

УДК 543.554

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ АДАМАНТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.Ю. Немилова, Н.В. Шведене, К.В. Пучнин, Э.А. Шокова, В.В. Ковалев

(кафедра аналитической химии; e-mail: mnemilova@mail.ru; кафедра химии нефти и органического катализа; e-mail: kovalev1952@mail.ru)

Изучена возможность применения трех производных *n*-R-тиакаликс[4]арена: тетраэтилового эфира *n*-(1-адамантил)тиакаликс[4]арентетракарбоновой кислоты (I) и асимметричных *n*-трет-бутилкаликс[4]-*n*-R-тиакаликс[4]ареновых молекулярных трубок [R = трет-Бу (II), 1-адамантил (III)] в качестве активных компонентов ПВХ-мембран ИСЭ для определения катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup>. Найдено, что электрод на основе тиакаликс[4]арена I обладает высокой селективностью к катиону Na<sup>+</sup>, а электроды, содержащие в качестве активного компонента гетеротрубки II и III, дают хороший потенциометрический отклик на Rb<sup>+</sup>, причем катион рубидия можно определять в присутствии избыточных количеств Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>.

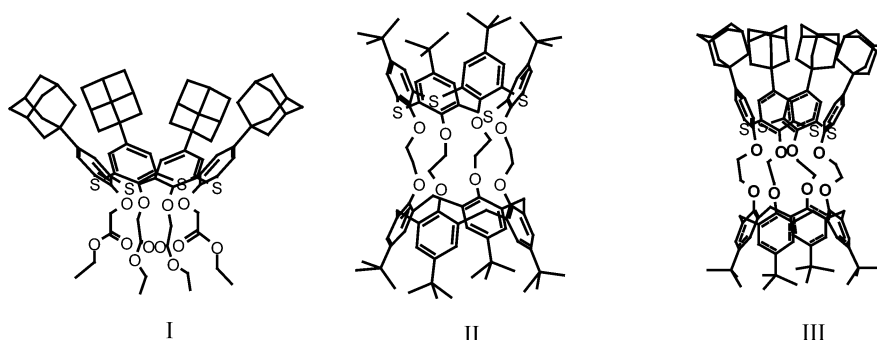
**Ключевые слова:** ионоселективные электроды, адамантилтиакаликс[4]арены, рубидий, ПВХ-мембраны.

Одна из фундаментальных проблем современной органической химии – создание новых типов молекулярных рецепторов и изучение процессов молекулярного узнавания с целью получения уникальных по своим свойствам химических сенсоров, веществ-переносчиков, катализаторов и т.д. Работы последних лет позволяют говорить об исключительной перспективности использования в качестве «молекул-хозяев» каликсаренов – метациклофанов, в которых фенольные фрагменты связаны метиленовыми группами или мостиками, содержащими гетероатом (серу, кислород или азот) [1]. Наиболее широкие исследования связаны с «классическими» каликсаренами (мостик CH<sub>2</sub>), тогда как тиакаликсарены изучены в гораздо меньшей степени.

Продолжая наши исследования по синтезу и изучению свойств адамантилированных каликсаренов [2], мы впервые синтезировали адамантилсодержащие тиакаликс[4]арены [3] и изучили некоторые их химические [4] и ионофорные свойства [5].

Ранее нами было показано, что сложноэфирные производные адамантилированных каликс[4,8]аренов могут быть использованы в качестве активных компонентов ПВХ-мембранных электродов для определения катионов щелочных металлов (Na, K, Cs), аминов, эфиров аминокислот и катионных ПАВ [6, 7]. В настоящей работе впервые изучена возможность использования в качестве активных компонентов ПВХ-мембран ИСЭ для определения катионов щелочных металлов тиакаликс[4]ареновых производных I–III (схема 1).

С х е м а 1



Соединение **I** является полностью адамантилированным по верхнему ободу тиакаликс[4]ареном с четырьмя сложноэфирными группами на нижнем ободу молекулы. Ранее для этого производного был обнаружен экстраординарный синергетический эффект, превосходящий эффект соответствующего *n*-трет-бутильного производного при экстракции европия  $^{152}\text{Eu}^{3+}$  из разбавленной  $\text{HNO}_3$  в дихлорэтан в присутствии хлорированного дикарболлида кобальта [5].

Два других изученных в настоящей работе соединения (**II** и **III**) являются асимметричными молекулярными трубками, содержащими фрагменты «классического» каликс[4]арена и его *туа*-аналога [8]. *n*-Положения фенольных колец производного **II** заняты трет-бутильными заместителями; в производном **III** тиакаликсареновый фрагмент полностью проадамантилирован. Исследования комплексообразования гетеротрубок **II** и **III** с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  с помощью количественных ЯМР-измерений позволили обнаружить уникальные ионофорные свойства производного **III**, способного эффективно связывать ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , причем больший по размеру ион рубидия связывается гораздо медленнее.

На основании вышеприведенных данных о рецепторной активности тиакаликсареновых производных **I–III** мы сделали вывод о целесообразности изучения возможности их использования в качестве ионофоров в мембранах ИСЭ.

### Экспериментальная часть

#### Реагенты

Этиловый эфир *n*-(1-адамантил)тиакаликс[4]арен-тетракарбоновой кислоты (**I**) получен из *n*-1-адамантилтиакаликс[4]арена и этилбромацетата в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в ацетоне, согласно [5]. *n*-трет-Бутилкаликс[4]-*n*-трет-бутилтиакаликс[4]- и *n*-трет-бутилкаликс[4]-*n*-(1-адамантил)тиакаликс[4]ареновые трубки **II** и **III** получались из тетра[(4-метилфенил)сульфонилоксиэтокси]-*n*-трет-бутилкаликс[4]арена и соответствующего *n*-R-тиакаликс[4]арена ( $\text{R} = \text{трет-бутил}, 1\text{-адамантил}$ ) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в ацетонитриле [8]. Соединения (**I–III**) были охарактеризованы данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрами.

Составы ПВХ-пластифицированных мембран ИСЭ

Нейтральный переносчик, мас. %	Пластификатор <i>o</i> -НФОЭ, мас. %	ПВХ, мас. %	Ионообменник ТФБН, мас. %
I (0,8)	66,11	33,05	0,034
II (0,8)	66,11	33,05	0,034
III (1,0)	66,11	33,05	0,034
	66,64	33,32	0,034
I (1,6)	65,55	32,78	0,069
II (1,6)	65,55	32,78	0,069
III (2,0)	65,53	32,64	0,069
	66,62	33,31	0,069
I (3,3)	64,40	32,20	0,100
II (3,1)	64,53	32,26	0,100
III (4,0)	64,4	31,96	0,100
	66,60	33,30	0,100

#### Приготовление мембран

Для приготовления пленочных мембран (таблица) использовали общепринятую методику [9]. Поливинилхлорид (ПВХ, марки С-70), нейтральный переносчик – каликсареновые производные – (**I–III**), пластификатор – *орто*-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ, “Fluka”), и ионообменник – тетрафенилборат натрия (ТФБН, “ч.д.а.”) смешивали и растворяли в тетрагидрофуране (ТГФ, “ч.д.а.”). Полученный раствор переносили в стеклянный стакан диаметром 20 мм и оставляли при комнатной температуре до полного испарения ТГФ. Для приготовления ионоселективного электрода прозрачную эластичную мембрану толщиной около 0,3 мм в виде дисков диаметром 8 мм закрепляли на торце тefлонового корпуса электрода с помощью специального колпачка и накидной гайки.

#### Аппаратура и техника измерения

Потенциал мембранного электрода определяли при измерении ЭДС гальванического элемента с переносом, составленного из ПВХ-мембранного электрода в паре с электродом сравнения (схема 2). Внутренний

С х е м а 2

$\text{Ag}/\text{AgCl} \mid \text{M}_2\text{SO}_4, 1 \times 10^{-4} \text{ M}, \text{KCl} \mid \text{ПВХ-мембрана} \mid \text{M}_2\text{SO}_4, \text{исслед.} \parallel \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}, 0,1 \text{ M} \parallel \text{KCl}, \text{нас.} \mid \text{AgCl}/\text{Ag}$ ,  
где  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ .

электрод сравнения состоял из Ag/AgCl-электрода, погруженного в  $1 \times 10^{-4}$  М раствор сульфата исследуемого щелочного металла объемом 1 мл с добавкой 1–2 капель насыщенного раствора KCl.

В качестве внешнего электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод марки “ЭВЛ-1МЗ”. При потенциометрических измерениях пользовались электролитическим мостиком, заполненным раствором 0,1 М  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ .

Для измерения потенциометрического отклика в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  электроды кондиционировали в 0,1 М растворе солей щелочных металлов в течение 4–6 сут. Измерения электродвижущей силы гальванической цепи проводили на иономере “ЭКСПЕРТ-001” при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Коэффициенты селективности измеряли методом смешанных растворов при переменной концентрации основного определяемого иона и постоянной концентрации постороннего ( $1 \times 10^{-1}$  М) [10].

### Результаты и обсуждение

Электродные характеристики мембран на основе адамантилкаликс[4]арена с четырьмя сложноэфирными группами (I) изучали в растворах солей щелочных металлов. Для улучшения проводимости в фазу мембраны вводили ионогенную добавку. При изучении влияния количества ТФБН в мембране на потенциометрический отклик электрода в растворах солей

щелочных металлов обнаружили, что мембраны, содержащие только ионообменник, мало чувствительны к определяемым ионам: с увеличением содержания ТФБН в мембране от 0,034 до 0,100 мас.%, электродный отклик в растворах сульфата натрия и калия не превышает 15–18 мВ/дек, а в растворах  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  потенциометрический отклик не наблюдали совсем. При введении в мембрану с ионообменником каликсарена I (рис. 1) потенциометрический отклик увеличивается в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до 44 мВ/дек, а область линейности составляет  $1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-1}$  М, что может свидетельствовать о связывании катиона натрия активным компонентом мембранной фазы.

При изучении электродных характеристик мембран, содержащих помимо ТФБН активные компоненты – «молекулярные трубки» II и III, в растворах сульфата натрия и калия были получены примерно такие же величины наклона электродной функции (10–15 мВ/дек), что и для мембран без реагентов (рис. 1).

В растворах  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  наблюдали обратную картину (рис. 2): для мембраны с ионообменником I получен наклон электродного отклика лишь 15 мВ/дек, тогда как при введении в мембранную фазу «молекулярных трубок» II и III крутизна функции рубидия возрастает в интервале концентраций  $1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-1}$  М до 32 мВ/дек и 44 мВ/дек соответственно.

Количество реагентов в мембранах по-разному влияет на их электродные характеристики. Увеличе-

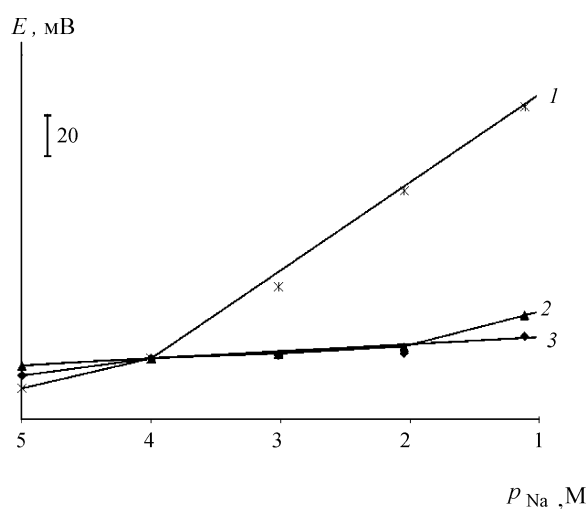


Рис. 1. Влияние различного строения активных компонентов на электродные отклики ПВХ-мембран в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (мембраны содержат: 0,069 мас.% ТФБН, I – 1,7 мас.%, 2 – II – 1,7 мас.%, 3 – III – 2,0 мас.%)

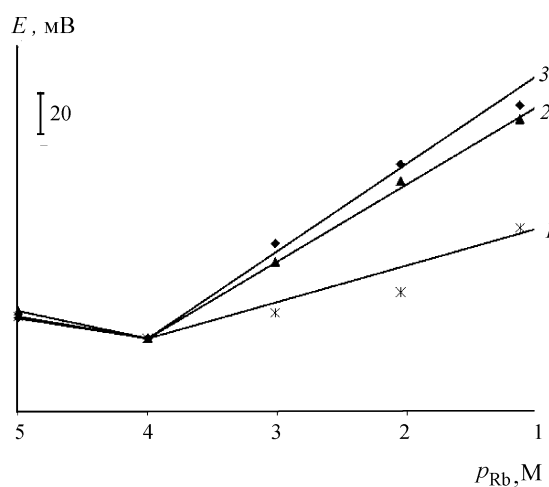


Рис. 2. Влияние различного строения активных компонентов I–III на электродные отклики ПВХ-мембран в растворе  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  (мембраны содержат: 0,069 мас.% ТФБН, I – 1,7 мас.%, 2 – II – 1,7 мас.%, 3 – III – 2,0 мас.%)

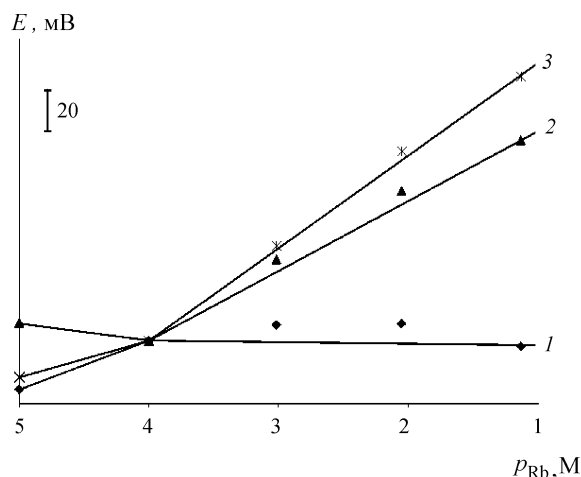


Рис. 3. Влияние различного содержания реагента III в мембранной фазе на потенциометрический отклик ПВХ-электродов в растворах  $Rb_2SO_4$ : 1 – III, 1 мас.%, ТФБН – 0,034 мас.%; 2 – III, 2 мас.%, ТФБН – 0,068 мас.%; 3 – III, 4 мас.%, ТФБН – 0,1 мас.%

ние содержания активного компонента в мембране на основе производного I от 1 до 4 мас.% в растворах сульфатов натрия и калия не сказывается на величине наклона электродной функции, а при изменении содержания в мембране реагента III от 1 до 4 мас.% наклон электродной функции существенно увеличивается, достигая 44 мВ/дек (рис. 3). Для мембран на основе «молекулярной трубки» II улучшение электродных характеристик наблюдали только при возрастании содержания ионофора от 1 до 2 мас.%, а получить ПВХ-мембрану с большим содержанием реагента не удалось из-за слабой растворимости последнего в мембранной фазе.

Методом смешанных растворов были измерены коэффициенты селективности для мембран, содержащих реагенты I–III в растворах различных солей щелочных металлов. Мембранный электрод на основе каликсарена I оказался наиболее селективен к иону  $Na^+$ , проявляя увеличение избирательности с уменьшением ионного радиуса катиона:



(значения коэффициентов селективности составляют  $K_{Na/K} = 0,10$ ;  $K_{Na/Rb} = 0,02$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. (a) *Asfari Z., Bohmer V., Harrowfield J., Vicens J., Saadij M.* (Eds.) *Calixarenes 2001*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2001. P. 683; (б) *Mandolini L., Ungaro R.* (Eds.) *Calixarenes in Action*, Imperial College

Коэффициенты селективности, измеренные для рубидий-селективных мембран на основе асимметричных «молекулярных трубок» II и III, содержащих 2 мас.% ионофора, в присутствии катионов щелочных металлов составляют 0,04 и 0,01 для  $K_{Rb/K}$  и  $K_{Rb/Na}$  соответственно. Следовательно, эти реагенты, в отличие от производного I, проявляют селективность к катиону большего радиуса – иону рубидия, и селективность изменяется в ряду:  $Rb^+ > K^+ > Na^+$ . При сравнении полученных данных с результатами немногочисленных работ, посвященных изучению рубидий-селективных электродов [11–13], оказалось, что полученные нами значения коэффициентов селективности практически совпадают с результатами, полученными другими исследователями.

Таким образом, наши данные позволяют говорить о возможности использования асимметричных каликс[4]-тиакаликс[4]ареновых трубок II и III в качестве электроактивной компоненты мембранных ПВХ-электродов. Эти производные могут быть основой датчиков для определения катиона рубидия в присутствии ионов натрия и калия. Ионоселективные электроды на основе адамантилкаликсарена I можно использовать для определения катионов  $Na^+$  и  $K^+$ .

Press, London. 2000. P. 273; (в) *Шокова Э.А., Ковалев В.В.* // *ЖОрХ*. 2004. **40**. P.1595; (г) *Moroyashi N., Narumi F., Iri N., Hattori T., Miyano S.* // *Chem.Rev.* 2006. **106**. P. 5291.

2. (a) Kovalev V., Shokova E., Khomich A., Luzikov Y. *New. // J. Chem.* 1996. **20**. P. 483; (б) Motornaya A., Vatsuro I., Shokova E., Hubscher-Bruder V., Alyahyshev M., Babain V., Karavan M., Arnaud-Neu F., Bohmer V., Kovalev V. // *Tetrahedron*. 2007. **63**. P. 4748.
3. Shokova E., Tafeenko V., Kovalev V. // *Tetrahedron Lett.* 2002. **43**. P. 5153.
4. Kovalev V., Khomich E., Shokova E., Luzikov Y. *ARKIVOC*. 2008. P. 26.
5. Ковалев В.В., Хомич Е.В., Шокова Е.А., Бабаин В.А., Аляхышев М. Ю. // *ЖОрХ*. 2008. **78**. С. 22.
6. Немилова М.Ю., Шведене Н.В., Ковалев В.В., Шокова Э.А. // *ЖАХ*. 2003. **58**. С. 425.
7. Shvedene N.V., Nemilova M.Yu., Kovalev V.V., Shokova E.A., Rosov, A.K., Pletnev I.V. // *Sens. & Actuat. B.* 1995. **26**. P. 372.
8. Хомич Е.В., Кауанов М.Н., Вацуро И.М., Шокова Э.А., Ковалев В.В. // *ЖОрХ*. 2007. **43**. С. 200.
9. Moody G., Oke R., Thomas J. // *Analyst*. 1970. **95**. P. 910.
10. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М., 1980.
11. Hoffmann M., Konitz A., Sikorski A., Lesinska U., Bochenska M. // *J. Incl. Phen. Macr. Chem.* 2003. **47**. P. 137.
12. Alizaden K., Hosseini M., Mousavi M.F. // *Anal. Lett.* 2005. **38**. P. 573.
13. Myung Ho Hyun, Ming-Hua Piao, Yoon Jae Cho, Yoon-Bo Shim // *Electroanalysis*. 2009. **16**. P. 1785.

Поступила в редакцию 20.01.10

## IONSELECTIVE ELECTRODES BASED ON ADAMANTYLTHIACALIX[4]ARENES FOR ALKALI CATIONS DETERMINATION

M.Yu. Nemilova, N.V. Shvedene, K.V. Puchnin, E.A. Shokova, V.V. Kovalev

*(Analytical and Petroleum Chemistry Divisions of MSU)*

The possibility of the using of three derivatives p-R-thiacalix[4]arene: tetraethyl ester of p-(1-adamantyl)thiacalix[4]arenes acid (I) and asymmetric p-tert-butylcalix[4]-p-R-thiacalix[4]arene - "molecular tubes"- [R=tert-Bu(II), 1-adamantyl(III)] as the ionophores in PVC-membrane ISEs for the determination of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Rb<sup>+</sup> ions was studied. It was found, that electrode based on thiocalix[4]arene (I) exhibited a high selectivity toward Na<sup>+</sup> ion, and electrodes with (II) and (III) demonstrated well potentiometric response of Rb<sup>+</sup> ion and Rb<sup>+</sup> can be determine in the presens of an excess of amounts Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>.

**Key words:** *ionselective electrodes, adamantylthiacalix[4]arenes, rubidium, PVC-membranes.*

**Сведения об авторах:** Немилова Марина Юрьевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (mnemilova@mail.ru); Шведене Наталья Викторовна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Пучнин Кирилл Владимирович – аспирант кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ; Шокова Эльвира Александровна – доцент кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, вед. науч. сотр; Ковалев Владимир Васильевич – глав. науч. сотр., профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук (kovalev1952@mail.ru).