

Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Российская конференция с международным участием. Краснодар, Россия, 17 – 20 мая 2005г. – С. 74 – 76; 7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 349 с.

Поступила в редколлегию 08.04.2008

УДК 541.138.2

**Н.В. НАСТАПОВА**, канд. хим. наук, **В.В. ЯНИЛКИН**, докт. хим. наук,  
**А.С. СТЕПАНОВ**, **В.А. МАМЕДОВ**, докт. хим. наук,  
**А.А. КАЛИНИН**, канд. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

### **СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ТРИОКСАДИХИНОКСАЛИНА- ДИИНДОЛИЗИНОЦИКЛОПЕНТАДЕКАФАНОМ И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ**

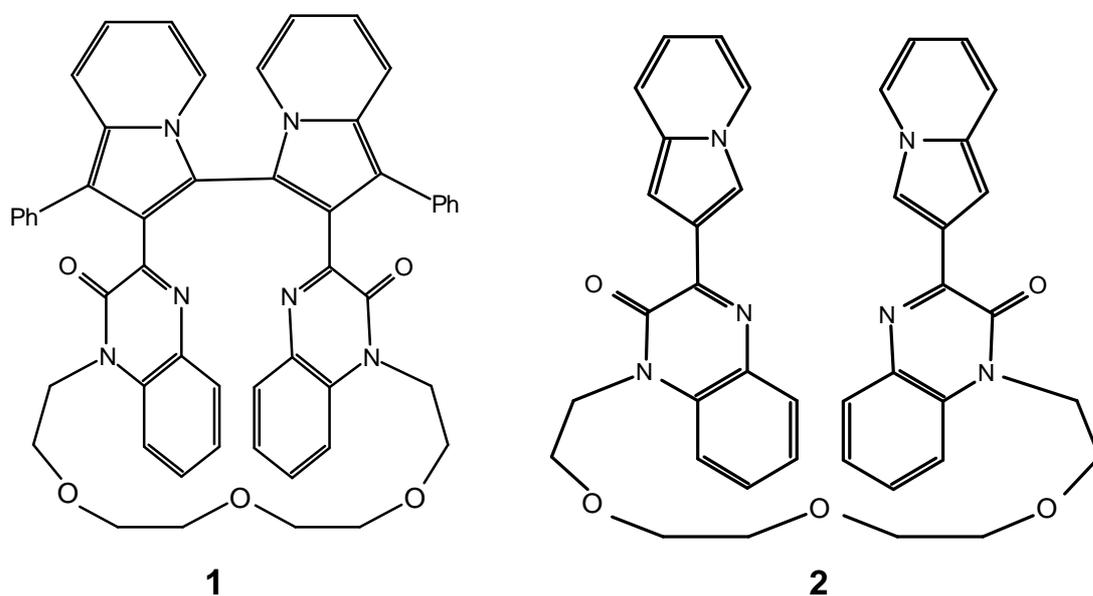
Методом циклической вольтамперометрии исследовано связывание ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (I группа),  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  (II группа),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (III группа) 2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-дифенил-1<sup>2</sup>,4<sup>2</sup>-диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихиноксалина-2(2,3),3(3,2)-дииндолизинациклопентадекафаном (**1**) и его ациклическим аналогом (**2**) в среде MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Сделан вывод, что ионы I группы не связываются этими соединениями, для ионов II группы наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание карбамоильными группами хиноксалиновых фрагментов, а ионы III группы связываются 3,6,9-триоксиундекановым фрагментом не только исходными соединениями и катион-радикалами **1**, **2**, но и дикатионом **1**. Такое связывание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  приводит к стабилизации дикатиона **1**.

The binding of cations  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (group I),  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  (group II),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (group III) by 2<sup>1</sup>,3<sup>1</sup>-diphenyl-1<sup>2</sup>,4<sup>2</sup>-dioxo-7,10,13-trioxa-1,4 (3,1) -diquinoxalina-2 (2,3), 3 (3,2) -biindolizincyclopentadecaphane (**1**) and by its acyclic analogue (**2**) was studied by the method of cyclic voltammetry in MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. The investigation reveals that the compounds **1**, **2** do not bind the ions of the first group. For the ions of the group II reversible redox-switched linkage by carbamoyl groups of quinoxalines fragments is observed. The ions of the group III can be bonded not only by initial compound **1**, **2**, but also by radical cations and dication **1**. Such a binding of ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  results in stabilization of dication **1**.

Редокс-переключаемое (электропереключаемое) молекулярное связывание молекулами рецепторов (хозяев) субстратов (гостей) представляет интерес с точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин и т.д. [1 – 8].

Описаны дву- и мультикомпонентные редокс-переключаемые системы, в которых наблюдается различное сочетание свойств рецептора, хозяина, субстрата и гостя. Редокс-переключение и одновременно детектирование этого переключения зачастую достаточно просто осуществляется методами вольтамперометрии.

Ранее [9] нами синтезировано новое макроциклическое бииндолизинхиноксалиновое соединение **1** с электронодонорными функциональными группами, потенциально способными к связыванию катионов. В данном сообщении представлены результаты исследования связывания гетероциклопентадекафаном **1** и его ациклическим аналогом **2** одно- ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ) и дву- ( $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) и трех- ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) зарядных ионов в среде MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Процесс связывания контролировали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) по двум пикам окисления индолизиновых фрагментов макроцикла **1** ( $E_{p,ox}^1 = 0.36$  В,  $E_{p,ox}^2 = 0.56$  В отн. Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub>), первый из которых обратим ( $E_{p,red}^1 = 0.30$  В), а второй необратим [9], и необратимому [10] пику окисления бисиндолизина **2** ( $E_{p,ox} = 0.29$  В).



Прежде всего необходимо оговориться, что попытка использования  $Fe^{3+}$  была неудачной, оказалось ионы  $Fe^{3+}$  окисляют макроцикл. Остальные исследованные ионы по влиянию на первые две степени окисления макроцикла **1** на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> можно разделить на три группы. Одну группу составляют однозарядные ионы металлов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$  и двухзарядные ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ . Введение этих ио-

нов в раствор совершенно не влияет на потенциалы двух пиков окисления и ре-восстановления макроцикла **1**. Никак не проявляют себя эти ионы и в растворе ациклического бисиндолизина **2**. По-видимому, ионы этой группы в данной среде и при данных конкретных условиях (температура, концентрация) в заметной степени не связываются соединениями **1**, **2**, их катион-радикалами и дикатионом **1**.

В другую группу, которая оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение макроцикла **1**, причем практически одинаковым образом для всех ионов, входят одно- ( $\text{H}^+$ ), дву- ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и трех- ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) заряженные ионы. Типичные для этой группы ионов ЦВА-кривые представлены на рис. 1.

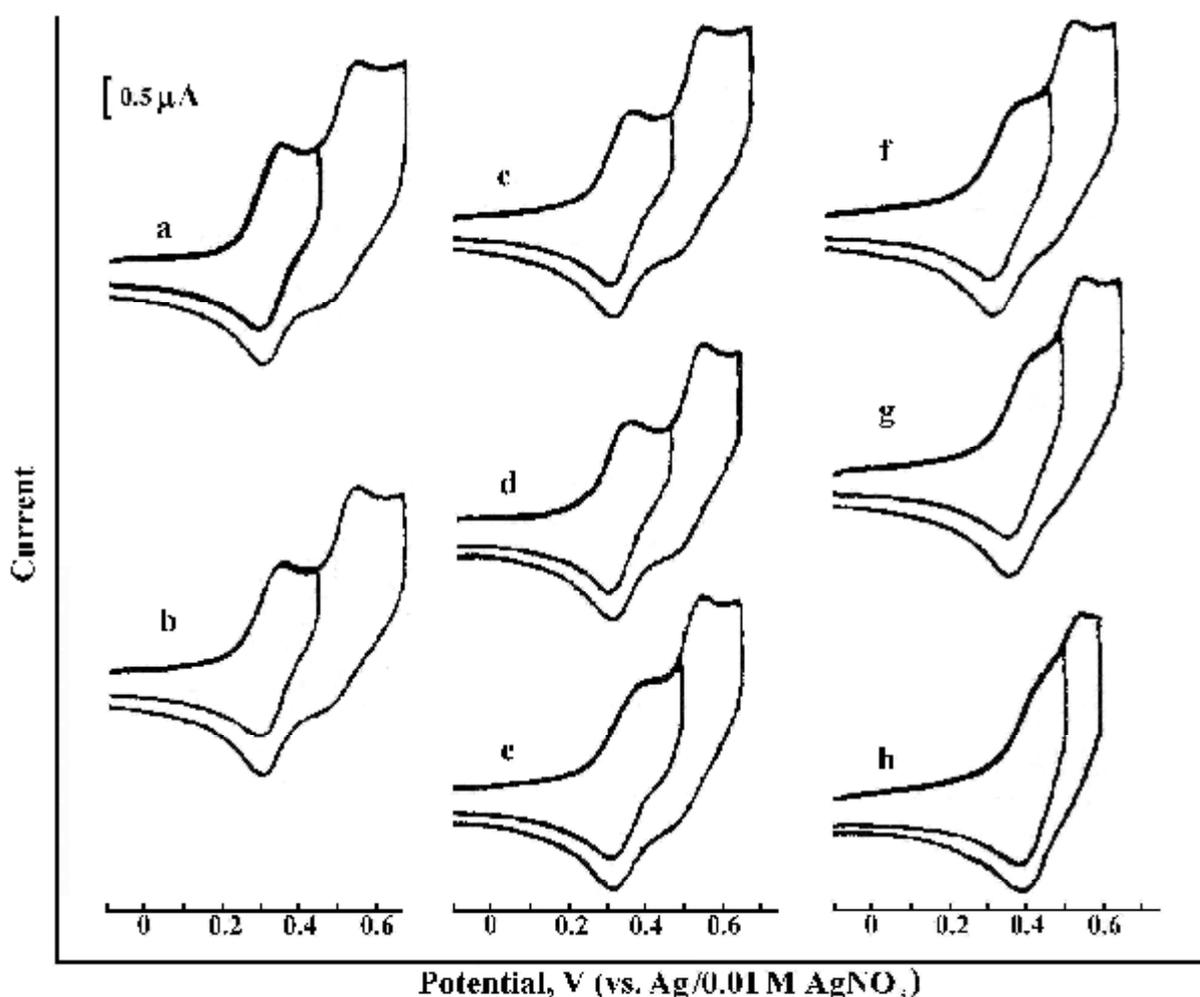


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ( $C = 1 \cdot 10^{-4}$  M) на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в отсутствие (a) и в присутствии ионов Al<sup>3+</sup> различной концентрации (моль·л<sup>-1</sup>):  $5 \cdot 10^{-5}$  (b),  $1 \cdot 10^{-4}$  (c),  $2 \cdot 10^{-4}$  (d),  $4 \cdot 10^{-4}$  (e),  $1 \cdot 10^{-3}$  (f),  $2 \cdot 10^{-3}$  (g),  $5 \cdot 10^{-3}$  (h).  $v = 100$  мВ·с<sup>-1</sup>.

При малых концентрациях ионов ( $5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$  М) пики окисления и ре-восстановления индолизиновых единиц макроцикла проявляются при тех же потенциалах, что и в отсутствие ионов. Но при увеличении концентрации ионов потенциал первого пика окисления гетероциклофана до катион-радикала и пика обратного восстановления катион-радикала сдвигаются в сторону положительных значений. В то же время форма и параметры второго необратимого пика окисления макроцикла не зависят от концентрации ионов и по всем параметрам этот пик окисления катион-радикала до дикатиона полностью соответствует свободному макроциклу **1**. Сильное влияние ионы металлов этой группы оказывают и на свойства растворов соединения **2**. С увеличением концентрации катионов снижается высота пика, меняется форма вольтамперограммы от пика до пологой волны с потенциалом предельного тока более положительным, чем потенциал пика отдельно взятого соединения **2**. Очевидно, что ионы второй группы обратимо связываются соединениями **1** и **2**. После одноэлектронного окисления комплексы быстро разрушаются. В случае соединения **1** по второй ступени окисляется свободный катион-радикал до дикатиона, исходный комплекс снова также быстро образуется после обратного одноэлектронного восстановления катион-радикала. Совокупность этих процессов обеспечивает сдвиг потенциала первого пика окисления и ре-восстановления в сторону положительных значений и постоянство потенциала второго пика окисления с увеличением концентрации катионов. Таким образом, наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание этой группы ионов соединением **1**.

Третья группа ионов менее многочисленна и включает в себя только двузарядные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Эта группа ионов также влияет на анодное поведение макроцикла **1**, но иным образом. При введении этих ионов потенциалы пиков окисления и ре-восстановления сохраняются, однако при определенной концентрации иона металла второй необратимый пик окисления макроцикла становится обратимым (рис.2). Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  делают вторую ступень окисления обратимой уже при концентрациях, в два раза меньших концентрации макроцикла, а ионы  $\text{Pb}^{2+}$  только при пятикратном количестве. Превращение необратимого пика в обратимый в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  означает стабилизацию дикатионов макроцикла **1** этими ионами. Такая необычная стабилизация органического дикатиона неорганическими дикатионами возможна только в случае связывания ионов металлов не только исходным соединением и его катион-радикалом, но и дикатионом макроцикла.

Влияние этих ионов на контролируемые свойства соединения **2** практически такое же, что и ионов второй группы.

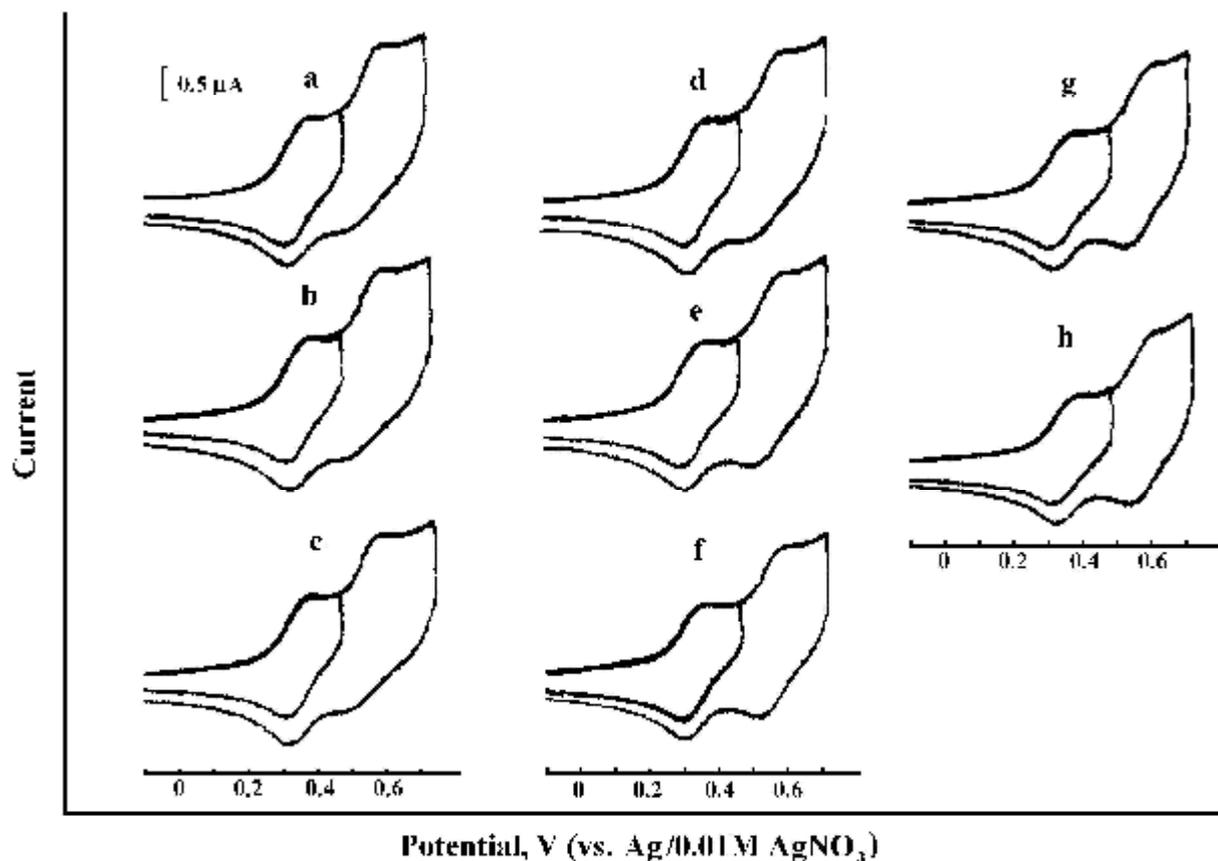


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы макроцикла **1** ( $C = 1 \cdot 10^{-4}$  M) на стеклоуглеродном электроде в среде MeCN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в отсутствие (a) и в присутствии ионов Pb<sup>2+</sup> различной концентрации (моль·л<sup>-1</sup>):  $5 \cdot 10^{-5}$  (b),  $1 \cdot 10^{-4}$  (c),  $2 \cdot 10^{-4}$  (d),  $4 \cdot 10^{-4}$  (e),  $1 \cdot 10^{-3}$  (f),  $2 \cdot 10^{-3}$  (g),  $5 \cdot 10^{-3}$  (h).  $\nu = 100$  мВ·с<sup>-1</sup>.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 07-03-00391).**

**Список литературы:** **1.** Lehn J.M. Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995. – 281 p. **2.** Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M. Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH, 1999. – 256 p. **3.** Boulas P.L., Gomez-Kaifer M., Echegoyen L. Angew. Chem., Int. Ed, 1998. – V. 37. – P. 216. **4.** Niemz A., Rotello V.M. Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 44. **5.** Kaifer A.E. Acc. Chem. Res, 1999. – V. 32. – P. 62. **6.** Beer P.D., Gale P.A., Chen G.Z. J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1999. – P. 1897. **7.** Balzani V., Credi A., Raymo F.M., Stoddart F.S. Angew. Chem., Int. Ed, 2000. – V. 39. – P. 3348. **8.** Ticker J.H.R., Collinson S.R. Chem. Soc. Rev, 2002 – V. 31. – P. 147. **9.** Мамедов В.А., Калинин А.А., Янилкин В.В. и др. Изв. АН. Сер. хим, 2007. – №1 0. – С. 1991. **10.** Янилкин В.В., Мамедов В.А., Настапова Н.В., и др. Электрохимия, 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1187.

Поступила в редколлегию 07.04.08