

Ю. В. Матвейчук

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь***ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТОФЕНОНА
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К СУЛЬФАТ- И КАРБОНАТ-
ИОНАМ**

Аннотация. Проведены УФ-спектрофотометрическое и хроматографическое исследования распределения трифторацетофенона (ТФАФ) и ряда его производных (гептиловый эфир *p*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *p*-ТФАБК), *p*-метилтрифторацетофенон (*p*-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенон (ДМТФАФ), 2,4,6-триметилтрифторацетофенон (ТМТФАФ)) в системе гексан–вода, которая упрощенно моделирует поливинилхлоридную мембрану и карбонат- и сульфат-селективных электродов. Указанные вещества используются в качестве нейтральных переносчиков (НП) в мембранах ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. Проведено систематическое исследование гидратации ТФАФ и ряда его производных. ТФАФ обладает повышенной растворимостью в воде (коэффициент распределения D равен 415) по сравнению с *p*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ и ГЭ *p*-ТФАБК (D в пределах 1360–2700), что не позволяет рекомендовать его в качестве НП для изготовления мембран электродов. Наиболее сильно гидратация протекает для ГЭ *p*-ТФАБК в щелочной среде. Установлено, что *p*-МТФАФ и ГЭ *p*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты. Определены коэффициенты селективности карбонат- и сульфат-селективных электродов для всех изученных НП и составлен их ряд по улучшению селективности электродов: ТФАФ < *p*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *n*-БТФАФ < ГЭ *p*-ТФАФ.

Ключевые слова: трифторацетофенон, гептиловый эфир *p*-трифторацетилбензойной кислоты, *p*-метилтрифторацетофенон, 2,4-диметилтрифторацетофенон, 2,4,6-триметилтрифторацетофенон, *n*-бутилтрифторацетофенон

Для цитирования. Матвейчук, Ю. В. Влияние природы производных трифторацетофенона на селективность электродов, обратимых к сульфат- и карбонат-ионам / Ю. В. Матвейчук // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 296–304. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-296-304>

Yu. V. Matveichuk

*Belarusian State University, Minsk, Belarus***INFLUENCE OF THE NATURE OF TRIFLUOROACETOPHENON DERIVATIVES ON SELECTIVITY
OF SULFATE AND CARBONATE-SELECTIVE ELECTRODES**

Abstract. UV-spectrophotometric and chromatographic studies of the distribution of trifluoroacetophenone (TFAF) and a number of its derivatives (heptyl ether of *p*-trifluoroacetylbenzoic acid (HE *p*-TFABA), *p*-methyltrifluoroacetophenone (*p*-MTFAF), 2,4-dimethyltrifluoroacetophenone (DMTFAF), 2,4,6-trimethyltrifluoroacetophenone (TMTFAF)) in a hexane–water system, which simplifies the modeling of a polyvinyl chloride membrane carbonate and sulfate-selective electrodes, were performed. These substances are used as neutral carriers (NC) in membranes of ion-selective electrodes, reversible to double-charged inorganic anions. A systematic study of the hydration of TFAF and a number of its derivatives was carried out. TFAF has increased solubility in water (the distribution coefficient D is 415) as compared to *p*-MTFAF, DMTFAF, TMTFAF and HE *p*-TFABA (D within 1360–2700), which does not allow to recommend it as an NC for making electrode membranes. The strongest hydration occurs for the HE *p*-TFABA in the alkaline medium. It has been found that *p*-MTFAF and HE *p*-TFABA form crystalline hydrates. The selectivity coefficients of carbonate and sulfate-selective electrodes were determined for all the NC studied and a number of them were made to improve the selectivity of the electrodes: TFAF < *p*-MTFAF < DMTFAF < TMTFAF < *p*-BTFAF (*p*-butyltrifluoroacetophenone) < HE *p*-TFABA.

Keywords: trifluoroacetophenone, *p*-trifluoroacetylbenzoic acid heptyl ether, *p*-methyltrifluoroacetophenone, 2,4-dimethyltrifluoroacetophenone, 2,4,6-trimethyltrifluoroacetophenone, *p*-butyltrifluoroacetophenone

For citation. Matveichuk Yu. V. Influence of the nature of trifluoroacetophenon derivatives on selectivity of sulfate and carbonate-selective electrodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no.3, pp. 296–304 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-296-304>

Введение. В работах [1–6] нами изучалось влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), тогда как не только природа ЧАС, но и нейтрального переносчика (НП) оказывает большое влияние на аналитические характеристики ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к двухзарядным неорганическим гидрофильным ионам. В качестве НП широко используются производные трифторацетофенона (ТФАФ), главным образом для изготовления карбонат-селективного электрода. Введением в состав мембран НП достигается существенное улучшение прежде всего селективности. Для изготовления мембран карбонат-селективных электродов используются следующие производные ТФАФ: гептиловый (или гексиловый) эфир 4-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК), *n*-бутилацетофенон (*n*-БТФАФ), 4'-*N*-пропил-2,2,2-трифторацетофенон, 3-бromo-4-гексил-5-нитротрифторацетофенон, 1,7-*бис*(4'-трифторацетофенил)-4-додецил-1,7-диоксо-2,6-диоксигептан, 1,2-*бис*(4-трифторацетилбензоил-оксиметил)-бензол, 2,7-диаза-1,8-*бис*(4'-трифторацетофенил)-2,7-ди(1''-гексил)-1,8-диоксо-октан, *N,N'*-диоктил-3 α ,12 α -*бис*(4-трифторацетилокси-бензил)-5 β -холан-24-амид и др. [7–10]. В мембранах сульфат-селективных электродов в качестве НП используется только ГЭ *n*-ТФАБК [3, 4, 11].

Несмотря на достаточно большое число работ, связанных с использованием ТФАФ и его производных, систематические исследования по влиянию природы заместителя в молекуле ТФАФ на аналитические характеристики, например сульфат- и карбонат-селективных электродов, практически отсутствуют. Некоторые попытки к такому исследованию предприняты в работе [12], где на примере ацетат- и карбонат-селективных электродов апробировался широкий круг производных ТФАФ.

В данной работе проведено систематическое исследование влияния природы заместителей в ТФАФ на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов, а также методами УФ- и хромато-масс-спектрометрии определены коэффициенты распределения (*D*) ТФАФ и его производных ТФАФ в системе гексан–вода. Изученная система моделирует поведение поливинилхлоридных (ПВХ) мембран, содержащих НП, при контакте с водой (водными растворами). Система гексан–вода – это наиболее упрощенная модель мембраны.

Изучение распределения производных ТФАФ позволяет получить не только количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения *D*), но и обосновать выбор НП для изготовления электродов на примере сульфат- и карбонат-селективных электродов. Сульфаты и карбонаты – это широко распространенные ионы в водных объектах любого происхождения, в связи с чем не теряют актуальности исследования, направленные на совершенствование имеющихся и разработку новых ИСЭ для их определения.

Материалы и методы исследования. В работе использовали следующие вещества: NaHCO_3 – ч.д.а., KCl – ч.д.а., KNO_3 – ч.д.а., K_2SO_4 – ч., H_3PO_4 – ч., аммиак водный – х.ч. В качестве ионообменников для изготовления мембран ИСЭ, согласно методике [13], использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА, 5 мас. %); в качестве полимерной матрицы – ПВХ, 33 мас. %, в качестве пластификаторов мембран (42 мас. %) – 1-бромнафталин (1-БН) ч.д.а., *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ); в качестве нейтральных переносчиков (20 мас. %) – ГЭ *n*-ТФАБК, *n*-БТФАФ, Sigma-Aldrich Selectophore), ТФАФ (Sigma-Aldrich), *n*-метилтрифторацетофенон (*n*-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенон (ДМТФАФ), 2,4,6-триметилтрифторацетофенон (ТМТФАФ). Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран (Fluka AG).

После изготовления мембраны сульфат-селективных электродов вымачивали в течение двух суток в $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л растворе K_2SO_4 . В качестве внутреннего раствора использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л K_2SO_4 и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl . Для повышения воспроизводимости результатов и устранения мешающего влияния карбонатов во всех растворах поддерживали pH на уровне $3,2 \pm 0,1$ с помощью ортофосфорной кислоты. В работе [14] было установлено, что дигидрофосфат-ионы не мешают определению SO_4^{2-} -ионов. Мембраны карбонат-селективных электродов вымачивали в течение 1–2 суток в 0,1 моль/л растворе NaHCO_3 . В качестве внутреннего раствора для всех ИСЭ использовали смесь $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора NaHCO_3 и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора KCl . В растворах NaHCO_3 поддерживали pH на уровне $8,0 \pm 0,1$ с помощью разбавленного раствора аммиака. Выбранные значения pH при работе с карбонат-селективным электродом соответствуют мольной доле HCO_3^- -ионов 100 %. Значение pH, равное $8,0 \pm 0,1$, поддерживали также в растворах мешающих ионов при изучении селективности.

Для исключения влияния OH^- -ионов градуировку проводили по растворам NaHCO_3 с более низкими значениями pH, чем в растворах карбонатов, согласно методике [10, 15]. В работе [10] сообщается, что оптимальный диапазон pH при работе с карбонат-селективными электродом составляет 8,4–8,8; при увеличении pH заметно сказывается мешающее влияние OH^- -ионов для ИСЭ, в состав мембран которых входят производные трифторацетофенона. Активность CO_3^{2-} -ионов в растворах NaHCO_3 рассчитывали по формуле [10, 15]:

$$a(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot a_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}^2}$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты; $c(\text{HCO}_3^-)$ – общая концентрация CO_3^{2-} - и HCO_3^- -ионов в растворе, равная концентрации NaHCO_3 , моль/л; a_{H^+} – активность ионов водорода; $f_{\text{HCO}_3^-}$ – коэффициенты активности HCO_3^- -ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая–Хюккеля [16] для 20 °С.

Расчет активности, коэффициентов активности в растворах K_2SO_4 проводили согласно теории Дебая–Хюккеля [16]. Коэффициенты потенциметрической селективности ($\lg K^{pot}(i, j)$) определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов; определение всех остальных характеристик проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в [17].

Для градуировки ИСЭ использовали метод двукратного разбавления. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при 22 ± 1 °С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1, для определения pH – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Методика изучения экстракции ГЭ п-ТФАБК в системе гексан–вода хроматографическим методом. Готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ($C_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}$) ГЭ п-ТФАБК в гексане. Отбирали по 5 мл каждого из растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение минуты и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 4 мл гексана с целью концентрирования в 10 раз перешедшего в водную фазу ГЭ п-ТФАБК. Коэффициент распределения (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}}{C_{\text{вод.ф}}}$$

где $C_{\text{вод.ф}} = \frac{C_{\text{гексанов.ф}}^{\text{реэктр}}}{10}$ – концентрация ГЭ п-ТФАБК, перешедшая в водную фазу.

Значения $C_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}$ и $C_{\text{вод.ф}}$ определяли хроматографическим методом на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP 2010 (Shimadzu).

Методика изучения экстракции ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ в системе гексан–вода методом УФ-спектрофотометрии. Готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}$) ТФАФ и его производных в гексане. Отбирали по 10 мл растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение минуты и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 8 мл гексана с целью концентрирования в 5 раз перешедшего в водную фазу ТФАФ и его производных. Коэффициент распределения (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{A_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}}{A_{\text{вод.ф}}} \cdot 100.$$

Реэкстракция гексаном перешедших в водную фазу ТФАФ и его производных проводилась с целью соблюдения одинаковых условий эксперимента, т.е. использования одного и того же растворителя. Оптическую плотность водной фазы рассчитывали по формуле: $A_{\text{вод.ф}} = \frac{A_{\text{гексан}}^{\text{реэктр}}}{5}$.

Умножение на 100 необходимо, так как $C_{\text{исх}}^{\text{орг.ф}}$ составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тогда как УФ-спектр ТФАФ и его производных с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л записывали так, чтобы значение оптической плотности не превышало 1,5. Экстракцию проводили из $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гексановых растворов с целью увеличения чувствительности определений.

Изучение гидратации ГЭ n-ТФАБК, ТФАФ, n-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии. Необходимость данного исследования обусловлена тем, что ТФАФ и его производные образуют диольные формы, тогда как разработанные нами ИСЭ функционируют как в кислой (сульфат-селективные электроды), так и в щелочной средах (карбонат-селективные электроды). Изученные системы представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Изученные методом УФ-спектрофотометрии системы
T a b l e 1. The systems studied by UV spectrophotometry

Система	Нейтральная среда
1	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 25 мл H_2O
	Кислая среда
2	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 0,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 22 мл H_2O
3	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 2,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 20 мл H_2O
4	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 22,5 мл 1 моль/л H_2SO_4
	Щелочная среда
5	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 1 мл 1 моль/л NaOH + 21,5 мл H_2O
6	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 2,5 мл 1 моль/л NaOH + 20 мл H_2O
7	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 22,5 мл 1 моль/л NaOH

Гидратацию изучали в мерных пробирках с шлифованными пробками, для чего смешивали компоненты систем 1–7 и встряхивали в течение минуты. После расслаивания фотометрировали водную фазу. УФ-спектры записывали на UV спектрофотометре Solar PB 2201 в диапазоне от 220 до 400 нм (кювета 1 см).

Результаты и их обсуждение. *Изучение гидратации ГЭ n-ТФАБК, ТФАФ, n-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии.* Согласно [18], гидратная форма ТФАФ и его производных имеет в УФ-спектре полосу поглощения с максимумом при 231 нм, не гидратная форма – полосу при 261 нм.

На рис. 1 представлены УФ-спектры водных фаз (номер кривой соответствует номерам системы из табл. 1), полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора. Видно, что диольная (гидратная) форма ТФАФ образуется при экстракции из его гексанового раствора достаточно концентрированным (1 М) раствором NaOH (плечо в области 265 нм указывает, видимо, на равновесие гидратной и негидратной форм ТФАФ). В нейтральной и кислой средах гидратация ТФАФ не наблюдается (рис. 2).

Гидратация n-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ протекает слабо, что, на наш взгляд, обусловлено стерическими препятствиями со стороны метильных групп к приближению молекул воды к карбонильному углероду трифторацетильной группы. В спектрах ДМТФАФ не наблюдается полосы ни около 235 нм, ни около 265 нм независимо от среды; то же наблюдалось для ТМТФАФ в нейтральной среде. В кислой и щелочной средах для ТМТФАФ наблюдаются полосы поглощения при 260–270 нм. Однако полосы очень широкие и значение оптической плотности не превышает 0,2 единиц независимо от системы (табл. 1).

Гидратация заметно протекает для ГЭ n-ТФАБК, причем особенно сильно в щелочной среде (рис. 3, система 5). За время экстракции (30 мин) не было обнаружено гидратной (диольной) формы, однако при длительном

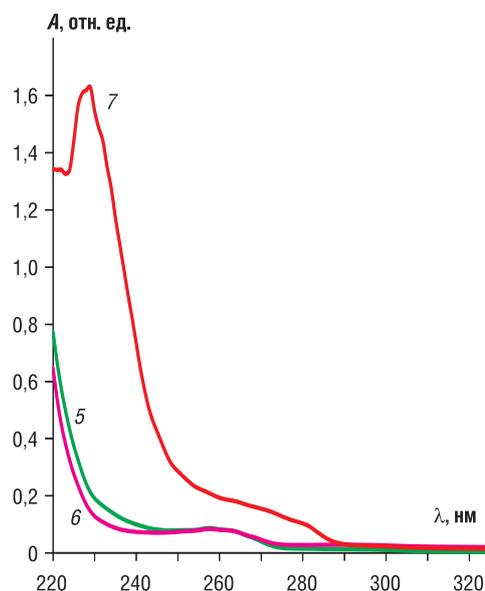


Рис. 1. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора (цифры соответствуют номерам системы в табл. 1)

Fig. 1. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAP from its hexane solution (the digits stand for system number, table 1)

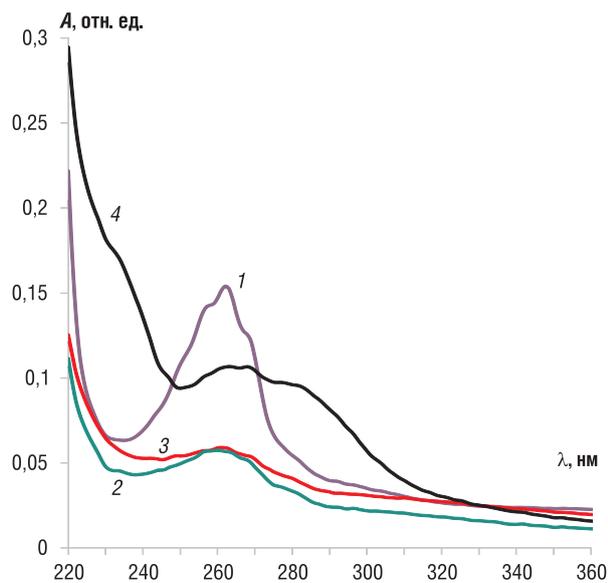


Рис. 2. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора (цифры соответствуют номерам системы в табл. 1)

Fig. 2. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAP from its hexane solution (the digits stand for system number, table 1)

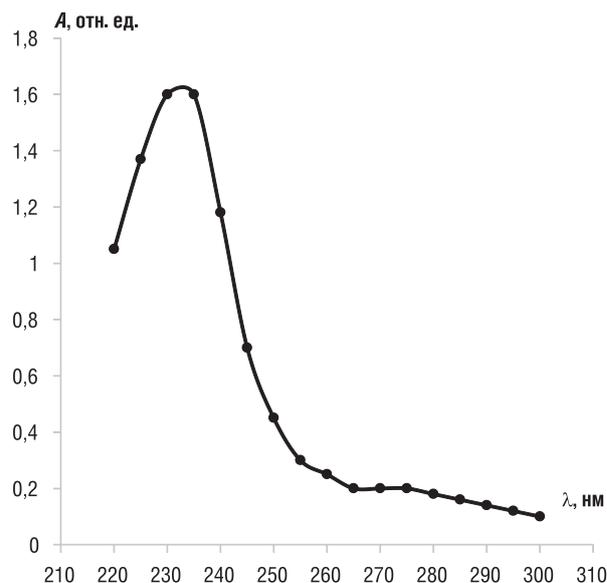


Рис. 3. УФ-спектр ГЭ *n*-ТФАБК

Fig. 3. UV spectrum of HE *p*-TFABA

стоянии МТФАФ (3–4 сут) и ГЭ *n*-ТФАБК (12–15 ч) под слоем воды через некоторое время наблюдается образование белых кристаллов – гидратная форма этих веществ.

На рис. 4, 5 представлены фрагменты ИК-спектров как гидратной, так и для сравнения не гидратной формы этих веществ. В ИК-спектрах не гидратной формы обоих веществ (рис. 4, *a* и 5, *a*) наблюдается интенсивная полоса около 1720 см^{-1} , относящаяся к $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы [19].

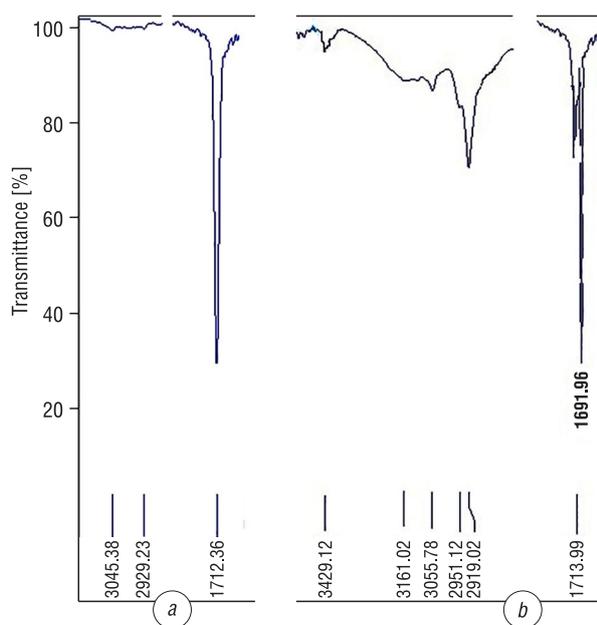


Рис. 4. ИК-спектры: *a* – *n*-МТФАФ, *b* – гидратной формы *n*-МТФАФ

Fig. 4. IR spectra: *a* – *p*-MTFAP, *b* – hydrate form of *p*-MTFAP

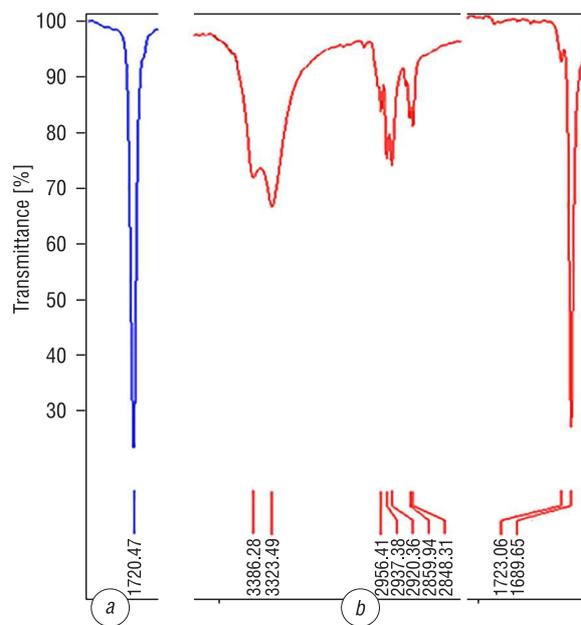


Рис. 5. ИК-спектры: *a* – ГЭ *n*-ТФАБК, *b* – гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК

Fig. 5. IR spectra: *a* – HE *p*-TFABA, *b* – hydrate form of HE *p*-TFABF

В ИК-спектрах гидратной формы как *n*-МТФАФ (рис. 4, *b*), так и ГЭ *p*-ТФАБК (рис. 5, *b*) наблюдается принципиальное отличие: для гидратной формы в ИК-спектре появляется высокоинтенсивная полоса около 1690 см⁻¹ [19], относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 см⁻¹, что связано с превращением карбонильной группы в диольную группировку. Полосы более 3100 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям ν(OH) [19].

Изучение экстракции в системе гексан–вода методом УФ-спектрофотометрии. Полученные результаты представлены в виде табл. 2.

Из полученных данных видно, что ТФАФ обладает достаточно высокой растворимостью в воде, что затрудняет его применение в качестве НП в мембранах ИСЭ, обратимых к сульфат- и карбонат-ионам. Значения *D* для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ близки. Наибольшее значение *D* имеет ТМТФАФ, видимо, из-за наличия у него трех метильных радикалов в бензольном кольце. Коэффициент распределения для ГЭ *n*-ТФАБК, несмотря на наличие в нем цепочки С₇, сопоставим с таковыми для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ, что, видимо, обусловлено присутствием гидрофильной карбонильной группы, которая плохо экстрагируется гексаном.

Как будет показано ниже, введение в состав мембран электродов ГЭ *n*-ТФАБК (из всех изученных НП) способствует очень сильному улучшению аналитических характеристик (селективности) карбонат- и сульфатселективных электродов. В связи с этим дополнительно изучили распределение ГЭ *n*-ТФАБК в системе гексан–вода хроматографическим методом. Получили значение *D*, равное 1760, что согласуется с данными УФ-спектрофотометрии.

Также были записаны хроматограммы всех НП, используемых в работе. Оказалось, что все используемые нейтральные переносчики имеют высокое содержание основного вещества 90–99,5%. На рис. 6 представлена хроматограмма ГЭ *n*-ТФАБК (содержание основного вещества 99,36%).

Влияние природы производных ТФАФ на селективность карбонат- и сульфатселективных электродов. В работах [1–4] исследовалось влияние природы высших ЧАС (стерической доступности обменного центра) на селективность и нижний предел обнаружения карбонат- и сульфатселективных электродов. Установлено, что ЧАС со стерически доступным обменным центром, например, хлорид 3.4.5-трис-додецилоксибензил(оксиэтил)₄триметиламмония, обеспечивает существенное улучшение аналитических характеристик ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру двухзарядным анионам, тогда как ЧАС со стерически затрудненным обменным центром (ТНОДА и др.), наоборот, использовались нами для изготовления ИСЭ, обратимых к большим по размеру комплексным анионам [20].

Однако при введении в состав мембран НП наибольший эффект (для селективности) проявляется для тех ИСЭ, в состав мембран которых входят стерически затрудненные ЧАС, поэтому в данной работе изготавливали ИСЭ на основе ТНОДА, чтобы надежно зафиксировать влияние заместителя в ТФАФ.

Как указывалось выше, в данной работе внимание сосредоточено на влиянии природы заместителя в ТФАФ на селективность карбонат- и сульфатселективных электродов. В табл. 3 представлены значения lg*K*^{pot}

Таблица 2. Коэффициенты распределения (*D*) ТФАФ и его производных в системе гексан–вода, полученные методом УФ-спектрофотометрии

Table 2. Distribution coefficients (*D*) of TFAP and its derivatives in the hexane–water system obtained by UV spectrophotometry

Вещество	Значение <i>D</i>
ТФАФ	415
<i>n</i> -МТФАФ	1490
ДМТФАФ	1360
ТМТФАФ	2700
ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	1420

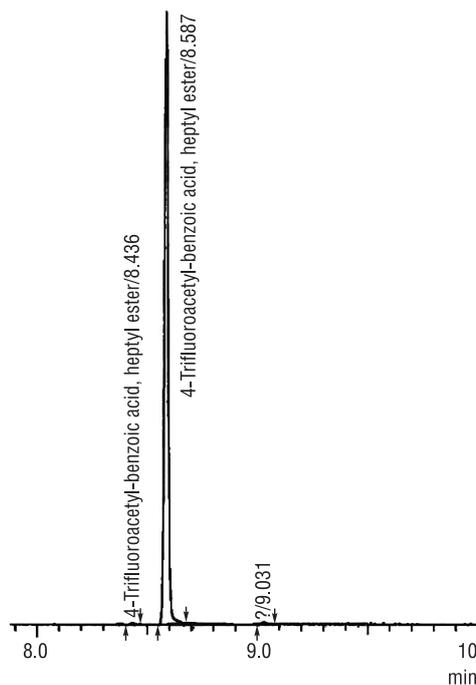


Рис. 6. Хроматограмма ГЭ *n*-ТФАБК

Fig.6. Chromatogram of the HE *p*-TFABF

(i, j) для карбонат- и сульфатселективных электродов (ЧАС – ТНОДА (5 мас. %), пластификатор (42 мас. %) – 1-БН (для SO_4^{2-} –СЭ) или o -НФДЭ (для CO_3^{2-} –СЭ), НП (20 мас. %), ПВХ (33 мас. %)). Для сравнения приведены значения $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$ для карбонат- и сульфатселективных электродов, не содержащих в составе мембран НП (ЧАС – ТНОДА (5 мас. %), пластификатор (62 мас. %) – 1-БН (для SO_4^{2-} –СЭ) или o -НФДЭ (для CO_3^{2-} –СЭ), ПВХ (33 мас. %)).

Т а б л и ц а 3. Значения $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$ для карбонат- и сульфатселективных электродов*

Table 3. The values of $\lg K^{\text{Pot}}(i, j)$ for carbonate and sulfate-selective electrodes

Нейтральный переносчик	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{SO}_4^{2-}, j)$	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$	$\lg K^{\text{Pot}}(\text{CO}_3^{2-}, j)$
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
ТФАФ**	1,1	3,7	-0,6	3,3
<i>n</i> -МТФАФ	0,9	3,4	-1,1	2,6
ДМТФАФ	0,8	3,2	-1,3	2,4
ТМТФАФ	0,65	2,8	-1,7	2,0
<i>n</i> -БТФАФ	0,3	2,5	–	–
ГЭ <i>n</i> -ТФАФ	-1,1	1,6	-3,2	1,0
без НП	2,8	6,0	3,4	7,3

* Наклон электродных функций для карбонат- и сульфатселективных электродов составляет 25–28 мВ/декада.

** ИСЭ на основе ТФАФ имеют время жизни не более 3 сут.

Видно, что независимо от НП эффект от его введения проявляется весьма существенно. В ряду ТФАФ < *n*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *n*-БТФАФ < ГЭ *n*-ТФАФ происходит значительное улучшение селективности карбонат- и сульфатселективных электродов, т.е. для ГЭ *n*-ТФАФ, который содержит сложноэфирную группировку эффект улучшения селективности достигает 6,3 порядка для карбонатселективного электрода. Сложноэфирная группа является акцептором электронной плотности, что дополнительно увеличивает положительный заряд на карбонильном углероде трифторацетильной группировки, в свою очередь это приводит к значительному усилению сольватирующих свойств данного НП.

Кроме того, согласно [21], замещение в o - и n -положениях приводит к повышению электрофильности карбонильного углерода и эффективности добавки. В работе [3] приведены результаты исследования, посвященного установлению механизма сольватации кислородсодержащих анионов ГЭ *n*-ТФАБК (как наиболее сильной сольватирующей добавки из изученных производных ТФАФ). Нам удалось прийти к мнению, что анионы взаимодействуют с ГЭ *n*-ТФАБК по механизму образования ковалентной связи.

Выводы. Гидратация *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ протекает слабо, что обусловлено стерическими препятствиями со стороны метильных радикалов. Гидратация заметно протекает для ГЭ *n*-ТФАБК в щелочной среде. Установлено, что *n*-МТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты при нахождении в воде. ТФАФ обладает повышенной растворимостью в воде ($D = 415$) по сравнению с *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК (D в пределах 1360–2700), что не позволяет рекомендовать его в качестве НП для изготовления ИСЭ. Составлен ряд нейтральных переносчиков по улучшению селективности карбонат- и сульфатселективных электродов: ТФАФ < *n*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *n*-БТФАФ < ГЭ *n*-ТФАФ.

Список использованных источников

1. Молибдат-селективный электрод на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 44–50.
2. Матвейчук, Ю. В. Карбонатселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью обменного центра / Ю. В. Матвейчук, Е. М. Рахманько, Е. Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 3. – С. 230–238.

3. Matveichuk, Yu. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu. Matveichuk, Ya. Akayeu, E. Rakhman'ko // Chem. papers. – 2018. – Vol. 72, №2. – P. 509–514. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0294-5>
4. Matveichuk, Yu. V. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Anal. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 7, №5. – P. 647–654. <https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296>
5. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double- charged inorganic anion / Yu. Matveichuk [et al.] // Chem. papers. – 2018. – Vol. 72, №3. – P. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7>
6. Matveichuk, Yu. V. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2017. – Vol. 2, № 1. – P. 35–40.
7. Antonisse, M. M. G. Potentiometric Anion Selective Sensors / M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt // Electroanalysis. – 1999. – Vol. 11, № 14. – P. 1035–1048. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4109\(199910\)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9)
8. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone / S. Makarychev-Mikhailov [et al.] // Analyst. – 2004. – Vol. 129, №3. – P. 213–218. <https://doi.org/10.1039/b310560a>
9. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers / J. H. Shim [et al.] // Talanta. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.050>
10. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity / J. H. Shin [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 468, № 1. – P. 76–84. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00079-0](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00079-0)
11. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions / S. V. Lomako [et al.] // Anal. Chim. acta. – 2006. – Vol. 562, №2. – P. 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.047>
12. Применение кислот Льюиса в мембранах пленочных ионоселективных электродов / Т. Я. Барт [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 7. – С. 1364–1371.
13. Никольский, Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
14. Рахманько, Е. М. Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук // Методы и объекты хим. анализа. – 2015. – Т. 10, №2. – С. 61–66. <https://doi.org/10.17721/моса.2015.61-66>
15. Смирнова, А. Л. Влияние природы растворителя-пластификатора на электродные свойства пленочных карбонатселективных мембран / А. Л. Смирнова, А. Л. Грекович, Е. А. Матерова // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, №9. – С. 1187–1193.
16. Dean, J. A. Lange's handbook of chemistry / J. A. Dean. – New York: McGRAW-HILL, INC., 1999. – 1291 p.
17. Камман, К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 288 с.
18. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor / K. Wang [et al.] // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, № 10. – P. 970–974. <https://doi.org/10.1021/ac00010a007>
19. Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B. H. Stuart. – Wiley, 2004. – 244 p. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
20. Рахманько, Е. М. Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук, И. В. Качанович. – Минск: БГУ, 2017. – 171 с.
21. Гулевич, А. Л. Сольватирующие свойства трифторацетилпроизводных в анионообменных экстракционных системах / А. Л. Гулевич [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 1. – С. 48–51.

References

1. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu. V., Kopyrin A. D., Potapkin N. V. Molybdate-selective electrode based on higher quaternary ammonium salts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 2, pp. 44–50 (in Russian).
2. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M., Okaev E. B. Effect of the Nature of a Quaternary Ammonium Salt and the Addition of a Neutral Carrier on Analytical Characteristics of Sulfate-Selective Electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no 4, pp. 374–382. <https://doi.org/10.1134/s1061934818040081>
3. Matveichuk Yu., Akayeu Ya., Rakhman'ko E. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts. *Chemical Papers*, 2018, vol. 72, no 2, pp. 509–514. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0294-5>
4. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes. *Analytical Chemistry Letters*, 2017, vol. 7, no. 5, pp. 647–654. <https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296>
5. Matveichuk Yu., Rakhman'ko E., Akayeu Ya., Stanishevskii D. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion. *Chemical Papers*, 2018, vol. 72, no 3, pp. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7>
6. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes. *Madridge Journal of Analytical Sciences and Instrumentation*, 2017, vol. 2, no 1, pp. 35–40.

7. Antonisse M. M. G., Reinhoudt D. N. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 11, pp. 1035–1048. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4109\(199910\)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9)
8. Makarychev-Mikhailov S., Legin A., Mortensen J., Levitchev S., Vlasov Yu. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone. *Analyst*, 2004, vol. 129, no 3, pp. 213–218. <https://doi.org/10.1039/b310560a>
9. Shim J. H., Jeong I. S., Lee M. H., Hong H. P., On J. H., Kim K. S., Kim H. S., Kim B. H., Cha G. S., Nam H. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers. *Talanta*, 2004, vol. 63, no 1, pp. 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.050>
10. Shin J. H., Lee J. S., Lee H. J., Chu J., Pyun H.-J., Nam H., Cha G. S. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 468, no 1, pp. 76–84. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(99\)00079-0](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00079-0)
11. Lomako S. V., Astepovich R. I., Nozdrin-Plotnitskaya O. V., Pavlova T. E., Shi Lei, Nazarov V. A., Okaev E. B., Rakhman'ko E. M., Egorov V. V. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 562, no 2, pp. 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.047>
12. Bart T. Ya., Karavan V. S., Grekovich A. L., Ampilogova N. A., Yurinskaya V. E., Nikiforov V. A. Application of Lewis acids in membranes of film ion-selective electrodes. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 1990, vol. 45, no 7, pp. 1364–1371 (in Russian).
13. Nikolsky B. P., Materova E. A. *Ion-selective electrodes*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 240 p. (in Russian).
14. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu. V. Determination of the Content of Sulfate Ions in Drinking and Mineral Waters and Oxalate Ions in Tea With Direct Potentiometry Method. *Methods and objects of chemical analysis*, 2015, vol. 10, no 2, pp. 61–66 (in Russian). <https://doi.org/10.17721/moca.2015.61-66>
15. Smirnova A. L., Grekovich A. L., Materova E. A. Influence of the nature of the solvent-plasticizer on the electrode properties of film carbonate-selective membranes. *Elektrokhimiya = Russian Journal of Electrochemistry*, 1988, vol. 24, no 9, pp. 1187–1193 (in Russian).
16. Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry*. New York, McGRAW-HILL, INC. Publ., 1999. 1291 p.
17. Kamman K. *Working with ion-selective electrodes*. Berlin, Springer, 1979. 226p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-67276-7>
18. Wang K., Seiler K., Haug P. J., Lehmann B., West S., Hartman K., Simon W. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor. *Analytical Chemistry*, 1991, vol. 63, no 10, pp. 970–974. <https://doi.org/10.1021/ac00010a007>
19. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004. 244 p. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
20. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu.V., Kachanovich I.V. *Rhodanide complexes of metals in extraction and ionometry*. Minsk, Publishing Center of the Belarusian State University, 2017. 171 p. (in Russian).
21. Gulevich A. L., Rakhman'ko E. M., Kiiko T. N., Senin P. V. Solvating properties of trifluoroacetyl derivatives in anion-exchange extraction systems. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya" = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2002, vol. 45, no 1, pp. 48–51 (in Russian).

Информация об авторе

Матвейчук Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Information about the author

Yulya V. Matveichuk – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru