

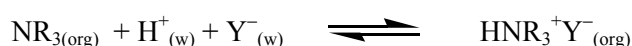
„Synthese und Charakterisierung von anionenbindenden Extraktionsmitteln mit einer Cyclohexanplattform“

Dipl.-Ing. (FH) Bianca Antonioli und Prof. Dr. Karsten Gloe
Technische Universität Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
01062 Dresden

1 Einleitung

Im Gegensatz zu den vielfältigen Möglichkeiten und spezifischen Entwicklungen auf dem Gebiet der Reaktivextraktion von Metallionen ist die Zahl von Arbeiten zur selektiven Bindung und Extraktion von Anionen begrenzt [1]. Das ist insofern überraschend, da Anionen eine große Bedeutung im biologischen Geschehen und in der Medizin sowie in Umwelt und Technik besitzen [2] und damit Bedarf an selektiven und effektiven Komplexbildnern und Extraktionsmitteln besteht. Bei der Komplexbildung mit Anionen ergeben sich auf Grund ihrer spezifischen Eigenschaften im Vergleich zu den Kationen einige Besonderheiten, wie vollbesetzte Orbitale, größerer Ionenradius und stärkere Hydratation im Vergleich zu isoelektronischen Kationen sowie ein ausgeprägtes Säure-Base-Verhalten in wässriger Lösung.

Die bisherigen Anwendungen zur Anionenextraktion beruhen im Wesentlichen auf der unspezifischen Ionenpaarbildung anionischer Spezies mit hydrophoben Ammoniumkationen sekundärer und tertiärer Amine bzw. quaternären Ammoniumverbindungen entsprechend folgender Gleichgewichte:



NR_3 = primäres, sekundäres, tertiäres Amin



NR_4X = quaternäres Ammoniumsalz

Die Reihe abgestufter Extrahierbarkeit für unterschiedliche Anionen mit derartigen Ammoniumsalzen ist in erster Näherung mit den Lipophilieunterschieden der Anionen verknüpft. Das heißt die Verteilung im Zweiphasensystem steigt mit abnehmender Hydrophilie entsprechend der Hofmeister-Reihe ($\text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) [3].

2 Lösungsansatz

Neue Möglichkeiten zur Erzielung von selektiver Anionenbindung und -extraktion bieten supramolekulare Ligandsysteme definierter Architektur durch Nutzung geometrischer Faktoren und unterschiedlicher schwacher nichtkovalenter Wechselwirkungen (insbesondere einer geeigneten Kombination von elektrostatischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen) [4,5].

Das Ziel der durchgeführten Arbeiten war darauf gerichtet, neue Anionenrezeptoren mit Polyaminfunktionen an unterschiedlichen Plattformen zu synthetisieren und die relevanten Bindungs- und Extraktionseigenschaften durch Verteilungs- sowie Strukturuntersuchungen zu charakterisieren. Die neuen Liganden entstanden durch kovalente Anknüpfung von ein bis drei Podandarmen mit Amin- und Pyridineinheiten an die unterschiedlichen Grundgerüste Cyclohexan, Benzol bzw. Tris(2-aminoethyl)amin (tren) entsprechend Abb.1. Damit lassen sich die Eigenschaften der Rezeptoren, wie Protonierung, Bindungsstärke oder Lipophilie, zielgerichtet steuern.

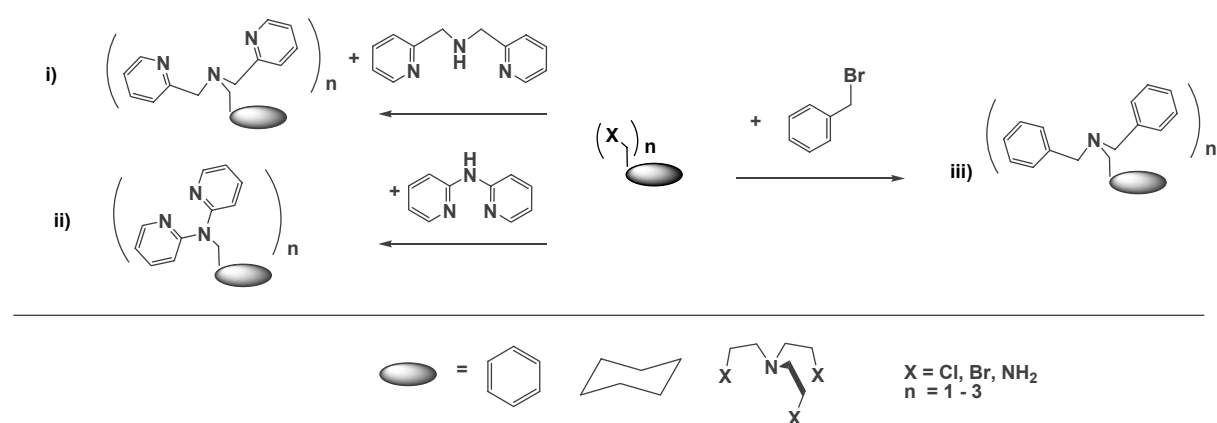


Abb. 1 Schema zur Darstellung unterschiedlicher Liganden: i) dipicolylamin-, ii) dipyridylamin- bzw. iii) dibenzylaminsubstituiert an den Grundgerüsten Benzol, Cyclohexan, sowie Tris(2-aminoethyl)amin.

Eine interessante Eigenschaft dieser multifunktionellen Anionenrezeptoren besteht außerdem in ihrer Ambivalenz, im deprotonierten Zustand auch Kationen binden zu können.

3 Experimenteller Teil

Synthese

Die Liganden i) und ii) sind durch Umsetzung von Halogenmethylalkyl- sowie -arylderivaten mit Di(2-pyridyl)- bzw. Di(2-picoly)amin in Gegenwart einer geeigneten Base zugänglich. Ligandtyp iii) erhält man durch Reaktion des entsprechenden Amins mit Benzylbromid (vgl. Abb. 1).

Extraktion

Abb. 2 skizziert schematisch die bei der Extraktion anionischer Spezies (X^-) mit Polyaminliganden ablaufenden Prozesse.

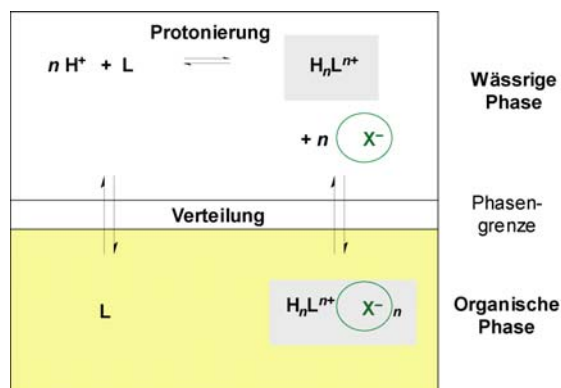


Abb. 2 Schematische Darstellung der Flüssig-flüssig Extraktion anionischer Spezies (X^-) mit Polyaminliganden (L= Ligand; X^- = Anion).

Der Phasenübergang des Anions wird dabei durch das Verteilungsverhältnis D_X bzw. die prozentuale Extraktion E charakterisiert:

$$D_X = [X^-]_{(org)} / [X^-]_{(w)} \quad E = D_X \cdot 100 / (D_X + 1) [\%].$$

Die Extraktionsuntersuchungen wurden bei Raumtemperatur in Mikroreaktionsgefäßen (Eppendorf, Safe Lock-2 ml) durchgeführt. Das Schütteln der Proben ($t = 30$ min; $V_{(w)}:V_{(org)} = 1:1$, je 0,5 ml) erfolgte mit einer Überkopfschüttelapparatur REAX 2 (Heidolph). Die wässrige Phase bestand aus dem entsprechenden Salz $\{[NaI, NaReO_4] = 1 \cdot 10^{-4} M\}$ und einem Puffersystem (CH_3COONa/HCl bzw. $MES/NaOH$). Der zu untersuchende Ligand wurde in Chloroform $\{[L]=1 \cdot 10^{-3} M\}$ eingesetzt. Nach der Extraktion wurden die Phasen getrennt, zentrifugiert und die Anionenkonzentration in beiden Phasen mittels Radiotracer-technik unter Einsatz der Isotope ^{131}I bzw. ^{188}Re bestimmt. Dazu wurde die γ -Strahlung mit einem $NaI(Tl)$ -Szintillationsmessgerät Cobra II (Canberra-Packard) gemessen.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Anionenkomplexe $[(1 \cdot H_3)^{3+} \cdot 3(I)^- \cdot H_2O]$, $[(13 \cdot H_2)^{2+} \cdot 2(I)^-]$, $[(1 \cdot H_4)^{4+} \cdot (ReO_4)^- \cdot 3(Cl)^-]$ und $[(6 \cdot H)^+ \cdot (ClO_4)^-]$ wurden durch Versetzen einer methanolischen Ligandlösung mit konz. HI, HCl und NH_4ReO_4 bzw. $HClO_4$ erhalten. Die Kristalle bilden sich bei Raumtemperatur unter Etheratmosphäre. Der Kupferkomplex $[Cu_2(6)_2Cl_4]$ wurde durch die Zugabe von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ zu Ligand **6** in Ethanol erhalten. Die Einkristallstrukturuntersuchungen der Komplexe erfolgten an einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer (Siemens) bei 198 K (Mo- K_α). Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden (SHELXS-97) [6].

4 Ergebnisse

Abb. 3 zeigt ausgewählte Vertreter (**1-12**) der im Laufe des Projektes synthetisierten und hinsichtlich ihrer Anionenbindungseigenschaften untersuchten Verbindungen. Auf Grund von experimentellen Schwierigkeiten bei der Synthese von Liganden mit einer Cyclohexanplattform wurde der Schwerpunkt der Arbeiten auf Verbindungen mit einer Tris(2-aminoethyl)amin- (**1-4**) bzw. einer Benzol-Plattform (**6-12**) gelegt.

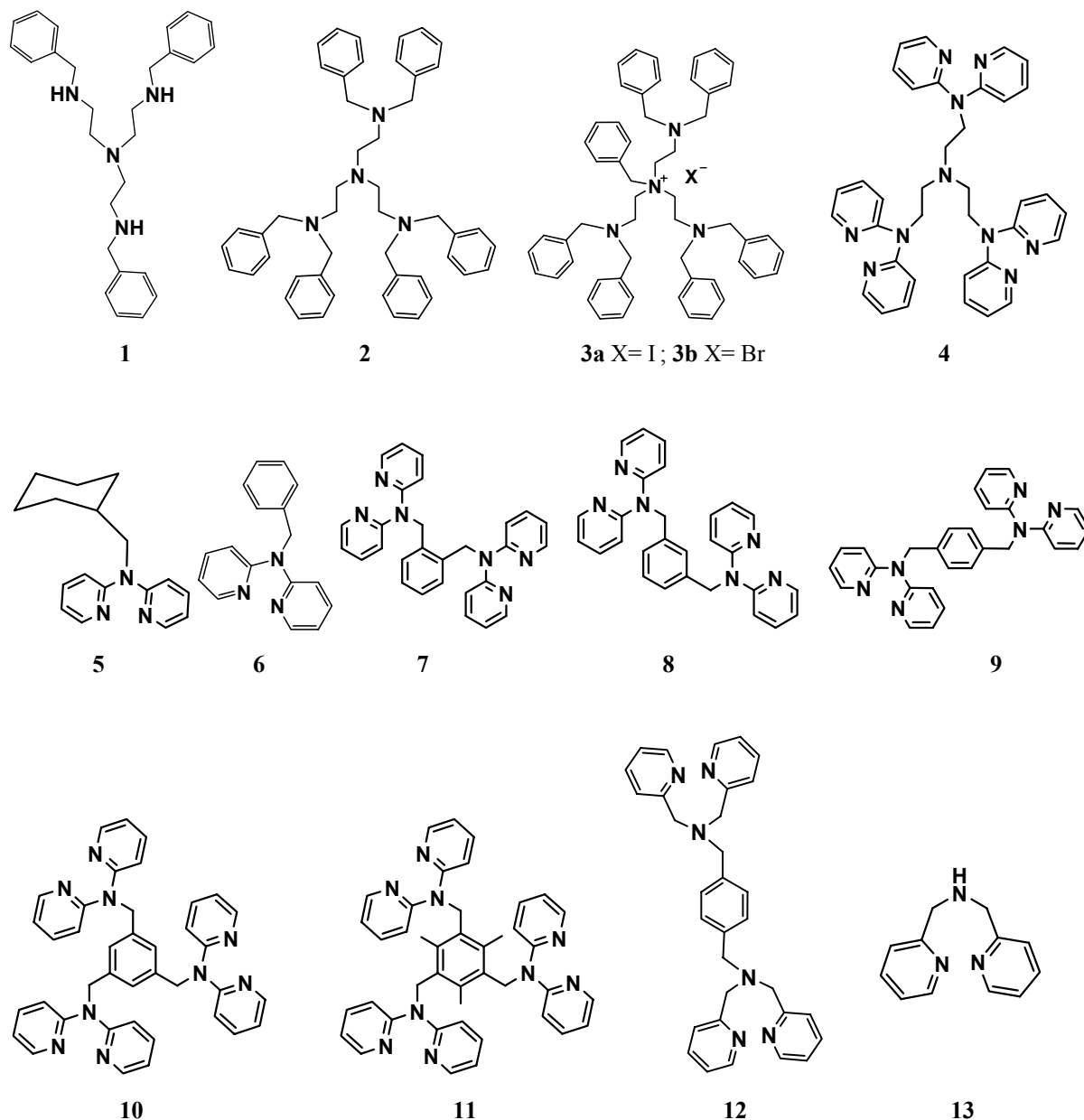


Abb. 3 Zusammenstellung der untersuchten Ligandstrukturen **1-13**.

Ergebnisse zur Extraktion sind am Beispiel der Iodidextraktion mit den Verbindungen **1-4** in Abb. 4 zusammengestellt. Als besonders geeignete Extraktionsmittel erweisen sich auf Grund ihrer

ausgeprägten Lipophilie die quaternären Ammoniumsalze **3a** und **3b**. Erwartungsgemäß ist die Extraktion in beiden Fällen unabhängig vom pH-Wert. Im Gegensatz dazu wird die Iodidextraktion mit **1**, **2** und **4** sowohl durch Lipophilieunterschiede - **1** besitzt beispielsweise nur eine geringe Lipophilie - als auch durch wechselnde Basizität der unterschiedlichen Stickstofffunktionen im Molekül (sekundärer und tertiärer Aminstickstoff bzw. Pyridinstickstoff) dominiert. Die letzteren Unterschiede führen u.a. zu einer signifikanten pH-Abhängigkeit der Extraktion mit **2** und **4** infolge veränderter Protonierungsgleichgewichte. So erhöht sich bei einem pH-Wert von 2.1 die Iodidextraktion mit **2** auf 93% und mit **4** auf 87%. Prinzipiell vergleichbare Ergebnisse konnten auch für das Perrhenatanion ReO_4^- erzielt werden.

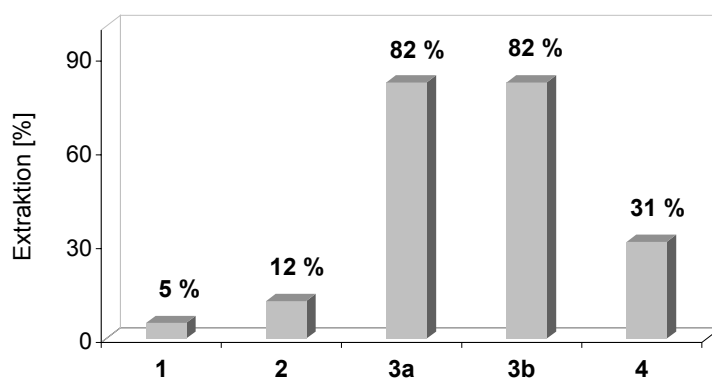


Abb. 4 Iodidextraktion mit den protonierten tren-Derivaten **1-4**, $[\text{NaI}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ligand}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3 ; pH = 5.5 (MES/NaOH-Puffer).

Durch ausgewählte Strukturuntersuchungen an kristallinen Anionenkomplexen mit den betrachteten Ligandtypen wurde geprüft, ob bei der Anionenbindung neben den dominierenden elektrostatischen Wechselwirkungen $\text{N}^+ \cdots \text{X}^-$ zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen bzw. π -Wechselwirkungen auftreten. Die Abb. 5 und 6 zeigen die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelten Strukturen eines Iodid- und eines Perrhenatkomplexes mit dem dreifach bzw. vierfach protonierten Liganden **1**. In der Struktur $[(\mathbf{1} \cdot \text{H}_3)^{3+} \cdot 3(\text{I}^- \cdot \text{H}_2\text{O})]$ (vgl. Abb. 5) wird die elektrostatische Wechselwirkung $\text{N}^+ \text{H} \cdots \text{I}^-$ durch spezifische Wasserstoffbrücken $\text{CH} \cdots \text{I}^-$ zum Liganden sowie zu einem ebenfalls gebundenen Wassermolekül $\text{HOH} \cdots \text{I}^-$ ergänzt. Bedingt durch zusätzliche H-Brücken des Wassers mit dem Liganden in Form von $\text{N}^+ \text{H} \cdots \text{O}(\text{W})$ bzw. $\text{CH} \cdots \text{O}(\text{W})$ entsteht letztlich ein zweidimensionales Netzwerk in der Kristallpackung. Ein für die Extraktion wichtiges Ergebnis könnte das Vorliegen eines Wassermoleküls pro Anionenkomplexeinheit sein, das offensichtlich für die Strukturbildung in diesem Fall von Bedeutung ist, aber natürlich auch die Hydrophilie-Lipophilie-Balance des Gesamtsystems beeinflussen wird.

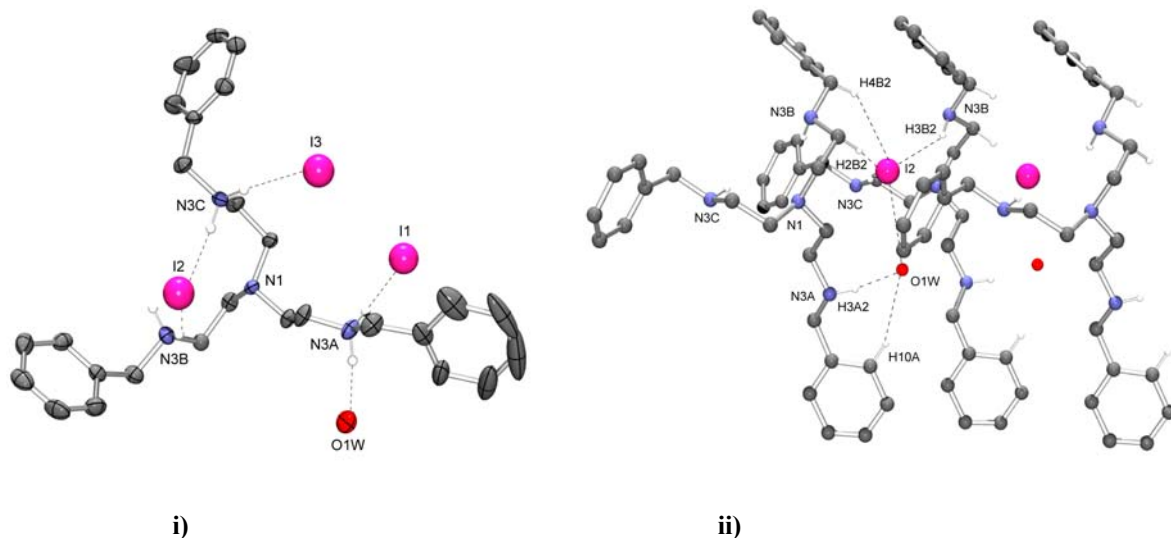


Abb. 5 Molekülstruktur von $[(1\cdot H_3)^{3+}\cdot 3(I)^-\cdot H_2O]$: **i)** ladungsunterstützte Wechselwirkungen $N^+H\cdots I^-$ und $N^+H\cdots O(W)$; **ii)** Wasserstoffbrücken-Netzwerk in der Kristallpackung (Blickrichtung entlang der b-Achse).

Ein weiterer Komplex der Zusammensetzung $[(1\cdot H_4)^{4+}\cdot (ReO_4)^-\cdot 3(Cl)^-]_n$ ist durch eine polymere dreidimensionale Struktur charakterisiert (vgl. Abb. 6). Dabei ergeben sich Stapel sandwichartiger Baueinheiten, die auf ladungsunterstützten $N^+H\cdots O(Re)$ -Wasserstoffbrückenbindungen und schwächeren $CH\cdots O(Re)$ -Wechselwirkungen beruhen. Diese sind über ein ausgeprägtes 2D-Wasserstoffbrückennetzwerk unter Einbeziehung zusätzlich gebundener Chloridionen über $N^+H\cdots Cl^-$ - und schwächere $CH\cdots Cl^-$ -Bindungen verknüpft. Weitere $CH\cdots \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den endständigen Benzylgruppen des Kations $(1\cdot H_4)^{4+}$ führen schließlich zu einer dreidimensionalen Struktur.

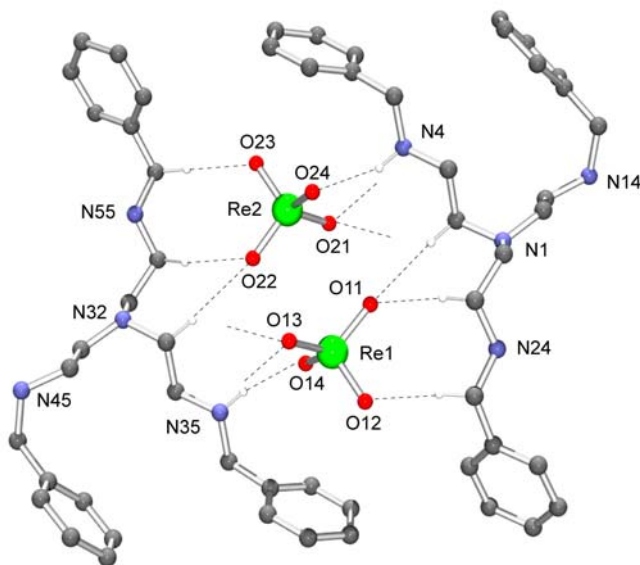


Abb. 6 Molekülstruktur von $[(1\cdot H_4)^{4+}\cdot (ReO_4)^-\cdot 3(Cl)^-]_n$. Gestrichelte Linien zeigen ladungsunterstützte $N^+H\cdots O$ - und $CH\cdots O$ -Wasserstoffbrücken.

Ergebnisse zur Iodidextraktion mit den Liganden **5-12** sind in Abb. 7 zusammengefasst. Unter den gewählten Bedingungen wird Iodid von den untersuchten Verbindungen **5-10** und **12** praktisch nicht in die organische Phase überführt.

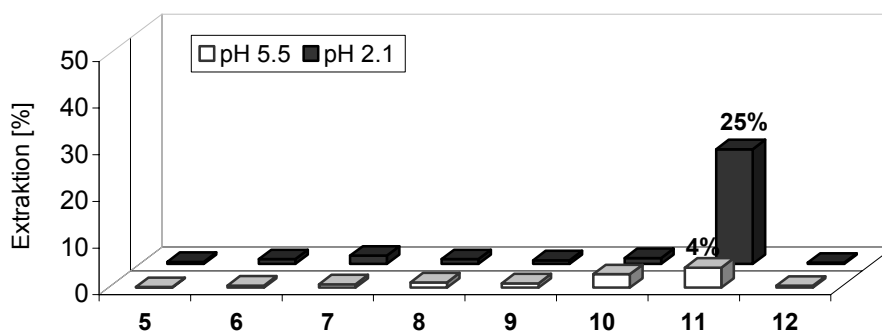


Abb. 7 Iodidextraktion mit den Liganden **5-12** bei unterschiedlichem pH-Wert. $[\text{NaI}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ligand}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in CHCl_3 ; pH = 5.5 (MES/NaOH-Puffer) bzw. 2.1 (Zitronensäure/NaOH-Puffer).

Allein die dreifach dipyridylaminsubstituierte Verbindung **11** zeigt eine signifikante Extraktion für Iodid, die mit sinkendem pH-Wert ansteigt und bei einem pH von 2.1 einen Wert von 25% Extraktion erreicht. Bemerkenswert ist dabei, dass die strukturanaloge aber am aromatischen Grundgerüst nicht methylsubstituierte Verbindung **10** keine vergleichbaren Ergebnisse ergibt. Ursache dafür sind offensichtlich Lipophilieunterschiede der beiden Ligandsysteme **10** und **11**.

Strukturen der kristallinen Anionenkomplexe des monoprotonierten Liganden **6** mit Perchlorat sowie des in Ligand **12** enthaltenen Strukturbausteins Di(2-picolyl)amin (**13**) in diprotonierter Form mit Iodid (vgl. Abb. 8) sollen das charakteristische Bindungsverhalten derartiger Liganden gegenüber Anionen veranschaulichen.

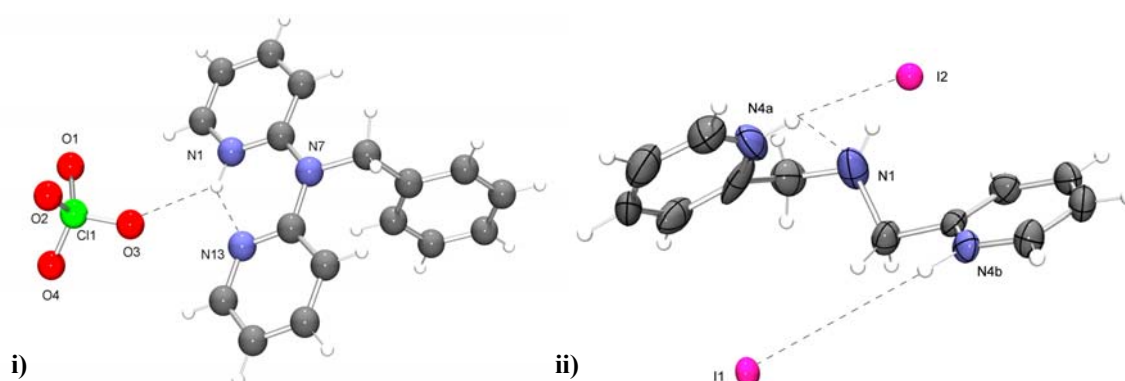


Abb. 8 Molekülstruktur von (i) $[(\mathbf{6}\text{-H})^+ \cdot (\text{ClO}_4)^-]$ und (ii) $[(\mathbf{13}\text{-H}_2)^{2+} \cdot 2(\text{I})^-]$. Gestrichelte Linien zeigen ladungsunterstützte Wechselwirkungen $\text{N}^+\text{H} \cdots \text{O}$ bzw. $\text{N}^+\text{H} \cdots \text{I}^-$.

In der Struktur $[(6\text{-H})^+(\text{ClO}_4)^-]$ führen ladungsunterstützte Wasserstoffbrücken $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}(\text{Cl})$ sowie zusätzliche Wechselwirkungen $\text{CH}\cdots\text{O}(\text{Cl})$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Im Falle des einfachen Dipicolylamins sind die Wechselwirkungen allein auf ladungsunterstützte Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{I}^-$ zwischen dem Anion und den beiden protonierten Pyridinstickstofffunktionen beschränkt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeiten konnten neue multiple Anionenrezeptoren auf Basis von unterschiedlich amin- und pyridinfunktionalisierten Benzol-, Cyclohexan- bzw. tren-Plattformen erhalten und hinsichtlich ausgewählter Bindungseigenschaften in Lösung und im Festkörper charakterisiert werden. Die durchgeführten Strukturuntersuchungen zeigen, dass neben der elektrostatischen Beziehung zwischen Anion und Ligand zusätzliche Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrücken, zur strukturellen Stabilisierung des Gesamtsystems beitragen. Das lässt sich auch durch NMR-spektroskopische Messungen in Lösung nachweisen. In Abhängigkeit von der Spezifik der komplexen Extraktionssysteme und deren vielfältigen konkurrierenden Wechselwirkungen in wässriger und organischer Phase bedarf es allerdings weiterer Untersuchungen, um die Verhältnisse bei der Anionenextraktion, insbesondere die detaillierte Rolle möglicher Wechselwirkungen, besser zu verstehen.

Da die betrachteten Ligandsysteme im unprotonierten Zustand auch Kationen binden können, wurden zusätzliche Strukturuntersuchungen zu relevanten Metallkomplexverbindungen durchgeführt, um das Potential dieser Verbindungen insgesamt ausloten zu können. Dabei konnte für Cu(II) mit Ligand **5** ein interessanter chloridverbrückter Zweikernkomplex erhalten werden (vgl. Abb. 9), der eine kooperative Bindung der beiden Metallionen und von vier Anionen erlaubt. Diese Tatsache soll in weiterführenden Extraktionsexperimenten mit Metallsalzen im Hinblick auf die Entwicklung neuer selbstorganisierender Systeme für eine Metallsalzextraktion getestet werden.

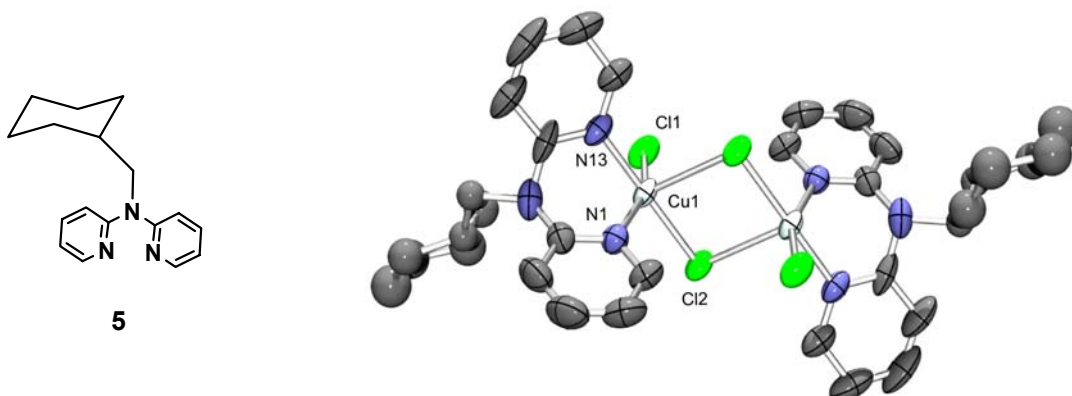


Abb. 9 Molekülstruktur des chloridverbrückten Zweikernkomplexes $[\text{Cu}_2(\mathbf{5})_2\text{Cl}_4]$.

6 Literatur

- [1] K. Gloe, H. Stephan, M. Grotjahn, Chem.-Ing.-Tech. **2002**, *74*, 767-777.
- [2] a) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, Eds., Supramolecular Chemistry of Anions, Wiley-VCH, New York, 1997.; b) P.D. Beer, P.A. Gale, Angew. Chem. **2001**, *113*, 502-532.
- [3] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Eds., Solvent Extraction Principles and Practice, M. Dekker, New York, 2004.
- [4] J.L. Sessler, P.A. Gale, W.S. Cho, Anion Receptor Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2006.
- [5] K. Gloe, B. Antonioli, K. Gloe, L.F. Lindoy, in J.L. Atwood, J.W. Steed, Eds., Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, M. Dekker, New York, online version 2006.
- [6] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.

7 Publikationen zum Thema

1. B. Antonioli, K. Gloe, K. Gloe, G. Goretzki, M. Grotjahn, H. Heßke, M. Langer, L.F. Lindoy, A.M. Mills, T. Söhnel, *Anion controlled supramolecular self-assembly of tetraprotonated tris[2-(benzylamino)ethyl]amine*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 998-1006.
2. K. Wichmann, T. Söhnel, B. Antonioli, H. Heßke, M. Langer, M. Wenzel, K. Gloe, K. Gloe, J.R. Price, L.F. Lindoy, *Towards promising anion extractants: the polyamine approach*, in Proc. ISEC'05, Beijing/China, **2005**, 169-176.
3. K. Gloe, B. Antonioli, K. Gloe, L.F. Lindoy, *Anion Extraction*, in J.L. Atwood, J.W. Steed (Eds.), Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, M. Dekker, New York, online version **2006**.
4. K. Wichmann, B. Antonioli, T. Söhnel, M. Wenzel, K. Gloe, K. Gloe, J.R. Price, L.F. Lindoy, A.J. Blake, M. Schröder, *Polyamine-based anion receptors: extraction and structural studies*, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, in press.
5. H. Stephan, S. Juran, B. Antonioli, K. Gloe, K. Gloe, *Extraction Methods*, in "Analytical Methods in Supramolecular Chemistry", Ch. Schalley, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, in press.