

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Откидач Катерина Неофиту**

**Анион-селективные электроды на основе координационных соединений  
пиррольных макроциклов и низкоплавких ионных материалов**

02.00.02 – Аналитическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Научные руководители:**

Д.х.н., профессор И.В. Плетнев

К.х.н., доцент Н.В. Шведене

Москва-2020

## Оглавление

Введение.....	4
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
Глава 1. Ионоселективные электроды на анионы.....	10
1.1. Общий обзор.....	10
1.2. Анион-селективные электроды на основе органических ионообменников ....	12
1.2.1. Селективность и ряд Гофмейстера.....	13
1.3. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов.....	14
1.3.1. Общий обзор.....	14
1.3.2. ИСЭ на основе металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклов .....	17
Глава 2. Ионные жидкости и низкоплавкие органические ионные материалы.....	44
2.1. Ионные жидкости – общий обзор.....	44
2.1.1. Основные понятия, строение и свойства.....	44
2.1.2. Обзор аналитического применения ионных жидкостей.....	49
2.2. Применение ионных жидкостей в ионоселективных электродах.....	50
2.3. Низкоплавкие ионные материалы - высокоплавкие ионные жидкости.....	56
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
Глава 3. Оборудование, материалы и техника эксперимента.....	61
3.1. Реагенты и растворы.....	61
3.2. Приготовление мембран и конструкция ионоселективных электродов.....	67
3.3. Аппаратура и техника эксперимента.....	69
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	73
Глава 4. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов порфиразинов и низкоплавких ионных материалов.....	73
4.1. Общие характеристики и предварительные исследования.....	73
4.2. Иодид-селективные электроды на основе порфиразина марганца(III) и НПМ .....	80
4.2.1. Электрохимические свойства пластифицированных ПВХ-мембранных ИСЭ.....	80
4.2.2. Применение ПВХ-мембранного ИСЭ для определения иодида в лекарственном средстве «Йодиол».....	84
4.3. Иодид-селективные электроды на основе порфиразина кобальта(II) и НПМ .....	85
4.3.1. Электрохимические свойства пластифицированных ПВХ-мембранных ИСЭ.....	85

4.3.2. Твердотельные электроды на основе металлопорфирина и низкоплавких ионных материалов .....	89
4.3.3. Влияние природы аниона НПМ на характеристики ИСЭ.....	97
4.5. Особенности потенциометрических характеристик пластифицированных ПВХ-мембран, полученных при использовании неочищенного тетрагидрофурана.....	102
Глава 5. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов фталоцианинов и НПМ .....	109
5.1. Иодид-селективные электроды на основе фталоцианина платины(IV).....	110
5.1.1. Основные электрохимические свойства ИСЭ.....	110
5.1.2. Сравнение селективности пластифицированных ПВХ-мембранных и твердотельных ИСЭ .....	113
5.1.3. Применение твердотельного ИСЭ на основе N-цетилпиридиния и фталоцианина платины(IV) для определения иодида в лекарственных средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс 100».....	118
5.2. Сравнение электрохимических характеристик разработанных иодид-селективных электродов и их известных аналогов .....	119
5.3. Салицилат-селективные электроды на основе фталоцианина железа(III).....	125
5.4. Фталат-селективные электроды на основе биядерного фталоцианина кобальта(II) .....	128
Глава 6. Ионоселективные электроды на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора и НПМ.....	132
6.1. Салицилат-селективные электроды .....	132
6.1.1. ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной .....	132
6.1.2. Твердотельные ИСЭ .....	139
6.1.3. Определение ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате “Кардиомагил” .....	142
6.2. Ионоселективные электроды на катехоламины .....	143
Заключение .....	150
Выводы .....	150
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	152
Благодарности.....	152
Список литературы .....	153

# Введение

**Актуальность работы.** Наряду со сложными и дорогостоящими инструментальными методами анализа в настоящее время активно развиваются простые, доступные и дешевые методы, в частности, прямая потенциометрия. Метод отличается простотой аппаратного оформления, дешевизной, экспрессностью. Привлекательно и то обстоятельство, что, варьируя электродноактивный компонент мембраны (ЭАК) ионоселективного электрода (ИСЭ), можно создать датчик на самые разнообразные интересующие химика-аналитика ионы.

Существует достаточно методов определения катионов, в то время как определение анионов – более сложная задача, вследствие большого разнообразия кислотно-основных свойств, липофильности, а также форм и размеров частиц. Поэтому создание анион-селективных электродов имеет большое практическое значение.

Регулировать селективность анион-селективных электродов трудно; существует лишь ограниченное количество способов повышения последней, поэтому для решения подобной актуальной задачи целесообразно искать и применять новые подходы. Среди них – использование в качестве основы ионочувствительного элемента ИСЭ а) металлокомплексных ионофоров, селективность которых должна зависеть от координационно-химического соответствия металл-аналит, и б) новых твердых ионных материалов. Развитию и практическому применению этих двух подходов посвящена данная работа.

Залогом успешной работы потенциметрических датчиков служит наличие в мембране электродноактивного компонента, который должен быстро и обратимо связывать определяемый ион. Модифицирование ионочувствительного элемента (полимерной мембраны, твердого слоя) ИСЭ металлокомплексными соединениями позволяет обеспечить высокую селективность по отношению к целевому аниону – конечно, если металлокомплекс и аналит соответствуют друг к другу, а разнообразные посторонние анионы – нет. Особенно привлекательны здесь комплексы порфиразинов и фталоцианинов, которые могут включать ионы металлов различной природы, что потенциально означает различную селективность взаимодействия с аналитами. Кроме того, их использование в мембранах ИСЭ приводит к существенному повышению

липофильности последних, что чрезвычайно ценно при создании потенциометрических сенсоров. Металл в этих комплексах находится в центре плоского хелатного узла, что облегчает взаимодействие с определяемым анионом. В последние годы синтезировано много новых рецепторов этих классов, в частности, металлокомплексы алкилдиазепиновых производных порфиринов, а также субфталоцианин бора, которые в целом могут оказаться перспективными при создании потенциометрических сенсоров.

Для улучшения электрохимических характеристик ИСЭ в мембранной композиции часто необходимы липофильные ионогенные добавки, роль которых могут играть и ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с температурой плавления ниже 100°C. Важно, что эти ионные соединения могут выступать не только в роли добавки, но и – что гораздо более интересно – в качестве самостоятельного электродноактивного компонента, а в ряде случаев и в качестве твердой матрицы. Отметим, что твердотельные ИСЭ весьма активно изучаются в последнее время. Разумеется, ИЖ, пригодные в качестве матрицы, должны затвердевать при комнатной температуре, т.е. являться, по существу, низкоплавкими ионными материалами – НПИМ. Можно ожидать, что твердая матрица будет способна, благодаря стерической дискриминации, что особенно вероятно, если матрица – кристаллическая, придать дополнительную селективность разрабатываемым сенсорам.

**Цель работы** – создание новых, высокоселективных ИСЭ, как с полимерной мембраной, так и твердотельных, на основе координационных соединений порфиразинов и фталоцианинов и низкоплавких ионных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить возможность использования порфиразинов никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II), фталоцианинов платины(IV) и железа(III), а также субфталоцианина бора в качестве электродноактивных компонентов мембран жидкостных и твердотельных ИСЭ, в том числе и с использованием различных НПИМ. Для этого необходимо провести поиск потенциалопределяющих ионов, определить оптимальную мембранную композицию, оценить электрохимические характеристики ИСЭ;
- изучить и сопоставить потенциометрическую селективность пластифицированных и твердых мембран ИСЭ – важнейший показатель качества любого сенсора;

- провести сравнительный анализ эксплуатационных характеристик ИСЭ с пластифицированными и твердыми мембранами;
- изучить влияние природы токоотвода модифицированных твердотельных ИСЭ на электрохимические характеристики;
- применить разработанные ИСЭ для анализа реальных объектов.

**Научная новизна.** В рамках данной работы в качестве электродноактивных компонентов пластифицированных полимерных мембранных и твердотельных ИСЭ впервые исследованы новые координационные соединения пиррольных макроциклов – порфиразины никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II), фталоцианины платины(IV) и железа(III), феноксизамещенный субфталоцианин бора. Низкоплавкие ионные материалы – органические соли – применены для улучшения электрохимических характеристик ИСЭ как ионогенные добавки и как твердые матрицы при создании твердотельных сенсоров.

Изучены особенности потенциометрического отклика мембран на основе новых комплексов – алкилдиазепиновых производных порфиринов – порфиразинов никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II) в сочетании с НПММ с катионом замещенного имидазолия. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина марганца(III) с ионогенной добавкой в виде НПММ  $(C_{16})_2ImCl$  проявляет обратимый отклик к бензилпенициллину (натриевой соли) и иодиду. Чувствительностью к иодиду обладают также ИСЭ с мембраной на основе порфиразина кобальта(II). Однако селективность обычных ПВХ пластифицированных мембран относительно невысока.

При переходе к твердотельным сенсорам, полученным в результате модифицирования печатных планарных электродов металлокомплексными лигандами и НПММ, селективность существенно возрастает. Твердотельный сенсор, модифицированный композицией порфиразин кобальта(II)/ $(C_{16})_2ImI$ , проявляет высокую селективность по отношению к иодиду. Обнаружено, что исключительно высокую селективность к иодиду проявляют и ИСЭ с пластифицированными мембранами, если использованный при их приготовлении тетрагидрофуран не был предварительно очищен перегонкой.

На основе металлокомплекса платины(IV) с замещенным фталоцианином в качестве ЭАК получен высокочувствительный ИСЭ на иодид. Показано, что использование твердой НПММ матрицы весьма существенно (вплоть до шести порядков

в коэффициентах потенциометрической селективности!) снижает мешающее определению целевого аналита влияние крупных гидрофобных анионов. Для создания матрицы впервые применили НПММ — хлорид и бромид цетилпиридиния,  $C_{16}PyCl$  и  $C_{16}PyBr$ , значительно более доступные, чем соли длинноцепочечных бис-алкильных производных имидазолия.

Обнаружен потенциометрический отклик мембран на основе фталоцианина железа(III) и анионогенной и катионогенной липофильных добавок в растворах салицилат-иона. Введение катионогенной добавки в композицию мембраны существенно улучшает электрохимические характеристики датчика.

ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора проявляют обратимый отклик к салицилат-аниону, а также к добутамину, демонстрируя катионную функцию. Связывание феноксизамещенного субфталоцианина бора и добутамина подтверждено данными масс-спектрометрии MALDI TOF и ЭСП. Определение добутамина возможно в присутствии допамина, адреналина и глюкозы. Обнаружена анти-гофмейстерская селективность к салицилат-аниону, обусловленная сродством атома бора к кислородсодержащим анионам. Такой липофильный анион, как тиоционат, практически не мешают определению салицилата. Впервые сконструированы и исследованы твердотельные ИСЭ на основе субфталоцианина бора.

**Практическая значимость.** Сконструированы новые чувствительные и высокоселективные пластифицированные ПВХ мембранные и твердотельные потенциометрические сенсоры для определения анионов: иодида, салицилата, бензилпенициллина и катиона добутамина в широком диапазоне содержаний. Разработанные ИСЭ применены для определения действующего вещества в ряде фармацевтических препаратов. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфираза марганца(III) и НПММ  $(C_{16})_2ImCl$  использован для определения иодида в препарате «Йодинол», а твердотельный планарный печатный электрод, модифицированный смесью  $Pc^4PtCl_2 + C_{16}PyBr$ , — в фармацевтических средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100». Электрод на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора и  $(C_{16})_2ImCl$  использован для определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате «Кардиомагил».

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Основные электрохимические характеристики, потенциометрическая селективность пластифицированных ПВХ мембранных ИСЭ на основе новых координационных соединений пиррольных макроциклов – порфиразинов никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II), фталоцианинов платины(IV) и железа(III), субфталоцианин бора, а также низкоплавких ионных материалов – хлорида, нитрата и иодида 1,3 – дигексадецилимидазолия, хлорида и бромида цетилпиридиния.
2. Основные электрохимические характеристики, потенциометрическая селективность твердотельных ИСЭ, полученных в результате модифицирования поверхности печатных планарных электродов низкоплавкими ионными материалами (иодидом 1,3 – дигексадецилимидазолия, бромидом тетраоктиламмония, хлоридом и бромидом цетилпиридиния) с добавлением макроциклических металлокомплексов. Данные о влиянии природы материала токоотвода на характеристики твердотельных ИСЭ.
3. Сравнительные данные о потенциометрической селективности сконструированных жидкостных и твердотельных ИСЭ. Вывод о значительном улучшении селективности при переходе от пластифицированных мембранных ИСЭ к твердотельным на основе низкоплавких ионных материалов, в том числе – даже в отсутствие металлокомплексных добавок.
4. Явление резкого увеличения селективности пластифицированных мембранных ИСЭ в случае использования для приготовления мембран тетрагидрофурана, предварительно неочищенного перегонкой, и предположения о возможной причине этого эффекта.
5. Условия и результаты определения иодида при помощи разработанных ИСЭ в фармацевтических препаратах «Йодиол», «Йодомарин100», «Йодбаланс100»; определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном средстве «Кардиомагнил».

**Достоверность результатов работы** подтверждается использованием современных физико-химических методов анализа, включая методы прямой потенциометрии,



электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, надежных методик и средств проведения эксперимента, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и правильностью результатов, обработанных с применением методов математической статистики.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на V Научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы (2014, Москва, Россия), IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014» (2014, Светлогорск, Россия), Пятой республиканской конференции по аналитической химии «Аналитика РБ-2017» (2017, Минск, Беларусь), Третьем съезде аналитиков России (2017, Москва, Россия).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в российских и зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, Scopus, RSCI, изданиях из перечня, рекомендованных Минобрнауки РФ, и тезисы 4 докладов.

**Личный вклад автора** заключается в постановке задач исследования, поиске и анализе литературных данных по теме работы, непосредственном проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации результатов проведенных исследований, формулировании выводов и научных положений, выносимых на защиту.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, общих выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 168 страницах машинописного текста, содержит 73 рисунка, 26 таблиц, в списке цитируемой литературы 165 источников.

# ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## Глава 1. Ионоселективные электроды на анионы

### 1.1. Общий обзор

Для получения экспрессной информации о химическом составе различных объектов окружающей среды, фармацевтики, сельского хозяйства, а также для проведения научных исследований широкое применение находят химические сенсоры. Среди разнообразных сенсорных устройств особое место принадлежит ионоселективным электродам (ИСЭ). Ионоселективные электроды привлекают внимание химиков-аналитиков как инструмент физико-химического контроля, позволяющий определить активность определяемого иона, применяя минимальную пробоподготовку, возможно даже без отбора пробы, *in situ*. Неоспоримым преимуществом ИСЭ является возможность их применения для непрерывного автоматического контроля состава растворов [1].

Основным компонентом любого ИСЭ является ионочувствительная мембрана [1]. Мембране присуща способность к ионному обмену, в ней возникает электрический (мембранный) потенциал, и процесс потенциалообразования чувствителен к составу электролитов, разделяемых мембраной. Причем электродвижущая сила гальванических элементов, включая ИСЭ, зависит от активности компонентов раствора. В этом заключается основа сенсорных возможностей ИСЭ, позволяющих селективно измерять активность ионов в водных растворах [2, 3].

Первыми ионоселективными электродами были стеклянные электроды для определения pH, позднее появились ИСЭ, обратимые к ионам калия, натрия и аммония [4]. Первые анион-селективные электроды представляли собой серебряную или платиновую проволоку, покрытую слоем AgCl, однако эти электроды давали ошибочные результаты. Настоящим успехом было создание Франтом и Россом монокристаллической ионообменной мембраны — фторидселективного электрода на основе монокристалла фторида лантана [1]. Первые жидкие мембраны содержали растворенные ионообменники [5]. Основные достижения потенциометрического метода

анализа за последние десятилетия связаны с разработкой и практическим применением ионоселективных электродов с жидкими (прежде всего, пластифицированными полимерными, почти исключительно – на основе поливинилхлорида) мембранами. Присутствие пластификатора – эфиров фталевой, фосфорной, себаценовой и других кислот – придает таким мембранам эластичность и механическую прочность [6, 7]. Полимерные пластифицированные мембраны уступают твердотельным (стеклянным или кристаллическим) по химической стойкости и эксплуатационному ресурсу, особенно в присутствии различных органических растворителей [8]. Однако и многие известные твердотельные сенсоры не свободны от недостатков. Так, предел обнаружения ИСЭ с кристаллической мембраной ограничивается произведением растворимости соответствующего активного компонента мембранной композиции. Как правило, величиной  $K_s$  обусловлено и мешающее влияние посторонних ионов. Огромным преимуществом полимерных пластифицированных мембран является колоссальное разнообразие возможностей при разработке их составов.

В целом развитие анион-селективных электродов происходило медленнее, чем катион-селективных. До недавнего времени основные достижения в разработке ИСЭ были связаны с созданием новых и изучением механизмов потенциалообразования катион-селективных электродов на основе различных активных компонентов — липофильных полидентатных органических соединений, разнообразных катионообменников. Еще в 70-е годы прошлого века было синтезировано большое число переносчиков разнообразной структуры, это позволило получить высокоселективные ИСЭ для определения более двадцати важнейших в практическом отношении катионов [9].

Что касается анион-селективных электродов, то до середины 80-х годов был известен только один тип переносчиков анионов — производные трифторацетофенона, которые образовывали прочные комплексы с карбонат-ионом и некоторыми другими ионами, проявляющими свойства жестких оснований Льюиса [10, 11]. Подавляющее большинство анион-селективных электродов было создано на основе жидких анионообменников — высших четвертичных аммониевых солей [12].

Невозможно не упомянуть о новых подходах к формированию мембран ИСЭ. Так, жидкую активную фазу можно зафиксировать на проводящей поверхности

токоотвода графитовой поверхности электрода [13-15]. Это позволяет повысить селективность датчика в присутствии липофильных анионов за счет уменьшения влияния пластификатора. Использование сложных мембранных композиций, включающих низкоплавкие ионные материалы, которые могут служить матрицей для закрепления основного электродноактивного компонента, а также участвовать в формировании потенциометрического отклика за счет ионообменных свойств [16, 17], позволяет также повысить селективность ИСЭ и решать разнообразные практические задачи.

Далее мы подробнее остановимся на свойствах ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе органических ионообменников и металлокомплексов, а также обсудим современные тенденции, связанные с созданием твердотельных анион-селективных электродов.

## 1.2. Анион-селективные электроды на основе органических ионообменников

Жидкие органические ионообменники представляют собой кислоты, основания или их соли, способные в той или иной степени диссоциировать в фазе мембраны. Продукты диссоциации представляют собой липофильные ионы, обладающие высоким сродством к мембранной фазе и сосредоточенные в ней, и противоионы, которые способны равновесно распределяться между мембраной и водным раствором [8]. Последние могут участвовать в гетерогенном обмене как с одноименными ионами раствора, так и с другими, но того же знака. Ионы водного электролита, одинакового знака с липофильными ионами ионообменника, называются ко-ионами [18].

Среди первых катионообменников в мембранах ИСЭ были использованы дидецилфосфат кальция, калиевые соли производных тетрафенилборной кислоты, а также соли высших сульфоалкилфосфорных кислот; в качестве анионообменников наибольшее распространение получили соли органических оснований – тетраалкиламмония, фосфония, арсония [8, 19].

### 1.2.1. Селективность и ряд Гофмейстера

Важнейшей характеристикой ионоселективных электродов является коэффициент потенциометрической селективности  $K_{ij}^{\text{пот}}$  [20]. В общем случае коэффициент потенциометрической селективности – довольно сложная функция параметров межфазовых и внутримембранных равновесий, а также кинетических параметров [19].

Для ионообменных мембран влияние растворителя на селективность для ионов, имеющих заряд одной величины, обычно невелико. Причиной этого является то, что константы ассоциации ион-ионообменник определяются в первом приближении расстоянием между центрами ионов в ионной паре, то есть, прежде всего, радиусом ионообменника, и в любом растворителе они близки для любых конкурирующих ионов одного заряда. В отсутствии специфической сольватации ионов соответствующие слагаемые свободной энергии невелики [18]. Таким образом, определяющую роль в селективности ионообменных мембран играет различие энергий гидратации ионов. Именно поэтому селективность ИСЭ с мембранами на основе ионообменников обычно низкая и подчиняется так называемому ряду Гофмейстера.

Лиотропные ряды (или ряды Гофмейстера) – последовательности ионов, расположенных в порядке усиления или ослабления их влияния на свойства растворителя (вязкость, поверхностное натяжение, растворяющую способность и др.) [21]. Это влияние называется лиотропным действием ионов и в основном обусловлено сольватацией ионов в растворе (в случае водных систем – гидротацией). Впервые лиотропные ряды описаны Гофмейстером в 1888 году [22, 23]. Гофмейстер, изучая высаливание альбумина, яичного белка, натриевыми солями различных кислот, определил наименьшие концентрации соли, вызывающие помутнение альбумина и составил ряд анионов, соответствующий ослаблению высаливающей способности:  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ . Последовательность ионов в этом ряду соответствует уменьшению их энергии гидратации.

Итак, потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами на основе ионообменников соответствует ряду Гофмейстера. Это значит, что ИСЭ более чувствительны к гидрофобным ионам и менее чувствительны к гидрофильным. В основном это вызвано тем, что катион или анион ионообменника взаимодействует с

целевыми ионами аналита только электростатически, и эти взаимодействия относительно слабые. Поэтому потеря свободной энергии гидратации иона преобладает в общей свободной энергии переноса иона из водного раствора в мембрану. Соответственно, равновесие ионного обмена сдвигается в пользу замены гидрофильного иона в мембране на гидрофобный ион из водного раствора [7].

## 1.3. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов

### 1.3.1. Общий обзор

В последние десятилетия активно ведется поиск ионофоров, позволяющих создать анион-селективные электроды с нестандартной, не гофмейстерской селективностью. Плодотворной оказалась идея получения электродов на основе высокопрочных липофильных комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами и электродов на основе липофильных металлоорганических соединений, способных координировать анионные лиганды. На большом числе примеров показаны возможности создания жидкостных анион-селективных электродов с улучшенной селективностью, которая обеспечивается способностью атома металла координировать определяемые анионы [24]. За счет большого размера молекул такие соединения обладают достаточно хорошей экстрагируемостью, что предопределяет возможность их потенциометрического определения с помощью жидкостных и пленочных электродов, селективность которых обусловлена разностью свободных энергий пересольватации ионов при переходе из водной фазы в мембранную. Благодаря специфике координационного взаимодействия металл—анионный лиганд такие электроды обнаруживают селективность, не соответствующую ряду Гофмейстера. Отметим, что поиск анион-селективных ионофоров ведется как среди металлоорганических соединений, так и в ряду липофильных высокопрочных комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами (порфиринами, фталоцианинами и др.), в которых атом металла имеет ненасыщенные координационные вакансии либо способен к лигандному обмену с определяемыми анионами [25, 26].

Ионофоры полимерных пластифицированных мембран разделяют на две группы в зависимости от заряда молекулы в исходном (в отсутствии определяемого иона) состоянии: нейтральные ионофоры (нейтральные переносчики, нейтральные лиганды) и заряженные ионофоры (заряженные переносчики, заряженные лиганды) [27, 28]. Рассмотрим механизм переноса ионов на примере металлопорфиринов [28]. Поскольку в металлопорфиринах катион металла связан с анионами азота порфиринового кольца четырьмя равноценными связями, порфирилаты двухвалентных металлов, обладающие координационным числом 4, электронейтральны и способны функционировать только по механизму нейтрального переносчика. Для комплексов порфиринов с трехзарядными катионами возможны два случая. Если избыточный заряд катиона в металлопорфириновом комплексе скомпенсирован в результате присоединения некоторого прочно связанного анионного лиганда  $X^-$  (введенного в процессе синтеза соответствующего металлокомплекса или присутствующего в мембране в виде примесей), характеризующегося очень медленной кинетикой обмена, либо в результате образования биядерных сэндвичеподобных комплексов, в которых центральные атомы металла соединены через мостиковый атом кислорода. Механизм функционирования таких ионофоров по существу не отличается от рассмотренного выше. Определяемые ионы  $A^+$  координируются в свободное аксиальное положение с образованием отрицательно заряженной частицы, то есть работает механизм нейтрального переносчика. Если же локализованный в мембране металлокомплекс способен в значительной степени диссоциировать с образованием положительно заряженной комплексной частицы и аниона  $A^-$ , то реализуется ионообменный механизм. В этом случае потенциалоопределяющая реакция – перенос определяемого иона  $A^+$  в фазу мембраны – стимулируется положительно заряженной частицей – ионофор функционирует по механизму заряженного переносчика.

Наконец, если комплексообразующий катион четырехзаряден, то избыточный положительный заряд компенсируется двумя отрицательно заряженными лигандами. Если хотя бы один из отрицательно заряженных лигандов  $X^-$  способен диссоциировать, то в мембране образуется заряженный переносчик. Механизм потенциалоопределяющей реакции в этом случае аналогичен предыдущему.

На рисунке 1 наглядно показаны оба механизма [29].

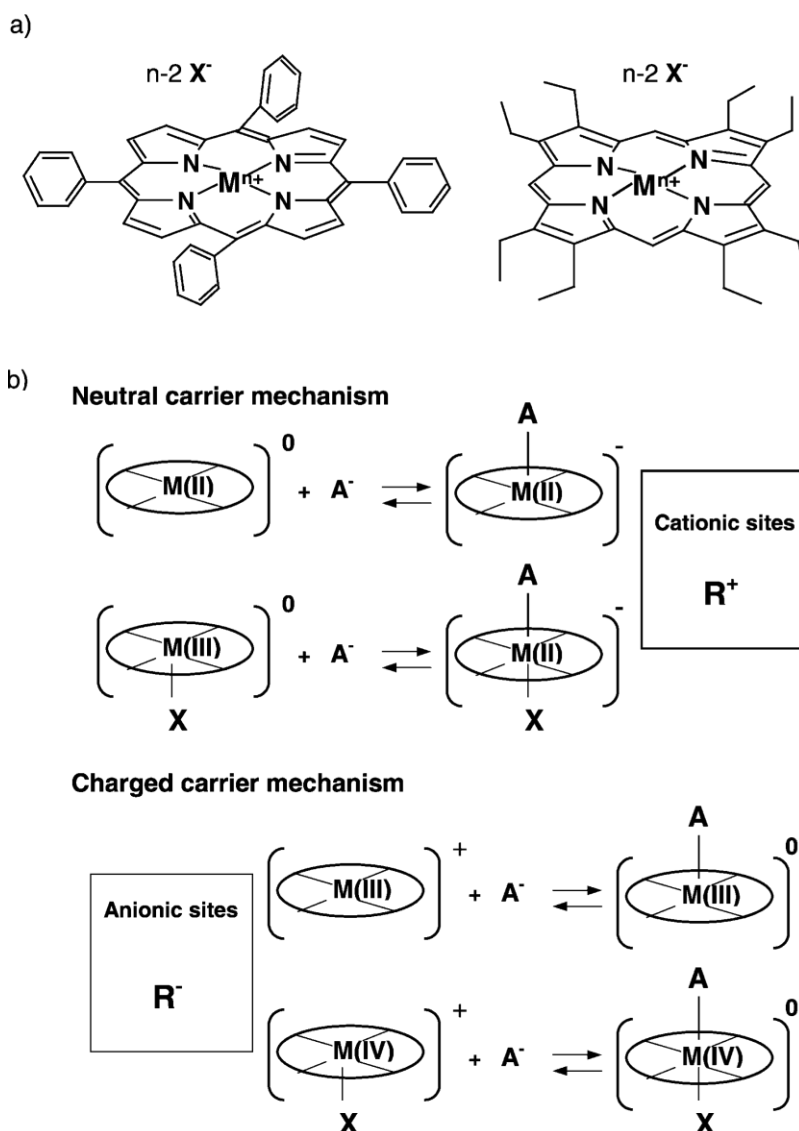


Рисунок 1. Металлопорфирины как ионофоры: а) Структуры двух наиболее часто используемых в качестве ЭАК мембран ИСЭ порфиринов; б) Взаимодействия металлопорфирина и аниона (где X – первоначально присутствующий аксиальный лиганд,  $A^-$  – анион аналита, нейтральные лиганды не показаны).

Ионофоры, функционирующие по механизму заряженного переносчика, фактически представляют собой своеобразные ионообменники, для которых селективность анионного обмена обусловлена не только относительной липофильностью обменивающихся ионов, но и их способностью координироваться центральным атомом. ИСЭ на основе таких ионофоров обладают четко выраженной анионной функцией, однако долгое время считалось, что избирательность анионного обмена для таких мембран не может быть полностью преобразована в



потенциометрическую селективность [2]. Тем не менее, теоретические исследования показали, что преобразование избирательности анионного обмена в потенциометрическую селективность все же может быть достигнуто при условии наличия в мембране слабо взаимодействующей с ионообменником липофильной ионной добавки, имеющей одинаковый знак заряда с определяемым ионом [30].

### 1.3.2. ИСЭ на основе металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклов

Макрогетероциклы представляют собой органические циклические соединения, состоящие из нескольких остатков карбо- или гетероциклических диаминов, пиррольных или изоиндольных гетероциклов, соединенных в макроцикл метиновыми или аза-мостиками [31]. Природные тетрапиррольные макрогетероциклы – порфирины – известны давно. Они входят в состав многих ферментов и коферментов и поэтому представляют большой интерес для биохимии [32]. Наиболее значимыми представителями этого класса соединений являются хлорофилл и гем, благодаря которым осуществляются важнейшие функции в жизнедеятельности живых существ [33].

Терропиррольные макрогетероциклические соединения обладают уникальными свойствами: чрезвычайно высокой стабильностью, высокой каталитической активностью в химических, фотохимических и электрохимических процессах, биологической активностью [34]. Это позволяет использовать их в качестве высокоэффективных красителей, катализаторов промышленно важных окислительно-восстановительных процессов, переносчиков малых молекул, полупроводников, хемосенсоров [35], фотопреобразователей и материалов для оптики [36-40], препаратов для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний [41-43] и во многих других областях. Варьирование структуры макрогетероцикла, системы периферических заместителей и природы металла в его координационном центре позволяет целенаправленно получать новые функциональные материалы [34] и создавать большое число синтетических аналогов порфиринов – порфиразинов и фталоцианинов. Рассмотрим особенности строения комплексов этих соединений с металлами (рис. 2).

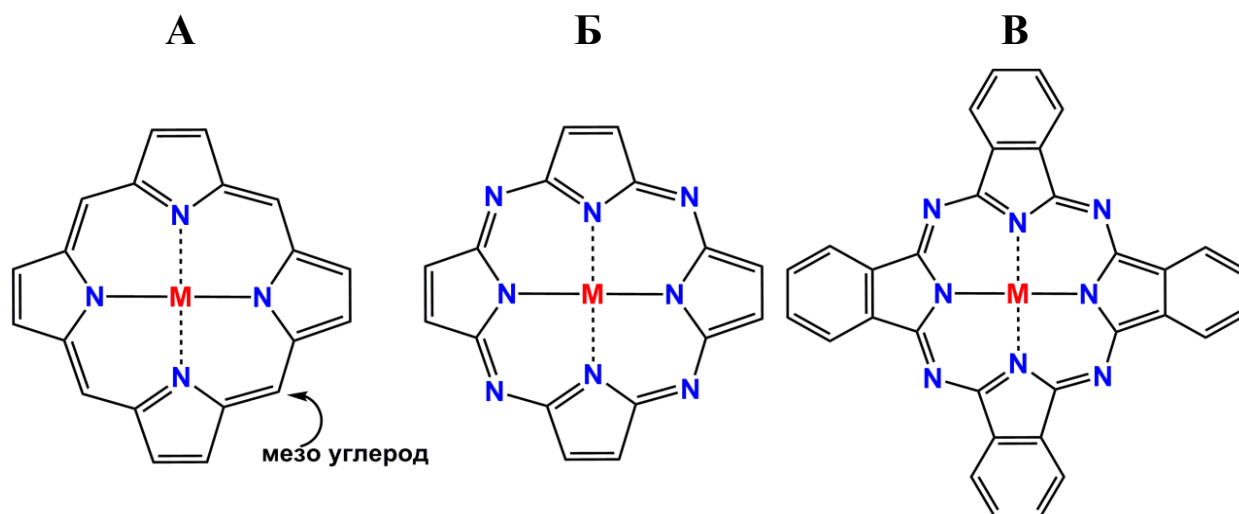


Рисунок 2. Структурные формулы металлопорфирина (А), металлопорфиразина (Б) и металлофталоцианина (В).

Молекула порфирина (рис. 2А) состоит из макроцикла, образованного четырьмя пиррольными кольцами, соединенными метиновыми мостиками. Важной особенностью этой сложной кольцевой структуры является ее способность связывать металл. Порфирины способны создавать комплексы практически со всеми металлами периодической системы. Полученные металлокомплексы отличаются высокой прочностью.

Порфиразины или тетраазпорфирины – это производные порфиринов, в которых мезо-углеродные атомы замещены атомами азота, как показано на рисунке 2Б. Это отличие существенно изменяет физико-химические свойства порфиразинов по сравнению с порфиринами. Наличие в структуре порфиразинов восьми атомов азота делает ее более жесткой, а саму молекулу – планарной. Показано, что порфиразины более устойчивы к окислению, чем порфирины [44, 45].

Фталоцианины – тетраазобензопорфирины, высшие гетероциклические соединения, состоящие из изоиндольных колец, соединенные между собой через  $sp^2$ -гибридизованный атом азота (рис. 2В). Фталоцианины, как и порфирины, и порфиразины, образуют комплексы почти со всеми известными металлами. В

результате координации фталоцианином атома металла образуются четыре  $\sigma$ -связи  $N \rightarrow M$ . Важнейшим фактором, определяющим кинетическую и, как следствие, термодинамическую устойчивость металлокомплексов фталоцианинов является высокая ковалентность связей  $M-N$ . Фталоцианины в твердом состоянии и в растворе более устойчивы, по сравнению с порфиринами. Однако не менее существенный фактор, также определяющий устойчивость комплексов фталоцианинов, – пространственный, то есть соответствие внутреннего пространства и ковалентного радиуса иона, заключенного между четырьмя внутрициклическими атомами азота. Наиболее стабильные металлофталоцианины образуются только с такими ионами, радиус которых близок к  $1,35 \text{ \AA}$ , что соответствует расстоянию от координирующего атома азота до центра «окна» [46].

Субфталоцианины – низшие гомологи фталоцианинов, эти соединения известны только как производные бора (рис. 3).

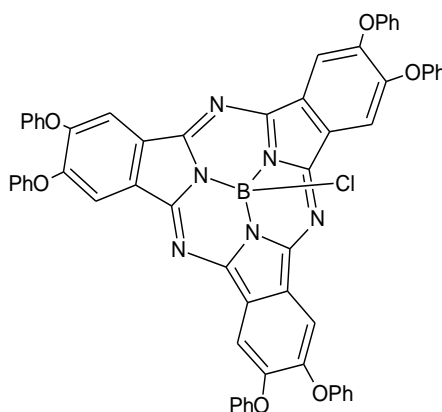


Рисунок 3. Структурная формула субфталоцианина бора.

Субфталоцианин бора состоит из трех дииминоизоиндолиновых колец, присоединенных к атому бора посредством трех атомов азота, и образует необычную неплоскую конусовидную структуру. Рассматриваемая структура достаточно устойчива для того, чтобы подвергать модификации периферийные заместители, а высокая подвижность аксиального атома галогена позволяет получать разнообразные гетеролигандные комплексы [47-49].

### 1.3.2.1. Порфирины и порфиразины

В литературе описано использование металлокомплексов порфиринов в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ. Эти соединения, благодаря особенностям строения, в частности, планарному расположению макроцикла вокруг центрального иона металла, способны координировать анионы как дополнительные аксиальные лиганды.

Рассмотрим конкретные примеры использования комплексов порфиринов с металлами для селективного связывания и переноса анионов. Большой вклад в эту область научных интересов внес Марк Мейерхофф с коллегами. Как уже отмечалось ранее, степень окисления металла в металлокомплексе и его координационное число играют существенную роль в связывании аниона. Весьма перспективными в этом отношении являются порфирины металлов, обладающих высоким координационным числом. Так, в работе [50] описывается использование в качестве электродноактивных компонентов пластифицированных *o*-НФОЭ мембран фторид-селективных электродов дихлорида октоэтилпорфирина Zr(IV) и дихлорида тетрафенилпорфирина Zr(IV) с тетрафенилборатом натрия в качестве ионогенной добавки. Установлено, что ионофор функционирует по механизму заряженного переносчика. Для мембран на основе обеих соединений наблюдался супернернстовский наклон электродной функции ( $S = -100$  мВ/дек,  $C_{\text{мин.}} = 1 \times 10^{-3}$  М), что авторы связывают с самопроизвольным образованием димеров порфиринов посредством гидроксильного мостика в присутствии липофильной анионной добавки. Отмечено, что димеры легко превращаются в мономерные частицы при увеличении концентрации фторида в растворе образца. Понижение рН образца с 5,5 до 3,0 снижает предел обнаружения ИСЭ на два порядка и улучшает селективность датчика.

При использовании полиуритановой мембраны [51], допированной теми же порфиразинами Zr(IV), обнаружено, что этот полимер несколько улучшает свойства мембран по сравнению с поливинилхлоридной матрицей. Как и в предыдущем случае имеет место равновесие димер-мономер для порфиринов Zr(IV) в мембранах,

содержащих липофильные анионные добавки. Однако константы равновесия для реакций димер-мономер, по-видимому, ниже в полиуретановых мембранах по сравнению с пленками ПВХ. Благодаря уменьшению димеризации дихлорида октоэтилпорфирина Zr(IV) стало возможным получить электроды с полиуритановыми мембранами, проявляющие небольшой супернернсовский ( $-64,6$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 3 \times 10^{-5}$  М) отклик на фторид. Удовлетворительные эксплуатационные характеристики были получены при использовании в полиуритановой мембране диэтилсебагината в качестве пластификатора и хлорида тридодecilметиламмония в качестве липофильной ионообменной добавки ( $S = -58,3$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 1 \times 10^{-4}$  М). Стоит отметить, что несмотря на некоторые преимущества, данный ИСЭ так же имеет существенный недостаток – высокий предел обнаружения. Определение фторида возможно в присутствии бромидов ( $\lg K^{\text{пот}}_{\text{F}/\text{Br}^-} = -1,2$ ), нитрата ( $\lg K^{\text{пот}}_{\text{F}/\text{NO}_3^-} = -1,5$ ) и хлорида ( $\lg K^{\text{пот}}_{\text{F}/\text{Cl}^-} = -2,1$ ), отмечается мешающее влияние перхлората ( $\lg K^{\text{пот}}_{\text{F}/\text{ClO}_4^-} = 0,6$ ).

В работе [52] тех же авторов изучены в качестве ЭАК мембран ИСЭ тетрафенилпорфирины Zr(IV) и Al(III). Исследовано влияние заместителей (*трет*-бутил- либо дихлорфенил-) и природы металла (Zr(IV) либо Al(III)) на константы комплексообразования анионов с производными порфиринов. Все исследованные металлопорфирины образуют наиболее устойчивые анионные комплексы с фтором. Обсуждается влияние пластификатора, а также типа и количества липофильной добавки на характеристики ИСЭ. Поскольку селективность ИСЭ по отношению к фториду повышается в присутствии как анионных, так и катионных добавок, металлопорфирины могут функционировать как заряженные или нейтральные переносчики. В отличие от ранее описанных фторид-селективных полимерных мембранных электродов на основе металлопорфиринов, в данном случае наблюдается близкий к теоретическому наклон электродной функции (от  $-51,2$  до  $-60,1$  мВ/дек). Однако, судя по значительным колебаниям значения крутизны электродной функции, воспроизводимость мембранного потенциала не идеальна. Наилучшие электрохимические характеристики достигаются при рН раствора определяемого иона 3,0. Отмечено, что ИСЭ на основе *трет*-бутилтетрафенилпорфирина алюминия(III) демонстрировал стабильные характеристики в течение 7 месяцев.

Тетрафенил- и октоэтилпорфирины Al(III) также пригодны для селективного связывания иона фтора [53]. Однако наблюдаемая в более ранних работах

супернернстовская крутизна электродной функции, связанная с димеризацией ЭАК, также сохраняется. Использование порфирина Al(III), содержащего объемные заместители, позволяет предотвратить это нежелательное явление за счет стерических затруднений и добиться нернстовского отклика на фторид. Добавление липофильных аниогенных добавок улучшает характеристики ИСЭ, что указывает на то, что ионофор функционирует по типу заряженного переносчика. Поливинилхлоридные мембраны на основе стерически затрудненного порфирина Al(III) отличаются высокой селективностью по отношению к фториду в присутствии хлорида, бромиды, нитрата, а также таких липофильных анионов как тиоцианат и перхлорат ( $k_{ij}^{пот} < 10^{-3}$  для всех протестированных анионов). В последующих исследованиях [54] на примере порфиринов In(III) и Ga(III), также был сделан вывод о том, что димеризация металлопорфиринов в фазе жидкой полимерной мембраны является наиболее вероятной причиной сурпернернстовского наклона электродной функции. Дальнейшее изучение этой проблемы привело исследователей к мысли использовать полиуретановую матрицу вместо поливинилхлоридной [55], что, однако в данном случае не изменило ситуации: равновесие димер-мономер также имело место. Изучены порфирины In(III), Ga(III) и Co(III) в качестве ионофоров для связывания хлорида, фторида и нитрата. Как и в предыдущем исследовании наблюдалась сверхтеоретическая крутизна электродной функции. Введение тетракис-[3,5-бис(трифторметил)фенил]бората калия в качестве липофильной анионной добавки в мембраны, допированные порфиринами In(III) и Ga(III), и хлорида тридодецилметиламмония в случае использования порфирина Co(III) предотвратило образование димеров и привело к достижению удовлетворительных электрохимических характеристик ИСЭ.

Для предотвращения нежелательной димеризации электродноактивного компонента мембраны авторы работы [56] синтезировали полимер на основе полиметакрилата с ковалентно связанными группами тетрафенилпорфирина Al(III) (Al(III)-TRP) (рис. 4). Предполагалось, что использование нового макромолекулярного ионофора позволит преодолеть эти проблемы. Первоначальные попытки получения пленок непосредственно только с сополимером привели к образованию хрупких мембран, поэтому метакрилатный полимер, ковалентно связанный с Al(III)-TRP, смешивали в соответствующих количествах с поливинилхлоридом, о-нитрофенилоктиловым эфиром и тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]боратом калия

в качестве липофильной ионогенной добавки. В результате потенциометрический датчик показал крутизну электродной функции  $-62$  мВ/дек в диапазоне концентраций фторида  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$  М. Потенциометрическому определению фторид-иона мешает салицилат ( $\lg K_{F/Sal}^{\text{пот}^-} = 0,1$ ). Отмечено, что ИСЭ обладает высокой селективностью к фториду, однако не сказано, в присутствии каких именно анионов проводились исследования и не приведены потенциометрические коэффициенты селективности.

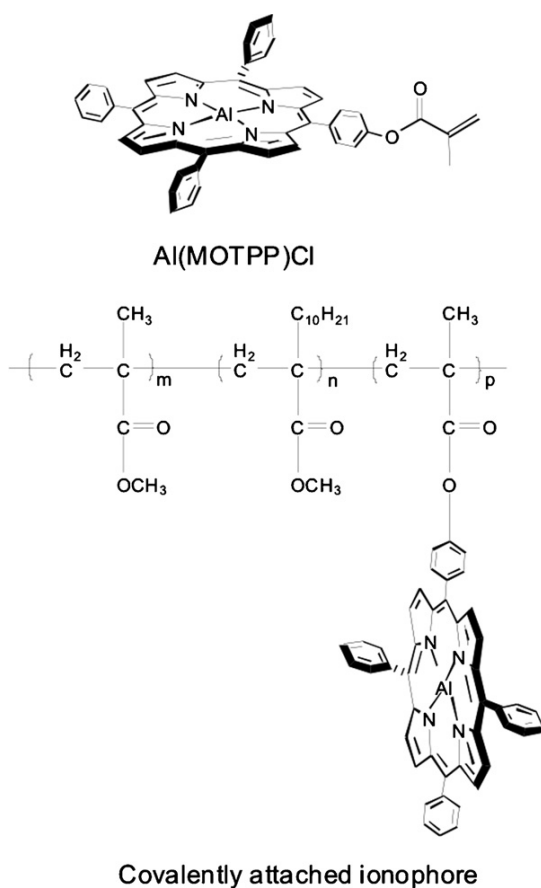


Рисунок 4. Полимер на основе полиметакрилата с ковалентно-связанными группами тетрафенилпорфирина Al(III) [56].

Комплексы порфирина и салофена (салицилового эфира ацетилпараамидофенола) с Rh(III) использовали в качестве ионофоров для получения нитрит-селективных полимерных мембранных электродов [57]. Оба ионофора чувствительны к нитриту. Высокая потенциометрическая селективность к целевому иону наблюдается в присутствии либо липофильных анионных, либо катионных добавок в мембраны, что указывает на то, что ионофоры могут функционировать как заряженный, так и как нейтральный переносчик. Среди исследуемых комплексов и мембранных композиций оптимальная селективность по отношению к нитриту

наблюдается при использовании тетра-(*трет*-бутилфенилпорфирина) Rh(III) в качестве ионофора в присутствии липофильных катионных добавок в пластифицированной ПВХ-мембране, что позволило использовать этот электрод для определения нитрита в мясе с хорошей корреляцией с результатами спектрофотометрического метода анализа. Авторы отмечают, что обнаружения предложенного ИСЭ составил  $5 \times 10^{-6}$  М, однако крутизна электродной функции не указана. Значительным недостатком описанного датчика является время отклика – оно составило 18 минут.

Весьма часто ИСЭ на основе порфиринов используют для решения такой важной задачи как определение действующих веществ в фармацевтических препаратах. Метод прямой потенциометрии может дать быструю и точную оценку содержания активного компонента. Разработаны ИСЭ на основе комплексов порфиринов с металлами для определения анионов соединений, входящих в состав лекарственных средств. Датчики с поливинилхлоридной пластифицированной мембраной на основе тетрафенилпорфирина Sn(IV) и тетра-кис(*p*-фторфенил)порфирина Sn(IV) демонстрируют высокую потенциометрическую селективность по отношению к 2-гидроксибензогидромату – лекарственному препарату, используемому для предотвращения образования камней в почках [58]. Отмечено, что такие анионы (в том числе и липофильные) как иодид, салицилат, тиоцианат и перхлорат не мешают определению 2-гидроксибензогидромата. К сожалению, конкретные значения коэффициентов потенциометрической селективности не приведены. Сенсоры демонстрируют высокую чувствительность – предел обнаружения определяемого вещества составил  $3 \times 10^{-5}$  М. Введение липофильной анионной добавки еще сильнее улучшает наблюдаемую потенциометрическую селективность, что говорит в пользу того, что ионофор функционирует по типу заряженного переносчика.

Мембранный электрод на основе тетрафенилпорфирина Ga(III) был использован для потенциометрического определения вальпроата (производного вальпроевой кислоты), который является золотым стандартом в лечении генерализованной эпилепсии [59]. Датчик демонстрирует близкий к нернстовскому наклон электродной функции ( $-55$  мВ/дек) в интервале концентраций  $5 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-2}$  М и низкий предел обнаружения ( $2 \times 10^{-5}$  М). Влияние посторонних анионов уменьшалось в ряду: вальпроат > салицилат > тиоцианат > бензоат > перхлорат  $\approx$  фторид > нитрит > ацетат  $\approx$  иодид > нитрат. Электрод использовали для определения вальпроата в сыворотке крови. В



работе [60] описана конструкция и общие характеристики селективных к вальпроату электродов на основе тетрафенилпорфирина марганца(III). Ионофор был введен в состав ПВХ- и золь-гель-мембран. Исследовано влияние мембранного состава и pH, а также влияния липофильных катионных и анионных добавок в ПВХ-мембраны на крутизну электродной функции, время отклика, селективность и время жизни электродов. ПВХ-мембрана без добавки и золь-гель мембраны представляли следующие наклоны электродной функции и пределы обнаружения:  $S = -60,8$  мВ/дек,  $C_{\text{мин.}} = 5 \times 10^{-6}$  М и  $S = -60,3$  мВ/дек,  $C_{\text{мин.}} = 1 \times 10^{-4}$  М, соответственно. Будучи гораздо более гидрофильными по природе, золь-гель мембраны проявляли более высокую селективность по отношению к вальпроату в присутствии липофильных анионов по сравнению с ПВХ-мембранами. Эти два типа электродов были использованы в системе проточного инъекционного анализа для прямого определения вальпроата в фармацевтических препаратах.

Для получения электрода, чувствительного к берберину – алкалоиду, содержащемуся в различных частях растений и представляющему собой желчегонное средство, использовали 5,10,15,20-тетраakis [2-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкопиранол)-1-о-фенил]порфирин [61]. Электрод на основе этого соединения проявляет близкий к теоретическому наклон электродной функции в диапазоне концентраций  $2,4 \times 10^{-7}$  –  $5,0 \times 10^{-3}$  М, имеет низкий предел обнаружения, широкую область независимости от pH исследуемого раствора (3,9 – 10,2) и малое время отклика (30 с). Датчик демонстрирует высокую потенциометрическую селективность по отношению к берберину в присутствии мешающих ионов ( $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $NH_4^+$ ), а также атропина, колхицина, лидокаина и кофеина. ИСЭ на основе указанного соединения показывает лучшие характеристики потенциометрического отклика по сравнению с хлоридом [5,10,15,20-тетраakis [2-(2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкопиранозил)-1-о-фенил]-порфиринатом марганца и лучшую селективность по отношению к берберину, чем тетрафенилпорфирин. Содержание берберина в фармацевтических препаратах определяли с помощью прямой потенциометрии.

Описано несколько ИСЭ на основе порфиринов для определения салицилата. Препараты на основе салицилатов оказывают жаропонижающее, болеутоляющее и противовоспалительное действие. Салицилаты также входят в состав некоторых косметических средств, поэтому определение этих соединений весьма актуально. В работе [62] предложены мембранные электроды на основе тетрафенилпорфиринов

Sc(IV), оксомолибдена (O=Mo (V)) и тетрафенилбората натрия в качестве липофильной анионной добавки. Показано, что порфирин Sc(IV) в фазе мембраны склонен к димеризации, в то время как ИСЭ на основе порфирина O=Mo (V) обладает высокой потенциометрической селективностью по отношению к салицилату в присутствии большинства посторонних анионов, даже таких липофильных, как перхлорат. В [63] описаны конструкция, свойства и возможности применения ионоселективного электрода, обладающего высокой селективностью по отношению к салицилату. В качестве электродноактивного вещества в пластифицированной ПВХ-мембране использовали хлорид тетрафенилпорфирина Cr(III). Как показано в работе, этот ионофор способен выступать как положительно-заряженным, так и нейтральным переносчиком в зависимости от pH раствора образца:

$\text{Na}^+\text{Sal}^- + [\text{CrTPP}(\text{H}_2\text{O})_2]^+\text{Cl}^-_{\text{org}} \rightarrow [\text{CrTPP}(\text{H}_2\text{O})\text{Sal}]_{\text{org}} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  – механизм заряженного переносчика;

$\text{Na}^+\text{Sal}^- + [\text{CrTPP}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{\text{org}}, \text{R}^+\text{Cl}^-_{\text{org}} \rightarrow [\text{CrTPP}(\text{OH})\text{Sal}]^-, \text{R}^+_{\text{org}} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  – механизм нейтрального переносчика.

Полученный электрод демонстрирует теоретический отклик в диапазоне концентрации салицилата  $1 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-1}$  М. Этот электрод имеет малое время отклика и предел обнаружения порядка микромолярных количеств и может использоваться в широком интервале pH (3–9). Предложенный сенсор показал очень высокую селективность по отношению к салицилату в присутствии наиболее распространенных неорганических и органических анионов. Связывание салицилата с центральным металлом порфирина подтверждается электронными спектрами поглощения. Электрод успешно использован для определения салицилата в аспирине различных производителей и сыворотки крови.

Обратимый отклик к салицилату демонстрируют и пластифицированные ПВХ-мембраны на основе тетрафенилпорфирина или октаэтилпорфирина Lu(III) [64]. Ряды потенциометрической селективности полученных мембранных электродов отличаются от традиционного ряда Гофмейстера [22, 23]. Посредством включения липофильных ионных добавок в мембранную композицию электродов на основе порфирина лютеция(III) изучили механизм переноса целевого иона: ионофоры функционируют как нейтральный переносчик. В результате добавления катионных (четвертичных

аммониевых) солей к мембране улучшаются характеристики отклика электродов. Предложенные электроды использованы для определения салицилата в образцах сыворотки крови.

В работе [65] изучены характеристики иодид-селективного электрода с пластифицированной мембраной на основе ацетата тетра-кис(4-N, N-диметламинобензо) порфирина Mn(III). Крутизна электродной функции полученного датчика близка к теоретической  $S = -(59,4 \pm 1,2)$  мВ/дек в диапазоне концентраций  $7,5 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2}$  М. Отмечено мешающее влияние салицилата и тиоцианата.

Описан ИСЭ на основе 5,10,15,20-тетра(4-метоксифенил)-порфирина Pt(II) для создания бромид- и иодид-селективных электродов с ПВХ мембраной [66]. Интересно, что в зависимости от пластификатора ИСЭ селективен к тому или другому иону: при использовании в качестве пластификатора диоктилфталата наблюдался отклик к бромиду, при использовании *o*-нитрофенилоктилового эфира – к иодиду. При наличии в фазе мембраны диэтилсебцината не удалось добиться потенциометрического отклика ни к одному из протестированных анионов. Авторы связывают это с тем, что наличие пластификатора, имеющего низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$  (ДЭС)=4), приводит к агрегации гидрофобных порфиринов, что ограничивает подвижность ионофоров. Крутизна электродной функции бромид-селективного электрода составила  $-(64,4 \pm 0,4)$  мВ/дек в интервале  $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$  М, предел обнаружения  $8 \times 10^{-6}$  М; для иодид-селективного электрода  $S = -(52,3 \pm 0,2)$  мВ/дек в том же диапазоне концентраций,  $C_{\text{мин.}} = 9 \times 10^{-6}$  М. Оба датчика демонстрируют высокую селективность по отношению к целевому иону в присутствии посторонних анионов. К сожалению, в работе констатируется лишь факт обратимости ИСЭ к тому или иному аниону (бромиду или иодиду) при использовании разных пластификаторов, но не приводится никаких объяснений причины этого явления.

Металлопорфирины также используются в качестве электродноактивных соединений при создании твердотельных датчиков. Так, например, тетрафенилпорфирин фосфора(V) изучен в качестве электродноактивного компонента полимерной мембраны и покрытых стеклоуглеродных электродов, обратимых к перхлорат-иону [67]. Авторы утверждают, что отклик к перхлорату обусловлен специфическими взаимодействиями между ионофором и определяемым ионом, связывание подтверждается электронными спектрами поглощения. Показано, что

электроды демонстрируют близкую к теоретической крутизну электродной функции в диапазоне концентраций перхлората  $8 \times 10^{-6}$ – $1,6 \times 10^{-1}$  М для ПВХ-мембраны и  $1 \times 10^{-6}$ – $3 \times 10^{-2}$  М для стеклоуглеродного электрода, низкие пределы обнаружения, малое время отклика, длительное время жизни и высокую селективность по отношению к перхлорату в присутствии наиболее распространенных неорганических анионов. Предложенные сенсоры использованы для определения перхлората в воде и образцах мочи.

В работе [68] для определения гистидина – незаменимой аминокислоты – предложен графитовый электрод, покрытый полимерной мембраной, содержащей порфирин Mn(III). Авторами изучены влияние состава мембраны, pH и посторонних ионов на характеристики датчика. Сенсор демонстрирует удовлетворительные электрохимические характеристики: крутизна электродной функции  $S = -55,4$  мВ/дек в широком диапазоне концентраций, предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 5 \times 10^{-6}$  М и время отклика составило около 1 минуты. Электрод показал высокую селективность по отношению к гистидину в присутствии других аминокислот и распространенных неорганических анионов.

В статье [69] сообщается, что пластифицированные поливинилхлоридные мембраны, содержащие производные тетрафенилпорфирина марганца(III) (Mn (TTP) Cl), были непосредственно нанесены на поверхности графитовых электродов и демонстрировали обратимый отклик к тиоцианату. Исследованы эффекты мембранной матрицы и нескольких мембранных добавок, включая карбоксилированные ПВХ и липофильные катионные и анионные добавки. Чувствительность, рабочий диапазон, предел обнаружения и степень влияния посторонних ионов значительно зависят от концентрации и структуры ионофора и добавок. Так, (Mn (TTP) Cl) показывает хорошую потенциометрическую селективность по отношению тиоцианату в присутствии мешающих анионов. Мембрана на основе этого ионофора демонстрирует теоретическую крутизну электродной функции в широком линейном диапазоне концентраций тиоцианата ( $1 \times 10^{-7}$ – $1 \times 10^{-1}$  М), малое время отклика и самый низкий предел обнаружения  $5 \times 10^{-8}$  М. Электрод можно использовать в относительно широком диапазоне pH 3–8. Сенсор пригоден для определения тиоцианата в образцах мочи, а также использован в качестве индикаторного электрода для потенциометрического титрования нитрата серебра тиоцианатом.

Значение антибиотиков в лечении воспалительных заболеваний, вызванных бактериальной инфекцией, трудно переоценить – эти препараты зачастую спасают жизнь пациента. Задача определения антибиотиков в фармацевтических продуктах также важна, и ИСЭ на основе металлокомплексных соединений используются для ее решения.

В работе [70] описывается конструкция и аналитическое применение ионоселективных электродов, чувствительных к антибиотикам группы пенициллина. Различные типы полимерных мембран на основе ПВХ и этилвинилацетата без внутреннего раствора сравнения получали с использованием 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина марганца(III) (Mn(III) TPP-Cl) в качестве электродноактивного компонента. Селективные мембраны наносили по каплям на проводящую графитовую подложку, сушили при комнатной температуре и кондиционировали в  $1 \times 10^{-2}$  М растворе бензилпенициллина в течение 2 часов перед началом работы. Для оценки их влияния на показатели электродов в мембраны были включены различные добавки, такие как тетра-*n*-октиламмония бромид (катионная добавка) и тетрафенилборат натрия (анионная добавка). Для проведения анализа реальных образцов были использовали две пластифицированные мембраны на основе только Mn(III) TPP-Cl и с включением добавки тетрафенилбората натрия. Оба электрода демонстрировали воспроизводимый отклик к бензилпеницилину в широком диапазоне концентраций и близкий к теоретическому наклон электродной функции ( $S = -59$  мВ/дек,  $2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$  М и  $S = -61$  мВ/дек,  $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$  М соответственно) и использовались для определения бензилпенициллина в фармацевтических продуктах методом прямой потенциометрии. Результаты определения согласуются с данными, полученными при помощи ВЭЖХ.

Итак, из обзора литературы, касающегося применения металлопорфиринов в мембранах ИСЭ, можно выделить следующее. Неоднократно установлено, что порфирины Zr(IV) и Al(III) склонны к димеризации в фазе пластифицированной мембраны. Использование металлокомплексов с более объемными заместителями или привитых на полимеры позволяет предотвратить это нежелательное явление и улучшает потенциометрическую селективность датчика (наличие в фазе мембраны крупных частиц ионофора приводит к стерической дискриминации липофильных анионов). Порфирины металлов могут быть использованы для определения активных компонентов лекарственных средств. Так, порфирин Sn(IV) применяли для определения

2-гидроксibenзогидромата; порфирин Ga(III) использовали для определения вальпроата; порфиразины O-Mo(III) и Lu(III) оказались чувствительны к салицилату. ИСЭ на основе порфиразина Mn(III) обратим к иодиду (тиоцианат и перхлорат мешают определению целевого иона); датчик, содержащий в качестве ЭАК порфиразин Pt(II), проявляет отклик к иодиду или бромиду в зависимости от используемого пластификатора. Переход от пластифицированной мембраны ИСЭ к твердой позволяет повысить потенциометрическую селективность сенсоров, а также, в ряде случаев, добиться понижения предела обнаружения (предел обнаружения графитового электрода на основе порфиразина Mn(III), обратимого в тиоцианату, составил  $5 \times 10^{-8} \text{M}$ ). Таким образом, порфирины металлов нашли широкое применение в жидких и твердых мембранах ИСЭ в качестве электродноактивных соединений. Теперь рассмотрим применение в этой роли родственных им соединений – порфиразинов.

В отличие от порфиринов, порфиразины металлов в ИСЭ ранее не использовали. Однако они кажутся перспективными ионофорами. Замена атомов углерода на атомы азота делает структуру порфиразина более жесткой по сравнению со структурой порфирина, а значит, более склонной сохранять плоское строение, что обеспечивает доступность атома металла для связывания с целевым анионом. Увеличение молекулярной массы порфиразина приводит к увеличению липофильности этого соединения. Можно предположить, что наличие в их структуре центральных атомов металлов различной природы в сочетании с компланарностью хелатного узла и общей гидрофобностью этих соединений позволит получить селективные и чувствительные сенсоры на анионы.

### 1.3.2.2. Фталоцианины

Благодаря своей разнообразной координационной химии, фталоцианины металлов широко используются как активные компоненты потенциометрических сенсоров на различные анионы. Селективность таких сенсоров, аналогично рассмотренным ранее на основе порфиринов металлов, основана на специфическом взаимодействии центрального металла с определяемым анионом. Например, за счет способности металла к координации дополнительных лигандов в аксиальном положении исходного металлокомплексного соединения, либо в результате обменной реакции между экстралигандом и целевым ионом [71]. Механизм связывания определяемого иона так же, как и в случае металлопорфиринов, может быть различным – металлокомплекс фталоцианина способен функционировать по типу нейтрального либо заряженного переносчика. Оба механизма описаны в части 1.3.1 настоящего обзора.

В литературе представлены примеры использования металлофталоцианинов в качестве активных компонентов мембран ИСЭ. Впервые замещенный фталоцианин кобальта(II) использовали в качестве электродноактивного компонента поливинилхлоридной мембраны нитрит-селективного электрода китайские ученые в работе [72]. Датчик демонстрировал близкий к теоретическому наклон электродной функции ( $-57$  мВ/дек) в интервале концентраций нитрит-иона  $1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-1}$  М. Влияние посторонних анионов на определение нитрита уменьшалась в ряду: тиоцианат > иодид > перхлорат > бромид > нитрат > хлорид. Методами УФ-видимой спектроскопии и переменного-токовой импедансной вольтамперометрии было показано, что высокая селективность датчика по отношению к нитриту обусловлена специфическим взаимодействием между центральным атомом кобальта и нитрит-ионом. Эти же авторы применили дихлорид фталоцианина олова(IV) в мембране салицилат-селективного электрода [73]. Обнаружены близкая к нернстовской крутизна электродной функции ( $-54$  мВ/дек) в линейном диапазоне концентраций салицилат-иона  $1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-1}$  М ( $C_{\text{мин}} = 7 \times 10^{-6}$  М) и высокая антигофмейстерская селективность по отношению к салицилату в присутствии липофильных неорганических и органических анионов.

В работах [74, 75] проведены исследования комплексов фталоцианинов Co(II), Co(III) и Al(III) в составе ПВХ-мембран, обратимых к салицилату. Мембрана на основе PcCo(III) показала лучшие характеристики в растворах салицилата: крутизна электродной функции составляет  $-(50 \pm 2)$  мВ/дек, предел обнаружения достигает  $6,3 \times 10^{-5}$  М. Для мембран с PcCo(II) крутизна электродной функции составила  $-(41 \pm 3)$  мВ/дек. Для обоих реагентов селективность отличается от определяемого липофильностью анионов ряда Гофмейстера [22, 23], обычного для мембран на основе классических анионообменников, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействий между металлом и целевым анионом. Замена иона металла на Al(III) повысила потенциометрическую селективность мембраны к салицилату. Эксплуатационные характеристики ИСЭ на основе фталоцианина Al(III) и Co(III) близки: крутизна электродной функции для мембраны с 5% содержанием фталоцианина Al(III) составила  $-(50 \pm 2)$  мВ/дек, предел обнаружения –  $8 \times 10^{-5}$  М.

В работе [76] был исследован потенциометрический отклик тетраакис-(*трет*-бутил)-фталоцианина Sn(IV) к салицилату. Крутизна электродной функции в данном случае составила  $-(53 \pm 2)$  мВ/дек, а предел обнаружения –  $1,3 \times 10^{-5}$  М. Наблюдается антигофмейстерская селективность датчика. Было установлено, что эти электроды пригодны для определения ацетилсалицилата в лекарственном препарате «Аспирин Упса с витамином С».

Далее авторы изучили поведение пластифицированных мембран, допированных тетраакис-(*трет*-бутил)-фталоцианинами Al(III) ( $Pc^tAlCl$ ), Sn(IV) ( $Pc^tSnCl_2$ ), Cu(II) ( $Pc^tCu$ ), Lu(III) ( $Pc^tLuOAc$ ) и Dy(III) ( $Pc^tDyOAc$ ), в растворах салицилата [77] и рассмотрели механизмы связывания салицилата с различными металлофталоцианинами. Оказалось, что наилучшими характеристиками обладают салицилат-селективные электроды на основе фталоцианина Al(III), Sn(IV) и Cu(II). Отметим, что ни в одном случае крутизна электродной функции сенсора не достигает теоретического значения (табл. 1). Вероятно, это связано с высоким сопротивлением мембраны. В работе подробно описан механизм связывания и переноса целевого иона ионофором в зависимости от координационного числа атома металла: фталоцианин Sn(IV) может функционировать только как заряженный переносчик, фталоцианин Cu(II) – как нейтральный переносчик, в случае фталоцианина Al(III) возможна реализация обоих механизмов. Датчики на основе фталоцианина Al(III) и Cu(II) демонстрируют высокую



антигофмейстерскую селективность по отношению к салицилату в присутствии большинства неорганических анионов. ИСЭ на основе  $Pc^I SnCl_2$  использовали для определения ацетилсалицилата в таблетках ацетилсалициловой кислоты.

Таблица 1. Электрохимические характеристики ИСЭ на основе тетраакс-(*трет*-бутил)-фталоцианина Al(III), Sn(IV), Cu(II), Lu(III) и Dy(III) [77].

ЭАК	S, мВ/дек	$C_{мин}$ , М	Интервал линейности, М
$Pc^I AlCl$	$-(50 \pm 2)$	$8,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$
$Pc^I Cu$	$-(54 \pm 1)$	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$
$Pc^I SnCl_2$	$-(53 \pm 2)$	$1,3 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$
$Pc^I LuOAc$	$-(41 \pm 1)$	$8,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$
$Pc^I DyOAc$	$-(41 \pm 1)$	$8,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$

Исследованы мембраны ИСЭ на основе оксофталоцианина циркония(IV) ( $ZrOPc$ ) для определения сульфосалициловой кислоты [78]. Наклон электродной функции оказался равным  $-(29 \pm 2)$  мВ/дек, интервал линейности наблюдается от  $1,0 \times 10^{-6}$  до  $1,0 \times 10^{-1}$  М, предел обнаружения равен  $5 \times 10^{-7}$  М. Полученное значение крутизны электродной функции исследователи связывают с тем, что при  $pH > 3$  сульфосалициловая кислота присутствует в растворе в основном в форме дианиона, обусловленного наличием диссоциированных сульфо- и карбоновой групп. С другой стороны, оксо-цирконий (циркони́л) в центре фталоцианинового комплекса имеет только один обменный (или свободный) центр для координации лигандов. Следовательно, этот ионофор должен образовывать комплекс со стехиометрией 1:1 с двухвалентным сульфосалицилатным анионом (рис. 5).

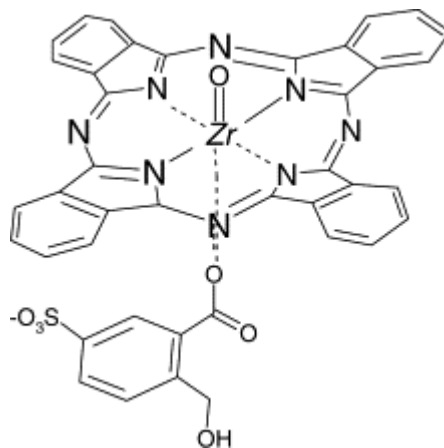


Рисунок 5. Структура оксофталоцианина циркония(IV) и координация с анионом сульфосалициловой кислоты.

Изучено влияние липофильных катионных добавок и показано, что ионофор функционирует как нейтральный переносчик. Авторы отмечают, что электрод, допированный  $ZrOPc$ , проявил высокую селективность по отношению к сульфосалициловой кислоте в присутствии большинства мешающих анионов, обнаруживая взаимодействие между карбоксильной группой аниона сульфосалициловой кислоты (в качестве жесткого основания) с  $Zr(IV)$  в центре оксофталоцианинового комплекса (как жесткой кислоты). Предложенный ИСЭ был успешно применен в качестве индикаторного электрода для комплексонометрического титрования хлорида железа(III) сульфосалициловой кислотой.

Фталоцианины  $Al(III)$  ( $AlPc$ ),  $Cu(II)$  ( $CuPc$ ) и  $Ni(II)$  ( $NiPc$ ) были использованы для создания полимерных мембран ИСЭ, обратимых к аниону тиосалициловой кислоты [79]. Для интерпретации механизма потенциометрического отклика датчиков авторы изучили влияние липофильных ионных добавок (катионных и анионных) и рН буферных растворов. Чувствительность, линейный диапазон, предел обнаружения и потенциометрическая селективность мембранных электродов показывают значительную зависимость от природы центрального металла ионофора. Мембранные электроды на основе фталоцианина  $Al(III)$  демонстрируют отклик к тиосалицилату в диапазоне от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-2} M$ . В случае  $NiPc$  и  $CuPc$  в качестве ионофоров и в присутствии триоктилметиламмония в качестве катионной добавки интервал линейности электродной функции составил 4 порядка ( $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2} M$ ). Показано, что с термодинамической точки зрения аксиальная координация тиосалицилата и центрального атома металла в  $NiPc$  и  $CuPc$  более эффективна, чем в  $AlPc$ . Причиной этого может служить более мягкая природа металла в  $NiPc$  и  $CuPc$ , что, соответственно, приводит к предпочтительной координации тиосалицилата как мягкого аниона. Эти потенциометрические датчики характеризуются высокой селективностью по отношению к тиосалицилату в присутствии различных неорганических и органических анионов, малым временем отклика и пределами обнаружения микромолярного порядка и могут использоваться в широком диапазоне рН 4,0–8,0. Готовые электроды на основе

NiPc и CuPc были успешно применены в потенциометрическом титровании миллимолярных количеств  $\text{Hg}^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  М раствором тиосалициловой кислоты.

В работе [80] для создания тиоцианат-селективных мембранных электродов был исследован фталоцианин родия(II). Изучение влияния различных соотношений катионной добавки и электродноактивного компонента мембраны на характеристики потенциометрического отклика показало, что наблюдаемый потенциометрический отклик обусловлен образованием комплекса фталоцианина Ph(II) с  $\text{SCN}^-$  в роли аксиального лиганда в соотношении 1:1. Стоит отметить довольно низкий предел обнаружения тиоцианата, который составил  $7,9 \times 10^{-7}$  М, интервал линейности электродной функции достаточно широк – от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-1}$  М, крутизна электродной функции близка к теоретической ( $S = -56,3$  мВ/дек).

ПВХ-мембранный электрод на основе комплекса фталоцианина Zn(II) (ZnPc) в качестве нейтрального переносчика также демонстрирует обратимый отклик к тиоцианату [81]. Мембранный электрод, содержащий, помимо ПВХ и *o*-НФОЭ в качестве пластификатора, 5,1% (масс.) ZnPc, показал антигофмейстерскую селективность по отношению к тиоцианату, влияние мешающих анионов уменьшалось в ряду:  $\text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Стоит отметить, что такой липофильный анион как перхлорат мешает определению тиоцианата в меньшей степени, чем иодид и салицилат. Крутизна электродной функции составила  $-(58,1 \pm 0,5)$  мВ/дек в широком интервале концентраций  $1 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-1}$  М и предел обнаружения  $7,5 \times 10^{-7}$  М.

В [82] для определения активных веществ в препаратах Варфарина и Диклофенака был изучен мембранный электрод на основе фталоцианина Fe(II). Крутизна электродной функции составила  $-(61 \pm 1)$  мВ/дек в интервале концентраций  $9 \times 10^{-6}$ – $1 \times 10^{-2}$  М, предел обнаружения достаточно низкий и равен  $3 \times 10^{-6}$  М. Характеристики электрода не зависят от кислотности раствора в широком интервале pH 5,5–9. Механизм связывания определяемого иона показан на рисунке 6.

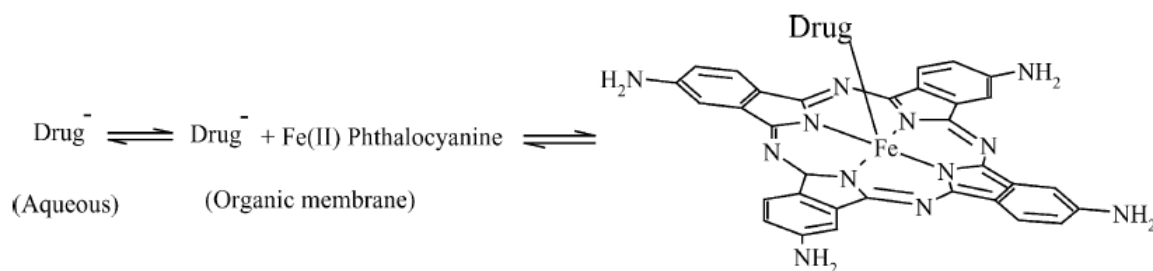


Рисунок 6. Механизм связывания аниона диклофенака с фталоцианином Fe(II) [82].

Электроды с пластифицированной мембраной на основе порфирина Mn(III) и фталоцианина Co(II) для определения азида методом проточно-инжекционного анализа разработали авторы статьи [83]. Сенсоры показали близкий к теоретическому наклон электродной функции  $-56,3$  мВ/дек и  $-48,5$  мВ/дек и пределы обнаружения  $1,5 \times 10^{-5}$  М и  $2,5 \times 10^{-5}$  М соответственно. Связывание фталоцианина Co(II) и целевого аниона подтверждено электронными спектрами поглощения. Лучшие эксплуатационные характеристики ИСЭ на основе порфираза Mn(III) по сравнению с фталоцианином Co(II) авторы связывают тем, что константа устойчивости комплекса Mn/N<sub>3</sub> ( $K=1,51$ ) выше, чем комплекса Co/N<sub>3</sub> ( $K=1,07$ ).

В литературе описаны примеры применения металлокомплексных соединений с двумя координационными центрами для связывания дикарбоновых кислот. Так, в работе [84] изучена возможность применения биядерного металлофталоцианина в качестве электродноактивного компонента пластифицированных мембран анионоселективных электродов. Предложенные электроды на основе планарного гекса- (*трет*-бутил)-бифталофианина Cu(II), сочлененного через бензольное кольцо (рис. 8), обладают удовлетворительными электрохимическими характеристиками в растворах малеиновой и терефталовой кислот, в отличие от сенсоров, в которых в качестве ионофора использовали монофталоцианин Cu(II). Это обстоятельство косвенно указывает на реализацию в случае биядерного реагента стерического соответствия для дитопного связывания ионофором молекул двухосновных кислот. Полученный электрод использовали для определения терефталат-дианиона в питьевой воде «Святой источник», хранящейся в упаковке их полиэтилентерефталата.

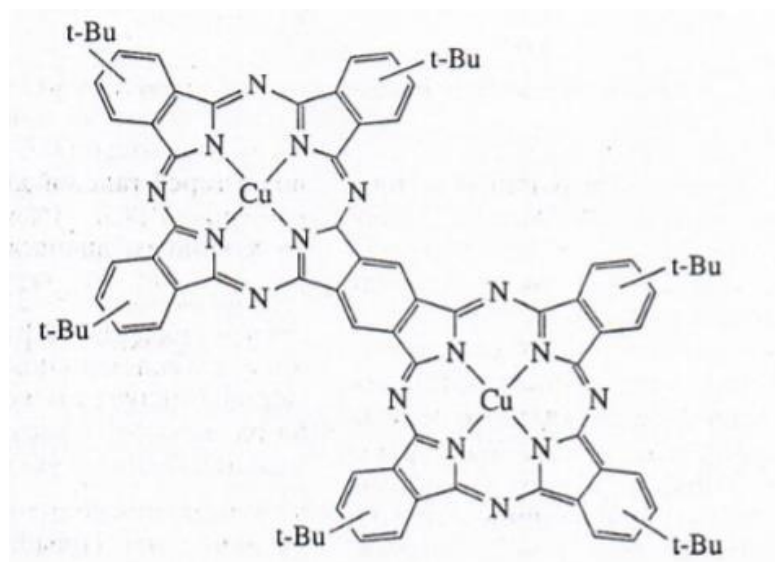


Рисунок 8. Структура планарного гекса-(*трет*-бутил)-бифталофианина Cu(II), сочлененного через бензольное кольцо [84].

Сообщается, что биядерный комплекс тетра-(4-*трет*-бутил-фенилен-1,2-диоокси)-бисфталоцианина Ni(II) (рис. 9) способен избирательно координировать анионы дикарбоновых кислот [85]. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе этого соединения демонстрирует отклик в растворах малеиновой и терефталевой кислот.

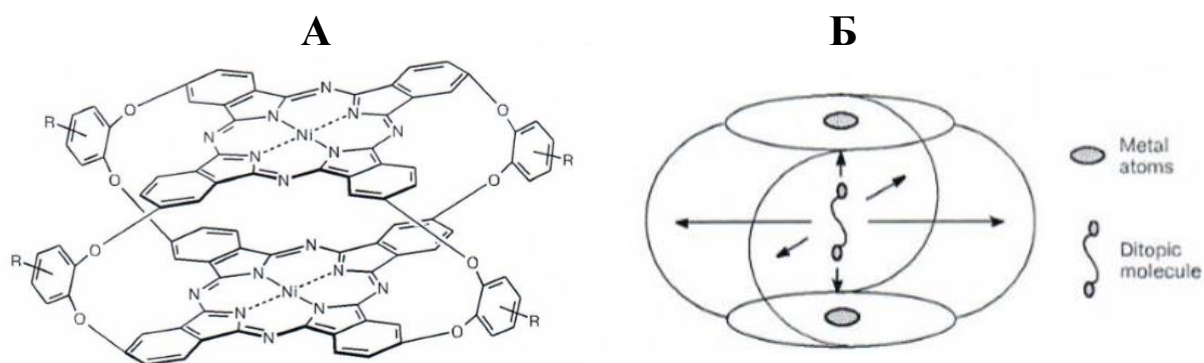


Рисунок 9. Структура биядерного комплекса тетра-(4-*трет*-бутил-фенилен-1,2-диоокси) бисфталоцианина Ni(II) (А) и схема взаимодействия ионофора с двумя координационными центрами с дитопной молекулой (Б) [85].

В качестве ионофоров пластифицированных ПВХ-мембран ионоселективных

электродов пригодных для дитопного связывания и потенциометрического определения метилового эфира фенилаланина в работе [86] используют тетра-(*трет*-бутил) фталоцианины Cu(II) и Zn(II) и замещенные краун-эфирами фталоцианины этих металлов (рис. 10). Комплексообразование реагента с метиловым эфиром фенилаланина подтверждается данными экстракции и спектрами поглощения. Предложенные ионоселективные электроды использовали для мониторинга метилового эфира фенилаланина в биокаталитическом синтезе аспартама.

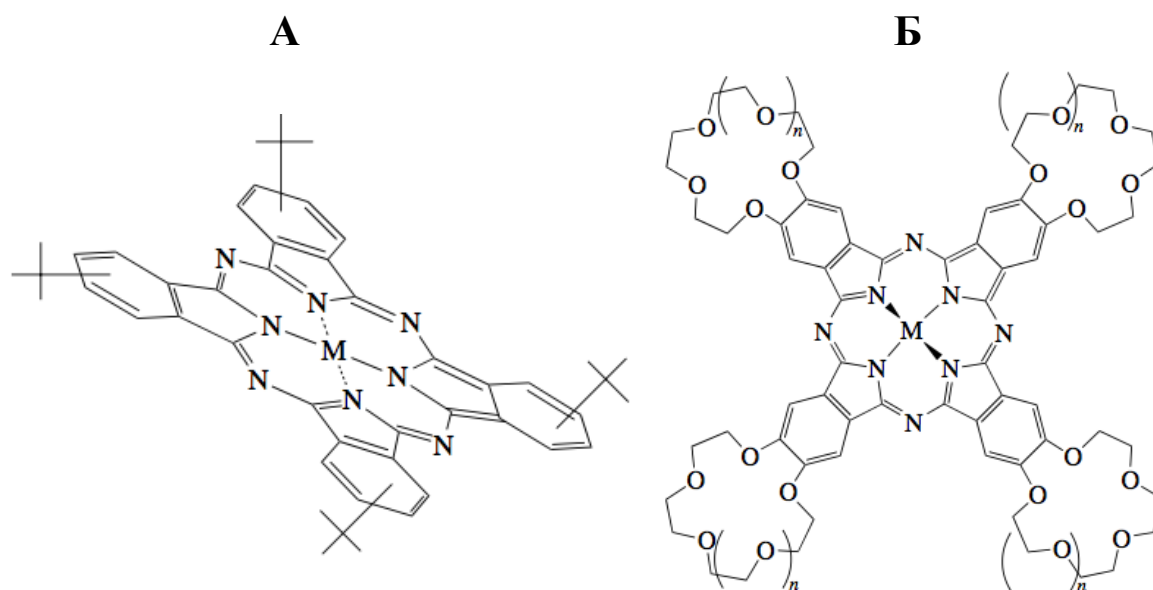


Рисунок 10. Структурные формулы тетра-(*трет*-бутил) фталоцианина металла, где  $M = \text{Cu(II)}$  или  $\text{Zn(II)}$  (А) и тетра-краун –замещенного фталоцианина металла, где  $n = 0$ ,  $M = \text{Cu(II)}$  (15CR5) $_4\text{PcCu}$ ;  $n = 1$ ,  $M = \text{Cu(II)}$  (18CR6) $_4\text{PcCu}$ ;  $n = 1$ ,  $M = \text{Zn(II)}$  (18CR6) $_4\text{PcZn}$  (Б) [86].

Металлофталоцианины нашли применение и в твердотельных электродах. В работе [87] изучен пастовый ИСЭ, в состав которого введен фталоцианин Fe(II) в качестве электродноактивного компонента. ИСЭ демонстрирует обратимый и воспроизводимый отклик к иодиду: крутизна электродной функции ( $-57$  мВ/дек) в интервале концентраций определяемого иона  $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$  М, предел обнаружения  $7,5 \times 10^{-6}$  М, время отклика не более 30 секунд. Исследовано влияние на характеристики электрода состава углеродной пасты и углеродных нанотрубок, что позволило стабилизировать значение потенциала и достичь близкого к теоретическому наклона

электродной функции ( $S = -58$  мВ/дек) в широком интервале концентраций определяемого иона  $5,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$  М, низкого предела обнаружения ( $C_{\text{мин}} = 4,0 \times 10^{-7}$  М), а также уменьшить время отклика ИСЭ (не более 20 секунд). Необходимо отметить, что полученный электрод функционирует в широком диапазоне рН (3,0–11,5). Изучение основных электрохимических характеристик в зависимости от введения липофильных анионных или катионных добавок, дало возможность сделать вывод о механизме переноса ионов – электродноактивный компонент функционирует как нейтральный переносчик. Авторы отмечают высокую потенциометрическую селективность по отношению к иодиду в присутствии большинства мешающих анионов, благодаря чему ИСЭ был успешно применен для определения иодида в речной и колодезной воде, а также в качестве индикаторного электрода в потенциометрическом титровании ионов серебра.

Фталоцианин свинца (PbPc) как электродноактивный компонент в конструкции твердоконтактного сенсора, селективного к цистеину (Cys), был рассмотрен [88]. Электрод приготовлен путем включения PbPc в пластифицированную поливинилхлоридную мембрану, непосредственно нанесенную на поверхность графитового электрода. Определению цистеина не мешают неорганические анионы, салицилат-ион, а также другие аминокислоты. Высокую селективность по отношению к цистеину в присутствии перхлората, тиоцианата, йодида, а также салицилата, которая явно отклоняется от обычного ряда Гофмейстера, авторы связывают с тем, что цистеин непосредственно взаимодействует с центральным атомом металла в ионофоре (PbPc). Эти специфические взаимодействия по сравнению с другими аминокислотами и анионами определяют наблюдаемую селективность электродов. Крутизна электродной функции ИСЭ составила  $S = -(59 \pm 2)$  мВ/дек, интервал линейности представляет собой диапазон от  $1 \times 10^{-6}$  М до  $5 \times 10^{-2}$  М, предел обнаружения около  $1 \times 10^{-6}$  М. Электрод имеет малое время отклика, его характеристики были стабильны в течение месяца. Полученный ИСЭ успешно использовали для определения цистеина в образце синтетической человеческой сыворотки.

В работе [89] изучен твердотельный датчик, селективный к гидрофосфату ( $\text{HPO}_4$ )<sup>-2</sup> на основе ионофора моноаминофталоцианина меди (CuMAPc), ковалентно связанного с поли-(н-бутилакрилатом) (PnBA) (рис. 7). Датчик был сконструирован путем нанесения тонкой пленки полимерной смеси, содержащей ионофор (CuMAPc -

PnBA) и хлорид бензилдиметилгексадециламмония в качестве липофильной катионной добавки, на золотой электрод, предварительно покрытый проводящим полимером поли(3,4-этилендиокситиофеном). Датчик с 14,31% CuМАРс-PnBA продемонстрировал хорошую селективность по отношению к  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  в присутствии таких неорганических анионов, как  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Авторы утверждают, что потенциометрический отклик фосфат-селективного электрода не зависит от pH раствора образца в диапазоне 6–9, а крутизна электродной функции достигала своего оптимального значения ( $S = -(29,8 \pm 0,3)$  мВ/дек) при pH=8. Такие данные кажутся нам странными, потому что гидрофосфат-ион доминирует при  $\text{pH} > 13$ . Крутизна электродной функции составила указанное значение в линейном диапазоне концентраций  $4,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-2}$  М и предел обнаружения  $1,0 \times 10^{-9}$  М при pH 8,0. Предложенный ИСЭ был использован для потенциометрического определения гидрофосфата в разных образцах воды в диапазоне наномолярных концентраций.

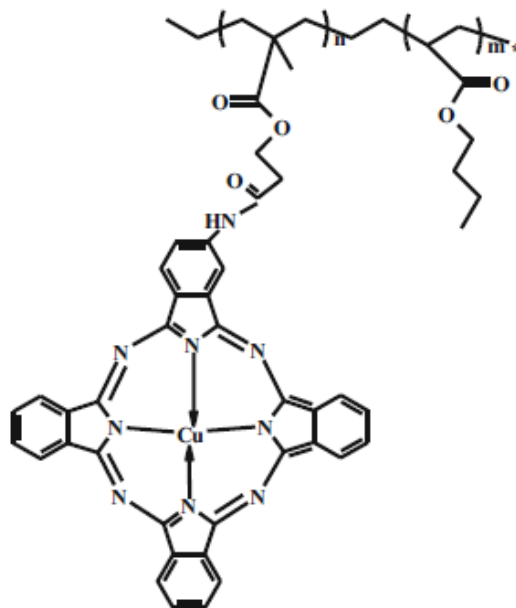


Рисунок 7. Моноаминофталоцианин меди, ковалентно связанный с полимером мембраны [89].

Электрод типа «покрытая проволока» с использованием фталоцианина  $\text{Co(II)}$  разработан японскими учеными [90]. Нанесение ионочувствительного слоя проводили следующим образом: серебряную, медную или платиновую проволоку погружали пять или шесть раз в тетрагидрофуран, в котором были растворены пластификатор, ПВХ и фталоцианин  $\text{Co(II)}$ , и просушивали на воздухе в течение пяти дней. Перед использованием полученный электрод погружали в 0,1 М раствор дигидрофосфата



натрия на два дня. Сенсор реагировал на присутствие дигидрофосфата в растворе при рН 4-7, крутизна электродной функции составила  $-(42-45)$  мВ/дек в диапазоне концентраций определяемого иона  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$  М, предел обнаружения не заявлен. Этот электрод применялся не только в качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании, но и в качестве химически модифицированного электрода в методе циклической вольтамперометрии.

Твердотельный датчик для определения аскорбиновой кислоты на основе наночастиц фталоцианина Co(II) (NanoCoPc) в качестве ионофора был изготовлен без использования вспомогательных реагентов, таких как мембранная матрица, пластификатор и другие добавки [91]. Коллоидная смесь NanoCoPc наносилась на поверхность стеклоуглеродного электрода, в результате чего сенсор оказался покрыт тонкой, гладкой, ярко-синей пленкой, зафиксированной на его поверхности. ИСЭ продемонстрировал обратимый и воспроизводимый отклик к аскорбиновой кислоте в диапазоне концентраций  $5,5 \times 10^{-7} - 5,5 \times 10^{-2}$  М (при рН=7) с малым временем отклика ( $< 15$  сек) и пределом обнаружения  $1,0 \times 10^{-7}$  М. Область рН-функционирования ИСЭ составила 3–8. Авторы отмечают, что при низких рН электрод чувствителен к изменению кислотности раствора, что, по-видимому, связано с окислением CoPc и образованием заряженной формы. При рН выше 9 изменение потенциала обусловлено наличием значительных количеств гидроксид-иона. Указано, что полученный датчик обладает в целом высокой селективностью по отношению к аскорбиновой кислоте, однако наблюдается мешающее влияние иодида и оксалата.

На основании приведенного выше обзора литературы можно сделать вывод об успешном применении фталоцианинов для создания ИСЭ различных конструкций на разнообразные органические и неорганические анионы, обладающих высокой нетрадиционной селективностью к целевому соединению. В ряде случаев получены ИСЭ с выдающимися характеристиками. Так, фталоцианины Sn(IV), Al(III), Cu(II), Co(II), Co(III), Lu(III), Dy(III), Zr(IV) использовали в пластифицированных мембранах салицилат-селективных электродов, во всех случаях отмечена антигофмейстерская селективность датчиков. ИСЭ на основе фталоцианинов Ro(II) и Zn(II) демонстрируют низкие пределы обнаружения тиоцианата ( $C_{\text{мин.}} = 7,9 \times 10^{-7}$  М и  $7,5 \times 10^{-7}$  М соответственно).

Представляет интерес развитие исследований по созданию на основе фталоцианинов металлов высокоселективных миниатюрных твердотельных сенсоров. Твердотельные датчики имеют ряд преимуществ перед электродами с пластифицированными мембранами: главное из них – отсутствие необходимости использовать пластификатор, что может благоприятным образом сказаться на потенциометрической селективности сенсора в присутствии липофильных анионов. Так, например, твердотельный датчик на основе нанотрубок и фталоцианина Fe(II) позволяет определять иодид с высокой чувствительностью ( $C_{\text{мин.}}=4,0 \times 10^{-7} \text{M}$ ), а сенсор на основе нанотрубок и фталоцианина Co(II) применим для определения аскорбиновой кислоты вплоть до  $10^{-7} \text{M}$ . Графитовый электрод, модифицированный полимерной мембраной, содержащей фталоцианин Pb, высоко селективен к цистеину. Таким образом, природа металла и наличие разнообразных заместителей в фталоцианиновых фрагментах играют первостепенную роль в осуществлении процесса связывания и переноса определяемого иона. Варьируя центральный атом металла в металлокомплексе ионофора и его окружение исследователь получает огромные возможности для создания новых, высокоселективных и высокочувствительных сенсоров на анионы.

Теперь перейдем к рассмотрению низших гомологов фталоцианинов – субфталоцианинов. Эти соединения еще не применялись в ионоселективных электродах, однако имеются примеры использования их в других методах анализа.

Известно, что электронодефицитные молекулы, например, субфталоцианинов бора, способны присоединять анионы, выступающие в роли нуклеофилов – причем происходит значительное изменение цвета раствора, что может использоваться в колориметрии. Селективность определения зависит от природы периферийных заместителей в молекулах субфталоцианинов, а также реакционной способности нуклеофилов [92]. Авторы [93] исследовали колориметрический и флуориметрический молекулярный зонд на основе субфталоцианина бора для определения цианид-ионов в водных растворах, содержащих фторид- и цианид-ионы. Высокая селективность к цианид-ионам наблюдалась в 5% водном растворе SubPc, содержащем ацетонитрил. Пределы обнаружения составили для цианид-иона  $1 \times 10^{-7} \text{M}$  при  $\text{pH} = 9,6$  в  $\text{CH}_3\text{-CN-CHES}$  (0,01 M) и  $1 \times 10^{-5}$  при  $\text{pH} = 7$  в  $\text{CH}_3\text{-CN-HEPES}$  (0,01 M). В [94] изучили аксиально

замещенный субфталоцианин бора в качестве селективного к ионам фтора колориметрического и флуоресцентного реагента. Выявлена способность указанного соединения селективно определять фторид-ион в широком диапазоне концентраций методом спектроскопии в видимой области спектра. Добавление 20-кратного избытка  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  или  $\text{ClO}_4^-$  не повлекло явных изменений поглощения и флуоресценции. Тот факт, что SubPc проявляет высокую селективность связывания и эффективное гашение флуоресценции, вероятно, связан с высокой плотностью заряда и небольшим размером фторид-иона. Титрование SubPc ионами металлов проводили для исследования реакции SubPc с катионами. Когда  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  были добавлены к раствору SubPc в ТГФ, никаких изменений в спектрах поглощения как UV-Vis, так и флуоресценции не наблюдалось.

Субфталоцианин бора представляется перспективным ионофором благодаря склонности бора к образованию прочных ковалентных связей В-О и способности к лигандному обмену, в том числе с органическими анионами [92]. Очевидно, что феноксизамещенный субфталоцианин бора потенциально способен координировать гидроксилсодержащие соединения за счет образования связи между атомом бора в субфталоцианине и кислородом гидроксильной группы. Изучение данного соединения в качестве электродноактивного компонента мембран ИСЭ – актуальная новая задача современной ионометрии.

## Глава 2. Ионные жидкости и низкоплавкие органические ионные материалы

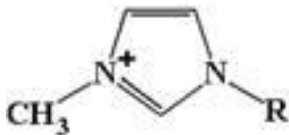


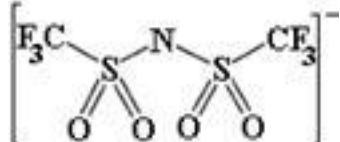
### 2.1. Ионные жидкости – общий обзор

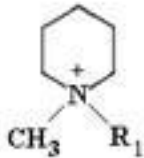
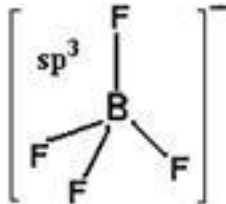
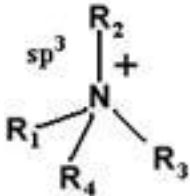
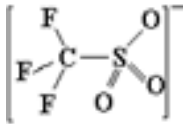
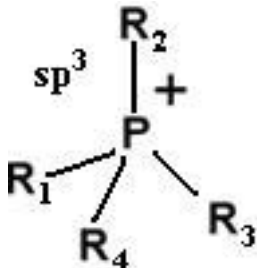
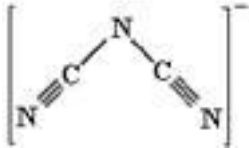
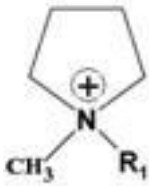
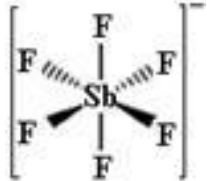
#### 2.1.1. Основные понятия, строение и свойства

Ионные жидкости (ИЖ) – низкоплавкие органические соли, имеющие широкий «жидкостной диапазон». Температура плавления ИЖ по принятому определению не превышает 100°C; выделяют ИЖ, жидкие при комнатной температуре (room temperature ionic liquids).

Ионные жидкости обычно состоят из двух ассиметричных, разнозаряженных ионов (часто – крупного органического катиона и неорганического аниона). Как правило, в качестве катионов выступают алкилпиридиний, диалкилимидазолий, тетраалкиламмоний, тетраалкилфосфоний и другие. Распространенные анионы –  $\text{BF}_4^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ , трифталат-ион  $\text{O}_3\text{SCF}_3^-$  и бис-трифлиламид  $(\text{F}_3\text{SCO}_2)_2\text{N}^-$  [95] (табл.2).

Таблица 2. Важнейшие катионы и анионы ионных жидкостей.

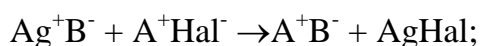
Катион		Анион	
Название (обозначение)	Структурная формула	Название (обозначение)	Структурная формула
1-алкил-3-метил-имидазолий [C <sub>n</sub> MIm] <sup>+</sup>		Гексафторфосфат [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
N-алкил-пиридиний [C <sub>n</sub> Py] <sup>+</sup>		Бис(трифторметан)сульфониламид [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	

N-алкил-N-метил-пирролидиний [PP1n*] <sup>+</sup>		Тетрафторборат [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	
Тетраалкил аммоний [NR <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		трифторметан сульфонат (трифлат) [OTf] <sup>-</sup>	
Тетраалкил фосфоний [PR <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>		Дицианамид [DCA] <sup>-</sup>	
N-алкил-N-метил-пирролидиний [P1n*] <sup>+</sup> n - число атомов углерода в алкильном радикале		Гексафтор-антимонат [SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	

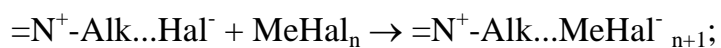
Первую ИЖ, [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> с температурой плавления 12°C, получил российский ученый Пауль Вальден в 1914 году [96]. После этого ионные жидкости были на время забыты. В 1951 году Харли получил ИЖ из хлоралюминатов, которые использовал для электроосаждения алюминия [97]. Затем были синтезированы самые различные типы этих веществ, однако систематических исследований их свойств не проводилось. Интерес к ионным жидкостям резко возрос после 1990 года, когда Нобелевский лауреат Ив Шовен применил ИЖ для двухфазного катализа [98].

Для получения ИЖ чаще всего применяют три основных метода синтеза [99, 100]:

- 1) реакцию обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион В<sup>-</sup>, и галоидным производным с необходимым катионом А<sup>+</sup>:



2) реакцию N-алкил галогенида с галогенидами металла:



3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

На сегодняшний день в литературе описаны тысячи ионных жидкостей: это и хорошо известные пиридиновые, имидазолиевые, полиалкиламмониевые, и синтезированные сравнительно недавно гуанидиниевые, пиперидиновые, пирролиевые и т.д. Существуют полициклические ионные жидкости, с мостиковыми структурами, биядерные, цвиттер-ионные, полимерные и прочие (рис. 11).

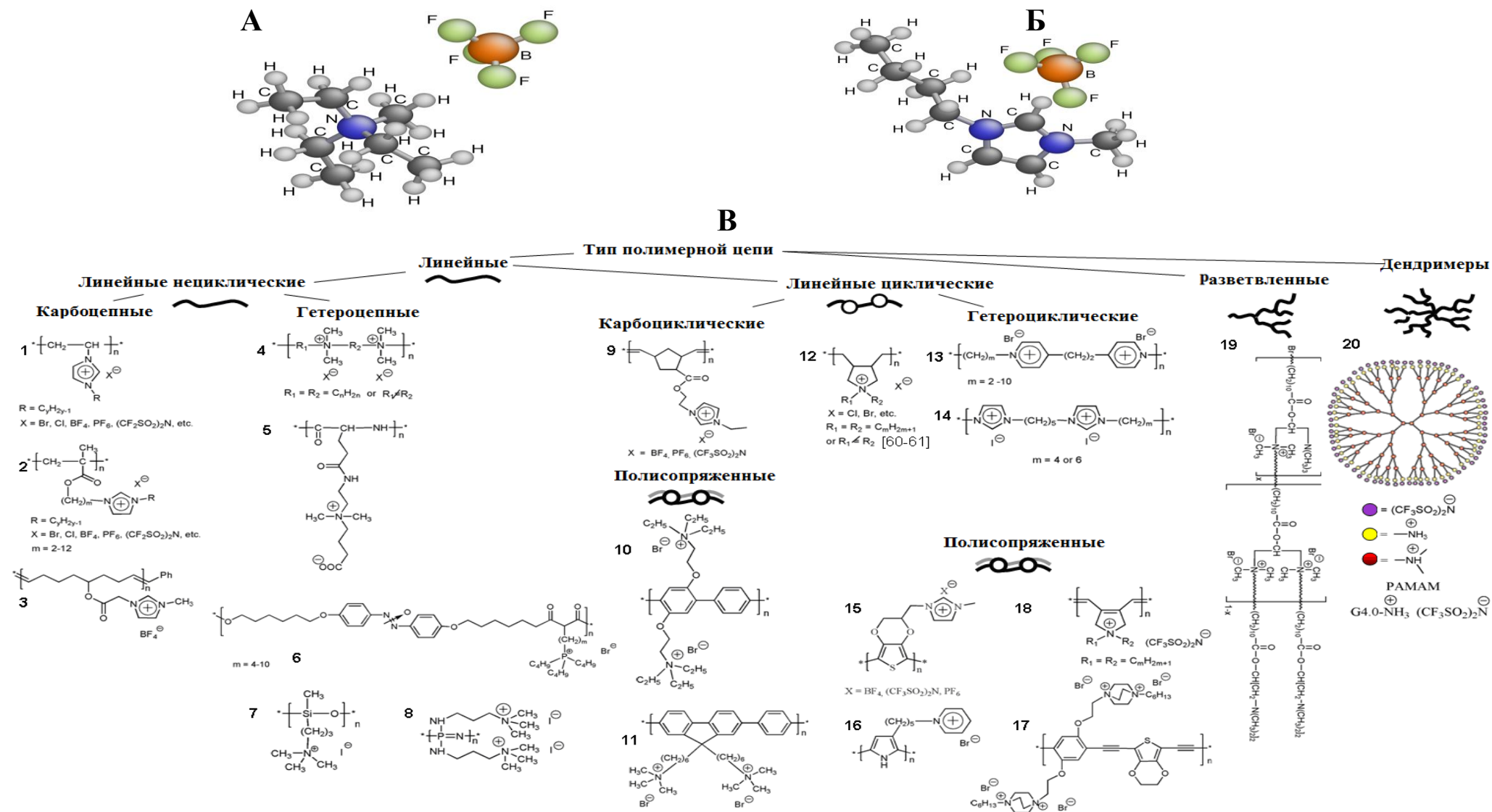


Рисунок 11. Разнообразие ионных жидкостей: тетрафторборат N-метил-N,N,N-триэтиламмония (А), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия (Б), полимерные ИЖ (В).

Какие же свойства делают ионные жидкости столь популярными? Ионные жидкости являются хорошими растворителями неорганических и органических веществ. Повышению растворяющей способности ионных жидкостей способствуют некулоновские отталкивающие взаимодействия между катионами и анионами. Этот эффект объясняется экранированием взаимодействий между анионами и катионами молекул растворенных веществ. Химические свойства ИЖ можно изменять в достаточно широких пределах путем соответственного выбора и комбинации катионов и анионов. Кроме того, большинство ионных жидкостей менее токсичны и взрывобезопасны по сравнению с другими органическими растворителями. Поскольку ИЖ остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются и термически очень устойчивы, они удобны для проведения в них различных химических процессов [95].

Таким образом, для большинства ионных жидкостей характерны следующие свойства:

- 1) находятся в жидком состоянии в широком интервале температур (от  $-96$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  и более);
- 2) хорошие растворители для органических, неорганических и полимерных материалов;
- 3) кислотные композиции являются суперкислотами, проявляют свойства кислот Бренстеда и Льюиса;
- 4) в зависимости от состава есть гидрофильные (с ними нужно работать в специальных условиях) и гидрофобные (используются для экстракции) ИЖ;
- 5) термически стабильны;
- 6) давление паров неизмеримо мало;
- 7) негорючи;
- 8) проводят электрический ток;
- 9) обладают высокой сольватирующей способностью, поэтому используются в малых количествах;
- 10) используются в качестве катализаторов.

Ионные жидкости относятся к воде по-разному. Те из них, которые содержат  $\text{AlCl}_3$  – гидролизуются, ИЖ с анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  или  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  образуют с водой



гомогенные смеси,  $\text{BF}_4^-$  - смешиваются с водой в любых пропорциях. Ионные жидкости с анионом  $\text{PF}_6^-$  или  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  с водой почти не смешиваются. Фосфатные ионные жидкости обладают сильными гидрофобными свойствами [100]. Также отмечено влияние состава ионных жидкостей (катиона и аниона) на такие их физические характеристики, как температура и вязкость [101].

Ионные жидкости, которые отличаются липофильными свойствами, проявляющимся при комнатной температуре, и растворимостью во многих органических и неорганических растворителях, представляют интерес для использования в различных отраслях науки. Они обладают ионной проводимостью, невоспламеняемостью, электрохимической и температурной устойчивостью, которая обуславливает их применение в создании батарей, конденсаторов и топливных элементов [102].

Еще одна особенность ионных жидкостей – нелетучесть – важна с точки зрения экологической чистоты: она на порядки снижает возможность загрязнения воздуха по сравнению с обычными органическими растворителями. Эти соединения, как правило, негорючи и малотоксичны [103].

### 2.1.2. Обзор аналитического применения ионных жидкостей

Хорошая сольватирующая способность, высокая проводимость, нелетучесть, низкая токсичность, широкое «электрохимическое окно» (то есть диапазон электрохимического потенциала, в котором электролит не восстанавливается и не окисляется на электродах) и электрохимическая стабильность, делают ионные жидкости перспективными материалами для применения во многих областях химии. Не удивительно, что ионные жидкости привлекли внимание химиков-аналитиков и были использованы в различных аналитических приложениях.

ИЖ могут улучшить разделение сложных смесей как полярных, так и неполярных соединений, если они используются либо в качестве стационарной фазы, либо в качестве добавок в газожидкостной хроматографии [104-107], жидкостной хроматографии [106] и капиллярном электрофорезе [108, 109]. Они также используются в оптических датчиках [110] и для улучшения аналитических характеристик масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-MS) [111].

Если в других областях химии ионные жидкости достаточно детально изучены, то использование ИЖ в электрохимическом анализе все еще находится в стадии интенсивного развития. Как уже упоминалось ранее, ионные жидкости обладают электропроводностью и широким «электрохимическим окном». Эти свойства позволяют использовать их в качестве среды в вольтамперометрии, что исключает необходимость использования фоновых электролитов [112].

Другая область, важная для химического анализа, — жидкость-жидкостная экстракция, где ионные жидкости играют роль одной из фаз [113]. Ионные жидкости здесь особенно привлекательны благодаря структурному разнообразию, возможности широкого варьирования (в идеале — направленного регулирования) свойств путем замены катиона или аниона соли. Показано, что гексафторфосфатные и бис(трифлил)имидные ионные жидкости способны извлекать из водных растворов органические соединения (фенолы, амины и др.), как правило, в молекулярной форме. В присутствии подходящих комплексообразующих реагентов можно экстрагировать ионы металлов (например, щелочных и щелочноземельных в присутствии краун-эфиров). Интересно, что некоторые заряженные соединения извлекаются ионными жидкостями по ионообменному механизму (катион извлекаемого соединения переходит в фазу ионной жидкости, катион самой ионной жидкости "уходит" в воду). Так экстрагируются в ряде случаев протонированные аминокислоты и катехоламины, некоторые катионные комплексы металлов. При этом ионообменная экстракция обычно отличается очень высокой эффективностью [103].

## 2.2. Применение ионных жидкостей в ионоселективных электродах

Известны примеры применения ионных жидкостей для создания ионоселективных электродов. Здесь важны два обстоятельства:

- 1) ионные жидкости — ионообменники;

2) некоторые из них обладают способностью пластифицировать полимеры [114]. Это открывает путь к получению ионоселективных электродов с пластифицированными полимерными мембранами на основе ИЖ.

Наглядно области применения ионных жидкостей показаны на схеме ниже (рис. 12) [115].

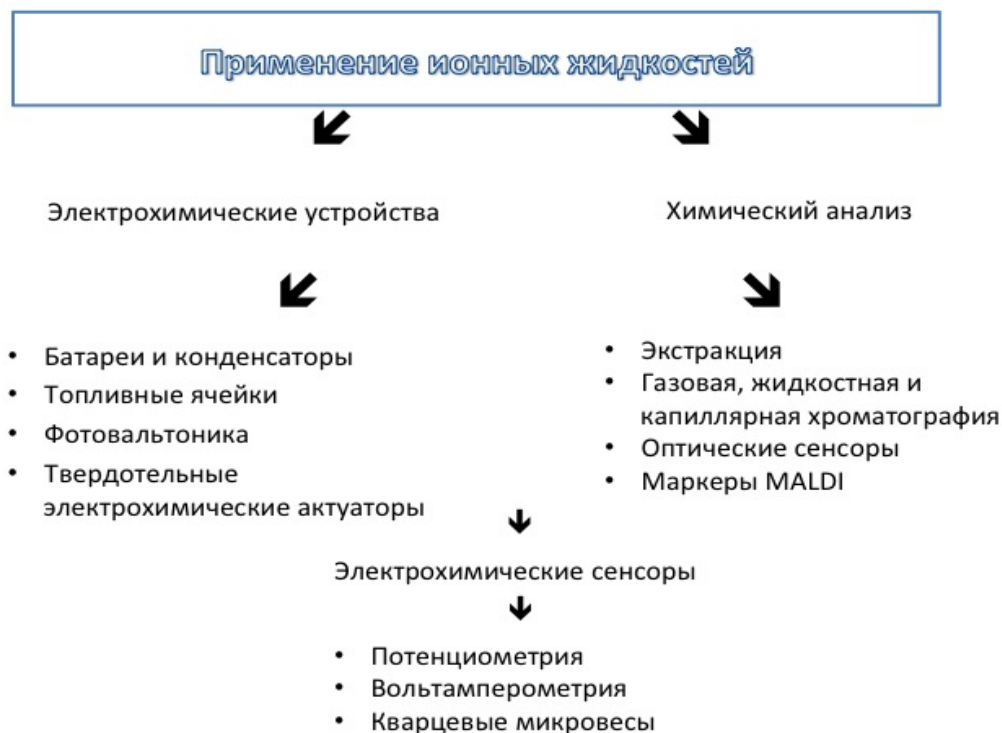


Рисунок 12. Области применения ионных жидкостей.

Благодаря своим ионообменным свойствам ионные жидкости перспективны как электродноактивные компоненты мембран ионоселективных электродов, также их можно использовать в качестве ионообменной добавки в мембранную композицию. Например, ионную жидкость гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (1-Bu-3-MeImPF<sub>6</sub>) использовали в качестве ионогенной добавки, уменьшающей сопротивление пластифицированной ПВХ-мембраны сульфат-селективного электрода, содержащей производное полиазациклоалкана в качестве ионофора [116].

Авторы работы [117] вводили имидазолиевые, пиридиниевые и фосфониевые ИЖ в поливинилхлоридную мембрану электрода, обратимого к сульфату. ИЖ выполняли роль ионообменников и пластификаторов. Показано, что хлорид 1-метил-3-октилимидазолия (MOImCl) и хлорид тригексилтетрадецилфосфония (THTDPCl) могут

пластифицировать ПВХ с образованием гибких ионно-чувствительных мембран. ИСЭ с мембраной на основе хлорида 1-метил-3-октилимидазолия без дополнительного электродноактивного компонента продемонстрировал крутизну электродной функции  $S = -29$  мВ/дек в широком диапазоне концентраций, высокую селективность по отношению к сульфату и был использован для определения сульфат-иона в питьевой воде.

В работе [118] проведено систематическое исследование свойств анион-селективных электродов, мембраны которых содержали семь ИЖ с катионом тригексилтетрадецил фосфония и различными по липофильности анионами. Обнаружено, что ионообменная способность ИЖ увеличивалась с уменьшением липофильности анионов, входящих в ее состав, при этом крутизна электродной функции приближалась к теоретической (нернстовский наклон электродной функции был достигнут лишь для достаточно гидрофобных аналитов). Введение в фазу мембраны на основе ИЖ с липофильными анионами хлорида тридодецилметиламмония улучшало характеристики ИСЭ (кроме случая с ИЖ на основе бис(трифторметилсульфонил)имида и додецилсульфата, когда, не смотря на введение добавки, субнерстовский наклон электродной функции сохранялся). Снижение процентного содержания ИЖ в мембране привело к уменьшению гипернерстовской крутизны электродной функции. Потенциометрическая селективность всех электродов соответствовала ряду Гофмейстера.

ИЖ с катионом бутилпропаргилимидазолия и анионом диклофенака использовали для приготовления твердотельного ИСЭ, обратимого к диклофенаку [119]. ИЖ вводили в состав пластифицированной поливинилхлоридной мембраны, которую наносили на углеродный электрод. В растворах диклофенака крутизна электродной функции достигала следующего значения:  $S = -(53,3 \pm 3,6)$  мВ/дек, время отклика – менее 15 с. К сожалению, интервал линейности градуировочного графика составил всего три порядка ( $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$  М), наблюдается высокий предел обнаружения ( $C_{\text{мин}} = 2,9 \times 10^{-3}$  М). Авторы сообщают, что ИСЭ продемонстрировал высокую селективность по отношению к диклофенаку в присутствии неорганических анионов, а также салицилата, ацетилсалицилата (в составе парацетамола и аспирина) и ибупрофена. Разработанный ИСЭ применили для определения диклофенака в фармацевтических средствах «Диклофенак» гель, «Диклоран» таблетки и родниковой воде.

В работах нашей научной группы ионным жидкостям уделено большое внимание.

Наличие информации о физических свойствах ионных жидкостей крайне важно для понимания области их применения. Одним из таких параметров является растворимость ионных жидкостей в воде. Поскольку ИЖ нелетучи, наиболее вероятный вариант их попадания в окружающую среду – через воду. Таким образом, данные о растворимости в воде необходимы для оценки их потенциального воздействия на окружающую среду. Конечно, растворимость в воде важна и как критический физико-химический параметр для экстракционных разделений на основе ИЖ.

В работе [120] в качестве доступного универсального инструмента для измерения растворимости ионных жидкостей в воде были предложены ПВХ-пластифицированные мембранные ионоселективные электроды на основе обычных ионообменников. Они применимы для ИЖ с широким диапазоном растворимости в воде, поскольку линейный диапазон потенциометрического отклика охватывает несколько порядков величины. Были изготовлены и протестированы ИСЭ для широко используемых алкилимидазолиевых ионных жидкостей. Растворимость в воде четырех типичных ИЖ определялась при 21 °С:

(0,075 ± 0,001)М (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия);

(0,018 ± 0,001)М (бис(трифлил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия);

(0,054 ± 0,007)М (гексафторфосфат 1-бутил-2,3-диметилимидазолия);

(0,014 ± 0,001)М (бис(трифлил)имид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия).

Физические свойства (растворимость в воде, экстракционную способность и электродные характеристики) таких ионных жидкостей, как лауроилсаркозинат тетрагексиламмония (THALS) и лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) (рис. 13) описаны в [121]. Величины растворимости, полученные потенциометрически с помощью ионоселективных мембранных ПВХ электродов, составили 3,0±0,4 мМ и 0,011±0,005 мМ для THALS и TOALS соответственно. При использовании ИЖ в качестве активных компонентов ПВХ мембран ИСЭ возможно определение аниона лауроилсаркозината в интервале концентраций  $1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ М для THALS и  $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ М для TOALS, а также определение моонитрофенолов, 2,4-динитрофенола и пикрата ( $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-2}$ М).

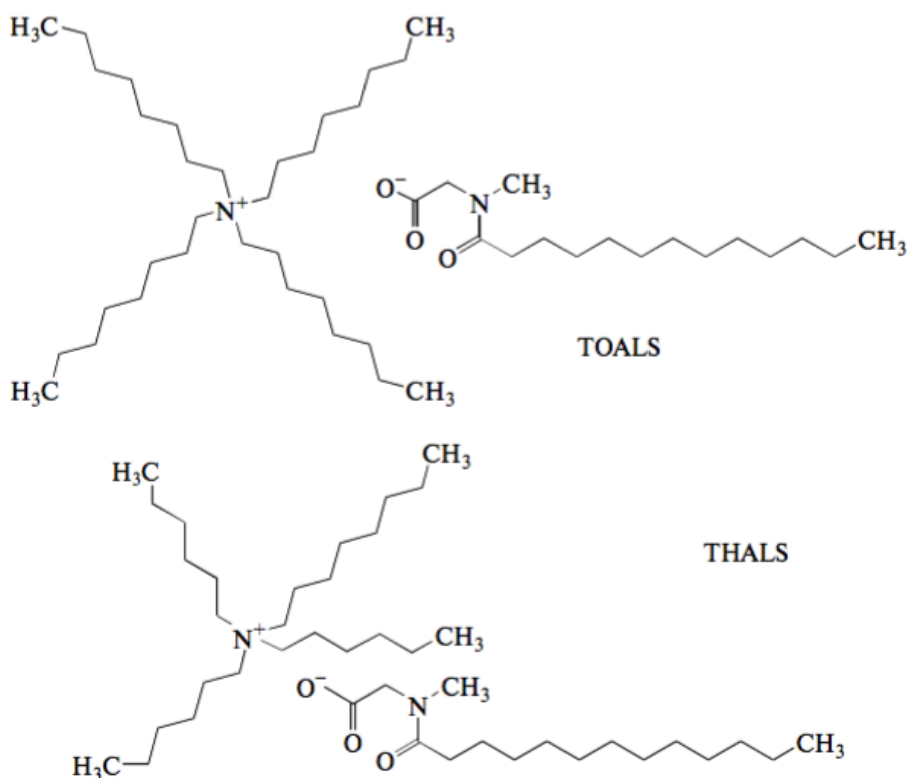


Рисунок 13. Ионные жидкости лауроилсаркозинат тетрагексиламмония (THALS) и лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS).

Как мы уже поняли, ионные жидкости могут быть использованы в качестве электродноактивных соединений и пластификаторов, а также их можно вводить в фазу мембраны ИСЭ как ионогенную добавку.

В работе [122] изучены ИЖ с катионами ди- и триалкилимидазолия ( $\text{BMIm}^+\text{PF}_6$ ) и четвертичного фосфония ( $\text{DEDPPTf}_2\text{N}$ ) в качестве ионообменников и пластификаторов в составе пластифицированных полиметилметакрилатных и поливинилхлоридных мембран. Мембрана, пластифицированная  $\text{BMIm}^+\text{PF}_6$ , проявила лишь слабый отклик на гидрофобные катионы и отсутствие отклика на анионы, что авторы связывают с недостаточной липофильностью ИЖ. Наилучшими свойствами обладает сенсор с мембраной, содержащей  $\text{DEDPPTf}_2\text{N}$ , который продемонстрировал потенциометрический отклик к цетилпиридинию и цетилтриметиламмонiu, крутизна электродной функции и предел обнаружения равны  $-(57 \pm 3)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 4,5 \times 10^{-6}$  М и  $-(59 \pm 3)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 8,5 \times 10^{-6}$  М, соответственно. Электроды с мембранами основе ИЖ с катионом замещенного фосфония продемонстрировали хороший и чрезвычайно

стабильный отклик как на катионы, так и на анионы (включая поверхностно-активные вещества) и были успешно применены для определения ПАВ в моющих средствах.

В продолжение этого исследования авторы изучили поведение, пластифицированных *o*-нитрофенилоктиловым эфиром ПВХ-мембран, содержащих ионные жидкости с замещенными имидазолиевыми, пиридиниевыми и пирролидиниевыми катионами и гидрофобными анионами в качестве электродноактивных компонентов [123]. В растворах катионных ПАВ, содержащих такие гидрофобные катионы как бензиламмоний, тетрадецилтриметиламмоний, цетилтриметиламмоний, крутизна электродной функции близка к теоретической, а предел обнаружения составляет  $1,0 \times 10^{-6}$  М. ИСЭ на основе салицилата триоктилметиламмония демонстрирует устойчивый потенциометрический отклик на салицилат в широком диапазоне концентраций и высокую селективность к нему в присутствии посторонних анионов.

Логично предположить, что анион, входящий в состав ионной жидкости будет обмениваться с одноименным анионом в анализируемом растворе в силу ионообменных свойств ИЖ. В работе [124] изучены пластифицированные *o*-НФОЭ ПВХ-мембраны на основе нитрата 1-октил-3-додецилимидазолия и 1,3-дигексадецилимидазолия, чувствительные к нитрат-иону. Полученные ИСЭ по пределу обнаружения ( $C_{\text{мин}} = 3,7 \times 10^{-6}$  М) и времени отклика превосходят коммерчески доступные аналоги.

Ионные жидкости можно использовать для создания твердотельных электродов. Твердотельные датчики имеют ряд преимуществ перед электродами с пластифицированными мембранами: главное из них – отсутствие необходимости использовать пластификатор, что благоприятным образом сказывается на потенциометрической селективности сенсора в области липофильных анионов. Кроме того, твердотельный электрод прост в изготовлении и требует использования значительно меньшего объема исследуемого раствора.

Впервые эти соединения были применены для создания твердотельных ИСЭ в работе [16]. Планарный печатный электрод, модифицированный поливинилхлоридной мембраной на основе бис(трифлил)имида додецилэтилдифенилфосфония демонстрирует воспроизводимый отклик к додецилсульфату, наблюдается сверхнернстовская  $-(79 \pm 2)$  мВ/дек крутизна электродной функции.

Однако наиболее привлекательными при создании твердотельных потенциометрических сенсоров оказались ИЖ, затвердевающие при комнатной температуре, описанные в следующем разделе.

## 2.3. Низкоплавкие ионные материалы - высокоплавкие ионные жидкости

Среди ИЖ – соединений, плавящихся ниже 100°C, – можно выделить те, которые плавятся при температуре выше комнатной. Эти высокоплавкие ионные жидкости можно одновременно называть низкоплавкими ионными материалами, НПИМ. Именно они, на наш взгляд, имеют очевидные перспективы использования в ИСЭ. К достоинствам НПИМ относятся: ионная проводимость и ионообменные свойства ИЖ, возможность варьирования свойств путем подбора катиона или аниона ИЖ, легкий перевод в жидкое состояние путем плавления, возможность допировать дополнительными реагентами [125].

Рассмотрим описанные в литературе примеры применения НПИМ для модификации поверхности печатного планарного электрода (все они – из работ нашей научной группы на кафедре аналитической химии МГУ имени М.В.Ломоносова).

Твердотельный датчик на основе планарного печатного электрода, модифицированного ИЖ N-лауроилсаркозинатом тетраоктиламмония - затвердевающая при комнатной температуре, был использован для определения 4-нитрофенола в интервале концентраций  $1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-2}$ М. Срок эксплуатации электрода около 10 дней [121].

Та же ионная жидкость, N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония, была использована для приготовления твердотельного датчика для определения аминокислоты фенилаланина [126]. Оказалось, что кондиционирование в растворе сульфата меди и введение более высокоплавкой и гидрофобной ионной жидкости (бромид 1,3-дигексадецилимидазолия) позволили улучшить характеристики ИСЭ - предел обнаружения фенилаланина был снижен в несколько раз ( $C_{\text{мин}} = 2,7 \times 10^{-5}$ М), срок службы ионоселективного электрода значительно повысился. Показана возможность



использования двух ионных жидкостей для модификации твердотельного сенсора: одна из которых, более тугоплавкая и не проявляющая потенциометрического отклика к фенилаланину (бромид 1,3-дигексадецилимидазолия), служила инертной твердой матрицей для иммобилизации второй – N-лауроилсаркозината тетраоктиламмония, обеспечивающей связывание аналита и формирование потенциометрического отклика.

Твердотельный бромид-селективный электрод, модифицированный низкоплавким ионным материалом бромидом 1,3-дигексадецилимидазолия ( $T_{пл} = 78^{\circ}\text{C}$ ), описан в [127]. ИСЭ обладает удовлетворительными электрохимическими характеристиками (крутизна электродной функции  $S = -(58,5 \pm 0,7)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,6 \times 10^{-5}$  М), потенциал электрода не зависит от рН раствора в диапазоне 2,0–11,0, время отклика составило не более 15 с. Полученный твердотельный датчик обладает исключительно высокой селективностью по отношению к бромиду, в то время как при использовании пластифицированного аналога соблюдается привычная для ионообменников гофмейстерская селективность.

В исследовании [128] были разработаны печатные твердотельные электроды с использованием низкоплавких ионных материалов с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и такими анионами, как хлорид, иодид и тиоцианат. Изучены потенциометрический отклик и электрохимические характеристики ионоселективных электродов в растворах хлорида, иодида и тиоцианата соответственно. Все датчики проявляли чувствительность к соответствующим анионам, крутизна электродной функции близка к теоретической, предел обнаружения для тиоцианат-иона составил  $3,0 \times 10^{-6}$  М и высокую селективность в присутствии посторонних анионов. Определению целевых ионов не мешают такие крупные и липофильные анионы, как додецилсульфат и перхлорат. Время работы датчиков составляло не менее одного года. Разработанные сенсоры использовали для потенциометрического определения иодида в фармацевтических препаратах и тиоцианата в слюне человека

Причиной крайне высокой селективности твердотельных датчиков в [127, 128] является наличие в ИЖ кристаллической структуры, в результате чего крупные анионы и «неподходящие» по размеру не влияют на потенциал электрода из-за стерических несоответствий. Методом РФА было подтверждено, что все ИЖ на основе катиона замещенного имидазолия обладают кристаллическими свойствами.

Важным шагом в развитии твердотельных ИСЭ явилось введение в состав твердой мембраны наряду с ионной жидкостью металлокомплексного реагента, что привело к появлению уникальной потенциометрической селективности, обусловленной вкладом двух составляющих: ионообменной – за счет ионной жидкости и специфической – за счет координации металлом органического ионофора целевого иона. Помимо того, ионная жидкость улучшает ионную проводимость мембраны и повышает ее липофильность, а так же может служить матрицей для закрепления в мембране металлокомплекса.

Низкоплавкие ионные материалы на основе катионов четвертичного аммония и аниона бис(салицилато)бората использовали в качестве чувствительных материалов твердотельных ИСЭ, обратимых к иодиду [129]. Электрод модифицировали смесью ИЖ и фталоцианина Al(III), что позволило добиться высокой селективности к иодид-иону (отмечено мешающее влияние додецилсульфата).

В работе [17] иодид-селективные электроды изготавливались путем модификации планарных печатных электродов ионными жидкостями, твердыми при комнатной температуре (нитрат 1,3-дигексадецилимидазолия и гексафторфосфат 1-додецил-3-метилимидазолия), и иодидом тетраакис-(*трет*-бутил)-фталоцианина Co(III). Наилучшие электрохимические характеристики продемонстрировали ИСЭ, поверхность которых была модифицирована гексафторфосфатом 1-додецил-3-метилимидазолия в качестве матрицы для закрепления металлофталоцианина. Датчик демонстрирует нернстовский наклон электродной функции ( $S = -(58,3 \pm 0,5)$  мВ/дек) в диапазоне концентраций от  $1 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-1}$  М, предел обнаружения составил  $8 \times 10^{-6}$  М, время отклика не превышало 10 секунд, потенциал электрода не зависит от кислотности раствора от 2,0 до 11,5 единиц pH. Электрод показал высокую селективность по отношению к иодиду в присутствии посторонних анионов, в том числе салицилата, тиоцианата и перхлората, и успешно использовался для определения содержания иодид-иона в фармацевтических препаратах «Йодомарин» и «Йодиол». Механизм формирования потенциометрического отклика к иодиду показан на рисунке 14. Взаимодействие между иодидом и атомом металла в фталоцианине может идти двумя путями: координация дополнительного лиганда (координационное число кобальта при этом увеличивается до шести) или простой обмен координированного иодида «внешним» анионом. В пользу реализации первого механизма свидетельствуют

электронные спектры поглощения фталоцианина Co(III) в хлороформе: после контакта с водным раствором KI наблюдается смещение максимума поглощения с 269 до 276 нм.

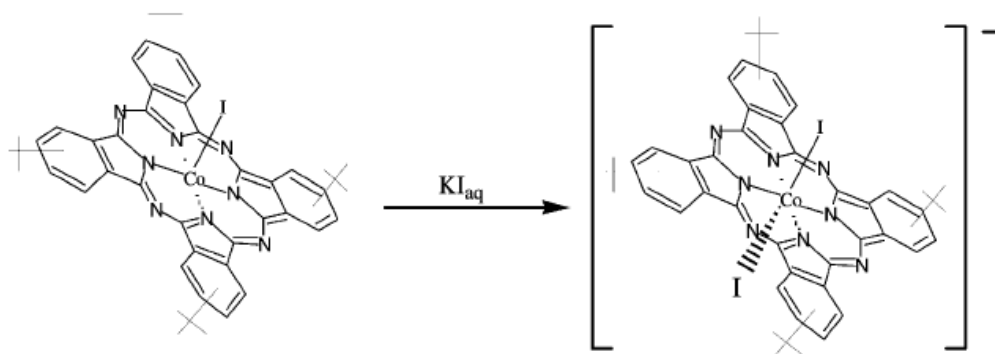


Рисунок 14. Механизм связывания иодид-иона фталоцианином Co(III).

В работе [130] два низкоплавких ионных материала использовали в качестве активных компонентов твердотельных ионоселективных электродов. Обе ИЖ состояли из катиона четвертичного фосфония и фторированного аниона, а именно бис(трифторметилсульфонил) имида и гексафторфосфата. Расплавленные и затем отвержденные ИЖ использовали для покрытия твердотельных электродов ионно-чувствительным слоем. Датчики продемонстрировали отклик на иодид. Добавление иодида тетраakis-(*трет*-бутил)-фталоцианина кобальта(III) к ионно-чувствительной композиции значительно улучшило эксплуатационные характеристики электрода. Полученный ИСЭ показал хорошую чувствительность и предел обнаружения:  $S = -(58,0 \pm 0,8)$  мВ / дек,  $C_{\text{мин.}} = 6 \times 10^{-5}$  М; время отклика не превысило 15 с. Наблюдалась высокая селективность в отношении к иодиду в присутствии посторонних анионов. ИСЭ может быть использован в течение по крайней мере месяца без какого-либо ухудшения сигнала.

Таким образом, низкоплавкие ионные материалы хорошо зарекомендовали себя при создании высокоселективных сенсоров, особенно твердотельных, а разнообразие ионных жидкостей в сочетании с органическими металлокомплексными агентами открывают широкие возможности для их использования в ионометрии.

Как видно из обзора литературы, металлопорфирины и металлофталоцианины нашли широкое применение в качестве электродноактивных компонентов мембран ионоселективных электродов, металлопорфиразины же и субфталоцианин бора в этой роли не ранее использовали. Селективность пластифицированных мембран на основе перечисленных ионофоров в целом не высока: велико влияние липофильных анионов на отклик ИСЭ. Переход от пластифицированных мембран к твердым, особенно с использованием низкоплавких ионных материалов в сочетании с органическими металлосодержащими ионофорами, позволяет изменить (и улучшить) наблюдаемую картину потенциометрической селективности, однако проблема управления селективностью и создания высокоселективных ИСЭ по-прежнему актуальна. Необходимо исследовать и развить новые подходы к повышению и регулированию потенциометрической селективности, а именно – использовать в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ а) металлокомплексные ионофоры, селективность которых должна зависеть от координационно-химического соответствия металл-аналит, и б) новые твердые ионные материалы.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Глава 3. Оборудование, материалы и техника эксперимента

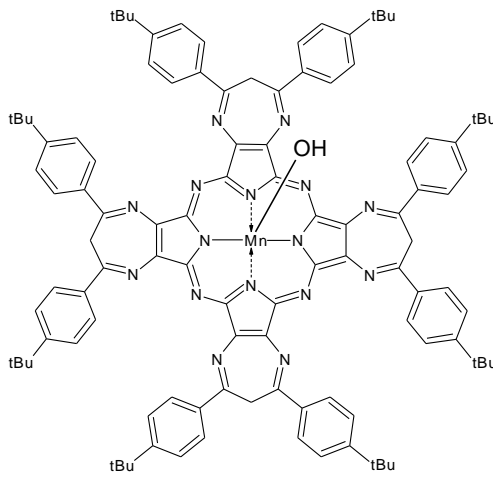
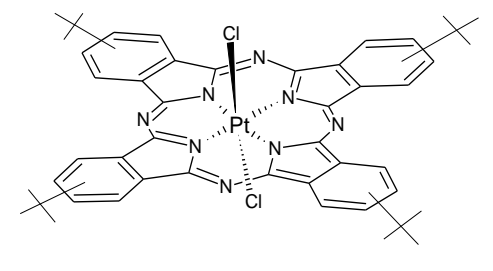
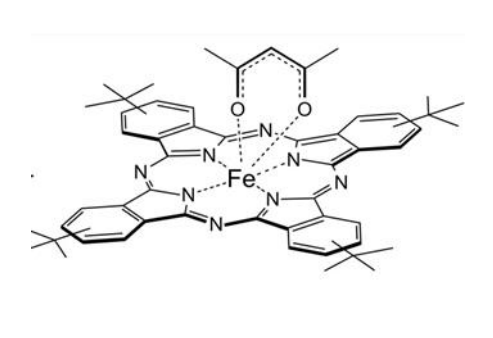
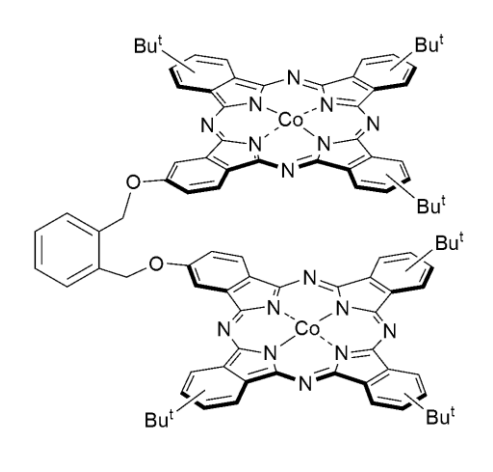
### 3.1. Реагенты и растворы

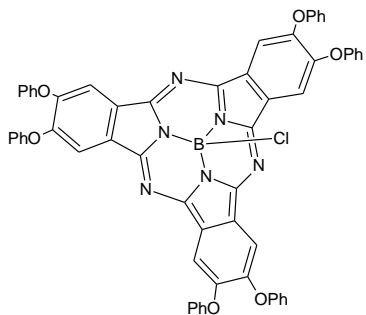
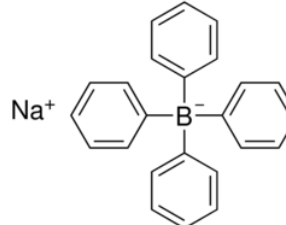
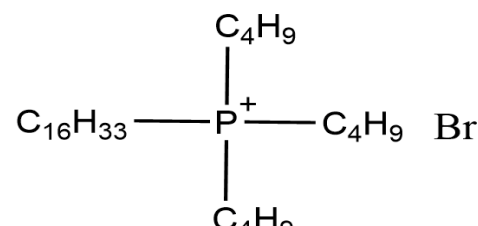
Металлопорфиразины, металлофталоцианины и субфталоцианин бора, использованные в качестве электродноактивных соединений, синтезировали на кафедре Медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ под руководством д.х.н., профессора Л.Г. Томиловой. Чистоту полученных соединений проверяли методами ЯМР спектроскопии, ЭСП, масс-спектрометрии MALDI TOF и тонкослойной хроматографии (ТСХ).

В мембранной композиции использовали ионогенные добавки трибутилгексадецилфосфония бромид (TBGDPBr) и натрия тетрафенилборат (TPhBNa) марки Sigma, а также ионные жидкости (ИЖ) различной природы. Структурные формулы соединений представлены в таблице 3.

Таблица 3. Структурные формулы ЭАК и ионогенных добавок.

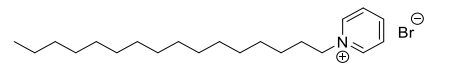
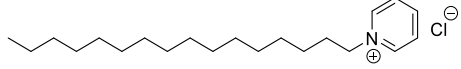
Название	Структурная формула	Сокращение
Тетракис(5,7-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)-6Н-1,4-дiazеино)[2,3- <i>b,g,l,q</i> ]металлопорфиразин		(4- <sup>t</sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> PANi(II) (PorNi(II))
Me = Ni(II), Mg(II), Co(II)		(4- <sup>t</sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> PAMg(II) (PorMg(II))
		(4- <sup>t</sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> PACo(II) (PorCo(II))

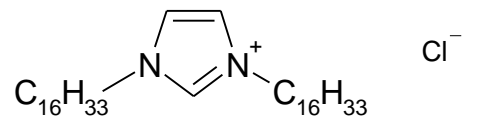
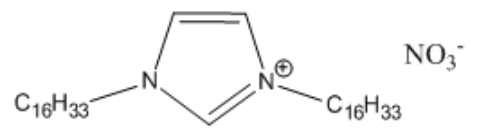
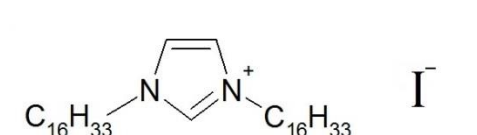
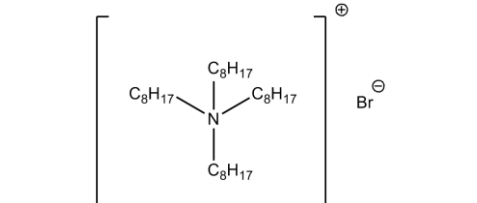
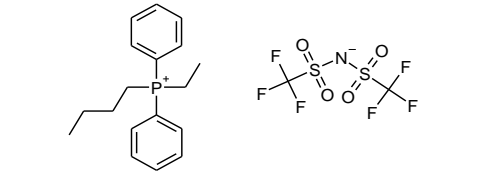
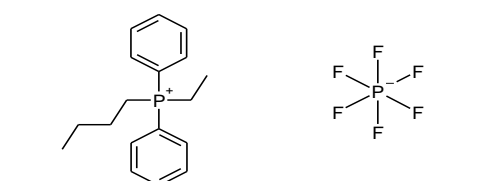
<p>Гидроксид тетраakis(5,7-ди(4-<i>трет</i>-бутилфенил)- 6Н-1,4- дiazepино)[2,3- b,g,l,q] порфиразина марганца(III)</p>		<p><math>(4\text{-}^t\text{BuPh})_8\text{Dz}_4\text{PAMn(III)OH}</math>  (PorMn(III))</p>
<p>Дихлорид тетра- <i>трет</i>- бутилфталоцианина платины(IV)</p>		<p><math>\text{Pc}^t\text{PtCl}_2</math></p>
<p>Ацетилацетонат тетра-<i>трет</i>- бутилфталоцианина железа(III)</p>		<p><math>\text{Pc}^t\text{Fe(III)}</math></p>
<p>Биядерный фталоцианин кобальта(II)</p>		<p><math>{}^t\text{Pc}_2\text{Co}_2</math></p>

Хлорид феноксизамещенного субфталоцианина бора		PhOSubPcBCl (SubPcB)
Тетрафенилборат натрия		TPhBNa
Трибутилгексадецилфосфония бромид		TBGDPBr

Низкоплавкие ионные материалы (ионные жидкости) хлорид, нитрат и иодид 1,3-дигексадецилимидазолия  $((C_{16})_2ImCl$ ,  $(C_{16})_2ImNO_3$ ,  $(C_{16})_2ImI$ ), дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид  $(DPBEPTf_2N)$ , дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат  $(DPBEPPF_6)$  синтезированы под руководством д.х.н. В.Е. Баулина (ИФХЭ РАН). Использовали хлорид и бромид цетилпиридиния  $(C_{16}PyCl$ ,  $C_{16}PyBr$ ) производства Merck (Германия) и бромид тетраоктиламмония  $(TOABr)$  производства Alfa Aesar (Великобритания). Структурные формулы использованных в работе ионных жидкостей представлены в таблице 4.

Таблица 4. Структурные формулы НПМ (ИЖ).

Название	Структурная формула	Обозначение	$T_{пл}, ^\circ C$
Бромид цетилпиридиния		$C_{16}PyBr$	65
Хлорид цетилпиридиния		$C_{16}PyCl$	85

Хлорид 1,3-дигексадецил-имидазолия		$(C_{16})_2ImCl$	68
Нитрат 1,3-дигексадецил-имидазолия		$(C_{16})_2ImNO_3$	69
Иодид 1,3-дигексадецил-имидазолия		$(C_{16})_2ImI$	64
Бромид тетраоктиламмония		TOABr	95-98
Дифенилбутилэтил-фосфония бис(трифлил)имид		DPBEPTf <sub>2</sub> N	72
Дифенилбутилэтил-фосфония гексафторфосфат		DPBEPPF <sub>6</sub>	130

Использовали фторированные одностенные углеродные нанотрубки (содержание фтора 2,57%), полученные в Институте наноразмерной науки и техники имени Ричарда Е. Смолли (Университет Райс, Хьюстон, США).

Для приготовления пластифицированных мембран ИСЭ использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 в качестве полимерного связующего; *орто*-нитрофенилоктиловый эфир (*o*-НФОЭ, 99%,  $\epsilon = 24,5$ , марки Sigma, США) и диэтилсебацнат (ДЭС, 97%,  $\epsilon = 4,1$ , марки Acros Organics, США) как пластификаторы; в качестве растворителя применяли тетрагидрофуран (ТГФ, «ч», ООО «Химкомплект», Россия).



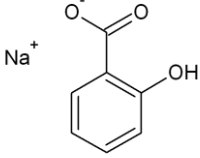
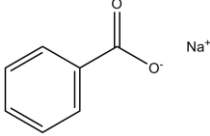
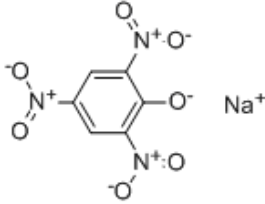
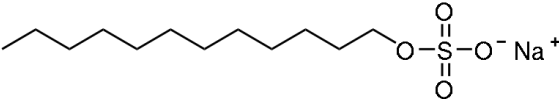
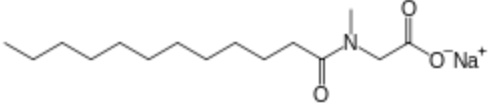
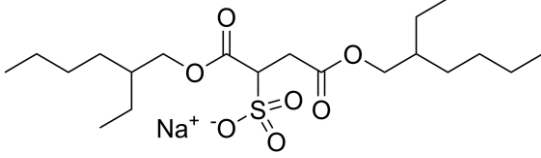
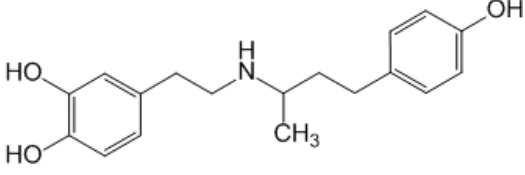
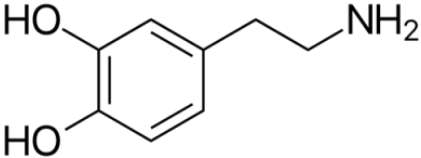
Для изготовления твердотельных датчиков применяли планарные электроды фирмы ООО «Русенс», выполненные методом трафаретной печати, и планарные электроды фирмы «BVT» (Чехия) с различным материалом токоотвода (углерод, серебро, платина).

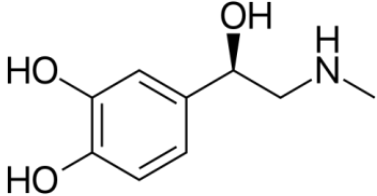
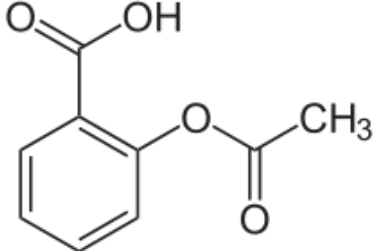
Исходные растворы солей органических и неорганических анионов для изучения потенциометрического отклика мембран готовили растворением в дистиллированной или деионизованной воде точной навески соединения (квалификации не ниже “ч.д.а.”); растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением.

Исходные растворы солей потенциалопределяющих (ПОИ) и посторонних ионов готовили растворением точной навески в дистиллированной воде; растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением. Использовали следующие реактивы: соли натрия (сульфат, фторид, ацетат, нитрит, хлорид, нитрат, бромид, бензоат, салицилат, перхлорат), калия (иодид, тиоционат), кофеиную, 2,4-дигидроксibenзойную, галловую кислоты, пикрат (Pic), додецилсульфат (DDS), лауроилсаркозинат (LS), бис(2-этилгексилсульфосукцинат) (BEHSS), тетрафенилборат ( $BPh_4$ ), бензилпенициллина натриевая соль (БП) (х.ч. или ч.д.а); также использовались винная, щавелевая, янтарная, глутаровая, адипиновая, малеиновая, фумаровая, фталевая, терефталевая, изофталевая, малоновая кислоты (х.ч. или ч.д.а). Возможности сенсоров оценивали на следующих реальных объектах: Добутамин Гексал лиофилизат («Hexal», Дания); Допамин (ОАО «Биохимик», Россия); Адреналин (ФГУП «Московский эндокринный завод», Россия); Глюкоза (ООО «Славянская аптека», Россия); Йодомарин 100 («Берлин-Хеми», Германия); Йодбаланс 100 («Мерк КГаА», Германия); Йодиол (ЗАО «Казанская фармацевтическая фабрика», Россия), Кардиомагнил («Такеда ГмбХ», Германия). Исходный раствор бензилпенициллина готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде, деионизацию проводили с помощью системы водоочистки Simplicity фирмы Millipore (США), удельное сопротивление 18 МОм×см. Структурные формулы некоторых органических соединений, использованных в работе, приведены в табл. 5.

Для установления кислотности растворов использовали 2М  $H_2SO_4$  и твердый LiOH. Для поддержания постоянного pH использовали фосфатный (pH = 6,86) и боратный (pH = 9,18) буферные растворы.

Таблица 5. Структурные формулы некоторых органических веществ, использованных в работе.

Название	Структурная формула	Обозначение
Салицилат натрия		Sal <sup>-</sup>
Бензоат натрия		Benz <sup>-</sup>
Пикрат натрия		Pic <sup>-</sup>
Додецилсульфат натрия		DDS <sup>-</sup>
N-лауроилсаркозинат натрия		LS <sup>-</sup>
Бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия		BEHSS <sup>-</sup>
Добутамин		-
Допамин		-

Адреналин		-
Ацетилсалициловая кислота		-

### 3.2. Приготовление мембран и конструкция ионоселективных электродов

Пластифицированные пленочные мембраны ( $m=0,2$  г) готовили по известной методике [20], последовательно растворяя в тетрагидрофуране (предварительно очищенном перегонкой, если не оговорено особо) при перемешивании пластификатор, ПВХ, электродноактивное вещество, ионногенную добавку. Полученные после испарения растворителя мембраны крепили с помощью специального наконечника и накидной гайки в цилиндрическом тefлоновом корпусе электрода (рис. 24). Рабочая поверхность мембран составила около  $0,5$  см<sup>2</sup>.

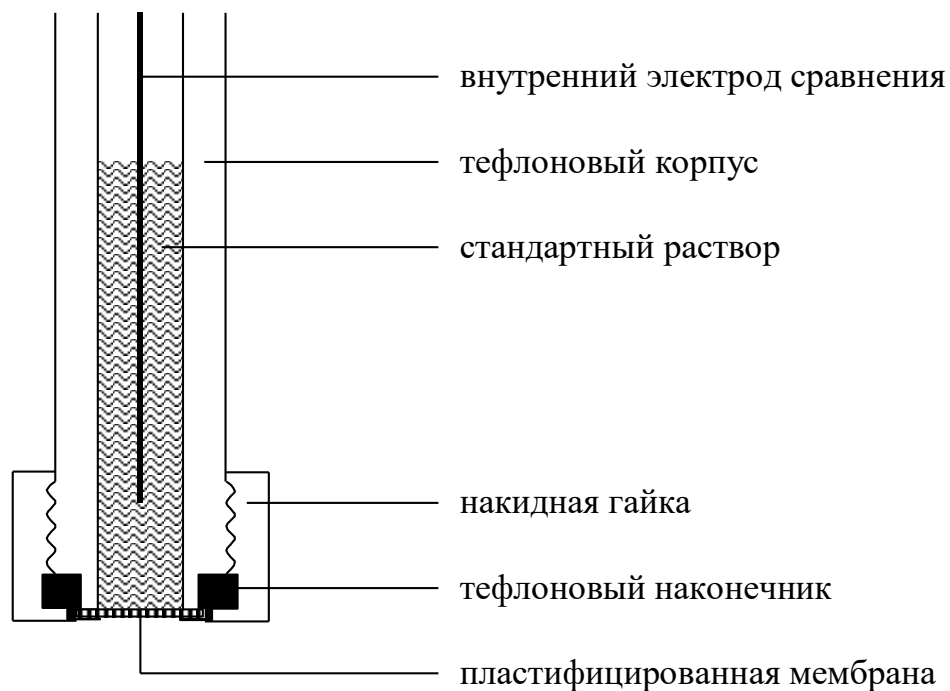


Рисунок 24. Конструкция жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной.

Печатные электроды представляют собой полимерную подложку, покрытую графитовыми чернилами и слоем изолятора; размеры электрода  $10 \times 28 \times 0,35$  мм (рис. 25). Рабочая поверхность ( $s = 0,2 \text{ см}^2$ ) свободна от изоляционного слоя.



Рисунок 25. Конструкция печатного планарного электрода.

Для приготовления электродов, модифицированных только ионным материалом, наносили на индикаторную поверхность твердотельного датчика навеску НПИМ (~0,5 мг) и плавил над электрической плиткой; через 2–3 мин охлаждения при комнатной температуре получали поверхность ИСЭ, модифицированную тонким ионочувствительным слоем затвердевшего НПИМ.

Для изготовления твердотельных ИСЭ, модифицированных НПИМ и металлокомплексными реагентами, поступали следующим образом: металлокомплексный реагент и НПИМ смешивали в соотношении 1:4 [17], после чего полученную смесь растворяли в 2-3 каплях тетрагидрофурана и наносили на индикаторную поверхность электрода при помощи стеклянной палочки. Масса модифицирующего слоя составляла ~ 0,5 мг. Таким образом, получили электроды, модифицированные смесью металлокомплексного реагента и ИЖ, и которые были готовы к работе через час после улетучивания растворителя.

### 3.3. Аппаратура и техника эксперимента

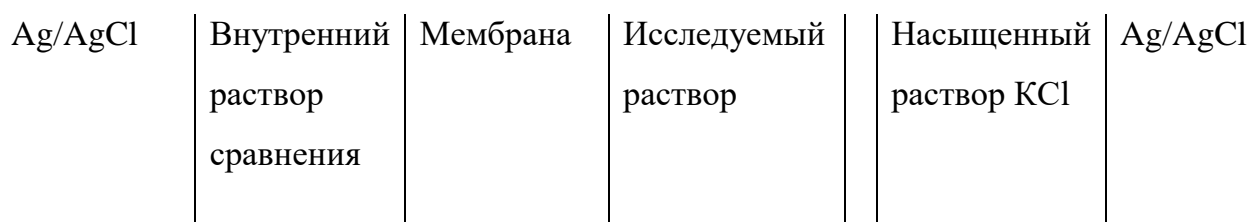
Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Helios- $\alpha$  в кварцевых кюветах ( $l = 0,5$  или  $1$  см), растворитель - бензол. MALDI-TOF масс-спектры регистрировали на приборе VISION-2000 с использованием в качестве матрицы 2,5-дигидроксibenзойную кислоту. Все растворители очищали по стандартным методикам непосредственно перед их использованием.

Электрохимические измерения проводили при помощи универсального потенциостата PalmSens (Palm Instruments BV, Нидерланды), соединенного с персональным компьютером. Циклические вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке, состоящей из стеклоуглеродного рабочего, стеклоуглеродного вспомогательного электродов и хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl (1M KCl), в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащего 0,1 М раствор тетрабутиламмония перхлората, при скорости развертки 50 мВ/с. Торцевые стеклоуглеродные электроды имели диаметр 2 мм. Перед началом измерений проводили механическую предобработку рабочих электродов, включающую несколько этапов:

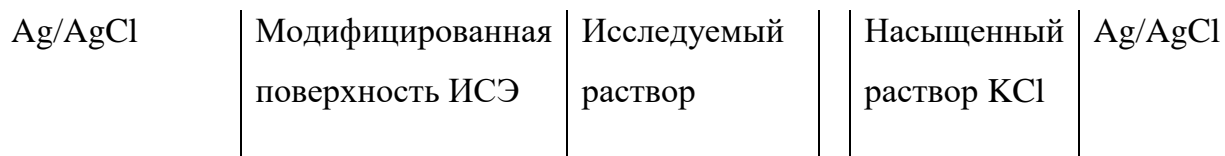
- 1) полировка порошком оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, США) до зеркального блеска (диаметр зерна 10 мкм, 50 нм);

2) полировка электрода с использованием суспензии оксида алюминия  $Al_2O_3$  (диаметр зерна 50 нм) в воде на полировальной ткани.

Потенциометрические измерения проводили на иономере “Эксперт 001” (“Эконикс-Эксперт”, Россия). Перед началом измерений электроды с пластифицированными мембранами кондиционировали в изучаемом растворе в течение суток. Внутренний раствор ИСЭ состоял из  $1,0 \times 10^{-4}M$  или  $1,0 \times 10^{-3}M$  раствора потенциалоопределяющего иона и 1-2 капель насыщенного раствора KCl. Внутренним электродом сравнения служила серебряная проволока, электролитически покрытая слоем хлорида серебра. Функцию внешнего электрода сравнения выполнял заполненный насыщенным раствором KCl хлоридсеребряный электрод марки “ЭВЛ-1МЗТ” (Россия). Электрохимические свойства приготовленных пластифицированных мембран изучали, измеряя ЭДС гальванической цепи с переносом:



Твердотельные планарные электроды использовали для измерения потенциала после кондиционирования в  $1,0 \times 10^{-3}M$  растворе потенциалоопределяющего иона в течение 1-2 часов. В случае использования твердотельных сенсоров схема гальванической цепи имеет следующий вид:



Регистрацию потенциала проводили в условиях, когда его дрейф составлял не более 1 мВ/мин ( $\Delta E/\Delta t \leq 1$  мВ/мин). Время от момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления 95% от значения равновесного потенциала определяли как время отклика электрода.

Предел обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) оценивали согласно рекомендациям IUPAC как величину отклонения  $(\lg 2) \times S$  экстраполированного прямолинейного участка электродной функции от экспериментальной кривой [131]. Значения коэффициентов потенциометрической селективности ( $k_{ij}^{\text{пот}}$ ) определяли методом бионных потенциалов [132] при концентрациях основного и постороннего ионов равных  $1 \times 10^{-1} \text{M}$  или  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Расчёт проводили по следующей формуле 1:

$$\lg k_{i/j}^{\text{пот}} = \frac{z_i}{S} (E_j - E_i) + \left(1 - \frac{z_i}{z_j}\right) \lg a_i \quad (1),$$

где  $E_i$ ,  $E_j$  — значения электродных потенциалов, измеренные в растворах основного и мешающего ионов (мВ),  $Z_i$  и  $Z_j$  — заряды ионов,  $a_i$  — активность основного иона в растворе,  $S$  — значение крутизны электродной функции для однозарядного иона при  $25^\circ\text{C}$  ( $59,16 \text{ мВ/дек}$  – теоретическое значение крутизны при  $25^\circ\text{C}$ ).

Контроль pH осуществляли на иономере/pH-метре “Эксперт 001” (“Эконикс-Эксперт”, Россия) с комбинированным стеклянным электродом (модель ЭСК-10601/7, Россия). Для определения зависимости потенциала от кислотности среды в раствор ПОИ, предварительно подкисленный  $2 \text{M H}_2\text{SO}_4$  до pH 2, добавляли при перемешивании кристаллический LiOH и фиксировали потенциал.

Определение содержания активных компонентов в лекарственных средствах проводили методом добавок [20]. Перед измерением концентрации соответствующего аниона в пробе строили градуировочный график по серии стандартных растворов в интервале концентраций  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1} \text{M}$ . Проводили пробоподготовку, отбирали аликвоту, которую переносили в стакан, опускали хлоридсеребряный электрод сравнения и модифицированный ИСЭ и измеряли э.д.с. цепи. Затем добавляли точно отмеренное количество стандартного раствора определяемого иона и измеряли значение э.д.с. Расчёт проводили по следующей формуле 2 (с учетом разбавления):

$$C_x = C_s \left( \frac{V_s}{V_p + V_s} \right) \left[ 10^{\Delta E / S} - \left( \frac{V_p}{V_p + V_s} \right) \right]^{-1} \quad (2),$$

где  $C_x$ ,  $C_s$  – концентрация анализируемого и стандартного растворов,  $V_s$  – объем добавленного стандартного раствора,  $V_p$  – объем анализируемого раствора,  $S$  — значение крутизны электродной функции,  $\Delta E$  – изменение э.д.с. цепи.

В некоторых случаях использовали метод двойной стандартной добавки. Рассчитывали параметр  $R = \frac{E_3 - E_1}{E_2 - E_1}$ , связанный с искомой концентрацией следующим образом:

$$R = \frac{\lg\left(\frac{C_x + 2\Delta C}{C_x}\right)}{\lg\left(\frac{C_x + \Delta C}{C_x}\right)},$$

где  $\Delta C$  – величина, на которую возрастает концентрация анализируемого раствора при введении добавки. В [20] приведена таблица, в которой найденному значению  $R$  соответствует отношение  $\frac{C_x}{\Delta C}$ . Концентрацию анализируемого раствора рассчитывали по формуле  $C_x = R \cdot \Delta C$ .



# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При работе над данным разделом диссертации использованы публикации автора [133-136], в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования.

## Глава 4. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов порфиразинов и низкоплавких ионных материалов

### 4.1. Общие характеристики и предварительные исследования

Как упоминалось в обзоре литературы, металлокомплексы алкилдиазепиновых производных порфиринов ранее для создания ИСЭ не использовали. Можно было ожидать, что наличие в структуре потенциальных ионофоров металлов различной природы в сочетании с копланарностью хелатного узла и общей гидрофобностью этих соединений позволит получить селективные и чувствительные сенсоры на анионы.

В настоящей главе приведены результаты исследования ИСЭ с пластифицированными мембранами, содержащими порфиразины никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II) (выбор определялся синтетической доступностью металлокомплексов) и добавку катионогенного компонента – хлорида, нитрата или иодида 1,3-дигексадецилимидазолия (НПИМ) (табл. 6).

Мембранная композиция пластифицированных *o*-НФОЭ ПВХ-мембран имела следующий состав (масс. %):

ПВХ: *o*-НФОЭ: (4-*t*-BuPh)<sub>8</sub>Dz<sub>4</sub>РАМе (PorMe) – 32,7: 65,3: 2

\* ПВХ: *o*-НФОЭ: (4- *t*-BuPh)<sub>8</sub>Dz<sub>4</sub>РАМе (PorMe): НПИМ – 32,3: 65,2: 2: 0,5

Таблица 6. Исследованные пластифицированные мембраны ИСЭ на основе порфирина никеля(II), магния(II), марганца(III) и кобальта(II).

Мембрана, №	Активный компонент	Ионогенная добавка (НПИМ)
Мембрана 1	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАNi(II)	–
Мембрана 2	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАMn(III)ОН	
Мембрана 3	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАMg	
Мембрана 1*	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАNi	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl
Мембрана 2*	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАMn(III)ОН	
Мембрана 3*	(4- <i>t</i> -BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАMg(II)	
Мембрана 4	–	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl
Мембрана 5	(4- <sup><i>t</i></sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАСо(II)	–
Мембрана 5*	(4- <sup><i>t</i></sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАСо(II)	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl
Мембрана 6	–	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>
Мембрана 6*	(4- <sup><i>t</i></sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАСо(II)	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Im NO <sub>3</sub>
Мембрана 7	–	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI
Мембрана 7*	(4- <sup><i>t</i></sup> BuPh) <sub>8</sub> Dz <sub>4</sub> РАСо(II)	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI

\*–все данные мембраны содержат НПИМ

Исследовали также твердотельные датчики, полученные модифицированием планарных печатных электродов смесью порфирацин металла/НПИМ и только НПИМ.

Известно, что свойства мембран на основе металлокомплексных соединений во многом определяются природой металла. Руководствуясь этим, провели предварительные исследования отклика ИСЭ в растворах некоторых анионов.

Так, в случае соединения магния, по аналогии с хлорофиллом – магниевым комплексом тетрапиррольного макроцикла, можно было ожидать ионофорного поведения в отношении к гидрофосфат-иону (константа устойчивости гидрофосфатного комплекса магния(II) составляет:  $\lg K_{уст} = 2,91$  [137]).

В соответствии с этим, изучили отклик на гидрофосфат мембраны на основе комплекса магния (а для сравнения – марганца и никеля). Все исследования проводили при  $pH=8,0$ , где доминирует двухзарядная форма аниона [138].

Оказалось, что для мембран 3, 3\* на основе порфиразина магния(II) и 2, 2\* на основе порфиразина марганца(III) обнаружен субнернстовский анионный отклик. Электрохимические характеристики мембран близки и приведены в таблице 7. ИСЭ с мембранами 1 и 1\* на основе порфиразина никеля(II) не проявляют чувствительности к гидрофосфату.

Таблица 7. Электрохимические характеристики ИСЭ в растворах гидрофосфата ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Мембрана, №	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $S_{мин}$ , М
Мембрана 2	$-(18 \pm 2)$	$6,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-6}$
Мембрана 2*	$-(17 \pm 3)$	$6,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-6}$
Мембрана 3	$-(16 \pm 2)$	$4,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-6}$
Мембрана 3*	$-(20 \pm 2)$	$5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-6}$

К сожалению, как видно, наклон электродной функции намного ниже теоретического, наблюдается плохая воспроизводимость электрохимических характеристик.

Исследовали также отклик тех же мембран в растворах аниона бензилпенициллина, БП (карбоксилатная анионная группа). Ранее в работах нашей научной группы [139] и в зарубежных публикациях [140] показано, что ИСЭ на основе фталоцианинов металлов можно использовать для определения  $\beta$ -лактамных антибиотиков. Известно, что металлопорфиразины обладают рядом дополнительных достоинств для создания ИСЭ по сравнению с фталоцианинами: структура порфиразина

более жесткая по сравнению со структурой порфирина и фталоцианина, молекула обладает большей компланарностью, что обеспечивает лучшую доступность атома металла для связывания с целевым анионом, при этом молекулярная масса соединения приводит к увеличению его липофильности. Все это позволяло надеяться на хороший отклик по отношению к бензилпенициллину.

Электрохимические свойства полученных сенсоров иллюстрирует табл. 8, вид электродных функций ИСЭ представлен на рис. 26 и 27.

Таблица 8. Электрохимические свойства ИСЭ с пластифицированной мембраной в растворах БП (n=3, P=0,95).

Мембрана, №	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения С <sub>мин</sub> , М
Мембрана 1	-(12±3)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Мембрана 1*	-(46±3)	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Мембрана 2	-(28±2)	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Мембрана 2*	-(58±2)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-5}$
Мембрана 3	-(21±3)	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Мембрана 3*	-(46±4)	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4}$

\*–все мембраны содержат НПММ

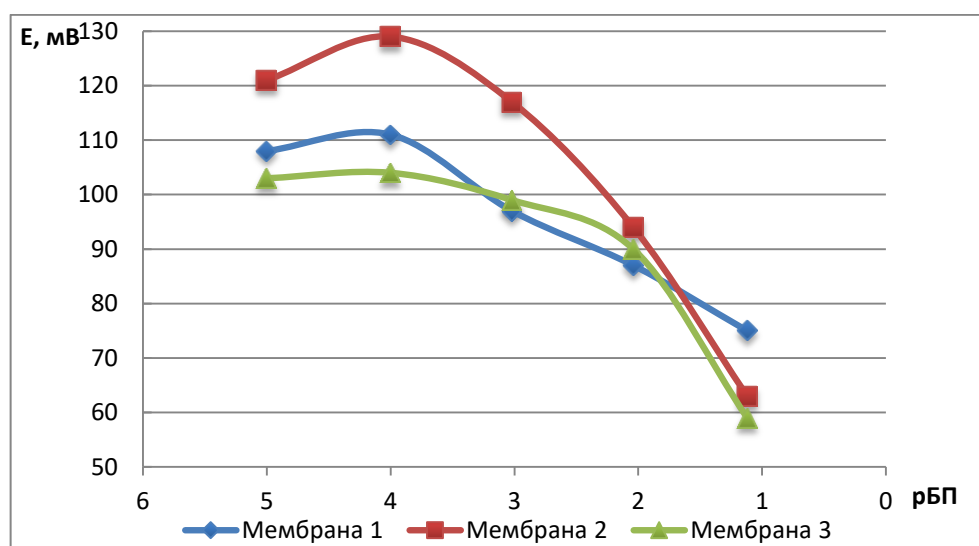


Рисунок 26. Электродные функции ИСЭ в растворе БП. Мембраны 1- порфиразин Ni(II), 2 – порфиразин Mn(III), 3 – порфиразин Mg(II).

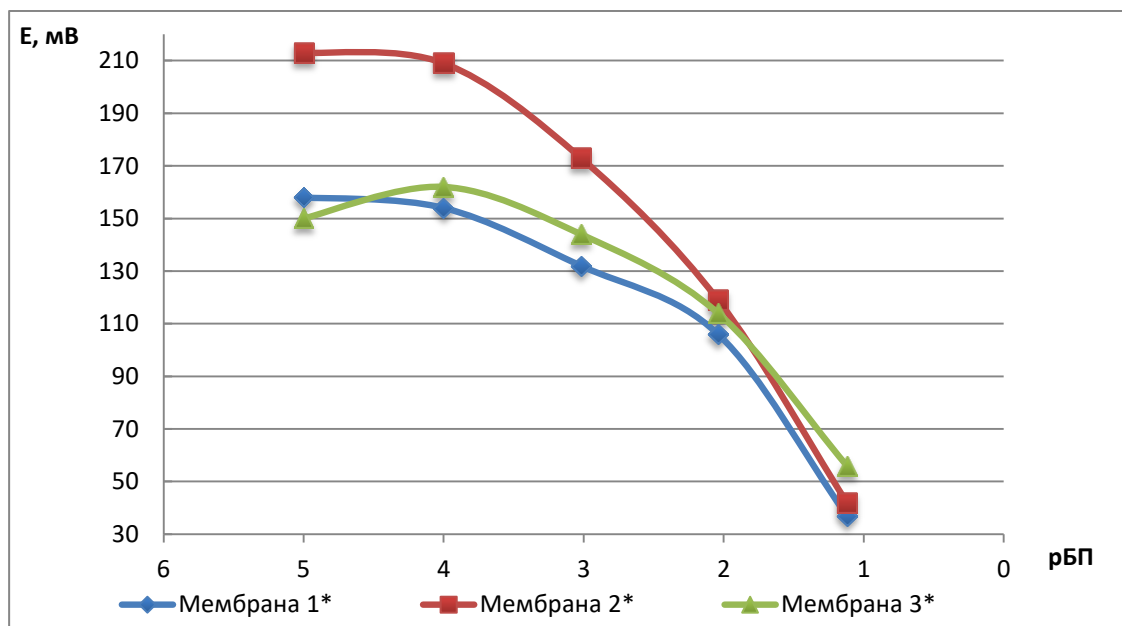


Рисунок 27. Электродные функции ИСЭ в растворах БП. Мембраны с добавкой ИЖ ( $(C_{16}H_{33})_2ImCl$ , содержащие: 1\* – порфиразин Ni(II), 2\* – порфиразин Mn(III), 3\* – порфиразин Mg(II).

Как видно из табл. 8 и рис. 26, 27, природа металла в металлокомплексном реагенте играет существенную роль; наилучшую чувствительность к бензилпенициллину проявляет мембрана на основе порфиразина марганца(III).

При введении в мембранную композицию ионогенной добавки характеристики всех мембран улучшаются. Наилучшими характеристиками в растворах БП обладает мембрана 2\* на основе порфиразина марганца(III) с НПМ ( $(C_{16})_2ImCl$  в качестве ионогенной добавки. Мембрана 2\* обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции  $S = -(58 \pm 2)$  мВ/дек и более низким, чем остальные мембраны, пределом обнаружения ( $C_{мин} = 7,0 \times 10^{-5} M$ ).

Дальнейшие исследования проводили с ИСЭ на основе этой мембранной композиции, используя для сравнения электрод с мембраной 2, содержащей в качестве ЭАК только порфиразин марганца(III).

Установлено, что время отклика мембраны 2\* в растворах БП с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  и  $1 \times 10^{-4} M$  не превышает 20 с (рис. 28).

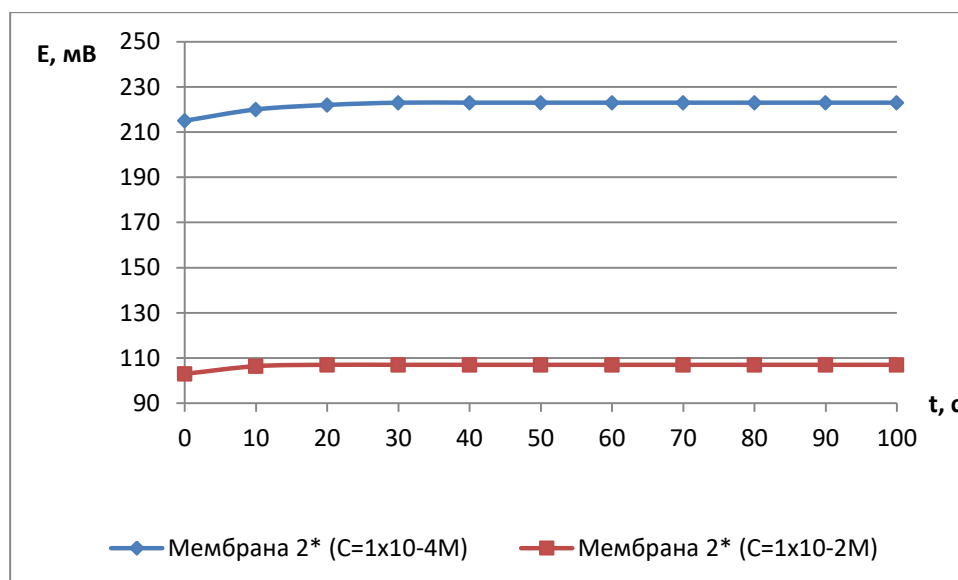


Рисунок 28. Кинетические кривые мембраны 2\* в растворах бензилпенициллина разной концентрации.

Исследована зависимость потенциала электродов на основе порфирина марганца(III) от pH. Установлено, что для ИСЭ на основе только порфирина марганца(III) изменение pH раствора сильно влияет на потенциал. Введение в мембранную композицию НПММ несколько снижает pH-зависимость датчика. Использование в качестве электроноактивного компонента порфирина марганца(III) с ионогенной добавкой позволяет определять БП в анионной форме в интервале pH 6-8 (рис. 29).

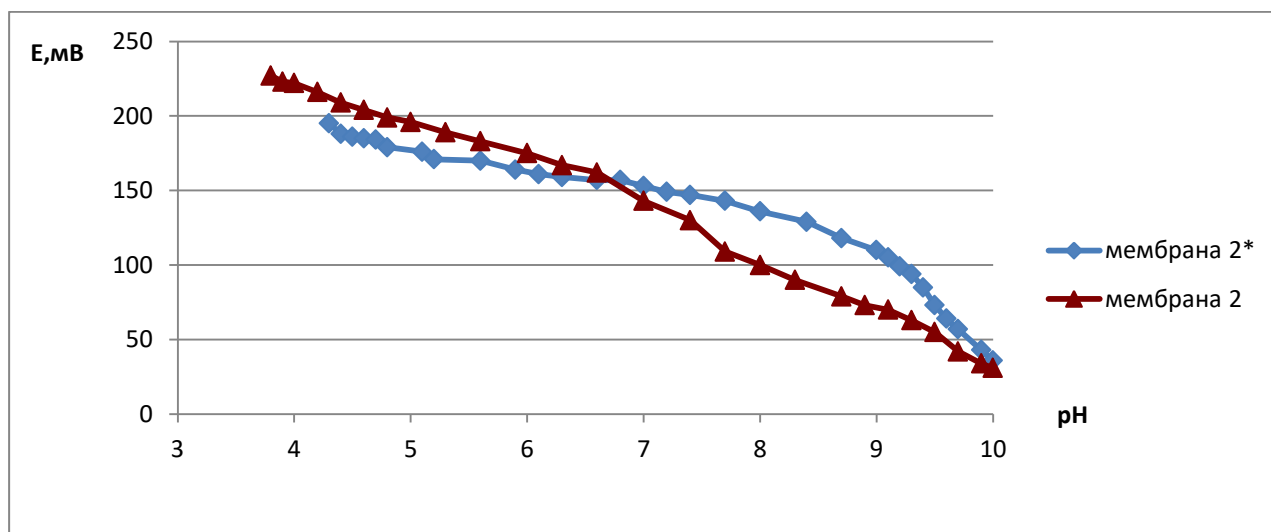


Рисунок 29. pH-зависимости ИСЭ с мембранами 2 – порфирин Mn(III) и 2\* – порфирин Mn(III) с добавкой НПММ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl в растворе БП (C=1×10<sup>-2</sup>M).

Сложная зависимость потенциала ИСЭ от кислотности исследуемого раствора связана, по-видимому, с разложением бензилпенициллина в щелочном растворе. При увеличении кислотности раствора ( $\text{pH} < 5$ ) уменьшается доля анионной формы БП.

Методом бионных потенциалов исследована потенциометрическая селективность мембран на основе порфиразина марганца(III) к БП в присутствии посторонних неорганических и органических анионов. Значения коэффициентов селективности представлены на рис. 30.

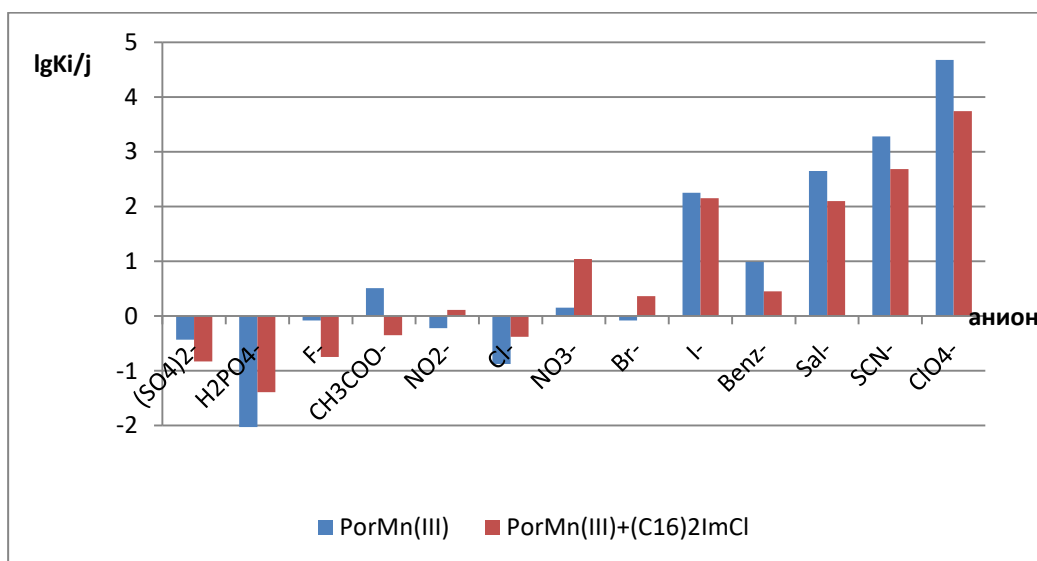


Рисунок 30. Потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 2 – порфиразин Mn(III) и 2\* – порфиразин Mn(III) с добавкой НПМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl к БП (C=1×10<sup>-2</sup>М).

Как видно, в целом селективность исследуемых мембран к БП невысока, сравнительно гидрофобные анионы сильно влияют на потенциал ИСЭ.

Таким образом, полученные ИСЭ вряд ли подходят для определения бензилпенициллина в сложных объектах. Однако данные о селективности указывают на иные возможности. Как видно из диаграммы рис.30, из неорганических анионов наиболее сильно искажает отклик ИСЭ к бензилпенициллину иодид-ион. В связи с этим мы исследовали возможность получения иодид-селективных ИСЭ на основе порфиразина марганца(III).

## 4.2. Иодид-селективные электроды на основе порфиразина марганца(III) и НПИМ

### 4.2.1. Электрохимические свойства пластифицированных ПВХ-мембранных ИСЭ

Изучены ИСЭ с тремя мембранами: на основе порфиразина марганца(III) – мембрана 2, а также порфиразина марганца(III) с добавкой НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  – мембрана 2\* и для сравнения мембрана, содержащая только НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  – мембрана 4. Электрохимические характеристики мембран представлены в табл. 9, электродные функции – на рис.31.

Таблица 9. Электрохимические свойства пластифицированных ПВХ-мембран в растворах иодида ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Мембрана, №	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{мин}$ , М
Мембрана 2	$-(38 \pm 3)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-5}$
Мембрана 2*	$-(55 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-6}$
Мембрана 4	$-(33 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-5}$



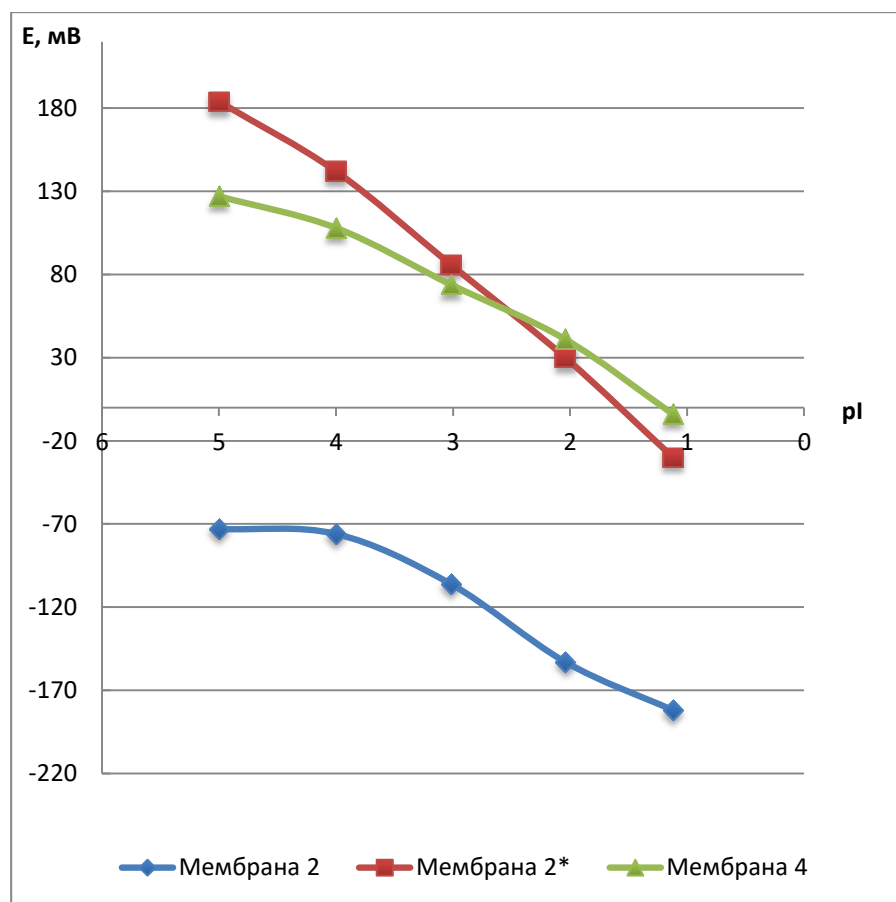


Рисунок 31. Электродные функции ИСЭ с мембранами 2 – порфиразин Mn(III), 2\* – порфиразин Mn(III) с добавкой НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  и 4 – НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  в растворах иодида.

Из полученных данных следует, что мембрана 2, содержащая только порфиразин марганца(III), проявляет субнёрнстовский отклик к иодиду. Введение в мембранную композицию ионогенной добавки НПИМ существенно улучшает электрохимические свойства: крутизна электродной функции приближается к теоретической ( $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек), предел обнаружения снижается ( $C_{мин}=6,0\times 10^{-6}M$ ). Мембрана 4, как и мембрана 2, также имеет крутизну электродной функции ниже теоретической величины:  $S=-(33\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=2,0\times 10^{-5}M$ .

Установлено, что время отклика ИСЭ с мембранами 2\* и 4 (для сравнения) не превышает 10 с даже в разбавленных растворах иодида (рис. 32).

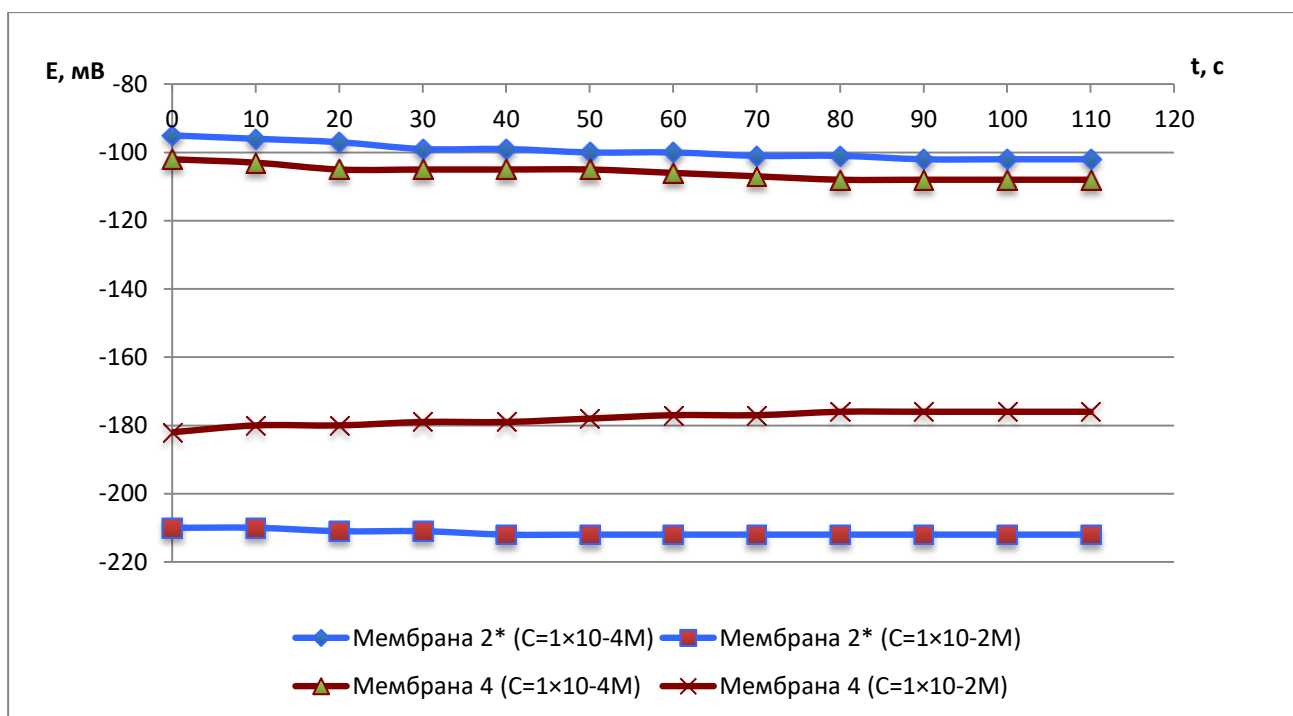


Рисунок 32. Кинетические кривые мембран 2\* (на основе  $\text{PorMn(III)} + (\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ ) и 4, содержащей только  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ , в растворах иодида разной концентрации.

Исследование зависимости потенциала электрода на основе порфирина марганца(III) с добавкой  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  от pH показало, что в интервале pH 4,5 – 7,5 (рис. 33) мембранный потенциал не зависит от кислотности исследуемого раствора KI.

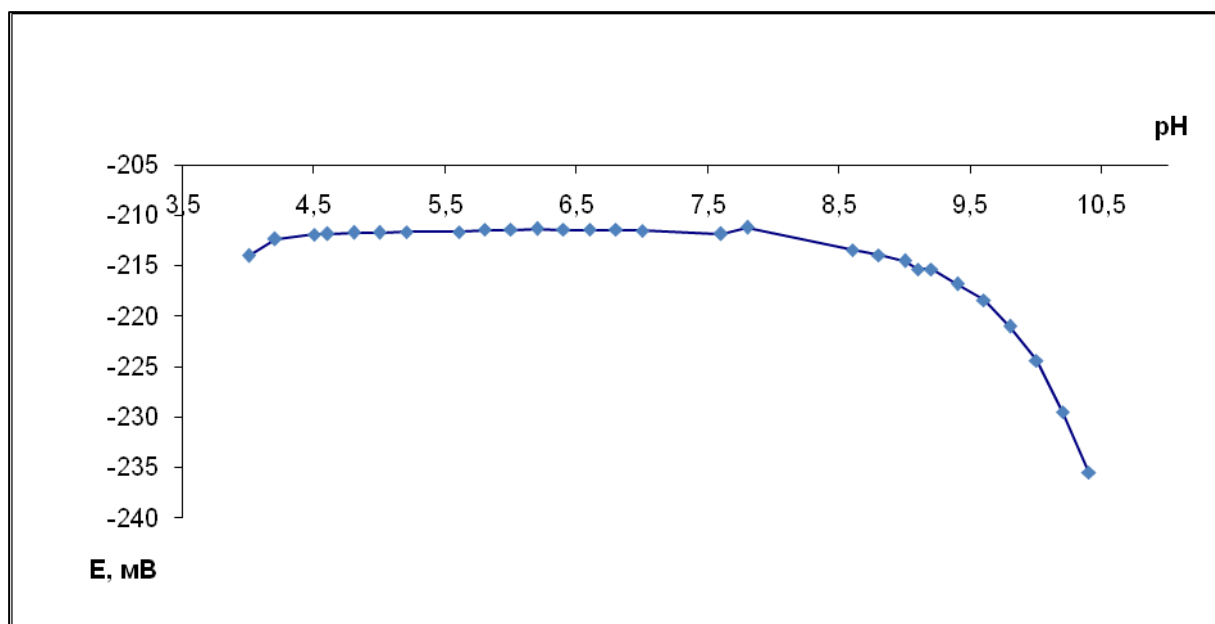


Рисунок 33. pH-зависимость ИСЭ с мембраной 2\* – порфиралин Mn(III) с добавкой ИЖ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  в растворе иодида ( $\text{C}=1 \times 10^{-2}\text{M}$ ).

Изучена потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 2\* и 4 по отношению к иодид-иону в присутствии неорганических и органических анионов (рис. 34). Установлено, что селективность мембран коррелирует с липофильностью анионов. Мембрана 4, содержащая только НПИМ, проявляет существенно более низкую селективность к иодиду в присутствии гидрофильных анионов. В присутствии практически всех посторонних анионов ИСЭ на основе порфиразина марганца(III) с добавкой НПИМ (мембрана 2\*) обладает более высокой селективностью.

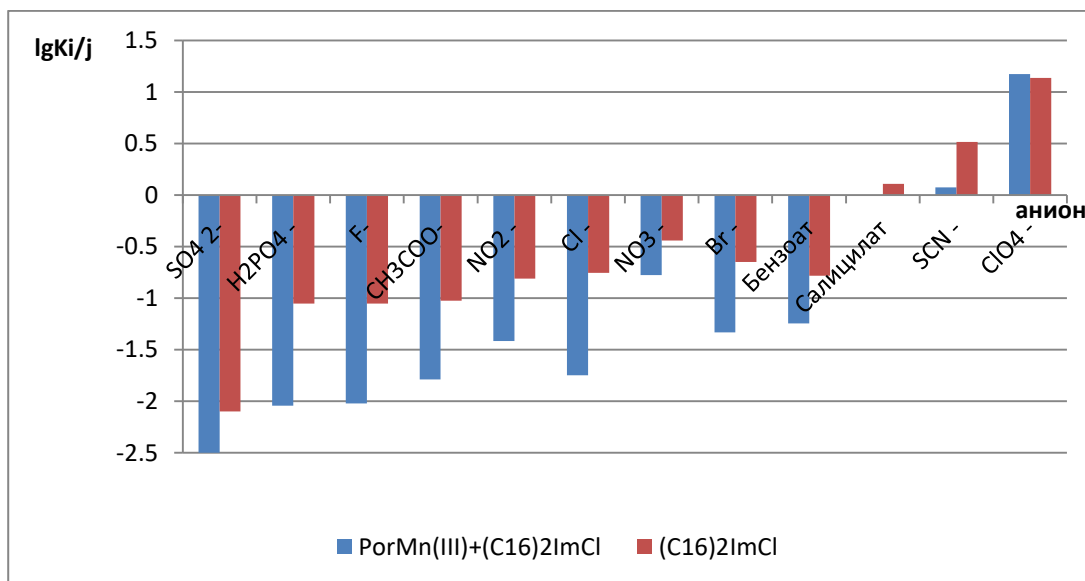


Рисунок 34. Потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 2\* – порфиразин Mn(III) с добавкой НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl и 4 – НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl к иодиду (C=1×10<sup>-2</sup> М).

Столь различная селективность двух мембран свидетельствует о различном механизме потенциалообразования. В мембране 4 НПИМ функционирует как ионообменник, а при использовании порфиразина марганца(III) в мембране 2\* возможно связывание аниона по двум вероятным механизмам:

- 1 – координация дополнительного лиганда с образованием отрицательно заряженного комплекса; при этом реагент выступает в мембране как нейтральный переносчик;
- 2 – может происходить и лигандный обмен; в этом случае электродноактивный компонент функционирует как заряженный переносчик, а образованный комплекс нейтрален [77, 141]. Тот факт, что во всех случаях введение в мембрану наряду с порфиразином ионогенной добавки, содержащей липофильный катион (т.е. заряд липофильного иона добавки противоположен заряду аналита), значительно улучшает все характеристики ИСЭ, говорит в пользу того, что порфиразин марганца(III)

функционирует в мембране в соответствии с первым механизмом - как нейтральный переносчик.

#### 4.2.2. Применение ПВХ-мембранного ИСЭ для определения иодида в лекарственном средстве «Йодиол»

Разработанный электрод с мембраной 2\* на основе порфиразина марганца(III), модифицированный НПММ ( $C_{16}$ )<sub>2</sub>ImCl, использовали для определения иодида в препарате «Йодиол» (ЗАО «Казанская фармацевтическая фабрика», г. Казань). Йодиол представляет собой раствор для местного и наружного применения, состоящий из иода, иодида калия и поливинилового спирта.

Использовали метод добавок и градуировочного графика. Для определения содержания иодид-иона методом добавок 0,50 мл раствора препарата переносили в колбу на 100,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали 10,00 мл раствора, погружали в него ИСЭ и электрод сравнения и регистрировали потенциал, затем добавляли по каплям  $1,0 \times 10^{-3}$  М раствор KI и регистрировали потенциал. Неизвестную концентрацию вычисляли по соответствующей формуле (2).

Определение по градуировочному графику проводили, регистрируя потенциал стандартных и анализируемого растворов. Результаты определения иодид-иона в препарате «Йодиол» представлены в табл. 10.

Таблица 10. Результаты определения иодида в препарате «Йодиол» (n=3, P=0,95).

Метод	Найдено, М	$S_r$	Заявлено, М
добавок	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	0,03	$1,8 \times 10^{-4}$
градуировочного графика	$(2,3 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	0,1	

Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод стандартных добавок более точен, чем метод градуировочного графика. Преимущества метода добавок хорошо известны [142].

Таким образом, лучшими электрохимическими характеристиками для определения иодид-иона в водном растворе обладает мембрана на основе порфиразина марганца(III) с ионогенной добавкой. Предложенный ИСЭ пригоден для определения иодида в лекарственном препарате. Для решения подобной задачи можно

рекомендовать метод добавок, так как в этом случае полученный результат ближе к истинному содержанию и выше воспроизводимость определения.

### 4.3. Иодид-селективные электроды на основе порфиразина кобальта(II) и НПИМ

Замена центрального атома металла порфиразина на кобальт, также как и марганец, обладающего высоким координационным числом, не случайна: ранее в нашей лаборатории проводились работы по изучению фталоцианинов Co(II) и Co(III) в роли электродноактивных компонентов пластифицированных мембран салицилат-селективных электродов [74]. Порфиразин кобальта(II) – новое соединение – впервые исследовано нами в этом качестве.

#### 4.3.1. Электрохимические свойства пластифицированных ПВХ-мембранных ИСЭ

Сравнили потенциметрический отклик пластифицированных *o*-нитрофенилоктиловым эфиром мембран, содержащих порфиразин кобальта(II) (мембрана 5), порфиразин кобальта(II) с добавкой НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl (мембрана 5\*) и только НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl (мембрана 4). В растворах иодида электрод с мембраной 5\* на основе порфиразина кобальта(II) с добавкой НПИМ демонстрирует близкий к теоретическому наклон электродной функции ( $S = -(57 \pm 1)$  мВ/дек), предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 8,3 \times 10^{-6}$  М (таб. 11, рис. 35). Время отклика в разбавленных растворах ( $c = 1,0 \times 10^{-4}$  М) не превышает 30 с, в более концентрированных растворах ( $c = 1,0 \times 10^{-2}$  М) равновесный потенциал достигается за 20 с (рис. 36). В то время как крутизна электродной функции для пластифицированных мембран, содержащих только порфиразин кобальта(II) или только (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl существенно ниже.

Таблица 11. Электрохимические характеристики ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной (n=3, P=0,95).

ИСЭ с пластифицированной мембраной, №	Электрохимические характеристики ИСЭ с пластифицированной мембраной		
	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{\text{мин}}$ , М
Мембрана 4	$-(33 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-5}$
Мембрана 5	$-(32 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Мембрана 5*	$-(57 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$8,3 \times 10^{-6}$

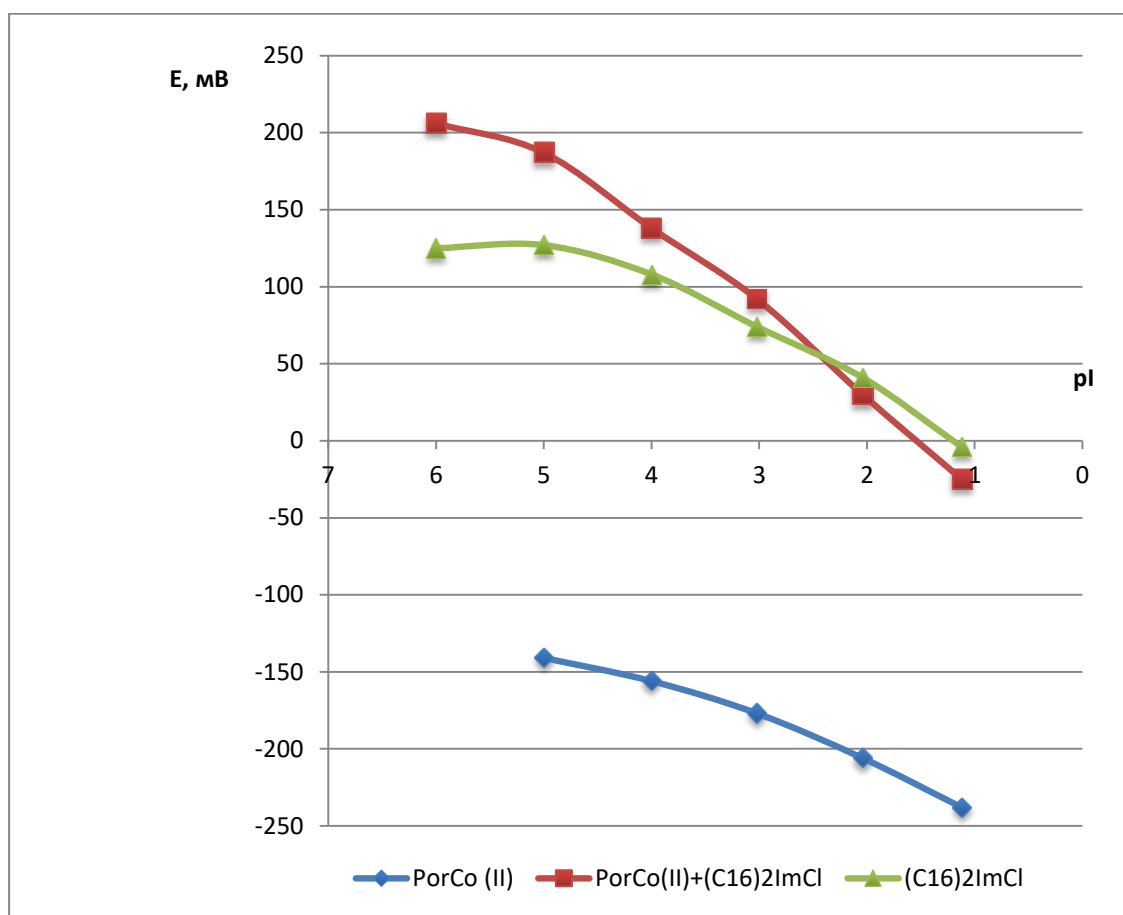


Рисунок 35. Электродные функции ПВХ-мембран на основе НПИМ  $(C_{16}H)_{2}ImCl$  (мембрана 4), порфиразина кобальта(II) (мембрана 5), смеси порфиразина кобальта(II) и НПИМ (мембрана 5\*) в растворах иодида.

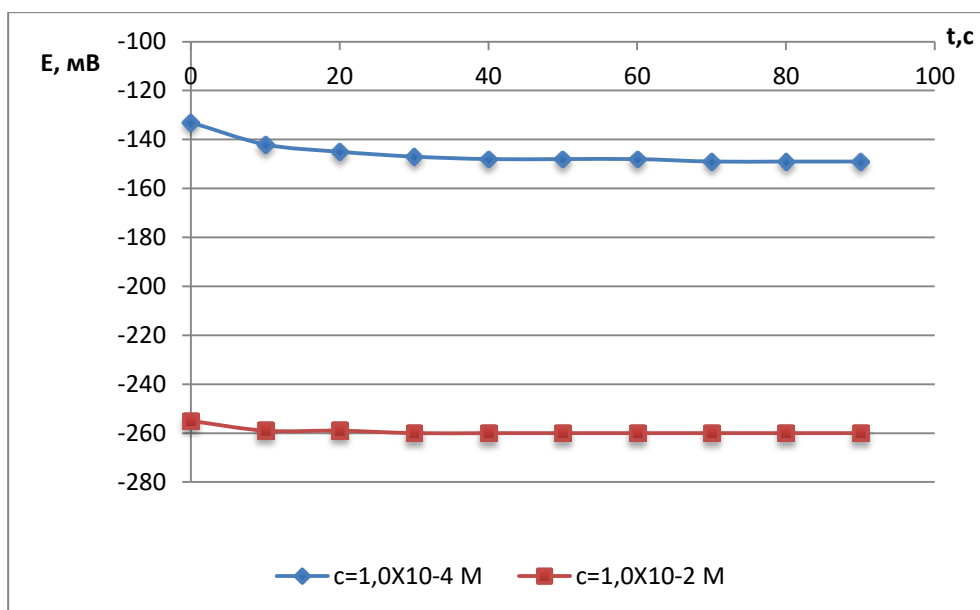


Рисунок 36. Кинетические кривые мембраны 5\* на основе порфиразина кобальта(II) и НПИМ  $(C_{16}H)_{2}ImCl$  в растворах иодида разной концентрации

Отметим, что основные характеристики двух сенсоров на основе порфиразинов марганца и кобальта близки. Различия в поведении этих электродов с пластифицированными мембранами, содержащими порфиразины, с различными центральными атомами, возможно, могут проявляться в их селективных свойствах.

В результате изучения потенциометрической селективности пластифицированных мембран на основе порфиразина кобальта(II) с добавкой НПИМ (мембрана 5\*) и только НПИМ  $(C_{16})_{2}ImCl$  (мембрана 4) по отношению к иодиду. Установлено, что мешающее влияние посторонних ионов на потенциал сенсора возрастает в ряду:  $SO_4^{2-} < H_2PO_4^- < F^- < CH_3COO^- < Cl^- < NO_2^- < Br^- < Benz^- < NO_3^- < Sal^- < SCN^- < ClO_4^-$  (для мембраны, содержащей порфиразин кобальта(II) и НПИМ) и  $SO_4^{2-} < H_2PO_4^- = F^- < CH_3COO^- < NO_2^- < Benz^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < Sal^- < SCN^- < ClO_4^-$  (для мембраны на основе НПИМ). Мембрана, содержащая порфиразин кобальта(II) и НПИМ, проявляет более высокую селективность к иодиду, по сравнению с мембраной 4 на основе  $(C_{16})_{2}ImCl$ . Это, как и в случае порфиразина марганца(III), свидетельствует о возможности реализации специфических взаимодействий при введении в мембранную композицию металлокомплексного реагента в отличие от мембран, содержащих только низкоплавкий ионный материал и функционирующих по ионообменному механизму (рис. 37).

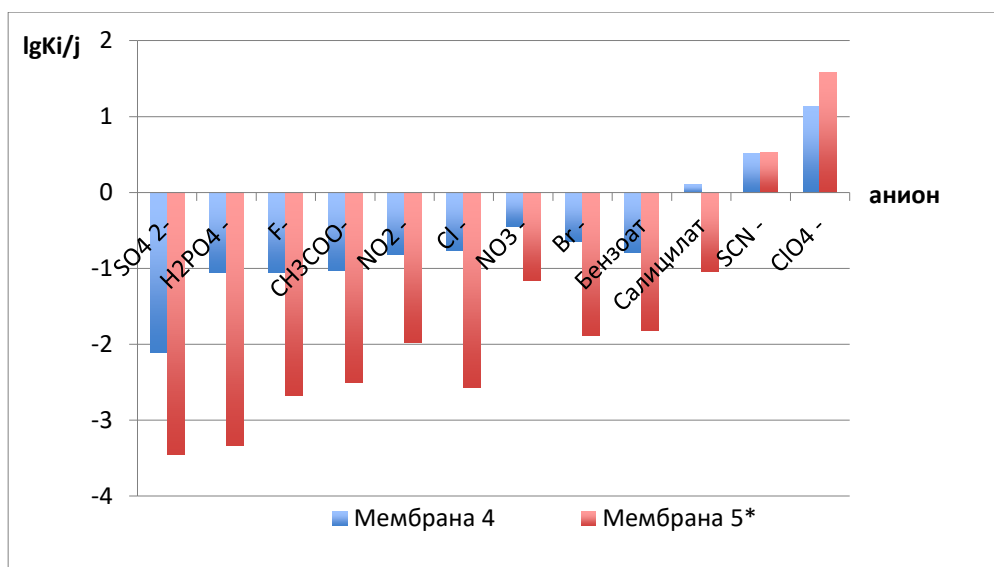


Рисунок 37. Потенциометрическая селективность мембрана 4 – НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  и мембраны 5\* на основе порфирина кобальта(II) с добавкой этого НПИМ.

В целом ряд влияния посторонних анионов на определение иодида для ИСЭ на основе порфирина кобальта(II) с добавкой  $(C_{16})_2ImCl$  аналогичен ряду, полученному для мембраны на основе порфирина марганца(III) и этого же НПИМ. Однако при использовании соединения кобальта(II) электрод более селективен по отношению к иодиду в присутствии гидрофильных анионов, потенциометрические коэффициенты селективности на порядок ниже (рис. 38).

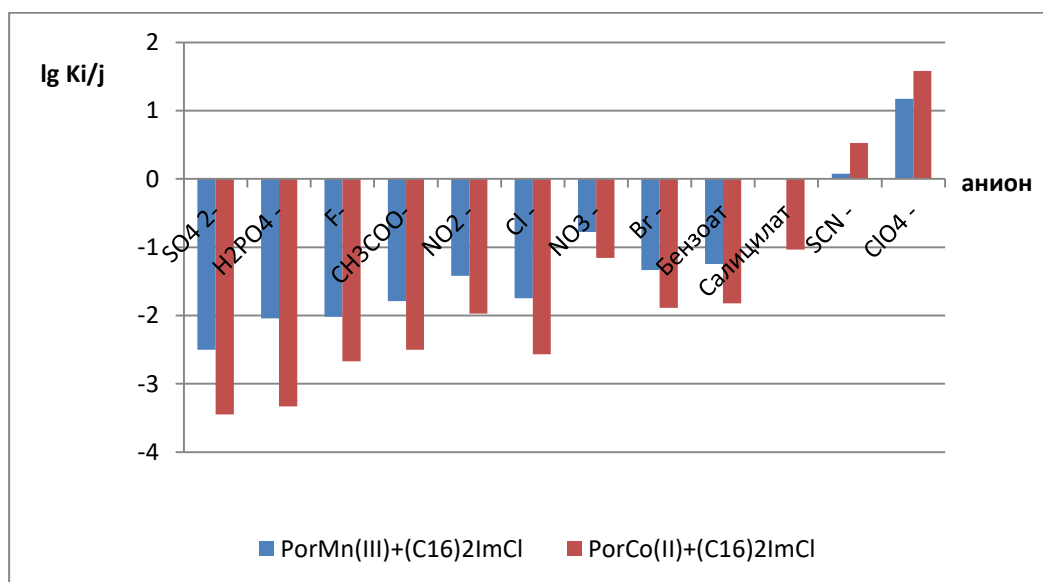


Рисунок 38. Сравнение потенциометрической селективности ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе порфирина Mn(III) с добавкой НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  (мембрана 2\*) и порфирина Co(II) с тем же НПИМ (мембрана 5\*).



Таким образом, присутствие металлокомплекса в мембране наряду с НПМ улучшает селективность к иодиду, коэффициенты потенциометрической селективности ниже на 1–1,5 порядка в области гидрофильных анионов. Однако необходимо отметить, что для пластифицированной мембраны, где наряду с ПВХ присутствует растворитель-пластификатор (о-НФОЭ), специфические взаимодействия между целевым ионом и порфиразином реализуется слабо, о чем свидетельствуют усиление влияния посторонних ионов на отклик сенсора с ростом их липофильности.

#### 4.3.2. Твердотельные электроды на основе металлопорфиразина и низкоплавких ионных материалов

Хорошо известно, что важнейшей характеристикой ИСЭ является потенциометрическая селективность – показатель, отражающий качество электрохимического датчика. Ранее в работах нашей научной группы было показано [127], что при переходе от ИСЭ с жидкой пластифицированной мембраной к твердотельному сенсору, полученному с использованием сравнительно высокоплавких, затвердевающих при комнатной температуре ИЖ (то есть, НПМ – низкоплавких ионных материалов) селективность по отношению к целевому иону в присутствии посторонних анионов может значительно улучшаться. Причиной этого может быть дискриминация крупных ионов вследствие стерических ограничений, присущих твердому (кристаллическому) материалу ионочувствительного слоя, а также отсутствие в твердом чувствительном слое пластификатора, способного к неспецифической сольватации анионов.

Помимо того, что НПМ обеспечивают ионную проводимость мембраны, повышают ее гидрофобность, участвуют в формировании потенциометрического отклика за счет ионного обмена, они могут служить матрицей для закрепления и размещения других электродноактивных компонентов [77, 115, 123]. Высокой селективностью отличаются твердотельные сенсоры, в которых затвердевший НПМ служит матрицей, включающей ионофор – металлокомплекс. Например, использование в качестве электродноактивных компонентов твердых мембран ИСЭ смеси ИЖ гексафторфосфата дифенилбутилэтилфосфония и иодида тетраакис-трет-бутилфталоцианина кобальта(III) позволило добиться высокой селективности к иодиду

[130]. Модифицирующие смеси НПИМ на основе катионов алкилимидазолия с различными анионами и иодидом тетраакис-трет-бутилфталоцианина кобальта(III) использовали для изготовления твердотельных электродов, которые также отличались высокой селективностью к иодиду [17]. К дополнительным преимуществам твердотельных ИСЭ, полученных модификацией миниатюрных печатных планарных электродов можно отнести компактность, простоту эксплуатации, легкость транспортировки, возможность работы с малыми объемами жидкости.

#### 4.3.2.1. Основные электрохимические характеристики

Мы сконструировали твердотельные потенциометрические сенсоры, модифицированные либо только НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$ , либо смесью порфирина кобальта(II) и того же НПИМ в соотношении 1:4 и изучили их электрохимические характеристики.

Указанное соотношение металлокомплексного реагента и ионной жидкости (1:4) в модифицирующей индикаторную поверхность электрода смеси взято не случайно. Ранее в работе [17] были изучены характеристики твердоконтактных датчиков, содержащих от 20 до 40 масс.% иодида тетраакис-трет-бутилфталоцианина кобальта(III), и показано, что наилучшими параметрами обладает сенсор, модифицированный 20 % ионофора, и соотношение металлокомплекс/ИЖ, равное 1:4, является оптимальным.

Полученные результаты представлены в таблице 12, электродные функции изображены на рисунке 39. Оба электрода демонстрируют крутизну электродной функции, близкую к теоретической, и низкий предел обнаружения. Время отклика сенсора, модифицированного смесью компонентов, в растворах с концентрацией  $1,0 \times 10^{-4}$  М составляет 40 с, в более концентрированных растворах ( $C=1,0 \times 10^{-2}$  М) – 30 с (рис. 40).

Таблица 12. Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ (n=3, P=0,95).

Твердотельный электрод, ЭАК	Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ		
	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{мин}$ , М
PorCo(II)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl	-(55±2)	$1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-5}$

$(C_{16})_2ImCl$	$-(52 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-5}$
------------------	---------------	---	----------------------

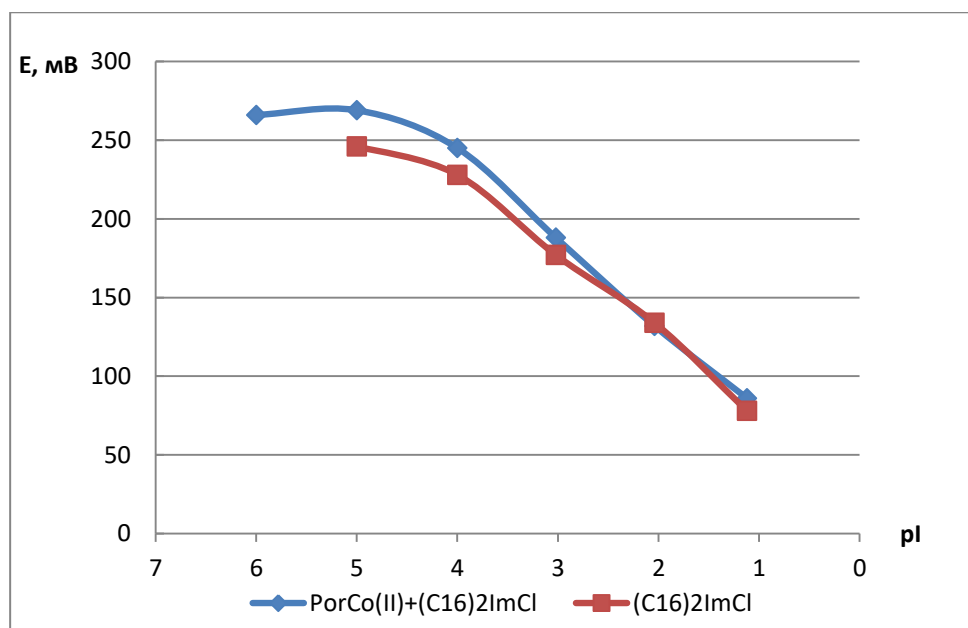


Рисунок 39. Электродные функции твердотельных датчиков, модифицированных смесью порфирина кобальта(II)/НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  (1:4) и только  $(C_{16})_2ImCl$ , в растворах иодида.

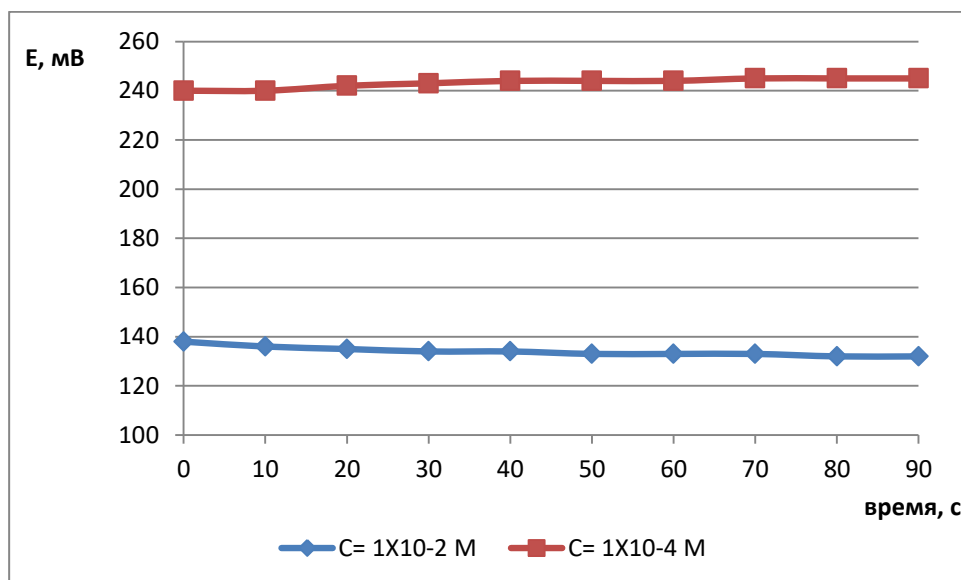


Рисунок 40. Кинетические кривые твердотельного сенсора на основе печатного электрода, модифицированного смесью порфирина кобальта(II)/НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  (1:4) в растворах иодида разной концентрации.

Наиболее интересная часть данного раздела работы касается сопоставления потенциометрической селективности двух твердотельных сенсоров, модифицированных смесью порфиразина кобальта(II) и  $(C_{16})_2ImCl$  и только НПИМ по отношению к иодиду.

Обнаружено существенное увеличение селективности твердотельных датчиков по сравнению с селективностью пластифицированных мембран, описанных выше. Влияние посторонних ионов на потенциометрический отклик возрастает в ряду:  $SO_4^{2-} < CH_3COO^- < F^- < H_2PO_4^- < Benz^- < Cl^- < NO_2^- < Sal^- < Br^- < NO_3^- < SCN^- \approx ClO_4^-$  (для электродов, модифицированных смесью порфиразин кобальта(II)/НПИМ) и  $SO_4^{2-} < CH_3COO^- < H_2PO_4^- < F^- < Benz^- < Cl^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < Sal^- < SCN^- \approx ClO_4^-$  (для электродов на основе  $(C_{16})_2ImCl$ ). Полученный ряд потенциометрической селективности отличается от ряда липофильности анионов Гофмейстера [22, 23] (рис. 41). В сравнении с потенциометрической селективностью ИСЭ с пластифицированными мембранами, для твердотельных электродов мешающее влияние липофильных ионов существенно ниже (рис. 42).

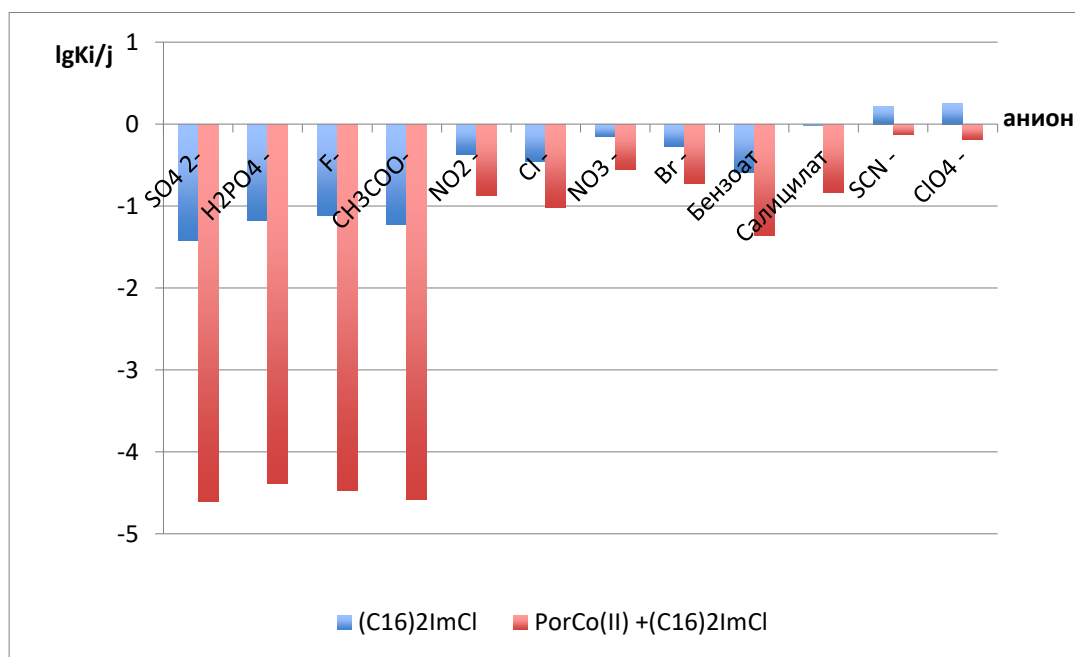


Рисунок 41. Потенциометрическая селективность твердотельных ИСЭ, модифицированных НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  и смесью порфиразина кобальта(II) с  $(C_{16})_2ImCl$  (1:4) по отношению к иодиду.

Особенно ярко это проявляется при использовании смеси, модифицирующей планарный печатный электрод, следующего состава: порфиразин кобальта(II)/НПИМ.

Столь высокую селективность твердотельных сенсоров можно объяснить несколькими факторами. В частности, здесь отсутствует характерное для пластифицированной мембраны влияние растворителя–пластификатора. НПИМ выступает в качестве твердой матрицы, удерживающей электродноактивный компонент, который обратимо связывает целевой ион за счет специфических взаимодействий с металлокомплексным реагентом, причем могут проявляться стерические эффекты, связанные с природой НПИМ.

Из литературных данных известно, что многие ионные жидкости в твердом виде имеют кристаллическую структуру [127], что может благоприятно сказываться на их селективности по отношению к ионам, подходящим по размеру к кристаллической решетке. При этом использование НПИМ в смеси с порфиразином кобальта(II) в твердотельном варианте ИСЭ позволяет реализовываться и специфическим взаимодействиям между активным компонентом и целевым анионом, что также увеличивает селективность.

По-видимому, в результате сочетания этих факторов твердотельные сенсоры позволяют определить иодид значительно более селективно, чем мембранные ИСЭ (рис. 42).

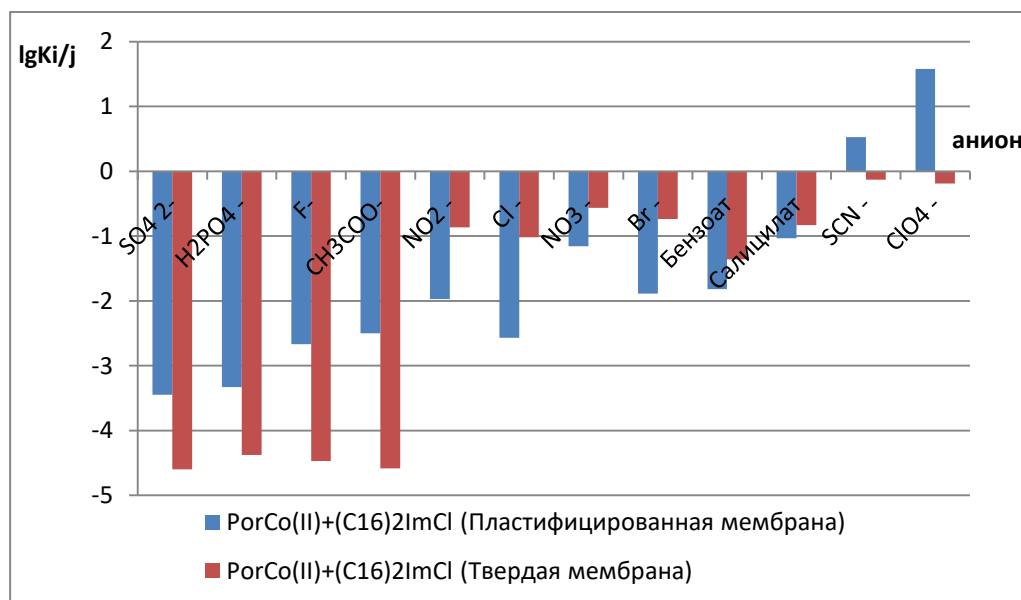


Рисунок 42. Сравнение потенциметрической селективности ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина кобальта(II) и НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl и твердотельного сенсора, модифицированного этими же ЭАК.

Таким образом, показано, что ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина кобальта(II) с добавкой НПМ демонстрирует обратимый отклик к иодиду и удовлетворительные электрохимические характеристики: теоретический наклон электродной функции, низкий предел обнаружения, малое время отклика. Отдельно стоит отметить длительный срок службы предложенного электрода – в течение одного года электрохимические характеристики отличались хорошей воспроизводимостью. Твердотельный электрод, модифицированный смесью порфиразина кобальта(II) и НПМ  $(C_{16})_2ImCl$  в соотношении 1:4, также обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции. Несмотря на то, что предел обнаружения этого сенсора несколько выше, можно отметить его высокую селективность к иодиду в присутствии посторонних анионов, даже весьма липофильных.

#### ***4.3.2.2. Влияние материала индикаторной поверхности и добавки углеродных нанотрубок на характеристики твердотельного сенсора***

Для изучения влияния материала индикаторной поверхности на основные электрохимические характеристики твердотельных сенсоров исследовали ИСЭ, полученные модифицированием планарных печатных электродов различной природы и различных производителей – с индикаторной поверхностью из серебра или платины (чешская фирма «BVT») и графитовой пасты (российская компания «Русенс»). Модифицирование твердотельных электродов проводили смесью порфиразин кобальта(II) и НПМ  $(C_{16})_2ImCl$  в соотношении 1:4, как описано выше.

Модифицированный твердотельный электрод с индикаторной поверхностью из графитовой пасты продемонстрировал близкую к теоретической крутизну электродной функции ( $S=-(55\pm 2)$ ) мВ/дек и предел обнаружения, равный  $1,4\times 10^{-5}M$ . Модифицированные электроды с серебряной и платиновой индикаторной поверхностью показывают гипернернстовский наклон электродной функции и более высокие пределы обнаружения ( $S=-(76\pm 5)$  мВ/дек,  $C_{мин}=4,7\times 10^{-5}M$  и  $S=-(76\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=4,4\times 10^{-5}M$  соответственно). Для электрода с индикаторной поверхностью из серебра наблюдалась плохая воспроизводимость результатов.

Электрохимические характеристики модифицированных электродов приведены в таблице 13, электродные функции – на рис. 43.

Таблица 13. Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ с различным материалом индикаторной поверхности (n=3, P=0,95).

Материал индикаторной поверхности/ производитель	Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ		
	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения С <sub>мин</sub> , М
С/ «Русенс»	-(55±2)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-5}$
Ag/ «BVT»	-(76±5)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Pt/ «BVT»	-(76±2)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,4 \times 10^{-5}$

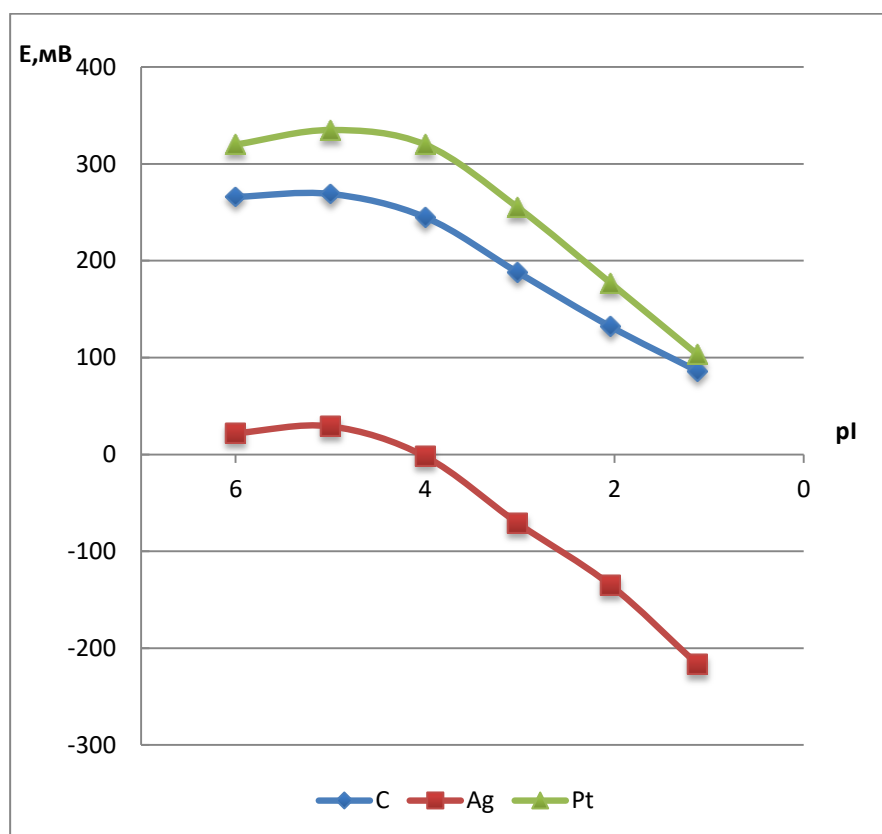


Рисунок 43. Электродные функции модифицированных твердотельных сенсоров с различным материалом индикаторной поверхности в растворах иодида.

Из литературы известно, что стабильность потенциалов твердотельного ИСЭ может быть увеличена путем увеличения электрической ёмкости переходного слоя

[142]. Эта идея лежит, в частности, в основе использования нанотрубок [144, 145] для модификации индикаторной поверхности.

Мы изучили влияние фторированных одностенных углеродных нанотрубок (содержание фтора 2,57%), введенных в модифицирующую смесь, на электрохимические характеристики твердотельного сенсора. Для этого твердотельный электрод с индикаторной поверхностью из графитовой пасты модифицировали смесью порфиразина кобальта(II), хлорида 1,3-дигексадецилимидазолия и углеродных нанотрубок в соотношении 1:2:2. Пропорции выбирали так, чтобы количество металлокомплекса оставалось неизменным, но изменялось количество НПМ - компонента, вносящего вклад в ионную проводимость мембраны, «разбавляемого» углеродными нанотрубками.

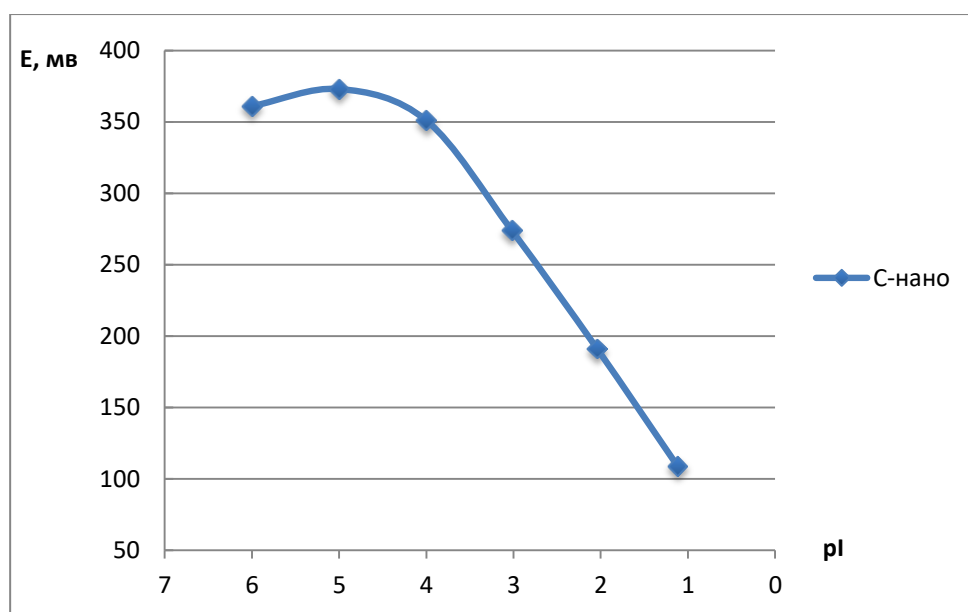


Рисунок 44. Электродная функция твердотельного ИСЭ, модифицированного смесью порфиразина Со(II), НПМ ( $C_{16}$ )<sub>2</sub>ImCl и углеродных нанотрубок (1:2:2).

Обнаружена гипернернстовская крутизна электродной функции ( $S=-(84\pm 1)$  мВ/дек), предел обнаружения составил  $3,8 \times 10^{-5}$  М (рис. 44). Стоит отметить некоторое улучшение воспроизводимости потенциала. Видимо, введение наноматериала в мембранную композицию улучшает проводимость и способствует более плавному переходу от ионной проводимости в мембране к электронной в токоотводе.



### 4.3.3. Влияние природы аниона НПИМ на характеристики ИСЭ

Рассмотрим, как влияет природа аниона НПИМ на свойства сенсора. Можно предположить, что наличие в НПИМ того же аниона, что и определяемый, благоприятным образом скажется на электрохимических характеристиках датчиков. С этой целью изучены и сопоставлены характеристики ИСЭ с пластифицированной и твердой мембраной на основе НПИМ нитрата ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub>) или иодида 1,3-дигексадецилимидазолия ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImI) и порфиразина кобальта(II) по отношению к нитрат- или иодид-иону соответственно.

Все ИСЭ на основе только НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub> или в смеси с порфиразином кобальта(II) в растворах нитрат-иона демонстрируют близкую к теоретической крутизну электродной функции. Для пластифицированных мембран 6 ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub>) и 6\* ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub>+ PorCo(II)) эта величина составила  $-(55\pm 1)$  мВ/дек и  $-(55\pm 2)$  мВ/дек, предел обнаружения мембраны на основе только НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub> ниже, чем для мембраны на основе металлокомплекса с добавкой НПИМ (C<sub>мин.</sub> =  $4,4\times 10^{-5}$  М и  $2,4\times 10^{-4}$  М соответственно) (табл. 14). Время отклика мембран менее 40 секунд.

Крутизна электродной функции твердотельных сенсоров, модифицированных НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub> и смесью порфиразина кобальта(II) с упомянутой ионной жидкостью составила  $-(57\pm 1)$  мВ/дек и  $-(56\pm 2)$  мВ/дек соответственно, предел обнаружения одного порядка (табл. 14), время отклика не превышает 30 секунд.

Таблица 14. Электрохимические характеристики ИСЭ в растворах нитрата (n=3, P=0,95).

Тип мембраны ИСЭ	ЭАК мембраны	Электрохимические характеристики ИСЭ		
		Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения C <sub>мин</sub> , М
Пластифицированная	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>	$-(55\pm 1)$	$1,0\times 10^{-4}-1,0\times 10^{-1}$	$4,4\times 10^{-5}$
	Por Co(II) + (C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>	$-(55\pm 2)$	$1,0\times 10^{-4}-1,0\times 10^{-1}$	$2,4\times 10^{-4}$
Твердая	(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>	$-(57\pm 1)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$1,6\times 10^{-4}$
	Por Co(II) + (C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>	$-(56\pm 2)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$2,1\times 10^{-4}$

Изучение потенциометрической селективности жидкостных и твердотельных ИСЭ, модифицированных смесью порфиразин  $\text{Co(II)/(C}_{16}\text{)}_2\text{ImNO}_3$ , по отношению к нитрату показало, что в случае твердотельных мембран мешающее влияние таких липофильных анионов как салицилат, перхлорат, тиоционат значительно ниже (рис. 45). Необходимо отметить значительное влияние иодида на отклик для всех перечисленных ИСЭ.

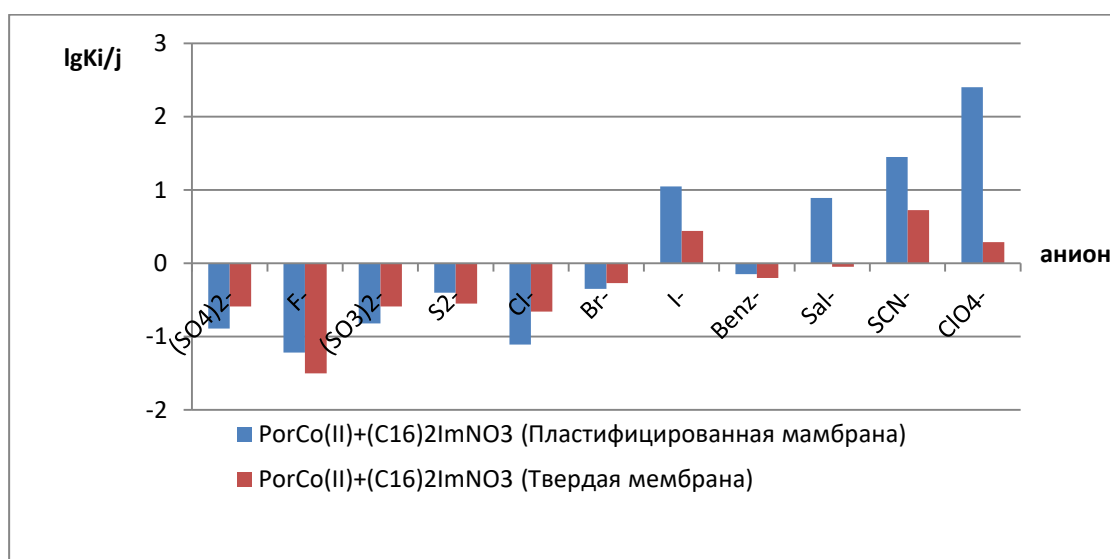


Рисунок 45. Сравнение потенциометрической селективности жидкостных и твердотельных ИСЭ на основе порфиразина кобальта(II) и нитрата 1,3-гексадецилимидазолия по отношению к нитрату.

Значительное влияние иодида на характеристики ИСЭ вероятно связано с тем, что потенциометрический отклик формируется не столько за счет ионного обмена между анионом НПМ и целевым ионом, а в большей степени за счет реализации специфических взаимодействий между атомом кобальта в металлокомплексе и иодид-ионом в растворе.

Введение в мембранную композицию жидкостного ИСЭ на основе порфиразина кобальта(II) НПМ  $(\text{C}_{14})_2\text{ImI}$  вместо  $(\text{C}_{14})_2\text{ImNO}_3$  (мембрана 7\*) позволило понизить предел обнаружения иодида ( $C_{\text{мин}}=8,8 \times 10^{-6}\text{M}$ ), крутизна электродной функции близка к теоретической ( $S=-(54 \pm 2)$  мВ/дек) (табл. 15). В то время как характеристики ИСЭ, содержащих только порфиразин кобальта(II) (мембрана 5) или только  $(\text{C}_{14})_2\text{ImI}$

(мембрана 7) существенно хуже. Оба твердотельных электрода (на основе НПММ  $(C_{16})_2ImI$  с  $PorCo(II)$  и без него) демонстрируют нернстовскую электродную функцию, предел обнаружения мембраны, модифицированной смесью компонентов, ниже на порядок ( $S=-(59\pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин}=4,0\times 10^{-5}M$ ;  $-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=1,4\times 10^{-4}M$  соответственно).

Таблица 15. Электрохимические характеристики ИСЭ в растворах иодида ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Тип мембраны ИСЭ	ЭАК мембраны	Электрохимические характеристики ИСЭ		
		Крутизна электродной функции $S$ , мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{мин}$ , М
Пластифицированная	$Por Co(II)$	$-(32\pm 1)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$1,3\times 10^{-4}$
	$(C_{16})_2ImI$	$-(49\pm 2)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$1,1\times 10^{-4}$
	$Por Co(II) + (C_{16})_2ImI$	$-(54\pm 2)$	$1,0\times 10^{-5}-1,0\times 10^{-1}$	$8,8\times 10^{-6}$
Твердая	$(C_{16})_2ImI$	$-(55\pm 2)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$1,4\times 10^{-4}$
	$Por Co(II) + (C_{16})_2ImI$	$-(59\pm 1)$	$1,0\times 10^{-4}-1,0\times 10^{-1}$	$4,0\times 10^{-5}$

Потенциометрическая селективность (рис. 46) пластифицированных ИСЭ на основе порфирина кобальта(II) с добавкой  $(C_{14})_2ImI$  и только НПММ  $(C_{14})_2ImI$  по отношению к иодиду, схожа. Мембрана 7\* проявляет более высокую селективность по отношению к иодиду, необходимо отметить значительное влияние липофильных анионов для обеих мембран.

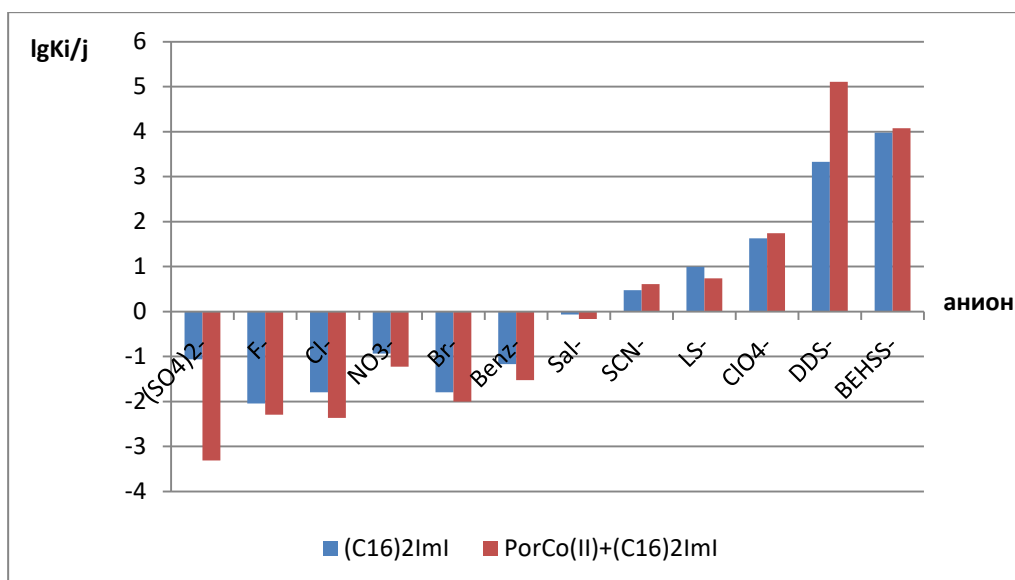


Рисунок 46. Потенциометрическая селективность ПВХ-мембранных ИСЭ на основе порфирина кобальта(II) с добавкой НПИМ  $(C_{16})_2ImI$  (мембрана 7\*) и только НПИМ (мембрана 7) по отношению к иодиду.

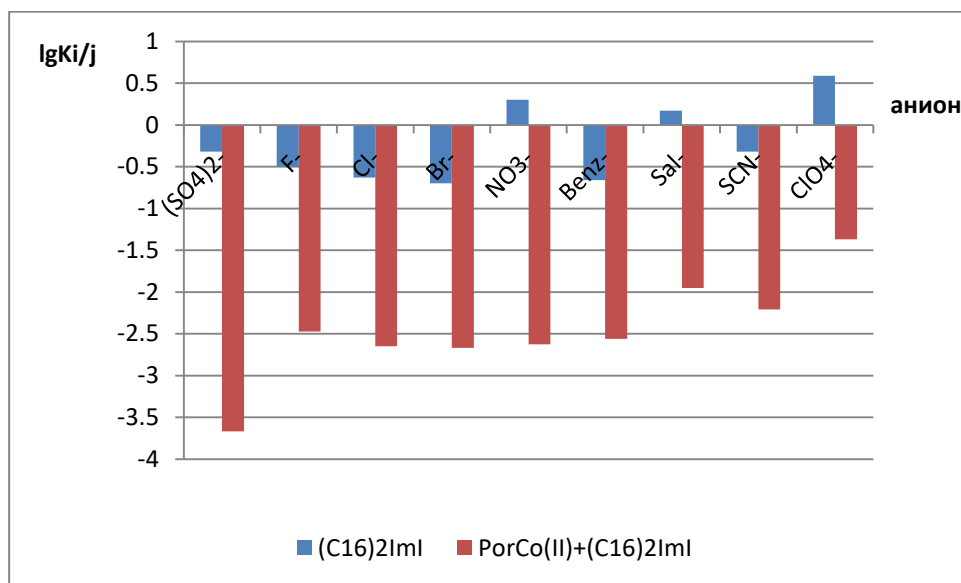


Рисунок 47. Потенциометрическая селективность твердотельных ИСЭ, модифицированных смесью порфирина кобальта(II) с  $(C_{16})_2ImI$  (1:4) и только НПИМ, по отношению к иодиду.

Существенно улучшается потенциометрическая селективность твердотельного датчика по отношению к иодиду при введении в матрицу НПИМ металлокомплексного реагента (рис. 47). Такие крупные анионы, как  $Sal^-$ ,  $Benz^-$ ,  $ClO_4^-$  не влияют на результаты потенциометрического определения иодида. Большую роль здесь играет кристалличность ИЖ, что, вероятно, и обеспечивает дискриминационный эффект по

отношению к «неподходящим» по размеру посторонним анионам, а металлокомплексный реагент обратимо связывает целевой анион за счет специфических взаимодействий. Помимо того, в твердотельном сенсоре отсутствует влияние пластификатора, что также благоприятно сказывается на селективности в присутствии липофильных ионов.

Таким образом, природа аниона НПМ не оказывает существенного влияния на параметры электродной функции пластифицированных и твердотельных иодид-селективных электродов. Крутизна электродной функции всех ИСЭ близка к теоретической в широком диапазоне концентраций, предел обнаружения низок и достигает микромолярных значений для обеих пластифицированных мембран. Для твердой мембраны, модифицированной смесью  $\text{PorCo(II)}$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$  наклон электродной функции также достигает теоретического значения; предел обнаружения составил  $4,0 \times 10^{-5} \text{M}$ .

Однако на селективности замена аниона НПМ сказывается заметно – в случае твердотельных ИСЭ. Для ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе порфиразина кобальта(II) и хлорида или иодида 1,3-гексадецилимидазолия коэффициенты потенциометрической селективности по отношению к мешающим ионам близки; они уменьшаются в ряду  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{Sal}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \approx \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$ . В случае же твердотельных ИСЭ наблюдается существенное улучшение потенциометрической селективности к иодиду сенсора, модифицированного смесью порфиразин кобальта(II) и НПМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ , (рис. 48).

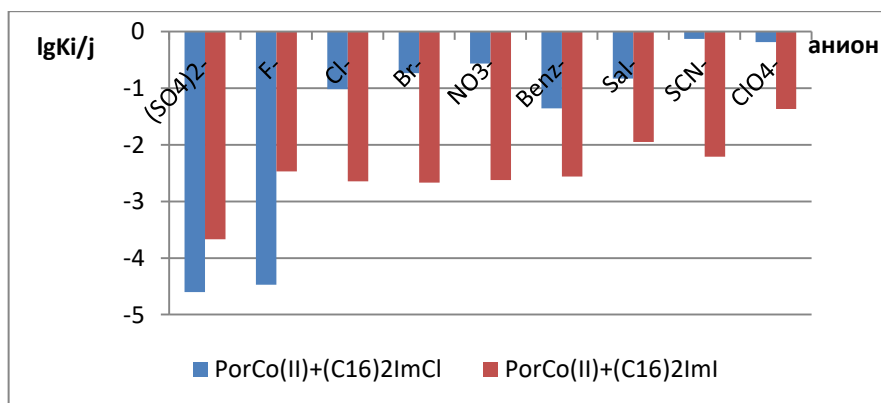


Рисунок 48. Сравнение потенциометрической селективности твердотельных ИСЭ на иодид, модифицированных смесью порфиразина кобальта(II) и НПМ с анионами

различной природы.

Коэффициенты потенциометрической селективности для  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{Sal}^-$  уменьшаются на полтора порядка, для  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$  – на два порядка и более. Как уже было сказано выше, такое улучшение селективности твердотельного датчика связано с вкладом в формирование потенциометрического отклика  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ , обладающего кристаллической структурой, помимо того, вероятно, иодид, входящий в состав НПМ, легче обменивается с целевым ионом в растворе, тем самым еще больше повышая потенциометрическую селективность сенсора.

#### 4.5. Особенности потенциометрических характеристик пластифицированных ПВХ-мембран, полученных при использовании неочищенного тетрагидрофурана

Нами обнаружена удивительно высокая потенциометрическая селективность к иодиду пластифицированных мембран на основе  $\text{PorCo(II)}$ , полученных при использовании тетрагидрофурана, не очищенного перегонкой (и, предположительно, содержащего перекисные примеси). Для сравнения исследовали мембрану, содержащую помимо  $\text{PorCo(II)}$  НПМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ , а также мембрану на основе фталоцианина кобальта (II).

Такие мембраны, в отличие от обычных, окрашенных в глубокий синий цвет, желто-коричневые (рис. 49). ИСЭ на их основе проявляют близкий к теоретическому анионный отклик к иодиду (крутизна электродной функции ИСЭ с мембраной на основе  $\text{PorCo(II)}$  и НПМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$  составила  $S = -(53 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 5,7 \times 10^{-6}$  М, электродная функция показана на рис. 50) и уникальную селективность.

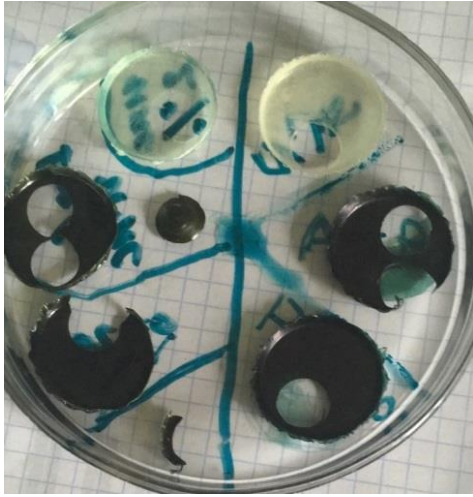


Рисунок 49. Синие пластифицированные мембраны, на основе порфирина кобальта(II) и НПММ  $(C_{16})_2ImI$ , приготовленные по стандартной методике, и желтые пластифицированные мембраны, приготовленные с использованием неперегнанного ТГФ.

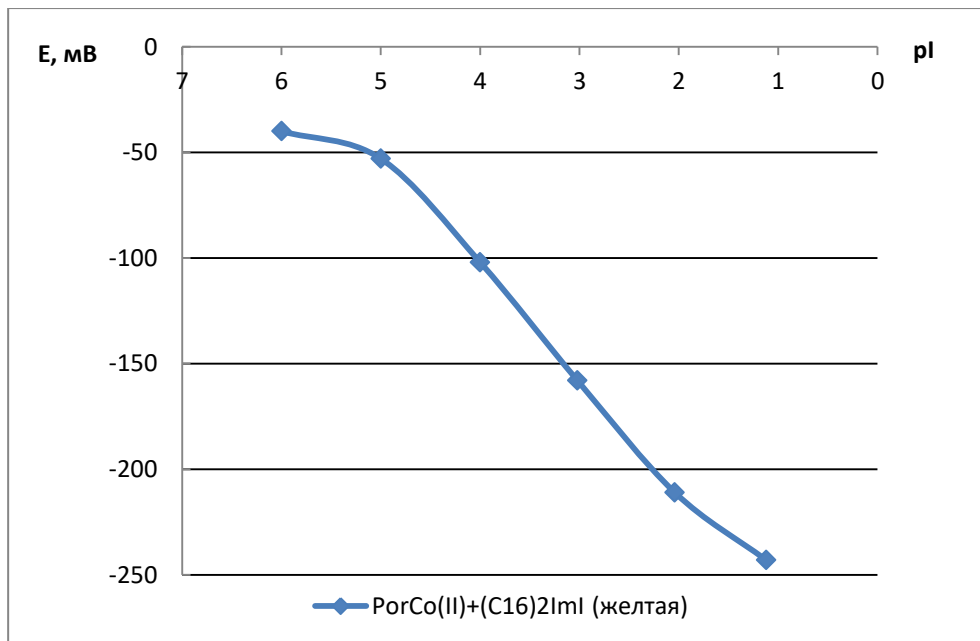


Рисунок 50. Электродная функция ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфирина кобальта(II) и НПММ  $(C_{16})_2ImI$ , полученной при использовании ТГФ, неочищенной перегонкой.

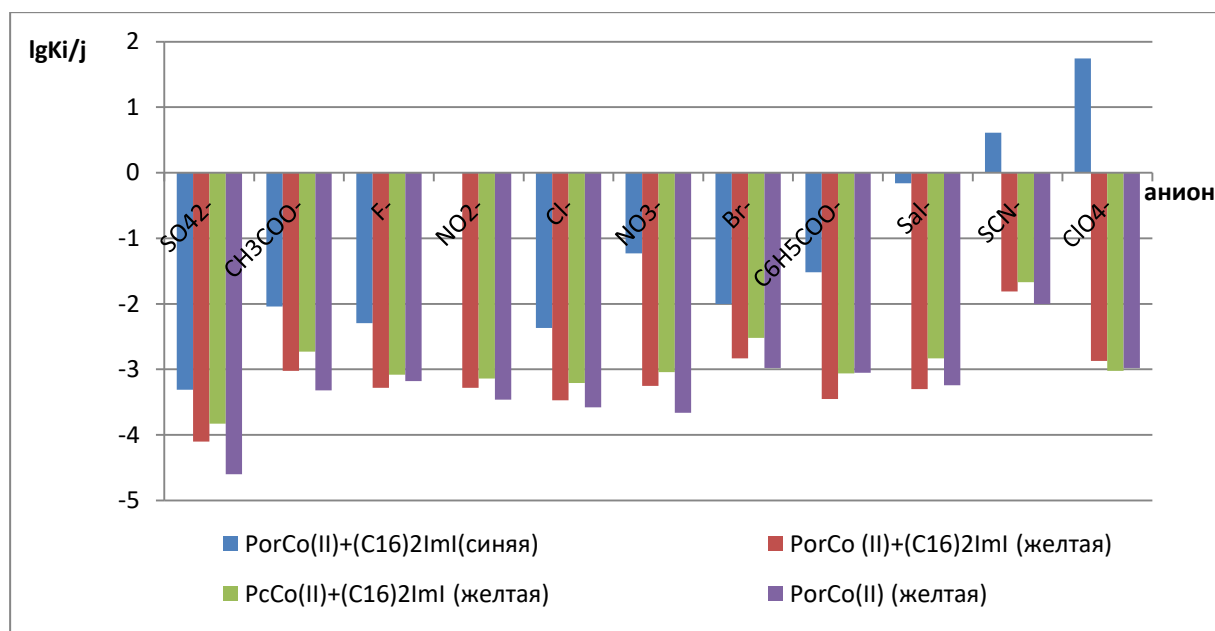


Рисунок 51. Сравнение потенциметрической селективности мембран на основе PorCo(II) и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImI; PcCo(II) и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImI; PorCo(II) по отношению к иодиду, полученных при использовании перегнанного (синяя мембрана) и непереганного (желтые мембраны) ТГФ.

Как видно из диаграммы (рис. 51), потенциметрическая селективность желтых мембран существенно выше, чем синих, в присутствии всех изученных посторонних анионов: мешающее влияние CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> для ИСЭ с желтой мембраной снижается на один порядок, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> – более, чем на два порядка, салицилата – на три порядка. Для пластифицированных мембран обычно наблюдается значительное влияние липофильных анионов, мешающее определению целевого аналита. В случае же полученных нами желтых мембран относительно липофильные неорганические анионы (тиоцианат и перхлорат) не мешают определению иодида вплоть до десятитысячекратного количества. При этом природа органического лиганда (используется ли порфиразин кобальта(II) или взятый для сравнения фталоцианин кобальта(II)), как и наличие/отсутствие НПИМ в мембранной композиции, не влияют на общую картину селективности. Можно предположить, что изменению подвергается именно макроцикл металлокомплекса.

Изучение электронных спектров поглощения (рис. 52) растворенных в хлороформе мембран, приготовленных с использованием очищенного и непереганного ТГФ, показало падение интенсивности поглощения около 600 нм для желтых мембран,



что, согласно [146], указывает на окисление макрокольца порфирина и образование катион радикала.

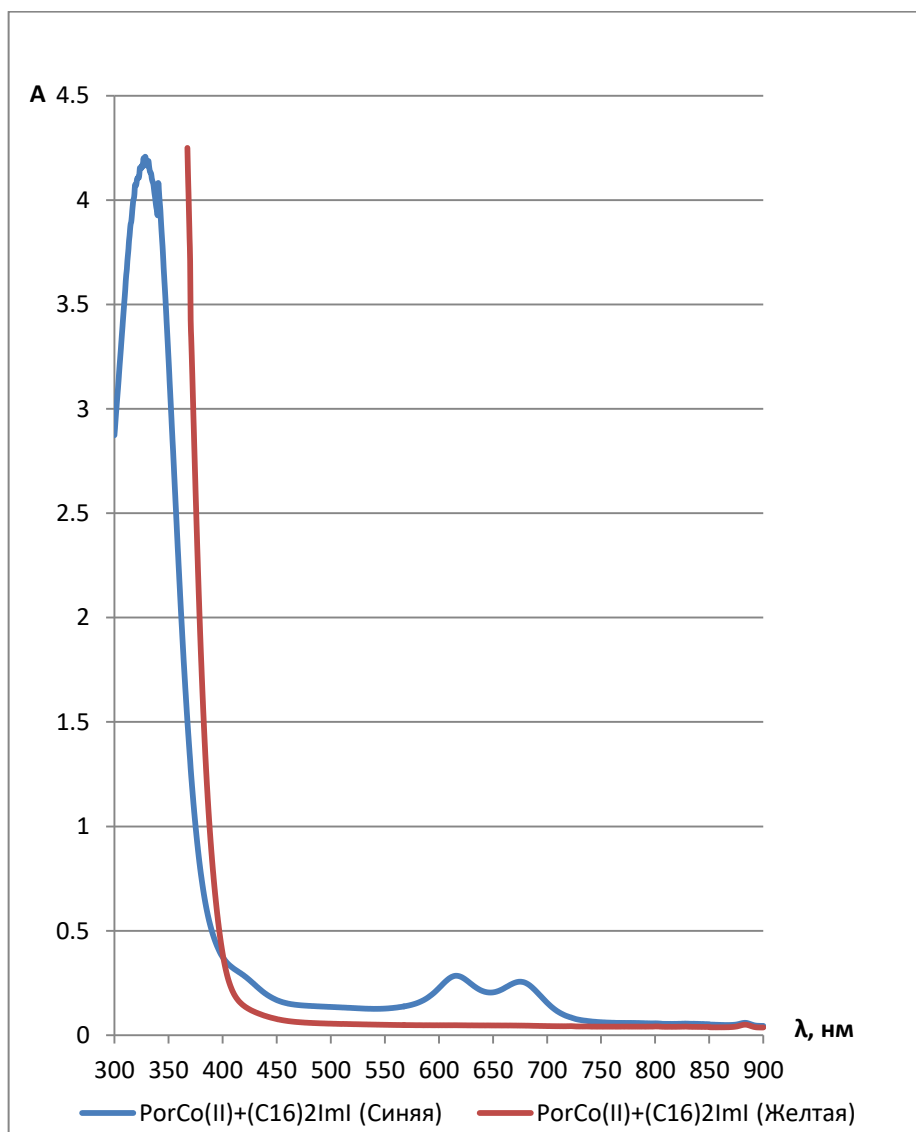


Рисунок 52. Спектры поглощения синих и желтых мембран на основе порфирина кобальта(II) и  $(C_{16})_2ImI$  в хлороформе.

О необратимом окислении порфирина кобальта(II) свидетельствуют также результаты циклической вольтамперометрии (рис. 53).

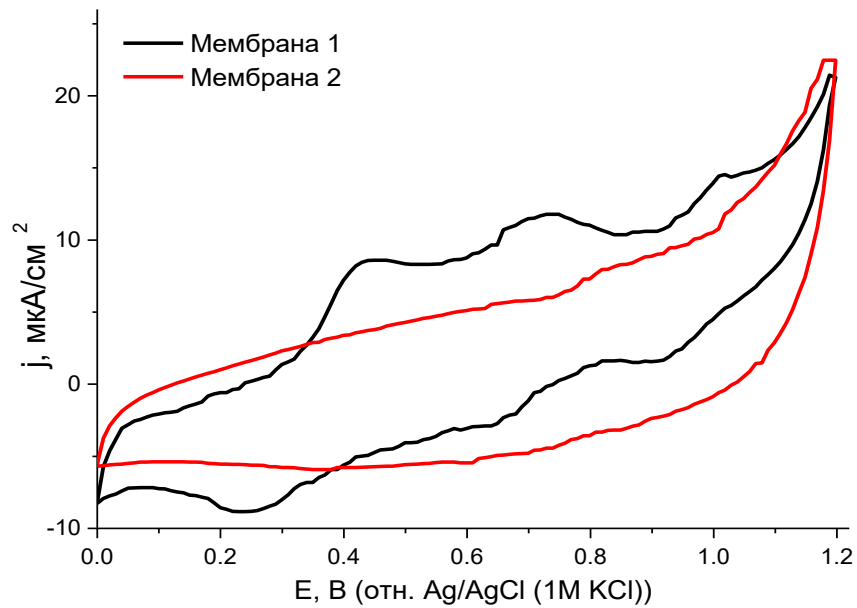


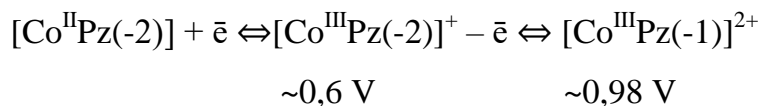
Рисунок 53. Циклические вольтамперограммы растворов синей и желтых мембран в дихлорметане (мембрана 1 – содержит порфиразин кобальта(II) и  $(C_{16})_2ImI$  и приготовлена с использованием свежеперегнанного ТГФ, мембрана 2 – содержит порфиразин кобальта(II) и приготовлена с использованием неперегнанного ТГФ).

Таблица 16. Потенциалы полуволн исследуемых мембран в  $CH_2Cl_2$ .

	E1, В	$\Delta E1$ , В	E2, В	$\Delta E2$ , В	E3, В	$\Delta E3$ , В
Мембрана 1 (синяя)	0,340	0,179	0,689	0,08	0,988	0,140
Мембрана 2 (желтая)	–	–	–	–	–	–

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) порфиразина кобальта(II) с НПМ  $(C_{16})_2ImI$  (мембрана 1, синяя), наблюдаются три обратимых окислительных процесса при потенциалах 0,34, 0,689 и 0,988 В. Согласно литературным данным [146, 147] для порфиразинов, порфиринов, фталоцианинов кобальта окислительный процесс, которому отвечает первая пара пиков ( $\sim 0,6$  В), зависит от полярности растворителя и соответствует окислению иона кобальта  $Co^{II}$  до  $Co^{III}$ . Разделение катодного и анодного пиков ( $\Delta E1$ , табл. 16) составляет 80 мВ, что находится в пределах теоретических значений от 59 до 140 мВ (в зависимости от скорости развертки) для обратимого одноэлектронного переноса. Вторую пару пиков при потенциале 0,988 В нельзя отнести к окислительно-восстановительному переходу  $Co^{III}/Co^{IV}$ . Наиболее вероятным при данном потенциале следует считать окисление макрокольца порфиразина. Низкие

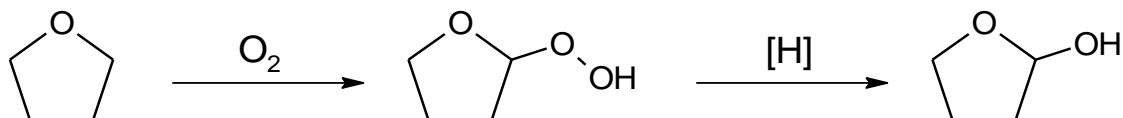
значения катодного и анодного токов в окислительной области потенциалов (от 0 до +1,0 В) также характерны для порфиразинов кобальта. Предположительная схема окисления порфиразина кобальта(II) в соответствии с литературными источниками [146, 147] выглядит так:



Пик при 0,4 В, наблюдаемый для мембраны 1, не описан в литературе, возможно он связан с присутствием в мембране  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ .

Иная картина наблюдается на вольтамперограмме, полученной для желтой мембраны. Практически неразличимые анодно-катодные волны на ЦВА мембраны 2 (желтая) свидетельствуют о том, что электродноактивное соединение уже подверглось необратимому окислению в процессе получения пластифицированной мембраны.

В соответствии с этим, увеличение селективности к иодиду (прежде всего, в присутствии относительно липофильных, крупных анионов) можно – в высшей степени предположительно – объяснить следующим образом. По-видимому, перекисные соединения в неочищенном тетрагидрофуране окисляют порфиразин кобальта(II). Схема образования продуктов окисления ТГФ [148, 149] представлена ниже:



При этом металлопорфиразин отдает электроны, превращаясь в  $\pi$ -катион радикал, а при дальнейшем окислении - в дикатион (рис. 54) [146].

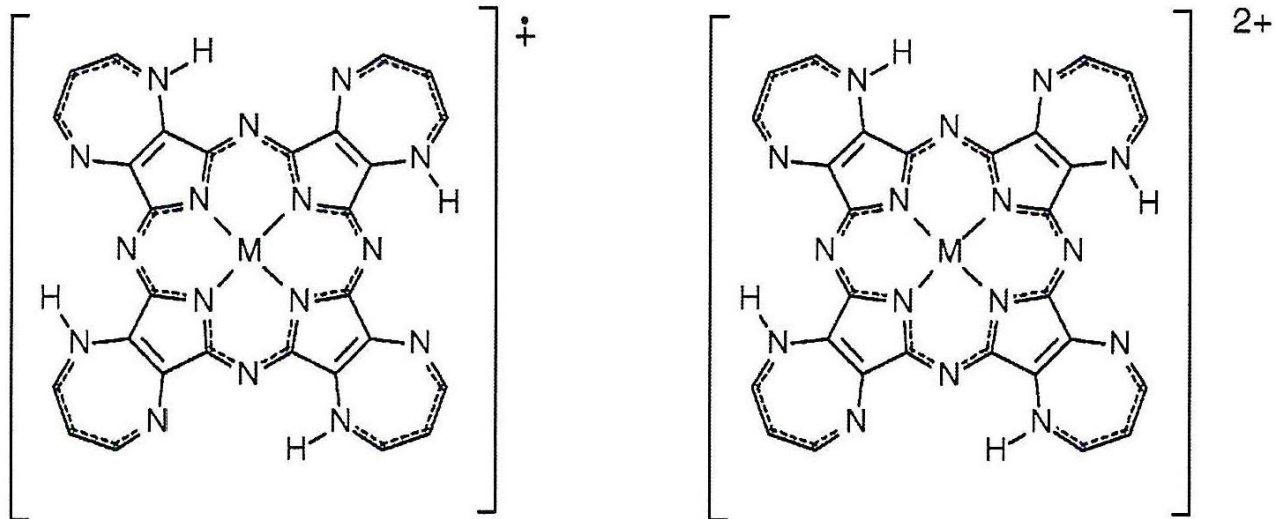


Рисунок 54. Продукты окисления металлопорфиразинов.

Образующиеся  $\pi$ -катион радикалы должны быть высокорекционноспособны и склонны к взаимодействию друг с другом или иными компонентами мембраны. Можно предположить, что вследствие происходящей агрегации компонентов возникают стерические затруднения для доступа дополнительных лигандов к иону металла в агрегате-продукте и, как следствие, проявляется усиленная дискриминация крупных (и относительно липофильных) анионов.

Разумеется, для более доказательных выводов нужны дополнительные исследования; однако сам факт резкого увеличения селективности не подлежит сомнению. Следует подчеркнуть, что эти ИСЭ с пластифицированными мембранами обладают вполне удовлетворительными электрохимическими характеристиками даже без введения в состав мембранной композиции ионогенной добавки. А их селективность к иодиду в присутствии липофильных анионов уникальна.

## Глава 5. Анион-селективные электроды на основе металлокомплексов фталоцианинов и НПМ

Из обзора литературы видно, что фталоцианины металлов уже нашли широкое применение в ионометрии в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ. Природа металла и наличие разнообразных заместителей в фталоцианинах играют первостепенную роль в осуществлении процесса связывания и переноса определяемого иона. Мы исследовали несколько новых металлокомплексов фталоцианинов (PcMe) в мембранах ионоселективных электродов для определения анионов.

В настоящей главе рассмотрены характеристики пластифицированных и твердотельных мембран ИСЭ, содержащих фталоцианин платины(IV) ( $Pc^tPtCl_2$ ) фталоцианин железа(III) ( $Pc^tFe(III)$ ) и биядерный фталоцианин кобальта(II) ( $Pc^t_2Co_2$ ) в сочетании с различными НПМ и ионогенными добавками (хлорид 1,3-дицетилимидазолия, хлорид или бромид цетилпиридиния, бромид тетраоктиламмония, тетрафенилборат натрия). Состав мембран приведен в таблице 17.

Таблица 17. Исследованные мембраны ИСЭ на основе фталоцианинов металлов.

Мембрана, № (тип мембраны)	ЭАК	НПМ/ ионогенная добавка
Мембрана 8 (ПВХ)	$Pc^tPtCl_2$	–
Мембрана 9 (ПВХ)	$Pc^tPtCl_2$	$C_{16}PyCl$
Мембрана 10 (ПВХ)	$Pc^tPtCl_2$	$C_{16}PyBr$
Мембрана 11 (ПВХ)	–	$C_{16}PyBr$
Мембрана 12 (ТТ)	$Pc^tPtCl_2$	$C_{16}PyCl$

Мембрана 13 (ТТ)	$Pc^tPtCl_2$	$C_{16}PyBr$
Мембрана 14 (ТТ)	$Pc^tPtCl_2$	$(C_{16})_2ImI$
Мембрана 15 (ТТ)	–	$C_{16}PyBr$
Мембрана 16 (ПВХ)	$Pc^tFe(III)$	–
Мембрана 17 (ПВХ)	$Pc^tFe(III)$	TOABr
Мембрана 18 (ПВХ)	$Pc^tFe(III)$	TPhBNa
Мембрана 19 (ПВХ)	$Pc^t_2Co_2$	–
Мембрана 19* (ПВХ)	$Pc^t_2Co_2$	$(C_{16})_2ImCl$
Мембрана 20 (ПВХ)	–	$(C_{16})_2ImCl$

## 5.1. Иодид-селективные электроды на основе фталоцианина платины(IV)

### 5.1.1. Основные электрохимические свойства ИСЭ

В рамках данного раздела исследовали возможность применения в ионоселективных электродах нового металлокомплекса платины(IV). Этот комплекс, дихлорид тетра-*трет*-бутилфталоцианина платины(IV) ( $Pc^tPtCl_2$ ), содержит два координированных к металлу хлорид-иона, которые могут подвергаться лигандному обмену на целевой ион, обеспечивая селективность определения.

Для повышения селективности сенсоров применяли ранее предложенный метод получения твердотельного датчика за счет закрепления ионофора в твердой матрице низкоплавкого ионного материала. Ожидалось, что это позволит и в данном случае снизить мешающее влияние крупных гидрофобных анионов.

В качестве матрицы впервые опробовали значительно более доступные, чем длинноцепочечные бис-производные имидазолия, соединения с катионом цетилпиридиния — хлорид и бромид,  $C_{16}PyCl$  и  $C_{16}PyBr$ . Это распространенные детергенты и компоненты антисептиков и дезинфектантов. Температура плавления  $C_{16}PyCl$   $85^{\circ}C$ ,  $C_{16}PyBr$   $65^{\circ}C$ , позволяет отнести их к сравнительно высокоплавким ионным жидкостям, или, что то же, НПИМ. Кристалличность этих соединений подтверждена имеющимися в литературе данными рентгеноструктурного анализа (моногидраты хлорида и бромида N-цетилпиридиния: коды Кембриджского банка кристаллоструктурных данных LABKAA, PUDJON соотв. [150, 151]), что позволяет рассчитывать на значительный дискриминирующий эффект по отношению к «неподходящим» по размеру мешающим ионам.

Для сравнения также исследовали ИСЭ с твердой матрицей на основе ранее использовавшегося нами НПИМ, иодида 1,3-дицетилимидазолия ( $(C_{16})_2ImI$ ,  $t_{пл}=64^{\circ}C$ ), а также пластифицированные поливинилхлоридные мембранные электроды, близкие по композиции твердотельным сенсорам.

Для выбора потенциалоопределяющего иона фиксировали электродный потенциал ИСЭ различного состава и конструкции в  $1,0 \times 10^{-2} M$  растворах солей различных анионов. Установлено, что во всех случаях значительным и хорошо воспроизводимым анионным откликом ИСЭ обладают в растворе  $KI$ .

Исследован потенциометрический отклик твердотельных и ПВХ-мембранных ИСЭ на основе дихлорида фталоцианина платины(IV) и низкоплавких ионных материалов (НПИМ) – хлорида  $C_{16}PyCl$  и бромида  $C_{16}PyBr$  цетилпиридиния, иодида 1,3-дигексадецилимидазолия,  $(C_{16})_2ImI$  (согласно общепринятому сейчас определению [150, 152], эти НПИМ можно считать и ионными жидкостями, поскольку они плавятся ниже  $100^{\circ} C$ ). Электрохимические характеристики представлены в табл. 18. Время отклика всех ИСЭ на основе  $Pc^tPtCl_2$  и НПИМ не превышает 5-10 с даже в разбавленных растворах.

Пластифицированная мембрана 8 на основе комплекса платины(IV)  $Pc^tPtCl_2$  без ионогенных добавок проявила лишь слабый отклик к иодиду ( $S = -(26 \pm 3)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,8 \times 10^{-4} M$ ). Введение в мембрану 9 добавки НПИМ  $C_{16}PyCl$  улучшает отклик ИСЭ. Крутизна электродной функции ИСЭ с пластифицированной мембраной 9 на основе  $C_{16}PyCl$  и  $Pc^tPtCl_2$  субнернстовская,  $S = -(45 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 2,1 \times 10^{-5} M$ .

Чувствительность электрода с мембраной 10 на основе  $C_{16}PyBr$  и  $Pc^+PtCl_2$  составила  $S = -(54 \pm 1)$  мВ/дек. Электрохимические характеристики пластифицированной *o*-НФОЭ мембраны 11 на основе одного ионообменника  $C_{16}PyBr$  таковы:  $S = -(46 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 3,0 \times 10^{-4} M$ .

Таблица 18. Состав и электрохимические характеристики ИСЭ в растворах иодида ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

№ мембраны (ЭАК)	Электрохимические характеристики ИСЭ		
	Крутизна электродной функции $S$ , мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{мин}$ , М
ПВХ-мембранные <i>o</i> -НФОЭ пластифицированные ИСЭ			
Мембрана 8 ( $Pc^+PtCl_2$ )	$-(26 \pm 3)$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Мембрана 9 ( $C_{16}PyCl + Pc^+PtCl_2$ )	$-(45 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-5}$
Мембрана 10 ( $C_{16}PyBr + Pc^+PtCl_2$ )	$-(54 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-5}$
Мембрана 11 ( $C_{16}PyBr$ )	$-(46 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Твердотельные ИСЭ			
Мембрана 12 ( $C_{16}PyCl + Pc^+PtCl_2$ )	$-(51 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-5}$
Мембрана 13 ( $C_{16}PyBr + Pc^+PtCl_2$ )	$-(54 \pm 1)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-5}$
Мембрана 14 ( $(C_{16})_2ImI +$	$-(57 \pm 2)$	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-5}$



Pc <sup>t</sup> PtCl <sub>2</sub> )			
Мембрана 15 (C <sub>16</sub> PyBr)	-(50±1)	1,0×10 <sup>-3</sup> -1,0×10 <sup>-1</sup>	1,0×10 <sup>-4</sup>

Твердотельный датчик C<sub>16</sub>PyCl+Pc<sup>t</sup>PtCl<sub>2</sub> (электрод модифицирован смесью C<sub>16</sub>PyCl и Pc<sup>t</sup>PtCl<sub>2</sub>, мембрана 12) демонстрирует хорошо воспроизводимый отклик на иодид: наклон электродной функции  $S = -(51 \pm 1)$  мВ/дек и предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 5,3 \times 10^{-5}$  М. Однако оказалось, что модифицирующий слой вымывается с поверхности электрода через 2-3 часа работы. Вероятно, это связано с недостаточной липофильностью хлоридной соли цетилпиридиния.

Замена НПМ в твердотельном сенсоре на бромидную соль устраняет вымывание и улучшает эксплуатационные характеристики. Так, ИСЭ с твердой мембраной 13, модифицированной смесью C<sub>16</sub>PyBr+Pc<sup>t</sup>PtCl<sub>2</sub>, обладает следующими свойствами:  $S = -(54 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 1,9 \times 10^{-5}$  М. Аналогичным образом сказывается замена НПМ на соль имидазолия; для ИСЭ с твердой мембраной 14 ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImI+Pc<sup>t</sup>PtCl<sub>2</sub>):  $S = -(57 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 1,8 \times 10^{-5}$  М. Характеристики ИСЭ на основе только твердого слоя НПМ C<sub>16</sub>PyBr (мембрана 15) таковы:  $C_{\text{мин}} = 1,0 \times 10^{-4}$  М, наклон электродной функции  $S = -(50 \pm 1)$  мВ/дек.

В целом, ряд разработанных ИСЭ показывает удовлетворительный отклик на иодид. Существенные различия между ИСЭ разной конструкции и состава наблюдаются при сравнении потенциометрической селективности.

### 5.1.2. Сравнение селективности пластифицированных ПВХ-мембранных и твердотельных ИСЭ

Известно, что на потенциометрическую селективность ионоселективного электрода оказывают влияние различные факторы, в том числе гидрофобность потенциалопределяющего и мешающих ионов. Хорошо известно, что анион-селективные электроды с пластифицированными мембранами на основе ионообменников проявляют селективность к целевому аниону, соответствующую ряду Гофмейстера [22, 23], когда мешающее влияние посторонних ионов возрастает в том же порядке, в котором растет их гидрофобность (степень извлечения при экстракции из

воды в неполярный растворитель); для одновалентных анионов:  $F^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < Sal^- < SCN^- < ClO_4^- <$  крупные органические ионы (пикрат, додецилсульфат и др.).

Изменение этого порядка необходимо для достижения высокой и управляемой селективности. Важнейший прием здесь, как уже было показано выше, - использование специфических переносчиков, особенно металлокомплексных соединений. Как уже было продемонстрировано в нашей работе, ряд сродства анионов к иону металла комплексного ионофора выглядит совсем иначе, чем ряд гидрофобности анионов, и селективность соответствующих ИСЭ может изменяться по сравнению с «Гофмейстерской».

Как видно из рис. 55, ИСЭ с пластифицированной мембраной 11 на основе лишь ионообменника  $C_{16}PyBr$  проявляет все признаки селективности, отвечающей ряду Гофмейстера. Наибольшее влияние на потенциометрический отклик к иодиду оказывают гидрофобные неорганические ( $ClO_4^-$ ) и крупные органические анионы -  $BEHSS^-$  и, особенно, додецилсульфат  $DDS^-$ . В литературе описан ИСЭ на додецилсульфат на основе соли N-цетилпиридиния, растворенной в закрепленной жидкой мембране [153].

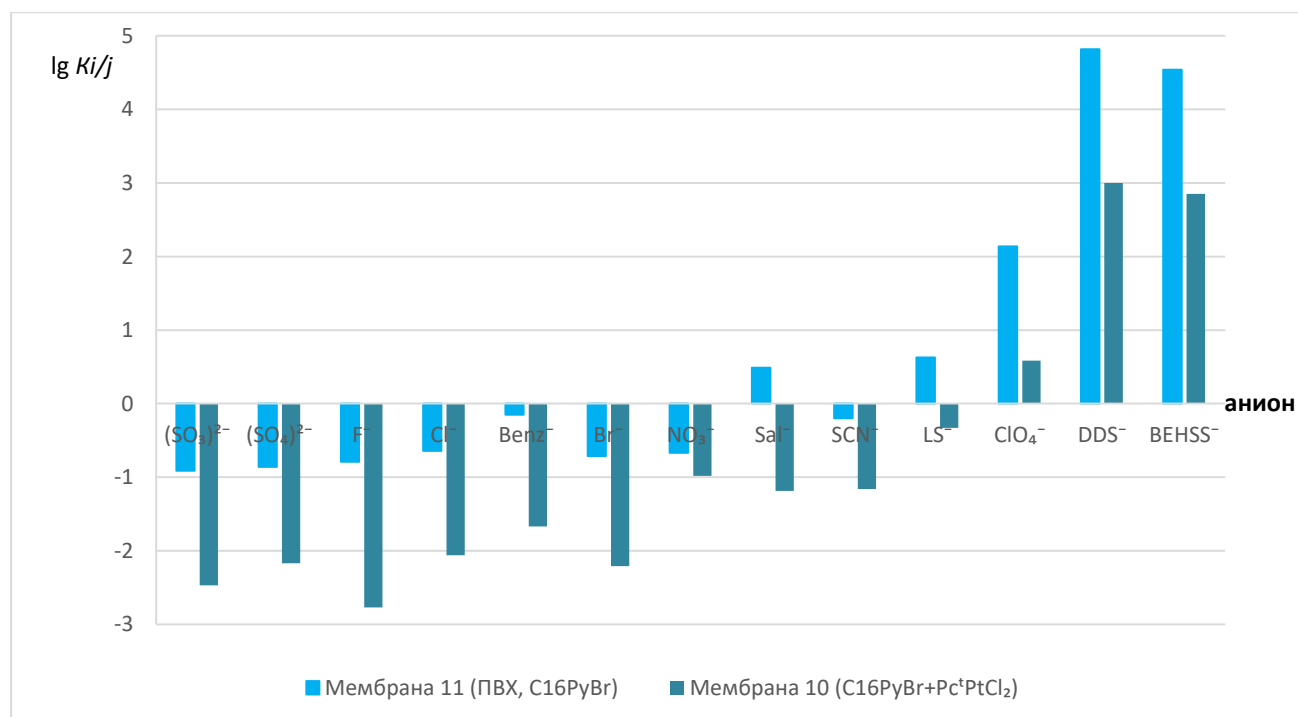


Рисунок 55. Потенциометрическая селективность ПВХ-мембранных (пластификатор *o*-НФОЭ) иодид-селективных ИСЭ на основе  $C_{16}PyBr$  (мембрана 11) и комбинации  $C_{16}PyBr+Pc^tPtCl_2$  (мембрана 10).

Введение в мембранную композицию дихлорида фталоцианина платины(IV) несколько улучшает селективность. ИСЭ с мембраной 10 на основе  $C_{16}PyBr$  и  $Pc^tPtCl_2$  проявляет более высокую селективность к иодиду в присутствии  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  (десятикратные количества),  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Benz^-$  (стократные количества). На порядок снижается мешающее влияние тиоцианата. В целом, однако, принципиального изменения селективности не происходит: крупные гидрофобные анионы ( $ClO_4^-$ ,  $DDS^-$ ,  $BEHSS^-$ ) по-прежнему сильно мешают определению иодида.

Ситуация кардинально изменяется при переходе к твердотельным ИСЭ, в которых НПМ служит ион-чувствительным слоем и/или матрицей для закрепления металлокомплекса.

Как видно из рис. 56, существенная дискриминация крупных гидрофобных анионов достигается даже без помощи металлокомплекса, просто за счет перехода к твердому ионообменному материалу, НПМ  $C_{16}PyBr$  (мембрана 15). Мешающее влияние перхлората снижается на три порядка, анионов  $BEHSS^-$  и  $DDS^-$  – на пять и шесть порядков, соответственно. Вероятно, кристалличность структуры НПМ, см. [151], отвечает за дискриминацию слишком крупных для данной матрицы анионов.

Введение в матрицу  $C_{16}PyBr$  добавки дихлорида фталоцианина платины(IV) (мембрана 13) еще более (хотя уже и не принципиально) снижает мешающее влияние посторонних анионов, причем практически для всех анионов (рис. 56).

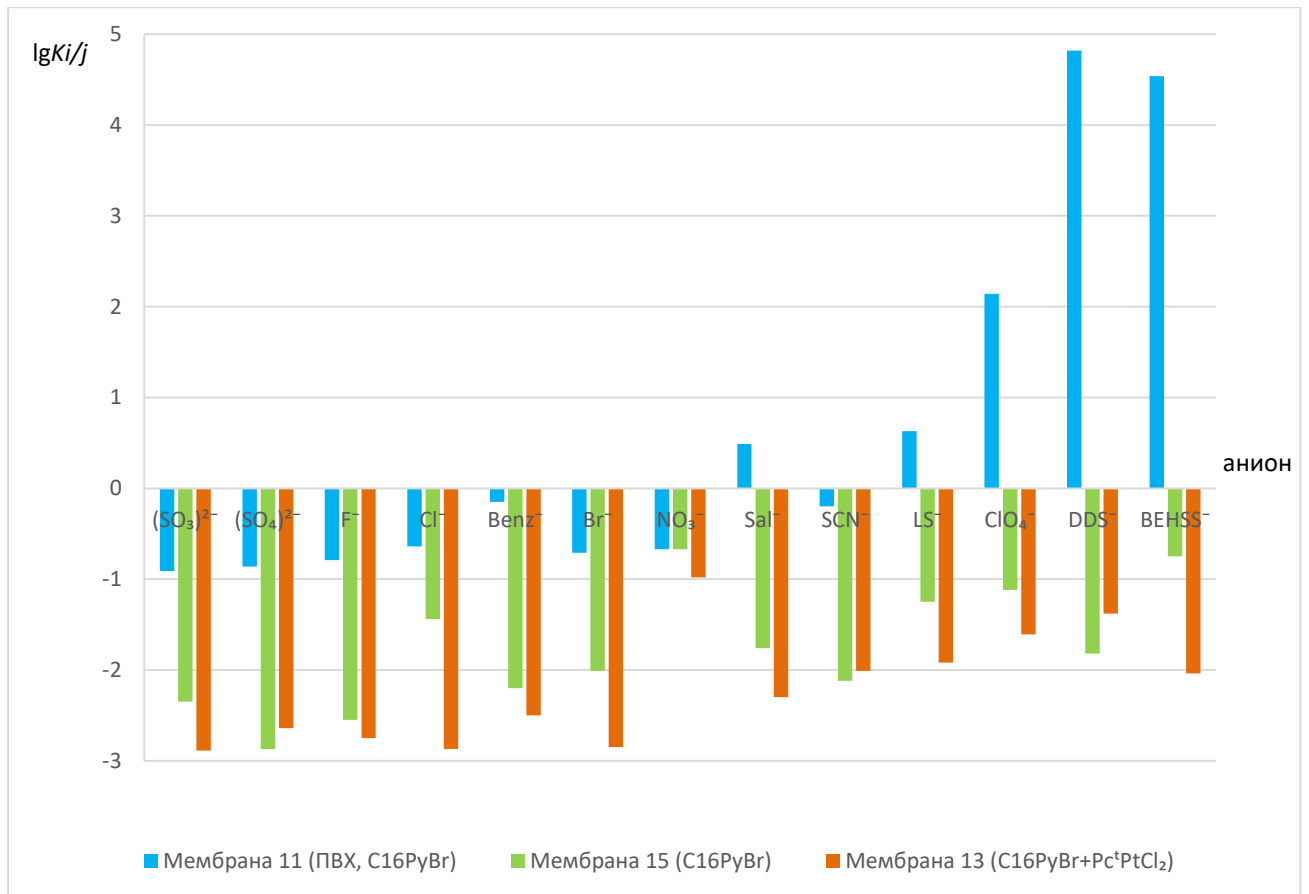


Рисунок 56. Улучшение селективности ИСЭ на основе C<sub>16</sub>PyBr при переходе от ПВХ-мембранной конструкции (мембрана 11) к твердотельной (мембрана 15), в том числе – с добавлением металлокомплексного ионофора PtCl<sub>2</sub> (мембрана 13).

Существенно, что принципиально того же эффекта резкого увеличения селективности в отношении крупных гидрофобных ионов можно добиться, используя и имидазолиевую НПМ-матрицу, рис. 57. В целом, однако, пиридиновая твердая матрица обеспечивает лучшую селективность. Конечно, в настоящее время трудно объяснить эту разницу; можно лишь предположить, что она обусловлена разным строением (упаковка, каналы, расстояние между слоями и цепями) соответствующих твердых материалов.

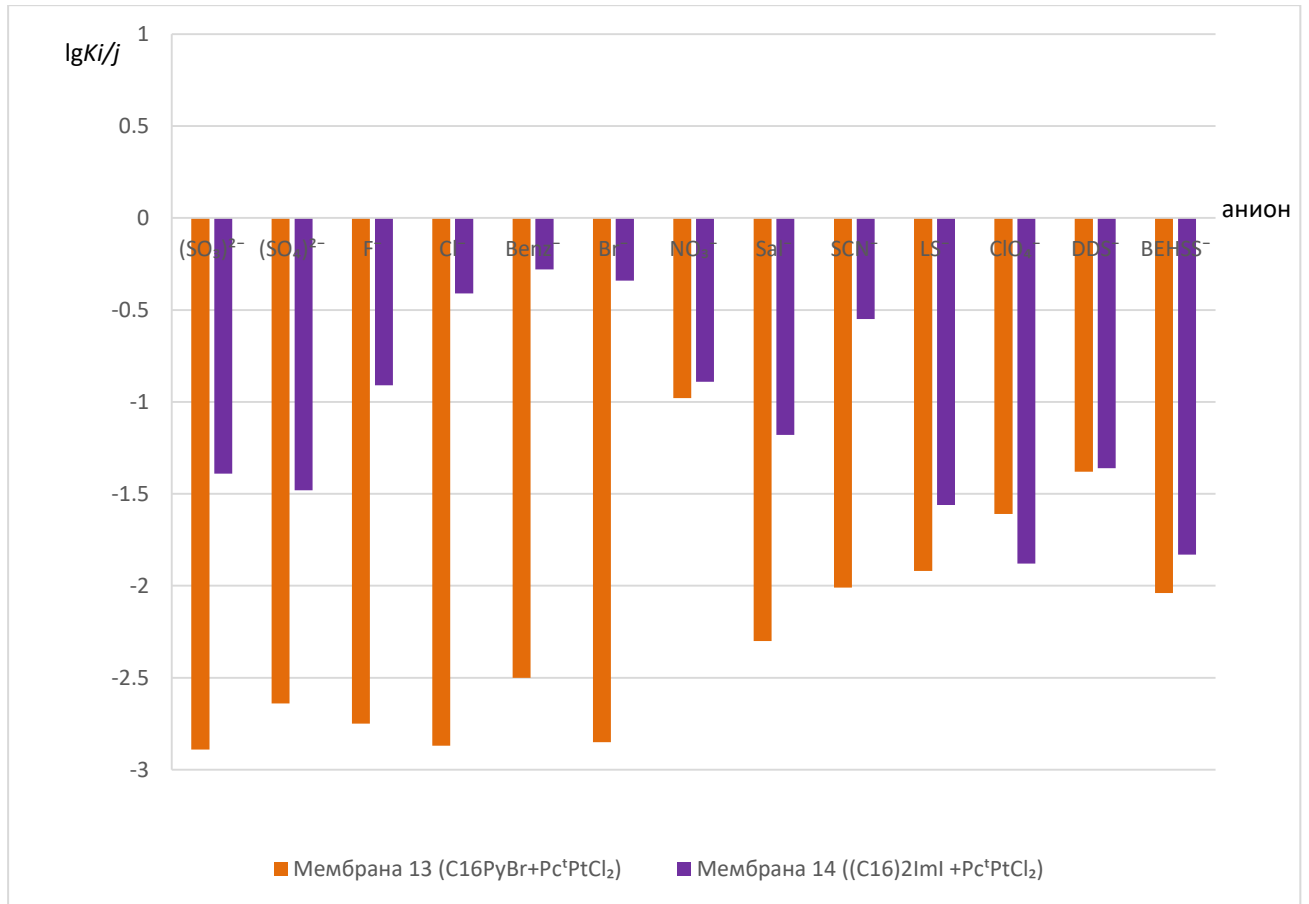


Рисунок 57. Сравнение потенциметрической селективности твердотельных иодид-селективных ИСЭ на основе металлокомплекса  $Pc^I PtCl_2$ , иммобилизованного в пиридиниевом ( $C_{16}PyBr$ , мембрана 13) и имидазолиевом ( $((C_{16})_2ImI$ , мембрана 14) НПМ.

Таким образом, твердотельный ИСЭ на основе легкодоступного низкоплавкого ионного материала, бромида N-цетилпиридиния,  $C_{16}PyBr$ , и металлокомплекса фталоцианина платины(IV) проявляет высокую селективность к иодиду. По сравнению с ПВХ-мембранным ИСЭ, содержащим только ионообменник  $C_{16}PyBr$ , мешающее влияние большинства неорганических ионов снижается на один-два порядка, крупных гидрофобных ионов – на три-шесть порядков. Мы полагаем, что это достигается благодаря комбинированному эффекту – взаимодействию аналит – металлокомплексный ионофор, с одной стороны, и дискриминации крупных анионов кристаллической твердой матрицей, с другой стороны.

### 5.1.3. Применение твердотельного ИСЭ на основе N-цетилпиридиния и фталоцианина платины(IV) для определения иодида в лекарственных средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс 100»

Твердотельный ИСЭ на основе бромида N-цетилпиридиния,  $C_{16}PyBr$ , и дихлорида фталоцианина платины(IV)  $Pc^I PtCl_2$  (мембрана 13) использовали для определения иодида в лекарственных препаратах «Йодомарин100» (Берлин-Хеми, Германия), «Йодбаланс 100» (Мерк КГаА, Германия).

Пробоподготовку приводили следующим образом: 4 таблетки препарата «Йодомарин100» или «Йодбаланс100» измельчали и перетирали в агатовой ступке, из полученной субстанции брали точную навеску, помещали в стеклянный стакан объемом 10,0 мл и растворяли в дистиллированной воде при перемешивании. Далее фильтровали полученный раствор при помощи фильтра «Синяя лента», осадок тщательно промывали. Фильтрат упаривали, переносили в мерную колбу объемом 50,0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор использовали для определения иодида методом добавок. Отбирали аликвоту, равную 10,00 мл, погружали в раствор ИСЭ и электрод сравнения и регистрировали потенциал, затем добавляли по 500 мкл  $1,0 \times 10^{-1} M$  раствор иодида калия и вновь регистрировали потенциал. Содержание иодида находили по соответствующей формуле [20].

В результате определения найдено  $0,132 \pm 0,004$  мг ( $Sr = 0,01$ ) и  $0,130 \pm 0,008$  мг ( $Sr = 0,02$ ) иодида в лекарственных препаратах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100» соответственно, что согласуется с рецептурными данными – заявленное содержание иодида в обоих препаратах составляет 0,131 мг, а также подтверждается литературными сведениями: в результате агентометрического титрования, выполненного авторами работы [154], найдено 0,127 мг и 0,130 мг иодида в препаратах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100» соответственно. Таким образом, предложенный ИСЭ может быть использован для определения иодида в фармацевтических препаратах.

## 5.2. Сравнение электрохимических характеристик разработанных иодид-селективных электродов и их известных аналогов

Полученные нами ИСЭ на основе порфиразинов марганца(III) и кобальта(II), а также фталоцианина платины(IV) демонстрируют хорошо воспроизводимый отклик к иодиду. Ведение НПМ в фазу полимерной мембраны улучшило все электрохимические характеристики датчиков. Переход к твердотельным сенсорам, а также включение металлокомплекса в матрицу модифицированного хлоридом, иодидом 1,3-гексадецилимидазолия или бромидом цетилпиридиния печатного планарного электрода не только благоприятным образом отразилось на эксплуатационных показателях ИСЭ, но значительно повысило потенциометрическую селективность к иодиду в присутствии посторонних анионов. Крутизна электродной функции всех электродов на основе перечисленных металлокомплексов и НПМ близка к теоретической в широком диапазоне концентраций иодида, предел обнаружения низок (порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ М) (табл. 19), время отклика мало и в большинстве случаев не превышает 20-30 секунд.

Таблица 19. Электрохимические характеристики иодид-селективных электродов.

ЭАК мембраны	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{\text{мин.}}$ , М
ИСЭ с пластифицированной мембраной			
PorMn(III)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl	-(55±2)	$1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^{-6}$
PorCo(II)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl	-(57±1)	$1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$8,3 \times 10^{-6}$
PorCo(II)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI	-(54±2)	$1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$8,8 \times 10^{-6}$
Pc <sup>t</sup> PtCl <sub>2</sub> +C <sub>16</sub> PyBr	-(54±1)	$1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-5}$
ИСЭ с твердой мембраной			
PorCo(II)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl	-(55±2)	$1,0 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-5}$

PorCo(II)+(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI	-(59±1)	1,0×10 <sup>-4</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	4,0×10 <sup>-5</sup>
Pc <sup>4</sup> PtCl <sub>2</sub> +C <sub>16</sub> PyBr	-(54±1)	1,0×10 <sup>-4</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	1,9×10 <sup>-5</sup>
Pc <sup>4</sup> PtCl <sub>2</sub> +(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI	-(57±2)	1,0×10 <sup>-4</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	1,8×10 <sup>-5</sup>

В литературе, в том числе и в работах нашей научной группы, описаны примеры пластифицированных и твердотельных иодид-селективных электродов на основе металлокомплексов и, в ряде случаев, ионных жидкостей (табл. 20).

Таблица 20. Электрохимические характеристики иодид-селективных электродов, описанных в литературе.

ЭАК мембраны	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаруже- ния С <sub>мин.</sub> , М	Мешающее влияние аниона (lgK <sub>I/X</sub> )	Ссылка
ИСЭ с пластифицированной мембраной					
Порфирин Mn(III)	-(59,4±1,2)	7,5×10 <sup>-6</sup> –1,0×10 <sup>-2</sup>	Не указан	SCN <sup>-</sup> (1,05), Sal <sup>-</sup> (1,95)	[65]
Порфирин Pt(II)	-(52,3±0,2)	1,0×10 <sup>-5</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	9,0×10 <sup>-6</sup>	–	[66]
Бис(N-2- бромфенил- салицилдена- мунат) Cu(II)	-58	1,0×10 <sup>-5</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	5,0×10 <sup>-6</sup>	SCN <sup>-</sup> (2,2), Sal <sup>-</sup> (2,2)	[155]
N,N- бис(салицил- диамин-1,2- этилендиамин) Ce	-57,5	8,0×10 <sup>-6</sup> –5,0×10 <sup>-2</sup>	6,0×10 <sup>-6</sup>	–	[156]
Комплекс мочевины	-57,7	1,0×10 <sup>-5</sup> –1,0×10 <sup>-2</sup>	2,3×10 <sup>-6</sup>	SCN <sup>-</sup> (1,05), Sal <sup>-</sup> (1,05)	[157]
Комплекс Cu(I)	-56,8	5,0×10 <sup>-6</sup> –1,0×10 <sup>-1</sup>	1,0×10 <sup>-6</sup>	SCN <sup>-</sup> (1,00)	[158]



с батокупроином					
ИСЭ с твердой мембраной					
Фталоцианин Fe(II), нанотрубки	-58	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-7}$	-	[87]
PorCo(III)I+ DMImPF <sub>6</sub>	-(58±1)	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-6}$	-	[17]
PorCo(III)I+ DPBEPF <sub>6</sub>	-(58±1)	$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-1}$	$6,2 \times 10^{-5}$	-	[130]

Как можно видеть из таблицы 20, описанные в литературе иодид-селективные электроды демонстрируют близкую к теоретической крутизну электродной функции и низкие пределы обнаружения. Однако стоит отметить значительное влияние липофильных анионов на отклик к иодиду большинства ИСЭ с пластифицированными мембранами. В ряде случаев авторы не приводят информации по селективности сенсора. Важно заметить, что разработанные нами сенсоры не уступают по электрохимическим характеристикам уже имеющимся, а по некоторым свойствам даже превосходят. И прежде всего эти преимущества связаны с возможностью ионометрического определения иодида в присутствии значительных количеств как неорганических, так и органических ионов.

Рассмотрим теперь коммерчески доступные иодид-селективные электроды, представленные в настоящее время на рынке аналитического оборудования (табл. 21).

Таблица 21. Характеристики коммерчески доступных иодид-селективных электродов.

Фирма	Диапазон концентраций, М	Диапазон рН	Диапазон температур, °С	Мешают определению	Цена, руб.	Ссылка
Orion	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$	Данные не	0-50	S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ,	~70000	[159]

		указаны		Cl <sup>-</sup>		
Fisher Scientific	Данные не указаны	0–14	0–50	Данные не указаны	~42000	[160]
NICO 2000	$5,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-1}$	2–12	0–80	CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	~12000	[161]
ООО «Измерительная техника»	$1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-1}$	1–12	5–50	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup>	~3500	[162]

Все представленные в таблице 21 сенсоры на иодид имеют кристаллическую мембрану, состоящую из смеси иодида и сульфида серебра. Предел обнаружения этих электродов достаточно низок, однако необходимо отметить, что на отклик электрода оказывают влияние серосодержащие анионы, а также галогениды (бромид, хлорид), цианат. Существенным недостатком представленных ИСЭ является их высокая стоимость. В то время как разработанные нами датчики на иодид значительно дешевле.

Отдельно стоит отметить высокую потенциометрическую селективность сконструированных и изученных в данной работе твердотельных датчиков: определение иодида возможно в присутствии посторонних неорганических и органических анионов, в том числе и липофильных (рис. 58). Так, для твердой мембраны, модифицированной смесью порфиразина кобальта(II) и НПИМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, логарифмы коэффициентов потенциометрической селективности в присутствии фторида и ацетата достигают значений -4,47 и -4,58; а для тиоцианата и перхлората: -0,13 и -0,19 соответственно. Наличие в растворе стократного избытка таких крупных липофильных частиц как додецилсульфат и бис(2-этилгексил)сульфосукцинат не оказывает влияния на отклик к иодиду твердотельного сенсора на основе бромида цетилпиридиния и дихлорида фталоцианина платины(IV). Кроме того, НПИМ с катионом цетилпиридиния, входящие в состав модифицирующей смеси, гораздо более доступны по сравнению с имидазолиевыми солями.

Таким образом, разработанные в настоящей работе ИСЭ на иодид имеют удовлетворительные электрохимические характеристики, не уступающие описанным в литературе иодид-селективным электродам. Твердотельные датчики проявляют

высокую селективность к иодиду. Твердотельный сенсор, модифицированный смесью дихлорида фталоцианина платины и бромида N-цетилпиридиния, применен для определения иодида в лекарственных препаратах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100».

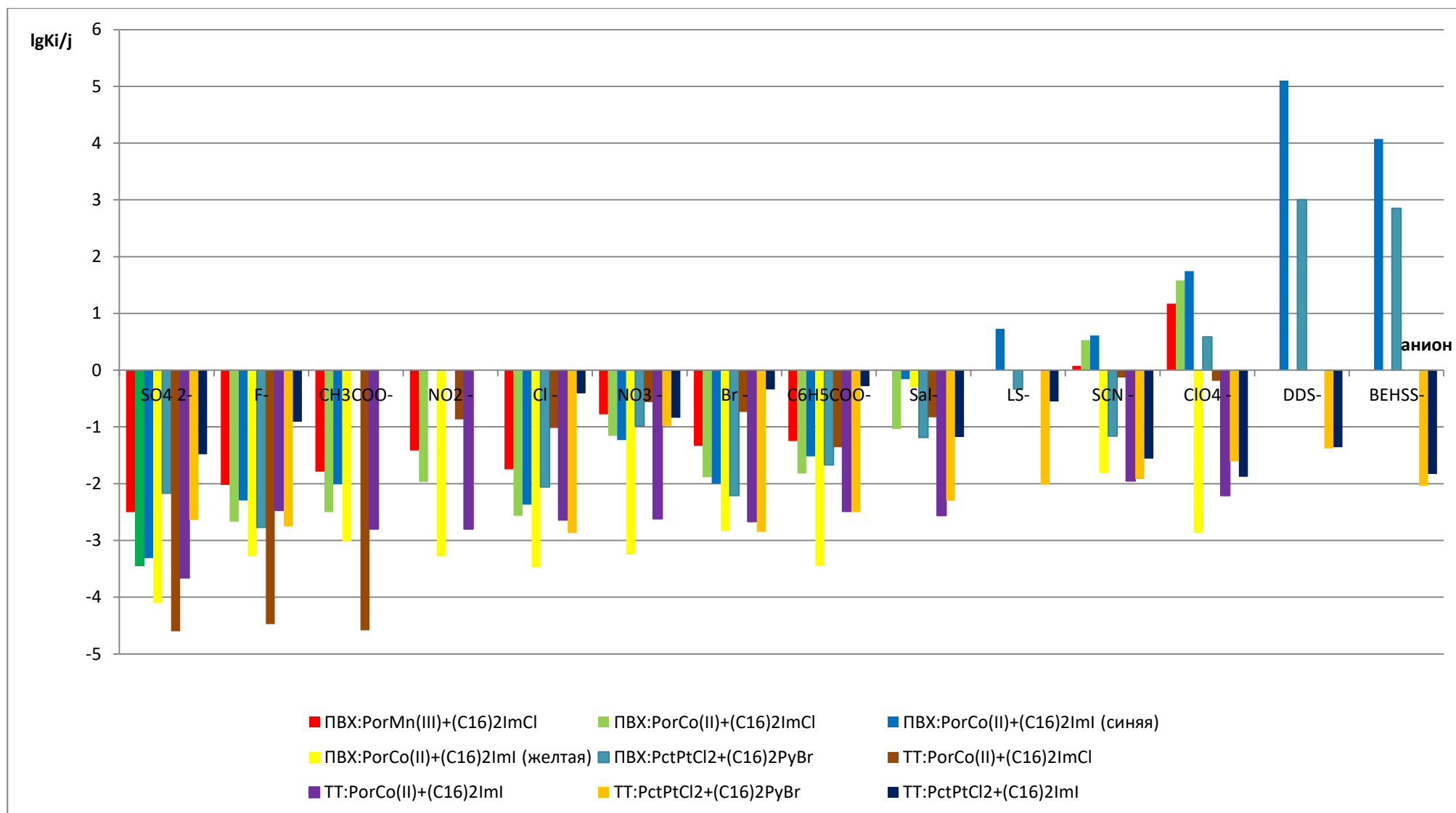


Рисунок 58. Сравнение потенциметрической селективности пластифицированных и твердых мембран ИСЭ на основе изученных металлокомплексов и НИПМ к иодиду.

### 5.3. Салицилат-селективные электроды на основе фталоцианина железа(III)

Как уже упоминалось ранее, природа металла в металлокомплексе играет существенную роль в связывании определяемого аниона. Так по аналогии с гемом крови, содержащим порфирин железа и участвующим в процессах переноса кислорода в живых организмах, можно предположить, что фталоцианин железа(III) также будет связывать соединения, содержащие гидроксид- или карбоксильную группу.

В настоящем разделе исследован потенциометрический отклик мембран на основе фталоцианина железа  $Pc^I Fe(III)$  (мембрана 16),  $Pc^I Fe(III)$  и ТОАВг – катионогенная добавка (мембрана 17) и  $Pc^I Fe(III)$  и ТФБNa – анионогенная добавка (мембрана 18) в растворах солей различных органических и неорганических солей. Из данных по выбору потенциалоопределяющего иона следует, что наибольший анионный отклик все мембраны проявляют по отношению к салицилату. Дальнейшие исследования характеристик датчика проведены в растворах салицилата натрия.

Мембрана 16 на основе  $Pc^I Fe(III)$  без липофильной добавки и мембрана 18, содержащая помимо основного электродноактивного компонента анионогенную добавку ТРhVNa, показали субнёрнстовский наклон электродной функции и высокие пределы обнаружения ( $S = -(36 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 3,4 \times 10^{-3} M$  и  $S = -(37 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 9,0 \times 10^{-3} M$  соответственно). В то время как введение катионогенной добавки ТОАВг в композицию мембраны 17 существенно улучшает все электрохимические характеристики датчика: крутизна электродной функции соответствует теоретической  $S = -(59 \pm 2)$  мВ/дек в широком интервале концентраций, предел обнаружения существенно снижается (таб. 22, рис. 59). Данный факт может свидетельствовать о том, что  $Pc^I Fe(III)$  функционирует как нейтральный переносчик.

Мембраны имеют малое время отклика, потенциал достигает равновесного значения не более, чем за 20 секунд даже в разбавленных растворах.

Таблица 22. Электрохимические характеристики мембран на основе  $Pc^I Fe(III)$  (мембрана 16),  $Pc^I Fe(III)+TOABr$  (мембрана 17),  $Pc^I Fe(III)+TPhVNa$  (мембрана 18) в растворах салицилата ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

ИСЭ с пластифицированной мембраной, №	Электрохимические характеристики ИСЭ		
	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{мин}$ , М
Мембрана 16	$-(36 \pm 2)$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-3}$
Мембрана 17	$-(59 \pm 2)$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-5}$
Мембрана 18	$-(37 \pm 2)$	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-3}$

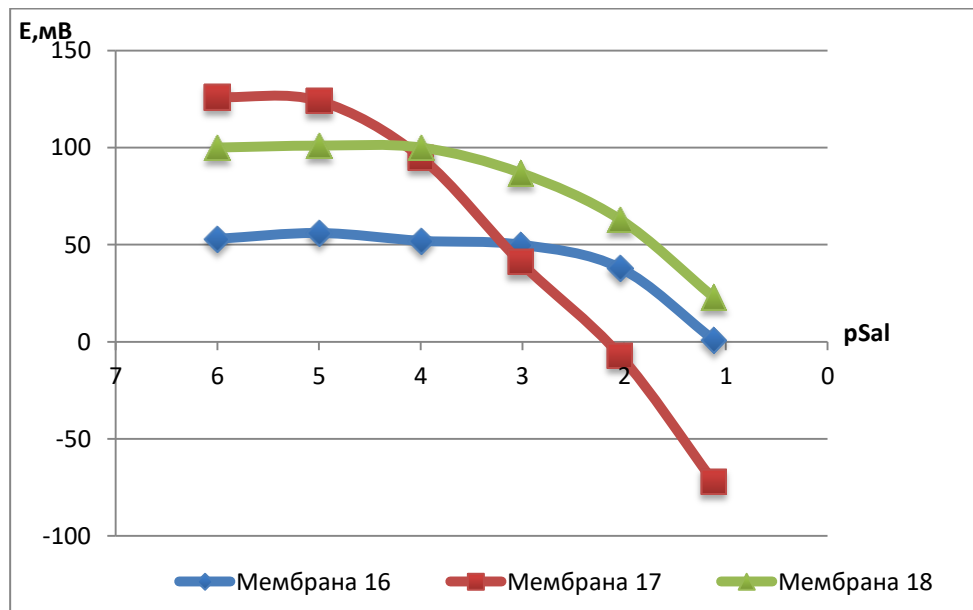


Рисунок 59. Электродные функции ИСЭ на основе  $Pc^I Fe(III)$  (мембрана 16),  $Pc^I Fe(III)+TOABr$  (мембрана 17),  $Pc^I Fe(III)+TPhVNa$  (мембрана 18) в растворах салицилата.

Установлено, что потенциал мембраны 17 не зависит от кислотности раствора в достаточно широком интервале pH 5,0 – 7,5. При  $pH < 5,0$  уменьшается доля ионной формы салициловой кислоты, что приводит к изменению мембранного потенциала.

Возможно, также снижение потенциал может объясняться протонированием фталоцианина в кислой среде. При  $pH > 8$  возможно протекание конкурирующей реакции комплексообразования гидроксил-ионов с активным центром мембраны.

Изучена потенциометрическая селективность всех мембран по отношению к салицилат-иону в присутствии неорганических и органических анионов (рис. 60).

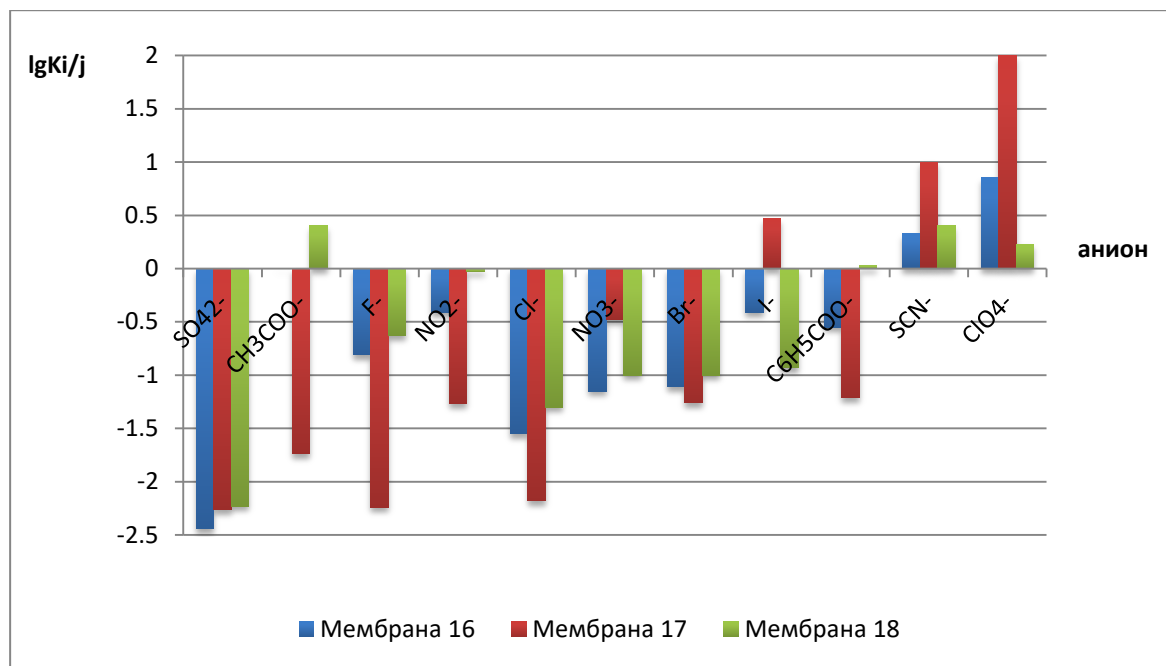


Рисунок 60. Потенциометрическая селективность ИСЭ на основе  $Pc^I Fe(III)$  (мембрана 16),  $Pc^I Fe(III)+TOABr$  (мембрана 17),  $Pc^I Fe(III)+TPhBNa$  (мембрана 18) к салицилат-иону.

Для всех трёх мембран полученные ряды селективности отличаются от ряда Гофмейстера, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействия между электродноактивным компонентом мембраны и салицилат-ионом. В случае мембраны 17 необходимо отметить существенное мешающее влияние иодида на отклик ИСЭ по отношению к салицилату. Это может быть связано с тем, что  $TOABr$ , который функционирует в мембране, как ионообменник вносит вклад в формирование потенциометрического отклика. Также необходимо отметить, что введение анионообменника в композицию мембраны улучшает селективность в области гидрофильных анионов, в то время как введение катионообменника снижает влияние липофильных анионов ( $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ).

## 5.4. Фталат-селективные электроды на основе биядерного фталоцианина кобальта(II)

В литературе представлены исследования биядерных фталоцианинов металлов как электродноактивных компонентов ИСЭ для определения дитопных органических анионов [84–86], однако биядерные кобальтсодержащие фталоцианины ранее для этой цели не использовались. Кобальт имеет сравнительно большое координационное число – шесть, что дало основания предположить, что биядерный фталоцианин этого металла будет легко координировать анион двухосновной кислоты в качестве экстралиганда.

Исследовали потенциометрический отклик мембран 19 (на основе биядерного фталоцианина кобальта(II)) и 19\*(на основе биядерного фталоцианина кобальта(II) с добавкой НПММ ( $(C_{16})_2ImCl$ ) к органическим дианионам. Для этого регистрировали потенциал в растворах различных дикарбоновых кислот по отношению к практически не координирующемуся и высоко гидрофильному сульфат-иону при таком рН, когда доминирующей формой соответствующей кислоты является дианион ( $pK_2+2$ ). Отклик на анионы ослабевает в ряду: фталат > малеинат > изофталат > терефталат > малонат > fumarат > оксалат > тартрат > сукцинат > адипинат > глутарат, что дает основание полагать, что существует возможность ионометрического определения фталата.

Исследован потенциометрический отклик пластифицированных *o*-НФОЭ мембран на основе биядерного фталоцианина кобальта(II) (мембрана 19), биядерного фталоцианина кобальта(II) и добавки ( $(C_{16})_2ImCl$ ) (мембрана 19\*) и только НПММ (мембрана 20) в растворах фталата при рН 7-7,5. Электрод на основе биядерного фталоцианина кобальта(II) без ионогенной добавки обладает чувствительностью к аналиту, однако крутизна электродной функции субнормальная, предел обнаружения высок, наблюдается плохая воспроизводимость потенциала. Введение ионогенной добавки значительно улучшает характеристики ИСЭ с  $Pc^t_2Co_2$  в качестве электродноактивного компонента мембраны: крутизна электродной функции достигает  $S=-(26\pm 2)$  мВ/дек, предел обнаружения понижается на порядок ( $C_{мин} = 1,2 \times 10^{-5} M$ ). Поведение мембраны 20, содержащей только НПММ, в растворах фталата, мало отличается от данных, полученных для мембраны 19\* на основе  $Pc^t_2Co_2$  и ионной жидкости ( $S=-(28\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,0 \times 10^{-5} M$ ). Время отклика всех мембран не превышает 20 секунд даже в разбавленных растворах.



Электрохимические свойства мембран представлены в таблице 23, электродные функции и кинетические кривые – на рисунках 61, 62.

Таблица 23. Электродные функции пластифицированных мембран в растворах фталата (n=3, P=0,95).

ИСЭ с пластифицированной мембраной, №	Электрохимические характеристики ИСЭ		
	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения С <sub>мин</sub> , М
Мембрана 19	-(18±5)	$1,6 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-4}$
Мембрана 19*	-(26±2)	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-5}$
Мембрана 20	-(28±2)	$1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5}$

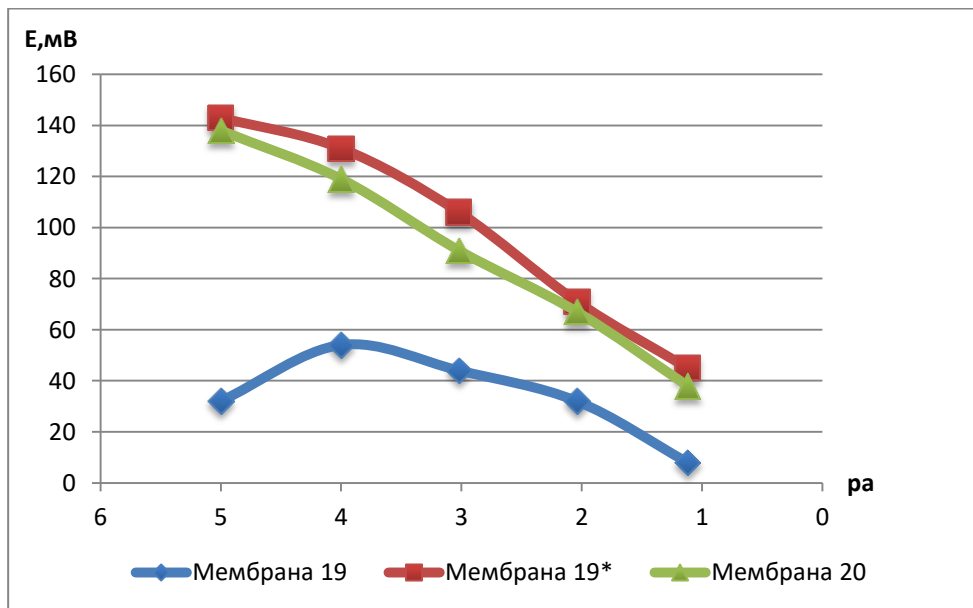


Рисунок 61. Электродные функции ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе  $Pc^t_2Co_2$  (мембрана 19),  $Pc^t_2Co_2$  и  $(C_{16})_2ImCl$  (мембрана 19\*) и только  $(C_{16})_2ImCl$  (мембрана 20) в растворах фталат-дианиона.

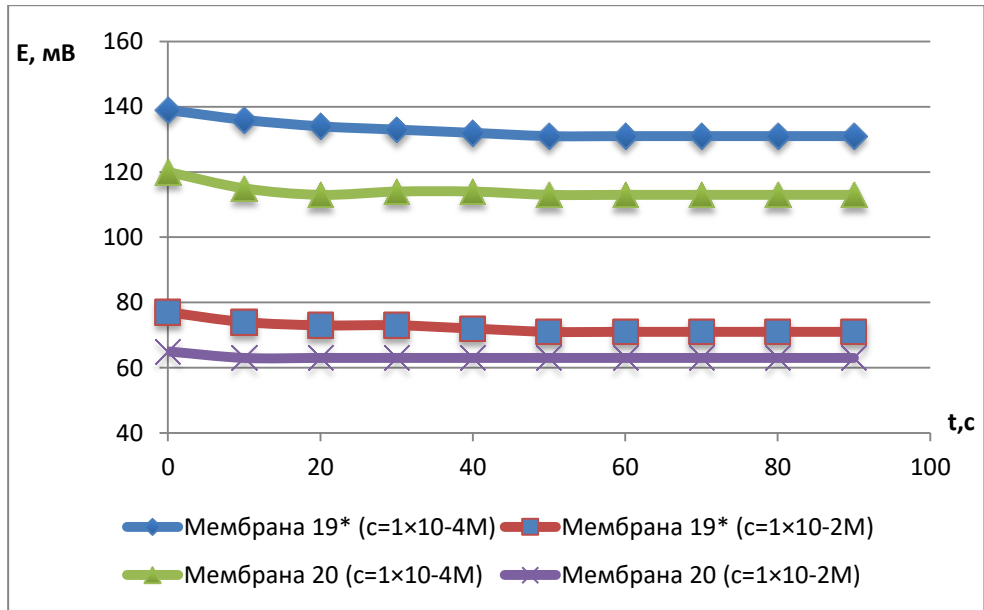


Рисунок 62. Кинетические кривые мембран на основе  $Pc^t_2Co_2$  и  $(C_{16})_2ImCl$  (мембрана 19\*) и только  $(C_{16})_2ImCl$  (мембрана 20) в растворах фталата разной концентрации.

Полученный ряд селективности для мембран 19\* и 20 четко соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера [22, 23], что указывает на преимущественно ионообменный механизм формирования отклика сенсора (рис. 63).

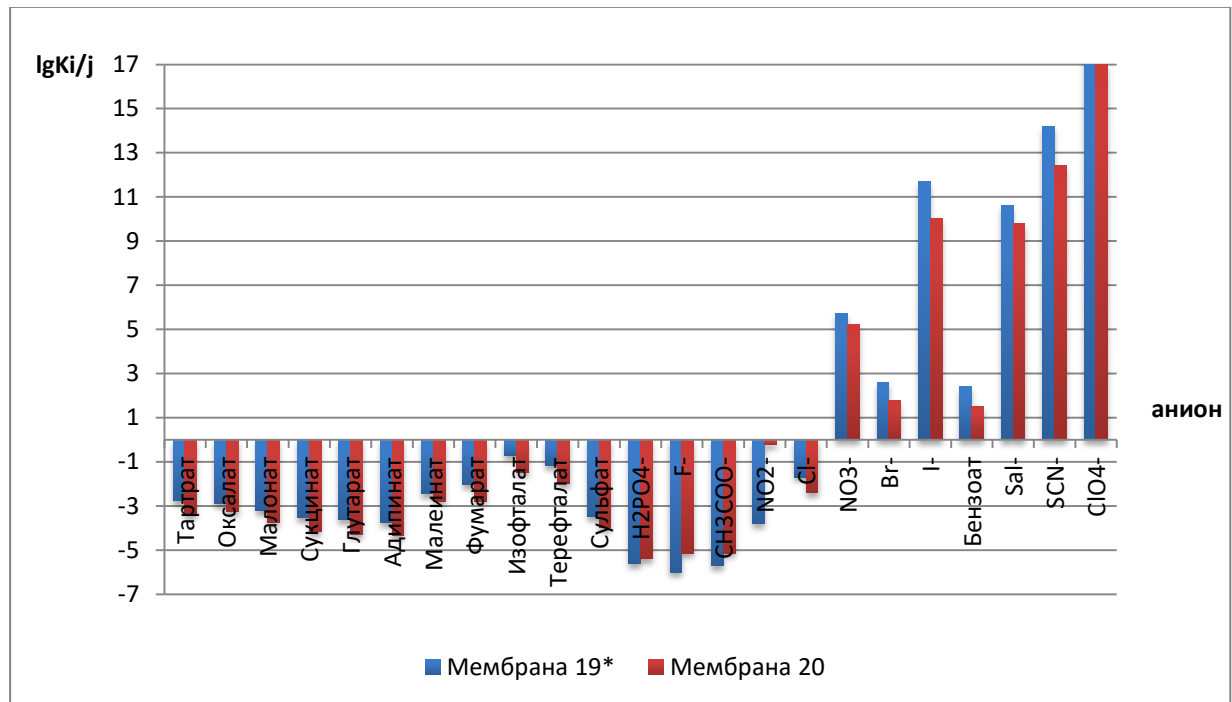


Рисунок 63. Потенциометрическая селективность мембраны 19\* на основе  $Pc^t_2Co_2$  и НПМ  $(C_{16})_2ImCl$  и мембраны 20 на основе  $(C_{16})_2ImCl$  по отношению к фталат-дианиону.

Очевидно, потенциометрический отклик в мембранной композиции формирует именно НПИМ. Биядерный фталоцианин кобальта(II) никак не проявил себя в качестве электродноактивного компонента мембраны ионоселективного электрода для определения фталат-дианиона. Можно предположить, что причиной этого является наличие нежесткого мостика  $-O-CH_2-C_6H_4-CH_2-O-$ , соединяющего два фталоцианиновых кольца, что, возможно, приводит к нахождению соединения в так называемой «закрытой» конформации, затрудняющей связывание аналита.

## Глава 6. Ионоселективные электроды на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора и НПИМ

Впервые в качестве электродноактивного компонента пластифицированных ПВХ мембран ионоселективных электродов исследован феноксизамещенный субфталоцианин бора.

Мембранные композиции имели следующий состав (мас.%):

Мембрана 21. PhOSubPcBCl:о-НФОЭ : ПВХ – 2: 65,3: 32,7;

Мембрана 22. PhOSubPcBCl:DPBERTf<sub>2</sub>N : о-НФОЭ : ПВХ – 2 : 0,5: 65,2 : 32,3;

Мембрана 23. PhOSubPcBCl:DPBERPF<sub>6</sub> : о-НФОЭ : ПВХ – 2 : 0,5: 65,2 : 32,3;

Мембрана 24. PhOSubPcBCl:ДЭС : ПВХ – 2 : 65,3 : 32,7;

Мембрана 25. PhOSubPcBCl:ДЭС : ПВХ – 5 : 63,3 : 31,7;

Мембрана 26. PhOSubPcBCl:ДЭС : ПВХ – 0,5 : 66,3 : 33,5;

Мембрана 27. PhOSubPcBCl:TPhBNa : ДЭС : ПВХ – 2 : 0,5: 65,2 : 32,3;

Мембрана 28. PhOSubPcBCl:TBGDPr : ДЭС : ПВХ – 2 : 0,5: 65,2 : 32,3;

Мембрана 29. PhOSubPcBCl:(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>ImCl : ДЭС : ПВХ – 2 : 0,5: 65,2 : 32,3;

Мембрана 30: (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>ImCl:ДЭС : ПВХ – 2 : 0,3: 65,3 : 32,4.

### 6.1. Салицилат-селективные электроды

#### 6.1.1. ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной

Феноксизамещенный субфталоцианин бора потенциально способен координировать гидроксилсодержащие соединения за счет образования связи между атомом бора в субфталоцианине и атомом кислорода в гидроксильной группе.

Исследовали потенциометрический отклик мембран 21, 22 и 23 в растворах солей различных анионов. Обнаружено, что сенсор проявляет анионный отклик, ослабевающий в ряду: Sal<sup>-</sup> > Benz<sup>-</sup> > кофеинат > 2,4-дигидроксибензоат > галлат. Важно отметить, что полученный ряд изменения потенциала не соответствует ряду

липофильности анионов, что косвенно подтверждает специфическое взаимодействие соединения бора и потенциалоопределяющих анионов.

Наилучший отклик на салицилат, вероятно, вызван относительно высокой гидрофобностью этого аниона. В соответствии с этим, дальнейшие исследования касались поведения датчика в растворах салицилата и возможности получения салицилат-селективного электрода.

Изучены электрохимические свойства мембран ИСЭ на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора, а также его композиций с добавками ионных жидкостей (DPBERTf<sub>2</sub>N, DPBERPF<sub>6</sub>, (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl) и катионогенной добавкой TBGDPBt. Электрохимические характеристики мембран представлены в таблице 24.

Таблица 24. Электрохимические характеристики ИСЭ с пластифицированными мембранами в растворах салицилата (n=3, P=0,95).

Мембрана, №	Содержание ЭАК, пластификатор	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения C <sub>мин.</sub> , М
Мембрана 21	2% PhOSubPcBCl, <i>o</i> -НФОЭ	-(42±4)	1×10 <sup>-3</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>
Мембрана 22	2% PhOSubPcBCl, <i>o</i> -НФОЭ, 0,5%DPBERTf <sub>2</sub> N	-(39±1)	1×10 <sup>-3</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>
Мембрана 23	2% PhOSubPcBCl, <i>o</i> -НФОЭ, 0,5%DPBERPF <sub>6</sub>	-(35±1)	1×10 <sup>-3</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	5,0×10 <sup>-4</sup>
Мембрана 24	2% PhOSubPcBCl, ДЭС	-(46±3)	1×10 <sup>-3</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>
Мембрана 25	5% PhOSubPcBCl, ДЭС	-(24±6)	1×10 <sup>-3</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>
Мембрана 26	0,5% PhOSubPcBCl, ДЭС	-(43±7)	1×10 <sup>-4</sup> –1×10 <sup>-1</sup>	3,0×10 <sup>-5</sup>

Мембрана 28	2% PhOSubPcBCl 0,5% TBGDPBr ДЭС	-(57±1)	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-5}$
Мембрана 29	2% PhOSubPcBCl 0,5% (C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl ДЭС	-(59±1)	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-5}$
Мембрана 30	2% PhOSubPcBCl 0,3% (C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl ДЭС	-(56±3)	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	$4,0 \times 10^{-4}$

Мембрана 21 проявляет устойчивый анионный отклик в растворах салицилата ( $S = - (42 \pm 4)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 3,0 \times 10^{-4}$  М). Введение НПМ/ИЖ DPBEPTf<sub>2</sub>N и DPBEPPF<sub>6</sub> с липофильным катионом и анионами различной природы в композицию мембран 22 и 23, пластифицированных *o*-НФОЭ, практически не меняет характеристик отклика. Исследования мембран, содержащих ионные жидкости DPBEPTf<sub>2</sub>N и DPBEPPF<sub>6</sub> показали, что они не проявляют воспроизводимого анионного отклика в растворах салицилата натрия, крутизна электродной функции существенно ниже нернстовской ( $S = - (21 \pm 5)$  мВ/дек и  $- (24 \pm 4)$  мВ/дек соответственно), при этом потенциал мембраны плохо воспроизводим. Фоновые мембраны, содержащие только ПВХ и пластификатор *o*-НФОЭ или ДЭС, обладают плохо воспроизводимым слабым анионным откликом. Природа пластификатора незначительно влияет на работу ИСЭ; использование ДЭС в мембране 24 позволило лишь немного улучшить чувствительность сенсора.

Содержание активного компонента в мембранной композиции варьировали от 0,5 до 5 массовых процента. Высокое содержание активного компонента (5%) в мембране 25 приводит к снижению крутизны электродной функции и ухудшает характеристики сенсора. Возможно, это связано со специфической неплоской конусовидной структурой лиганда, приводящей к ухудшению стерической доступности центрального атома и, кроме того, возможным процессом димеризации при больших содержаниях феноксизамещенного субфталоцианина в мембранной композиции. Стоит отметить, что при содержании 0,5 мас.% активного компонента в мембране 26 предел обнаружения понижается на порядок (до  $3,0 \times 10^{-5}$  М), но чувствительность определения и воспроизводимость потенциала несколько ниже, чем для мембраны 24, содержащей 2%

феноксизамещенного субфталоцианина бора (табл. 24). Таким образом, лучшими характеристиками обладает ИСЭ с мембраной 24, пластифицированной ДЭС и содержащей 2% ЭАК.

Бромид трибутигексадецилфосфония часто используют в качестве катионогенной добавки. Это соединение представляет собой классический анионообменник и, как правило, улучшает электрохимические характеристики мембраны ИСЭ – в случае, если электродноактивное вещество функционирует по типу нейтрального переносчика. Другое соединение, хлорид 1,3-дигексадецилимидазолия (НПИМ), который благодаря своим ионообменным свойствам также может быть перспективной ионогенной добавкой в мембранных композициях ИСЭ.

Мембрана 28, содержащая помимо основного реагента 0,5% катионогенной добавки ТВGDPBr, продемонстрировала близкую к теоретической крутизну электродной функции  $-(57 \pm 1)$  мВ/дек и  $C_{\text{мин}} = 4,0 \times 10^{-5}$  М. Крутизна электродной функции ИСЭ с мембраной 29, содержащей 2% феноксизамещенного субфталоцианина бора и 0,5%  $(C_{16})_2\text{ImCl}$ , составила  $S = -(59 \pm 1)$  мВ/дек, предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 2,0 \times 10^{-5}$  М. При понижении содержания добавки ИЖ до 0,3 масс.% (мембрана 30) характеристики мембраны остаются удовлетворительными:  $S = -(56 \pm 3)$  мВ/дек, хотя повышается предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 1,0 \times 10^{-4}$  М, что очевидно связано с повышением сопротивления мембраны. Электродные функции мембран 21, 24, 28 и 29 представлены на рисунке 64.

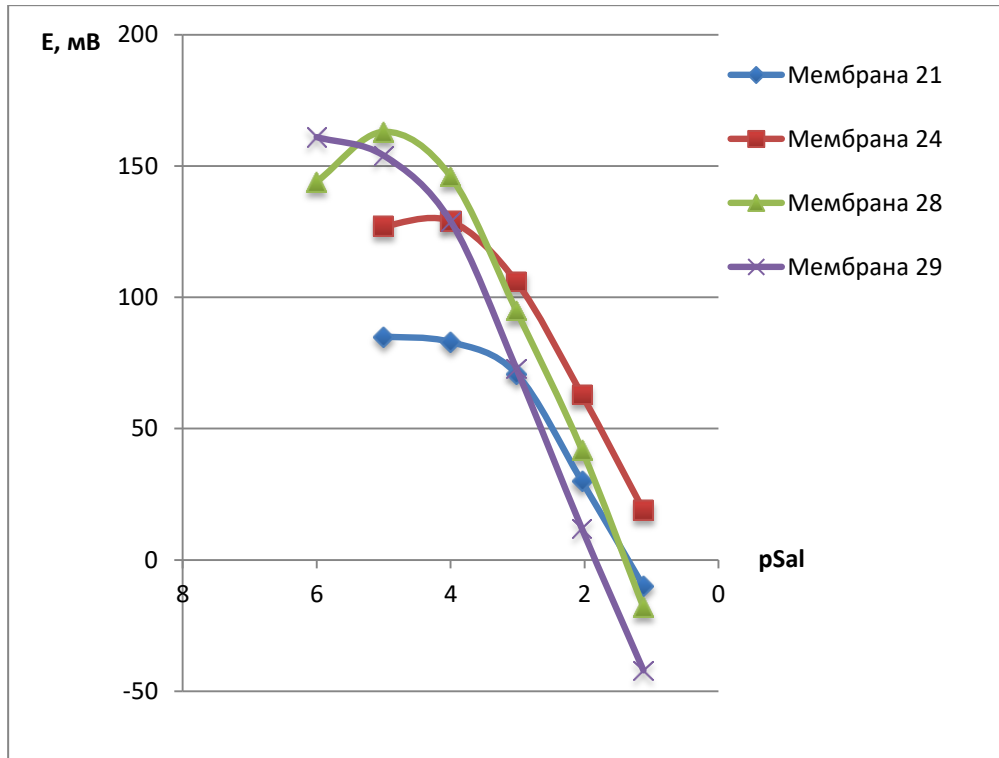


Рисунок 64. Электродные функции ИСЭ с мембранами 21 (2% PhOSubPcBCl, *o*-НФОЭ), 24 (2% PhOSubPcBCl, ДЭС), 28 (2% PhOSubPcBCl +0,5% TBGDPBr, ДЭС) и 29 (2% PhOSubPcBCl +0,5% (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, ДЭС) в растворах салицилата.

Установлено, что потенциал ИСЭ с мембраной 24, пластифицированной ДЭС и содержащей 2% субфталоцианина бора, не зависит от кислотности раствора в достаточно широком интервале pH 4–9 (рис. 65). При pH<4 уменьшается молярная доля салицилат-ионов, что объясняет повышение потенциала анион-селективного электрода. При pH>9 возможно протекание конкурирующей реакции комплексообразования гидроксил-ионов с активным центром мембраны.



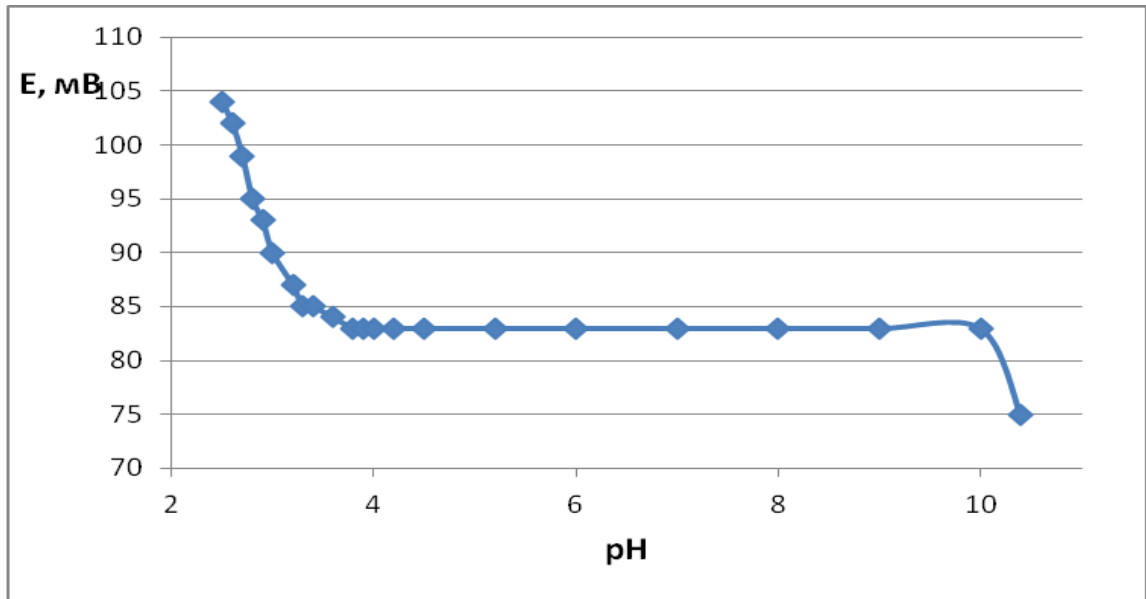


Рисунок 65. Зависимость потенциала ИСЭ с мембраной 24 (2% PhOSubPcBCl, ДЭС) от pH в растворе салицилата.

Установлено, что для мембран 24, 28, 29 и 30 в растворах салицилата с концентрацией  $1,0 \times 10^{-2}$  и  $1,0 \times 10^{-4}$  М время отклика не превышает 10 секунд даже в разбавленных растворах.

Изучена потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 24, 28, 29 и 30 по отношению к салицилат-иону (рис. 66). Оказалось, что для мембраны 24 влияние посторонних ионов уменьшается в ряду:  $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Benz}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Полученный ряд селективности отличается от ряда Гофмейстера [22, 23]. Можно сделать вывод о том, что проявляется анти-гофмейстерская селективность к салицилат-иону, и гидрофобность анионов не является определяющим фактором. Так, например, коэффициенты селективности к салицилату в присутствии  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{I}^-$  меньше единицы и составляют  $-0,81$  и  $-1,39$  соответственно. По-видимому, первостепенное значение приобретает сродство центрального координирующего атома бора к карбоксильной группе салицилата, вследствие чего происходит аксиальная координация салицилат-иона в результате замещения хлорид-иона. В пользу высказанного предположения свидетельствует также и большее влияние бензоата и ацетата по сравнению с такими липофильными анионами как  $\text{SCN}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ .

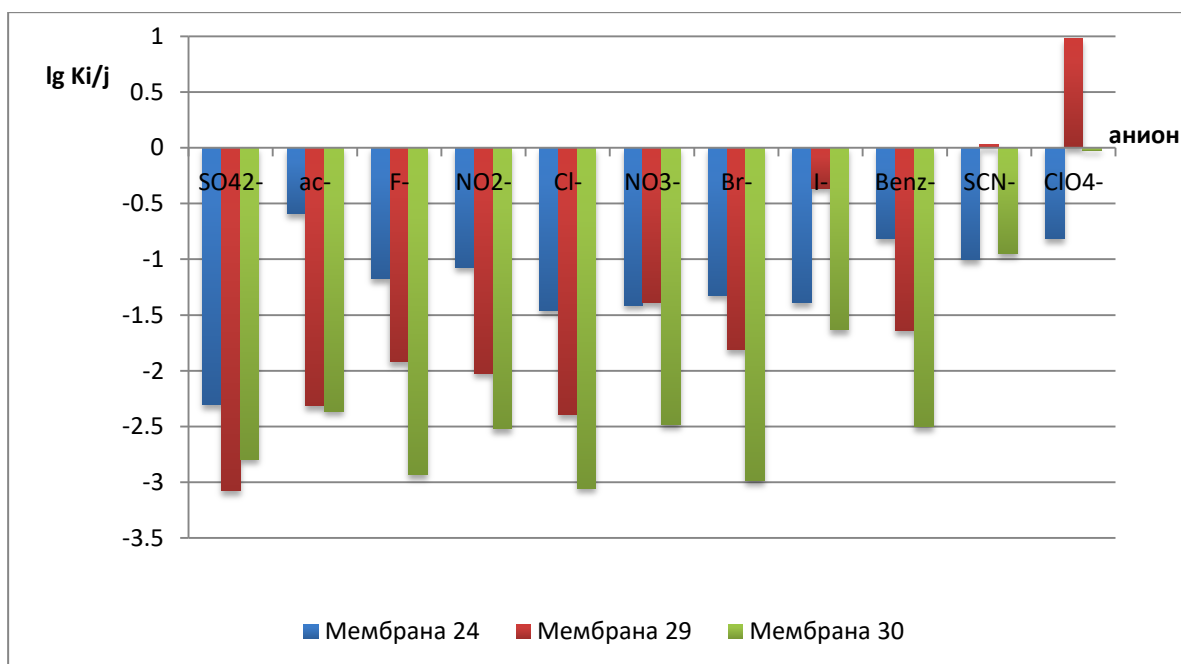


Рисунок 66. Потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 24 (2% PhOSubPcBCl, ДЭС), 29 (2% PhOSubPcBCl+0,5% (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, ДЭС) и 30 (2% PhOSubPcBCl+0,3% (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, ДЭС) по отношению к салицилату (C = 1,0×10<sup>-2</sup> М).

Для мембран 28 и 29 наблюдается изменение селективности отклика. Мешающее влияние посторонних анионов уменьшается в ряду: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Benz<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Наблюдается лишь незначительное отличие от ряда липофильности анионов. В отличие от мембраны 24, содержащей только феноксизамещенный субфталоцианин бора, для мембран 28 и 29 более существенно влияние липофильных анионов. По-видимому, свой вклад в механизм потенциалообразования вносят ионогенные добавки, функционирующие по типу классического ионообменника. Таким образом, оба электродноактивных соединения – и феноксизамещенный субфталоцианин бора, и ионогенная добавка – участвуют в формировании потенциометрического отклика.

Интересная картина наблюдается в случае мембраны 30, содержащей 2% феноксизамещенного субфталоцианина бора и 0,3% добавки (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl. Влияние посторонних анионов ослабевает в ряду: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> > SCN<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Benz<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Определению салицилата не мешают даже такие липофильные анионы как ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и SCN<sup>-</sup>, полученный ряд потенциометрической селективности в целом отличается от ряда Гофмейстера. Таким образом, снижение

содержания ИЖ в качестве ионогенной добавки с одной стороны обеспечивает улучшение электрохимических характеристик мембраны, с другой стороны, мало влияет на механизм потенциалообразования, основной вклад в который вносит, очевидно, феноксизамещенного субфталоцианин бора. При этом сохраняется высокая селективность ИСЭ.

### 6.1.2. Твердотельные ИСЭ

Как было показано выше, при переходе от ИСЭ с жидкой пластифицированной мембраной к твердотельному сенсору на основе сравнительно высокоплавких, затвердевающих при комнатной температуре ИЖ селективность по отношению к целевому иону в присутствии посторонних крупных анионов может значительно улучшаться. Мы предположили, что применение твердотельных электродов положительным образом скажется на потенциометрической селективности датчика на основе субфталоцианина бора по отношению к салицилату.

Для модифицирования планарных электродов мы выбрали два НПМ различной природы: хлорид 1,3 – дигексадецилимидазолия ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl) (ранее в нашей группе исследовали родственное соединение, бромид 1,3 – дигексадецилимидазолия [127]), и бромид тетраоктиламмония, ТОАВг. Первый НПМ содержит планарный катион, второй же – напротив, чрезвычайно неплоский, объемистый тетраэдрический тетраалкиламмоний. Очевидно, упаковки соответствующих солей в твердой фазе должны быть существенно различны.

Индикаторную поверхность печатного планарного электрода модифицировали смесью субфталоцианин бора/ИЖ в соотношении 1:4 [17].

Полученные твердотельные датчики демонстрируют обратимый отклик к салицилату. Крутизна электродной функции сенсора на основе PhOSubPcBCl и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl составила  $S = -(43 \pm 4)$  мВ/дек, предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 2,0 \times 10^{-4}$  М, датчик, модифицированный смесью PhOSubPcBCl и ТОАВг, показал гипернернстовский наклон электродной функции  $S = -(65 \pm 3)$  мВ/дек, но более низкий предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 3,9 \times 10^{-5}$  М (табл. 25). Электродные функции изучаемых сенсоров представлены на рисунке 67.

Таблица 25. Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ в растворах салицилата ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

ИСЭ с твердой мембраной, ЭАК	Электрохимические характеристики твердотельных ИСЭ		
	Крутизна электродной функции $S$ , мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{\text{мин}}$ , М
PhOSubPcBCl + $(C_{16})_2\text{ImCl}$	$-(43\pm 4)$	$1,0\times 10^{-3}-1,0\times 10^{-1}$	$2,0\times 10^{-4}$
PhOSubPcBCl +TOABr	$-(65\pm 3)$	$1,0\times 10^{-4}-1,0\times 10^{-1}$	$3,9\times 10^{-5}$

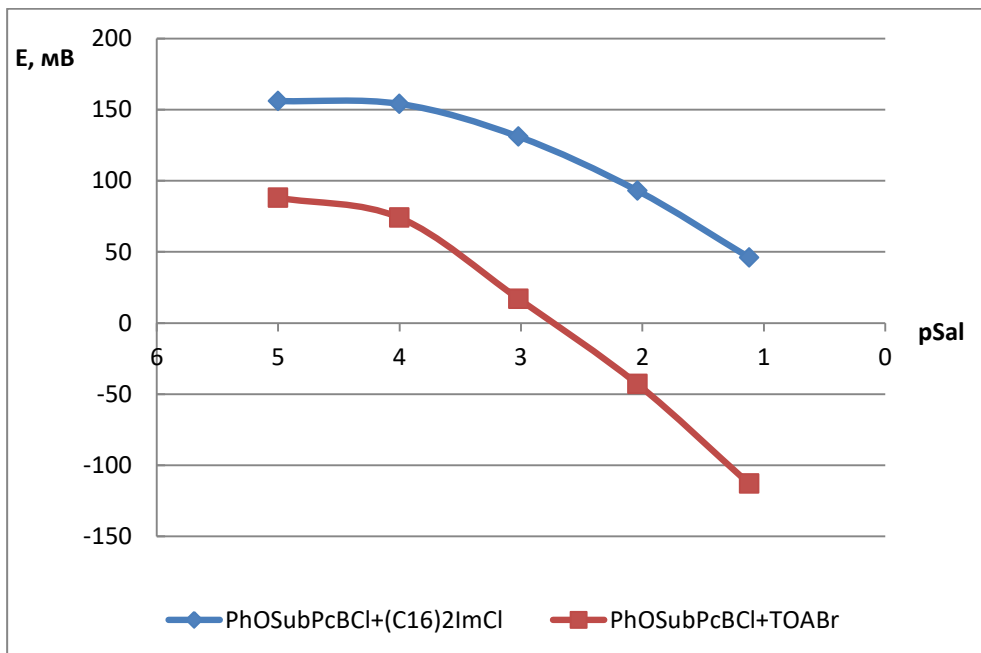
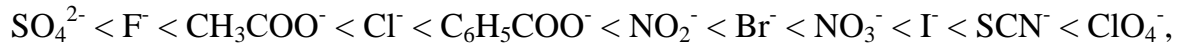


Рисунок 67. Электродные функции твердотельных электродов, модифицированных смесью PhOSubPcBCl/ $(C_{16})_2\text{ImCl}$  и PhOSubPcBCl /TOABr (1:4), в растворах салицилата.

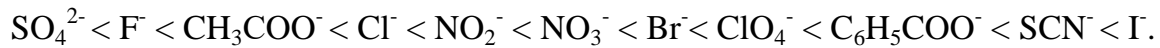
Субнернстовскую крутизну электродной функции датчика на основе имидазолиевой ионной жидкости можно объяснить тем, что кристаллическая структура затрудняет связывание электродноактивного компонента и исследуемого аниона из-за стерического несоответствия.

Высказанное предположение подтверждают и результаты изучения потенциометрической селективности модифицированных электродов по отношению к салицилат-иону. Как видно из диаграммы потенциометрической селективности (рис.

68), влияние посторонних анионов на потенциометрический отклик к салицилату сенсора на основе PhOSubPcBCl и TOABr возрастает в следующем ряду:



Для ИСЭ, модифицированного смесью PhOSubPcBCl и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ :



Полученные ряды селективности значительно различаются и в обоих случаях не соответствуют ряду липофильности анионов Гофмейстера, что также указывает на реализацию специфических взаимодействий между ЭАК мембраны и определяемым ионом.

Потенциометрическая селективность датчика, модифицированного смесью субфталоцианина бора и бромид тетраоктиламмония, в целом выше, чем у электрода, на основе PhOSubPcBCl и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  (рис. 69). На определение салицилата в последнем случае сильное влияние оказывают иодид и тиоцианат, обладающие преимуществами при взаимодействии с кристаллической матрицей сенсора [127].

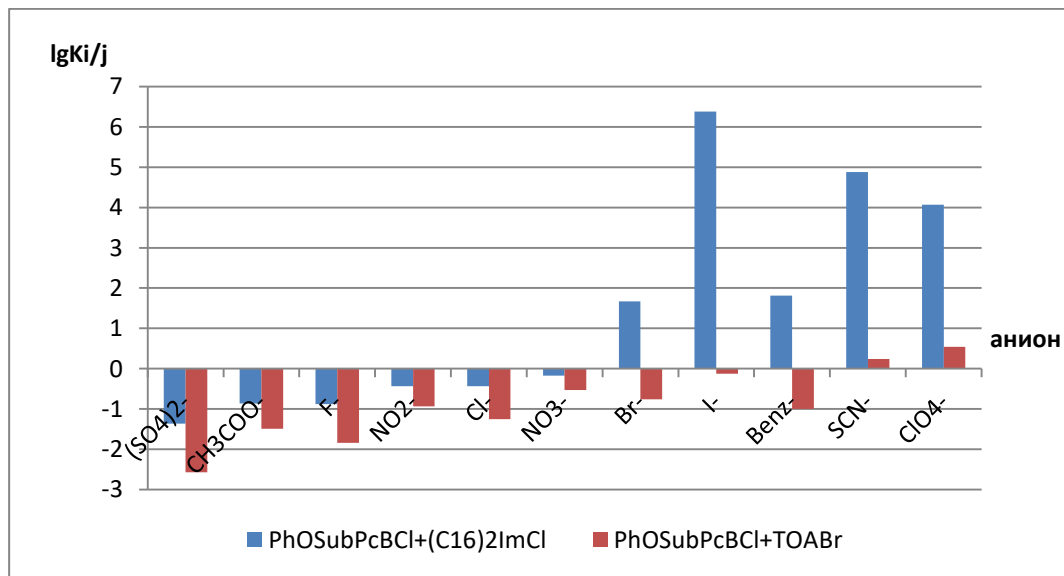


Рисунок 68. Диаграмма потенциометрической селективности ИСЭ с твердой мембраной, модифицированной смесью PhOSubPcBCl и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  или PhOSubPcBCl и TOABr (1:4).

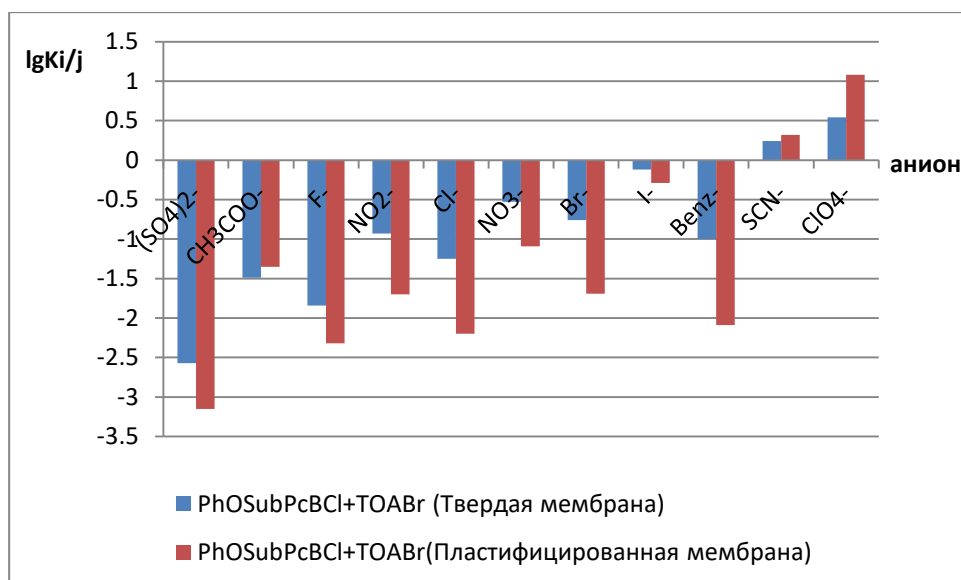


Рисунок 69. Сравнение потенциметрической селективности ИСЭ с пластифицированной и твердой мембраной на основе PhOSubPcVCl и TOABr.

Сравнение потенциметрической селективности ИСЭ с твердой и пластифицированной мембраной на основе PhOSubPcVCl и TOABr представлено на рисунке 73. Оказалось, пластифицированная мембрана более селективна к салицилату в присутствии посторонних анионов, чем твердая. Вероятно, это связано с тем, что TOABr, присутствующий в мембране в большом количестве, работает как ионообменник, а характерной для НПМ в других случаях дискриминации нецелевых анионов не наблюдается вследствие несоответствия размера определяемого иона кристаллической матрице.

### 6.1.3. Определение ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате “Кардиомагнил”

Электрод на основе пластифицированной мембраны 29, содержащей 2% феноксизамещенного субфталоцианина бора и 0,5% НПМ (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, использовали для определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате Кардиомагнил (“Такеда ГмБХ”, Германия) методом добавок. Кардиомагнил – комбинированный препарат, содержащий в своем составе ацетилсалициловую кислоту, гидроксид магния и вспомогательные компоненты. Пробоподготовку проводили следующим образом: в агатовой ступке тщательно перетирали 10 таблеток лекарственного средства, из полученной субстанции брали точную навеску, растворяли навеску в небольшом

количестве дистиллированной воды, немного подщелачивали раствор при помощи твердого LiOH и оставляли стоять на ночь для более полного растворения ацетилсалициловой кислоты. Далее фильтровали полученный раствор при помощи фильтра “синяя лента”, проверяли pH раствора и доводили до метки в колбе объемом 100,0 мл. Полученный раствор использовали для определения ацетилсалициловой кислоты. Отбирали аликвоту, равную 10,00 мл, погружали в раствор ИСЭ и электрод сравнения и регистрировали потенциал, затем добавляли по 500 мкл  $1,0 \times 10^{-1}$  М раствор салицилата натрия и вновь регистрировали потенциал. Неизвестную концентрацию находили по соответствующей формуле [20]. В результате определения найдено  $75 \pm 4$  мг ацетилсалициловой кислоты, что хорошо согласуется с рецептурными данными ( $S_r = 0,04$ ). Заявленное содержание основного компонента в препарате составляло 75 мг. Таким образом, предложенный ИСЭ может быть использован для определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном средстве «Кардиомагнил».

## 6.2. Ионоселективные электроды на катехоламины

Для эффективного связывания полигидроксисоединений, пригодны гидрофобные борсодержащие соединения. Например, в работах [163, 164] для потенциометрического определения добутамина и некоторых катехоламинов использованы ИСЭ на основе арилборных кислот, а также соединений борной кислоты с гидроксамовыми кислотами.

Катехоламины – физиологически активные вещества, участвующие в биохимических процессах в организме человека. Их содержание в крови служит индикатором ряда заболеваний нервной и сердечно-сосудистой систем. В медицинской практике в качестве кардиостимуляторов находят применение синтетические катехоламины, одним из которых является добутамин. Проблема его экспрессного и селективного определения актуальна и интересна. Мы предположили, что феноксизамещенный субфталоцианин бора, может связывать добутамин с образованием ковалентной связи между бором и гидроксильной группой катехоламина, что обеспечит его использование в качестве активного компонента мембран ИСЭ.

Связывание феноксизамещенного субфталоцианина бора с добутамином подтверждено данными масс-спектрометрии MALDI TOF. В масс-спектре (рис. 70),

зарегистрированном в присутствии матрицы – 2,5-дигидроксибензойной кислоты, наблюдаются сигнал, отвечающий конъюгату феноксизамещенного субфталоцианина и аниона матрицы (1102 дальтона) и сигнал, отвечающий конъюгату феноксизамещенного субфталоцианина с фрагментом добутамина (1115 дальтона).

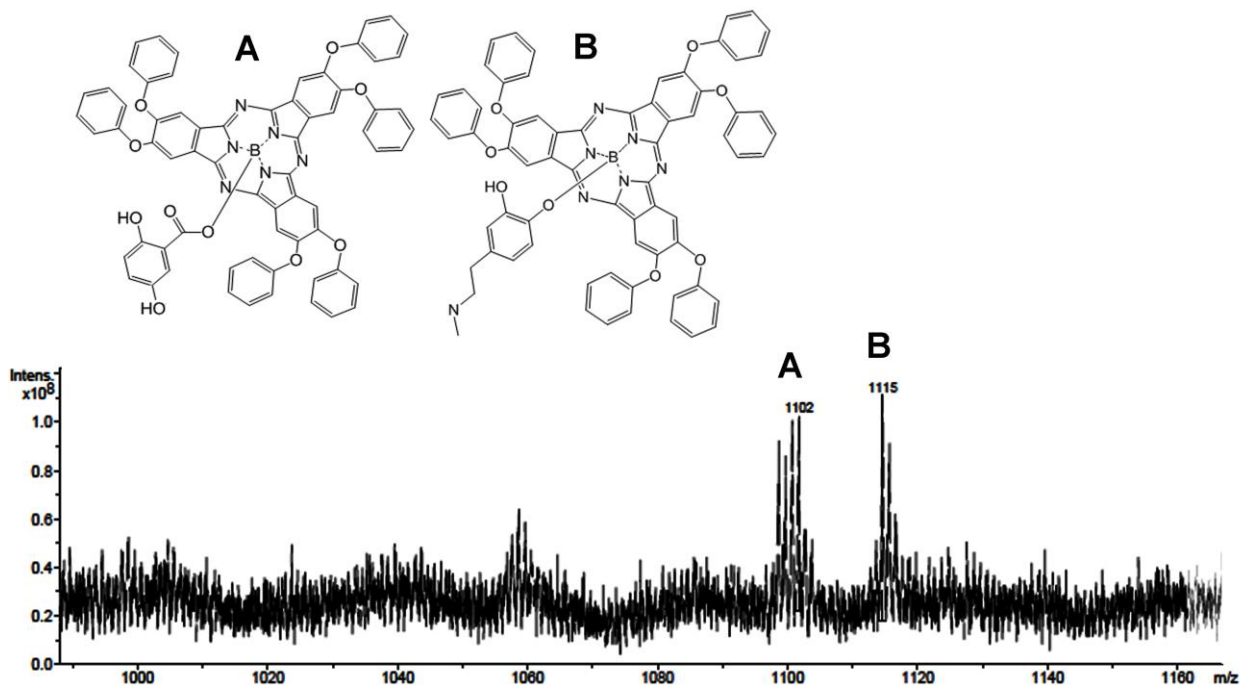


Рисунок 70. Масс-спектр MALDI TOF конъюгата феноксизамещенного субфталоцианина бора с матрицей – 2,5-дигидроксибензойной кислотой (А) и добутамином (В).

Для исследуемого феноксизамещенного субфталоцианина взаимодействие с органическими нуклеофилами (например, с добутамином) возможно за счёт обменной реакции с аксиальным ионом хлора. Контроль связывания аниона проводили с помощью ЭСП. Электронный спектр поглощения чистого феноксизамещенного субфталоцианина бора характеризуется наличием двух основных полос поглощения: Q-полосы при 573 нм, отвечающей переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), и В-полосы (или полосы Core) при 343 нм, отвечающей переходу с ВЗМО-1 на НВМО (рис. 71). Перед регистрацией ЭСП одну из мембран выдерживали в растворе добутамина ( $C=8,3 \times 10^{-2} \text{M}$ ) в течение суток для образования комплекса ЭАК с определяемым ионом, вторая плёнка помещалась в дистиллированную воду и служила для сравнения. Стоит отметить, что в ЭСП плёнки феноксизамещенного субфталоцианина, контактировавшей с добутамином,



интенсивность Q-полосы несколько ниже, чем в случае плёнки чистого феноксизамещенного субфталоцианина. Падение интенсивности возможно обусловлено заменой аксиального иона (хлорида) на добутамин. Данное явление ранее было описано в литературе на примере незамещенных по периферии макрокольца субфталоцианинов с различными аксиальными ионами [165].

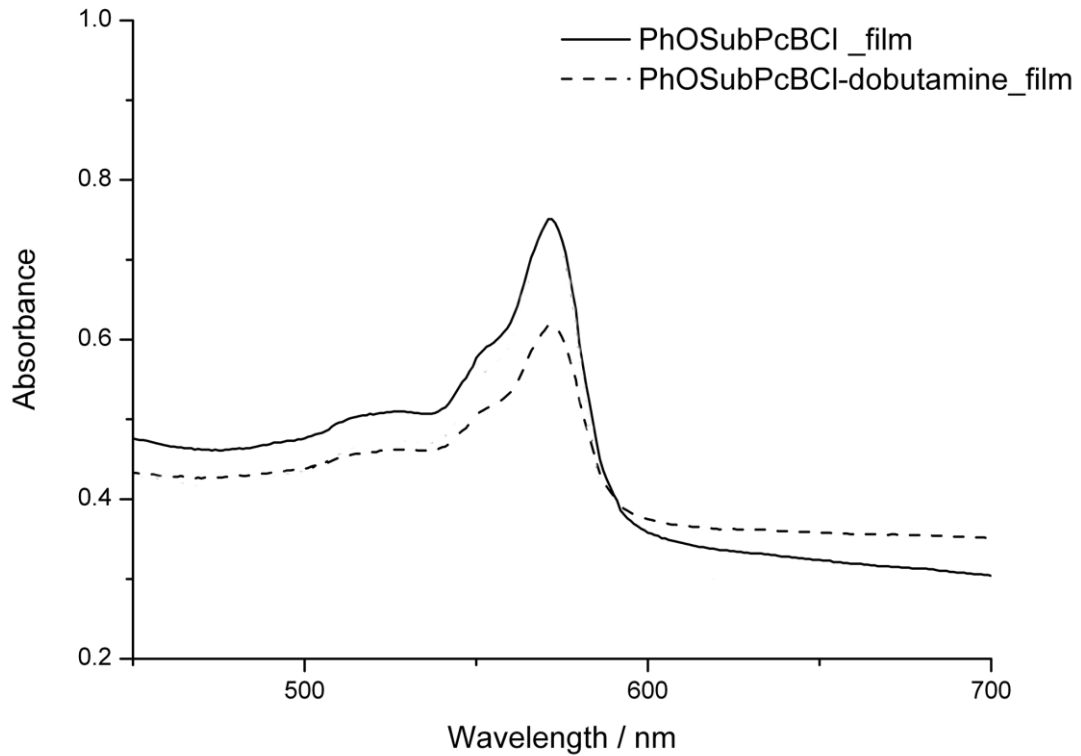


Рисунок 71. ЭСП тонких плёнок исследуемого феноксизамещенного субфталоцианина (—) и феноксизамещенного субфталоцианина, контактировавшего с раствором добутамина (-----).

Изучены электрохимические свойства ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе PhOSubPcBCl и PhOSubPcBCl в композиции с ионными жидкостями (дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имида (DPBERTf<sub>2</sub>N) и дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфата (DPBERPF<sub>6</sub>)), либо с тетрафенилборатом натрия в растворах добутамина. Мы предположили, что ИЖ с липофильным катионом и анионами различной природы могут улучшить характеристики мембраны за счет снижения ее электрического сопротивления, при этом сами ИЖ не должны координировать определяемый ион, чтобы сделать вывод о роли именно феноксизамещенного субфталоцианина бора как комплексообразующего

реагента. Мембрана 21, пластифицированная *o*-НФОЭ, на основе 2% феноксизамещенного субфталоцианина бора проявила лишь слабый отклик к добутамину (крутизна электродной функции составила  $6\pm 2$  мВ/дек); мембраны 22 и 23, содержащие помимо основного компонента, добавки ионных жидкостей, а также мембраны, содержащие в качестве ЭАК только ионные жидкости, не чувствительны к присутствию добутамина в водных растворах. Очевидно, наличие липофильного катиона в составе ИЖ в мембранной композиции приводит к затруднению проникновения добутамина в фазу мембраны.

Известно, что природа пластификатора влияет на электрохимические характеристики пластифицированных мембранных электродов. Пластификатор может рассматриваться как независимый и конкурентоспособный переносчик, либо взаимодействовать с активным компонентом. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что природа пластификатора оказывает существенное влияние на характеристики ИСЭ на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора: использование менее полярного ДЭС позволило улучшить электрохимические характеристики сенсора (табл. 26). Отметим, что фоновые мембраны, содержащие только ПВХ и пластификатор, проявляют слабый, плохо воспроизводимый катионный отклик.

Таблица 26. Электрохимические характеристики мембран в растворах добутамина ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Мембрана, №	Содержание ЭАК, пластификатор	Крутизна электродной функции S, мВ/дек	Интервал линейности, М	Предел обнаружения $C_{\text{мин.}}$ , М
Мембрана 21	2% PhOSubPcBCl, <i>o</i> -НФОЭ	$6\pm 2$	$1\times 10^{-4}$ – $1\times 10^{-2}$	$3,0\times 10^{-5}$
Мембрана 24	2% PhOSubPcBCl, ДЭС	$36\pm 1$	$1\times 10^{-4}$ – $8,3\times 10^{-2}$	$4,0\times 10^{-5}$
Мембрана 25	5% PhOSubPcBCl, ДЭС	$23\pm 1$	$1\times 10^{-3}$ – $8,3\times 10^{-2}$	$2,0\times 10^{-4}$
Мембрана 26	0,5% PhOSubPcBCl,	$37\pm 2$	$1\times 10^{-4}$ – $8,3\times 10^{-2}$	$1,0\times 10^{-4}$

	ДЭС			
Мембрана 27	2% PhOSubPcBCl, 0,5% TPhBNa ДЭС	54±1	$1 \times 10^{-4}$ – $8,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-5}$

Для мембраны на основе PhOSubPcBCl и ДЭС в качестве пластификатора, варьировали содержание ЭАК от 0,5 масс.% до 5 масс.%. Оказалось, что лучшими характеристиками обладает мембрана 24, содержащая 2% PhOSubPcBCl: крутизна электродной функции составила  $36 \pm 1$  мВ/дек, предел обнаружения –  $4,0 \times 10^{-5}$  М. Мембрана 25 оказалась менее чувствительна к добутамину. Возможно, высокая концентрация феноксизамещенного субфталоцианина в мембране 25 (5 масс.%) стала причиной затруднения координации между бором и гидроксильной группой добутамина, что привело к ухудшению работы датчика. Предел обнаружения ИСЭ с мембраной 26, содержащей 0,5% PhOSubPcBCl, хуже на порядок по сравнению с мембраной 24 ( $S = 37 \pm 2$  мВ/дек,  $C_{\text{мин.}} = 1,0 \times 10^{-4}$  М).

При введении в фазу мембраны 27 анионогенной добавки тетрафенилбората натрия улучшились все электрохимические характеристики ИСЭ: крутизна электродной функции составила  $54 \pm 1$  мВ/дек, интервал линейности градуировочного графика достиг четырех порядков, предел обнаружения снизился до  $1,0 \times 10^{-5}$  М. Электродные функции ИСЭ с мембранами 24, 25, 26 и 27 изображены на рис. 72. Электрохимические характеристики всех перечисленных мембран приведены в таблице 26.

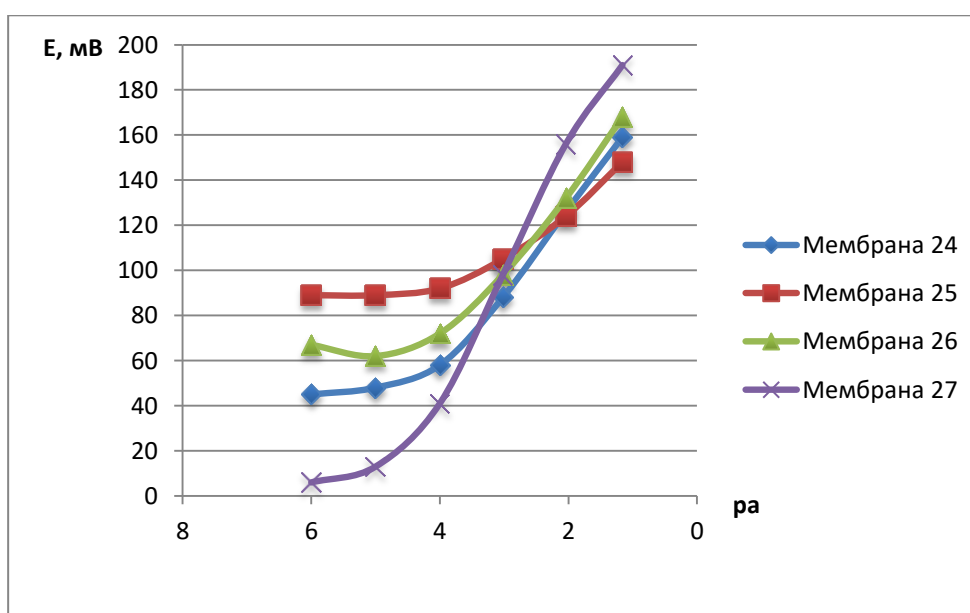


Рисунок 72. Электродные функции ИСЭ с мембранами 24 (2% PhOSubPcBCl), 25 (5% PhOSubPcBCl), 26 (0,5% PhOSubPcBCl) и 27 (2% PhOSubPcBCl+0,5% TPhBNa) в растворах добутамина.

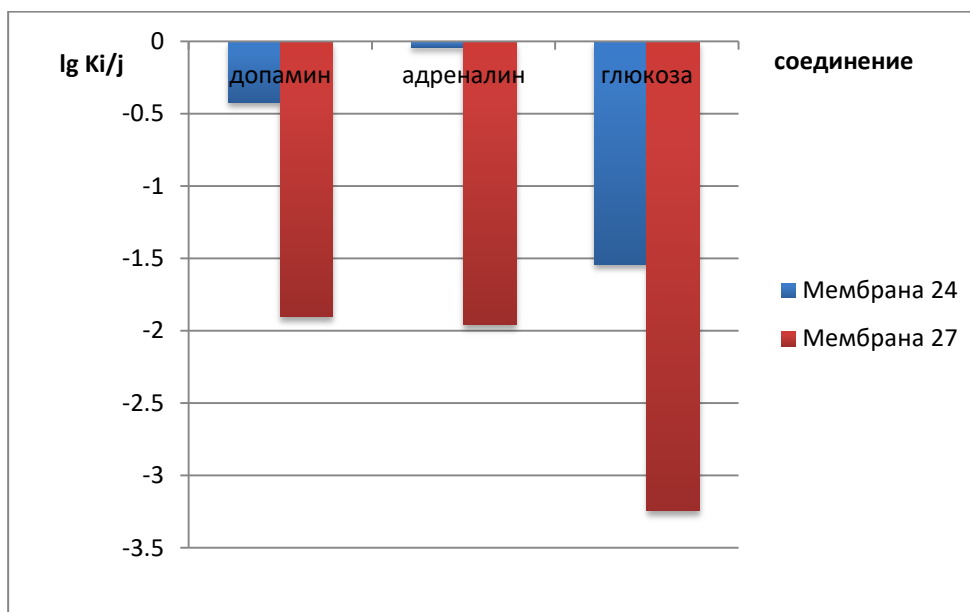


Рисунок 73. Потенциометрическая селективность ИСЭ с мембранами 24 (2% PhOSubPcBCl) и 27 (2% PhOSubPcBCl+0,5% TPhBNa) по отношению к добутамину ( $c = 5,5 \times 10^{-3}$  М).

Изучена потенциометрическая селективность мембран 24, содержащей 2% PhOSubPcBCl, и 27, содержащей 2% PhOSubPcBCl и 0,5% TPhBNa, по отношению к добутамину в присутствии таких катехоламинов, как допамин и адреналин, а также глюкозы, являющейся компонентом биологических жидкостей. Для обеих мембран мешающее влияние ослабевает в ряду: адреналин  $\approx$  допамин > глюкоза. Поскольку влияние более липофильного допамина меньше, чем адреналина, можно сделать вывод о вкладе специфических взаимодействий в механизм потенциалообразования - связывание целевого катиона реализуется в результате взаимодействия между гидроксильной группой катехоламина и атомом бора. Возможно, в адреналине есть связывание по алкильной гидроксигруппе, так как гидроксигруппы в кольце менее доступны за счёт формирования водородных связей. Необходимо отметить значительное увеличение селективности мембраны 27, содержащей ионогенную добавку TPhBNa, по отношению к добутамину. Определение добутамина возможно в присутствии значительных количеств допамина, адреналина и глюкозы (рис. 73).

Таким образом, изучены свойства пластифицированных и твердых мембран, содержащих субфталоцианин бора, и добавок ионогенных компонентов, в том числе НПМ. Показано, что электроды проявляют обратимый отклик к салицилату, а также к добутамину, демонстрируя катионную функцию. Обнаружена анти-гофмейстерская селективность к салицилат-иону, обусловленная сродством атома бора к кислородсодержащим анионам. Определение добутамина возможно в присутствии допамина, адреналина и глюкозы.

## Заключение

Таким образом, нами изучены новые координационные соединения пиррольных макроциклов и в сочетании с низкоплавкими ионными материалами получены высокоселективные и чувствительные жидкостные и твердотельные ИСЭ.

## Выводы

1. Получены и исследованы ионоселективные электроды с пластифицированными ПВХ-мембранами на основе порфиразинов Ni(II), Mg(II), Mn(III), Co(II) и НПИМ. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина Mn(III) и добавки НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  проявляет отклик к бензилпенициллину ( $S=-(58\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=7,0\times 10^{-5}M$ ), выявлено мешающее влияние иодида. Лучшие характеристики в растворах иодида демонстрируют ИСЭ на основе порфиразина Mn(III) с добавкой  $(C_{16})_2ImCl$  и порфиразина Co(II) с добавкой этого же НПИМ ( $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=5,6\times 10^{-6}M$ ;  $S=-(57\pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин}=8,3\times 10^{-6}M$  соответственно). Мешающее влияние посторонних анионов не соответствует ряду Гофмейстера, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействий с целевым аналитом. Мембраны, содержащие только НПИМ, функционируют по ионообменному механизму: их селективность следует ряду Гофмейстера.

2. Сравнение ПВХ-мембранных и твердотельных ИСЭ на иодид на основе порфиразина Co(II) и НПИМ показывает существенно лучшую селективность последних. Исследовано влияние материала токоотвода печатных планарных электродов на электрохимические характеристики твердотельных сенсоров; наилучшими свойствами обладают электроды с графитовым токоотводом ( $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин}=1,4\times 10^{-5}M$ ). Обнаружена высокая селективность ИСЭ с пластифицированными ПВХ-мембранами, приготовленными с использованием тетрагидрофурана, не очищенного предварительной перегонкой; высказаны предположения о причинах этого эффекта.

3. Электроды с ПВХ-мембранами, содержащими фталоцианин Pt(IV) и НПИМ чувствительны к иодиду; крупные анионы существенно мешают определению.

Твердотельные ИСЭ на основе тех же соединений также дают отклик на иодид – но с существенно более высокой селективностью. Мешающее влияние большинства неорганических анионов снижается на один-два порядка, а крупных, относительно гидрофобных анионов – на четыре-семь порядков. Вероятная причина – дискриминация крупных ионов вследствие стерических ограничений, присущих кристаллической НПМ-матрице. Лучшей селективностью обладает твердотельный ИСЭ на основе композиции  $C_{16}PyBr$ /фталоцианин платины(IV) ( $S = -(54 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,9 \times 10^{-5} M$ ).

4. ПВХ-мембранные ИСЭ на основе фталоцианина железа(III) проявляют отклик на салицилат-ион. Введение катионогенной добавки ТОАВг в композицию мембраны улучшает все электрохимические характеристики ( $S = -(59 \pm 2)$ , мВ/дек,  $C_{мин} = 3,6 \times 10^{-5} M$ ).

5. Электроды с пластифицированными мембранами, содержащие субфталоцианин бора, проявляют анионный отклик на салицилат (для ИСЭ на основе SubPcB и  $(C_{16})_2ImCl$ :  $S = -(59 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 2 \times 10^{-5} M$ ) и катионный на добутамин (для ИСЭ на основе SubPcB и TPhVNa:  $S = 54 \pm 1$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1 \times 10^{-5} M$ ). Определение добутамина возможно в присутствии допамина, адреналина и глюкозы. Для сенсора на салицилат наблюдается негофмейстерская селективность; при переходе к твердотельным электродам значительного улучшения селективности не наблюдается.

6. ПВХ-мембранный ИСЭ на основе смеси порфиразин Mn(III)/ $(C_{16})_2ImCl$  применен для определения иодида в препарате «Йодиол», а твердотельный электрод на основе композиции фталоцианин Pt(IV)/ $C_{16}PyBr$  — в фармацевтических средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100». Сенсор с пластифицированной мембраной на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора и  $(C_{16})_2ImCl$  использован для определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате «Кардиомагнил». Определены метрологические характеристики анализа, показано соответствие результатов определения рецептурным данным.

## **Перспективы дальнейшей разработки темы**

В заключение можно пожелать продолжить дальнейшие исследования пластифицированных мембран, приготовленных с использованием тетрагидрофурана, не очищенного предварительной перегонкой.

## **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям к.х.н., доценту Шведене Н.В. и д.х.н., профессору Плетневу И.В. за безграничное терпение, всестороннюю поддержку, помощь на всех этапах выполнения работы и обсуждении результатов. Автор выражает особую благодарность и признательность д.х.н., профессору Томиловой Л.Г. за предоставленные металлокомплексы и консультации в области органической химии, д.х.н. Баулину В.Е. за синтезированные ионные жидкости, д.х.н., профессору Карякину А.А. за предоставленные печатные планарные электроды, а также выпускникам химического факультета Аракеляну С.А. и Абашеву М.Н., научным сотрудникам химического факультета Никитиной В.Н. и Дубининой Т.В. за помощь в работе и проведении эксперимента.



## Список литературы

1. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ./ Под ред. канд. хим. наук А.А. Белюстина. Л.: Химия, 1979. 360 с.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир. 1985. 280 с.
3. Bakker E., Qin Yu. Electrochemical Sensors// *Anal.Chem.* 2006. V. 78. P. 3965-3981.
4. Белюстин А. А. К 100-летию стеклянного электрода. Вклад школы Ленинградского – Санкт-Петербургского университета// *Вестник Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4.* 2008. Вып.1. С. 130-150.
5. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. М.: Мир. 1989. 272 с.
6. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды// *Соросовский Образовательный Журнал.* 1999. №5. С. 60-65.
7. Печенкина А.И., Михельсон К.Н. Материалы мембран ионоселективных электродов на основе ионофоров: проблемы и достижения (обзор)// *Электрохимия.* 2015. № 2. С. 115-126.
8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия. 1980. 240 с.
9. Ammann D., Morf W.E., Anker P., Meier P.C., Pretsch E., Simon W. Neutral Carrier Based Ion-Selective Electrodes // *Ion-Selective Electrode Rev.*1983. V.5. P. 3-92.
10. Herman H.B., Rechnitz G.A. Preparation and Properties of a Carbonate Ion-Selective Membrane Electrode// *Analytica Chimica Acta.* 1975. V. 76. P. 155-164.
11. Матвейчук Ю.В. Влияние природы производных трифторацетофенона на селективность электродов, обратимых к сульфат- и карбонатам// *Вестник национальной академии наук Беларуси. Серия химическая.* 2018, Т. 54. № 3. С. 296–304.

12. Егоров В.В., Лясковский П.Л., Тарибо М.Г., Назаров В.А., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Окаев Е.Б. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов// Журнал аналитической химии. 2010. Т.65. № 11. С. 1207-1216.
13. Koncki R., Tymecki L., Zwierkowska E., Głab S. Strip thick-film silver ion-selective electrodes // Sens. Actuators, B. 2003. V.96. P.482–488.
14. Michalska A., Maksymiuk K. All-plastic, disposable, low detection limit ion-selective electrodes // Anal. Chim. Acta. 2004. V.523. P.97–105.
15. Ciosek P., Zawadzki K., Stadnik D., Bemnowicz P., Golonka L., Wróblewski W. Microelectrode array fabricated in low temperature cofired ceramic (LTCC) technology // J. Solid State Electrochem. 2009. V.13. P.129–135.
16. Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Pletnev I.V., Shvedene N.V. Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids// Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 88–89.
17. Shvedene N.V., Avramenko O.A., Baulin V.E., Tomilova L.G., Pletnev I.V. Iodide-selective screen-printed electrodes based on low-melting ionic solids and metallated phthalocyanine// Electroanalysis. 2011. V. 23. P. 1067-1072.
18. Михельсон К.Н. Современные представления о полимерных пластифицированных мембранах. Вклад школы Б.П.Никольского в книге Академик Б.П.Никольский. Жизнь. Труды. Школа: сборник/ под редакцией А.А.Белюстина, Ф.А.Белинской. СПб: Изд-во С.-Петербур. Ун-та. 2000. 296 с.
19. Егоров В.В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности// Рос. Хим. Журнал. 2008. Т. LI, № 2. С. 37-51.
20. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир. 1980. 280 с.
21. Жиров А.И. Лиотропные ряды// М.: Большая российская энциклопедия. 2010. Т. 18. С.536.
22. Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salz// Arch Für Exp Pathol Pharmakol. 1888. V.25. P.1–30.

23. Kunz W, Henle J, Ninham BW. 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers// *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 9. P. 19–37.
24. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Ломако С.В., Ратько А.А. Комплексные соединения металлов как перспективные ионофоры для создания анион-селективных электродов с улучшенной селективностью// *Координационная химия.* 2002. Т. 28. № 10. С. 754-771.
25. Шупило Е.В., Костицина М.В., Дунаева А.А., Владимирова Е.В. От экстракции до ионометрии// *Российский Химический Журнал.* 2008. Е. ЛП. № 2. С. 52-59.
26. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы// *Российский Химический Журнал.* 2008. Т. 52. № 2. С. 30-36.
27. Михельсон К.Н. Ионоселективные электроды с мембранами на основе ионофоров в серии Проблемы аналитической химии. Химические сенсоры. М.: Наука. 2014. Т. 14. С. 23-71.
28. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Ратько А.А. Комплексы тетрафенилпорфирина с катионами некоторых металлов как ионофоры анионселективных электродов// *Вестник Белорусского ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2001. № 2. С.16-24.
29. Gorski L., Malinowska E., Parzuchowski P., Zhang W., Meyerhoff M.E. Recognition of anions using metalloporphyrin-based ion-selective membranes: state-of-the-art// *Electroanalysis.* 2003. V. 15. P. 1229-1235.
30. Bakker E. Selectivity of liquid membrane ion - selective electrodes// *Electroanalysis.* 1997. V. 9. № 1. P. 7-12.
31. Койфман О.И., Агеева Т.А., Шейнин В.Б. Макрогетероциклы: синтез и применение// *Материалы XIV Молодежной конференции по органической химии.* Екатеринбург. 10-14 мая 2011года. С.7.
32. Майзлиш В.Е. О макрогетероциклах// *Известия высших учебных заведений.* 2012. Т. 55. № 9. С. 3-15.

33. Moor M.R. An historical introduction to porphyrin and chlorophyll synthesis// Tetrapyrroles. Molecular biology. 2009. P. 1-28.
34. Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных мактогетероциклических соединений. М.: URSS. 2019. 848 с.
35. Березин Б.Д., Николопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. С.160.
36. Fukuda T., Olmstead M.M., Durfee W.S., Kobayashi N. An optically-active subphthalocyanine dimer // Chem. Commun. 2003. V.11. P. 1256-1257.
37. Zhuang Ch., Tang X., Wang D., Xia A., Lian W., Shi Y., Tongshun S. An unsymmetrical porphyrin and its metal complexes: synthesis, spectroscopy, thermal analysis and liquid crystal properties// J. Serb. Chem. Soc. 2009. V.74 (10). P. 1097–1104.
38. Schlettwein D., Wцhrle D., Jдger N. I. Reversible reduction and reoxidation of thin films of tetrapyrazinotetraazaporphyrines// J. Electrochem. Society. 1989. V. 136 (10). P. 2882–2886.
39. Xue J., Uchida S., Rand B. P., Forrest S. R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions// Applied Physics Letters. 2004. V.85 (23). P. 5757-5759.
40. Hohnholz D. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices// J. Molecular Structure. 2000. V. 521 (1). P. 231–237.
41. Миронов А.Ф. Фотодинамическая терапия рака – новый эффективный метод диагностики и лечения// Соросовский образовательный журнал. Биология. 1996. №8. С. 32-40.
42. Trivedi E.R., Harney A.S., Olive M.B., Podgorski I., Moin K., Sloane B.F., Barrett A.G.M., Meade T.J., Hoffman B.M. Chiral porphyrazine near-IR optical imaging agent exhibiting preferential tumor accumulation // PNAS. 2010. V. 107 (4). P1284-1288.
43. Bernard Ya., Winckler P., Chassagnon R., Richard P., Gigot É., Perrier-Cornet J.-M., Decréau R.A. Subphthalocyanines: addressing water-solubility, nano-encapsulation, and activation for optical imaging of B16 melanoma cells// Chem. Commun. 2014. V. 90. P.13975-13980.

44. Cbosh A., Gassman P.C., Almlof J. Substituent Effects in Porphyrazines and Phthalocyanines// *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V.116. P.1932-1940.
45. Копраненков V.N., Лук'янец E.A. Porphyrazines: synthesis, properties, application// *Russian Chemical Bulletin.* 1995. V. 44(12). P. 2216-2232.
46. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М: Наука. 1978. 280 с.
47. Xu H., Ng D.K.P. Preparation, Spectroscopic Properties, and Stability of Water-Soluble Subphthalocyanines// *Chem. Asian J.* 2009. V.4. P. 104-110.
48. Claessens C.G., Gonzalez-Rodriguez D., del Rey B., Torres T., Mark G., Schuchmann H.-P., von Sonntag C., McDonald J. G., Nohr R.S. Highly efficient synthesis of chloro- and phenoxy-substituted subphthalocyanines // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. P. 2547-2551.
49. El-Khouly M.E., Shim S.H., Araki Y., Ito O., Kay K.Y. Effect of dual fullerenes on lifetimes of charge-separated states of subphthalocyanine – triphenylamine molecular systems// *J.Phys.Chem. B.* 2008. V.112 P. 3910-3917.
50. Malinowska E., Gorski L., Meyerhoff M.E. Zirconium(IV)-porphyrins as novel ionophores for fluoride-selective polymeric membrane electrodes// *Anal. Chem. Acta.* 2002. V.468. P. 133-1417.
51. Gorski L., Malinowska E. Fluoride-selective sensors based on polyurethane membranes doped with Zr(IV)-porphyrins// *Anal. Chem. Acta.* 2005. V.540. P. 158-165.
52. Pietrzak M., Meyerhoff M.E., Malinowska E. Polymeric membrane electrodes with improved fluoride selectivity and lifetime based on Zr(IV)- and Al(III)-tetraphenylporphyrin derivatives// *Anal. Chem. Acta.* 2007. V. 596. P. 201-209.
53. Mitchell J.T., Pietrzak M., Malinowska E., Meyerhoff M.E. Aluminium(III) porphyrins as ionophores for fluoride selective polymeric membrane electrodes// *Electroanalysis.* 2006. V. 18 (6). P. 551-557.
54. Steinle E.D., Amemiya S., Buhlmann P., Meyerhoff M.E. Origin of non-Nernstian anion response slopes of metalloporphyrin-based liquid/polymer membrane electrodes// *Anal. Chem.* 2000. V. 72 (23). P. 5766-5773.

55. Malinowska E., Niedziolka J., Meyerhoff M.E. Potentiometric and spectroscopic characterization of anion selective electrodes based on metal(III)porphyrin ionophores in polyurethane membranes// *Anal. Chem. Acta.* 2001. V. 432. P. 67-78.
56. Wang L., Meyerhoff M.E. Polymethacrylate polymers with appended aluminum(III)-tetraphenylporphyrins: Synthesis, characterization and evaluation as macromolecular ionophores for electrochemical and optical fluoride sensors// *Anal. Chem. Acta.* 2008. V. 611.P. 97-102.
57. Pietrzak M., Meyerhoff M.E. Polymeric membrane electrodes with high nitrite selectivity based on rhodium(III) porphyrins and salophens as ionophores// *Anal.Chem.* 2009. V. 81 (9). P. 3637-3644.
58. Badr I.H.A., Meyerhoff M.E., Yassan S.S.M. Metalloporphyrin-based polymer membrane electrode with high selectivity for 2-hydroxybenzhydroxamate// *Anal.Chem. Acta.* 1996. V.321. P. 11-19.
59. Katsu T., Ido K., Moriya A., Nakae Y., Sakata I. Valproate-selective membrane electrode based on Gallium(III) Tenrephenylporphyrin// *Electroanalysis.* 2000. V. 12 (6). P. 1282-1285.
60. Santos E.M.G., Araújo A.N., Couto C.M.C., Montenegro M.C.B.S.M. Construction and evaluation of PVC and sol-gel sensor membranes based on Mn(III)TPP-Cl. Application to valproate determination in pharmaceutical preparations// *Anal.Bioanal.Chem.* 2006. V. 384. P. 867-875.
61. Zhang X.-B., Guo C.-Q., Chen S.-H., Shen G.-L., Yu R.-Q. Synthesis of glycosylated porphyrins as neutral ionophores for a berberine-sensitive electrode// *Fresenius J.Anal.Chem.* 2001. V. 369. P. 422-427.
62. Malinowska E., Niedziolka J., Rozniecka E., Meyerhoff M.E. Salicylate-selective membrane electrodes based on Sn(IV)- and O=Mo (V)-porphyrins: difference in response mechanism and analytical performance// *J. Electroanalytical Chem.* 2001. V. 514. P.109-117.
63. Shahrokhian S., Hamzehloei A., BagherzadehM. Chromium(III) Porphyrin as a selective ionophore in a salicylate-selective membrane electrode// *Anal.Chem.* 2002. V.74. P.3312-3320.

64. Messick M.S., Krishnan S.K., Hulvey M.K., Steinle E.D. Development of anion selective polymer membrane electrodes based on lutetium(III) porphyrins// *Anal.Chem.Acta.* 2005. V. 539. P. 223-228.
65. Farhadi K., Maleki R., Yamchi R.H., Sharghi H., Shamaipur M. [Tetrakis(4-N,N-dimethylaminobenzene)porphyrinato]-manganese(III) acetate as a novel carrier for a selective iodide PVC membrane electrode// *Anal.Sci.* 2004. V.20. P. 805-809.
66. Vlascici D., Plesu N., Fagadar-Cosma G., Lascu A., Petric M., Crisan M., Belean A., Fagadar-Cosma E. Potentiometric Sensors for Iodide and Bromide Based on Pt(II)-Porphyrin// *Sensors (Basel)*. 2018. V. 18 (7). P. 2297-2315.
67. Shamsipur M., Soleymanpour A., Akhond M., Sharghi H., Hasaninejad A.R. Perchlorate selective membrane electrodes based on a phosphorus (V)-tetraphenylporphyrin complex// *Sensors and Actuators B*. 2003. V.89. P. 9-14.
68. Amini M.K., Shahrokhian S., Tangestaninejad S. PVC-based Mn(III) porphyrin membrane-coated graphite electrode for determination of histidine// *Anal.Chem.* 1999. V. 71. P. 2502-2505.
69. Khorasani J.H., Amini M.K., Motaghi H., Tangestaninejad S., Moghadam M. Manganese porphyrin derivatives as ionophores for thiocyanate-selective electrodes: the influence of porphyrin substituents and additives on the response properties// *Sensors and Actuators B*. 2002. V.87. P. 448-456.
70. Santos E. M.G., Araujo A.N., Couto C. M.C.M., Montenegro M.C.B.S.M., Kezlarova A., Solich P. Ion selective electrodes for penicillin-G based on Mn(III)TPP-Cl and their application in pharmaceutical formulations control by sequential injection analysis// *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2004. V. 36. P. 701-709.
71. Leznoff C.C., Lever A.B.P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*// VCH Publishers: New York. 1989. 436 p.
72. Li J.-Z., Pang X.-Y., Yu R.-Q. Substituted cobalt phthalocyanine complexes as carriers for nitrite-sensitive electrodes // *Anal.Chim.Acta.* 1994. V. 297. P. 437-442.
73. Li J.-Z., Pang X.-Y., Gao D., Yu R.-Q. Salicylate-selective electrode based on lipophilic tin(IV)phthalocyanine // *Talanta*. 1995. V. 42. P. 1775-1781.

74. Шведене Н. В., Бельченко Н. Н., Старушко Н. В., Щербакова М. М., Томилова Л. Г., Плетнев И. В. Мембраны ИСЭ на основе фталоцианатов Со(II) и Со(III)// Вест. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1999. т. 40. №3. С. 160-164.
75. Шведене Н. В., Лейзерович Н.Н., Косталындина Е.В., Коваль Я.Н., Плетнев И. В. Фталоцианат алюминия как активный компонент мембранного ионоселективного электрода, обратимого к салицилату// Вест. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2000. Т.41. № 1. С. 34-36.
76. Бликова Ю.Н., Лейзерович Н.Н., Пасекова Н.А., Шведене Н.В. Салицилат-селективные электрода на основе олова(IV) с органическими лигандами// Вест. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2000. т. 41. №4. С. 259-264.
77. Leyzerovich N.N., Shvedene N.V., Blikova Yu.N., Tomilova L.G., Shvedene N.V. Comparative study of the metal phthalocyanates as active components in salicylate-selective electrodes// *Electroanalysis*. 2001. V.13 (3). 246-252.
78. Shahrokhian S., Taghani A., Hamzehloe A., Mousavi S.R. Potentiometric membrane sensors based on zirconyl(IV)phthalocyanine for detection of sulfosalicylic acid// *Talanta*. 2004. V. 63. №2. P. 371-376.
79. Shahrokhian S., Suori A. Metalophthalocyanine complex as ion-carriers in membrane-selective electrodes for detection of thiosalicylic acid// *Anal.Chem.Acta*. 2004. V.518 (1). P. 101-108.
80. Shahrokhian S., Jannatrezvani M. J., Khajehsharifi H. Rhodium(II) Phthalocyanine as a selective carrier in thiocyanate - selective membrane electrode// *Analytical Letters*. 2005. V. 38(8). P. 1221-1235.
81. Xu W.-J., Chai Y.-Q., Yuan R., Liu S.-L. A novel thiocyanate-selective electrode based on a zinc-phthalocyanine complex // *Anal. Bioanal.Chem*. 2006. V. 385. P. 926-930.
82. Hassan S.S.M., Mahmoud W.H., Elmosallamb M.A.F., Almarzooqi M.H. Iron(II)-phthalocyanine as a novel recognition sensor for selective potentiometric determination of diclofenac and warfarin drugs// *J. Pharmaceutical Biomedical Analysis*. 2005. V. 39. P. 315-321.



83. Hassan S.S.M., Kelany A.E., Al-Mehrezi S.S. Novel polymeric membrane sensors based on Mn(III) porphyrin and Co(II) phthalocyanine ionophores for batch and flow injection determination of azide // *Electroanalysis*. 2008. V.20 (4). P. 438 – 443.
84. Бликова Ю.Н., Шведене Н.В., Плетнев И.В. Биядерный фталоцианат меди(II) как активный компонент мембран анионселективных электродов// *Журнал аналитической химии*. 2002. Т. 57. № 10. С. 1110-1115.
85. Blikova Yu.N., Ivanov A.V., Tomilova L.G., Shvedene N.V. Synthesis and properties of new binuclear nickel(II) phthalocyanines// *Russian Chemical Bulletin*. 2003. V. 52 (1). P. 150-153.
86. Blikova Yu.N., Otkidach K.N., Shvedene N.V., Sheina N.M., Gorbunova Yu. G. Metal phthalocyanine and crown ether-based membranes for the potentiometric determination of phenylalanine methyl ester using an ion-selective electrode// *J.Anal.Chem.* 2004. Vol. 59 (6). P. 584-589.
87. Ghaedi M., Montazerzohori M., Behfar M., Marahel F. Influence of multiwalled carbon nanotubes on the response performance of carbon paste iodide ion selective electrode based on Iron(II) Phthalocyanine// *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V. 6. P. 6074 – 6084.
88. Shahrokhian S. Lead phthalocyanine as a selective carrier for preparation of a cysteine-selective electrode// *Anal.Chem.* 2001. V. 73. P. 5972-5978.
89. Abbas M.N., Radwan A.L.A., Nooredeen N.M., El-Ghaffar M.A.A. Selective phosphate sensing using copper monoamino-phthalocyanine functionalized acrylate polymer-based solid-state electrode for FIA of environmental waters// *J. Solid State Electrochem.* 2016. V. 20 (6). P. 1599-1612.
90. Liu J., Masuda Y., Sekido E. Response properties of an ion-selective polymeric membrane phosphate electrode prepared with cobalt phthalocyanine and characterization of the electrode process// *J. Electroanal.Chem.* 1990. V. 291. P. 67-79.
91. Wang K., Xu J.-J., Tang K.-S., Chen H.-Y. Solid-contact potentiometric sensor for ascorbic acid based on cobalt phthalocyanine nanoparticles as ionophore// *Talanta*. 2005. V. 67. P. 798-805.
92. Толбин А. Ю., Томилова Л.Г. Субфталоцианины и их аналоги: методы синтеза и модифицирование структуры // *Успехи химии*. 2011. № 80 (6). С. 558-579.

93. Palomares E., Martínez-Díaz M. V., Torres T., Coronado E. A highly sensitive hybrid colorimetric and fluorometric molecular probe for cyanide sensing based on a subphthalocyanine dye// *Adv. Funct. Matireals.* 2006. V. 16. P. 1166-1170.
94. Xu S., Chen K., Tian H. A colorimetric and fluorescent chemodosimeter: fluoride ion sensing by an axial-substituted subphthalocyanine// *J. Mater.Chem.* 2005. V. 15 P. 2676-2680.
95. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей // М.: Изд-во МГУ. 2005 – 272 с.
96. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts// *Bull. Acad.Sci.* 1914. P.405–422.
97. Hurley F.H., Thomas P. Wier Jr. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts// *J. Electrochemical Society.* 1951. V. 98. P.203–206.
98. Chauvin Yves, Gilbert B., Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts// *Chemical Communications.* 1990. V. 23. P. 1715–1716.
99. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry// *Chem.Soc.Rev.* 2008 V. 37. P. 123-150.
100. Кустов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение?// *Химия и Жизнь.* 2007. № 11. С. 36-41.
101. Seki S., Kobayashi T., Kobayashi Y., Miyashiro H., Hayamizu K., Tsuzuki S., Mitsugu T., Umebayashi Y. Effect of cation and anion on properties of room-temperature ionic liquids// *J. Molecular Liquids.* 2010. V. 152. P. 9-13.
102. Seki S., Kobayashi T., Serizawa N., Kobayashi Y., Katsuhito T., Miyashiro H., Hayamizu K., Tsuzuki S., Mitsugu T., Umebayashi Y., Watanabe M. Electrolyte properties of 10alkil-2,3,5,-trimethylpyrazolium cation-based room-temperature ionic liquids for lithium secondary batteries// *J. Power Sources.* 2010. V.195 (18). P. 6207-6211.
103. Золотов Ю.А. Ионные жидкости// *Журнал Аналитической Химии.* 2012. Т. 67. № 5. С. 451-452.

104. Anderson, J.L., Armstrong, D.W. High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography// *Anal.Chem.* 2003. V.75 (18). P. 4851–4858.
105. Xiao X.-H., Zhao Y.-L., Jin C., Shu G.-M., Fang Q.-M., Shu Z.-W. Histological and morphological studies on leaves of Curcuma in China// *Anal.Chim.Acta.* 2004. V.519. P. 207.
106. Peng J.F. , Liu J.F. , Hu X.L. , Jiang G.B. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography// *J. Chromatography A.* 2007. V. 1139. P. 165-170.
107. Stalcup A.M. , Cabovska B. Ionic Liquids in Chromatography and Capillary Electrophoresis// *J. Liquid Chromatography & Related Technologies.* 2004. V. 27. P. 1443–1459.
108. Tian K , Qi S , Cheng Y , Chen X , Hu Z . Separation and determination of lignans from seeds of Schisandra species by micellar electrokinetic capillary chromatography using ionic liquid as modifier// *Journal of Chromatography A.* 2005. V. 1078(1-2). P. 181-187.
109. Soares B., Passos H., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P., Silvestre A.J.D., Freire M.G. Ionic liquids in chromatographic and electrophoretic techniques: toward additional improvements in the separation of natural compounds// *Green Chemistry.* 2016. V. 17. P. 4582–4604.
110. Oter O., Ertekin K., Topkaya D., Alp S. Room temperature ionic liquids as optical sensor matrix materials for gaseous and dissolved CO<sub>2</sub>// *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2006. V.117. P. 295-301.
111. Mank M., Stahl B., Boehm G. 2,5-Dihydroxybenzoic Acid Butylamine and Other Ionic Liquid Matrixes for Enhanced MALDI-MS Analysis of Biomolecules// *Analytical Chemistry.* 2004. V. 76. P. 2938-2950.
112. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis// *Inorganic Chemistry.* 1982. V. 21. P. 1263-1264.

113. Liu R., Liu J.R., Yin Y., Hu X., Jiang G. Ionic liquids in sample preparation //Analytical and bioanalytical chemistry. 2009. V. 393. P. 871-883.
114. Freemantle M. Designer liquids in polymer systems// Chemical&Engineering News. 2004. V.82 (18). P. 26-29.
115. Wei D., Ivaska A. Application of ionic liquids in electrochemical sensors// Anal.Chem.Acta. 2008. V. 607. P. 126-135.
116. Coll C., Labrador R. H., Mañez R. M., Soto J., Sancenón F., Seguí M. J., Sanchez E. Ionic liquids promote selective responses towards the highly hydrophilic anion sulfate in PVC membrane ion-selective electrodes// Chemical Communications. 2005. V. 24. P. 3033-3035.
117. Peng B., Zhu J., Liu X., Qin Y. Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer// Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 133. P. 308-314.
118. Gourishetty R., Crabtree A.M., Sanderson W.M., Johnson R.D. Anion-selective electrodes based on ionic liquid membranes: effect of ionic liquid anion on observed response // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. № 9. P. 3025-3033.
119. Brennan E., Futvoie P., Cassidy J., Schazmann B. An ionic liquid-based sensor for diclofenac determination in water// Int. J. Environ. Anal. Chem. 2017. V. 97. № 6. P. 588-596.
120. Shvedene N.V., Borovskaya S.V., Sviridov V.V., Ismailova E.R., Pletnev I.V. Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes// Analytical and bioanalytical chemistry. 2005. V. 381. P. 427–430.
121. Шведене Н.В., Краснов С.А., Немилова М.Ю., Григорьева А.В., Сотнезова К.М. Плетнев И.В. Ионные жидкости с анионом N-лаурилсаркозината в мембранах ионселективного электрода// Журнал Аналитической Химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 1-9.
122. Shvedene N.V., Chernyshov D.V., Khrenova M.G., Formanovsky A.A., Baulin V.E., Pletnev I.V. Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes// Electroanalysis. 2006. V.18. P. 1416-1421.

123. Shvedene N.V., Chernyshev D.V., Gromova Yu.P., Nemilova M.Yu., Pletnev I.V. Hydrophobic ionic liquids in plasticized membranes of ion-selective electrodes // *Russ. Khim. Zh.* 2010. V.65. P. 880-884.
124. Свиридов В.В., Авраменко О.А., Раева А.А., Плетнев И.В., Баулин В.Е., Шведене Н.В. Нитратсодержащие ионные жидкости как активные компоненты мембран нитрат-селективных электродов// *Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2. Химия.* 2007. Т. 48. № 4. С. 245-249.
125. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Шведене Н.В. Новые направления применения ионных жидкостей в аналитической химии. 2. Электрохимические методы// *Журнал аналитической химии.* 2019. Т. 74. № 7. Приложение С. S3-S15.
126. Shvedene N.V., Rzhevskaja A.V., Pletnev I.V. Solid-state ion-selective electrodes based on ionic liquid solid at room temperature for detecting amino acids// *Moscow University Chemistry Bulletin.* 2016. V.71. P. 76-80.
127. Rzhevskaja A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Solidified ionic liquid as crystalline sensing element of the bromide selective electrode// *Sensors and Actuators B.* 2014. V.193. P. 563-567.
128. Rzhevskaja A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Anion-selective electrodes based on solidified 1,3-dihexadecylimidazolium ionic liquids with halide and pseudohalide anions// *J. Electroanal. Chem.* 2016. V.783. P. 274-279.
129. Chernyshov D.V., Egorov V.M., Shvedene N.V., Pletnev I.V. Low-melting ionic solids: versatile for ion-sensing devices// *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V.1 P. 2055-2059.
130. Shvedene N.V., Rzhevskaja A.V., Pletnev I.V. Ionic liquids based on quaternary phosphonium cation as active components of solid-state iodide selective electrode// *Talanta.* 2012. V. 102. P. 123-127.
131. Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994)// *Pure Appl. Chem.* 1994. V.66. P.595–608.
132. Lindner E, Umezawa Y. Performance evaluation criteria for preparation and measurement of macro- and microfabricated ion-selective electrodes (IUPAC Technical Report)// *Pure Appl Chem.* 2008. V.80. P.85–104.

133. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Гумеров М.Р., Тараканов П.А., Томилова Л.Г. Новые металлопорфиразины как активные компоненты анионоселективных электродов// Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 63-71.
134. Откидач К.Н., Шведене Н.В., Тараканов П.А., Томилова Л.Г., Плетнев И.В. Порфиразин кобальта(II) как электродноактивный компонент иодид-селективных электродов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2 Химия. 2016. Т.2. № 4. С. 283-290.
135. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Ондар Е.Э., Осипова М.М., Дубинина Т.В, Томилова Л.Г., Плетнев И.В. Феноксизамещенный субфталофианин бора как электродноактивный компонент ионоселективных электродов// Журнал аналитической химии. 2017. Т.72. № 1. С. 78-88.
136. Shvedene N.V., Abashev M.N., Arakelyan S.A., Otkidach K.N., Tomilova L.G., Pletnev I.V. Highly Selective Solid-State Sensor for Iodide Based on the Combined Use of Platinum(IV) Phthalocyanine and Solidified Pyridinium Ionic Liquid// J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 543-552.
137. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии// М.: Химия,1989. 446 с.
138. Петерс Д., Хайос Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М.: Химия, 1978. 795 с.
139. Шведене Н.В., Боровская С.В. Ионометрическое определение  $\beta$ -лактамных антибиотиков// Журнал Аналитической Химии. 2003.Т. 58. № 11. С. 1208.
140. Santos E.M.G., Araujo A.N. Ion selective electrodes for penicillin-G based on Mn(III)TPP-Cl and their application in pharmaceutical formulations control by sequential injection analysis // J. Pharm. Biomed. Anal. 2004. V.36. P.701.
141. Bakker E., Malinowska E., Schiller R.D., Meyerhoff M.E. Anion-selective membrane electrodes based on metalloporphyrins: The influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity// Talanta. 1994. V. 41. № 6. P. 881
142. Аналитическая химия [Электронный ресурс]// Ионметрия. Метод добавок: [сайт]. URL: <https://www.freechemistry.ru/dobavk.htm> (дата обращения: 28.02.2020 г.)

143. Иванова Н.М., Левин М.Б., Михельсон К.Н. Проблемы и перспективы твердоконтактных ионоселективных электродов с мембранами на основе ионофоров // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 5. С. 920-930.
144. Crespo G.A., Macho., Rius F.X. Ion-Selective Electrodes Using Carbon Nanotubes as Ion-to-Electron Transducers // Anal. Chem. 2008. V. 80. P. 1316-1322.
145. Crespo G.A., Macho., Bobacka J., Rius F.X. Transduction Mechanism of Carbon Nanotubes in Solid-Contact Ion-Selective Electrodes// Anal.Chem. 2009. V. 81. P. 676-681.
146. Donzello M.P., Dini D., D’Arcangelo G., Ercolani C., Zhan R., Ou Z., Stuzhin P.A., Kadish K.M. Porphyrazines with Annulated Diazepine Rings. 2. Alternative Synthetic Route to Tetrakis-2,3-(5,7-diphenyl-1,4-diazepino)porphyrazines: New Metal Complexes, General Physicochemical Data, Ultraviolet-Visible Linear and Optical Limiting Behavior, and Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties// JACS. 2003. V. 125. P. 14190-14204.
147. Yildiz G., Akkuş H., Gül A. A Cyclic Voltammetric Study of Some Porphyrazines// Monatshefte für Chemie. 2001. V. 132. P. 659-667.
148. Денисов Е.Т., Мицкевич Е.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородосодержащих соединений. Минск: Наука и техника. 1975. 336 с.
149. Robertson A. Tetrahydrofuran Hydroperoxide// Nature. 1948. V.162. № 4108. P. 153.
150. Paradies H.H., Habben F. Structure of N-hexadecylpyridinium chloride monohydrate. Acta Crystallogr C. 1993. V. 49. P.744–7.
151. Ballirano P., Caminiti R., Sadun C., Coiro V.M., Mancini G., Mara A. Single crystal structure determination of cetylpyridiniumammonium bromide and Rietveld structure determination of cetylquinuclidinium bromide// Z. Für. Krist.- Cryst. Mater. 2010. V. 213. P. 123–129.
152. Johnson K.E. What’s an ionic liquid?// Electrochem. Soc. 2007. V.16. P. 38–41.
153. Arvand-Barmchia M., Mousavi M.E., Zanjanchi M.A., Shamsipur M. A new dodecylsulfate-selective supported liquid membrane electrode based on its N-cetylpyridinium ion-pair// Microchem J. 2003. V. 74. P. 149–56.

154. Lisina S.V., Lyakhov A.I. Qualitative and quantitative determination of iodide content in medicinal preparations and table salt// *Modern high technology*. 2013. V. 9. P. 82-84.
155. Benvidi A., Ghanbazadeh M.T., Vazloum-Ardakai M., Vafazadeh R. Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper(II) bis(N-2-bromophenylsalicylidenamunato)complex// *Chinese Chemical Letters*. 2011. V.22. P. 1087-1090.
156. Ganjali M.R., Poursaberi T., Hosseini N., Salavati-Niasary N., Yousefi M., Shamsipur N. Highly selective iodide membrane electrode based on a cerium salen// *Anal.Sci.* 2002. V. 18. P. 289-292.
157. Jeong D.C., Lee H.K., Jeon S.-W. Polymeric Ioded-ion selective electrode based on Urea Derivative as a ionophore// *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. V. 27. No. 12. P. 1985-1988.
158. Pouretedal H.R., Keshavarz M.N. Copper(I)- bathocuproine complex as carrier in iodide-selective electrode // *Talanta*. 2004. V. 62. P. 221-225.
159. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/9453BN#/9453BN>
160. <https://www.fishersci.co.uk/shop/products/ion-selective-electrode-iodide/11709718>
161. <http://www.nico2000.net/analytical/iodide.htm#specs>
162. <https://www.izmteh.ru/elis/131j/>
163. Назарова И.А., Старушко Н.В., Откидач К.Н., Шведене Н.В., Формановский А.А., Плетнев И.В. Использование гидрофобных производных борной кислоты для ионометрического определения полигидроксисоединений// *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. №1. С. 33-39.
164. Shvedene N. V., Nazarova I. A., Formanovsky A. A, Otkidach D. S., Pletnev I. V. 3-(4-tolylazo)phenylboronic acid as the active component of polyhydroxy compounds-selective electrodes // *Electrochem. Commun.* 2002. V.4. P. 978-984.
165. Claessens C.G., Gonzal-Rodriguez D., Rodriguez-Morgade M.S., Medina A., Torres T. Subphthalocyanines, subporphyrazines, and subporphyrins: singular nonplanar aromatic systems // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 2192-2277.