

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. Леўчык С. У., Дзягцярык М. М., Гапонік П. М., Лесніковіч А. І., Багацікаў А. М. Тэрмічнае раскладанне комплексаў 1- і 2-алкілтетразолаў з хларыдам медзі(II) // 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.

The greatest influence on the stability constants had the basicity of plasticizer: due to competition between processes of cation solvation with plasticizer and cation complex formation with crown ether complex stability constants in dibutylphthalate were up to 2 orders of magnitude less than in *ortho*-nitrophenyloctyl ether. Optimum membrane compositions of electrodes for primary and secondary amine cations were grounded on the basis of obtained results.

Key words: ion-selective electrode; amine; crown ether; complex formation.

Введение в мембранны ионселективных электродов (ИСЭ) нейтральных ионофоров – гидрофобных незаряженных, как правило, полидентатных лигандов, способных к специальному взаимодействию типа «хозяин – гость» с определяемым ионом, является наиболее эффективным путем управления селективностью – важнейшим параметром электродов, обуславливающим возможность их практического использования в анализе реальных объектов [1]. Коэффициент селективности в общем случае может быть довольно сложной функцией констант комплексообразования ионофора с основным и посторонним ионами, стандартных энергий переноса «свободных» (незакомплексованных) ионов из водной фазы в мембранны, а также констант ионной ассоциации «свободных» и комплексных ионов с ионообменником [2]. Ввиду конкурентного характера процессов сольватации ионов растворителем, комплексообразования их с нейтральным переносчиком и ионной ассоциации с ионообменником, сочетание наиболее эффективных индивидуальных компонентов – пластификатора, ионообменника и нейтрального переносчика – не всегда приводит к максимальной селективности [3]. Это объясняется тем, что усиление сольватации ведет к ослаблению процессов ионной ассоциации и комплексообразования, комплексные ионы хуже образуют ионные ассоциаты с ионообменником, а ионные пары хуже комплексуются по сравнению со «свободными» ионами. В электродах на основе нейтральных переносчиков обычно используют ионообменники с делокализованным зарядом, неспособные к специальному взаимодействию с противоположно заряженными ионами. В этом случае ключевую роль играют процессы образования комплексов «ион – ионофор», которые в свою очередь определяются как факторами структурного и электронного соответствия взаимодействующих частиц, так и особенностями их сольватации растворителем (пластификатором) мембранны [4]. Таким образом, изучение процессов комплексообразования в мембранный фазе имеет определяющее значение для рационального выбора ионофора и пластификатора, обеспечивающих оптимальную селективность к целевому иону.

В качестве нейтральных переносчиков в мембранны ИСЭ, обратимых к катионам металлов, широко используются краун-эфиры разнообразного строения [5, 6]. Описаны также многочисленные примеры использования этих ионофоров в мембранных электродов, обратимых к катионам аминов различной степени замещенности [7]. Однако достоверно установленным можно считать только повышение селективности к катионам первичных аминов [8]. Что же касается вторичных – четвертичных аммониевых катионов, то, несмотря на значительное количество публикаций, отсутствуют какие бы то ни было данные, позволяющие заключить, что декларируемая авторами селективность мембранны обусловлена влиянием используемого ионофора, а не сольватирующим эффектом пластификатора или собственной липофильностью целевого иона. Сведения о константах комплексообразования катионов аминов с нейтральными переносчиками в фазе мембранны также отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния природы краун-эфира и пластификатора на комплексообразование с катионами аминов различной степени замещенности и обоснование, исходя из полученных данных, путей оптимизации составов мембран.

Экспериментальная часть

Для приготовления мембранны использовали: поливинилхлорид производства Fluka A. G., пластификаторы – *ортого*-нитрофенилктиловый эфир (НФОЭ), дигидрофталат (ДБФ) и катионообменник – калий тетрахлорфенилборат (КТХФБ) производства Fluka A. G.; нейтральные переносчики катионов – дibenzo-18-краун-6 (ДБ-18-К-6) производства Sigma-Aldrich и дibenzo-24-краун-8 (ДБ-24-К-8) производства Fluka A. G. и тетрагидрофуран (ТГФ) производства «Реахим».

Для приготовления растворов использовали: бутиламин, октиламин, дигидрофталат, трипропиламин, диэтиламина гидрохлорид, триметиламина гидрохлорид, триэтиламина гидрохлорид, тетраметиламмоний бромид, тетраэтиламмоний бромид и тетрабутиламмоний бромид производства AppliChem, калия хлорид и натрия хлорид квалификации ч. д. а., а также субстанции триметоприма, баклофена, дигидрофурана и кленбутерола (рис. 1) фармакопейной чистоты. При приготовлении растворов бутиламина, октиламина, дигидрофталата, трипропиламина, а также лекарственных субстанций навеску нейтрализовывали эквивалентным количеством соляной кислоты.

Для приготовления мембранны электрода взвешенные с точностью до одной тысячной грамма ПВХ, пластификатор, катионообменник и нейтральный переносчик смешивали в стеклянном бюксе при

постоянном перемешивании в течение 10–15 мин. После этого к смеси прибавляли ТГФ в соотношении масса ПВХ, г: ТГФ, мл = 1:15, и смесь перемешивали еще 3–4 часа до полного растворения полимера и других компонентов. Полученный раствор выливали на стеклянную подложку, ограниченную стеклянным кольцом заданного диаметра, и оставляли до полного испарения растворителя. В результате проведенных операций получали тонкую пленку толщиной 0,3 мм, из которой вырезали диск диаметром 12 мм и приклеивали к торцевой части цилиндрического ПВХ-корпуса. Электрод вымачивали в 0,1 М растворе хлорида натрия или в 0,01 М растворе тетраметиламмония бромида (для мембран, содержащих и не содержащих нейтральный переносчик соответственно) в течение суток. В подготовленный таким образом электрод заливали внутренний раствор сравнения, содержащий 0,01 М тетрабутиламмония бромида (референтный ион) [9], и использовали его для потенциометрических измерений. В ходе измерений, чтобы избежать проникновения катиона тетрабутиламмония из внутреннего раствора сравнения в анализируемый раствор в результате диффузии сквозь мембрану, электрод использовался в течение не более 2–3 часов с момента заливки внутреннего раствора.

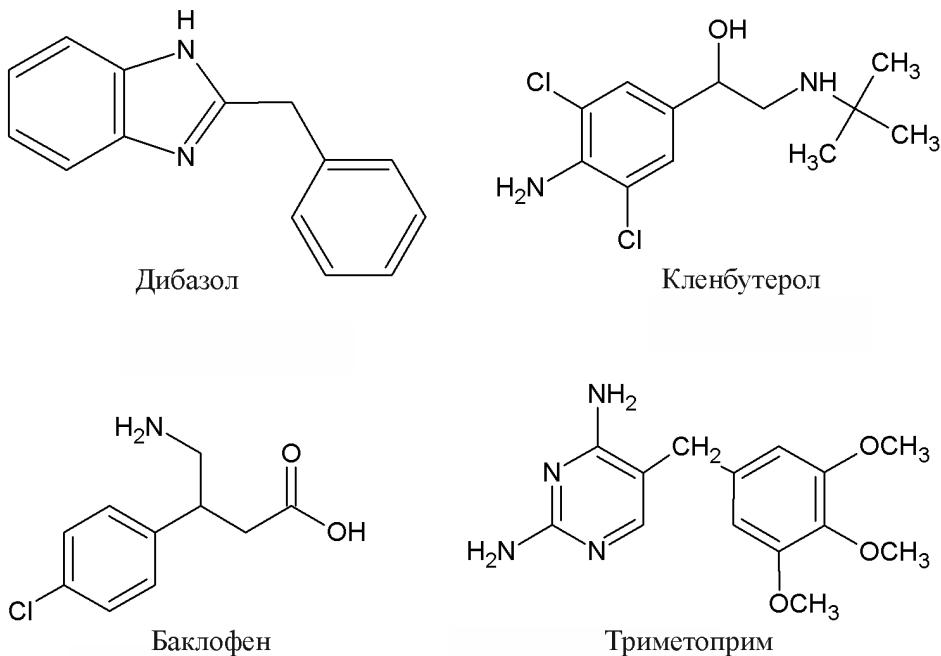


Рис. 1. Формулы исследованных физиологически активных аминов

Степень связанности аммониевых катионов краун-эфирами (по сравнению с мембраной, не содержащей нейтрального переносчика) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(\overline{c_x})_0}{\overline{c_x}} = 10^{\frac{[E_x - (E_x)_0]z_x}{\Theta}},$$

где E_x , $(E_x)_0$, $\overline{c_x}$, $(\overline{c_x})_0$ – значения потенциала и концентрации свободных ионов x^+ для мембран, содержащих и не содержащих краун-эфир соответственно.

Коэффициенты селективности определяли модифицированным методом отдельных растворов согласно [10]. Соблюдение Нернстовского наклона электродной функции для катионов бутиламина, диэтиламина и тетраметиламмония проверяли в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М, для катиона баклофена – $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М, для катионов остальных аминов – в растворах с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М.

В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для измерения pH растворов – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07. Для предотвращения мешающего влияния ионов калия, проникающих в анализируемый раствор через жидкостное соединение электрода сравнения, использовали литий-ацетатный электролитный мост. Потенциал электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера Экотест-120 с коммутаторным блоком на 8 каналов, подключенных к ПК, при температуре окружающей среды 20 ± 2 °C.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты изучения комплексообразования краун-эфиров ДБ-18-К-6 и ДБ-24-К-8 с катионами алифатических и некоторых физиологически активных аминов. Вид-

но, что ДБ-18-К-6 образует комплексы только с катионами первичных аминов. При этом константа устойчивости существенно зависит от природы пластификатора, снижаясь при замене НФОЭ на ДБФ примерно на 2 порядка для октиламина, бутиламина и баклофена и на 0,7 порядка для триметопrima. Наблюдаемый эффект обусловлен более высокой основностью ДБФ по сравнению с НФОЭ [11]. В результате «свободные» катионы первичных аминов способны эффективно сольватироваться ДБФ по механизму образования водородных связей, что противодействует образованию комплексов с краун-эфирам. Из полученных данных также следует, что константа устойчивости комплекса триметопrima с ДБ-18-К-6 существенно ниже, чем для других первичных аминов. Отчасти это может быть связано со стерическими препятствиями, отчасти – с участием ароматического ядра триметопrima в делокализации положительного заряда. Можно также отметить небольшой эффект снижения констант устойчивости при увеличении длины углеводородного радикала, обусловленный, вероятно, энтропийным фактором. Константы устойчивости комплексов катионов первичных аминов с ДБ-24-К-8 примерно на полпорядка ниже, чем с ДБ-18-К-6 и их изменение в зависимости от природы амина и пластификатора в целом подчиняется рассмотренным выше закономерностям.

Таблица 1

**Диапазон величин, полученный для констант комплексообразования краун-эфиров
ДБ-18-К-6 и ДБ-24-К-8 с первичными – четвертичными аммониевыми катионами
в фазе мембранны ионоселективного электрода**

Катион	$\lg \beta$			
	НФОЭ		ДБФ	
	ДБ-18-К-6	ДБ-24-К-8	ДБ-18-К-6	ДБ-24-К-8
BuNH ₃ ⁺	5,3–5,5	5,0–5,3	3,2–3,6	2,9–3,1
OctNH ₃ ⁺	4,7–5,0	4,2–4,6	2,9–3,4	2,7–2,7
Et ₂ NH ₂ ⁺	*	3,6–3,9	*	*
Bu ₂ NH ₂ ⁺	*	3,2–3,6	*	*
Et ₃ NH ⁺	*	*	*	*
Pr ₃ NH ⁺	*	*	*	*
Me ₃ N ⁺	*	*	*	*
Bu ₄ N ⁺	*	*	*	*
Триметопrim	2,7–2,9	2,5–2,9	1,8–2,4	*
Баклофен	5,3–5,6	4,6–5,0	3,6–3,9	3,0–3,2
Дизазол	*	3,0–3,6	*	*
Кленбутерол	*	2,2–2,8	*	*

Примечание. * Устойчивые комплексы не образуются.

Наиболее интересным, пожалуй, является факт образования довольно прочных комплексов вторичных аминов, как алифатических, так и физиологически активных (дизазол, кленбутерол) с ДБ-24-К-8. Полученные значения констант устойчивости несколько ниже, чем для первичных аминов, но достаточно высоки (в зависимости от природы вторичного амина от 3×10^2 до 4×10^3), чтобы оказывать влияние на селективность соответствующих электродов по отношению к третичным и четвертичным аммониевым катионам, не образующим подобных комплексов.

Данные, приведенные в табл. 2, 3, иллюстрируют влияние состава мембранны на селективность к катионам первичных (октиламмоний) и вторичных (дибутиламмоний) аминов относительно ряда катионов алифатических и физиологически активных аминов различной степени замещенности. Как и следовало ожидать исходя из констант устойчивости комплексов, селективность октиламмоний-селективного электрода ($\text{OctNH}_3^+ - \text{СЭ}$) относительно катионов остальных первичных аминов, исключая триметопrim, мало зависит от присутствия в мембране нейтрального переносчика. В то же время в плане селективности относительно вторичных, третичных и четвертичных аммониевых катионов для $\text{OctNH}_3^+ - \text{СЭ}$ предпочтительной является мембрана, содержащая ДБ-18-К-6 и пластифицированная НФОЭ. Необходимо обратить внимание на тот факт, что в отсутствие нейтральных переносчиков лучшая селективность к катиону октиламмония относительно более замещенных алкиламмониевых катионов достигается в мембранных, пластифицированных ДБФ. Однако при введении в мембранны ДБ-18-К-6 наблюдается противоположная картина. При этом различия в селективности $\text{OctNH}_3^+ - \text{СЭ}$ с мембранными, пластифицированными НФОЭ и ДБФ в присутствии нейтрального переносчика, закономерно возрастают от четвертичных аммониевых катионов к вторичным. Это обусловлено сольватирующим эффектом ДБФ по отношению к вторичным – четвертичным аммониевым катионам, не образующим комплексов с ДБ-18-К-6. Поскольку способность катионов аминов сольватироваться основными растворителями возрастает по мере уменьшения степени замещенности солеобразующего атома азота [12], естественно, что наибольшее улучшение селективности $\text{OctNH}_3^+ - \text{СЭ}$ при замене ДБФ на НФОЭ должно происходить по отношению к катионам вторичных аминов, что и наблюдается в действительности.

Таблица 2

**Влияние природы пластификатора и структуры краун-эфира на селективность октиламин-селективного электрода относительно катионов аминов различной степени замещенности
(содержание КТХФБ – 0,005 М, нейтральных переносчиков – 0,04 М)**

Катион	$\lg K_{\text{OctNH}_3^+}^{\text{Pot}}$					
	НФОЭ			ДБФ		
	*	ДБ-18-К-6	ДБ-24-К-8	*	ДБ-18-К-6	ДБ-24-К-8
BuNH ₃ ⁺	-2,4	-2,3	-2,2	-2,3	-2,1	-2,2
OctNH ₃ ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Et ₂ NH ₂ ⁺	-2,1	-4,9	-3,1	-2,5	-4,3	-3,1
Bu ₂ NH ₂ ⁺	-0,4	-3,3	-1,7	-0,9	-2,8	-1,7
Et ₃ NH ⁺	-0,6	-4,2	-3,9	-1,8	-3,7	-3,0
Pr ₃ NH ⁺	0,4	-3,0	-2,6	-0,8	-2,8	-2,0
Me ₄ N ⁺	-1,2	-4,6	-4,3	-2,5	-4,3	-3,6
Bu ₄ N ⁺	4,3	0,8	1,2	2,6	0,6	1,3
Триметоприм	-0,7	-2,9	-2,7	-0,8	-2,4	-2,0
Баклофен	-2,9	-2,6	-2,8	-2,5	-2,1	-2,3
Дибазол	1,0	-1,4	-0,5	1,7	-0,4	0,4
Кленбутерол	0,3	-3,1	-2,1	0,2	-1,8	-1,1

Примечание. * Нейтральный переносчик отсутствует.

Таблица 3

**Влияние природы пластификатора и наличия ДБ-24-К-8 на селективность
дибутиламин-селективного электрода относительно катионов аминов различной степени замещенности
(содержание КТХФБ – 0,005 М, ДБ-24-К-8 – 0,04 М)**

Катион	$\lg K_{\text{OctNH}_3^+}^{\text{Pot}}$			
	НФОЭ		ДБФ	
	*	ДБ-24-К-8	*	ДБ-24-К-8
BuNH ₃ ⁺	-2,0	-0,5	-1,4	-0,5
OctNH ₃ ⁺	0,4	1,7	0,9	1,7
Et ₂ NH ₂ ⁺	-1,7	-1,4	-1,6	-1,4
Bu ₂ NH ₂ ⁺	0,0	0,0	0,0	0,0
Et ₃ NH ⁺	-0,2	-2,2	-0,9	-1,3
Pr ₃ NH ⁺	0,8	-0,9	0,1	-0,3
Me ₄ N ⁺	-0,8	-2,6	-1,6	-1,9
Bu ₄ N ⁺	4,7	2,9	3,5	3,0
Триметоприм	-0,3	-1,0	0,1	-0,3
Баклофен	-2,5	-1,1	-1,6	-0,6
Дибазол	1,4	1,2	2,6	2,1
Кленбутерол	0,7	-0,4	1,1	0,6

Примечание. * Нейтральный переносчик отсутствует.

Интересно, что рассмотренный выше эффект влияния природы пластификатора на селективность OctNH₃⁺ - СЭ относительно катионов вторичных аминов в гораздо большей степени проявляется по отношению к катиону кленбутерола, чем к катионам диэтил- и дибутиламмония (1,3 и 0,5 порядка соответственно). Это обусловлено наличием в молекуле кленбутерола сольватационно-активных гидрокси- и несолеобразующей первичной аминогруппы, содержащих «кислые» атомы водорода и способных сольватироваться ДБФ по механизму образования водородных связей. Аналогичным образом проявляется и влияние природы пластификатора на селективность OctNH₃⁺ - СЭ относительно катионов первичных физиологически активных аминов – баклофена и триметоприна, содержащих сольватационно-активные карбокси- и первичную аминогруппы. В результате замена ДБФ на НФОЭ приводит к заметному (примерно на полпорядка) улучшению селективности OctNH₃⁺ - СЭ относительно катионов этих аминов. Естественно, что для электродов, обратимых к катионам баклофена или триметоприна, влияние природы пластификатора на селективность относительно катиона октиламмония будет прямо противоположным. Таким образом, в общем случае при выборе оптимального пластификатора для мембран, содержащих нейтральный переносчик, необходимо принимать во внимание влияние пластификатора как на относительную эффективность комплексообразования ионофора с целевым и посторонним ионами, так и на возможность его участия в сольватации неионных полярных групп обоих ионов.

В табл. 3 сопоставлены значения коэффициентов селективности дибутиламмоний-селективных электродов (Bu₂NH₂⁺ - СЭ) по отношению к катионам аминов различной природы. Видно, что введе-

ние в мембранны, пластифицированные как ДБФ, так и НФОЭ, нейтрального переносчика ДБ-24-К-8 усиливает мешающее влияние первичных аминов, что согласуется с их более высокой способностью к комплексообразованию. В то же время влияние ДБ-24-К-8 на селективность Bu_2NH_2^+ -СЭ относительно третичных и четвертичных аммониевых катионов зависит от природы пластификатора. Для мембран, пластифицированных НФОЭ, селективность Bu_2NH_2^+ -СЭ относительно третичных и четвертичных аммониевых катионов существенно улучшается, тогда как для мембран, пластифицированных ДБФ, присутствие ДБ-24-К-8 не оказывает заметного влияния на селективность. Полученные данные полностью согласуются с данными по комплексообразованию, согласно которым ДБ-24-К-8 образует комплексы с катионами вторичных аминов только в мембранах, пластифицированных НФОЭ. При этом следует отметить, что в отношении кленбутерола, который, как и дигидротестостерон, является вторичным амином, ситуация принципиально иная: максимальная селективность к катиону кленбутерола наблюдается для мембран, пластифицированной ДБФ и не содержащей нейтрального переносчика, что обусловлено более слабой по сравнению с дигидротестостероном способностью кленбутерола к комплексообразованию и наличием в его молекуле двух сольватационно-активных полярных групп.

Полученные результаты позволяют прогнозировать влияние не только качественного, но и количественного состава мембраны на изменение селективности к тем или иным ионам. В соответствии с теорией селективности электродов на основе нейтральных переносчиков [13] коэффициент селективности для однозарядных ионов, образующих с нейтральным переносчиком комплексы 1:1, описывается уравнением

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{(1 + \beta_{js} \cdot C_s)}{(1 + \beta_{is} \cdot C_s)}, \quad (1)$$

где k_i, k_j – гипотетические коэффициенты распределения ионов i и j между фазами раствора и мембраны, определяемые стандартными энергиями гидратации и сольватации, β_{is}, β_{js} – константы устойчивости комплексов ионов i и j с нейтральным переносчиком в мембранный фазе, C_s – концентрация «свободного» (не связанного в комплекс с соответствующим ионом) нейтрального переносчика в мембране.

Из анализа уравнения (1) следует, что при условии $\beta_{js} \cdot C_s \gg 1, \beta_{is} \cdot C_s \gg 1$ коэффициент селективности не зависит от концентрации нейтрального переносчика и стремится к предельному значению:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{\beta_{js}}{\beta_{is}}.$$

В том же случае, когда посторонний ион не образует комплексов с нейтральным переносчиком или же образующиеся комплексы слабы, так что условие $\beta_{js} \cdot C_s \gg 1$ не удовлетворяется, очевидно, что увеличение концентрации нейтрального переносчика в мембране должно сопровождаться улучшением селективности к целевому иону, образующему более прочные комплексы.

На рис. 2 приведены диаграммы, иллюстрирующие влияние концентрации нейтральных переносчиков на селективность OctNH_3^+ -СЭ и Bu_2NH_2^+ -СЭ к целевым ионам относительно третичных и четвертичных аммониевых катионов. Видно, что увеличение концентрации нейтрального переносчика приводит к заметному (0,4–1,0 порядка) улучшению селективности к целевым ионам.

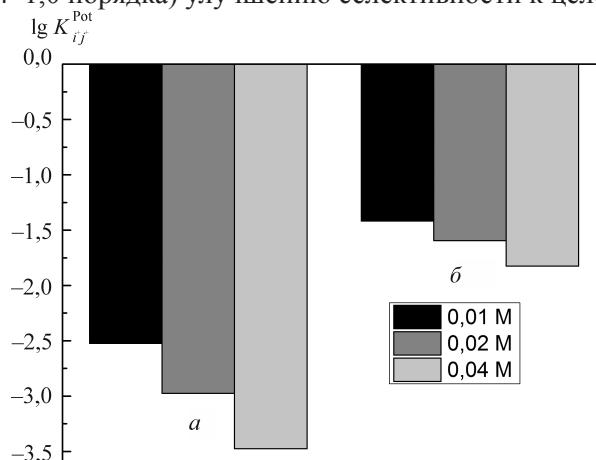


Рис. 2. Изменение коэффициента селективности OctNH_3^+ -СЭ (а) и Bu_2NH_2^+ -СЭ (б) относительно третичных и четвертичных аммониевых катионов (усредненное значение) при введении в мембрану, пластифицированную НФОЭ, различной концентрации (0,01, 0,02 или 0,04 М) ДБ-18-К-6 и ДБ-24-К-8 соответственно (эффект рассчитан относительно мембраны, не содержащей краун-эфир)

Таким образом, изучение процессов комплексообразования ионов с нейтральными переносчиками в фазе мембранны позволяет осуществлять целенаправленный выбор качественного и количественного состава мембран.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bakker E., Chumbimuni-Torres K. Modern Directions for Potentiometric Sensors // J. Braz. Chem. Soc. 2008. Vol. 19. № 4. P. 621–629.
2. Nazarov V. A., Andronchik K. A., Egorov V. V. Intramembrane complex formation study of ion selective electrodes based on heptyl p-trifluoroacetylbenzoic ether // Electroanalysis. 2011. Vol. 23. Iss. 5. P. 1058–1066.
3. Егоров В. В., Назаров В. А. О стратегии выбора качественного состава компонентов мембранны с целью достижения максимальной селективности ИСЭ // Материалы научной конференции «Аналитика РБ – 2010», посвященной 100-летию со дня рождения Г. Л. Старобинца. Минск, 2011. С. 40–45.
4. Андрончик К. А., Назаров В. А., Егоров В. В. Бензилпенициллин-селективный электрод и его применение в анализе. О стратегии выбора качественного состава компонентов мембранны с целью достижения максимальной селективности ИСЭ // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науку. 2012. № 2. С. 37–41.
5. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiyai S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2002. Vol. 74. P. 1851–2082.
6. Ionophores, Membranes, Mini-ISE / Fluka Chemie AG. Switzerland, 1996.
7. Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa K., Hamada N. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part III. Organic ions (IUPAC technical report) // Pure and Applied Chemistry. 2000. Vol. 72. P. 995–1099.
8. Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. Iss. 4. P. 1593–1687.
9. Ceresa A., Pretsch E. Determination of formal complex formation constants of various Pb^{2+} ionophores in the sensor membrane phase // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 395. Iss. 1-2. P. 41–52.
10. Bakker E., Pretsch E., Bühlmann P. Selectivity of Potentiometric Ion Sensors // Anal. Chem. 2000. Vol. 72. P. 1127–1133.
11. Egorov V. V., Bolotin A. A. Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: Ways for selectivity control // Talanta. 2006. Vol. 70. P. 1107–1116.
12. Pearson R. G., Vogel'song D. C. The Effect of Solvent on the Catalytic Activity of Aliphatic Amines in Elimination Reactions // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1048–1050.
13. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М., 1985.

Поступила в редакцию 04.04.13.

Валентин Александрович Назаров – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

Ксения Александровна Андрончик – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – В. В. Егоров.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

УДК 548.736+546.666+54.057

E. E. НЕТРЕБА (УКРАЇНА)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА ЭРБИЯ(ІІІ) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗАСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

Рентгеновским методом моноокристалла определена кристаллическая структура биядерного комплекса $[Er(NO_3)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)]_2$. Она принадлежит к моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 6,4201(14)$, $b = 23,258(5)$, $c = 13,758(2)$ Å, $\beta = 98,144(18)^\circ$, $V = 2033,7(7)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2,00$ г/см³, $Z = 2$. Атомы эрбия координированы двумя атомами кислорода двух молекул лиганда, связанных между собой операцией симметрии [1-x, -y, 1-z], тремя бидентантными нитрат-анионами и молекулами воды. Координационное число эрбия равно 9, координационный полизидр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму. Расстояние Er...Er в комплексе составляет 9,31 Å.

Ключевые слова: эрбий(ІІІ); спирокарбон; биядерный комплекс; структура; РСА.

Structure of first synthesized binuclear complex $[Er(NO_3)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)]_2$, its structure was determined by means of X-Ray diffraction study. Crystals are monoclinic: sp. gr. $P2_1/c$, $a = 6,4201(14)$, $b = 23,258(5)$, $c = 13,758(2)$ Å, $\beta = 98,144(18)^\circ$, $V = 2033,7(7)$ Å³, $d_{\text{calc}} = 2,00$ g/cm³, $Z = 2$. Each of erbium atoms is coordinated by two oxygen atoms of two symmetry related organic ligand molecules, three bidentate nitrate anions and water molecules. Coordination number of erbium is 9, its coordination polyhedron is a distorted three capped trigonal prism. The Er...Er distance in binuclear complex is 9,31 Å.

Key words: erbium(III); spirocarbone; binuclear complex; structure; X-Ray diffraction.

Координационные соединения с лигандами класса циклических спиробисмочевин относятся к малоизученным веществам. Один из таких лигандов – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазаспиро[5.5]ундекан-2,8-дион, или спирокарбон (Sk) (схема 1):