

## Synthesis and Properties of the First Representatives of Fluorenonoazacrownophanes and Fluorenonocryptand

Alexander V. Lobach, Irene S. Yakovenko and Nikolay G. Lukyanenko<sup>@</sup>

*A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 65080, Ukraine*

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: [ngl@farlep.net](mailto:ngl@farlep.net)

*The reaction of bistosylates or diiodides of 2,7-bis[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]- or 2,7-bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}fluorenone with toluenesulfonamide in DMF or with benzylamine in CH<sub>3</sub>CN under high dilution conditions at 80°C in the presence of potassium carbonate resulted in the formation of the first representatives of fluorenonoazacrownophanes and bis(fluorenono)diazacrownophanes as the products of [1+1] and [2+2] condensation in 12–58% yield. Similar condensation of the bistosylates mentioned in DMF or diiodides in CH<sub>3</sub>CN with diaza-18-crown-6 afforded the corresponding fluorenonocryptand in the yields of 18 and 35%, respectively.*

**Keywords:** Cyclophane, crownphane, azacrownphane, fluorenone.

## Синтез и свойства первых представителей флуореноноазакраунофанов и флуоренонокриптанда

А.В. Лобач, И.С. Яковенко, Н.Г. Лукьяненко<sup>@</sup>

*Физико-химический институт имени А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 65080, Украина*

<sup>@</sup>E-mail: [ngl@farlep.net](mailto:ngl@farlep.net)

*Конденсацией дитозил- или диiodопроизводных 2,7- бис[2-(2-гидроксиэтокси)этокси]- и 2,7-бис{2-[2-(2-гидроксиэтокси)этокси]этокси}флуоренонов с п-толилсульфониламидом в ДМФА или с бензиламином в ацетонитриле в условиях высокого разбавления в присутствии безводного карбоната калия при 80°C с выходом 12 – 58% получены первые представители флуореноноазакраунофанов и бис(флуореноно)диазакраунофанов, являющиеся продуктами реакции по схеме [1+1] и [2+2]. Аналогичная конденсация указанных дитозилатов в ДМФА или диiodидов в ацетонитриле с диаза-18-краун-6 приводит к соответствующему флуоренонокриптанду с выходом 18 и 35%, соответственно.*

**Ключевые слова:** Циклофан, краунофан, азакраунофан, флуоренон.

### Введение

Конструирование, синтез и использование разнообразных макроциклических рецепторов, способных к селективному распознаванию ионов металлов, анионов и органических молекул являются одной из основных задач химии гость–хозяин. В ряду таких рецепторов особое внимание привлекают краунофаны, в которых большие ароматические фрагменты соединены полиоксаэтиленовыми цепочками. Краунофаны удачно сочетают свойства классических краун-эфиров и циклофанов. Такой симбиоз свойств делает их отличными рецепторами как ионных, так и нейтральных соединений.<sup>[1–4]</sup>

Структура, стабильность и селективность образования молекулярных комплексов и супрамолекулярных систем определяется широким набором нековалентных взаимодействий между молекулами «хозяина» и «го-

стя».<sup>[5]</sup> Изменение силы и природы таких взаимодействий за счет введения в молекулу макроциклического рецептора рационально подобранных молекулярных фрагментов и функциональных групп позволяет достаточно эффективно управлять его комплексообразующими свойствами. В частности, введение атомов азота в макроциклический остов молекулы дает в руки исследователей дополнительный инструмент регулирования комплексообразующих свойств краунофанов.

В ряду известных азациклофанов достаточно широко представлены соединения с фрагментами гидрохинона, нафталина, бифенила, антрацена и некоторых других конденсированных ароматических и гетероароматических систем.<sup>[6,7]</sup> Однако, до начала наших исследований совершенно не были изучены азакраунофаны с фрагментами флуоренона. В то же время с точки зрения химии гость–хозяин фрагмент

флуоренона обладает рядом полезных свойств: большая поляризованная ароматическая система должна эффективно участвовать в  $\pi$ -катионных<sup>[8-12]</sup> и  $\pi$ - $\pi$  стекинг взаимодействиях с молекулой гостя,<sup>[13-16]</sup> а также в образовании водородных связей.<sup>[17-19]</sup> В продолжение наших исследований флуоренонокраунофанов,<sup>[20-26]</sup> в настоящем сообщении мы описываем синтез и свойства первых представителей флуореноноазкраунофанов.

## Экспериментальная часть

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> регистрировали на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры получены на масс-спектрометре MX-1321 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации 70 Эв, температура ионизационной камеры 200 °С, FAB масс-спектры – на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензильного спирта. УФ спектры записаны на спектрофотометре Specord M-40. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах и не исправлены. Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroVector EA3000. Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом тонкослойной хроматографии на стеклянных пластинах с закрепленным слоем нейтрального оксида алюминия (L 5/40), проявляли парами йода. Для препаративной жидкостной хроматографии использовали стеклянные колонки с нейтральным оксидом алюминия (L 40/250), элюент – хлороформ-бензол-метанол, 8:3:0,5. 2,7-Дигидроксо-9H-флуорен-9-он<sup>[27]</sup> и дитозилаты **1a**,**6**<sup>[22]</sup> получали, как описано ранее. 1,5-Дихлор-3-оксапентан и 1,8-дихлор-3,6-диоксоактан и диаза-18-краун-6 коммерчески доступны.

## Синтез

**Общая методика получения диiodидов, 1b,г.** Смесь 8,48 г (40 ммоль) 2,7-дигидроксо-9H-флуорен-9-она, 25,44 г (240 ммоль) свежeproкаленного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 72 г (480 ммоль) свежeproкаленного NaI в 600 мл безводного ДМФА перемешивали при 80°C в атмосфере аргона 0,5 ч, прибавляли 34,32 г (240 ммоль) 1,5-дихлор-3-оксапентана или 44,88 г (240 ммоль) 1,8-дихлор-3,6-диоксоактана и продолжали перемешивание при той же температуре еще 40 ч. Реакционную смесь фильтровали, фильтрат упаривали в вакууме. Остаток промывали гексаном (3×50 мл) и растворяли в 150 мл хлороформа. Полученный раствор промывали 10 %-ным водным раствором тиосульфата натрия (3×30 мл) и водой (2×50 мл), сушили безводным MgSO<sub>4</sub>, упаривали в вакууме. Остаток очищали хроматографией на колонке.

**2,7-Бис[2-(2-iodoэтокс)этокс]-9H-флуорен-9-он, 1b.** Оранжевые кристаллы, выход 14,59 г (60%), т. пл. 121–122 °С из 2-пропанола. Найдено, %: C 41,49, H 3,45. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 41,47, H 3,65. *m/z* (ЭИ) *I*<sub>отн.</sub><sup>+</sup>, %: 608 [M<sup>+</sup>] (87). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>H</sub> м.д.: 3,29 (4H, т, *J*=6,85, CH<sub>2</sub>I), 3,78–3,93 (8 H, м, CH<sub>2</sub>O), 4,13–4,22 (4 H, м, CH<sub>2</sub>OAr), 6,98 (2H, дд, *J* = 8,09, 2,19, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>-Flu), 7,17 (2H, д, *J* = 2,19, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup>-Flu), 7,29 (2H, д, *J* = 8,09, H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>-Flu). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda$ <sub>макс</sub><sup>+</sup>, нм (lg  $\epsilon$ ): 270 (4,91), 298 (3,91), 313 (3,86), 452 (2,74).

**2,7-Бис[2-(2-iodoэтокс)этокс]этокс]-9H-флуорен-9-он, 1г.** Оранжевые кристаллы, выход 15,31 г (55%), т. пл. 49–50°C из 2-пропанола. Найдено, %: C 43,29, H 4,31. C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>I<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 43,12, H 4,34. *m/z* (ЭИ) *I*<sub>отн.</sub><sup>+</sup>, %: 696 [M<sup>+</sup>] (100). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>H</sub> м.д.: 3,27 (4H, т, *J*=6,85, CH<sub>2</sub>I), 3,66–3,82 (12 H, м, CH<sub>2</sub>O), 3,88 (4 H, т, *J*=4,67, CH<sub>2</sub>O), 4,17 (4 H, т, *J*=4,67, CH<sub>2</sub>OAr), 6,97 (2H, дд, *J*=8,09, 2,19, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>-Flu), 7,17 (2H, д, *J*=2,19, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup>-Flu), 7,28 (2H, д, *J*=8,09, H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>-Flu). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda$ <sub>макс</sub><sup>+</sup>, нм (lg  $\epsilon$ ): 271 (4,93), 301 (3,86), 313 (3,84), 471 (2,48).

**Общая методика получения флуореноноазкраунофанов, 2a, 3a,б.** Смесь 3,55 г (5,1 ммоль) дитозилата **1a** или 4,00 г (5,1 ммоль) дитозилата **1b**, 0,87 г (5,1 ммоль) *n*-толилсульфонамида и 2,82 г (20,4 ммоль) свежeproкаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 500 мл безводного ДМФА перемешивали при 80 °С в атмосфере аргона 60 ч. Охлаждали, ДМФА упаривали в вакууме, твердый остаток растворяли в 150 мл горячего хлороформа, отфильтровывали нерастворившуюся массу, фильтрат упаривали в вакууме. Остаток очищали хроматографией на колонке.

**17-[(4-Метилфенил)сульфонил]-8,11,14,20,23,26-гексаокса-17-азатетрацикло[25.3.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>4,30</sup>]доптриаконта-1(31),3(32),4,6,27,29-гексаен-2-он, 2a.** Коричневые кристаллы, выход 0,37 г (12%), т. пл. 155–156 °С из 2-пропанола. Найдено, %: C 62,75, H 6,20, N 2,12, S 5,19. C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>9</sub>S. Вычислено, %: C 62,83, H 6,10, N 2,28, S 5,24. *m/z* (ЭИ) *I*<sub>отн.</sub><sup>+</sup>, %: 611 [M<sup>+</sup>] (100). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>H</sub> м.д.: 2,42 (3H, с, Me), 3,28 (4H, т, *J*=7,47, CH<sub>2</sub>N), 3,43–3,52 (12H, м, CH<sub>2</sub>O), 3,75 (4H, т, *J*=7,05, CH<sub>2</sub>O), 4,31 (4H, т, *J*=7,05 CH<sub>2</sub>O), 6,95 (2H, дд, *J*=8,09, 2,49, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>-Flu), 7,19 (2H, д, *J*=8,09, H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>-Flu), 7,27 (2H, д, *J*=8,09, Ar), 7,54 (2H, д, *J*=2,49, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup>-Flu), 7,69 (2H, д, *J*=8,09 Ar). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda$ <sub>макс</sub><sup>+</sup>, нм (lg  $\epsilon$ ): 272 (3,86), 303 (2,80), 314 (2,76), 471 (1,47).

**14,38-Бис[(4-метилфенил)сульфонил]-8,11,17,20,32,35,41,44-октаокса-14,38-диазагептацикло[43.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>21,25</sup>.1<sup>27,31</sup>.0<sup>4,48</sup>.0<sup>24,28</sup>]допентаконта-1(49),3(52),4,6,21(51),22,24,27(50),28,30,45,47-додекаен-2,26-дион, 3a.** Оранжевые кристаллы, выход 1,65 г (31%), т. пл. 200°C из бензола. Найдено, %: C 64,10, H 5,35, N 2,60, S 6,14. C<sub>56</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 64,23, H 5,58, N 2,67, S 6,12. *m/z* (ББА) *I*<sub>отн.</sub><sup>+</sup>, %: 1069 [M+Na]<sup>+</sup> (24), 1047 [M+H]<sup>+</sup> (100). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>H</sub> м.д.: 2,43 (6H, с, Me), 3,42 (8H, т, *J*=5,46, CH<sub>2</sub>N), 3,66–3,81 (16H, м, CH<sub>2</sub>O), 3,93 (8H, т, *J*=4,50, CH<sub>2</sub>O), 6,72 (4H, дд, *J*=8,09, 2,49, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>-Flu), 6,84 (4H, д, *J*=2,49, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup>-Flu), 6,98 д (4H, *J*=8,09, Ar), 7,20 (4H, д, *J*=8,09, H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>-Flu), 7,72 (4H, д, *J*=8,09, Ar). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda$ <sub>макс</sub><sup>+</sup>, нм (lg  $\epsilon$ ): 263 (4,73), 474 (3,13).

**17,47-Бис[(4-метилфенил)сульфонил]-8,11,14,20,23,26,38,41,44,50,53,56-додекаокса-17,47-диазагептацикло[55.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>27,31</sup>.1<sup>33,37</sup>.0<sup>4,60</sup>.0<sup>30,34</sup>]тетрагексаконта-1(61),3(64),4,6,27(63),28,30,33(62),34,36,57,59-додекаен-2,32-дион, 3б.** Оранжевые кристаллы, выход 1,50 г (24%), т. пл. 137–138°C из бензола. Найдено, %: C 63,01, H 6,28, N 2,55, S 5,20. C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 62,83, H 6,10, N 2,28; S 5,24. *m/z* (ББА) *I*<sub>отн.</sub><sup>+</sup>, %: 1245 [M+Na]<sup>+</sup> (41), 1223 [M+H]<sup>+</sup> (100). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>H</sub> м.д.: 2,39 (6H, с, Me), 3,38 (8H, т, *J*=5,90 CH<sub>2</sub>N), 3,54–3,68 (24H, м, CH<sub>2</sub>O), 3,78 (8H, т, *J*=4,50, CH<sub>2</sub>O), 4,08 (8H, т, *J*=4,50 CH<sub>2</sub>O), 6,86 (4H, дд, *J*=8,09, 2,18, H<sup>3</sup>,H<sup>6</sup>-Flu), 7,05 (4H, д, *J*=2,18, H<sup>1</sup>,H<sup>8</sup>-Flu), 7,16 (4H, д, *J*=8,09, Ar), 7,25 д (4H, *J*=8,09, H<sup>4</sup>,H<sup>5</sup>-Flu), 7,70 (4H, д, *J*=8,09 Ar). 1067 (27). ЭСП (CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda$ <sub>макс</sub><sup>+</sup>, нм (lg  $\epsilon$ ): 263 (5,05), 473 (3,46).

**Общая методика получения флуореноноазкраунофанов, 2б, 3в,г.** Суспензию 3,15 г (22,8 ммоль) свежeproкаленного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 300 мл безводного ацетонитрила нагревали при перемешивании в атмосфере аргона до 50–60°C и прибавляли в течение 5 ч смесь 3,47 г (5,7 ммоль) диiodида **1в** или 4,00 г (5,7 ммоль) диiodида **1г** и 0,61 г (5,7 ммоль) бензиламина в 200 мл безводного ацетонитрила. По окончании прибавления температуру повышали до 80°C и продолжали перемешивание еще 25 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, осадок на фильтре промывали хлороформом (3×30 мл), фильтрат упаривали в вакууме. Твердый остаток растворяли в 150 мл хлороформа, отфильтровывали нерастворившуюся массу, фильтрат промывали 10%-ным водным раствором тиосульфата натрия (3×30 мл) и водой (2×50 мл). Сушили безводным MgSO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Остаток очищали хроматографией на колонке.

**17-Бензил-8,11,14,20,23,26-гексаокса-17-азатетрацикло[25.3.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>4,30</sup>]доптриаконта-1(31),3(32),4,6,27,29-гексаен-2-он, 2б.** Коричневые кристаллы, выход 0,69 г (22%), т. пл. 83–84°C

из 2-пропанола. Найдено, %: C 70,35, H 6,70, N 2,71.  $C_{32}H_{37}NO_7$ . Вычислено, %: C 70,18, H 6,81, N 2,55.  $m/z$  (ББА)  $I_{\text{отн.}}$ , %: 548  $[M+H]^+$  (100).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м.д.: 3,38–3,47 (6H, м,  $CH_2N$ ), 3,49–3,58 (12H, м,  $CH_2O$ ), 3,78 (4H, т,  $J=4,21$ ,  $CH_2O$ ), 4,33 (4H, т,  $J=4,21$ ,  $CH_2O$ ), 6,99 (2H, дд,  $J=8,09$ , 2,49,  $H^3, H^6$ -Flu), 7,20–7,30 (7H, м,  $H^4, H^5$ -Flu, Ar), 7,46 (2H, д,  $J=2,49$ ,  $H^1, H^8$ -Flu). ЭСП ( $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 272 (4,85), 303 (3,78), 314 (3,74), 472 (2,44).

14,38-Дибензил-8,11,17,20,32,35,41,44-октаокса-14,38-диазагептацикло[43.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>21,25</sup>.1<sup>27,31</sup>.0<sup>4,48</sup>.0<sup>24,28</sup>]допентаконта-1(49),3(52),4,6,21(51),22,24,27(50),28,30,45,47-додэкаен-2,26-дион, **3в**. Оранжевые кристаллы, выход 3,04 г (58%), т. пл. 205°C из бензола. Найдено, %: C 73,22, H 6,46, N 2,80.  $C_{56}H_{58}N_2O_{10}$ . Вычислено, %: C 73,18, H 6,36, N 3,04.  $m/z$  (ББА)  $I_{\text{отн.}}$ , %: 919  $[M+H]^+$  (100).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м.д.: 2,74–2,97 (12H, м,  $CH_2N$ ), 3,61–3,87 (16H, м,  $CH_2O$ ), 3,89–4,05 (8H, м,  $CH_2O$ ), 6,77 (4H, дд,  $J=8,09$ , 2,49,  $H^3, H^6$ -Flu), 6,89 (4H, д,  $J=2,49$ ,  $H^1, H^8$ -Flu), 6,99 (4H, д,  $J=8,09$ ,  $H^4, H^5$ -Flu), 7,20–7,45 (10H, м, Ar). ЭСП ( $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 263 (5,06), 301 (4,05), 314 (4,02), 474 (2,73).

17,47-Дибензил-8,11,14,20,23,26,38,41,44,50,53,56-додэкаокса-17,47-диазагептацикло[55.3.1.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>27,31</sup>.1<sup>33,37</sup>.0<sup>4,60</sup>.0<sup>30,34</sup>]тетрагексаконта-1(61),3(64),4,6,27(63),28,30,33(62),34,36,57,59-додэкаен-2,32-дион, **3з**. Оранжевые кристаллы, выход 2,89 г (46%), т. пл. 145°C из бензола. Найдено, %: C 70,20, H 6,67, N 2,46.  $C_{64}H_{74}N_2O_{14}$ . Вычислено, %: C 70,18, H 6,81, N 2,55.  $m/z$  (ББА)  $I_{\text{отн.}}$ , %: 1095  $[M+H]^+$  (100).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м.д.: 3,58–3,74 (36H, м,  $CH_2N$ ,  $CH_2O$ ), 3,82 (8H, т,  $J=4,53$ ,  $CH_2O$ ), 4,05 (8H, т,  $J=4,25$ ,  $CH_2O$ ), 6,82 (4H, дд,  $J=8,09$ , 2,49,  $H^3, H^6$ -Flu), 6,99 (4H, д,  $J=2,49$ ,  $H^1, H^8$ -Flu), 7,09 (4H, д,  $J=8,09$ ,  $H^4, H^5$ -Flu), 7,22–7,42 (10H, м, Ar). ЭСП ( $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 271 (5,04), 300 (3,95), 313 (3,91), 470 (2,71).

4,7,10,22,25,28,34,37,42,45-Декаокса-1,31-диазапентацикло[29.8.8.1<sup>11,15</sup>.1<sup>17,21</sup>.0<sup>14,18</sup>]нонотетраконта-

11(49),12,14,17(48),18,20-гексаен-16-он, **4**. Метод А. Получали аналогично флуореноноазакраунофам **2а**, **3а,б** из 4,00 г (5,1 ммоль) дитозилата **1б**, 1,34 г (5,1 ммоль) диаза-18-краун-6 и 2,82 г (20,4 ммоль) свежепрокаленного  $K_2CO_3$ . Коричневые кристаллы, выход 0,65 г (18%), т. пл. 73–74 °C из 2-пропанола. Вычислено, %: C 63,23, H 7,74, N 3,98.  $C_{37}H_{54}N_2O_{11}$ . Найдено, %: C 63,14, H 7,51, N 4,02.  $m/z$  (ББА)  $I_{\text{отн.}}$ , %: 741  $[M+K]^+$  (6), 725  $[M+Na]^+$  (46), 703  $[M+H]^+$  (100).  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta_H$ , м.д.: 2,73–2,87 (12H, м,  $CH_2N$ ), 3,52–3,65 (16H, м,  $CH_2O$ ), 3,67–3,78 (12H, м,  $CH_2O$ ), 3,81–3,93 (4H, м,  $CH_2O$ ), 4,12–4,22 (4H, м,  $CH_2O$ ), 6,97 (2H, дд,  $J=8,09$ , 2,49,  $H^3, H^6$ -Flu), 7,16 (2H, д,  $J=2,49$ ,  $H^1, H^8$ -Flu), 7,28 (2H, д,  $J=8,09$ ,  $H^4, H^5$ -Flu). ЭСП ( $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 271 (4,80), 301 (3,90), 313 (3,80), 463 (2,41). Метод Б. Получали аналогично флуореноноазакраунофам **2б**, **3в,г** из 4,00 г (5,7 ммоль) диiodида **1г**, 1,49 г (5,7 ммоль) диаза-18-краун-6 и 3,15 г (22,8 ммоль) свежепрокаленного  $K_2CO_3$ . Выход 1,40 г (35%).

## Результаты и обсуждение

Конденсация дитозилатов **1а,б** с *n*-толилсульфонил-амидом в условиях большого разбавления в ДМФА в присутствии безводного карбоната калия при 80 °C после обработки реакционной смеси и хроматографической очистки на нейтральном оксиде алюминия приводит к флуореноноазакраунофану **2а** и бис(флуореноно)дизакраунофам **3а,б**, которые являются продуктами взаимодействия по схеме [1+1] и [2+2]. Аналогичное взаимодействие диiodидов **1в,г** с бензиламином в ацетонитриле дает *N*-Вп-замещенные флуореноноазакраунофан **2б** и бис(флуореноно)дизакраунофаны **3в,г** (Схема 1).

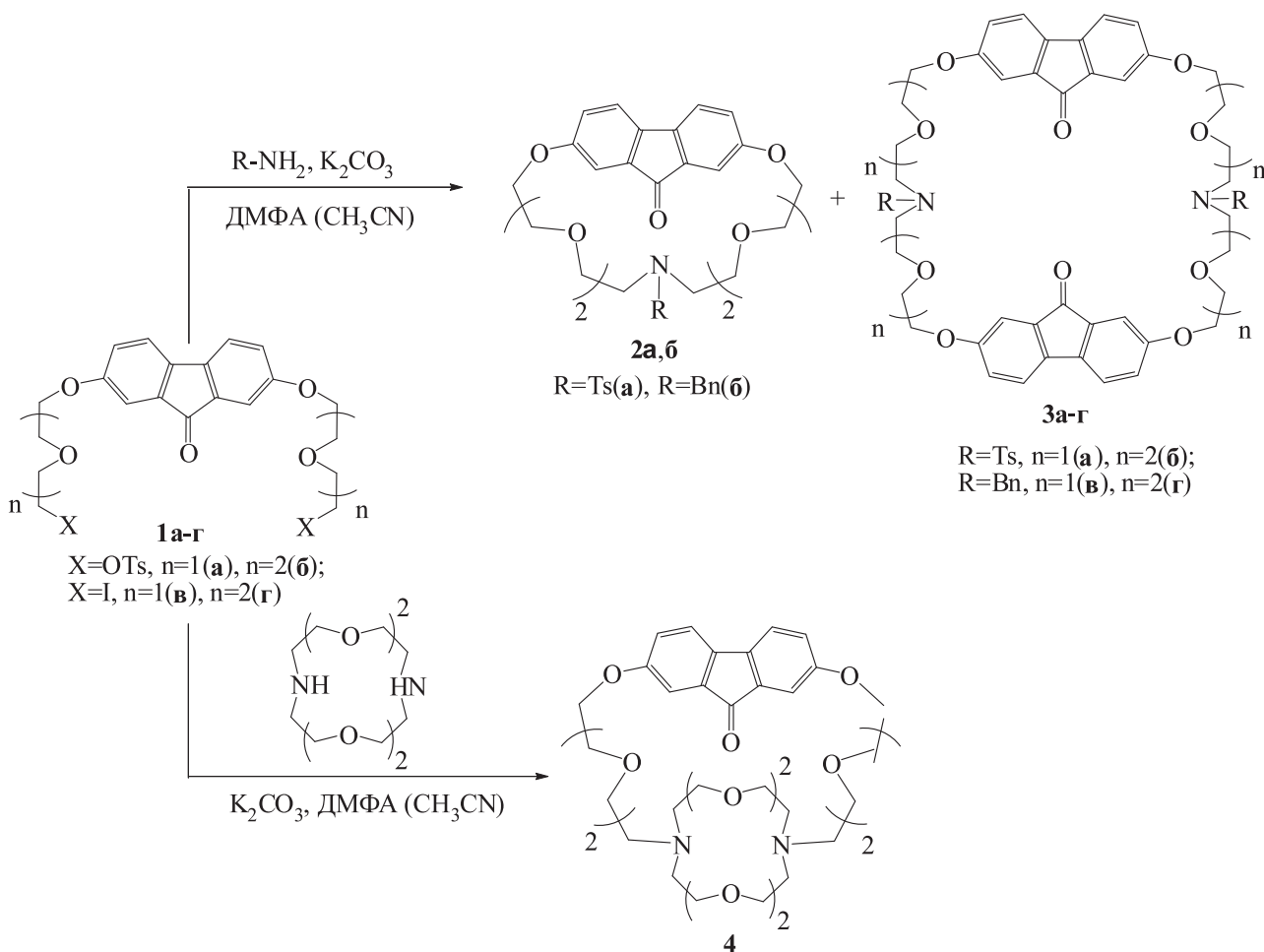


Схема 1. Синтез флуореноноазакраунофанов **2а,б**, **3а-г** и флуоренонокриптанда **4**.



Попытки выделения из реакционной смеси флуореноноазакраунофанов в реакциях по схеме [1+1] с использованием дитозилата **1a** и диодида **1b** не привели к положительному результату. Вероятно, это связано с невозможностью образования циклической структуры из-за недостаточной длины олигоэтиленгликолевых цепочек. Это предположение подтверждается анализом молекулярных моделей СРК (Corey-Pauling-Koltun) и результатами компьютерного моделирования.

Флуоренонокриптан **4** получен конденсацией диаза-18-краун-6 с дитозилатом **1b** в ДМФА или диодидом **1g** в ацетонитриле в условиях большого разбавления в присутствии безводного карбоната калия при 80 °С с последующим выделением и очисткой продукта на колонке с нейтральным оксидом алюминия. Выход криптана **4** при взаимодействии дитозилата **1b** с диаза-18-краун-6 в ДМФА был практически в два раза ниже, чем при конденсации диодида **1g** с диаза-18-краун-6 в ацетонитриле. При этом продолжительность реакции в первом случае составляла 60 ч, а во втором – 30 ч.

В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР флуореноноазакраунофанов **2a,б**, **3a-г** и флуоренонокриптана **4** наблюдается типичный для азакраун-эфиров набор сигналов NCH<sub>2</sub>-групп в области 2,53–3,47 м.д. и ОСН<sub>2</sub>-групп в области 3,49–4,33 м.д. Флуореноновые протоны представлены характерным набором сигналов в виде двух дублетов и дублета дублетов в области 6,70–7,72 м.д. Присутствуют также сигналы всех других имеющихся групп протонов, что подтверждает строение полученных соединений. В масс-спектрах всех изученных азакраунофанов присутствуют пики соответствующих молекулярных ионов. В электронных спектрах поглощения флуореноноазакраунофанов наблюдаются полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях характерные для 2,7-дизамещенных флуоренонов.<sup>[27,28]</sup>

## Выводы

В заключение отметим, что нами получены и охарактеризованы первые представители нового семейства азациклофанов – флуореноноазакраунофаны и флуоренонокриптан, которые потенциально являются рецепторами катионов металлов и органических молекул. Комплексообразующие свойства этих соединений сейчас исследуются.

## Список литературы

### References

- Inokuma S., Sakaki S., Nishimura J. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 87–118.
- Tsuzuki S., Houjou H., Nagawa Y., Goto M., Hiratani K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4255–4258.
- Fis M.J., Seiler P., Muslinkina L.A., Badertscher M., Pretsch E., Diederich F., Alvarado R., Echegoyen L., Nunez I.P. *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 2009–2055.
- Xu J., Lai Y.-H., Wang W. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2181–2184.
- Müller-Dethlefs K., Hobza P. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 143–168.
- Bradshaw J.S., Krakowiak K.E., Izatt R.M. *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Aza-Crown Macrocycles*. Wiley & Sons, New York, **1993**, *51*, 885 p.
- Hartley J.H., James T.D., Ward C.J. *J. Chem. Soc., Perkin I.* **2000**, 3155.
- Ma J.C., Dougherty D.A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303–1324.
- Gokel G. W., De Wall S. L., Meadows E. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2967–2978.
- De Wall S.L., Meadows E.S., Barbour L.J., Gokel G.W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 6271–6276.
- Barbour L.J., De Wall S.L., Meadows E.S., Gokel G.W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3436–3441.
- Gokel G.W., Barbour L.J., Ferdani R., Hu J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 878–886.
- Hunter C.A., Lawson K.R., Perkins J., Urch J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* **2001**, 651–669.
- Jennings W.B., Farrell B.M., Malone J.F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885–894.
- Desiraju G.R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287.
- Hubin T.J., Busch D.H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–202, 5–52.
- Grieg L.M., Philp D. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 287–302.
- Cantrill S.J., Fulton D.A., Heiss A.M., Pease A.R., Stoddart J.F., White A.J.P., Williams D.J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2274–2287.
- Lukyanenko N.G., Lyapunov A.Yu., Kirichenko T.I., Botoshansky M.M., Simonov Yu.A., Fonari M.S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2109–2112.
- Lukyanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Simonov Yu.A., Fonari M.S., Botoshansky M.M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2927–2930.
- Lukyanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Mazepa A.V., Simonov Yu.A., Fonari M.S., Botoshansky M.M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 262–270.
- Simonov Yu.A., Bogaschenko T.Yu., Pastushok V.N., Botoshansky M.M., Fonar' M.S., Lyapunov A.Yu., Luk'yanenko N.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1075–1082.
- Lukyanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Bogaschenko T.Yu., Pastushok V.N., Simonov Yu.A., Fonari M.S., Botoshansky M.M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7373–7376.
- Lukyanenko N.G., Lyapunov A.Yu., Kirichenko T.I. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, *56*, 986–992.
- Luk'yanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Kulygina E.Yu., Mazepa A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 304–311.
- Haenel M.W., Irngartinger H., Krieger C. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 144–162.
- Schweitzer D., Haenel M. W. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 163–175.

Received 01.06.2009

Accepted 20.06.2009