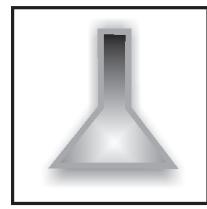


Химия



УДК 541.49+547.796.1

М. М. ДЕГТЯРИК, Е. И. ПЕТРОВА, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ,
ВАДИМ Э. МАТУЛИС, Ю. С. ГОЛОВКО, О. А. ИВАШКЕВИЧ

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3D-МЕТАЛЛОВ С 1-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ТЕТРАЗОЛОМ

Изучено поведение сложного органического лиганда, состоящего из двух полиазотсодержащих циклов: 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола (L) в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов $MX_2 \cdot nH_2O$, где $M=Co$, $X=Cl$, $n=6$; $M=Ni$, $X=ClO_4$, $n=6$, $X=Br$, $n=3$; $M=Cu$, $X=Cl$, $n=2$, $X=Br$, $n=0$ – традиционный метод синтеза, а также с металлическими порошками Co , Ni , Cu – метод прямого синтеза. Показано, что в случае традиционного метода синтеза взаимодействие лиганда с солями металлов с образованием комплексных соединений наиболее полно и с хорошим выходом протекает в смеси спиртов и ацетонитрила при температуре 55–70 °C. Взаимодействие L с нульвалентными металлами в системе $M^0 - L - HCl_{\text{конц}}$ – растворитель ($M^0 = Co$, Ni и Cu) на воздухе проходит также при нагревании.

Поскольку L содержит несколько потенциальных донорных центров (два полиазотистых гетероцикла), то для установления возможных способов координации было проведено квантовохимическое исследование 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола и для всех шести устойчивых конформаций выполнены расчеты молекулярных электростатических потенциалов (уровень теории B3LYP/6-31G*).

Полученные комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, рентгеновской порошковой дифрактометрии, ИК-спектроскопии (средняя и длинноволновая области) и дифференциального термического анализа.

На основании полученных данных сделано предположение, что во всех изученных комплексах, полученных как прямым, так и традиционным методами, 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразол проявляет функции монодентатного лиганда, а координационный узел центрального атома формируется атомами азота тетразольного цикла и атомами анионов, образуя координационные полизидры различной структуры.

Методом комплексного термического анализа установлено, что термодеструкция всех изученных КС 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола в атмосфере азота проходит в экзотермическом режиме, без плавления с расщеплением азольных циклов.

Ключевые слова: тетразол; триазол; лиганд; соли металлов; металлические порошки; комплексные соединения; ИК-спектроскопия; термический анализ.

The behavior of the novel ligand containing two nitrogen heterorings, namely 1-(1,2,4-triazol-3-yl)tetrazole in complexation reactions with transition metal salts $MX_2 \cdot nH_2O$, ($M=Co$, $X=Cl$, $n=6$; $M=Ni$, $X=ClO_4$, $n=6$, $X=Br$, $n=3$; $M=Cu$, $X=Cl$, $n=2$, $X=Br$, $n=0$) and metal powders (Co , Ni , Cu) was investigated. Interaction of above ligand with metal salts was found to proceed at 55–70 °C in alcohol-acetonitrile mixtures with high yield of complexes. Dissolution of metals in system $M^0 - L - HCl_{\text{conc}}$ – solvent ($M^0 = Co$, Ni и Cu) proceeds under heating on air.

Quantum chemical calculations were performed in order to establish most preferred coordination sites of the ligand having few potential donor centers in both heterorings. Calculations of the molecular electrostatic potentials for 6 stable conformations of ligand molecule were carried out using B3LYP/6-31G* theory level.

Complexes prepared were characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy (far and middle regions) and thermal methods. Based on data obtained monodentate coordination of 1-(1,2,4-triazol-3-yl)tetrazole is the most preferred. Various coordination polyhedrons are formed by nitrogen atoms of tetrazole ring and donor atoms of anions. Thermal analysis showed that in nitrogen atmosphere decomposition of complexes occurs without melting, exothermically, with fragmentation of azole rings.

Key words: тетразол; триазол; лиганд; соли металлов; металлические порошки; комплексные соединения; ИК-спектроскопия; термический анализ.

Одним из активно развивающихся направлений современной координационной химии является синтез и изучение свойств новых координационных соединений ионов металлов с полифункциональными органическими лигандами. Наличие нескольких донорных центров в структуре лиганда позволяет влиять на дизайн получаемых комплексных соединений (КС) и открывает широкие возможности для создания на их основе различных полифункциональных материалов. В этом плане перспективными лигандами являются азотсодержащие гетероциклы, в том числе и производные тетразола [1–7], нали-

чие заместителей различной природы в которых позволяет увеличивать количество координационно-активных центров, необходимых для направленного синтеза комплексных соединений металлов, в том числе и гетерометаллических [8–10]. Не менее интересна в связи с широким разнообразием физико-химических (спиновые переходы, люминесценция, катализ) и биологических (функциональная, противовирусная, противоопухолевая активность) свойств и координационная химия 1,2,4-триазола [11–16]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать комплексообразующие способности лиганда, сочетающего в своей структуре как тетразольный, так и 1,2,4-триазольный циклы.

Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств монометаллических КС кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом.

Экспериментальная часть

1-(1,2,4-Триазол-3-ил)тетразол (L) синтезировали гетероциклизацией 3-амино-1,2,4-триазола с триэтилортотормиатом и азидом натрия по методике, описанной в [17].

Для синтеза КС использовали соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 , а также металлические порошки Co, Ni, Cu с чистотой не менее 99,5 % и размером частиц $9,9 \pm 1,4$ мкм; $5,7 \pm 0,8$ мкм и $13,2 \pm 1,1$ мкм соответственно, имеющие сходную микроструктуру, а также концентрированную HCl. В качестве растворителей использовали спирты (метиловый, этиловый, изо-пропиоловый), ацетонитрил, диэтиловый эфир квалификации не ниже «ч». При необходимости растворители дополнительно очищали или сушили по общепринятым методикам [18].

Содержание металла в КС определяли методом комплексонометрического титрования трилоном «Б» с мурексидом после минерализации образцов в концентрированных H_2SO_4 и HClO_4 ; содержание галогенид-ионов – методом обратного титрования по Фольгарду [19].

ИК-спектры лиганда и КС (область 4000–400 cm^{-1}) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 производства фирмы Nicolet. Для регистрации ИК-спектров измельченный исходный лиганд или КС размещали тонким слоем в алмазной кювете. Длинноволновые спектры (область 400–50 cm^{-1}) регистрировали на приборе Vertex 70 фирмы Bruker Optik GmbH, при этом исследуемый образец помещался тонким слоем между окнами из полиэтилена.

Дифференциальный термический анализ проводили на термическом анализаторе STA 449 фирмы NETZSCH в атмосфере азота. Навески образцов (1,0–1,5) мг помещали в тигли из Al_2O_3 . Нагревание в интервале температур 30–600 °C осуществлялось со скоростью 10 град/мин. Эталоном служил Al_2O_3 , прокаленный при 1000 °C.

Рентгеновские дифракционные данные поликристаллических комплексов регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0, СоKa-излучение (Fe-фильтр).

Квантовохимические расчеты характеристик 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола проводили с использованием пакета программ Gaussian 09W [20]. Для оптимизации геометрии и расчета частот колебаний использовали уровень теории B3LYP/6-31G*. Влияние растворителя учитывали в рамках континуумной модели PCM со стандартными параметрами для этанола (среда синтеза) [21]. При расчетах энергий молекул в газовой фазе и в растворе использовали уровень теории B3LYP/6-311+G**. Для определения устойчивых конформаций исследуемых структур выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии тautомеров лиганда по координате двугранного угла между триазольным и тетразольным циклами (уровень теории B3LYP/6-31G*, газовая фаза и раствор). В целях определения возможных способов координации при образовании комплексных соединений для всех устойчивых конформаций проведены расчеты молекулярных электростатических потенциалов (уровень теории B3LYP/6-31G*).

Традиционный метод синтеза комплексных соединений (метод А).

Выход и элементный анализ КС представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав, выход и данные элементного анализа комплексных соединений двухвалентных металлов с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом

Комплекс	Метод	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
				M*	Hal*	M	Hal
CoCl_2L_2	А (Б)	86	Светло-фиолетовый	14,2	18,0	14,6	17,6
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{L}_2$	А	69	Светло-зеленый	11,1	—	10,9	—
NiBr_2L_2	А	78	Светло-зеленый	12,9	—	12,0	32,5
CuCl_2L	А	62	Светло-зеленый	24,0	26,0	23,6	26,2
$\text{CuBr}_2\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А	76	Зеленый	11,1	27,7	11,2	28,1
NiCl_2L	Б	84	Светло-зеленый	—	—	14,6	17,6
$\text{CuCl}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Б	78	Зеленый	15,2	17,8	15,0	16,6

Примечание. * Здесь и далее в таблицах: M – металл, Hal – галоген.

CoCl_2L_2 . В 30 мл смеси этанола (20 мл) и ацетонитрила (10 мл) при температуре $\sim 30^\circ\text{C}$ растворяют 0,08 г (0,00058 моль) L и при интенсивном перемешивании добавляют 0,046 г (0,00019 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь перемешивают при температуре $25\text{--}30^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч, затем температуру поднимают до $55\text{--}60^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь оставляют на воздухе. Через ~ 3 дня образуется КС в виде кристаллов игольчатой формы, которые отделяют фильтрованием, промывают охлажденным этанолом и сушат на воздухе.

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{L}_2$. В 50 мл этилового спирта добавляют 1 мл ацетонитрила, 0,096 г (0,0007 моль) L и смесь подогревают до $25\text{--}30^\circ\text{C}$ до полного растворения лиганда. В полученный раствор добавляют небольшими порциями при интенсивном перемешивании 0,06 г (0,000175 моль) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученный гомогенный раствор светло-зеленого цвета перемешивают 2 ч при температуре $55\text{--}60^\circ\text{C}$, затем охлаждают и оставляют стоять на воздухе. Образовавшийся мелкодисперсный комплекс светло-зеленого цвета отделяют фильтрованием и сушат на воздухе.

NiBr_2L_2 . В смеси метилового спирта (15 мл), этилового спирта (15 мл) и ацетонитрила (5 мл) растворяют при перемешивании 0,14 г (0,001 моль) L и добавляют 0,13 г (0,0005 моль) $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Светло-зеленый гомогенный раствор перемешивают 1 ч без нагревания и затем в течение 4 ч при температуре $65\text{--}70^\circ\text{C}$. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее оставляют стоять на воздухе. Образовавшийся в течение 7 дней комплекс в виде светло-зеленых кристаллов игольчатой формы отделяют фильтрованием, промывают (3 x 5 мл) диэтиловым эфиром и сушат на воздухе.

CuCl_2L . В смеси метилового спирта (8 мл), этилового спирта (8 мл) и ацетонитрила (4 мл) при интенсивном перемешивании и 30°C растворяют 0,069 г (0,0005 моль) L, затем добавляют 0,043 г (0,00025 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь светло-зеленого цвета перемешивают без нагревания в течение 1 ч, затем при температуре $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и в конце нагревания смесь концентрируют на 1/3 от первоначального объема. Охлаждают до комнатной температуры и оставляют на воздухе. Через ~ 2 дня образуется мелкокристаллический комплекс светло-зеленого цвета, который отделяют фильтрованием, промывают (2 x 15 мл) охлажденным до -15°C диэтиловым эфиром и сушат на воздухе.

$\text{CuBr}_2\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В 30 мл нагретой до $30\text{--}35^\circ\text{C}$ смеси, состоящей из этанола (10 мл), изо-пропилового спирта (10 мл) и ацетонитрила (10 мл), при интенсивном перемешивании растворяют 0,082 г (0,0006 моль) L. В 5 мл этанола растворяют 0,067 г (0,0003 моль) CuBr_2 и добавляют к раствору лиганда. Реакционную смесь перемешивают в течение ~ 10 ч без нагревания и фильтрованием отделяют образовавшийся осадок. Фильтрат темно-зеленого цвета нагревают до температуры $60\text{--}70^\circ\text{C}$ и выдерживают в этих условиях в течение 5 ч, затем в течение 1 ч смесь охлаждают до комнатной температуры и оставляют на воздухе. Через 14 дней образуется комплекс в виде мелкокристаллического порошка темно-зеленого цвета, который отделяют фильтрованием.

Прямой метод синтеза комплексных соединений (метод Б)

В 15 мл подогретой до $35\text{--}40^\circ\text{C}$ смеси этанола и ацетонитрила (1:1) растворяют 0,14 г (0,001 моль) L. В полученный гомогенный раствор добавляют 0,0005 моль (0,032 г) Cu^0 или 0,03 г Ni^0 (Co^0) и перемешивают при этой температуре еще 0,4 ч, затем добавляют 0,2 мл HCl (конц.). Реакционную смесь при перемешивании нагревают до $\sim 60^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 4 ч. Полученный гомогенный раствор охлаждают до комнатной температуры. В течение 14 дней из раствора образуется КС в виде мелких кристаллов, которые отделяют фильтрованием, промывают охлажденным до $-15\text{--}-20^\circ\text{C}$ этанолом и сушат на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Из большого многообразия методов синтеза КС наиболее часто используется метод непосредственного взаимодействия органических лигандов и солей двухвалентных металлов, а также обмена лигандов или металлов [22, 23]. Необходимо отметить, что в последнее время все большее внимание уделяется *прямому синтезу* координационных соединений, под которым подразумевается получение КС в результате взаимодействия в среде органических растворителей лиганда и порошков металлов или их оксидов [24–27]. Основным преимуществом реакций прямого синтеза является то, что они протекают в одну стадию, а большой избыток лиганда в зоне реакции в ряде случаев обеспечивает возможность получения КС с максимальным его количеством [2, 28]. Ранее [7, 29] нами было показано, что взаимодействие солей двухвалентных металлов с 1-монозамещенными тетразолами приводит, как правило, к образованию КС состава MT_2Cl_2 , где $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ или $\text{Ni}(\text{II})$, а T – 1-R-монозамещенный тетразол с $\text{R} = \text{CH}_3\text{:C}_8\text{H}_{17}$. Однако при синтезе КС 1-этил- и 1-(2-гидроксиэтил)тетразола из металлических порошков кобальта и никеля нами были выделены соединения состава MT_4Cl_2 , где $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ [2, 28]. Следует также отметить, что в большинстве случаев при синтезе КС из нульвалентных металлов и N-монозамещенных тетразолов в спиртовых средах образуются монокристаллические комплексы, пригодные для исследования методом РСА [1]. Это обстоятельство побудило нас изучить образование

КС Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом не только из солей, но и из металлических порошков при различных соотношениях исходных реагентов.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что взаимодействие изученного лиганда с $MX_2 \cdot nH_2O$, где $M=Co$, $X=Cl$, $n=6$; $M=Ni$, $X=ClO_4$, $n=6$, $X=Br$, $n=3$; $M=Cu$, $X=Cl$, $n=2$, $X=Br$, $n=0$ с образованием твердой фазы КС наиболее полно и с хорошим выходом (табл. 1, метод А) протекает в смеси спиртов и ацетонитрила в интервале температур 55–70 °C (см. экспериментальную часть). Установлено, что природа спиртов (метиловый, этиловый, изо-пропиловый), так же как и их соотношение либо соотношение спирт:ацетонитрил, не оказывает влияния на состав конечного продукта. На состав и выход КС также не влияет порядок смешения исходных реагентов и одновременное или дробное внесение исходной соли.

В экспериментальной части работы приведены методики синтеза КС с использованием соотношений исходных реагентов, при которых получены воспроизводимые результаты, приводящие к выделению конечного продукта с максимальным выходом.

В системе $M^0 - L - HCl_{\text{конц}}$ – растворитель ($M^0 = Co$, Ni и Cu) на воздухе металлы начинают растворяться уже при комнатной температуре, однако процесс протекает очень медленно (несколько месяцев). Нагревание реакционной смеси до 50–60 °C позволяет значительно уменьшить время растворения металлических порошков с образованием КС (табл. 1, метод Б). Полученные данные свидетельствуют о том, что состав КС не зависит от соотношения исходных реагентов и природы растворителей. Увеличение продолжительности нагревания, так же как увеличение температуры синтеза, как правило, не приводит к изменению состава конечного продукта. Следует отметить, что этим методом не удалось выделить КС в виде монокристаллов, пригодных для исследования методом РСА.

Все синтезированные КС представляют собой устойчивые на воздухе при обычных условиях окрашенные мелкокристаллические порошки. Рентгенофазовое исследование показало, что все изученные комплексные соединения являются индивидуальными соединениями и не содержат примесей исходных солей металлов, рентгенометрические характеристики которых представлены в базе порошковых данных PDF [30].

Согласно данным, представленным в сообщениях [1, 10–13, 31–33], в ИК-спектрах азольных циклов хорошо идентифицируются частоты валентных колебаний связей (С–Н) обоих колец (табл. 2). Анализ этой области ИК-спектров (3130–3030 cm^{-1}) показывает, что смещение полос поглощения $\nu(\text{CH})_{T_3}$ происходит в основном в низкочастотную область, в то время как $\nu(\text{CH})_{T_p}$ – исключительно в высокочастотную. Следует отметить, что величина смещения полос поглощения $\nu(\text{CH})_{a_3}$ не зависит от природы центрального атома.

Полоса поглощения валентных колебаний связи N–H триазольного фрагмента лиганда в ИК-спектрах КС остается практически без изменений и только в спектре $Ni(\text{ClO}_4)_2 \cdot L_2$ смещается до 10 cm^{-1} в низкочастотную область, возможно, за счет образования водородных связей с перхлорат-ионом.

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола (L) и его КС, синтезированных методом «A»^{a)}. Область 4000–50 cm^{-1}

L	$\text{CoCl}_2 \cdot L_2$	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot L_2$	$\text{NiBr}_2 \cdot L_2$	$\text{CuCl}_2 \cdot L$	$\text{CuBr}_2 \cdot L_2 \cdot 4\text{H}_2O$	Отнесение
1	2	3	4	5	6	7
–	–	–	–	–	3357 ос(ш)	$\nu(\text{OH})_b$
3365 ср	3364 с	3354 ср	3366 с	3365 с	–	$(\text{NH})_{T_p}$
3129 ос	3127 с	3127 с	3129 с	3130 ос	3118 ос	$\nu(\text{CH})_{T_3}$
3030 ос	3033 с	3040 ос	3035 с	3031 ос	–	$\nu(\text{CH})_{T_p}$
2982- 2891 ос(ш)	2988- 2891 с	2988- 2893 с	2989-2895 с	2987- 2913 ос(ш)	2963 с, 2918 ср	...Н (азолов) ^{b)}
–	–	–	–	–	1661 ср, 1651 ср 1615 с	
–	–	–	–	–	–	$\delta(\text{OH})$
1550 с	1549 с	1550 ос	1551 с	1549 ос	1548 ос	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1530 с		1528 ср	1534 ос	1531 с	1510 ос	
1482 ос	1483 ос	1484 с	1483 ос	1482 ос	1462 ср	$\nu(\text{C}-\text{N})$
1472 с		1461 ср	1464 с	1417 ср	1424 сл	
1389 с, 1319 ос	1387 ср 1319 ср	1389 ср, 1319 ср	1389 с	1391 с, 1318 ср	1392 ср	
1275 ос, 1201 ос	1276 ос	1277 ос	1279 с, 1273 с	1280 ос	1362 сл	$\nu(\text{C}-\text{N})_{a_3} +$ $(\text{N}-\text{N})_{a_3} + (\text{N}=\text{N})_{a_3}$ + $(\text{CH})_k$
1197 с	1194 ср	1201 ср	1201 с	1202 с	1343 сл	
–	1184 ср	1185 сл	1188 с	1186 ср	1292 ср	
–	–	–	–	–	1266 ср, 1207 ср	

1	2	3	4	5	6	7
1122 ос, 1088 ос	1120 cp, 1089 с	—	1122 с, 1088 ос	1122 с, 1087 ос	1136 cp	ν, δ азольных циклов
1015 с, 975 ос	1013 cp, 975 с	974 с	1017 cp, 979 cp	1014 cp, 979 с	1086 ос	
956 с, 919 cp	920 осл	927 сл	956 cp, 921 сл	956 cp, 918 сл	991 cp	
830 ос	826 cp(ш)	828 cp(ш)	824 с(ш)	829 cp	877 cp	$\delta(N_{T_3} - C_{T_p})$
730 с	729 cp	728 cp, 713 осл	731 с, 714 сл	728 cp	815 осл	$\delta + \chi$ циклов
658 с, 634 cp	656 сл, 633 cp	657 сл,	659 cp, 636 с	658 сл, 633 cp	787 сл, 662 с	
—	—	—	—	—	509 ос(ш)	$\omega(OH)$
483 ос	482 ос	482 ос	483 ос	483 ос	—	τ циклов
430 cp	429 с	430 с	429 с	431 cp	—	
—	276 cp,	—	—	278 cp	—	$\nu(M-Hal_{most})$
—	328 сл	—	344 cp	304 cp	308 с, 315 с	$\nu(M-Hal_{конц})$
—	—	277 с, 294 cp	—	—	—	$\nu(Ni-O_A)^{b)}$
—	249 с	249 с	282 ос	250 с	248 cp, 227 cp	$\nu(M-N_k)$

Примечания:

^{a)} Здесь и далее в таблицах: ос – очень сильная, с – сильная, cp – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая; ш – широкая, ν – валентные, δ – деформационные, аз – азолы; χ – внеплоскостные, ω – веерные, τ – торсионные колебания; мост – мостиковые или конц – концевые атомы галогена; T_3 – тетразольный цикл, T_p – триазольный цикл, в – вода.

^{b)} ...Н – водородные связи.

^{b)} А-перхлорат-ион. 1164 с, 1088 ос, 1011 с – $\nu(ClO_4)$; 627 ос – $\delta(ClO_4)$.

Диффузный характер полос поглощения валентных колебаний молекул воды с четко выраженным максимумом в ИК-спектре комплекса $CuBr_2L_2 \cdot 4H_2O$ (см. табл. 2) указывает, во-первых, на наличие водородных связей НОН в КС [34] и, во-вторых, что молекулы воды являются координационно-связанными, а не кристаллизационными. Деформационные колебания НОН в ИК-спектре расположены в характерной для этой группы области колебаний – выше 1600 cm^{-1} [1, 10, 12, 34–36]. При этом в ИК-спектре комплекса $CuBr_2L_2 \cdot 4H_2O$ происходит расщепление полосы поглощения $\sigma(OH)$ на несколько компонент средней и сильной интенсивности и их смещение в низко- или высокочастотную область с $\Delta\nu$ до 40 cm^{-1} . Это обстоятельство указывает на то, что в данном комплексе молекулы воды входят в структуру координационного полизэдра. К тому же в ИК-спектре этого соединения хорошо идентифицируется частота веерных колебаний $\omega(OH)$ молекул воды (см. табл. 2), которая представлена в виде полосы поглощения достаточно сильной интенсивности. Известно (см., например, [34]), что эти колебания становятся интенсивными при координации молекул воды центральным атомом.

Анализ данных длинноволновой области ($400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) ИК-спектров (см. табл. 2) не позволяет установить четкую зависимость в изменении частот $\nu(M-N_k)$ от природы аниона исходной соли или состава исследуемого комплекса. Однако, учитывая литературные [1, 2, 7, 33–35] и экспериментальные данные, можно предположить, что частота этих колебаний определяется длиной связи $M-N_k$, зависящей от положения азольного цикла в координационном полизэдре исследуемого комплексного соединения. Полосы поглощения связей металл–лиганд в ИК-спектрах изученных комплексов расположены в области спектров, характерной для КС металлов с другими N-замещенными азолями [1, 2, 33, 37–39].

В ИК-спектре КС $CoCl_2L_2$ фиксируются две полосы поглощения средней интенсивности при 276 и 328 cm^{-1} $\nu(Co-Cl)$, относящиеся к колебаниям металл–галоген соответственно мостикового и концевого связывания атомов хлора с центральным атомом. В связи с этим можно предположить полимерное строение координационного полизэдра такого комплекса (рис. 1). Данные как средней, так и длинноволновой области ИК-спектров свидетельствуют (см. табл. 2), что в КС $Ni(ClO_4)_2L_2$ перхлорат-анион является бидентатно-мостиковым, а тетразольный лиганд координируется монодентатно, образуя, таким образом, координационный узел NiO_4N_2 (рис. 2).

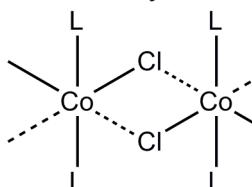


Рис. 1. Схема строения координационного узла $CoCl_2L_2$

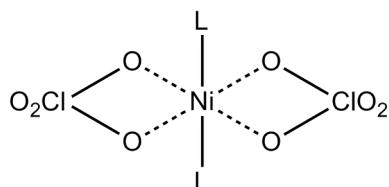
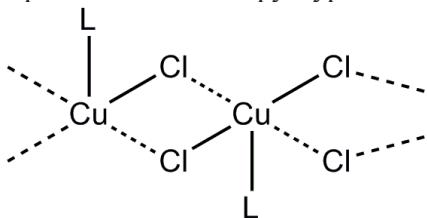
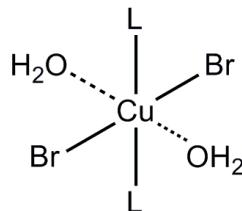


Рис. 2. Схема строения координационного узла $Ni(ClO_4)_2L_2$

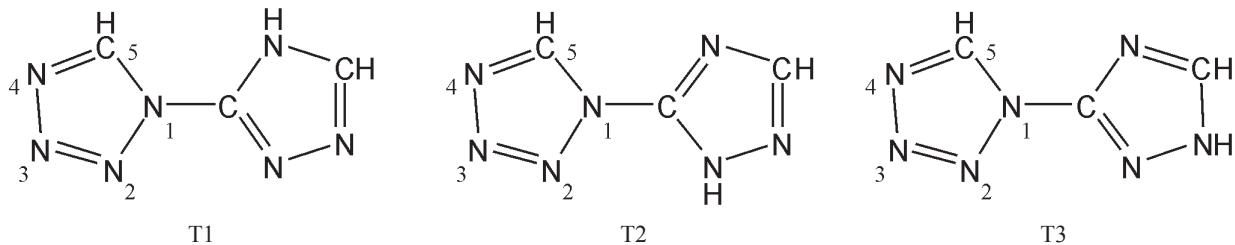
Для КС меди(II) с N-замещенными тетразолами характерно образование цепочечных структур за счет мостикового связывания атомов хлора [2, 7, 37–39]. Мостиковый характер связывания атомов хлора характерен также и для изученных комплексов хлорида Cu(II) с L (см. табл. 2). Так, в ИК-спектрах CuCl_2L появляются интенсивные полосы поглощения, которые могут быть идентифицированы как валентные колебания мостиковых связей медь–хлор. При этом интенсивность полос поглощения этих колебаний примерно одинакова, что свидетельствует о равнозначности длин этих связей в комплексе. Исходя из данных ИК-спектроскопии, полученных как в средней, так и длинноволновой области, а также данных элементного анализа и порошковой дифрактометрии, можно предположить, что в комплексе CuCl_2L ион меди является пятикоординированным, а координационный узел представляет собой квадратную пирамиду. Предполагаемое строение этого комплекса представлено на рис. 3.

Полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{M}-\text{N}_k$ в длинноволновой области ИК-спектров комплексов $\text{CuBr}_2\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фиксируются в виде дублета (см. табл. 2). Это может свидетельствовать о том, что длины данных связей в координационном полиэдре изученных КС несколько различаются, что возможно в том случае, когда монодентатно координированные тетразольные лиганды расположены в экваториальной плоскости координационного полиэдра, а аксиальные позиции занимают свободные атомы галогена, формируя, таким образом, структуру островкового типа. Кроме того, в длинноволновой области ИК-спектров этого КС зафиксированы достаточно интенсивные полосы поглощения валентных колебаний связей Cu–Br, которые идентифицированы нами как колебания концевых атомов брома. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в $\text{CuBr}_2\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ координационный полиэдр формируется атомами азота N(4) тетразольного цикла, атомами галогена и атомами кислорода координированных молекул воды, что соответствует октаэдрическому окружению центрального атома (рис. 4). Однако благодаря наличию водородных связей не исключается возможность образования полимерной кристаллической структуры этого КС.

Рис. 3. Схема строения координационного узла CuCl_2L Рис. 4. Схема строения координационного узла $\text{CuBr}_2\text{L}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Из данных, полученных методом ИК-спектроскопии при изучении свободного 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола и его КС в области 4000–50 cm^{-1} , невозможно дать однозначный ответ о способе координации этого лиганда. Интерпретация ИК-спектров L и КС сопряжена со значительными трудностями, так как амбидентные циклы, образующие лиганд, обладают свойствами двух систем – ароматической и неароматической [31, 32]. Изменения, которые претерпевают ИК-спектры изученного лиганда при его координации атомом металла – смещение основных полос поглощения валентных колебаний связей (C–N, N–N, C=N и N=N) азольных циклов преимущественно в область высоких частот, значения которых могут достигать $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ и более (см. табл. 2), свидетельствуют об образовании координационной связи. Как правило, в случае 1-монозамещенных тетразолов координационная связь образуется по атому азота N(4) тетразольного цикла [1–7, 33].

Поскольку рассматриваемый лиганд содержит много потенциальных донорных центров, для установления возможных способов координации было проведено квантовохимическое исследование. Данное соединение может существовать в виде трех таутомеров (T1–T3) по триазольному циклу:



В свою очередь, можно ожидать, что каждый из таутомеров благодаря сопряжению циклов будет существовать в *син-* и *анти-*-формах (для определенности будем идентифицировать их исходя из взаиморасположения атомов C5 циклов относительно связи C–N между циклами).

Результаты расчетов некоторых характеристик исследуемых соединений приведены в табл. 3.

Расчетные значения относительных энергий Гиббса таутомерных форм и конформеров (ΔG , кДж/моль) и двугранных углов между циклами (D , $^{\circ}$) в газовой фазе и в этанольном растворе

Свойство	Форма					
	T1-син	T1-анти	T2-син	T2-анти	T3-син	T3-анти
ΔG_{298}^0 a)	- ^{b)}	25,6	0,0	-	3,0	4,1
D	-	180	0	-	0	180
ΔG_s	37,0	26,2	12,5	23,8	0,0	1,8
$D, ^{\circ}$	126	180	0	132	0	180

Приимечания:

a) Свободная энергия относительно наиболее устойчивой формы.

b) Соответствующий минимум на ППЭ отсутствует.

Как можно видеть, наиболее устойчивой формой в газовой фазе является T2-син, тогда как в этанольном растворе T3-син. В газовой фазе только для таутомера T3 имеются два минимума, отвечающих син- и анти-формам; ППЭ других таутомеров содержит единственный минимум. Расчет предсказывает появление неглубоких локальных минимумов для форм T1-син и T2-анти в этанольном растворе.

Некоторые предположения о возможных способах координации при комплексообразовании можно сделать путем анализа распределения молекулярного электростатического потенциала (МЭСП). Поскольку комплексообразование (в частности, за счет хелатирования) способно изменять относительную устойчивость поворотных изомеров, МЭСП был рассчитан для всех возможных плоских конформаций исследуемых молекул. На рис. 5 представлены контурные карты МЭСП в плоскости циклов.

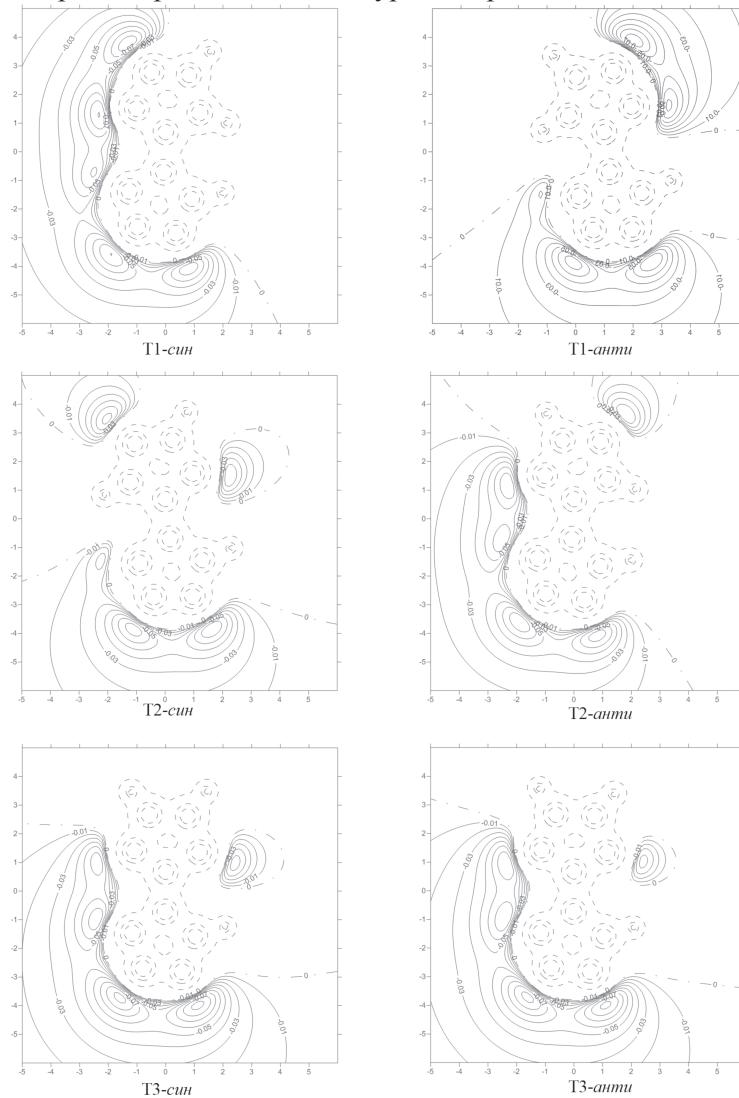


Рис. 5. Контурная карта МЭСП в плоскости азольных циклов для всех возможных плоских конформаций L (положительные значения обозначены пунктирными линиями)

Выполненные расчеты показывают, что наиболее глубокие минимумы МЭСП расположены вблизи атомов азота N(3) и N(4) тетразольного цикла форм Т3-син и Т3-анти. Отметим, что согласно выполненным расчетам в этанольном растворе эти формы являются наиболее устойчивыми.

Термодеструкция изученного тетразольного лиганда, а также его КС исследовалась в динамическом режиме в атмосфере азота. На рис. 6–9 представлены кривые ДСК и потери массы лиганда и двух его КС с хлоридом и бромидом меди(II) как наиболее типичных представителей комплексов изученного ряда.

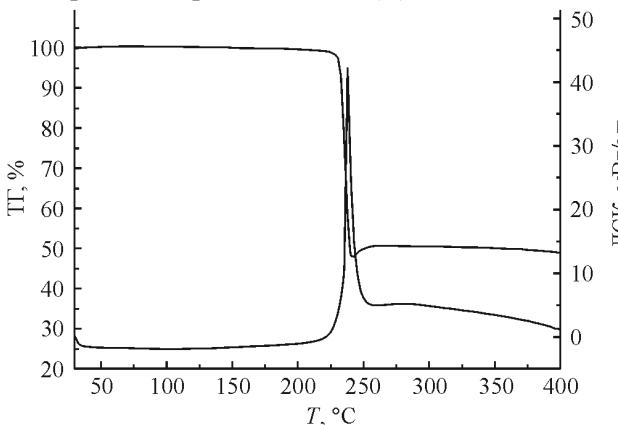


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола

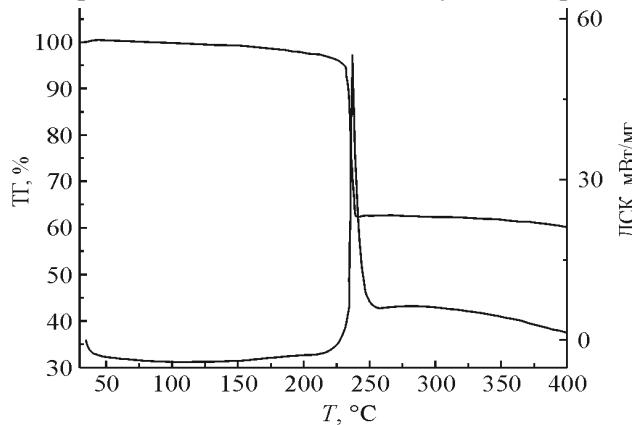


Рис. 7. Кривые ТГ и ДСК CuCl₂·L

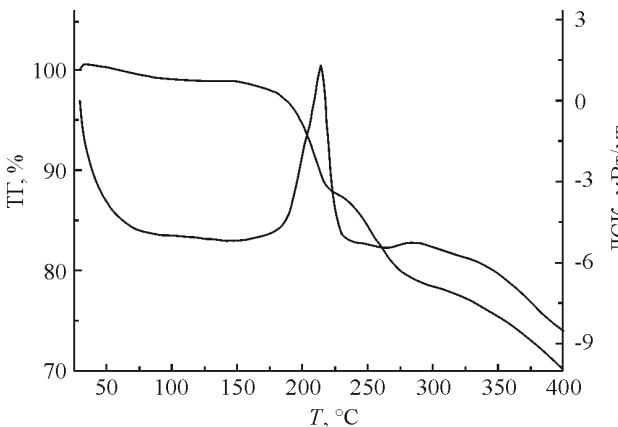


Рис. 8. Кривые ТГ и ДСК комплексного соединения CuBr₂·L₂·4H₂O

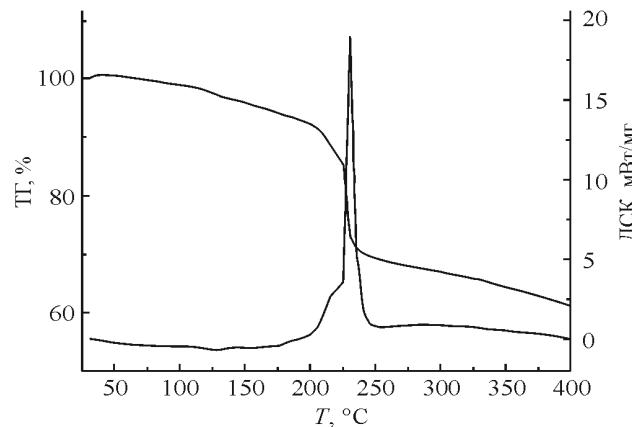


Рис. 9. Кривые ТГ и ДСК комплексного соединения CoCl₂·L₂

Необходимо отметить, что термолиз исследованных образцов протекает, как указывалось ранее для других КС на основе производных тетразола [40–42], в экзотермическом режиме. Исходя из полученных данных (рис. 6, кривая ДСК), терморазложение 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола проходит взрывоподобно без плавления и в одну стадию с максимумом экзоэффекта при 236 °C. Потеря веса в этом интервале температур составляет ~50 %, а остаточная масса исследуемого образца при температуре 600 °C ~27 %. Данные, полученные при термолизе исходного лиганда, а также данные, представленные в сообщениях [12, 40–42], позволяют утверждать, что при нагревании 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола происходит разложение обоих азольных циклов со значительным газовыделением.

Термическое разложение КС CuCl₂·L проходит также в одну стадию и без плавления исходного образца (рис. 7). Плавная потеря веса исследуемого образца на кривой ТГ свидетельствует о том, что происходит постепенное разложение органической составляющей образца с одновременным удалением продуктов термолиза из зоны нагревания.

На рис. 8 представлены кривые ДСК и ТГ, полученные при термолизе CuBr₂·L₂·4H₂O, из которых следует, что основной процесс разложения этого соединения при нагревании протекает также в экзотермическом режиме. Следует отметить, что координация изученного азольного лиганда ионом металла понижает температуру его разложения (см. рис. 6–9). Процесс удаления молекул воды, входящих в состав комплекса бромида меди(II), протекает плавно и в широком диапазоне температур от 100 до 120 °C (см. рис. 8), что, согласно [12, 22], соответствует удалению координированных молекул воды. Далее, согласно данным о потере массы, происходит выгорание продуктов термолиза.

* * *

Впервые исследовано поведение 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола в реакциях комплексообразования с солями кобальта(II), никеля(II) и меди(II), а также с металлическими порошками этих металлов в сре-

де органических растворителей. Результаты синтеза КС показывают, что состав КС, выделенных из нульвалентных металлов и кристаллогидратов их солей, идентичен.

Полученные комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, рентгеноисковой порошковой дифрактометрии, ИК-спектроскопии (средняя и длинноволновая области) и дифференциального термического анализа.

На основании полученных данных сделано предположение, что во всех изученных комплексах, полученных как прямым, так и традиционным методами, 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразол проявляет функции монодентатного лиганда, а координационный узел центрального атома формируется атомами азота тетразольного цикла и атомами анионов, образуя координационные полизидры различной структуры.

Методом комплексного термического анализа установлено, что термодеструкция всех изученных КС 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразола в атмосфере азота происходит в экзотермическом режиме, без плавления с расщеплением азольных циклов.

Полученные результаты могут быть использованы при синтезе и дизайне комплексных соединений переходных металлов с N-функционально замещенными тетразолами с заданными кристаллической структурой и физико-химическими свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дегтярик М. М., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А., Григорьев Ю. В. Комплексные соединения хлоридов и бромидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с тетразол-1-ил-трис-(гидроксиметил)метаном. Синтез и строение // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 2. С. 83.
2. Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди, кобальта и никеля с замещенными тетразолами // Вестн. БГУ. 2009. Сер. 2. № 2. С. 6.
3. Дегтярик М. М., Григорьева И. М., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Синтез комплексных соединений некоторых переходных металлов с тетразол-1-ил-бензойными кислотами // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, Сузdalь, 6–11 июня 2011 г.: тез. докл. Сузdalь, 2011. С. 114.
4. Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Котиков Д. А., Гапоник П. Н., Григорьев Ю. В. Синтез, состав и свойства комплексных соединений меди(II) с тетразольными производными дифенилметана и дифенилсульфона // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2010. Вып. 6. С. 155.
5. Lyakhov A. S., Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Ivashkevich L. S., Gaponik P. N. *Trans-Dichloridotetrakis[1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole-κN⁴]cobalt(II)* // Acta Crystallographica. 2009. Vol. E 65. P. m1397–m1398.
6. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., Matulis Vadim E., Ivashkevich O. A., Quesada M., Reedijk J. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetraazole)dichlorocopper(II) // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 2549–2557.
7. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. Металлопроизводные тетразолов // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 6. С. 569.
8. Mosalkova A. P., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, Cu(en)(tz)₂ and Cu(en)₂Zn(tz)₄ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate] // Inorg. Chem. Comm. 2009. Vol. 12. № 10. P. 998–1000.
9. Богатиков А. Н., Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Комплексы тетразолов в синтезе гетерометаллических комплексных соединений // XXIV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.: тез. докл. СПб., 2009. С. 23.
10. Дегтярик М. М., Григорьев Ю. В., Гапоник П. Н. Синтез комплексных соединений Cu(II), Co(II) и Ni(II) с тетразол-1-ил-трис-(гидроксиметил)метаном // XXIV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.: тез. докл. СПб., 2009. С. 58.
11. Larina L., Lopugev V. Nitroazoles: Synthesis Structure and Applications. Topics in Applied Chemistry // Springer Science+Business Media. Dordrecht, 2009.
12. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Voitekhovich S. V., Sukhanov G. T., Grigoriev Yu. V. 1-(2-Hydroxyethyl)-3-nitro-1,2,4-triazole and its Complexes with Copper(II) Chloride and Copper(II) Perchlorate // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. Vol. 638. № 6. P. 950–956.
13. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 200–202. P. 131–185.
14. Comprehensive Coordination Chemistry II / eds. J. A. McCleverty T. J. // Meyer Oxford. New York, 2003. Vol. 1–10.
15. Овчаренко В. Н., Сагдеев Р. З. Молекулярные ферромагнетики // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 381.
16. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. Спиновой переход в комплексных соединениях железа (II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
17. Гапоник П. Н., Каравай В. П., Григорьев Ю. В. Синтез 1-замещенных тетразолов гетероциклизацией первичных аминов, ортомуравиного эфира и азода натрия // Химия гетероцикл. соед. 1985. № 11. С. 1521.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437–445.
19. Кречков А. П. Основы аналитической химии: в 2 т. М., 1970. Т. 2. С. 324–325; 338–346.
20. Frisch M. J. et al. Gaussian 09, Revision A.02 // Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
21. Cancès M. T., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 3032–3041.
22. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., 1990.
23. Wilkinson Ed. G. Comprehensive coordination chemistry. The synthesis, reactions, properties // Pergamon Press. Oxford; New York, 1987. Vol. 3–5.
24. Garnovskii A. D., Kharisov B. I. (Eds.). Direct synthesis of coordination and organometallic compounds // Elsevier Science. Amsterdam, 1999.

25. Скопенко В. В., Гарновский А. Д., Кокозей В. Н., Кужаров А. С., Гохон-Зоррила Г., Бурлов А. С., Васильева О. Ю., Павленко В. А., Харисов Б. И., Херец Б. М., Бланко М. Л., Гарновский Д. А. Прямой синтез координационных соединений. Киев, 1997.
26. Гарновский А. Д., Харисов Б. И., Гохон-Зоррила Г., Гарновский Д. А. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 3. С. 215.
27. Kokozay V. N., Shevchenko D. V. Direct synthesis a new approach to heteronuclear complexes // Materials Science-Poland. 2005. 23(1). P. 287–312.
28. Мосалкова А. П., Дегтярик М. М., Ляхов А. С., Кокозей В. Н., Гапоник П. Н. Синтез и строение тетразолсодержащих комплексов из нульвалентных металлов // XXIV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.: тез. докл. СПб., 2009. С. 124–125.
29. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. Комплексы 1- и 2-алкилтетразолов с хлоридом и роданидом меди(II) // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 516.
30. Powder Diffraction File. JCPDS Int // Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. Р. 5–209.
31. Колдобский Г. И., Островский В. А., Поплавский В. С. Успехи химии тетразолов // Химия гетероциклических соединений. 1981. № 10. С. 1289.
32. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богдашев Н. Н. Успехи координационной химии азолов // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 2. С. 177.
33. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N., Lesnikovich A. I., Nikanovich M. V. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43A № 3. P. 349–353.
34. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
35. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. Ч. IV. Методы колебательной и КР-спектроскопии. М., 2003.
36. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Свиридов В. В. N-Алкилтетразолы в качестве лигандов // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 8. С. 716.
37. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Исследование комплексных соединений меди(II) с N-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии (Область 400–50 см⁻¹) // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. Вып. 2. С. 3.
38. Беззубец Э. А., Дьяченко Е. К., Фадеева И. И., Остапкевич Н. А. Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений хлорида меди(II) с нитро- и аминопроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола // Журн. общ. химии. 1982. Т. 53. Вып. 3. С. 612.
39. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г. ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл–лиганд комплексов металлов с тетразолами // Журн. неорг. химии. 1985. Т. 30. Вып. 6. С. 1473.
40. Леучык С. У., Дзягцярык М. М., Гапонік П. М., Лесніковіч А. І., Багаціка ў А. М. Тэрмічна раскладанне комплексаў 1- і 2-алкілтетразолаў з хларыдам медзі(ІІ) // Весці АН БССР. Сер. хім. наукаў. 1990. № 6. С. 61.
41. Ивашкевич О. А., Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Балабанович А. И. Особенности термического разложения 5-аминотетразолов // Избр. труды Белгосуниверситета: в 7 т. Т. 5. Химия. Минск, 2001. С. 337.
42. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Люцко В. А., Лесникович А. И. Термоаналитическое исследование комплексов меди(II) с N-замещенными тетразолами // Термический анализ: тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по термическому анализу. М.; Куйбышев, 1982. С. 152.
- Поступила в редакцию 04.04.13.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ.

Елена Ивановна Петрова – студентка 5-го курса химического факультета Белгосуниверситета.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ.

Вадим Эдуардович Матулис – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ.

Юрий Сергеевич Головко – кандидат химических наук, преподаватель кафедры неорганической химии.

Олег Анатольевич Ивашикевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе.

УДК 544.6.076.327+544.34

B. A. НАЗАРОВ, K. A. АНДРОНЧИК, B. B. ЕГОРОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАТИОНОВ АМИНОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ В МЕМБРАНАХ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКУЮ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Методом референтного иона изучено образование комплексов дibenzo-18-краун-6 и дibenzo-24-краун-8 с катионами алифатических, а также ряда физиологически активных аминов различной степени замещенности. Установлено, что дibenzo-18-краун-6 образует комплексы только с катионами первичных аминов, тогда как дibenzo-24-краун-8 – с катионами как первичных, так и вторичных аминов. Определены значения констант устойчивости комплексов. Рассмотрено влияние природы пластификатора и аминогруппы на эффективность комплексообразования. На основе полученных результатов обоснованы оптимальные составы мембран электродов для определения первичных и вторичных аминов.

Ключевые слова: ионселективный электрод; амины; краун-эфиры; комплексообразование.

Complex formation of dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8 with aliphatic and physiologically active amine cations of different substitution degree was studied. It was found that dibenzo-18-crown-6 formed complexes only with primary amine cations, while dibenzo-24-crown-8 – with primary and secondary amine cations. Values of complex stability constants depended on plasticizer and amine-group nature. Primary amine cations formed slightly more stable complexes with dibenzo-18-crown-6 than with dibenzo-24-crown-8. Also complexes of primary amine cations with dibenzo-24-crown-8 were more stable than of secondary amine cations.