

BME
VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR

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

Ph.D. értekezés

Készítette: Berczki Róbert

Témavezetők: Dr. Tóth Klára
Dr. Ágai Béla

Konzulens: Dr. Gyurcsányi E. Róbert

2005

1. BEVEZETÉS	2
2. IRODALMI RÉSZ	4
2.1 Ionszelektív elektródok történetének rövid áttekintése	4
2.2 Ionszelektív folyadékmembrán elektródok felépítése, működésük alapjai és analitikai jellemzésük	7
2.3 Koronaéterek mint ionoforok	15
2.4 Cézium ionoforok	17
2.5 Kálium ionoforok	30
2.6 A membránmátrixhoz kovalens kötéssel immobilizált ionoforok szintézise és alkalmazása	33
3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	40
3.1 Ionoforok diffúziójának vizsgálata a membránfázisban	40
3.1.1 Ionoforok diffúzió állandójának meghatározása kronoamperometriás módszerrel	40
3.1.2 Az ionoforok diffúziójának nyomonkövetése optikai képalkotó rendszer segítségével	42
3.2 Az ionofor-ion komplex stabilitási állandójának megállapítása	46
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	52
4.1 IONOFOROK SZINTÉZISE	52
4.1.1 A szintézisek során alkalmazott műszerek, eszközök és anyagok	52
4.1.2 Új cézium és kálium ionoforok szintézise.....	52
4.2 IONOFORTARTALMÚ POLIMEREK SZINTÉZISE	62
4.2.1 Akrilát alapú kopolimerek szintézise	62
4.2.2 Ionofortartalmú PVC (107, PVC-BR0297) szintézise	63
4.2.3 A kopolimerek tisztítása	65
4.3 IONOFOROK ÉS IONOFORTARTALMÚ POLIMEREK ANALITIKAI VIZSGÁLATA.....	65
4.3.1 Potenciometriás meghatározások.....	66
4.3.2 Kronoamperometriás meghatározások.....	72
4.3.3 Az ionofor diffúziójának optikai nyomonkövetése	73
4.3.4 Az ion-ionofor komplex stabilitási állandók meghatározása	74
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	76
5.1 CÉZIUMION SZELEKTÍV MOLEKULÁK VIZSGÁLATA	76
5.1.1 A szintetizált céziumion szelektív mono- és biszkoronaéterek vizsgálata.....	76
5.1.2 Céziumion szelektív tiakalix[4]mono- és biszkoronaéterek analitikai vizsgálata	79
5.2 KÁLIUMION-SZELEKTÍV IONOFOROK ÉS POLIMEREK VIZSGÁLATA....	84
5.2.1 Káliumion-szelektív, észtercsoportot tartalmazó bisz(15-korona-5) típusú vegyületek (66, 68, 69) vizsgálata	84
5.2.2 Folyadék-folyadék extrakciós kísérletek az alkenil láncsal rendelkező mono- és biszkoronaéterek vizsgálatára	85
5.2.3 Kovalens immobilizálásra alkalmas, káliumion szelektív biszkoronaéter (62; BR 0297) elektroanalitikai vizsgálata.....	86
5.2.4 Káliumion szelektív, akrilát alapú kopolimerek vizsgálata	87
5.2.5 Káliumion szelektív, PVC alapú kopolimer vizsgálata	91
6. ÖSSZEFOGLALÁS	105
7. IRODALOMJEGYZÉK	106

1. 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, miniaturizálhatóság, 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.

Mivel a szintetizált ionofor szerkezete a készítenő szenzor számos fontos paraméterét (szelektivitás, mérési alsó határ, élettartam, felhasználási terület, stb.) jelentősen befolyásolja, az ionoforfejlesztés mindig is a szerves kémikusok és analitikusok szoros együttműködését feltételezte. A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen a Szerves Kémiai Technológia és az Általános és Analitikai Kémia Tanszékek ionszelektív elektródok kutatásában végzett együttműködése több évtizedre tekint vissza. Ezen együttműködés egyik legfontosabb eredménye a széleskörűen alkalmazott szintetikus ionofor, a BME 44 szintézise, és az ezen molekulán alapuló káliumion szelektív elektród kifejlesztése volt.

Doktori munkám egy részében a biszkoronaéter típusú (pl. BME 44) ionoforok fejlesztése során felhalmozódott tapasztalatokra alapozva hasonló szerkezetű, de céziumion szelektív molekulák előállítását kíséreltem meg. Ezen munka mellett lehetőségem nyílt egy új molekulacsalád, a tiakalixkoronaéterek egyes, szintén céziumion szelektív képviselőinek analitikai vizsgálatába is bekapcsolódni. A céziumion szelektív molekulák kutatásának fontosságát a nukleáris iparban nagy mennyiségben keletkező, és hulladékkezelési szempontból jelentős problémát okozó ^{137}Cs izotóp kinyerésére tett erőfeszítések támasztják alá.

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, melyek fluoreszcenciával rendelkeznek, és így direkt fluoreszcenciás optód készítése szempontjából ígéretesek lehetnek. Ezen túl szintetizáltam egy polimer vázhoz rögzíthető káliumion szelektív molekulát, melyet sikeresen kopolimerizáltam akrilát monomerekkel, valamint vinilkloriddal. 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 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 irányába, másrészt, hogy az ionszelektív elektródkutatás egyes újabb irányáiban (pl. kimutatási alsó határ csökkentése) történő fejlesztésekhez is támpontokat ad.

2. IRODALMI RÉSZ

2.1 Ionszelektív elektródok történetének rövid áttekintése

Az ionszelektív elektródok kutatásának és fejlesztésének története a múlt század elején indult, amikor Cremer felfedezte, hogy egy üvegmembrán potenciálja megváltozik, ha azt eltérő pH-jú oldatokba meríti [1]. Cremer kísérleteit az ammóniaszintézisért Nobel díjat elnyert Fritz Haber, és az ő ösztönzésére a lengyel Klemensiewicz folytatta. A két kutató már sav-bázis titrálások során bekövetkező pH változás nyomon követésére is alkalmazta a hidrogénion szelektív üvegelektrodát [2]. Bár Cremer már 1906-ban közzétette üvegmembránnal végzett kísérleteit, az első kereskedelmi forgalomban is beszerezhető pH-mérő megjelenésére (1935) még közel 30 évet kellett várni [3].

Az első alkáliion szelektív (Na^+) elektród Lengyel és Blum munkássága révén [4] még fémoxidokkal módosított üvegmembránból készült. Hamarosan megindultak azonban a kísérletek -az ionszelektív elektródok fejlesztésének szempontjából rendkívül jelentős - nem üvegmembrán alapú elektródok kifejlesztésére is (pl. kalcium-fluorid, bárium-szulfát [5], ezüst-halogenid [6]). Ezen a területen 1961 és 1972 között úttörő jelentőségű munkát végeztek Pungor és munkatársai, pl. a paraffin membránba ágyazott ezüst-jodid alapú elektród [7], és szilikongumi mátrixot alkalmazó egyéb szerves-csapadék alapú elektródok [8-12] kifejlesztésével, illetve ezek szisztematikus vizsgálatával [13-16].

A „Pungor iskola” a hetvenes években további jelentős lépéseket tett többek között a potenciometriában alkalmazott alapfogalmak, pl. a válaszügy (Lindner, Tóth [17]) ill. a szelektivitás (Tóth, Hrabéczy [18]) definiálásában és a velük kapcsolatos mérési módszerek kidolgozásában is. Ugyancsak kiemelkedő jelentőségűek voltak a kihígítási kalibrációval (Horvai, Tóth [19]), valamint a FIA (Flow Injection Analysis) kidolgozásához és elterjedéséhez nagyban hozzájáruló áramló oldatos technikákkal kapcsolatos kísérletek (Fehér, Nagy [20-22]).

Az 1960-as években John Riseman mérnök és John Ross elektrokémikus megalapította az Orion Research Company-t, amely a hatvanas évek közepére már folyékony ioncserélő alapú kalcium ionszelektív elektróddal jelent meg a piacon [23]. A céghez időközben társult Frant közreműködésével szintén ezekben az években készül el a lantan-trifluorid egykristály alapú fluoridion szelektív elektród is [24]. A vérgáz analizátorokba építhető Ca^{2+} ionszelektív elektród és az ivóvíz fluoridion tartalmának meghatározására jól használható eszköz bevezetése nem csupán jelentős kereskedelmi forgalmat biztosított, hanem az ionszelektív elektród fejlesztésben egy új szemlélet kialakulását is jelentette.

A fenti munkákkal párhuzamosan kezdődött az elektromosan semleges ligandum (un. *ionofor*) alapú ionszelektív elektródok fejlesztése is. Az ionoforok különböző szerkezetű szelektív komplexképző molekulák, melyek a mérendő (elsődleges) ionnal stabilabb komplexet képeznek mint a zavaró ionokkal. A mikroorganizmusok által termelt, antibiotikus hatással rendelkező un. transzport antibiotikumok felfedezése valamint működési mechanizmusuk megértése megnyitotta az utat az első ionofor alapú ionszelektív membránok kialakításához.

Ezen ionszelektív, természetes molekulák (pl.: monaktin, nonaktin, valinomicin, stb.) hatásukat ui. a sejtmembrán (szelektív) ionáteresztő-képességének megváltoztatásával fejtik ki. Moore és Pressman 1964-ben azt a felfedezést tette, hogy bizonyos antibiotikumok képesek előidézni szelektív káliumion beáramlást a patkánymáj mitochondriumába [25]. Az általuk vizsgált peptid-típusú antibiotikumok közül káliumionra nézve a valinomicin bizonyult a legszelektívebbnek. Hamarosan kiderült, hogy ezen antibiotikumok különböző szintetikus membránok káliumion permeabilitását is képesek növelni. Ez a felismerés egyben az első „carrier”-típusú ionszelektív elektródok, a Simon és munkacsoportja által kifejlesztett nonaktin ill. monaktin alapú káliumion szelektív szenzor megalkotásához is vezetett [26, 27]. Röviddel ezután a már kiemelkedő szelektivitással rendelkező valinomicin alapú káliumion szelektív elektród is megszületett [28], és a nonaktin ill. a monaktin inkább ammóniumion szelektív molekulákként kerültek alkalmazásra.

Ezen munkáktól függetlenül, de velük párhuzamosan Pedersen [29, 30] és Lehn [31, 32] elsőként szintetizált makrociklusos poliétereket és más makrociklusokat, melyek alkalmasnak bizonyultak alkáli és alkáli földfémionok szelektív komplexálására. Pedersen, Cram és Lehn -akik 1987-ben megosztott Nobel-díjat kaptak- munkásságukkal elindították azt a máig is tartó folyamatot, melynek során a kutatók számos vegyületsalád képviselőit állították elő és tanulmányozták, elsősorban az ionszelektivitás, de más fontos jellemzők (lipofilitás, helyhezköthetőség, stb.) javítását-változtatását is célul tűzvé ki. Ezen munkák eredményeként mára több mint 60 különböző ion ill. molekula közvetlen vagy közvetett meghatározását lehet elvégezni ionszelektív elektródok segítségével [33].

A mind szelektívebb ionoforok keresése mellett időközben a számos, különböző felhasználásokra alkalmas hordozó mátrixok fejlesztésében is történtek előrelépések. A kezdetben alkalmazott folyékony, hidrofób mátrixok mechanikai hátrányaiból következő alkalmazási korlátokat a szilikongumi, és a lágyított polivinilklorid (PVC) hatvanas évek végén történt bevezetése [34, 35] látszott kiküszöbölni. Noha ezek mellett számos egyéb lágyított polimert (pl.: poliamid, poli(metilmetakrilát) [36]) és elasztomert (pl.: poliuretán, poli(dimetilsziloxán)-nal módosított kopolimerek [37]) próbáltak membránmátrixként alkalmazni, a lágyított nagy molekulatömegű PVC messze a legelterjedtebb mátrixá vált.

Az ionszelektív elektródok felhasználási lehetőségeit tekintve további lényeges szempont, hogy a kifejlesztett érzékelő-jelképző molekulákat a ma már rendkívül változatos geometriájú és szerkezetű szenzorokba lehet beépíteni, a különböző makro-, mini- és mikroelektródoktól (akár $\varnothing \leq 0.1 \mu\text{m}$) kezdve a több elektródot (elektródsor) tartalmazó (mikro)átfolyó rendszerekig, vagy az ionszelektív tervezérlésű tranzisztorokig (ISFET). A mérendő ion aktivitásával arányos optikai jelváltozás alapján működnek a kromoionofor illetve ionofor+kromoionofor alapú (direkt ill. indirekt) optódok. Újabb alkalmazások felé nyithat utat, hogy a hagyományos ionszelektív elektródokra döntően jellemző mikromólos kimutatási határt -bizonyos ionok esetében- sikerült a pikomólos tartományra csökkenteni [38].

Az ionszelektív elektródok néhány jellemző alkalmazási területét az *1. táblázat* tartalmazza.

Akalmazási terület	Leggyakrabban meghatározott ionok
Természetes vizek, szennyvizek analízise	CN^- , F^- , S^- , Cl^- , NO_3^-
Mezőgazdasági analízisek	NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , I^- , CN^-
Élelmiszeripari termékek vizsgálata	Na^+ , Cl^- , F^- , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- , NO_2^-
Mosószergyártás ellenőrzése	Ca^{2+} , Ba^{2+} ,
Papírgyártási analízis	S^{2-} , Cl^-
Robbanóanyaggyártással kapcsolatos mérések	F^- , Cl^- , NO_3^-
Fémbevonatok készítésénél használt oldatok vizsgálata	Cl^- , S^{2-}
Ásványok, kőzetek analízise	F^- , Ca^{2+}
Élettani kutatások, klinikai meghatározások	Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}

1. táblázat
Ionszelektív elektródok gyakori alkalmazási területei

2.2 Ionszelektív folyadékmembrán elektródok felépítése, működésük alapjai és analitikai jellemzésük

Az ionszelektív elektródok az érzékelő membrán típusa szerint többféle csoportba sorolhatók (üvegelektrodok, só és csapadékalapú elektródok, töltött ioncserélőn/ionoforon alapuló folyadékmembrán elektródok, semleges ionofor alapú folyadékmembrán elektródok). Munkám során a semleges ionofor alapú, lágyított polimermátrixra épülő elektródokkal dolgoztam, ezért a továbbiakban ezek felépítését és néhány jellemzőjét veszem sorra.

Ionofor

Az ionofor (ligand, ligandum, komplexáns) az ionszelektív membrán kulcsfontosságú komponense, amely viszonylag stabil, reverzibilis és szelektív komplexet képez a mérendő (elsődleges) ionnal. Az elektromosan semleges ionoforokról általánosságban elmondható, hogy nagy konformációs flexibilitással rendelkeznek, ezáltal gyors ioncserét biztosítanak. Egyes feltételezések szerint előnyös, ha az ionofor „ioncsapda” formában van jelen a membránban, azaz konformációja eleve hasonló az ionkomplex konformációjához. A hidrofób tulajdonságú membránok összetételének állandósága csak a megfelelően lipofil ionoforok esetében biztosított [39]. Az ionoforok kellő lipofilitását általában a komplexképzésben részt nem vevő, de a lipofilitást növelő csoportokkal (pl. alkil-láncok) igyekeznek biztosítani [40, 41].

Polimer mátrix

A membrán mechanikai stabilitását a polimer mátrix biztosítja. Korábban a polimereket inert hordozónak tekintették, amelyeknek hatása kimerül a stabilitás-elasztikusság befolyásolásában. Később bebizonyosodott, hogy a polimerek legtöbbje mindig tartalmaz ionos szennyeződések [42]. A PVC esetében ezek pl. szulfát és szulfonátcsoportok [43], azaz anion-típusú szennyezők, de ismertek olyan polimerek is mint pl. a Tecoflex® (poliuretán), amely kationos szennyezőket tartalmaz. Feltételezések szerint ezek a szennyezők a gyártás során használt adalékanyagokból maradnak vissza, azaz mennyiségük és minőségük a gyártási technológiától függ, így ugyanazon polimertípus esetén is eltérő lehet [44]. Bizonyított az is, hogy kationszelektív membránoknál ezen ionos szennyezők nélkül az elektródválasz a permszelektivitás hiánya miatt megszűnik [45]. Szintén ismert, hogy a polimer membránok a komponensek polaritásától ill. az oldat ionerősségétől függően különböző mennyiségű vizet vesznek fel, ami akár a membrán 0.6 %-át is kiteheti [46]. A membránkészítéshez felhasznált polimer ezen túl befolyásolja a membrán polaritását, és így a membránban az ionpárképződés mértékét is.

A PVC a leggyakrabban alkalmazott polimer mátrixnak tekinthető az ionofor alapú ionszelektív elektródok esetében, s tagadhatatlan előnyei mellett néhány hátránya is van. Ismert, hogy a membránműködéshez elengedhetetlenül szükséges, hogy a polimer un. üvegesedési hőmérséklete szobahőmérséklet alatt legyen [47]. Ezt a PVC-estében csak nagy mennyiségű lágyító (~65 %) hozzáadásával lehet elérni. Más polimerek estében (szilikongumi [48], metakrilátok [49], poliuretán [50]) nincs feltétlenül szükség lágyítóra.

Noha a szilárd elvezetésű elektródok körében is elterjedt a PVC használata, gyakori gond, hogy a polimer és a szilárd felület közötti rossz adhézió miatt az elektrolit átnedvesíti a membrán és a szilárd elvezetés közötti határfelületet, s így az elektród tönkremegy. Ennek megakadályozására más polimertípusok, pl. módosított PVC-k (hidroxil-, amino-, karboxilált-PVC), poliakrilátok, poliuretánok használata jelenthet megoldást [51]. A klinikai alkalmazások során a proteinek adszorpciója a PVC felületén jelentős lehet, s ez az elektródválasz fokozatos romlásához vezet. Így a megbízható működés érdekében ilyen esetekben más polimert javasolnak [51]. Az *in vivo* mérések során a membránból kioldódó lágyító gyulladást okozhat, aminek kialakulása jelentősen csökkenthető pl. poliuretánokkal [52], és ezek különböző felületmódosított változataival. Másik lehetőséget kínálnak az úgynevezett „önlágyító” (akrilát, metakrilát, epoxiakrilát, stb.) polimerek. Ezek a hosszabb alkil-láncú monomerek révén -lágyító hozzáadása nélkül- önmagukban is biztosítják a megfelelő üvegesedési hőmérséklet elérését. További előnyük, hogy fotopolimerizálhatók [53], ami a mikrofabrikációval készített planáris elektródok gyártásánál előnyt jelenthet.

Lágyító

Fiedler és Ruzicka már 1973-ban rámutatott arra, hogy az ionszelektív membrán csak a mátrix üvegesedési hőmérséklete felett működik [47]. A polimerek üvegesedési hőmérséklete a kristályos anyagok olvadáspontjához hasonlítható, e hőmérséklet felett a polimer mintegy oldatként viselkedik, melyben az egyes membránkomponensek fel vannak oldva. A lágyító a polimer üvegesedési hőmérsékletét (a PVC-nél $T_g \sim 80$ °C) csökkentve a membránnak megfelelő elaszticitást, a membránkomponenseknek pedig mobilitást biztosít. A lágyító, akár csak a polimer, nem csupán inert komponensként viselkedik, hanem befolyásolja a szelektivitást is: pl. poláris lágyító esetén a kétértékű ionok preferáltak az egyértékűekhez képest. Apoláris lágyítóban az ionpár (komplexált ion-lipofil ellenion) képződés jelentős, míg polárisban elhanyagolható [54]. A lágyító kiválasztását szintén nagymértékben befolyásolják az elektród alkalmazásának körülményei. A teljes vér vagy szérum mérésekor a proteinek adszorpciója az elektród felületén sokkal kifejezettebb a poláris lágyítók esetén, ezért itt előnyösebb az apoláris lágyító [54]. *In vivo* méréseknél az említett okok miatt előnyösebb nagy molekulatömegű lágyítót használni, a lágyítót polimerizálni [55], esetleg lágyítómentes polimereket használni.

Ionos adalékok

Lipofil ioncserélő

A lipofil ioncserélők egy nem cserélhető lipofil anionból/kationból és cserélhető hidrofil ellenionból álló membránadalékok. Az ionos adalék biztosítja azt az elméleti (nernsti) válasz kialakulásához szükséges feltételt, hogy a membrán csak a mérendő ionnal azonos előjelű töltéssel rendelkező ionok számára legyen átjárható, azaz az ellenionok ne tudjanak szignifikáns mennyiségben a membránba lépni (Donnan kizárás [56],

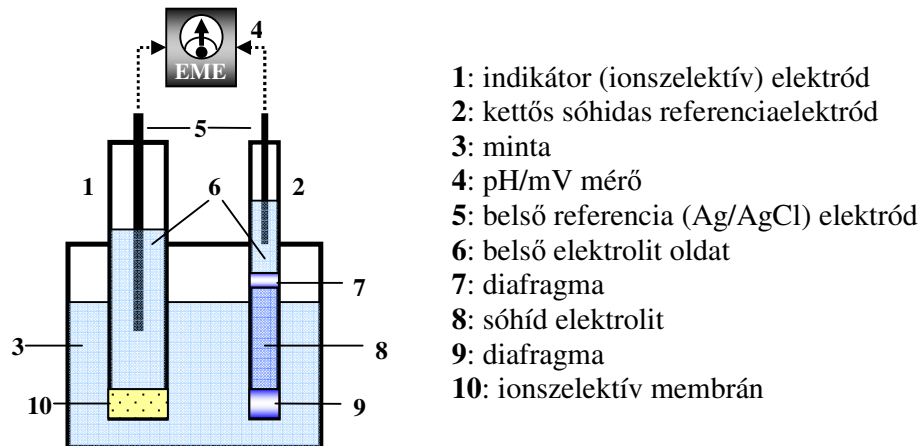
permszelektívitas). A lipofil adalék jelentősen befolyásolja az elektród szelektívítási és kalibrációs tulajdonságait, optimális mennyisége az ionofor/ion komplex sztöchiometriájától is függ [57]. Az adalékok további kedvező hatása, hogy csökkentik a membrán ellenállását.

Lipofil só

A lipofil sók lipofil kationból és anionból állnak, ezért ioncserélő tulajdonsággal nem rendelkeznek. Ionszelektív membránkomponensként elsőként a membrán ellenállásának csökkentésére használták (pl. mikroelektródok esetében) [58]. Később bebizonyosodott, hogy a kis polaritású és mennyiségű lipofil ioncserélőt tartalmazó membránok esetében növelhetik a kétértékű ionok irányában mutatott szelektívítást [59].

Az ionszelektív elektródok működésének alapjai

A potenciometria olyan elektroanalitikai eljárás, melynél a mérendő komponens meghatározására a vizsgálandó oldatban elhelyezett ún. indikátorelektrodon (pl. ionszelektív elektródon) kialakuló potenciáljel, az elektródpotenciál mérése alapján történik. Mivel az elektródpotenciált önmagában nem lehet mérni, ezért a vizsgálandó oldatot, az indikátorelektrodot és valamilyen állandó potenciálú ún. referenciaelektrodot tartalmazó elektrokémiai mérőcella (1. ábra) elektromotoros erejét (EME) mérjük. A mérés során makroszkopikus áram nem halad át a cellán.



1. ábra
 Az elektrokémiai mérőcella felépítése

Az elektromotoros erő (EME) az egyes határfelületeken fellépő potenciálkülönbségek összege. Feltételezve, hogy csak a membránpotenciál (E_M) és a referenciaelektrodon fellépő diffúziós potenciál (E_D) nagysága függ a mintától, a többi potenciálérték egy állandó potenciállal fejezhető ki (E_{konst}). Így az elektromotoros erő értékére a következő a 1. egyenlet adódik.

$$EME = E_{konst} + E_M + E_D$$

EME: elektromotoros erő
E_{konst}: konstans potenciál
E_M: membránpotenciál
E_D: diffúziós potenciál

1. egyenlet

A diffúziós potenciál kialakulásának oka, hogy a referenciaelektrod elektrolitja és a mintaoldat határfelületén az egyes ionok mozgékonyasága eltérő. A diffúziós potenciál értéke jelentősen csökkenthető megfelelően megválasztott sóhíd-elektrolit alkalmazásával. A sóhíd-elektrolit egy olyan sónak ismert koncentrációjú oldata, amelynek kationja és anionja közel azonos mozgékonyaságúak (pl. 1M KCl, LiOAc). A diffúziós potenciál értéke a Henderson-egyenlettel számítható (2. egyenlet) [60].

$$E_D = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i (u_i z_i) (a_{i,Ref} - a_{i,S})}{\sum_i (u_i z_i^2) (a_{i,Ref} - a_{i,S})} \ln \frac{\sum_i z_i^2 u_i a_{i,S}}{\sum_i z_i^2 u_i a_{i,Ref}}$$

R: univerzális gázállandó
T: abszolút hőmérséklet
F: Faraday állandó
z_i: az i-edik ion töltésszáma
u_i: az i-edik ion mozgékonyasága
a_i: az i-edik ion aktivitása a -
 -*S*: mintaoldatban
 -*Ref.*: a referenciaelektrod sóhídjában

2. egyenlet

Az ionaktivitás koncentrációtól való eltérése a Debye-Hückel egyenlet alapján, az aktivitási koefficiens segítségével számítható ki (3. egyenlet) [61].

$$\lg \bar{\gamma}_{AY} = \frac{A |z_A z_Y| I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + CI$$

lg γ_{AY}: közepes ionaktivitási koefficiens
A, B, C: Debye-Hückel-féle állandók
z_A, z_Y: az A ill. az Y-ion töltésszáma
a: az ionok átlagos effektív átmérője
I: az ionerősség

3. egyenlet

A membránpotenciál további három tagra bontható fel: a fázishatár potenciál a membrán/belső töltőoldat határfelületen (*E_{PB'}*), a fázishatár potenciál a membrán/mintaoldat határfelületen (*E_{PB}*), és a diffúziós potenciál a membránfázisban (*E_{D,M}*). A membrán/töltőelektrolit határfelületen kialakuló fázishatár potenciál általában a minta koncentrációjától független. A membránon belüli diffúziós potenciál -amely a különböző ionos komponensek eltérő mozgékonyasága miatt alakulhat ki -az esetek többségében elhanyagolható [62-64]. Ennek oka, hogy a nernsti választ adó ionszelektív membránban az aktív komponensek (makroszkopikusan) egyenletesen oszlanak el. Így a membránpotenciál egy állandó és a membrán/mintaoldat határfelületén kialakuló potenciál összegeként adható meg (4. egyenlet)

$$E_M = E_{M, konst} + E_{PB'}$$

E_M : membránpotenciál
 $E_{M, konst}$: a membránpotenciál konstans része
 $E_{PB'}$: fázishatár potenciál a membrán/mintaoldal határfelületen
 4. egyenlet

A membrán/mintaoldal határfelületen a fázishatár potenciál ($E_{PB'}$) az ionok membrán és vizes fázis közötti nem egyenletes eloszlása miatti töltésszétválás következtében alakul ki. A vizes fázisban az I ion elektrokémiai potenciálja a kémiai és az elektromos potenciálok összegével írható le (5. egyenlet).

$$\tilde{\mu}_I = \mu_I + z_I F \phi = \mu_I^0 + RT \ln a_I + z_I F \phi$$

$\tilde{\mu}_I$: I ion elektrokémiai potenciálja
 μ_I : I ion kémiai potenciálja
 z : I ion töltésszáma
 F : Faraday állandó
 ϕ : az I ion elektromos potenciálja
 μ_I^0 : I ion standard kémiai potenciálja
 a_I : I ion aktivitása
 5. egyenlet

Termodinamikai egyensúly esetén az I ion elektrokémiai potenciálja a membránban ($\tilde{\mu}_{I,M}$) és a mintában ($\tilde{\mu}_{I,S}$) azonos. Így a fázishatár potenciál a membrán/mintaoldal határfelületen a 6. egyenlet alapján adható meg:

$$E_{PB'} = \phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0}{z_I F} + \frac{RT}{z_I F} \ln \frac{a_{I,S}}{a_{I,M}}$$

$E_{PB'}$: fázishatár potenciál a membrán/mintaoldal határfelületen
 ϕ_M, ϕ_S : elektromos potenciál a membrán ill. az oldatfázisban
 $\mu_{I,S}^0; \mu_{I,M}^0$: az I ion standard szabad entalpiája az oldatban ill. a membránban
 $a_{I,S}; a_{I,M}$: az I ion aktivitása a mintaoldalban ill. a membránban
 6. egyenlet

A 4. és a 6. egyenlet kombinációjával:

$$E_M = E_{M, konst} + E_{PB'} = E_{M, konst} + \frac{\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0}{z_I F} + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,S} - \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,M}$$

7. egyenlet

Feltételezve, hogy $a_{I,M}$ nem változik a mérés során, és az összes többi potenciátagot, amely a mintaoldal koncentrációjától független egyetlen konstans értékbe foglalva (E_I^0) kapjuk a Nernst egyenletet (8. egyenlet):

$$E_M = E_I^0 + \frac{RT}{z_I F} \ln a_{I,S}$$

8. egyenlet

Az ionszelektív elektród potenciálja tehát:

$$E_I = EMF - E_D = E_I^0 + S_I \log a_{I,S} \quad S_I: \text{ a kalibrációs egyenes (nernsti) meredeksége}$$

9. egyenlet

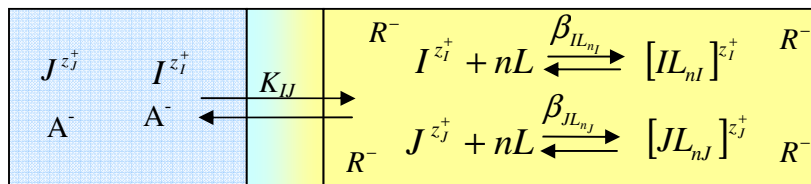
Az elektród potenciálválaszt leíró egyenes meredeksége $S_I = 2.3 \frac{RT}{z_I F} = \frac{59.16}{z_I} \text{ mV}$, 25

°C-on. Amennyiben a membránban nincs ionofor (L), de tartalmaz lipofil iont (R), akkor a potenciált egyedül az I ion oldatból a membránfázisba történő extrakciója fogja meghatározni. A membrán és vizes fázisok közötti megoszlási állandó (k_I), ami az ion lipofilitásától függ, kifejezhető az I ion oldat és membránfázisban lévő szabadentalpia különbségével:

$$k_I = \frac{1}{RT} \exp[\mu_{I,S}^0 - \mu_{I,M}^0] \quad k_I: \text{ az } I \text{ ion megoszlási hányados a membrán és a vizes fázis között}$$

10. egyenlet

Amennyiben a membrán ionofort is tartalmaz, akkor az ion általa történő komplexálása és a membrán-oldat közötti ioncsere együttesen határozza meg a potenciált. Ha az első tényező a domináns, és az elsődleges (I) és a zavaró (J) iont is komplexálja az ionofor, akkor a szelektivitást az ion-ionofor komplexek stabilitási állandóinak ($\beta_{IL_{nI}}$ és $\beta_{JL_{nJ}}$) aránya fogja meghatározni (2. ábra).



2. ábra

A membránpotenciált meghatározó egyensúlyi folyamatok zavaró ion jelenlétében

Az ionszelektív folyadékmembrán elektródok fontosabb jellemzői

Szelektivitás

Zavaró ionok jelenlétében az elektródválaszt a 2. ábrán látható ioncserefolyamok egyensúlyi állandói határozzák meg. Az ionszelektív membránok legfontosabb tulajdonsága a zavaró ionok jelenlétében az elsődleges (mérendő) ion irányában mutatott szelektivitás, amelynek számszerűsített értékét szelektivitási tényezőnek nevezzük. A

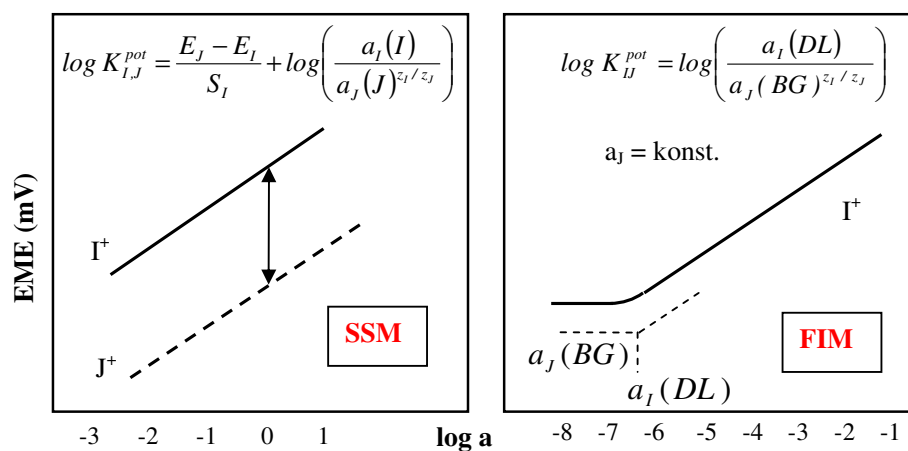
szelektivitási tényező ($K_{I,J}^{pot}$, Nikolskii koeficiens) számítására a 11. egyenlet használható. A $K_{I,J}^{pot}$ nagysága függ a membránösszetételtől, az ionfor egyes ionokkal alkotott komplexeinek stabilitási állandóitól, és a vizsgált ionok lipofilitásától.

$$\log K_{I,J}^{pot} = \frac{E_J - E_I}{S_I} + \log \left(\frac{a_I(I)}{a_J(J)^{z_I/z_J}} \right)$$

11. egyenlet

Ahol $a_I(I)$ és $a_J(J)$ az egyes oldatokban a megfelelő ionok aktivitása, melyek E_I és E_J potenciált indukálnak az elektródon. A 11. egyenlet alapjául szolgáló módszert különoldatos módszernek (Separate Solution Method, rövidítve SSM) nevezzük, mivel az E_I és E_J értékét csak az adott (I ill. J) iont tartalmazó oldatban, külön-külön határozzuk meg (3. ábra).

Az úgynevezett kevert oldatos szelektivitás meghatározási módszernél (Fixed Interference Method, rövidítve FIM) az oldat az elsődleges (I) és a zavaró iont (J) is tartalmazza. Ennél a mérésnél az elsődleges ion koncentrációját csökkentve, és a zavaróion koncentrációját a kezdeti szinten tartva végezzük a kalibrációt. Egy bizonyos hígulást elérve az elektród már nem válaszol az elsődleges ionra, potenciálját a zavaróion határozza meg. A szelektivitási koeficiens a kimutatási határ a_I (DL) és a zavaróion aktivitásának a_J (BG) segítségével számolhatjuk ki (3. ábra; DL : detection limit, kimutatási határ; BG : background, háttélelektrolit).



3. ábra

A szelektivitási tényező ($K_{I,J}^{pot}$) meghatározása különoldatos(SSM) és kevert oldatos (FIM) módszerrel

Ha több mint kétféle ion van jelen az oldatban, akkor az elektród potenciálja a félempirikus Nikolsky-Eisenman formulával becsülhető (12. egyenlet)

$$E_{II} = E_i^0 + S_i \log \left(a_{i,S} + \sum_J K_{I,J}^{pot} a_{J,S}^{z_I/z_J} \right)$$

12. egyenlet

Az egyenlet csak akkor szolgáltat jó eredményt, ha minden jelenlévő ion azonos töltéssel rendelkezik [33]. A leggyakrabban előforduló esetre (egy és kétértékű ionok jelenléte az oldatban) a 13. egyenlet adja meg az elektródpotenciál értékét [65, 66].

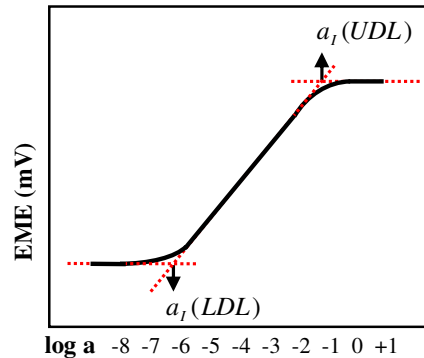
$$E_{II} = E_i^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{2} \sum_{i(1)} K_{I,i(1)}^{pot} a_{i(1),S}^{1/z_{i(1)}} + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \sum_{i(1)} K_{I,i(1)}^{pot} a_{i(1),S}^{1/z_{i(1)}} \right)^2 + \sum_{J(2)} K_{I,i(2)}^{pot} a_{i(2),S}^{2/z_{i(2)}}} \right)$$

13. egyenlet

Ahol $i(1)$ az egyszeres töltésű, míg $i(2)$ a kétszeres töltésű elsődleges vagy zavaró iont jelöli.

Kimutatási határ

A fentebb leírt ideális (nernsti) viselkedés minden elektródra csak egy bizonyos aktivitástartományban igaz. Ennél töményebb ill. hígabb oldatok esetében az elektród potenciálja már nem függ az elsődleges ion koncentrációjától. Az IUPAC javaslata szerint az alsó (Lower Detection Limit, rövidítve LDL) és a felső (Upper Detection Limit, rövidítve UDL) kimutatási határokat a kalibrációs egyenes segítségével a 4. ábrán látható módon állapíthatjuk meg [67].



$$a_i(DL) = K_{I,J}^{pot} a_J^{z_I/z_J}$$

14. egyenlet

4. ábra

Az alsó és felső kimutatási határ értelmezése

A kimutatási felső határ oka, hogy nagy koncentrációnál az elsődleges ion az ellenionnal együtt a vizes fázisból a membránfázisba extrahálódik (koextrakció), és ennek következtében a membrán permszelektivitása megszűnik. A kimutatási alsó határt (továbbiakban DL) két tényező határozhatja meg:

-már a zavaró ionok határozzák meg az elektród potenciálját. Ebben az esetben a kimutatási határhoz tartozó elsődleges ionkoncentráció ($a_i(DL)$) a Nikolskii-egyenlet alapján a szelektivitási tényezőtől és a zavaróion aktivitásából számítható (14. egyenlet). -az utóbbi évek kutatásainak köszönhetően vált ismertté, hogy az elektródok belső töltőoldatából a mintaoldat irányába történő elsődlegesion-fluxus következtében a membránnal érintkező határfelületi oldatfázisban az elsődleges ion koncentrációja eltér a mintaoldat főtömegének koncentrációjától. Így az alacsony koncentrációjú ($c \leq 10^{-8}$ M) mintaoldatok esetében a membránpotenciált a kiáramló -a membrán mintaoldat felőli részét “elszennyező,- elsődleges ion koncentrációja határozza meg [68-70]. Ennek következtében az elektród kimutatási határa a mikromólos tartományba esik. Mivel ez nem a mintaoldatban lévő elsődleges ion tényleges koncentrációját tükröző érték, ezért „látszólagos” kimutatási határnak nevezzük. További következmény, hogy a szelektivitások meghatározásakor az erősen diszkriminált ionok esetében a „tényleges”, azaz a termodinamikai értékeknél kisebbeket kapunk. Itt is elmondható, hogy ezek a szelektivitási értékek „látszólagosak”, mivel a membránpotenciált valamilyen mértékben a kiáramló elsődleges ionok koncentrációja határozza meg, nem pedig az oldatban lévő zavaró ionoké. Amennyiben olyan membránt használunk, amely még nem került érintkezésbe az elsődleges ionnal és belső elektrolitként egy erősen diszkriminált ion oldatát alkalmazzuk, akkor a kalibráció az erősen diszkriminált ionokra is ideális lehet, azaz egy bizonyos tartományban nernsti választ kapunk. Ezen túl az így meghatározott szelektivitási értékek az ionoforok valós szelektivitását tükrözik (tényleges szelektivitás, az angol nyelvű szakirodalomban „unbiased selectivity”) [71].

2.3 Koronaéterek mint ionoforok

A koronaéterek az elsőként előállított szintetikus ionoforok közé tartoznak. Előnyös tulajdonságaik, valamint szerkezetük változtatásának széleskörű és szintetikusán jól kidolgozott lehetőségei magyarázzák azt, hogy mind a mai napig sokan foglalkoznak az újabb kihívásoknak (pl. immobilizálás) megfelelő korona-típusú komplexképzők szintézisével.

A koronaéter-kation komplex kialakulásához és stabilitásához a következő tényezők járulnak hozzá:

- 1, az ionátmérő és a koronaéter gyűrű relatív mérete
- 2, a poliéter gyűrű oxigénatomjainak száma
- 3, az oxigénatomok szimmetrikus elhelyezkedése
- 4, az oxigénatomok elektronsűrűsége
- 5, a poliéter gyűrű térbeli viszonyai (Z-E izoméria, kiralitáscentrumok)
- 6, az ion solvatálási energiája
- 7, az ion elektromos töltése
- 8, az ion polarizálhatósága (kisebb, nagy töltéssűrűségű, kevésbé polarizálható „kemény” ionok, ill. nagyobb, polarizálható, un. „lágú” ionok [72])

Az egyik legfontosabb szempont az ionátmérő és a gyűrűméret viszonya. A 15-korona-5 vegyületben a korona belső átmérője kb. 1.8 Å. A nátriumion átmérője ≈ 1.90 Å, amely így szorosan tud illeszkedni a koronavegyületbe. Az egyre nagyobb átmérőjű ionok komplexálására a mind nagyobb gyűrűméretű koronaéterek alkalmasak (2. táblázat).

Kation	Ionátmérő (Å) [30]	Koronaéter	Korona belső átmérője (Å) [73]
Li ⁺	1.20	12-korona-4	1.2
Na ⁺	1.90	15-korona-5	1.8
K ⁺	2.66	18-korona-6	2.8
Rb ⁺	2.96	21-korona-7	3.4
Cs ⁺	3.34	24-korona-8	4.0

2. táblázat

Alkáli fémionok és egyes koronaéterek kavitásának átmérője

Több ion jelenléte esetén az egyes ion- és gyűrűátmérők jó egyezése sem jelent azonban kizárólagos komplexálást -azaz teljes szelektivitást- a preferált ion irányában. A szelektivitást végső soron az elsődleges ill. a zavaró ionnal alkotott komplexek stabilitási állandói (illetve azok aránya) határozzák meg. Például, míg 18-korona-6 esetén kálium- illetve nátriumionra metanolban meghatározott komplex stabilitási állandók logaritmusának különbsége 1.7 ($\log \beta_{\text{KL}} = 6.1$, $\log \beta_{\text{NaL}} = 4.4$), addig a lényegesen nagyobb kálium/nátrium szelektivitást mutató valinomicinnél ez az érték 3.8 ($\log \beta_{\text{KL}} = 4.7$, $\log \beta_{\text{NaL}} = 0.9$).

Amennyiben az alkáliion átmérője nagyobb mint a koronaéteré, rövid élettartamú komplexhez vezető előegyensúlyon keresztül ún. szendvicskomplexek keletkeznek (két koronaéter egység egy iont fog közre). Míg pl. a 15-korona-5 a nátriumiont 1:1 arányban erősen köti, addig a káliumionnal szendvicskomplexet képez. Ez a komplexképzés két egymást követő (egyensúlyi) folyamattal írható le (komplekképzés az első koronaéter egységgel, majd a monokorona-komplex és a második koronaegység közötti reakció). A szendvicskomplex stabilitási állandójának növelése egyszerűen elérhető úgy, hogy a két koronaegységet megfelelő hosszúságú flexibilis láncsal összekötjük. Ily módon lehetőségünk nyílna arra, hogy az így szintetizált biszkoronaéterekkel az egyes ionok esetében a monokoronaéterekénél jobb szelektivitást tudjunk elérni.

2.4 Cézium ionoforok

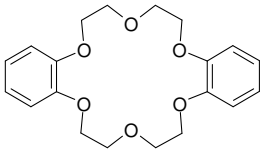
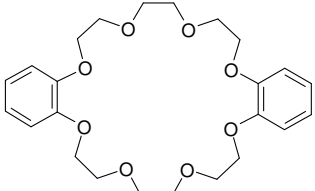
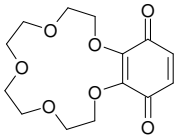
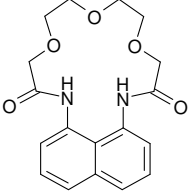
A céziumion szelektív molekulák fontosságát főképpen a nukleáris ipar és technika mind kiemelkedőbb szerepe, és az ezzel járó hulladéktermelés, környezetszennyezés problémája indokolja. A nukleáris iparból származó nagymennyiségű hulladék miatt a környezetvédelmi és a gazdasági szempontok is amellet szólnak, hogy a radioaktív hulladékok újrafeldolgozása (reprocesszálása) mind nagyobb teret kapjon. Ezen eljárások alapja a különböző radioaktív elemek elkülönítése. Az izotópok elkülönítése nemcsak a hulladék kezelésének megkönnyítését (kisebb mennyiségek), hanem az izotópok további felhasználását (energiatermelés, orvosi és élelmiszeripari sterilizálás stb.) is lehetővé teszi. A radioaktív hulladékok egy részét az erősen sugárzó, 30 év felezési idejű ^{137}Cs és a kisebb radioaktivitású de rendkívül hosszú (2.3 millió év) felezési idejű ^{135}Cs izotópok teszik ki. A közepes radioaktivitású hulladékok kezelésében a legnagyobb problémát a ^{137}Cs (és a ^{90}Sr) izotópok okozzák, mivel a bomlásuk során jelentős, és hosszú ideig tartó hőtermeléssel megnehezítik és körülményessé teszik a tárolást [74]. Ezen hulladékok izotópjainak szétválasztása a nagyon magas nátrium (4-7 M), kálium (1 M), és az alacsony céziumion ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-3} M) koncentráció miatt azonban a komplexképző molekula kiemelkedő cézium szelektivitását teszi szükségessé [75]. A céziumion szelektív extrakciójára a szakirodalom dikarbolidok, koronaéterek [74] és az ezektől hatékonyabb szelektív komplexképzőnek bizonyult kalixarének illetve kalixkoronavegyületek (koronaegységgel áthidalt kalixarének) [76-79] alkalmazását javasolja. Ez utóbbi vegyületcsalád kiváló szelektivitását bizonyítja, hogy az USA egyik legnagyobb radioaktív hulladéklerakóhelyén (Savannah River Site) mintegy 31 millió gallon hulladék Cs^+ -mentesítését egy kalixkoronavegyülettel („BOBCalixC6”) tervezik megoldani [80, 81]. A hulladékokban található izotópok elkülönítésén túl a szelektív molekulák a céziumion szennyezés és tartalom meghatározásában is fontos szerepet játszhatnak [82]. A következőkben a szakirodalomban megtalálható cézium-ionoforok alapvető típusait és jellemzőit veszem sorra.

Tetrafenil-borátok

A nem specifikus kationcserélő alapú lágú PVC-membránok esetében az adott kationra a szelektivitás értékét az ion vízben illetve membránfázisban lévő standard szabad entalpiájának különbsége határozza meg. Az ezen értékek alapján felállított sorrend- amit Hofmeister sorozatnak neveznek- a szelektív ligandumokat nem tartalmazó membránokra (egyazon lágúító esetén) mindig azonosnak adódik. Az alkálifém illetve alkáli földfémionok közül a céziumion ezen sorozat legelső tagja, azaz a leglipofilabb ezen ionok közül. Ebből következik, hogy viszonylag jó cézium szelektivitás érhető el az ionofort nem tartalmazó, tetrakisz (*m*-trifluorometilfenil)borát alapú elektródok használatával is ($\log K_{\text{Cs}^+/\text{M}^+}^{\text{pot}}$ (SSM): K^+ -1.5; Na^+ -3.4; NH_4^+ -2.2 [82]; $\log K_{\text{Cs}^+/\text{M}^+}^{\text{pot}}$ (MSM): Rb^+ -0.7; K^+ -1.1; Na^+ -2.1; NH_4^+ -1.4; [83]).

Koronaéterek

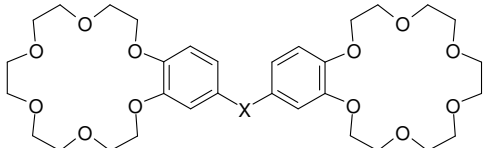
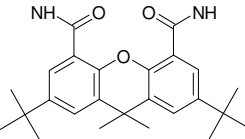
A céziumion meghatározásra elsőként használt semleges ionoforok különböző mono- és bisz-koronaéterek voltak. Meglehetősen csekély (a tetrafenilborátoknál nem jobb) szelektivitási tényezők érhetők el különböző monokoronaéterek (dibenzo18-korona-6 (1) [84]; dibenzo24-korona-8 (2) [85]) ionoforként történő alkalmazásával (3. táblázat). Hasonlóan kis szelektivitási eredményeket értek el Wang és munkatársai 15-korona-5 alapú elektródokkal ($\log K_{\text{Cs}^+/\text{J}^+}^{\text{pot}}$ (MSM): Rb^+ -0.5; K^+ -0.3; Na^+ -0.5 [86]), ill. Fallon és munkacsoportja [87] az általuk szintetizált benzokino-15-korona-5 alapú (3) ionszelektív elektródok vizsgálatával.

Ligandum	M+	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	Hivatkozás
	Módszer	$\log K_{\text{Cs}^+/\text{M}^+}^{\text{pot}}$				
 <p style="text-align: center;">1</p>	SSM	-2.6	-1.1	-0.8	-1.8	[84]
 <p style="text-align: center;">2</p>	FIM	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	[85]
 <p style="text-align: center;">3</p>	SSM	-2.4	-1	-0.5	-1.4	[87]
 <p style="text-align: center;">4</p>	MSM	-2.8	-2.4	-2.5	–	[88]

3. táblázat

Céziumion szelektív monokoronaéterek szerkezete és fontosabb szelektivitási adataik

A biszkoronaéterek a mono- származékoknál már lényegesen szelektívebb ionoforok lehetnek. A céziumion komplexálásához alapvetően a bisz(benzo-18-korona-6)éter származékok biztosítják az optimális méretű kavitást, azonban az ionofor szelektivitása nagymértékben függ a monokoronaéter egységek szubsztituenseitől, és a két egységet összekapcsoló lánc hosszától, illetve típusától is (5, 6, 7, 8). A különböző, biszkoronaéter típusú céziumion szelektív molekulák fontosabb szelektivitási adatait a 4. táblázatban foglalom össze.

		M+	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	
Összekötőlánc	Módszer	log K ^{pot} _{Cs⁺/M⁺}				Hivatkozás	
 <chem>CH2OCO(CH2)5COOCH2</chem> 5	FIM	-3.0	-1.1	-1.1	-2.0	[89]	
<chem>CH2(OCH2CH2)3OCH2</chem> 6	FIM	-2.0	-1.0	-1.9	-1.7	[90]	
 7	FIM	-3.0	-1.7	-0.7	-0.4	[91]	
<chem>CH2CH2CH2</chem> 8	MSM	-4.5	-2.3	-1.4	-3.4	[92]	

4. táblázat

Különböző összekötőlánccal rendelkező bisz(benzo-18-korona-6)éterek szerkezete és főbb szelektivitási adataik

Egyéb származékok

Az előzőekben felsorolt vegyületek mellett, különböző nem korona-típusú molekulákat, makromolekulákat is vizsgáltak mint potenciális cézium ionoforokat. Számos csekély szelektivitású molekula mellett [93, 94] a Shamsipur és munkatársai által szintetizált makrociklusos diamid viszonylag jobb szelektivitási értékekkel rendelkezett (4. táblázat) [88].

Kalixarének

A kalixarének para-szubsztituált fenolok és formaldehid kondenzációjával előállítható makrociklusok (22). Nevüket Gutsche-tól kapták, aki az elnevezéssel a kalix[4]arén kónikus konformációjának antik vázára hasonlító alakjára (a görög *chalice*-ből), illetve az aromás egységek jelenlétére utalt (*arén*) [95]. A kalixarén váz tagszámától (fenolegységek számától) függően megkülönböztethetünk 4, 6, stb. tagú kalixaréneket, melyeket ennek alapján kalix[4]-, kalix[6]-, stb. aréneknek nevezünk. A kalix[4]arének a fenolegységek egymáshoz viszonyított elhelyezkedése szerint négyféle konformációban létezhetnek (kónikus, részlegesen kónikus, 1,2 alternáló, 1,3 alternáló). Különböző méretű kalix([4]-, [6]-, [8]-)arének alkálifém- és földfém ionokkal történő komplexképzését elsőként Izatt és munkatársai tanulmányozták [96, 97]. Az azóta eltelt időben a kalixarének a potenciális ionoforok egyik legnépszerűbb csoportjává váltak [98]. Komplexképző tulajdonságaikat alapvetően a következő szerkezeti tulajdonságok befolyásolják:

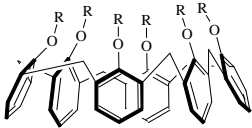
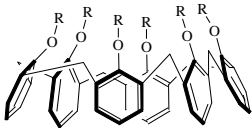
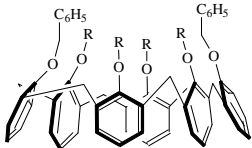
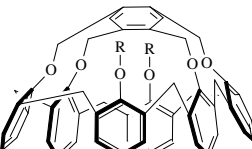
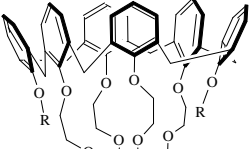
- a kapcsolódó fenolegységek száma (a „kavitás” vagy üreg mérete)
- a gyűrű szubsztituensei az alsó és felső peremen (alsó perem a fenolos hidroxilcsoportokat tartalmazó rész)
- a kalixarén konformációja (ezt a szubsztituensek alapvetően befolyásolják)
- a kalixarénváz áthidalása (pl. kalixarén mono- és biszkoronaéterek)

Ezentúl lehetőség van arra, hogy a fenolegységeket metilénecsoport helyett más atomokkal-csoportokkal (pl. S, SO, SO₂) kössük össze. Ezáltal új vegyületcsaládok állíthatók elő, melyeket ugyanúgy módosíthatunk szubsztitúcióval, áthidalással, stb., s ezáltal a kalixarénektől eltérő komplexképző tulajdonságú molekulák állíthatók elő. Ez a széles körű változtathatóság teszi lehetővé azt, hogy pl. alkálifém és földfém ionok felismerésére a korábbi (döntően koronaéter-típusú) molekuláknál lényegesen jobb szelektivitású ionoforokat lehessen szintetizálni [33]. Ezt a megállapítást alátámasztja az alábbiakban ismertetett céziumion szelektív kalixarénszármazékok egyéb, a fentiekben felsorolt ionoforokkal történő összevetése is.

Kalix[6]arének

Cadogan és munkatársai *p-terc*-butil (*p*-Bu^t) szubsztituens kalix[6]arén-hexaészterek céziumion szelektivitására gyakorolt hatását vizsgálták. Munkájuk során extrakciós és ionszelektív elektróddal végzett kísérletekkel bizonyították, hogy a nem szubsztituált molekula (9, 5. táblázat) jobb szelektivitási értékeket mutat mint a szubsztituált, ami a Cs⁺ ion- π kölcsönhatás erősödésével magyarázható [99].

Odashima és munkatársai lényegesen hosszabb alkil láncokat tartalmazó kalix[6]arén-hexaésztert (10) szintetizáltak, és annak biogén aminokkal és szerves kationokkal való komplexképzését tanulmányozták. A molekula a 9 etilészter származékhoz képest a Na⁺ ionra vonatkoztatott szelektivitás tekintetében lényegesen jobbnak bizonyult (5. táblázat), míg a többi vizsgált alkáli fémionra hasonló szelektivitást mutatott [100].

Ionofor	$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$				Módszer	S mV/dekád	Lineáris Tartomány M	Ref.
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺				
 R= CH ₂ COOEt 9	-3.9	-2.7	-1.9	-2.8	SSM	51.3	1·10 ⁻¹ - 3·10 ⁻⁵	[99]
 R= CH ₂ COOC ₁₀ H ₂₁ 10	-4.7	-2.6	-1.1	-2.7	SSM	59.0	1·10 ⁻¹ - 1·10 ⁻⁶	[100]
 R= CH ₂ COOEt 11	-3.2	-2.2	-1.9	-3.0	SSM	55.7	1·10 ⁻¹ - 1·10 ⁻⁶	[101]
 R= CH ₂ C ₆ H ₅ 12	-4.1	-2.7	-2.1	-2.4	SSM	55.6	2.5·10 ⁻² - 3.7·10 ⁻⁵	[102] [103]
 R= CH ₂ OCH ₃ 13	-5.5	-3.7	-2.6	-3.6	FIM	58.0	1·10 ⁻¹ - 1·10 ⁻⁷	[104]

5. táblázat
Céziumion szelektív kalix[6]arének és főbb szelektivitási tényezők

Oh és munkatársai kalix[6]arén-tetraészterek szelektivitását vetették össze egymással és a **9** hexaészter származékkal [101]. Mivel a kétszeresen benzil helyettesített származék (**11**) szelektivitása közel hasonló volt, mint a hexaészter származéké, megállapították, hogy a négy észtercsoport elegendő az optimális komplexképzéshez, és a maradék két

hidroxilcsoport felhasználható pl. kromofór molekulákkal való kapcsoláshoz. A legjobb szelektivitási adatokat itt is a p -Bu^t csoportot nem tartalmazó szerkezettel érték el (11, 5. táblázat). Szintén megállapították, hogy a kétszeres benzil helyettesítés a hidroxilcsoportokhoz képest jobb szelektivitást biztosít a céziumion irányában. Nam és munkatársai mobilis kalix[6]arén észterekkel végzett extrakciós vizsgálatok eredményeiből [99, 105] azt a következtetést vonták le, hogy ezen molekulák konformációs flexibilitása nem teszi lehetővé a céziumion szelektív elválasztását más alkálifém ionoktól. Ezért a molekulát négy hidroxilcsoporton keresztül rögzítették egy adott konformációban [102]. A p -Bu^t helyettesített származékokra végzett extrakciós összehasonlítás alapján a konformáció rögzítése növeli a céziumion irányában mutatott szelektivitást. A rögzítés hatásán túl valószínűnek látszik, hogy az összekötő hídban lévő benzolgyűrű is előnyös szerepet játszik a komplexképzésben a π -kation kölcsönhatás révén [103]. Az extrakciós mérések eredményeit összevetve a hasonló célból három [106] ill. két [107] hidroxilcsoport összekapcsolásával rögzített molekulakéval megállapítható, hogy ez utóbbiak gyengébb extraktánsok, és valamivel kisebb Cs⁺/K⁺ szelektivitást mutatnak. Később Choi ionszelektív elektródba építve vizsgálta a négy hidroxilcsoporton keresztül áthidalt kalix[6]arének különböző képviselőit, s szintén bizonyította a p -Bu^t csoportok eltávolításának szelektivitást növelő hatását. A vizsgált vegyületekből a legnagyobb szelektivitással az alsó peremen kétszeresen benzil helyettesített molekula (12) rendelkezett, ami valószínűleg a komplexképző hely hidrofóbbá tételével magyarázható [103]. Extrakciós vizsgálatok alapján céziumion szelektívnek bizonyult, koronaegységgel áthidalt kalix[6]arént (diálliloxi-kalix(6)arén-biszkorona-4) elsőként Blanda és munkatársai írtak le [108]. Később Nam munkacsoportja állított elő nagy céziumion szelektivitással rendelkező 1,3-áthidalt kalix[6]arén-biszkorona-4 típusú vegyületeket [109, 110]. A vegyületek egy részét ionszelektív elektródok aktív anyagaként vizsgálva a (13) molekula bizonyult a legszelektívebbnek, amely egyben a szakirodalomban eddig leírt legszelektívebb cézium ionofor is [104].

Kalix[4]arének

A koronagyűrűvel áthidalt kalixarének, az un. kalixkoronavegyületek első képviselőinek szintézisét Alfieri és munkatársai írták le [111]. Ungaro és Casnati kétszeresen metoxi helyettesített, p -Bu^t-kalix[4]mono(korona-6)éter vegyületek esetében gyenge céziumion szelektivitást észlelt [112]. A p -Bu^t csoportokat nem tartalmazó metoxi származék esetében NMR vizsgálatok szerint a molekula a négy lehetséges konformer közül döntően kónikus konformációban volt, de céziumion hozzáadására 1,3 alternáló konformációt vett fel [113]. Ahogyan ezt korábban mások is valószínűsítették [114], a röntgen egykristály vizsgálatok bizonyították, hogy a céziumion a koronaegységen kívül a hozzá ily módon közel kerülő két benzolgyűrű π -elektronjaival is kölcsönhatásba kerül. Ezek alapján valószínűnek tűnt, hogy az eleve 1,3-alternáló konformációban rögzített molekula szintézisével az ioncsapda állapot előre biztosítottá válik, és ez vélhetőleg kedvező hatással lesz a szelektivitásra. Mivel korábban a kalix[4]arének konformációs vizsgálatai

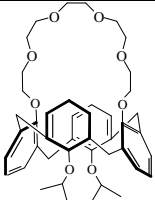
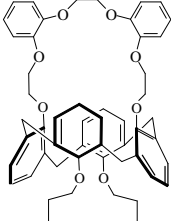
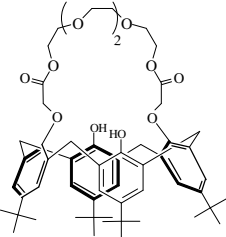
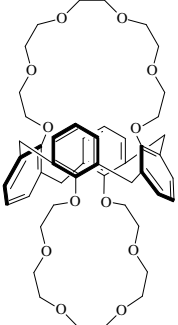
során bizonyították, hogy a benzolgyűrű átfordulását az etilcsoportnál nagyobb szubsztituensek már megakadályozzák [115], ezért Ungaro és munkatársai a propil- (normál és izo) illetve oktilcsoportokkal való helyettesítést választották. Valóban, az ily módon rögzített konformáció jelentős Cs^+/Na^+ extrakciós szelektivitás növekedést idézett elő a mobilis konformációhoz képest [76, 113]. Összefoglalva tehát, ez a következő előnyös hatásoknak köszönhető:

- a molekula konformációja eleve hasonló az ionkomplexéhez (ioncsapda állapot)
- a céziumion kölcsönhatásba lép a két aromás gyűrű π -elektronjaival
- az 1,3-alternáló konformáció koordinációs szférája kevésbé poláris, így preferálja a lágyabb céziumion komplexálását a relatíve keményebb nátriumionnal szemben

Lugtenberg és munkatársai ezen alkoxi (és fenoxi) szubsztituált kalix[4]mono(korona-6)éter származékokat vizsgálták, melyek közül az izopropoxi szubsztituenssel rendelkező bizonyult a legszelektívebbnek (14, 6. táblázat [116]). Bocchi és munkatársai a fenti eredmények birtokában az 1,3-alternáló konformációban rögzített 1,3-diizopropoxi-kalix[4]mono(korona-6)éter származék tulajdonságait vetették össze a kónikus, a részlegesen kónikus ill. a mobilis konformerek tulajdonságaival, ezúttal már ionszelektív elektródban. A legnagyobb szelektivitást (különösen Cs^+/Na^+ tekintetében) a várokozásnak megfelelően itt is az 1,3 alternáló konformáció biztosította (14, 6. táblázat [117]).

További szelektivitás növekedést sikerült elérni Kimnek és munkatársainak a koronaegységben két *o*-fenilénecsoportot tartalmazó származék előállításával (15, 6. táblázat, [118, 119]). A Cs^+/Na^+ szelektivitásban bekövetkező növekedés ismét a koronaegység (és a kavítás) hidrofóbbá tételének köszönhető, amely a hidratált nátriumionnal történő komplexképzés lehetőségét lényegesen csökkenti [120]. Ezt alátámaszthatja a Mahayan és munkatársai által szintetizált, észtercsoportot tartalmazó áthidalással készült kalix[4]arén jelentősen csökkent Cs^+/Na^+ szelektivitása (16, 6. táblázat, [121]).

Asfari és munkatársai kétszeresen áthidalt kalixaréneket, azaz kalixbiszkorona-vegyületeket szintetizáltak, és ezek ^{137}Cs transzportra gyakorolt hatását tanulmányozták [122]. Az általuk vizsgált, jó céziumion extraháló-képességű molekulákra felfigyelve Pérez-Jiménez és munkatársai elvégezték két (hasonló szerkezetű) molekula (17, 18) ionszelektív membránban való vizsgálatát, melyeknek szelektivitásában a Rb^+ kivételével gyakorlatilag nem tapasztaltak különbséget [123]. A kalixarén származékok közül említésre méltó még Chen és munkatársai által szintetizált két, különböző összekötőlánccal rendelkező biszkalix[4]arén származék (19, 20) [124]. A két, hasonló szelektivitást mutató molekula megfelelő értékei döntően elmaradnak az előzőleg bemutatott származékoknál megállapított adatoktól (6. táblázat).

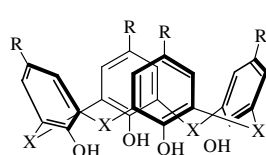
Ionofor	$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$				Módszer	S mV/dekád	Lineáris Tartomány M	Ref.
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺				
	-3.3	-2.0	-	-1.9	FIM	Na ⁺ : 57, NH ₄ ⁺ ,K ⁺ : 40 CHEMFET	Na ⁺ : 1·10 ⁻¹ - 3·10 ⁻⁵ NH ₄ ⁺ ,K ⁺ : 1·10 ⁻¹ - 1·10 ⁻³	[116]
14	-4.5	-2.2	-0.9	-2.0	FIM	58.0	5·10 ⁻⁷	[117]
	-4.9	-2.2	-0.9	-1.9	FIM	58.5	1·10 ⁻¹ - 1·10 ⁻⁶	[119]
15								
	-1.3	-2.0	-	-1.5	FIM	59.0	1·10 ⁻¹ - 5·10 ⁻⁶	[121]
16								
	-4.9	-2.5	-0.7	-2.3	FIM	57.5	2·10 ⁻³ - 1·10 ⁻⁶	[123]
17								

	-5.1	-2.5	-1.2	-2.4	FIM	57.0	$2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	[123]
18	<hr/>							
	-2.0	-0.7	-	-1.2	SSM	51.8	$1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	[124]
R= Bu ^t 19	<hr/>							
	-2.2	-0.9	-	-1.3	SSM	52.7	$1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	[124]
R= Bu ^t 20	<hr/>							
	-4.3	-3.7	-1.4	-2.5	FIM	57.6	$3.2 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	[125]
21	<hr/>							

6. táblázat
Céziumion szelektív áthidalt kalix[4]- és tiakalix[4]arének és főbb szelektivitási tényezőik

Tiakalixarének

A tiakalixarének egy viszonylag fiatal molekulacsalád tagjai, melyek a kalixarének metilénhídjai helyett kén atomot tartalmaznak (5. ábra) [126].



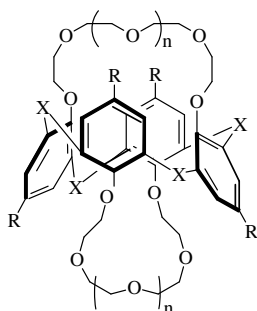
Molekula	R	X
22	H	CH ₂
23	Bu ^t	CH ₂
24	H	S
25	Bu ^t	S

5. ábra

A kalix és a tiakalix[4]arén alapmolekulák szerkezete

Az alapszármazék *p*-Bu^t-tiakalix[4]arén (25) első hatékony szintézisét Kumagai és munkatársai írták le [127, 128]. A fémionokkal való komplexképzési sajátosságokat vizsgálva hamar nyilvánvalóvá vált, hogy a tiakalixarének a megfelelő kalixarén származékoktól eltérő módon viselkednek. Míg a *p*-Bu^t-kalix[4]arén (23) nem komplexál átmeneti fémeket, addig a *p*-Bu^t-tiakalix[4]arén (25) közülük többel is komplexet képez (Co⁺, Ni⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) [129, 130]. Ez arra utal, hogy a kénatom az átmeneti fémek irányában alapvetően javítja a komplexképzést, ami a részleges metilénsoportra cseréléskor tapasztalt szelektivitás csökkenéssel is bizonyítható [131]. Iki és munkatársai további, kénatomon oxidált (szulfonil 31, 32 és szulfonil 29, 30; 6. ábra) származékokat is előállítottak, melyek azonos körülmények között a megfelelő kalixarén és tiakalixarén származékoktól is eltérő komplexképzési tulajdonságokkal rendelkeztek. Míg utóbbi a kénatom egyik nemkötő elektronpárja és a fenoxicsoportok (pH= 8) révén biztosítja az átmeneti fémionok koordinálását, addig a szulfonil származékok a fenoxicsoportok és az egyik szulfonil oxigén segítségével az alkáli földfém ionokat kötik, az átmeneti fémeket egyáltalán nem. A szulfonilcsoport esetében megvan a lehetőség a kénatom maradék nemkötő elektronpárjának vagy az oxigénnek a komplexképzésben való részvételére is. Így a molekula erősen komplexál mind átmeneti (Co⁺, Ni⁺, Zn²⁺) mind alkáliföldfém ionokat (Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺), azaz a komplexálandó iontól függően mintegy „átkapcsol” a két koordináló atom (S vagy O) között. Alkáli fémionokkal való komplexképzés egyáltalán nem figyelhető meg a kénatomot tartalmazó származékoknál, a (23) kalixarénszármazék pedig egyáltalán nem komplexál fémionokat [132, 133]. Fontos kiemelni azonban, hogy a fenti extrakciós tulajdonságok csak enyhén bázikus pH esetén érvényesek! (Savas pH esetében (pH= 5.5), mivel a fenolos hidroxilcsoportok nem deprotonálódnak kellően, a 25 származék sem komplexál átmeneti fémeket [134]). Ugyanezen kutatócsoport az alsó perem szubsztituálásával kívánta a 25 (és összehasonlításához a 23) molekulák szelektivitási tulajdonságait úgy módosítani, hogy azok alkáli fémionokkal képezzenek komplexet. Valóban, a szintetizált, különböző konformációjú (etoxikarbonil)metoxi)tiakalix[4]arén származékok közül az 1,3 alternáló konformációjú molekula jól extrahálta a K⁺ és Rb⁺ ionokat, míg a kónikus konformáció közepesen jó nátriumion szelektív ligandumnak bizonyult [135]. Az alsó peremen kettő ill. négy acetilcsoporttal történő helyettesítés viszont Cu²⁺ illetve Fe³⁺ ionokat erősen

komplexáló molekulákhoz vezetett (pH= 5.5) [134]. Lamartine és munkatársai a terakisiz(dietilamid)metoxi-származék esetében erős extrahálóképességet állapítottak meg Ag^+ , K^+ és Rb^+ ionokra [136]. Mivel a kalixmono- és bisz(korona)éterek néhány képviselője kiemelkedő cézium szelektivitással rendelkezik (6. táblázat), logikusnak tűnt elvégezni különböző tiakalixmono- és bisz(korona)éterek (6. ábra) szintézisét illetve vizsgálatát is. A biszkoronaszármazékok szintézisét elsőként Lamare (26, 21, [137]) és vele párhuzamosan Bitter (26, 27, 21, 28 [138]) és kutatócsoportjaik hajtották végre.



Molekula	n	R	X
26	1	H	S
27	1	Bu ^t	S
21	2	H	S
28	2	Bu ^t	S
29	1	H	SO ₂
30	1	Bu ^t	SO ₂
31	1	H	SO
32	1	Bu ^t	SO
33	1	H	CH ₂

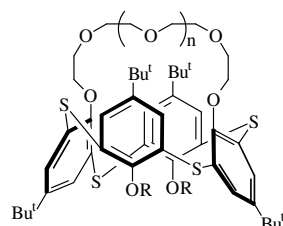
6. ábra

Kalix- és tiakalixbis(korona)-származékok szerkezete

Lamare és munkatársai a 26, 21 Cs^+ és Na^+ ion extrakciójának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a tiakalixbis(korona) származékok a megfelelő kalixkoronáknál kevésbé hatékonyan extrahálnak. Molekuladinamikai számítások és kristályszerkezeti vizsgálataik szerint a tiakalix[4]arén származék kavitálásának a megfelelő kalix[4]arénénél mintegy 0.5 Å-mel nagyobb mérete miatt a koronaegység négy, tiakalixarén vázától távoli oxigénje a tiakalix[4]bisz(korona-6)éter esetében nem tudja betölteni a megfelelő kordinációs hely szerepét. Így a megfelelő kalix[4]bisz(korona-6)éterhez viszonyítva a molekula nem optimális ligandum a céziumion komplexálására. Mindazonáltal a bisz(korona-5) származékot sem találták megfelelőnek erre a célra.

Bitter és kutatócsoportja részletes extrakciós vizsgálatok során más eredményekre jutott. A szintetizált biszkorona típusú 26, 27; és 21, 28 molekulák pikrát (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+) extrakciós sajátságait a szerzők összevetették a kalix[4]bisz(korona-5)éter (33) molekula megfelelő adataival. Ez utóbbi ugyan erősen extrahálta a K^+ , Rb^+ , és Cs^+ ionokat, de nem mutatott szelektivitást köztük. A megfelelő tia-analagonok (26 és 27) döntően K^+ iont (és Rb^+ iont) extraháltak, kisebb hatékonysággal, de némi K^+/Cs^+ szelektivitást mutatva. A nagyobb koronaegységet tartalmazó 21, 28 tiaszármazékok szintén nem extraháltak Na^+ iont, és kifejezett Cs^+/K^+ szelektivitást mutattak (különösen a 28 származék). A szerzők a koronagyűrű kalixarénváz által történő kifizettségével magyarázzák, hogy a molekulák kavitása túlságosan nagy, bizonyul a Na^+ ion komplexálására. Szintén bebizonyosodott, hogy a szterikus hatások miatt a nagyméretű *p*-Bu^t csoportot tartalmazó molekulák (27, 28) gyengébb extrahálószerkek a 26, 21 molekuláknál. A szulfoxid és szulfon származékok fentebb említett érdekes komplexképzési sajátságai a 29, 30 és 31, 32

származékok szintézisére ösztönözték a szerzőket. Ezek közül a **29**, **30** szulfoxid származékok előállítása sikeres volt, azonban meglepő módon a vizsgált alkáli fémionok közül egyiket sem extrahálta [138]. A **21** és **28** molekulák jó céziumion szelektivitása és további szubsztituált származékok készítésének lehetősége is indokolta a megfelelő monokoronaéter származékok (**7. ábra**, **34**, **35**, **36**, **37**) előállításának kidolgozását, valamint a szintetizált molekulák extrakciós vizsgálatát [139].

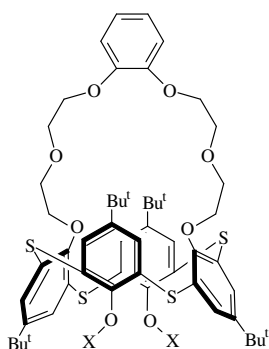


Molekula	n	R
34	1	Me
35	1	Pr
36	2	Me
37	2	Pr

7. ábra

Különböző méretű áthidalással rendelkező tiakalix-monokoronaéterek

Az új monokoronaéter származékok a biszkorona-6 származékokhoz hasonlóan szintén nem extraháltak Na^+ iont. Míg az **34**, **35** molekulák Rb^+ -és K^+ iont extraháltak (szignifikáns szelektivitás nélkül), a **36** és **37** molekulák a biszkorona származékokhoz hasonló, kiemelkedő céziumion szelektivitást mutattak. Az extrakciós eredményeket a Casnati és munkacsoportja által szintetizált [76], hasonló módszerrel vizsgált di(i-propoxi)kalix[4]mono(korona-6)éter tulajdonságaival összevetve a szerzők megállapították, hogy a tiakalixkorona vegyületek ugyanolyan hatékony extraktánsok, ám lényegesen jobb céziumion szelektivitással rendelkeznek mint a megfelelő kalixkorona vegyületek, így várhatólag előnyösen alkalmazhatók céziumion szelektív szenzorok fejlesztésére. Mivel az irodalmi adatok szerint néhány benzo- ill. nafto-korona áthidalt 1,3-kalix[4]arén származék szintén kitűnő Cs^+ szelektív extraktánsnak [122] illetve ionofornak (**6. táblázat**, [123]) bizonyult, ezért a kutatócsoport a **8. ábrán** látható **38** és **39** származékok szintézisét is elvégezte.



Molekula	X
38	Pr
39	

8. ábra

Kalixmono- és biszkoronavegyületek szerkezete

Ugyancsak különböző koronaméretű (5,6,7-tagszámú) tiakalix[4]mono- és biszkoronaéter származékokat szintetizáltak és vizsgáltak Lee és munkatársai [140], és ezek extrakciós tulajdonságait összevetették a megfelelő kalixkoronaéterekével. Ismét bebizonyosodott, hogy noha a megfelelő kalixkoronák a tiakalix[4]biszkoronaétereknél hatékonyabban extrahálnak céziumiont (ez a tiakalixok nagyobb kavitása miatti gyengébb π -kation kölcsönhatással magyarázható), utóbbiak azonban jobb szelektivitással rendelkeznek. A Bitter és kutatócsoportja által szintetizált egyes molekulákra végzett méréseinkkel párhuzamosan Choi és munkatársai szintén megvizsgálták a **21** származékot ionszelektív elektródban [125]. Az optimális összetételű membránra (DOS, 25 mol% lipofil ioncserélő) kapott adatokat az *6. táblázat* tartalmazza.

2.5 Kálium ionoforok

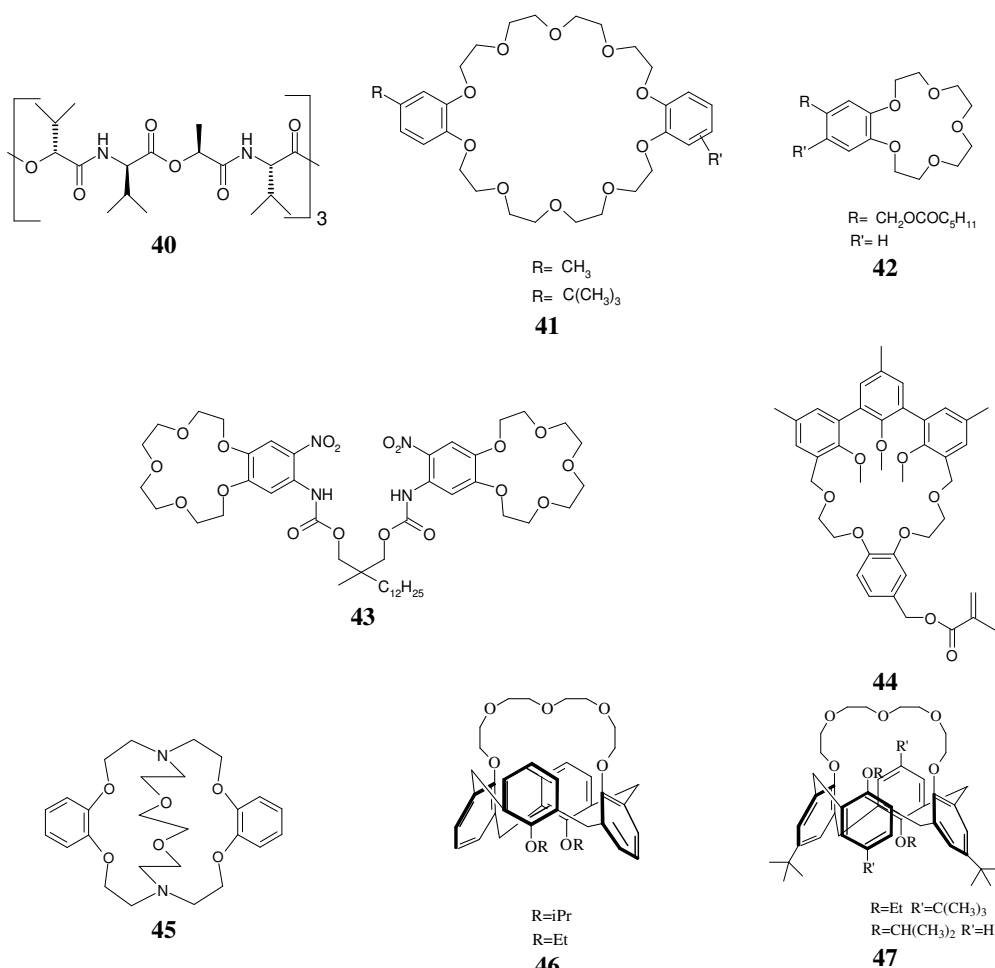
Noha a szervezetünkben lévő káliumionok teljes mennyiségének csupán 2% -a található a sejten kívüli (extracelluláris) térben, a kálium ingerületvezetésben betöltött fontos szerepe miatt a vérplazma fiziológiás káliumion koncentrációjának (3.5-5.0 mmol/L) viszonylag csekély megváltozása is a szív és a vázizmok működésének akár végzetes kimenetelű rendellenességéhez vezethet. A kálium koncentráció normális értéken tartása a szervezetben szigorúan szabályozott folyamat, mindazonáltal egyes műtétek, égés és egyéb sokkos vagy kómás állapotok a fiziológiás koncentráció hirtelen megváltozását okozhatják. Ezekben az esetekben nyilvánvalóan nem elegendő egy egyszeri (vagy időigényes, hosszadalmas mintaelőkészítéssel járó) mérés elvégzése, hanem a vér káliumion szintjének gyakori megállapítására, vagy akár monitorálására is szükség lehet. Ezen kihívások teljesítésére az ionszelektív elektródok alkalmazása ígéretes lehetőségnek látszik [141, 142]. A teljes vérben vagy szérumban történő káliumion meghatározás a nátriumion lényegesen magasabb fiziológiás koncentrációja (135-150 mmol/L) miatt ugyanakkor az ionofor kiváló kálium/nátrium szelektivitását igényli ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} \leq -3.6$). A káliumion szelektív szenzorokkal szemben támasztott elvárásokat emellett jól példázza az a tény, hogy átfolyó rendszerben a fenti szelektivitást teljesítő szenzorral a mért elektromotoros erő értékekben akár ± 0.1 mV reprodukálhatóság is elérhető [143].

Az ionszelektív elektródok egyszerű működését, viszonylag alacsony árát és egyéb előnyeit figyelembevéve nem meglepő, hogy az automata kálium (és nátrium) meghatározásra elsőként alkalmazott láng atom emissziós spektroszkópokat (FAES: Flame Atomic Emission Spectroscopy) egy idő után döntően felváltották az ionszelektív elektródokon alapuló készülékek. A kálium meghatározás fontosságát, és egyben a káliumion szelektív molekulák iránti érdeklődést alátámasztja az a tény is, hogy napjainkban csupán az Egyesült Államok különböző klinikai laboratóriumaiban évi több mint 200 millió káliumion meghatározást végeznek ionszelektív elektródok segítségével [33]. A következőkben egy-egy jellemző példával az alapvető káliumion szelektív ligandum típusokat ismertetem (9. ábra).

Az első kálium ionoforként alkalmazott antibiotikumok nonaktin ill. monaktin után a lényegesen jobb tulajdonságokkal (szelektivitás, válaszügy) rendelkező valinomicin (**40**) egyike volt az elsőként tanulmányozott ionoforoknak [28]. Kiemelkedő szelektivitásának köszönhetően a kálium meghatározásban máig is elterjedten használják, noha viszonylag alacsony lipofilitásából következő hátrányait kiküszöbölendő [39], kísérletek történtek lipofil módosulatának előállítására [144], illetve más szerkezetű, a valinomicinnél lipofilabb szintetikus ionoforok fejlesztésére is.

A monokoronaéterek közül a különböző gyűrűtagszámú változatok beható tanulmányozása után a legjobb K^+/Na^+ szelektivitású molekuláknak a különböző dibenzo-30-korona-10 származékok bizonyultak (**41**) [145], mindazonáltal egyes 15-korona-5 származékokkal (**42**) is viszonylag jó szelektivitást lehetett elérni [146]. Ez a tény azt valószínűsítette, hogy noha a kisebb tagszámú koronák nem nyújtanak kellően nagy

kavitást a káliumion komplexálására, két koronaéteregység kölcsönhatása révén lehetőség nyílt (un. intermolekuláris) szendvicskomplex kialakítására. Többek között ezen megfigyelésekből kiindulva számos kutató figyelme a kisebb gyűrűtagszámú monokoronaéterek összekapcsolása, és így a várhatóan előnyösebb szelektivitást mutató biszkoronaéterek szintézise felé fordult. Valóban, az intramolekuláris szendvicsképzés kézenfekvő magyarázat a bisz-15-korona-5 vegyületeken alapuló szenzorok jó elektroanalitikai tulajdonságaira. A kísérletek egyben rámutattak az összekötőlánc hosszának és típusának fontosságára is, bizonyítván, hogy ezek nagymértékben befolyásolják az intramolekuláris komplex kialakulásának lehetőségét [92].



9. ábra

Különböző szerkezetű káliumion szelektív ionoforok

A 2.1.4 pontban említésre kerültek a koronaéterekkel történő komplexképzés alapvető szabályai. A szintetikus ionoforkutatás egyik fontos lépése volt a káliumion szelektív BME 44 (43) molekula kifejlesztése, amely egyetemünkön a Szerves Kémiai Technológia és Általános és Analitikai Kémia Tanszékek együttműködésével történt [147]. Hogy a számos szintetizált származék közül [147-151] miért éppen a BME 44 rendelkezik a

kritikus alkalmazások szempontjából legelőnyösebb tulajdonságokkal, azt a következő szerkezeti sajátosságok magyarázzák:

-a benzokorona egységeken található erős elektronszívó nitrocsoportok a koronaéter egységek benzolgyűrűhöz kapcsolódó oxigénatomjain csökkentik az elektronsűrűséget, ezáltal csökkentik annak esélyét, hogy a koronaéter egységek nátriumionnal 1:1 arányú komplexet képezzenek.

-a nitro-uretán típusú összekötőlánc három szénatomja optimális távolságot biztosít a két monokoronaéter egység között. Ugyanakkor az NH-csoportok hidrogénjei a másik koronaegység nitrocsoportjával hidrogénhíd kölcsönhatást alakíthatnak ki, és ezzel a szendvicskomplexet stabilizálják. Az így létrejövő kavítás nagysága és elektronsűrűsége biztosítja, hogy a legkritikusabb zavaró ionnak számító nátriumion komplexálása háttérbe szoruljon a káliumionhoz képest.

-az összekötőlánc hosszú alkil (dodecil) része nagy lipofilitást biztosít a molekulának ($\log P_{TLC}$ 10.7; valinomicin: $\log P_{TLC}$ 8.6 [33]). Ennek köszönhetően a BME 44 alapú szenzorok élettartama folyamatosan áramló rendszerekben való alkalmazás esetén is rendkívül kedvező.

A különböző tesztek során nyújtott kitűnő tulajdonságoknak köszönhetően a BME 44 alapú káliumion szelektív elektródot klinikai vészérum-analizátorokban (Horiba) is alkalmazzák [152].

További kálium ionfortípusra példa a jó K^+/Na^+ szelektivitással rendelkező, Reinhoudt és munkatársai által készített **44** ligandumot tartalmazó, szilikongumi mátrixra épülő CHEMFET. A kutatók hemiszférant és lipofil ioncserélőt szilikongumi mátrixban immobilizálva a káliumszenzor élettartamának növelésében is jelentős javulást értek el [153, 154].

Meglepő módon csekély Na^+ szelektivitás mellett igen jó Rb^+ és Cs^+ szelektivitást mutatott a **45** kriptand [155] (a molekula immobilizált módosulata nem működött megfelelően [156]).

Az utóbbi évtizedben egyes újabb típusú molekulák szenzorkutatásba történő bevezetése a káliumion szenzorok esetében is további fejlődést eredményezett. Így pl. egyes kalix[4]korona-5 éterek (**46**, **47**) K^+/Na^+ szelektivitása a valinomicinéhez hasonló vagy azt meghaladja [157].

2.6 A membránmátrixhoz kovalens kötéssel immobilizált ionoforok szintézise és alkalmazása

Ionoforok membránmátrixhoz történő kovalens immobilizálása szenzor élettartamának növelése érdekében

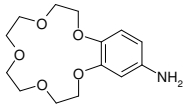
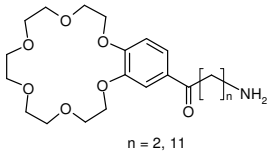
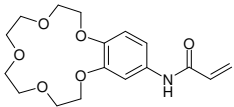
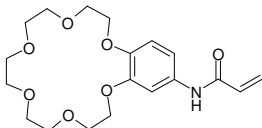
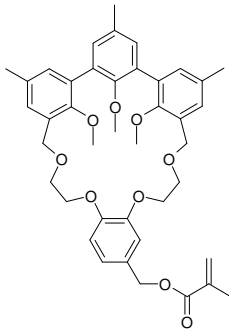
A semleges ionfortartalmú lágy polimermembránok aktív komponenseinek (ionofor, adalékok) mennyisége és aránya nagymértékben befolyásolhatja a belőlük készülő ionszelektív elektródok analitikai jellemzőit. A hordozó mátrix hidrofób karaktere esetén a membránkomponensek hidrofil mintákba történő kioldódásának elkerülése érdekében kívánatos, hogy azok lipofilitása minél nagyobb legyen. Noha az ionszelektív membrán aktív és inaktív komponenseinek szintézisének és kiválasztásánál a lipofilitás kritikus szempont, számos tényező (pl. a szintetikus szempontok, az ionofor oldhatósága a lágýtóban, stb.) gyakran határt szabnak a lipofilitás növelésének. Ennek és más tényezőknek köszönhetően számos esetben elkerülhetetlen a membránkomponensek fokozatos kioldódása, ez pedig az elektródválasz romlásához, végül pedig megszűnéséhez vezet. A komponensek membrán- és oldatfázisban történő diffúziójának és megoszlásának törvényszerűségei, valamint az elektród geometriája alapján a kioldódás matematikailag modellezhető, és így az ionszelektív elektród élettartama megjósolható [158].

A kioldódás különösen jelentős lehet áramló oldatokban végzett folyamatos analízis ill. lipofil karakterű minták mérésekor (pl. vér, vizelet) [39, 143]. Ionszelektív optódok működésében -ahol a jel nagysága arányos az aktív komponensek koncentrációjával- már kis mennyiségű komponenskioldódás is romlást okozhat [159]. Emellett *in vivo* mérések esetében a kioldódó komponens toxicitása további problémát vethet fel [52].

A kioldódás megakadályozására ill. késleltetésére elsősorban az ionofor lipofilitásának növelésével történtek kísérletek [160], azonban ebben az irányban a lehetőségek, mint fentebb említettem, korlátozottak. Továbbá figyelembe kell venni azt is, hogy a lipofilitás egy bizonyos határon túli növelése az ionofor mobilitásának csökkenésével jár, és így az elektródválasz romlásához vezet [39]. Az immobilizálás másik lehetséges útja a komponensek polimer mátrixhoz történő kovalens rögzítése. Ez a megoldás nem lelassítja, hanem teljes mértékben kiküszöböli a kioldódást, így ebből a szempontból a lipofilitás növelésénél lényegesen jobb megoldásnak tekinthető. Ilyen jellegű kísérletekre a lágýtó [55] és a lipofil adalék [153, 161-163] esetében is több példát találunk a szakirodalomban. Az általában erősen toxikus (így *in vivo* mérések esetén problémát okozó) lágýtó használatának teljes kiküszöbölését az ún. önlágýtó polimerek készítése és alkalmazása teheti lehetővé [49, 164-166].

Természetesen az ionszelektív membrán működése szempontjából kritikus komponens, az ionofor immobilizálására is számos kísérlet történt. Immobilizált ionoforokat elsőként Ca^{2+} ionszelektív membránelektrod készítéséhez használtak [167-171], de a kationszelektív szenzorok körében találhatunk példát immobilizált nátrium [48, 172, 173], proton [174-176], és ólom-ionoforra [177] is. A bevezetőben említetteknek megfelelően munkám egyik célja egy olyan kiemelkedő szelektivitású kálium ionofor szintézise volt,

amely szerkezete révén lehetőséget nyújt arra, hogy kovalens kötással különböző karakterű mátrixokhoz kössük. Az alábbiakban ezért az általam a szakirodalomban talált, kovalensen immobilizált kálium ionoforokat veszem sorra, néhány jellemző tulajdonságuk kiemelésével (7. táblázat). Mivel a kálium ionoforok esetében a biológiai felhasználás szempontjából a nátriumionnal szemben mért szelektivitási érték a legfontosabb, ezért ezt használom összehasonlítási alapul.

Immobilizált ionofor	Mátrix	log K_{K^+/Na^+}^{pot}		Kötés típusa	Hivatkozás
		szabad	kötött		
 <p>48</p>	PVC-COOH (6.4 %)	-2.2	-2.6	amid	[178]
 <p>49 n = 2, 11</p>	PVC-COOH PAS/ PVC	-0.6	-0.4	amid	[156]
 <p>50</p>	MMA/nBA	~-0.4	-1.9	C-C	[53, 179, 180]
 <p>51</p>	MMA/nBA	~-0.8	-1.8	C-C	[179]
 <p>52</p>	Polisziloxán	-	-3.2	C-C	[153]

7. táblázat

Polimermátrixhoz kovalensen kötött kálium ionoforok szerkezete és a polimerek főbb tulajdonságai

A Daunert és munkatársai által immobilizált molekula a B15C5 molekula nitrálásával, majd az ezt követő hidrogénezéssel szintetizált 4'-aminobenzo-15-korona-5 volt (**48**) [178]. A koronavegyületet karboxilált PVC karboxilcsoportjaihoz (1.8 % a polimerre vonatkoztatva) karbodiimid-aktivált reakcióval kapcsolták. A szerzők az így készített lágy PVC-membránokat Philips elektródtestekbe építve összehasonlították a mobil és a

mátrixhoz kötött koronavegyület kalibrációs és szelektivitási tulajdonságait, és vizsgálták az elektródok élettartamát is. Kitűnt, hogy az immobilizált ionofor mind a szelektivitás, mind a kimutatási határ tekintetében jobb eredményeket nyújtott. A szerzők az elektród kalibrációját néhány naponként ellenőrizve az immobilizált ionofort tartalmazó szenzor esetén a mobilénál lassabb, de határozott elektródfunkció romlást észleltek, amit a lágyító (oNPOE) kioldódásával illetve a koronavegyület és a mátrix közötti amid-kötés hidrolízisével magyaráztak.

Cross és munkatársai benzo-18-korona-6 vegyület (49) terminális aminocsoportját használták kovalens kötés kialakítására [156]. A kötött koronavegyületet tartalmazó polimer, azaz az aktív komponens ezúttal is karboxilezett PVC illetve poliakrilsav (PAS) volt (10 %), az inaktív (hordozó) mátrix szerepét a nagy molekulatömegű PVC látta el (25 %). A szerzők tehát polimerkeveréket használtak az ISE membránok készítésére. Ennek a megoldásnak az előnyét abban látták, hogy a lágyított PVC előnyös mechanikai tulajdonságokat biztosít, míg az aktív polimer sokféle, aminocsoportot tartalmazó vegyület immobilizálását teszi lehetővé. A karboxilezett PVC-hez történő hozzákapcsolás azonban meglehetősen gyenge kitermeléssel ment végbe, azaz az aktív polimer túlzottan kis mennyiségű immobilizált koronavegyületet tartalmazott. Így az ISE membránok elkészítéséhez csak a poliakrilsav alapú polimereket használták fel. A különböző lánchosszúságú koronavegyületek esetében a nagyobb lánchossz (n=11) egyértelműen előnyösebb kalibrációs tulajdonságokat biztosított. A különböző technikákkal készített membránok közül egyedül a bevont huzal típusú (coated wire) elektródok működtek, mivel a hagyományos módszerrel kiöntött membránoknál a lassú száradás miatt az aktív és a hordozó polimer fázisok szétválása következett be. Ez az effektus a vékonyabb, és többszöri bemártással kialakított, így gyorsan száradó bevont huzal elektródok membránjainál nem jelentkezett. A vizsgált és működőképes elektródok valamennyi esetben igen kis kálium/nátrium szelektivitással rendelkeztek.

Hall és munkatársai akrililamido-benzokoronaéterek (benzo-15-korona-5 és benzo-18-korona-6, 50, 51) akrilát alapú mátrixokhoz történő kovalens immobilizálását oldották meg [53, 179, 180]. Az ionszelektivitást biztosító komponens hozzákötésén túl célul tűzték ki a lágyító használatának elkerülését az ISE membránok készítésénél. Az általuk végzett kísérletek szerint a metil-metakrilát/normál-butyl-akrilát, ill. butyl-akrilát-hexándiol-diakrilát komponensek arányát megfelelően megválasztva jó mechanikai tulajdonságokkal (megfelelő üvegesedési hőmérséklettel) rendelkező kopolimerek készíthetők, amelyek nem igényelnek további lágyító hozzáadást. Részletes vizsgálatok bizonyították a koronaegységek immobilis voltát (NMR, FTIR, kioldódási vizsgálatok), megállapították a bekötött koronavegyület mennyiségét, vizsgálták az ionofor mennyiségének-méretének a polimer üvegesedési hőmérsékletére és moltömegére gyakorolt hatását. A szerzők a termoiniciált gyökös polimerizációval készített hagyományos ionszelektív membránokon túl UV iniciált gyökös polimerizációt dolgoztak ki poli(hidroxietil-metakrilát) alapú, szilárd belső elvezetéssel rendelkező elektródok készítéséhez. Az akrilát típusú monomerek és a kovalensen köthető ionofor együttesen jó lehetőségeket adhatnak fotolitográfias eljárások alkalmazására. Noha a szerzők a szendvicskomplex-képzés

lehetőségét az immobilizált koronaéterek esetében kizárták, a különböző méretű monokoronaéterek immobilizálása meglepő módon szinte teljesen hasonló szelektivitású ionszelektív elektródokat eredményezett. Mindazonáltal ugyanezeket a szelektivitási értékeket kapták Bakker és munkatársai, akik a fenti két koronavegyület immobilizálását metil-metakrilát/decil-metakrilát kopolimer mátrixban oldották meg [181].

Reinhoudt és munkatársai olyan félvezető tranzisztor alapú szenzor készítését tűzték ki célul, amely polisziloxán mátrixba kovalensen kötött hemiszférand típusú ionofort (52) tartalmaz [153]. A belső elektrolitot itt is poli-HEMA biztosította. A jó elektroanalitikai tulajdonságok hosszú távú fenntartásához (különösen átfolyó rendszerekben) a szerzők a lipofil adalék immobilizálását is javasolják.

Ionoforok kovalens immobilizálása a membrán mátrixhoz a kimutatási határ csökkentése érdekében

Az irodalmi részben említettem, hogy az ionszelektív elektródok un. látszólagos kimutatási határa és szelektivitása az elektród töltőoldatából a mintaoldat felé kiáramló elsődleges ionokkal magyarázható. A kiáramló elsődleges ion (I^{z+}) különbséget idéz elő a membránhoz közeli nem kevert határréteg ($c_{I^{z+}}$, „érezelt koncentráció”) és a tömbfázis ($c_{I^{z+},bulk}$ = mintaoldat koncentrációja) között az elsődleges ion koncentrációjában. Ezen különbségnek ($c_{I^{z+}} - c_{I^{z+},bulk}$) és a membránon belüli ionkomplex koncentrációgradiensének ($c'_{II_n^{z+}} - c_{II_n^{z+}}$) arányát egyensúlyi állapotban a következő 15. egyenlet írja le:

$$\frac{c_{I^{z+}} - c_{I^{z+},bulk}}{c'_{II_n^{z+}} - c_{II_n^{z+}}} = \frac{D_m d_{aq}}{D_{aq} d_m} = q$$

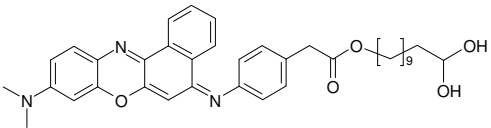
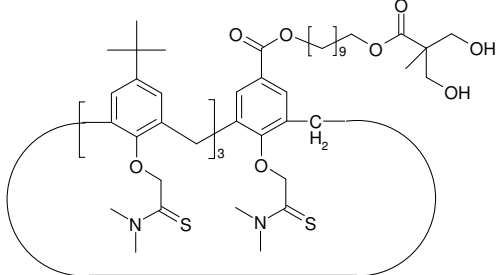
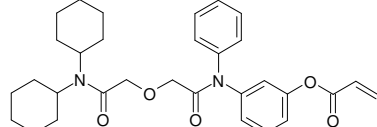
$c_{I^{z+}}, c_{I^{z+},bulk}$: az elsődleges ion (I^{z+}) koncentrációja a diffúziós határrétegben és a minta tömbfázisában
 $c'_{II_n^{z+}}, c_{II_n^{z+}}$: a komplexált elsődleges ion koncentrációja a membrán belső oldat és mintaoldat felőli részén
 D_m, D_{aq} : az ion diffúzió állandója a membránfázisban és a vizes fázisban [cm^2/s]
 d_m, d_{aq} : a membrán és a diffúziós réteg vastagsága [cm]

15. egyenlet

Ha a membrán és a nem kevert határréteg vastagsága kb. azonos, akkor a q-faktor értéke kb. 10^{-3} , mivel a membránon belül az ionkomplex diffúziós állandója (D_m : 10^{-7} - 10^{-8} cm^2/s , [182-184]) kb. három nagyságrenddel kisebb mint a vizes oldatban (D_{aq}).

A q-faktor értéke csökkenthető a keverési sebesség növelésével, és más olyan módszerek alkalmazásával, ahol a belülről kiáramló elsődleges ionok egy része az erős áramlással lemosható a membránfelületről, azaz a nem kevert réteg vastagsága (d_{aq}) csökkenthető (wall-jet típusú cellák [185], forgókorong elektród [186]). Ezen túl megoldás lehet az ionszelektív membrán vastagságának (d_m) vagy PVC tartalmának növelése [187].

A kiáramlás csökkentését-megszüntetését lehetővé teszi például egy olyan komplexképző is, amely az elektród töltőelektrolitjában egy igen alacsony, de állandó elsődleges ion koncentrációt biztosít, azaz ionpufferként működik [38, 188]. További lehetőség, hogy általában néhány nA-es áram alkalmazásával a mintaoldat felől egy ellenkező irányú, azaz az elektród belső elektrolitja felé történő elsődleges ion fluxust idézünk elő [185, 189]. Az első módszernél a belső töltőoldat összetételének gondos kiválasztása (általában kis koncentrációjú elsődleges és nagy koncentrációjú zavaró ion tartalom), míg a galvanosztatikus technikánál a megfelelő nagyságú áram alkalmazása teszi elkerülhetővé a túlzott mértékű ellenirányú elsődleges ionáramlást, következésképpen a szupernernsti elektródválasz kialakulását. Sikeres kísérletek történtek az ionfluxus csökkentésére a membránba ágyazott lipofil részecskék segítségével is [190]. A közelmúltban megjelent néhány közleményben a kutatók arról számoltak be, hogy a polimerhez kovalensen kötött ionofor – a 15. egyenletben szereplő D_m tag csökkentésén keresztül – alkalmazható lehet a szenzor kimutatási alsó határának csökkentésére. Ez a megoldás különösen előnyös lehet olyan ionok (pl. alkáli fémionok) potenciometriás vizsgálatához, amelyekhez nincs megfelelő komplexképző a belső elektrolitban az állandó, alacsony ionkoncentráció kialakításához.

Immobilizált molekula	Membrán mátrix	Hivatkozás
 <p style="text-align: center;">53</p>	PVC és poliuretán/PVC	[174]
 <p style="text-align: center;">54</p>	PVC és poliuretán/PVC	[177]
 <p style="text-align: center;">55</p>	MMA/DMA	[181]

8. táblázat

Polimermátrixhoz immobilizált nagyszелеktivitású ionoforok szerkezete

Püntener és munkatársai poliuretánhoz kovalensen immobilizált -fenoxazin típusú- H^+ ionszelektív ionofor (53) szintézisét valósították meg (8. táblázat) [174], és az immobilis ill. mobilis ionofor elektroanalitikai tulajdonságait vizsgálták lágyított PVC mátrixban. A

különböző összetételű (membrán-márix, lágyító) membránok vizsgálatai során csökkent szelektivitás és kimutatási határ volt megfigyelhető a kovalensen immobilizált ionofort tartalmazó membránokra. Mivel a csökkenés mindegyik membránmárix esetén megfigyelhető volt, nem tartották valószínűnek, hogy ez a márix hatása legyen. Egyik lehetséges magyarázat a mobilis és a rögzített ionoforok különböző pK_a értéke, azaz a proton/ionofor komplex stabilitási állandóinak eltérése lehet. Igen érdekes tapasztalat volt, hogy a belső töltőoldat nagy pH-jánál jelentkező szupernernsti válasz csak a mobil ionofort tartalmazó membránok esetén volt megfigyelhető. Ebből a szerzők azt a következtetést vonták le, hogy a kovalensen immobilizált ionofor alkalmasnak tűnik a membránon belüli ionfluxusok csökkentésére és így kis kimutatási határú elektródok fejlesztésére. A kutatócsoport ezen témában írt következő közleménye egy rendkívül jó szelektivitási tulajdonságokkal rendelkező Pb^{2+} ionofor (54, 8. táblázat) -szintén poliuretán márixhoz történő immobilizálását írja le [177]. Az ISE membránok ezúttal is PVC alapúak voltak, de a kötött ionofor esetében természetesen bizonyos mennyiségű poliuretánt (aktív márix) is tartalmaztak a PVC-n kívül (inaktív márix). A szabad ionofort kezdetben tisztán PVC alapú márixban vizsgálták. A vizsgálatok rámutattak arra, hogy a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membránok lényegesen rosszabb szelektivitási értékeket adtak, mint a szabad ionofor tartalmúak. A kutatók valószínűsítették, hogy a szelektivitás csökkenése részben a membránok poliuretán-tartalmának rovására írható. Ezek a polimerek ugyanis olyan csoportokat tartalmaznak, amelyek meglehetősen jó komplexképző helyek lehetnek alkáli fém illetve -földfémionok számára. Ezen elgondolás helyességét úgy bizonyították, hogy a szabad ionofort tartalmazó membránhoz annyi poliuretánt adtak, hogy polimer összetétele a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membránéhoz legyen hasonló. Ebben az esetben a szabad ionofor tartalmú membrán is szelektivitás csökkenést mutatott a tisztán PVC-t tartalmazó membránhoz képest, azonban ennek mértéke sem érte el a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membránok esetében megfigyeltet. Mivel a szendvicsembránokkal végzett, stabilitási állandó meghatározására irányuló vizsgálatok tanúbizonysága szerint az elsődleges ionra a kötött és szabad ionofor hasonló komplex stabilitási állandót adott, ezért feltételezték, hogy a szelektivitás csökkenésének oka a zavaró ionokkal alkotott komplexek eltérő stabilitási állandójában keresendő. Ennek bizonyítására azonban nem végeztek kísérleteket.

Az ionofor csökkent mobilitásának hatását szintén a belső töltőelektrolit irányában indukált elsődleges ionofluxus segítségével tanulmányozták. Csakúgy mint a proton ionofor esetében, a kovalensen kötött ionofornál itt sem kaptak szupernernsti választ, jelezve, hogy a kovalens immobilizálás csökkenteni látszott a membránon keresztüli elsődleges ion transzportot. Ezentúl, a kovalensen kötött ionofornál hagyományos belső töltőoldattal (10^{-1} M $Pb(NO_3)_2$) és a mintaoldatban megfelelő háttélektrolit alkalmazásával (10^{-4} M HNO_3 , 10^{-4} M $NaCl$) is sikerült elérni a szabad ionofor esetében csak optimált belső elektrolittal kapott kimutatási határt (10^{-9} M).

Qin és munkatársai akrilát márixhoz (metil-metakrilát/decil-metakrilát kopolimer) kötött kalcium ionofor szintézisét valósították meg [181]. Az ionofor a jó szelektivitási

értékekkel rendelkező ETH 129 molekula egy olyan módosulata volt, amely az immobilizálás lehetővé tevő akrilcsoportot tartalmazott (55, 8. táblázat). A kutatók a MMA/DMA kopolimerben lényegesen kisebb szelektivitásokat kaptak az új ionoforra (szabad ionofor), mint a PVC/hagyományos lágyító mátrixban. A magnéziumion esetén a szelektivitást az ionofor kovalens rögzítése tovább rontotta. Ennek magyarázatát a kalciumion esetében meghatározott csökkent stabilitási állandókban, ill. a komplexképzéshez ideális konformáció kialakulásának gátoltságában látták a kutatók. Az immobilizált ionofor alkalmazásával ugyanakkor a megfelelő belső elektrolittal (10^{-3} M KCl) kialakított szupernernsti elektródválasz kiküszöbölhető volt, azaz -csakúgy mint az előzőleg említett munkák esetén- a kovalens immobilizálás bizonyíthatóan csökkentette a membránon keresztüli elsődleges ion fluxust. Mindazonáltal a kutatók nem tettek kísérletet a kimutatási határ optimalizált belső töltőoldat segítségével történő csökkentésére.

A 7. táblázatban felsorolt immobilizált káliumion szelektív molekulákat tárgyaló közlemények -az utolsó kivételével- kereskedelmi forgalomból könnyen beszerezhető monokoronaéterek rögzítését taglalják. Ezen molekulák egyike sem tekinthető célzott szintézissel előállított kálium ionofornak. Hidrofil tulajdonságuk miatt a mobilis ionofort tartalmazó membránok mintaoldattal történő folyamatos érintkeztetése néhány nap alatt az ionoforok szinte teljes kioldódását okozza [179], s ez a fenti publikációkban tárgyalt elektroanalitikai tulajdonságok megítélésében is problémákat okoz. Ezen túl, a felsorolt kovalensen rögzített koronavegyületek szelektivitása messze elmarad a legjobb kálium ionoforként értékelt valinomicin illetve BME 44 szelektivitásától ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} \leq -4.2$ ill. -3.6). A 8. táblázatban bemutatott molekuláknál azonban már megfigyelhető, hogy a kutatók (a megfelelő szelektivitás biztosítása érdekében) inkább egy már bevált, kellően szelektív ionofor olyan módosulatának szintézisét tűzték ki célul, amely egy megfelelő funkciós csoport révén lehetővé teszi a polimer mátrixhoz történő kovalens hozzákötést. Tanszékünkön a koronavegyületek előállításában felhalmozott tapasztalatok, valamint a BME 44 (43) sikere is arra ösztönzött bennünket, hogy megpróbálkozzunk egy olyan ionofor szintézisével, amely a BME 44-hez hasonló kiemelkedő szelektivitással rendelkezik, azonban megfelelő funkciós csoport révén lehetőséget nyújt különböző polimer mátrixokhoz történő kovalens immobilizálásra is. Mivel a PVC mint polimer mátrix alkalmazása az ionszelektív membránok esetében máig kiemelkedő jelentőséggel bír, tervbe vettük azt is, hogy az elkészült ionofort vinilklorid monomerral kopolimerizálva elsőként állítunk elő ionofort láncban tartalmazó PVC polimert.

3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1 Ionoforok diffúziójának vizsgálata a membránfázisban

A diffúzió állandó membránfázisban történő meghatározásának lehetőségei

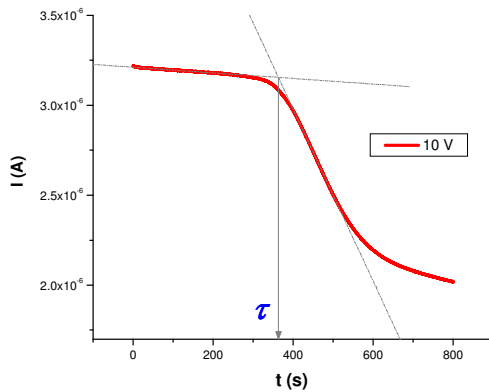
Semleges ionofor diffúzió állandójának meghatározására ionszelektív elektródmembránban lévő többféle módszer kínálkozik. Armstrong és munkatársai impedancia spektroszkópia módszerrel határozták meg ETH 129 Ca^{2+} ionofor diffúzió állandóját [191]. A kapott érték ($\sim 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) jó egyezést mutatott a korábban Iglehart és munkatársai által kronoamperometriás méréssel valinomicinre megállapított adatokkal [182]. Gyurcsányi és munkatársai Pásztázó Elektrokémia Mikroszkóp (SECM, Scanning Electrochemical Microscope) segítségével elsőként szolgáltatottak direkt bizonyítékot az ionszelektív polimermembránon keresztüli (kimutatási határt meghatározó) elsődleges ionfluxusra. Munkájuk során ólomion szelektív polimermembránt vizsgáltak. A vizsgált membrán a mérés előtt nem érintkezett Pb^{2+} ionnal. Az elektródtest belsejébe Pb^{2+} ion tartalmú oldatot tettek, majd DPV (Differential Pulse Voltammetry, differenciál impulzus voltammetria) üzemmódban követték az Pb^{2+} ion koncentrációjának alakulását a diffúziós rétegben. Miután az ólomion megjelent a membrán mérőcsúcs felőli oldalán (áttörés), a koncentrációja növekedett, majd egy állandó szintre állt be. Az áttörés idejének és a membrán vastagságának ismeretében az Einstein-Smoluchowski egyenlet segítségével a diffúzió állandó számítható volt, noha a mérőcsúcs limitált kimutatási határa miatt a kapott érték ($\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) kisebbnek adódott az egyéb módszerekkel kapott adatokhoz képest [68]. Heng és munkatársai átfolyó rendszerben, (valinomicin-, BME 44-, immobilizált monokoronavegyület alapú) káliumion szelektív optódmembránokban követték nyomon a kromoionofor KCl oldat hatására bekövetkező deprotonálódását. A mérés során az α és a hozzátartozó idő (t) értékek közötti, megfelelő függvénykapcsolatból számított diffúzió koefficienseket a szerzők különböző akrilát ill. PVC mátrix alapú membránok esetében vetették össze [192].

Az alábbiakban a semleges ionoforok ionszelektív membránban történő diffúzió állandójának megállapítására általam is alkalmazott két módszert részletezem.

3.1.1 Ionoforok diffúzió állandójának meghatározása kronoamperometriás módszerrel

A fix kötőhely tartalmú ionszelektív membránok állandó potenciálon mért áram-idő görbéi segítségével az ionofor diffúzió állandóját elsőként Iglehart és munkatársai határozták meg [182]. A módszert később Pendley és munkatársai (szintén fix kötőhelyű membránoknál) felhasználták az ionszelektív elektródból történő ionofor kioldódás nyomon követésére, ill. a membránban lévő ionofor mennyiségének meghatározására is. Munkájuk tapasztalatai alapján az eljárást alkalmasnak vélték *in vivo* mérések során

használt elektródok élettartamának becslésére [193]. A mérés során a polimermembránt transzportcellába helyezik, és potenciosztát segítségével a membránra adott ideig meghatározott feszültséget adnak. Az áram tranzienseket regisztrálják. Megfelelő feszültség alkalmazása esetén megfigyelhető, hogy a mért áram egy ideig közel állandó marad, majd egy adott időpillanatban bekövetkező (karakterisztikus) törés után csökkenni kezd (10. ábra). A töréspont az ionofor elszegényedését jelzi a membrán egyik határfelületén, és a 16. egyenletnek megfelelően összefüggésbe hozható a membrán szabad (nem komplexben lévő) ionofor koncentrációjával.



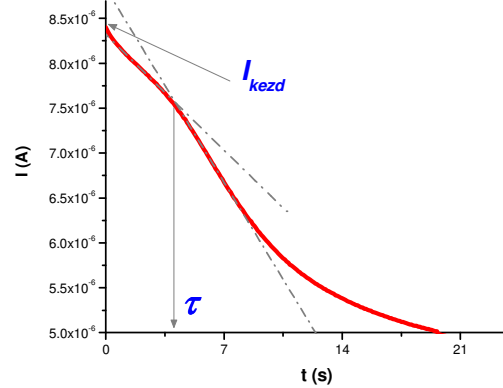
10. ábra

Fix kötőhely tartalmú ionszelektív membrán
kronoamperometriás görbéje

$$\tau^{1/2} = \frac{FAR_{ohm}C_L\sqrt{D_L\pi}}{2E_a}$$

τ : a töréspont ideje [s]
 F : a Faraday konstans [C/mol]
 A : a membrán felülete [cm²]
 R_{ohm} : a membrán ohmikus ellenállása [Ω]
 C_L : az ionofor koncentrációja [mol/cm³]
 D_L : az ionofor diffúziós állandója [cm²/s]
 E_a : az alkalmazott feszültség [V]

16. egyenlet



11. ábra

Mobil kötőhely tartalmú ionszelektív
membrán kronoamperometriás görbéje

$$I^{z+} + nL = IL_n^{z+}$$

$$\tau^{1/2} = \frac{FA\left(C_L - \left(\frac{n}{z}\right)R_T\right)\sqrt{D_L\pi}}{2I_{kezd}}$$

R_T : az adalék koncentrációja [mol/cm³]
 I_{kezd} : a kezdeti áram [A]

17. egyenlet

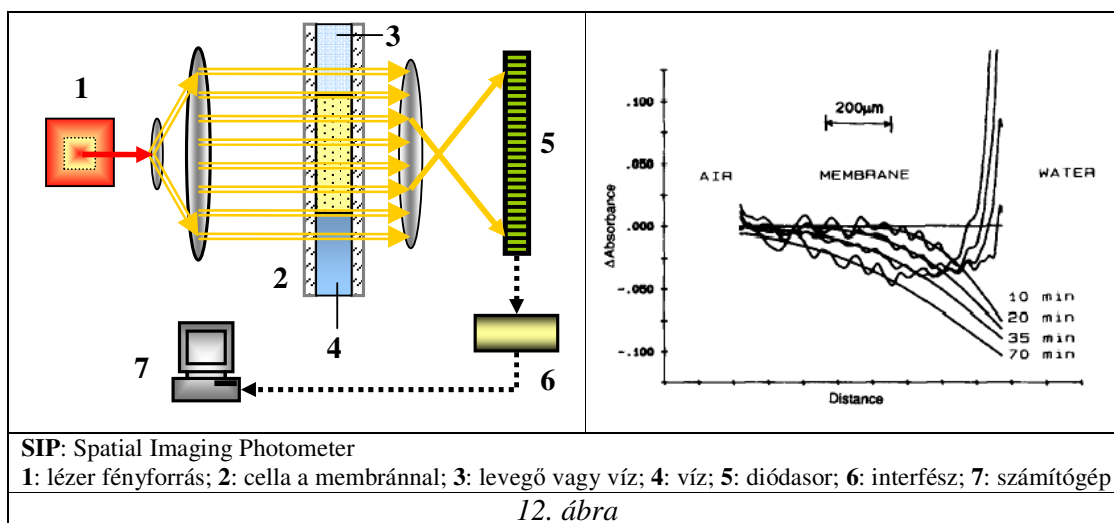
Az ionofor diffúzió állandóját ismerve a töréspont idejéből a membrán ionofor koncentrációja az egyenletből egyszerűen kiszámolható. Másrészt, amennyiben az ionofor koncentráció ismert, a módszer a diffúzióállandó meghatározására nyújt lehetőséget.

Mivel az optimális elektródtulajdonságok (szelektivitás, válaszdő, kis ellenállás, stb.) eléréséhez az ionszelektív membránok az esetek többségében lipofil adalékot is tartalmaznak, Pendley és munkatársai elvégezték a módszer adaptálását mobil kötőhellyel rendelkező ionszelektív elektródokra (11. ábra, 17. egyenlet) [184]. Az általuk levezetett egyenlet alkalmas a komplex sztöchiometriájának ill. a komplexált ion töltésének

figyelembevételére is. A lipofil ioncserélő tartalmú membránban valinomicinre megállapított diffúzió állandó ($\sim 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) hasonlóan adódott a fix kötőhelyű membrán esetében Iglehart által meghatározott értékhez.

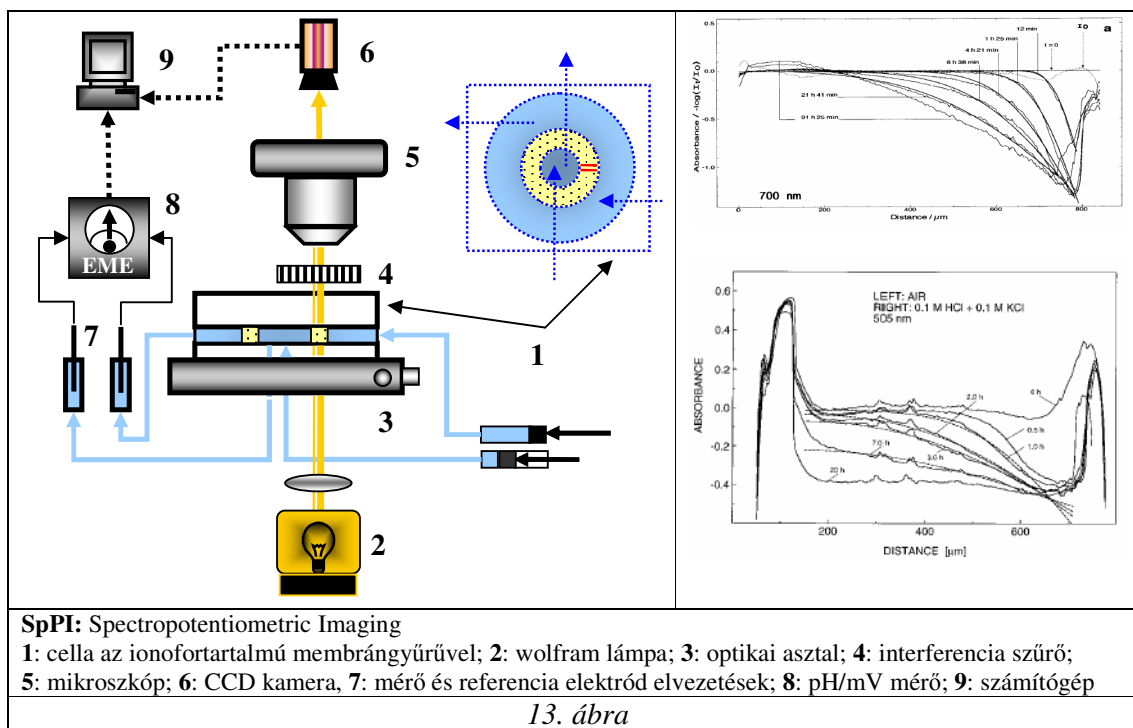
3.1.2 Az ionforok diffúziójának nyomonkövetése optikai képalkotó rendszer segítségével

Az előző fejezetben leírtak alapján a kronoamperometriás mérések eredményeiből kiszámíthatjuk a diffúziós állandót, a diffúziós folyamatok tanulmányozásában viszont tagadhatatlanul előnyös lehet egy képalkotó eljárás, amely adott helyen láthatóvá is tudja tenni a koncentrációviszonyokat. Ismert, hogy a membránon belül az ionok diffúziója mintegy három nagyságrenddel kisebb mint vizes oldatokban ($D_m \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Ez lehetőséget nyújt arra, hogy nagyfelbontású optikai nyomonkövetésre alkalmas eszközzel (pl. mikroszkóp+spektrométer) a diffúziós folyamatokat nyomonkövethessük. Ilyen módszert (SIP: Spatial Imaging Photometry) elsőként Li és munkatársai írtak le, akik a PVC-membránokban lévő víz eloszlását és diffúzióját *in situ* tanulmányozták egy erre a célra készített fotométerrel (12. ábra) [194].



A He-Ne lézer fényforrás fényét lencséken keresztül vetítették a membránra, melynek egyik oldalán az áztató oldat (víz) helyezkedett el, míg a másikon szintén víz ill. levegő volt. A membránon áthaladó fényt egy diódasorra vezették. A diódasorról érkező jel ezután interfészen keresztül számítógépre került. A mérések során két különböző hullámhosszon detektáltak. Egyiken (544 nm) a membránba belépő víz fényszórása következtében fellépő abszorbancia növekedést figyelték, míg a másik hullámhosszon (633 nm) megfigyelhető volt a CoCl_2 vízfelvétele miatt bekövetkező abszorbancia csökkenés (kék→rózsaszín színátmenet) is a membrán keresztmetszetében. A kísérlet hátránya, hogy a membránba tett szervesen só eleve növelheti a membrán vízfelvételt, s így annak sebessége és mértéke a mérés alapján a ténylegesnél nagyobbak adódhat.

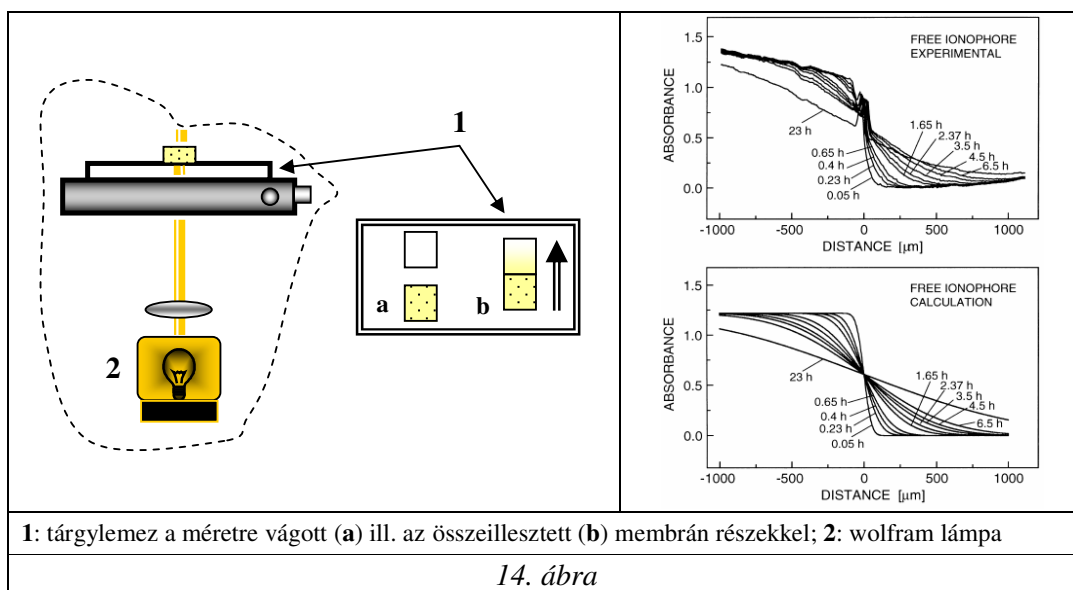
A kromoionoforok alkalmazása lehetőséget nyújthat az ionofor koncentrációprofil változásának megfigyelésére is. Schneider és munkatársai a Spektropotenciometriás technikát (SpPI: Spectropotentiometric imaging) alkalmazták speciális cellába épített hidrogénion szelektív kromoionofort (ETH 2439) tartalmazó membránban végbemenő abszorbancia-változások tanulmányozására (13. ábra) [183].



A membrányúré szigetelőgyűrűként egy külső és egy belső oldatteret különített el. Az oldatterek tartalmának cseréjét a cellához illesztett áramlóoldatos rendszer biztosította (az egyik oldatvezetés egy indikátor a másik pedig egy referenciaelektroddhoz csatlakozott). A membránban végbemenő abszorbancia változások nyomonkövetését a membrán síkjában mikroszkóp, illetve CCD (Charge Coupled Device) kamera biztosította. A vizsgálathoz megfelelő hullámhosszágú fényt interferenciaszűrőkkel állították elő. A membránt kezdetben mindkét oldalán alacsony pH-jú oldattal kondicionálták, azaz a hidrogénion szelektív kromoionofor döntően protonált formában, homogéne oszlott el a membránban. A belső töltőoldat pH-ját ezután jelentősen megemelték, és a jellemző hullámhosszakon membrán teljes síkjában figyelték a protonált ionofor mennyiségének időbeni ill. a deprotonált ionofor koncentrációprofiljának alakulását. Ezzel párhuzamosan a potenciáltranzienst is regisztrálták. Megfigyelték, hogy a pH (gyors) emelése egy gyors (felületi ioncseréhez köthető) potenciálugrást („túllövést”) idézett elő. A magasabb pH-nak megfelelő potenciálértékre történő beállítás ezután egy lassú (diffúziós folyamatokhoz köthető) transzport eredménye. Ez utóbbi potenciálváltozás az aktuális membránvastagságtól függően jól láthatóan különböző sebességgel ment végbe.

Ugyanilyen felépítésű mérőrendszerben Lindner és munkatársai ETH 5294 alapú membránokban tanulmányozták különböző savak koextrakcióját az ionszelektív membránba[195]. A kapott görbékre a 18. egyenletet illesztve a membránon belüli látszólagos diffúziós koefficiens számítható volt.

Püntener és munkatársai ETH 2439 H⁺ ionofor és ezen ionofor immobilizált módosulatának (53) diffúzióját tanulmányozták [174]. A kísérlet során egy ionofortartalmú és egy ionofort nem tartalmazó membránt tetrahidrofuránnal összeragasztottak, és egy bizonyos hullámhosszon (450 nm) az adott helyeken mért abszorbancia változások regisztrálásával követték az ionofor koncentrációjának hely és idő szerinti változását (14. ábra).



A diffúzióra vonatkozó Fick II. törvény és a Lambert-Beer törvény kombinálásával az abszorbancia hely és idő szerint meghatározott értéke a 18. egyenlettel írható le [196].

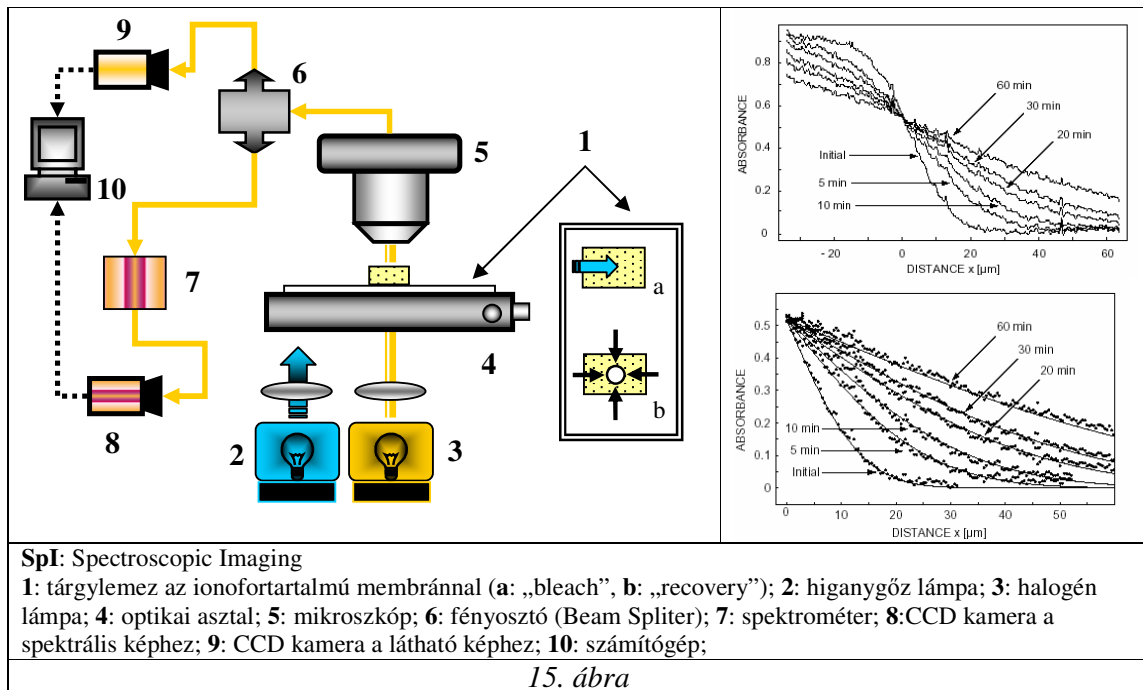
$$A(x, t) = \frac{1}{2} A_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

$A(x, t)$: abszorbancia egy adott helyen t időben
 A_0 : abszorbancia az ionofortartalmú membránban
 D : az ionofor diffúzió állandója
 x : hely koordináta
 t : idő koordináta
 18. egyenlet

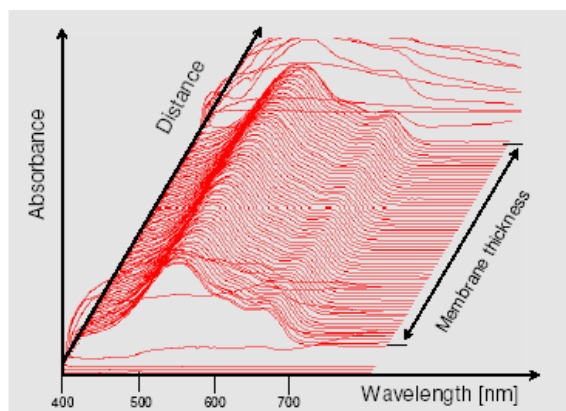
A diffúzió megindulásától számított egyes időpontokban az egyes helyeken mért abszorbancia értékek segítségével tehát lehetőség nyílik az elméleti függvény mért értékekre történő iterációs illesztésére, és így a diffúzió állandó meghatározására.

Long és munkatársai különböző lágyító (DOS ill. oNPOE)/PVC arányú membránokban határozták meg kromoionofor diffúzió állandóját, szintén a 18. egyenlet segítségével.

Vizsgálatuk két alapvető dologban különbözött a fenti munkától [197]. Egyrészt két membránfél összeragasztása helyett egyetlen, kromioionfortartalmú (ETH 5294) membránnal dolgoztak. A diffúzió vizsgálatához az ionofort egy jól meghatározott (1.5 mm sugarú) körön belül intenzív fénnel rövid idő alatt elbontották. Ezután a fentiekkel egyező módon a roncsolási területen kívül eső kromioionfor roncsolt terület felé történő diffúzióját követték nyomon (15. ábra). (Ez az eljárás tulajdonképpen a **FRAP**-nek nevezett módszer (**F**luorescence **R**ecovery **A**fter **P**hotobleaching) egy változata. A **FRAP**-et elterjedten használják pl. sejtmembránok vizsgálatára, ahol fluorofórral jelzett komponens laterális diffúzióját („recovery”) követik nyomon az elbontást („bleach”) követően.



A másik jelentős különbség az előző mérésekhez képest a detektálásban volt. Míg azoknál interferencia szűrő segítségével egy adott hullámhosszon végezték a méréseket, addig Long és munkatársai az úgynevezett **PARISS** (**P**rism **A**nd **R**eflector **I**maging **S**pectroscopy **S**ystem) rendszert alkalmazták. Ugyanezen rendszerrel korábban Lindner és munkatársai árapolarizációs és kronoamperometriás mérések során H^+ ionszelektív kromioionfor (ETH 5294) membránon belüli eloszlását tanulmányozták [198]. A berendezés lehetővé teszi egy kiválasztott vonal mentén 240 db teljes spektrum **egyidőben** történő felvételét (MSI, Multispectral Imaging) (16. ábra), ugyanakkor a spektrális képpel szintén szimultán fekete-fehér látható kép is készíthető.



16. ábra

A „Multispectral Imaging” során kapott spektrumsorozat

A két kép folyamatosan (on-line) megfigyelhető, tárolható, elemezhető, stb. a rendszerhez kapcsolt számítógépen futó, Labview környezetben készített program segítségével. A program képes egy mikroszkóp motorizált optikai asztalának x-y irányú mozgatására, így segítségével egy adott területről teljes spektrál topográfias felvétel is készíthető.

3.2 Az ionofor-ion komplex stabilitási állandójának megállapítása

Az ionszelektív folyadékmembránok egyik leglényegesebb tulajdonsága, a szelektivitas, szoros összefüggésbe hozható az ionofor elsődleges ill. egyéb, zavaró ionnal képzett komplexeinek stabilitási állandóival. Azonos töltésszám és komplex-sztöchiometria esetén a szelektivitási tényezőt a következő 19. egyenlet írja le [54]:

$$K_{IJ}^{pot} = K_{IJ} \frac{\beta_{JL_{nJ}}}{\beta_{IL_{nI}}}$$

K_{IJ} : a membrán és a vizes fázis közötti ioncsere egyensúlyi állandója
 $\beta_{JL_{nJ}}$ és $\beta_{IL_{nI}}$: az ionofor zavaró és az elsődleges ionnal képzett komplexeinek stabilitási állandója

19. egyenlet

Az egyenletből is látható, hogy önmagában az elsődleges ionnal képzett komplex nagy stabilitása nem biztosíthat megfelelő szelektivitást, ha a zavaró ionnal alkotott komplex is stabil. Mi több, egy bizonyos ponton túl a stabilitási állandó növekedése anionzavarást vonna maga után, mivel a túlzottan nagy stabilitási állandó növeli a koextrakciót [54].

A komplex stabilitási állandó oldatokban történő meghatározására többféle módszer létezik. Ezek többnyire azon alapulnak, hogy ismert mennyiségű komplexképzőkkel oldatsorozatot készítünk, úgy, hogy közülük az egyik mennyiségét változtatjuk, a másikat (ez rendszerint a fémion) állandó értéken tartjuk. Az oldatokban a termékek (komplexek) vagy a reagáló anyagok egyikének koncentrációját valamilyen analitikai módszerrel meghatározzuk. A meghatározás elve alapján a stabilitási állandó megállapítására alkalmas módszer lehet pl. potenciometria, spektrofotometria, polarográfia, stb. A

meghatározott komponens, a bemért ligandum és fémion mennyiségéből ill. az egyensúlyra vonatkozó egyenletekből a stabilitási állandó értéke számítható [199]. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy a különböző oldószerekben ill. a membránfázisban meghatározott stabilitási állandók jelentős eltéréseket mutathatnak [200]. Például poláris oldószerkegyekben (MeOH/H₂O) meghatározott komplex stabilitási állandók általában nem érik el a polimermembránban alkalmazott módszerekkel (lásd később) meghatározott értékeket [201]. A kétféle mátrix különbsége így általában nem teszi lehetővé azt, hogy az oldószeres mérésekből kapott adatokat a membránfázisra extrapolálhassuk. Így az ISE membránnal mért szelektivitási adatok komplex stabilitási állandókon alapuló értelmezéséhez (és ionoforok jellemzéséhez) lényeges olyan módszereket alkalmazni, amelyek segítségével a stabilitási állandó magában a membránmátrixban állapítható meg.

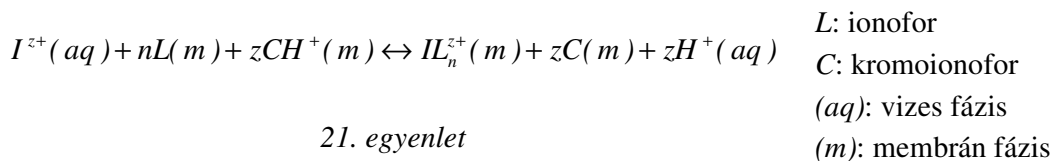
Az ionofor-ion komplex stabilitási állandójának megállapítása a membránfázisban

Polimermembránban elsőként Bakker és munkatársai határoztak meg komplex stabilitási állandót. A mérés során a hidrogénion szelektív kromoionofort (ETH 5294) tartalmazó optódok kalibrációs görbét vették fel. A kétféle optódmembrán (az egyik tartalmazza a kérdéses ionofort (*L*), a másik nem) kalibrációs görbéjéből az adott ionra vonatkoztatott stabilitási állandó a 20. egyenlettel számítható [200] Az optódmembránban lejátszódó egyensúlyi cserefolyamatot és a csereállandó definícióját a 21. és a 22. egyenletek értelmezik.

$$\frac{K_{exch}^{ILn}}{K_{exch}^I} = \beta_{ILn}$$

K_{exch}^{ILn} : *L* ionofort is tartalmazó optódmembrán csereállandója
 K_{exch}^I : *L* ionofort nem tartalmazó optódmembrán csereállandója
 β_{ILn} : stabilitási állandó

20. egyenlet



$$K_{exch}^{ILn} = \left(\frac{K_a}{k_H} \right)^z k_I \beta_{ILn}$$

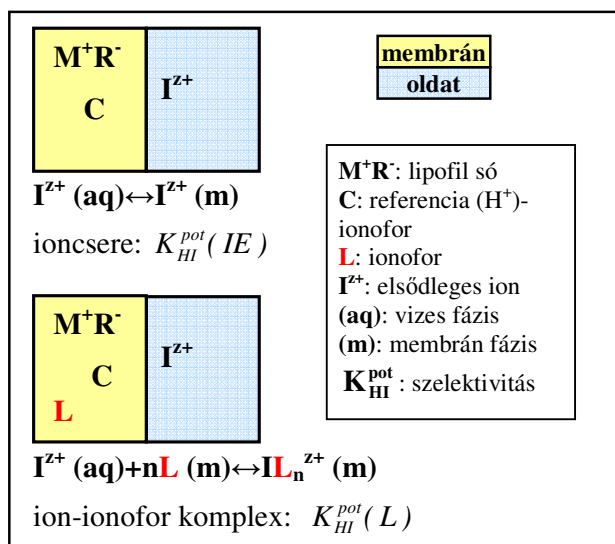
K_a : a kromoionofor disszociációs állandója
 k_H : H^+ ion megoszlási hányadosa a membrán és a vizes fázis között
 k_I : I^{z+} ion megoszlási hányadosa a membrán és a vizes fázis között

22. egyenlet

Potenciálméréssel elvileg akkor határozható meg a stabilitási állandó értéke, ha meg tudnánk mérni azt, hogy az ionofor hozzátétele egy ioncserélő tartalmú membránhoz mekkora potenciálváltozást okoz a membrán/mintaoldal határfelületen. Ez a változás éppen a komplexképzés (ionofor) potenciál-hozzájárulását mutatja a csak ioncserélőt

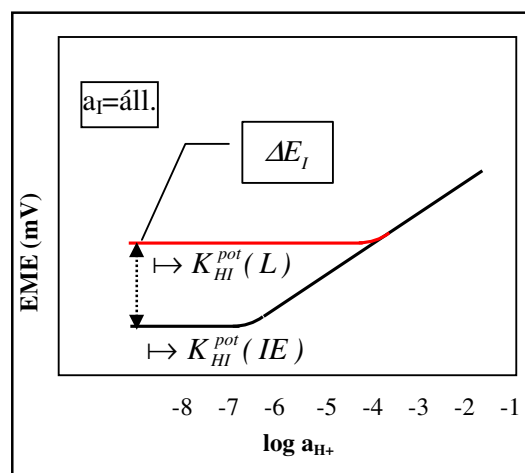
tartalmazó membrán elektródpotenciáljához képest, és így belőle a komplex stabilitási állandóra lehetne következtetni. Az ionofortartalmú membrán azonban a belső töltőoldat (referencia) felőli részén is hasonló mértékben komplexálja az elsődleges ionokat mint a mintaoldat felőli részen. A mérés során tehát valamilyen módon el kell válasszuk az ioncseréhez és a komplexképzés+ioncseréhez tartalmazó potenciálokat. Ennek egyik elvi lehetősége szilárd belső elvezetés használatával elérni, hogy a membrán/belső elvezetés határfelületen a potenciál független legyen az ionfortartalomtól. Ez a módszer azonban a membrán/szilárd határfelület nem megfelelő termodinamikai definiáltsága miatt számos olyan problémát is felvet (pl. az egyes elektródok potenciáljában jelentkező, a mintától független eltérések, stb.) melyek a módszer gyakorlati alkalmazását akadályozzák [202, 203]. A fentieket figyelembevéve a komplex stabilitási állandó PVC-membránokban történő meghatározására alapvetően kétféle módszert dolgoztak ki. Az első módszer során két membrán kérdéses ion irányában mutatott szelektivitását hasonlítjuk össze.

A membránok összetétele teljesen azonos, attól eltekintve, hogy az egyik tartalmazza a szóban forgó ionfort, a másik nem. Mindkét membrán tartalmaz ezentúl egy úgynevezett referenciaionfort (pl. proton ionofor) is, amely nagyon jó szelektivitással rendelkezik a referenciaion (az előbbi példánál maradva: H^+) irányában, azaz gyakorlatilag nem komplexálja a mérendő iont (17. ábra).



17. ábra

A komplex stabilitási állandó meghatározása referencia ionofor módszerrel



18. ábra

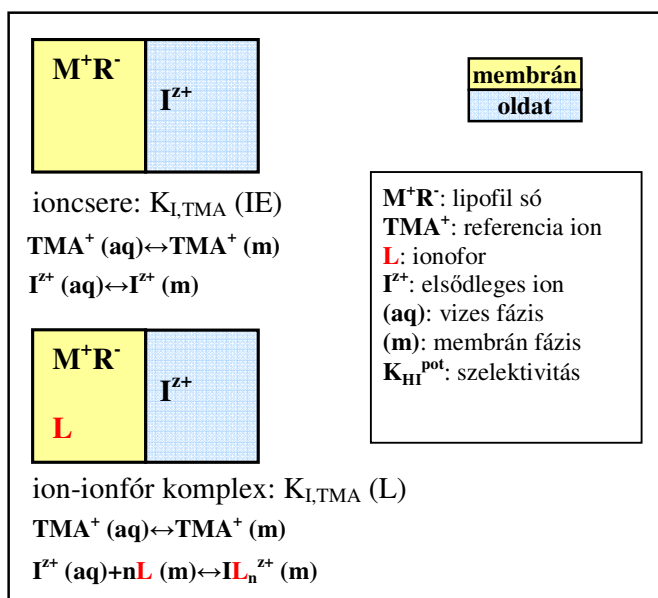
A referenciaionofor célja membrán/belső-töltőoldat határfelületen egy adott potenciál biztosítása, amely így azonos értékű lesz az ioncserélőt illetve az ionfort is tartalmazó membránok esetében. Ezzel biztosítjuk, hogy a komplexképzésnek tulajdonítható potenciálérték egyértelműen mérhető legyen. A mérés során a csak referencia (hidrogénion szelektív) ionfort tartalmazó membránnal pH kalibrációt készítenek a

kérdéssé iont adott koncentrációban tartalmazó oldatokban (FIM módszer) [202]. A H^+ ionofor jó szelektivitása miatt a kérdéses ion elvileg nem limitálja a kimutatási határt. Ezután a kalibrációt egy olyan membránnal végzik, amelyik a kérdéses ionofort is tartalmazza. Ekkor az ionoforral történő komplexképzés erősen limitálja a hidrogénionra a kimutatási határt. Az kétféle membránnal mért szelektivitási tényező adatokból a komplex stabilitási állandó a 23. egyenlet ill. 24. egyenletek (18. ábra) alapján számítható.

$$\Delta E_i = \frac{RT}{zF} \ln \left((L_T - nR_T / z)^n \beta_{IL} \right) \quad \frac{K_{HI}^{pot}(L)}{K_{HI}^{pot}(IE)} = \left[\beta_{IL} (L_T - nR_T / z)^n \right]^{\frac{1}{z}} \quad \begin{array}{l} L_T, R_T: \text{ az ionofor ill. az} \\ \text{adalék koncentrációja} \\ n: \text{ az ion-ionofor komplex} \\ \text{sztoichiometriája} \end{array}$$

23. egyenlet 24. egyenlet

A referencia ionofor módszer egyik hátránya, hogy a mérendő iont kisebb mértékben a referencia ionofor is komplexálhatja, ami pontatlanságot okoz a stabilitási állandó meghatározásában. Az ún. referenciaion módszer (19. ábra) abban az esetben alkalmazható, ha a pH kalibráció valamiért (pl. a kérdéses ion kicsapódása) nem hajtható végre a kívánt pH tartományban.



$$\frac{K_{HI}^{pot}(L)}{K_{HI}^{pot}(IE)} = \frac{1}{\beta_{IL} (L_T - nR_T / z)^n}$$

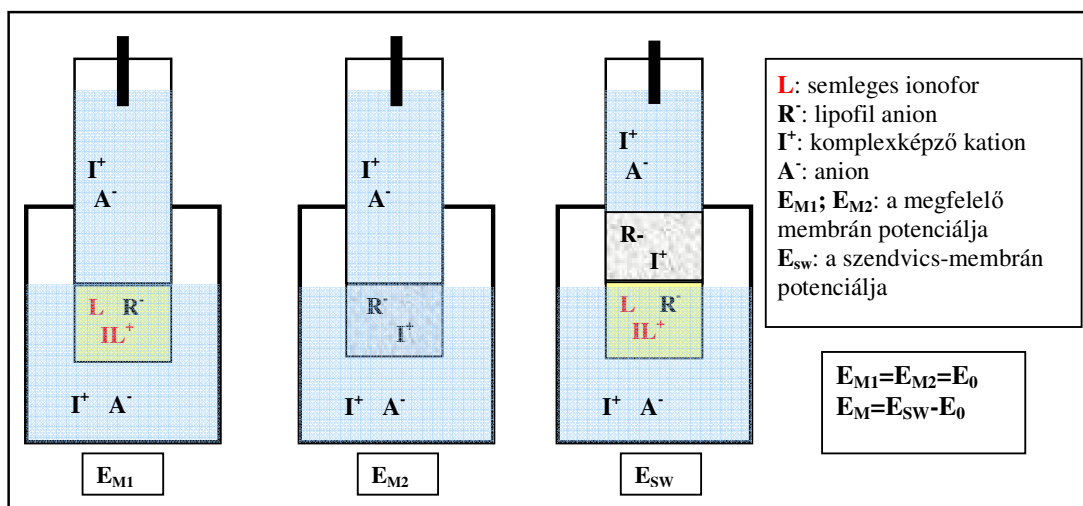
25. egyenlet

19. ábra

A komplex stabilitási állandó meghatározása referencia ion módszerrel

Ebben az esetben a proton helyett másik referencia iont (pl. tetrametil-ammoniumion) használnak. A számításnál ugyanúgy az elsődleges/referenciaion szelektivitás értékeket vetik össze az ionofort és adalékot is tartalmazó ill. a csak ionos adalékot tartalmazó membránok esetében (25. egyenlet) [204].

Az alkalmazhatóság feltétele, hogy a referencia iont ne komplexálja az ionofor. A módszer egyik hátránya éppen az, hogy ez a feltétel nem teljesül mindig maradéktalanul. A Mikhelson és kutatócsoportja által kidolgozott technika szükségtelessé teszi a referencia ionofor ill. referenciaion használatát, és így a fenti módszerek hátrányait is kiküszöböli [205]. A méréshez két PVC-membránt készítenek, amelyekből csak az egyik tartalmaz ionofort, az egyéb membránkomponensek (lipofil adalék, PVC, lágyító) tekintetében a két membrán összetétele teljesen azonos. Amennyiben mindkét membránt azonos koncentrációjú oldatban kondicionálják, és ugyanilyen koncentrációjú mintaoldatban és belső referenciaoldattal mérik a potenciáljukat, akkor a mért két potenciálérték azonos lesz (20. ábra).



20. ábra

A komplex stabilitási állandó meghatározása szendvicsmembrán módszerrel

Ennek oka a következő. Amennyiben zavaró ion jelenlétével nem kell számoljunk a membránpotenciált a 26. egyenlettel írhatjuk le.

$$E_M = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I(aq)' a_I(org)''}{a_I(org)' a_I(aq)''}$$

(a_I): az I ion aktivitása
 ('), (''): ionaktivitás a minta-membrán ill. a belső töltőoldat-membrán határfelületen
 (aq): vizes fázis, (org): szerves fázis

26. egyenlet

Amint az egyenletből is látható, a membránpotenciál nem függ a membrán összetételétől (így a beépített ionofor mennyiségétől sem), és amennyiben a membrán két oldalán lévő oldatok azonos összetételűek (és nincs koncentráció-polarizáció a membránban) a membránpotenciál értéke nulla. Ennek következtében a fent említett szimmetrikus rendszerben mért potenciálok értéke a Nernst egyenletben lévő, az elektródpotenciál konstans részét jelentő E^0 értéknek megfelelő potenciál, és (ugyanabban a mérési

összeállításban) mindkét membránra azonos érték lesz. Amennyiben a két membránt összeillesztjük, akkor a szendvicsmembrán csak adalékot tartalmazó felén a határfelületi potenciált csak az ioncsere, míg az ionfort is tartalmazó felén az ion-ionofor komplex kialakulása és az ioncsere együttesen határozza meg (20. ábra). A mért elektródpotenciál e két határfelületi potenciál összege lesz. Ebből megtudhatjuk a komplexképzési reakció által indukált potenciálváltozást (E_M), amelyből a 27. egyenlettel a komplex stabilitási állandó számolható.

$$\beta_{IL_n} = (L_T - nR_T / z)^{-n} \exp\left(\frac{E_M z F}{RT}\right)$$

E_M : a szendvicsmembrán és a csak adalékot tartalmazó membrán potenciálja közötti különbség
27. egyenlet

Mivel itt nincs szükség a pH gondos beállítására, ill. referencia ionofor vagy ion használatára, a módszer a felsorolt egyéb technikáknál gyorsabban és egyszerűbben alkalmazható különféle ion-ionofor komplexek stabilitási állandóinak meghatározására ill. összehasonlítására [206-209].

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

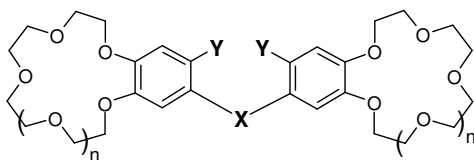
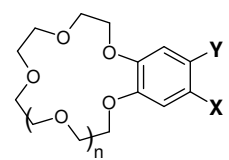
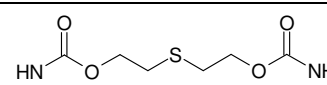
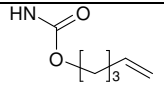
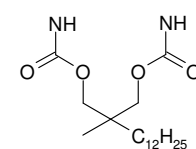
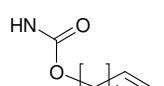
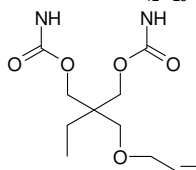
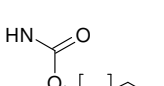
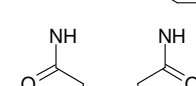
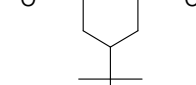
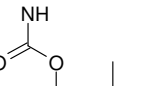
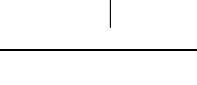
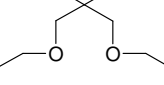
4.1 IONOFOROK SZINTÉZISE

4.1.1 A szintézisek során alkalmazott műszerek, eszközök és anyagok

Az ^1H NMR spektrumok 250 MHz Bruker AC 250-es berendezéssel készültek CDCl_3 oldószerrel és TMS belső standardot használva. Az IR spektrumok elkészítéséhez Perkin Elmer 1600 FTIR spektrométert, a reakciók nyomonkövetéséhez szilikagél (Merck 60 F₂₅₄) vagy Al_2O_3 VRK lapokat használtam. A felhasznált reagensek és oldószeres technikai minőségűek voltak. A következő vegyületeket az Aldrich cégtől (<http://www.sigmaaldrich.com>) szereztük be: 2,2'-tiodietanol (**84**); 2-alliloximetil-2-etil-(propán-1,3-diol) (**86**); 2,2-bisz(alliloximetil)-bután-1-ol (**90**); 5-hexén-1-ol (**88**); 9-decén-1-ol (**89**). A 2-metil-2-dodecil-(propán-1,3-diol) (**85**) szintézise korábban, a szakirodalomban leírtaknak megfelelően történt [210].

4.1.2 Új cézium és kálium ionoforok szintézise

A munkám során szintetizált különböző mono- és biszkoronaéter származékok szerkezetét a 9. táblázatban foglalom össze.

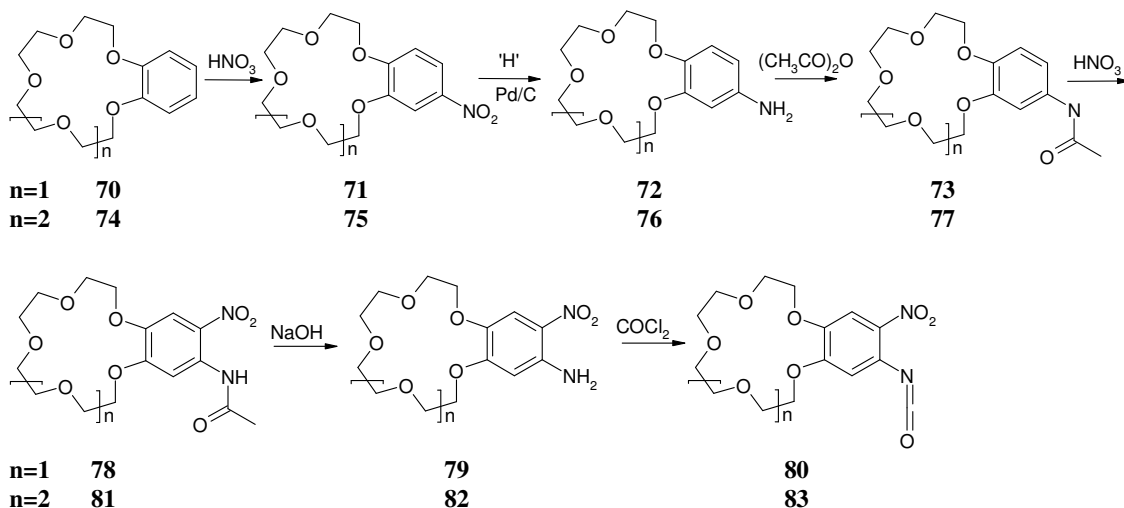
		Ligand					
Y	X	n=1	n=2	Y	X	Ligand	
						n=1	n=2
NO_2		56	57	NO_2		58	59
NO_2		43	60	NO_2			61
NO_2		62	63	NO_2		64	65
COO-Me		66					
COO-Et		68		NO_2			67
COO-iBu		69					

9. táblázat

A szintetizált cézium- és káliumion szelektív mono- és biszkoronaéterek szerkezete

Eljárás 80 és 83 nitro-izocianátok előállítására

A nitro-uretán kötést tartalmazó mono- és bisz(15-korona-5) ill. (18-korona-6) származékok szintézisénel kiindulási anyagként a **70**, **74** benzokorona-vegyületek szolgáltak (21. ábra). Az irodalomban leírt módszert követve szintetizáltam **80** molekulát [148], míg a **83** homológ szintézise ennek analógiájára történt [211], a lentebb leírtaknak megfelelően.



21. ábra

A kulcskomponensként használt **80** és **83** izocianátok szintézis sémája

A **75** előállítása **74** nitrálásával [212]

Keverős készülékbe bemelegítettem 15.6 g (50 mmol) **74**, 200 cm³ kloroform, és 150 cm³ jégcet elegyét. Ezután 30 cm³ 65 %-os salétromsavat csepegtettem hozzá 20 perc alatt, 18-21 °C-on tartva a hőmérsékletet. Az elegyet egy órán át kevertettem, majd 2 órán át 65-70 °C-on forraltam. Ezután szobahőmérsékletre hűtöttem, többszöri vizes mosással az ecetsavat és a maradék salétromsavat eltávolítottam. A szerves fázist bepárooltam.

Kitermelés: 16.87 g (94.5 %) krémszínű, fonalas kristályos anyag.

Op.: 72 °C, irod. 70-72 °C

A nyersterméket átkristályosítás nélkül használtam fel a hidrogénezéshez.

A **76** előállítása **75** katalitikus redukciójával [213]

A **75** nitrovegyületből 16.8 g-ot (47 mmol) feloldottam 300 cm³ metanolban (részleges oldódás), és bemelegítettem a nitrogénnel átöblített hidrogénező készülékbe. A hidrogénezést légköri nyomáson, 1 g palládiumszén katalizátor jelenlétében végeztem, ügyelve az állandó oxigénmentességre. A reakció lezajlását követően (hidrogén fogyása megszűnik) az elegyet leszűrtem a katalizátorról. A szűrletet bepárooltam.

Kitermelés: 16.2 g. A terméket kipreparálás nélkül továbbvittem a következő lépésre.

A 77 előállítása 76 acetilezésével

Keverős készülékbe bemértem 16.2 g 76 redukciós terméket, 6 cm³ (63 mmol) ecetsavanhidridet, 50 cm³ jégecetet, és 10 percen át forraltam az elegyet. A reakcióelegyet vákuumban bepároltam.

Kitermelés: 17.3 g sűrű szirup. A bepárlási maradékot kipreparálás nélkül felhasználtam a következő reakcióban.

A 81 előállítása 77 nitrálásával

Keverős készülékbe bemértem 17.3 g (47 mmol) 77 acetanilid-származékot, 200 cm³ kloroformot, és 150 cm³ jégecetet. Jeges hűtéssel szobahőmérsékleten tartva az elegyet 30 cm³ 65 %-os salétromsavat csepegtettem hozzá. A reakcióelegyet ezután egy órán át szobahőmérsékleten kevertetem, majd jeges vízre öntöttem. A szerves fázist vízzel savmentesre mostam, majd szárítottam és bepároltam. A bepárlási maradékot metanolból átkristályosítottam.

Kitermelés: 16.6 g (85.2 %) sárga színű kristályos anyag

Op.: 124-125 °C

Rf 0.35 CHCl₃:CH₃OH=9:1

¹H-NMR: 2.26 (s, 3H); 3.70 (s, 12H); 3.90 (s, 4H); 4.16 (m, 2H); 4.25 (m, 2H); 7.66 (s, 1H); 8.44 (s, 1H); 10.74 (s, 1H)

A 82 előállítása 81 hidrolízisével

Keverős készülékbe bemértem 16.6 g (40 mmol) nitro-acetilamino-származékot (81) majd 50 cm³ 5 %-os NaOH oldatot adagoltam hozzá, és 40 °C-on három órán át kevertetem a szuszpenziót. Szűrést követően a nedves kristályos anyagot 200 cm³ kloroformban feloldottam, majd a szerves fázist Na₂SO₄-tal szárítottam. Bepárlást követően a terméket hexánban szétdörzsöltem, szűrtem és vákuumban szárítottam.

Kitermelés: 14.4 g (96.5 %), narancssárga színű kristályos anyag.

Op.: 123 °C

Rf 0.08 CHCl₃:CH₃OH=9:1

¹H-NMR: 3.70 (s, 12H); 3.80-3.95 (m, 4H); 4.05-4.15 (m, 4H); 7.65 (s, 1H); 8.43 (s, 1H)

A 83 előállítása 82 foszgézésével

Keverős készülékbe bemértem 150 cm³ klórbenzolt és 10 percen át foszgént vezettem bele, majd hozzácsepegtettem 14.4 g (39 mmol) nitro-amino-származék (82) 150 cm³ klórbenzollal készített oldatát. Folyamatos foszgénbevezetés közben a reakcióelegyet lassan 120 °C-ra melegítettem. Amint homogén oldat keletkezett, a foszgénbevezetést megszüntettem. A HCl fejlődés leállása után a maradék foszgént argonnal kiűztem az

oldatból (kb. 1.5-2 óra), majd bepároltam. A kapott terméket hexánnal szétdörzsöltem, majd többször hexánnal mostam, végül szűrtem.

Kitermelés: 13.3 g (86.3 %) citromsárga kristályos anyag.

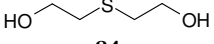
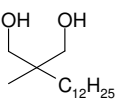
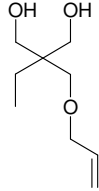
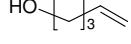
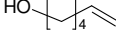
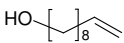
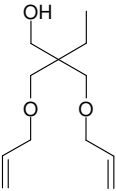
Op.: 78°C

Rf 0.6 CHCl₃:CH₃OH=9:1

IR: (KBr): $\nu = 2279 \text{ cm}^{-1}$ (NCO).

¹H-NMR: 3.68 (s, 12H); 3.80-3.95 (m, 4H); 4.05-4.15 (s, 4H); 7.68 (s, 1H); 8.45 (s, 1H)

Eljárás a nitrouretán típusú összekötőlánccal rendelkező 57, 60, 62, 63, bisz-, és 58, 59, 61, 64, 65, 67 monokoronavegyületek előállítására

				
84	85	86	87	88
				
89	90			
		Összekötőlánc	Koronaszármazék	
		84	57	
		85	60	
		86	62, 63	
		87	58, 59	
		88	61	
		89	64, 65	
		90	67	

10. táblázat

Különböző koronaéterek szintézisének felhasznált kapcsolókomponensek

A 4-pentén-1-ol-t (87) a hivatkozott szakirodalomban leírtaknak megfelelően állítottam elő [214].

Keverős készülékbe bemértem 10.5 mmol 80 ill. 83 nitro-izocianátot, 5 mmol 84, 85, 86 diolt ill. 10 mmol 87, 88, 89, 90 alkoholt és 50 cm³ diklórometánt. Az elegyet 0.5 cm³ trietilamin katalizátor hozzáadása után 12 órán át kevertetem. A reakció lejátszódása után az elegyről az oldószert és a maradék trietilamint lepároltam. Ezután a bepárlási maradékot 50 cm³ diklórometánban feloldottam és 3%-os HCl oldattal majd vízzel mostam. A szerves fázist MgSO₄-on szárítottam, bepároltam.

A kapcsolt termékek további feldolgozása:

Az 57 biszkoronavegyület bepárlási maradékát hexánnal szétdörzsöltem, szűrőn hexánnal mostam majd szárítottam. Ezután tisztítás céljából forró acetonban oldottam majd hexánnal kicsaptam, mostam, szárítottam.

Kitermelés: 2.26g (47 %) sárga porszerű anyag

Op.: 103-104 °C

IR: (KBr): $\nu = 3417 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1736 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 2.85 (t, 4H; $J = 6.6 \text{ Hz}$); 3.5-4.3 (m, 40H); 4.38 (t, ; $J = 6.6 \text{ Hz}$); 7.66 (s, 2H); 8.13 (s, 2H); 10.25 (s, 2H)

A **62** biszkoronavegyület bepárlási maradékát dietiléterrel szétdörzsöltem, a kapott kristályos anyagot leszűrtem, megszáritottam. A nyersterméket (2.54 g, 57.6 %) etilacetátból átkristályosítottam.

Kitermelés: 1.90 g (43.0 %), sárga por.

Op.: 86-87 °C

IR (KBr): $\nu = 3423 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1733 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 0.95 (t, 3H; $J = 7.6 \text{ Hz}$); 1.57 (q, 2H; $J = 7.6 \text{ Hz}$); 3.42 (s, 2H); 3.75 (s, 16H); 3.91 (d, 8H); 3.98 (d, 2H); 4.14 (m, 4H); 4.22 (m, 4H); 4.26 (m, 4H); 5.16 (d, 1H; $J = 10.2 \text{ Hz}$); 5.26 (d, 1H; $J = 17.35 \text{ Hz}$); 5.87 (m, 1H); 7.66 (s, 2H); 8.14 (s, 2H); 10.25 (s, 2H)

A **60** és **63** biszkoronavegyületek ill. **59** és **65** monokoronavegyületek bepárlási maradékát kloroformban oldottam, majd 32 cm hosszú, 4.2 cm átmérőjű oszlopon kloroform eluenssel, Brockmann II. neutrális Al_2O_3 tölteten kromatografáltam őket. Az oszlopról lejött aminmentes-frakciót a további tisztítás céljából azonos méretű oszlopon és azonos tölteten etilacetáttal kromatografáltam.

60 biszkorona vegyület:

Kitermelés: 2.05 g (37 %), sűrűn folyó, sárgásbarna olaj.

IR: (film): $\nu = 3418 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1736 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 0.89 (t, 3H; $J = 7.2 \text{ Hz}$); 1.25- 1.50 (m, 22H); 2.15 (s, 3H); 3.5-4.2 (m, 40H); 4.26 (s, 4H); 7.66 (s, 2H); 8.16 (s, 2H); 10.25 (s, 2H)

63 biszkorona vegyület:

Kitermelés: 1.73 g (34 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj

IR: (film): $\nu = 3422 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1737 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 0.95 (t, 3H; $J = 7.6 \text{ Hz}$); 1.57 (q, 2H; $J = 7.6 \text{ Hz}$); 3.42 (s, 2H); 3.5-4.2 (m, 40H); 3.98 (d, 2H; $J = 5.2 \text{ Hz}$); 4.24 (m, 4H); 5.16 (d, 1H; $J = 10.40 \text{ Hz}$); 5.26 (d, 1H; $J = 17.25 \text{ Hz}$); 5.87 (m, 1H); 7.65 (s, 2H); 8.16 (s, 2H); 10.25 (s, 2H)

59 monokoronavegyület:

Kitermelés: 2.08 g (41 %), sűrűn folyó, sárgásbarna olaj

IR: (film): $\nu = 3424 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1733 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 1.5-1.8 (m, 4H); 3.55-3.80 (m, 12H); 3.85-3.97 (m, 4H); 4.13-4.20 (m, 2H); 4.23-4.30 (m, 2H); 4.44 (t, 2H); 4.85-5.10 (m, 2H); 5.70-5.90 (m, 1H); 7.66 (s, 1H); 8.18 (s, 1H); 10.22 (s, 1H)

65 monokoronavegyület

Kitermelés: 2.5 g (42.9 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj.

IR: (film): $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1736 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 1.2-2.1 (m, 14H); 3.55-4.35 (m, 22H); 4.85-5.10 (m, 2H); 5.70-5.90 (m, 1H); 7.66 (s, 1H); 8.18 (s, 1H); 10.22 (s, 1H)

Az 58 és 64 monokoronavegyületek bepárlási maradékát kloroformban oldottam, majd 32 cm hosszú, 4.2 cm átmérőjű oszlopon etilacetát/hexán: 1/2 eluenssel, Brockmann II. neutrális Al_2O_3 tölteten kromatografáltam őket. A kapott sárga olajszerű termékekből néhány nap után kristályos anyag keletkezett.

58 monokoronavegyület

Kitermelés: 2.0 g (22.6 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj, amely néhány nap után megszilárdult sárga kristályokká.

Op.: 97-99 °C;

IR: (KBr): $\nu = 3422 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1734 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 1.4-1.8 (m, 4H); 3.65-3.80 (m, 8H); 3.85-3.95 (m, 4H); 4.14-4.20 (m, 4H); 4.22-4.30 (m, 2H); 4.90-5.12 (m, 2H); 5.70-5.90 (m, 1H); 7.67 (s, 1H); 8.16 (s, 1H); 10.24 (s, 1H)

64 monokoronavegyület

Kitermelés: 3.4 g (66.6 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj, amely néhány nap után megszilárdult sárga kristályokká.

Op.: 76-78 °C;

IR: (KBr): $\nu = 3425 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1732 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 1.2-2.1 (m, 14H); 3.63-3.78 (m, 8H); 3.85-3.96 (m, 4H); 4.12-4.21 (m, 4H); 4.21-4.28 (m, 2H); 4.90-5.05 (m, 2H); 5.70-5.90 (m, 1H); 7.67 (s, 1H); 8.17 (s, 1H); 10.23 (s, 1H)

A 61 monokoronavegyület bepárlási maradékát 32 cm hosszú, 4.2 cm átmérőjű oszlopon aceton/hexán: 1/2 eluenssel Brockmann II. neutrális Al_2O_3 tölteten, két egymást követő lépésben kromatografáltam.

Kitermelés: 2.38 g (47.7 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj amely néhány nap után megszilárdult sárga kristályokká.

Op.: 78-80 °C;

IR: (KBr): $\nu = 3422 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1734 cm^{-1} (CO).

$^1\text{H-NMR}$: 1.3-2.1 (m, 6H); 3.60-3.80 (m, 12H); 3.86-3.97 (m, 4H); 4.14-4.22 (m, 4H); 4.23-4.30 (m, 2H); 4.90-5.10 (m, 2H); 5.70-5.90 (m, 1H); 7.66 (s, 1H); 8.18 (s, 1H); 10.22 (s, 1H)

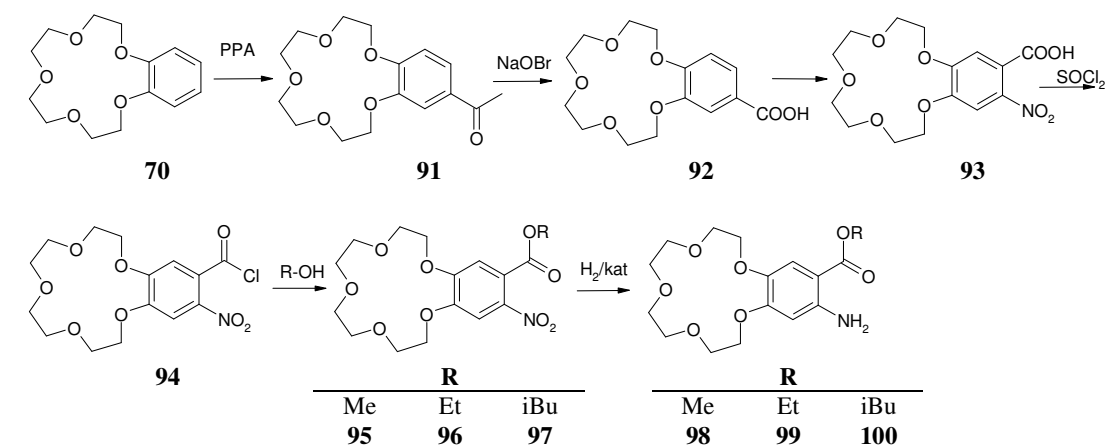
A **67** monokoronavegyület bepárlási maradékát 32 cm hosszú, 4.2 cm átmérőjű oszlopon aceton/hexán/diklórmetán: 1/2/1 eluenssel Brockmann II. neutrális Al₂O₃ tölteten, majd aceton/hexán : 2/1 eluenssel Kieselgel tölteten kromatografáltam.

Kitermelés: 2.63 g (42.9 %); sűrűn folyó, sárgásbarna olaj.

IR: (film): $\nu = 3425 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1736 cm^{-1} (CO).

¹H-NMR: 0.75-0.95 (t, 3H; $J = 7.52 \text{ Hz}$); 1.4-1.6 (q, 2H; $J = 7.52 \text{ Hz}$); 3.35 (s, 4H); 3.55-3.80 (m, 12H); 3.85-3.98 (m, 8H); 4.11-4.20 (m, 4H); 4.22-4.30 (m, 2H); 5.00-5.30 (m, 4H); 5.75-5.95 (m, 2H); 7.66 (s, 1H); 8.19 (s, 1H); 10.21 (s, 1H)

A **98, 99, 100** észterszármazékok előállítása (22. ábra)



22. ábra

A biszkorona típusú észterszármazékok kulcskomponensének szintézis sémája

A 4'-acetyl(benzo-15-korona-5) (**91**) [215] és a 4'-karboxi(benzo-15-korona-5) (**92**) [216] vegyületeket a hivatkozott szakirodalmakban leírtak szerint állítottam elő.

4'-Karboxi-benzo-15-korona-5 (**92**) nitrálása

Keverős készülékbe bemértem 50 g (160 mmol) **92** benzo-15-korona-5 karbonsavat, 34.4 g (336 mmol) ecetsavanhidridet és 168 g (2.8 mol) jégacetet, majd kevertetés közben hozzácepegtettem 113 g (1.79 mol) cc. salétromsavat. Az elegyet 80°C-on 1 órán át kevertettem, majd jeges vízre öntöttem. Kristályosodás után a terméket szűrtem, vízzel mostam, szárítottam.

Kitermelés: 44.44 g (78 %), citromsárga por.

A terméket metanolból átkristályosítottam.

Op.: 178-180 °C

Eljárás 4'-karboxi-5'-nitro-benzo-15-korona-5 (93) észteresítésére metil-, etil- és izobutil-alkohollal a megfelelő észterszármazékok (95, 96 és 97) szintéziséhez (22. ábra).

Keverős készülékbe bemértem 7.18 g (20 mmol) **93** karbonsavat, hozzáadtam 30 ml diklórmetánt és 0.1 ml dimetilformamidot, majd 5.47 g (46 mmol) tionilkloridot. Az elegyet ezután a gázfejlődés megszűnéséig forraltam. Ezután a megfelelő alkoholt [23.68 g (0.74 mol) metil-alkohol (**95**)/ 23.70 g (0.515 mol) etil-alkohol (**96**)/24.09 g (0.32 mol) izobutil-alkohol (**97**)] csepegtettem a reakcióelegyhez forralás és kevertetés közben. Az alkoholok beadagolása után az elegyeket további 2 órán át forraltam majd bepároltam. A kapott anyagokat diklórmetánban oldottam, 5 %-os NaHCO₃-tal extraháltam majd vízzel mostam, MgSO₄-on szárítottam, bepároltam. A kinyert anyagok:

95 metil-észter:

7.01 g (94 %), sárga kristályos anyag.

A metil-észtert metanolból átkristályosítottam. Átkristályosítás és szárítás után a kapott anyag: 4.92 g (66 %)

Op.: 110 °C.

¹H-NMR: 3.54 (s, 8H); 3.79 (m, 4H); 3.88 (s, 3H); 4.11 (m, 4H); 7.63 (s, 1H); 7.70 (s, 1H)

96 etil-észter:

7.26 g (94 %), sötétsárga, olajos folyadék, amely néhány nap után kristályosodott.

Az etil-észtert metil-terc-butil-éterből átkristályosítottam. Átkristályosítás és szárítás után a kapott anyag: 3.23 g (42 %)

¹H-NMR: 1.30 (t, 3H; *J*= 7.3 Hz); 3.54 (s, 8H); 3.79 (m, 4H); 4.11 (m, 4H); 4.29 (q, 2H; *J*= 7.3 Hz); 7.63 (s, 1H); 7.70 (s, 1H)

97 izobutil-észter:

8.29 g (~100 %) sárga folyadék, ami ~1 hét alatt kristályosodott.

Az izobutil-észtert metil-terc-butil-éterből átkristályosítottam. Átkristályosítás és szárítás után a kapott anyag: 5.06 g (61 %)

¹H-NMR: 1.01 (d, 6H; *J*= 7.3 Hz); 2.43 (m, 1H); 3.54 (s, 8H); 3.79 (m, 4H); 4.11 (m, 4H); 4.21 (d, 2H; *J*= 7.1 Hz); 7.63 (s, 1H); 7.70 (s, 1H)

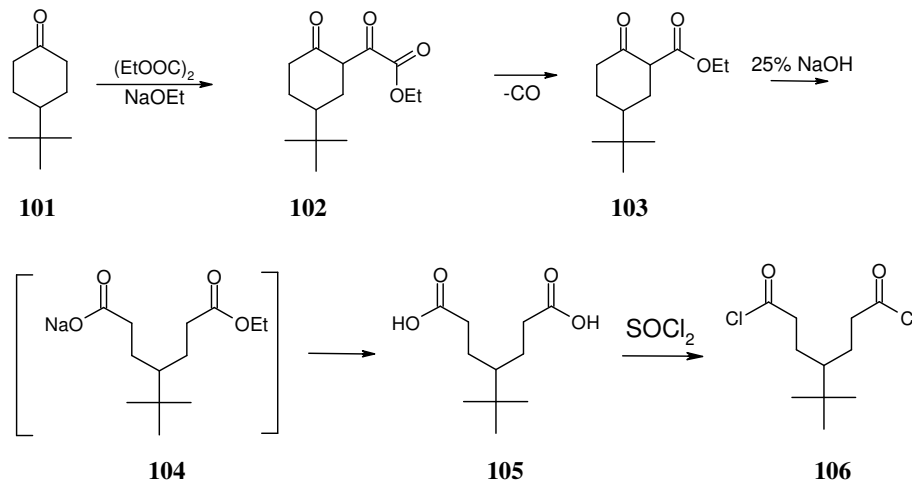
A 98, 99, 100 vegyületek előállítására 95, 96, 97 észterek redukciójával

A redukciót keverős készülékben, légköri nyomáson és szobahőmérsékleten hajtottam végre a következő elegyekben:

Észter	Katalizátor (Ra-Ni)	Oldószer
3.71 g (10 mmol) 95	2 cm ³	100 ml MeOH
3.85 g (10 mmol) 96	3 cm ³	100 ml EtOH
4.13 g (10 mmol) 97	6 cm ³	100 ml MeOH

A számított mennyiségű hidrogén elfogyása után az elegyet szűrtem, bepároltam és az így kapott nyers anilin származékokat közvetlen kapcsolási reakciókba vittem.

4-terc-Butil-pimelinsav-diklorid (106) előállítása (23. ábra)



23. ábra

2-Karboxi-4-terc-butil-ciklohexanon (103) előállítása

Keverős készülékben 200 ml etanolban feloldottam 14.9 g (0.648 mol) fém nátriumot. Ezután hűtés közben a készülékbe adagoltam 100 g (0.649 mol) 4-terc-butil-ciklohexanon (101), 95 g (0.65 mol) dietil-oxalát és 100 ml etanol elegyét. Az elegyet 1 órán át 10°C alatt, majd további 6 órán át szobahőmérsékleten kevertetem. Ezután az elegyhez hűtés közben, lassan 18 ml tömény kénsav és 160 g tört jég összekeverésével készített híg kénsavat adagoltam. Az elegyet jeges vízre öntöttem, majd toluollal extraháltam. A szerves fázist vízzel mostam, majd szárítás (Na_2SO_4) után bepároltam. A bepárolt anyagba kis mennyiségű üvegyapotot és vasport tettem, majd 8 órán keresztül forraltam. A termék kinyerése ezután vákuum desztillációval történt.

Fp.: $89^\circ\text{C} / 0.2 \text{ Hgmm}$ (irodalmi: $129^\circ\text{C} / 6 \text{ Hgmm}$ [217])

A vákuumdesztillálás után kapott anyag: 89.75 g (61 %).

4-terc-Butil-pimelinsav (105) előállítása

Keverős készülékbe bemértem 66.15 g (1.65 mol) NaOH -t és 200 ml metanolt. Ebbe melegítés közben lassan beadagoltam 86 g (0.38 mol) 2-karboxi-4-terc-butil-ciklohexanont (103). Az oldatot további 1 órán át forraltam. Ezután lehűtöttem, 400 ml vizet adtam hozzá és 2 órán át kevertetem szobahőmérsékleten. Az elegyet szűrtem, majd a vizes fázist dietil-éterrel extraháltam, az éteres fázist regdóba töltöttem. Hűtés közben a vizes fázishoz 50 ml cc. kénsavat adtam. Az elegyet ezután diklórmetánnal extraháltam majd bepároltam.

A bepárlási maradékot (56.01 g, 68 %) vákuumdesztillációval tisztítottam.

Fp.: $178^\circ\text{C} / 0.4 \text{ Hgmm}$ (irodalmi: $175^\circ\text{C} / 0.2 \text{ Hgmm}$ [218])

A tisztítás után a kapott anyag: 45.83 g (56 %), mely néhány heti állás után kikristályosodott.

Op.: 73-74 °C. (irodalmi: 78-79 °C /éter-pentán [218])

4-terc-Butil-pimelinsav-diklorid előállítás (106)

Keverős készülékbe bemértem 1.08 g (5 mmol) 4-terc-butil-pimelinsavat (105), hozzáadtam 25 ml diklórmetánt, 1 ml DMF-t és 1.78 g (15 mmol) tionilkloridot. 3 órán át forraltam majd bepároltam. Az anyagot preparálás nélkül a lentebbi kapcsolási reakciókba vittem.

4-terc-Butil-pimelinsav-diklorid (106) kapcsolási reakciója 98, 99, 100 észterekkel

Keverős készülékben a megfelelő észtert (98, 99, 100) 50 ml diklórmetánban oldottam, majd az elegyhez hozzáadtam 2 cm³ (15 mmol) (C₂H₅)₃N-t. Folyamatos hűtés mellett beadagoltam a 4-terc-butil-pimelinsav-diklorid 15 ml diklórmetánnal készült oldatát. A beadagolás után az elegyet további 2 órán át kevertettem szobahőmérsékleten, majd az anyagot 0 °C-os vízzel extraháltam, MgSO₄-on szárítottam és bepároltam. A kapott termékek:

66 (metil-észter): 3.98 g

68 (etil-észter): 4.51 g

69 (izobutil-észter): 4.33 g

A vegyületek megfelelő tisztaságát csak többszöri oszlopkromatográfiával tudtam elérni Kieselgél ill. Al₂O₃ töltetű oszlopokon.

66 metil-észter.

¹H-NMR: 0.93 (s, 9H); 1.08 (m, 1H); 1.90-2.05 (m, 4H); 2.40-2.55 (m, 4H); 3.74 (s, 16H); 3.85 (s, 6H); 3.89 (m, 8H); 4.12 (m, 4H); 4.20 (m, 4H); 7.45 (s, 2H); 8.42 (s, 2H); 11.16 (s, 2H)

IR (film) $\nu = 3272 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1680 cm^{-1} (CO)

68 etil-észter:

¹H-NMR: 0.92 (s, 9H); 1.07 (m, 1H); 1.35 (t, 6H; $J = 7.2 \text{ Hz}$); 1.9-2.05 (m, 4H); 2.4-2.55 (m, 4H); 3.74 (s, 16H); 3.88 (m, 8H); 4.11 (m, 4H); 4.20 (m, 4H); 4.29 (q, 4H; $J = 7.2 \text{ Hz}$); 4.47 (s, 2H); 8.42 (s, 2H); 11.21 (s, 2H);

IR (film) $\nu = 3264 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1676 cm^{-1} (CO)

69 izobutil-észter:

¹H-NMR: 0.91 (s, 9H); 0.98 (d, 12H; $J = 7.3 \text{ Hz}$); 1.07 (m, 1H); 1.8-2.1 (m, 4H); 2.3-2.6 (m, 6H); 3.74 (s, 16H); 3.88 (m, 8H); 4.01 (d, 4H; $J = 7.1 \text{ Hz}$); 4.09 (m, 4H); 4.20 (m, 4H); 7.48 (s, 2H); 8.42 (s, 2H); 11.20 (s, 2H)

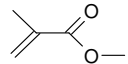
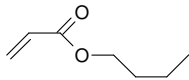
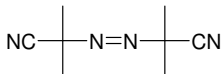
IR (film) $\nu = 3264 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1676 cm^{-1} (CO)

4.2 IONOFORTARTALMÚ POLIMEREK SZINTÉZISE

4.2.1 Akrilát alapú kopolimerek szintézise

Felhasznált anyagok

A szintézisek során felhasznált anyagok nevét, szerkezetét, molekulatömegét és gyártóját a 11. táblázat tartalmazza.

Név	Képletszám/Szerkezet	Molekulatömeg (g/mol) Gyártó
BR 0297 ionofor	62	882.88 BME
metil-metakrilát (MMA)		100.12 Fluka
normál butil-akrilát (nBA)		128.17 Fluka
2,2'-azobisz(2-metilpropionitril) (AIBN)		164.21 Fluka

11. táblázat

Az akrilát kopolimerek szintézise során felhasznált anyagok

A felsorolt monomerek *purum* minőségűek voltak, ezeket további tisztítás nélkül használtam fel. Az ugyancsak *purum* tisztaságú AIBN-t metanolból átkristályosítottam. Oldószerként technikai tisztaságú toluolt használtam.

A szintézisek során kovalensen immobilizált ionofort tartalmazó és ionoformentes akrilát kopolimereket is készítettem. Ez utóbbiakhoz a szintézis után adtam ionofort, így ezekre mint szabad ionofort tartalmazó polimerekre hivatkozok a továbbiakban.

A szintézisek menete

Keverős készülékbe bemelegítettem a megfelelő mennyiségű monomereket, az oldószert, és ha szükséges volt, az ionofort is. Az iniciátort az ionofort nem tartalmazó polimerek szintézise esetében (III-VII) egyszerre adagoltam be, a reakcióelegy felfűtése előtt. Az ionofort is tartalmazó polimerek esetében (I-II) négy részletben, a fűtés megindítása utáni első, negyedik, hetedik és tizedik órában történt az adagolás. Az elegyet a gyors felfűtési szakaszt követően 24 órán át 85-90 °C-on kevertettem. A reakcióidő elteltével a polimert lehűtöttem majd bepárooltam. Az esetleges oldószer és monomer-maradékot 100 °C-on, nagyvákuumban távolítottam el. A reakcióelegyek összetételét és egyéb paramétereit a 12. táblázat tartalmazza.

Polimer	MMA g %	nBA g %	MMA/nBA molarány	62 (BR 0297) g %	AIBN mg	Toluol ml	T /°C Reakcióidő /h
I	6.17	13.83	1/1.75	0.4100	100	25	86-90
	30.23	67.76		2.01			24
II	5.62	14.38	1/2.00	0.4100	100	25	85-90
	27.54	70.46		2.01			24
III	8.00	12.00	1/1.17	-	50	25	85-90
	40.00	60.00		-			24
IV	7.00	13.00	1/1.45	-	50	25	85-90
	35.00	65.00		-			24
V	6.00	14.00	1/1.82	-	50	25	85-86
	30.00	70.00		-			24
VI	5.00	15.00	1/2.34	-	50	25	88-90
	25.00	75.00		-			24
VII	2.00	18.00	1/7.03	-	25	25	84-85
	10.00	90.00		-			24


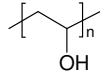
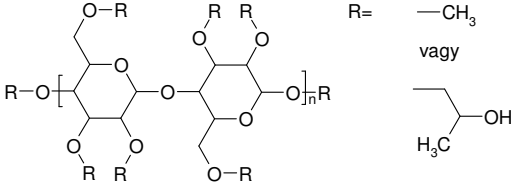

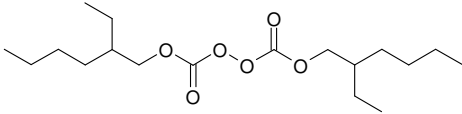
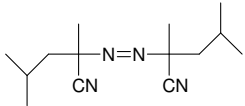
12. táblázat

Az akrilát kopolimerek szintézise során felhasznált anyagmennyiségek és a főbb reakcióparaméterek

4.2.2 Ionfortartalmú PVC (107, PVC-BR0297) szintézise

Felhasznált anyagok

A szintézisek során felhasznált anyagok nevét, szerkezetét és gyártóját a 13. táblázat tartalmazza.

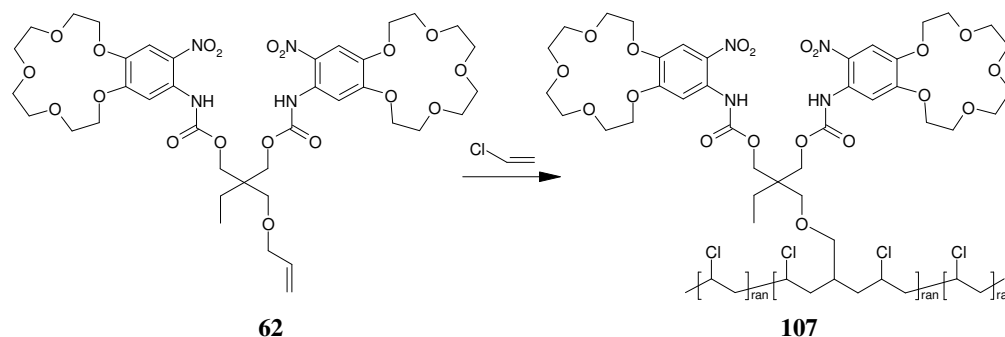
Név	Képletzám/Szerkezet	Moltömeg (g/mol) Gyártó
BR 0297 ionofor	62	882.88 BME
vinilklorid monomer		62.50 BorsodChem Rt. Hungary
polivinilalkohol (Alcotex® B72)		Synthomer Limited UK
metil-hidroxi-propil- cellulóz Methocel® E50 QG	 R = —CH ₃ vagy 	Dow Hungary Ltd. Hungary
bisz(2-etilhexil)peroxi- dikarbonát Ongronox® EHP 50D		346.47 BorsodChem Rt. Hungary
2,2'-azo-bisz(2,4-dimetil valeronitril) (Vazo®52)		248.37 DuPont Switzerland

13. táblázat

Az ionfortartalmú PVC szintézise során felhasznált anyagok

A szintézis menete

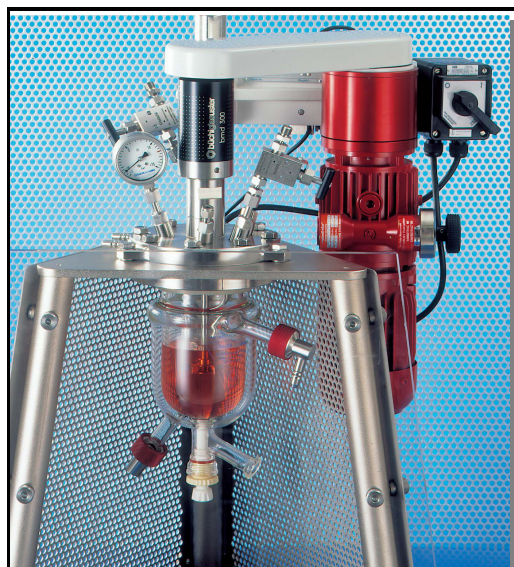
Az ionofortartalmú PVC (PVC-BR0297, **107**) szintézisének egyszerű sémája a 24. ábrán látható.



24. ábra

A **107** polimer szintézisét a BorsodChem Rt. (Kazincbarcika, Magyarország) kísérleti laboratóriumában, szuszpenziós polimerizációval végeztük a következőképpen:

A **62** vegyületet (10 g) 100 g etilacetátban oldottuk és 1000 g vinilklorid monomerrel (VCM) valamint felületaktív anyagokkal (0.9 g polivinilalkohol, 0.1 g metil-hidroxi-propil-cellulóz éter) és 2200 g desztillált vízzel együtt bevezettük az 5 dm³-es autoklávba (*bep 280*, Büchi AG., 25. ábra). Erőteljes kevertetés közben (650 1/min) a hőmérsékletet 57 °C-ra emeltük. A reakció nyomását ezután a vinilklorid adott hőmérsékletéhez tartozó tenziója határozta meg (57 °C-on 9 bar). A kopolimerizációhoz gyökös iniciátorként 0.8 g bisz(2-etilhexil)peroxi-dikarbonát és 1.2 g 2,2'-azo-bisz(2,4-dimetil valeronitril) 10 cm³ metanollal készített oldatát használtuk. 12 óra reakcióidő után a reaktort lefűvattuk (ezzel a nem reagált monomert eltávolítottuk). A képződött polimert leszűrtük, desztillált vízzel mostuk, szárítottuk.



25. ábra

Az ionofortartalmú PVC szintéziséhez felhasznált készülék

4.2.3 A kopolimerek tisztítása

Az ionofortartalmú akrilátok (I, II) ill. PVC (107) esetében a GPC (gél permeációs kromatográfia) vizsgálatok a kopolimerekben szabad ionofor jelenlétét is kimutatták. Mivel munkám során az immobilizált ionofor elektroanalitikai tulajdonságait kívántam vizsgálni, ezért ezekből a polimerekből a szabad ionofort mindenképpen el kellett távolítani. Tisztítás céljából ezért a polimereket THF-ban oldottam (1g polimer/15 cm³ THF), majd az oldatot erős kevertetés közben nagymennyiségű metanolba csepegtettem. A metanolt és a kicsapódott polimert elválasztottam, majd a polimert bepároltam és vákumban megszárítottam. A tisztítási procedúrát összesen négyszer ismételtam. Az így megtisztított polimerek tisztaságát GPC vizsgálattal ellenőrizem.

4.3 IONOFOROK ÉS IONOFORTARTALMÚ POLIMEREK ANALITIKAI VIZSGÁLATA

A mérésekhez felhasznált szervesetlen sók

A mérések során felhasznált szervesetlen sók mindegyike analitikai tisztaságú reagens volt. A reagenseket a Fluka (Buchs, Switzerland, <http://www.sigmaaldrich.com>) cégtől szereztük be. A vizes sóoldatok elkészítéséhez kvarcedényből kétszer desztillált vizet használtam.

Folyadék-folyadék extrakciós meghatározások

A szintetizált molekulák egy részénél a potenciometriás mérések előtt az erre a célra elterjedten használt folyadék-folyadék extrakciós módszerrel határoztam meg a komplexképző tulajdonságokat [219]. A ligandumokból diklórmetánnal elkészített oldatokat (1×10^{-2} M) 8 órán át kevertettem 5×10^{-3} M koncentrációjú vizes Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺-pikrát oldatokkal. Az extrahálóképességet (E%) a vizes pikrát-oldatok maradék pikrát koncentrációjának UV spektrométerrel (372 nm hullámhosszon) történő meghatározásával, a korábban felvett kalibrációs görbék alapján számítottam.

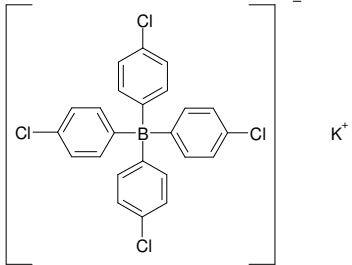
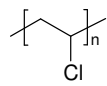
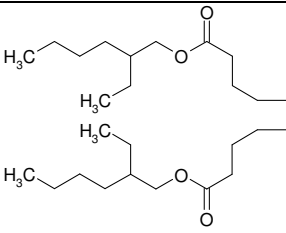
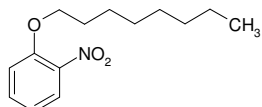
A 107 polimer molekulatömegének jellemzése

A 107 polimer (PVC-BR0297) molekulatömeg eloszlását gél permeációs kromatográfiával (GPC) határoztuk meg. Oldószerként és eluensként egyaránt THF-t használtunk. A mérőberendezés Waters 510 pumpát, Waters Styragel HR 5E oszlopot és detektorként Waters 410 refraktométert (Waters Corporation, Milford, MA, USA) tartalmazott. A berendezés kalibrálását PVC standardokkal végeztük (Sp² Scientific Polymer Products Inc., Ontario, N.Y., USA). A polimerek ionofortartalmát Unicam UV-2 spektrométer segítségével (391 nm hullámhossznál) standard addíciós módszert használva határoztam meg.

4.3.1 Potenciometriás meghatározások

Lágy PVC-membránok készítéséhez felhasznált anyagok

A különböző lágy PVC-membránok ill. ionofordatok készítéséhez felhasznált, kereskedelmi forgalomból beszerzett anyagokat a 14. táblázatban ismertetem.

Név	Képletszám/Szerkezet	Moltömeg (g/mol) Gyártó Tisztaság
Kálium ionoforok		
Valinomicin Kálium ionofor I	40	1111.33 Fluka Selectophore®
BME 44 Kálium ionofor III.	43	967.09 Fluka Selectophore®
Lipofil ioncserélők		
kálium-tetrakis(4-klorofenil)- borát (KTPClPB)		496.12 Fluka Selectophore®
kálium-tetrakis- [3,5-bisz(trifluorometil)fenil]borát (KTFPB)		902.32 Fluka Selectophore®
nátrium-tetrakis- [3,5-bisz(trifluorometil)fenil]borát (NaTFPB)		vagy Na ⁺ 886.21 Fluka Selectophore®
Polimer mátrix		
Nagy molekulatömegű PVC (HMW PVC)		Fluka Selectophore®
Lágyítók		
bisz(2-etilhexil)szebacát (DOS)		426.69 Fluka Selectophore®
orto-nitrofenil-oktiléter (oNPOE)		251.33 Fluka Selectophore®

14. táblázat

A lágy-PVC alapú ionszelektív membránok készítése során felhasznált anyagok

A felsoroltakon kívül a következő, az irodalmi illetve kísérleti részekben már bemutatott molekulákat használtam ionoforként:

-kálium ionoforok: **62** (BR 0297), **66**, **68**, **69** bisz(15-korona-5) származékok, **107** (PVC-BR0297) káliumion szelektív polimer

-cézium ionoforok: **57**, **60**, **63** bisz(18-korona-6) és **65** mono(18-korona-6) származékok; **21**, **28**, **36**, **37** tiakalix(4)arén vegyületek. A membránkészítéshez oldószerként használt tetrahidrofurán (THF) és ciklohexanon a Fluka cég (<http://www.sigmaaldrich.com>) Selectophore[®] minőségű termékei voltak.

Lágy PVC-membránok készítése

A lágyított PVC alapú ionszelektív membránokat a Craggs és munkatársai által leírt módszer szerint készítettem [220]. A szükséges membránkomponensek megfelelő mennyiségeit üvegedényben 2 cm³ THF-ban feloldottam, majd az ionofor oldatot üveglapon rögzített 30 mm átmérőjű üveggyűrűbe öntöttem. Az üveggyűrűt az oldószer párolgásának lassítása céljából szűrőpapírral letakartam. Az oldószer elpárolgása után (~24 óra) ~200 µm vastagságú membránt kaptam. Az ily módon készített „alpmembránokból” a potenciometriás, kronoamperometriás és optikai vizsgálatokhoz a megfelelő alakú és méretű membránarabokat vágtam ki.

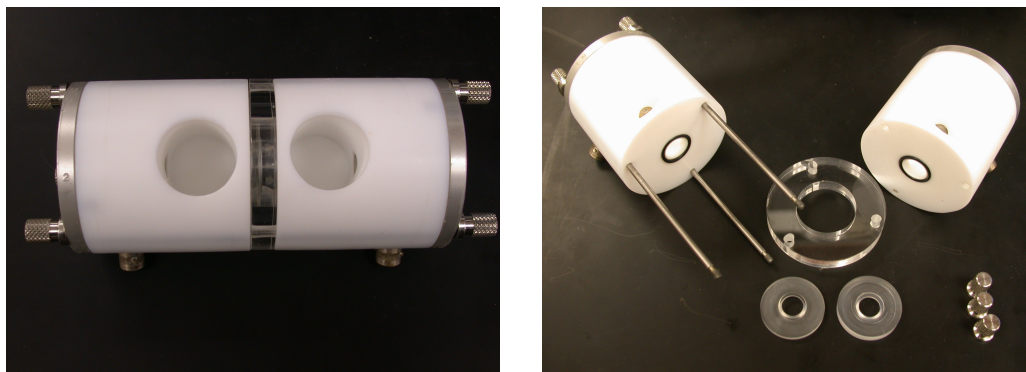
A lágy PVC-membránoknál használt elektród

A fenti módszerrel készített membránból a potenciometriás meghatározásokhoz 6 mm átmérőjű korongot vágtam ki, amit ezután teflon elektródtestbe (IS 561; Philips, Eindhoven, Hollandia) építettem. Az elektród belső töltete általában 10⁻³ M koncentrációjú (megfelelő) elektrolit volt. Ugyanezt az elektródtípust alkalmaztam a szendvicsmembrán kísérletekhez is.

Az akrilát-alapú kopolimerek esetében használt elektródcella

A szintetizált akrilát polimerek (I-VII) állaga nem tette lehetővé a lágyított PVCből készültekhez hasonló membránok kiöntését illetve használatát. Ezért a polimereket ciklohexanonban oldva akrilát-oldatokat (20. táblázat) készítettem. Az akrilát típusú kopolimerekből készült oldatba Celgard[®] 2500 (Celgard Inc., Charlotte, North Carolina; <http://www.celgard.com>) polipropilén mikroporozus membránból (vastagság: 25 µm, pórusméret: 0.209•0.054 µm) kivágott 20 mm-es korongokat mártottam. A polimerrel átitatott membránokat két üveggyűrű között szobahőmérsékleten 24 órán át szárítottam. Az egyenletes polimer borítottság érdekében a bemártást-szárítást minden membrán esetében még egyszer megismételtem, majd a membránokat 3 napig száradni hagytam. A polimer oldattal átitatott Celgard membránokat transzportcellába tettem. A transzportcella házilag készített, három részből álló hengeres teflontest volt. A cella középső része adott helyet a vizsgálandó membránnak, amely elválasztotta egymástól a két szélső részben található, egyenként 30 mL térfogatú oldattereket. Mindkét oldattér tartalmazott egy-egy korong alakú Ag/AgCl elektródot (A= 0.785 cm²) is, amelyek közül ezen mérés során csak az egyiket használtam, mint belső referencia elektródot. A cella három egységének

összefogását három rögzítőcsavar, míg az oldatterek szigetelését tömítőgyűrűk biztosították (26. ábra).



26. ábra
Transzportcella felépítése

A cella egyik fele így az elektród belső töltőoldatát (10^{-3} M KCl) míg a másik fele a mérendő mintát és az abba merülő referenciaelektrodot tartalmazta.

Mérőműszerek

A potenciometriás mérések során használt pH-mV mérőműszerek a következők voltak: OP 208/1 Radelkis (Magyarország), Metrohm 713 pH Meter (Svájc), Lawson Labs 16 csatornás pH mérő (Lawson Labs Inc., Malvern, PA 19355). Ez utóbbi (folyamatos regisztráláshoz alkalmazott) műszer esetén az adatokat személyi számítógép gyűjtötte Labview programkörnyezetben írt L-EMF-DAQ 3.0 Beta (Gateway, USA) szoftver segítségével. A mért elektromotoros erőket a diffúziós potenciál értékével a Henderson egyenlet (2. egyenlet) alapján korrigáltam, az aktivitásokat pedig a Debye-Hückel egyenlet (3. egyenlet) segítségével számoltam ki.

Referencia elektródok

Referencia elektródként 8OP-0821P (Radelkis, Magyarország) ill. 6.0726.100 (Metrohm, Svájc) típusú, kettős sóhidas Ag/AgCl elektródot használtam (belső töltőoldat: 3 M KCl, sóhíd elektrolit 0.1 M lítiumacetát). Ez alól kivételt képeznek a 38 és 39. ábrán bemutatott mérések, melyekhez ORION Model 90-02 (Orion Research, Inc., Beverly, MA) típusú referencia elektródot használtam (belső töltőoldat: 10^{-3} M CsCl, sóhíd elektrolit 10^{-3} M LiOAc).

Ionszelektív membránok

A továbbiakban az egyes méréseknél alkalmazott, ionfortartalmú membránok táblázatos formában kerülnek ismertetésre. A membránok elnevezésénél az első számjegyek az adott ionfor képletszámának felelnek meg, ezután az alkalmazott lágító nevének rövidítése következik (N: oNPOE, D: DOS), majd a használt lipofil ioncserélő mennyiség mol%-ban. Amennyiben az így megadott összetétellel több membrán is készült, akkor a jelölést

egy kötőjeles (konzekutív) számozás egészíti ki. Például: **43N25-1** a 25 mol% adalékkal, oNPOE-val lágyított, **43** ionofort (BME 44) tartalmazó első PVC-membránt jelöli. A **BL** - kezdetű membrán jelölések ionofort nem tartalmazó membránra utalnak („blank”, „vak”).
A céziumion szelektív mono- (**65**) és biszkoronaéterek (**57, 63, 60**) alapú lágy PVC-membránok jelölését és összetételét a 15. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	Lágyító mg		Ionofor mg; mmol/kg			KTPCIPB/ mg; mol%
		DOS	oNPOE	57	63	60	
63N0	64.80		121.39		4.18; 22.6		0; 0
63N30	64.66		121.58		4.12; 22.2		0.63; 29.9
63N50	65.08		121.47		4.22; 22.6		1.09; 50.5
63N70	66.27		121.94		4.16; 22.1		1.50; 70.6
63N100	68.12		122.37		4.19; 21.9		2.18; 101.8
57N50	64.52		121.80	4.07; 23.1			1.14; 51.9
60N50	64.54		121.34			4.30; 21.3	1.04; 51.4
BLN1	65.02		121.56				1.10
60D50	64.33	121.30				4.54; 22.4	1.09; 51.1
63D50	64.82	122.10			4.56; 24.4		1.20; 51.5
57D50	64.71	121.01		4.10; 23.4			1.15; 51.9
BLD1	64.25	121.45					1.12
65N50	64.22	121.20				*2.20; 21.1	1.01; 51.3

*65 molekula

15. táblázat

Céziumion szelektív, mono- és biszkoronaéter alapú lágy PVC-membránok összetétele

A céziumion szelektív tiakalixkorona típusú molekulák (**21, 28, 37**) alapú lágy PVC-membránok jelölését és összetételét a 16. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	Lágyító mg		Ionofor mg; mmol/kg			KTPCIPB/ #NaTFB mg; mol%
		DOS	oNPOE	37	28	21	
37D0	66.18	123.03		2.04; 10.6			-
37D30	66.77	121.54		2.13; 11.1			0.320; 30.5
37D50-1	65.52	122.80		2.01; 10.5			0.501; 50.5
37D50-2	65.10	121.13		1.83; 9.7			#0.810; 50.1
37D70	66.73	122.67		2.22; 11.5			0.770; 70.3
37N0	66.38		121.66	2.15; 11.2			-
37N50	66.21		121.16	2.16; 11.3			0.533; 50.0
28D0	65.40	124.60			1.99; 9.2		-
28D30	66.68	123.33			2.22; 10.3		0.289; 29.5
28D50-1	64.80	119.90			2.03; 9.6		0.454; 50.7
28D50-2	65.43	121.67			2.02; 9.5		#0.810; 50.7
28D70	66.78	123.27			2.48; 11.4		0.770; 70.3
28N0	66.50		124.80		2.01; 9.2		-
28N50	63.90		120.40		2.02; 9.6		0.429; 48.2
21D50-1	64.63	122.50				1.99; 11.6	0.549; 50.1
21D50-2	66.10	121.95				1.62; 9.5	#0.800; 49.9
21N50	65.40		123.00			2.01; 11.7	0.554; 49.9
BLN-2	65.45		120.50				0.510
BLD-2	65.05	120.30					0.500

16. táblázat

Céziumion szelektív, tiakalixkorona alapú lágy PVC-membránok összetétele

A káliumion szelektív, észter helyettesített biszkoronaéter (66, 68, 69) alapú lágy PVC-membránok jelölését és összetételét a 17. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	oNPOE mg	Ionofor mg; mmol/kg			KTPCIPB mg; mol%
			66	68	69	
66N50	66.57	124.45	5.09; 29.8			1.461; 49.9
68N50	66.70	124.00	5.16; 29.3			1.428; 49.7
69N50	66.60	122.95	5.34; 28.7			1.405; 50.2

17. táblázat

Káliumion szelektív 66, 68, 69 biszkoronaéter alapú PVC-membránok összetétele

A káliumion szelektív 62 alapú lágy PVC-membránok jelölését és összetételét a 18. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	Lágyító mg		Ionofor mg; mmol/kg; % 62/*43	KTPCIPB #NaTFPB mg; mol%
		DOS	oNPOE		
62N0	65.50		121.44	4.28; 25.3; 2.24	0; 0
62N30-1	64.22		121.45	4.05; 24.1; 2.13	0.66; 29
62N50-1	64.13		120.65	4.03; 24.0; 2.12	1.14; 50
62N50-2	74.40		116.33	0.50; 2.9; 0.26	0.14; 49
62N50-3	180.35		360.34	1.17; 2.44; 0.22	#0.62; 50
62N70	64.48		121.64	4.18; 24.6; 2.18	1.77; 70
62N100	64.24		122.20	4.20; 24.6; 2.18	2.38; 101
62D30	66.36	124.45		2.35; 13.7; 1.21	0.40; 30
62D50-1	64.33	120.74		4.12; 24.5; 2.16	1.16; 50
62D50-2	86.30	101.68		0.55; 3.3; 0.29	0.16; 52
62D50-3	180.53	360.07		1.17; 2.44; 0.22	#0.62; 50
43D30	65.40	122.43		*2.40; 13.0; 1.26	0.37; 30

18. táblázat

Káliumion szelektív 43 és 62 biszkoronaéter alapú lágy PVC-membránok összetétele

A káliumion szelektív 107 kopolimer alapú lágy PVC-membránok jelölését és összetételét a 19. táblázat tartalmazza.

Membrán	107 polimer/ # PVC-HMW mg	Lágyító mg		Ionofor mg; mmol/kg		KTPCIPB/ ##NaTFPB mg; mol%
		DOS	oNPOE	kötött 62	szabad 62	
107N0	75.60		117.30	0.49; 2.88		0
107N30-1	75.06		117.54	0.49; 2.87		0.077; 28
107N50-1	74.92		116.48	0.49; 2.88		0.140; 51
107N50-2	180.03		360.06	1.17; 2.45		0.618; 51 ^{##}
107N50-3	45.85+30.20 [#]		119.75	0.30; 1.72		0.085; 51
107N70	75.24		116.60	0.49; 2.88		0.190; 69
107N100	75.28		117.68	0.49; 2.87		0.272; 99
107D50-1	86.67	101.75		0.56; 3.38		0.160; 50
107D50-2	180.03	360.09		1.17; 2.45		0.618; 51 ^{##}
107+62D50-1	86.92	102.04		0.56; 3.38	0.612; 3.65	0.164; 48 [*]
107+62D50-2	85.50	103.06		0.56; 3.33	0.598; 3.57	0.302; 46 ^{**}

*: szabad ionoforra, **: szabad+kötött ionoforra nézve;

19. táblázat

Káliumion szelektív 107 polimer alapú lágy PVC-membránok összetétele

Az akrilát polimerek (I-VII) vizsgálatánál felhasznált membránoldatok jelölését és összetételét a 20. táblázat tartalmazza.

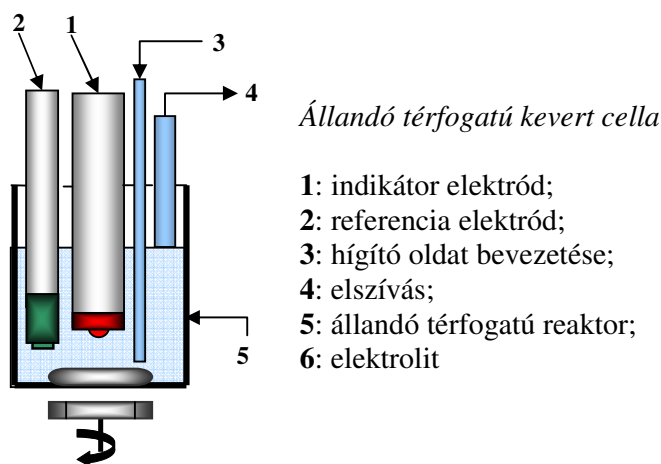
Oldat	Akrilát mg	oNPOE mg	Ionofor mg		KTPCIPB mg; mol %	Ciklohexanon ml
			kötött 62	szabad 62		
I50	209.00	-	0.92		0.263; 50.9	0.5
II50	202.00	-	1.13		0.328; 51.6	0.5
IIN50-1	202.30	14.30	1.13		0.330; 52.0	0.5
IIN50-2	200.86	29.84	1.12		0.326; 51.8	0.5
IIN50-3	199.30	80.00	1.11		0.320; 51.3	0.5
IIN50-4	201.92	125.00	1.13		0.318; 50.1	0.5
IIN50-5	200.15	175.00	1.12		0.319; 50.7	0.5
III50	217.15	-		1.15	0.322; 49.8	0.5
IV50	217.22	-		1.12	0.312; 49.6	0.5
V50	219.48	-		1.15	0.322; 49.8	0.5
VI50	218.58	-		1.06	0.297; 49.9	0.5
VII50	217.28	-		1.05	0.301; 51.0	0.5

20. táblázat

Káliumion szelektív akrilát kopolimer alapú membránoldatok összetétele

Elektródok kalibrációs görbéjének felvétele exponenciális kihígítási módszerrel

Egyes elektródok kalibrációs tulajdonságait a Horvai és munkatársai által kidolgozott, áramlóoldatos un. exponenciális kihígítási módszerrel is meghatároztam [19]. A méréseket a 27. ábrán szemléltetett, állandó térfogatú kevert cellában végeztem.



27. ábra

Az állandó térfogatú kevert cellában adott térfogatáramú hígítás esetén a mintaoldat időfüggő koncentrációja a 28. egyenlet szerint változik.

$$c_t = c_0 e^{-wt/V}$$

c_t : a mintaoldat aktuális koncentrációja
 c_0 : mintaoldat kiindulási koncentrációja
 w : a térfogatáramlási sebesség
 t : a hígítás kezdetétől eltelt idő
 V : a cella térfogata

$t_{0.1} = 2.3 V/w$

28. egyenlet 29. egyenlet

A fenti egyenletből következik, hogy a mintaoldat koncentrációjának egy nagyságrenddel történő csökkenéséhez szükséges idő ($t_{0,1}$) a 29. *egyenlettel* számolható. Így a mért potenciál-idő görbe könnyen átalakítható potenciál-koncentráció összefüggéssé. A mérés során a hígító elektrolit bevezetését és a kihígított oldat elszívását Gilson Minipuls 3 típusú perisztaltikus pumpával végeztem. Hígító elektrolitként kétszer desztillált vizet, egyes méréseknél (a kevertoldatos szelektivitási tényező meghatározásához [221]) az adott zavaróion oldatát használtam. Ez utóbbi esetben az eredeti mintaoldat a hígító elektrolittal azonos mennyiségben tartalmazta a zavaróiont. A pontos cellatérfogatot és áramlási sebességet (ált. 4-7 mL/perc) minden egyes mérés után meghatároztam.

Elektrodok szelektivitási tényezőjének meghatározása

Az elektrodok szelektivitási tényezőjét a 2.2 fejezetben leírt, ún. különoldatos módszerrel (SSM) állapítottam meg, az elsődleges és zavaró ionok 0.1 M-os koncentrációjánál. Ha ettől eltérő módszert használtam, akkor azt külön jelöltem az adott helyen.

4.3.2 Kronoamperometriás meghatározások

A kronoamperometriás mérések során Autolab PGSTAT 10 (Ecochemie, Utrecht, The Netherlands) potenciosztátot használtam, melynek vezérlését egy Pentium II (Dell Dimension V333c) személyi számítógép segítségével végeztem. A mérés során alkalmazott transzportcella 26. *ábrán* látható. A cellába a 30 mm-es alapmembránokból kivágott 15 mm átmérőjű korongokat építettem be. A cella Ag/AgCl korongelektrodjai a potenciosztát megfelelő elvezetéseihez kapcsolódtak. A mérés során mindkét oldattérbe kb. 25 mL 10^{-2} M KCl oldatot helyeztem, melyet mágneses keverővel kevertettem. Az elektrodok között alkalmazott állandó feszültség (általában 0.75-2.5 V) hatására kialakult áramot az idő függvényében regisztráltam. Az egyes mérések között a membránok potenciálját folyamatosan nyomonkövettem, és csak az egyensúlyi potenciál (relaxált állapot) elérése után alkalmaztam a következő potenciál lépést. A membránösszetétel és a mért paraméterek alapján a diffúzió állandót a 17. *egyenlettel* számoltam.

A kronoamperometriás mérések során felhasznált membránok jelzését és összetételét a 21. táblázat tartalmazza.

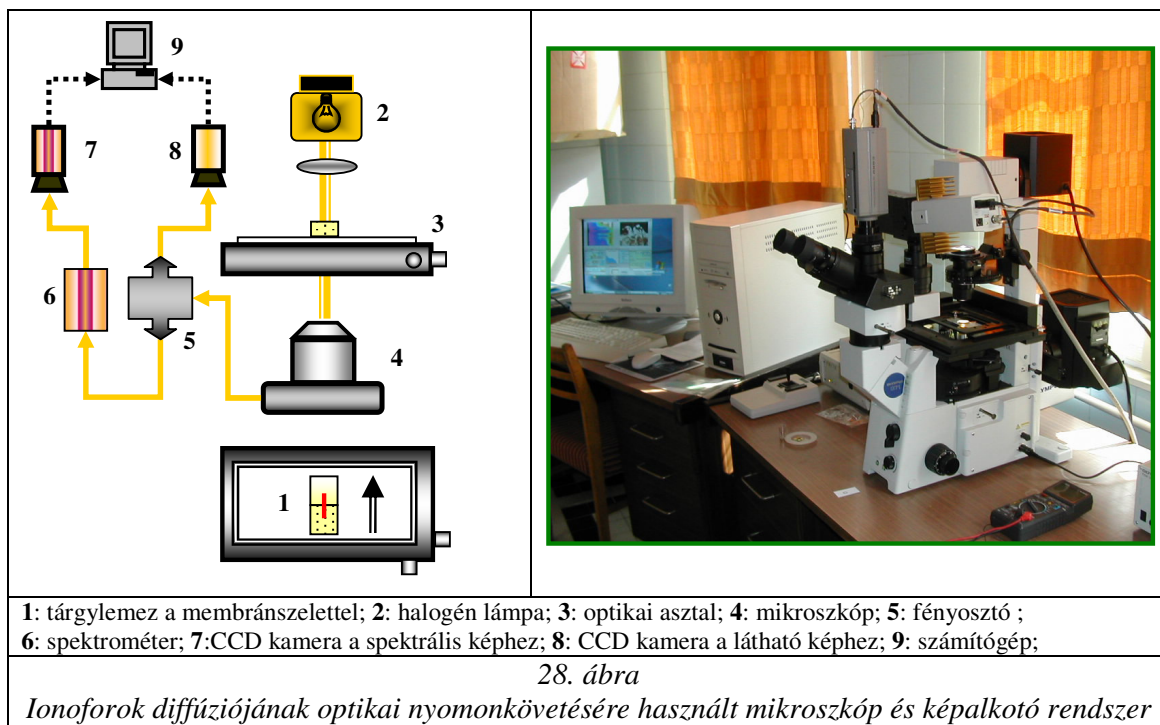
Membrán	PVC mg	Módosított PVC (107) mg	oNPOE mg	Ionofor mg; mmol/kg			KTPCIPB mg; mmol/kg
				szabad 62	kötött 62	43	
62N30-2	64.40		122.06	4.05; 23.99			0.668; 7.04
62N30-3	64.41		122.60	0.475; 2.87			0.084; 0.90
62N30-4	74.40		116.30	0.498; 2.95			0.085; 0.90
43N30	74.42		116.58			0.49; 2.67	0.080; 0.84
107N30-2		74.50	116.43		0.484; 2.87		0.086; 0.91

21. táblázat

A kronoamperometriás mérések során használt ionszelektív membránok összetétele

4.3.3 Az ionofor diffúziójának optikai nyomonkövetése

Az ionofor (62) diffúziójának optikai nyomonkövetésére a korábban Püntener és munkatársai által alkalmazott módszert (41. oldal, 14. ábra, [174]) fejlesztettük tovább, hiperspektrális képalkotó rendszert alkalmazva. Az ionofor látható tartományban történő elnyelése (a mérések 420 nm-en történtek) a DOS lágyító használatát tette szükségessé, mivel az oNPOE spektruma átfed az ionoforéval. Munkám során egy Olympus IX71 kutatómikroszkópot alkalmaztam (Olympus Hungary Kft., Budapest, Hungary), amely Pariss[®] (Lightform Inc., Hillsborough, NJ, USA; <http://www.lightforminc.com>) spektrális képalkotó rendszerrel volt felszerelve. A rendszer két Peltier hűtésű CCD kamerát tartalmazott, melyek közül az egyik az optikai (megfelel az okulárban látható képnek), a másik a spektrális képet szolgáltatta. A spektrális kép (240 x 750 képpont) a látható hullámhossz tartományban (450-850 nm) egy általunk kiválasztott sávban (piros csíkkal szemléltetve a 28. ábrán) mutatta minden egyes képpont intenzitását (abszorbanciáját) az adott időpillanatban. Ennek megfelelően egy felvétellel 240 teljes spektrumot kaptam minden egyes pontban. Ez a 240 spektrum az általunk használt nagyításnál egy 1 mm hosszú sávot fedett le (a távolság (x) kalibrációját 10 µm osztású Zeiss beosztásos tárgylemezzel végeztem). A sávot a valós kép segítségével úgy állítottam be, hogy a membránok összeragasztásánál kialakuló határvonal ennek kb. a közepére kerüljön. Ezután a spektrális képen ezt a beállítást tovább korrigáltam. A diffúzió állandók számításához már csak a kiválasztott hullámhossz értéken (420 nm) mért intenzitásokat használtam fel a 240 képpont esetén.



Noha a rendszer lehetővé teszi, hogy a spektrumok felvétele előre beállított időközönként automatikusan történjen, az ionofor fényérzékenysége miatt a mikroszkóp lámpája nem maradhatott állandóan bekapcsolva, és így a felvételek nem automata üzemmódban készültek. A lámpa élettartamának növelése érdekében azonban annak ki-be kapcsolása helyett egy fekete fotópapírral takartuk le a fényutat. A mérésekhez a 30 mm-es ionofortartalmú, és a hasonló összetételű de ionofort nem tartalmazó alapmembránokból (sebészeti vagy borotvapenge segítségével) egy-egy 1.5-2 mm széles, 4-5 mm hosszúságú csíkot vágtam ki. A csíkokat egy tárgylemezen a keskenyebb részükön összeillesztettem, és THF segítségével összeragasztottam. Az ionofortartalmú membránból a „vak” membrán felé meginduló ionofor diffúziót egy kiválasztott hullámhosszon mért abszorbancia értékek időbeni regisztrálásával követtem nyomon. Az egyes spektrumok felvétele a különböző membránok esetében ~24 órán keresztül, a mérés kezdetén rövidebb, majd egyre hosszabb időközönként történt. A regisztrált spektrumokra a 18. egyenletet a legkisebb négyzetek módszerével illesztettem, így módon minden regisztrált görbéhez kaptam egy diffúzió állandót, melyeket átlagoltam. Az eredményeket tárgyaló fejezetben megadott diffúzió állandókon mindig ezen átlagértékeket értem.

Az optikai mérések során felhasznált membránok jelölését és összetételét a 22. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	107 polimer mg	DOS mg; %	Ionofor mg; mmol/kg		
				43	szabad 62	kötött 62
62D0-1	86.86		106.46; 55		1.18; 6.87	
62D0-2	74.40		117.60; 61		1.14; 6.68	
62D0-3	57.75		134.46; 70		1.16; 6.79	
43D0	75.06		117.10; 61	1.20; 6.42		
107D0		74.41	117.65; 61			0.48; 2.85

22. táblázat

Ionoforok diffúziójának optikai nyomonkövetésére használt lágú PVC-membránok összetétel

4.3.4 Az ion-ionofor komplex stabilitási állandók meghatározása

A komplex stabilitási állandó meghatározására az irodalmi részben részletesen ismertetett szendvicsmembrán módszert használtam. A méréshez elkészítettem a kérdéses ionofort tartalmazó, és a vele teljesen azonos összetételű, de ionofort nem tartalmazó lágú PVC-membránokat. Az adott membránpárokat egy éjszakán át a komplexképző ion (K^+ , Na^+ vagy Cs^+) 10^{-2} M-os oldatában kondicionáltam. Kiválasztottam egy Philips elektródot, amellyel ezután az összes ilyen jellegű mérést végeztem. Mind az elektród belső töltőoldata, mind a mintaoldat a vizsgált ion 10^{-2} M-os oldata volt. A potenciálértékeket 5 percig folyamatosan regisztráltam, a számításokhoz a 4. és 5. percben mért potenciálértékek átlagát használtam fel. Az elektródpotenciálokat így módon az

ionofortartalmú és a hozzá tartozó „vak” membránokra is megmértem. A szendvicsmembránok készítéséhez csak olyan membránokat használtam fel, melyek potenciálja kevesebb mint 2 mV -tal tért el. Az egyes membránok potenciáljának leérése után a membránokat szárazra töröltem, majd egy kis spatula segítségével egymáshoz nyomtam őket. A szendvicsmembrán levegő buboréktól való mentességét 10x nagyítású nagyítóval ellenőriztem. A szendvicsmembránt ezután (az ionofortartalmú membránnal a mintaoldat felé) az elektródtestbe szereltem, és potenciálját szintén 5 percen keresztül regisztráltam.

A szendvicsmembrán kísérletek során felhasznált membránok jelölését és összetételét a 23. táblázat tartalmazza.

Membrán	PVC mg	107 polimer mg	DOS mg	Ionofor mg; mmol/kg			KTPCIPB *: NaTFB mg; mmol/kg
				szabad 62	kötött 62	43	
43D25	64.25		127.08			3.81; 20.14	0.490; 5.05
62D25-1	64.26		128.05	3.50; 20.19			0.490; 5.03
62D25-2	64.67		128.01	0.43; 2.52			0.066; 0.69
107D25-1		64.57	128.04		(0.42 ;2.47)		0.059; 0.62
107D25-2		64.02	128.00		(0.42; 2.45)		*0.105; 0.59

23. táblázat

Komplex stabilitási állandók megállapításához felhasznált membránok összetétele

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 CÉZIUMION SZELEKTÍV MOLEKULÁK VIZSGÁLATA

5.1.1 A szintetizált céziumion szelektív mono- és biszkoronaéterek vizsgálata

Az irodalmi részben (2.1.3 ill. **Kálium ionoforok**) elmondottaknak megfelelően egy adott alkálifémionra szelektivitást mutató monokoronaéter használatánál előnyösebb lehet a kisebb gyűrűtagszámú biszkoronaéterek használata. Így ugyanis biztosítható az elsődleges ion koordinálásához megfelelő számú koordinációs hely, ugyanakkor elérhető, hogy a többi alkálifémmel történő komplexképzés visszaszoruljon. Vizsgálataink más kutatócsoportokéval [222, 223] egybehangzóan bizonyították a biszkoronaéterek ezen tulajdonságait. Ezentúl, az általunk szintetizált számos biszkoronaéter közül a BME 44-gyel (43) elért eredmények arra is rámutattak, hogy a nitro-uretán típusú összekötőláncnak igen kedvező hatása lehet az ioncsapda szerkezet, és így végső soron a molekulán alapuló szenzorok elektroanalitikai paramétereinek kialakításában is.

A céziumion szelektív ionoforok esetében Kimura [89], Fung [90] és Luboch [92] szintén demonstrálták a “biszkoronaéter-effektus”, előnyös voltát, mindazonáltal az általuk szintetizált ionoforok (elsősorban káliumionra vonatkoztatott) szelektivitási értékei elmaradtak pl. a kalix[4]arének esetében kapott értékektől ($\log K_{\text{Cs}^+/\text{K}^+}^{\text{pot}} \leq -2.5$, 6. táblázat).

A BME 44 (43) esetében tapasztalt előnyös hatások okán kíváncsiak voltunk, hogy az o-nitrofenil-uretánok korábban felsorolt előnyös tulajdonságai továbbvihetők-e az eggyel nagyobb gyűrűtagszámú, várhatóan céziumion szelektív koronaéterek irányában. E célból szintetizáltam a 57, 60, 63 biszkoronaéter származékokat, valamint összehasonlítás céljából a 65 monokoronaétert. A biszkoronaéterek esetében az összekötőláncok a korábbi kálium ionofor vizsgálatok eredményeire épülve tiodietilén-glikol (57) ill. metil-dodecil propándiol (60) típusúak voltak. A 63 és 65 molekulák alkenil láncai a később megvalósítható immobilizálást voltak hivatottak lehetővé tenni. A sikeres szintézist követően a molekulák alapvető potenciometriás tulajdonságait lágyított PVC alapú ionszelektív elektródokban határoztam meg.

A potenciometriás vizsgálatok eredménye

Az elsőként vizsgált 63 vegyületből eltérő lipofil kationcserélő mennyiségekkel (0, 30, 50, 70, 100 mol%) készített membránok különoldatos módszerrel (SSM) meghatározott szelektivitási adatait a 24. táblázatban foglaltam össze. Megállapítható, hogy akárcsak a BME 44 ionofor esetében, itt is 50 mol% lipofil ioncserélő mennyiség (63N50) biztosítja az optimális szelektivitást (a komplexben az ionofor és a komplexált ion aránya: 1/1).

Membrán	63N0	63N30	63N50	63N70	63N100
M+			$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$		
Cs ⁺	0	0	0	0	0
Li ⁺	-4.77	-5.22	-5.38	-5.11	-3.05
Na ⁺	-2.68	-2.94	-3.01	-2.89	-0.08
K ⁺	-1.33	-1.24	-1.6	-1.25	1.22
NH ₄ ⁺	-1.85	-1.99	-2.12	-1.97	0.43
Mg ²⁺	-4.80	-5.43	-5.62	-5.10	-0.38
Ca ²⁺	-4.44	-4.50	-4.68	-4.45	-1.83
Sr ²⁺	-4.71	-4.53	-5.14	-4.41	-1.87
Zn ²⁺	-5.17	-5.27	-5.65	-5.16	-3.56
Pb ²⁺	-3.66	-3.89	-4.41	-3.85	-1.56

24. táblázat

*Különböző lipofil adalékmennyiséggel készült
céziumion szelektív biszkoronaétert tartalmazó lágy
PVC-membránok szelektivitása*

Mivel a csak lipofil ioncserélőt tartalmazó membránok is céziumion szelektivitást mutatnak (2.4 fejezet), az ionofortartalmú membránok szelektivitásának összevetése különösen indokolt a csak tetrafenil-borát adalékot tartalmazó membránokéval (BLN1, BLD1).

Membrán	BLN1	BLD1	57N50	57D50	60N50	60D50	63N50	63D50	65N50
M+					$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$				
Cs ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li ⁺	-2.77	-0.91	-5.54	-4.86	-5.23	-4.70	-5.38	-4.79	-3.44
Na ⁺	-3.00	-0.63	-3.33	-3.17	-3.01	-2.91	-3.01	-2.87	-2.64
K ⁺	-0.41	-0.18	-1.37	-1.32	-1.36	-1.22	-1.60	-1.50	-0.51
NH ₄ ⁺	-1.05	-0.28	-2.34	-2.31	-2.15	-2.10	-2.12	-2.08	-1.91
Mg ²⁺	-2.66	-2.15	-6.06	-5.33	-5.52	-5.01	-5.62	-5.14	-2.92
Ca ²⁺	-3.73	-3.20	-4.88	-4.16	-4.78	-4.13	-4.68	-4.22	-3.76
Sr ²⁺	-3.69	-3.24	-5.10	-4.52	-5.03	-4.57	-5.14	-4.65	-3.34
Zn ²⁺	-3.40	-3.15	-5.40	-5.00	-5.11	-4.82	-5.65	-5.28	-3.49
Pb ²⁺	-3.40	-2.45	-3.87	-3.27	-3.35	-3.01	-4.41	-4.01	-2.86

25. táblázat

*50 mol% lipofil adalékot tartalmazó céziumionszelektív lágy PVC-membránok
szelektivitása*

A 25. táblázatban szereplő adatokat tanulmányozva megfigyelhető, hogy a szintetizált molekulák mindegyike Cs⁺ szelektivitást indukált a „vak” membránokhoz képest. A biszkoronaéterek monokoronaéterhez (65) viszonyított lényegesen jobb szelektivitási adatai ismét csak a „biszkoronaéter-effektus” kedvező hatását támasztják alá.

Mindazonáltal, a kapott Cs⁺/K⁺ szelektivitás elmarad az általunk várttól. Mindhárom biszkoronaéter esetében megfigyelhetjük, hogy az optimális (50%-os) adaléktartalom esetében az oNPOE tartalmú membránok -leginkább a kétértékű ionok esetében- jobb szelektivitást mutatnak a DOS-tartalmúakhoz képest. Említésre méltó a molekulák más céziumion szelektív biszkoronaéterekhez [87, 90] képest kiemelkedő Cs⁺/Sr²⁺ ($\log K_{Cs^+/Sr^{2+}}^{pot} \leq -5$) és Cs⁺/Na⁺ szelektivitása ($\log K_{Cs^+/Na^+}^{pot} \leq -3$).

Kedvezőtlen tapasztalat volt, hogy az 57-es molekula lipofilitása nem megfelelő mértékű, több hét folyamatos kondicionálás után a kondicionáló elektrolit sárga elszíneződése jelezte a kioldódást. A kioldódással párhuzamosan az elektród szelektivitási és kalibrációs tulajdonságainak drasztikus romlása volt megfigyelhető. A 26. táblázatban a kalibrációs adatok találhatóak, az 57-es molekula esetében az értékek csak a rövid (24 órás) kondicionálás utáni közvetlen mérésre vonatkoznak). Az adatokat más céziumion szelektív biszkoronaéterek esetében kapottakhoz [222, 223] viszonyítva némi javulást láthatunk a kimutatási határookban.

Membrán	DL (M)	S (mV/dekád)
57N50	$6.5 \cdot 10^{-6}$	59.7 (10^{-1} – 10^{-5})
60N50	$6.3 \cdot 10^{-6}$	59.6 (10^{-1} – 10^{-5})
63N50	$3.2 \cdot 10^{-6}$	55.1 (10^{-1} – 10^{-5})
65N50	$5.0 \cdot 10^{-5}$	60.5 (10^{-1} – 10^{-4})

26. táblázat

Céziumion szelektív membrán alapú elektródok kalibrációs egyenesének fő paraméterei

A 60 és 63 molekulák kalibrációs tulajdonságait és a szelektivitási tényezőket három zavaró ion (10^{-1} M Na⁺; 10^{-2} M NH₄⁺; 10^{-3} M K⁺) jelenlétében is megállapítottam (27. táblázat), és a kapott adatokat összevettem a Kimura és munkatársai által szintetizált, észter-típusú összekötőláncot tartalmazó bisz-18-korona-6 molekulákra hasonló körülmények között mért értékekkel (4. táblázat, 5 molekula, [89]). Az adatokat megfigyelve csak a káliumionnal szembeni szelektivitásban mutatkozott igen kis mértékű növekedés.

M+	Na ⁺ 10 ⁻¹ M	K ⁺ 10 ⁻³ M	NH ₄ ⁺ 10 ⁻² M
Membrán	60N50/63N50/5	60N50/63N50/5	60N50/63N50/5
S [*] (mV/dekád)	57.5/57.3/59.0	58.2/58.0/59.0	58.1/58.0/59.0
DL (M)	$6.9 \cdot 10^{-5}$ / $6.5 \cdot 10^{-5}$ /–	$5.1 \cdot 10^{-5}$ / $4.9 \cdot 10^{-5}$ /–	$7.2 \cdot 10^{-5}$ / $7.0 \cdot 10^{-5}$ /–
log K _{Cs⁺/M⁺} ^{pot} *10 ⁻¹ –10 ⁻³ M	-2.99/-3.03/-3.04	-1.27/-1.29/-1.09	-2.08/-2.09/-2.04

27. táblázat

Céziumion szelektív lágy PVC alapú elektródok néhány jellemzője zavaró ionok jelenlétében

Összefoglalásképpen elmondható, hogy a szintetizált nitro-uretán típusú biszkoronaéterek egynémely tulajdonságukban (Cs⁺/Sr²⁺, Na⁺ szelektivitás) elérték, vagy meghaladták számos, az irodalomban közölt biszkoronaéter típusú Cs⁺ ionoforok megfelelő paramétereit. Kiemelhető a jó Na⁺ és kiemelkedő Sr²⁺ ion szelektivitás, valamint a 63 molekula azon tulajdonsága, hogy immobilizálási kísérletekhez is alkalmazható. Mindazonáltal a vártnál kisebb káliumion szelektivitás jól mutatja, hogy a kisebb ionnál

kedvezőnek bizonyult szerkezeti sajátosságok (K^+ -BME 44) előnyeit nem lehetett teljes mértékben átvinni a nagyobb méretű céziumionra szelektív molekulákra. Az eddigi tapasztalatok alapján valószínűsíthető, hogy a Cs^+ ionszelektív koronaétereknél leginkább zavaró ionokkal szembeni szelektivitás növelésére csak merőben más szerkezetű ionoforok esetén van lehetőség. Erre a célra megfelelőnek tűntek a koronaéter egységgel áthidalt különböző kalixarénszármazékok.

5.1.2 Céziumion szelektív tiakalix[4]mono- és biszkoronaéterek analitikai vizsgálata

Az irodalmi részben részletesebben említett szerkezeti sajátosságoknak köszönhetően a kalixarének egyes képviselői az eddig vizsgált alkáli fémion szelektív molekulák közül a legjobbaknak bizonyultak pl. a Na^+ , Cs^+ esetén, ill. felvették a versenyt a korábbi legjobb ligandumokkal, pl. a K^+ esetében [33]. A tiakalixarének, és azok különböző származékai csak a legutóbbi években váltak ismertté [126]. A kénatom jelenlétéből következően ezen vegyületek a megfelelő kalixarénektől eltérő komplexképzési sajátosságokkal rendelkeznek, így az alsó ill. felső perem szubsztituenseitől, konformációjuktól, a kénatom oxidációs állapotától (szulfonil és szulfinil származékok) illetve a pH-tól függően alkáli fém-, alkáli földfém-, vagy átmeneti fémionokat is komplexálhatnak. Esetenként ezek közül egyszerre többféle iont is, vagy éppen egyiket sem. A szakirodalomban jól nyomonkövethető, változatos és ígéretes komplexképzési sajátosságok további kihívást jelentenek a tiakalixarének szintézisében és vizsgálatában is.

A 2.4 fejezetben említettem, hogy Bitter István és kutatócsoportja az elsők között szintetizált és vizsgált tiakalix[4]biszkoronaétereket valamint 1,3-alternáló-tiakalix[4]mono(korona-5 és -6)étereket. Szintén említésre került, hogy az alkáli-pikrát extrakciós vizsgálatok során az originális molekulák közül több is nagy céziumion szelektivitást mutatott [138, 139].

A kutatócsoporttal való együttműködésünk keretében célul tűztük ki az irodalmi részben bemutatott, extrakciós kísérletekben legbiztosabb szelektivitást mutató, 28, 37, 21 számú molekulák lágy PVC-membrán alapú ionszelektív elektródban való vizsgálatát.

A feltételezések szerint a céziumionnal történő komplexképzés sztöchiometriája a kalixmono- és biszkorona származékok esetében is 1:1. Ennek alátámasztására illetve az optimális céziumion szelektivitású lágy PVC-membrán kialakítása céljából a kalixmono- és biszkoronaéter származék (37 és 28) alapú lágy PVC-membránok szelektivitását vizsgáltuk a lipofil adalékanyag mol%-ának függvényében.

A releváns szelektivitási adatokat DOS-PVC-membránok esetében a 28. táblázat tartalmazza.

Membrán	28D0	37D0	28D30	37D30	28D50-1	37D50-1	28D70	37D70
M+					$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$			
Cs ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Li ⁺	-3.35	-3.49	-3.70	-3.83	-4.13	-4.40	-3.55	-3.72
Na ⁺	-2.74	-3.32	-3.55	-3.88	-3.66	-4.03	-3.44	-3.71
K ⁺	-1.70	-2.70	-2.86	-3.21	-3.04	-3.42	-2.85	-3.11
Rb ⁺	-1.35	-1.85	-1.81	-1.97	-1.85	-1.98	-1.79	-1.90
NH ₄ ⁺	-2.04	-2.57	-2.77	-2.96	-2.86	-3.07	-2.71	-2.85
Mg ²⁺	-3.43	-3.58	-4.70	-4.95	-5.10	-5.32	-4.66	-4.82
Ca ²⁺	-2.93	-3.67	-4.89	-5.04	-5.69	-5.87	-4.80	-4.91
Sr ⁺	-3.12	-3.51	-4.93	-5.26	-5.62	-5.94	-4.88	-5.02
Ba ²⁺	-2.90	-4.13	-4.76	-5.38	-5.33	-5.50	-4.93	-5.19
Ni ²⁺	-2.90	-3.71	-4.81	-5.08	-4.17	-5.50	-4.68	-4.83
Zn ²⁺	-3.35	-3.05	-4.69	-5.32	-5.08	-5.25	-4.72	-5.03
Cd ²⁺	-2.57	-3.15	-3.55	-3.80	-5.46	-5.60	-3.65	-3.64
Pb ²⁺	-1.44	-2.51	-2.89	-4.42	-3.54	-4.48	-3.44	-4.38

28. táblázat

Különböző lipofil adalékmennyiséggel készített céziumion szelektív tiakalixkorona vegyületeket tartalmazó membránok szelektivitási tényezői

Megállapítható, hogy mindkét kalixarén származékon alapuló membránelektrod kitüntetett céziumion szelektivitást mutat a többi alkáli fémionnal, és különösen az alkáli földfém- és az átmeneti fémionokkal szemben (számos esetben $\log K_{Cs^+/M^+}^{pot} \leq -5$). Továbbá az is jól látható, hogy a legjobb szelektivitási koeficiens értékek az 50 mol% lipofil ioncserélő tartalom esetén jelentkeznek. A további szelektivitási vizsgálatokat a megállapított optimális lipofil ioncserélő mennyiségnél (50 mol%), két különböző permittivitású állandójú lágyítót ($\epsilon_{DOS}=4.2$, $\epsilon_{NPOE}=21$, [54]) tartalmazó membránokkal végeztem, immár a 21 molekulát is bevonva a mérésekbe. A szelektivitási koeficiens adatokat összefoglalóan a 29. táblázat tartalmazza.

Memb.	21D50-1	28D50-1	37D50-1	BLD-2	21N50	28N50	37N50	BLN-2
M+					$\log K_{Cs^+/M^+}^{pot}$			
Cs ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Li ⁺	-4.43±0.02	-4.13±0.02	-4.40±0.13	-1.49	-5.11±0.07	-5.12±0.01	-5.23±0.12	-3.62
Na ⁺	-3.42±0.01	-3.66±0.01	-4.03±0.05	-1.06	-4.02±0.06	-4.43±0.08	-4.74±0.09	-2.99
K ⁺	-2.91±0.02	-3.04±0.01	-3.42±0.05	-0.35	-3.24±0.05	-3.29±0.02	-3.66±0.07	-1.20
Rb ⁺	-1.26±0.01	-1.85±0.01	-1.98±0.01	-0.21	-1.37±0.01	-1.84±0.01	-1.99±0.02	-0.70
NH ₄ ⁺	-2.33±0.02	-2.86±0.01	-3.07±0.06	-0.59	-2.72±0.03	-2.86±0.01	-3.07±0.07	-1.65
Mg ²⁺	-4.93±0.01	-5.10±0.03	-5.32±0.05	-2.74	-4.94±0.01	-5.25±0.03	-5.26±0.12	-3.65
Ca ²⁺	-5.90±0.01	-5.69±0.04	-5.87±0.05	-3.48	-6.01±0.04	-5.82±0.04	-5.85±0.04	-3.96
Sr ²⁺	-5.73±0.02	-5.62±0.04	-5.94±0.04	-3.46	-5.76±0.01	-5.66±0.04	-5.70±0.10	-3.85
Ba ²⁺	-5.48±0.01	-4.96±0.02	-5.64±0.03	-3.39	-5.36±0.02	-4.86±0.02	-5.35±0.04	-3.65
Ni ²⁺	-4.48±0.01	-4.17±0.03	-4.55±0.03	-3.61	-4.48±0.02	-4.19±0.03	-4.57±0.06	-4.12
Cu ²⁺	-5.88±0.01	-5.04±0.17	-5.34±0.23	-3.20	-5.89±0.01	-5.40±0.07	-5.56±0.20	-3.94
Zn ²⁺	-5.29±0.01	-5.08±0.05	-5.25±0.05	-3.56	-4.86±0.03	-4.98±0.03	-4.96±0.13	-4.30
Cd ²⁺	-4.92±0.01	-5.46±0.05	-5.60±0.08	-2.67	-4.97±0.01	-5.64±0.02	-5.52±0.07	-3.53
Pb ²⁺	-4.29±0.20	-3.54±0.17	-4.48±0.34	-3.53	-5.46±0.02	-4.25±0.16	-4.91±0.31	-4.01

29. táblázat

Optimális lipofil adalékanyag mennyiséggel készített, különböző tiakalixkorona vegyületeket tartalmazó membránok szelektivitási tényezői

A szelektivitási adatok alapján a következők állapíthatók meg:

- az irodalmi részben ismertett alkáli-pikrát extrakciós eredményeknek megfelelően a nagy térkitöltésű *p*-Bu¹ csoporttal rendelkező **28** kalix-biszkoronaéter molekula lágy PVC-membránban az ionok nagy részére kedvezőbb szelektivitási értékeket mutatott mint a **21** molekula, noha az eltérés nem minden esetben szignifikáns;
- a **37** monokorona származék alapú PVC-membrán elsősorban más alkáli fémionok jelenlétében a megfelelő biszkorona származéknál (**28**) jobb szelektivitást mutat. Ez magyarázható azzal, hogy a biszkorona származék céziumionnal történő komplexképzése (1:1 sztöchiometria) után a másik koronaéter egység, ugyan kis mértékben, de lehetőséget adhat egy másik, zavaró ionnal történő komplexképzésre (a szelektivitásnövekedés inkább a kisebb, alkáli fémionok esetében jelentős)
- az oNPOE tartalmú membránok a vizsgált ionok egy részénél jobb szelektivitási értékeket mutatnak, mint a DOS-sal készültek
- a molekulák céziumion szelektivitást indukáló hatása különösen jól látszik a (céziumion szelektív) tetrafenil-borát tartalmú membránok („vak”) megfelelő értékeivel történő összevetéskor

A szelektivitási tulajdonságok további értelmezéséhez az elsődleges céziumionra, illetve a zavaró nátriumionra vonatkozó komplex stabilitási állandó megállapítását végeztem el *in situ*, lágy PVC-membránban (30. táblázat). A meghatározásra az irodalmi részben ismertett szendvicsmembrán módszert használtam.

Membrán	$\log \beta_{CsL}$	$\log \beta_{NaL}$	β_{NaL}/β_{CsL}
21D50-2	6.99 ±0.03	4.39 ±0.06	2.51·10 ⁻³
28D50-2	5.61 ±0.01	2.43 ±0.01	6.61·10 ⁻⁴
37D50-2	6.04 ±0.02	2.36 ±0.01	2.09·10 ⁻⁴

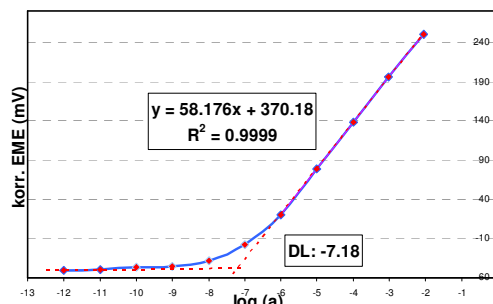
30. táblázat

Tiالكالixkorona vegyületek ISE membránban cézium- és nátriumionra meghatározott stabilitási állandói

A céziumionra kapott stabilitási állandók jó korrelációt mutatnak a pikrát extrakciós meghatározásokkal. A legerősebb extraktáns a **21** molekula volt ($E_{Cs}= 81\%$), a sztérikus gátlás miatt annál valamivel gyengébb a propilcsoportot tartalmazó **37** monokorona származék ($E_{Cs}= 70\%$; a még kisebb sztérikus gátoltsággal rendelkező metoxi-monokorona-származéknál $E_{Cs}=90\%$!). A leggyengébb extraktáns ($E_{Cs}=53\%$), a sztérikus erősen gátolt *t*-Bu származék (**28**) rendelkezik egyben a legkisebb stabilitási állandóval is. A 29. táblázatban bemutatott, a vizsgált ionoforok adott ionpárra (Cs^+/Na^+) vonatkoztatott szelektivitási szekvenciáját ($\log K_{Cs,M}^{pot}$: **37<28<21**) ismét csak jól magyarázzák a megfelelő stabilitási állandók viszonyai (β_{NaL}/β_{CsL} : **37<28<21**). Az optimális lipofil-ioncserélő tartalmú membránok esetében mért kalibrációs tulajdonságokat a 31. táblázat mutatja be.

Membrán	S (mV/dekád)	DL (M)	Reprodukció (±mV) 10 ⁻³ /10 ⁻⁴
21D50-1	59.46	1.2·10 ⁻⁶	0.27/0.21
28D50-1	59.45	8.1·10 ⁻⁸	0.09/0.11
37D50-1	59.64	6.6·10 ⁻⁸	0.18/0.20
21N50	59.94	1.2·10 ⁻⁷	0.52/0.50
28N50	59.49	1.3·10 ⁻⁶	0.24/0.15
37N50	59.95	8.1·10 ⁻⁷	0.12/0.10

*az elektromotoros erő szórása 10⁻³ M és 10⁻⁴ M-os oldatokban (10 mérésből mindkét oldatban, felváltva)

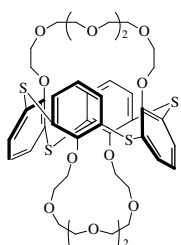
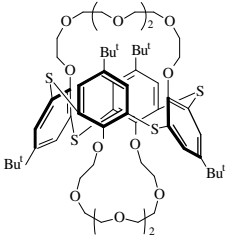
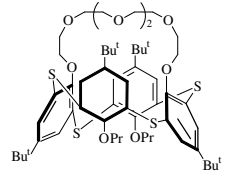


31. táblázat

29. ábra

Optimális összetételű, tiakalixkorona vegyületeket tartalmazó lágy PVC-membránok kalibrációs tulajdonságai és reprodukciója

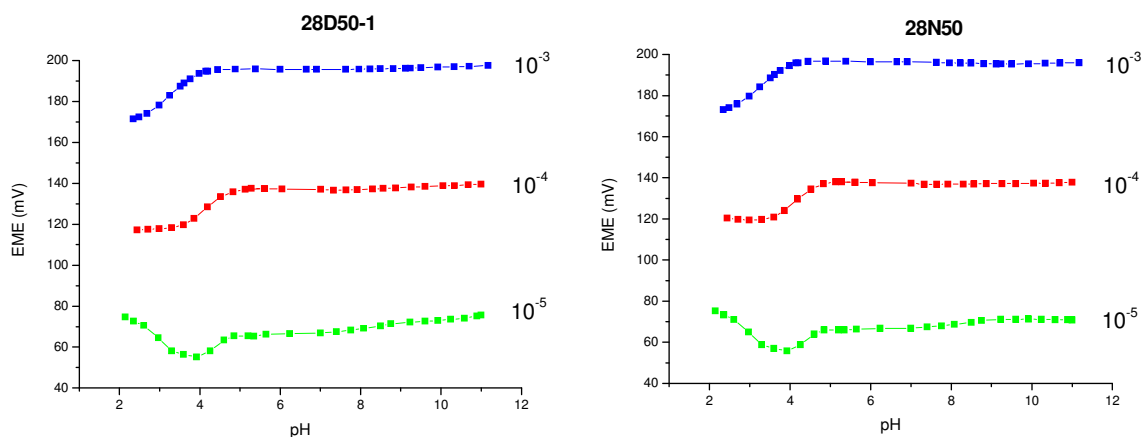
Megállapítható, hogy az elektródok válasza (10⁻¹–10⁻⁶ M koncentrációtartományban) jól közelíti az ideális nemsti meredekséget, a kimutatási határ (DL) és a reprodukció pedig szintén messzemenően megfelel a hagyományos felépítésű ionszelektív elektródoktól elvártaknak. A 29. ábrán egy exponenciális kihígítási módszerrel felvett kalibráció látható (37D50-1). Szintén ezzel a módszerrel, néhány zavaró ion jelenlétében megállapított főbb szelektivitási és kalibrációs paramétert tartalmaz a 32. táblázat.

Ionofor/Membrán	Szelektivitási tényező (log K _{Cs+/M+} ^{pot})				S (mV/dekád)	Lineáris Tartomány (M)
	DOS/oNPOE membránokban					
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺		
 21D50-1	-3.66/–	-3.01/–	-1.59/–	-2.44/–	58.2/–	1·10 ⁻¹ - 6.61·10 ⁻⁸
 28D50-1/28N50	-4.01/ -4.92	-3.28/ -3.39	-1.77/ -2.06	-2.72/ -3.03	56.4/58.2	1·10 ⁻¹ - 7.94·10 ⁻⁸
 37D50-1/37N50	-4.28/ -5.06	-3.41/ -3.49	-1.97/ -2.16	-3.00/ -3.14	58/56.6	1·10 ⁻¹ - 9.03·10 ⁻⁸

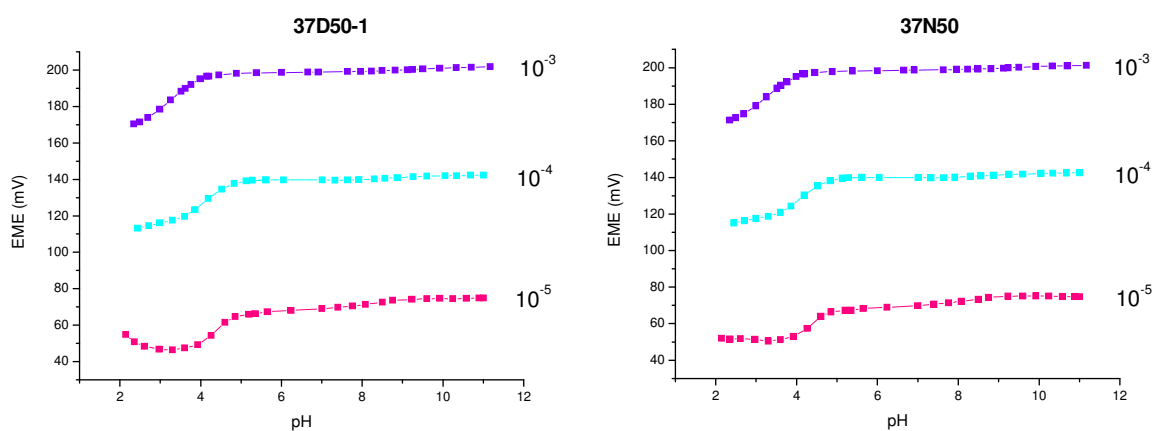
32. táblázat

Exponenciális kihígítási módszerrel megállapított főbb elektród paraméterek
Háttér- és egyben kihígító elektrolitok: 0.5 M Na⁺, 10⁻² M K⁺, NH₄⁺, 5·10⁻³ M Rb⁺

A 28 és 37 vegyületek esetében, három különböző céziumion koncentrációnál meghatároztam az elektródválasz pH függését is 30. és 31. ábrákat megfigyelve látható, hogy a potenciálértékek viszonylag állandóak a \sim pH >5 tartományban. A savasabb tartományban látható potenciálcsökkenés valószínűleg a lipofil ioncserélő elbomlásának tudható be.



30. ábra



31. ábra

Céziumionszelektív tiakalixkorona vegyületet tartalmazó ISE membránok pH érzékenysége különböző koncentrációjú CsCl oldatokban

Összefoglalva megállapítható, hogy a vizsgált originális tiakalixkorona-vegyületek általam meghatározott elektroanalitikai paraméterei kiemelkedőek az eddig vizsgált céziumionszelektív ionoforok körében. A rendkívül jó szelektivitás és pH stabilitás a továbbiakban ezen ionoforokat a radioaktív hulladékokból történő ^{137}Cs kinyerésére is alkalmassá teheti.

5.2 KÁLIUMION-SZELEKTÍV IONOFOROK ÉS POLIMEREK VIZSGÁLATA

5.2.1 Káliumion-szelektív, észtercsoportot tartalmazó bisz(15-korona-5) típusú vegyületek (66, 68, 69) vizsgálata

A 66, 68 és 69 vegyületek szintézisének célja olyan biszkoronaéter származékok előállítása volt, amelyek a minél kedvezőbb K^+/Na^+ szelektivitás érdekében a benzolgyűrűn a nitrocsoporttól eltérő, elektronszívó csoportot tartalmaznak. Ezzel egyben egy olyan vegyületet szándékoztunk előállítani, amely fluoreszcens tulajdonságokkal rendelkezik, így potenciálisan fluoreszcens direkt optód készítésére felhasználhatók lehetnek. Az eddigi kísérletek döntően az alapvető potenciometriás szelektivitási és kalibrációs tulajdonságok kiértékelését foglalták magukba.

Membrán	66N50	68N50	69N50
M+		$\log K_{K^+/M^+}^{pot}$	
K^+	0	0	0
Li^+	-3.92	-3.81	-3.82
Na^+	-2.88	-2.91	-2.85
Cs^+	-2.26	-2.30	-2.31
NH_4^+	-2.01	-1.99	-2.00
Mg^{2+}	-2.67	-2.69	-2.68
Ca^{2+}	-4.62	-4.54	-4.14
Sr^{2+}	-4.20	-4.13	-3.95
Zn^{2+}	-4.27	-4.4	-4.04
Pb^{2+}	-3.32	-3.53	-3.47

33. táblázat

Optimális összetételű, káliumion szelektív észterhelyettesített biszkoronaéterek főbb szelektivitási tényezői

Eszerint a molekulák a várakozásnak megfelelően jó káliumion szelektivitást mutattak, amely a nitrocsoportnál gyengébb elektronszívó észtercsoportok miatt némileg elmarad a nitro-uretánok (pl. BME 44, 43) megfelelő értékei mögött (33. táblázat). Az észtercsoportok különbözősége (eltérő elektronszívás) a szelektivitásokban gyakorlatilag nem jelentkezett.

Membrán	S (mV/dekád)	Lineáris tartomány (M)
66N50	58.8	10^{-1} - 10^{-6}
68N50	59.9	10^{-1} - 10^{-6}
69N50	59.5	10^{-1} - 10^{-6}

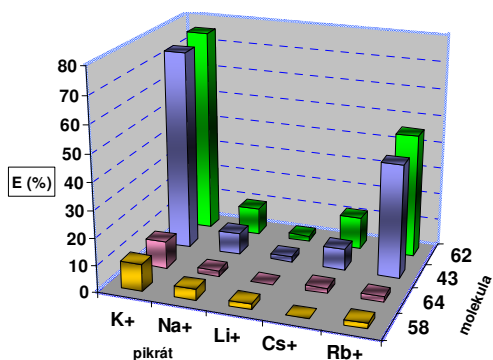
34. táblázat

Optimális összetételű, káliumion szelektív észterhelyettesített biszkoronaéterek főbb kalibrációs paraméterei

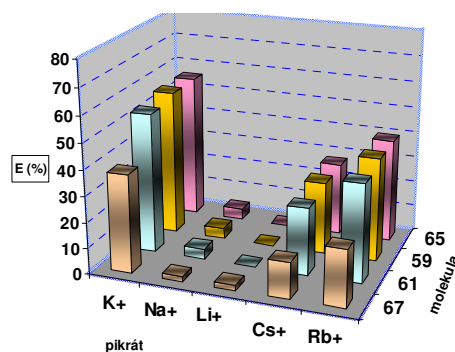
A kalibrációs egyenesek meredeksége közel ideális, és a lineáris tartomány nagysága is kielégítő (34. táblázat). A molekulák fluoreszcens optódban történő alkalmazásának lehetőségeit jelenleg vizsgáljuk.

5.2.2 Folyadék-folyadék extrakciós kísérletek az alkenil láncsal rendelkező mono- és biszkoronaéterek vizsgálatára

A 9. táblázatban található kálium ionoforok egy csoportjának szintézisével célunk immobilizálásra alkalmas, alkenil-láncokkal rendelkező bisz- és monokoronaéter típusú, káliumion szelektív molekulák készítése volt. A koronaéterekkel kapcsolatos tapasztalatok alapján a biszkorona vegyülettől (62) vártunk jobb szelektivitást, a monokoronavegyületek ugyanakkor hasznosak lehetnek a polimerekben a lánchossz komplexképzésre gyakorolt hatásának tanulmányozására. A szintézisek után a kálium szelektivitás gyors becslésére folyadék-folyadék extrakciós kísérleteket végeztem. A mérések alapján megállapítottam, hogy az általunk szintetizált mono- és biszkoronaéterek (62, 64, 58, 65, 59, 61, 67) mindegyike kálium szelektivitást mutat (32. ábra és 33. ábra).



32. ábra



33. ábra

káliumion szelektív mono- és biszkoronaéterek extrakciós tulajdonságai

A 32. ábrán látható, hogy fő célkitűzésünket sikerült megvalósítani: a 62 vegyület a BME 44-hez (43) hasonló, kiemelkedő K^+/Na^+ szelektivitást mutat. Az 58 és 64 vegyületek kis extrahálóképessége és csekély szelektivitása ismét a „biszkoronaéter-effektus” bizonyítékai. A nagyobb gyűrűméretű 59, 61, 65 vegyületek lényegesen jobban és hasonló mértékben extraháltak káliumiont (33. ábra). Tehát az alkenil oldallánc hosszának -várakozásainknak megfelelően- a membránban szabadon mozgó ionofor esetében, semmilyen befolyása nem volt a komplexképzésre. A 67 vegyület esetében rosszabb extraháló képesség mellett kb. hasonló szelektivitási adatokat kaptam.

A vizsgálatok legfontosabb eredménye tehát, hogy a 62 molekula a 43-hoz (BME 44) hasonló szelektivitású ligandumnak bizonyult.

5.2.3 Kovalens immobilizálásra alkalmas, káliumion szelektív biszkoronaéter (62; BR 0297) elektroanalitikai vizsgálata

A szintetizált molekulák közül a pikrát extrakciós vizsgálatok alapján ígéretes szelektivitással rendelkező **62** vegyület potenciometriás vizsgálatát végeztem el, lágú PVC-membrán alapú elektródban. A releváns membránösszetételeket a *18. táblázatban* adtam meg. Elsőként arra voltam kíváncsi, hogy teljesül-e az a feltételezésünk, hogy a **62** molekula PVC-membránban is hasonló szelektivitással rendelkezik, mint a BME 44 (**43**). A két molekula szelektivitását a 30 mol% lipofil ioncserélő tartalomnál vettem össze (*35. táblázat, 62D30 és 43D30 membránok*).

	Membrán									
	62D30	43D30	62N0	62N30-1	62N50-1	62N70	62N100	62D50-1	62D50-2	62N50-2
	S (mV/dekád)									
	59.0	59.3	57.6	59.5	59.1	60.3	43.2	59.1	58.0	58.4
M+	$\log K_{K^+/M^+}^{pot}$									
K ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ⁺	-3.26	-3.35	-3.36	-3.34	-3.29	-3.38	-0.15	-3.27	-3.18	-3.40
Li ⁺	-3.85	-3.91	-3.97	-3.92	-3.89	-4.11	-1.57	-3.77	-3.68	-3.94
NH ₄ ⁺	-2.07	-2.15	-1.93	-2.13	-2.12	-2.16	-0.69	-2.09	-2.01	-2.08
Mg ²⁺	-2.66	-2.69	-2.50	-2.7	-2.69	-2.70	-2.34	-2.64	-2.57	-2.68
Cs ⁺	-2.44	-2.47	-2.31	-2.42	-2.42	-2.54	+1.07	-2.43	-2.32	-2.44
Ca ²⁺	-4.54	-4.62	-5.00	-4.63	-4.59	-5.72	-1.81	-4.40	-4.27	-5.07
Sr ²⁺	-4.29	-4.31	-4.46	-4.39	-4.35	-5.08	+0.35	-4.11	-4.02	-4.59
Pb ²⁺	-4.28	-4.31	-4.29	-4.28	-4.15	-4.01	+1.75	-4.05	-3.83	-4.10
Zn ²⁺	-4.35	-4.35	-4.59	-4.33	-4.32	-4.90	-2.23	-4.14	-4.05	-4.70
Ba ²⁺	-4.40	-4.38	-4.23	-4.36	-4.33	-4.35	+0.98	-4.13	-4.06	-4.34
Ni ²⁺	-4.41	-4.37	-4.40	-4.33	-4.32	-4.65	-2.45	-4.08	-4.01	-4.56
Cd ²⁺	-4.19	-4.18	-4.23	-4.14	-4.11	-4.45	-1.73	-3.59	-3.50	-4.32
Rb ⁺	-0.84	-0.81	-0.80	-0.84	-0.84	-0.86	+0.20	-0.78	-0.78	-0.81
Cu ²⁺	-4.35	-4.34	-4.18	-4.32	-4.32	-4.61	-1.82	-4.14	-4.03	-4.43

35. táblázat

Különböző összetételű, 62 biszkoronaéter alapú ionszelektív elektródok főbb analitikai paramétereit

A két adatsort tanulmányozva látható, hogy a szelektivitási adatok nagyon jó egyezést mutatnak, tehát az a feltételezésünk, hogy a komplexképzést nem fogja befolyásolni az allil-éter típusú összekötőlánc, igaznak bizonyult. További feladat volt az optimális lipofil-ioncserélő mennyiségének a meghatározása. Erre szolgáltak az **62N0**, **62N30-1**, **62N50-1**, **62N70** és **62N100** membránok. A különböző adalékmennyiségek esetében kapott adatokat megvizsgálva megfigyelhető, hogy a 0%-os adalékmennyiség esetében is (**62N0**) kiemelkedő szelektivitási adatokat kaptam. Az optimális adalékaránynak-akárcsak a BME 44 esetében- a 70 mol% tűnt, de a szelektivitásban jelentkező különbségek a legtöbb ion esetében nem jelentősek a különböző adalékmennyiséget tartalmazó membránok esetében (ez nem igaz a 100 mol% lipofil adalék tartalmú membránra (**62N100**), amely elveszti permszelektivitását).

A lágyító típusának hatását a DOS és a polárisabb oNPOE lágyító összevetésével vizsgáltam (**62D50-1** és **62N50-1**). Néhány kétértékű ion kivételével (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+}), melyekre az oNPOE tartalmú membránok szelektívebbnek bizonyultak, az egyes zavaró ionokra meghatározott szelektivitási koeficiens értékek itt sem mutattak szignifikáns eltérést. A kalibrációs egyenesek meredeksége (lásd *35. táblázat*) minden esetben jó közelítést mutatott az ideális (Nernst) értékhez a 10^{-1} - 10^{-6} M közötti, lineáris tartományban (ez alól ismét csak a 100 mol% lipofil adalék tartalmú membrán kivétel (**62N100**, $S=43.2$, lineáris tartomány: 10^{-1} - 10^{-3} M)).

Később, a **107** polimer vizsgálata során bebizonyosodott, hogy az csupán 0.65 % kötött ionfort tartalmaz. Ez eleve maximálta a belőle készített lágy PVC-membrán ionforttartalmát, amely így ~3 mmol/kg-nak adódott. A szelektivitási és kalibrációs adatok korrekt összehasonlítása megkívánta a hasonlóan kis ionforttartalmú, de szabad ionfort tartalmazó membránok elkészítését is (**62N50-2**, **62D50-2**, 50 mol% adalékkal). A *35. táblázatból* látható, hogy a kisebb ionforttartalom az oNPOE lágyítóval készült membránok esetében egyáltalán nem, míg a DOS-sal készült membránok esetében csak igen csekély mértékben csökkentette a szelektivitást.

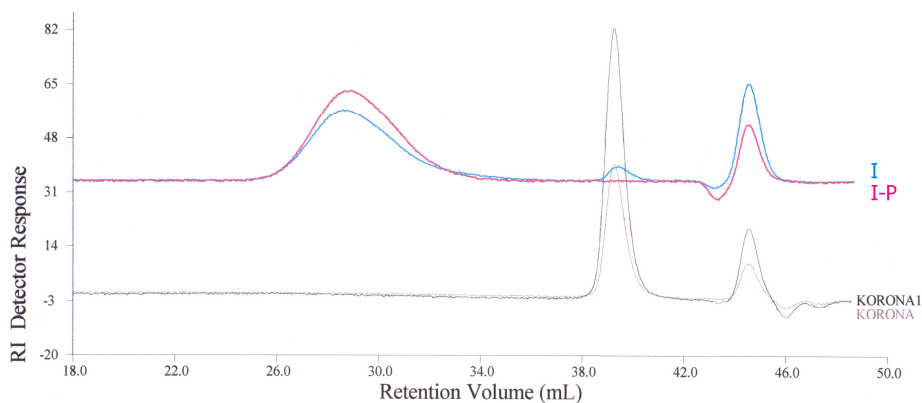
Összességében megállapítható, hogy az újonnan szintetizált ionfor a fenti vizsgálatok tekintetében a BME 44-hez teljesen hasonló tulajdonságokat mutat. Ez a tény a különböző kopolimer mátrixokba történő immobilizálás ígéretes alanyává teszi a molekulát.

5.2.4 Káliumion szelektív, akrilát alapú kopolimerek vizsgálata

Következő célom az volt, hogy az újonnan szintetizált **62** kálium ionfort felhasználva, ún. önlágyító (azaz hozzáadott lágyítót nem tartalmazó), az ionfort kovalensen kötve tartalmazó polimereket készítsek. Noha káliumion-szelektív molekulák ily módon végrehajtott immobilizálására már volt példa, a szakirodalomban leírt metil-metakrilát (MMA)/normál butil-akrilát (nBA) alapú kopolimer szelektivitása elmaradt a biológiai alkalmazásokhoz szükséges értéktől [53]. Mindazonáltal maga a kopolimerizált ionszelektív molekula is hasonlóan csekély szelektivitással rendelkezett. Feltételezésünk az volt, hogy egy kiemelkedő szelektivitású ionfor immobilizálásával elérhetjük, hogy a szintetizált polimer is kellőképpen szelektív legyen. A jó káliumion szelektivitást mutató **62** molekula immobilizálását így elsőként akrilát monomerekkel, szabadgyök iniciált, termikus kopolimerizációval hajtottam végre (**4.2.1** fejezet).

Kezdetben a hivatkozott szakirodalomban leírt, optimális mechanikai tulajdonságokat biztosító MMA:nBA monomerarányokkal (1:6; 1:10), és 1 % ionformennyiséggel hajtottam végre néhány polimerizálási reakciót. A reakciótermékek azonban rendkívül lágy polimerek voltak, melyek a GPC vizsgálatok alapján döntően mobilis (szabad) formában tartalmazták az ionfort (*34. ábra*). A gyökös polimerizáció szakirodalmát tanulmányozva hamarosan kiderült, hogy a **62** ionfor nitrocsoportjainak erős gyökfogó tulajdonsága akadályozza a kellő lánchosszúságú (molekulatömegű) polimer keletkezését és az ionfor kellő mértékű beépülését is.

A 2.5 fejezetben elmondottak alapján egyértelmű, hogy az erős elektronszívó hatással rendelkező nitrocsoportok alapvető szerepet töltenek be a BME 44 (43) (és így a BR 0297 (62)) kiemelkedő szelektivitásának elérésében. Ezen csoportok más elektronszívó, gyökfogy tulajdonsággal nem rendelkező csoportokra cserélése a szelektivitási tulajdonságok romlását vonja maga után, ahogy az általam szintetizált (észtercsoportot tartalmazó) 66, 68, 69 molekulák esetében is megfigyelhető volt. A szintetizálendő polimerek tulajdonságainak befolyásolására mindazonáltal számos paraméter változtatása lehetőséget ad (katalizátor típusa, mennyisége, adagolási sémája, a monomerek aránya, az oldat monomerkoncentrációja, hőmérséklet, reakcióidő stb.). Az előzetes kísérletek alapján egy adott oldószermennyiség, hőmérséklettartomány és reakcióidő mellett végeztem az összes további polimerizációt, de a kedvezőbb mechanikai tulajdonságú kopolimerek kinyerésére a reakciók végrehajtásában néhány változtatást végeztem. A gyökös iniciátor (AIBN) mennyiségét 25 mg-ról 100 mg-ra növeltem. Az iniciátort nem egyszerre, a reakció elején, hanem négy részre osztva adagoltam a reakcióelegybe. Megváltoztattam ezentúl a monomerek arányát is. A MMA/nBA összetételű önlágyító polimerekben a nBA az ún. „belső” lágyító szerepét tölti be. Ennek megfelelően molarányát a MMA molarányához képest növelve (egyébként azonos reakciókörülményeket tartva) a polimerek lágyabbá tehetők. (Ha nBA= 0, azaz csak MMA-ot polimerizálva a közismerten kemény plexit kapjuk). Így az első reakciók eredményei alapján a MMA:nBA molarányát 1:1.25; 1:1.5; 1:1.75; 1:2 értékekre változtattam. Az ily módon szintetizált polimerek kedvezőbb mechanikai tulajdonsággal rendelkeztek, mint az első reakciók során kaptak. Mindazonáltal a polimerek így is „ragadósak” voltak, s bár láthatóan rendelkeztek némi elasztikussággal, -összetételüktől függően- egy idő után mégis megfolytak. További probléma volt, hogy a GPC vizsgálatok ismét jelentős mennyiségű szabad ionofor jelenlétét mutatták ki. A kovalensen nem kötött ionofort végül a polimer feloldásával és kicsapásával, több lépésben sikerült eltávolítanom. A tisztított polimerek ezekután már nem tartalmaztak kimutatható mennyiségű szabad ionofort, amint ez pl. az I polimer GPC felvételén is látható (34. ábra).



I: tisztítatlan I-polimer, I-P: tisztított I-polimer

34. ábra

A I polimer GPC felvétele tisztítás előtt és után

A szintetizált polimerekből ezeket kiválasztottam azt a kettőt (MMA:nBA= 1:1.75; 1:2), amelyek mechanikai tulajdonságaik alapján a legjobbnak tűntek (12. táblázat; I, II polimerek). Mivel potenciometriás vizsgálatokat végül csak ezekkel végeztem, ezért a táblázatban csak ezt a két polimert tüntettem fel az immobilis ionofort tartalmazók közül. E két polimer állaga sem tette lehetővé azonban a lágy PVC-membránokhoz hasonló ISE membránok készítését. Ezért a polimereket ciklohexanon oldószerrel készített oldatok formájában (20. táblázat), mikropórusos polipropilén (Celgard®) membránra vittem fel, és a membránt transzportcellába építve (kísérleti rész, 26. ábra) határoztam meg a fő potenciometriás jellemzőket. Megállapítottam, hogy 50 mol% lipofil só tartalom biztosítja a legnagyobb szelektivitást, így minden oldat esetén ezt az arányt használtam. A szelektivitási koefficienseket a Na⁺, Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ és Ca²⁺ -ionok esetében határoztam meg (36. táblázat).

Membrán	MMA:nBA molarány	S (mV/dekád)	Lineáris Tartomány (M)	Szelektivitás log K _{K⁺/M⁺} ^{pot}				
				Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
I50	1:1.75	42.94	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.27	1.33	0.65	1.37	1.92
II50	1:2	46.98	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.44	2.01	0.70	1.58	3.03

36. táblázat

62 biszkoronaéter alapú, lágyítómezes akrilátok főbb analitikai paraméterei

A kapott eredményeket szemügyre véve a következő megállapítások tehetők:

- a kapott értékek sem a kalibrációs egyenesek meredekségét, sem a szelektivitásokat tekintve nem közelítik meg a szabad ionofor megfelelő értékeit
- a polimerekben a nBA molarányának növekedése (1.75→2) mind a kalibrációs mind a szelektivitási tulajdonságok kismértékű, de egyértelmű javulását indukálják.

Ez utóbbi tény arra enged következtetni, hogy noha ezen kopolimerek állaga -legalábbis hagyományos ISE membránok készítésére- már így sem nevezhető megfelelőnek, a további lágyítás a fenti eredmények javulását hozhatja. Ennek ellenőrzésére azonban a további, ionofortartalmú kopolimerek szintézise helyett a meglévők egyikének (II) hozzáadott lágyítószerrel (oNPOE) való lágyítását végeztem el. Az így készített oldatokat ismét Celgard membránokra vittem fel, amit transzportcellába tettem. Az ily módon továbblagyított polimerek néhány elektroanalitikai paraméterét a 37. táblázat tartalmazza.

Membrán	MMA:nBA molarány	oNPOE %	S (mV/dekád)	Lineáris Tartomány (M)	Szelektivitás log K _{K⁺/M⁺} ^{pot}				
					Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
II50-1	1:2	6.59	49.98	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.77	2.42	0.91	1.87	3.65
II50-2	1:2	12.92	49.60	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.95	2.65	1.15	2.17	3.87
II50-3	1:2	28.61	53.29	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	2.60	3.35	1.73	2.46	4.64
II50-4	1:2	38.20	53.25	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	2.65	3.47	1.83	2.48	4.64
II50-5	1:2	46.60	48.02	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	2.29	3.08	1.55	2.28	4.21

37. táblázat

62 biszkoronaéter alapú, lágyított (oNPOE) akrilátok főbb analitikai paraméterei

A 37. táblázatban lévő eredmények a következőket mutatják:

- a lágyító mennyiségének növelése a kalibrációs egyenes meredekségében és a szelektivitási eredményekben is tükröződő javulást okoz (pl. $\log K_{K^+/Na^+}^{pot} : -1.44 \rightarrow -2.65$)
- egy ponton túl (38.20 %), a lágyító arányát tovább növelve a tulajdonságok romlanak

Mindezek arra engednek következtetni, hogy valószínűleg az eleve lágyabb polimerek készítése is csak egy határig javítaná ezeket a tulajdonságokat, de a kívánatos szelektivitás ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} < -3$) elérését vagy maga a kovalens hozzákötés, vagy a polimer egyéb tulajdonsága akadályozza. Ez utóbbi két lehetőség ellenőrzésére logikusnak látszott ionoformentes polimerek készítését elvégezni, és ezekhez utólag szabad ionofort adni. Ezzel egyben arra is választ kapható, hogy a gyökfogó hatás nélkül mennyire vethető össze a kapott polimerek állaga a lágyított PVC-ével. Ezért végeztem el számos újabb MMA/nBA polimer szintézisét (12. táblázat, III-VII számú polimerek), és belőlük ionofor utólagos hozzáadásával ciklohexanonos oldatok készítését (20. táblázat). A mért potenciometriás tulajdonságokat tartalmazó 38. táblázatban csak azokat a polimereket tüntettem fel (III-VII), melyekben a MMA/nBA arány hasonló volt a kovalensen kötött ionofort tartalmazó polimerekével (MMA:nBA = 1:1.17; 1:1.45; 1:1.82; 1:2.34, ill. szélső esetként 1:7.03). A polimer oldatokat szintén úgy készítettem, hogy azok összetétele (ionofor, adalék mennyiség, stb.) megegyezzen a 20. táblázatban található kötött ionofor alapú oldatokéval. A kapott eredmények a következők voltak (38. táblázat).

Membrán	MMA:nBA molarány	S mV/dekád	Lineáris tartomány	Szelektivitás $\log K_{K^+/M^+}^{pot}$				
				Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
III50	1:1.17	36.73	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	0.89	1.03	0.58	1.47	1.35
IV50	1:1.45	40.15	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	0.97	1.34	0.84	1.83	1.80
V50	1:1.82	52.77	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	1.94	2.18	1.28	2.35	3.98
VI50	1:2.34	56.33	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	2.54	2.98	1.82	2.57	4.42
VII50	1:7.03	56.83	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	2.76	3.33	1.98	2.93	5.03
[166]*	1:10	59.1	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴	3.0	3.6	2.1	4.3	4.5

* 96% polimer, 3% BME 44, 50 mol% KTpCIPB

38. táblázat

62 ionofort tartalmazó MMA/nBA alapú membránok főbb analitikai paraméterei

Az adatokból a következő látható:

- a MMA/nBA arányát 1:1.17-ről 1:2.34-re változtatva a kalibrációs egyenes meredeksége közelít az ideálshoz és a szelektivitás is növekszik
- noha a VII50 polimerben a nBA mennyiségét drasztikusan növeltem az VI50-hez képest, a szelektivitás értékek már nem mutatnak olyan mértékű növekedést, mint azt a többi polimer eredményeiből várnánk. Ezek az értékek közel állnak a Heng és munkatársai által hasonló összetételű önlágyító mátrixban BME 44-gyel elért értékekhez [166].

Ezen szabad ionoforra végzett kísérletek valószínűsítik, hogy a kovalensen kötött ionofor esetében sem várhatunk jobb eredményeket, bármilyen nagy mennyiségű belső lágyító (nBA) használata esetén sem.

Így az akrilát kopolimerek szintézise és vizsgálata alapján kapott eredményeket a következőképpen foglalhatom össze:

- az ionofor erős gyökfogó tulajdonsága gátolja a polimerizációt. Részben ennek köszönhetően az általam végzett kísérletek egyike sem hozott a lágy PVC-membránhoz hasonló elasztikussággal rendelkező polimert
- a viszonylag kedvezőbb mechanikai tulajdonságú polimerek is gyenge káliumion-szelektivitást mutattak. Lágyító adagolásával az értékek egy bizonyos határig javultak ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} = -2.65$), de nem érték el az általunk vártat ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} < -3$)
- az ionofor nélkül készült polimerek szintén kevésbé voltak elasztikusak. Utólag ionofort téve hozzájuk, a leglágyabb polimer sem érte el az elvárt szelektivitást, ami arra mutatott, hogy a polimer önmagában is rontja ezeket az értékeket.

5.2.5 Káliumion szelektív, PVC alapú kopolimer vizsgálata

A lágyított PVC az ionszelektív elektródmembránok készítésénél vitathatatlanul a legelterjedtebben alkalmazott mátrixnak tekinthető. Számos előnye mellett kiemelhető, hogy mint membránkomponens inertnek tekinthető, azaz nem tartalmaz ion komplexálásra alkalmas funkció csoportokat.

A 2.6 fejezetben részletesen ismertettem az ionofor immobilizálásának előnyeit és következményeit. Az ilyen jellegű eddigi munkákat tanulmányozva meglepő, hogy a PVC népszerűsége ellenére sem vetődött fel ionofor vinilkloriddal történő kopolimerizációjának lehetősége. Ennek oka minden bizonnyal a PVC gyártási technológiájában keresendő. Az immobilizáláshoz eddig használt polimerek (akrilátok, módosított PVC-k, poliuretánok) nem kívánják meg különösebben bonyolult gyártási technológiák alkalmazását. Ezzel szemben a PVC gyártása során több problémával kell szembenézni:

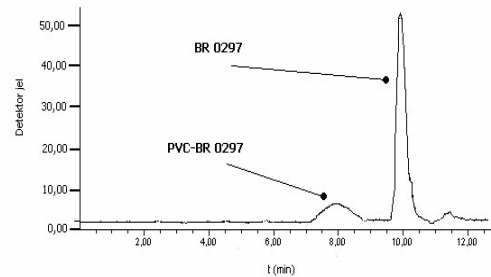
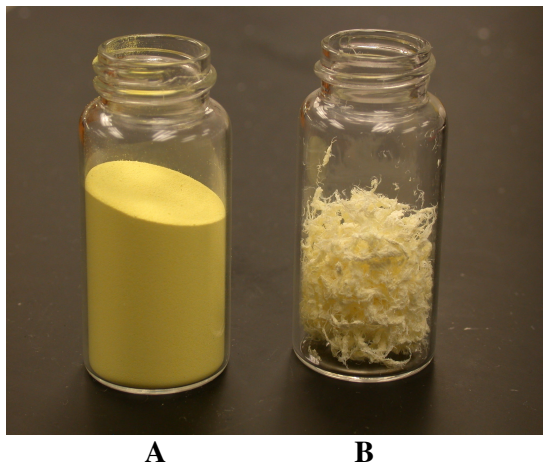
- a vinilklorid monomer (VCM) normál körülmények között gázállapotú (Fp.: $-14\text{ }^\circ\text{C}$), így nyomás alatt, cseppfolyós állapotban tárolják és szállítják
- a VCM bizonyítottan karcinogén és genotoxikus anyag (levegőben megengedett maximális koncentrációja: 3.88 mg/m^3)
- a VCM gázállapotban a levegővel robbanóelegyet képez ($3.6\text{-}33\text{ v/v}\%$). Bizonyos körülmények között képes peroxidokat képezni, robbanásszerű polimerizációt elindítva. Könnyen polimerizál hevítés hatására, levegő vagy fény hatására, valamint katalizátorokkal, erős oxidáló szerekkel és fémekkel (Cu, Al) érintkezve, tűz és robbanás veszélyt okozva. Égés során bomlik, mérgező és maró hatású füstöket (HCl, foszfént) fejlesztve. Nedvesség jelenlétében megtámadja a vasat és az acélt.
- a PVC gyártására legelterjedtebben használt szuszpenziós polimerizáció a technológia alapos ismeretét tételezi fel (a gyártás során többféle katalizátor, szuszpendáló anyag

kerül felhasználásra, a nyomás alatt lévő vizes szuszpenzióban a VCM cseppek szükséges méretét megfelelő kevertetéssel kell biztosítani, stb.)

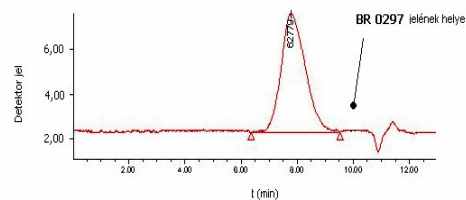
A fenti tényezőket figyelembevéve nyilvánvaló, hogy a PVC gyártási követelményei a nem erre a célra specializálódott laboratóriumok felszereltségén jóval túlmutatnak, hiszen zárt technológiai rendszer meglétét, a biztonsági szabályok szigorú betartását, és alapos szaktudást ill. tapasztalatot tételeznek fel. Így az általam szintetizált BR 0297 ionofor (62) VCM-rel történő kopolimerizációját is a BorsodChem Rt. Compound-üzemében, Kupai József és munkatársai végezték el a **4.2.2** fejezetben leírtaknak megfelelően.

A szuszpenziós polimerizáció előrehaladását (konverzió növekedését) a reaktorban lévő nyomás csökkenése jelzi. Az általunk végzett reakció során a nyomáscsökkenés hosszú időn után (13 óra) is csak kismértékű konverziót jelzett. Ennek nyilvánvaló oka ismét csak a BR0297 molekula nitrocsoportjainak erős gyökfogó hatása volt. Ennek következményei az akrilát polimereknél tapasztaltakhoz hasonlóak voltak:

- a termék alacsony konverziója (30 %). A hasonló módon végzett szuszpenziós polimerizációknál a megszokott konverzió 85-90 % [224].
- a GPC kromatogram által mutatott, jelentős mennyiségű szabad ionofor jelenléte a polimerben (35. *ábra*). A spektrométerrel végzett mérések szerint a nyers polimer összesen 3.5 % 62 ionofort tartalmazott. A kísérleti részben leírt tisztítási procedúrát elvégezve a tisztított polimer (kovalensen kötött) ionofortartalma 0.65 %-nak adódott. A szabad ionofortól való mentességet ismételt GPC felvétel bizonyította (35. *ábra*)
- a tisztított polimer (szintén GPC méréssel megállapított) viszonylag alacsony molekulatömege (M_w : 70445 g/mol). Viszonyításképpen, a hasonló eljárással gyártott, ionszelektív polimermembránokhoz általánosan használt PVC (Fluka, Selectophore[®]) molekulatömege ennek kb. kétszerese (M_w : 135694 g/mol). Az alacsonyabb molekulatömeg egyik következménye az volt, hogy a polimerből lágyítóval készített membránok kevésbé voltak elasztikusak, mint a nagy molekulatömegű PVC esetében. Ez a gyakorlatban azt jelentette, hogy könnyebben elszakadtak a munka során. Ezt a tulajdonságot a lágyító mennyiségének csökkentésével próbáltam kompenzálni.



A



B

35. ábra

A nyers (A) és a tisztított (B) 107 kopolimer és azok GPC felvételei

Az ionfor csökkent beépülése egyben azt is meghatározta, hogy a szintetizált PVC-BR0297-ből (107) készíthető polimermembrán ionfortartalma csupán ~2.5 mmol/kg volt (19. táblázat), szemben a gyakran használt 10 mmol/kg értékkel. Így ezen polimer esetében azt is meg kellett vizsgálni, hogy a csökkent ionfortartalom nincs-e hatással a mérési eredményekre.

Szintén a kis ionfortartalom volt az oka, hogy az optimális adalékmennyiség meghatározásakor különös gonddal kellett eljárni. Ezért szükségesnek tartottuk megállapítani a polimerben lévő anionos szennyezők mennyiségét. Ehhez a Gyurcsányi és munkatársai által kidolgozott spektroszkópai eljárást alkalmaztuk [44]. Ennek lényege röviden az, hogy egy H^+ ionszelektív kromoionfort (ETH 5294) teszünk a polimer membránba, amit ezután híg (10^{-4} M) sósav oldattal kondicionálunk. Az elektroneutralitás értelmében a membránban a kromoionfor protonált formájának mennyisége (melyet a spektroszkópai mérésekből számolunk) meg kell egyezzen a negatív helyek mennyiségével. Így a protonált kromoionfor koncentrációja alapján ez utóbbi koncentrációja is kiszámítható. A mérések alapján a BorsodChem által alkalmazott technológiával gyártott PVC-ben az ionos szennyezés mennyisége 0.14 ± 0.02 mmol/kg-nak adódott. Ez a mennyiség a Fluka cég által forgalmazott Selectophore (0.06 mmol/kg) és purum (0.36 mmol/kg) PVC-k ben lévő ionos szennyezőmennyiségek között helyezkedik el, és az általunk szintetizált polimerben lévő ionforoknak mindössze 5.5 mol%-át teszi ki.

A mérések során elsőként itt is a lipofil ioncserélő ionszelektivitásra gyakorolt hatását vizsgáltam (39. táblázat). Az 107N0-107N100 membránok adatait megfigyelve szembevetendő, hogy a szabad ionfortól eltérően a kovalensen kötött ionfor esetében a

lipofil ioncserélő mennyiségének változtatása drasztikus változásokat okoz a membránok kalibrációs és szelektivitási tulajdonságaiban. Kitűnik, hogy a kalibrációs egyenesek linearitása és meredeksége az 50 mol% lipofil ioncserélő esetén a legjobb. Jelentős csökkenés következik be a kalibrációs egyenes meredekségben és a szelektivitásban is, ha az adalék koncentrációt a fenti értékhez képest növeljük vagy csökkentjük.

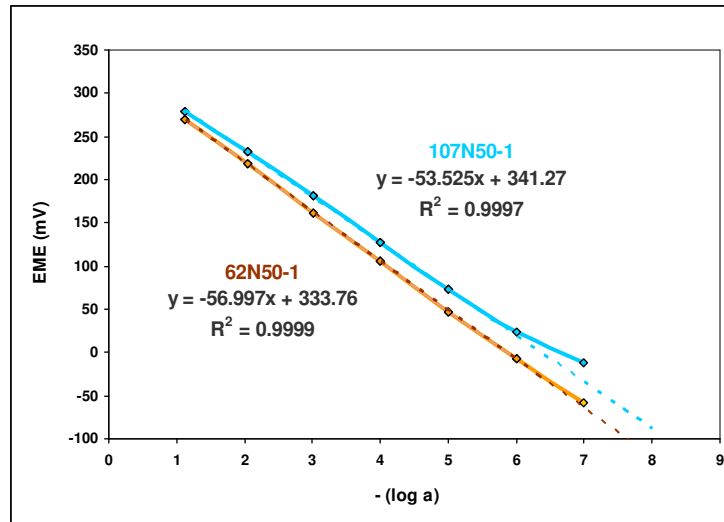
Membrán		107N0	107N30-1	107N50-1	107N70	107N100	107D50-1	107D50-1*	107N50-2
		S (mV/dekád)							
		32	44	52.7	50	47	53.8	54.1	51.6
		Lineáris tartomány (M)							
		$10^{-2}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-6}$	$10^{-1}-10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-6}$	$10^{-1}-10^{-6}$	$10^{-1}-10^{-6}$
M+	$\log K_{K^+/M^+}^{pot}$								
Na ⁺	-1.23	-1.92	-2.58	-2.07	-0.86	-2.61	-2.44	-2.42	
Li ⁺	-1.45	-2.42	-3.53	-2.74	-1.62	-3.32	-3.24	-3.14	
NH ₄ ⁺	-0.72	-1.27	-1.58	-1.08	-0.09	-1.77	-1.59	-1.51	
Mg ²⁺	-1.43	-1.73	-2.44	-1.81	-0.98	-2.53	-2.44	-2.16	
Cs ⁺	-0.91	-1.43	-1.62	-1.23	-0.34	-1.98	-1.73	-1.53	
Ca ²⁺	-1.74	-2.63	-4.04	-3.17	-2.25	-3.93	-4.51	-3.54	
Sr ²⁺	-1.79	-2.30	-3.75	-2.56	-1.70	-3.80	-4.07	-3.12	
Pb ²⁺	-2.21	-2.30	-2.37	-2.16	-1.01	-2.55	-2.15	-2.32	
Zn ²⁺	-2.01	-2.63	-3.71	-3.00	-2.23	-3.75	-4.02	-3.38	
Ba ²⁺	-2.00	-2.54	-3.58	-2.96	-2.17	-3.76	-3.75	-3.18	
Ni ²⁺	-2.02	-2.65	-3.75	-3.06	-2.26	-3.77	-3.96	-3.27	
Cd ²⁺	-1.73	-2.30	-3.34	-2.71	-1.87	-3.18	-3.64	-3.01	
Rb ⁺	-0.17	-0.37	-0.49	-0.28	-0.02	-0.68	-0.59	-0.40	
Cu ²⁺	-1.61	-2.19	-3.22	-2.60	-1.76	-3.41	-3.40	-2.71	

* 120 nap 10^{-3} M KCl-ban való áztatás után

39. táblázat

107 káliumion-szelektív kopolimer alapú ionszelektív elektródok főbb analitikai paraméterei

A szabad ionoforrall készített membránokkal összevetve a tapasztalatok hasonlóak az akrilát-polimerek esetében megállapítottakkal, azaz a legjobb szelektivitást mutató membrán (**107N50-1**) értékei sem érik el a szabad ionoforra jellemzőket (pl. $\log K_{K^+/Na^+}^{pot} = -2.6$). A kalibrációs egyenesek meredekség értékei kisebbek, és a kimutatási határ is rosszabb valamivel, mint a szabad ionofortartalmú lágy PVC-membrán esetében (36. ábra).



36. ábra

Szabad és kovalensen kötött 62 ionofort tartalmazó, lágy PVC-membrán alapú elektródok kalibrációs görbéi

A DOS (**107D50-1**) és oNPOE (**107N50-1**) lágyítókkal készült membránok között nem mutatkozik szignifikáns különbség a szelektivitási értékek tekintetében. Az **107D50-1*** membrán adatait tanulmányozva látható, hogy az elektródok mintegy 4 hónap 10^{-3} M KCl-ban való folyamatos áztatás után is megőrzik eredeti tulajdonságaikat, azaz jó időbeni stabilitással rendelkeznek.

Felvetődik a kérdés, hogy a kis ionofortartalomnak lehet-e szerepe abban, hogy a kötött ionofort tartalmazó membránok analitikai jellemzői elmaradnak a várttól. Ennek megállapítására a két, különböző lágyítóval készített membrán (*19. táblázat*, **107D50-1** és **107N50-1**) szelektivitási értékeit a hasonló összetételű, szabad ionofort tartalmazó membránok (*18. táblázat*; **62D50-2**, **62N50-2**) megfelelő értékeihez hasonlítottam. Megállapítható, hogy a szelektivitás értékek szignifikánsan rosszabbak a kötött ionofor esetében ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} \approx -2.6$), ill. a szabad ionofortartalmú membránoknál a kis ionofortartalomnak nincs negatív hatása a mért potenciometriás tulajdonságokra ($\log K_{K^+/Na^+}^{pot} \approx -3.4$ illetve 3.2). Az is megfigyelhető azonban, hogy a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membránban tovább csökkentve az ionofor mennyiségét (**107N50-2** membrán) mind a szelektivitás mind a kalibrációs egyenes meredekségének értékei romlanak.

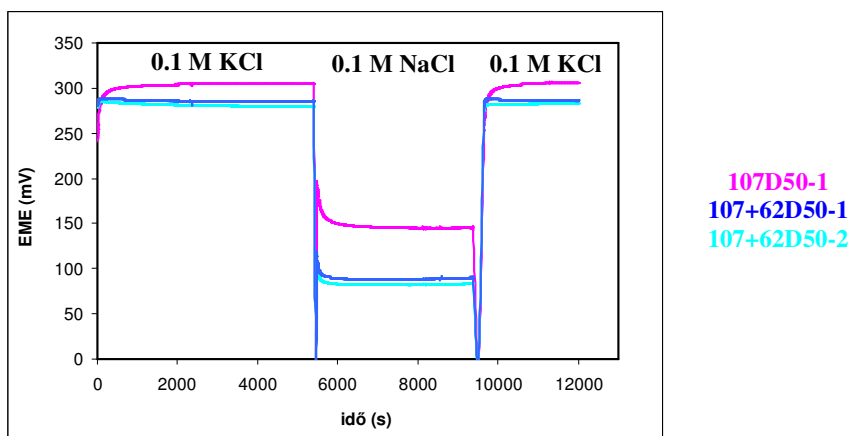
Megvizsgáltam azt is, hogy a gyengébb analitikai jellemzők nem a szintetizált polimer valamely belső tulajdonságához rendelhetők-e. A **107** polimerbe ezért a kötött ionoforral megegyező mennyiségű szabad ionofort tettem, és két különböző adalékmennyiségnél (**107+62D50-1**, **107+62D50-2** membránok) megállapítottam az így készült ISE membránok H^+ , Na^+ és Ca^{2+} ionokkal szemben mért szelektivitását (*40. táblázat*).

Membrán	107D50-1	107+62D50-1	107+62D50-2
M+		$\log K_{K^+/M^+}^{pot}$	
H ⁺	-2.49	-3.47	-3.40
Na ⁺	-2.66	-3.38	-3.37
Ca ²⁺	-3.71	-4.48	-4.55

40. táblázat

107 kopolimer szelektivitásának megváltozása szabad ionofor hozzáadás hatására

A kapott értékeket összevetve a csak kötött ionofort tartalmazó membrán (107D50-1) esetében mértekkel (39. táblázat) megállapítható, hogy az általunk szintetizált polimerben a szabad ionofor ugyanolyan jó paraméterekkel rendelkezik, mint a hagyományosan ISE membránhoz használt PVC-ben (Fluka HMW). Érdekes összevetni a három membránból készített elektród válaszidejét az elsődleges és egy zavaró (Na⁺) ion 0.1 M-os oldatai esetén (37. ábra).



37. ábra

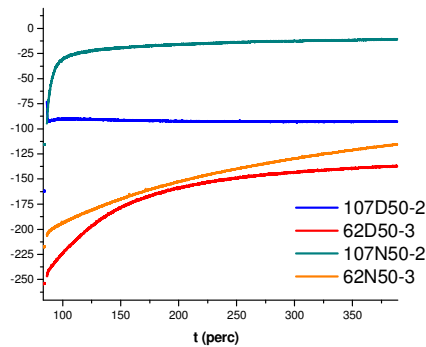
107 kopolimer szelektivitásának és válaszidejének megváltozása szabad ionofor hozzáadás hatására

A regisztrált válaszokból látszik, hogy a csak kovalens ionofort tartalmazó membrán (107D50-1) potenciáljának beállása egyértelműen lassabb a szabad ionofort is tartalmazóénál. Ugyanakkor ennél a jelentős ioncserét kiváltó lépésnél sem hosszabb a kovalens ionoforral készült membrán válaszideje ($t_{0.95}$) 5 percnél.

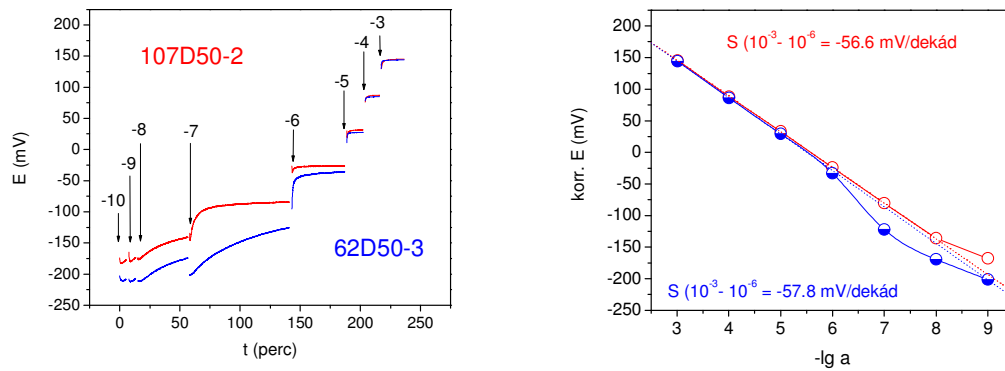
Az ionofor mátrixhoz kötésének hatása az ISE membránban fellépő ionfluxusokra

A hagyományos polimermembrán alapú ionszelektív elektródoknál a belső töltőoldat ionjainak mintaoldat felé történő kiáramlása szabja meg a kimutatási alsó határt (lásd 2.6 fejezet). A 2.6 fejezetben ismertetett munkákban megfigyelték, hogy az immobilizált ionofor esetében jelentősen kisebb az ionfluxus mint mobilis ionofor esetén [174, 177, 181], lévén, hogy a komplexált ionok membránon belüli transzportja carrier típusú

molekuláknál az ionofor szabad diffúzióját feltételezi. Ennek vizsgálatára elsődleges ionnal nem érintkezett, szabad és kovalens ionofort tartalmazó membránokból ionszelektív elektródokat készítettem. Belső töltőoldatként 10^{-1} M NaCl-ot használtam. A 10^{-7} M-os KCl oldatba helyezés után (38. ábra) a szabad ionofort tartalmazó membránok esetében (62D50-3, 62N50-3) a káliumionok belső töltőoldat irányába történő nagy fluxusa figyelhető meg. Ennek következtében a membrán közelében a mintaoldat káliumionban elszegényedik, s így szupernernsti válasz alakul ki. A kovalensen kötött ionofornál (107D50-2, 107N50-2) azonban az ionfluxus kialakulását és így a membránnal érintkező oldat határfázisban az elsődleges ion elszegényedését az ionofor immobilitása megakadályozza. Ennek megfelelően szupernernsti válasz sem figyelhető meg. Ezeket a hatásokat szemlélteti a teljes kalibrációs görbe (107D50-2 és 62D50-3, 39. ábra).



38. ábra
Potenciál tranziensek 10^{-8} M KCl
oldatról 10^{-7} M oldatra való váltáskor



39. ábra
Potenciál tranziensek a mintaoldat koncentrációjának sorozatos, egy nagyságrenddel
történő növelése esetén, valamint az adatok ábrázolásával nyert kalibrációs görbe

A kálium és nátriumionnal alkotott komplexek stabilitási állandóinak meghatározása szendvicsmembrán módszerrel

A 107 (PVC-BR0297) alapú membránokra végzett potenciometriás mérések során egyértelműen megállapítást nyert, hogy a kovalensen kötött ionofor szelektivitási értékei elmaradnak a szabad ionofor megfelelő értékeitől. Az is bebizonyosodott, hogy ez nem a kis ionoformennyiség vagy a szintetizált polimer valamely belső tulajdonságának következménye. A 3.2 fejezetben leírtak alapján az elsődleges, illetve az adott zavaró ionra megállapított komplex stabilitási állandók segítségünkre lehetnek a szabad és a kovalensen kötött ionofor szelektivitási különbségének értelmezésében. A 19. egyenlet alapján látható, hogy az elsődleges ionnal képzett komplex csökkent ill. a zavaró ionnal képzett komplex megnövekedett stabilitási állandója is okozhatja a szabad ionoforhoz képest mért szelektivitás csökkenést. A mérésekhez (akárcsak a Cs⁺ ionszelektív tiakalixarén-származékok esetében) a 3.2 fejezetben ismertetett szendvicsmembrán módszert alkalmaztam. A lehetséges zavaró ionok közül a leglényegesebbre, a nátriumionra határoztam meg a $\log\beta_{IL}$ értékeket (41. táblázat).

Membrán	43D25	62D25-1	62D25-2	107D25-1	107D25-2
$\log\beta_{KL}$	7.75 ±0.03	7.64 ±0.08	7.52 ±0.02	6.50 ±0.07	
$\log\beta_{NaL}$	6.00 *				4.63 ±0.21
*: irodalmi adat [206]					

41. táblázat

Különböző ionoforok kálium- és nátriumionnal alkotott komplexeinek stabilitási állandói

A BME 44 (43) kálium- és nátriumionokkal alkotott komplexeinek stabilitási állandóját Bakker és munkacsoportja hasonló módszerrel már megállapította [206]. Az általam a BME 44 esetében káliumionra meghatározott érték (43D25, $\log\beta_{KL}= 7.75$) jó egyezést mutatott a Bakker és munkatársai által leírttal (7.83 ±0.07). A 62 ionofor esetében az ionsapda szerkezet a BME 44-ével azonos. Ez, és a hasonló szelektivitási értékek valószínűsítik a komplexképzési sajátságok hasonlóságát is. Valóban, a 62 (62D25-1) és a BME 44 (43D25) káliumionnal alkotott ionkomplexeinek stabilitási állandója 95%-os konfidencia szintnél nem volt szignifikánsan különböző. A csökkentett ionfortartalmú membránra (62D25-2) kapott érték -a mérés hibahatárán belül- szintén megegyezett ezekkel az értékekkel. Mindezek alapján a 62 $\log\beta_{NaL}$ értékére az irodalomban BME 44-re megadott adat jó közelítéssel használható. Méréseim szerint a 107-K⁺ komplex stabilitási állandója szignifikánsan kisebb ($\log\beta_{KL}=6.50$) mint a szabad ionofor (és egyben a BME 44) megfelelő értékei (107D25-1). Ugyanakkor a 3.2 fejezetben elmondottak szerint a szelektivitási tényezőt a zavaró és az elsődleges ionra kapott értékek hányadosa (ez esetben β_{NaL}/β_{KL}) határozza meg. Ezért a PVC-BR0297-re megállapítottam a $\log\beta_{NaL}$ értéket (107D25-2), és az említett hányadost összevettem a BME 44-re megállapított megfelelő értékkel (42. táblázat).

Ionofor	$\beta_{\text{NaL}}/\beta_{\text{KL}}$
BME 44 (43)	$1.45 \cdot 10^{-2}$
PVC-BR0297 (107)	$1.35 \cdot 10^{-2}$

42. táblázat

Különböző ionoforok esetében nátrium- és káliumionra megállapított komplex stabilitási állandók hányadosai

Az értékek a mérés hibahatárán belül megegyeznek, amiből az a következtetés vonható le, hogy a kovalensen kötött ionofor esetében tapasztalt szelektivitás csökkenés nem a komplex stabilitási állandók megváltozott értékeivel magyarázható.

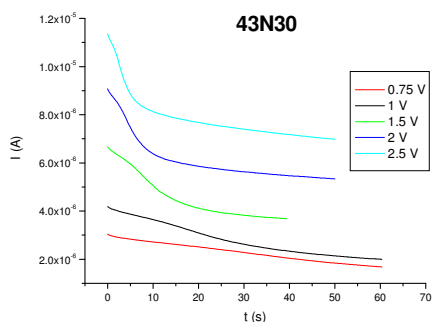
Ugyanakkor ezen csökkent értékek, az „enyhén” szubnernsti válasz (36. ábra), és a 37. ábrán látható görbék is lassú fázisátmenet kinetikára utalnak a 107 polimernél a membrán/oldat határfelületen [225]. Ismert, hogy az ionszelektív membránok felületén a membrán szegregálódása („izzadása”) folytán egy lágyítóban feldúsult réteg alakul ki [226, 227], melyben mind az ionofor, mind a lipofil ioncserélő feldúsul. Esetünkben azonban az ionofor helyhezkötése megakadályozza annak a felületi lágyítórétegbe történő vándorlását. Ebben az esetben viszont az ionofor-ion komplex létrejötte nem egy lépésben történik a lágyítóréteg/oldat határfelületen, hanem a lipofil adalék közreműködésével [228] két, egymást követő lépésben. Ez a lipofil ioncserélő jelenlétének kiemelt jelentőséget tulajdonít, és jól magyarázza a kovalensen kötött ionofortartalmú membránok esetében az elektród tulajdonságainak drasztikus romlását az optimális lipofil ioncserélő tartalomtól eltérő esetekben (0 mol% KTpCIPB esetében szabad ionoforra $\log K_{\text{K}^+/\text{Na}^+}^{\text{pot}} = -3.36$ és $S = 57.6$ mV/dekád; kötött ionoforra ezek az értékek: $\log K_{\text{K}^+/\text{Na}^+}^{\text{pot}} = -1.23$, $S = 32$ mV/dekád). Ugyanakkor a kötött ionofortartalom növelésével valószínűleg a fent említett fáziszétválás okozta hatások csökkenthetők lennének. Ennek ellenőrzésére többek között a rendelkezésünkre álló ionofor korlátozott mennyisége miatt sem volt lehetőségünk. Ezért azt vizsgáltuk, hogy a kötött ionofortartalom további csökkentése (107-hez Fluka PVC-t adva, 107N50-3-es membrán) milyen hatással van a vizsgált paraméterekre. A 39. táblázat megfelelő oszlopában lévő adatokat tanulmányozva látható, hogy az értékek tovább romlanak. Ez alátámasztani látszik azt a feltevésünket, hogy a kovalensen immobilizált ionofor esetében tapasztalt csökkent szelektivitási értékeket a fáziszétválás és a viszonylag alacsony ionofortartalom együttesen okozza.

Ionoforok diffúzió állandójának meghatározása kronoamperometriás módszerrel az ionszelektív membránban

Munkám során egyik legfontosabb célom PVC polimerben immobilizált ionofor szintézise volt. A VIZSGÁLATI MÓDSZEREK részben leírtak alapján (3.1.1 fejezet), az ISE membránok kronoamperometriás vizsgálata lehetővé teszi az ionoforok diffúzió

állandójának meghatározását, mind fix, mind mobil ioncserélőt tartalmazó membránok esetében. Ezen módszer alkalmazása így célszerűnek látszott mobil (62 és 43) és az immobilizált ionofor (107) diffúziós tulajdonságainak összehasonlítására. A mérésekhez felhasznált membránok pontos összetételét a 21. táblázatban adtam meg. A dolgozat tartalmi korlátai miatt csak az egyik, BME 44-tartalmú membránra (43N30) kapott áramgörbéket, és a hozzájuk tartozó paramétereket (E_a , I_{kezd} , $\tau^{1/2}$, D_i) mutatom be grafikusan (40. ábra), a további mérések esetében csak az áramgörbékből számolt diffúzió állandókat adom meg (43. táblázat).

Az oNPOE lágyítóval készített, 62 alapú membránok esetében az 62N30-2 membrán nagyobb ionfortartalommal készült (24 mmol/kg). A kapott diffúzió állandó jó egyezést mutat a korábban mások által, más ionoforokra megállapított értékekkel (pl. valinomicin: $\sim 1.2\text{-}2.1 \cdot 10^{-8}$ cm²/s [182], 3.1 fejezet). Az ionfortartalom lecsökkentése (62N30-3-es membrán) nem befolyásolta jelentősen a D_i értékét, de értelemszerűen nőtt a membrán ellenállása. A 107 alapú membránnal történő összevetés érdekében vizsgált, kissé magasabb PVC- tartalmú 62N30-4 membrán esetében a vártak megfelelően a diffúzió állandó csökkenését és ezzel párhuzamosan a membrán ellenállásának növekedését tapasztaltam. Ez utóbbi membránnal való összehasonlítás céljából készült, azonos összetételű, de BME 44-et tartalmazó membrán (43N30) esetében -várakozásainknak megfelelően- hasonló diffúziós állandó és ellenállás érték adódott. Ez alátámasztja azt a feltételezést, hogy a BME 44 hosszú lipofil lánc nem befolyásolja jelentősen a diffúziót, azaz a molekulák hidrodinamikai átmérőjét a koronaegységek határozzák meg.



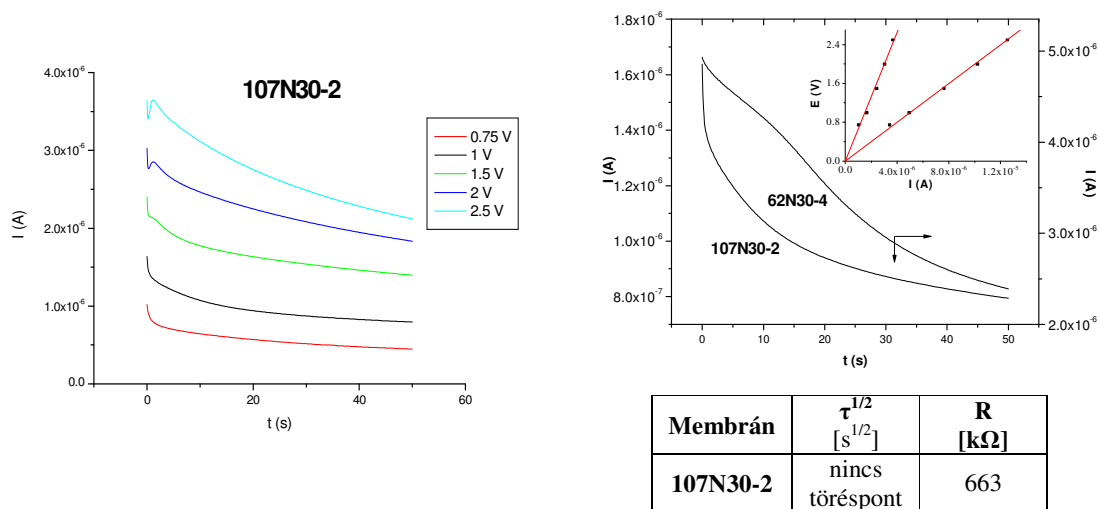
E_a [V]	I_{kezd} [A]	$\tau^{1/2}$ [s ^{1/2}]	D_i [cm ² /s]
0.75	$3.04 \cdot 10^{-6}$	24.38	$1.49 \cdot 10^{-8}$
1	$4.19 \cdot 10^{-6}$	12.22	$1.42 \cdot 10^{-8}$
1.5	$6.68 \cdot 10^{-6}$	4.88	$1.44 \cdot 10^{-8}$
2	$9.08 \cdot 10^{-6}$	2.78	$1.52 \cdot 10^{-8}$
2.5	$1.14 \cdot 10^{-5}$	1.74	$1.49 \cdot 10^{-8}$

40. ábra
Kronoamperometriás görbék BME 44 tartalmú lágy PVC-membránra

Membrán	D_i cm ² /s	RSD cm ² /s	R kΩ
62N30-2	$1.60 \cdot 10^{-8}$	$\pm 2 \cdot 10^{-9}$	22
62N30-3	$2.08 \cdot 10^{-8}$	$\pm 1 \cdot 10^{-9}$	122
62N30-4	$1.44 \cdot 10^{-8}$	$\pm 7 \cdot 10^{-10}$	199
43N30	$1.47 \cdot 10^{-8}$	$\pm 4 \cdot 10^{-10}$	223

43. táblázat
Kronoamperometriás módszerrel
meghatározott difúzió állandók és ellenállások

A továbbiakban a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membrán (107N30-2) kronoamperometriás vizsgálatát végeztem el, és a kapott eredményeket a teljesen azonos összetételű, de szabad ionofort tartalmazó 62N30-4 membránéhoz hasonlítottam. A görbéket megfigyelve (41. ábra) látható, hogy nem kaptam töréspontot (további, itt be nem mutatott mérések esetében E=10 V feszültségnél sem), a mért ellenállás pedig a szabad ionofort tartalmazó membránénak mintegy háromszorosa. A megfigyelt jelenségek arra utalnak, hogy az ionofor mobilitása ebben a membránban igen kicsiny.

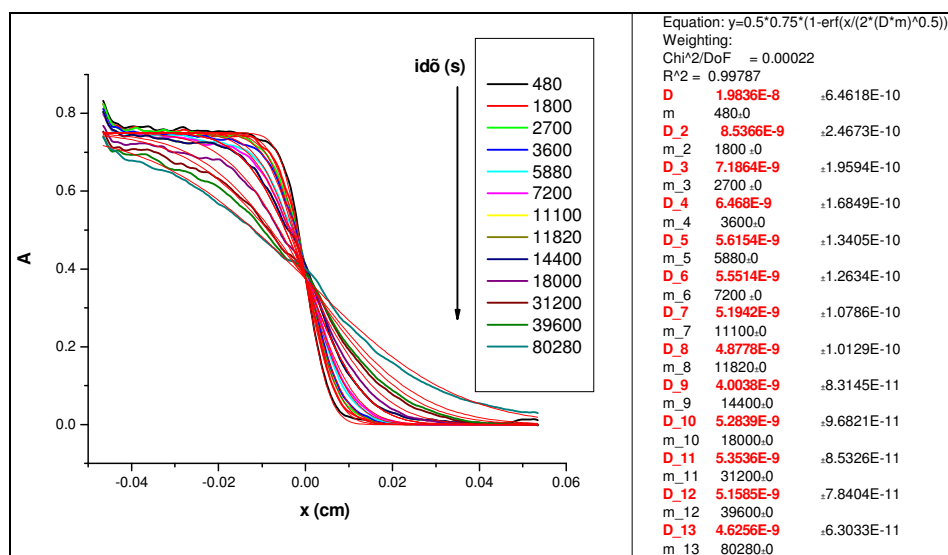


41. ábra

107 kopolimer alapú membrán kronoamperometriás görbéi, és azok összevetése a szabad ionofort tartalmazó membránéval (1V-os feszültség esetén)

Ionoforok diffúzió állandójának ionszelektív membránban történő meghatározása hiperspektrális képalkotó rendszerrel

Az általam szintetizált 62 biszkorona vegyület a nitrocsoportoknak köszönhetően a látható tartományban fényt nyel el, így az irodalmi részben (3.1.2 fejezet) leírtaknak megfelelően lehetőséget nyújt a molekula lágy PVC-membránban történő diffúziójának optikai nyomkövetésére, illetve diffúzió állandójának számítására. A diffúzió állandók számolása a kísérleti részben leírt rendszer segítségével 420 nm-es hullámhosszon regisztrált abszorbancia értékek alapján történt. A 18. egyenletet a legkisebb négyzetek módszerével az összetartozó helykoordináta (x) és abszorbancia (A) értékekből kapott görbékre illesztve a diffúzió állandó számítható (42. ábra).



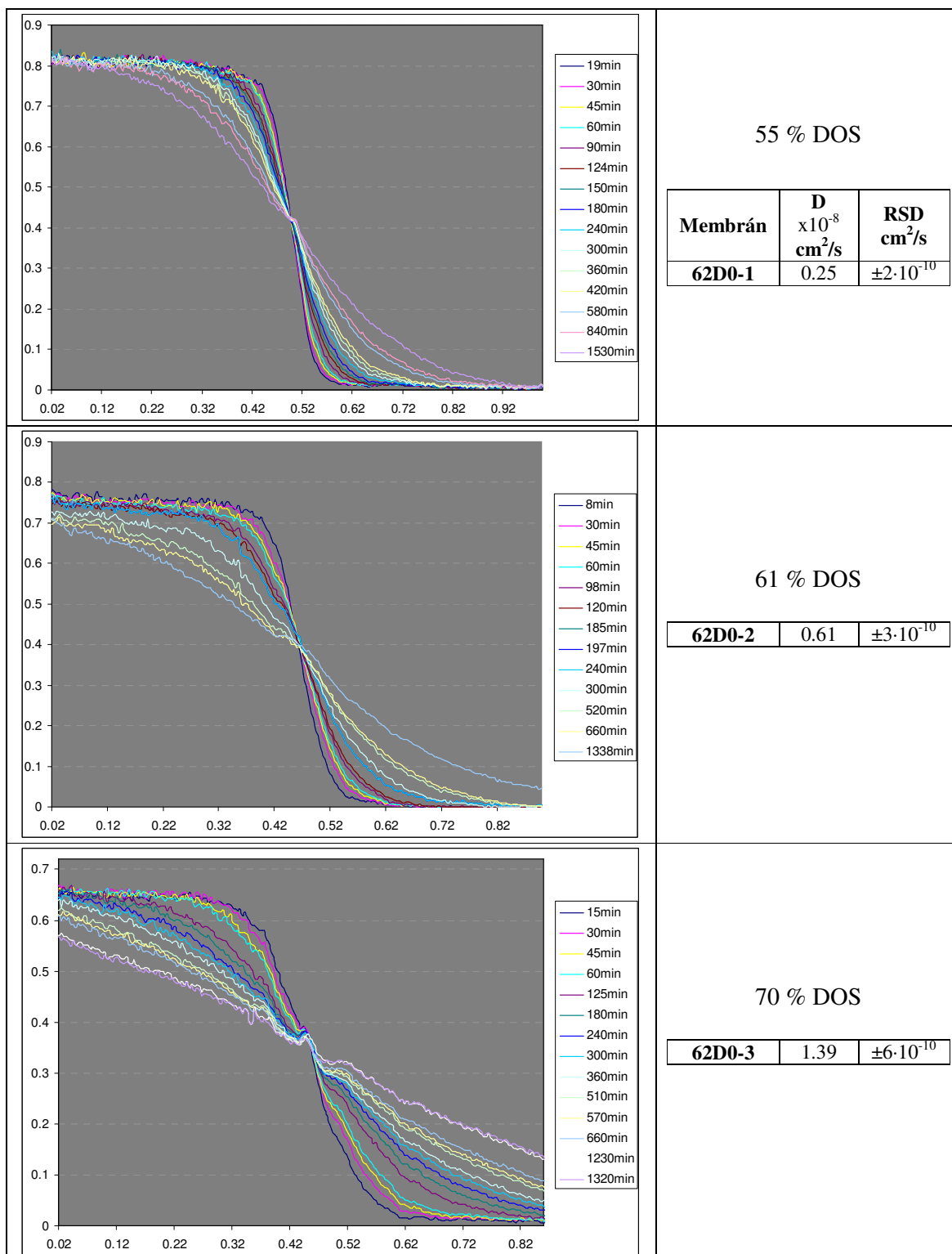
42. ábra

Diffúzió állandó meghatározása optikai módszerrel: a mért (többszínű) és az illesztett (piros) görbék, valamint a számított D értékek

Korábbi munkák egyértelműen bizonyították, hogy a polimermembrán összetétele hogyan befolyásolja a diffúziós állandó nagyságát [158]. Érdekesnek találtam ugyanakkor megvizsgálni, hogy az általam használt optikai módszerrel milyen eltérést mutat az ionofor diffúzió állandója különböző PVC/DOS aránnyal készített membránokban (**62D0-1**, **62D0-2**, **62D0-3**). A 43. ábrán látható eredményeket szemügyre véve egyértelműen látható, hogy a lágyító mennyiségét növelve (55%→61%→70%) a diffúzió állandókban is szignifikáns (mintegy ötszörös) növekedést kapunk. A három görbesereget összevetve talán még szemléletesebben látszik, hogy a módszer kellően érzékeny a diffúziós állandók megállapítására membrán összetételének kis változása esetén is.

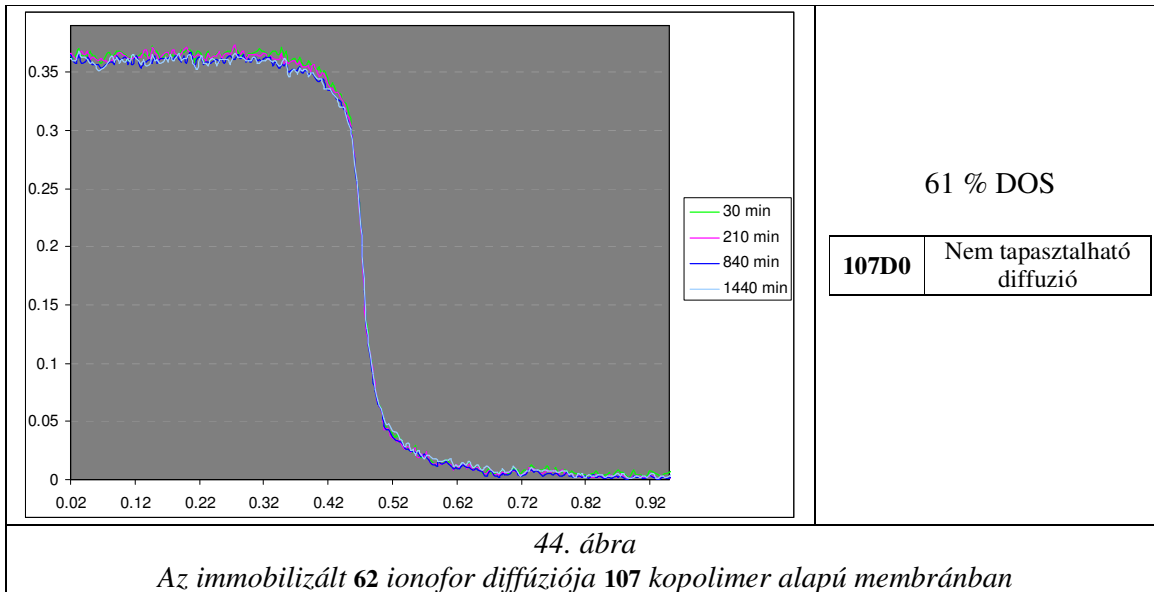
Akárcsak a potenciometriás és kronoamperometriás meghatározásoknál, az optikai méréseknél is célszerű volt a BME 44-et (**43**) referenciavegyületként használni. Az összehasonlítást 61% lágyítótartalmú (**43D0**) membránnal végeztem, mivel ez az összetétel egyben megfelelt a kovalensen kötött ionofort tartalmazó membránok szokásos lágyítómennyiségének is.

A mért értékek alapján kapott diffúzió állandó ($0.54 \cdot 10^{-8} \pm 9 \cdot 10^{-10}$) itt sem mutatott szignifikáns eltérést a hasonló lágyítótartalmú, BR 0297 vegyületet tartalmazó membrán esetében kapott értéktől.



43. ábra

A mobilis 62 ionofor diffúziója különböző lágyítótartalommal készült PVC-membránokban
 Szintén önmagáért beszél az immobilizált ionofortartalmú membránra (**107D0**) regisztrált görbesereg. A 44. ábrán látható, hogy az ionofor a membránszeletek összeragasztását követő 24 órában nem mutatott elmozdulást.



44. ábra
Az immobilizált 62 ionofor diffúziója 107 kopolimer alapú membránban

A fentebb ismertetett eredmények alapján kijelenthető, hogy kronoamperometriás és optikai módszerekkel a 62-re és a referenciavegyületként használt 43-ra (BME 44) kapott diffúzió állandók páronként jó egyezést mutatnak egymással. Ez arra utal, hogy -noha a két vegyület jelentősen eltérő hosszúságú összekötőlánccal rendelkezik- hidrodinamikai sugarukat (és így diffúzió állandójukat) döntően az egyforma biszkoronaéter egység határozza meg. Mindazonáltal a kétféle lágyítóban (DOS és oNPOE) a fenti módszerekkel meghatározott diffúzió állandók szignifikánsabb eltérést mutatnak. Az Einstein-Stokes egyenlet (30. egyenlet) alapján a diffundáló molekula diffúzió állandója függ annak a közegnek a dinamikai viszkozitásától, amelyben a diffúzió történik.

$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}$	k : Boltzmann állandó T : abszolút hőmérséklet r : a diffundáló molekula sugara η : dinamikai viszkozitás
	30. egyenlet

Noha a DOS és oNPOE lágyítóval készült membránok ezen értékei nem ismertek, ismertek viszont a lágyítók dinamikai viszkozitásai (oNPOE: $13.8 \cdot 10^{-2}$, DOS: $20.2 \cdot 10^{-2}$ g(cm⁻¹s⁻¹)) [158]. A magas lágyítótartalom következtében a lágyítók viszkozitása feltételezhetően nagyban befolyásolja a membránok viszkozitását. Ebben az esetben a DOS szignifikánsan nagyobb viszkozitása magyarázatot adhat a DOS alapú membránokban tapasztalt lassabb diffúzióra.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám főbb eredményei:

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 sajátosságait 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-butil-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 biszkorona vegyületet vinilkloriddal polimerizálva elsőként állítottam elő olyan PVC-t, amely polimer láncban kovalensen kötött ionofort tartalmaz. Az ionofor immobilitását kronoamperometriás és képkötő 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.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. Cremer, M., Zeitschrift für Biologie, 1906. **47**: p. 562.
2. Haber, F. and Z.Z. Klemensiewicz, Physical Chemistry, 1909. **67**: p. 385.
3. <http://www.beckman.com>.
4. Lengyel, B. and E. Blum, Transactions of the Faraday Society, 1934. **30**: p. 461.
5. Tendeloo, H.J.C., Journal of Biological Chemistry, 1936. **113**: p. 333.
6. Kolthoff, I.M. and H.L. Sanders, Journal of the American Chemical Society, 1937. **59**: p. 416.
7. Pungor, E. and E. Hollós-Rokosinyi, Acta Chimica Hungarica, 1961. **27**: p. 63.
8. Pungor, E., J. Havas, and K. Tóth, Acta Chimica Hungarica, 1964. **41**: p. 239.
9. Pungor, E., J. Havas, and K. Tóth, Zeitschrift für Chemie, 1965. **5**: p. 9.
10. Pungor, E., J. Havas, and K. Tóth, Acta Chimica Hungarica, 1966. **48**: p. 17.
11. Tóth, K. and E. Pungor, Analytica Chimica Acta, 1970. **51**: p. 221.
12. Pick, J., K. Tóth, and E. Pungor, Analytica Chimica Acta, 1972. **61**: p. 169.
13. Pungor, E., Analytical Chemistry, 1967. **39**: p. 28A.
14. Pungor, E., J. Havas, and K. Tóth, Analytica Chimica Acta, 1969. **47**: p. 291.
15. Pungor, E. and K. Tóth, Analyst, 1970. **95**: p. 625.
16. Tóth, K., I. Gavallér, and E. Pungor, Analytica Chimica Acta, 1971. **57**: p. 131.
17. Lindner, E., et al., *Definition Of The Response-Time Of Ion-Selective Electrodes And Potentiometric Cells*. Analytical Chemistry, 1984. **56**(4): p. 808-810.
18. Pungor, E., K. Toth, and A. Hrabecypall, *Selectivity Coefficients Of Ion-Selective Electrodes*. Pure and Applied Chemistry, 1979. **51**(9): p. 1915-1980.
19. Horvai, G., K. Toth, and E. Pungor, *Simple Continuous Method for Calibration and Measurement with Ion-Selective Electrodes*. Analytica Chimica Acta, 1976. **82**(1): p. 45-54.
20. Pungor, E., Z. Feher, and G. Nagy, *Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements I. General relationships*. Analytica Chimica Acta, 1970. **17**: p. 514.
21. Nagy, G., Z. Feher, and E. Pungor, *Application of silicone rubber-based graphite electrodes for continuous flow measurements II. Voltammetric study of active substances injected into electrolyte streams*. Analytica Chimica Acta, 1970. **52**: p. 47.
22. Pungor, E., et al., *Injection Techniques In Dynamic Flow-Through Analysis With Electroanalytical Sensors*. Analytica Chimica Acta, 1979. **109**(1): p. 1-24.
23. Frant, M.S. and J.W. Ross, Science, 1970. **167**: p. 987.
24. Frant, M.S. and J.W. Ross, Science, 1966. **154**: p. 1553.
25. Moore, C. and B.C. Pressman, Biochemical and Biophysical Research Communications, 1964. **15**: p. 562.
26. Stefanac, Z. and W. Simon, Chimia, 1966. **20**: p. 436.
27. Stefanac, Z. and W. Simon, Microchemical Journal, 1967. **12**: p. 125.
28. Pioda, L.A.R., V. Stankova, and W. Simon, Analytical Letters, 1969. **2**: p. 665.
29. Pedersen, C.J., *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts-1*. Journal of the American Chemical Society, 1967. **89**(10): p. 2495-6.
30. Pedersen, C.J., *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts-2*. Journal of the American Chemical Society, 1967. **89**(26): p. 7017-36.
31. Dietrich, B., J.M. Lehn, and J.P. Sauvage, Tetrahedron Letters, 1969. **34**: p. 2885.
32. Lehn, J.M. and J.P. Sauvage, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1971: p. 440.

33. Buhlmann, P., E. Pretsch, and E. Bakker, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors*. Chemical Reviews, 1998. **98**(4): p. 1593-1687.
34. Shatkay, A., *Ion Specific Membranes as Electrodes in. Determination of Activity of Calcium*. Analytical Chemistry, 1967. **39**: p. 1056.
35. Ross, J.W., Science, 1967. **156**: p. 1378.
36. Mascini, M. and F. Pallozzi, *Selectivity of neutral carrier-PVC membrane electrodes*. Analytica Chimica Acta, 1974. **73**(2): p. 375-382.
37. Fogt, E.J., et al., *Simplified Procedure For Forming Polymer-Based Ion-Selective Electrodes*. Analytical Chemistry, 1985. **57**(6): p. 1155-1157.
38. Sokalski, T., et al., *Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(46): p. 11347-11348.
39. Dinten, O., et al., *Lifetime of Neutral-Carrier-Based Liquid Membranes in Aqueous Samples and Blood and the Lipophilicity of Membrane-Components*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(6): p. 596-603.
40. Oesch, U., et al., *Selective Ionophores of Extreme Lipophilicity for Liquid Membrane Electrodes*. Helvetica Chimica Acta, 1979. **62**(7): p. 2073-2078.
41. Gehrig, P., B. Rusterholz, and W. Simon, *Very Lipophilic Ca-2+-Selective Ionophore for Chemical Sensors of High Lifetime*. Chimia, 1989. **43**(12): p. 377-379.
42. Horvai, G., et al., *Plasticized Polyvinyl-Chloride) Properties and Characteristics of Valinomycin Electrodes. I. High-Frequency Resistances and Dielectric-Properties*. Analytical Chemistry, 1986. **58**(13): p. 2735-2740.
43. Vandenberg, A., et al., *Nature of Anionic Sites in Plasticized Polyvinyl-Chloride) Membranes*. Analytical Chemistry, 1987. **59**(23): p. 2826-2829.
44. Gyurcsanyi, R.E. and E. Lindner, *Spectroscopic method for the determination of the ionic site concentration in solvent polymeric membranes and membrane plasticizers*. Analytical Chemistry, 2002. **74**(16): p. 4060-4068.
45. Buhlmann, P., et al., *Emf Response of Neutral-Carrier Based Ion-Sensitive Field-Effect Transistors with Membranes Free of Ionic Sites*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(18): p. 3021-3027.
46. Chan, A.D.C., X.Z. Li, and D.J. Harrison, *Evidence for a Water-Rich Surface Region in Poly(Vinyl Chloride)-Based Ion-Selective Electrode Membranes*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(21): p. 2512-2517.
47. Fiedler, U. and J. Ruzicka, *Selectrode--the universal ion-selective electrode: Part VII. A valinomycin-based potassium electrode with nonporous polymer membrane and solid-state inner reference system*. Analytica Chimica Acta, 1973. **67**(1): p. 179-193.
48. Tsujimura, Y., et al., *Sodium ion-selective electrodes based on silicone-rubber membranes covalently incorporating neutral carriers*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1996. **121**(11): p. 1705-1709.
49. Qin, Y., S. Peper, and E. Bakker, *Plasticizer-free polymer membrane ion-selective electrodes containing a methacrylic copolymer matrix*. Electroanalysis, 2002. **14**(19-20): p. 1375-1381.
50. Yun, S.Y., et al., *Potentiometric properties of ion-selective electrode membranes based on segmented polyether urethane matrices*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(5): p. 868-873.

51. Cha, G.S., et al., *Electrochemical Performance, Biocompatibility, and Adhesion of New Polymer Matrices for Solid-State Ion Sensors*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(17): p. 1666-1672.
52. Lindner, E., et al., *Ion-Selective Membranes with Low Plasticizer Content - Electroanalytical Characterization and Biocompatibility Studies*. Journal of Biomedical Materials Research, 1994. **28**(5): p. 591-601.
53. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Producing "self-plasticizing" ion-selective membranes*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(1): p. 42-51.
54. Bakker, E., P. Buhlmann, and E. Pretsch, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics*. Chemical Reviews, 1997. **97**(8): p. 3083-3132.
55. Harrison, D.J., A. Tecler, and L.L. Cunningham, *Photopolymerization of Plasticizer in Ion-Sensitive Membranes on Solid-State Sensors*. Analytical Chemistry, 1989. **61**(3): p. 246-251.
56. Buck, R.P., et al., *Donnan Exclusion Failure in Low Anion Site Density Membranes Containing Valinomycin*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987. **223**(1-2): p. 51-66.
57. Eugster, R., et al., *Selectivity-Modifying Influence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(20): p. 2285-2289.
58. Ammann, D., et al., *Lipophilic Salts as Membrane Additives and Their Influence on the Properties of Macroelectrodes and Microelectrodes Based on Neutral Carriers*. Analytica Chimica Acta, 1985. **171**(MAY): p. 119-129.
59. Nagele, M., et al., *Influence of lipophilic inert electrolytes on the selectivity of polymer membrane electrodes*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(9): p. 1686-1691.
60. Morf, W.E., *Calculation Of Liquid-Junction Potentials And Membrane-Potentials On Basis Of Planck Theory*. Analytical Chemistry, 1977. **49**(6): p. 810-813.
61. Meier, P.C., *2-Parameter Debye-Huckel Approximation For The Evaluation Of Mean Activity-Coefficients Of 109 Electrolytes*. Analytica Chimica Acta, 1982. **136**(APR): p. 363-368.
62. Mikhelson, K.N., A. Lewenstam, and S.E. Didina, *Contribution of the diffusion potential to the membrane potential and to the ion-selective electrode response*. Electroanalysis, 1999. **11**(10-11): p. 793-798.
63. Pungor, E., *Working Mechanism Of Ion-Selective Electrodes*. Pure and Applied Chemistry, 1992. **64**(4): p. 503-507.
64. Bakker, E., et al., *Applicability of the Phase-Boundary Potential Model to the Mechanistic Understanding of Solvent Polymeric Membrane-Based Ion-Selective Electrodes*. Electroanalysis, 1995. **7**(9): p. 817-822.
65. Nagele, M., E. Bakker, and E. Pretsch, *General description of the simultaneous response of potentiometric ionophore-based sensors to ions of different charge*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(5): p. 1041-1048.
66. Bakker, E., et al., *Selectivity of Polymer Membrane-Based Ion-Selective Electrodes - Self-Consistent Model Describing the Potentiometric Response in Mixed Ion Solutions of Different Charge*. Analytical Chemistry, 1994. **66**(19): p. 3021-3030.
67. Buck, R.P. and E. Lindner, *Recommendations For Nomenclature Of Ion-Selective Electrodes - (Iupac Recommendations 1994)*. 1994. **66**(12): p. 2527-2536.
68. Gyurcsanyi, R.E., et al., *Direct evidence of ionic fluxes across ion selective membranes: A scanning electrochemical microscopic and potentiometric study*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(9): p. 2104-2111.

69. Bakker, E. and E. Pretsch, *Potentiometry at trace levels*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2001. **20**(1): p. 11-19.
70. Bakker, E. and M.E. Meyerhoff, *Ionophore-based membrane electrodes: new analytical concepts and non-classical response mechanisms*. Analytica Chimica Acta, 2000. **416**(2): p. 121-137.
71. Bakker, E., *Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(6): p. 1061-1069.
72. Pearson, R.G., *Hard and soft acids and bases*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-3539.
73. Schneider, H.-J. and A.K. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. 2000. 349 pp.
74. Dozol, J.F., M. Dozol, and R.M. Macias, *Extraction of strontium and cesium by dicarbollides, crown ethers and functionalized calixarenes*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2000. **38**(1-4): p. 1-22.
75. Haverlock, T.J., et al., *Applicability of a calixarene-crown compound for the removal of cesium from alkaline tank waste*. Radiochimica Acta, 1997. **76**(1-2): p. 103-108.
76. Casnati, A., et al., *Synthesis, Complexation, and Membrane-Transport Studies of 1,3- Alternate Calix[4]arene-Crown-6 Conformers - a New Class of Cesium Selective Ionophores*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(10): p. 2767-2777.
77. Casnati, A., et al., *New calix[4]arene-monobenzo- and -dibenzo-crown-6 as cesium selective ionophores in the radioactive waste treatment: Synthesis, complexation and extraction properties*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001. **41**(1-4): p. 193-200.
78. Sachleben, R.A., et al., *Dideoxygenated calix[4]arene crown-6 ethers enhanced selectivity for caesium over potassium and rubidium*. Chemical Communications, 1999(17): p. 1751-1752.
79. Talanov, V.S., G.G. Talanova, and R.A. Bartsch, *New proton-ionizable, cesium-selective calix[4]arene-bis(crown-6-ethers) with markedly enhanced extraction efficiency*. Tetrahedron Letters, 2000. **41**(43): p. 8221-8224.
80. Bonnesen, P.V., L.H. Delmau, and B.A. Moyer, *Solvent Extr. Ion. Exch.*, 2000. **18**(6): p. 1079.
81. Luo, H.M., et al., *Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(11): p. 3078-3083.
82. Baumann, E.W., *Determination of Parts-Per-Million Cesium in Simulated Nuclear Waste with Cesium-Selective Electrode*. Analytical Chemistry, 1976. **48**(3): p. 548-552.
83. Coetzee, C.J. and A.J. Basson, *Cesium and Thallium(I)-Sensitive Liquid Membrane Electrodes Based on Cesium and Thallium Tetrakis(Meta-Trifluoromethylphenyl)Borates*. Analytica Chimica Acta, 1977. **92**(SEP): p. 399-403.
84. Rieckemann, B. and F. Umland, *Examination of Membrane Electrodes Based on Dibenzo-18-Crown-6 and Derivatives*. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1986. **323**(3): p. 241-243.
85. Srivastava, S.K., et al., *Caesium PVC-crown (dibenzo-24-crown-8) based membrane sensor*. Analytical Proceedings, 1995. **32**: p. 21-23.

86. Wang, D. and J.S. Shih, *Cesium ion-selective electrode based on 15-crown-5-phosphotungstic acid precipitates*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1985. **110**(6): p. 635-8.
87. Fallon, M.G., et al., *Caesium ion-selective electrodes based on crowned benzoquinones*. Analyst, 1996. **121**(2): p. 127-131.
88. Shamsipur, M., et al., *Cesium-selective membrane electrode based on a recently synthesized 16-membered macrocyclic diamide*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001. **371**(8): p. 1104-1108.
89. Kimura, K., H. Tamura, and T. Shono, *Cesium-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(Crown Ether)S*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1979. **105**(2): p. 335-340.
90. Fung, K.W. and K.H. Wong, *Potassium-Selective and Cesium-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis-Crown Ethers*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1980. **111**(2-3): p. 359-368.
91. Cho, Y.H., et al., *New potassium- and cesium-selective ionophoric bis(crown ether)s derived from xanthene-4,5-dicarboxylic acid*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1998. **31**(2): p. 119-129.
92. Luboch, E., A. Cygan, and J.F. Biernat, *Bis(Benzocrown Ether)S with Polymethylene Bridges and Their Application in Ion-Selective Electrodes*. Tetrahedron, 1991. **47**(24): p. 4101-4112.
93. Saleh, M.B., *New cesium ion-selective electrodes based on anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene) acetonitrile derivatives*. Talanta, 1998. **46**(5): p. 885-895.
94. Vinas, C., et al., *C-substituted bis(dicarbollide) metal compounds as sensors and extractants of radionuclides from nuclear wastes*. Journal of Organometallic Chemistry, 1999. **581**(1-2): p. 188-193.
95. Gutsche, C.D. and R. Muthukrishnan, *Calixarenes. I. Analysis Of Product Mixtures Produced By Base-Catalyzed Condensation Of Formaldehyde With Para-Substituted Phenols*. Journal of Organic Chemistry, 1978. **43**(25): p. 4905-4906.
96. Izatt, R.M., et al., *Selective M⁺-H⁺ Coupled Transport of Cations through a Liquid Membrane by Macrocyclic Calixarene Ligands*. Journal of the American Chemical Society, 1983. **105**(7): p. 1782-1785.
97. Izatt, S.R., et al., *Cation-Transport from Multiple Alkali Cation Mixtures Using a Liquid Membrane System Containing a Series of Calixarene Carriers*. Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(1): p. 63-66.
98. Ludwig, R., *Calixarenes in analytical and separation chemistry*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. **367**(2): p. 103-128.
99. Cadogan, A., et al., *Cesium-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrodes Based on Calix[6]arene Esters*. Analyst, 1990. **115**(9): p. 1207-1210.
100. Odashima, K., et al., *Potentiometric Discrimination of Organic Amines by a Liquid Membrane-Electrode Based on a Lipophilic Hexaester of Calix[6]arene*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(8): p. 1074-1083.
101. Oh, H., et al., *Poly(vinyl chloride) membrane cesium ion-selective electrodes based on lipophilic calix[6]arene tetraester derivatives*. Talanta, 2000. **53**(3): p. 535-542.
102. Nam, K.C., et al., *Synthesis and ion binding properties of cesium selective quadruply bridged calix[6]arenes*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001. **40**(4): p. 285-289.

103. Choi, E.M., et al., *Polymeric membrane cesium-selective electrodes based on quadruply-bridged calix[6]arenes*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2001. **22**(12): p. 1345-1349.
104. Jeon, S.W., et al., *Novel cesium-selective electrodes based on lipophilic 1,3-bisbridged cofacial-calix[6]crowns*. Electroanalysis, 2004. **16**(6): p. 472-477.
105. Arnaudneu, F., et al., *Synthesis, X-Ray Crystal-Structures, And Cation-Binding Properties Of Alkyl Calixaryl Esters And Ketones, A New Family Of Macrocyclic Molecular Receptors*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(23): p. 8681-8691.
106. Otsuka, H., et al., *Syntheses And NMR Spectroscopic Studies Of Bridged And Capped Calix[6]arenes - High-Yield Syntheses Of Unimolecular Caged Compounds From Calix[6]arene*. journal of Organic Chemistry, 1995. **60**(15): p. 4862-4867.
107. Lee, S.H., et al., *Phenylene bridged calix[6]arenes: Cesium selective ionophores*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2001. **22**(1): p. 100-102.
108. Blanda, M.T., et al., *Synthesis and alkali metal ion binding properties of two rigid stereochemical isomers of calix[6]arene bis-crown-4*. journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(7): p. 1486-1491.
109. Ko, S.W., et al., *Highly cesium selective calix 6 arene receptors: Synthesis, structure and cesium binding properties of calix[6]arene biscrown*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2002. **23**(10): p. 1379-1380.
110. Ko, S.W., et al., *Synthesis, X-ray structure and binding properties of calix[6]arene-1,4-2,5-biscrowns*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2004. **25**(7): p. 957-958.
111. Alfieri, C., et al., *Synthesis, and X-Ray Crystal and Molecular-Structure of a Novel Macrobicyclic Ligand - Crowned Para-Tert-Butyl-Calix[4]arene*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1983(19): p. 1075-1077.
112. Dijkstra, P.J., et al., *Kinetically Stable Complexes Of Alkali Cations With Rigidified Calix[4]arenes - Synthesis, X-Ray Structures, And Complexation Of Calixcrowns And Calixspherands*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(19): p. 7567-7575.
113. Ungaro, R., et al., *1,3-Dialkoxycalix[4]arenecrowns-6 in 1,3-Alternate Conformation - Cesium-Selective Ligands That Exploit Cation-Arene Interactions*. Angewandte Chemie-International Edition in English, 1994. **33**(14): p. 1506-1509.
114. Ikeda, A. and S. Shinkai, *Unusually High Ionophoricity Of 1,3-Alternate-Calix[4]arenes - Pi-Donor Participation In The Complexation Of Cations*. Tetrahedron Letters, 1992. **33**(48): p. 7385-7388.
115. Iwamoto, K., K. Araki, and S. Shinkai, *Conformations And Structures Of Tetra-O-Alkyl-Para-Tert-Butylcalix[4]arenes - How Is The Conformation Of Calix[4]arenes Immobilized*. Journal of Organic Chemistry, 1991. **56**(16): p. 4955-4962.
116. Lugtenberg, R.J.W., et al., *Cesium-Selective Chemically-Modified Field-Effect Transistors with Calix[4]arene-Crown-6 Derivatives*. Analytica Chimica Acta, 1995. **310**(2): p. 263-267.
117. Bocchi, C., et al., *Selectivity of Calix[4]arene Crown-6 for Cesium Ion in Ise - Effect of the Conformation*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(23): p. 4234-4238.
118. Kim, J.S., et al., *Calix[4]arene dibenzocrown ethers as caesium selective extractants*. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 1999(4): p. 837-846.

119. Kim, J.S., et al., *Cesium-ion selective electrodes based on calix[4]arene dibenzocrown ethers*. *Talanta*, 1999. **48**(3): p. 705-710.
120. Lamare, V., et al., *A new calix[4]arene-bis(crown ether) derivative displaying an improved caesium over sodium selectivity: molecular dynamics and experimental investigation of alkali-metal ion complexation*. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1999(2): p. 271-284.
121. Mahajan, R.K., et al., *Cesium ion selective electrode based on calix[4]crown ether- ester*. *Talanta*, 2002. **58**(3): p. 445-450.
122. Asfari, Z., et al., *Doubly Crowned Calix[4]arenes in the 1,3-Alternate Conformation as Cesium-Selective Carriers in Supported Liquid Membranes*. *Analytical Chemistry*, 1995. **67**(18): p. 3133-3139.
123. Perez-Jimenez, C., L. Escriche, and J. Casabo, *Poly(vinyl) chloride membrane caesium-selective electrodes based on doubly crowned 1,3-calix[4]arenes*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **371**(2-3): p. 155-162.
124. Chen, L.X., et al., *Cesium selective electrodes based on novel double flexible spacers bridged bis-calix[4]arenes*. *Analytica Chimica Acta*, 2001. **447**(1-2): p. 41-46.
125. Choi, Y., et al., *Cesium ion-selective electrodes based on 1,3-alternate thiacalix[4]biscrown-6,6*. *Talanta*, 2004. **64**(4): p. 975-980.
126. Lhotak, P., *Chemistry of thiacalixarenes*. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(8): p. 1675-1692.
127. Kumagai, H., et al., *Facile synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base*. *Tetrahedron Letters*, 1997. **38**(22): p. 3971-3972.
128. Iki, N., et al., *Synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene and its inclusion property*. *Tetrahedron*, 2000. **56**(11): p. 1437-1443.
129. Iki, N., et al., *High complexation ability of thiacalixarene with transition metal ions. The effects of replacing methylene bridges of tetra(p-tert-butyl)calix[4]arenetetrol by epithio groups*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998. **71**(7): p. 1597-1603.
130. Iki, N. and S. Miyano, *Thiacalixarenes. Novel host compounds with high versatility*. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2001(11): p. 609-622.
131. Kon, N., et al., *Facile synthesis of thiacalix[n]arenes (n=4, 6, and 8) consisting of p-tert-butylphenol and methylene/sulfide alternating linkage and metal-binding property of the n=4 homologue*. *Tetrahedron Letters*, 2004. **45**(1): p. 207-211.
132. Iki, N., et al., *Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl- and sulfonylcalix[4]arenes and their coordination ability to metal ions*. *Tetrahedron Letters*, 1998. **39**(41): p. 7559-7562.
133. Morohashi, N., et al., *Selective oxidation of thiacalix[4]arenes to the sulfinyl and sulfonyl counterparts and their complexation abilities toward metal ions as studied by solvent extraction*. *Tetrahedron*, 2001. **57**(26): p. 5557-5563.
134. Iki, N., et al., *Novel molecular receptors based on a thiacalix[4]arene platform. Preparations of the di- and tetracarboxylic acid derivatives and their binding properties towards transition metal ions*. *Tetrahedron Letters*, 1999. **40**(41): p. 7337-7341.
135. Iki, N., et al., *Selective synthesis of three conformational isomers of tetrakis(ethoxycarbonyl)methoxythiacalix[4]arene and their complexation properties towards alkali metal ions*. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1998: p. 2745-2750.

136. Lamartine, R., et al., *Synthesis, X-ray crystal structure and complexation properties towards metal ions of new thiacalix[4]arenes*. Tetrahedron Letters, 2001. **42**(6): p. 1021-1024.
137. Lamare, V., et al., *Experimental and theoretical study of the first thiacalixcrowns and their alkali metal ion complexes*. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, 2001(10): p. 1920-1926.
138. Grun, A., et al., *Synthesis and alkali cation extraction ability of 1,3-alt-thiacalix[4]bis(crown) ethers*. Tetrahedron Letters, 2002. **43**(23): p. 4153-4156.
139. Csokai, V., et al., *Synthesis and alkali cation extraction ability of 1,3-alt-thiacalix[4]mono(crown) ethers*. Tetrahedron Letters, 2002. **43**(42): p. 7627-7629.
140. Lee, J.K., et al., *Rapid metal ions shuttling through 1,3-alternate thiacalix[4]crown tubes*. Journal of Organic Chemistry, 2003. **68**(17): p. 6720-6725.
141. Scheipers, A., et al., *Potentiometric ion-selective silicon sensors for the on-line monitoring of blood electrolytes*. Analytica Chimica Acta, 2001. **439**(1): p. 29-38.
142. Uhlig, A., et al., *Miniaturised ion-selective sensor chip for potassium measurement in a biomedical application*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996. **34**(1-3): p. 252-257.
143. Oesch, U., D. Ammann, and W. Simon, *Ion-Selective Membrane Electrodes For Clinical Use*. Clinical Chemistry, 1986. **32**(8): p. 1448-1459.
144. Dory, Y.L., J.M. Mellor, and J.F. McAleer, *Synthesis of phenyl substituted valinomycins*. Tetrahedron, 1996. **52**(4): p. 1379-88.
145. Petranek, J. and O. Ryba, *Potassium selective electrodes based on macrocyclic polyethers. Effect of structure of the neutral carriers on selectivity*. Analytica Chimica Acta, 1974. **72**(2): p. 375-80.
146. Tamura, H., K. Kimura, and T. Shono, *Effect of Plasticizer on the Selectivity of Potassium-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(Crown Ether)S*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1980. **53**(2): p. 547-548.
147. Toth, K., et al., *Novel Bis-Crown-Ether Derivatives for Potassium Sensors*. Analytical Letters, 1989. **22**(5): p. 1185-1207.
148. Toke, L., et al., *Benzocrown Derivatives as Ionophores for Alkali Cations.1. Synthesis of Urethane-Linked and Urea-Linked Mono-Crown and Bis-Crown Ethers*. Liebigs Annalen Der Chemie, 1988(4): p. 349-353.
149. Toke, L., et al., *Benzocrown Derivatives as Ionophores for Alkali Cations.2. Synthesis and Comparison of Urethane-Linked, Ether-Linked, and Ester-Linked Bis-Crown Compounds and Several Crow-Ring Free Analogs*. Liebigs Annalen Der Chemie, 1988(6): p. 549-554.
150. Toke, L., et al., *Benzocrown Derivatives as Ionophores for Alkali Cations.3. Synthesis of Ring-Cleaved Analogs of Benzocrown Ethers a Novel Method for Building up Crown Ether Rings*. Liebigs Annalen Der Chemie, 1988(8): p. 761-763.
151. Lindner, E., et al., *Bis-Crown Ether Derivatives as Ionophores for Potassium Selective Electrodes*. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1985. **322**(2): p. 157-163.
152. Lindner, E., et al., *Novel Bis(Crown Ether)-Based Potassium Sensor for Biological Applications*. Mikrochimica Acta, 1990. **1**(3-4): p. 157-168.
153. Reinhoudt, D.N., et al., *Development of Durable K⁺-Selective Chemically-Modified Field- Effect Transistors with Functionalized Polysiloxane Membranes*. Analytical Chemistry, 1994. **66**(21): p. 3618-3623.

154. Verkerk, U.H., et al., *Development of chemically modified ISFETs as durable sensors for continuous flow measurements*. Sensors and Actuators, B: Chemical, 1993. **13**(1-3): p. 221-5.
155. Gajowski, J., B. Rieckemann, and F. Umland, *Potassium-selective membrane electrodes based on the cryptand [2B2B2]*. Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie, 1981. **309**(5): p. 343-6.
156. Cross, G.G., T.M. Fyles, and V.V. Suresh, *Coated-Wire Electrodes Containing Polymer Immobilized Ionophores Blended with Poly(Vinyl Chloride)*. Talanta, 1994. **41**(9): p. 1589-1595.
157. Casnati, A., et al., *1,3-Alternate calix[4]arene-crown-5 conformers: new synthetic ionophores with better K⁺/Na⁺ selectivity than valinomycin*. Chemistry--A European Journal, 1996. **2**(4): p. 436-45.
158. Oesch, U. and W. Simon, *Life Time of Neutral Carrier Based Ion-Selective Liquid- Membrane Electrodes*. Analytical Chemistry, 1980. **52**(4): p. 692-700.
159. Rosatzin, T., et al., *Immobilization of Components in Polymer Membrane-Based Calcium-Selective Bulk Optodes*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(18): p. 2029-2035.
160. Gehrig, P., B. Rusterholz, and W. Simon, *Very Lipophilic Sodium-Selective Ionophore for Chemical Sensors of High Lifetime*. Analytica Chimica Acta, 1990. **233**(2): p. 295-298.
161. Qin, Y. and E. Bakker, *A copolymerized dodecacarborane anion as covalently attached cation exchanger in ion-selective sensors*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(21): p. 6002-6010.
162. Brunink, J.A.J., et al., *The Design of Durable Na⁺-Selective Chemfets Based on Polysiloxane Membranes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **378**(1-2): p. 185-200.
163. Rosatzin, T., et al., *Lipophilic and Immobilized Anionic Additives in Solvent Polymeric Membranes of Cation-Selective Chemical Sensors*. Analytica Chimica Acta, 1993. **280**(2): p. 197-208.
164. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Methacrylate-acrylate based polymers of low plasticiser content for potassium ion-selective membranes*. Analytica Chimica Acta, 1996. **324**(1): p. 47-56.
165. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Methacrylic-acrylic polymers in ion-selective membranes: achieving the right polymer recipe*. Analytica Chimica Acta, 2000. **403**(1-2): p. 77-89.
166. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Taking the plasticizer out of methacrylic-acrylic membranes for K⁺-selective electrodes*. Electroanalysis, 2000. **12**(3): p. 187-193.
167. Keil, L., G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, *Ion-selective electrode membrane system based on a vinyl chloride-vinyl alcohol copolymer matrix, and its role for accommodating grafted alkyl phosphate sensors*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1977. **102**(1213): p. 274-80.
168. Ebdon, L., A.T. Ellis, and G.C. Corfield, *Ion-selective polymeric-membrane electrodes with immobilized ion-exchange sites. Part I. Development of a calcium electrode*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1979. **104**(1241): p. 730-8.
169. Ebdon, L., A.T. Ellis, and G.C. Corfield, *Ion-selective polymeric-membrane electrodes with immobilized ion-exchange sites. Part II. Selectivity of and application studies on a calcium electrode*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1982. **107**(1272): p. 288-94.

170. Ellis, A.T., G.C. Corfield, and L. Ebdon, *Polymeric-membrane calcium-selective electrode with covalently bound ion-exchange sites*. Analytical Proceedings, 1980. **17**(2): p. 48-50.
171. Hobby, P.C., G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, *Calcium ion-selective electrode studies: covalent bonding of organic phosphates and phosphonates to polymer matrixes*. Analyst (Cambridge, United Kingdom), 1983. **108**(1286): p. 581-90.
172. Malinowska, E., et al., *Novel approach of immobilization of calix[4]arene type ionophore in 'self-plasticized' polymeric membrane*. Analytica Chimica Acta, 2000. **421**(1): p. 93-101.
173. Parzuchowski, P., et al., *Calix[4]arene derived tetraester receptors modified at their wide rim by polymerizable groups*. New Journal of Chemistry, 1999. **23**(7): p. 757-763.
174. Puntener, M., et al., *Response and diffusion behavior of mobile and covalently immobilized H⁺-ionophores in polymeric membrane ion-selective electrodes*. Electroanalysis, 2002. **14**(19-20): p. 1329-1338.
175. Lindner, E., et al., *Responses of H⁺ Selective Solvent Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes*. Talanta, 1993. **40**(7): p. 957-967.
176. Hammer, A., et al., *Chemical sensors based on novel polyurethane membranes with covalently bound ion-selective components*. Advances in Science and Technology (Faenza, Italy), 1999. **26**(Solid State Chemical and Biochemical Sensors): p. 63-68.
177. Puntener, M., et al., *Improving the lower detection limit of potentiometric sensors by covalently binding the ionophore to a polymer backbone*. Analytica Chimica Acta, 2004. **503**(2): p. 187-194.
178. Daunert, S. and L.G. Bachas, *Ion-Selective Electrodes Using an Ionophore Covalently Attached to Carboxylated Poly(Vinyl Chloride)*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(14): p. 1428-1431.
179. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *One-step synthesis of K⁺-selective methacrylic-acrylic copolymers containing grafted ionophore and requiring no plasticizer*. Electroanalysis, 2000. **12**(3): p. 178-186.
180. Heng, L.Y. and E.A.H. Hall, *Assessing a photocured self-plasticised acrylic membrane recipe for Na⁺ and K⁺ ion selective electrodes*. Analytica Chimica Acta, 2001. **443**(1): p. 25-40.
181. Qin, Y., et al., *Plasticizer-free polymer containing a covalently immobilized Ca²⁺-selective ionophore for potentiometric and optical sensors*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(13): p. 3038-3045.
182. Iglehart, M.L., et al., *Plasticized Poly(vinyl-Chloride) Properties and Characteristics of Valinomycin Electrodes - Current Time Responses to Voltage Steps*. Analytical Chemistry, 1988. **60**(10): p. 1018-1022.
183. Schneider, B., et al., *Spectropotentiometry: A new method for in situ imaging of concentration profiles in ion-selective membranes with simultaneous recording of potential-time transients*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(24): p. 4342-4350.
184. Pendley, B.D., et al., *A chronoamperometric method to estimate changes in the membrane composition of ion-selective membranes*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(19): p. 4599-4606.
185. Lindner, E., R.E. Gyurcsanyi, and R.P. Buck, *Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients*. Electroanalysis, 1999. **11**(10-11): p. 695-702.

186. Vigassy, T., R.E. Gyurcsanyi, and E. Pretsch, *Rotating ion-selective membrane electrodes for trace-level measurements*. *Electroanalysis*, 2003. **15**(15-16): p. 1270-1275.
187. Ceresa, A., T. Sokalski, and E. Pretsch, *Influence of key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. **501**(1-2): p. 70-76.
188. Sokalski, T., et al., *Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 2. Influence of composition of sample and internal electrolyte solution*. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**(6): p. 1210-1214.
189. Mathison, S. and E. Bakker, *Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors*. *Analytical Chemistry*, 1998. **70**(2): p. 303-309.
190. Vigassy, T., R.E. Gyurcsanyi, and E. Pretsch, *Influence of incorporated lipophilic particles on ion fluxes through polymeric ion-selective membranes*. *Electroanalysis*, 2003. **15**(5-6): p. 375-382.
191. Wang, H., L.L. Sun, and R.D. Armstrong, *Measurements of diffusion coefficients of the neutral ionophores in plasticized PVC membranes using small amplitude ac/dc techniques*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(9): p. 1491-1493.
192. Heng, L.Y., K. Toth, and E.A.H. Hall, *Ion-transport and diffusion coefficients of non-plasticised methacrylic-acrylic ion-selective membranes*. *Talanta*, 2004. **63**(1): p. 73-87.
193. Pendley, B.D. and E. Lindner, *A chronoamperometric method to estimate ionophore loss from ion-selective electrode membranes*. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**(17): p. 3673-3676.
194. Li, X.Z., S. Petrovic, and D.J. Harrison, *A Novel Spectroscopic Method to Image H₂O Distribution in Ion-Selective Membranes*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1990. **1**(1-6): p. 275-280.
195. Lindner, E., et al., *Spectroscopic in situ imaging of acid coextraction processes in solvent polymeric ion-selective electrode and optode membranes*. *Analytical Chemistry*, 1998. **70**(6): p. 1176-1181.
196. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. 2d ed.; Clarendon Press: Oxford, [Eng], 1975.
197. Long, R. and E. Bakker, *Optical determination of ionophore diffusion coefficients in plasticized poly(vinyl chloride) sensing films*. *Analytica Chimica Acta*, 2004. **511**(1): p. 91-95.
198. Lindner, E., R.E. Gyurcsanyi, and B.D. Pendley, *A glance into the bulk of solvent polymeric pH membranes*. *Pure and Applied Chemistry*, 2001. **73**(1): p. 17-22.
199. Inczédy, J., *Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása*. Műszaki Könyvkiadó, 1970.
200. Bakker, E., et al., *Determination of Complex-Formation Constants of Neutral Cation-Selective Ionophores in Solvent Polymeric Membranes*. *Analytical Chemistry*, 1994. **66**(4): p. 516-521.
201. Eyal, E. and G.A. Rechnitz, *Mechanistic Studies on the Valinomycin-Based Potassium Electrode*. *Analytical Chemistry*, 1971. **43**(8): p. 1090-1093.
202. Bakker, E. and E. Pretsch, *Ion-selective electrodes based on two competitive ionophores for determining effective stability constants of ion-carrier complexes in solvent polymer membranes*. *Analytical Chemistry*, 1998. **70**(2): p. 295-302.
203. Bakker, E. and E. Pretsch, *Potentiometric determination of effective complex formation constants of lipophilic ion carriers within ion-selective electrode membranes*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997. **144**(5): p. L125-L127.

204. Ceresa, A. and E. Pretsch, *Determination of formal complex formation constants of various Pb²⁺ ionophores in the sensor membrane phase*. *Analytica Chimica Acta*, 1999. **395**(1-2): p. 41-52.
205. Shultz, M.M., et al., *Potentiometric estimation of the stability constants of ion-ionophore complexes in ion-selective membranes by the sandwich membrane method: Theory, advantages, and limitations*. *Analytical Chemistry*, 2002. **74**(3): p. 510-517.
206. Mi, Y.M. and E. Bakker, *Determination of complex formation constants of lipophilic neutral ionophores in solvent polymeric membranes with segmented sandwich membranes*. *Analytical Chemistry*, 1999. **71**(23): p. 5279-5287.
207. Mi, Y.M. and E. Bakker, *Ion binding properties of the lipophilic H⁺-chromoionophore ETH 5294 in solvent polymeric sensing membranes as determined with segmented sandwich membranes*. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2000. **3**(3): p. 159-161.
208. Qin, Y., Y.M. Mi, and E. Bakker, *Determination of complex formation constants of 18 neutral alkali and alkaline earth metal ionophores in poly(vinyl chloride) sensing membranes plasticized with bis(2-ethylhexyl)sebacate and o-nitrophenyloctylether*. *Analytica Chimica Acta*, 2000. **421**(2): p. 207-220.
209. Qin, Y. and E. Bakker, *Quantitative binding constants of H⁺-selective chromoionophores and anion ionophores in solvent polymeric sensing membranes*. *Talanta*, 2002. **58**(5): p. 909-918.
210. Joshi, V.S. and B.V. Bhide, *Journal of the Indian Chemical Society*, 1960. **37**(8): p. 461-464.
211. Bereczki, R., et al., *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): p. 45-50.
212. Ungaro, R., B.E. Haj, and J. Smid, *Substituent Effects on Stability of Cation Complexes of 4'-Substituted Monobenzo Crown Ethers*. *Journal of the American Chemical Society*, 1976. **98**(17): p. 5198-5202.
213. Agai, B., et al., *Modified Crown Ethers. I. Carbonic-Acid Derivatives Containing One Crown Ether Unit. I*. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1982. **110**(1): p. 25-28.
214. Karasch, M.S. and C.F. Fuchs, *Journal of Organic Chemistry*, 1944. **9**: p. 370.
215. Wada, F. and T. Matsuda, *Benzo-15-Crown-5-Aluminium Chloride Complexes of Unusual Stability*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1980. **53**(2): p. 421-423.
216. Haines, A.H., I. Hodgkisson, and C. Smith, *Benzo-15-crown-5 derivatives. Synthesis and properties as ion-extraction and ion-transport agents*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999)*, 1983(2): p. 311-18.
217. Allinger, N.L., et al., *Conformational Analysis. LI. The Conformations of Cyclohexanone Rings in Simple Molecules*. *Journal of the American Chemical Society*, 1966. **88**: p. 2999.
218. Allinger, N.L. and W. Szkrybalo, *Conformational analysis. LXII. solvolysis and deamination studies of the 5-t-butylcyclooctyl system*. *Tetrahedron*, 1968. **24**(13): p. 4699.
219. Kimura, K., T. Maeda, and T. Shono, *Extraction of alkali metal picrates with poly- and bis(crown ether)s*. *Talanta*, 1979. **26**(10): p. 945-9.
220. Craggs, A., G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, *Journal of Chemical Education*, 1974. **51**: p. 541.

221. Umezawa, Y., K. Umezawa, and H. Sato, *Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes - Recommended Methods for Reporting $K_a, B(Pot)$ Values - (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 1995. **67**(3): p. 507-518.
222. Kimura, K., et al., *Potassium-Selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(Crown Ether) and Poly(Crown Ether)*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1979. **95**(1): p. 91-101.
223. Wong, K.H. and H.L. Ng, *Synthesis of Bis-Benzo-15-Crown-5 and Bis-Benzo-18-Crown-6 Ethers*. Tetrahedron Letters, 1979(44): p. 4295-4296.
224. Saeki, Y. and T. Emura, *Technical progresses for PVC production*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(10): p. 2055-2131.
225. Lindner, E., K. Tóth, and E. Pungor, *Dynamic characteristics of ion-selective electrodes*. CRC Press; Boca Raton, FL., 1988.
226. Toth, K., et al., *Plasticized Polyvinyl-Chloride) Properties and Characteristics of Valinomycin Electrodes.2. Low-Frequency, Surface-Rate, and Warburg Impedance Characteristics*. Analytical Chemistry, 1986. **58**(13): p. 2741-2744.
227. Kellner, R., et al., *Ftir-Atr Spectroscopic Analysis of Bis-Crown Ether Based PVC-Membranes.2. The Diffusion Behavior of K^+ -Complexes in the System of PVC Dioctylsebacate Crown-Ether BME-44 - Ex-Situ-Studies on Dried Membranes*. Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie, 1987. **328**(6): p. 464-468.
228. Armstrong, R.D., *Mechanistic Aspects of the K^+ Ion-Selective Electrode Based on Valinomycin PVC*. Electrochimica Acta, 1987. **32**(11): p. 1549-1552.