

УДК 547.898

А. Ю. Ляпунов

Физико-химический институт имени А.В. Богатского
Национальной академии наук Украины,
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

НОВЫЕ КРАУНОФАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТЫ 2,7-ДИОКСИФЛУОРЕНОНА И 2,7-ДИОКСИНАФТАЛИНА

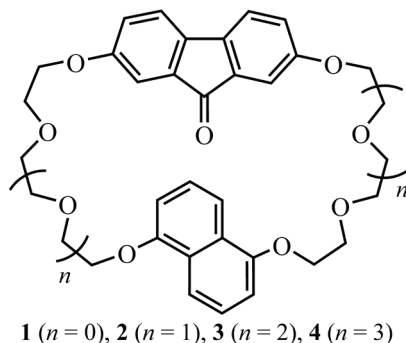
Синтезированы новые краунофаны, включающие фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 2,7-диоксинафталена, соединённые фрагментами три- и тетраэтиленгликолей. Методами ББА масс-спектрометрии и УФ спектроскопии показано образование комплексов включения типа «гость-хозяин» при их взаимодействии с паракват-дикаатионом.

Ключевые слова: флуоренон, нафталин, краунофан, паракват, комплексы «гость-хозяин»

Краунофаны – циклофаны, в которых ароматические фрагменты соединены полиэфирными цепочками, являются одним из основных классов макроциклических рецепторов [1]. Они привлекают особое внимание благодаря их способности прочно и избирательно связывать органические и неорганические катионы и нейтральные субстраты. Такие синтетические рецепторы позволяют целенаправленно изучать нековалентные межмолекулярные силы в природе и открывают новые пути для разработки сенсоров, катализаторов, молекулярных машин и устройств [2]. Большое значение имеет также тот факт, что краунофаны, включающие донорные ароматические фрагменты, являются отличными матрицами для темплатного синтеза супрамолекулярных структур типа катенанов и ротаксанов. В основе этого набора полезных свойств краунофанов лежит селективное образование устойчивых супрамолекулярных комплексов типа «гость-хозяин». Полная энергия взаимодействия рецептора с субстратом определяется как сумма т.н. *слабых взаимодействий*, таких как водородная связь, координация с ионом металла, ион-дипольные, гидрофобные и π - π взаимодействия [3]. Показано, что наибольший вклад в устойчивость комплексов с органическими электронодефицитными субстратами, а также эффективность синтеза катенанов и ротаксанов вносят именно π - π стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами донора и акцептора [4]. Эффективность реализации последних в первую очередь зависит от природы ароматических фрагментов, входящих в состав краунофана – от их площади и наличия электронодонорных заместителей, повышающих электронную плотность. Таким образом, проводя модификацию ароматических фрагментов, входящих в состав краунофана, можно управлять его комплексообразующими свойствами.

Ранее нами показано, что перспективным ароматическим блоком для создания краунофанов является фрагмент 2,7-диоксифлуоренона. На его основе получены серии краунофанов, включающих фрагменты флуоренона [5] наряду с фрагментами 1,5-диоксинафталена [6], бифенила [7], гидрохинона [8] и стильбена [9].

Флуоренонокраунофаны с фрагментами 1,5-диоксинафталина **1–4** [6] привлекают наибольшее внимание, так как они являются одними из наиболее эффективных, среди описанных в литературе, темплатов для синтеза катенанов [10].



Выход [2] катенана на основе краунофана **2** составил >90%. Кроме того, полученный катенан обладает уникальными, ранее не описанными свойствами. Динамические процессы взаимного перемещения (по данным ЯМР ^1H) ароматических фрагментов при комнатной температуре отсутствуют. Молекулы, содержащие фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 1,5-диоксинафталина по отдельности, подобными свойствами не обладают. В тоже время, интерпретация ЯМР спектров катенана оказалась весьма затруднительной, вследствие того что число сигналов атомов водорода и углерода второй циклической компоненты оказалось больше ожидаемого [10]. Причина заключается в том, что фрагмент 1,5-диоксинафталина обладает C_{2h} симметрией или 2D-хиральностью. Наличие одной плоскости симметрии (в которой лежат все атомы) и перпендикулярной ей оси 2-го порядка приводит к тому, что объект не совместим со своим зеркальным отражением, находящимся в той же плоскости (рис. 1а).

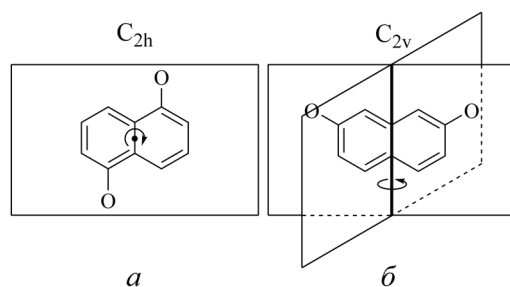


Рис. 1. Элементы и группы симметрии изомерных диоксинафталинов

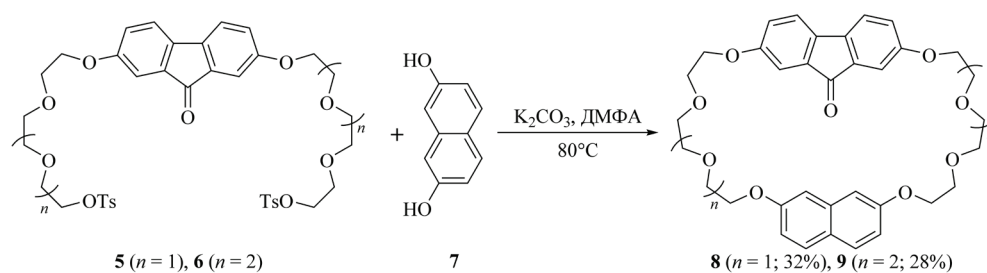
Таким образом, пространство по разные стороны от энантиофасной плоскости нафталина не одинаково, что и приводит к удвоению числа сигналов. Сам по себе данный факт проблемой не является, но при дальнейшем изучении свойств данного катенана (динамический ЯМР) и его гомологов могут возникнуть проблемы с интерпретацией, вызванные уширением и наложением сигналов. Единственный способ решения этой проблемы – замена 1,5-диоксинафталина на ароматический

фрагмент с близкой геометрией и электронодонорными свойствами, но обладающий бóльшим числом элементов симметрии. Первым двум условиям ближе всего соответствуют изомерные дизамещенные нафталины. Среди них наиболее подходящим кандидатом является фрагмент 2,7-диоксинафталина (C_{2v} симметрия), поскольку он обладает осью симметрии 2-го порядка и двумя плоскостями симметрии, на пересечении которых лежит эта ось (рис. 1б). Объект совместим со своим зеркальным отражением в плоскости и не обладает 2D-хиральностью.

Таким образом, целью данного исследования являлся синтез новых краунофанов, включающих фрагменты 2,7-диоксифлуоренона и 2,7-диоксинафталина, соединённые полиэфирными цепочками, а также изучение их комплексообразующих свойств.

Синтез

Получение целевых краунофанов осуществляли взаимодействием дитозилатов **5** и **6** [6] с 2,7-дигидроксинафталином **7** в ДМФА в присутствии карбоната калия в условиях высокого разбавления:



После обработки реакционной смеси и хроматографической очистки целевые краунофаны **8** и **9** были выделены с умеренными выходами.

В спектрах ЯМР ^1H полученных флуоренонокраунофанов наблюдается типичный для $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ фрагментов набор мультиплетов в области 3,65–4,20 м.д. В области слабых полей должен наблюдаться набор из 6-и сигналов: дублет, дублет дублетов и дублет ароматических протонов в положениях 1,8-, 3,6- и 4,5- флуоренонового и нафталинового фрагментов, соответственно. В действительности в спектре краунофана **8** происходит частичное наложение сигналов, в результате чего регистрируется набор из 5-и сигналов (рис. 2).

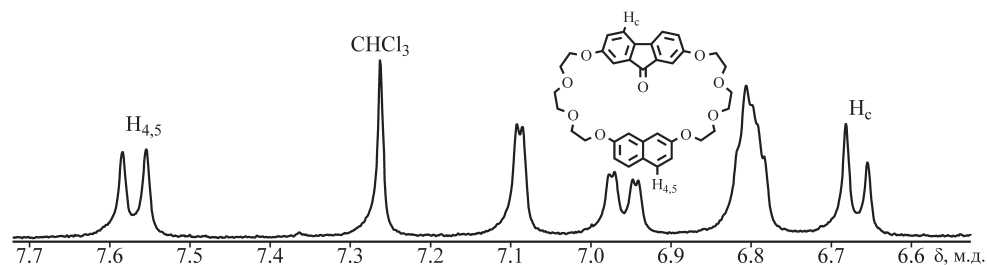
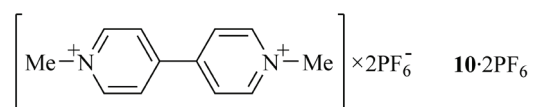


Рис. 2. Фрагмент ЯМР ^1H спектра краунофана **8** в CDCl_3

Кроме того имеет место некоторое уширение пиков, вероятно в результате взаимного экранирования противоположащими ароматическими фрагментами. Это затрудняет отнесение сигналов по значениям констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). С высокой степенью уверенности можно говорить об отнесении сигналов $H_{4,5}$ протонов нафталина (7,57 м.д.) и флуоренона (6,67 м.д., последние обозначены на рис. 2 как H_c), исходя из их КССВ 8,7 и 8,1 Гц, соответственно [6]. Интерпретация мультиплета при 6,80, дублета дублетов при 6,96 и дублета при 7,09 м.д. без привлечения двумерной ЯМР 1H спектроскопии невозможна. В спектре краунофана **9** происходит наложение 3-х сигналов протонов, что делает его интерпретацию ещё более затруднительной. Важно отметить, что наблюдаемые спектральные особенности не являются помехой при изучении катенанов, которые предполагается получать из краунофанов **8** и **9**.

Изучение комплексообразующих свойств

Оценить перспективность применения молекулы-хозяина для создания супрамолекулярных структур типа ротаксанов и катенанов можно, опираясь на его комплексообразующие свойства по отношению к модельному электронодефицитному субстрату – дикаатиону параквата 10^{2+} , который чаще всего применяется в виде бис(гексафторфосфата) [11]:



Возможность образования таких комплексов и качественную оценку их устойчивости проводили с помощью масс-спектрометрии в условиях бомбардировки быстрыми атомами (ББА), которая позволяет зафиксировать их образование [11, 12]. Масс-спектральному анализу подвергали раствор, содержащий эквимольные количества краунофанов **8** и **9** и 2 эквивалента параквата $10 \cdot 2\text{PF}_6$ в 3-нитробензиловом спирте. В полученном масс-спектре, кроме пиков отдельных молекулярных компонентов, наблюдаются пики с $m/z = 931$ и 1019 , отвечающие ионам состава $[8@10 \cdot \text{PF}_6]^+$ и $[9@10 \cdot \text{PF}_6]^+$, соответственно. Эти ионы образуются при потере одного гексафторфосфат-аниона комплексными частицами краунофанов с паракватом состава 1:1. Их нормализованные интенсивности составляют 23 и 100%, соответственно. Подобная спектральная картина характерна для большинства катенанов и псевдоротаксанов и свидетельствует об образовании достаточно устойчивых комплексов включения полученных краунофанов **8** и **9** с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$ [12, 13]. Более интенсивный пик комплексного иона наблюдается для краунофана **9**, в котором ароматические фрагменты соединены остатками тетраэтиленгликоля. Поскольку соотношение интенсивностей пиков комплексных ионов близких по структуре лигандов в первом приближении соответствует устойчивости образующихся комплексов [12], можно считать, что в условиях масс-спектрального эксперимента краунофан **9** образует с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$ более устойчивый комплекс, чем краунофан **8**.

Качественную оценку возможности образования комплексов включения можно также получить из анализа электронных спектров поглощения растворов исследуемых краунофанов с паракватом $10 \cdot 2\text{PF}_6$. При прибавлении параквата $10 \cdot 2\text{PF}_6$ к растворам краунофанов **8** и **9** в ацетонитриле окраска раствора меняется от оранжевой до оранжево-красной. При этом в видимой области спектра

появляется дополнительная полоса, которая накладывается на полосу поглощения флуоренона, и ее интенсивность растет с увеличением концентрации $10 \cdot 2PF_6$ (рис. 3а).

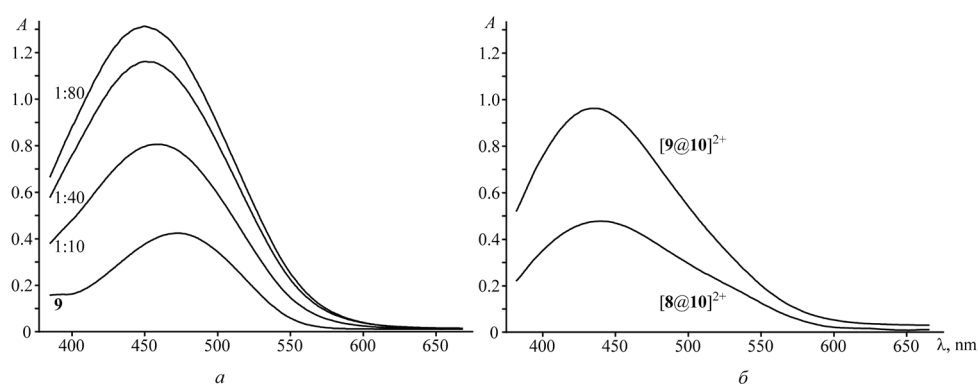


Рис. 3. Спектры поглощения краунофана **9** и его смесей, содержащих 10, 40 и 80 эквивалентов параквата $10 \cdot 2PF_6$ (а); выделенные полосы КПЗ комплексов $[8@10]^{2+}$ и $[9@10]^{2+}$ (б)

Появление этой полосы обусловлено образованием донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда (КПЗ) между π -донорными ароматическими фрагментами циклофанов и π -акцепторным дипиридиновым остовом дикатиона параквата 10^{2+} , который находится в полости макроцикла [13]. Интенсивность и положение максимума полосы КПЗ позволяют судить об устойчивости комплекса. Поскольку в нашем случае на полосу КПЗ накладывается полоса поглощения флуоренона, выделение полос КПЗ в «чистом» виде (рис. 3б) осуществляли вычитанием спектров поглощения краунофанов **8** и **9** из спектров растворов, содержащих соответствующий краунофан и 80 мольных эквивалентов параквата $10 \cdot 2PF_6$. Интенсивность полосы КПЗ комплекса краунофана **9** более чем вдвое превышает таковую у комплекса краунофана **8**.

Полученные данные хорошо согласуются с данными масс-спектрального эксперимента и однозначно указывают на то, что устойчивость комплекса краунофана **9** с паракватом $10 \cdot 2PF_6$ выше, чем аналогичного комплекса краунофана **8**.

Таким образом, исходя из полученных спектральных данных, можно сделать вывод, что синтезированные флуоренонокраунофаны являются перспективными темплатами для получения на их основе новых супрамолекулярных структур. Количественное изучение их комплексообразующих свойств и синтез катенанов является предметом наших дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C получали на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 и 75.5 МГц соответственно в $CDCl_3$, химические сдвиги измерены в δ -шкале и даны в миллионных долях, а КССВ – в Герцах. Масс-спектры с ионизацией электронным ударом получали на масс-спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. БА масс-спектры – на

масс-спектрометре VG 7070EQ (Ar, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта. УФ спектры записывали на спектрофотометре Spereord M 40. Препаративную колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Kieselgel 60 (0.063-0.100 мм, Merck). Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroVector EA3000. Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом ТСХ (Sorbfil УФ-254). Температуры плавления определяли капиллярным методом на приборе ПТП. Дитозилаты **5** и **6** [6] и бисгексафторфосфат параквата **10**·2PF₆ [14] получены, как описано.

Получение флуоренонокраунофанов 8 и 9 (общая методика). К суспензии 5,52 г (0,04 моль) сухого K₂CO₃ в 600 мл безводного ДМФА при перемешивании прикапывали раствор 1,6 г (0,01 моль) 2,7-дигидроксиафталина и 0,01 моль соответствующего дитозилата **5** или **6** в 400 мл безводного ДМФА. Прибавление вли в течение 10 ч, поддерживая температуру реакционной массы 80°C. По окончании прибавления смесь перемешивали ещё 40 ч при этой же температуре. Остывшую реакционную массу фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Остаток после отгонки ДМФА растворяли в 300 мл хлороформа, и отфильтровывали нерастворимые примеси. Хлороформный раствор последовательно промывали 5%-ми растворами HCl, NaOH и насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄, и растворитель удаляли в вакууме. После хроматографической очистки (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH – 100:2) продукт перекристаллизовывали из подходящего растворителя.

2,5,8,11,23,26,29,32-октаоксагексацикло[31.5.3.1^{12,16}.1^{18,22}.0^{15,19}.0^{36,40}]

тритетраокта-1(39),12(43),13,15,18(42),19,21,33,35,37,40-ундекаен-17-он (8): Оранжево-розовый порошок. Выход 1,92 г (32%), т.пл. 164,5–165°C (из CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3,71–3,94 м (16H), 4,04 т (4H, J 4,3 Гц), 4,16 т (4H, J 4,3 Гц), 6,67 д (2H, J 8,1 Гц), 6,76–6,86 м (4H), 6,96 д.д (2H, ³J 8,9, ⁴J 2,0 Гц), 7,09 д (2H, J 1,9 Гц), 7,57 д (2H, J 8,7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 67,3, 68,4, 69,8, 69,9, 71,0, 71,4, 106,0, 111,0, 116,1, 120,1, 120,8, 124,2, 128,7, 135,5, 135,7, 137,2, 157,1, 159,0, 193,1. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 600 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 70,10; H 5,86. C₃₅H₃₆O₈. Вычислено, %: C 69,99; H 6,04.

2,5,8,11,14,26,29,32,35,38-декаоксагексацикло [37.5.3.1^{15,19}.1^{21,25}.0^{18,22}.0^{42,46}]

нонатетраокта-1(45),15(49),16,18,21(48),22,24,39,41,43,46-ундекаен-20-он (9): Оранжево-красные кристаллы. Выход 2,05 г (28%), т.пл. 118,5–119°C (из этанола). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3,65–3,81 м (16H), 3,82–3,94 м (8H), 4,01–4,12 м (8H), 6,76–6,90 м (6H), 6,94 д.д (2H, ³J 8,9, ⁴J 2,3 Гц), 7,03 д (2H, J 2,2 Гц), 7,54 д (2H, J 8,7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 67,7, 68,5, 69,9, 70,2, 71,1, 71,2, 71,2, 71,3, 106,2, 110,5, 116,6, 120,6, 121,2, 124,5, 129,1, 135,9, 137,6, 157,4, 159,2, 193,5. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 688 [M]⁺ (100). Найдено, %: C 68,04; H 6,53. C₃₉H₄₄O₁₁. Вычислено, %: C 68,01; H 6,44.

Литература

1. Inokuma S., Sakaki S., Nishimura J. Syntheses and ionophoric properties of crownphanes // Top. Curr. Chem. – 1994. – Vol. 172. – P. 87–118.
2. Great expectations: can artificial molecular machines deliver on their promise? / A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41, № 1. – P. 19–30.
3. Ma J. C., Dougherty D. A. The cation-π interaction // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, № 5. – P. 1303–1324.
4. Salonen L. M., Ellermann M., Diederich F. Aromatic rings in chemical and biological recognition: energetics and structures // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – Vol. 50, № 21. – P. 4808–4842.
5. Синтез и свойства первых представителей бис(флуореноно)краунофанов / А. Ю. Ляпунов, Т. И. Кириченко, Е. Ю. Кулыгина, Н. Г. Лукьяненко // Журн. орган. химии. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 144–149.

6. Лукьяненко Н. Г., Ляпунов А. Ю., Кириченко Т. И. Синтез и свойства первых представителей краунофанов, содержащих фрагменты флуоренона и нафталина // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. № 5. – С. 951–957.
7. Синтез и свойства флуоренонофанов, содержащих фрагмент бифенила / Н. Г. Лукьяненко, Т. И. Кириченко, А. Ю. Ляпунов, Е. Ю. Кулыгина // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. № 8. – С. 1665–1670.
8. Синтез, свойства и взаимодействие новых флуоренонокраунофанов, содержащих фрагмент гидрохинона, с паракватом / Н. Г. Лукьяненко, Т. И. Кириченко, А. Ю. Ляпунов, Е. Ю. Кулыгина, А. В. Мазепа // Журн. орган. химии. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 313–320.
9. Синтез, свойства и взаимодействие с паракватом новых флуоренонокраунофанов, содержащих фрагмент стильбена / А. Ю. Ляпунов, Т. И. Кириченко, Е. Ю. Кулыгина, Н. Г. Лукьяненко // Журн. орган. химии. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1358–1364.
10. A high yielding template-directed synthesis of the first fluorenone-containing [2]catenane / N. G. Lukyanenko, A. Yu. Lyapunov, T. I. Kirichenko, M. M. Botoshansky, Yu. A. Simonov, M. S. Fonari // Tetrahedron Lett. – 2005. – Vol. 46, № 12. – P. 2109–2112.
11. Zhang M., Zhu K., Huang F. Improved complexation of paraquat derivatives by the formation of crown ether-based cryptands // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46, № 43. – P. 8131–8141.
12. Schalley C. A. Supramolecular chemistry goes gas phase: the mass spectrometric examination of noncovalent interactions in host–guest chemistry and molecular recognition // Int. J. Mass Spectrom. – 2000. – Vol. 194, № 1. – P. 11–39.
13. A new cryptand: synthesis and complexation with paraquat / W. S. Bryant, J. W. Jones, P. E. Mason, I. Guzei, A. L. Rheingold, F. R. Fronczek, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson // Org. Lett. – 1999. – Vol. 1, № 7. – P. 1001–1004.
14. Manjula A., Nagarajan M. Synthesis and complexation studies on 1,4-dinaphthocrown ether // Arkivoc. – 2001. № VIII. – P. 165–183.

Стаття надійшла до редакції 19.02.14

О. Ю. Ляпунов

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського Національної академії наук України,
Люстдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

**НОВІ КРАУНОФАНИ, ЩО МІСТЯТЬ ФРАГМЕНТИ
2,7-ДІОКСИФЛУОРЕНОНУ І 2,7-ДІОКСИНАФТАЛЕНУ**

Резюме

Синтезовані нові краунофани, що містять фрагменти 2,7-діоксифлуоренону і 2,7-діоксинафталену, зв'язані фрагментами три та тетраетиленгліколів. Методами БША мас-спектрометрії та УФ спектроскопії наведено утворення комплексів включення типу «гість-хазяїн» при їх взаємодії з паракват-дікатионом.

Ключові слова: флуоренон, нафтален, краунофан, паракват, комплекси «гість-хазяїн»

A. Yu. Lyapunov

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
Lustdorfskaya doroga 86, 65080 Odessa, Ukraine.
E-mail: Lyapunov_A@rambler.ru

**NEW CROWNOPHANES CONTAINING
2,7-DIOXYFLUORENONE AND 2,7-DIOXYNAPHTHALENE**

Summary

New crownophanes containing 2,7-dioxyfluorenone and 2,7-dioxynaphthalene fragments linked by tri- and tetraethylene glycol linkers have been obtained. The formation of “host-guest”-type complexes upon interaction with paraquat dication was detected by UV-Vis and FAB-MS spectrometry.

Keywords: fluorenone, naphthalene, crownophane, paraquat, “host-guest” complexes