

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТ[7,8]УРИЛАМИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ



А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, Л. Г. Кузьмина, Л. С. Атабеян, В. Г. Авакян,
Д. А. Иванов, Ю. А. Стреленко, Н. Х. Петров, А. К. Чибисов, Алфимов М. В., Громов С. П.

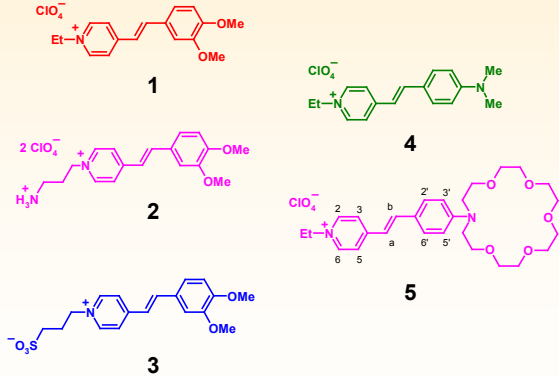
Центр фотохимии, Российская академия наук, Москва, Российская Федерация
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Российская академия наук,
Москва, Российская Федерация

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Российская академия наук,
Москва, Российская Федерация

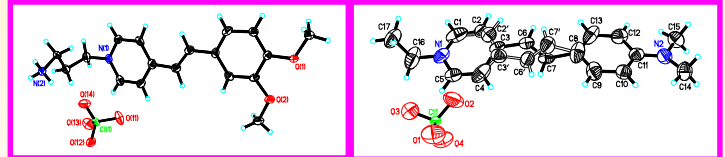
Комплексообразующие свойства нового класса кавитандов - кукурбит[л]урилов (CB[l], l = 5-8, 10), имеющих гидрофобную электронодонорную полость, интенсивно изучаются. Особый интерес представляет способность CB[l] формировать прочные комплексы типа «гость-хозяин» с положительно заряженными органическими молекулами в водной среде. Исследование молекул-«гостей», способных изменять свою пространственную структуру при облучении светом, особенно

перспективно для разработки чувствительности комплексов. Относительно хорошая растворимость в водной среде, положительный заряд и наличие двойной связи C=C, способной к обратимым фотохимическим превращениям (E-Z-изомеризация и [2+2]-циклоприсоединение) – все это делает стироловые красители многообещающими объектами для связывания с CB[l].

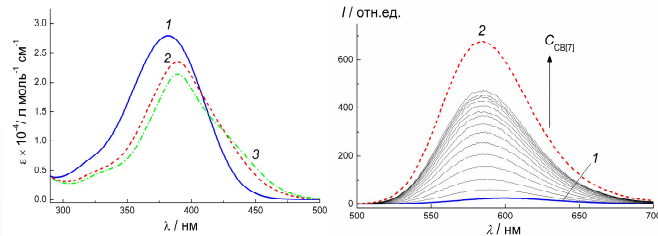
1 Синтезированы стироловые красители ряда 4-пиридина, содержащие различные заместители в гетероциклическом остатке и бензольном цикле.



2 Согласно данным РСА, полученные стироловые красители имеют плоское строение сопряженного фрагмента.



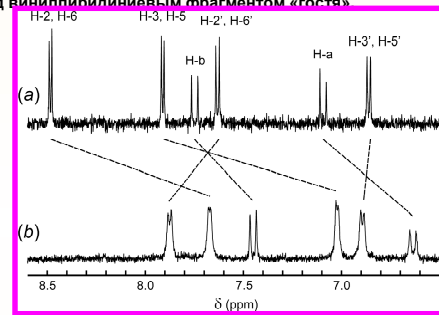
4 Добавление CB[l] в водном растворе стиролового красителя приводит к значительному bathochромному сдвигу максимума длинноволнового поглощения (до 30 нм) и сильному разгоранию флуоресценции (до 25-кратного). Вероятно, это связано с менее полярным окружением хромофора красителя, размещенного в полости CB[l], и существенным ограничением степеней его свободы.



Спектры поглощения (1) стиролового красителя 1 ($C = 2 \times 10^{-5}$ M) и вычисленные спектры поглощения комплексов (2) 1@CB[8] и (3) 1₂@CB[8] в воде.

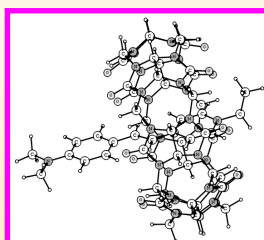
Спектры флуоресценции (1) стиролового красителя 5 ($C = 1 \times 10^{-5}$ M) в зависимости от концентрации CB[7] и вычисленный спектр флуоресценции комплекса (2) 5@CB[7] в смеси вода-MeCN (10 : 1).

3 Комплексообразование CB[l] (l = 7, 8) («хозяин») со стироловыми красителями («гости») изучено методом спектроскопии ЯМР ¹H в смеси D₂O-CD₃CN (10 : 1). В присутствии избытка CB[7] сигналы пиридиновых и этиленовых протонов «гостей» существенно смещены в сильное поле по сравнению с сигналами свободных компонентов. Это означает формирование супрамолекулярных комплексов псевдоротаханового типа, в которых макроциклический кавитанд размещается преимущественно над винилпиридиновым фрагментом «гостя».

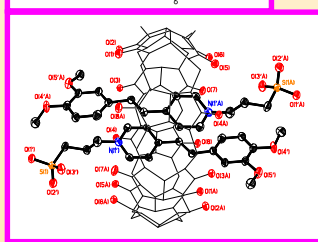
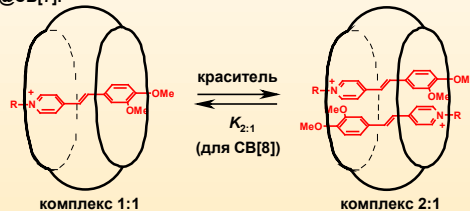


Фрагменты спектров ЯМР ¹H (a) стиролового красителя 5 ($C = 5 \times 10^{-4}$ M) и (b) его смеси с CB[7] (в соотношении 1 : 1.5) в D₂O-CD₃CN (10 : 1).

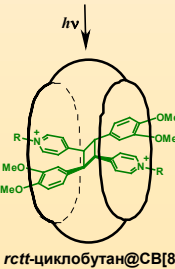
6 Псевдоротахановое строение супрамолекулярных комплексов с CB[l] подтверждено квантово-химическими расчетами и доказано методом РСА.



Расчитанная структура комплекса 4@CB[7].



Структура комплекса (3)₂@CB[8] по данным РСА.



rctt-циклобутан@CB[8]

Стириловый краситель	CB[7]	CB[8]	
	lgK _{1:1}	lgK _{1:1}	lgK _{2:1}
1	4.1	4.9	4.1
2	> 5	5.0	4.4
3	3.2	4.0	2.6
4	4.0		
5	3.9		

В смеси вода-MeCN (10 : 1).

ВЫВОДЫ

- 1 Кукурбит[л]урилы образуют в водной среде устойчивые псевдоротахановые комплексы со стироловыми красителями.
- 2 Стехиометрия комплексов и их устойчивость определяются главным образом размером полости CB[l] и строением N-заместителя молекулы-«гостя».
- 3 CB[8] является молекулярным ассемблером для стироловых красителей, позволяющим количественно проводить их стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием rctt-изомеров производных циклобутана.
- 4 Особенности комплексообразования между CB[7], CB[8], и стироловыми красителями можно использовать для создания молекулярных машин и устройств, оптической записи информации на молекулярном уровне.