

Равновесие между двумя вырожденными формами при комплексообразовании нового бис–краунсодержащего битиофена с солями алкандиаммония

А. А. Космачева,^a Е. В. Луковская,^{a@} О. А. Федорова,^{a,b} А. А. Бобылева,^a
Ю. В. Федоров,^{a,b} А. В. Долганов,^b А. В. Анисимов^a

^aХимический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991 Москва, Россия

@E-mail: lukov@petrol.chem.msu.ru

Синтезирован 2,2'-дизамещенный битиофен с двумя 18-краун-6-эфирными группами и изучено его комплексообразование с перхлоратами алкандиаммония методами спектрофотометрического титрования, ¹H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии. Показано, что краун-эфирные фрагменты замещенного битиофена в растворе ацетонитрила связывают катионы диаммония с образованием динамических комплексов состава 1:1. Методом масс-спектрометрии подтверждена стехиометрия комплексов. На основе данных ¹H ЯМР-спектроскопии предложена структура супрамолекулярных ансамблей.

Ключевые слова: Краун-эфиры, битиофены, стирилтиофены, алкандиаммоний, инклюзивные комплексы.

Equilibrium between Two Degenerated Forms during Complexation of Novel Bis–crown Containing Bithiophene and Alkanediammonium Cations

Anastasia A. Kosmacheva,^a Elena V. Lukovskaya,^{a@} Olga A. Fedorova,^{a,b}
Alla A. Boblyyova,^a Yuri V. Fedorov,^{a,b} Alexander V. Dolganov,^b
and Alexander V. Anisimov^a

^aChemistry Department of Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: lukov@petrol.chem.msu.ru

Substituted oligothiophene possesses valuable physicochemical properties which make it possible to use in a field of molecular electronics as active semiconductor material in field transistors, as element of organic leds, in cells of solar batteries, in electrochemical devices. Supramolecular organization of oligothiophene compounds leads to facilitation of the processes of charge, electron and energy transfer and, consequently, extends the potentialities of designing new electrooptical systems. Crown ethers and their derivatives show unique and interesting selectivities towards different ions. Due to these ionophoric properties crown-containing compounds became very popular in chemistry of cation complexation. That led to design and construct practical systems with selectivity towards specific cations. Moreover, due to possibility to vary the length and structure of alkanediammonium cations it is easy to organize molecules into functional ensembles and vary their properties. In this study we synthesized 2,2'-disubstituted bithiophene ligand containing 18-crown-6-ethers. 2-Methylthiophene was used as an initial compound. Target product consists of ion-sensitive receptor, two thiophenes and two styryl fragments showing π -extended conjugation and can present electrochemical and optical properties. The process of complex formation with alkanediammonium salts $^+NH_3-(CH_2)_n-^+NH_3 2ClO_4^-$ (An), $n=8$ (A8), 10 (A10), 12 (A12) was investigated. It was shown that crown ether fragments of dyes are able

to bind diammonium cations producing equimolar complexes in acetonitrile solution. The stoichiometry of complexes was proved using spectrophotometric titration technique and ESI-MS data. Fluorescence analysis was also prepared to estimate influence of complexation on quantum yield. We proved alteration of electrochemical characteristics of the system during the process of complex formation using CVA technique. The structure of supramolecular ensembles was suggested using quantum-chemical calculations and proved by 1D and 2D NMR spectroscopy.

Keywords: Crown ether, bithiophene, styryl thiophene, alkanediammonium, inclusion complex.

Введение

Замещенные олиготиофены обладают рядом ценных физико-химических свойств, которые позволяют использовать их в молекулярной электронике в качестве активных полупроводниковых материалов в органических полевых транзисторах,^[1] в элементах органических светодиодов,^[2] в ячейках солнечных батарей,^[3] в электрохимических устройствах.^[4] Супрамолекулярная организация олиготиофеновых производных расширяет возможности получения новых оптоэлектронных систем, поскольку в организованных системах значительно легче протекают процессы переноса заряда, электрона или энергии.^[5-7]

В настоящем исследовании мы синтезировали битиофеновое стиральное производное **5**, имеющее в своем составе 18-краун-6-эфирный фрагмент, и исследовали его комплексообразование с катионами диаммония $^+\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_n-^+\text{NH}_3 \cdot 2\text{ClO}_4^-$ (**An**), $n=8, 10, 12$ (Схема 1). Краун-эфиры обладают уникальным свойством с высокой селективностью образовывать комплексы с различными катионами. Благодаря этим ионофорным свойствам краунсодержащие соединения стали популярны в химии катионного комплексообразования, что привело к получению огромного количества их производных с различной селективностью к разнообразным катионам.^[8] Комплексообразование аммонийного катиона с 18-краун-6-эфирным фрагментом осуществляется за счет образования водородных связей между атомами водорода аммонийной группы и атомами кислорода макрогетероцикла (Схема 1). Катионы алкандиаммония благодаря варьированию длины и строения алкильной цепочки позволяют организовывать краунсодержащие соединения в разнообразные супрамолекулярные структуры. Таким образом, открываются широкие возможности для управления строением и свойствами супрамолекул.^[9-12]

Для исследуемого соединения **5** при смешивании в растворе с аммонийными солями **A8**, **A10**, **A12** можно предположить образование комплексов с различным соотношением компонентов. В настоящей работе с использованием совокупности физико-химических методов (оптическая, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, электрохимия) выполнены исследования по выяснению структуры комплекса дитиофена **5** с солями октан-1,8-диаммония **A8**, декан-1,10-диаммония **A10** и додекан-1,12-диаммония **A12**.

Экспериментальная часть

Исходные соединения: 2-метилтиофен, *N*-бромсукцинимид, триэтилфосфит, 2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-карбальдегид, гидробромид октан-1,8-диаммония, гидробромид декан-1,10-диаммония, гидробромид додекан-1,12-диаммония, калия ацетат, бис(пинаколато)диборан, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, три-*n*-бутилстанилхлорид, *n*-бутиллитий (все - Aldrich) являются коммерческими соединениями и были использованы без дополнительной очистки.

Строение полученных соединений было доказано с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, а также подтверждено данными элементного анализа. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Avance 400, рабочая частота 400 MHz и 100 MHz (с использованием методики APT), внутренний стандарт – ГМДС, растворители – CDCl_3 , CD_3CN .

Масс-спектры регистрировали на приборе Agilent 1100 Series в режиме детекции положительно заряженных ионов. Использовалось прямое введение анализируемого раствора. Скорость потока 400 мкл/ч. Температура осушающего газа 350 °C. Давление газа 10 psi. Перенапряжение на игле небулайзера 4.5-5.5 тыс. В. Изотопное распределение было рассчитано с помощью Molecular Weight Calculator, Version 6.73.

Измерения электрохимических потенциалов окисления и восстановления проводились с помощью цифро-

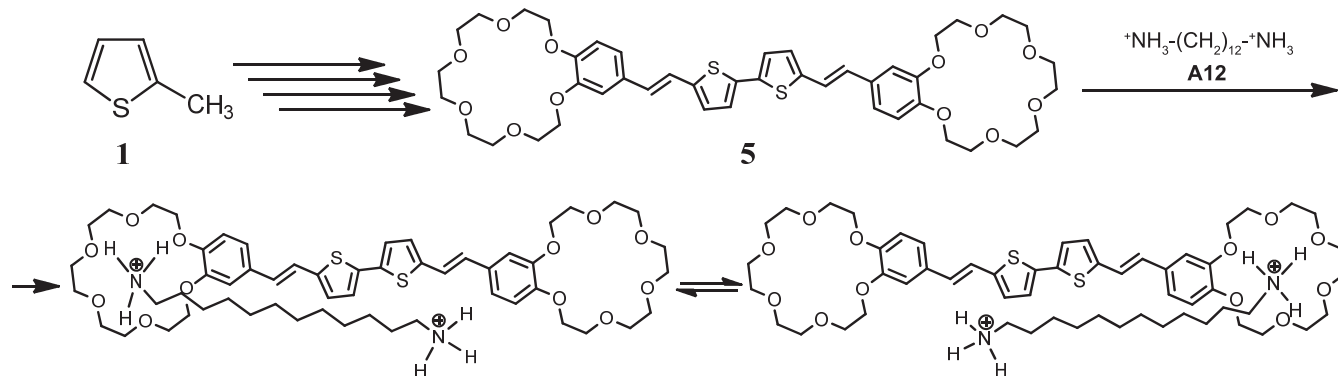


Схема 1.

го потенциостата-гальваностата IPC-Win, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали в присутствии 0.1 М фонового электролита $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в безводных органических растворителях (DMF, CH_3CN , CH_2Cl_2) при 20 °C в специальной электрохимической ячейке объемом 5 мл. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном платиновом электроде при различных скоростях развертки потенциала. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод, а вспомогательного – платиновая пластина. Измеренные значения потенциалов пересчитывались с учетом омических потерь.

Температуры плавления измеряли на приборе «Mel-temp II».

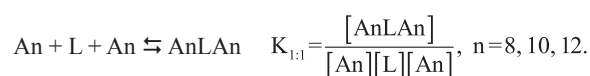
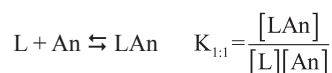
Растворители очищали по стандартным методикам.

18-[E]-2-(5-бромтиофен-2-ил)этилен]-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин (4). К смеси 2.4 мл 50% NaOH и 0.2 г аликвата 336 в 10 мл бензола прибавили раствор 1 г (3 ммоль) фосфоната **3** и 1 г (6.2 ммоль) 4-формилбензо-18-краун-6 в 15 мл бензола. Реакционную смесь нагревали до 65 °C 1 час, охладили, отделили органическую фазу, промыли ее водой и сушили MgSO_4 . После удаления бензола полученное вещество перекристаллизовали из смеси гексан-этилацетат (1:1). Получили 0.98 г соединения **4** в виде светло-желтого порошка, выход 65%, т. пл. 113–114 °C. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д. (J , Гц): 3.67 (с, 4H, H(8, 9)), 3.71 (м, 4H), 3.76 (м, 4H), 3.93 (м, 4H) [CH_2O], 4.18 (м, 4H, H(2, 15)), 6.71 (д, 1H, $^3J=16.7$, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.73 (д, 1H, $^3J=3.9$, H(3')), 6.82 (д, 1H, $^3J=8.1$, H(20)), 6.91 (д, 1H, $^3J=3.8$, H(4')), 6.92 (д, 1H, $^3J=16.9$, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.96 (д, 1H, $^3J=8.3$, H(19)), 6.98 (с, 1H, H(17)). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 68.60, 69.10, 69.54, 69.60 (2C), 69.82, 70.50, 70.55, 71.08, 71.10 [CH_2O], 110.46 (C(5')), 111.69, 113.91 (C(17, 20)), 119.48, 120.33, 125.54, 128.62, 130.40 (C=C, C(3', 4', 19)), 130.16 (C(18)), 144.77, 149.3, 149.36 (C(2', 16a, 20a)). Найдено (%): C, 53.05; H, 5.41; $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{BrO}_6\text{S}$. Вычислено (%): C, 52.91; H, 5.45. ИЭР-масс, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 500 [$\text{M}+1$] $^+$. ЭСП (MeCN) λ_{max} нм: 346.

18,18'-{2,2'-Дитиенил-5,5'-бис[(E)-этен-2,1-диил]}бис-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензо-гекса-циклооктадецин) (5). В 10.5 мл безводного ДМФА растворили 0.35 г (0.74 ммоль) бромид **4**, 0.19 г (0.77 ммоль) бис(пинаколата) диборана и 0.2 г (2.1 ммоль) ацетата калия. Раствор дегазировали, трижды замораживая жидким азотом. Реакционную колбу заполнили сухим аргоном, добавили 0.017 г (0.021 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ и нагревали 2 ч до 75 °C при перемешивании. После охлаждения в реакционную смесь в токе аргона ввели еще 0.7 г (1.4 ммоль) бромид **4**, 0.17 г (0.21 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, 0.37 г (3.5 ммоль) Na_2CO_3 в 1 мл воды и нагревали 10 ч до 75 °C. После упаривания основной части растворителя образовавшуюся суспензию отфильтровали, осадок на фильтре промыли ацетоном и эфиром. Оставшийся осадок растворили в хлористом метиле, промыли водой и высушили над MgSO_4 . После удаления растворителя получили 0.5 г целевого продукта **5** коричнево-оранжевого цвета, выход 40%, т. пл. 126 °C. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д. (J , Гц): 3.71 (с, 8H), 3.73 (м, 8H), 3.79 (м, 8H), 3.94 (м, 8H), 4.19 (м, 4H), 4.23 (м, 4H) [CH_2O], 6.79 (д, 2H, $^3J=16.1$, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.84 (д, 2H, $^3J=8.3$, H(19)), 6.90 (д, 2H, $^3J=3.8$, H(Th)), 6.99 (м, 4H, H(17, 20)), 7.01 (д, 2H, $^3J=16.0$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.04 (д, 2H, $^3J=3.8$, H(Th)). ^{13}C ЯМР (CDCl_3) δ_{C} м.д.: 69.09 (4C), 69.20 (20C), 69.63 (4C), 69.70 (2C), 70.77 (4C), 70.87 (4C) [CH_2O], 111.63, 113.98 (4C(17, 20)), 119.95, 120.30, 123.98, 126.69, 128.19 (10C, C=C, C(3', 4', 19)), 130.47, 135.76, 142.15 (6C, C(2', 5', 18)), 149.02, 149.08 (4C, C(16a, 20a)). Найдено (%): C, 62.87; H, 6.58; $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{S}_2$. Вычислено (%): C, 62.99; H, 6.49. ИЭР-масс, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 840 [$\text{M}+1$] $^+$ (44), 862 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ (56). ЭСП (MeCN) λ_{max} нм: 430.

Методика титрования. Для измерения констант устойчивости комплексов лиганда с катионами алкандиаммония использовали метод спектрофотометрического титрования при 20±1 °C, варьируя концентрацию соответствующего

перхлората при постоянной концентрации лиганда. Известный объем раствора лиганда в ацетонитриле наливали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объема добавляли раствор солей с известной общей концентрацией. После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали по возможности, когда при дальнейшем добавлении соли алкандиаммония спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы «SpecFit32». При расчете констант устойчивости учитывалась возможность образования комплексов [**5·An**] и [**5·2An**] (n=8, 10, 12) согласно следующей схеме:



Спектры флуоресценции были записаны на спектрофлуориметре Fluorolog®-3-22 (Jobin Yvon) при 20±1 °C. Квантовые выходы флуоресценции лиганда и комплексов в ацетонитриле были определены при 20±1 °C относительно раствора кумарина в EtOH в качестве стандарта ($\phi_f=0.62$) при длине волны возбуждения 430 нм. Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали по формуле:^[13]

$$\phi_x = \frac{J_x(1-T_r)}{J_r(1-T_x)} \times \frac{n_x^2}{n_r^2} \times \phi_r$$

где n_x – показатель преломления растворителя, в котором проводились измерения, а n_r – показатель преломления раствора стандарта, $J = \int I(\lambda) d\lambda$ – интегральная интенсивность излучения, $T = 10^{-\epsilon(\lambda_{\text{возб}})cl}$ – значение величины пропускания анализируемого раствора на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$.

Результаты и их обсуждение

Синтез битиофена **5** был осуществлен по Схеме 2.

Диэтилфосфонат **3** был получен из 2-метилтиофена **1** по описанной нами ранее методике^[14] и введен в

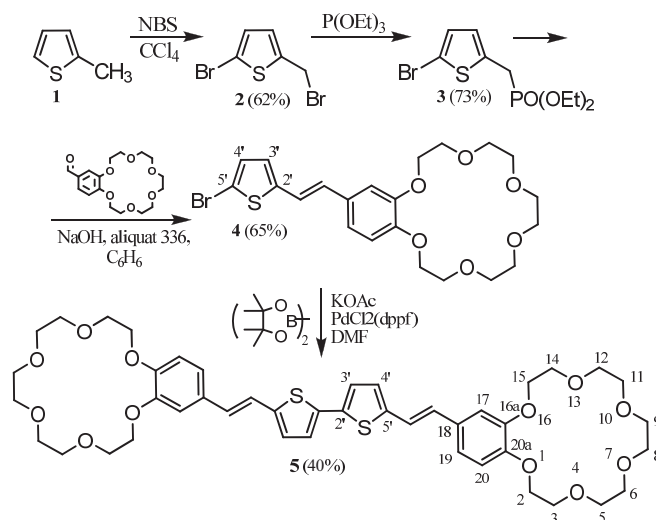


Схема 2.

реакцию Виттига-Хорнера-Эммонса с 4-формилбензо-18-краун-6-эфиром. В условиях межфазного катализа реакция протекает даже с гидроксидом натрия в системе вода-бензол. В качестве межфазного катализатора использовали Аликват 336. Выход полученного продукта **4** составил 65%. Соединение **5** синтезировали по методу Сузуки из бромида **4** и бис(пинаколато)диборана с использованием дифенилфосфинферроценилдихлорид а палладия (PdCl_2dppf) в качестве катализатора, ацетата калия как основания. В результате был выделен продукт димеризации **5** с выходом 40% в виде оранжево-коричневого порошка.

Исходный лиганд имеет протяженную хромофорную систему, включающую по два атома кислорода краун-эфира, сопряженных со стироловым фрагментом и битиофеновым ядром. Электронный спектр поглощения соединения **5** в MeCN характеризуется наличием длинноволновой полосы поглощения (ДПП) с максимумом при 301 нм. В ^1H ЯМР спектре соединения **5** присутствуют сигналы одного краунсодержащего стиролового фрагмента и одного тиофенового гетероцикла, что свидетельствует о его высокосимметричной структуре. Константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойных связях (16 Гц) указывают на их транс расположение. Комплексообразование по краун-эфирным фрагментам будет оказывать влияние на электронное распределение в лиганде и изменит спектрофотометрические характеристики системы.

Анализ данных спектрофотометрического титрования показал, что взаимодействие лиганда **5** с солями диаммония **A8**, **A10** и **A12** приводит к образованию комплекса состава 1:1. При больших избытках аммонийной соли наблюдается образование комплексов состава 1 лиганд и 2 молекулы соли аммония. Константы устойчивости комплексов были получены при обработке данных спектрофотометрического титрования с использованием расчетной программы «SpecFit32». В Таблице 1 представлены данные расчетов констант устойчивости комплексов, а также длин волн полос поглощения. Величины констант комплексообразования рассмотренных ансамблей находятся на уровне величин констант комплексообразования бис-18-краун-6-стильбена с катионами алкилдиаммония.^[9]

Также в ходе работы был проведен флуоресцентный анализ растворов исходного лиганда в присутствии диаммонийных солей при двух различных концентрациях, соответствующих комплексам различного состава. Данные флуоресценции (Таблица 2) показали, что комплексообразование не оказывает существенного влияния на квантовый выход флуоресценции, концентрационного тушения флуоресценции не наблюдается.

Для подтверждения состава комплексов были выполнены исследования с использованием масс-спектрометрии, метод ионизации электрораспылением (ИЭР). Этим методом можно анализировать положительно заряженные частицы в растворе ацетонитрила, мягкие условия проведения анализа позволяют избежать разрушения комплекса. Пример масс-спектра лиганда **5** и диаммонийной соли **A12** изображен на Рисунке 1. Масс-спектры смесей лиганда с солями диаммония **A8**, **A10** и **A12** содержат пики комплексов исходного лиганда с катионами натрия, калия, присутствия которых в растворах невозможно избежать, исходной диаммонийной соли, а также довольно интенсивные пики комплексов состава лиганд:диаммоний = 1:1. Следовательно, данные масс-спектрометрии находятся в соответствии с данными, полученными при спектрофотометрическом титровании.

При образовании такого типа комплексов должно происходить частичное смещение электронной плотности от тиофенового ядра к сопряженному с ним краун-эфирному фрагменту, что делает возможным изучить систему методом цикловольтамперометрии (ЦВА). В качестве растворителя использовался ацетонитрил. В анодной области лиганда **5** наблюдается четко выраженная волна окисления при потенциале $E_{p1}=0.81\text{ мВ}$, соответствующая окислению одного тиофенового фрагмента с образованием высоко реакционноспособного катион-радикала. Это также подтверждается отсутствием волны после изменения направления сканирования потенциала (Схема 3).

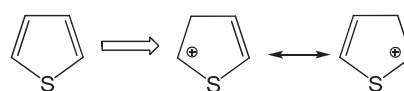


Схема 3.

Таблица 1. Логарифмы констант комплексообразования лиганда **5** с катионами диаммонийных солей, а также положение ДПП образующихся комплексов

соединение	$\log K_{1:1}$	$\log K_{1:2}$	λ_{\max} (комплекс состава 1:1), нм	λ_{\max} (комплекс состава 1:2), нм
5·A8	5.16±1.55		431	
5·A10	5.360±0.145	8.96±0.18	431	430
5·A12	5.10±0.11	9.19±0.08	432	431

Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции лиганда **5** и комплексов **5·A8**, **5·A10**, **5·A12**. Растворитель – ацетонитрил, T=294 К.

соединение	5	5·A8	5·A10	5·A12
концентрация, моль/л	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
квантовый выход	0.11	0.094	0.097	0.11

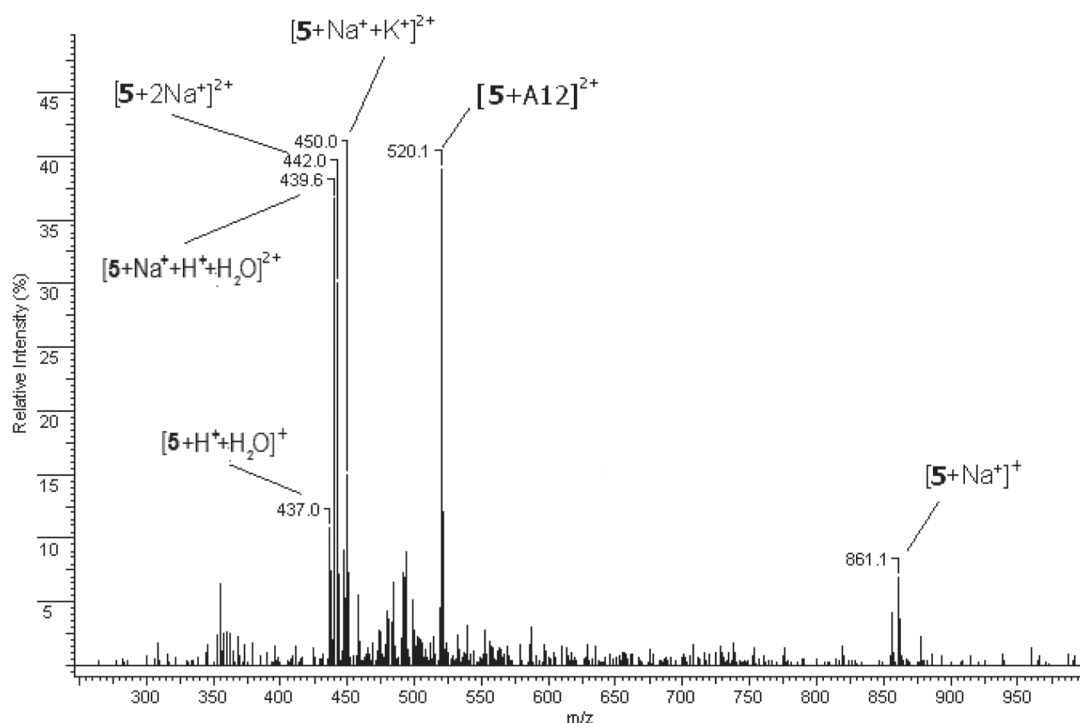


Рисунок 1. Масс-спектр комплекса лиганда **5** с диаммониевым катионом **A12**, растворитель – ацетонитрил.

Таблица 3. Значения потенциала окисления системы **5:An** (1:1), где $n=4, 8, 10$, CH_3CN .

Соединение	E_{ox1} , мВ	$V(\Delta)$
5	0.81	
5:A4 (1:1)	0.95	0.14
5:A8 (1:1)	0.98	0.17
5:A10 (1:1)	0.99	0.18

При добавлении к раствору лиганда солей диаммония наблюдается смещение потенциала окисления в анодную область. Этот эффект может быть связан с образованием в растворе супрамолекулярных структур, в которых аминогруппа координируется по краун-эфирному фрагменту лиганда. Интересно отметить, что сдвиг потенциала ($V(\Delta)$) мало зависит от длины метиленовой цепочки спейсера (Таблица 3). Таким образом, методом ЦВА также удалось подтвердить образование схожих по типу супрамолекулярных структур для исследованных диаммонийных солей.

Для анализа структуры образующегося комплекса мы провели оптимизацию предполагаемых комплексов методом MMFF94. Согласно полученным данным длина метиленовых цепочек в **A8**, **A10** и **A12** недостаточна для одновременной координации двух аммонийных групп по двум краун-эфирным макроциклам. В то же время, одновременная координация двух аммонийных групп с двумя макроциклами должна приводить к значительным искажениям в структуре лиганда.

Сведения о структуре образующихся комплексов возможно получить при использовании метода ЯМР-спектроскопии. В данной работе спектры свободного

лиганда, снятые в растворе дейтерированного ацетонитрила, сравнивали со спектрами смеси лиганда и диаммонийной соли при эквимольном соотношении. Для комплексов всех диаммонийных солей **A8**, **A10**, **A12** обнаружено смещение сигналов протонов лиганда **5** в область слабых полей. Наибольшие изменения обнаруживаются для сигналов протонов краун-эфирного фрагмента, указывающих на образование водородных связей между протонами аммонийной группы и атомами кислорода краун-фрагмента. Смещение сигналов протонов ароматической хромофорной части невелико (Рисунок 2).

На основании данных спектрофотометрического титрования и масс-спектрометрии можно предположить образование комплекса, в котором только одна аммонийная группа связывается с краун-эфирным фрагментом. В таком случае второй краун-эфирный фрагмент остается свободным. Однако спектры ЯМР показывают только один набор сигналов протонов лиганда, соответствующих комплексу. Сигналы протонов свободного лиганда при добавлении диаммонийных солей в эквимольном соотношении исчезают полностью.

Следует отметить, что сигналы протонов метиленовых мостиков диаммонийных солей при комплексообразовании с лигандом смещаются в область сильных полей. Величина смещения значительна (~ 0.2 – 0.25 м.д.). Такое явление может объясняться анизотропным эффектом, возникающим при расположении метиленовой цепочки диаммония вдоль хромофорной протяженной молекулы лиганда. Подобный эффект для комплекса бис-18-краун-6-стильбенов с солями алкандиаммония описан в работе [15].

Для подтверждения данного предположения в ходе исследований были получены двумерные спектры ЯМР

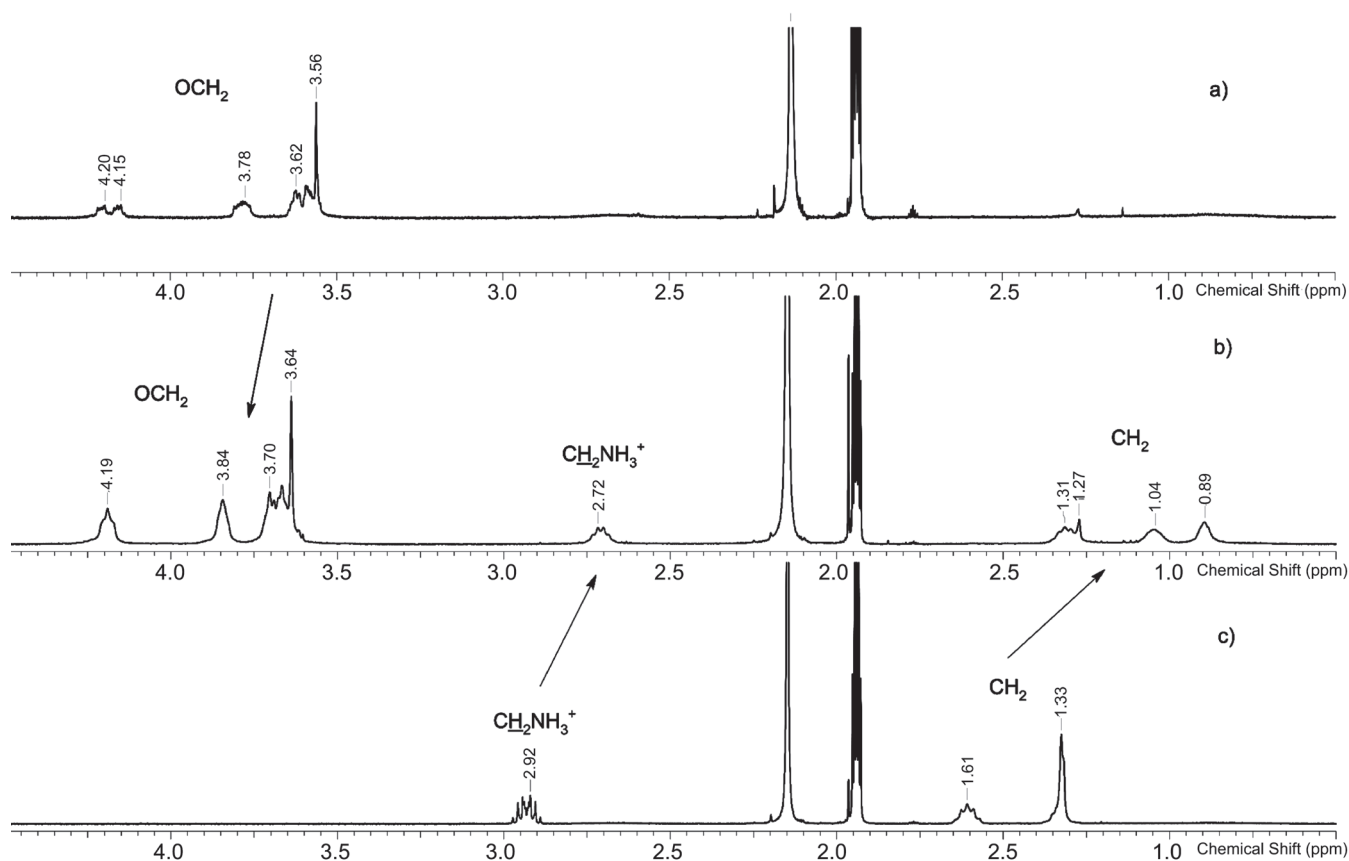


Рисунок 2. ^1H ЯМР спектры лиганда **5** ($5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$, CD_3CN) (а), смеси лиганда **5** с солью **A8** в соотношениях 1:1 (б), соли **A8** ($1 \cdot 10^{-2}$ моль·л $^{-1}$) (с).

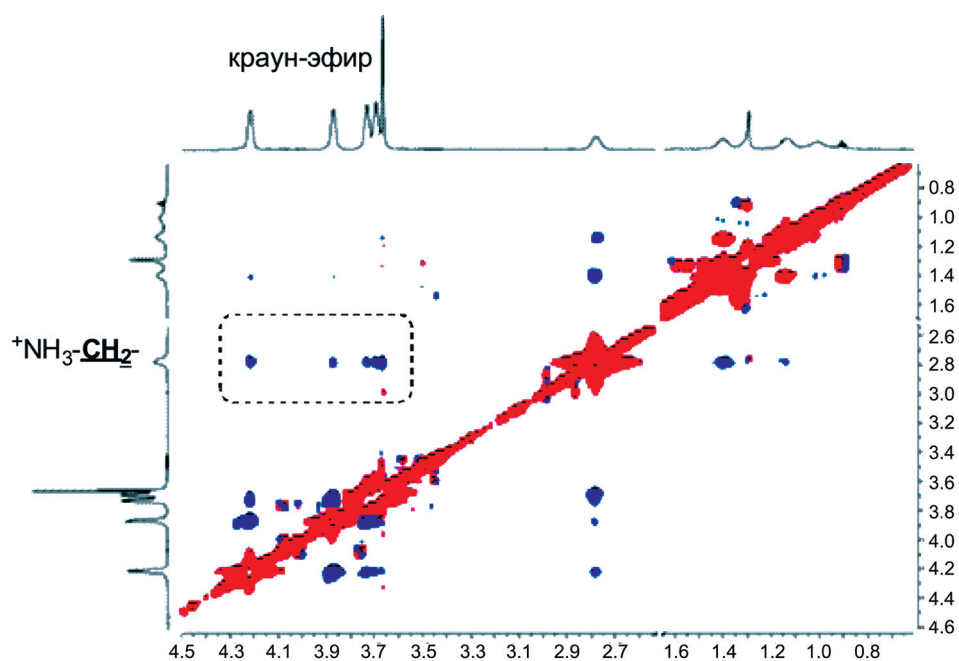


Рисунок 3. ROESY спектр комплекса **5·A8** в CD_3CN .

ROSY комплекса **5**·**A8** (Рисунок 3). На спектре обнаруживаются кросс-пики сигналов протонов метиленовой цепочки диаммония **A8** с сигналами протонов краун-эфирного фрагмента лиганда **5**.

Данный факт, а также то, что ЯМР-спектр комплекса не содержит сигналов протонов свободного лиганда, позволяет предположить, что в растворе диаммонийной соли и лиганда существует равновесие между монокомплексами, когда то один, то другой краун-эфирный фрагмент связывают аммонийные группы.

Смесь предполагаемых комплексов, существующих в растворе, представлена на Рисунке 4. Структуры оптимизированы в программе Chem3D, MMFF94.

Смесь **5**·**A8** была проанализирована с использованием метода DOSY спектроскопии (Рисунок 5). Спектр DOSY показывает существование двух типов частиц, один тип по размеру соответствует свободному лиганду,

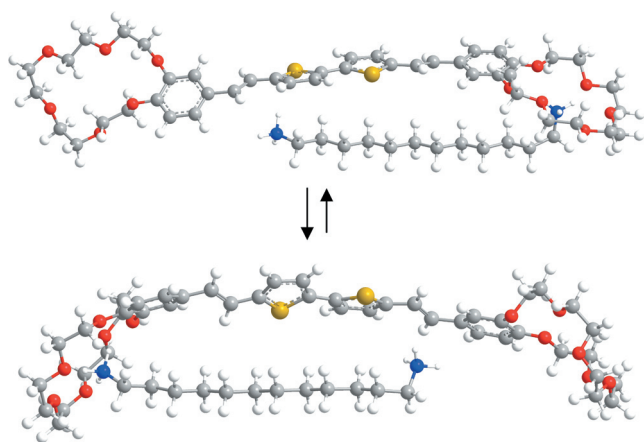


Рисунок 4. Оптимизированная структура комплекса **5**·**A12** (геометрия оптимизирована с использованием метода MMFF94).

а второй – диаммонийной соли. Данные результаты подтверждают отсутствие в растворе частиц большого размера, т.е. комплексов состава 2:2, 3:3 и т.д. Эти результаты также подтверждают наше предположение о том, что в системе существует быстрый процесс координации-декоординации аммонийной группы по краун-эфиру. Видимо, скорость равновесного процесса выше скорости съемки спектра ЯМР, поэтому существование ассоциата **5**·**A8** методом DOSY зарегистрировано не было.

Таким образом, изучение комплексообразования краунсодержащего производного битиофена с алкандиаммонийными солями с использованием методов УФ, ЯМР-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и масс-спектрометрии показало образование одного типа комплекса, в котором лиганд и диаммонийный дикатион содержатся в эквимолекулярном соотношении.

Заключение

Осуществлен синтез краунсодержащего бисстирилового производного битиофена **5**, определена его структура. Проведенные физико-химические исследования процесса комплексообразования с солями алкандиаммония однозначно подтверждают образование супрамолекулярных комплексов, которые сопровождается изменением оптических и электрохимических характеристик лиганда **5**. Показано, что в случае солей **A8**, **A10**, **A12** метиленовая цепочка располагается вдоль хромофорной части лиганда, но ее длины недостаточно для одновременной координации аммонийных фрагментов по двум краун-эфирам. Согласно нашим данным наблюдается интересное явление, связанное с быстрым перемещением алкиламмонийной соли вдоль тиофенсодержащего хромофора, обеспечивающее попеременную

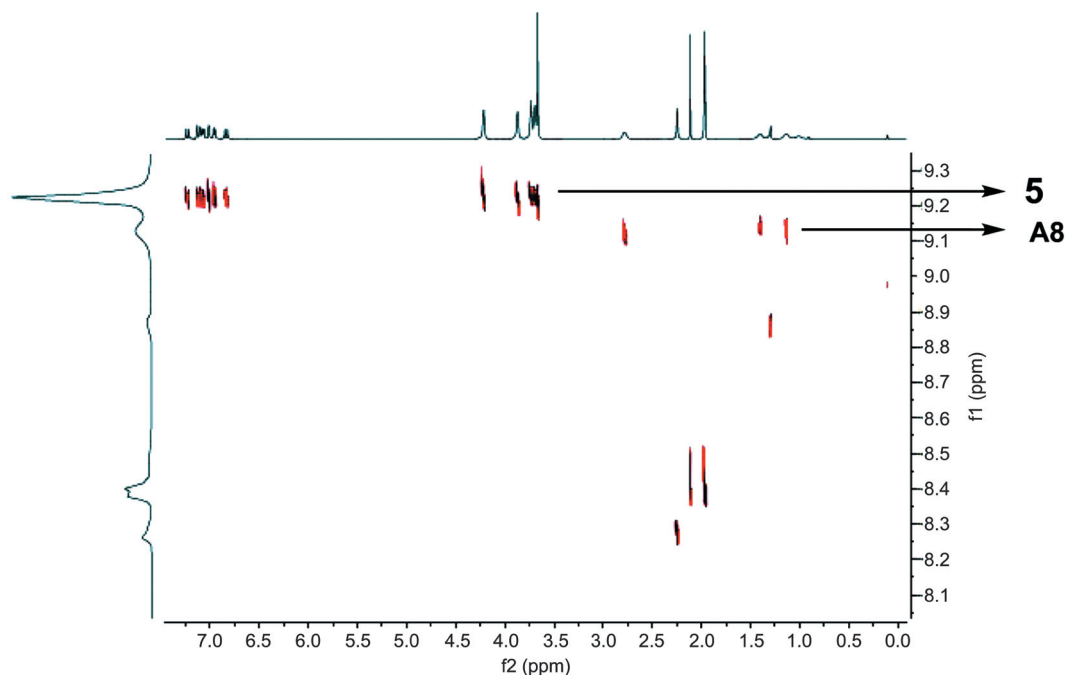


Рисунок 5. DOSY спектр комплекса **5**·**A8** в CD_3CN .

координацию аммонийной группы то с одним, то с другим краун-эфирным фрагментом. Данная структура доказана с использованием 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, а также подтверждена квантово-химическими расчетами.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-00806 и 12-03-00707.

Список литературы

References

1. Horowitz G., Fichou D., Peng X., Xu Z., Garnier F. *Solid State Commun.* **1989**, 72, 381-384.
2. Geiger F., Stoldt M., Schweizer H., Bauerle P., Umbach E. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 922-925.
3. Noma N., Tsuzuki T., Shirota Y. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 647-648.
4. Kumar A., Welsh D.M., Morvant M.C., Piroux F., Abboud K.A., Reynolds J.R. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 896-902.
5. Lukovskaya E., Boblyyova A., Fedorova O., Fedorov Yu., Kardashev S., Maksimov A., Anisimov A., Maurel F., Marmois E., Jonusauskas G., Didane Y., Brisset H., Fages F. *Synt. Met.* **2007**, 157, 885-893.
6. Fedorova O., Lukovskaya E., Mizerev A., Fedorov Yu., Boblyyova A., Maksimov A., Moiseeva A., Anisimov A., Jonusauskas G. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 246-254.
7. Selector S., Fedorova O., Lukovskaya E., Anisimov A., Fedorov Yu., Tarasova N., Raitman O., Fages F., Arslanov V. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 1482-1490.
8. Bradshaw J.S., Izatt R.M. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 338-345.
9. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2020-2023.
10. Vedernikov A.I., Lobova N.A., Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. *Mendeleev Commun.* **2005**, 15, 173-175.
11. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Lobova N.A., Basok S.S. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, 1, 108-114.
12. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Efremova A.A., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6768-6779.
13. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* (Valeur B., Ed.), Weinheim: Wiley-VCH, **2002**. 226-246.
14. Lukovskaya E.V., Boblyyova A.A., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Anisimov A.V., Didane Y., Brisset H., Fages F. *Russ. Chem. Bull.* **2007**, 56, 967-974 [*Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2007**, N. 5, 932-939 (in Russ.)].
15. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Lobova N.A., Botsmanova A.A., Kuz'mina L.G., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Johnels D., Edlund U.G. *New J. Chem.* **2005**, 29, 881-894.

Received 19.03.2014

Accepted 16.05.2014