

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.2+546.311+548.31+543.257.1

**1,8-БИС[2-(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)ФЕНОКСИ-4-ФЕНИЛДИАЗЕНИЛ]-3,6-ДИОКСАОКТАН (L): СИНТЕЗ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА L · 0.25H<sub>2</sub>O И [LiL]I<sub>3</sub> · MePh**

© 2019 г. И. С. Иванова<sup>1, \*</sup>, А. Б. Илюхин<sup>1</sup>, И. Н. Полякова<sup>1</sup>, Ю. И. Рогачева<sup>2</sup>, Е. Н. Пятова<sup>1</sup>, Г. С. Цебрикова<sup>3</sup>, В. Е. Баулин<sup>2, 3</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

<sup>2</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Россия, 142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр-д, 1

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

\*e-mail: isivanova@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2018 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Описаны синтез, ИК- и электронные спектры поглощения и ионоselectивные свойства нового фосфорилподанда 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктана (L). Методом РСА установлены кристаллические структуры L · 0.25H<sub>2</sub>O и синтезированного комплекса [LiL]I<sub>3</sub> · MePh. Определен состав пластифицированной полимерной мембраны литийселективного электрода на основе L.

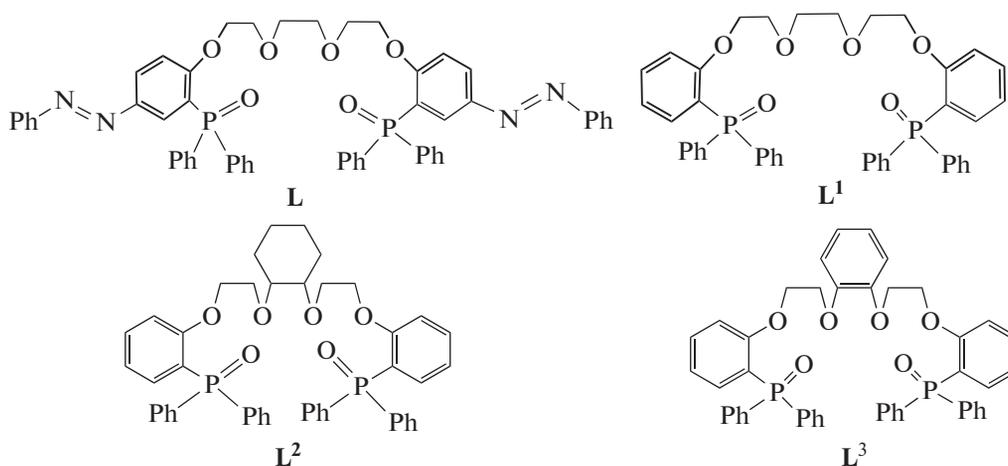
**Ключевые слова:** фосфорилподанды, комплексообразование, электронная, ИК-спектроскопия, ионометрия, РСА

DOI: 10.1134/S0044457X19020090

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большие успехи в области разработки оптических химических сенсоров на основе различных макроциклических соединений [1, 2], поиск новых хромогенных соединений, позволяющих проводить мониторинг различных ионов в окружающей среде и биологических объектах, остается актуальным направлением исследований. Интерес к фосфорсодержащим подандам, концевые группы которых представляют собой фрагменты орто-фосфорилированных фенолов,

связан с простотой синтеза и довольно широкими возможностями их практического применения [3–6]. Комплексообразующие и другие свойства подандов зависят от многих факторов, в частности, от количества полиэфирных фрагментов и различных функциональных групп [7–14]. Установлено, что гексадентатные фосфорилподанды L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> обладают ионофорными свойствами по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, проявляя селективность по отношению к катиону лития [15–17].



Известно [1, 2, 18], что присутствие хромофорных фрагментов позволяет получать соединения, способные изменять фотофизические свойства при селективном связывании катиона металла. Поэтому весьма перспективно с точки зрения получения оптически активных и ионоселективных фосфорилподандов объединение в одной молекуле комплексобразующих и хромофорных фрагментов.

Цель настоящей работы – синтез и исследование ИК- и электронных спектров поглощения и ионоселективных свойств нового фосфорилподанда – 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)феноксид-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктана (**L**) с двумя  $\pi$ -электронными диазофенильными фрагментами, которые являются распространенным типом хромофоров и характеризуются полосой поглощения в области УФ/видимого диапазона, а также установление кристаллических структур  $L \cdot 0.25H_2O$  (**I**) и  $[LiL]I_3 \cdot MePh$  (**II**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Bruker-CPX-200 и Bruker-DXP-200 (200 МГц) относительно тетраметилсилана (1H) или 85%-ной  $H_3PO_4$  ( $^{31}P$ ). ТСХ-анализ выполняли на пластинках Silufol с проявлением параамида. Температуру плавления определяли с помощью укороченного термометра Аншутца. Элементный анализ проводили на C, H, N-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Italy) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (“Thermo Jarrell Ash”, США).

#### Синтез

**2-(Дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенол.** Смесь 3.98 г (16.9 ммоль) 2-(дифенилфосфорил)фенола [19] и 0.67 г (16.9 ммоль) NaOH в 10 мл воды и 20 мл диоксана перемешивали при 100°C. Через 0.5 ч в эту смесь добавляли раствор 26.0 г  $CH_3COONa$  в 50 мл воды и охлаждали до 0°C. Затем туда же по каплям прибавляли раствор фенилдиазония, полученный из 4.7 г (50.0 ммоль) свежеперегнанного анилина, 3.5 г (50.0 ммоль)  $NaNO_2$  и 10 мл 35%-ной HCl. Температуру повышали до комнатной и перемешивали в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 40 мл разбавленной (1 : 1) HCl, водой (50 мл) и высушивали в вакууме. Выход 5.0 г, 74%,  $t_{пл} = 201–202^\circ C$  (бензол).

	C	H	P
Найдено, %:	72.0, 71.9;	4.6, 4.7;	7.5, 7.6.
Для $C_{24}H_{19}N_2O_2P$			
вычислено, %:	72.4;	4.8;	7.8.

Спектр ПМР ( $DMSO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 8.80–8.30 м (18H, Ar–H), 11.25 с (1H, Ar–OH). Спектр ЯМР  $^{31}P$  ( $DMSO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 18.87.

**1,8-Бис[2-(дифенилфосфорил)феноксид-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (**L**).** К суспензии 3.98 г (10.0 ммоль) 2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенола в 50 мл безводного диоксана добавляли 0.43 г (10.0 ммоль) 55%-ной суспензии NaH в вазелиновом масле и перемешивали в течение 0.5 ч при 100°C. Затем в реакционную смесь добавляли 2.29 г (5.0 ммоль) дитозилата триэтиленгликоля в виде порошка и смесь кипятили 8 ч. После удаления растворителя к остатку добавляли 45 мл разбавленной HCl (1 : 1) и экстрагировали  $CHCl_3$  (3  $\times$  35 мл). Экстракт последовательно промывали 10%-ным раствором KOH (2  $\times$  30 мл), разбавленной HCl (2  $\times$  30 мл), водой (3  $\times$  35 мл) и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем марки L (100–160  $\mu$ ), элюент  $CHCl_3$  и  $CHCl_3:i-PrOH = 100 : 3$ . Выход **L** составил 3.36 г (74%),  $t_{пл} = 201–202^\circ C$ .

Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 3.21, т (4H,  $^3J_{H-H} = 4.89$  Гц,  $OCH_2CH_2$ ), 3.32, с (4H,  $OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O$ ), 3.90, т (4H,  $^3J_{H-H} = 4.89$  Гц,  $OCH_2CH_2$ ).

**Кристаллы  $L \cdot 0.25H_2O$  (**I**)** получены перекристаллизацией из ацетонитрила.

**Комплекс  $[LiL]I_3 \cdot MePh$  (**II**)** в виде очень мелких и тонких кристаллов получен взаимодействием фосфорилподанда с LiI в ацетонитриле (M : L = 3 : 1) при комнатной температуре. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА), получены в результате перекристаллизации комплекса из смеси MePh + MeOH (1 : 1).

	C	H	N
Найдено, %:	50.69;	4.14;	3.59.
Для $LiC_{60}H_{62}N_4O_6P_2I_3$			
вычислено, %:	51.90;	4.48;	4.05.

Попытки получить комплексы **L** с катионами не только лития, но и натрия с другими анионами в виде монокристаллов не увенчались успехом.

**Спектральные исследования.** ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре VERTEX 70 фирмы Bruker в диапазоне 4000–400  $cm^{-1}$  (суспензия в вазелиновом масле и гексахлорбутадие-не) и методом НПВО на спектрометре Nexus, Nicolette. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на UV-VIS спектрофотометре Carry 100 Scan.

**РСА.** Экспериментальные данные для соединений **I** и **II** получены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 ( $\lambda(MoK_\alpha)$ , графитовый монохроматор) [20] (табл. 1). Поглощение учтено полуэмпирическим методом по эквивалентам по програм-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур I и II

Параметр	I	II
<i>T</i> , К	100(2)	150(2)
Сингония	Триклинная	Ромбическая
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$Pna2_1$
<i>a</i> , Å	12.3507(14)	18.6038(13)
<i>b</i> , Å	13.3063(15)	15.5201(11)
<i>c</i> , Å	15.8366(17)	20.5045(15)
$\alpha$ , град	110.138(2)	90
$\beta$ , град	95.856(2)	90
$\gamma$ , град	103.536(2)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2327.6(4)	5920.3(7)
<i>Z</i>	2	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.306	1.560
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.151	1.691
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.12	0.20 × 0.16 × 0.06
Интервал $\theta$ , град	2.048, 27.526	2.189, 25.393
Интервал индексов	$-16 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-20 \leq l \leq 20$	$-22 \leq h \leq 20$ $-18 \leq k \leq 18$ $-24 \leq l \leq 24$
Собранных отражений	23043	38471
Независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ )	10652, 0.0490	10725, 0.0573
Полнота до $\theta = 25.242^\circ$ , %	99.8	99.7
Max, min пропускание	0.7456, 0.5801	0.259, 0.1963
Ограничения/параметры	30/670	103/787
<i>GOOF</i>	0.952	1.179
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0529, 0.1225	0.0712, 0.1327
$R_1, wR_2$ (весь массив)	0.1078, 0.1506	0.0993, 0.1426
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ \AA}^{-3}$	0.489, -0.310	0.796, -0.767

ме SADABS [21]. Структуры определены комбинацией прямого метода и Фурье-синтеза. Величины заселенностей разупорядоченных фрагментов получены при изотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов и в последующих расчетах не уточнялись. Структуры уточнены полноматричным анизотропно-изотропным (часть разупорядоченных атомов) методом наименьших квадратов. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соотношений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [22].

Экспериментальные данные для структур I и II депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1826436, 1826437).

ЭДС измеряли рН-ионометром ОР-300 (Radelkis). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ОР-0820Р "Раделкис". Электроаналитические параметры

мембраны ионоселективного электрода (ИСЭ) определяли согласно рекомендациям IUPAC [23] при рН 5–7. Коэффициенты потенциометрической селективности определяли методами как смешанных, так и отдельных растворов [24].

Пластифицированные полимерные мембраны для ИСЭ, содержащие L в качестве активного компонента, готовили по известной методике [25]. Мембраны имели следующий состав (мас. %): активный компонент – 1–2%, поливинилхлорид – 30–33%, пластификатор – 65–69%, липофильная добавка (тетракис(4-хлорфенил)борат калия) – 0–2%. Содержание липофильной добавки варьировали от 0 до 100% относительно содержания электродоактивного компонента (ЭАК). В качестве пластификатора использовали дибутилфталат (ДФФ) или ортонитрофенилоктиловый эфир (ОНФОЭ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1,8-Бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (L) построен по принципу объединения комплексообразующей платформы фосфорилподанда 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси]-3,6-диоксаоктана ( $L^1$ ) [15], обладающего литиевой селективностью, и двух диазофенильных  $\pi$ -электронных “хвостиков” в качестве

хромоформных фрагментов. Фосфорилподанд L получен взаимодействием 2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенола с дитозилатом триэтиленгликоля в присутствии гидрида натрия в качестве основания в кипящем диоксане. Исходный 2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенол впервые получен реакцией азосочетания 2-(дифенилфосфорил)фенола с фенилдиазонием (схема).

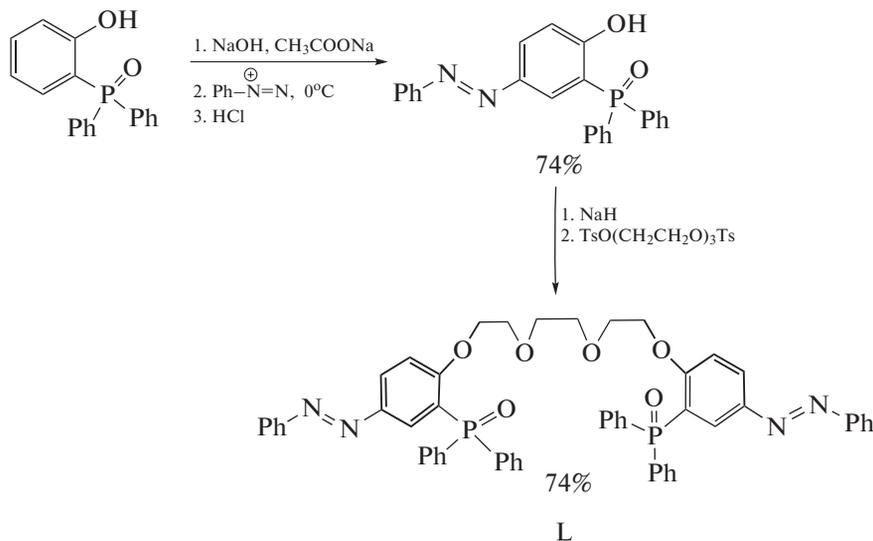


Схема получения 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктана (L).

Структура I образована двумя кристаллографически независимыми центросимметричными лигандами L и кристаллизационной молекулой  $H_2O$ . Обе молекулы L разупорядочены. В молекуле P(1A) (рис. 1а) разупорядочена триэтиленгликолевая цепочка (рис. 1б), в молекуле P(1B) – дифенилазеновый фрагмент (рис. 1в). Уточнение структуры в пр. гр.  $P1$  не приводит к снятию разупорядоченности. Правильность выбора пр. гр.  $P1$  подтверждается и соотношением заселенностей разупорядоченных фрагментов – 1 : 1 для молекулы P(1A) и 1 : 4 для молекулы P(1B). Конформация триэтиленгликолевой цепочки в двух молекулах различна –  $t-g-g-g-g-g-t-g-t$  и  $t-t-g-t-t-g-t-t$ .

Структура II образована комплексами (рис. 2а), анионами  $I_3^-$  и сольватными молекулами толуола. Молекула толуола и анион разупорядочены в

соотношении 0.55 : 0.45.  $KЧ(Li) = 4 + 2$  (табл. 2), полиэдр нерегулярный. Атомы O(2)–O(5) с точностью 0.32 Å лежат в одной плоскости. Аналогичное строение комплекса найдено нами в [Li(1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси]-3,6-диоксаоктане)] $ClO_4 \cdot 2C_6H_6$  (III) [15] (рис. 2б).

Отнесение основных колебательных частот в ИК-спектре L и комплекса II проведено на основании выполненных ранее спектральных и структурных исследований близкого аналога 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси]-3,6-диоксаоктана ( $L^1$ ) и его комплекса лития (III) (табл. 3) [15]. Спектры L и  $L^1$  аналогичны практически во всем спектральном диапазоне, и полосы поглощения, обусловленные колебаниями электронодонорных групп, проявляются в одних и тех же интервалах волновых чисел. Что касается колебаний, обусловленных связью  $-N=N-$ , то к ним, согласно [26], можно отнести очень малоинтенсивную полосу при  $1528\text{ см}^{-1}$ , отсутствующую в спектре  $L^1$ . Валентному колебанию связи  $P=O$  в ИК-спектре L соответствует интенсивная полоса при  $1178\text{ см}^{-1}$  ( $1179\text{ см}^{-1}$  в спектре  $L^1$ ). Полоса  $\nu(Ph-O)$  лежит около  $1258\text{ см}^{-1}$ , что на  $13\text{ см}^{-1}$  выше, чем в спектре  $L^1$  ( $1245\text{ см}^{-1}$ ).

В ИК-спектре II, в отличие от L, около  $1684\text{ см}^{-1}$  появляется новая интенсивная полоса,

Таблица 2. Длины связей Li–O в структуре II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Li(1)–O(1)	1.92(2)	Li(1)–O(4)	2.16(2)
Li(1)–O(2)	2.58(2)	Li(1)–O(5)	2.76(2)
Li(1)–O(3)	2.13(2)	Li(1)–O(6)	1.92(2)

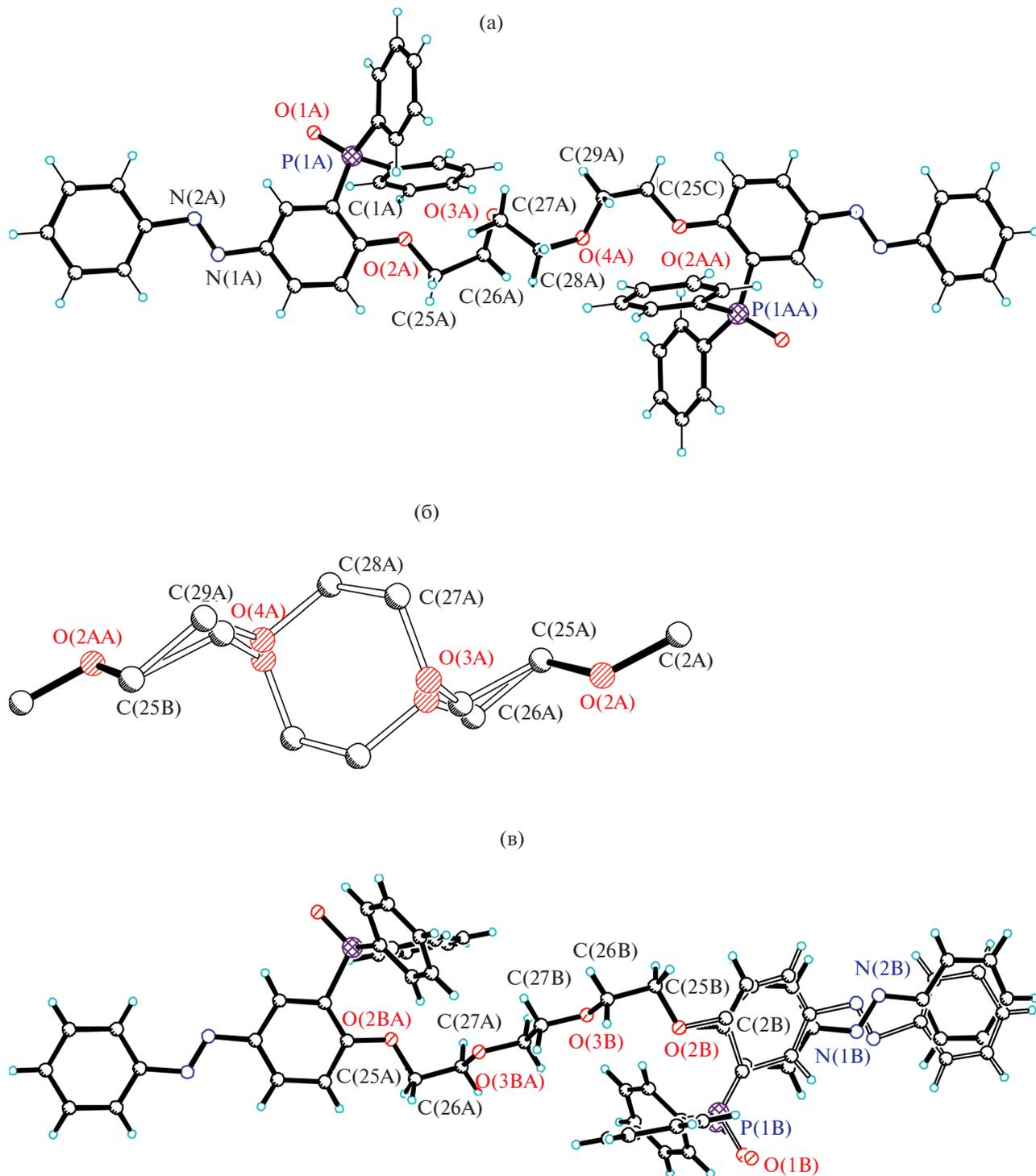


Рис. 1. Строение свободного лиганда L в структуре I, молекула P(1A) (а), разупорядочение триэтиленгликолевой цепи в молекуле P(1A) (б), молекула P(1B) (в).

связанная, по-видимому, с присутствием в составе комплекса молекулы толуола. Полоса  $\nu(\text{P}=\text{O})$  лежит при  $1182\text{ см}^{-1}$ , что немного выше по сравнению с ее положением в спектре L ( $1178\text{ см}^{-1}$ ), а полоса  $\nu(\text{Ph}-\text{O})$  не меняет своего положения. Ана-

логичная ситуация наблюдалась для комплексов лития с L<sup>1</sup>:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  повышалась на  $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu(\text{Ph}-\text{O})$  оставалась неизменной.

Основные различия спектров L и комплекса II, обусловленные конформационной перестрой-

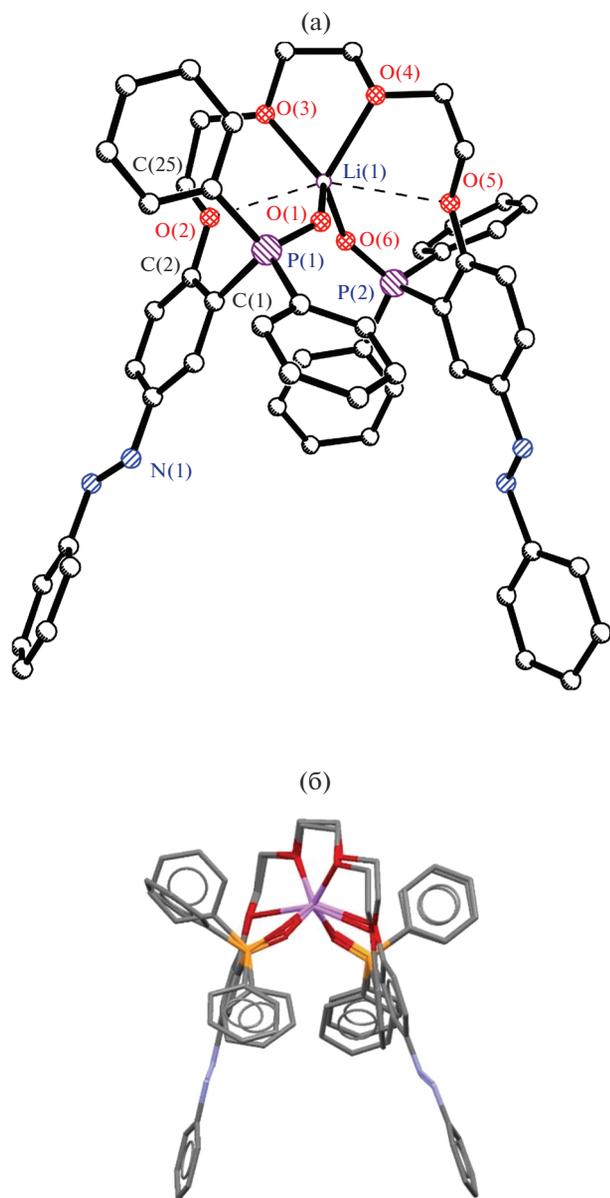


Рис. 2. Строение комплекса в структуре II (а), сравнение строения комплексов из соединений II и III (б), атомы H для ясности опущены.

кой поданда, наблюдаются только в конформационно-чувствительной области  $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$  (табл. 3).

В работе [16] о комплексообразовании фосфорилподандов в растворе судили на основании данных кондуктометрических исследований, которые являются очень трудоемкими и проводились в других средах (смешанный растворитель ТГФ– $\text{CHCl}_3$  (4 : 1)). Введение хромофорных фрагментов в молекулу L позволило исследовать комплексообразование в растворе с помощью простого метода электронной спектроскопии в

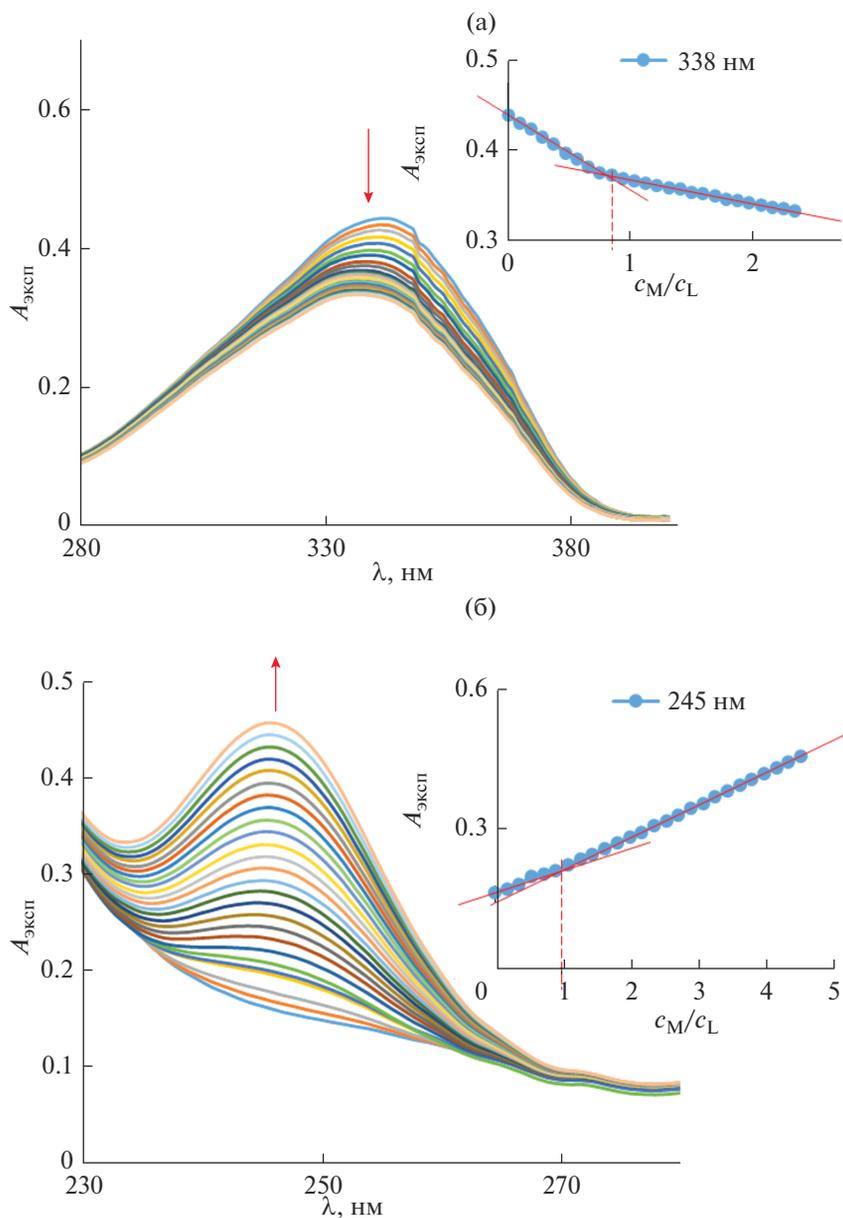
Таблица 3. Отнесение некоторых колебательных частот ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах L и  $[\text{LiL}]_3 \cdot \text{MePh}$

Отнесение	L	$[\text{LiL}]_3 \cdot \text{MePh}$	
$\nu(\text{Ph}=\text{O})$	1178	1182	
$\delta(\text{Ph})$	1164		
	1145	1139	
	1121	1122	
$\nu_{as}(\text{COC})$	1103	1102	
$\delta(\text{Ph})$	1073		
	$\nu_s(\text{COC}) + \nu(\text{CC})$	1061	1069
		1043	1045
$\delta(\text{Ph})$		1025	
	999	999	
	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \rho(\text{CH}_2)$		955
		932	930
		922	
875		870	
839		843	
$\delta(\text{Ph})$		824	
		807	
	765	769	
	755	752	
	740	737	
$\delta(\text{COC})$		721	
		701	
		706	
		688	
		683	
$\delta(\text{PhPO})$		663	
		617	
		591	
	559	557	

том же растворителе, из которого комплекс получен в твердом виде.

ЭСП L в ацетонитриле состоит из двух полос: интенсивной полосы при 208 нм ( $\lg \epsilon = 5.5$ ), соответствующей  $\pi\text{--}\pi^*$ -электронным переходам бензольных колец, и полосы при 342 нм ( $\lg \epsilon = 4.6$ ) с плечом при 437 нм ( $\lg \epsilon = 3.3$ ), обусловленной наличием в молекуле L хромофорной группы  $\text{--N}=\text{N}\text{--}$ . В ЭСП  $\text{L}^1\text{--L}^3$  такой группы нет и полоса при 342 нм отсутствует.

При титровании раствора иодида лития раствором L обнаружен небольшой ионхромный эффект, который наблюдался и при обратном титровании. В результате комплексообразования при добавлении соли в ацетонитриле к L в ацетонитриле происходит уменьшение интенсивности полосы при 342 нм и небольшой гипсохромный сдвиг ее максимума до 338 нм, что, вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в молекуле лиганда по сопряжению в сторону групп  $\text{P}=\text{O}$  (рис. 3а). На кривой титрования наблюдается излом при соотношении  $c_L : c_M \approx 1$  ( $c_L$  и



**Рис. 3.** Спектрофотометрическое титрование раствора L в ацетонитриле раствором иодида лития (I) в ацетонитриле: а –  $c_L = 1.13 \times 10^{-5}$  моль/л, б –  $c_L = 5.70 \times 10^{-6}$  моль/л.

$c_M$  – аналитические концентрации реагентов), что указывает на преимущественное образование комплекса состава  $M : L = 1 : 1$ . Уменьшение интенсивности после точки излома  $M : L = 1 : 1$ , вероятно, связано с небольшим разбавлением системы при дальнейшем добавлении соли. Кроме того, в процессе титрования происходит увеличение интенсивности новой полосы при 245 нм (рис. 3б). Спектр исходной соли содержит полосы при 247 нм ( $\lg \epsilon = 4.1$ ) и 209 нм ( $\lg \epsilon = 4.2$ ). Однако рост полосы 245 нм при добавлении иодида лития неравномерен: на кривой титрования имеется излом также при соотношении  $c_L : c_M \approx 1$ . Результа-

ты обратного титрования (добавление раствора L к раствору иодида лития) также свидетельствуют об образовании комплекса состава  $M : L = 1 : 1$ , что находится в согласии с данными РСА.

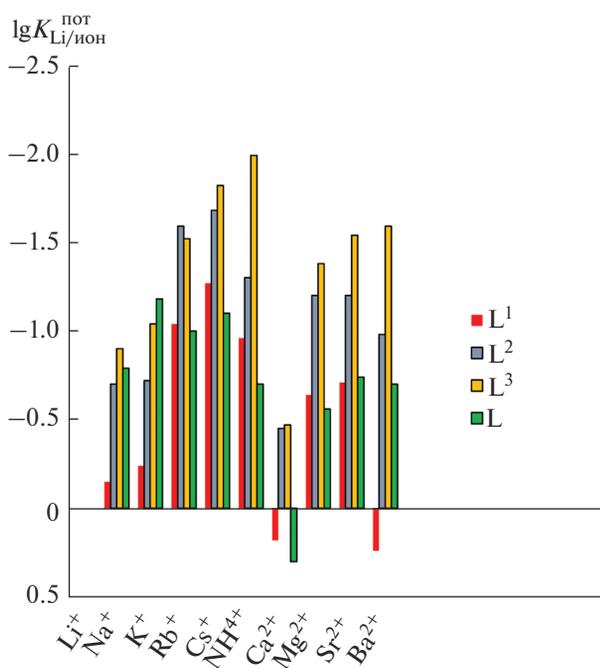
На основе данных ЭСП с помощью компьютерной программы СHEMEQUI [27, 28] выполнен расчет константы равновесия для  $Li + L = LiL$  в ацетонитриле:  $\lg K = 2.8 \pm 0.2$ .

Известно [16, 29], что аналитические свойства ИСЭ (предел обнаружения, потенциометрическая селективность и др.) с пластифицированными полимерными мембранами на основе моноподандов с дифенилфосфорильными группами

**Таблица 4.** Электродные характеристики мембран литийселективных электродов на основе L и L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> (ДФФ и тетракис(4-хлорофенил)борат калия – 50%-ное содержание от ЭАК)

Фосфорилподанд	Li <sup>+</sup> -ИСЭ		
	линейный диапазон электродной функции, моль/л	наклон электродной функции, мВ/рLi <sup>+</sup>	предел обнаружения, моль/л
L <sup>1</sup>	$5 \times 10^{-4} - 10^{-1}$	55.0	$4.1 \times 10^{-4}$
L <sup>2</sup>	$10^{-4} - 10^{-1}$	53.0	$7.5 \times 10^{-5}$
L <sup>3</sup>	$10^{-4} - 10^{-1}$	55.0	$4.2 \times 10^{-5}$
L	$5 \times 10^{-5} - 10^{-1}$	48.0	$1.3 \times 10^{-5}$

зависят от особенностей их строения. Ранее нами было установлено, что гексадентатные фосфорилподанды с дифенилфосфорильными концевыми группами в той или иной степени обладают литиевой селективностью [15, 17]. Тестирование аналитических свойств потенциально гексадентатных фосфорилподандов показало [17], что введение жестких заместителей в этиленгликолевую цепочку подандов и закрепление С-образной формы 1,2-бис[2-((2-дифенилфосфорил)фенокси)этокси]-циклогексана (L<sup>2</sup>) и 1,2-бис[2-((2-дифенилфосфорил)фенокси)этокси]-бензола (L<sup>3</sup>) и их структурных аналогов приводят к некоторому изменению мембрано-активных свойств ИСЭ по отношению к катиону лития.

**Рис. 4.** Коэффициенты потенциометрической селективности ( $K^{пот}$ ) литиевых электродов на основе L и L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> (ДФФ и тетракис(4-хлорофенил)борат калия – 50%-ное содержание от ЭАК).

В настоящей работе протестированы ионоселективные свойства полимерных пластифицированных мембран на основе L по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов.

Электродная функция для Li<sup>+</sup>-селективного электрода на основе L прямолинейна в пределах концентраций  $5 \times 10^{-4} - 10^{-1}$  моль/л, угловой наклон электродной характеристики составляет 48.0 мВ/рLi<sup>+</sup>, предел обнаружения равен  $1.3 \times 10^{-5}$  моль/л. В табл. 4 представлены электродные характеристики литиевых электродов на основе L и сравнительных электродов на основе L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup>, ДБФ и липофильной добавки – тетракис(4-хлорофенил)бората калия (содержание относительно ЭАК – 50%). На рис. 4 приведены коэффициенты потенциометрической селективности ( $K^{пот}$ ) литиевых электродов на основе L и L<sup>1</sup>–L<sup>3</sup> с мембранами одинакового состава по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных металлов. Из рис. 4 видно, что значения  $K^{пот}$  литий/натриевой селективности для L значительно выше, чем у L<sup>1</sup>, и примерно равны таковым для L<sup>2</sup> и L<sup>3</sup>.

На основании проверки влияния природы растворителя (ДФФ и ОНФОЭ) и количества липофильной добавки (содержание тетракис(4-хлорофенил)бората калия 0, 50, 100% относительно ЭАК) на электроаналитические параметры ИСЭ на основе L определена оптимальная композиция мембраны.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, синтезирован новый фосфорилподанд 1,8-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (L), установлены кристаллические структуры L · 0.25H<sub>2</sub>O и комплекса [LiL]I<sub>3</sub> · MePh. Показано, что введение хромофорного заместителя в пара-положение бензольного кольца позволяет исследовать комплексообразование в растворе с помощью простого метода

электронной спектроскопии, не отражается на способе координации, не оказывает существенного влияния на потенциометрическую избирательность поданда, однако приводит к повышению литий/натриевой селективности.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы статьи выражают благодарность д. х. н. В.П. Соловьеву за помощь в определении константы равновесия.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2018 г. (темы № 0088–2014–0001, № 0081–2014–0015, № 0090–2017–0024). Синтез целевых соединений и спектрофотометрические исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №14–13–01286).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панченко П.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 2. С. 155. [Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 152. doi 10.1070/RC2014v083n02ABEN004380].
2. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 39. [Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 1. P. 39. doi 10.1070/RC2008v077n01ABEN003757].
3. Баулин В.Е., Баулин Д.В., Калашишникова И.П. и др. Пат. РФ на изобр. № 2630695. 2017. 12. 09.
4. Баулин В.Е., Коваленко О.В., Туранов А.Н. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 1. С. 53. [Baulin V.E., Kovalenko O.V., Turanov A.N. et al. // Radiochemistry. 2015. V. 57. № 1. P. 61. doi 10.1134/S1066362215010099].
5. Баулин В.Е., Калашишникова И.П., Коваленко О.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 604. [Baulin V.E., Kalashnikova I.P., Kovalenko O.V. et al. // Protection Met. Phys. Chem. Surfaces. 2016. V. 52. № 6. P. 996. doi 10.7868/S0044185616060085].
6. Сафиулина А.М., Матвеева А.Г., Иванец Д.В. и др. // Изв. АН Сер. хим. 2015. № 1. С. 169. [Safiulina A.M., Matveeva A.G., Ivanets D.V. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2015. V. 64. № 1. P. 169. doi 10.1007/s11172-015-0838-1].
7. Młynarz P., Ptak T., Czernicka A. et al. // J. Mol. Struct. 2011. № 991. P. 18.
8. Филякова В.И., Слепухин П.А., Болтачева Н.С. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 5. С. 766. [Filyakova V.I., Slepukhin P.A., Boltacheva N.S. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 957. doi 10.1134/S1070363217050115].
9. Гейн В.Л., Замараева Т.М., Дмитриев М.В. и др. // Журн. орг. химии. 2017. Т. 53. № 7. С. 1077. [Gein V.L., Zamaraeva T.M., Dmitriev M.V. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2017. V. 53. P. 1090. doi 10.1134/S1070428017070223].
10. Anh Le T., Nhung D.T., Tuyet Le A. et al. // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 2. P. 243. doi 10.6060/mhc1702891
11. Чижов Д.Л., Слепухин П.А., Овчинникова И.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 11. С. 2068. [Chizhov D.L., Slepukhin P.A., Ovchinnikova I.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 11. P. 2122. doi 10.1007/s11172-010-0365-z]
12. Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Слепухин П.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 37. [Ovchinnikova I.G., Fedorova O.V., Slepukhin P.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. P. 31. https://doi.org/10.1134/S1063774509010064.]
13. Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабихер В.Д. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 2. С. 150. [Knyazeva I.R., Burilov A.R., Pudovik M.A., Habicher W.D. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 2. P. 150. doi 10.1070/RC2013v082n02ABEN004296].
14. Didarul A., Takashi Ogata, Satsuo Kamata // Anal. Chem. 1996. № 68. P. 366.
15. Баулин В.Е., Иванова И.С., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 659. [Baulin V.E., Ivanova I.S., Polyakova I.N. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 899. doi 10.1134/S1070363215040234].
16. Евреинов В.И., Вострокнутова З.Н., Баулин В.Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 9. С. 1992.
17. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1298. [Krivorot'ko E.S., Polyakova I.N., Ivanova I.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1241. doi 10.1134/S0036023616100132].
18. Oshchepkov A.S., Mittapalli R.R., Fedorova O.A., Kataev E.A. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 40. P. 9657. doi 10.1002/chem.201701515
19. Цветков Е.Н., Сjunдокова В.Х., Баулин В.Е. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 11. С. 2456.
20. APEX II and SAINT. Madison (W, USA): Bruker AXS Inc., 2007.
21. Sheldrick G.M. SADABS. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
23. IUPAC. Recommendation for Nomenclature of Ion Selective Electrodes // Pure Appl. Chem. 1976. V. 48. № 1. P. 127.
24. Bakker E., Pretsch E., Buhlmann P. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 1127.
25. Матерова Е.А., Грекович А.Л., Дидина С.У. // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 8. С. 1829.
26. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Иностран. литер., 1963. 590 с.
27. Solov'ev V.P., Tsvadze A.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 1. P. 1. doi 10.1134/S2070205115010153
28. Соловьев В.П. Программа ChemEqui для расчета констант химических равновесий и сопутствующих параметров, исходя из экспериментальных результатов физико-химических методов, таких как УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, калориметрия, потенциометрия и кондуктометрия. http://vr-solov'ev.ru/programs/.
29. Петрухин О.М., Евсеевеева Л.Г., Урусов Ю.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 1. С. 60.