

Ph. D. értekezés tézisei

Bereczki Róbert

**Szintetikus ionofor alapú potenciometriás  
érzékelők fejlesztése és analitikai jellemzése**

*Témavezetők:*

*Dr. Tóth Klára egyetemi tanár*

*Dr. Ágai Béla egyetemi docens*

*Konzulens:*

*Dr. Gyurcsányi E. Róbert egyetemi docens*

Budapest  
2005



**BME**

Általános és Analitikai Kémiai Tanszék  
Szerves Kémiai Technológia Tanszék

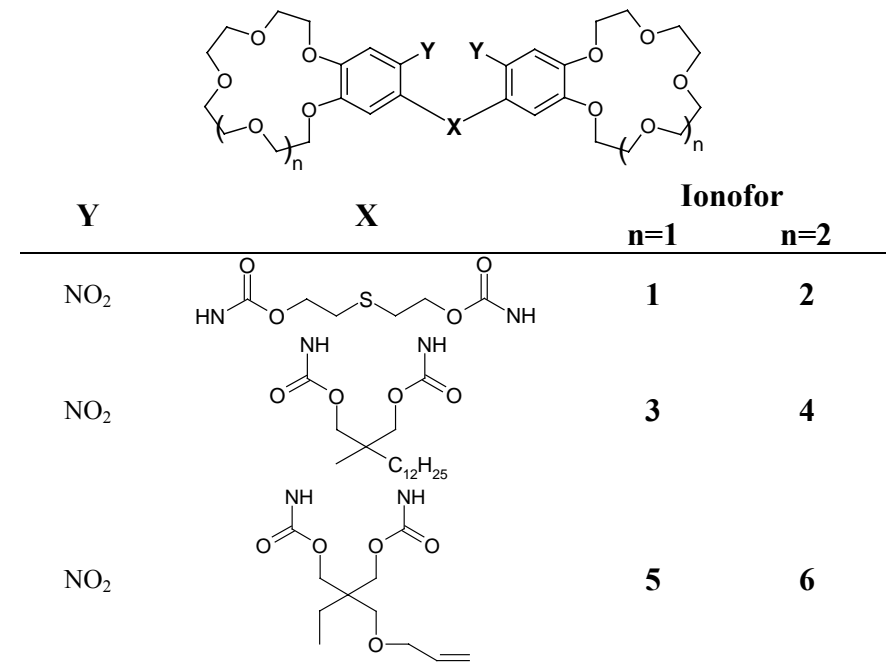
## **BEVEZETÉS**

Az ionszelektív elektródok kutatásának kezdetei a XX. század elejére nyúlnak vissza. Az eltelt időben számos előnyüknek köszönhetően (egyszerű használat, gyors és folyamatos meghatározás lehetősége, miniatürizálhatóság, viszonylag alacsony ár stb.) alkalmazási területük jelentősen kiszélesedett. Bátran kijelenthető, hogy ezen eszközök ma már nélkülözhetetlenek többek között az orvostudományi és biológiai kutatások, a rutin klinikai analízisek és a környezetvédelem területén. Az ionszelektív érzékelők egyik nagy csoportját a semleges töltésű ionszelektív komplexképzőn (ionoforon) alapuló folyadékmembrán elektródok képviselik. Az ezen a területen elsőként alkalmazott természetes ionoforok használatára ma is találunk példát (pl. a káliumion szelektív valinomicin), mindazonáltal a szelektíven meghatározható ionok számának jelentős növekedését a szintetikus ionoforok 1960-as évektől kezdődő kutatása tette lehetővé. Ezen munkák eredményeként mára több mint 60 különböző ion ill. molekula közvetlen vagy közvetett meghatározását lehet elvégezni ionszelektív elektródok segítségével. Korántsem állítható azonban, hogy az ionszelektív elektródok fejlesztése hanyatlóban lenne, hiszen az újabb kihívások, pl. a speciális célokra kialakított ionoforok szintézise, vagy a kimutatási határ jelentős csökkentésére irányuló kísérletek jelenleg is számos

nemzetközileg elismert kutatócsoport munkájában kapnak hangsúlyos szerepet.

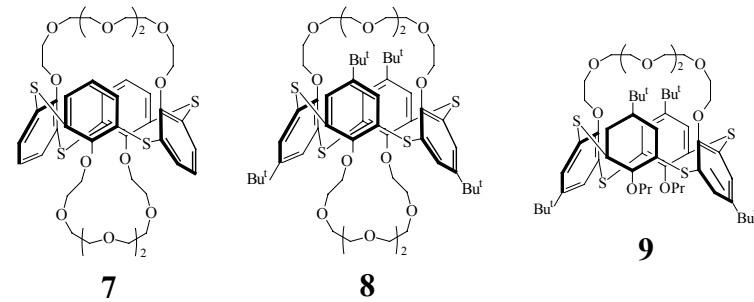
### KÍSÉRLETI MUNKA

Doktori munkám egy részében a káliumion szelektív biszkoronaéter típusú ionoforok (**1**: BME 15, **3**: BME 44) fejlesztése során felhalmozódott tapasztalatokra alapozva bisz(benzo-18-korona-6)éter típusú, céziumion szelektív molekulák előállítását valósítottam meg (*1. ábra*, **2**, **4**, **6** molekulák).



*1. ábra*

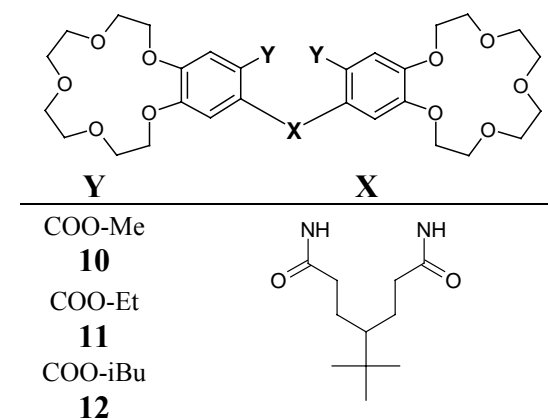
Ezen munka mellett lehetőségem nyílt egy új molekulacsalád, a tiakalixkoronaéterek egyes, szintén céziumion szelektív képviselőinek analitikai vizsgálatába is bekapcsolódni (2. ábra, 7, 8, 9 molekulák).



2. ábra

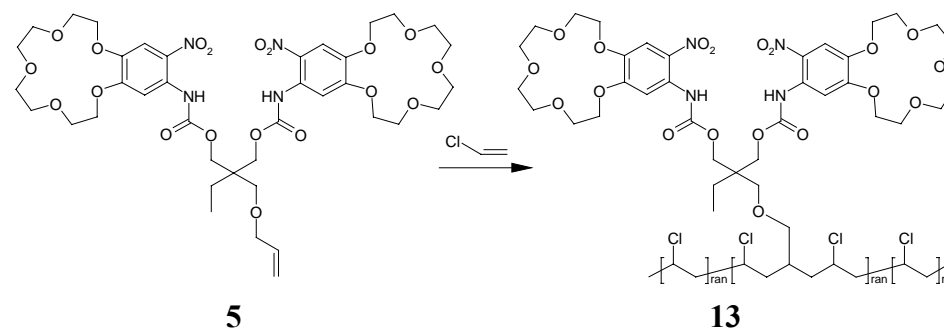
A céziumion szelektív molekulák kutatásának fontosságát a nukleáris iparban keletkező, nagy radioaktivitású, ezért hulladékkezelési szempontból jelentős problémát okozó  $^{137}\text{Cs}$  izotóp kinyerésére tett erőfeszítések támasztják alá. Ezen izotópot ionszelektív molekulák alkalmazásával, folyadék-folyadék extrakciós módszerrel tervezik kinyerni a nagy nátrium- és káliumion koncentrációjú vizes oldatokból. Ez utóbbi tény az alkalmazott molekuláktól nagy  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+,\text{K}^+$  szelektivitást kíván meg.

Noha az ionoforok fejlesztésének kezdetétől az egyik legfontosabb cél a minél szelektívebb molekulák szintézise volt, az utóbbi években egyre nagyobb igény mutatkozik a konkrét alkalmazásokhoz célszerűen kialakított vagy módosított ionoforokra is. Erre szolgálnak például a helyhezköthető (immobilizált) ionoforok, vagy az optikai jelképzésre alkalmas molekulák (kromoionoforok) szintézisét megcélzó kísérletek. Munkám második felében három, különböző észter-helyettesítővel rendelkező káliumion szelektív biszkoronaétert szintetizáltam (3. ábra, **10**, **11**, **12**), melyek fluoreszcenciával rendelkeznek, és így direkt fluoreszcenciás optód készítése szempontjából ígéretesek lehetnek.



3. ábra

Ezen túl szintetizáltam egy polimer vázhoz rögzíthető káliumion szelektív molekulát (1. ábra, 5-ös molekula), melyet sikeresen kopolimerizáltam akrilát monomerekkel, valamint vinilkloriddal (4. ábra, 13).



4. ábra

Ez utóbbi munka fontosságát támasztja alá az a tény, hogy noha az ionszelektív elektródok esetében a PVC a legelterjedtebben alkalmazott polimer mátrix, a szakirodalomban PVC láncba kovalensen kötött membránkomponensre jelenleg nem találunk példát. Az előállított, kovalensen kötött ionofortartalmú PVC-ből készített ionszelektív membránok számos, analitikai szempontból fontos tulajdonságát (így pl. komplexképzés, potenciometriás tulajdonságok, az ionofor diffúzió állandója, stb.) vizsgáltam, és összevettem a szabad ionofort tartalmazó, hagyományos PVC alapú polimermembránok megfelelő tulajdonságaival.

Ezen utóbbi kutatástól azt reméltük, hogy egyrészt utat nyit a legelterjedtebb ionszelektív membránmátrixhoz történő kovalens immobilizálás irányában, másrészt, hogy az ionszelektív elektródkutatás egyes újabb területein (pl. kimutatási alsó határ csökkentése) történő fejlesztésekhez is támpontokat ad.

## EREDMÉNYEK

1. Sikeresen szintetizáltam három, különböző összekötőlánccal rendelkező, céziumion-szelektív bisz(benzo-18-korona-6)éter típusú vegyületet, melyek közül az egyik alkalmas különböző polimerekhez történő kovalens rögzítésre. A szintetizált molekulákat lágy PVC-membrán alapú elektródokba építve megállapítottam, hogy a korábban szintetizált, hasonló szerkezetű káliumion-szelektív ionoforok esetében tapasztalt kedvező szelektivitási tulajdonságok kisebb mértékben jelentkeznek az eggyel nagyobb gyűrűtagszámú, céziumion szelektív biszkoronaétereknél.

2. Különböző originális tiakalixmono- és biszkoronaétereket lágy PVC-membrán alapú ionszelektív elektródokban vizsgálva megállapítottam, hogy ezen származékok mindegyike kiváló céziumion szelektivitással rendelkezik. Az optimalizált összetételű membránok analitikai jellemzőit összevetve kitűnt, hogy a legjobb szelektivitási tulajdonságokkal a tiakalixmonokorona-származék rendelkezik. A szelektivitási tulajdonságokat a cézium- és nátriumion esetében a meghatározott komplex stabilitási állandók alapján is értelmeztem.



3. Sikeresen szintetizáltam három, különböző észtercsoporttal rendelkező, káliumion szelektív bisz(benzo-15-korona-5)éter származékot, melyek alkalmasak lehetnek direkt fluoreszcens optódban történő felhasználásra. A szintetizált származékok alap potenciometriás sajátságait lágy PVC-membrán alapú elektródban vizsgálva megállapítottam, hogy a molekulák szelektivitási tulajdonságai némileg elmaradnak a BME 44-étől.

4. Olyan kémiai szerkezetű káliumion szelektív molekulát állítottam elő, amely alkalmas különböző monomerekkel (akrilátok, vinilklorid) történő kopolimerizációra, és így ionszelektív polimerek gyártására. A szintetizált molekula néhány potenciometriás és komplexképzési tulajdonságát lágy PVC-membránban vizsgáltam, és megállapítottam, hogy azok a hasonló szerkezetű BME 44 megfelelő paramétereivel jó egyezést mutatnak.

5. A szintetizált ionofort sikeresen polimerizáltam metil-metakrilát/n-butyl-akrilát (un. önlágyító) kopolimerbe. A lágyított kopolimereken alapuló szenzorok analitikai szempontból fontos tulajdonságait kiértékelve megállapítottam, hogy azok a szabad ionofortartalmú, lágy PVC-membránban mértéktől némileg elmaradnak.

6. A szintetizált biszkoronavegyületet vinilkloriddal polimerizálva elsőként állítottam elő olyan PVC-t, amely polimer láncban kovalensen kötött ionofort tartalmaz. Az ionofor immobilitását kronoamperometriás és képképző spektrofotometriás módszerrel bizonyítottam. A kötött ionofort tartalmazó polimert GPC és spektrofotometriás módszerrel jellemeztem. Megvizsgáltam a kötött és mobilis ionofor alapú lágy PVC-membránok szelektivitási tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a kötött ionofort tartalmazó membránok analitikai jellemzői a szelektivitás kivételével közel azonosak mint az ugyanolyan összetételű, mobilis ionofort tartalmazó lágy PVC-membránoké.

**A szerző köszönettel tartozik a Varga József Alapítványnak munkája támogatásáért.**

## A dolgozathoz mellékelt közlemények

1. Agai B, **Bereczki R**, Bitter I, *et al.* Synthesis of bis(benzo-18-crown-6) ionophores and their application in developing Cs<sup>+</sup>-selective ligand membrane electrodes. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1999**; 105(7): 256-263.
2. **Bereczki R**, Agai B, Bitter I, Toke L, Toth K. Bis(benzo-18-crown-6) derivatives: Synthesis and ion-sensing properties in plasticized PVC membranes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2003**; 45(1-2): 45-50.
3. **Bereczki R**, Agai B, Bitter I. Synthesis and alkali cation extraction ability of new mono and bis(benzocrown ether)s with terminal alkenyl groups. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2003**; 47(1-2): 53-58.
4. **Bereczki R**, Gyurcsanyi ER, Agai B, Toth K. Synthesis and characterization of covalently immobilized bis-crown ether based potassium ionophore. *Analyst* **2005**; 130(1): 63-70.

**A dolgozat témaköréhez kapcsolódó, szakfolyóiratokhoz már beküldött közlemények**

1 **Bereczki R.**, Takacs B, Langmaier J, et al.  
How to Assess the Limits of Ion-Selective Electrodes: Simple Method for the Determination of the Unbiased Span, Response Range and Selectivity Coefficients of Neutral Carrier-Based Cation Selective Electrodes.

*Analytical Chemistry* **Beküldve.**

2 **Bereczki R.**, Csokai V, Grun A, Bitter I, Toth K.  
Crown bridged thiacalix[4]arenes as cesium-selective ionophores in solvent polymeric membrane electrodes.

*Analytica Chimica Acta* **Beküldve.**

**A doktori értekezés témakörében tartott előadások:**

1 **Bereczki R.**, Ágai B., Tóth K., Bitter I., Tőke L.: Új cézium ionszelektív koronaéterek szintézise és elektroanalitikai vizsgálata  
*Vegyészkonferencia*, Eger, Magyarország, **1999.** június 22-24.

2 **Bereczki R.**, Ágai B., Bitter I., Tóth K.:  $\omega$ -Alkenil csoportot tartalmazó mono és biszkoronaéterek szintézise és szelektivitásának vizsgálata

*XXV. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, Magyarország, **2002.** október 28-30.

- 3 **Bereczki R.**, Ágai B., Bitter I., Tóth K.: Kovalens immobilizálásra alkalmas koronaéter-típusú ionofórok szintézise és potenciometriás vizsgálata  
*VIII. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia, **2002.** november 15-17.
- 4 **Bereczki R.**, Gyurcsányi E.R., Ágai B., Tóth K.: PVC-mátrixban kovalensen immobilizált kálium-ionofór szintézise és vizsgálata  
*IX. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia, **2003.** november 14-16.
- 5 **Bereczki R.**, Gyurcsányi E. R., Ágai B., Tóth K.: Új irány a kálium-ionszelektív elektródkutatás területén  
*Analitikai Vegyészkonferencia*, Balatonföldvár, Magyarország, **2003.** június 30-július 2.

### **Poszterek**

1. **R. Bereczki**, B. Ágai, I. Bitter, K. Tóth: New mono- and bis(crown ether)s with different alkenyl group: Extraction data and potentiometric selectivity properties in plasticized PVC membranes  
*Mátrafüred'02, International Conference on Electrochemical Sensors*, Mátrafüred, 13-18. October **2002.** (Hungary).
2. **Bereczki Róbert**, Ágai Béla, Bitter István és Tóth Klára: Kovalens immobilizálásra alkalmas makrociklusok szintézise, kopolimerizációja és vizsgálata  
*Vegyészkonferencia 2003*, Hajdúszoboszló, Magyarország, **2003.** június 26-28.