

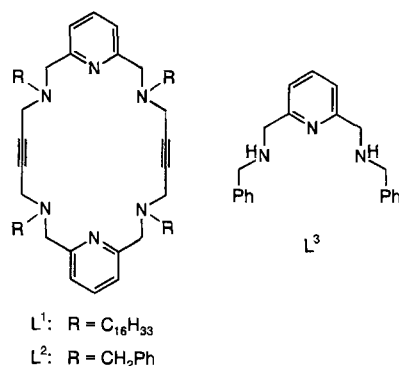
Molekulare Erkennung von Cyanid durch einen makrocyclischen Dikupfer(II)-Ionophor: Konstruktion einer cyanidselektiven Flüssigmembran-Elektrode**

Benedikt Ahlers, Karl Cammann*, Sabine Warzeska und Roland Krämer*

In den letzten Jahren sind mehrere Typen synthetischer Rezeptoren für die effiziente und selektive Bindung von Anionen entwickelt worden^[1]. Eine besonders interessante Anwendung dieser Verbindungen ist die Verwendung als Ionophore in potentiometrischen Sensoren^[2]. Es gibt nur wenige Beispiele Anionen-selektiver Mikroelektroden, deren Funktion auf der spezifischen Wechselwirkung zwischen dem zu detektierenden Anion und einem Übergangsmetallkomplex beruht. Lipophile Metalloporphyrine^[3] und Alkylzinn-Verbindungen^[4] wurden als selektive Carrier für eine Reihe von Anionen in Flüssigmembran-Elektroden eingesetzt. Dabei korreliert die Selektivität der Elektrode mit der Stärke der koordinativen Bindung zwischen Metall und Anion.

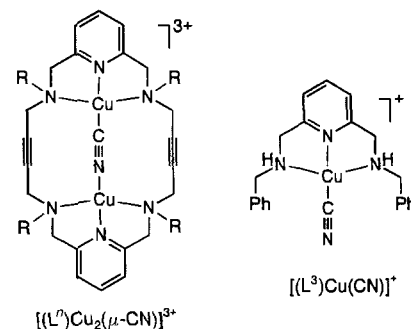
Hier stellen wir den ersten potentiometrischen Anionensensor vor, in dem der zweikernige Metallkomplex eines Polyazamakrocyclus als ionenselektiver Ionophor wirkt. Komplexe dityper Makrocyclen koordinieren verbrückende Anionen in einem formselektiven, molekularen Erkennungsprozeß^[5].

Die lipophilen, bis(dreizähligen) Makrocyclen L¹ und L² sind über die Alkylierung der sekundären Aminofunktionen eines bekannten Liganden^[6] leicht zugänglich. Für vergleichende Untersuchungen wurde der verwandte Ligand L³ durch Schiff-



Base-Kondensation von Pyridin-2,6-dicarbaldehyd und Benzylamin und anschließende NaBH₄-Reduktion der Iminofunktion synthetisiert. Die Reaktion der Liganden mit Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O führte zu den kristallinen Komplexen [(L¹)Cu₂(NO₃)₄], [(L²)Cu₂(NO₃)₄]^[7] und [(L³)Cu(NO₃)₂].

Unseres Wissens wurde die Reaktion von makrocyclischen Dikupfer(II)-Komplexen mit Cyanid, insbesondere in Lösung, noch nicht eingehend untersucht. Aus [(Lⁿ)Cu₂(NO₃)₄] (n = 1, 2) und KCN (1 Äquivalent) erhält man die grünen, mikrokristallinen Komplexe [(Lⁿ)Cu₂(μ-CN)(NO₃)₃]. Die schwachen



v(CN)-Infrarotbanden bei 2205 cm⁻¹ für [(L¹)Cu₂(μ-CN)(NO₃)₃] und bei 2208 cm⁻¹ für [(L²)Cu₂(μ-CN)(NO₃)₃] deuten auf einen verbrückenden Cyanoliganden hin^[8]. Die Kristallstruktur des cyanoverbrückten Kupfer(II)-Komplexes eines verwandten Liganden^[9] mit v(CN) bei 2235 cm⁻¹ zeigt, daß CN⁻ gut in den durch das relativ starre, makrocyclische Grundgerüst definierten, zentralen Hohlraum hineinpaßt. Der Spalt zwischen den Alkin-Spacern ist nur etwa 6 Å breit^[6, 9], wodurch der Einschluß von sterisch anspruchsvollen (z.B. tetraedrischen) Anionen erschwert werden sollte. Die Zugabe von KCN zu [(L³)Cu(NO₃)₂] führt zur violetten Verbindung [(L³)Cu(CN)(NO₃)]. Die relativ starke Cyanid-Bande dieses Komplexes im IR-Spektrum bei 2127 cm⁻¹ ist typisch für einen endständig koordinierten Cyanoliganden^[8a].

In MeOH-MeCN 1:1 (v/v) wird das in Lösung blaue [(L¹)Cu₂]⁴⁺-Ion (λ_{max} = 647 nm, ε₆₄₇ = 480 M⁻¹ cm⁻¹, ε₄₀₀ = 290 M⁻¹ cm⁻¹) durch Titration mit 0–1 Äquivalent Cyanid glatt in das in Lösung blaugrüne [(L¹)Cu₂(μ-CN)]³⁺-Ion (λ_{max} = 617 nm, ε₆₁₇ = 550 M⁻¹ cm⁻¹, ε₄₀₀ = 1200 M⁻¹ cm⁻¹) überführt (isosbestischer Punkt bei 665 nm). Analog wird das blaue [(L²)Cu₂]⁴⁺-Ion (λ_{max} = 656 nm, ε₆₅₆ = 590 M⁻¹ cm⁻¹, ε₄₀₀ = 340 M⁻¹ cm⁻¹) zum grünen [(L²)Cu₂(μ-CN)]³⁺-Ion (λ_{max} = 635 nm, ε₆₃₅ = 680 M⁻¹ cm⁻¹, ε₄₀₀ = 1100 M⁻¹ cm⁻¹), mit einem isosbestischen Punkt bei 630 nm. Der einkernige Komplex [(L³)Cu]²⁺ (λ_{max} = 635 nm, ε = 220 M⁻¹ cm⁻¹) reagiert mit 0–1 Äquivalent Cyanid zu violetter [(L³)Cu(CN)]⁺ (λ_{max} = 580 nm, ε = 280 M⁻¹ cm⁻¹, isosbestischer Punkt bei 630 nm). In allen Fällen zeigt die glatte Reaktion zu den 1:1-Komplexen, daß das erste Cyanid-Molekül mit hoher Affinität gebunden wird^[10]. Weitere Änderungen in den Spektren bei Zugabe von zusätzlichem Cyanid deuten auf die Koordination von mehr als einem Äquivalent Cyanid hin. So werden die grünen Lösungen der zweikernigen Komplexe bei 1–3 Äquivalenten CN⁻ durch die signifikante Abnahme der Absorption bei 400 nm wieder blau.

Die besonders effiziente Bindung des verbrückenden Cyanoliganden läßt sich durch das Verhalten der Komplexe gegenüber starker Säure belegen. In einer MeOH-MeCN-Lösung (1:1, v/v) von [(Lⁿ)Cu₂(μ-CN)]³⁺ (1 mM) bleiben λ_{max} und ε der optischen Bande bei Zugabe von drei Äquivalenten *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) unverändert (mit TsOH in großem Überschuß zersetzen sich die Komplexe durch Protonierung des Liganden). Dagegen wird der Cyanoligand in [(L³)Cu(CN)]⁺ (λ_{max} = 580 nm) durch Zugabe von TsOH protoniert; es entstehen 70 % [(L³)Cu]²⁺ (λ_{max} = 635 nm) bei Zugabe von 1 Äquivalent TsOH und 90 % [(L³)Cu]²⁺ nach 2 Äquivalenten TsOH. Ebenso wird durch TsOH der zweite Cyanoligand in [(Lⁿ)Cu₂(CN)₂]²⁺ entfernt, man erhält hier 55 % [(Lⁿ)Cu₂(μ-CN)]³⁺ mit 1 Äquivalent TsOH und 80 % [(Lⁿ)Cu₂(μ-CN)]³⁺ mit 2 Äquivalenten TsOH. Mit diesen Befunden lassen sich die relativen Affinitäten der Komplexe gegenüber verbrückenden und terminalen Cyanoliganden abschätzen. Die Bindungskonstante von [(Lⁿ)Cu₂]⁴⁺

[*] Dr. R. Krämer, Dipl.-Chem. S. Warzeska
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-8366
E-mail: KRAMERR@VNWZO1.UNI-MUENSTER.DE
Prof. Dr. K. Cammann, Dipl.-Chem. B. Ahlers
Institut für Chemo- und Biosensorik
Mendelstraße 7, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/980-2802

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

