

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Откидач Катерина Неофиту**

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

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2020

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

**Научные руководители: Плетнев Игорь Владимирович**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Шведене Наталья Викторовна**

кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты: Кулапина Елена Григорьевна**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

**Зайцев Николай Конкордиевич**

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский технологический университет (РТУ-МИРЭА)», г. Москва

**Лебедева Ольга Константиновна**

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

Защита диссертации состоится «16» декабря 2020 года в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде также можно ознакомиться на сайте АИС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/12061676/>

Автореферат разослан «28» октября 2020 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Ананьева И.А

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 потенциометрических 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 – НПМ. Можно ожидать, что твердая матрица будет способна придать, благодаря стерической дискриминации, что особенно вероятно, если матрица – кристаллическая, 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 НПМ. 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 НПИМ с катионом замещенного имидазолия. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина марганца(III) с ионогенной добавкой в виде НПИМ  $(C_{16})_2ImCl$  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 НПИМ, 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 электродноактивного соединения получен высокочувствительный ИСЭ на иодид. Показано, что использование твердой НПМ 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 НПМ — 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 мешает 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 порфиразина марганца(III) и НПМ  $(C_{16})_2ImCl$  использован для определения иодида в препарате «Йодиол», а твердотельный планарный печатный электрод, модифицированный смесью  $Pc^tPtCl_2/C_{16}PyBr$ , — в фармацевтических средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100». Электрод на основе феноксизамещенного

субфталоцианина бора и  $(C_{16})_2ImCl$  использован для определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате «Кардиомагнил».

**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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** описана актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна работы, показана ее практическая значимость, степень достоверности, апробация, структура, объем и публикации по теме исследования.

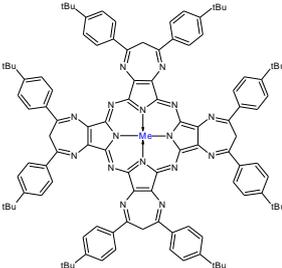
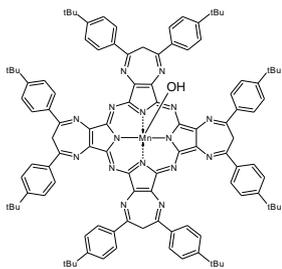
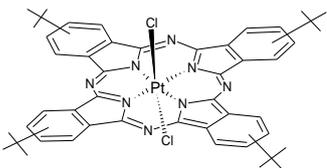
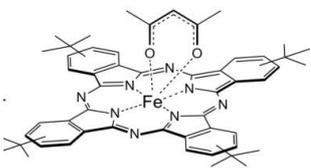
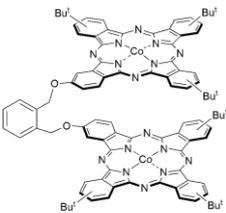
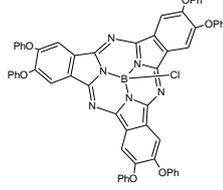
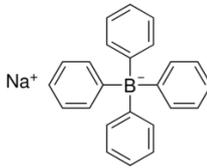
**В первой главе (Обзор литературы)** приводятся общие сведения и основные характеристики анион-селективных электродов на основе органических ионообменников, металлокомплексов. Описаны свойства и области применения

комплексов порфиринов и порфиразинов с различными металлами, металлофталоцианинов, субфталоцианинов, а так же ионных жидкостей. Основное внимание уделено использованию этих соединений в аналитической химии и прежде всего в методе прямой потенциометрии; подчеркнута перспективность их применения в качестве электродноактивных компонентов мембран ионоселективных электродов.

**Во второй главе (Оборудование, материалы и техника эксперимента)** приведен перечень используемых в работе реактивов и оборудования, определяемых соединений, подробно описаны методики эксперимента и способы обработки полученных результатов методами математической статистики.

*Реагенты и растворы.* Металлопорфиразины, металлофталоцианины и субфталоцианин бора синтезировали на кафедре Медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ под руководством д.х.н., профессора Л.Г. Томиловой. Использовали ионогенные добавки – бромид трибутилгексадецилфосфония (TBGDPBr) и тетрафенилборат натрия (TPhBNa) марки Sigma. Структурные формулы соединений представлены в таблице 1. Ионные жидкости хлорид, нитрат и иодид 1,3-дигексадецилимидазолия ((C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl, (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImNO<sub>3</sub>, (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImI), дифенилбутилэтилфосфония бис(трифлил)имид (DPBERTf<sub>2</sub>N), дифенилбутилэтилфосфония гексафторфосфат (DPBERPPF<sub>6</sub>) синтезированы под руководством д.х.н. В.Е. Баулина (ИФХЭ РАН). Использовали хлорид цетилпиридиния (C<sub>16</sub>PyCl), бромид цетилпиридиния (C<sub>16</sub>PyBr) фирмы Merck, Германия и бромид тетраоктиламмония (TOABr) фирмы Alfa Aesar, Великобритания. Структурные формулы ионных жидкостей представлены в таблице 2. Все используемые в работе ИЖ имеют температуру плавления выше 60<sup>0</sup>С. Использовали фторированные одностенные углеродные нанотрубки (содержание фтора 2,57%), полученные в Институте наноразмерной науки и техники имени Ричарда Смолли (Университет Райс, Хьюстон, США).

Таблица 1. Структурные формулы ЭАК и ионогенных добавок.

Название	Структурная формула	Сокращение
Тетраakis(5,7-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)-6Н-1,4-дiazеино)[2,3- <i>b,g,l,q</i> ] металлопорфиразин Me = Ni(II), Mg(II), Co(II)		PorNi(II) PorMg(II) PorCo(II)
Гидроксид тетраakis(5,7-ди(4- <i>трет</i> -бутилфенил)-6Н-1,4-дiazеино)[2,3- <i>b,g,l,q</i> ] порфиразина марганца(III)		PorMn(III)
Дихлорид тетра- <i>трет</i> -бутилфталоцианина платины(IV)		Pc <sup>t</sup> PtCl <sub>2</sub>
Ацетилацетонат тетра- <i>трет</i> -бутилфталоцианина железа(III)		Pc <sup>t</sup> Fe(III)
Биядерный фталоцианин кобальта(II)		<sup>t</sup> Pc <sub>2</sub> Co <sub>2</sub>
Хлорид феноксизамещенного субфталоцианина бора		SubPcB
Тетрафенилборат натрия		TPhBNa

Трибутилгексадецил фосфония бромид		TBGDPBr
---------------------------------------	--	---------

Таблица 2. Структурные формулы НПММ (ИЖ).

Название	Структурная формула	Обозначение	T <sub>пл</sub> , °C
Бромид цетилпиридиния		C <sub>16</sub> PyBr	65
Хлорид цетилпиридиния		C <sub>16</sub> PyCl	85
Хлорид 1,3- дигексадецил- имидазолия		(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImCl	68
Нитрат 1,3- дигексадецил- имидазолия		(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImNO <sub>3</sub>	69
Иодид 1,3- дигексадецил- имидазолия		(C <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> ImI	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

Для приготовления пластифицированных мембран ИСЭ использовали полимерное связующее – поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, в качестве пластификатора – *орто*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ, 99%, ε=24,5, марки Sigma, США) или диэтилсебацат (ДЭС, 97%, ε=4,1, марки Acros Organics, США), в качестве растворителя – тетрагидрофуран (ТГФ, «ч», ООО «Химкомплект», Россия). Для изготовления твердотельных датчиков применяли планарные электроды ООО «Русенс» (Россия) и 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 (марки не ниже “ч.д.а.”); растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением.

Разработанные сенсоры апробировали при определении основных компонентов в препаратах Добутамин Гексал лиофилизат («Нехал», Дания); Допамин (ОАО «Биохимик», Россия); Адреналин (ФГУП «Московский эндокринный завод», Россия); Глюкоза (ООО «Славянская аптека», Россия); Йодомарин100 («Берлин-Хеми», Германия); Йодбаланс 100 («Мерк КГаА», Германия); Йодиол (ЗАО «Казанская фармацевтическая фабрика», Россия), Кардиомагнил («Такеда ГмБХ», Германия). Исходные растворы солей потенциалопределяющих ионов готовили растворением точной навески в дистиллированной воде.

*Приготовление мембран и конструкция ионоселективных электродов.* Пластифицированные пленочные мембраны ( $m=0,2$  г) готовили, последовательно растворяя в тетрагидрофуране (предварительно очищенного перегонкой, если не оговорено особо) при перемешивании пластификатор, ПВХ, электродноактивное вещество, ионногенную добавку. После испарения растворителя полученные мембраны прикрепляли к цилиндрическому тефлоновому корпусу электрода.

Печатные электроды представляют собой полимерную подложку, покрытую графитовыми чернилами и слоем изолятора; размеры электрода  $10 \times 28 \times 0,35$  мм. Рабочая поверхность ( $s=0,2$  см<sup>2</sup>) свободна от изоляционного слоя. 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: реагент и НПИМ смешивали в соотношении 1:4 [1], после чего полученную смесь растворяли в 2-3

каплях тетрагидрофурана и наносили на индикаторную поверхность электрода при помощи стеклянной палочки. Масса модифицирующего слоя составляла  $\sim 0,5$  мг. Электроды были готовы к работе через час после испарения растворителя.

*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 регистрировались на приборе VISION-2000 с использованием в качестве матрицы 2,5-дигидроксibenзойной кислоты. Электрохимические измерения проводили при помощи универсального потенциостата PalmSens (Palm Instruments BV, Нидерланды), соединенного с персональным компьютером. Циклические вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке с разделенным пространством электродов, состоящей из стеклоуглеродного рабочего, стеклоуглеродного вспомогательного электродов и хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl (1M KCl), в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащего 0,1M раствор тетрабутиламмония перхлората, при скорости развертки 50 мВ/с.

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  $1,0 \times 10^{-3}$  М или  $1,0 \times 10^{-4}$  М раствора потенциалоопределяющего иона и 1-2 капль насыщенного раствора KCl. Внешним электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод марки “ЭВЛ-1МЗТ” (Россия). Твердотельные планарные электроды использовали после кондиционирования в  $1,0 \times 10^{-3}$  М растворе потенциалоопределяющего иона в течение 1-2 часов.

**Третья глава (Результаты и их обсуждение)** посвящена представлению и обсуждению полученных результатов.

***Порфиразины Ni(II), Mg(II), Mn(III), Co(II) как активные компоненты мембран ИСЭ.*** Исследованы характеристики ИСЭ с пластифицированными мембранами, содержащими новые алкилдиазепиновые производные порфиринов – порфиразины никеля(II), магния(II), марганца(III), кобальта(II) и катионогенные добавки в виде ионных жидкостей (НПИМ) – хлорида, нитрата или иодида 1,3-дигексадецилимидазолия. Ранее [2, 3] показано, что ИСЭ на основе фталоцианинов

металлов можно использовать для определения  $\beta$ -лактамных антибиотиков. Оказалось, что ИСЭ с мембраной на основе  $\text{PorMn(III)}$  проявляет воспроизводимый отклик к бензилпенициллину. Введение в состав мембранной композиции НПИМ хлорида 1,3-дигексадецилимидазолия значительно улучшает эксплуатационные характеристики датчика ( $S = -(58 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 7,0 \times 10^{-5} \text{М}$ ), обнаружено значительное мешающее влияние иодида (влияние посторонних анионов ослабевает в ряду:  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Sal}^- > \text{Benz}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{NO}_2^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > (\text{SO}_4)^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

Дальнейшие исследования показали, что данный ИСЭ демонстрирует хорошо воспроизводимый анионный отклик к иодиду: получена близкая к теоретической крутизна электродной функции и низкий предел обнаружения ( $S = (-55 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 6,0 \times 10^{-6} \text{М}$ ), а также малое время отклика (менее 20 с). Чувствительность сенсора на основе пластифицированных мембран, содержащих по отдельности  $\text{PorMn(III)}$  или  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ , существенно ниже. Область рН-функционирования электрода достаточно широка (рН 4,5 – 7,5). Установлено, что влияние посторонних анионов на отклик ИСЭ с мембраной на основе металлокомплекса и НПИМ по отношению к иодиду не соответствует ряду Гофмейстера, что свидетельствует о реализации специфических взаимодействий при введении в мембранную композицию металлокомплексного реагента (в отличие от мембран, содержащих только НПИМ и функционирующих, очевидно, по ионообменному механизму).

Разработанный электрод использовали для определения иодида в препарате «Йодинол». В результате определения найдено  $(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{М}$  ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) иодида ( $S_r=0,03$ ) при заявленном в рецептуре содержании иодида –  $1,8 \times 10^{-4} \text{М}$ .

Замена центрального иона металла порфиразина на кобальт привела к следующим результатам: в растворах иодида электрод с мембраной на основе  $\text{PorCo(II)}$  с добавкой НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  также демонстрирует близкий к теоретическому наклон электродной функции ( $S = -(57 \pm 1)$  мВ/дек), низкий предел обнаружения  $C_{\text{мин}} = 8,3 \times 10^{-6} \text{М}$ , малое (менее 20 с) время отклика. Ряд влияния посторонних анионов на определение иодида для ИСЭ на основе  $\text{PorCo(II)}$  с добавкой НПИМ аналогичен ряду, полученному для мембраны на основе  $\text{PorMn(III)}$  и НПИМ. Однако электрод, содержащий  $\text{PorCo(II)}$  более селективен по отношению к иодиду, особенно в присутствии гидрофильных анионов; практически все потенциометрические коэффициенты селективности на порядок лучше (рис. 1).

Ранее на других примерах было показано [4], что при переходе от ИСЭ с пластифицированной ПВХ-мембраной к твердотельному сенсору на основе НПИМ селективность по отношению к целевому иону ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) в присутствии посторонних крупных анионов может значительно улучшаться. Мы получили и исследовали твердотельные ИСЭ, на основе смеси  $\text{PorCo(II)}$  и НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  в соотношении 1:4 либо индивидуального НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ . Оба сенсора демонстрируют удовлетворительные электрохимические характеристики ( $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=1,4\times 10^{-5}\text{M}$  – для электрода, модифицированного смесью компонентов;  $S=-(52\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=3,8\times 10^{-5}\text{M}$  – для электрода на основе одного НПИМ) и имеют малое время отклика, около 20 сек. Потенциометрическая селективность к иодиду этих твердотельных сенсоров, модифицированных как композицией  $\text{PorCo(II)}$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$ , так и только НПИМ, существенно превосходит селективность описанных выше пластифицированных мембранных электродов. Наиболее высокую селективность проявляет сенсор на основе  $\text{PorCo(II)}$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  – все исследуемые посторонние анионы, даже весьма липофильные не мешают определению иодида, а коэффициенты селективности на 4-5 порядков лучше, чем для остальных ИСЭ (рис.1).

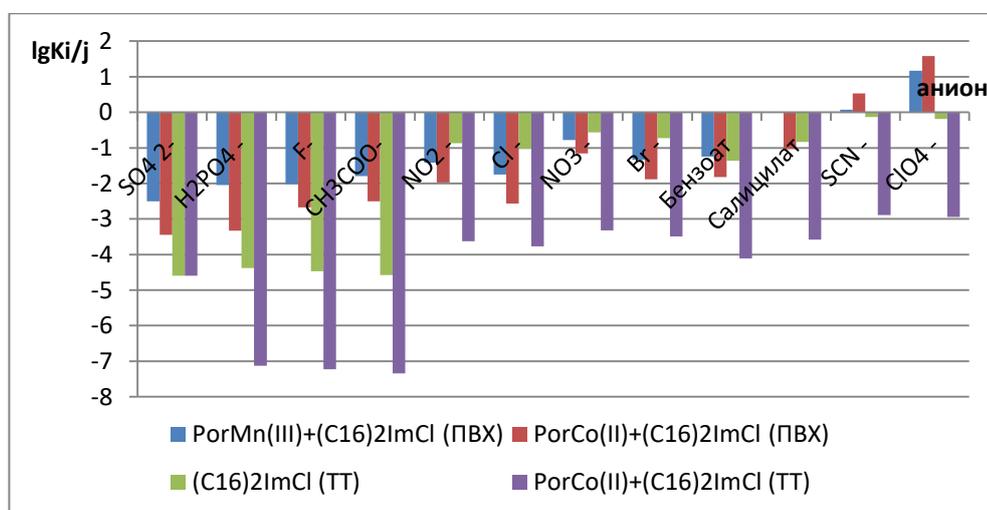


Рисунок 1. Сравнение потенциометрической селективности к иодиду ИСЭ с пластифицированными мембранами на основе металлокомплексов и НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  – (ПВХ), а также твердотельных ИСЭ (ТТ), модифицированных НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  и смесью  $\text{PorCo(II)}$  с  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  (1:4).

Изучено влияние материала индикаторной поверхности электрода на основные электрохимические характеристики твердотельных сенсоров. С этой целью исследованы печатные планарные электроды с индикаторной поверхностью из серебра,

платины и графитовой пасты. Модифицированный смесью  $\text{PorCo(II)}$  и НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImCl}$  в соотношении 1:4 твердотельный электрод с индикаторной поверхностью из графитовой пасты (фирма «Русенс», Россия) демонстрирует лучшие характеристики ( $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=1,4\times 10^{-5}\text{М}$ ). Печатные электроды с серебряной и платиновой индикаторной поверхностью (фирма «BVT», Чехия) показали гипернернстовский наклон электродной функции и более высокие пределы обнаружения ( $S=-(76\pm 5)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=4,7\times 10^{-5}\text{М}$  и  $S=-(76\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=4,4\times 10^{-5}\text{М}$  соответственно). Кроме того эти электроды имеют более ограниченный эксплуатационный ресурс.

Из литературы известно, что стабильность потенциалов твердоконтактного ИСЭ может быть улучшена путем увеличения электрической ёмкости переходного слоя [5]. Эта идея лежит в основе подходов, связанных с использованием нанотрубок для модифицирования индикаторной поверхности электрода [6]. Введение фторированных одностенных углеродных нанотрубок в состав модифицирующей смеси печатного электрода с индикаторной поверхностью из графитовой пасты в соотношении  $\text{PorCo(II)}:\text{НПИМ}:\text{нанотрубки} = 1:2:2$  привело к появлению гипернернстовской крутизны электродной функции ( $S=-(84\pm 1)$  мВ/дек) и улучшению воспроизводимости мембранного потенциала; предел обнаружения составил  $3,8\times 10^{-5}\text{М}$ . Видимо, введение наноматериала в мембранную композицию улучшает проводимость и способствует более плавному переходу от ионной проводимости в мембране к электронной в токоотводе.

Установлено, что ИСЭ с пластифицированной и твердой мембраной, содержащей  $\text{PorCo(II)}$  и НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImNO}_3$ , обладают анионной функцией и в растворах нитрата. Твердотельный ИСЭ демонстрируют близкую к теоретической крутизну электродной функции, хотя предел обнаружения недостаточно низок:  $S=-(55\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=2,4\times 10^{-4}\text{М}$  для пластифицированной мембраны;  $S=-(56\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=2,1\times 10^{-4}\text{М}$  для твердой мембраны. Отмечено мешающее влияние иодида. Введение в фазу мембраны, содержащей  $\text{PorCo(II)}$ , НПИМ  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$  приводит к хорошему отклику на иодид ( $S=-(54\pm 2)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=8,8\times 10^{-6}\text{М}$  для пластифицированной мембраны,  $S=-(59\pm 1)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=4,0\times 10^{-5}\text{М}$  для твердотельного сенсора). Твердотельный датчик, модифицированный смесью порфиразин кобальта(II)/ $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$  (1:4) проявляет высокую селективность по отношению к иодиду.

Нами обнаружена удивительно высокая потенциометрическая селективность к иодиду пластифицированных мембран на основе  $\text{PorCo(II)}$ , полученных при использовании в процессе их приготовления ТГФ, предположительно содержащего перекисные примеси. Такие мембраны в отличие от традиционных синих окрашены в желто-коричневый цвет. ИСЭ на их основе проявляют теоретический анионный отклик к иодиду и уникальную селективность. Как видно из диаграммы (рис. 2), липофильные неорганические анионы (тиоцианат и перхлорат) не мешают определению иодида. 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.

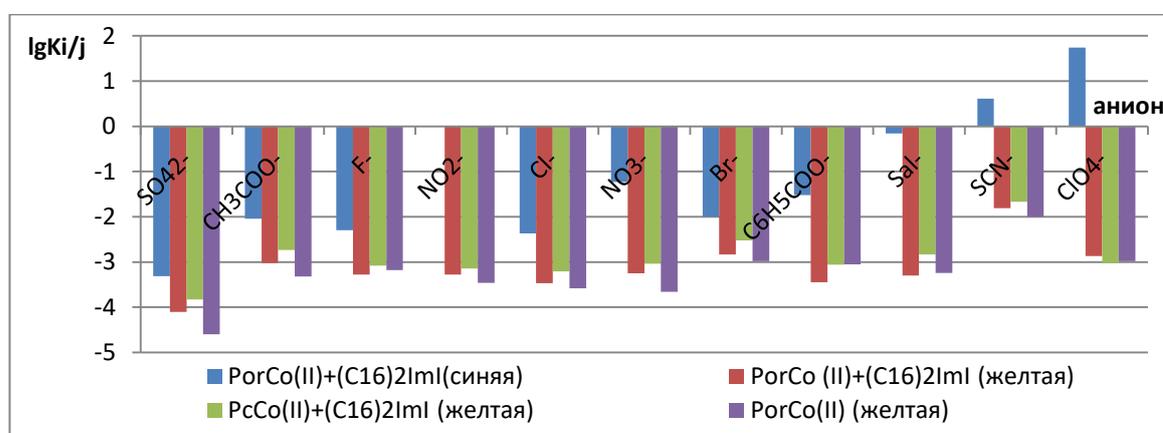


Рисунок 2. Сравнение потенциометрической селективности пластифицированных ПВХ-мембран на основе  $\text{PorCo(II)}$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ ;  $\text{PcCo(II)}$  и  $(\text{C}_{16})_2\text{ImI}$ ;  $\text{PorCo(II)}$  по отношению к иодиду, полученных при использовании перегнанного и неперегнанного ТГФ.

Изучение электронных спектров поглощения растворенных в хлороформе мембран, приготовленных с использованием очищенного и неочищенного ТГФ, показало резкое падение интенсивности поглощения около 600 нм для желтых мембран, что, согласно [7], указывает на окисление макрокольца порфиразина и образование катион радикала. О необратимом окислении порфиразина кобальта(II) свидетельствуют также данные циклической вольтамперометрии.

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. Образующиеся при этом радикалы должны быть высокореакционноспособны и склонны к взаимодействию друг с другом или иными компонентами мембраны. Можно предположить, что вследствие происходящей агрегации возникают стерические затруднения для доступа к иону металла в агрегат-продукте: как следствие, может проявляться усиленная дискриминация крупных (и относительно липофильных) анионов. Разумеется, для более доказательных выводов нужны дополнительные исследования; однако сам факт резкого увеличения селективности не подлежит сомнению.

**ИСЭ на основе фталоцианина платины(IV) и НПИМ.** Исследован потенциометрический отклик твердотельных и ПВХ-мембранных ИСЭ на основе  $Pc^tPtCl_2$ , ранее не использовавшегося в ИСЭ. В качестве матрицы для закрепления металлокомплекса на индикаторной поверхности твердотельного электрода впервые опробовали значительно более доступные, чем длинноцепочечные бис-производные имидазолия, соединения с катионом цетилпиридиния — хлорид и бромид,  $C_{16}PyCl$  и  $C_{16}PyBr$ .

Пластифицированная мембрана на основе комплекса платины(IV) без ионогенных добавок проявила лишь слабый отклик к иодиду ( $S = -(26 \pm 3)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,8 \times 10^{-4}$  М). Введение в мембрану добавки НПИМ  $C_{16}PyCl$  улучшает отклик ИСЭ ( $S = -(45 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 2,1 \times 10^{-5}$  М). Крутизна электродной функции электрода с мембраной на основе  $C_{16}PyBr$  и  $Pc^tPtCl_2$  составила  $-(54 \pm 1)$  мВ/дек, предел обнаружения  $3,5 \times 10^{-5}$  М. Электрохимические характеристики пластифицированной мембраны на основе одного ионообменника  $C_{16}PyBr$  существенно хуже:  $S = -(46 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 3,0 \times 10^{-4}$  М.

Твердотельный датчик, модифицированный смесью  $C_{16}PyCl$  и  $Pc^tPtCl_2$  также демонстрирует воспроизводимый отклик на иодид:  $S = -(51 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 5,3 \times 10^{-5}$  М. Однако модифицирующий слой вымывается с поверхности электрода через 2-3 часа работы. Вероятно, это связано с недостаточной липофильностью хлоридной соли цетилпиридиния. Замена НПИМ твердотельного сенсора на бромидную соль устраняет это нежелательное явление и улучшает операционные характеристики электрода ( $C_{16}PyBr + Pc^tPtCl_2$ ):  $S = -(54 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,9 \times 10^{-5}$  М. Аналогичным образом сказывается замена НПИМ на соль имидазолия; для ИСЭ с твердой мембраной, модифицированной смесью  $(C_{16})_2ImI$  и  $Pc^tPtCl_2$ :  $S = -(57 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,8 \times 10^{-5}$  М.

Характеристики модифицированного только НПИМ  $C_{16}PyBr$  печатного электрода существенно хуже:  $S = -(50 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,0 \times 10^{-4}$  М.

Пластифицированная мембрана на основе лишь ионообменника  $C_{16}PyBr$  проявляет все признаки селективности, отвечающей ряду Гофмейстера. Введение в мембранную композицию металлокомплекса несколько улучшает селективность. Сенсор проявляет более высокую селективность к иодиду в присутствии  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  (десятикратные количества),  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $C_6H_5COO^-$  (стократные количества). На порядок снижается мешающее влияние тиоцианата. В целом, однако, принципиального изменения селективности не происходит: крупные гидрофобные анионы ( $ClO_4^-$ ,  $DDS^-$ ,  $BEHSS^-$ ) сильно мешают определению иодида.

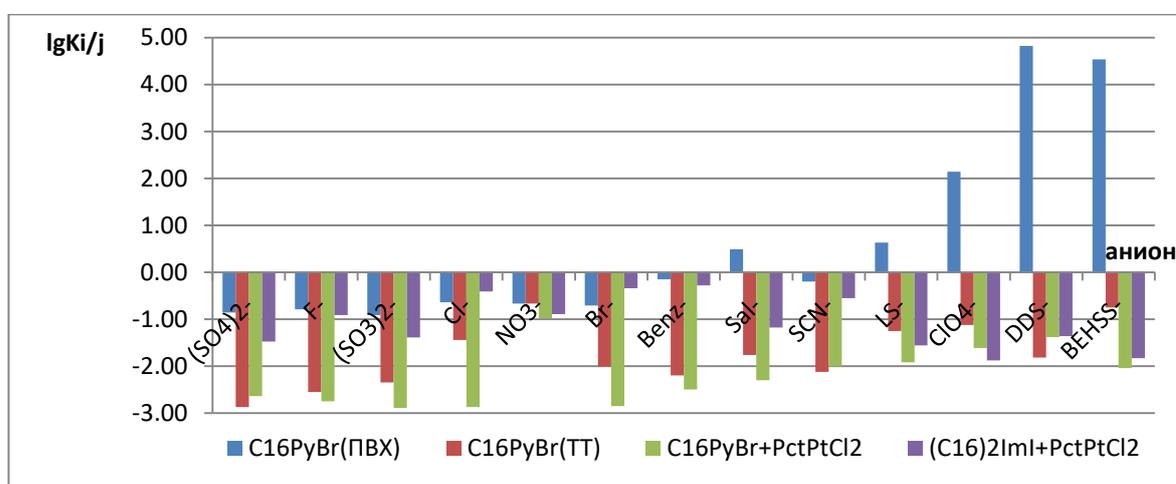


Рисунок 3. Улучшение селективности ИСЭ на основе  $C_{16}PyBr$  при переходе от ПВХ-мембранной конструкции к твердотельной, в том числе – с добавлением металлокомплексного ионофора  $Pc^tPtCl_2$ .

Ситуация кардинально изменяется при переходе к твердотельным ИСЭ, в которых НПИМ служит ионообменным слоем и/или матрицей для закрепления металлокомплекса. Как видно из рис. 3, существенная дискриминация крупных гидрофобных анионов достигается уже при переходе к твердому ионообменному материалу  $C_{16}PyBr$ . Мешающее влияние перхлората снижается на три порядка, анионов  $BEHSS^-$  и  $DDS^-$  – на пять и шесть порядков, соответственно. Можно предположить, что упорядоченная кристаллическая структура НПИМ (литературные данные рентгеноструктурного анализа для  $C_{16}PyBr$  приведены в [8]) стерически затрудняет доступ слишком крупных анионов в матрицу. Введение в матрицу  $C_{16}PyBr$  металлокомплексного рецептора  $Pc^tPtCl_2$  еще более улучшает селективность (рис. 3).

Сходная картина наблюдается при использовании матрицы на основе имидазолиевой соли.

Твердотельный ИСЭ на основе легкодоступных органических солей  $C_{16}PyBr$  и  $Pc^tPtCl_2$ , который проявляет высокую селективность к иодиду, использовали для определения иодида в лекарственных препаратах «Йодомарин100» (Берлин-Хеми, Германия), «Йодбаланс 100» (Мерк КГаА, Германия). Результаты определения иодида приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения иодида в лекарственных средствах (n=3, P=0,95).

Препарат	Найдено, мг	$S_r$	Заявлено, мг
«Йодомарин100»	0,132±0,004	0,01	0,131
Йодбаланс100»	0,130±0,008	0,02	0,131

**ИСЭ на основе фталоцианина железа(III) и НПИМ.** Пластифицированные мембраны на основе  $Pc^tFe(III)$  и анионогенной и катионогенной добавок (TPhVNa, ТОАВг) проявили отклик к салицилату, что показал выбор потенциалопределяющего иона. Удовлетворительные характеристики продемонстрировала мембрана на основе  $Pc^tFe(III)$  и добавки ТОАВг ( $S = -(59 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 3,6 \times 10^{-5} M$ ), в то время как остальные мембраны ( $Pc^tFe(III)$  и  $Pc^tFe(III) + TPhVNa$ ) 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,  $C_{мин} = 9,0 \times 10^{-4} M$  соответственно). Ряды селективности, полученные для всех трёх мембран отличаются от ряда Гофмейстера, что свидетельствует о реализации специфических взаимодействий между электродноактивным компонентом мембраны и салицилат-ионом. Для мембраны на основе  $Pc^tFe(III)$  и ТОАВг влияние посторонних анионов ослабевает в ряду:  $ClO_4^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- \approx NO_2^- \approx C_6H_5COO^- > CH_3COO^- > Cl^- \approx F^- > SO_4^{2-}$ . Необходимо отметить существенное мешающее влияние иодида – это может быть связано с тем, что ТОАВг, который функционирует в мембране, как ионообменник, вносит вклад в формирование потенциометрического отклика.

**ИСЭ на основе биядерного фталоцианина кобальта(II) и НПИМ.** Пластифицированные мембраны на основе  $Pc^t_2Co_2$  с добавкой  $(C_{16})_2ImCl$  и только НПИМ проявили отклик к фталату, что показал выбор потенциалопределяющего иона. Их эксплуатационные характеристики схожи ( $S = -(26 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,2 \times 10^{-5} M$ ;  $S = -(28 \pm 2)$  мВ/дек,  $C_{мин} = 1,0 \times 10^{-5} M$  соответственно). Мембрана, содержащая только

$\text{Pc}^t_2\text{Co}_2$ , показывает  $S=-(18\pm 5)$  мВ/дек и  $C_{\text{мин}} = 2,2 \times 10^{-4}$  М. Полученный ряд потенциометрической селективности четко соответствует ряду липофильности анионов Гофмейстера, что указывает на ионообменный механизм формирования отклика сенсора, а значит отклик в мембранной композиции формирует именно НПИМ, а  $\text{Pc}^t_2\text{Co}_2$ , по видимому, не участвует в этом процессе. Можно предположить, что причиной отсутствия специфических взаимодействий между металлокомплексом и определяемым ионом является, вероятно, наличие нежесткого мостика  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-$ , соединяющего два фталоцианиновых кольца, что, возможно, приводит к так называемой «закрытой» конформации соединения, затрудняющей дитопное связывание аналита.

**ИСЭ основе субфталоцианина бора.** Феноксизамещенный субфталоцианин бора (SubPcB, табл. 1) впервые исследован нами в качестве электродноактивного компонента мембраны ИСЭ.

В данном случае особенно ярко проявляется влияние природы центрального иона комплекса на селективность ИСЭ. Действительно, хорошо известна склонность иона бора к взаимодействию с оксисоединениями. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе SubPcB проявляют обратимый отклик к соответствующим анионам (салицилат) и к катионам (добутамин, протонированная форма).

Изучено влияние содержания ЭАК (0,2 – 5 мас.%), добавок ионогенных компонентов (TPhBNa, TBGDPBr), в том числе ионных жидкостей (DPBERTf<sub>2</sub>N, DPBERPF<sub>6</sub> и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl), а также природы пластификаторов (*o*-НФОЭ, ДЭС) на электрохимические характеристики мембран. Для электрода, содержащего 2% SubPcB, крутизна электродной функции в растворах салицилата составила  $-(46\pm 3)$  мВ/дек, предел обнаружения  $3,0 \times 10^{-4}$  М; в растворах добутамина:  $S=36\pm 1$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}}=4,0 \times 10^{-5}$  М. Введение в мембранную композицию ионных жидкостей с крупным катионом дифенилбутилэтилфосфония и анионами *бис*(трифлил)имид и гексафторфосфат, могло бы улучшить проводимость мембраны и ее ионообменные свойства. Оказалось, однако, что оно не влияет на отклик ИСЭ как на салицилат, так и на добутамин: вероятно наличие крупного катиона в составе ИЖ в мембранной композиции приводит к затруднению проникновения аналита в фазу мембраны. Использование в мембранной композиции на основе 2% SubPcB в качестве ионогенной добавки 0,5% TPhBNa и пластификатора ДЭС, привело к существенному улучшению характеристик – крутизна

электродной функции добутамин-селективного электрода составила  $54 \pm 1$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 1,0 \times 10^{-5}$  М. Связывание феноксизамещенного субфталоцианина бора с добутамином подтверждено данными масс-спектрометрии MALDI TOF и ЭСП. Определение добутамина возможно в присутствии допамина, адреналина и глюкозы.

Показана обратимость ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе SubPcB и липофильной ионогенной добавки в виде ионных жидкостей различной природы ( $(C_{16})_2\text{ImCl}$  и  $\text{TOABr}$ ) к салицилат-иону. Наилучшими характеристиками обладает салицилат-селективный электрод на основе SubPcB и  $(C_{16})_2\text{ImCl}$  ( $S = -(59 \pm 1)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 2,0 \times 10^{-5}$  М). Обнаружена негофмейстерская селективность ИСЭ с мембраной на основе только SubPcB к салицилат-иону, очевидно, обусловленная сродством атома бора к кислородсодержащим анионам. Для этой мембраны влияние посторонних анионов уменьшается в ряду:  $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Benz}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , при введении в состав мембраны НПИМ ряд селективности мало отличается от ряда Гофмейстера:  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Benz}^- > \text{NO}_2^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , что можно объяснить вкладом в формирование потенциометрического отклика, который вносит ионогенная добавка, функционирующая по типу классического ионообменника. Сконструированы и исследованы твердотельные сенсоры на салицилат с матрицей из ионных жидкостей  $(C_{16})_2\text{ImCl}$  либо  $\text{TOABr}$  и электродноактивным компонентом SubPcB; крутизна электродной функции ИСЭ составила  $S = -(43 \pm 4)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 2,0 \times 10^{-4}$  М и  $S = -(65 \pm 3)$  мВ/дек,  $C_{\text{мин}} = 3,9 \times 10^{-5}$  М, соответственно. Селективность твердотельного и жидкостного сенсоров близка.

ИСЭ с пластифицированной мембраной, содержащей 2% SubPcB и 0,5%  $(C_{16})_2\text{ImCl}$ , использован для количественного определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате “Кардиомагнил”; найдено  $75,3 \pm 4,3$  мг ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ) ацетилсалициловой кислоты ( $S_r=0,04$ ), что хорошо согласуется с рецептурными данными (75,0 мг).

### Список цитируемой литературы

1. 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.

2. Шведене Н.В., Боровская С.В. Ионметрическое определение  $\beta$ -лактамных антибиотиков// Журн. аналит. химии. 2003.Т. 58. № 11. С. 1208.
3. 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.
4. Rzhavskaia 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

### **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. ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе порфиразина Mn(III) и добавки НПММ  $(C_{16})_2ImCl$  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<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl и порфиразина Co(II) с добавкой этого же НПИМ (S=-(55±2) мВ/дек, C<sub>мин</sub>=5,6×10<sup>-6</sup>М; S=-(57±1) мВ/дек), C<sub>мин</sub>=8,3×10<sup>-6</sup>М 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±2) мВ/дек, C<sub>мин</sub>=1,4×10<sup>-5</sup>М). 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 НПИМ-матрице. Лучшей селективностью обладает твердотельный ИСЭ на основе композиции C<sub>16</sub>PuBr/фталоцианин платины(IV) (S =-(54±1) мВ/дек, C<sub>мин</sub> 1,9×10<sup>-5</sup>М).

4. ПВХ-мембранные ИСЭ на основе фталоцианина железа(III) проявляют отклик на салицилат-ион. Введение катионогенной добавки ТОАВr в композицию мембраны улучшает все электрохимические характеристики (S =-(59±2) мВ/дек, C<sub>мин</sub> = 3,6×10<sup>-5</sup>М).

5. Электроды с пластифицированными мембранами, содержащие субфталоцианин бора, проявляют анионный отклик на салицилат (для ИСЭ на основе SubPcB и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl: S=-(59±1) мВ/дек, C<sub>мин</sub>= 2×10<sup>-5</sup>М) и катионный на добутамин (для ИСЭ на основе SubPcB и TPhVNa: S=54±1 мВ/дек, C<sub>мин</sub>= 1×10<sup>-5</sup>М). 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<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl применен для определения иодида в препарате «Йодиол», а твердотельный электрод на основе композиции фталоцианин Pt(IV)/C<sub>16</sub>PyBr — в фармацевтических средствах «Йодомарин100» и «Йодбаланс100». Сенсор с пластифицированной мембраной на основе феноксизамещенного субфталоцианина бора и (C<sub>16</sub>)<sub>2</sub>ImCl 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 ИСЭ, приготовленных с использованием тетрагидрофурана, не очищенного предварительной перегонкой.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных Web of Science™ и/или Scopus®:**

1. 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. (Импакт-фактор: 2,410);
2. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Ондар Е.Э., Осипова М.М., Дубинина Т.В, Томилова Л.Г., Плетнев И.В. Феноксизамещенный субфталоцианин бора как электродноактивный компонент ионоселективных электродов// Журнал аналитической химии. 2017. Т.72. № 1. С. 78-88. (Импакт-фактор: 0,94);
3. 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. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,755);
4. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Гумеров М.Р., Тараканов П.А., Томилова Л.Г. Новые металлопорфиразины как активные компоненты анионоселективных электродов//

**Иные публикации:**

1. Откидач К.Н., Шведене Н.В., Абашев М.Н., Головина Д.И., Плетнев И.В. Иодид-селективные электроды на основе фталоцианина платины и ионных жидкостей/ Тезисы докладов на Третьем съезде аналитиков России, Москва, Россия, 8-13 октября 2017 г. с. 480;
2. Откидач К.Н., Аракелян С.А., Тараканов П.А., Плетнев И.В., Шведене Н.В. Нитрат-селективные жидкостный и твердотельный электроды на основе порфиразина кобальта (II)/ Тезисы докладов на Пятой республиканской конференции по аналитической химии «Аналитика РБ-2017», Минск, Беларусь, 19-20 мая 2017 г., с. 53;
3. Шведене Н.В., Откидач К.Н., Тараканов П.А., Томилова Л.Г., Плетнев И.В. Новые порфиразины металлов как активные компоненты мембран ион-селективных электродов/ Тезисы докладов на IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», Светлогорск, Россия, 22-28 июня 2014 г., с. 266;
4. Откидач К.Н. Порфиразин Mn(III) как активный компонент мембраны иодид-селективного электрода/Тезисы докладов на V Научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы, Москва, Россия, 19-23 мая 2014г., с. 66.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность своим научным руководителям к.х.н., доценту Шведене Н.В., 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 Аракелян С.А. и Абашеву М.Н., научным сотрудникам химического факультета Никитиной В.Н. и Дубининой Т.В. за помощь в работе и проведении эксперимента.