ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Hanna RADECKA[1], Jerzy RADECKI[1], Iwona SZYMAŃSKA[1],
Marek PIETRASZKIEWICZ[2], Oksana PIETRASZKIEWICZ[2]

WYBRANE MAKROCYKLICZNE ZWIĄZKI AZOTOWE JAKO JONOFORY W ELEKTRODACH Z CIEKŁĄ MEMBRANĄ DO OZNACZANIA ANIONÓW ORGANICZNYCH

Streszczenie. Lipofilowe makrocykliczne poliaminy zastosowano jako jonofory w elektrodach z ciekłą membraną przeznaczonych do detekcji anionów organicznych. Cechą charakterystyczną poliamin jest zdolność do wiązania jonów wodorowych na atomach azotu. Zatem polimerowa membrana zawierająca tego typu jonofor, będąc w kontakcie z fazą wodną, zyskuje ładunek dodatni na granicy faz i jest zdolna do selektywnego elektrostatycznego oddziaływania z anionowymi analitami. Wykazano, że badane elektrody charakteryzowały się wysoką selektywnością w stosunku do: nukleotydów adeninowych oraz anionów izomerów kwasów dikarboksylowych. Wpływ parametrów związanych z chemiczną strukturą poliamin na selektywność i czułość potencjometrycznego rozpoznawania związków anionowych jest przedmiotem dyskusji.

NITROGEN MACROCYCLIC IONOPHORES IN LIQUID MEMBRANE ELECTRODES FOR DETERMINATION OF ORGANIC ANIONS

Summary. The lipophilic macrocyclic polyamines have been applied as the sensory elements in liquid membrane electrodes destined for anionic analytes recognition. These compounds are characterized by strong affinity to protons uptake. Thus, the PVC membranes incorporated with this type of ionophore beeing in contact with aqueous phase are expected to be multi-protonated at the membrane suface. In consequence, such membranes display a strong anion receptor function. This phenomenon was successfully adapted in macrocyclic polyamine liquid membrane electrodes in order to determine adenine nucleotides, geometrical isomers of dicarboxylate, and positional isomers of phthalate anions. The influence of the chemical structure of macrocyclic polyamines studied on the selectivity of the anionic recognition have been discussed.

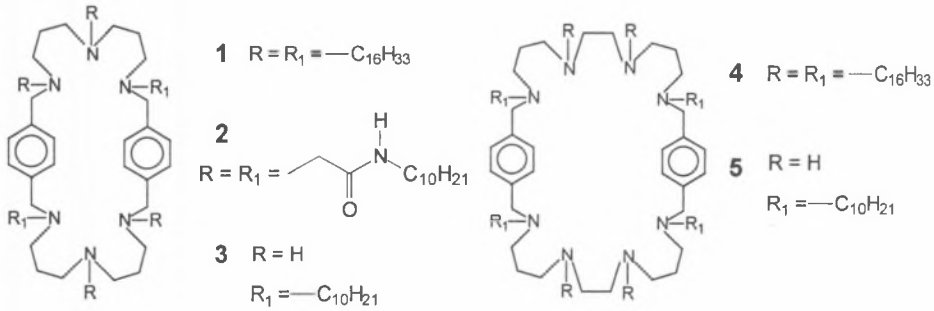
[1] Institute of Animal Reproduction and Food Research, Polish Academy of Sciences, Division of Food Science, ul. Tuwima 10, 10-747 Olsztyn; e-mail: radecki@pan.olsztyn.pl
[2] Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw

1. Wprowadzenie

Elektrody jonoselektywne z ciekłą membraną, zwłaszcza te przeznaczone do oznaczania kationów, cieszą się coraz większym powodzeniem w wielu laboratoriach analitycznych [1]. W porównaniu z nimi liczba elektrod anionoselektywnych jest ciągle niezbyt liczna. Stanowią one wyzwanie zarówno dla syntetyków związków organicznych, jak i chemików analityków. Ostatnio obserwuje się intensywny rozwój badań związanych z syntezą związków wykazujących zdolności do selektywnego kompleksowania anionów [2-4]. Najbardziej popularne to: pochodne guanidyny, pirole, cyklodekstryny, metaloporfiryny oraz związki o charakterze kwasów Lewisa.

Lipofilowe makrocykliczne poliaminy stanowią bardzo interesującą grupę związków mogących pełnić rolę anionowych jonoforów. Ich cechą charakterystyczną jest zdolność do wiązania protonów. Zatem polimerowa membrana zwierająca tego typu jonofor, po zanurzeniu w roztworze wodnym, zyskuje ładunek dodatni w ściśle określonych miejscach zdeterminowanych rozmieszczeniem atomów azotu w cząsteczce gospodarza. Selektywność zjawiska potencjometrycznego rozpoznawania anionów zależy głównie od gęstości ładunku oraz od wzajemnej komplementarności strukturalnej cząsteczki gospodarza i gościa. To zjawisko zostało po raz pierwszy wykorzystane przez Umezawę i współautorów do konstrukcji elektrody z ciekłą membraną przeznaczonej do detekcji anionów organicznych [5,6].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań związanych z zastosowaniem lipofilowych makrocyklicznych poliamin (rysunek 1) w roli jonoforów elektrod z ciekłą membraną przeznaczonych do oznaczania nukleotydów adeninowych [7] oraz anionów organicznych kwasów dwukarboksylowych [8]. Wpływ struktury poliamin na czułość i selektywność sygnału potencjałowego generowanego w obecności anionowych analitów jest przedmiotem dyskusji.



Rys. 1. Chemiczne struktury makrocyklicznych poliamin
Fig. 1. The chemical structures of macrocyclic polyamines

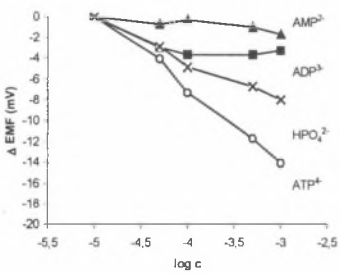
2. Selektywność sygnału potencjałowego poliaminowych elektrod w stosunku do nukleotydów adeninowych

Elektrody z ciekłą membraną zawierające poliaminę **1** i **2** (rysunek 1) przygotowano według standardowej procedury. W pierwszym etapie badań zbadano zależność ich potencjału od pH roztworu wodnego. Następnie dokonano wyboru optymalnej wartości pH roztworów nukleotydów adeninowych, przy którym obserwowano najwyższy sygnał potencjałowy w obecności analitu.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono przebieg zmian potencjału w zależności od log c badanych anionów. Spośród dwu badanych elektrod, elektroda zawierająca poliaminę **2** charakteryzowała się wyższą czułością i selektywnością w stosunku do ATP. W zakresie stężeń 10^{-4}-10^{-3} M nachylenie krzywej kalibracyjnej wynosiło 12,6 mV/dekadę stężenia. Wartość ta jest bardzo zbliżona do teoretycznej, zgodnej z równaniem Nernsta, odpowiedzi potencjałowej dla anionów czteroujemnych (14,5 mV/dekadę).

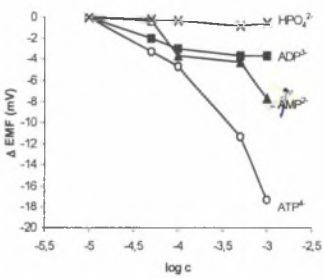
Sekwencja selektywności dla elektrody zawierającej ligand **2** była następująca: ATP^{-4} > ADP^{-3} ≅ AMP^{-2} > HPO_4^{-2}. Jest ona odzwierciedleniem siły elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy sprotonowaną poliaminą a anionowymi gośćmi.

Wyższy sygnał potencjałowy elektrody zwierającej ligand **2** generowany w obecności ATP^{-4} był spowodowany obecnością karboksyamidowych grup w położeniu β w stosunku do atomu azotu. Obecność tych grup stabilizuje ładunek dodatni na atomach azotu będący wynikiem protonowania. Dzięki temu, elektroda **2** charakteryzowała się wyższym stopniem poboru protonów, a tym samym silniejszym oddziaływaniem elektrostatycznym z polianionami nukleotydowymi w porównaniu z elektrodą **1**.



Rys. 2. Zmiana potencjału w zależności od log c badanych nukleotydów i nieorganicznego fosforanu dla elektrody zawierającej poliaminę **1**

Fig. 2. Potential response of the electrode containing polyamine **1** toward various nucleotides



Rys. 3. Zmiana potencjału w zależności od log c badanych nukleotydów i nieorganicznego fosforanu dla elektrody zawierającej poliaminę **2**

Fig. 3. Potential response of the electrode containing polyamine **2** toward various nucleotides and inorganic phosphate

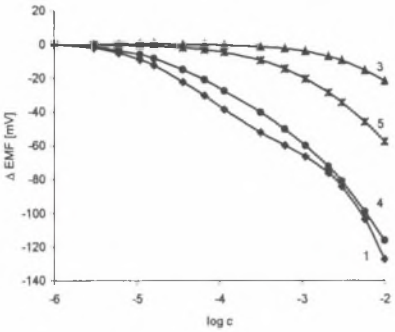
W celu pełnego scharakteryzowania badanych elektrod wyznaczono współczynniki selektywności metodą „matched potential" [9]. Spośród badanych anionów tylko najbardziej lipofilowe jony J^- i Br^- powodowały interferencje oznaczeń ATP^{-4}. Na podkreślenie zasługuje brak interferencji ze strony jonów Cl^- [7]. Zatem, prezentowana poliaminowa elektroda może znaleźć praktyczne zastosowanie do bezpośredniego oznaczania ATP^{-4} w próbach fizjologicznych zawierających jony Cl^- w stężeniu do 10^{-3} M.

3. Selektywność sygnału potencjałowego poliaminowych elektrod w stosunku do anionów izomerów kwasów dikarboksylowych

Zjawisko potencjometrycznego rozpoznawania anionów izomerów kwasów dikarboksylowych zbadano za pomocą elektrod z ciekłą membraną, w których zastosowano poliaminy **1**, **3**, **4**, **5** w roli jonoforów. Powyższe związki, różniące się strukturą chemiczną, umożliwiają zbadanie wpływu takich parametrów, jak: liczba i typ (drugorzędowe, trzeciorzędowe) aminowych grup, a także długość i charakter (aromatyczny czy alifatyczny) węglowodorowego łańcucha łączącego atomy azotu, na czułość i selektywność sygnału potencjałowego generowanego w obecności anionowych analitów.

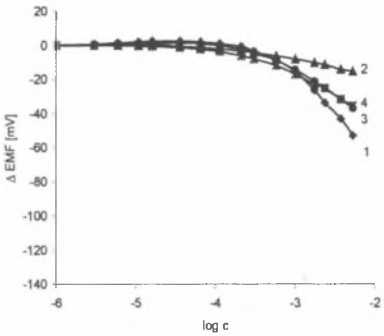
Stwierdzono, że membrany zawierające poliaminy, posiadające wszystkie atomy azotu podstawione długimi łańcuchami alifatycznymi (**1** i **4**), generowały zarówno najwyższy sygnał potencjałowy w stosunku do jonów H^+, jak i do anionowych analitów. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że głównym czynnikiem decydującym o wielkości generowanego sygnału potencjałowego poliaminowych membran jest ich lipofilowość. W wyniku procesu protonowania wzrasta hydrofilowość poliamin. Konsekwencją tego zjawiska jest przesunięcie sprotonowanych atomów azotu z granicy faz w kierunku fazy wodnej. A to z kolei powoduje obniżenie separacji ładunku na granicy faz, która jest kluczowym warunkiem generowania różnicy potencjałów. Zjawisko to jest silniejsze w przypadku poliamin zawierających niepodstawione atomy azotu (**3** i **5**).

Pomiary krzywych kalibracji dla kwasu maleinowego i fumarowego (rysunek 4 i 5) wykonano w obecności buforu fosforanowego pH 4.0. Natomiast bufor pH 5.0 zastosowano dla izomerów kwasu benzenodikarboksylowego [8]. Optymalne wartości pH, umożliwiające obserwowanie tworzenia się supramolekularnego kompleksu pomiędzy sprotonowaną poliaminą a anionami badanych kwasów, zostały wybrane eksperymentalnie [8]. Uzyskane wyniki wykazały, że poliaminowe membrany są zdolne do selektywnego potencjałowego rozróżnienia dwuwartościowych anionów izomerów kwasu etyleno- oraz benzenodikarboksylowego.



Rys. 4. Zależność potencjału od log c anionów kwasu maleinowego otrzymana dla elektrod zawierających poliaminy **1, 3, 4, 5**

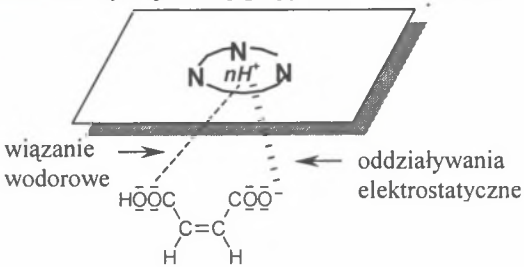
Fig. 4. Potential vs concentration curves obtained by an electrodes containing polyamine **1, 3, 4, 5** towards maleate anions



Rys. 5. Zależność potencjału od log c anionów kwasu fumarowego otrzymana dla elektrod zawierających poliaminy **1, 3, 4, 5**

Fig. 5. Potential vs concentration curves obtained by an electrodes containing polyamine **1, 3, 4, 5** towards fumarate anions

W celu sprawdzenia, czy badane poliaminowe membrany są zdolne do rozróżnienia jednowartościowych anionów badanych kwasów, przeprowadzono pomiary krzywych kalibracji w obecności buforu fosforanowego pH 3.0. Uzyskane wyniki wykazały, że pomimo zmniejszenia sygnału potencjałowego spowodowanego silnymi interferencjami anionowymi [8], badane membrany rozróżniają jednowartościowe aniony izomerów kwasów dikarboksylowych. Zatem w procesie tworzenia się supramolekularnego kompleksu pomiędzy cząsteczką sprotonowanej poliaminy a cząsteczką anionowego „gościa" biorą udział nie tylko oddziaływania elektrostatyczne, ale także wiązania wodorowe z udziałem protonu z poliaminy i atomu tlenu z niezdysocjowanej grupy karboksylowej (rysunek 6).



Rys. 6. Proponowany mechanizm oddziaływania sprotonowanej poliaminy z cząsteczką anionowego gościa

Fig. 6. Possible mechanism of an interaction between the protonated polyamine and anionic guest

4. Wnioski

Makrocykliczne poliaminy, zastosowane w roli cząsteczek „gospodarza" polimerowych ciekłych membran, są zdolne do potencjałowego selektywnego rozróżnienia anionowych „gości", takich jak: nukleotydy adeninowe oraz izomery kwasu etyleno- i benzenodikarboksylowego. Selektywność procesu rozpoznawania zależy nie tylko od siły elektrostatycznego oddziaływania, ale również od możliwości tworzenia wiązań wodorowych.

Uzyskane wyniki wykazały, że lipofilowość cząsteczek sprotonowanych poliamin jest głównym parametrem decydującym o wielkości generowanego sygnału potencjałowego.

Literatura

1. Bühlman P., Bakker E., Pretsch E.: Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes, Chem. Rev., Vol. 98, 1593-1687, 1998.
2. Beer P.D., Gale P.A.: Anion Recognition and Sensing: The State of the Art. And Future Perspectives, Agnew. Chem. Int. Ed., Vol. 40, 486-516, 2001.
3. Schmidtchen F.P., Berger M.: Artificial Organic Host Molecules for Anions, Chem. Rev., 1609-1646, 1997.
4. Malinowska E., Niedziółka J., Roźniecka E., Meyerhoff M. E.: Salicylate-selective membrane electrodes based on Sn(IV)- and O=Mo(V)-porphyrins: differences in response mechanism and analutical performance, Journal of Electroanal. Chem., Vol. 514, 109-117, 2001.
5. Umezawa Y., Kataoka M., Takami W., Kimura E., Koike T., Nada H.: Potentiometric Adenosine Triphosphate Polyanion Sensor Using a Lipophilic Macrocyclic Polyamine Liquid Membrane, Anal. Chem., Vol. 60, 2392-2396, 1988.
6. Kataoka M., Naganawa R., Odashima K., Umezawa Y., Kimura E., Koike T.: Potentiometric Liquid Membrane Sensors That Discriminate Linear Homologs and Geometrical /Positional Isomers of Dicarboxylates, Anal. Lett., Vol. 22, 1089-1096, 1989.
7. Szymańska I., Radecka H., Radecki J., Pietraszkiewicz M., Pietraszkiewicz O.: Polymeric Liquid Membrane Electrodes Incorporated with Macrocyclic Hexaamines for Screening Adenine Nucleotides, Combinatorial Chem. & High Throughput Screening, Vol. 3, 509-517, 2000.
8. Szymańska I., Radecka H., Radecki J., Pietraszkiewicz M., Pietraszkiewicz O., Electroanalysis (przedstawiona do druku).
9. Umezawa Y., Umezawa K., Sato H.: Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes, Pure Appl. Chem., Vol. 12, 1851-2082, 2000.

Powyższe badania zostały wykonane w ramach badań statutowych IRZBiŻ PAN, Olsztyn oraz Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Warszawa.

Abstract

The lipophilic macrocyclic polyamines (Figure 1) have been applied as the sensory elements in liquid membrane electrodes destined for anionic analytes recognition. These compounds are characterizied by strong affinity to protons uptake. Thus, the PVC membranes incorporated with this type of ionophore beeing in contact with aqueous phase are expected to be multi-protonated at the membrane suface. In consequence, such membranes display a strong anion receptor function. This phenomenon was successfully adapted in macrocyclic polyamine liquid membrane electrodes in order to determine adenine nucleotides [5,7]. The strongest potentiometric response was observed in the presence of ATP^{-4}. The selectivity order was as follows: $ATP^{-4} > ADP^{-3} \cong AMP^{-2} > HPO_4^{-2}$. Electrode incorporated with ligand **2** generated stronger response in comparison to one containing ligand **1** (Figures 2, 3). This effect was caused by β-carboxyamide groups in alkyl chain, which stabilize plus charge on nitogen atoms gained upon protonation. The interference caused by Cl^- ions are negligible [7], so the electrode presented could be applied in the analysis of physiological samples.

The liquid membrane electrodes incorporated with polyamine **1**, **3**, **4**, **5** were used for the potentiometric recognition of geometrical isomers of dicarboxylate, and positional isomers of phtalate anions (Figure 4, 5) [8]. These membranes are able to distinguish not only double charged anions of dicarboxylic acids, but moncharged ones as well. This pointed out that both electrostatic interactions and hydrogen bounds are involved in the formation of supramolecular complex between poliamine and anionic analyte (Figure 6).

The influence of the chemical structure of macrocyclic poliamines studied on the selectivity of the anionic recognition have been discussed. It might be stated that the lipophilic poten protonated host is the crucial parameter governed the mechanism of the generation of potentiometric signals.