

*ChemHub – powerful scientific and educational UA-Visegrad  
tool for the development of green approaches*

*ChemHub – потужний науковий та освітній українсько-  
вишеградський інструмент для розвитку зелених підходів*

**COLLECTIVE MONOGRAPH  
КОЛЕКТИВНА МОНОГРАФІЯ**

Ужгород

“Патент”

2025

УДК 543+544+546+547+574+378

**ChemHub – потужний науковий та освітній українсько-вишеградський інструмент для розвитку зелених підходів. // Колективна монографія під загальною редакцією Василя ЛЕНДЄЛА** (автори: Avdeenko A., Danko E., Komarovska-Porokhnyavets O., Konovalova S., Koval G., Levandovskiy I., Lubenets V., Pantyo V., Sharapa D., Stadnytska N., Воробйов С., Команіцький В., Король Н., Кривов'яз А., Кут Д., Кут М., Лендел В., Малаховська Т., Марійчук Р., Мільович С., Пантьо В., Погодін А., Поп М., Онисько М., Сідей В., Сливка Мар., Сливка Мих., Студеняк Я., Фізер М., Фізер О., Філеп М.). / Електронне видання: eISBN - - - -. Ужгород. В-цтво ТДВ “Патент”. – 2025, 380с. Формат А4 (21.0\*29.7; 16\1.15).

*Колективна монографія сформована за результатами роботи 1-го міжнорядного форуму «Хімія та Екологія: Інновації та Сталий Розвиток для Майбутніх Поколінь», проведеного за підтримка Вішеградського фонду: проєкт № 22330251.*

Рекомендовано до друку Редакційно-Видавничою Радою Ужгородського національного університету (протокол № \_\_, за \_\_\_\_, 202\_\_); Вченою Радою Навчально-наукового інституту хімії та екології (протокол № 3 за 29 листопада, 2024; протокол № \_\_ за \_\_\_\_, 202\_\_) та Вченою Радою Ужгородського національного університету (протокол № \_\_ за \_\_\_\_, 202\_\_).

eISBN - - - -

© ТДВ “Патент”, 2025

© Ужгородський національний університет, 2024, 2025

**ChemHub – powerful scientific and educational UA-Visegrad tool for the development of green approaches. // Collective monograph under the general editorship of Vasyl LENDEL** (authors: Avdeenko A., Danko E., Komarovska-Porokhnyavets O., Konovalova S., Koval G., Levandovskiy I., Lubenets V., Pantyo V., Sharapa D., Stadnytska N., Vorobyov S., Komanitsky V., Korol N., Kryvoviyaz A., Kut D., Kut M., Lendel V., Malakhovska T., Mariychuk R., Milovich S., Pantyo V., Pogodin A., Pop M., Onysko M., Sidey V., Slivka Mar., Slivka Mykh., Studenyak Ya., Fizer M., Fizer O., Filep M.). / Electronic edition: eISBN - - - -. Uzhhorod. Publishing House of ALC “Patent”. – 2025, 380p. Format A4 (21.0\*29.7; 116\1.15).

*Collective Monograph is formed on the results yielded by the 1st International Chemical Hub forum "Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations", which was held with the supporting of Visegrad Foundation: Visegrad+ project № 22330251.*

Recommended for publication by the Editorial and Publishing Council of Uzhhorod National University (protocol № \_\_, dated \_\_\_\_, 202\_\_); the Academic Council of Educational-Scientific Institute of Chemistry and Ecology (protocol № 3, dated November 29, 2024; protocol № \_\_ dated \_\_\_\_, 202\_\_) and the Academic Council of Uzhhorod National University (protocol № \_\_, dated \_\_\_\_, 202\_\_).

eISBN - - - -

©ALC “Patent”, 2025

©Uzhhorod national university, 2024, 2025

**Розділ № 5 \ Chapter № 5**

**Гетероциклічні сполуки як іонофори  
у потенціометричних методах аналізу**

**КОРОЛЬ Наталія, ФІЗЕР Максим, ФІЗЕР Оксана, КУТ Микола,  
СЛИВКА Михайло**

*Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна,  
nataliya.korol@uzhnu.edu.ua*

***Надіслано: 31.10.2024***

***Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ***

***Розміщено онлайн: 29.11.2024***

***Ключові слова:*** гетероцикли, іонофори, потенціометрія.

Органічні гетероциклічні сполуки відіграють важливу роль у сучасній аналітичній хімії [1, 2]. Завдяки своїй унікальній хімічній структурі та здатності до специфічної взаємодії з іонами різних елементів, ці сполуки широко застосовуються як іонофори — функціональні компоненти сенсорів, що забезпечують високу селективність та чутливість [3-7].

У потенціометричних методах визначення іонофори виконують ключову функцію, визначаючи селективність сенсорів щодо конкретних іонів, органічні гетероциклічні сполуки ідеально підходять для цієї задачі через:

1. **Поляризованість** і наявність гетероатомів, які сприяють утворенню міцних комплексів з іонами [8].
2. **Різноманіття структур** дозволяє налаштовувати їхні хімічні властивості для вирішення конкретних аналітичних завдань [9].
3. **Стабільність** у часі забезпечує довговічність сенсорів і надійність вимірювань [10].

Приклади успішного застосування включають використання функціональних похідних таких сполук як піразоли [11, 12], тіазоли [13, 14], триазоли [15, 16] та інші, які демонструють високу селективність до катіонів лужних, лужноземельних металів, важких металів, а також до деяких аніонів.

Дана монографія присвячена систематичному опису використання органічних гетероциклічних сполук у ролі іонофорів для потенціометричних методів аналізу, опублікованих за останні 10 років.

## 1. П'ятичленні моногетероциклічні сполуки з двома гетероатомами

### 1.1. Похідні піразолу

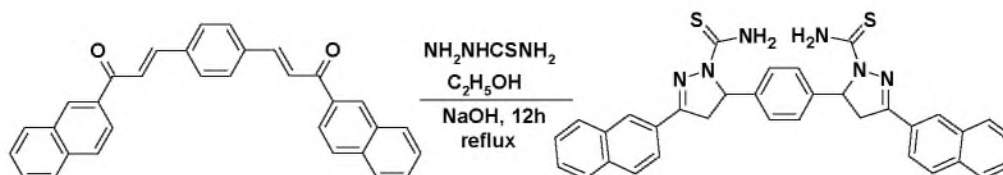
Групою авторів [17] розроблено новий мембранний потенціометричний датчик на основі полівінілхлориду (ПВХ) для визначення іонів хрому(III). В якості нейтрального іонофору було застосовано 5,5'-(1,4-фенілену)біс(3-(нафталін-1-іл)-4,5-дигідро-1H-піразол-1-карботіоамід. Оптимальний склад найефективнішої мембрани містив іонофор, тетракіс(4-хлорфеніл)борат калію (КТрСІРВ), дибутилфталат (DBP) і ПВХ у співвідношенні 5,5:1,5:55:38 (мг). Сенсор має робочий діапазон концентрацій  $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-1}$  моль/л, межу виявлення  $1,7 \times 10^{-6}$  моль/л, час відгуку 8 с та працює в широкому діапазоні рН 5,0–11,0. Даний датчик продемонстрував найкращу селективність для іонів хрому (III) відносно ряду інших досліджених катіонів, включаючи лужні, лужноземельні, важкі та перехідні метали. Крім того, розроблений сенсор показує хорошу можливість повторного використання та стабільність.

Як показало дослідження, розроблений сенсор можна використовувати як індикаторний електрод у кількісному визначенні іонів  $\text{Cr}^{3+}$  шляхом потенціометричного титрування етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Титрування було успішно застосовано на зразках промислової води, дистильованої води, а також на прикладі стічних

ВОД.

Інофор, тобто 5,5'-(1,4-фенілен)біс(3-(нафталін-1-іл)-4,5-дигідро-1Н-піразол-1-карботіоамід був синтезований згідно зі Схемою 1.

Схема 1



Цією ж дослідницькою групою [18] розроблено новий твердотільний контактний потенціометричний мембранний електрод на основі біс-1,5-диметил-2-феніл-1,2-дигідро-3Н-піразол-3-ону (Рис. 1) в якості іонофору, який селективно діє на іон  $\text{Hg}^{2+}$ . В рамках дослідження вивчено потенціометричну поведінку електрода в діапазоні концентрацій від  $1,0 \times 10^{-2}$  до  $1,0 \times 10^{-6}$  моль/л іона ртуті і результати показали хорошу лінійність ( $R^2 = 0,9997$ ) з межею виявлення  $1,2 \times 10^{-7}$  моль/л та високою селективністю щодо іонів  $\text{Hg}^{2+}$ , не піддаючись впливу інших іонів. Електрод продемонстрував зміну потенціалу на  $62,0 \pm 2,0$  мВ для кожного десятикратного збільшення концентрації іонів ртуті(II). Потенціометричний відгук електрода досліджували в діапазоні рН від 3,0 до 10,0. Як і у випадку з попереднім вищеописаним похідним піразолу, даний експеримент також проводили з метою визначення ртуті (II) у різних зразках води. Доведеним є і його використання з ЕДТА як індикаторного електрода у потенціометричному титруванні іонів ртуті (II).

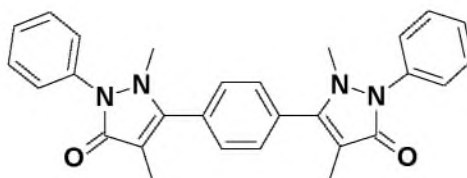


Рис. 1. Формула іонофору - 5,5'-(1,4-фенілен)біс-1,5-диметил-2-феніл-1,2-дигідро-3Н-піразол-3-ону.

## 2. П'ятичленні моногетероциклічні сполуки з трьома гетероатомами

### 2.1. Похідні 1,2,4-триазолу

Конструкція, робочі характеристики та застосування нового мембранного ПВХ електрода для визначення іонів  $\text{Bi}^{3+}$  на основі 5-(3,4,5-триметоксифеніл)-4-аміно-1,2,4-тріазол-3-тіолу (Рис. 2) як іонофору та *o*-нітрофеніл-октиловий етер (*o*-NPOE) як пластифікатора описані в роботі [19]. Розроблений датчик продемонстрував Нернстівський відгук для іона  $\text{Bi}^{3+}$  в діапазоні від  $5,0 \times 10^{-7}$  моль/л до  $1,0 \times 10^{-2}$  моль/л з нахилом 19,8 мВ/декаду. Робочий діапазон рН датчика становить 3,0–6,0. Електрод демонструє час відгуку 6 с і може використовуватися щонайменше п'ять тижнів без будь-якої значної розбіжності у результатах. Він володіє хорошою селективністю щодо широкого спектру іонів лужних, лужноземельних, перехідних і важких металів. Запропонований електрод може бути використаний як електрод-індикатор при потенціометричному титруванні іонів  $\text{Bi}^{3+}$  з ЕДТА та при визначенні вмісту  $\text{Bi}^{3+}$  у шлункових препаратах.

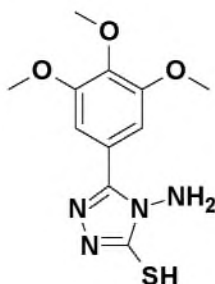


Рис. 2. Формула іонофору - 5-(3,4,5-триметоксифеніл)-4-аміно-1,2,4-тріазол-3-тіолу.

### 3. Шестичленні моногетероциклічні сполуки з одним гетероатомом

#### 3.1. Похідні піридину

Гетероциклічні сполуки на піридину та сечовини (Рис. 3), що містять групи донорів/акцепторів водневих зв'язків, використовувалися як іонофори для виготовлення полімерних мембранних іон-селективних електродів для визначення гідросульфід-, гідросульфат-аніонів [20]. Оптимізація мембранного компонента, такого як ліпофільні добавки та пластифікатори, призвела до отримання іон-селективних електрода, що демонструють реакцію Нернста на гідросульфід/гідросульфат з покращеною селективністю щодо ліпофільних аніонів і галогенідів (Рис. 4). Для застосування з метою визначення гідросульфату в пробах води для гідросульфиду використовувалися оптимізовані іон-селективні електроди з хорошою оборотністю та покращеними межами виявлення (з лінійним діапазоном  $5 \times 10^{-5}$  М -  $1 \times 10^{-2}$  М та межею виявлення  $1 \times 10^{-6}$  М).

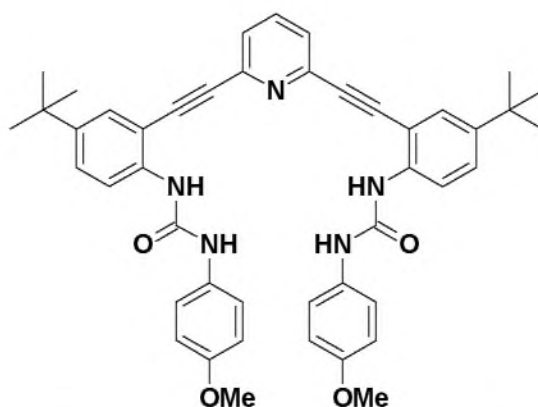


Рис. 3. Формула іонофору -  $N,N'$ -{піридин-2,6-диїлбіс[(етин-2,1-диїл)4-*трет*-бутилфеніл-2,1-диїл]} біс( $N'$ -(4-метоксифеніл)сечовини).

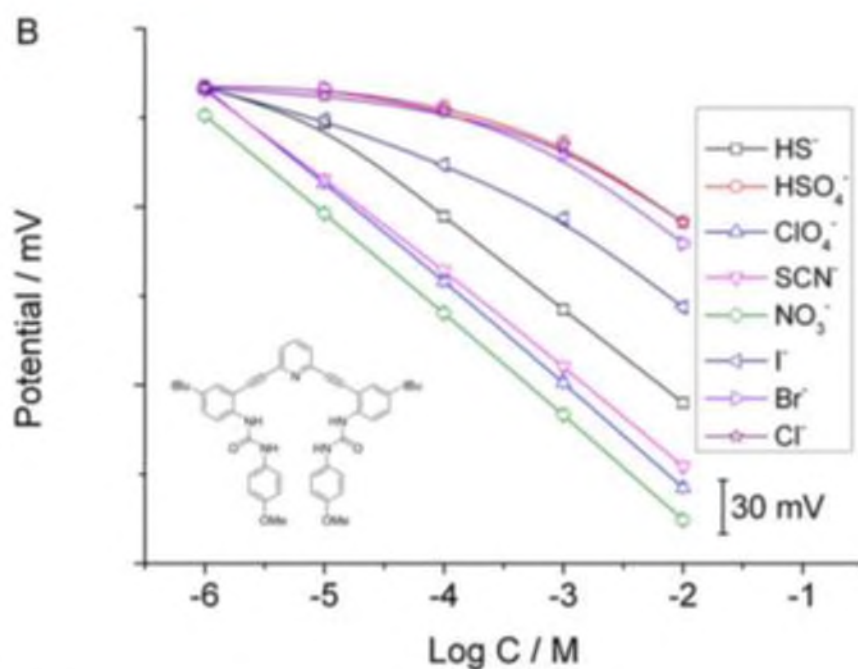
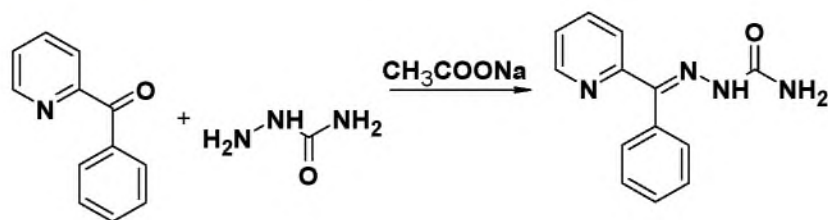


Рис. 4. Результати потенціометричного визначення аніонів при використанні іонофору -  $N,N'$ -{піридин-2,6-диїлбіс[(етин-2,1-диїл)4-*трет*-бутилфеніл-2,1-диїл]}біс( $N'$ -(4-метоксифеніл)сечовини).

Авторами [21] було виготовлено та досліджено новий мембранний електрод із полівінілхлориду (ПВХ) із використанням 2-бензоїлпіридинсемікарбазону як іонофору з діоктилфталатом як пластифікатором і тетрафенілборатом натрію (NaTBP) для селективного визначення іонів  $Zn(II)$ . Найращі результати показав електрод у масовому співвідношенні: ПВХ 30%, пластифікатор 58%, NaTBP 8% та 2-бензоїлпіридинсемікарбазону 4%. Синтез іонофору відбувався за реакцією, наведеною на Схемі 2. Встановлено, що датчик забезпечує лінійну реакцію в діапазоні концентрацій  $1,0 \times 10^{-2}$ – $4,56 \times 10^{-6}$  М з межею виявлення  $2,28 \times 10^{-6}$  М і часом відгуку  $< 10$  с. Електрод можна використовувати не менше шести місяців без розбіжності потенціалу. Апробацію проводилася на зразках фруктів і овочів.

Схема 2



## 4. Конденсовані гетероциклічні сполуки

### 4.1. Індол

Твердотільні потенціометричні сенсори для визначення кальцію були розроблені авторами роботи [22]. Сенсори були сконструйовані шляхом нанесення тонкої плівки суміші полімерних мембран на золоті електроди, які були попередньо покриті провідником – полі(3,4-етилендіокситіофеном) як перетворювачем іонів та електронів (Рис. 5). В роботі було досліджено більше 40 сенсорів, які містили різну кількість різних іонофорів з аніонною ліпофільною добавкою та без неї. В якості іонофорів були вивчені похідні індолу, наведені на Рис. 6.

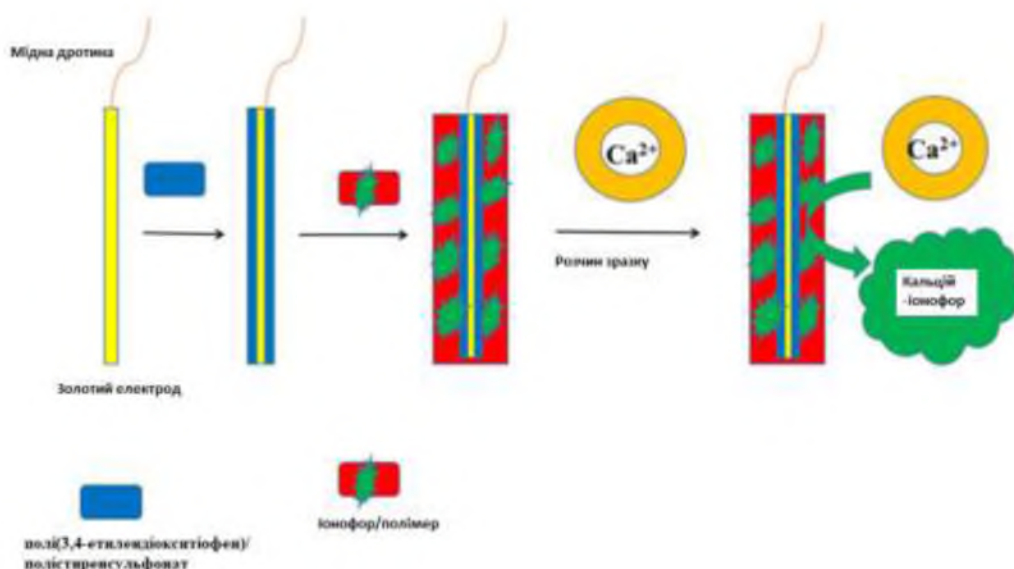


Рис. 5. Схема запропонованого у роботі [22] сенсора для визначення кальцію.

Сенсори були використані для визначення концентрації кальцію в сироватці крові. Результати порівнювали з результатами, отриманими за допомогою стандартного аналізатора електролітів, отриманих у клінічної лабораторії. Вміст кальцію корелював при визначенні обома методами.

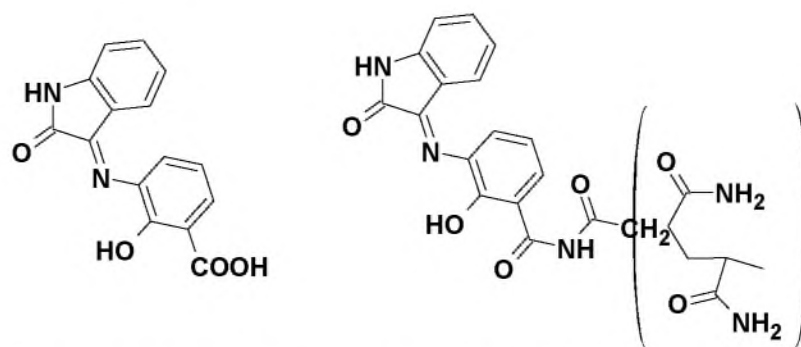


Рис. 6. Формули іонофорів – похідних 2-гідрокси-3-[(*E*)-(2-оксо-1,2-дигідро-3*H*-індол-3-іліден)аміно]бензойної кислоти.

#### 4.2. Хіназолін

Дослідники виявили, що хіназоліни та їх похідні містять різні типи гетероциклічних молекул, які є важливими хромофорами з бажаними електрохімічними властивостями для застосування в сфері іон-селективних сенсорів [23]. Металокомплекси цих сполук продемонстрували значні електрохімічні властивості як іонофори або електродоактивні речовини для виготовлення іон-селективних електродів з різними полімерними мембранами (Рис. 7). Так, похідні хіназоліну були застосовані як іонофори у ПВХ матриці для виготовлення потенціометричних іон-селективних електродів для визначення бутраліну, гідроксисаміну і нітриту, а також для визначення іонів важких металів, таких як  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Th}^{4+}$ . Дослідження проводилося на зразках харчових продуктів, питної води, напоїв, добрив, ґрунтових промислових.

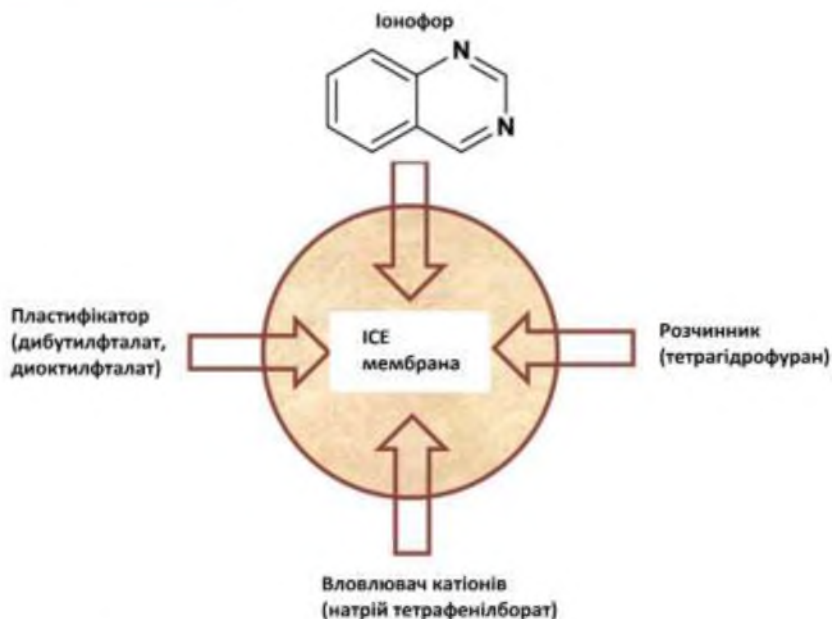


Рис. 7. Склад іон-селективної мембани, дослідженої в роботі [23].

#### 4.3. Кукурбітурил

Авторами [24] описано визначення активованих біогенних амінів за допомогою іонно-парної хроматографії в поєднанні з потенціометричним детектуванням для контролю якості харчових продуктів. Для отримання аміноселективного електрода використовувався кукурбіт[6]урил (Рис. 8) в якості іонофору. Біогенні аміни були розділені із застосуванням колонки C18 в якості нерухомої фази. Цей метод включає градієнтне елюювання рухомою фазою, що містить літій-форміатний буфер, ацетонітрил і натрієву сіль бутансульфонової кислоти як агент іонної пари. Запропонований метод дозволив одночасно виявити десять біогенних амінів, а саме: метиламін, етиламін, путресцин, кадаверин, гістамін, спермідин, спермін, тирамін, фенілетиламін і триптамін. Аналіз зразків томатів показав показники вилучення від  $85,8 \pm 0,0\%$  до  $108,5 \pm 0,0\%$ , що підтверджує високу точність запропонованого методу. Таким чином, запропонована система є привабливим і надійним підходом для простого, швидкого та екологічнішого визначення біогенних амінів у харчових продуктах.

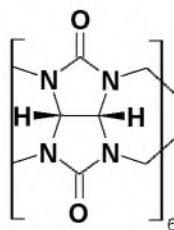


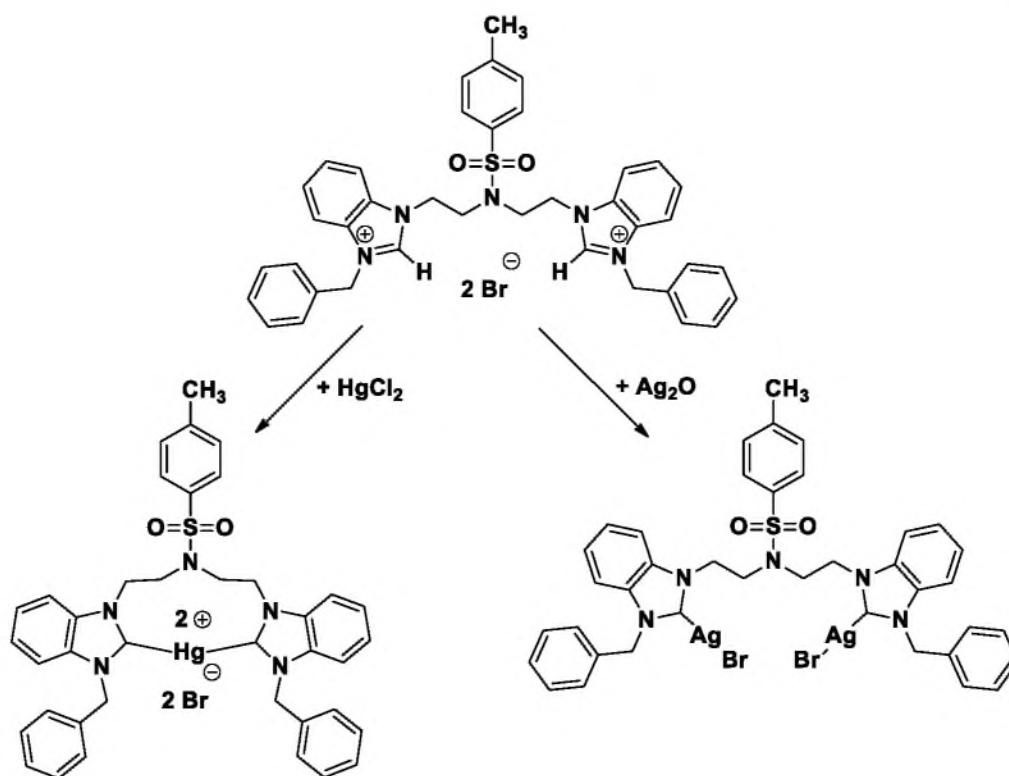
Рис. 8. Формула кукурбіт[6]урилу.

#### 4.4. Бензімідазол

Групою авторів [25] було створено новий потенціометричний самопластифікуючий поліпірольний датчик на основі бідентатного біс-NHC ліганду для визначення катіонів  $\text{Hg}^{2+}$ . Іонофор, а саме біс[1-бензил-бензімідазолілметил]-4-метилбензолсульфонамід бромід (NHCL) (Схема 3) був успішно синтезований і охарактеризований за допомогою фізико-хімічних методів аналізу. Електрод із оптимальним мембранним складом продемонстрував хорошу реакцію Нернста на катіони  $\text{Hg}^{2+}$  в діапазоні від  $1,0 \times 10^{-6}$  до  $1,0 \times 10^{-2}$  М з межею виявлення  $2,5 \times 10^{-7}$  М та часом відгуку приблизно 20 секунд при кімнатній температурі. Запропонований мембранний сенсор був успішно використаний для визначення різних концентрацій ртуті(II) в реальних зразках із задовільними результатами

В іншій роботі [26] даний іонофор був вперше успішно використаний для визначення іона  $\text{Ag}^+$ . Взаємодію між NHCL та катіоном  $\text{Ag}^+$  (Схема 3) досліджували спектрофотометрично визначаючи стехіометрію комплексу (1:2)  $\text{NHCL}:\text{Ag}^+$  у розчиннику ДМСО. Потенціометрична відповідь електрода на катіон  $\text{Ag}^+$  була лінійною від  $2,5 \times 10^{-6}$  до  $1,0 \times 10^{-1}$  М з межею виявлення  $2,00 \times 10^{-6}$  М і часом відгуку приблизно 20 секунд при кімнатній температурі та робочому діапазоні рН 3,5–9,0. Запропонований електрод застосовувався для прямого визначення катіонів  $\text{Ag}^+$  у водопровідній воді та стандартних пробах із достатньою точністю та прецизійністю.

Схема 3



#### 4.5. Бензотіазол

Хелатні іонофори на основі бензотіазолу, такі як 1,3-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]пропан (L1) і 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетан(L2) (Рис. 9) були синтезовані та досліджені як нейтральні іонофори у виготовленні  $\text{Cu}^{2+}$  іон-селективних електродів [27]. В рамках дослідження було сконструйовано різноманітні електроди на основі ПВХ, електроди з графіту з покриттям та електроди з піролітичним графітом та покриттям. Встановлено, що електрод масового складу 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетан:ПВХ:1-хлоронафтален:натрій тетрафенілборат у співвідношенні 6:39:53:2 має найкращі потенціометричні характеристики. Порівняльні дослідження різних типів електродів на основі 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-фенокси]2-етоксиетану показують, що електрод з піролітичним графітом та покриттям показує найкращі результати з точки зору характеристик: низької межі виявлення  $6,30 \times 10^{-9}$  моль/л,

нернстівським нахилом 29,5 мВ/декаду та часом відгуку 9 с, і може використовуватися протягом 5 місяців без будь-яких істотних розбіжностей у його потенціометричних характеристиках. Датчик використовувався для виявлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у зразках води, ґрунту та лікарських травах, і, крім цього, датчик також використовувався як індикаторний електрод у потенціометричному визначенні  $\text{Cu}^{2+}$  з ЕДТА.

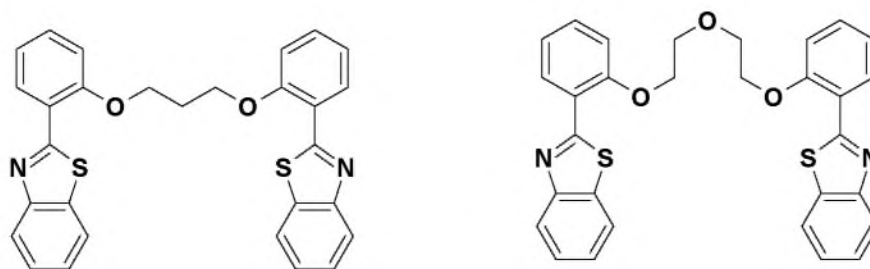
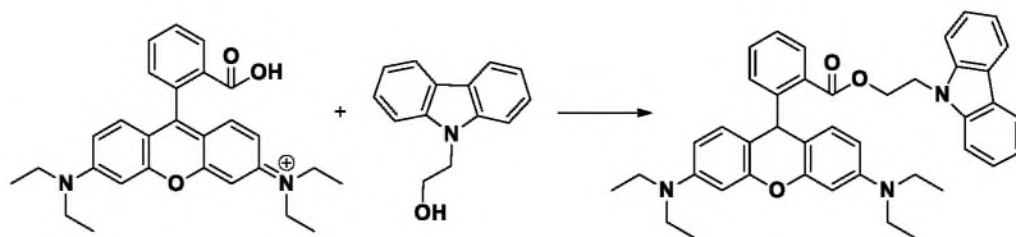


Рис. 9. Формули 1,3-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-феноксипропану (зліва) та 1,2'-біс[2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-феноксі]2-етоксиетану (справа)

#### 4.6. Карбазол

Автори роботи [28] синтезували іонофор реакцією естерифікації між родаміном В і 9Н-карбазол-9-етанолом (Схема 4), а отриману сполуку піддавали електрополімеризації методом циклічної вольтамперометрії. Отриманий полімер наносили на скло ІТО та електрод із трафаретним друком. Робочий діапазон селективності даного полімерного іонофору до іонів ртуті (II) був відрегульований до діапазону  $10^{-2}$  М- $10^{-9}$  М і  $10^{-2}$  М- $10^{-11}$  М для системи ІТО/скло та електродної системи з трафаретним друком відповідно. Встановлено, що значення межі виявлення становлять  $6,4 \times 10^{-9}$  М і  $2,02 \times 10^{-12}$  М за системами електродів ІТО/скло та трафаретного друку відповідно.

Схема 4



#### 4.7. Тіазин

У дослідженні [29] комплексоутворення 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-ону (Рис. 10) з 14 різними катіонами було вивчено за допомогою теорії функціоналу густини. На початку структури ліганду, різних катіонів та їх похідних комплексів були оптимізовані геометрично. Потім на них були проведені ІЧ-розрахунки, щоб отримати значення ентальпії утворення та вільної енергії Гіббса. Отримані результати підтверджують, що 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-он утворює найміцніший і найбільш стабільний комплекс з катіоном  $\text{Cr}^{3+}$ . Отримані значення зміни ентальпії утворення також були найнижчими для хрому (III), що доводить екзотермічну процедуру комплексоутворення (Рис. 11). Враховуючи, отримані результати встановлено, що дану гетероциклічну сполуку можна використовувати як електроактивну речовину для розробки  $\text{Cr}^{3+}$  селективного потенціометричного електрода. Усі розрахунки були застосовані на основі теорії функціоналу густини на рівні B3LYP/6-31G(d).

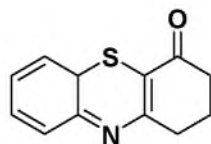


Рис. 10. Формула 2,3-дигідро-1Н-фенотіазин-4(5аН)-ону

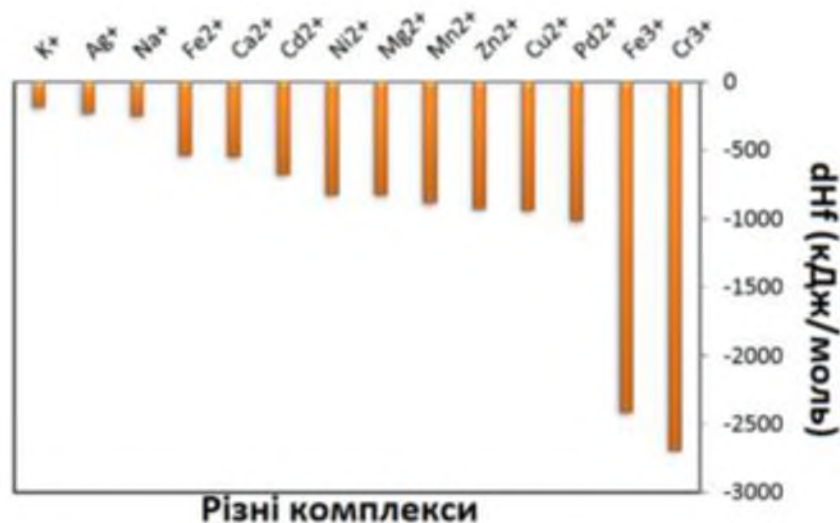


Рис. 11. Значення зміни ентальпії для досліджуваних комплексів.

## 5. Основи Шиффа

Похідні основи Шиффа, які містять псевдопорожнини з різними гетероатомами (O, N і S), були розроблені, синтезовані та досліджені щодо їх поведінки при виявленні різних іонів металів [30]. У дослідженнях ультрафіолетового випромінювання та флуоресценції всі три рецептори з досліджуваними речовинами (Рис. 12) показали чутливу реакцію на  $\text{Cu}^{2+}$ , тоді як тіофеновмісна сполука показала чутливість також до іонів  $\text{Hg}^{2+}$ . Електрохімічні експерименти показали межі виявлення  $\text{Cu}^{2+}$   $1,41 \times 10^{-7}$  М -  $9,8 \times 10^{-7}$  М. Межа виявлення тіофеновмісного рецептора до  $\text{Hg}^{2+}$  становила  $5,61 \times 10^{-8}$  М. Сенсори були сконструйовано на базі вугільних електродів і апробовані на зразках підземних вод.

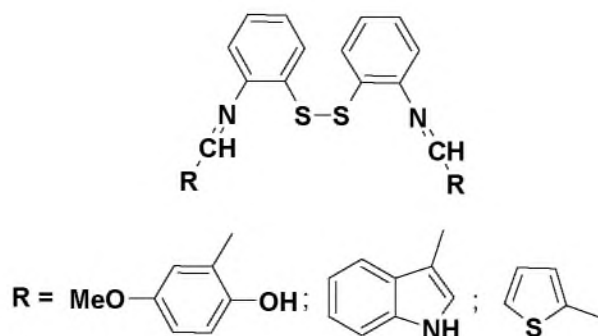


Рис. 12. Формули досліджених основ Шиффа.

## 6. Макрогетероциклічні сполуки та полімери

### 6.1. Діазациклооктадекан

На основі 4,13-дидецил-1,7,10,16-тетраокса-4,13-діазациклооктадекану (криптофікс22DD) (Рис. 13) як іонофору було виготовлено новий полівінілхлоридний (ПВХ) мембранний сенсор для кількісного визначення церію (III) [31]. Датчик демонструє лінійний діапазон концентрації  $1,0 \times 10^{-6}$  -  $1,0 \times 10^{-1}$  М, з нахилом Нернста  $18,0 \pm 1,0$  мВ/декаду, межею виявлення  $9,7 \times 10^{-7}$  М і часом відгуку 5 с. Даний сенсор може використовуватися протягом двох місяців без будь-яких значних розходжень у його потенціалі. Запропонований датчик виявив високу селективність до іона  $\text{Ce}^{3+}$  щодо деяких катіонів лужних, лужноземельних і перехідних металів, який можна використовувати в широкому діапазоні рН 2,0-11,0. Сенсор успішно використовувався як індикаторний електрод при потенціометричному титруванні іона  $\text{Ce}^{3+}$  розчинами ЕДТА і йодиду натрію.

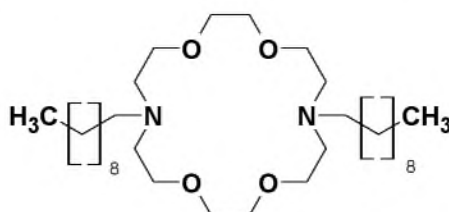


Рис. 13. Формули 4,13-дидецил-1,7,10,16-тетраокса-4,13-діазациклооктадекану (криптофікс22DD).

### 6.2. Хіральні ларіатні ефіри моноаза-15-краун-5

Хіральні ларіатні ефіри моноаза-15-краун-5 (Рис. 14), приєднані до ланки 1,2-О-ізопропіліден- $\alpha$ -D-глюкофуранозиду було синтезовано та досліджено в якості іонофорів та вивчено їхню екстрагувальну здатність цих макроциклів до пікратів лужних металів та амонію в системі дихлорметан–вода. Пластифіковані мембранні електроди з ПВХ були виготовлені з похідної трифенілметилового(тритилового) ефіру на основі  $\alpha$ -D-глюкофуранозиду. Один з одержаних ларіатних ефірів на основі 1,2-О-ізопропіліден- $\alpha$ -D-глюкофуранозиду продемонстрував високу селективність щодо іонів срібла  $\text{Ag}^+$  [32].

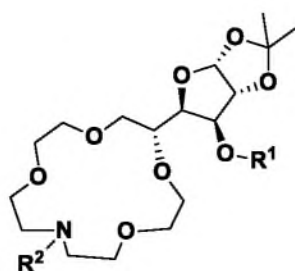


Рис. 14. Формули ларіатних ефірів моноаза-15-краун-5.

### 6.3. Калікспірол

Рецептор на основі арил-заміщеного калікс[4]піролу з монофосфонатним мостиком (Рис. 15) виявляє значну спорідненість до креатиніну та катіону креатиніну [33]. Рецептор працює, включаючи визначувану молекулу у свою полярну ароматичну порожнину та встановлюючи спрямовані взаємодії у трьох вимірах. При включенні у відповідну полімерну мембрану ця молекула діє як іонофор. Саме за цим принципом і був розроблений високочутливий і селективний потенціометричний сенсор, придатний для визначення рівня креатиніну в біологічних рідинах, таких як сеча або плазма, точним, швидким, простим і економічно ефективним способом.

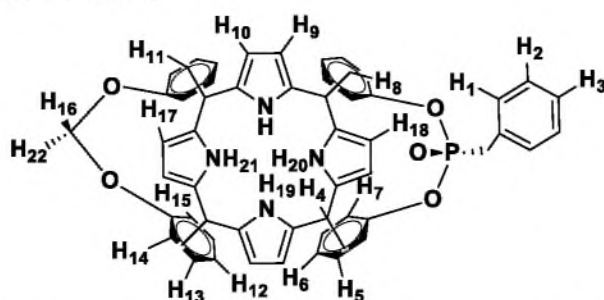


Рис. 15. Формула арил-заміщеного калікс[4]піролу з монофосфонатним мостиком.

#### 6.4. Оксованадат (IV) гетеромакроциклічних сполук

Високоселективні мембранні електроди з ПВХ на основі комплексів оксованадату (IV) гетеромакроциклічних сполук (Рис. 16) як нових йодидселективних іонофорів для іонселективних електродів (ІСЕ) були виготовлені з композицією ПВХ (28,1 мас.%), пластифікатори (69,3 мас.%), іонофори (2,6 мас.%), усувачі катіонів (15 мол.% відносно іонофору) [34]. Електрод, виготовлений з тетрафенілпорфірину оксованадію (IV) з 2-нітрофеніл октиловим ефіром (o-NPOE) як розчинником мембрани та тетрадодециламоній хлоридом (TDDACl) як усувачем катіонів, виявив найкращу чутливість у широкому діапазоні концентрацій від  $5,0 \times 10^{-7}$  до  $2,1 \times 10^{-2}$  М з нахилом Нернста -59,02 мВ/декаду та найвища іонна селективність до іонів  $I^-$  порівняно з перхлорат-іонами ( $I^-/ClO_4^- = 91$ ).

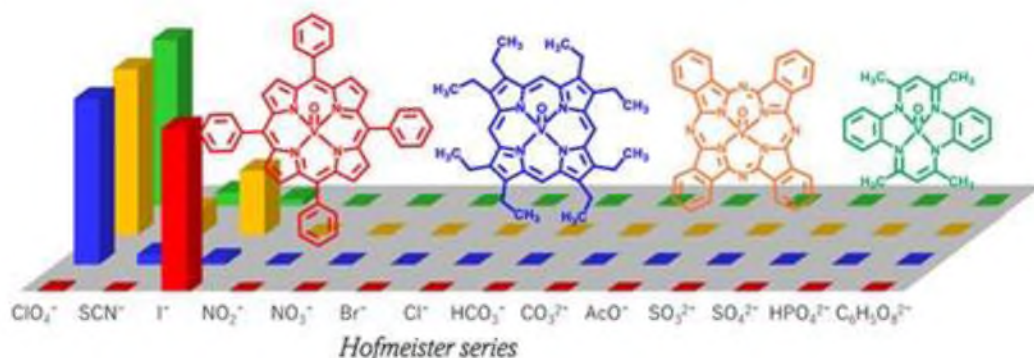


Рис. 16. Серія Гофмейстера досліджуваних аніонів та формули оксованадатів (IV) гетеромакроциклічних сполук.

#### Acknowledgment

Наукове дослідження підтримане проєктом МОН України (№ Державної реєстрації 0124U000364).

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Anderson R. G., Nickless G. Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review. *Analyst*, 1967, 92, 207-238.

2. Machado M. E., Nascimento M. M., Bahia P. V. B., Martinez S. T., de Andrade J. B. Analytical advances and challenges for the determination of heterocyclic aromatic compounds (NSO-HET) in sediment: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 150, 116586.
3. Otazo-Sánchez E., Pérez-Marín L., Estévez-Hernández O., Rojas-Lima S., Alonso-Chamarro J. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 2001, 2211-2218.
4. Otazo-Sánchez E., Ortiz-del-Toro P., Estévez-Hernández O., Pérez-Marín L., Goicoechea I., Cerón Beltran A., Villagómez-Ibarra J. R. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58, 2281-2290.
5. Herges R., Dikmans A., Jana U., Köhler F., Jones P., Dix I., Fricke T., König B. Design of a Neutral Macrocyclic Ionophore: Synthesis and Binding Properties for Nitrate and Bromide Anions. *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3004-3014.
6. Veljković J., Molčanov K., Kojić-Prodić B., Mlinarić-Majerski K. Thiamacrocyclic Lactones: New Ag(I)-Ionophores. Ines Vujasinović. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73, 9221-9227.
7. Jumal J., Yamin B. M., Ahmad M., Heng L. Y. Mercury Ion-Selective Electrode With Self-plasticizing Poly(n-buthylacrylate) Membrane Based On 1,2-Bis-(N'-benzoylthioureido)cyclohexane As Ionophore. *APCBEE Procedia*, 2012, 3, 116-123.
8. Choi H. S., Suh S. B., Cho S. J., Kim K. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1998, 95, 12094-12099.
9. Ferdani R., Gokel G. W. Ionophores. In: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry - Two-Volume Set (Print)*, 2004. CRC Press.
10. Buhlmann P., Umezawa Y. Lifetime of Ion-Selective Electrodes Based on Charged Ionophores. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 1843-1852.

11. Colozza N., Casanova A., Fernández-Pérez B. M., Crespo G. A., Flores G. A., Kavallieratos K., de Gracia J., Ahlquist M., Cuartero M. Insights into Tripodal Tris(pyrazolyl) Compounds as Ionophores for Potentiometric Ammonium Ion Sensing. *ChemElectroChem*, 2022, 9, e202200716.
12. Săcărescu L., Chibac-Scutaru A. L., Roman G., Săcărescu G., Simionescu M. Selective detection of metal ions, sulfites and glutathione with fluorescent pyrazolines: a review. *Environ Chem Lett.*, 2023, 21, 561–596.
13. Kim H.-S., Kim D.-H., Kim K. S., Choi J.-H., Choi H.-J., Kim S.-H., Shim J. H., Cha G. S., Nam H. Cation selectivity of ionophores based on tripodal thiazole derivatives on benzene scaffold. *Talanta*, 2007, 71, 1986–1992.
14. Singhal D., Singh A. K., Upadhyay A. Highly selective potentiometric and colorimetric determinations of cobalt (II) ion using thiazole based ligands. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 45, 216–224.
15. Kumar P., Sharma H. K., Shalaan K.G. Development of Chromium(III) Selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Triazole Derivative as an Ionophore. *Journal of Chemistry*, 2013, 142752.
16. Zahran E. M., Hua Y., Li Y., Flood A. H., Bachas L. G. Triazolophanes: A New Class of Halide-Selective Ionophores for Potentiometric Sensors. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 368–375.
17. Isildak Ö., Özbek O., Gürdere, M. B. Development of Chromium(III)-selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Pyrazole Derivative as an Ionophore in PVC Matrix and its Applications. *J. Anal. Test.*, 2020, 4, 273–280.
18. Isildak O., Yildiz I., Erenler R., Dag B., Isildak I. Hg(II) Ion-Selective Electrodes with PVC Membranes Based on Bis-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-one. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2022, 95, 353–358.
19. Wang H.-X., Yan Z.-N., Wen X.-L., Kang Y.-X., Zhang S.-Y. A bismuth(III) PVC membrane ion selective electrode based on 5-(3,4,5-

trimethoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole-3-thiol. Chinese Chemical Letters, 2015, 26, 1147-1149.

20. Li L., Du P., Zhang Y., Duan Y., Li Y., Qian Y., Zhang P., Guo Q. Deploying hydrogen bond donor/acceptor on arylethynyl scaffold I: PN-heterocycles and urea based cleft ionophores for hydrosulfide/hydrosulfate selective electrodes. *Sensors & Actuators: B. Chemical.*, 2021, 345, 130416.

21. Suman S., Singh R. Zn(II)-selective poly (vinyl chloride) (PVC) membrane electrode based on Schiff base ligand 2-benzoylpyridine semicarbazone as an ionophore. *J Polym Eng.*, 2020; 40, 842–847.

22. Abbas M. N., Magar H. S. Highly sensitive and selective solid-contact calcium sensor based on Schiff base of benzil with 3-aminosalicylic acid covalently attached to polyacrylic acid amide for health care. *J Solid State Electrochem.*, 2018, 22, 181–192.

23. Mohan C., Robinson J., Negi A. Ion-Selective Electrode (ISE) Based on Polyvinyl Chloride Membrane Formed from Heterocyclic Quinazoline Compounds as Ionophore material. *Engineering Proceedings*, 2023, 48, 10.

24. Gil R. L., Amorim C. G., Montenegro M. S. B. S. M., Araújo A. N. Determination of biogenic amines in tomato by ion-pair chromatography coupled to an amine-selective potentiometric detector. *Electrochimica Acta*, 2021, 378, 138134.

25. Said N.R., Rezayi M., Narimani L., Manana N. S. A., Alias Y. A novel potentiometric self-plasticizing polypyrrole sensor based on a bidentate bis-NHC ligand for determination of Hg(II) cation. *RSC Adv.*, 2015, 5, 76263.

26. Said N.R., Rezayi M., Narimani L., Al-Mohammed N. N., Manana N. S. A., Alias Y. A New N-Heterocyclic Carbene Ionophore in Plasticizer-free Polypyrrole Membrane for Determining Ag<sup>+</sup> in Tap Water. *Electrochimica Acta*, 2016, 197, 10-22.

27. Singh A. K., Sahani M. K., Bandi K. R., Jain A. K. Electroanalytical studies on Cu (II) ion-selective sensor of coated pyrolytic graphite electrodes based on N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterocyclic benzothiazol ligands. *Materials Science and Engineering*, 2014, C 41, 206–216.

28. Şahutoğlu A. K., Kaya I. Synthesis and a new mercury (II) ion sensor application of conductive polymer containing rhodamine B. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 141, 50-57.
29. Sarvestani M. R. J., Ahmadi R. Evaluating the performance of 2,3-dihydro-1H-phenothiazine-4(5aH)-one as an ionophore in construction of a cation selective electrode by density functional theory. *International Journal of New Chemistry*, 2018, 5, 1-10.
30. Kaur S., Kaur J., Sharma J., Kaur I. S–S bridged Schiff bases as versatile ionophores: Synthesis and application for electrochemical sensing of Copper(II) and Mercury(II). *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1287, 342122.
31. Mehranfar F., Ghaemi A., Tavakkoli H. Highly selective and sensitive sensor based on 4,13-didecyl-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecane as a heterocyclic ionophore. *International Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2016, 6, 1-70.
32. Rapi Z., Ozohanics O., Tóth G., Bako P., Hofler L., Nemcsok T., Kanya N., Keglevich G. Syntheses and complexing ability of  $\alpha$ -D-glucopyranoside- and  $\alpha$ -D-xylofuranoside-based lariat ethers. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 2016, 85, 19–32.
33. Guinovart T., Hernández-Alonso D., Adriaenssens L., Blondeau P., Martínez-Belmonte M., Rius F. X., Andrade F. J., Ballester P. Recognition and sensing of creatinine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2435.
34. Moriuchi-Kawakami T., Higashikado A., Hirahara M., Fujimori K., Moriuchi T. Oxovanadium(IV) heteromacrocyclic complexes as ionophores for iodide-selective electrodes. *Chemistry Letters*, 2024, 53, upad058.