

УДК 541.135

СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ БИИНДОЛИЗИНОМ И ЕГО АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ В ДИХЛОРМЕТАНЕ[◊]© 2010 Н. В. Настапова¹, Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янилкин, А. А. Калинин, В. А. Мамедов²

Методом циклической вольтамперометрии исследовано связывание 2¹,3¹-дифенил-1²,4²-диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихиноксалина-2(2,3),3(3,2)-дииндолизинациклопентадекафаном (**1**) и его ациклическим аналогом (**2**) ионов металлов в дихлорметане на фоне 0.1 М Вu₄NBF₄. По влиянию на электрохимическое поведение ионы металлов разделены на три группы. Ионы I группы (Li⁺, K⁺, Na⁺, Co²⁺) не влияют, а ионы других групп оказывают заметное влияние на ЦВА **1**. Влияние обусловлено тем, что для ионов II группы (Mg²⁺, Al³⁺, Ca²⁺) наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание, а ионы III группы (Pb²⁺) связываются не только исходным соединением и катион-радикалом, но и дикатионом **1**, что приводит к необычной стабилизации дикатиона. Состав групп отличается от ранее полученных в ацетонитриле. Ионы K⁺, Na⁺, Co²⁺ не проявляются и в случае соединения **2**, остальные ионы связываются им и снижают ток пика его окисления.

Ключевые слова: бииндолизин, макроцикл, ион металла, связывание, вольтамперометрия, редокс-переключение.

ВВЕДЕНИЕ

Редокс-переключаемое (электропереключаемое) молекулярное связывание субстратов молекулами рецепторов представляет интерес с точки зрения создания систем молекулярного распознавания, селективных сенсоров и экстрагентов, молекулярных устройств и машин и т.д. В литературе описаны дву- и мультикомпонентные редокс-переключаемые системы, в которых наблюдается различное сочетание свойств рецептора и субстрата [1-8]. Редокс-переключение и одновременно детектирование этого переключения зачастую достаточно просто осуществляется методами вольтамперометрии.

Ранее [9-10] на примере гетероциклофана **1** мы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучили связывание некоторых одно-, дву- и трехзарядных неорганических катионов в среде ацетонитрил/0.1 М Вu₄NBF₄. Исходя из их свойств по отношению к гетероциклофану, ионы условно разделили на три группы (схема 1).

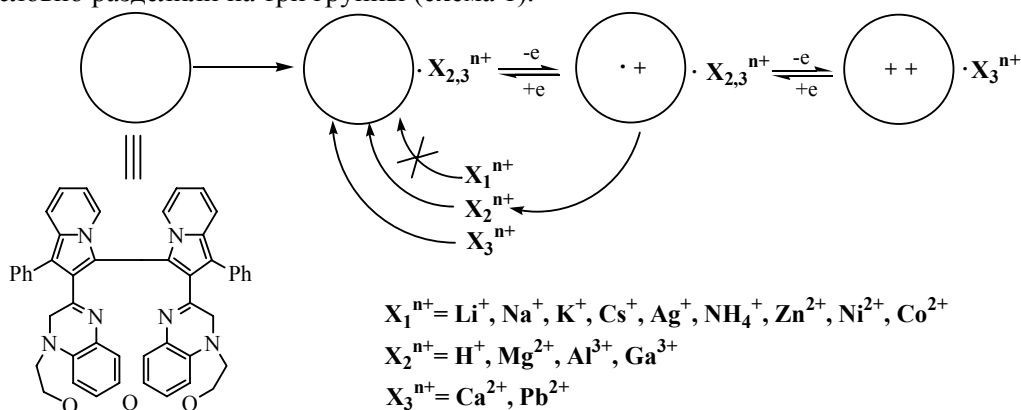


Схема 1

[◊] Материалы статьи были представлены на Международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

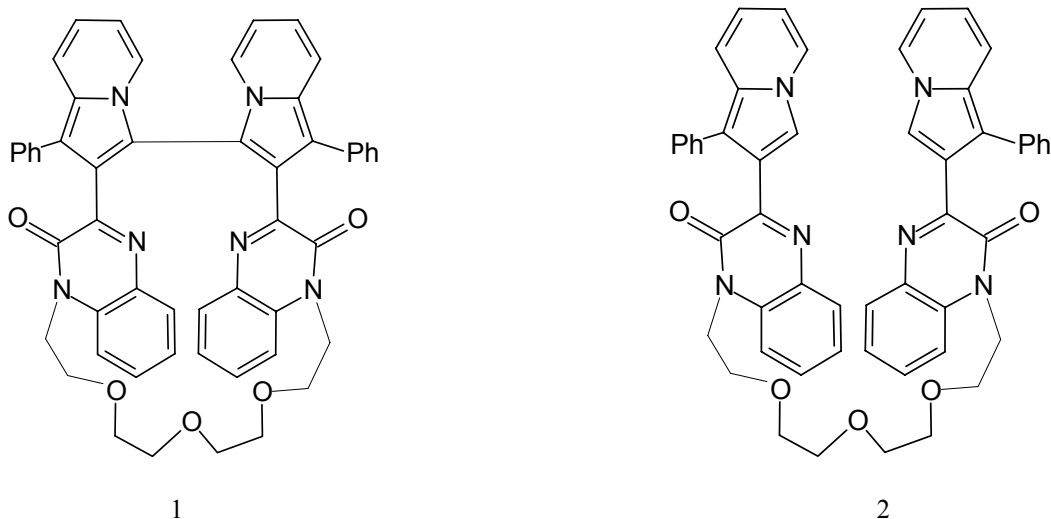
Адрес автора для переписки: nastap@iopc.knc.ru (Н.В.Настапова)

² Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, Российская Федерация. Факс: (843) 2752253, E-mail: nastap@iopc.knc.ru

Ионы I группы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) никак не влияют на ЦВА **1**, для ионов II группы (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+}) наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание, а ионы III группы (Ca^{2+} , Pb^{2+}) связываются не только исходным соединением и катион-радикалом, но и дикатионом **1**. Такое связывание ионов Ca^{2+} , Pb^{2+} приводит к необычной стабилизации дикатиона **1**.

В диметилформамиде не происходит связывания исследуемыми бииндолизинами ионов металлов ни из одной группы [9]. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние других растворителей на процесс связывания различных ионов металлов соединениями **1** и **2**.

В данном сообщении представлены результаты исследования электрохимического окисления циклопентадекафана **1** и его ациклического аналога **2** в менее полярном дихлорметане, а также влияние некоторых ионов металлов на их электрохимическое поведение.



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1 на двухкоординатном самописце Н 307/2 при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод ($\varnothing = 2 \text{ мм}$), впаянный в стекло. Перед каждым измерением электрод подвергали механической полировке. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt проволоку. Потенциалы измерены и приведены относительно серебряного электрода сравнения Ag/AgNO_3 (0.01 M) в MeCN. Температура 295 K.

Синтез и характеристики индолизинов **1**, **2** описаны ранее [9, 11-13], их концентрация в растворе составляла $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Соли Bu_4NBF_4 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и дихлорметан использовали коммерческие без дополнительной очистки.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическое поведение макроциклического соединения **1** и его ациклического аналога **2**, а также связывание ими ионов металлов было исследовано методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для макроциклического соединения **1** в дихлорметане, как и в ацетонитриле [9,10,12] наблюдается три одноэлектронных пика окисления (рис.1,а). Первые два пика соответствуют одноэлектронному переносу с образованием катион-радикала и дикатиона, соответственно. Образующийся дикатион нестабилен и третий пик связан с окислением продуктов его необратимых превращений. На ЦВА ациклического бииндолизина **2** наблюдается два необратимых пика окисления (рис.2,а).

Влияние различных ионов металлов фиксировали по изменению характеристик трех пиков окисления соединения **1** и двух пиков окисления соединения **2** (табл.1). Все исследованные ионы металлов по влиянию на вольтамперометрические характеристики макроциклического соединения **1** можно разделить на три группы. В первую группу входят Li^+ , K^+ , Na^+ , Co^{2+} . Вве-

дение этих ионов никак не отражается на ЦВА исследуемых соединений (табл.1). Вторую группу составляют Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} . При введении этих ионов в раствор макроциклического соединения **1** на вольтамперограмме наблюдается смещение первого пика окисления в сторону положительных значений потенциалов (рис.1, табл.1). На характеристиках второго необратимого и третьего обратимого пика окисления соединения **1** введение этих ионов не отражается. При достижении определенной концентрации ионов ($1 \cdot 10^{-2}$ М) происходит слияние первых двух пиков в один. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для ионов второй группы наблюдается редокс-переключаемое связывание соединением **1**, т.е. исходное соединением связывает, а продукт одноэлектронного окисления – катион-радикал не связывает.

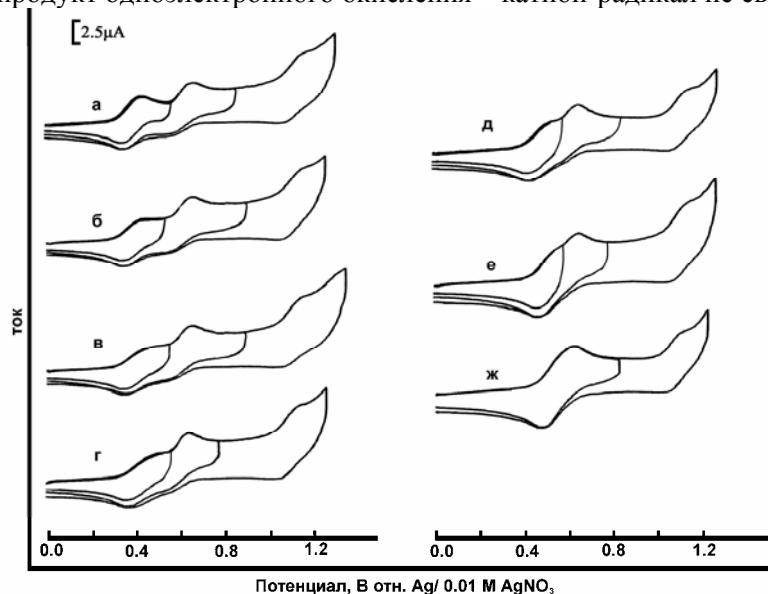


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы макроцикла ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ М) на стеклоуглеродном электроде в среде $CH_2Cl_2/0.1$ М Vu_4NBF_4 в отсутствие (а) и в присутствии ионов Al^{3+} различной концентрации (М): $2.5 \cdot 10^{-4}$ (б), $5 \cdot 10^{-4}$ (в), $1 \cdot 10^{-3}$ (г), $2.5 \cdot 10^{-3}$ (д), $5 \cdot 10^{-3}$ (е), $1 \cdot 10^{-2}$ (ж). $\nu = 100$ мВ·с $^{-1}$.

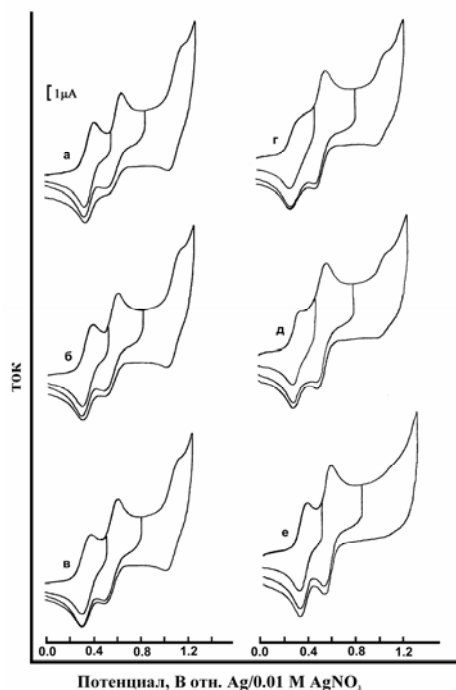


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы макроцикла ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ М) на стеклоуглеродном электроде в среде $CH_2Cl_2/0.1$ М Vu_4NBF_4 в отсутствие (а) и в присутствии ионов Pb^{2+} различной концентрации (М): $2.5 \cdot 10^{-4}$ (б), $5 \cdot 10^{-4}$ (в), $1 \cdot 10^{-3}$ (г), $2.5 \cdot 10^{-3}$ (д), $5 \cdot 10^{-3}$ (е) $1 \cdot 10^{-2}$ (ж). $\nu = 100$ мВ·с $^{-1}$.

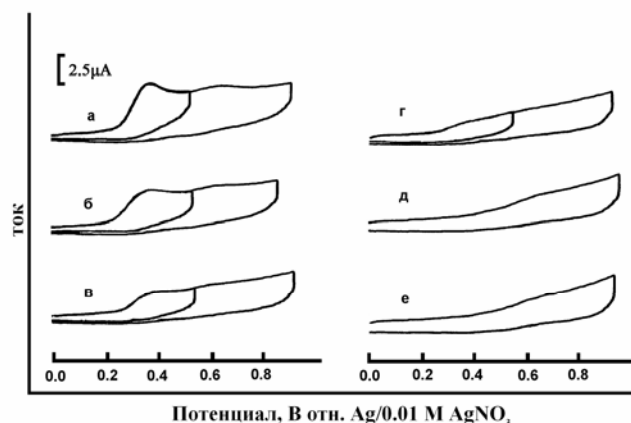


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы ациклического бииндолизина **2** ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ M) на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M Bu_4NBF_4 в отсутствие (а) и в присутствии ионов Al^{3+} различной концентрации (M): $2.5 \cdot 10^{-4}$ (б), $5 \cdot 10^{-4}$ (в), $1 \cdot 10^{-3}$ (г), $2.5 \cdot 10^{-3}$ (д), $5 \cdot 10^{-3}$ (е). $\nu = 100$ мВ·с $^{-1}$.

Таблица. Потенциалы пиков окисления ($E_{\text{p,ox}}$, В) и ре-восстановления ($E_{\text{p,red}}$, В) соединений **1** и **2** ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ M) в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M Bu_4NBF_4 в отсутствие и в присутствии ионов металлов

Ион металла	$C \cdot 10^3$, M	Соединение 1			Соединение 2	
		$E_{\text{p,ox}}^1$ ($E_{\text{p,red}}^1$), В	$E_{\text{p,ox}}^2$ ($E_{\text{p,red}}^2$), В	$E_{\text{p,ox}}^3$ ($E_{\text{p,red}}^3$), В	$E_{\text{p,ox}}^1$, В	$E_{\text{p,ox}}^2$, В
-	-	0.40(0.32)	0.63	1.13 (1.04)	0.36	0.64
K^+	$0.25 \div 1.0$	0.40(0.33)	0.63	1.14 (1.04)	0.36	0.65
Na^+	$0.25 \div 1$	0.40(0.32)	0.62	1.12 (1.03)	0.36	0.64
Co^{2+}	$0.25 \div 10$	0.40(0.32)	0.63	1.13 (1.04)	0.36	0.63
Mg^{2+}	0.25	0.40(0.32)	0.63	1.12 (1.04)	0.35	0.63
	0.5	0.43(0.33)	0.63	1.12 (1.04)	0.37	0.63
	1.0	0.46(0.33)	0.62	1.12 (1.04)	0.38*	0.60*
	2.5	0.49(0.40)	0.62	1.12 (1.04)	-	*
	5.0	0.52(0.44)	0.62	1.12 (1.04)	-	*
Al^{3+}	0.25	0.40(0.32)	0.63	1.12 (1.04)	0.36	0.62
	0.5	0.43(0.33)	0.63	1.12 (1.04)	0.38	0.60
	1.0	0.46(0.35)	0.62	1.12 (1.04)	0.38*	0.61*
	2.5	0.49(0.40)	0.62	1.12 (1.04)	-	0.63*
	5.0	0.52(0.44)	0.62	1.12 (1.04)	-	0.62*
Ca^{2+}	0.25	0.40(0.30)	0.63	1.13 (1.05)	0.35	0.61
	0.5	0.42(0.34)	0.63	1.13 (1.05)	0.35	0.58
	1.0	0.47*(0.36)	0.63	1.12 (1.04)	0.35	0.61
	2.5	0.50*(0.40)	0.63	1.13 (1.05)	*	0.61
	5.0	0.52*(0.40)	0.63	1.13 (1.05)	*	*
Pb^{2+}	0.25	0.38(0.28)	0.60	1.11 (1.00)	0.36	0.63
	0.5	0.38(0.29)	0.60	1.11 (1.01)	0.37	0.62
	1.0	0.39(0.28)	0.59	1.11 (1.01)	0.35	*
	2.5	0.36(0.27)	0.59 (0.48)	1.09 (1.01)	*	*
	5.0	0.36(0.28)	0.58 (0.49)	1.10 (1.03)	-	*
Li^+	0.25	0.40(0.32)	0.63	1.13(1.03)	0.37	0.64
	0.5	0.40(0.31)	0.62	1.13(1.03)	0.38	0.63
	1.0	0.40(0.32)	0.63	1.12(1.03)	0.39	0.63
	2.5	0.41(0.32)	0.63	1.12(1.03)	0.40	0.63
	5.0	0.41(0.33)	0.63	1.11(1.02)	0.40	*
	10	0.40(0.33)	0.63	1.11(1.01)	*	*

*- пик слабо выражен

Введение ионов Pb^{2+} совершенно не сказывается на потенциалах окисления и восстановления макроцикла **1**, однако второй пик окисления становится обратимым (рис.3). Также меняется высота третьего пика: она уменьшается с увеличением концентрации Pb^{2+} и пик практически исчезает при достижении определенной концентрации иона. Это означает, что ионы свинца связываются как исходным соединением, так и катион-радикалом, и даже дикатионом **1**. Такое связывание приводит к стабилизации образующегося дикатиона **1**, поэтому второй пик становится обратимым, а третий пик, относящийся к окислению продукта превращения дикатиона, исчезает.

В случае ациклического соединения **2** ионы K^+ , Na^+ , Co^{2+} , входящие в первую группу, также не оказывают влияния на его электрохимические характеристики (табл.). Остальные ионы всех трех групп связываются соединением **2** и это приводит к снижению высоты пиков его окисления, усиливающемуся с увеличением концентрация ионов (рис.3, табл.).

ВЫВОДЫ

Показано, что в дихлорметане все исследованные ионы металлов по влиянию на вольтамперометрические характеристики процесса окисления макроциклического соединения **1** можно разделить на три группы. Ионы I группы (Li^+ , K^+ , Na^+ , Co^{2+}) не влияют, а ионы других групп оказывают заметное влияние на ЦВА **1**. Влияние обусловлено тем, что для ионов II группы (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание, а ионы III группы (Pb^{2+}) связываются не только исходным соединением и катион-радикалом, но и дикатионом **1**, что приводит к необычной стабилизации дикатиона. Состав групп отличается от ранее полученных в ацетонитриле. Ионы K^+ , Na^+ , Co^{2+} не проявляются и в случае соединения **2**, остальные ионы связываются им и снижают ток пика его окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07-03-00391 и 07-03-00613).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995, 281p.
2. A.E. Kaifer, M. Gomez-Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, 1999, 256 p.
3. P.L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 216.
A. Niemz, V.M. Rotello // *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 44.
4. A.E. Kaifer // *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 62.
5. P.D. Beer, P.A. Gale, G.Z. Chen // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1897.
6. V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, F.S. Stoddart // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348.
7. J.H.R. Ticker, S.R. Collinson // *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 147.
8. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Мамедов В.А., Калинин А.А., Губская В.П. // *Электрохимия*, 2007, Т.43, №7, С.808.
9. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Мамедов В.А., Калинин А.А. // *Изв. АН, Сер.хим.*, 2009, №1, с.89.
10. Мамедов В.А., Калинин А.А., Янилкин В.В., Губайдуллин А.Т., Латыпов Ш.К., Баландина А.А., Исайкина О.Г., Торопчина А.В., Настапова Н.В., Литвинов И.А. // *Изв.АН сер.хим.*, 2005, №11, С.2534.
11. Мамедов В.А., Калинин А.А., Янилкин В.В., Настапова Н.В., Морозов В.И., Баландина А.А., Губайдуллин А.Т., Исайкина О.Г., Чернова А.В., Латыпов Ш.К., Литвинов И.А. // *Изв. АН Сер.хим.*, 2007, №10, С. 1991.
12. Калинин А.А., Мамедов В.А., Янилкин В.В., Настапова Н.В., Ризванов И.Х., Морозов В.И. // *Изв. АН Сер. хим.*, 2009, № 7, с.1441.

Поступила в редакцию 17 марта 2010 г.

Н. В. Настапова, Г. Р. Насыбуллина, В. В. Янілкін, А. А. Калінін, В. А. Мамедов. Зв'язування іонів металів макроциклическим бііндолізином і його ациклическим аналогом у дихлорметані.

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено зв'язування $2^1,3^1$ -дифеніл- $1^2,4^2$ -диоксо-7,10,13-триокса-1,4(3,1)-дихіноксаліну-2(2,3),3(3,2)-диіндолізинациклопентадекафаном (**1**) та його ациклическим аналогом (**2**) іонів металів у дихлорметані на фоні 0.1 М Bu_4NBF_4 . За впливом на електрохімічну поведінку **1** іони металів розподілені на три групи. Іони I групи (Li^+ , K^+ , Na^+ , Co^{2+}) не впливають, а іони інших груп впливають на ЦВА **1**. Вплив обумовлений тим, що для іонів II групи (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) спостерігається оборотне редокс-перемикаюче зв'язування, а іони III групи (Pb^{2+}) зв'язуються не тільки вихідною сполукою та катіон-радикалом, але й дикатионом **1**, що призводить до незвичайної стабілізації дикатиона. Склад груп відрізняється від отриманих раніше в ацетонітрилі. Іони K^+ , Na^+ , Co^{2+} не проявляються також у випадку сполуки **2**, інші іони зв'язуються ним і знижують струм піка його окиснювання.

Ключові слова: Макроцикл, зв'язування, вольтамперометрія, ред-окс переключення.

N. V. Nastapova, G. R. Nasybullina, V. V. Yanilkin, A. A. Kalinin, V. A. Mamedov. The binding of metal ions by macrocyclic biindolizine and its acyclic analogue in dichloromethane.

By the method of cyclic voltammetry the binding of metals ions by $2^1,3^1$ -diphenyl- $1^2,4^2$ -dioxo-7,10,13-trioxa-1,4(3,1)-diquinoxalina-2(2,3),3(3,2)-diindolizineacyclopentadecaphane (**1**) and its acyclic analogue (**2**) in dichloromethane/0.1 M Bu_4NBF_4 was investigated. According to the influence on electrochemical behaviour **1** and **2**, ions of metals are divided into three groups. Ions of the group I (Li^+ , K^+ , Na^+ , Co^{2+}) do not influence, and ions of other groups make appreciable impact on CV of **1**. This influence is explained as follows. For the group II ions (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) the reversible redox-switchable binding is observed. The group III ions (Pb^{2+}) are bound not only by the initial compound and cation-radical, but also by dication **1**, that leads to unusual stabilization of dication. The composition of groups differs from that earlier obtained for acetonitrile. Ions K^+ , Na^+ , Co^{2+} are not shown in the case of compound **2** as well, other ions are bound by it and reduce the current of its oxidation peak.

Key words: Biindolizine, Macrocycle, Metal ion, Binding, Voltammetry, Redox-switching.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).