

Синтез стирилгетероцеков и спектральные исследования самосборки с кавитандами



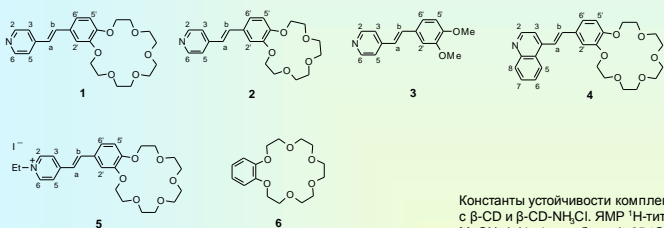
Н. А. Александрова, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. П. Громов

Центр фотохимии Российской академии наук

ВВЕДЕНИЕ

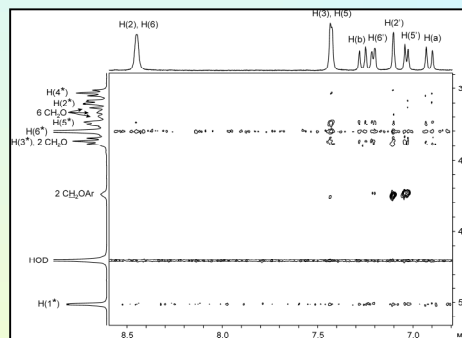
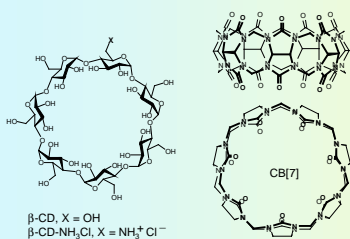
Методами электронной и ЯМР ¹H-спектроскопии исследовано комплексообразование краунсодержащих и диметоксипроизводных стирилгетероциклов (молекулы-«гости») с β-циклодекстрином (β-CD), гидроклоридом моно-6-амино-6-деокси-β-циклодекстрина (β-CD-NH₂Cl) и кукурбит[7]урилом (CB[7]) (молекулы-«хозяева», кавитанды) в воде и водно-ацетонитрильных смесях.

Исследование комплексообразования сходных по размеру полости β-CD, гидроклорида моно-6-амино-6-деокси-β-циклодекстрина (β-CD-NH₂Cl) и CB[7] с серией родственных краунсодержащих и модельных диметоксипроизводных 4-стирилпиридинов 1–3, 5 и 4-стирилхинолином 4 проводили методами спектроскопии ЯМР ¹H и электронной спектроскопии. Изучено влияние строения молекул-«гостей» и природы растворителя на строение и устойчивость супрамолекулярных комплексов и их спектральные свойства.

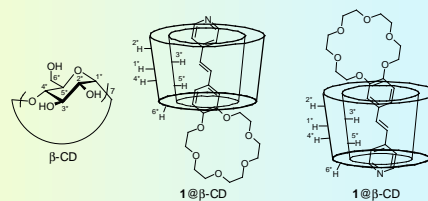


Константы устойчивости комплексов соединений 1–6 с β-CD и β-CD-NH₂Cl. ЯМР ¹H-титрование, D₂O–MeCN-d₃ (4 : 1, по объему), 25 °С.

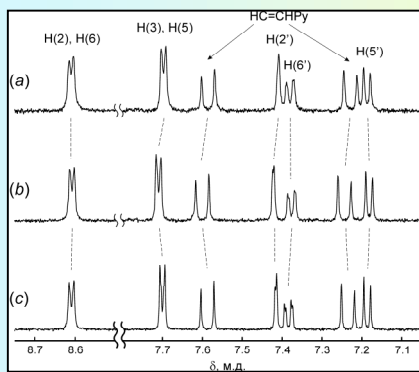
Соединение	lgK	
	β-CD	β-CD-NH ₂ Cl
1	1.7	3.5
2	2.5	2.5
3	2.0	2.9
4	1.5	1.5
5	< 1	2.4
6	< 1	1.4



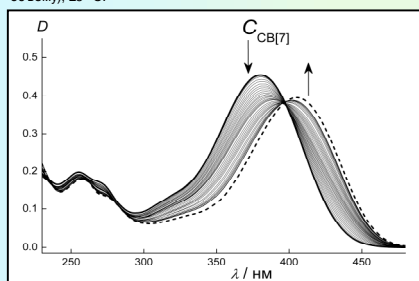
Фрагмент спектра NOESY смеси соединения 1 (C = 3·10⁻³ M) и β-CD (C = 6·10⁻³ M), D₂O, 25 °С.



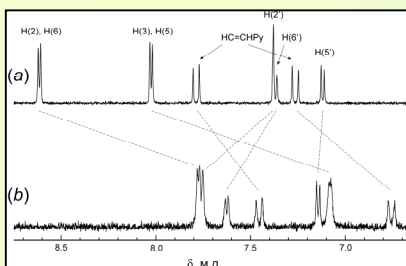
Вероятные структуры комплексов 1@β-CD.



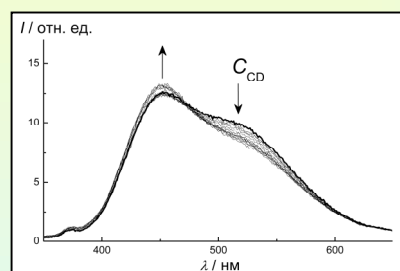
Спектры ЯМР ¹H (область ароматических протонов) соединения 1 (b) и его смесей с β-CD (a) и β-CD-NH₂Cl (c) в соотношении 1(1) : 3(CD) (C₁ = 1.1·10⁻³ моль·л⁻¹), D₂O–MeCN-d₃ (4 : 1, по объему), 25 °С.



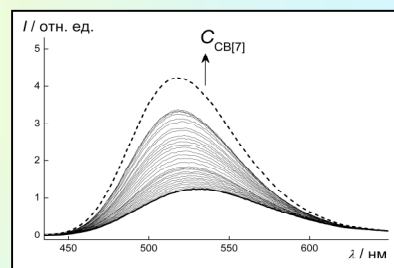
Спектр поглощения (C = 2·10⁻⁵ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации добавленного CB[7] (C_{CB[7]} меняется от 0 до 7.47·10⁻⁵ моль·л⁻¹), 0.01 M водный раствор AcOH, комнатная температура. Вычисленный спектр комплекса 1@CB[7] (1 в протонированной форме показан пунктирной кривой).



Спектры ЯМР ¹H (область ароматических протонов) (a) красителя 5 и (b) его смеси с CB[7] в соотношении 1 : 2.7 (C₅ = 4.4·10⁻⁴ моль·л⁻¹), D₂O–MeCN-d₃ (9 : 1, по объему), 25 °С.



Спектры флуоресценции 1 (C = 1·10⁻⁵ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации добавленного β-CD (C_{CD} меняется от 0 до 1.30·10⁻³ моль·л⁻¹), 0.01 M водный раствор Li₂CO₃, комнатная температура. Возбуждение флуоресценции осуществляли светом 332 нм.



Спектра флуоресценции 1 (C = 1·10⁻⁵ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации добавленного CB[7] (C_{CB[7]} меняется от 0 до 4.45·10⁻⁵ моль·л⁻¹), 0.01 M водный раствор AcOH, комнатная температура. Возбуждение флуоресценции осуществляли светом 394 нм. Вычисленный спектр комплекса 1@CB[7] (1 в протонированной форме показан пунктирной кривой).

С помощью спектрофотометрического, флуоресцентного и ЯМР ¹H-титраний, а также двумерных ЯМР-методик определены спектральные свойства, стехиометрия 1 : 1, псевдоротаксановое строение и устойчивость образующихся комплексов включения. Установлено влияние состава растворителя, размера и заряда гетероциклического остатка и размера краун-эфирного фрагмента «гостей» на устойчивость комплексов. Найден синергетический эффект при комплексообразовании 18-краун-6-содержащих стирилпиридинов с β-CD-NH₂Cl за счет связывания сопряженного фрагмента «гостя» полостью кавитанда, а краун-эфирного фрагмента – аммонийной группой посредством водородных связей. Продемонстрировано фотоиндуцированное протонирование нейтральных стирилпиридинов в водном растворе.

