

Jerzy RADECKI¹, Hanna RADECKA¹, Tomasz PIOTROWSKI¹, Wim DEHAEN²

CIEKŁE MEMBRANY MODYFIKOWANE MAKROCYKLAMI AZOTOWYMI DO DETEKCJI NEUTRALNYCH ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH

Streszczenie. Kaliks[4]pirole stanowią grupę makrocyklicznych pochodnych pirolu budzących w ostatnich latach zainteresowanie zarówno chemików syntetyków, jak i analityków. W naszym laboratorium zastosowaliśmy je do modyfikacji polimerycznych membran stanowiących podstawę do konstrukcji potencjometrycznych sensorów zdolnych do detekcji związków neutralnych elektrycznie. Zbadano wpływ struktury makrocyklu na wielkość i selektywność potencjałowego sygnału generowanego w obecności neutralnych form nitrofenoli, chlorofenoli i fluorofenoli. Opisano potencjometryczny sensor oparty na ciekłej polimerycznej membranie modyfikowanej kaliks[4]pirolami, pozwalający na rozróżnienie chlorofenolu w obecności jego fluoropochodnej. Wykazano, że sensor ten charakteryzuje się dużą selektywnością i czułością. Zaproponowano mechanizm generacji sygnału potencjałowego przez badane sensory.

LIQUID MEMBRANES MODIFIED BY NITROGEN MACROCYCLIC IONOPHORES FOR DETECTION OF NEUTRAL PHENOLIC COMPOUNDS

Summary. This work presents a study on the generation of an „anionic” potentiometric response of liquid polymeric membrane based on calix[4]pyrrole towards neutral nitro-, chloro- and fluorophenol isomers. The results show that a calix[4]pyrrole membrane is able to recognize chloro and fluoro derivatives of phenols, and discriminate between *ortho*, *meta* and *para* isomers of nitro- and chlorophenol. The mechanism of molecular recognition process have been proposed.

¹ Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności Polskiej Akademii Nauk, ul. Tuwima 10, 10-747 Olsztyn, e-mail: radecki@pan.olsztyn.pl

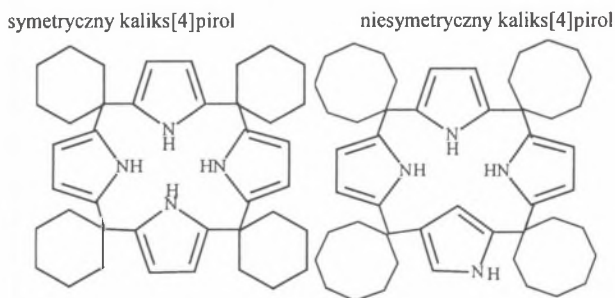
² University of Leuven, Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven, Belgium

1. Wstęp

Proces rozpoznania między cząsteczkowego przebiegający na granicy dwu faz jest przedmiotem badań wielu laboratoriów badawczych zarówno zajmujących się chemią supramolekularną, jak i chemią analityczną. Makrocycliczne związki azotu pełnią w tych badaniach znaczącą rolę. Istnieje w literaturze naukowej wiele przykładów zastosowania przedstawicieli tej grupy jako ligandów do elektrod jonoselektywnych przeznaczonych do detekcji anionów organicznych [1] i nieorganicznych [2].

Pierwszy potencjometryczny sensor przeznaczony do detekcji związków neutralnych opracował Umezawa [3, 4]. Wykazał on, że proces generacji potencjału na granicy faz jest konsekwencją deprotonowania sprotonowanej makrocyclicznej aminy znajdującej się w polimerycznej membranie pod wpływem działania izomerów dihydroksybenzenu.

Przedmiotem prezentowanego komunikatu są wyniki badań nad możliwością zastosowania pochodnych kaliks[4]pirolu (rys. 1) jako ligandów potencjometrycznych sensorów przeznaczonych do detekcji neutralnych elektrycznie cząsteczek nitrofenoli. Eksperyment prowadzono zgodnie z metodą podaną wcześniej [5, 6, 7].

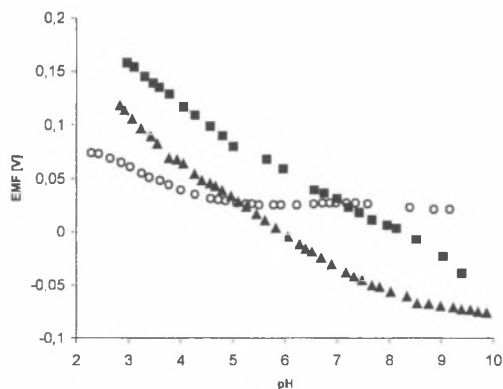


Rys. 1. Wzory strukturalne kaliks[4]pirolu

Fig. 1. Calix[4]pyrrole structures

2. Omówienie wyników

Rysunek 2 przedstawia krzywe ilustrujące zależność między potencjałem elektrody a wartością pH roztworu. Jak widać na rysunku 2, wraz ze spadkiem wartości pH wzrasta wartość potencjału elektrody; zjawisko to jest odwracalne, to znaczy że potencjał elektrody maleje wraz ze wzrostem wartości pH. Wartość nachylenia krzywych jest zbliżona do teoretycznej wartości dla jonów jednowartościowych wynikającej z równania Nernsta.

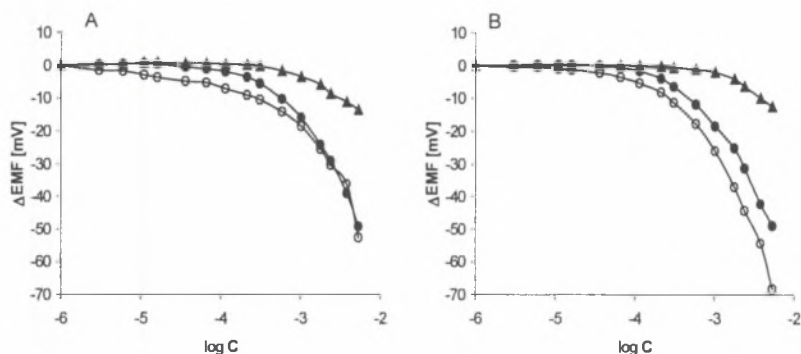


Rys. 2. Wykres zależności zmiany potencjału od pH elektrod z ciekłą membraną modyfikowaną badanymi makrocyklami: ■ symetryczny kaliks[4]pirol, ▲ niesymetryczny kaliks[4]pirol, ○ membrana bez liganda

Fig. 2. Potential vs. pH of liquid membrane electrode incorporated with: ■ symmetric calix[4]pyrrole, ▲ asymmetric calix[4]pyrrole, ○ membrane free of ligand

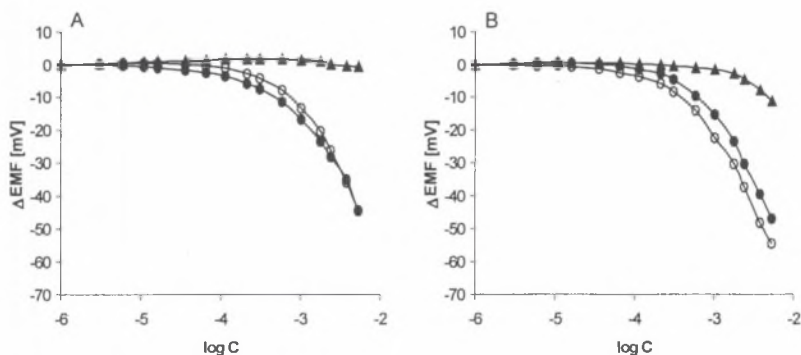
Wyniki, jakie otrzymano dla kaliks[4]pirolu z jednym pierścieniem odwróconym, wskazują, że symetria wewnętrznej wnęki nie ma większego wpływu na przebieg obserwowanego zjawiska. Wzrost potencjału membrany tłumaczyć można sukcesywnym transferem protonów z roztworu wodnego do liganda znajdującego się w membranie. W przypadku poliaminy takie tłumaczenie wydawało się oczywiste ze względu na duże powinowactwo do protonów atomów azotu z wolną parą elektronową. Natomiast w przypadku kaliks[4]pirolu wolne pary elektronowe atomów azotu pierścieni pirolowych wchodzą w skład zdelokalizowanych elektronów stanowiących o jego aromatyczności. Zatem tracą one powinowactwo do protonu. Wobec tego faktu wzrostu potencjału membrany nie da się tłumaczyć w oparciu o protonowanie azotu. Jedynym miejscem o gęstości elektronowej umożliwiającej transfer protonu z roztworu wodnego do membrany jest β atom węgla w pierścieniu pirolowym. I to na nim następuje protonowanie kaliks[4]pirolu. Odwracalność zjawiska wskazuje, że w trakcie protonowania i deprotonowania liganda nie następuje jego rozkład. Potwierdza to, że protonowanym atomem węgla jest atom β , a nie α , ponieważ w tym ostatnim przypadku prowadziłoby to do nieodwracalnego otwarcia pierścienia pirolowego i przebieg krzywej ilustrującej zmianę potencjału membrany pod wpływem zmiany wartości pH byłby różny w zależności od wartości pH inicjującego pomiar. Rys. 3 i 4 A, B przedstawiają krzywe ilustrujące przebieg zależności potencjału badanych sensorów w miarę zmian stężenia poszczególnych izo-

merów nitrofenoli. Pomiary prowadzono w roztworach o pH 4.0 i 6.0. W tych warunkach badane anality występują w formie niezdysocjowanej.



Rys. 3. Krzywe kalibracyjne elektrod z polimerową ciekłą membraną zmodyfikowaną symetrycznym kaliks[4]pirolem. Pomiary wykonano w obecności buforu cytrynianowego 1.0×10^{-2} M; A) pH 4.0, B) pH 6.0; \circ —*para*-nitrofenol, \bullet —*meta*-nitrofenol, \blacktriangle —*ortho*-nitrofenol

Fig. 3. Potential response of liquid membranes incorporated with symmetric calix[4]pyrrole towards nitrophenols. The measurements were made in 1.0×10^{-2} M citric buffer. A) pH 4.0, B) pH 6.0; \circ —*para*-nitrophenol, \bullet —*meta*-nitrophenol, \blacktriangle —*ortho*-nitrophenol

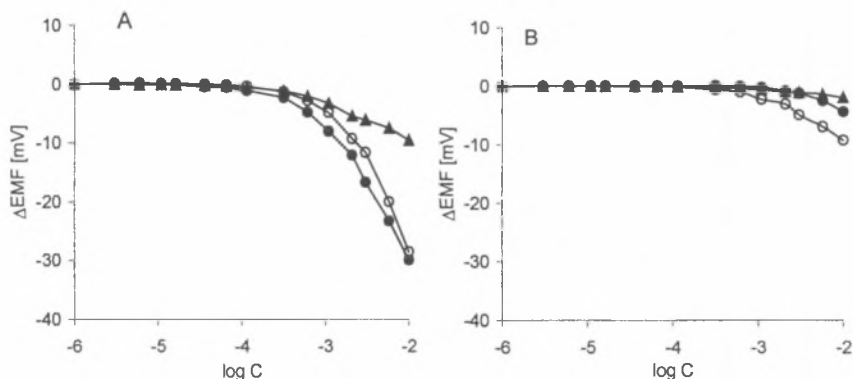


Rys. 4. Krzywe kalibracyjne elektrod z polimerową ciekłą membraną zmodyfikowaną niesymetrycznym kaliks[4]pirolem. Pomiary wykonano w obecności buforu cytrynianowego 1.0×10^{-2} M; A) pH 4.0, B) pH 6.0; \circ —*para*-nitrofenol, \bullet —*meta*-nitrofenol, \blacktriangle —*ortho*-nitrofenol

Fig. 4. Potential response of liquid membranes incorporated with asymmetric calix[4]pyrrole towards nitrophenols. The measurements were made in 1.0×10^{-2} M citric buffer. A) pH 4.0, B) pH 6.0; \circ —*para*-nitrophenol, \bullet —*meta*-nitrophenol, \blacktriangle —*ortho*-nitrophenol

Krzywe kalibracyjne mają podobny przebieg dla obu badanych ligandów. Generalnie, badane anality ze względu na wielkość generowanego sygnału tworzą następującą sekwencję: *para*- > *meta*- > *orto*- nitrofenol. Sekwencja ta jest prawdziwa dla obu badanych ligandów. Otrzymane wyniki wskazują, że kwasowość badanych analitów ma wiodące znaczenie dla generowania obserwowanego sygnału potencjałowego. Symetria wnętrza makrocyclu ma raczej drugorzędne znaczenie.

Rysunki 5 A, B pokazują przebieg zmian potencjału badanych elektrod pod wpływem zmiany stężenia chloro- i fluoropochodnych fenolu.



Rys. 5. Krzywe kalibracyjne elektrod z polimerową ciekłą membraną zmodyfikowaną symetrycznym kaliks[4]pirolem. Pomiar wykonano w obecności 1.0×10^{-2} M buforu cytrynianowego, pH 6.0: A) izomery chlorofenolu, B) izomery fluorofenolu: —○— *para*-, —●— *meta*-, —▲— *ortho*-

Fig. 5. Potential response of liquid membranes incorporated with symmetric calix[4]pyrrole towards A) chlorophenol, and B) fluorophenol isomers. The measurements were made in 1.0×10^{-2} M citric buffer, pH 6.0: —○— *para*-, —●— *meta*-, —▲— *ortho*-

Pomiary te z tych samych powodów jak poprzednio wykonano przy dwu wartościach pH 4.0 i 6.0 w obecności buforu cytrynianowego. Jak widać na rys. 5, w przypadku fluoropochodnych badanych fenoli praktycznie nie uzyskano odpowiedzi, natomiast dla chlorofenoli odpowiedź ta waha się w granicach 20 do 15 mV na dekadę. Izomery chlorofenoli daje się uszereżować w następującą sekwencję ze względu na wielkość generowanego sygnału:

para-chlorofenol > *meta*-chlorofenol >> *orto*-chlorofenol

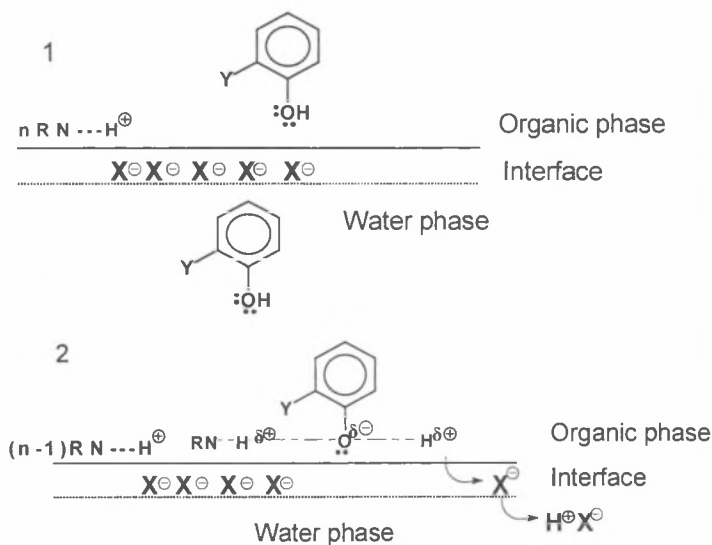
Sekwencja selektywności i czułości omawianego procesu rozpoznania wskazuje, że parametrami decydującymi o jego przebiegu są lipofilowość i kwasowość analitu. W tabeli 1 przedstawiono wartości współczynników selektywności uzyskane metodą „matched potential”, wraz ze stałymi pK_a oraz współczynnikami podziału log P.

Tabela 1

Potencjometryczne współczynniki selektywności

| interferent | log K _{para-nitrofenol,B} ^{MPM} | | | | log P _{oct/H2O} | pK _a |
|--------------------------|---|--------|-----------------------------|--------|--------------------------|-----------------|
| | Symetryczny kaliks[4]pirol | | Asymetryczny kaliks[4]pirol | | | |
| | pH 4.0 | pH 6.0 | pH 4.0 | pH 6.0 | | |
| <i>para</i> -nitrofenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.91 | 7.16 |
| <i>meta</i> -nitrofenol | -0.61 | -0.59 | -0.71 | -0.16 | 2.00 | 8.36 |
| | ±0.02 | ±0.02 | ±0.02 | ±0.01 | | |
| <i>orto</i> -nitrofenol | -1.31 | -1.69 | -1.29 | -1.37 | 1.75 | 7.21 |
| | ±0.04 | ±0.04 | ±0.04 | ±0.09 | | |
| <i>para</i> -chlorofenol | 0 | 0 | - | - | 2.39 | 9.20 |
| <i>meta</i> -chlorofenol | -0.14 | -0.22 | - | - | 2.50 | 8.80 |
| | ±0.01 | ±0.01 | | | | |
| <i>orto</i> -chlorofenol | -0.29 | -0.96 | - | - | 2.15 | 8.11 |
| | ±0.01 | ±0.01 | | | | |
| <i>para</i> -fluorofenol | -0.73 | -1.34 | - | - | 1.77 | 9.96 |
| | ±0.08 | ±0.06 | | | | |
| <i>meta</i> -fluorofenol | -0.78 | -1.46 | - | - | 1.93 | 9.28 |
| | ±0.01 | ±0.05 | | | | |
| <i>orto</i> -fluorofenol | -1.14 | -1.56 | - | - | 1.71 | 8.82 |
| | ±0.01 | ±0.03 | | | | |

Prawdopodobny mechanizm generowania potencjałowego sygnału przez polimeryczną membranę modyfikowaną kalikspirolelem stymulowaną neutralnymi elektrycznie cząsteczkami nitrofenoli ilustruje schemat - rys. 6. Pierwszym etapem jest protonowanie kaliks[4]pirolu umieszczonego w polimerycznej membranie. Prowadzi to do separacji ładunku na granicy faz. Zjawisko to potwierdziliśmy ekstrahując protony z kwaśnego roztworu wodnego do warstwy CH₂Cl₂ zawierającej badany kaliks[4]pirol. Jak już wspomniano, najbardziej prawdopodobnym miejscem protonowania kaliks[4]pirolu jest β atom węgla pierścienia pirolowego. W następnym etapie następuje tworzenie wiązań wodorowych między grupą nitrową fenolu a sprotonowanym kaliks[4]pirolelem. Tworzenie wiązań wodorowych poprzez efekt mezomeryczny i indukcyjny powoduje zwiększenie kwasowości grupy OH fenolu. W efekcie prowadzi to do dysocjacji fenolu i transferu protonu z fazy organicznej w kierunku fazy wodnej. Konsekwencją jest spadek potencjału membrany. Etap transferu protonu z membrany do roztworu potwierdziliśmy obserwując zmiany pH powierzchni membrany stymulowanej roztworem nitrofenolu [8].



Rys. 6. Mechanizm generacji sygnału potencjałowego
Fig. 6. Mechanism of potentiometric signal generation

3. Wnioski

Prezentowane badania wykazały, że polimeryczne ciekłe membrany modyfikowane badanymi kaliks[4]pirolami są w stanie generować sygnał potencjałowy w wyniku ich stymulacji neutralnymi pochodnymi fenoli.

Wielkość sygnału i jego selektywność jest uwarunkowana lipilowością i kwasowością analitu.

Prezentowany sensor rozróżniający chlorofenole w obecności fluorofenoli ilustruje potencjalne możliwości zastosowania kaliks[4]pirolu jako ligandów do potencjometrycznych sensorów przeznaczonych do detekcji związków neutralnych.

Literatura

1. Szymańska I., Radecka H., Radecki J., Pietraszkiewicz M., Pietraszkiewicz O.: Polymeric liquid membrane electrodes incorporated with macrocyclic hexamines for screening adenine nucleotides. *Combinatorial Chemistry & Throughput Screening*, 2000, 3, 509–517.

2. Malinowska E., Niedziółka J., Rożniecka E., Meyerhoff M. E.: Salicylate-selective membrane electrodes based on Sn(IV)- and O=Mo(V)- porphyrins: differences in response mechanism and analytical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001, 514, 109–117.
3. Ito T., Radecka H., Umezawa K., Kiura T., Yashiro A., Lin X. M., Kataoka M., Kimura E., Sessler J. L., Odashima K., Umezawa Y.: A variety of lipophilic amines incorporated in liquid membranes exhibit potentiometric responses to neutral phenols. *Analytical Sciences*, 1998, Vol. 14, 89–98
4. Ito T., Radecka H., Tohda K., Odashima K., Umezawa Y.: On the mechanism potentiometric response to neutral phenols by liquid membranes based on quaternary ammonium salts—systematic experimental and theoretical approaches. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 3049–3059.
5. Piotrowski T., Radecka H., Radecki J., Depraetere S., Dehaen W.: Potentiometric response of calix[4]pyrrole liquid membrane electrode towards neutral nitrophenols. *Electroanalysis* 2001, 13, 342 – 346.
6. Piotrowski T., Radecka H., Radecki J., Depraetere S., Dehaen W.: Effect of the symmetry of the calix[4]pyrrole cavity on sensitivity and selectivity of potentiometric sensor for neutral nitrophenols. *Materials Science & Engineering C* 2001, 18, 223 – 228.
7. Piotrowski T., Radecka H., Radecki J., Depraetere S., Dehaen W.: Potentiometric discrimination of fluoro- and chlorophenol isomers based on the host functionality of calix[4]pyrrole at liquid membrane surfaces. *Analytical Letters* 2002, przedstawiona do druku.
8. Radecka H., Szymańska I., Piotrowski T., Ocicka K., Radecki J., Depraetere S., Dehaen W.: Lipophilic macrocyclic polyamines and calix[4]pyrroles as the host molecules in the molecular recognition processes of neutral phenol derivatives. IIIrd Symposium of Polish Supramolecular Chemistry Network, Olsztyn 2001, 19- 21 September.

Powyższe badania wykonano w ramach grantu Polsko–Flamandzkiego nr.: BIL 98/33 (17/1999–2001); BIL 01/04 oraz badań statutowych IRZBiŻ PAN, Olsztyn.

Abstract

This work presents a study on the generation of an „anionic” potentiometric response of liquid polymeric membrane based on calix[4]pyrrole (Fig. 1) towards neutral form of derivatives of phenol. The calix[4]pyrrole membranes showed strong potentiometric response towards protons (Fig.2). The most probable place for uptake of proton is β carbon atom from pyrrole ring [5,6]. The membranes studied are able to recognize potentiometrically isomers of

nitrophenols (Figs.3, 4). The symmetry of the cavity of calixpyrrole ring have no crucial effect on this recognition process. Also, the calix[4]pyrrole membranes could recognize chloro and fluoro derivatives of phenol, and discriminate between *ortho*, *meta* and *para* isomers of chlorophenol (Fig.5) [7]. The mechanism of the generation of the potentiometric signal relies on: (1) the protonation of pyrrole derivatives incorporated into the membrane, (2) the creation of a hydrogen bond between the target molecule and the protonated pyrrole host at the interface of the membrane and sample solution, (3) the dissociation of the OH group of the phenol guest and the ejection of HX to the aqueous bulk (Fig. 6).

The sensitivity and selectivity of the calix[4]pyrrole liquid membrane electrodes are governed by the lipophilicity and acidity of the phenolic guests.