

Псевдоротахановые структуры на основе тиофенсодержащих производных дибензо–24–краун–8–эфира

Е. В. Луковская,^{a@} А. А. Космачева,^a Ю. А. Сотникова,^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: luchal2006@yandex.ru

Разработан метод получения дибензо-24-краун-8-эфиров (ДБ24К8), содержащих один или два 3,4-диоксиэтилендиофеновых заместителя, с помощью реакции кросс-сочетания по Стилле. Исследование комплексообразования монозамещенного ДБ24К8 с виологеном с использованием спектральных и электрохимических методов подтвердило образование псевдоротахановой структуры. Строение синтезированных соединений доказано с помощью комплекса физико-химических методов.

Ключевые слова: Дибензо-24-краун-8-эфир, бромирование, кросс-сочетание, комплексообразование, виологен, спектрофотометрия, электрохимия.

Pseudorotaxane Structures Based on Thiophene–Containing Dibenzo–24–crown–8 Ether Derivatives

Elena V. Lukovskaya,^{a@} Anastasia A. Kosmacheva,^a Yulia A. Sotnikova,^a
Olga A. Fedorova,^{a,b} Alla A. Bobilyova,^a Yury V. Fedorov,^{a,b} Alexander V. Dolganov,^b
and Aleksander V. Anisimov^a

^aChemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

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

@Corresponding author E-mail: luchal2006@yandex.ru

One of intensively developing direction in supramolecular chemistry is the creation of functional ensembles based on organic molecules. Prime examples of such ensembles are the complexes of viologens with crown ether in which the movement or disintegration – self-assembly of pieces under the influence of chemical or photochemical impulses occurs. Viologens – 1,1'-disubstituted-4,4'-bipyridinium salts – are widely used in the synthesis of novel materials due to their electron-deficient nature and excellent electrochemical characteristics. There are many systems based on viologens investigated by now. Among them guest-host complexes, sensors, molecular machines, prototypes of solar cells, electrochromic materials exist. Thiophene derivatives are important components of materials of optoelectronic devices. They are used in the construction of solar cells, LEDs, organic conductors. Obtaining of molecules with high electron mobility (important for optoelectronic devices) is achieved by the combination of donor and acceptor fragments. In particular, the molecules containing thiophene and viologen fragments in their composition demonstrate good characteristics. To obtain the systems combining the thiophene and viologen fragments we have used a supramolecular method of creation of pseudorotaxane complexes based on dibenzo-24-crown-8 ether; containing 3,4-ethylenedioxythiophene, and N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium perchlorate. Thiophene derivatives have an ability to give an electron to form sufficiently stable cation radicals under the photoirradiation; viologens are the electron acceptors. In the complex they are located in close distance to each other for the exchange of electrons between these components, and it is important that the location of the excited states energy levels of the molecules allows them

to exchange electrons or energy. It was shown earlier that dibenzo-24-crown-8 ether forms 1:1 complex with *N,N'*-dimethyl-4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate in the acetone solution. Wherein, additionally to N-O coordination, the interaction between benzene rings of crown ether and pyridinium rings of viologen was found. It was interesting to determine the effect of thiophene-containing residue in crown ether on the complexation process.

Keywords: Dibenzo-24-crown-8, bromination, 3,4-ethylenedioxythiophene, cross-coupling reaction, complex formation, viologen, spectrophotometry, electrochemistry.

Введение

Одним из интенсивно развивающихся направлений в супрамолекулярной химии является создание функциональных ансамблей из органических молекул. Ярким примером подобных ансамблей являются комплексы виологенов и краун-эфиров, в которых осуществляется движение или распад-самосборка фрагментов под действием химического или фотохимического импульсов.^[1] Виологены – 1,1'-дизамещенные-4,4'-биспиридиновые соли – широко используются в синтезе новых материалов благодаря их электроно-дефицитной природе и отличным электрохимическим характеристикам. В настоящее время изучены многие системы, основанные на виологенах, среди которых комплексы гость-хозяин,^[2] сенсоры,^[3] молекулярные машины,^[4] прототипы солнечных батарей,^[5] органические электрохромные материалы.^[6]

Производные тиофенов являются важными компонентами материалов оптоэлектронных устройств. Они используются при конструировании солнечных батарей, светодиодов, органических проводников.^[7] Для получения молекул с высокой подвижностью электронов, важных для оптоэлектронных устройств, сочетают донорные и акцепторные фрагменты. В частности, хорошие характеристики демонстрируют молекулы, содержащие в своем составе фрагменты тиофена и виологена.^[8-10] В настоящей работе для получения систем, сочетающих фрагменты тиофена и виологена, мы использовали супрамолекулярный метод создания ротаксановых комплексов на основе дибензо-24-краун-8-эфира, содержащего в качестве заместителя 3,4-этилендиокситиофен, и перхлората *N,N'*-диметил-4,4'-бипиридиния. Производные тиофена обладают способностью под действием фотооблучения отдавать электрон с образованием достаточно устойчивых катион-радикалов, а виологены являются акцепторами электронов. Для осуществления обмена электронов между данными компонентами необходимо, чтобы в комплексе они располагались на близком расстоянии друг с другом, а также важно, чтобы расположение энергетических уровней возбужденных состояний молекул позволяло им обмениваться электронами или энергией. Как было показано ранее,^[11] дибензо-24-краун-8-эфир образует в растворе ацетона комплекс с гексафторфосфатом *N,N'*-диметил-4,4'-бипиридиния состава 1:1, при этом помимо координации N-O осуществляется взаимодействие между бензольными кольцами краун-эфира и пиридиновыми виологена. Представляло интерес выяснить влияние тиофенсодержащего заместителя в краун-эфире на процесс комплексообразования.

Экспериментальная часть

2,3-Дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин (3,4-этилендиокситиофен, ЭДОТ), *N*-бромсукцинимид, дибензо-24-краун-8, 4,4'-бипиридил, *n*-толуолсульфокислота, раствор *n*-бутиллития в гексане, трибутилолово хлорид, тетракус(трифенилфосфин) палладий, хлорид лития, диоксандибромид, безводный MeCN, церий аммоний нитрат (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Строение полученных соединений доказано с использованием спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии, а также подтверждено данными элементного анализа. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе Avance 400, рабочая частота 400 MHz и 100 MHz (с использованием методики APT), внутренний стандарт – ГМДС, растворители: CDCl₃, CD₃CN, *d*₆-DMSO, CD₃C(O)CD₃, *d*-диоксан.

Масс-спектры с матричной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-TOF) регистрировали на приборе Bruker Daltonics Autoflex II при облучении азотным лазером на длине волны 337 нм и ускоряющем напряжении 19 кВ.

Элементный анализ сделан в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Температуры плавления измеряли на приборе "Mel-temp II". Растворители очищали по стандартным методикам.

Для измерения констант устойчивости комплекса лиганда использовали метод спектрофотометрического титрования при 20±1°C, варьируя концентрацию виологена при постоянной концентрации лиганда. Известный объем раствора лиганда в ацетонитриле помещали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объема добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората магния. После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали, когда при дальнейшем добавлении соли магния спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы "SPECFIT/32™".

Электрохимические потенциалы окисления и восстановления измеряли на потенциостате IPC-Pro M на стеклоуглеродном электроде с рабочей поверхностью 3.14 мм², используя в качестве фонового электролита *n*-Bu₄NClO₄ в растворе безводного ацетонитрила в атмосфере аргона при температуре 22 °C в электрохимической ячейке со скоростью развёртки потенциала 200 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластина, в качестве электрода сравнения – Ag/AgCl/KCl(нас.).

*Синтез трибутил(2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диокси-5-ил)станнана (3).* К раствору 1.3 г (9.1 ммоль) 2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксиана (2) в 15 мл ТГФ добавили по каплям 3.64 мл (9.1 ммоль) *n*-BuLi (2.5 М в *n*-гексане) в токе аргона при –78 °C и интенсивном перемешивании. Нагревали реакционную смесь до –40 °C и перемешивали 30 мин, охладили до –80 °C. Затем добавили по каплям при перемешивании

2.5 мл (9.1 ммоль) Bu_3SnCl . Смесь нагрели до комнатной температуры, перемешивали 1 час, добавили хлороформ и воду. Отделили органический слой, трижды экстрагировали водную фазу хлороформом. Осушили над прокаленным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя получили 2.55 г **3** в виде темно-коричневой жидкости, которую без дополнительной обработки использовали в следующих синтезах. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_H ppm: 0.87 (т, 9H, CH_3); 1.08 (т, 6H) (CH_2Sn); 1.31 (м, 6H) (CH_2CH_3); 1.53 (м, 6H) ($CH_2CH_2CH_2$); 4.13 (м, 2H); 4.17 (м, 2H) (OCH_2); 6.55 (с, 1H, H (Th)).

Синтез дибром-6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-додексагидродибензо[*b,n*][1,4,7,10,13,16,19,22]-октаоксициклотетракозина (4). К раствору 300 мг (0.67 ммоль) дибензо-24-краун-8-эфира **1** в 8 мл диэтилового эфира добавили 332 мг (1.34 ммоль) диоксантибромида. Перемешивали при комнатной температуре 2 часа. К образовавшемуся оранжевому раствору с осадком добавили воду, экстрагировали хлороформом. Промыли органическую фазу водой, осушили над прокаленным Na_2SO_4 . После упаривания растворителя перекристаллизовали осадок из смеси гексан:этилацетат 10:1, получили 290 мг дибромида **4** в виде белых кристаллов, выход 74 %. Т.пл. = 77 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_H ppm: 3.81 (с, 8H, CH_2O), 3.91 (м, 8H, CH_2O), 4.11 (м, 8H, CH_2OPh), 6.73 (д, 2H, $J=7.5$ Гц, Ph), 6.89 (с, 2H, Ph), 6.99 (д, 2H, $^3J=7.0$ Гц, Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_C ppm: 69.48, 69.55, 69.66, 69.76, 71.25, 71.28 (12C, CH_2O); 113.14 (2C, CBr); 115.10, 116.99, 123.89 (6C, CPh); 148.07, 149.61 (4C, CPh). Mass spectrum (MALDI TOF) m/z (%): 629 [M+Na] $^+$; 645 [M+K] $^+$.

Синтез ди-2,3-дигидротieno[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил-6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-додексагидродибензо[*b,n*][1,4,7,10,13,16,19,22]-октаоксициклотетракозина (9). В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 430 мг (1.0 ммоль) станнана **3** в 10 мл ДМФА, добавили 200 мг (0.33 ммоль) соединения **4**. Продули прибор аргоном, добавили 41 мг (0.033 ммоль) катализатора $Pd(Ph_3P)_4$, 1.5 мг LiCl. Перемешивали в инертной атмосфере 24 часа при температуре 140 °C. Охладили до комнатной температуры, отогнали ДМФА на роторном испарителе при 80 °C, остаток растворили в хлороформе, промыли водой. Органические вытяжки упарили, остаток дважды промыли горячим гексаном. Снова растворили в хлороформе. Высушили над прокаленным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя колоночной хроматографией (целлюлоза, гексан, затем этилацетат) выделили 80 мг соединения **9**. Т.пл. = 68–70 °C. Выход 33 %. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_H ppm: 3.84 (с, 8H, CH_2O), 3.93 (м, 8H, CH_2O), 4.16 (м, 8H), 4.21 (м, 8H) (CH_2OPh , CH_2OTh), 6.23 (с, 2H, Th), 6.85 (д, 2H, $^3J=8.4$ Гц, Ph), 6.88 (с, 2H, Ph), 7.23 (д, 2H, $^3J=8.4$ Гц, Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_C ppm: 64.34 (2C), 64.63 (2C) ($CH_2O(EDOT)$); 69.31 (2C), 69.36 (2C), 69.73 (4C), 71.09 (4C) (CH_2O); 96.53 (2C, CH(Th)); 112.28 (2C), 113.92 (2C), 117.15 (2C) (CH(Ph)); 119.17 (2C), 126.60 (2C) (C(Ph)(Th)); 137.23 (2C), 142.07 (2C) (CO(Th)); 147.69 (2C), 148.65 (2C) (CO(Ph)). Найдено, %: C, 59.28; H, 5.48. $C_{36}H_{40}O_{12}S_2$. Вычислено, %: C, 59.33; H, 5.53. Mass spectrum (MALDI TOF) m/z (%): 752 [M+Na] $^+$; 768 [M+K] $^+$.

Синтез 2-бромо-6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-додексагидродибензо[*b,n*][1,4,7,10,13,16,19,22]октаоксициклотетракозина (7). В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 713 мг (1.46 ммоль) дибензо-24-краун-8-эфира **1** и 149 мг (1.46 ммоль) NaBr в 35 мл MeCN, затем по каплям добавляли 0.96 г (1.75 ммоль) $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в 15 мл MeCN в течение 15 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 30 минут. Добавили 70 мл воды, экстрагировали диэтиловым эфиром (3×50 мл), органические вытяжки промыли водой (2×50 мл), высушили над прокаленным Na_2SO_4 , после отгонки растворителя и высушивании на масляном насосе выделили 530 мг смеси бромидов **4** и **7**. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_H ppm: 3.22 (м), 3.90 (м), 4.10 (м), 4.14 (м) (CH_2O); 6.71 (д, $J=8.6$ Гц); 6.87 (м); 6.95 (с); 6.98 (д,

$J=8.4$ Гц). Mass spectrum (MALDI TOF) m/z (%): 550 [7+Na] $^+$, 566 [7+K] $^+$, 629 [4+Na] $^+$, 645 [4+K] $^+$.

Синтез 2-(2,3-дигидротieno[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил-6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27-додексагидродибензо[*b,n*][1,4,7,10,13,16,19,22]октаоксициклотетракозина (8). В колбу, снабженную обратным холодильником, поместили 527 мг смеси бромидов **4** и **7** в 10 мл ДМФА добавили 250 мг (1.7 ммоль) станнана **2**. Продули прибор аргоном, добавили 41 мг (0.033 ммоль) катализатора $Pd(Ph_3P)_4$, 1.5 мг LiCl. Перемешивали в инертной атмосфере 24 часа при температуре 140 °C. Охладили до комнатной температуры, отогнали ДМФА на роторном испарителе при 80 °C, растворили в хлороформе, промыли водой. Органические вытяжки упарили, остаток дважды промыли горячим гексаном. Снова растворили в хлороформе. Высушили над прокаленным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя колоночной хроматографией (целлюлоза, гексан, затем этилацетат; окись алюминия, гексан:этилацетат (3:1)) выделили 88 мг соединения **8** в виде зеленых кристаллов. Т.пл. = 98–100 °C, выход 10 %, и 30 мг дизамещенного продукта **9**. Т.пл. = 92–94 °C, выход 4 %. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_H ppm: 3.82 (с, 8H, CH_2O), 3.91 (м, 8H, CH_2O), 4.14 (м, 8H, CH_2OPh), 4.21 (м, 4H, CH_2OTh) 6.22 (с, 1H, Th), 6.85 (д, 1H, $^3J=8.4$ Гц, Ph), 6.88 (м, 5H, Ph), 7.23 (д, 1H, $^3J=8.4$ Гц, Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ_C ppm: 64.45, 64.63 ($CH_2O(EDOT)$); 69.33 (2C), 69.47 (2C), 69.86 (2C), 69.91(2C), 71.25 (4C) (CH_2O); 96.63 (CH(Th)); 112.36, 117.29, 119.25 (CH аром.кольца A); 114.01 (2C), 121.36 (2C) (CH аром.кольца B); 113.89, 126.66, 137.29, 142.13, 147.80, 148.76 (C(Ph)(Th)); 148.88 (2C аром.кольца B). Mass spectrum (MALDI TOF) m/z (%): 611 [8+Na] $^+$, 627 [8+K] $^+$.

Синтез перхлората 1,1'-диметил-4,4'-бипиридила (10). Смесь 4,4'-бипиридила (300 мг, 1.9 ммоль) и *n*-толуолсульфокислоты (894 мг, 4.8 ммоль) в 40 мл MeCN кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 20 часов. Отделили до комнатной температуры, добавили 20 мл этилацетата, отфильтровали, промыли этилацетатом. Добавили метанол до полного растворения осадка, затем 1 мл $HClO_4$. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли метанолом и после высушивания в вакууме выделили 314 мг целевого продукта **10** в виде белых кристаллов. Выход 89 %. Т.пл. = 272–274 °C. 1H NMR (400 MHz, *d*-DMSO, 25 °C) δ_H ppm: 4.43 (с, 6H, CH_3); 8.73 (д, $J=6.3$ Гц, 4H); 9.27 (д, $J=6.5$ Гц, 4H).

Обсуждение результатов

В качестве заместителя для молекулы дибензо-24-краун-8-эфира **1** был выбран 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ) **2**. Соединение **2** сначала превратили в станнан **3** действием $BuLi$ и Bu_3SnCl при -78 °C (Схема 1) для проведения реакции кросс-сочетания по методу Стилле с соответствующими бромидными дибензо-24-краун-8-эфиров.

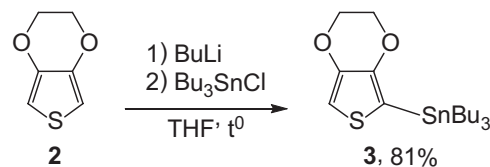


Схема 1. Синтез станнана **3**.

Наряду с продуктом в смеси присутствует и исходное соединение **2** в соотношении **2:3** равном 1:3.

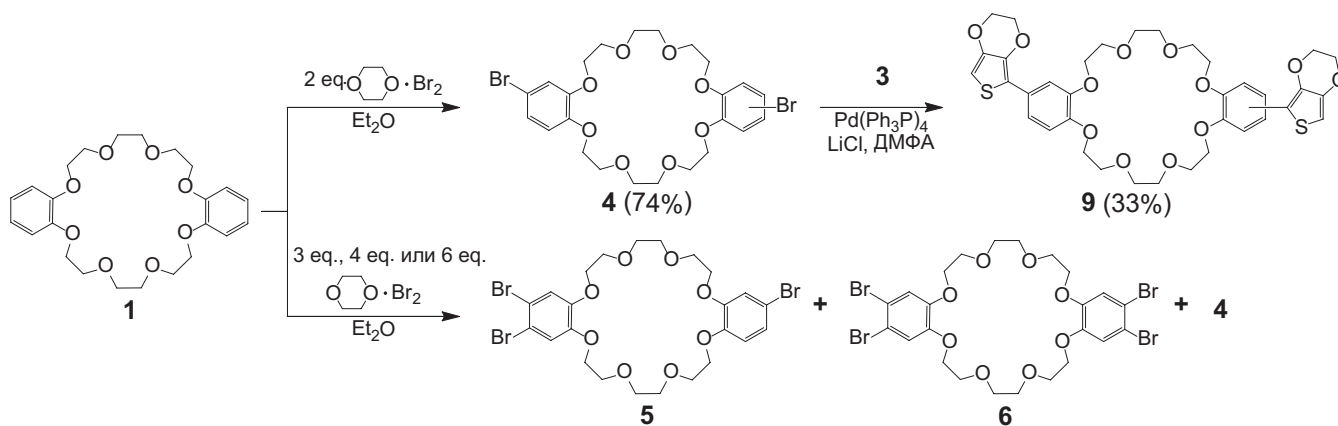


Схема 2. Реакция бромирования дибензо-24-краун-8-эфира.

Попытки разделить эту смесь методом колоночной хроматографии на силикагеле и окиси алюминия привели к разрушению станнана **3** поэтому в последующих реакциях была использована смесь без дополнительной очистки.

В целях получения второй компоненты для реакции кросс-сочетания было проведено исследование бромирования исходного дибензо-24-краун-8-эфира **1** диоксандибромидом. Ранее бромирование изомерного дибензо-18-краун-6-эфира проводили молекулярным бромом, в результате чего была получена смесь моно – 10 %, три – 7 % и дибромидов – 83 %.^[12] В 2008 году были изучены особенности реакции ДБ24К8 с *N*-галогенсукцинимидами, и были выделены дибром-ДБ24К8-эфиры.^[13] Нами при проведении бромирования ДБ24К8 диоксандибромидом показано, что в зависимости от соотношения реагентов получают трудноразделимые смеси бромидов **4–6** в разных соотношениях. Только в случае использования двух эквивалентов диоксандибромида удалось выделить дибромид **4** с выходом 74 % (Схема 2).

На основании данных ^1H ЯМР и MALDI-MS удалось выявить состав смесей при использовании трех и четырех эквивалентов диоксандибромида. Оказалось, что в них присутствуют три бромида – дибромид **4**, трибромид **5** и тетрабромид **6**. К селективному образованию тетрабромида **6** не привело и увеличение количества бромирующего агента до шести эквивалентов. В дальнейшем эти смеси не подвергались разделению и изучению.

Получить монобромпроизводное **7**, используя в качестве бромирующих агентов 1 эквивалент диоксандибромидом или *N*-бромсукцинимидом, не удалось,

в результате реакции образовались смеси дибромидом **4** и непрореагировавшего дибензоткраун-эфира **1**. Поэтому в качестве альтернативного метода синтеза соединения **7** был выбран способ, опубликованный в работе (Схема 3).^[14] К смеси дибензоткрауна **1** и NaBr в соотношении 1:1 в атмосфере аргона по каплям добавили раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в ацетонитриле. Данная соль в процессе реакции окисляет Br^- до Br^+ , вступающий затем в реакцию электрофильного замещения в ароматическом кольце, образуя соединение **7**. Однако и в этом случае образуется смесь моно и дибромидов **4** и **7**.

Оказалось, что химические сдвиги незамещенного бензольного кольца продукта **7** (мультиплет при 6.87 м.д.) идентичны соответствующим сигналам в исходном дибензоткрауне **1**. Таким образом, наличие атома брома в качестве заместителя в одном ароматическом кольце не оказывает влияния на химические сдвиги незамещенного. Аналогично, сигналы замещенного кольца (6.71, 6.95, 6.98 м.д.) оказываются идентичными сигналам дибромпроизводного **4**. Это значит, что в данном случае сделать точное соотношение сигналов в ^1H ЯМР спектре, а, следовательно, и определить соотношение продуктов **4** и **7** в реакционной смеси невозможно. Поэтому вывод о качественном составе смеси делали исходя из данных MALDI-MS. В спектре присутствуют пики $m/z=550$ и 566 , соответствующие комплексам $[\text{7}+\text{Na}]^+$, $[\text{7}+\text{K}]^+$, а также $m/z=629$ и 645 $[\text{4}+\text{Na}]^+$, $[\text{4}+\text{K}]^+$.

Неразделенную смесь полученных бромидов далее ввели в реакцию кросс-сочетания по методу Стилле с полученным станнано **3**.

В качестве катализатора использовался тетрааксифенилфосфинпалладий(0). После обработки реак-

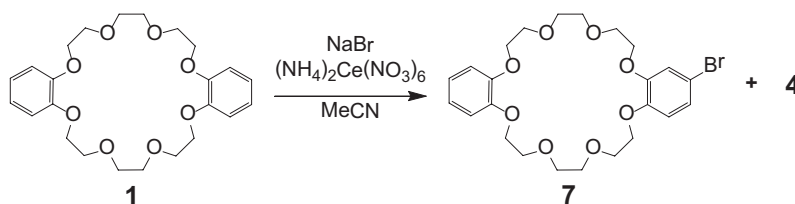


Схема 3. Синтез моно- и дибромидов.

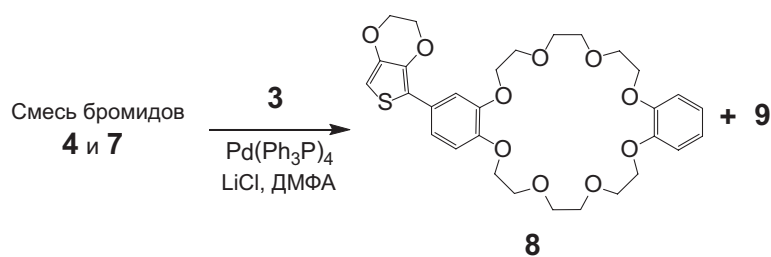


Схема 4. Схема реакции кросс-сочетания по методу Стилле.

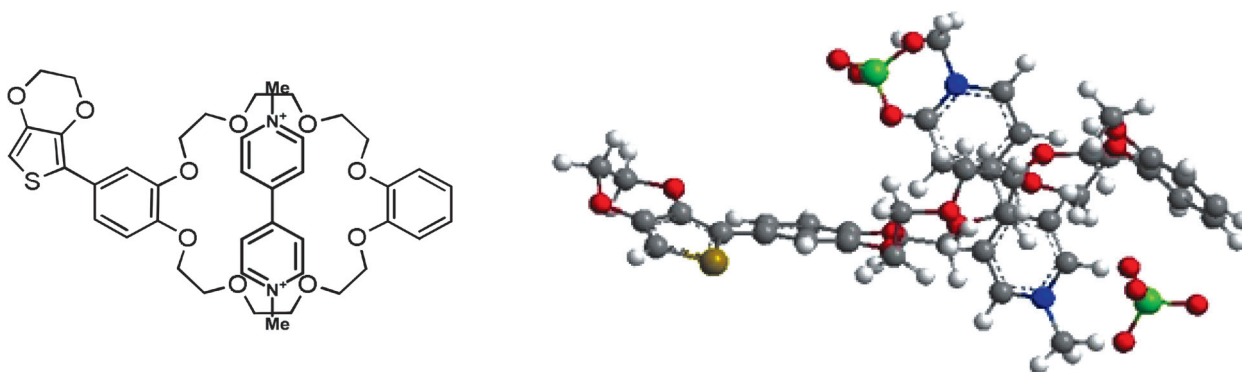


Рисунок 1. Схема комплекса и оптимизированная структура комплекса [8·10] с помощью метода РМ6 расчетной программы МОРАС.

ционной смеси методом колоночной хроматографии на целлюлозе удалось отделить образующийся в ходе реакции трибутиловообромид, а затем на окиси алюминия разделить продукты **8** и **9**.

Целью следующего этапа работы было изучение комплексообразования лиганда **8** и виологена **10** методами оптической, ЯМР-спектроскопии и электрохимии.

Оптимизация структуры комплекса с помощью метода РМ6 и расчетной программы МОРАС позволила подтвердить стерическое соответствие виологена **10** полости лиганда **8** и возможность образования псевдоротаксановой структуры такого типа комплекса (Рисунок 1).

На первом этапе исследований было проведено спектрофотометрическое титрование лиганда **8** виологеном **10**. Спектр исходного лиганда имеет длинноволновую полосу поглощения с максимумом при 300 нм, принадлежащую хромофорной системе краун-эфирного фрагмента и тиофенового ядра. Взаимодействие виологена с атомами кислорода краун-эфира будет оказывать влияние на электронное распределение в молекуле лиганда, и, как следствие, смещать его полосу поглощения.

Ввиду того, что донорно-акцепторное взаимодействие лиганда **8** и виологена **10** оказалось довольно слабым и вызывало незначительные изменения оптической плотности раствора, методом спектрофотометрического титрования нам не удалось получить оптические данные, пригодные для расчета константы устойчивости комплекса (Рисунок 2).

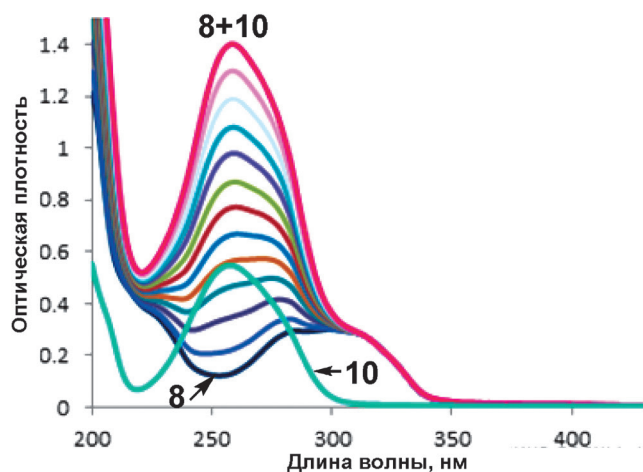


Рисунок 2. Спектры поглощения лиганда **8** ($2 \cdot 10^{-5}$ М) в зависимости от количества добавленной соли **10** ($0 \div 4 \cdot 10^{-4}$ М) в ацетонитриле.

Однако подтвердить комплексообразование компонентов удалось с помощью метода циклической вольтамперометрии. На Рисунке 3 изображены ЦВА-кривые, соответствующие свободному лиганду **8** и комплексу [8·10].

Видно, что при добавлении к раствору лиганда **8** виологена **10** происходит смещение его потенциала окисления в анодную область на 0.08 В. По нашему предположению, это вызвано частичным смещением

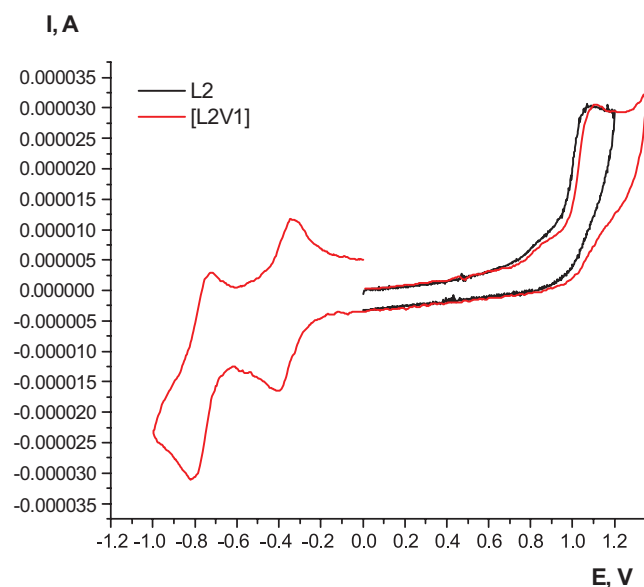


Рисунок 3. Циклическая вольтамперограмма лиганда **8**, а также растворов лиганда **8** с виологеном **10** в мольном соотношении 1:1 (GC, CH₃CN, [8]=1·10⁻³М, ν=200 μВ/с, Ag/AgCl / KCl (вод., нас.) 0.15 М Bu₄NBF₄).

Таблица 1. Электрохимические характеристики соединений, полученных методом ЦВА в растворе MeCN.

Соединение	E_{pa}° , В	E_{pc}° , В
8	1.07	
[8 · 10]	1.15	-0.40/0.33
10		-0.38/0.32

электронной плотности от тиофенового кольца к сопряженному с ним краун-эфирному фрагменту вследствие процесса комплексообразования.

Для подтверждения комплексообразования и получения сведений о структуре комплекса были проведены ЯМР исследования отдельных компонентов – лиганда **8** и виологена **10**, а также их смесей. При использовании CD₂Cl₂ в качестве растворителя никаких изменений химических сдвигов, свидетельствующих о координации виологена по краун-эфирной части, в спектре смеси лиганда **8** и виологена **10** в соотношении 1:1 и 2:1 зафиксировано не было. Метод двумерной спектроскопии DOSY показал, что коэффициенты диффузии лиганда и соли в смеси 1:1 не отличаются от значений, соответствующих индивидуальным соединениям **8** и **10**.

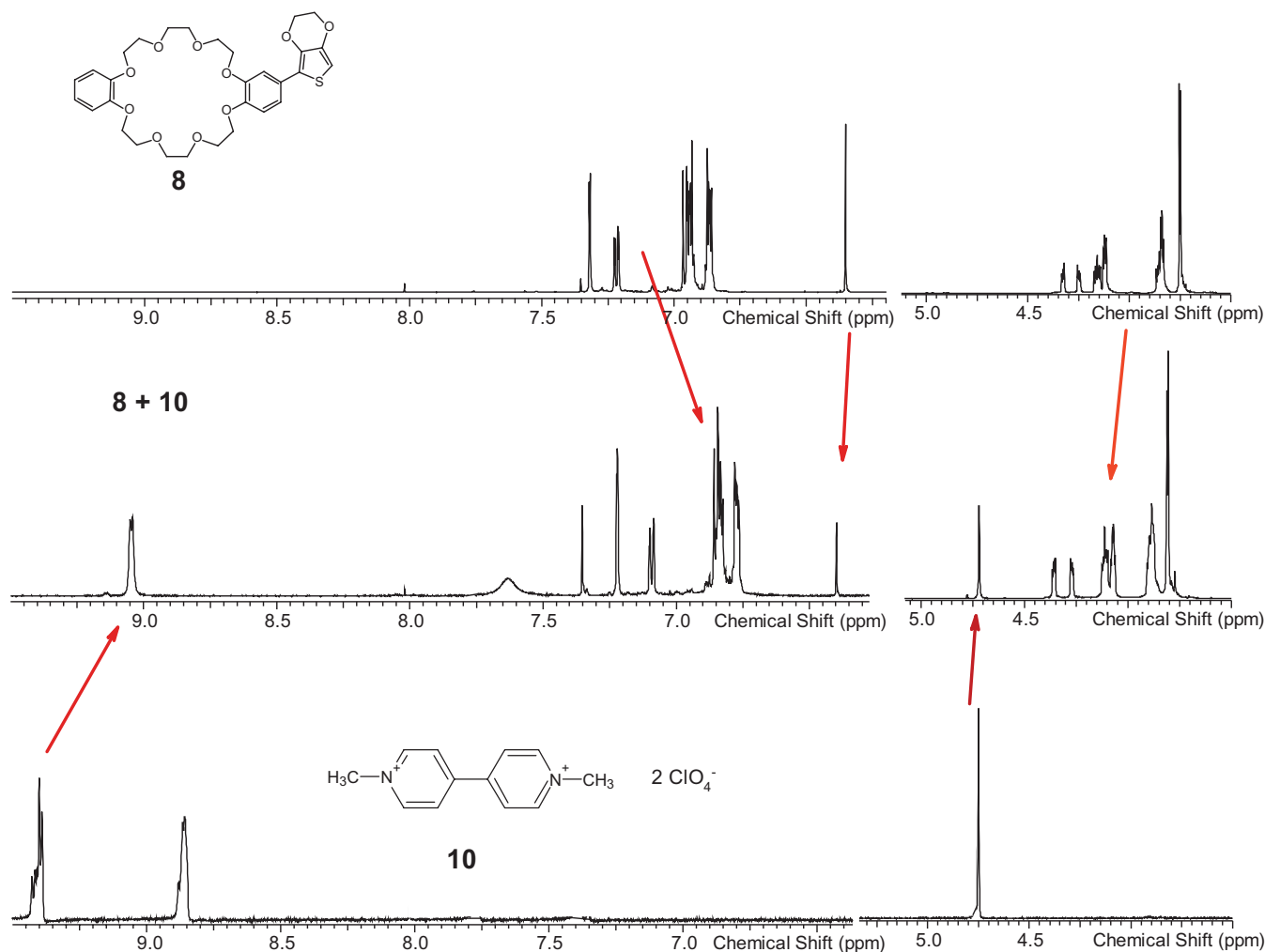


Рисунок 4. Фрагменты спектров ЯМР ¹H лиганда **8** (5·10⁻³ моль·л⁻¹, *d*-ацетон), смеси лиганда **8** с виологеном **10** (5·10⁻³ моль·л⁻¹, *d*-ацетон) в соотношении 1:1, виологена **10** (5·10⁻³ моль·л⁻¹, *d*-ацетон).

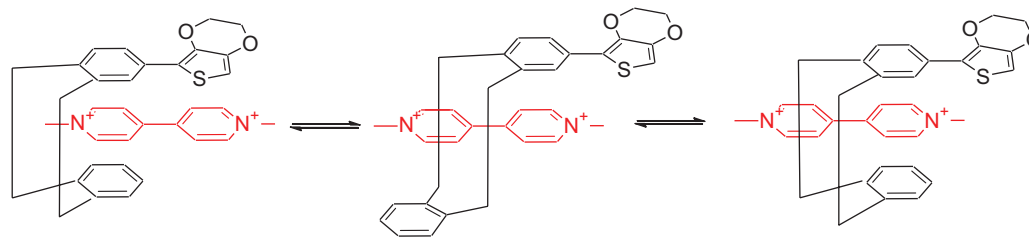


Схема 5. Схема взаимного сближения ароматических фрагментов лиганда с бипиридиниевой частью виологена в комплексе [8·10].

На основании этого можно сделать вывод, что в данном растворителе равновесие системы сдвинуто в сторону отдельных компонентов.

В работе^[11] изучали комплексообразование виологена **10** с незамещенным дибензо-24-краун-8-эфиром **1** методом ЯМР в дейтероацетоне. Поэтому дальнейшие исследования мы проводили в этом растворителе. На рисунке 4 представлены фрагменты спектров исходного лиганда **8**, виологена **10** и их смеси в соотношении 1:1, из которых видно, что сигналы протонов краун-эфирной части лиганда сместились в область слабых полей. Величина смещения незначительна (~0.05 м.д.). Сигнал протона тиофенового фрагмента смещается на 0.05 м.д. Также наблюдается небольшой сдвиг (~0.03 м.д.) сигналов метильных групп виологена в область сильного поля. Наибольшее смещение в сильное поле претерпевают протоны ароматических фрагментов лиганда **8** (0.1 м.д.) и пиридиниевых колец виологена **10** (~0.3 м.д.). Такое явление может объясняться анизотропным эффектом, возникающим при близком расположении пиридиниевых колец и ароматических фрагментов лиганда.

На основании полученных данных можно предположить взаимное сближение ароматических фрагментов лиганда с бипиридиниевой частью виологена в комплексе [8·10] (Схема 5). Подобная организация комплекса была ранее предложена для системы, состоящей из такого же виологена **10** и незамещенного дибензо-24-краун-8-эфира.^[11]

Выводы

Проведенные физико-химические исследования процесса комплексообразования дибензо-24-краун-8-эфира, содержащего 3,4-диокситиофеновый заместитель, с виологеном подтверждают образование супрамолекулярного комплекса. Самоорганизация донорной и акцепторной молекул позволяет легко варьировать компоненты комплекса с целью получения разнообразных донорно-акцепторных систем. Этот метод может обеспечить синтетическую доступность систем, перспективных для создания оптоэлектронных устройств.

Благодарность. Работа поддержана грантами РФФИ №14-03-93105 и №15-03-03045.

Список литературы

References

- (a) Rowan S.J., Stoddart J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 164–165; (b) Buston J.E.H., Young J.R., Anderson H.L. *Chem. Commun.* **2000**, 905–906.
- (a) Su Y.S., Chen C.-F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1888–1891; (b) Cao J., Lu H.-Y., Xiang J.-F., Chen C.-F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3586–3588; (c) Andersen S.S., Jensen M., Sørensen A., Miyazaki E., Takimiya K., Laursen B.W., Flood A.H., Jeppesen J.O. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5157–5159; (d) Yu G., Zhou X., Zhang Z., Han C., Mao Z., Gao C., Huang F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19489–19497.
- (a) Li H., Chen D.X., Sun Y.L., Zheng Y.B., Tan L.L., Weiss P.S., Yang Y.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1570–1576; (b) Zayats M., Pogorelova S.P., Kharitonov A.B., Lioubashevski O., Katz E., Willner I. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6108–6114.
- (a) Balzani V., Credi A., Venturi M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1542–1550; (b) Andersen S.S., Share A.I., Poulsen B.L.C., Kørner M., Duedal T., Benson C.R., Hansen S.W., Jeppesen J.O., Flood A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6373–6384.
- (a) Nishikitani Y., Uchida S., Asano T., Minami M., Oshima S., Ikai K., Kubo T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4372–4377; (b) Perera A.S., Subbaiyan N.K., Kalita M., Wendel S.O., Samarakoon T.N., D'Souza F., Bossmann S.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6842–6845.
- (a) Chidichimo G., Benedittis M.D., Lanzo J., Simone B.C.D., Imbardelli D., Gabriele B., Veltri L., Salerno G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 353–358; (b) Mortimer R.J. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41*, 241–268.
- Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Denis Fichou, Ed.) Wiley-VCH, **1999**. 534 p.
- Ito F., Nagai T., Sota Y., Nagamura T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2010**, *212*, 142–146.
- Alberto M.E., De Simone B.C., Cospito S., Imbardelli D., Veltri L., Chidichimo G., Russo N. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *552*, 141–145.
- Krompiec M., Grudzka I., Filapek M., Skorka L., Krompiec S., Lapkowski M., Kania M., Danikiewicz W. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8108–8114.
- Huang F., Jones J.W., Sledobnick C., Gibson H.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14458–14464.
- Shchori E., Jagur-Crodzinski J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7957–7968.
- Kotlyar S.A., Pluzhnik-Gladyr S.M. *Macroheterocycles* **2008**, *1*, 85–89.
- Mobian P., Banerji N., Bernardinelli J., Lacour J. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 224–231.

Received 18.09.2015

Accepted 12.01.2016