

New Fluorenocrownophanes Containing Benzene or Biphenyl Fragments: Synthesis, Properties and Interaction with Paraquat

Tatyana I. Kirichenko, Alexander V. Lobach, Alexander Yu. Lyapunov, Catherine Yu. Kulygina, Irene S. Yakovenko, and Nikolay G. Lukyanenko[@]

A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, 65080, Ukraine
@Corresponding author E-mail: ngl@farlep.net

New fluorenocrownophanes containing fragments of 2,7-dioxyfluorene and hydroquinone or 4,4'-dioxybiphenyl linked by tri- and tetraethylene glycol residues were synthesized by palladium-catalyzed hydrogenation of the appropriate fluorenocrownophanes. The formation of the pseudorotaxane type inclusion complexes of these ligands with paraquat was established by means of FAB mass spectrometry, ¹H NMR and electronic spectroscopy. The crownophanes with larger ring formed the more stable complexes.

Keywords: Fluorenocrownophanes, fluorenocrownophanes, hydrogenation, paraquat, pseudorotaxanes.

Новые флуоренокраунофаны, содержащие фрагменты бензола или бифенила: синтез, свойства и взаимодействие с паракватом

Т.И. Кириченко, А.В. Лобач, А.Ю. Ляпунов, Е.Ю. Кулыгина, И.С. Яковенко, Н.Г. Лукьяненко[@]

Физико-химический институт имени А.В. Богатского Национальной академии наук Украины, Одесса, 65080, Украина
@E-mail: ngl@farlep.net

Восстановлением соответствующих флуоренокраунофанов водородом в присутствии палладиевого катализатора получены новые флуоренокраунофаны, содержащие фрагменты 2,7-диоксифлуорена и гидрохинона или 4,4'-диоксибифенила, соединенные полиэфирными мостиками. Методами ББА-масс-спектрометрии, ¹H ЯМР и электронной спектроскопии установлено образование псевдоротахсанов при взаимодействии этих лигандов с паракватом.

Ключевые слова: Флуоренокраунофаны, флуоренокраунофаны, восстановление, паракват, псевдоротахсаны.

Введение

Краунофаны – циклофаны,^[1-3] в которых ароматические фрагменты соединены полиэфирными цепочками, являются одним из основных классов макроциклических рецепторов для ионных и нейтральных соединений.^[4-8] В последние годы они привлекают особое внимание как исходные объекты для конструирования и синтеза супрамолекулярных систем типа псевдоротахсанов, ротахсанов и катенанов,^[9-11] которые являются базовыми элементами для создания молекулярных машин, переключателей, логических вентилей и других наноустройств.^[12-16]

Известно относительно мало циклофанов и краунофанов с фрагментом флуорена в цикле.^[17-24]

Подавляющее большинство исследований направлено на изучение внутримолекулярных взаимодействий ароматических фрагментов и спектральных свойств таких соединений. Практически отсутствуют сведения об их потенциальной способности выступать в роли хозяев для ионных и нейтральных молекул гостей. В то же время наличие в структуре краунофанов большой π-электронной системы флуорена наряду с другим π-донорным ароматическим фрагментом должно способствовать образованию ими комплексов включения с электронодефицитными молекулами.

В настоящем сообщении мы обсуждаем синтез, свойства и взаимодействие с паракватом новых флуоренокраунофанов, содержащих фрагменты 2,7-диок-

сифлуорена и гидрохинона или 4,4'-диоксибифенила, соединенных полиэфирными мостиками.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировали в растворах CDCl_3 на приборах Varian VXR-300 (^1H) и Bruker Avance DRX 500 (^{13}C) с рабочими частотами 300 и 125.76 МГц соответственно. ^1H ЯМР спектры комплексов – в смеси $\text{CD}_3\text{CN}-\text{CDCl}_3$ (4:3, об.). Масс-спектры с ионизацией электронным ударом регистрировали на масс-спектрометре MX-1321 (70 эВ, прямой ввод), ББА-масс-спектры – на масс-спектрометре VG 7070EQ (Xe, 8 кВ) в матрице 3-нитробензилового спирта. ЭСП записывали на спектрофотометре Specord M-40. Элементный анализ проводили на CHNS анализаторе EuroVector EA3000. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах и не исправлены. Чистоту всех синтезированных веществ контролировали методом ТСХ (Al_2O_3 на стеклянных пластинках, проявление в парах йода). 1,4-Диметоксибензол и 4,4'-диметоксибифенил коммерчески доступны. Флуоренонокраунофаны **1a-г**,^[25,26] и гексафторфосфат параквата **6-2PF₆**^[27] получены, как описано ранее.

Синтез

Общая методика получения флуоренокраунофанов 2a-г. Через суспензию 10% Pd/C (0,1 г) в смеси метанола с толуолом (3:1, 40 мл) пропускали при перемешивании ток водорода в течение 0,5 ч при 55–60 °С, затем добавляли нагретый до 55–60 °С раствор соответствующего флуоренонокраунофана **1a-г** (0,5 ммоль) в такой же смеси растворителей (80 мл). Продолжали перемешивание в токе водорода при этой температуре до полного превращения исходных соединений (ТСХ): 20 ч (**2a**), 5 ч (**2б**), 25 ч (**2в**), 25 ч (**2г**). Горячую реакционную массу фильтровали, осадок промывали горячим толуолом (5×20 мл), объединенные фильтраты упаривали в вакууме и перекристаллизовывали остаток из подходящего растворителя.

2,5,8,11,23,26,29,32-Октаоксапентацикло[31.2.2.1^{12,16}.1^{18,22}.0^{15,19}]нонатриаконта-1(35),12(39),13,15,18(38),19,21,33,36-нонаен, 2a. Бесцветные кристаллы. Выход 0,201 г (75%), т. пл. 153–153,5 °С (из CH_3CN). Найдено, %: С 69,53, Н 6,85. $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 69,39, Н 6,76. m/z (ЭУ) $I_{\text{отн.}}$, %: 536 $[\text{M}]^+$ (100), 224 (13), 198 (38), 45 (41). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7,55 (2H, д, $J=8,4$ Гц, H^с), 7,07 (2H, д, $J=2,2$ Гц, H^а), 6,97 (2H, дд, $J=8,4$, 2,2 Гц, H^б), 6,30 (4H, с, C_6H_4), 4,28–4,21 (4H, м, CH_2O), 3,94–3,87 (4H, м, CH_2O), 3,80–3,66 (12H, м, CH_2O), 3,64–3,57 (6H, м, CH_2O , H⁹). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 157,8, 152,7, 144,6, 134,8, 119,6, 114,9, 114,0, 111,6, 71,2, 70,9, 70,0, 69,9, 67,8, 67,6, 37,0.

22,5,8,11,14,26,29,32,35,38-Декаоксапентацикло[37.2.2.1^{15,19}.1^{21,25}.0^{18,22}]пентатетраконта-1(41),15(45),16,18,21(44),22,24,39,42-нонаен, 2б. Бесцветные кристаллы. Выход 0,250 г (80%), т. пл. 109,5–110,5 °С (из EtOH). Найдено, %: С 67,14, Н 7,19. $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 67,29, Н 7,10. m/z (ЭУ) $I_{\text{отн.}}$, %: 624 $[\text{M}]^+$ (100), 312 (4), 224 (6), 198 (15), 45 (36). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7,52 (2H, д, $J=8,4$ Гц, H^с), 7,04 (2H, д, $J=1,8$ Гц, H^а), 6,92 (2H, дд, $J=8,4$, 1,8 Гц, H^б), 6,46 (4H, с, C_6H_4), 4,21–4,13 (4H, м, CH_2O), 3,94–3,88 (4H, м, CH_2O), 3,80–3,73 (12H, м, CH_2O), 3,73–3,66 (14H, м, CH_2O , H⁹). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 157,7, 152,8, 144,5, 134,8, 119,6, 114,9, 113,5, 111,6, 71,0, 70,8, 70,7, 70,4, 69,9, 69,7, 68,0, 67,6, 37,0.

6,9,12,15,27,30,33,36-Октаоксагексацикло[35.2.2.2^{2,5}.1^{16,20}.1^{22,26}.0^{19,23}]пентатетраконта-1(39),2,4,16(43),17,19,22(42),23,25,37,40,44-додекаен, 2в. Бесцветные кристаллы. Выход 0,162 г (53%), т. пл. 208,5–210,5 °С (из CH_3CN). Найдено, %: С 72,62, Н 6,49. $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 72,53, Н 6,58. m/z (ЭУ) $I_{\text{отн.}}$, %: 612 $[\text{M}]^+$ (100),

306 (5), 224 (7), 198 (50), 45 (79). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7,49 (2H, д, $J=8,4$ Гц, H^с), 7,10 (4H, д, $J=8,4$ Гц, H^{2,2',6,6'}), 6,95–6,84 (4H, м, H^а, H^б), 6,73 (4H, д, $J=8,4$ Гц, H^{3,3',5,5'}), 4,11–3,98 (8H, м, CH_2O), 3,92–3,84 (8H, м, CH_2O), 3,77 (8H, с, CH_2O), 3,42 (2H, с, H⁹). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 157,8, 157,7, 144,6, 134,8, 132,9, 127,1, 119,6, 115,0, 113,8, 111,1, 71,1, 71,0, 69,8 (2C), 67,7, 67,6, 36,8.

6,9,12,15,18,30,33,36,39,42-Декаоксагексацикло[41.2.2.2^{2,5}.1^{19,23}.1^{25,29}.0^{22,26}]гептатоконта-1(45),2,4,19(49),20,22,25(48),26,28,43,46,50-додекаен, 2г. Бесцветные кристаллы. Выход 0,217 г (62%), т. пл. 180,5–181,5 °С (из EtOH). Найдено, %: С 70,20, Н 6,82. $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 70,27, Н 6,90. m/z (ЭУ) $I_{\text{отн.}}$, %: 700 $[\text{M}]^+$ (100), 350 (5), 224 (10), 198 (24), 45 (72). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7,46 (2H, д, $J=8,4$ Гц, H^с), 7,14 (4H, д, $J=8,7$ Гц, H^{2,2',6,6'}), 6,93 (2H, д, $J=1,8$ Гц, H^а), 6,88 (2H, дд, $J=8,4$, 1,8 Гц, H^б), 6,73 (4H, д, $J=8,7$ Гц, H^{3,3',5,5'}), 4,09–4,04 (4H, м, CH_2O), 4,02–3,97 (4H, м, CH_2O), 3,93–3,87 (8H, м, CH_2O), 3,80–3,70 (16H, м, CH_2O), 3,56 (2H, с, H⁹). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 157,8, 157,7, 144,5, 134,8, 133,0, 127,2, 119,6, 114,6, 113,5, 111,1, 70,9 (2C), 70,7 (2C), 69,8, 69,7, 67,8, 67,5, 36,9.

2,7-Диметокси-9H-флуорен, 3. Через суспензию 10% Pd/C (0,1 г) в метаноле (50 мл) пропускали при перемешивании ток водорода в течение 0,5 ч при 55–60 °С. Затем прибавляли 2,7-диметоксифлуоренон^[28] (0,15 г, 0,625 ммоль) и продолжали перемешивание 2,5 часа. Горячую реакционную массу фильтровали, осадок промывали горячим метанолом (3×10 мл), объединенные фильтраты упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из бензола. Бесцветные кристаллы. Выход 0,137 г (97%), т. пл. 173 °С. Найдено, %: С 79,60, Н 6,41. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 79,62, Н 6,24. m/z (ЭУ) $I_{\text{отн.}}$, %: 226 $[\text{M}]^+$ (100), 211 (89). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7,56 (2H, д, $J=8,4$ Гц, H^с), 7,06 (2H, д, $J=2,2$ Гц, H^а), 6,89 (2H, дд, $J=8,4$, 2,2 Гц, H^б), 6,30 (6H, с, CH_3), 3,81 (2H, с, H⁹).

Результаты и обсуждение

Наиболее удобным способом получения краунофанов, содержащих незамещенный по девятому положению фрагмент флуорена, на наш взгляд, является восстановление карбонильной группы флуоренонокраунофанов. Альтернативные способы получения малоприменимы из-за легкого окисления производных флуорена при синтезе флуоренокраунофанов на их основе. В связи с этим синтез соединений **2a-г** осуществляли восстановлением соответствующих флуоренонокраунофанов **1a-г**^[25,26] водородом в присутствии 10% палладия на угле (Схема 1). Контроль степени превращения исходных соединений осуществляли методом ТСХ на стеклянных пластинках с закрепленным слоем нейтрального оксида алюминия.

При использовании в качестве растворителя метанола, этанола или 2-метилпропанола-1 реакцию проводили при 55, 70 и 100 °С соответственно. При этом исходные краунофаны, за исключением **1б**, полностью не растворялись и находились в виде суспензии. В этих условиях не удавалось достичь полного превращения исходных соединений за более чем 60 ч, а средние выходы продуктов реакции составляли: 37 (**2a**), 62 (**2б**), 23 (**2в**) и 27% (**2г**). Полная конверсия исходных флуоренонокраунофанов **1a-г** наблюдалась за 15–18 ч при проведении реакции в уксусной кислоте при температуре 55–60 °С. Однако выходы целевых продуктов **2a-г** были умеренными (20–45%), из-за деструкции

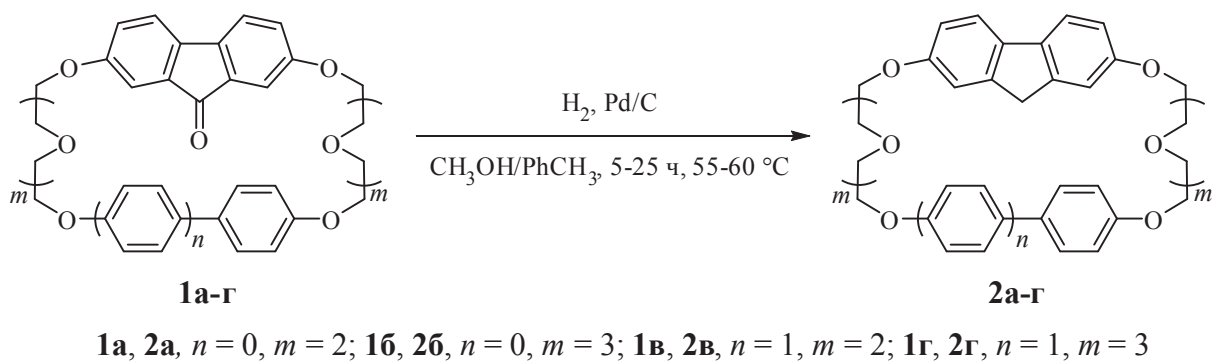
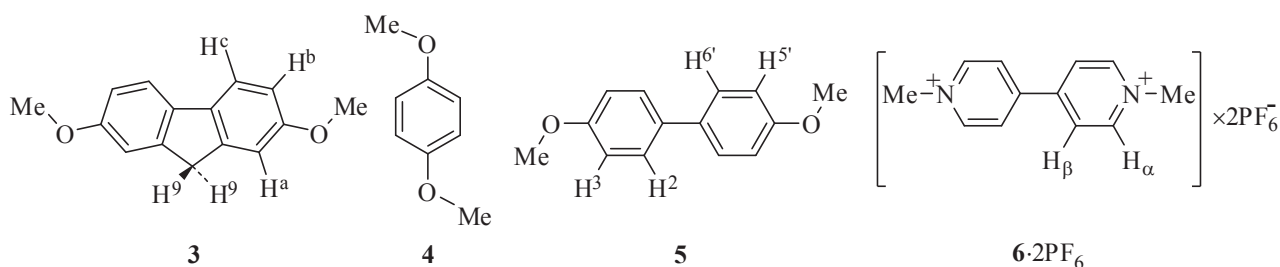
Схема 1. Синтез флуоренокраунофанов **2a-г**.

Схема 2.

краунофанов с образованием низкомолекулярных нециклических соединений, что подтверждено данными масс-спектрального анализа реакционной смеси.

Наиболее высоких выходов флуоренокраунофанов **2a-г** при полном превращении исходных соединений за 5–25 ч при 55–60 °C удалось достичь при использовании в качестве растворителя смеси метанол–толуол 3:1, позволяющей при повышенной температуре полностью растворять исходные соединения. После соответствующей обработки реакционной смеси и перекристаллизации из ацетонитрила или этанола целевые продукты выделяли в виде бесцветных кристаллов с выходами 75% (**2a**), 80% (**2б**), 53% (**2в**) и 62% (**2г**).

В ^1H ЯМР спектрах флуоренокраунофанов **2a,б** регистрируется типичный для фрагментов олигоэтиленгликолей набор сигналов в области δ 4,29–3,55 м.д. Протоны флуорена представлены характерным набором

сигналов в виде двух дублетов и дублета дублетов, протоны гидрохинона – в виде синглета, а бифенила – в виде двух дублетов. Вероятно, в результате экранирования противоположным фрагментом флуорена сигналы протонов гидрохинона в соединениях **2a,б** и бифенила в **2в,г** испытывают заметные сдвиги в сильное поле по сравнению с их положениями в спектрах модельных соединений – 1,4-диметоксибензола **4** и 4,4'-диметоксибифенила **5** (Схема 2, Таблица 1). Величина этих сдвигов уменьшается с увеличением размеров цикла в парах соединений **2a,б** и **2в,г**, что указывает на более тесное взаимодействие ароматических фрагментов в меньших циклах. Величины химических сдвигов протонов флуорена H^a , H^b и H^c , в сравнении с их положением в спектре 2,7-диметоксифлуорена **3**, невелики и неоднозначны по знаку. Однако для сигналов H^9 протонов наблюдаются существенные смещения в сильное поле. Синглетный

Таблица 1. Абсолютные (δ , м.д.) и относительные ($\Delta\delta^*$, м.д.) химические сдвиги ароматических протонов** краунофанов **2a-г** и модельных соединений **3, 4** и **5** в CDCl_3 при 298 К.

Соединение	H^9		H^a		H^b		H^c		C_6H_4		$\text{H}^{3,3',5,5'}$		$\text{H}^{2,2',6,6'}$	
	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
2a	~3,60***	-0,21	7,07	0,01	6,97	0,08	7,55	-0,01	6,3	-0,54	—	—	—	—
2б	~3,69***	-0,12	7,04	-0,02	6,93	0,04	7,52	-0,04	6,46	-0,38	—	—	—	—
2в	3,42	-0,39	6,9	-0,16	6,9	0,01	7,49	-0,07	—	—	6,73	-0,23	7,10	-0,38
2г	3,56	-0,25	6,93	-0,13	6,88	-0,01	7,46	-0,10	—	—	6,73	-0,23	7,14	-0,34
3	3,81	—	7,06	—	6,89	—	7,56	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—	6,84	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,96	—	7,48	—

* $\Delta\delta$ равна разности химических сдвигов соответствующих протонов в соединениях **2a,б** и в **3, 4** и в соединениях **2в,г** и в **3, 5**, соответственно.

**Обозначения протонов показаны на Схеме 2.

***Синглетный сигнал протонов H^9 накладывается на мультиплетный сигнал CH_2O групп.

сигнал этих протонов, очевидно, обусловлен быстрым вращением ароматических фрагментов флуоренокраунофанов **2а-г** в шкале времени ЯМР.

Паракват **6·2PF₆** и его производные (соли *N,N'*-дизамещенного-4,4'-бипиридиния) являются одними из наиболее часто исследуемых электроноакцепторных гостей, образующих устойчивые комплексы включения с циклофанами и краунофанами. В частности, известно большое количество псевдоротакасанов – комплексов паракват-ионов с бензокраун-эфирами, криптандами, циклофанами и другими макроциклическими молекулами.^[29-31] Флуоренокраунофаны **2а-г**, содержащие два π -электронодонорных ароматических фрагмента, по-видимому, также должны образовывать комплексы включения с паракват-дicationом **6²⁺**.

Возможность образования таких комплексов и качественную оценку их относительной устойчивости проводили с помощью масс-спектрометрии в условиях бомбардировки быстрыми атомами (ББА), которая позволяет зафиксировать их образование.^[32,33] В масс-спектре раствора эквимольных количеств краунофанов **2а-г** и десяти эквивалентов параквата **6·2PF₆** в 3-нитробензиловом спирте наблюдаются пики молекулярных ионов **2а** – $[M+H]^+$ ($m/z = 537$), **2б** – $[M+H]^+$ ($m/z = 625$), **2в** – $[M+H]^+$ ($m/z = 613$), **2г** – $[M+H]^+$ ($m/z = 701$), параквата **6·2PF₆** – $[M-PF_6]^+$ ($m/z = 331$) и пики, соответствующие потере гексафторфосфат-аниона комплексами этих краунофанов с паракватом состава 1:1 – $[M-PF_6]^+$ ($m/z = 867, 955, 943$, и 1031 , соответственно). Такая спектральная картина характерна для большинства ротакасанов и псевдоротакасанов^[34] и свидетельствует об образовании достаточно устойчивых комплексов флуоренофанов **2а-г** с паракватом **6·2PF₆**, предположительно имеющих структуру псевдоротакасанов. Интенсивность пика комплексного иона $[2б·6·PF_6]^+$ в 3 раза выше по сравнению с пиком $[2а·6·PF_6]^+$, а интенсивность пика $[2г·6·PF_6]^+$ выше чем $[2в·6·PF_6]^+$ в 1,5 раза. Поскольку соотношение интенсивностей пиков комплексных ионов близких по структуре лигандов должно соответствовать их устойчивости, можно предполагать, что в условиях масс-спектрометрического эксперимента краунофаны, содержащие остатки тетраэтиленгликоля **2б** и **2г** образуют более стабильные, в сопоставлении с **2а** и **2в** комплексы с паракватом **6·2PF₆**.

При прибавлении параквата **6·2PF₆** к растворам краунофанов **2а-г** в ацетонитриле появляется интенсивная красная или оранжево-красная окраска. При

этом в видимой области их электронных спектров поглощения (ЭСП) появляется широкая полоса с $\lambda_{\text{макс.}} = \sim 479, 475, 509$ и 495 нм, соответственно (Рисунок 1). Появление этой полосы обусловлено образованием комплексов включения, стабилизированных донорно-акцепторными взаимодействиями с переносом заряда π -донорных ароматических субъединиц циклофанов с π -акцепторным дипиридиниевым фрагментом параквата **6·2PF₆**, который находится в полости макроцикла.^[34-36] Интенсивность этой полосы больше в спектрах флуоренофанов **2в,г** в сравнении с наблюдаемым для **2а,б**, что вероятно обусловлено большей π -донорной способностью фрагмента бифенила. Эта полоса более интенсивна в спектрах соединений с большим размером цикла в парах краунофанов **2а,б** и **2в,г** (Рисунок 1), что очевидно, является следствием большей устойчивости комплексов параквата **6·2PF₆** с соединениями **2б** и **2г** относительно таких комплексов с **2а** и **2в**, соответственно.

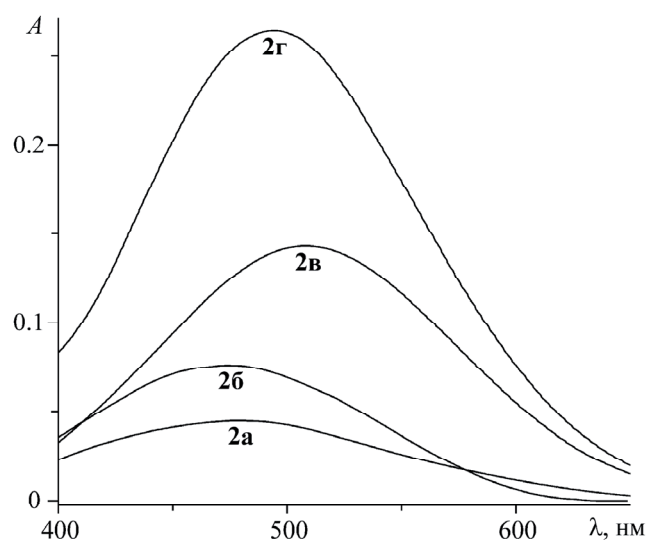


Рисунок 1. ЭСП смесей краунофанов **2а-г** с паракватом **6·2PF₆** в соотношениях 1:10 в ацетонитриле.

В ¹H ЯМР спектрах эквимольных смесей краунофанов **2а-г** с паракватом **6·2PF₆** наблюдается сдвиг в сильное поле сигналов всех протонов ароматических фрагментов краунофанов и параквата по сравнению с их положением в спектрах индивидуальных соединений (Таблица 2, Рисунок 2). Это является характерным спектральным признаком образования комплексов включения, так как только в этом случае возможно взаимное

Таблица 2. Величины сильнополюсных сдвигов ($-\Delta\delta$ м.д.) сигналов ароматических протонов краунофанов **2а-г** и параквата **6·2PF₆** в ¹H ЯМР спектрах их эквимольных смесей в CD₃CN–CDCl₃, 4:3 при 298 К.

Соединение	$-\Delta\delta$, м.д.								
	H ⁹	H ^a	H ^b	H ^c	C ₆ H ₄	H ^{3,3',5,5'}	H ^{2,2',6,6'}	H _α	H _β
2а	~0,06*	0,07	0,04	0,08	0,02	–	–	0,05	0,18
2б	~0,07*	0,14	0,12	0,15	0,12	–	–	0,21	0,42
2в	0,08	0,07	0,10	0,11	–	0,05	0,05	0,21	0,34
2г	0,16	0,15	0,08	0,11	–	0,07	0,07	0,21	0,30

*Точное значение $\Delta\delta$ определить трудно, так как в спектрах краунофанов **2а,б** сигнал протонов H⁹ накладывается на сигнал CH₂O групп.

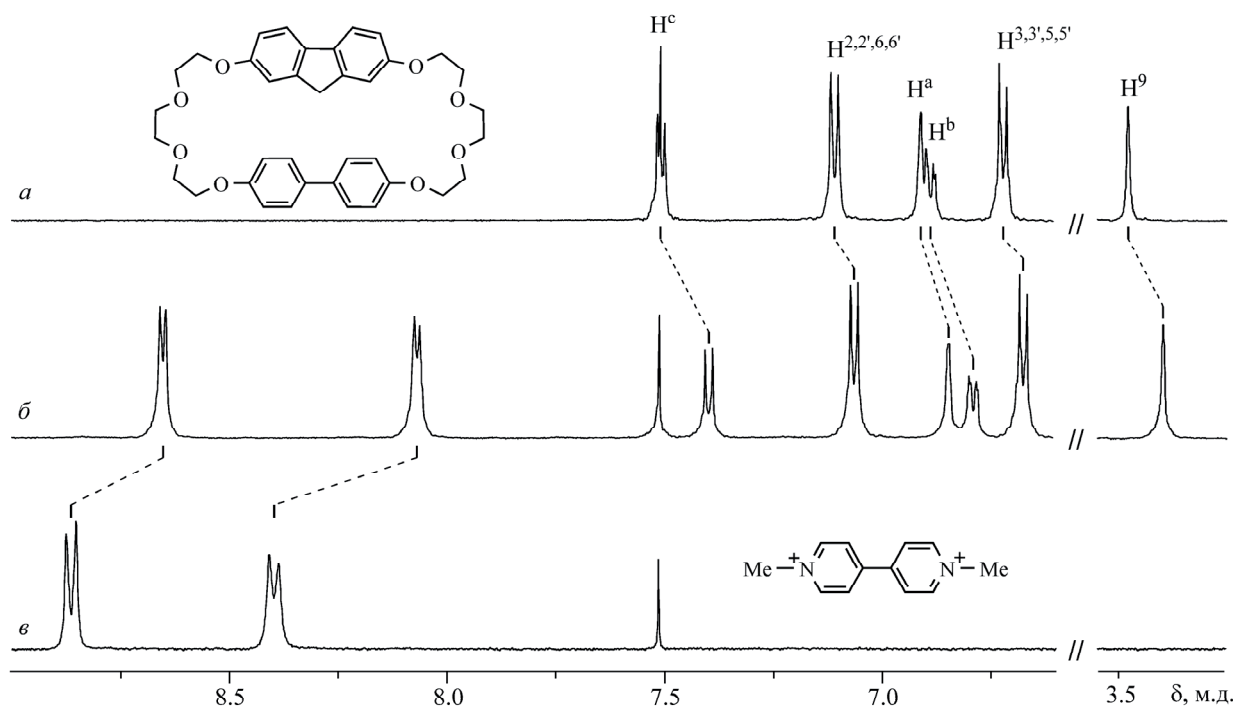


Рисунок 2. Фрагменты ^1H ЯМР спектров краунофана **2в** (а), его эквимольной смеси с паракватом **6·2PF₆** (б) и параквата **6·2PF₆** (в) в смеси $\text{CD}_3\text{CN}-\text{CDCl}_3$ 4:3.

экранирование двух ароматических фрагментов краунофана и пиридиновых циклов параквата.^[34]

Так как величина сдвига сигналов параквата в сильное поле фактически отражает степень его участия в донорно-акцепторных взаимодействиях с π -донорными ароматическими субъединицами циклофанов, можно считать, что величина сдвига сигналов протонов H_α и H_β молекулы параквата для близких по структуре комплексов в первом приближении пропорциональна их устойчивости. Отсюда следует, что краунофан **2б** образует с паракватом более устойчивый комплекс, чем **2а**, а комплексы краунофанов **2в** и **2г** имеют схожее строение и сравнимую устойчивость. Это предположение хорошо согласуется с результатами ББА-масс-спектрометрии и данными ЭСП.

Отметим, что при включении параквата во внутримолекулярную полость краунофанов **2а-г** можно было ожидать проявление сигнала H^9 протонов флуорена в виде дублета, как результат их неэквивалентности из-за анизотропного влияния параквата. Вероятно, наблюдаемый в ^1H ЯМР спектрах комплексов **2а·6²⁺**, **2б·6²⁺**, **2в·6²⁺** и **2г·6²⁺** единственный синглетный сигнал этих

протонов свидетельствует о реализации такой структуры комплексов, в которой они расположены вне зоны влияния параквата.

Очевидно, что различия в спектральном поведении и устойчивости комплексов циклофанов **2а-г** с паракватом **6·2PF₆** определяются их структурой. Однако нам не удалось получить монокристаллы этих комплексов пригодные для рентгеноструктурного исследования. В связи с этим был осуществлен поиск оптимальных структур таких комплексов по методу статистической механики Monte-Carlo (силовое поле MMFF94, программный пакет Spartan'06^[37]).

Выявленные в результате расчета наиболее выгодные структуры комплексов флуоренофанов **2а-г** с паракватом представлены на Рисунке 3.

Найденные структуры комплексов **2а·6²⁺**, **2б·6²⁺**, **2в·6²⁺** и **2г·6²⁺** в общих чертах схожи между собой. В каждой из них паракват включен во внутримолекулярную полость циклофана. Однако если в комплексе **2а·6²⁺** паракват пронизывает полость циклофана, образуя типичный псевдоротаксан, то в комплексах краунофанов с большим размером цикла он стремится

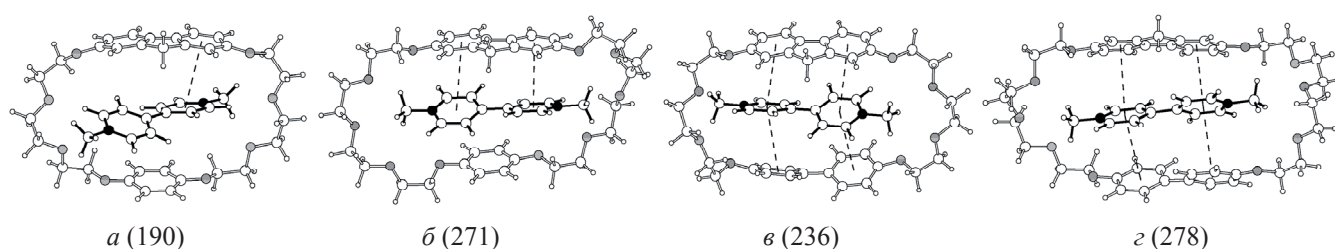


Рисунок 3. Рассчитанные структуры и энергии стабилизации ($-\Delta E$, кДж/моль) комплексов краунофанов **2а** (а), **2б** (б), **2в** (в) и **2г** (г) с паракват-дicationом **6²⁺**. Величина ΔE является разностью между энергией комплекса и суммой энергий свободных хозяина и гостя ($\Delta E = E_{\text{комплекс}} - E_{\text{хозяин}} - E_{\text{гость}}$).

расположиться вдоль длинной оси макроцикла, оптимизируя, таким образом, взаимодействия с их ароматическими фрагментами. В комплексе **2a**·**6**²⁺ только один пиридиновый цикл паракват-дикатиона взаимодействует с фенильным кольцом флуорена, в то время как в комплексах **2б**·**6**²⁺, **2в**·**6**²⁺ и **2г**·**6**²⁺ в таких взаимодействиях участвуют оба пиридиновых цикла параквата. Фрагмент гидрохинона в комплексах **2a**·**6**²⁺ и **2б**·**6**²⁺ практически не взаимодействует с паракватом. Однако в комплексах **2в**·**6**²⁺ и **2г**·**6**²⁺ в донорно-акцепторных π–π взаимодействиях с паракватом задействованы фенильные кольца как флуорена, так и бифенила. Как следует из величин энергий стабилизации комплексов (Рисунок 3) краунофаны **2б** и **2г** образуют более стабильные комплексы, чем их меньшие аналоги **2a** и **2в**, соответственно. В целом результаты расчета хорошо согласуются с результатами ББА-масс-спектрометрии, данными ЭСП и ¹H ЯМР спектроскопии.

Выводы

В заключение отметим, что нами впервые получены флуоренкраунофаны, включающие фрагмент 2,7-диоксифлуорена и гидрохинона или бифенила. Комплексом спектральных методов и компьютерным молекулярным моделированием показано, что они образуют комплексы включения при взаимодействии с гексафторфосфатом параквата **6**·2PF₆. Это указывает на перспективность применения их в качестве рецепторов электронодефицитных молекул и синтеза на их основе супрамолекулярных структур типа ротаксанов и катенанов.

Список литературы

References

1. Diederich F. *Cyclophanes*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1991**. 313 p.
2. Vögtle F. *Cyclophane Chemistry*. Chichester: J. Wiley & Sons, **1993**. 510 p.
3. Cram D.J., Cram J.M. *Container Molecules and Their Guests*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1994**. 223 p.
4. Inokuma S., Sakaki S., Nishimura J. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 87–118.
5. Tsuzuki S., Houjou H., Nagawa Y., Goto M., Hiratani K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4255–4258.
6. 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.
7. Hartley J.H., James T.D., Ward C.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **2000**, 3155–3184.
8. Xu J., Lai Y.-H., Wang W. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2781–2784.
9. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim: Wiley-VCH, **1995**. 281 p.
10. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular Chemistry*, 2nd ed. New York: Wiley, **2009**. 990 p.
11. *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Sauvage J.-P., Dietrich-Buchecker C.O., Eds). Weinheim: Wiley-VCH, **1999**. 368 p.
12. *Molecular Switches* (Feringa B.L. Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, **2001**. 476 p.
13. Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart J.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
14. Balzani V., Venturi M., Credi A. *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**. 511 p.
15. Balzani V., Credi A., Ferrer B., Silvi S., Venturi M. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 1–27.
16. Loeb S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 226–235.
17. Haenel M. W., Irngartinger H., Krieger C. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 144–162.
18. Schweitzer D., Haenel M. W. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 163–175.
19. Tsuge A., Nada R., Moriguchi T., Sakata K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9023–9025.
20. Tsuge A., Ueda Y., Araki T., Moriguchi T., Sakata K., Koya K., Mataka S., Tashiro M. *J. Chem. Res. (S)* **1997**, 168–169.
21. Apel S., Nitsche S., Beketov K., Seichter W., Seidel J., Weber E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1212–1218.
22. Nehlig A., Kaufmann G., Asfari Z., Vicens J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5865–5868.
23. Tsuge A., Yamasaki T., Moriguchi T., Matsuda T., Nagano Y., Nago H., Mataka S., Kajigaeshi S., Tashiro M. *Synthesis* **1993**, 205–206.
24. Rajakumar P., Kanagalatha R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2761–2764.
25. Luk'yanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Kulygina E.Yu., Mazepa A.V. *Zh. Org. Khim.* **2009**, *45*, 313–320 (in Russ.) [*Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 304–311 (Engl. transl.)].
26. Luk'yanenko N.G., Kirichenko T.I., Lyapunov A.Yu., Kulygina E.Yu. *Izv. Ross. Acad. Nauk, Ser. Khim.* **2008**, *57*, 1665–1670 (in Russ.).
27. Manjula A., Nagarajan M. *Arkivoc* **2001**, 165–183.
28. Barnes N.A., Faessinger R.W. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4544–4548.
29. Badjic J.D., Cantrill S.J., Stoddart J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2288–2289.
30. Credi A., Dumas S., Silvi S., Venturi M., Arduini A., Pochini A., Secchi A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5881–5887.
31. Kwangyul M., Kaifer A.E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 185–188.
32. Vincenti M. *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 925–939.
33. Schalley C.A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, 11–39.
34. Amabilino D.B., Stoddart J.F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828.
35. Asakawa M., Ashton P.R., Dehaen W., L'abbé G., Menzer S., Nouwen J., Raymo F.M., Stoddart J.F., Tolley M. S., Toppet S., White A.J.P., Williams D.J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 772–787.
36. Ballardini R., Balzani V., Di Fabio A., Gandolfi M.T., Becher J., Lau J., Nielsen M.B., Stoddart J.F. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 293–298.
37. Spartan'06, Wavefunction, Inc. Irvine, CA.

Received 09.07.2009

Accepted 13.10.2009