

## „Chirale Polyamine für die Metallextraktion“

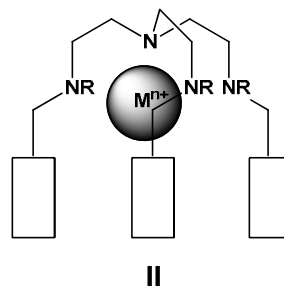
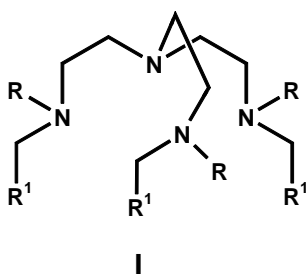
Dipl.-Chem. Axel Heine und Prof. Dr. Karsten Gloe  
TU Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, 01062 Dresden

---

### 1. Aufgabenstellung

Molekulare Chiralität ist ein wesentlicher Strukturfaktor bei selektiven Erkennungs- und Transportvorgängen in der Natur. Dabei besitzt ein chiraler biologischer Rezeptor in der Regel eine hohe Selektivität gegenüber einem Enantiomer eines organischen Substrates. Daneben gibt es eine Reihe von Beispielen, bei denen chirale Ionophore sphärische achirale Metallionen selektiv binden und transportieren, wie beispielsweise Lasalocid A  $\text{Na}^+$ -Ionen [1]. In diesem System wird sowohl die Bindungsstärke als auch die Selektivität ganz entscheidend durch die Ligandtopologie bestimmt. Andere Stereoisomere als das natürliche besitzen signifikant geringere Bindungskonstanten bzw. eine veränderte Selektivitätsabstufung [2]. Trotz dieser interessanten Ergebnisse sind die Beispiele einer Anwendung derartiger Prinzipien auf die Metallextraktion bisher vergleichsweise gering [3-5].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Bindungs- und Extraktionseigenschaften von Polyaminen gegenüber Kationen [6,7] und Anionen [8] haben wir eine Reihe von lipophilen tripodalen Polyaminliganden auf Basis von Tris(2-aminoethyl)amin des allgemeinen Typs **I** synthetisiert und charakterisiert. Diese Verbindungen sind aus einfachen Ausgangsprodukten gut zugänglich und bilden stabile Komplexe mit Übergangsmetallionen, deren Struktur **II** durch die Anordnung der Metallionen in einem Pseudohohlraum charakterisiert ist. Ihre Extraktionseigenschaften variieren in Abhängigkeit von Art und Anzahl der Substituenten sowie den gewählten experimentellen Bedingungen.



Schwerpunkt des vorliegenden Projektes war es, entsprechende chirale Vertreter des Ligandtyps **I** zu synthetisieren, das Potenzial dieser neuen Verbindungen bei der Metallextraktion zu untersuchen und mit entsprechenden achiralen Basisstrukturen zu vergleichen.

## 2. Synthese ausgewählter Extraktionsmittel

Entsprechend der Aufgabenstellung des Projektes wurden drei tripodale Tetraamine mit Chiralitätszentren **2**, **4** und **6** sowie zum Vergleich die entsprechenden achiralen Analoga **1**, **3** und **5** synthetisiert und durch  $^1\text{H-NMR}$ , ESI-MS und Elementaranalyse charakterisiert (vgl. Abb. 1).

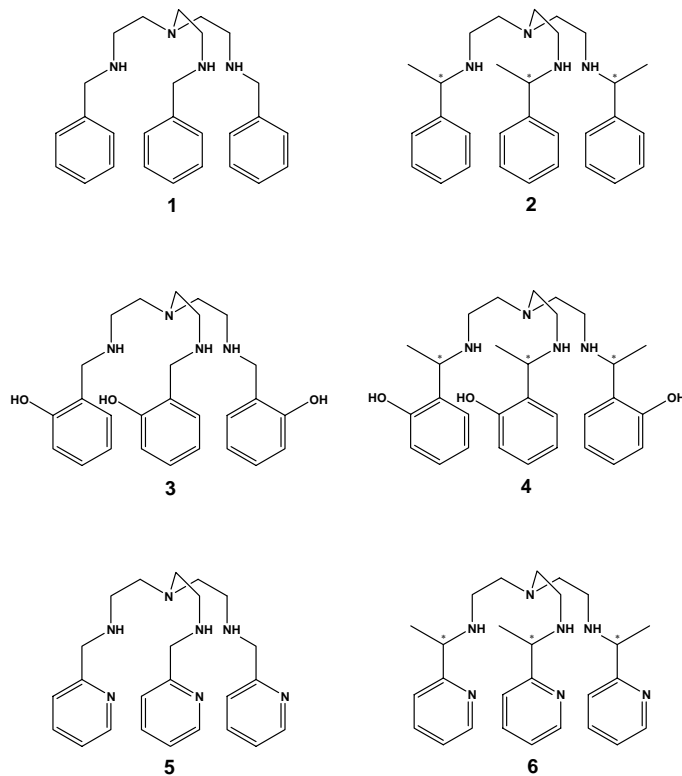


Abb.1 Synthetisierte chirale (**2**, **4**, **6**) und achirale Extraktionsmittel (**1**, **3**, **5**).

Die Synthese erfolgte ausgehend von Tris(2-aminoethyl)amin (tren) durch Umsetzung mit den relevanten Ketonen (vgl. Abb. 2) bzw. Aldehyden in Methanol. Die im ersten Schritt resultierenden Schiffschen Basen wurden in der Reaktionslösung im zweiten Schritt unter Einsatz von  $\text{KBH}_4$  zu den Zielverbindungen reduziert. Dabei erhält man die Verbindungen **2**, **4** und **6** jeweils als Isomerengemisch.

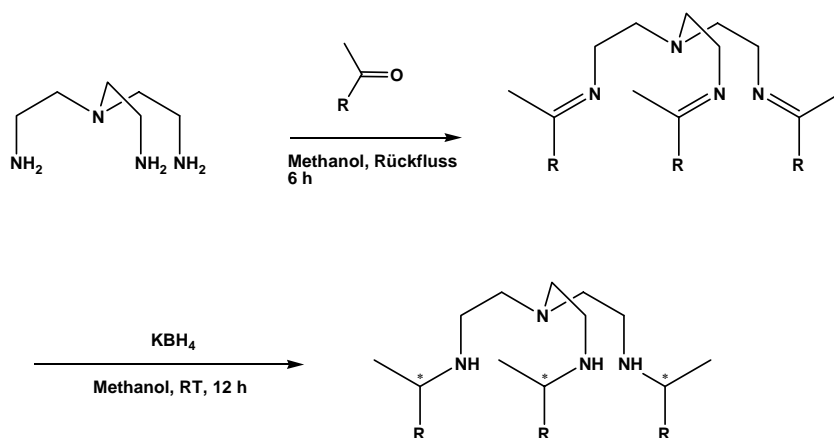


Abb. 2 Syntheschema für die Liganden **2**, **4**, und **6**.

### 3. Diskussion von Ergebnissen zur Flüssig-Flüssig-Extraktion

Zur Charakterisierung der Extraktionseigenschaften der synthetisierten Ligandsysteme erfolgten Verteilungsuntersuchungen für die Metallionen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Eu(III) und UO<sub>2</sub>(VI) im Zweiphasensystem Metallsalz-Puffer-H<sub>2</sub>O / Ligand-CHCl<sub>3</sub>. Zur Metallkonzentrationsbestimmung wurde die Radiotracer- sowie die ICP-MS-Technik eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 3-6 zusammengestellt.

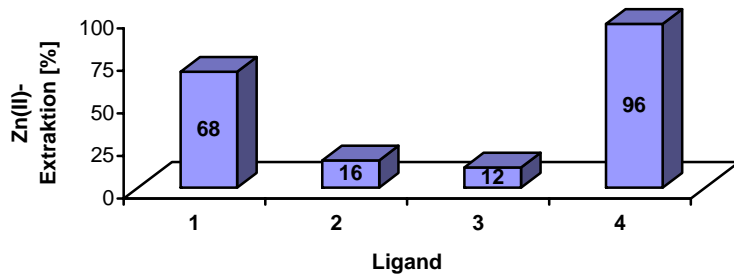


Abb. 3 Extraktion von Zn(II) mit den Liganden 1-4

[Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] = 1×10<sup>-4</sup> M, [NaClO<sub>4</sub>] = 5×10<sup>-3</sup> M, pH = 7,8 (HEPES/NaOH-Puffer);  
[L] = 1×10<sup>-3</sup> M in CHCl<sub>3</sub>; t = 30 min.

Es zeigt sich, dass im Falle von Zn(II) die höchste Extraktionsausbeute mit der OH-substituierten Verbindung **4** erzielt wird. Insgesamt ergibt sich für Zn(II) die abgestufte Reihe der Extrahierbarkeiten zu **4 > 1 >> 2 > 3**. Interessant ist dabei, dass beim Ligandpaar **1/2** die geringere Extraktion für die chirale, beim Paar **3/4** aber für die achirale Verbindung beobachtet wird. Eine Ursache für diese Unterschiede könnte in der Einschränkung von intramolekularen Wasserstoffbrücken durch die zusätzliche CH<sub>3</sub>-Gruppe im Ligandmolekül **4** zu suchen sein. Für Ligand **3** sind derartige Wechselwirkungen ausgesprochen stark. Die Komplexzusammensetzung ergibt sich erwartungsgemäß zu 1:1 (M:L).

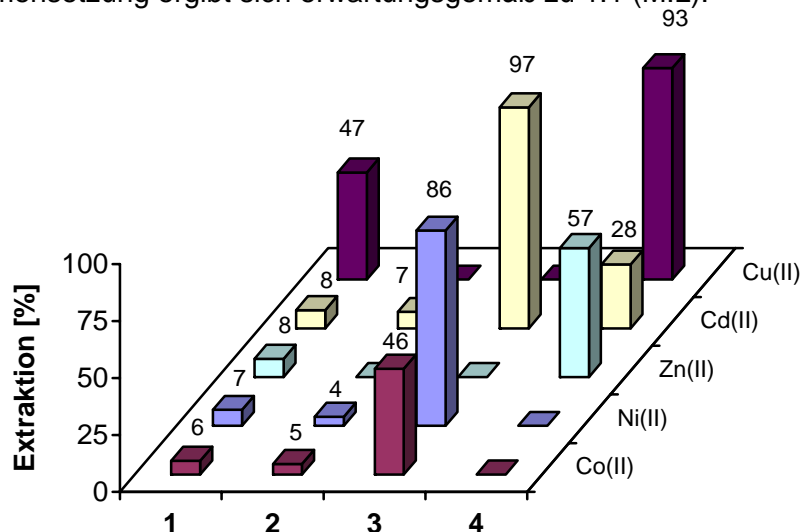


Abb. 4 Extraktion der Metallionen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) und Cd(II) aus einem Metallsalzgemisch: [Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) bzw. Cu(II)] = 1×10<sup>-4</sup> M, [NaClO<sub>4</sub>] = 5×10<sup>-3</sup> M, pH = 7,2 (HEPES/NaOH-Puffer); [L] = 1×10<sup>-3</sup> M in CHCl<sub>3</sub>; t = 24 h.

In Ergänzung zu den diskutierten Einzelionenexperimenten für Zn(II) wurden Mehrionenexperimente für Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) und Cd(II) durchgeführt. Dabei zeigen

sich interessante Unterschiede im Extraktionsverhalten des Ligandpaares **3/4**. Während Co(II), Ni(II) und Cd(II) mit abgestufter aber hoher Effektivität durch den achiralen Liganden **3** extrahiert werden, erfolgt ein effektiver Phasentransfer von Cu(II) und Zn(II) allein mit dem chiralen Liganden **4**. Interessant ist im Vergleich auch die hohe Selektivität für Cu(II) bei der Extraktion mit der tripodalen Basisverbindung **1**. Die erhaltenen Ergebnisse deuten insgesamt auf einen differenzierten Einfluss sterischer Faktoren bei Komplexbildung und Extraktion in den betrachteten Fällen hin.

Erste Extraktionsexperimente für Ag(I) (vgl. Abb. 5) zeigen, dass unabhängig vom eingesetzten Gegenion mit den Liganden **1** und **2** eine vergleichbar hohe Extraktion beobachtet wird. Interessanterweise sind die Extraktionsausbeuten mit den OH-substituierten Liganden **3** und **4** im Vergleich zu den Metallionen der ersten Übergangsreihe ausgesprochen gering. Diese Ergebnisse in Abb. 4 und Abb. 5 zeigen damit insgesamt charakteristische Selektivitäten für die betrachteten Ionen mit unterschiedlichen Verbindungen.

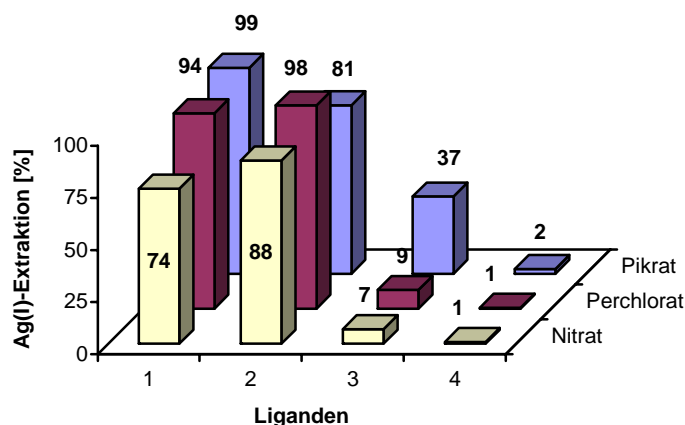


Abb. 5 Extraktion von Ag(I) mit den Liganden **1-4** in Abhängigkeit vom Gegenion  
 $[Ag(I)] = 1 \times 10^{-4}$  M,  $[NaNO_3] = 5 \times 10^{-3}$  M,  $[NaClO_4] = 5 \times 10^{-3}$  M,  $[HPic] = 5 \times 10^{-3}$  M,  
 pH = 6,2 (MES/NaOH-Puffer);  $[L] = 1 \times 10^{-3}$  M in  $CHCl_3$ ; t = 30 min.

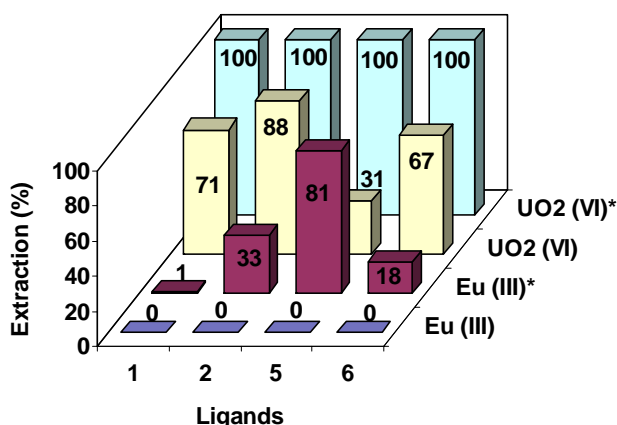


Abb. 6 Extraktion von Eu(III) und UO<sub>2</sub>(VI) mit den Liganden **1, 2, 5** und **6** in Anwesenheit und Abwesenheit von n-Octansäure (RCOOH)  
 $[Eu^{3+}] = [UO_2^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$  M,  $[NaNO_3] = 5 \times 10^{-3}$  M, pH = 5,4 (MES/NaOH-Puffer);  
 $[L] = 1 \times 10^{-2}$  M,  $*[RCOOH] = 1 \times 10^{-2}$  M in  $CHCl_3$ .

Die in Abb. 6 dargestellten Ergebnisse zur Extraktion von Eu(III) und UO<sub>2</sub>(VI) unterstreichen auch für dieses Metallionenpaar differenzierte Extraktionseigenschaften. Dabei zeigen die untersuchten chiralen Ligandvertreter **2** und **6** unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen hohe Trennfaktoren für UO<sub>2</sub>(VI) gegenüber Eu(III).

#### 4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit den durchgeführten sowie weiteren geplanten Arbeiten wird das Ziel verfolgt, detaillierte Struktur-Wirkungsbeziehungen für die Metallextraktion mit chiralen Liganden abzuleiten und Möglichkeiten der Nutzung der molekularen Chiralität des Extraktionsmittels für selektive Trennprozesse aufzuzeigen. Die betrachteten Polyamine besitzen in diesem Zusammenhang nicht nur Bedeutung als Komplexbildner und Extraktionsmittel für Metallionen, sondern erlauben nach ihrer Protonierung auch die Bindung und Extraktion von Anionen, was weitere interessante Perspektiven eröffnet, beispielsweise für die Trennung von chiralen Anionen oder Aminosäuren.

Das zunehmende Verständnis der vielfältigen Wechselwirkungen bei der Extraktion und deren zielgerichtete Beeinflussung liefern wichtige Beiträge zur weiteren Vervollkommnung des allgemeinen Kenntnisstandes. In diesem Sinne stellen stereospezifische Effekte, wie sie durch die Nutzung des chiralen Faktors angestrebt werden, eine zusätzliche Modifizierungsmöglichkeit von Trennprozessen im Hinblick auf eine Steigerung von Effektivität und Selektivität dar. Eine direkte Einflussnahme kann auch auf bestimmte physikalische Eigenschaften von Zweiphasensystemen, wie beispielsweise die Lipophilie von Extraktionsmittel und extrahiertem Komplex, erwartet werden.

#### 5. Literatur

- [1] L.F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 349.
- [2] W.C. Still, P. Hauck, D. Kempt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2817.
- [3] H. Tsukube, S. Shinoda, J. Uenishi, T. Hiraoka, T. Imakoga, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3884.
- [4] H. Tsukube, T. Yamada, S. Shinoda, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3412.
- [5] K. Ishimori, M. Watanabe, T. Kimura, T. Yaita, T. Yamada, Y. Kataoka, S. Shinoda, H. Tsukube, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1112.
- [6] C. Chartoux, K. Wichmann, G. Goretzki, T. Rambusch, K. Gloe, U. Müller, W. Müller, F. Vögtle, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3616.
- [7] K. Gloe et al., Vortrag 28. *Int. Symp. Macrocyclic Chemistry*, Gdansk/Polen, **2003**.
- [8] K. Wichmann, B. Antonioli, T. Söhnel, M. Wenzel, K. Gloe, K. Gloe, J.R. Price, L.F. Lindoy, A.J. Blake, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2987.