

## 108. Stromloser Ionentransport und Potentiometrie an Membranen mit Chromoionophoren für $\text{Li}^+$ und $\text{UO}_2^{2+}$

von Alois Villiger, Werner E. Morf und Wilhelm Simon

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(27. XII. 83)

---

### Zero-current Ion-transport Studies and Potentiometric Measurements on Membranes Containing Chromoionophores for $\text{Li}^+$ and $\text{UO}_2^{2+}$

#### Summary

Non-macrocyclic ionophores for  $\text{Li}^+$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  have been substituted with a diphenylmaleimide unit. In membranes the obtained chromoionophores induce the same ion-selectivity and ion-transport behavior as the unsubstituted ligands.

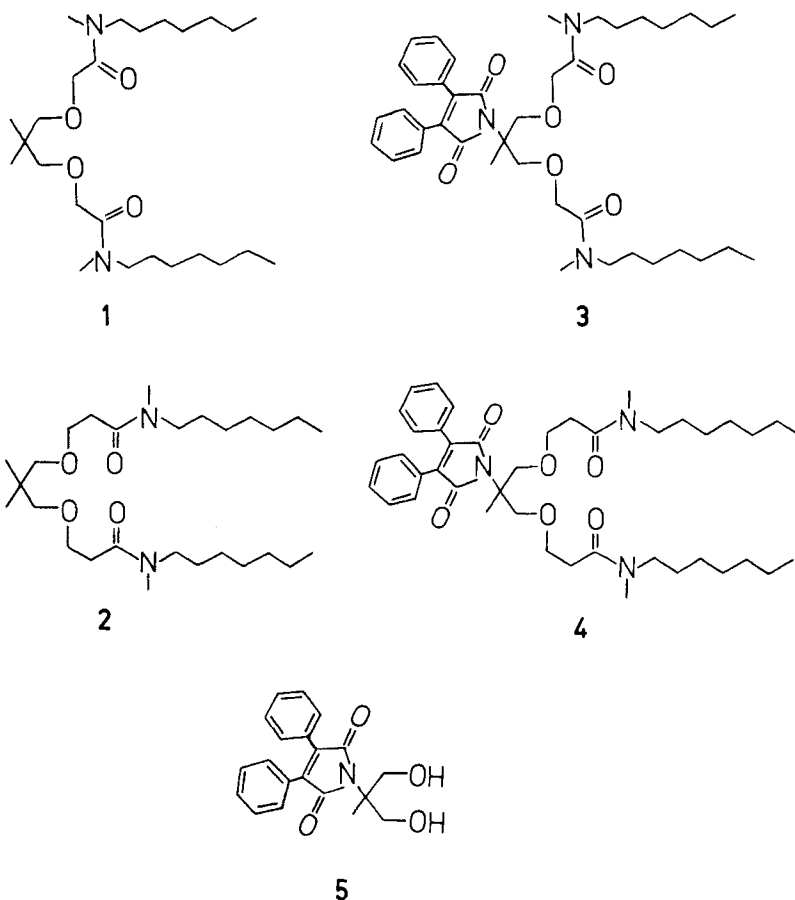
---

**1. Einleitung.** – Im Hinblick auf die analytische Verfolgung der Wechselwirkung von Ionophoren mit Kationen wurden bekannte Trägerliganden für gewisse Ionen mit fluoreszierenden funktionellen Gruppen substituiert. Für derartige Verbindungen wurde die Bezeichnung Fluoroionophore (allgemeiner Chromoionophore) eingeführt [1]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Einführung von fluoreszierenden funktionellen Gruppen das Ionenselektivitäts- und Transportverhalten beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden die Ionophore **1** (für  $\text{Li}^+$ ) und **2** (für  $\text{UO}_2^{2+}$ ) und die entsprechenden Chromoionophore **3** und **4** (*Schema*) hergestellt und in Membranen untersucht.

**2. Potentiometrisches Verhalten von Membranen mit den Ionophoren 1-4.** – Die an Polyvinylchlorid (PVC)-Membranelektroden mit den Liganden **1-4** nach der Methode der getrennten Lösungen [2] gemessenen Selektivitäten sind in *Figur 1* dargestellt. Die angegebenen Selektivitätsfaktoren stehen für die Bevorzugung des betreffenden Kations  $\text{M}^{z+}$  relativ zu  $\text{Li}^+$  ( $K_{\text{LiM}}^{\text{Pot}}$ ) bzw. relativ zu  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $K_{\text{UO}_2\text{M}}^{\text{Pot}}$ ) durch die Membran. Aus *Figur 1* geht hervor, dass die potentiometrisch an Membranen ermittelten Selektivitäten von **1** und **2** auch nach der Einführung der fluoreszierenden funktionellen Gruppen (vgl. **3** und **4**) weitgehend erhalten bleiben.

Die Steilheiten der Elektrodenfunktionen (EMK-Werte als Funktion des Logarithmus der Kationenaktivitäten) betragen für  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  M Lösungen von LiCl 57,5 mV (**1**) [3] bzw.  $58,0 \pm 0,2$  mV (**3**). Dies entspricht annähernd dem theoretischen Wert von 59,16 mV (25°). Für  $\text{UO}_2^{2+}$ -Lösungen im Aktivitätsbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  M wurden an Membranelektroden mit **2** Steilheiten von  $62 \pm 2$  mV ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ) sowie  $58 \pm 1$  mV ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) gemessen. Für Membranen mit **4** liegen die ent-

## Schema



sprechenden Werte bei  $56 \pm 2$  mV ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , Bereich  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  M) bzw. bei  $56 \pm 3$  mV ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , Bereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  M). Entsprechend früheren Beobachtungen sind diese Steilheiten (theoretisch: 59,16 mV,  $25^\circ$ ) mit  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  als permeierender Spezies vereinbar [4].

**3. Stromloser Ionentransport an Membranen mit den Ionophoren 1 und 3.** – Die Fluoroionophore 3 und 4 sowie zahlreiche verwandte lipophile synthetische Verbindungen [5–7] verhalten sich in organischen Flüssigmembranen als Trägerliganden für Kationen (vgl. Kap. 2). Sie bilden dabei selektiv Komplexe mit bestimmten Ionensorten und vermögen diese Substrate durch die lipophile Membranphase zu transportieren. Als sog. treibende Kräfte für den Ionentransport wirken elektrische Potentialgradienten (in Elektrodialyseexperimenten [7–10]) oder Konzentrationsgradienten (in stromlosen Transportexperimenten [10–13]).

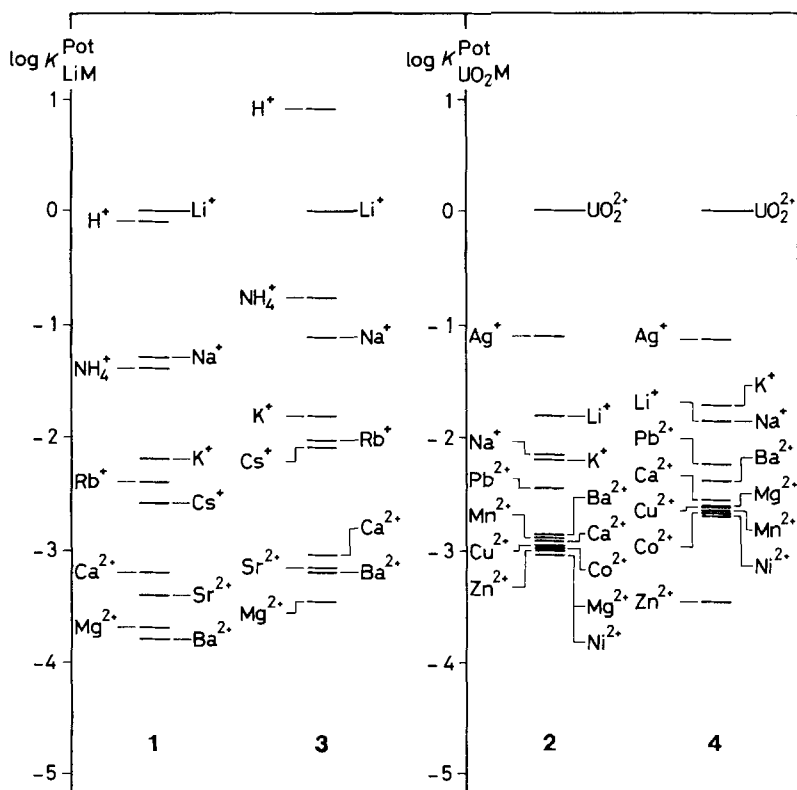


Fig. 1. Potentiometrisch ermittelte Selektivitätsfaktoren ( $\log K_{LiM}^{Pot}$  bzw.  $\log K_{UO_2M}^{Pot}$ ) von PVC-Membranen mit den Liganden 1–4 (0,1M Lösungen der Chloride, 25°)

Stromlose Kationentransporte durch Flüssigmembranen mit hochselektiven, elektrisch neutralen Trägern S lassen sich dann realisieren, wenn die Membranphase gleichzeitig auch lipophile Anionen  $X^-$  enthält, die mit den kationischen Spezies Assoziante bzw. Komplexe bilden. In solchen Systemen ist ein gekoppelter Gegentransport von z. B. einfach geladenen Kationen nach folgendem Mechanismus möglich [13]: 1) An der Phasengrenze bei  $x=d$  (Lösung 2) werden Kationen  $J^+$  in die Membran aufgenommen, diffundieren als Assoziante  $JX$  durch die organische Phase und werden auf der anderen Seite wieder freigesetzt; 2) an der Phasengrenze bei  $x=0$  (Lösung 1) werden dafür Kationen  $I^+$  in Form von Trägerkomplexen  $IS_n^+$  extrahiert und nach Bildung von Assoziaten  $IS_nX$  durch die Membran transportiert. Der Kreislauf schliesst sich mit der Freisetzung dieser Ionensorte und der Rückdiffusion der freien Träger.

Treibende Kräfte für diesen Transportzyklus sind Konzentrationsgradienten der  $I^+$ -Ionen (Lösung 2 anfangs ohne  $I^+$ -Ionen) und/oder der  $J^+$ -Ionen (Lösung 1 anfangs ohne  $J^+$ ).

Eine theoretische Behandlung solcher Membransysteme hat ergeben, dass die Kationenflüsse im stationären Zustand durch die *Gleichung 1* bestimmt sind [12][13]:

$$J_i = -J_j = \frac{Dc_x^{\text{tot}}}{d} \left[ \frac{a_i'}{a_i' + K_{ij}^{\text{Tr}}} - \frac{a_i''}{a_i'' + K_{ij}^{\text{Tr}}} \right] \quad (1)$$

mit

$J_i, J_j$  Fluss von  $I^+$  bzw.  $J^+$  durch die Membran [ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]

$a_i', a_j'$  Aktivität von  $I^+$  bzw.  $J^+$  in *Lösung 1*

$a_i'', a_j''$  Aktivität von  $I^+$  bzw.  $J^+$  in *Lösung 2*

$K_{ij}^{\text{Tr}}$  Transport-Selektivitätskoeffizient

$D$  mittlerer Diffusionskoeffizient der Kationen (Assoziate) in der Membran

$c_x^{\text{tot}}$  Gesamtkonzentration der lipophilen Anionen  $X^-$  (Ionenaustauschzentren) in der Membran

$d$  Membrandicke

Dabei entspricht  $K_{ij}^{\text{Tr}}$  der Gleichgewichtskonstanten für die massgebliche Ionenaustauschreaktion an den Phasengrenzen:



Nach *Gleichung 1* lauten die Bedingungen für eine maximale Transportleistung:

$$a_i' \gg K_{ij}^{\text{Tr}} a_j' \text{ und } K_{ij}^{\text{Tr}} a_j'' \gg a_i'' \quad (2)$$

Diese Voraussetzungen sind am ehesten für  $K_{ij}^{\text{Tr}} \approx 1$  gegeben, während für  $K_{ij}^{\text{Tr}} \gg 1$  oder  $K_{ij}^{\text{Tr}} \ll 1$  weitaus geringere Mengen an Kationen umgesetzt werden [12] [13]. Stromlose Ionentransportexperimente können demnach nur dann erfolgreich verlaufen, wenn es gelingt, den ersten Grenzfall in die Praxis umzusetzen. Im Idealfall ergibt sich mit den *Gleichungen 1* und *2* die *Gleichung 3* für die Anzahl Mole Kationen,  $n_i$ , welche während der Zeit  $t$  durch eine Membran mit dem Querschnitt  $A$  [ $\text{cm}^2$ ] transportiert werden:

$$n_i = J_i A t = A \frac{Dc_x^{\text{tot}}}{d} t \text{ (für } K_{ij}^{\text{Tr}} \approx 1) \quad (3)$$

beziehungsweise

$$n_i = n_x^{\text{tot}} \frac{t}{2 t_D} \quad (4) \quad t_D = \frac{d^2}{2 D} \quad (5)$$

Dabei entspricht  $n_x^{\text{tot}} = A d c_x^{\text{tot}}$  offensichtlich der Anzahl Mole verfügbarer Ionenaustauschzentren in der Membran,  $t_D$  ist die mittlere Diffusionszeit in der Membran und somit ist  $2 t_D$  die durchschnittliche Zeit, welche die Ionenaustauschzentren für das zweimalige Durchqueren der Membran pro Transportzyklus benötigen. Die Anzahl solcher Zyklen pro Sekunde,  $(2 t_D)^{-1}$ , kann als Umsatzzahl ('turnover number') des Transportsystems bezeichnet werden.

Diese Modellbetrachtungen sind insofern nicht ganz realistisch, als sie bereits zur Zeit  $t=0$  einen stationären Zustand innerhalb der Membranphase voraussetzen

(vgl. *Gl. 1*). In Wirklichkeit beansprucht aber die Einstellung dieses Zustands eine bestimmte Zeitspanne  $\tau$  und führt zu einer Verzögerung des Transportvorgangs. Eine korrekte Beschreibung leitet sich aus den *Fickschen* Gesetzen ab. Mit der Randbedingung, dass die Membran bei Versuchsbeginn ausschliesslich die Kationensorte  $J^+$  enthält, werden die *Gleichungen 6* und *7* erhalten [14]:

$$n_i = \frac{ADc_x^{\text{tot}}}{d} \left[ t - \frac{d^2}{6D} + \frac{2d^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / d^2) \right] \quad (6)$$

beziehungsweise

$$n_i = \frac{n_x^{\text{tot}}}{2t_D} \left[ t - 0,33 t_D + 0,41 t_D \exp(-4,9 t/t_D) - \dots \right] \quad (7)$$

Offensichtlich beträgt die effektive Zeitverschiebung des Transportvorgangs ein Drittel der Diffusionszeit  $t_D$  ( $\tau = 0,33 t_D$ ). Diese Einstellzeit kann im Extremfall im Bereich von mehreren Stunden liegen (vgl. *unten*).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals stromlose  $\text{Li}^+$ -Transportexperimente an künstlichen Membranen durchgeführt. Als Träger dienten dabei die Liganden **1** bzw. **3**, während als lipophile Anionen einerseits Protonenträger (Entkoppler der oxydativen Phosphorylierung), wie [3-Chlor-4-(octadecyloxy)phenyl]-hydrazono-propandinitril (*OCPH*), *p*-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol (*POPH*), Pentachlorphenol (*PCPH*) [13] oder 3-Hydroxy-*N*-dodecylpicolinamid [15], und andererseits Tetra(*p*-chlorphenyl)borat (*KTpClPB*) eingesetzt wurden. Die verwendeten PVC-Flüssigmembranen enthielten die Weichmacher (*o*-Nitrophenyl)octyläther oder Tri(2-äthylhexyl)-phosphat (*TEHP*) (vgl. *Exper. Teil*).

Membranen verschiedenster Zusammensetzung wurden in der folgenden Messanordnung eingesetzt:



Dabei sollte durch den vorgelegten pH-Gradienten ein  $\text{Li}^+$ -Transport ausgelöst werden (Ion  $I^+$ :  $\text{Li}^+$ , Ion  $J^+$ :  $\text{H}^+$ ). Erwartungsgemäss konnte für Membranen ohne  $\text{Li}^+$ -selektive Ionophore bzw. ohne Zusatz von lipophilen Anionen kein messbarer Transport von  $\text{Li}^+$ -Ionen nachgewiesen werden. Eher überraschend war dagegen der experimentelle Befund, dass der Einbau von Protonenträgern in Membranen mit **1** ganz im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Arbeiten [10] [13] zu keiner Verbesserung der Transportleistung führte. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Stabilität der Komplexe zwischen dem Ion  $\text{Li}^+$  und Ligand **1** zu gering ( $K_1 = 61 \pm 9 \text{ kg mol}^{-1}$  in EtOH [16]) und die Wechselwirkung zwischen  $\text{H}^+$  und den Protonenträgern zu ausgeprägt ist ( $\text{p}K \geq 5,0$  in Wasser [13]), so dass schliesslich  $K_{\text{LiH}}^{\text{I}} \gg 1$  wird. Eine signifikante Zunahme des  $\text{Li}^+$ -Transports unter gleichen experimentellen Bedingungen wurde hingegen durch den Zusatz der äusserst schwach basischen Membrankomponente *KTpClPB* und die Wahl von Tri(2-äthylhexyl)-phosphat als Membranlösungsmittel erreicht (Kurve B in *Fig. 2*).

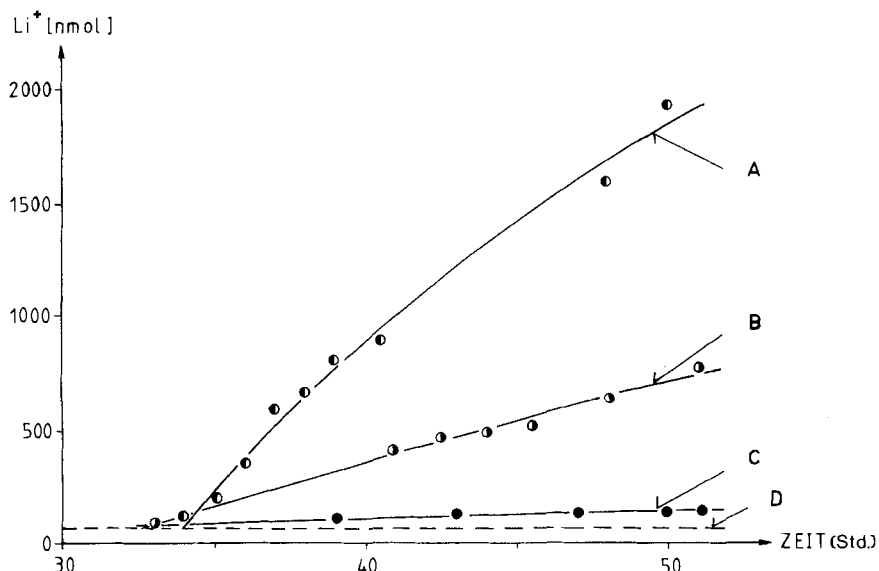
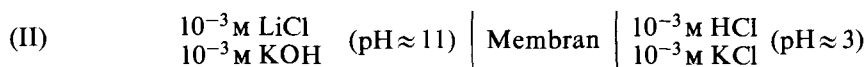


Fig. 2.  $\text{Li}^+$ -Transport durch Membranen mit dem Liganden 1 (vgl. Schema) im pH-Gradienten (A: Membran mit KTpCIPB in Versuchsanordnung II; B: Membran mit KTpCIPB in Versuchsanordnung I; C: Membran ohne KTpCIPB in Versuchsanordnung II; D: Detektionslimite (60 nmol in 20 g Lösung 2))

Eine weitere Verbesserung wurde bei Transportexperimenten mit grösserem pH-Gradienten und gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{K}^+$ -Ionen in den Aussenlösungen realisiert. Diese Versuche (Kurve A in Fig. 2) wurden am folgenden System durchgeführt:



Hier ergab sich sogar in Abwesenheit der Membrankomponente KTpCIPB noch eine gewisse Überführung von Kationen (Kurve C in Fig. 2). In allen diesen Experimenten an 20  $\mu\text{m}$  dicken PVC-Membranen wurde aber erst nach rund 30 Std. Versuchsdauer eine nachweisbare  $\text{Li}^+$ -Konzentration in Lösung 2 festgestellt. Dies erklärt sich vermutlich dadurch, dass die gegentransportierten  $\text{H}^+$ -Ionen in der Membran teilweise in Wasserclustern immobilisiert sind [9]. So ergeben Abschätzungen nach den Gleichungen 5 und 7 einen mittleren Diffusionskoeffizienten von lediglich  $D \approx 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , während die üblichen Diffusionskoeffizienten von lipophilen Komponenten in Membranen dieses Typs um einen Faktor von rund  $10^3$  höher liegen [9] [17].

Wesentlich kürzere Einstellzeiten wurden mit einer Versuchsanordnung erzielt, in der anstelle eines pH-Gradienten ein  $\text{K}^+$ -Konzentrationsgradient vorgegeben wurde:



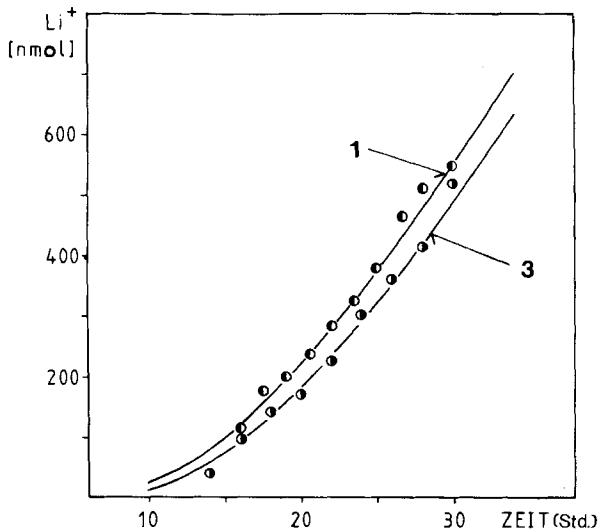
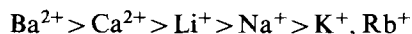


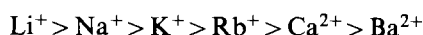
Fig. 3.  $\text{Li}^+$ -Transport durch Membranen mit Ligand 1 bzw. 3 (vgl. Schema) im  $\text{K}^+$ -Konzentrationsgradienten (Die experimentellen Werte wurden mit der Versuchsanordnung III ermittelt; die Membranen enthielten  $\text{KTPClPB}$  als Zusatz. Die Kurven wurden nach Gl. 7 mit  $n_{\text{K}^+}^{\text{tot}} = 5400 \text{ nmol}$  und  $t_D = 63 \text{ Std.}$  (Ligand 1) bzw. mit  $n_{\text{K}^+}^{\text{tot}} = 4600 \text{ nmol}$  und  $t_D = 55 \text{ Std.}$  (Ligand 3) berechnet)

Anhand derartiger Experimente wurde das Kationentransportverhalten des neuen Liganden 3 in PVC-Flüssigmembranen mit jenem des früher beschriebenen [3] [18]  $\text{Li}^+$ -Ionophors 1 verglichen. Eine Gegenüberstellung der Messresultate findet sich in *Figur 3*. Diese Ergebnisse belegen, dass Membranen mit 1 und 3 praktisch identische Transporteigenschaften zeigen. Die Einführung der fluoreszierenden funktionellen Gruppe in das Ligandgerüst hat demnach zu keiner Einbusse der Trägereigenschaften geführt; Ligand 3 darf somit als Fluoroionophor bezeichnet werden. Diese Versuche erlauben eine Überprüfung der Anwendbarkeit der theoretisch abgeleiteten Beziehungen. Wie die berechneten Kurven in *Figur 3* zeigen, lassen sich die experimentellen Daten ausgezeichnet mit *Gleichung 7* beschreiben.

**4. Absorptions (UV/VIS.)- und Fluoreszenz-Messung der Wechselwirkung von 3 mit Alkali- und Erdalkali-Ionen.** – Wie verschiedentlich dargelegt wurde [5–7] [16] [19], ist die Selektivität der Wechselwirkungen von Ionen mit Ionophoren in einem Einphasensystem (z. B. Komplexbildung in äthanolischer Lösung) im allgemeinen nicht identisch mit der Selektivität im Zweiphasensystem Membran/wässrige Lösung. So wurde für 1 in EtOH eine Reihenfolge der Komplexstabilitätskonstanten  $K_1$  von



beobachtet [16], während aus potentiometrischen Messungen an Membranen in wässrigen Lösungen (PVC-Membranelektrode mit **1**, vgl. *Fig. 1*) die folgende Selektivitätssequenz ermittelt wurde:



Dieses Selektivitätsverhalten wird durch die Einführung der fluoreszierenden Gruppe nur insofern beeinflusst, als im Einphasensystem EtOH nunmehr  $\text{Ca}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ba}^{2+}$  bevorzugt zu sein scheint. So wird in äthanolischer Lösung UV.-spektrometrisch eine starke Wechselwirkung von **3** mit  $\text{Ca}^{2+}$  festgestellt (vgl. *Fig. 4*), wogegen das UV.-Spektrum von **3** in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ba}^{2+}$  nur unbedeutend verändert wird. Die Verbindung **3** verhält sich jedoch in Membranen als Ionophor für  $\text{Li}^+$  (vgl. *oben*). In Analogie wird nur in Gegenwart

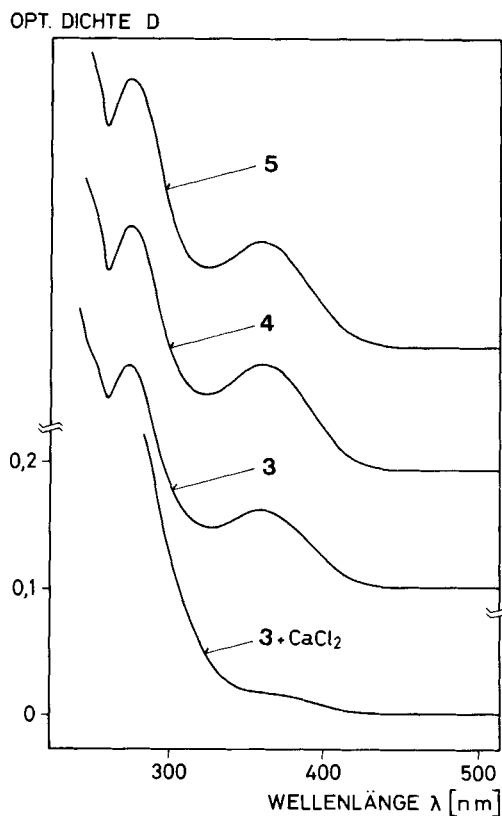


Fig. 4. UV./VIS.-Spektren der Verbindungen **3-5** in EtOH und Einfluss einer Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  auf das Spektrum von **3** (Die Spektren sind in Richtung der Ordinate gegeneinander verschoben, aber im gleichen Maßstab dargestellt)



von  $\text{Ca}^{2+}$  eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet (vgl. Fig. 5). Diese Abnahme der Fluoreszenzintensität ist dabei proportional dem Konzentrationsverhältnis  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ligand}]$  im Bereich von 0 bis 1,2 (vgl. Fig. 6). Die beschrie-

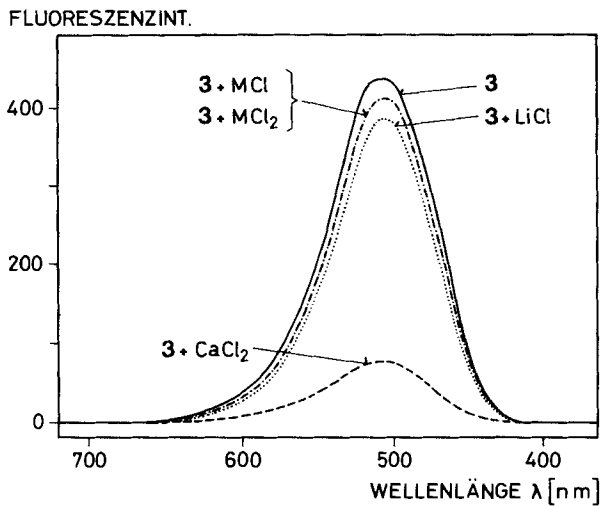


Fig. 5. Einfluss der Zugabe verschiedener Metallchloride (vgl. Text) auf das Fluoreszenzspektrum von 3 in EtOH

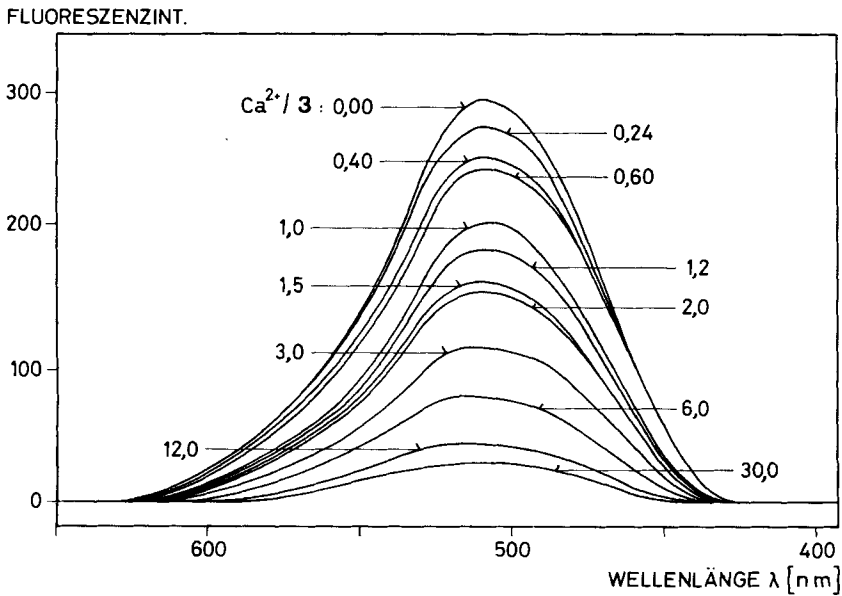


Fig. 6. Veränderung des Fluoreszenzspektrums von 3 mit zunehmendem  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ligand}$ -Konzentrationsverhältnis (molar)

benen Liganden können demnach grundsätzlich als selektive Fluoreszenzindikatoren für bestimmte Metall-Ionen eingesetzt werden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Membranen für die potentiometrischen Messungen.  $\text{Li}^+$ -selektive Membranen enthielten 5,8 Gew.-% **1**, 62,8 Gew.-% Tri(2-äthylhexyl)-phosphat (TEHP; zur Synthese, E. Merck AG, D-6100 Darmstadt) und 31,4 Gew.-% Polyvinylchlorid (PVC; SDP hochmolekular, Lonza AG, CH-3930 Visp) [3] bzw. 1,2 Gew.-% **3**, 64,4 Gew.-% TEHP und 34,4 Gew.-% PVC. Uranyl-selektive Membranen enthielten 2,8 Gew.-% **2**, 63,9 Gew.-% 1-Chlornaphthalin (puriss., Fluka AG, CH-9470 Buchs) und 33,3 Gew.-% PVC bzw. 2,5 Gew.-% **4**, 63,8 Gew.-% 1-Chlornaphthalin und 33,7 Gew.-% PVC. Die Membranherstellung entspricht den Angaben in [12].

**Membranen für die Transportexperimente.** Die Zusammensetzung der untersuchten Membranen (Dicke  $\approx 20 \mu\text{m}$ ) war 1–2 Gew.-% **1** bzw. **3**, 0,5–1,5 Gew.-% Additive (vgl. Text), 63–66 Gew.-% TEHP oder (*o*-Nitrophenyl)octyläther (hergestellt nach [20]) und 32–34 Gew.-% PVC. Die erfolgreich eingesetzten Membranen enthielten Kalium-tetra(*p*-chlorphenyl)borat (hergestellt nach [21]) als Additiv und TEHP als Weichmacher.

**Potentiometrische Messungen.** Sie wurden an der Messkette  $\text{Hg}$ ;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{KCl}$  (ges.)|Brückenelektrolyt|Messgut|Membran|Innenlösung;  $\text{AgCl}$ ;  $\text{Ag}$  bei  $25^\circ$  ausgeführt. Als Brückenelektrolyt diente eine 3 M  $\text{KCl}$ -Lösung, eine 1 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung [4] oder eine 0,1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung [3]. Als Innenlösung wurde für die  $\text{Li}^+$ -Sensoren eine  $10^{-2}$  M  $\text{LiCl}$ -Lösung und für die Uranylsensoren  $10^{-3}$  M  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  und  $10^{-3}$  M  $\text{HCl}$  gewählt. Die gemessene EMK wurde jeweils um den Beitrag des Flüssigkeitspotentials zwischen Brückenelektrolyt und Messgut korrigiert [22]. Aktivitätskoeffizienten wurden nach Debye-Hückel berechnet [4] [22]. Die Selektivitätskoeffizienten wurden auf der Basis der Nicolsky-Gleichung ermittelt [2], wobei die theoretische Steilheit der Elektrodenfunktion eingesetzt wurde (59,16 mV, vgl. Text).

**Ionentransportexperimente.** Die Messzelle, in welcher die Membran zwischen zwei Elektrolytkammern von je 20 ml eingespannt war, entspricht den Angaben in [8] [12] [13]. Lösung 1 enthielt jeweils  $10^{-3}$  M  $\text{LiCl}$  (vgl. Text). Die Bestimmung der  $\text{Li}^+$ -Konzentration in Lösung 2 erfolgte mittels flammenloser Atomabsorptionsspektroskopie [23]. Dazu wurden pro Messpunkt je drei 20- $\mu\text{l}$ -Proben entnommen und analysiert.

**Absorptions (UV/VIS.)-Messungen.** Die Absorptionsspektren im Bereich von 200 bis 500 nm wurden bei  $22^\circ$  mit Quarzküvetten von 10 mm Schichtdicke auf einem Spektrophotometer Uvikon 810 (Kontron AG, CH-8048 Zürich) aufgenommen. Es wurden ca.  $2 \cdot 10^{-5}$  M Lösungen der Verbindungen **3** bis **5** in EtOH eingesetzt. Zur Abklärung der Wechselwirkungen von **3** und **4** mit Alkali- und Erdalkalitionen wurden die äthanolischen Lösungen mit ca. 20 mg/10 ml der entsprechenden Metallchloride (p. a., E. Merck AG) äquilibriert, filtriert und anschließend spektroskopisch untersucht.

**Fluoreszenzmessungen.** Die Emissionsspektren wurden im Bereich von 400 bis 700 nm bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm auf einem Gitter-Fluoreszenzspektrometer Modell 300 mit 10-mm-Quarzküvette (Perkin-Elmer und Co. GmbH, Bodenseewerk, D-7770 Überlingen) bei  $25^\circ$  aufgezeichnet. Es wurden äthanolische Lösungen untersucht, die an Fluoroionophor 10–20  $\mu\text{M}$  waren. Die Fluoreszenzspektren sind nicht korrigiert für geräteabhängige Parameter.

**Weitere Charakterisierung der Ionophoren.** Die Aufnahmetechnik und Symbolik entspricht [23]. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel Typ 60 (70–230 mesh ASTM, E. Merck AG) verwendet.

**Herstellung der Verbindungen 3–5.** – Herstellung von N-(1,3-Dihydroxy-2-methyl-2-propyl)-2,3-diphenyl-maleinimid (**5**). Erhitzen von 10 g (40 mmol) 2,3-Diphenylmaleinsäureanhydrid [24] [25] und einer äquivalenten Menge (4,2 g, 40 mmol) 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (purum, Fluka AG, CH-9470 Buchs) in 100 ml N,N-Dimethylformamid und 50 ml Toluol unter Rückfluss während ca. 12 Std. ergab nach dem üblichen Aufarbeiten und Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan 11,08 g (82%) **5**.

*Herstellung von N,N'-Diheptyl-N,N',5-trimethyl-5-(2,3-diphenyl-maleinimido)-3,7-dioxanonandiamid (3).* Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,4 g (12,2 mmol) Diazoessigsäureäthylester (*purum, Fluka AG*) und 2,05 g (6,1 mmol) **5** in 60 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> wurden katalytische Mengen Bortrifluorid-äthylätherat (*prakt., Fluka AG*) unter Rühren langsam getropft. Nach der Zugabe wurde die Lösung während ca. 20 Std. bei RT. und danach 1 Std. bei 40° gerührt und eingedampft. Der noch stark verunreinigte Diester wurde dann an einer Kieselsäure mit CHCl<sub>3</sub> chromatographiert. Es wurden 0,59 g (19,5%) reiner Diester erhalten. Diester (0,58 g, 1,14 mmol), Methylheptylamin (1,47 g, 11,4 mmol, *purum, Fluka AG*) und eine katalytische Menge 2-Hydroxypyridin (*pract., Fluka AG*) wurden in 100 ml wasserfreiem Dioxan 6 Tage bei 80° gerührt, die Lösung eingedampft und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit CHCl<sub>3</sub>/Essigester 1:1 zuerst vorgereinigt. Durch anschliessende Flash-Chromatographie mit demselben Laufmittelgemisch wurden 0,21 g (27%) **3** (*ETH 358*) erhalten. – UV. (EtOH): 272 (9100), 360 (3910). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1770 (w), 1705, 1645. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,85 (t, 6 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,1–1,8 (br., 23 H, 10 CH<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>C–C(5)); 2,85 und 2,9 (2 s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>–N); 3,3 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>–N); 3,9 (d, 2 H) und 4,15 (m, 6 H, 4 CH<sub>2</sub>–O); 7,3 (m, 10 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (C(7')); 20,0 (C(5)–CH<sub>3</sub>); 22,6 (C(6')); 26,8 (C(3')); 27,1 und 28,4 (C(2')); 29,1 (C(4')); 31,8 (C(5')); 33,1 und 34,3 (N–CH<sub>3</sub>); 47,9 und 48,9 (C(1')); 63,0 (C(5)); 70,3 und 70,7 (C(2), C(8)); 72,6 und 72,8 (C(4), C(6)); 128,4, 128,8, 129,6, 130,1 und 136,1 (aromat. und olefin. C); 168,6 und 168,8 (C(1), C(9)); 171,7 (N–CO). – MS.: 675 (29, M<sup>+</sup>), 520 (6), 505 (100), 489 (32), 475 (46), 337,5 (4), 318 (10), 304 (16), 302 (21), 289 (30), 256 (10), 240 (10), 200 (63), 178 (18), 170 (24), 156 (18), 142 (10), 128 (15), 86 (13), 74 (5), 57 (28), 44 (27).

C<sub>40</sub>H<sub>57</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 71,08 H 8,50 N 6,22 O 14,20%  
(675,91) Gef. „ 70,93 „ 8,56 „ 6,24 „ 14,18%

*Herstellung von N,N'-Diheptyl-N,N',6-trimethyl-6-(2,3-diphenyl-maleinimido)-4,8-dioxaundecandiamid (4).* Maleinimid **5** (5,0 g, 14,83 mmol) wurde in 200 ml Benzol gelöst, mit 1,57 g (29,6 mmol) Acrylnitril (*puriss., Fluka AG*) und einer katalytischen Menge Na versetzt, und die Lösung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und eingedampft. Die Reinigung des Dinitrils erfolgte durch Säulenchromatographie mit CHCl<sub>3</sub> und anschliessend mit CHCl<sub>3</sub>/Essigester 3:1; 1,14 g (17%) reines Dinitril wurden erhalten. Das Dinitril (0,87 g, 1,96 mmol) wurde mit 10 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 50 Std. bei RT. gerührt, die Lösung eingedampft, der Rückstand in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und filtriert. Durch Einengen des Filtrats wurden 0,73 g (77%) Dicarbonsäure erhalten.

Zu einer Lösung von einigen Tropfen Pyridin und 0,73 g (1,52 mmol) Dicarbonsäure in 50 ml trockenem Benzol wurden 3 g (23,81 mmol) Oxalylchlorid (*purum, Fluka AG*) langsam gegeben; danach wurde 15 Std. bei RT. und anschliessend 5 Std. bei 50° gerührt. Nach dem Abdampfen des Benzols wurden 0,77 g (98%) Säuredichlorid erhalten.

Das in 50 ml trockenem Benzol gelöste Säuredichlorid (0,77 g, 1,5 mmol) wurde langsam einer Lösung von 0,39 g (3 mmol) Methylheptylamin (*purum, Fluka AG*) und Pyridin, in 50 ml trockenem Benzol, zugetropft. Das Gemisch wurde bei RT. 15 Std. gerührt und anschliessend i.V. eingedampft, der Rückstand in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen und die org. Phase danach eingedampft. Das rohe Diamid **4** wurde an einer Säule mit CHCl<sub>3</sub>/Essigester 3:1 chromatographiert. Durch anschliessende Flash-Chromatographie mit CHCl<sub>3</sub>/Essigester 3:1 wurden 0,35 g (32%) **4** (*ETH 348*) erhalten. – UV. (EtOH): 272 (8950), 360 (4080). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1770 (w), 1705, 1630. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,85 (t, 6 H, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,1–1,8 (br., 23 H, 10 CH<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>C–C(6)); 2,55 (t, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>–CO); 2,8 und 2,9 (2 s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>–N); 3,25 (m, 4 H, 2 CH<sub>2</sub>–N); 3,8 (m, 6 H) und 4,05 (d, 2 H, 4 CH<sub>2</sub>–O); 7,3 (m, 10 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 14,1 (C(7')); 19,9 (C(6)–CH<sub>3</sub>); 22,6 (C(6')); 26,7 und 26,8 (C(3')); 27,2 und 28,5 (C(2')); 29,0 (C(4')); 31,7 (C(5')); 33,4 und 33,9 (C(2), C(10)); 33,4 und 35,4 (N–CH<sub>3</sub>); 47,7 und 50,1 (C(1')); 63,3 (C(6)); 68,0 und 68,1 (C(3), C(9)); 72,1 (C(5), C(7)); 128,4, 128,8, 129,5, 130,0 und 135,9 (aromat. und olefin. C); 170,7 und 170,8 (C(1), C(11)); 171,6 (N–CO). – MS.: 703 (82, M<sup>+</sup>), 575 (7), 519 (9), 504 (40), 489 (39), 301 (12), 289 (26), 270 (15), 214 (50), 184 (100), 156 (18), 128 (11), 57 (34), 55 (23), 44 (26), 43 (14).

C<sub>42</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (703,96) Ber. C 71,66 H 8,73 N 5,97% Gef. C 71,43 H 8,86 N 5,86%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. P. Dix und F. Vögtle*, Chem. Ber. 114, 638 (1981).
- [2] *W. Simon, D. Ammann, M. Oehme & W. E. Morf*, Annals of the New York Academy of Sciences 307, 52 (1978).
- [3] *M. Güggi*, Diss. Nr. 5866, ETH Zürich, 1977.
- [4] *J. Šenkýr, D. Ammann, P. C. Meier, W. E. Morf, E. Pretsch & W. Simon*, Anal. Chem. 51, 786 (1979).
- [5] *D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch & W. Simon*, Ion-Selective Electrode Reviews (1983), J.D.R. Thomas, Ed., Pergamon Press, Oxford, im Druck.
- [6] *W. E. Morf, D. Ammann, R. Bissig, E. Pretsch & W. Simon*, in 'Progress in Macrocyclic Chemistry', Vol. 1, R.M. Izatt & J.J. Christensen, Eds., Wiley-Interscience, New York 1979.
- [7] *W. E. Morf*, 'The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport, Studies in Analytical Chemistry', Vol. 2, Elsevier, Amsterdam & Akadémiai Kiadó, Budapest 1981.
- [8] *W. E. Morf, P. Wührmann & W. Simon*, Anal. Chem. 48, 1031 (1976).
- [9] *A. P. Thoma, A. Viviani-Nauer, S. Arvanitis, W. E. Morf & W. Simon*, Anal. Chem. 49, 1567 (1977).
- [10] *J. K. Schneider, P. Hofstetter, E. Pretsch, D. Ammann & W. Simon*, Helv. Chim. Acta 63, 217 (1980).
- [11] *E. M. Choy, D. F. Evans & E. L. Cussler*, J. Am. Chem. Soc. 96, 7085 (1974).
- [12] *D. Erne, W. E. Morf, S. Arvanitis, Z. Cimerman, D. Ammann & W. Simon*, Helv. Chim. Acta 62, 994 (1979).
- [13] *W. E. Morf, S. Arvanitis & W. Simon*, Chimia 33, 452 (1979).
- [14] *J. Crank*, 'The Mathematics of Diffusion', 2nd ed., Oxford Univ. Press, Oxford 1975.
- [15] *U. S. Patent 3,228,950* (January 11, 1960).
- [16] *N. N. L. Kirsch & W. Simon*, Helv. Chim. Acta 59, 235, 357 (1976).
- [17] *U. Oesch & W. Simon*, Anal. Chem. 52, 692 (1980).
- [18] *M. Güggi, U. Fiedler, E. Pretsch & W. Simon*, Anal. Letters 8, 857 (1975).
- [19] *N. N. L. Kirsch*, Diss. Nr. 5842, ETH Zürich 1976.
- [20] *C. F. H. Allen & J. W. Gates, jr.*, Org. Syntheses, Coll., Vol. III, Wiley, New York 1955, S. 140.
- [21] *F. P. Cassaretto, J. J. McLafferty & C. E. Moore*, Anal. Chim. Acta 32, 376 (1965).
- [22] *P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf & W. Simon*, in 'Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices', J. Koryta, Ed., Wiley, Chichester 1980.
- [23] *A. Villiger*, Diss. Nr. 6960, ETH Zürich 1981.
- [24] *B. B. Carson, R. A. Dodge, S. A. Harris & R. K. Hazen*, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, Wiley, New York 1958, S. 241.
- [25] *C. F. Koelsch & S. Wawzonek*, J. Org. Chem. 6, 684 (1941).