

Исчерпывающее окисление декагидроксициллар[5]арена нитратами меди(II) и железа(III)

© Горбачук Владимир Валерьевич, Марышева Анна Руслановна
и Стойков*⁺ Иван Иванович

Кафедра органической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский (Приволжский) федеральный университет. ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008. Россия.
Тел.: (843) 233-74-62. E-mail: ivan.stoikov@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: пилларарен, пиллархинон, макроцикл, циклофан, окисление, гидрохинон, хинон.

Аннотация

Пиллар[*n*]арены – удобные синтетические платформы для синтеза функционализированных *n*-циклофанов, универсальные строительные блоки для создания супрамолекулярных полимеров, (псевдо)ротаксанов. Наличие фрагментов гидрохинона в незамещённых производных пиллар[*n*]аренов открывает широкие возможности по их применению в составе электрохимических сенсоров и в качестве восстановителей при синтезе гибридных материалов. Макроциклическая полость пиллараренов играет ключевую роль в молекулярном распознавании молекул-гостей, супрамолекулярной самосборке макроциклов. Особый интерес представляет возможность изменения электронодонорных свойств ароматических фрагментов в составе макроциклического обода. Синтез пиллар[*n*]хинонов является нетривиальной задачей, как правило, требующей применения дорогостоящих реагентов (церию(IV) нитрат, аммонийный комплекс). В качестве окисляемого соединения при этом, как правило, используются алкоксильные производные пиллараренов. Хотя возможность окислительно-восстановительных переходов декагидроксициллар[5]арена хорошо известна, на сегодняшний день в литературе отсутствуют примеры исчерпывающего окисления декагидроксициллар[5]арена. Нами изучено взаимодействие пиллар[5]арена, содержащего десять гидроксильных групп, с рядом неорганических окислителей: кислород воздуха в присутствии нитратов меди(II) и железа(III), персульфат аммония. Для поиска оптимальных условий для окисления пиллар[5]арена проводилось варьирование природы растворителя (протонодонорные растворители: спирты и ледяная уксусная кислота, протоноакцепторные растворители: диметилформамид и диметилсульфоксид). Показано, что применение в качестве окислителя персульфата аммония в исследованных системах растворителей не позволяет выделить целевой продукт полного окисления. Установлено, что применение в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты при обработке ультразвуком позволяет достичь исчерпывающего окисления пиллар[5]арена до пиллар[5]хинона. Это связано с тем, что ледяная уксусная кислота является достаточно сильным протонодонорным растворителем, чтобы препятствовать образованию нерастворимых хингидронных комплексов продуктов частичного окисления пиллар[5]арена.