

Влияние межхромофорных стэкинг–взаимодействий на устойчивость сэндвичевых комплексов 1–гидрокси–9,10–антрахинон–9–иминобензо–15–краун–5–эфира с катионами металлов

Т. П. Мартьянов,^{a@} Е. Н. Ушаков,^{a,b@} Л. С. Клименко^c

^aИнститут проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^bЦентр фотохимии РАН, 119421 Москва, Россия

^cЮгорский государственный университет, 628000 Ханты-Мансийск, Россия

@E-mail: martyanov.t@gmail.com; en-ushakov@mail.ru

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование бензо-15-краун-5-эфирного производного 1-гидрокси-9-имино-9,10-антрахинона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в ацетонитриле. Установлено, что этот таутомерный хромоионофор связывает катионы стронция и бария, образуя комплексы типа сэндвич, которые имеют специфические спектральные свойства и по устойчивости значительно превосходят соответствующие комплексы состава 1:1. Эти факты, а также расчеты молекулярной структуры методом DFT-D3, привели к выводу о сильных межхромофорных стэкинг-взаимодействиях в сэндвичевых комплексах.

Ключевые слова: Краун-эфир, антрахинон, таутомерный хромоионофор, сэндвичевые комплексы, стронций, барий, константы устойчивости, стэкинг-взаимодействия.

Effect of Interchromophoric Stacking Interactions on the Stability of the Sandwich–Type Complexes of 1–Hydroxy–9,10–anthraquinone–9–iminobenzo–15–crown–5 Ether with Metal Cations

Timofey P. Martyanov,^{a@} Evgeny N. Ushakov,^{a,b@} and Lubov S. Klimenko^c

^aInstitute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

^bPhotochemistry Center, Russian Academy of Sciences, 119421 Moscow, Russian Federation

^cYugra State University, 628012 Khanty-Mansiysk, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: martyanov.t@gmail.com; en-ushakov@mail.ru

The complexation of benzo-15-crown-5 ether derivative of 1-hydroxy-9-imino-9,10-anthraquinone with alkali and alkaline-earth metal cations in acetonitrile was studied spectrophotometrically. It was found that this tautomeric chromoionophore binds strontium and barium cations to form sandwich-type complexes that have specific spectral properties and significantly surpass the corresponding 1:1 complexes in the stability. These facts as well as DFT-D3 molecular structure calculations led to the conclusion about strong interchromophoric stacking interactions in the sandwich-type complexes.

Keywords: Crown ether, anthraquinone, tautomeric chromoionophore, sandwich complexes, strontium, barium, complex stability constants, stacking interactions.

Краун-эфиры и их производные широко применяются не только в качестве селективных лигандов для катионов металлов, но и как рецепторные модули в дизайне различных супрамолекулярных систем,^[1-3] например, оптических молекулярных сенсоров (ОМС).^[4] Одним из известных свойств краун-эфиров, которое используется в супрамолекулярном дизайне, является способность образовывать сэндвичевые комплексы с относительно большими катионами металлов.^[5-7]

Редким классом ОМС являются таутомерные хромоионофоры.^[8-12] Катион-индуцированные изменения в спектрах поглощения этих соединений обусловлены сдвигом таутомерного равновесия. Как правило, под этим равновесием подразумевается прототропная таутомерия, т.е. обратимый перенос протона между двумя гетероатомами.

Ранее^[13] мы изучили комплексообразующие свойства краунсодержащего антрахинона **1** (Схема 1). Это соединение характеризуется прототропной имин-енаминной таутомерией, присущей 9-арилимино-1-гидрокси-9,10-антрахинонам.^[14] Было установлено, что связывание катионов металлов с краун-эфирным фрагментом соединения **1** приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону иминной формы.

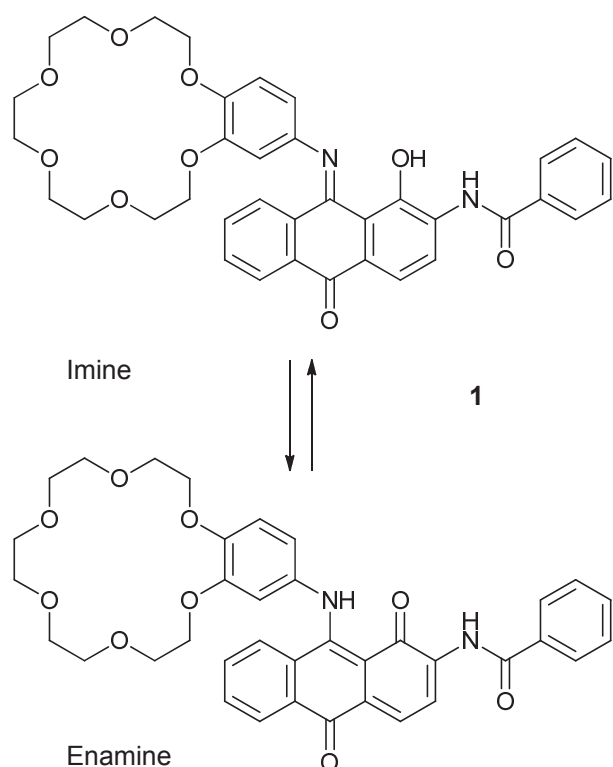
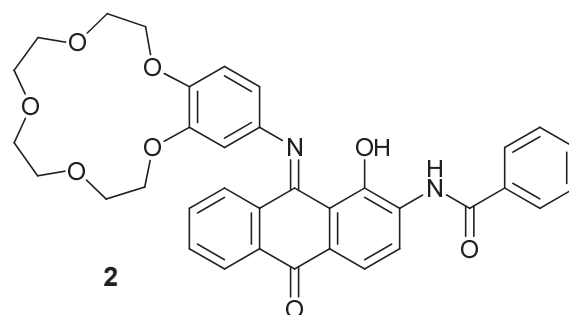


Схема 1. Таутомерное равновесие для бензо-18-краун-6-эфирного производного 1-гидрокси-9-имино-9,10-антрахинона.

В данном сообщении представлены результаты предварительного исследования комплексообразования 15-краун-5-эфирного аналога имина **1** (хромоионофор **2**) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Предполагалось, что соединение **2** подобно незамещенному бензо-15-краун-5-эфиру (B15C5) будет

образовывать сэндвичевые комплексы с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} . Представляло интерес определить как стехиометрия комплексообразования влияет на таутомерное равновесие и какую роль могут играть межхромофорные взаимодействия в образовании сэндвичевых комплексов.



В длинноволновой части электронного спектра поглощения хромоионофора **2** (Рисунок 1) наблюдаются две широкие неразрешенные полосы, которые по аналогии с соединением **1** можно отнести к двум таутомерным формам – иминной и енаминной.^[13] Аппроксимация спектрального профиля с помощью функций логнормального распределения ($\log\text{normal}$)^[15] позволила оценить положения максимумов для этих полос: ~430 нм для иминной и ~545 нм для енаминной формы (наилучшая аппроксимация получена при использовании трех функций $\log\text{normal}$, одна из них описывает спектр имина, а другие две – спектр енамина).

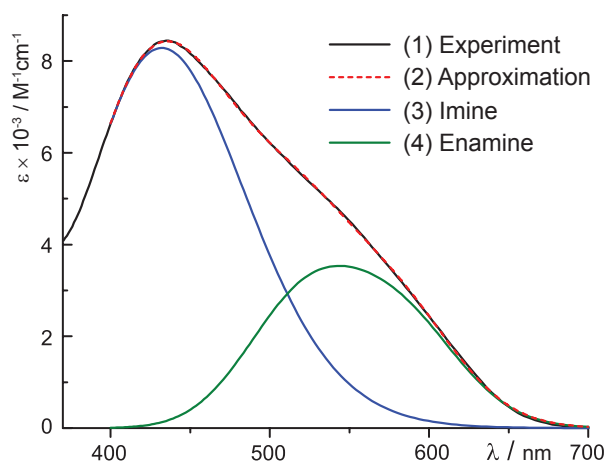


Рисунок 1. Разложение длинноволновой части спектра поглощения соединения **2** с помощью функций $\log\text{normal}$: 1 – эксперимент, 2 – аппроксимация, 3, 4 – теоретические спектры иминной (3) и енаминной (4) форм соединения **2**.

Комплексообразование краун-соединения **2** с катионами щелочных и щелочноземельных металлов изучали в ацетонитриле методом спектрофотометрического титрования (СФТ). Концентрацию перхлората металла в растворе варьировали в диапазоне от 0 до 0.01 М или меньше. Концентрация лиганда в ходе титрования не изменялась. Константы устойчивости и спектры поглощения комплексов рассчитывали путем параметрического матричного моделирования данных СФТ.^[16] Спектры

поглощения системы $2/\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в зависимости от концентрации соли металла показаны на Рисунке 2.

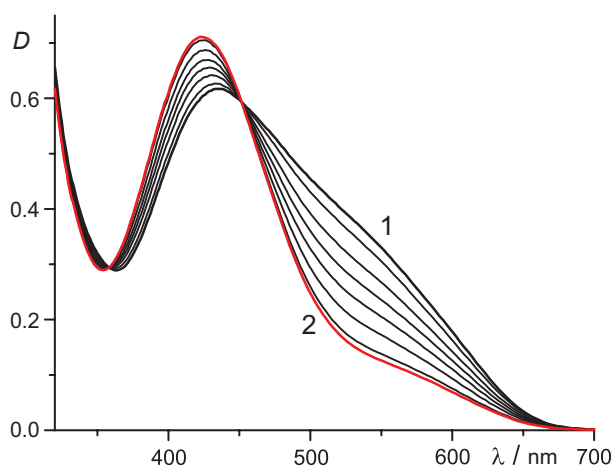
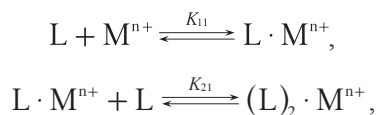


Рисунок 2. Спектры поглощения системы $2/\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M) в зависимости от концентрации соли металла $C_M = (0-1.4) \cdot 10^{-4}$ M: 1 – спектр свободного лиганда, 2 – рассчитанный спектр комплекса $2 \cdot \text{Ca}^{2+}$.

При увеличении концентрации перхлората металла оптическая плотность падает в области поглощения енаминоформы и, наоборот, увеличивается в области поглощения иминоформы, что свидетельствует о сдвиге таутомерного равновесия в сторону имина. Причиной этого сдвига является более высокая термодинамическая устойчивость комплексов иминоформы. [13] Аналогичные спектральные изменения наблюдались при титровании солью $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и перхлоратами щелочных металлов и хорошо воспроизводились при параметрическом моделировании одной равновесной реакцией, соответствующей образованию комплекса состава 1:1.

В спектрах поглощения систем $2/\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ и $2/\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ отсутствовали отчетливые изосбестические точки (см. пример на Рисунке 3) и приемлемая погрешность аппроксимации данных СФТ достигалась при моделировании двумя равновесиями:



где L – молекула лиганда, M^{n+} – катион металла, $K_{1:1}$ и $K_{2:1}$ – константы равновесия (далее упоминаются как константы устойчивости комплексов состава 1:1 и 2:1). Константы $K_{1:1}$ и $K_{2:1}$, а также спектры поглощения комплексов определяли путем глобального анализа данных двух отдельных экспериментов, проведенных при разных концентрациях лиганда в кюветах разной длины. Рассчитанные спектры комплексов $2 \cdot \text{Sr}^{2+}$ и $(2)_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$ показаны на Рисунке 4. Билигандные комплексы $(2)_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$ и $(2)_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$, вероятнее всего, имеют структуру типа сэндвич. Они характеризуются более высокой интенсивностью поглощения в области 650 нм относительно свободного лиганда, в противоположность соответствующим комплексам состава 1:1.

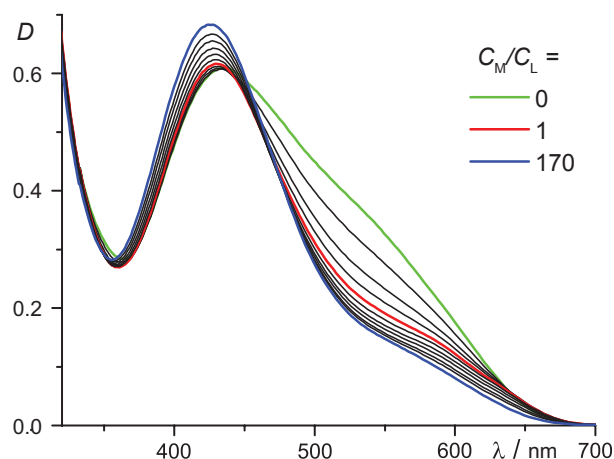


Рисунок 3. Спектры поглощения системы $2/\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ в MeCN ($C_L = 1.5 \cdot 10^{-5}$ M) в зависимости от концентрации соли металла, $C_M = (0-2.6) \cdot 10^{-3}$ M.

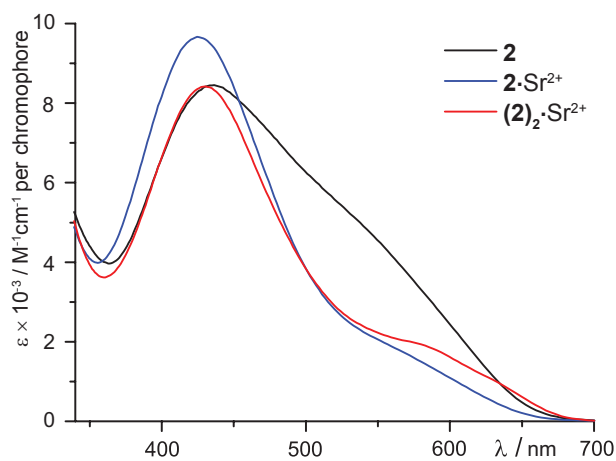


Рисунок 4. Спектры поглощения соединения **2** и комплексов $2 \cdot \text{Sr}^{2+}$ и $(2)_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$ в MeCN; спектры комплексов рассчитаны путем глобального анализа данных СФТ в кюветах разной длины.

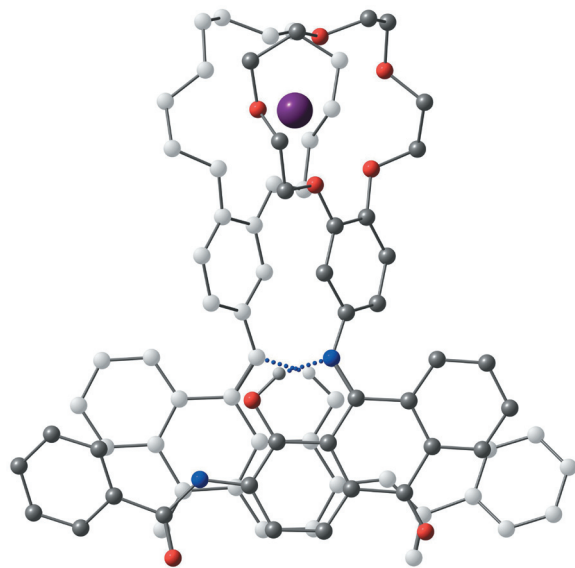


Рисунок 5. Пространственная модель сэндвичевого комплекса $(2)_2 \cdot \text{Sr}^{2+}$, рассчитанная методом BLYP-D3/def2-sv(p); атомы водорода, за исключением гидроксильных, не показаны.

Таблица 1. Константы устойчивости и спектрофотометрические характеристики комплексов соединения **2** и B15C5 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.^{a)}

Соединение	lgK	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$, М ⁻¹ см ⁻¹	$\Delta\lambda$, нм
2		435	8.40	
2·Li ⁺	4.33	430	9.21	-5
2·Na ⁺	4.12	429	9.33	-6
2·K ⁺	3.09	430	8.90	-5
2·Mg ²⁺	6.00	424	9.70	-11
2·Ca ²⁺	5.54	423	9.73	-12
2·Sr ²⁺	5.07	424	9.67	-11
(2) ₂ ·Sr ²⁺	5.99	430	16.84	-5
2·Ba ²⁺	4.82	426	9.55	-9
(2) ₂ ·Ba ²⁺	5.71	429	16.92	-6
B15C5		277	2.60	
B15C5·Li ⁺	4.46	–	–	–
B15C5·Na ⁺	4.25	–	–	–
B15C5·K ⁺	2.49	–	–	–
B15C5·Mg ²⁺	7.20	–	–	–
B15C5·Ca ²⁺	6.60	–	–	–
B15C5·Sr ²⁺	6.30	269	1.81	-8
(B15C5) ₂ ·Sr ²⁺	5.84	271	3.51	-6
B15C5·Ba ²⁺	5.81	271	1.95	-6
(B15C5) ₂ ·Ba ²⁺	5.58	271	3.61	-6

^{a)} В MeCN (содержание H₂O < 0.03 об.%) при 25 °С, C_L=(1-3)·10⁻⁴ (кювета 1 см) или (0.8-1.5)·10⁻⁵ М (кювета 5 см), C_M= 0-0.01 М; λ_{\max} – положение максимума длинноволновой полосы поглощения; ϵ_{\max} – коэффициент молярного поглощения при λ_{\max} ; $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{комплекс}) - \lambda_{\max}(\text{лиганд})$; $K = [L \cdot M^{n+}] / ([L] \cdot [M^{n+}])$ для комплексов 1L:1M или $K = [(L)_2 \cdot M^{n+}] / ([L] \cdot [M^{n+}])$ для сэндвичевых комплексов 2L:1M, общая погрешность измерения K не превышает ±20 % (стандартное отклонение для K при моделировании данных СФТ составляло не более 1 %).

Для анализа данных по константам устойчивости в качестве модельного соединения был использован бензо-15-краун-5-эфир (B15C5). В Таблице 1 представлены значения lgK_{1:1} и lgK_{2:1}, а также спектральные характеристики комплексов лиганда **2** и B15C5 с катионами металлов I и II групп. Константы K_{1:1} для B15C5·Mg²⁺ и B15C5·Ca²⁺ были измерены нами ранее,^[17] а данные для комплексов B15C5 с катионами щелочных металлов взяты из работы.^[18] Достоверные данные по константам устойчивости для комплексов B15C5 с ионами Sr²⁺ и Ba²⁺ в литературе отсутствовали, поэтому мы выполнили соответствующие измерения по методике, примененной для лиганда **2**.

Зависимости lgK_{1:1} от природы катиона металла для таутомерного хромоионофора **2** и B15C5 имеют схожий характер. Однако в целом константы K_{1:1} для **2** меньше, чем для B15C5 (различия в пределах одного порядка), что, по-видимому, обусловлено электроноакцепторным влиянием антрахинонового хромофора на бензокраун-эфирный фрагмент соединения **2**. В то же время, сэндвичевые комплексы этого краун-соединения

превосходят по устойчивости аналогичные комплексы с участием B15C5. Кроме того, необычным является то, что константы K_{2:1} для (2)₂·Sr²⁺ и (2)₂·Ba²⁺ почти на порядок превосходят константы K_{1:1} для соответствующих однолигандных комплексов (для B15C5 с Ba²⁺ и Sr²⁺ K_{2:1} < K_{1:1}). Эти факты, а также специфические спектральные свойства сэндвичевых комплексов с участием **2** (см. Рисунок 4) можно объяснить стэкинг-взаимодействием между двумя хромофорными фрагментами.

На Рисунке 5 показана молекулярная модель сэндвичевого комплекса (2)₂·Sr²⁺, рассчитанная методом функционала плотности (функционал BLYP,^[19,20] базисный набор def2-sv(p)^[21]) с полуэмпирической поправкой на дисперсионные взаимодействия (метод DFT-D3^[22]). Бензольные кольца бензокраун-эфирных фрагментов в (2)₂·Sr²⁺ располагаются в параллельных плоскостях на расстоянии около 3.4 Å. Латеральный сдвиг во взаимном расположении колец не столь велик и допускает стэкинг-взаимодействия. Антрахиноновые фрагменты, строение которых в (2)₂·Sr²⁺ не сильно отличается от планарного, находятся приблизительно в параллельных плоскостях. Их фенольные части располагаются почти точно одна над другой на расстоянии около 3.3 Å, что благоприятствует стэкинг-взаимодействию. Кроме того, в комплексе (2)₂·Sr²⁺ весьма вероятны межмолекулярные взаимодействия дисперсионного типа между бензамидной группой и нефенольной частью антрахинонового фрагмента, а также в области гидроксильной группы и иминной связи, где расстояния между отдельными атомами одной и другой молекул **2** находятся в диапазоне 2.6-3.1 Å.

Таким образом, таутомерный хромоионофор **2** связывает ионы Sr²⁺ и Ba²⁺, образуя комплексы типа сэндвич, которые имеют специфические спектральные свойства и по устойчивости значительно превосходят соответствующие комплексы состава 1:1. Экспериментальные данные и квантово-химические расчеты указывают на сравнительно сильные межхромофорные стэкинг-взаимодействия в сэндвичевых комплексах.

Экспериментальная часть

Синтез 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминобензо-15-краун-5-эфира **2** описан ранее.^[23] Бензо-15-краун-5-эфир (Aldrich, степень чистоты 98%) и ацетонитрил производства «Криохром» (ОСЧ, сорт 0, содержание H₂O < 0.03 об.%) использовали без дополнительной очистки. Соли Mg(ClO₄)₂, Ca(ClO₄)₂, Sr(ClO₄)₂ и Ba(ClO₄)₂ высушивали в вакууме при 230 °С, а соли LiClO₄, NaClO₄ и KClO₄ – при 170 °С.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре «Specord-M40», используя кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см и 5 см; кюветы имели хорошо пришлифованные пробки.

Спектрофотометрическое титрование проводили при фиксированной концентрации лиганда, C_L=(1.5-3.0)·10⁻⁵ М (кювета 5 см) или (0.8-1.5)·10⁻⁴ М (кювета 1 см); концентрацию соли металла варьировали в диапазоне 0-0.01 М или меньше.

Молекулярная структура сэндвичевого комплекса (2)₂·Sr²⁺ была рассчитана следующим образом. Сначала были найдены наиболее вероятные структуры для комплекса (B15C5)₂·Sr²⁺ путем конформационного поиска с использованием силового поля MMFF94s.^[24] К этим структурам соответствующим

образом присоединяли антрахиноновые фрагменты и полученные комплексы (**2**)₂·Sr²⁺ вновь подвергали конформационному поиску. Исходя из общего химического знания и величин энергии, были отобраны три наиболее вероятные структуры (**2**)₂·Sr²⁺ с симметрией C₂, для которых затем проводили грубую оптимизацию методом DFT-D3 (функционал BLYP, базисный набор def2-sv(p)) без ограничения по симметрии с помощью программного пакета ORCA (версия 2.9.1).^[25] Конформер с наименьшей энергией был полностью оптимизирован до стационарной точки, используя стандартные критерии конвергенции в ORCA.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11–03–00447).

Список литературы

References

1. Raymo F. M., Stoddart J. F. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643–1663.
2. Ushakov E. N., Vedernikov A. I., Alfimov M. V., Gromov S. P. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 15–18.
3. Vedernikov A. I., Ushakov E. N., Efremova A. A., Kuz'mina L. G., Moiseeva A. A., Lobova N. A., Churakov A. V., Strelenko Yu. A., Alfimov M. V., Howard J. A. K., Gromov S. P. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6768–6779.
4. Ushakov E. N., Alfimov M. V., Gromov S. P. *Macroheterocycles* **2010**, *3*, 189–200.
5. Pedersen C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 386–391.
6. Thanabal V., Krishnan V. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3643–3650.
7. Kobayashi N., Lever A. B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7433–7441.
8. Dubonosov A. D., Minkin V. I., Bren V. A., Shepelenko E. N., Tsukanov A. V., Starikov A. G., Borodkin G. S. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3160–3167.
9. Dubonosov A. D., Tsukanov A. V., Shepelenko E. N., Revinskii Yu. V., Bren V. A., Minkin V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 200–205 [*Zh. Org. Khim.* **2009**, *45*, 212–217 (in Russ.)].
10. Hayvali Z., Yardimci D. *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 421–429.
11. Chapoteau E., Czech B. P., Gebauer C. R., Kumar A., Leong K., Mytych D. T., Zazulak W., Desai D. H., Luboch E., Krzykawski J., Bartsch R. A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2575–2579.
12. Hayvali Z., Hayvali M., Kiliç Z., Hökelek T., Weber E. *J. Incl. Phen. Macrocycl. Chem.* **2003**, *45*, 285–294.
13. Martyanov T. P., Ushakov E. N., Savelyev V. A., Klimenko L. S. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 2282–2294 [*Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **2012**, 2261–2273 (in Russ.)].
14. Gritsan N. P., Klimenko L. S., Leonenko Z. V., Mainagashev I. Ya., Mamatyuk V. I., Vetchinov V. P. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3061–3076.
15. Mood A. M., Graybill F. A., Boes D. C. *Introduction to the Theory of Statistics*. New York: McGraw-Hill, 3rd ed., **1974**, 540 p.
16. Ushakov E. N., Gromov S. P., Fedorova O. A., Pershina Yu. V., Alfimov M. V., Barigilletti F., Flamigni L., Balzani V. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11188–11193.
17. Gromov S. P., Vedernikov A. I., Ushakov E. N., Kuz'mina L. G., Feofanov A. V., Avakyan V. G., Churakov A. V., Alaverdyan Yu. S., Malysheva E. V., Alfimov M. V., Howard J. A. K., Eliasson B., Edlund U. G. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 60–81.
18. Takeda Y., Kumazawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 655–658.
19. Becke A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
20. Lee C., Yang W., Parr R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
21. Weigend F., Ahlrichs R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–19.
23. Klimenko L. S., Kusov S. Z., Vlasov V. M., Tchabueva E. N., Boldyrev V. V. *Mendeleev Commun.* **2006**, *16*, 224–225.
24. Halgren T. A. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 720–729.
25. Neese F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

Received 03.07.2013

Accepted 25.07.2013