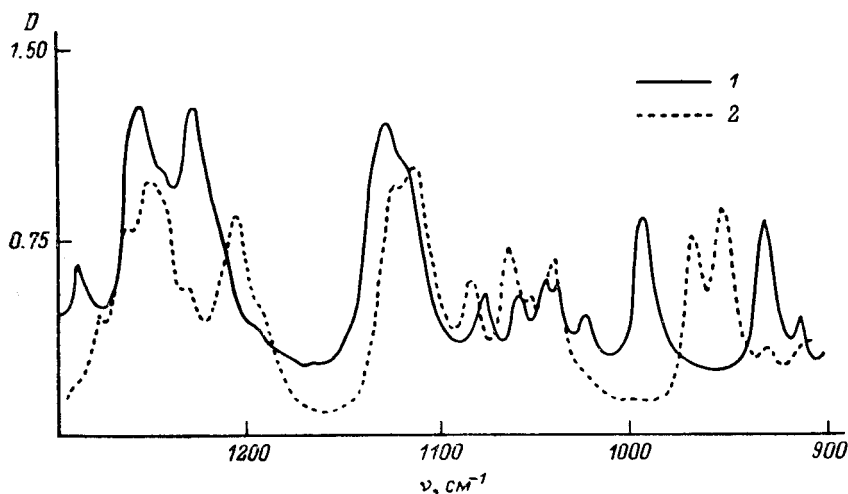


Рис. 1. ИК спектры кристаллических дибензо-18-краун-6 (I) и его комплекса с  $\text{CaCl}_2$  (2) в области  $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ .

ее термораспадом, поскольку температура плавления (с разложением) комплекса, хотя и несколько выше температуры разложения краунэфира, довольно близка к ней.

Публикации, связанные с анализом ИК и КРС спектров макроциклических соединений и их комплексов, обсуждены в работе [5]. Присутствие эфирных групп в молекулах циклических полиэфиров приводит к появлению в ИК спектрах интенсивных широких полос в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Как отмечено в статье [6], именно в этой области происходят наиболее существенные изменения при комплексообразовании таких лигандов с солями щелочных металлов.

Комплексообразование соединения (I) с хлоридом кальция привело к весьма существенному изменению всего колебательного спектра лиганда. Наибольшие изменения проявились в области  $1100\text{--}1270$ ,  $800\text{--}900$  и  $100\text{--}350\text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 приведены ИК спектры лиганда и комплекса в области  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что очень интенсивные полосы поглощения с максимумами при  $1259$  и  $1231\text{ см}^{-1}$  в спектре соединения (I) практически совпадают с полосами поглощения в этой области в спектре *o*-диметоксибензола. Экспериментальные и расчетные данные по этому соединению [7, 8] позволяют с определенностью связать первую полосу с симметричными, а вторую полосу с антисимметричными колебаниями связей  $\text{Ph}\text{--O}$ . Поглощение при  $1130\text{ см}^{-1}$  в спектре соединения (I) может быть отнесено к антисимметричным колебаниям групп  $\text{C}_{sp^2}\text{--O--C}_{sp^2}$  [9]. Комплексообразование с хлоридом кальция приводит к существенному смещению в область меньших волновых чисел всех трех полос поглощения в этой области:  $\nu_s(\text{PhOC})$  на 11,  $\nu_{as}(\text{PhOC})$  на 20 и  $\nu_{as}(\text{COC})$  на  $12\text{ см}^{-1}$ . В работе [10] было показано, что положение полос, обусловленных ва-

лентными колебаниями связей С—О—С, не зависит от природы щелочного металла. Это дает основания рассматривать указанные сдвиги в качестве свидетельства изменения конформации лиганда при комплексообразовании. Представленные в работе [11] данные рентгеноструктурного анализа соединения (I) и его комплексов с солями щелочных металлов показывают пе-

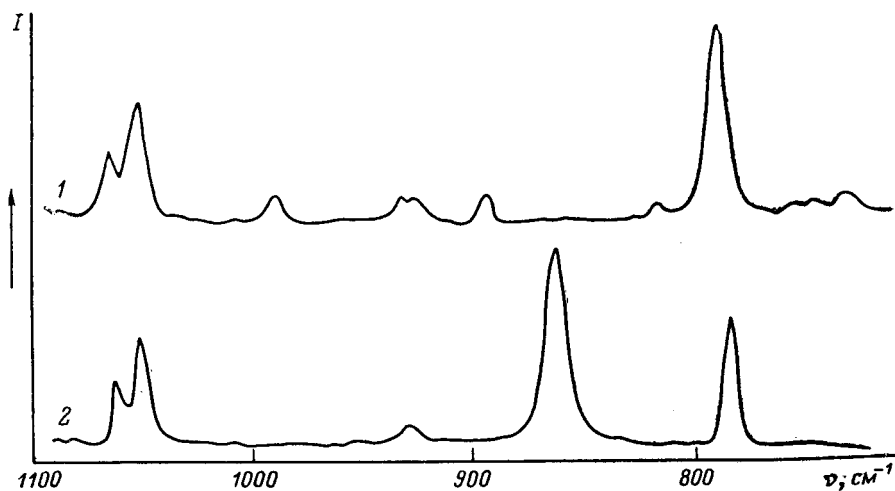


Рис. 2. Спектры КРС кристаллических дибензо-18-краун-6 (1) и его комплекса с  $\text{CaCl}_2$  (2) в области  $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ .

реход конформации макроцикла с транс-транс-гош-ориентацией фрагментов СОССОС в лиганде к высокосимметричной структуре макроцикла в комплексах с направлением неподеленных электронных пар атомов кислорода в область расположения акцептора. По-видимому, аналогичная ситуация реализуется и в случае комплексообразования с хлоридом каль-

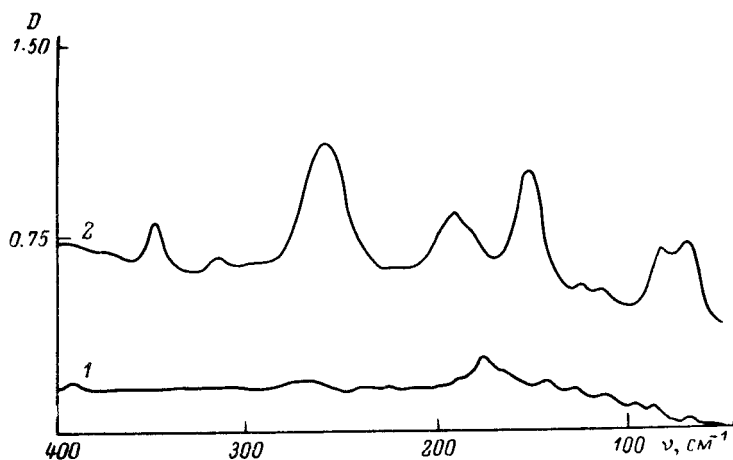


Рис. 3. ИК спектры кристаллических дибензо-18-краун-6 (1) и его комплекса с  $\text{CaCl}_2$  (2) в дальней области.

ция. Свидетельством этому являются спектры КРС кристаллических соединений (I, II) в области  $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 2, в спектре соединения (II) появилась очень интенсивная линия с максимумом при  $861\text{ см}^{-1}$ , которую можно связать с полностью симметричным колебанием атомов кислорода относительно центра симметрии [10, 12]. Такое колебание могло возникнуть только в случае высокосимметричной структуры макроцикла в комплексе.

При изучении характера электронных взаимодействий при комплексообразовании полидентатных лигандов с солями металлов наибольший интерес представляет выявление в колебательных спектрах полос и линий, обусловленных колебаниями связей металл—лиганд. В работе [5] в ИК спектрах комплексов 18-краун-6 с хлоридом кальция впервые зарегистрированы интенсивные полосы поглощения, отнесенные к колебаниям Са...О. Из рис. 3 видно, что в дальней ИК области спектра соединения (II) наблюдаются, по крайней мере, семь полос поглощения. Поскольку для калия, имеющего примерно такую же массу, как и кальций, но одиночный заряд, колебания металл—кислород наблюдаются существенно выше  $100\text{ см}^{-1}$  [10], полосы поглощения при  $90$  и  $75\text{ см}^{-1}$  в спектре соединения (II) можно не связывать с колебаниями связи кальций—кислород. Очевидно, эти полосы обусловлены колебаниями торсионного типа или кристаллической решетки. Из оставшихся пяти полос частота одной (при  $191\text{ см}^{-1}$ ) близка к частоте полосы лиганда. Большая интенсивность полос поглощения с максимумами при  $154$  и  $258\text{ см}^{-1}$  дает основание на данном этапе работы предположительно связать их с колебаниями связи кальций—кислород. Что же касается вопроса о вкладе в эти частоты других колебаний, то он может быть решен в дальнейшем при накоплении данных по спектрам родственных соединений в дальней ИК области и использовании изотопов кальция.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения колебательных спектров приведена в работе [5]. УФ спектры получены на спектрофотометре PE-550 Perkin Elmer. Для регистрации УФ спектров кристаллических образцов использовалась паста с вазелиновым маслом, каплю которой зажимали между пластинами кварца. Спектры ЯМР поликристаллических образцов получены на спектрометре СХР-200 Врикер ( $200\text{ МГц}$ ).

Определение температуры плавления, энтальпии плавления и температуры начала термораспада проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-111 Setaram. Для определения чистоты образцов нагревали со скоростью  $4\text{ К/ч}$ . Скорость нагрева при определении температуры и энтальпии плавления составила  $12\text{ К/ч}$ . В качестве эталона служил металлический индий марки ОСЧ, чистота  $99.99\text{ мол}\%$ .

Соединение (II).  $0.1\text{ г}$  безводного хлорида кальция растворяли при нагревании в  $3\text{ мл}$  1-бутанола. К раствору добавляли  $0.16\text{ г}$  дибензо-18-краун-6 в  $4\text{ мл}$  ацетона. При перемешивании по мере охлаждения выпадало мелкокристаллическое вещество белого цвета. Полученное вещество отфильтровывали, промывали 1-бутанолом и сушили на воздухе. Выход  $0.18\text{ г}$  ( $\sim 38\%$ ). Найдено  $\%$ : С  $50.78$ ; Н  $5.25$ . Для комплекса состава  $1 : 1$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2$  вычислено  $\%$ : С  $50.96$ ; Н  $5.13$ .

### Выводы

Комплекс дибензо-18-краун-6 с хлоридом кальция имеет высокосимметричную структуру с участием в образовании связи металл—лиганд как эфирных, так и катехольных атомов кислорода.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pedersen C. J. — J. Am. Chem. Soc., 1967, vol. 89, N 26, p. 7017—7036.
- [2] Termal Analysis. — Basel, Boston, Stuttgart: Birkhäuser Verlag, 1980, vol. 1, p. 87—92.
- [3] Dragnet-Brughmans M., Bouche R., Bontemps R. — Microchim. acta, 1977, t. 1, N 1—2, p. 93—104.
- [4] Analytical Calorimetry. — New York: Plenum Press, 1968, vol. 1, p. 271.
- [5] Раевский О. А., Голубев Л. В., Зубарева В. Е. — ЖОХ, 1984, т. 54, вып. 12.
- [6] Parson D. G., Truter M. R., Wingfield J. N. — Inorg. chim. acta, 1975, t. 14, N 1, p. 45—48.

- [7] *Marjit D., Bishui P. K., Banerice S. B.* — *Indian J. Phys.*, 1972, vol. 46, N 1, p. 49—54.
- [8] *Урба В. А., Кетене В. И., Шална В. В., Ионайтис Г. И.* — *Литовский физический сборник*, 1971, т. 11, № 2, с. 295—301.
- [9] *Ogawa J., Ohta M., Sakakibara M., Matsuura M., Nadara I., Shimanouchi T.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, vol. 50, N 3, p. 650—660.
- [10] *Fouassier M., Lassegues J. C.* — *J. chim. phys.*, 1978, t. 75, N 9, p. 865—874.
- [11] *Bright D., Truter M.* — *J. Chem. Soc.*, 1970, N 8, p. 1544—1550.
- [12] *Sato M., Kuzumoto J.* — *Chem. Lett.*, 1978., N 5, p. 635—638.

Институт  
физиологически активных веществ  
Академии наук  
Черноголовка  
Институт химии  
Академии наук Молдавской ССР  
Кишинев

Поступило в Редакцию  
16 декабря 1983 г.