

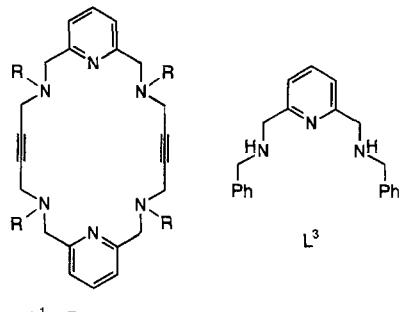
Molekulare Erkennung von Cyanid durch einen makrocyclischen Dikupfer(II)-Ionophor:
Konstruktion einer cyanidelektiven Flüssigmembran-Elektrode**

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 Metallporphyrine^[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 Polyazamakrocycles als ionenselektiver Ionophor wirkt. Komplexe ditoper Makrocyclen koordinieren verbrückende Anionen in einem formselektiven, molekularen Erkennungsprozeß^[5].

Die lipophilen, bis(dreizähnigen) 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-

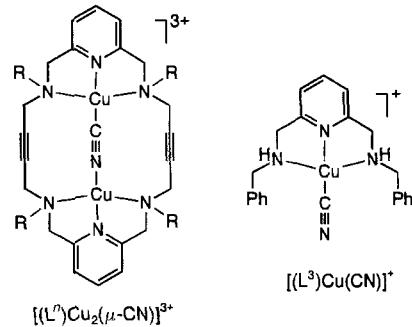


L¹: R = C₁₆H₃₃

L²: R = CH₂Ph

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]^[10] führt zur violetten Verbindung [(L³)Cu(CN)(NO₃)₂]^[11]. 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 ($\lambda_{\max} = 647$ nm, $\epsilon_{647} = 480 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{400} = 290 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) durch Titration mit 0–1 Äquivalent Cyanid glatt in das in Lösung blaugrüne [(L¹)Cu₂(μ-CN)]³⁺-Ion ($\lambda_{\max} = 617$ nm, $\epsilon_{617} = 550 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{400} = 1200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) überführt (isosbestischer Punkt bei 665 nm). Analog wird das blaue [(L²)Cu₂]⁴⁺-Ion ($\lambda_{\max} = 656$ nm, $\epsilon_{656} = 590 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{400} = 340 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) zum grünen [(L²)Cu₂(μ-CN)]³⁺-Ion ($\lambda_{\max} = 635$ nm, $\epsilon_{635} = 680 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{400} = 1100 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), mit einem isosbestischen Punkt bei 630 nm. Der einkernige Komplex [(L³)Cu]²⁺ ($\lambda_{\max} = 635$ nm, $\epsilon = 220 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) reagiert mit 0–1 Äquivalent Cyanid zu violettem [(L³)Cu(CN)]⁺ ($\lambda_{\max} = 580$ nm, $\epsilon = 280 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, 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)]⁺ ($\lambda_{\max} = 580$ nm) durch Zugabe von TsOH protoniert; es entstehen 70% [(L³)Cu]²⁺ ($\lambda_{\max} = 635$ 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.

für verbrückende Cyanoliganden muß demzufolge mindestens 100mal größer sein als die von $[(L^3)Cu]^+$ oder von $[(L'')Cu_2 \cdot (\mu-CN)]^{3+}$ für terminale Cyanoliganden^[11]. Generell haben zweikernige makrocyclische Kupfer(II)-Komplexe eine viel höhere Affinität zu verbrückenden Anionen passender Struktur als die entsprechenden einkernigen Komplexe^[12].

In Gegenwart eines Überschusses an Cyanid ist $[(L^n)Cu_2]^{4+}$ ($n = 1, 2$) stabiler gegen Reduktion als $[(L^3)Cu]^{2+}$. Während die optische Bande der zweikernigen Komplexe (1 mm) in einer MeOH-MeCN-Lösung (1:1, v/v), der 5 mM KCN zugesetzt wurde, für mindestens 3 min unverändert bleibt, tritt beim einkernigen Komplex (1 mm) in der gleichen Zeit die vollständige Reduktion von Cu^{II} zu Cu^I ein, erkennbar am völligen Verschwinden der Bande bei 600 nm.

Die Anwendung von $[(L^*)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ ($n = 1, 2$), $[(L^3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ und L^2 als ionenselektive Komponenten in Flüssig-membran-Elektroden wurde durch potentiometrische Messungen untersucht. Die Verbindungen wurden in eine weichgemachte PVC-Membran (PVC/*o*-Nitrophenyloctylether/Ionophor im Verhältnis 33/66/1)^[2a] eingebettet. Die in H_2O aufbewahrten Membranen mit $[(L^*)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ und $[(L^3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ sind hellblau und transparent. Offenbar verankern die $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-$ und $\text{CH}_2\text{Ph}-$ Substituenten die Komplexe in der lipophilen Membranphase und verhindern ein Ausbluten der Membranen in wässriger Lösung.

Die Membranen wurden in eine potentiometrische Meßvorrichtung integriert; die Potentialdifferenzen wurden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen^[2a]. Die $[(L^*)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ -haltigen Elektroden zeigen ein schnelles, reversibles, nahezu Nernstsches Ansprechverhalten gegenüber einer wäßrigen Cyanid-Lösung bei pH 10 mit linearem Arbeitsbereich für Cyanidkonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-2} M. Besonders $[(L^*)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ spricht sehr selektiv auf Cyanid an (Abb. 1).

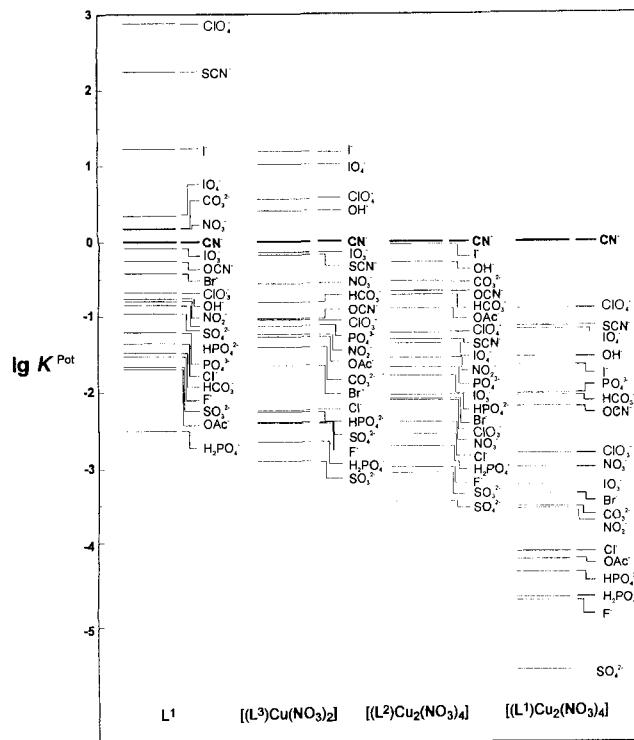


Abb. 1. Selektivitätskoeffizienten $\lg K_{ij}^{\text{Pot}}$ der Membranelektroden, die $[(L^1)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$, $[(L^2)\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$, $[(L^3)\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ und L^2 enthalten, bestimmt nach der FIM-Methode [2a]. Der Selektivitätskoeffizient entspricht dem Wichtungsfaktor (K_i^{Pot}) in der Nicolsky-Eisenmann-Gleichung:

Wechselstrom-Impedanz-Messungen^[13] bestätigen die Wechselwirkung der $[(L^2)Cu_2(NO_3)_4]$ -haltigen Membranen mit Cyanid-Ionen. Der „Bulk“-Membranwiderstand verringert sich um das Vierfache im Vergleich zu dem von reiner $Ca(NO_3)_2$ -Lösung (0.1 M), wenn er einer 1 mM KCN-Lösung in einem 0.1 M $Ca(NO_3)_2$ -Hintergrund-Elektrolyten ausgesetzt wird. Außerdem nimmt die blaue Membran die grüne Farbe von $[(L^2)Cu_2(\mu-CN)(NO_3)_3]$ an, wenn man sie 5 h in einer 0.1 M Cyanid-Lösung aufbewahrt^[14].

Elektroden, die auf $[(L^3)Cu(NO_3)_2]$ und L^1 basieren, sprechen dagegen kaum auf Cyanid an. Sie verhalten sich mehr oder weniger wie typische Anionenaustauscher mit einem Selektivitätsmuster, das der Lipophilie der Anionen entspricht (Abb. 1)^[2a]. Obwohl die Bildung von $[(L^3)Cu(CN)(NO_3)_2]$ durch die Violettfärbung der Membran nach Aufbewahrung in 0.1 M KCN angezeigt wird, scheint die Cyanid-Affinität des einkernigen Komplexes zu schwach zu sein, um ein selektives Ansprechverhalten zu induzieren.

In dieser Arbeit wurde die erste cyanidselektive Elektrode vorgestellt, deren Funktion auf molekularer Erkennung des Ziel-anions beruht. Zweikernige Metallkomplexe lipophiler Makrocyclen sind eine neue Klasse von Ionophoren für Flüssigmem-bran-Elektroden. Durch Variation der Metall-Ionen und des makrocyclischen Grundgerüstes sollten selektive Carrier für ei-ne Vielzahl von Anionen zugänglich werden.

Eingegangen am 10. April 1996 [Z 9012]

Stichworte: Cyanide · Elektroden · Kupferverbindungen · Makrocyclen · Molekulare Erkennung

- [1] Übersichtsartikel: J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892; *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49; *Science* **1985**, *227*, 849–856; F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8–17; F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, 107–161; J.-L. Pierre, P. Baret, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1983**, *367*–380; B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457–1464.

[2] a) K. Cammann, H. Galster, *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Springer, Berlin, **1996**; b) W. E. Morf, *The Principles of Ion Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam, **1981**; c) J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Analisis* **1994**, *22*, M16–M18.

[3] Beispiele: P. Schulthess, D. Amman, B. Kräutler, C. Caderas, R. Stepanek, W. Simon, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1397–1401; D. Amman, M. Huser, B. Kräutler, B. Rusterholz, P. Schulthess, B. Lindemann, E. Halder, W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 849–854.

[4] S. A. Glazier, M. A. Arnold, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2540.

[5] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2441–2460.

[6] S. Warzeska, R. Krämer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 115–119.

[7] $[(L^2\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Jedes Cu-Atom ist verzerrt quadratisch-pyramidal durch eine dreizähnige Untereinheit von L^2 und den Sauerstoffatomen zweier Nitrat-Ionen umgeben.

[8] a) D. M. Duggan, R. G. Jungst, K. R. Mann, G. D. Stucky, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3443–3450; b) O. P. Anderson, A. B. Pakkard, M. Wocholas, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1613–1618.

[9] S. Warzeska, R. Krämer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 499–500. Ein makrocyclischer gemischvalenter Cu^{II}/Cu Komplex mit verbrückendem Cyanid Liganden wurde zuvor beschrieben: Y. Agnus, J. P. Gisselbrecht, R. Louis, B. Metz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1494–1496.

[10] Wahrscheinlich ist das Kupfer Ion in $[(\text{L}^2\text{Cu})_2^{4+}]$ quadratisch-pyramidal koordiniert mit zwei freien Koordinationsstellen in jeweils einer äquatorialen und axialen Position. In dieser Art von Komplexen ist die äquatoriale Koordination von Cyanid bevorzugt: E. J. Bill, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 673–677.

[11] Basierend auf 10% Fehler bei der spektrophotometrisch ermittelten Komplezkonzentration.

[12] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, B. Dietrich, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1588–1591; S. Kida, I. Murase, C. Harada, L. Daizeng, M. Mikuriya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2595; A. Evers, R. D. Hancock, I. Murase, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2160–2163.

[13] G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor, R. P. Buck, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2741.

[14] Die Komplexierung von Cyanid konnte nicht durch direkte Untersuchung der PVC-Membranen mit UV/Vis- oder IR-spektroskopischen Standardmethoden verfolgt werden. Die Absorptionen der Komplexe sind zu schwach gegenüber der Hintergrundabsorption der Membranen.