

Abschlussbericht zum Förderprojekt 2886 der Max-Buchner-Forschungstiftung
Förderperiode 2010-2012

„Supramolekulare Metallogele als Carrier für organische Lösungsmittel“

M.Sc. Norman Kelly und Prof. Dr. Karsten Gloe
Technische Universität Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
01062 Dresden

1. Einleitung

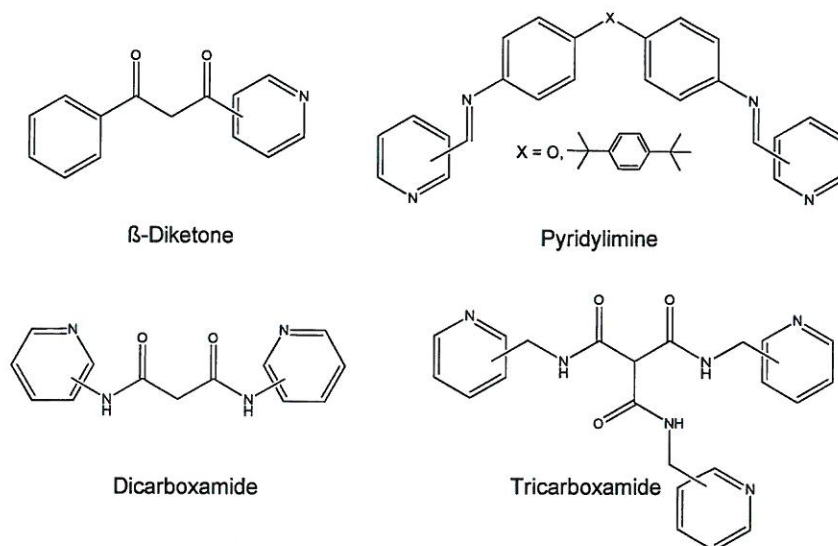
Supramolekulare Gele stellen eine neue Klasse von „intelligenten“ Nanomaterialien mit vielfältigen Anwendungsoptionen in Forschung und Technik dar, die zunehmend steigendes Interesse finden [1-4]. Die typischen polymeren Netzwerke derartiger Gele mit hoher Porosität werden durch reversible Erkennungs- und Selbstorganisationsprozesse eines molekularen Gelbildners in einer flüssigen Phase gebildet und beruhen auf der Kombination vielfältiger schwacher Wechselwirkungen, insbesondere von Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen. Durch die Einbeziehung von Metallzentren in derartige Strukturen unter Nutzung koordinativer Wechselwirkungen ist sowohl eine signifikante Stabilisierung der Systeme als auch eine gezielte Eigenschaftsmodifizierung möglich [5-11]. Auch durch die elektrostatische Wechselwirkung mit Anionen kann eine Stabilisierung von Gelen erfolgen [12]. Trotz einer Vielzahl von Ergebnissen in der Literatur werden wesentliche Zusammenhänge, die für die Bildung derartiger „weicher“ supramolekularer Gele verantwortlich sind, nur unzureichend verstanden [13]. Während Anwendungsmöglichkeiten in Medizin, Katalyse, Optik oder Elektronik ausführlich in der Literatur diskutiert werden, sind vergleichsweise nur wenige Ergebnisse zum Einsatz dieser Systeme zur Stofftrennung zu finden. In diesen Arbeiten wird vor allem auf die Entfernung von Kohlenwasserstoffen aus Wasser Bezug genommen [14-17].

Ziel der vorliegenden Arbeiten ist es, die Bildung von Metallogelen unter Einsatz multifunktionaler Ligandsysteme systematisch in Abhängigkeit von den gewählten experimentellen Bedingungen - Verknüpfungseinheit der Liganden, Art des Metallions und des Gegenions sowie Stoffmengenanteil L:M - zu charakterisieren und detaillierte Struktur-Wirkungsbeziehungen abzuleiten.

2. Lösungsansatz

Zum Aufbau von supramolekularen Gelen sind grundsätzlich Verbindungen geeignet, die durch eine Vielzahl von Funktionen mit Wechselwirkungspotential im Molekül charakterisiert und damit für den Aufbau von Netzwerkstrukturen präorganisiert sind. Zu derartigen Funktionen zählen Keto-, Amid-, Imin- und Pyridineinheiten, die in Kombination den Aufbau von unterschiedlichen multifunktionalen Ligandstrukturen gestatten. Schema 1 zeigt eine Übersicht der im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen betrachteten Strukturtypen, die synthetisiert und charakterisiert wurden. Eine Strukturmodifizierung erfolgte durch Variation der Verknüpfungselemente und der Substituenten. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, ^1H -, ^{13}C -NMR-, UV/Vis- bzw. IR-Spektroskopie und

ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Struktur von einer Reihe Liganden aufgeklärt werden.



Schema 1 Multifunktionelle Ligandstrukturen mit Keto-, Amid-, Imin- und Pyridinfunktionen, die zur Bildung supramolekularer Gele eingesetzt wurden.

Voruntersuchungen an methanolischen Lösungen der Liganden unter Zusatz definierter Mengen an FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 bzw. ZnCl_2 ergaben mit Hilfe von UV/Vis-spektroskopischen Messungen Hinweise auf die Bildung unterschiedlich zusammengesetzter Metallkomplexe.

3. Diskussion ausgewählter Ergebnisse

Abb. 1 und 2 zeigen Ergebnisse zur Metallogelbildung mit Ligand **L1** vom β-Diketontyp [18]. Für einen Stoffmengenanteil $x_{\text{Cu}} = 0,2-0,6$ in Acetonitril/Wasser (1:1) werden stabile grüne Gele erhalten, die eine charakteristische netzartige Faserstruktur mit einem Faserdurchmesser von 10-40 nm aufweisen.

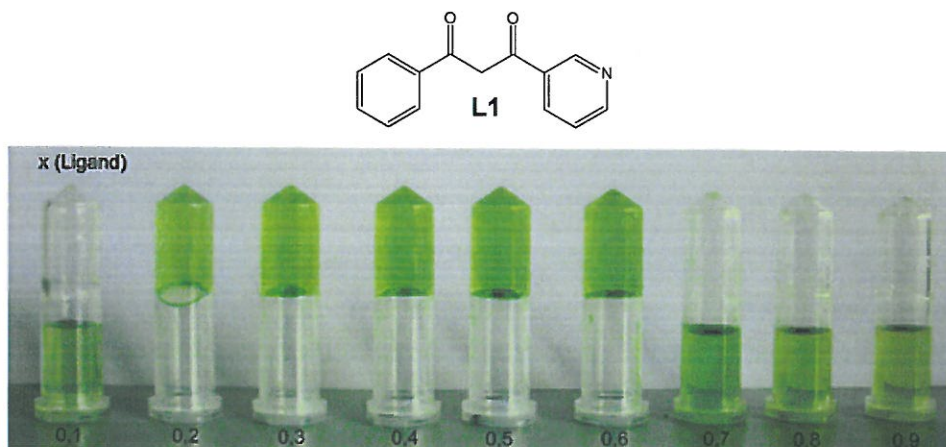


Abb. 1 Metallogelbildung von **L1** (β-Diketon-Typ) mit CuCl_2 bei Stoffmengenanteilen $x_{\text{Cu}} = 0,2-0,6$ in Acetonitril/Wasser.

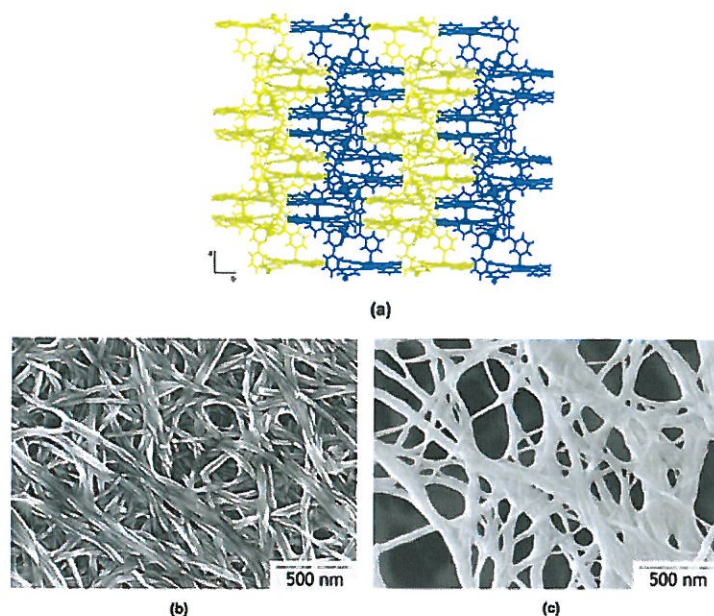


Abb. 2 Vergleich der polymeren Festkörperstruktur von kristallinem $[\text{Cu}(\text{L1})_2]_n$ (a) mit REM-Aufnahmen der Faserstruktur des nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltenen Xero- (b) bzw. Kryogels (c).

Die typischen Hohlräume im Netzwerk werden dabei durch die Entfernung der Lösungsmittelmoleküle im Xero- bzw. Kryogel deutlich sichtbar. Es ist interessant, dass die charakteristischen polymeren Faserstränge bereits in der Packung des kristallinen Cu(II)-Komplexes zu erkennen sind. Vergleicht man die Struktur des Cu(II)-Komplexes des 3-pyridylsubstituierten **L1** mit entsprechenden Komplexen der 2- bzw. 4-pyridylsubstituierten Analoga, so stellt man signifikante Unterschiede fest, die sich in den deutlich reduzierten schwachen Wechselwirkungen (H-Brücken und π - π -Wechselwirkungen) dokumentieren. Diese Liganden führen auch bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen nicht zu einer Metallogelbildung. Dieses Ergebnis belegt überzeugend die wichtige Rolle von schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen für eine stabile Gelbildung.

Im Falle von NiCl_2 und Ligand **L2** vom Bis(3-pyridylimin)-Typ bildet sich in Tetrahydrofuran ebenfalls ein supramolekulares Metallogel [19]. Die dazu gehörige Versuchsreihe, die die Gelbildung bei unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von Metallsalz und Ligand anzeigt, ist in Abb. 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Stoffmengenanteilen $x_{\text{Ni}} = 0,2-0,6$ in THF farblose Gele gebildet werden. Im Unterschied zum ersten Beispiel (vgl. Abb. 2) sind die Fasern deutlich kürzer und die Struktur ist insgesamt dichter, wie elektronenmikroskopische REM-Aufnahmen in Abb. 4 zeigen. Im Gegensatz zu Nickel(II) ist mit den Metallionen Fe(II), Co(II) und Cu(II) bei vergleichbaren Untersuchungen keine Gelbildung zu beobachten.

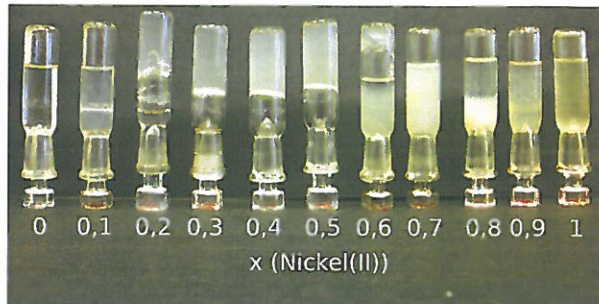
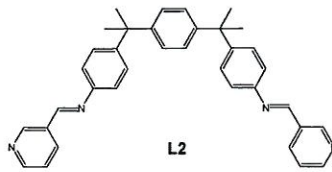


Abb. 3 Nachweis der Metallogelbildung für NiCl_2 und **L2** bei Stoffmengenanteilen $x_{\text{Ni}} = 0,2-0,6$ in THF.

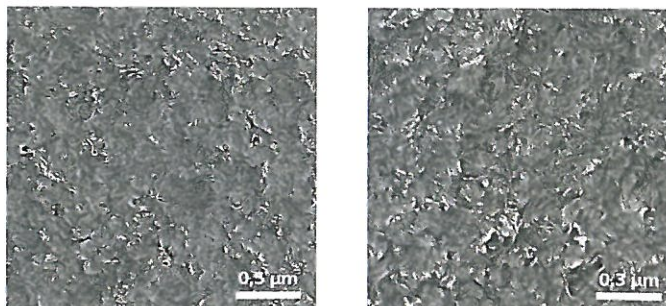


Abb. 4 REM-Aufnahmen zur Morphologie des Xerogels von NiCl_2 mit **L2** in THF.

Ein interessantes Ergebnis bezüglich der strukturellen Aspekte bei der Gelbildung konnte mit dem zu **L2** strukturverwandten Bis(3-pyridylimin) **L3** erzielt werden [20]. In Abb. 5 ist die entsprechende Gelbildungstendenz für Stoffmengenanteile $x_{\text{Co}} = 0,2-0,8$ in Tetrahydrofuran dargestellt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen am getrockneten Gel zeigen die für derartige Systeme zu erwartende typische poröse Faserstruktur (vgl. Abb. 6).

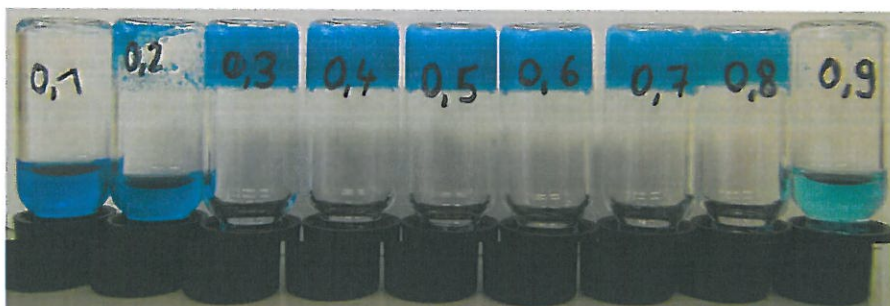
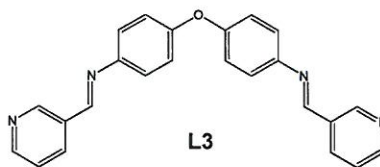


Abb. 5 Nachweis der Metallogelbildung für CoCl_2 und **L3** bei Stoffmengenanteilen $x_{\text{Co}} = 0,3-0,8$ in THF.



Abb. 6 REM-Aufnahme zur Morphologie des Xerogels von CoCl_2 mit **L3** in THF.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen steht die röntgenographisch ermittelte Struktur eines kristallinen Cobalt(II)-Komplexes der Zusammensetzung $\{[\text{Co}(\mathbf{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}_n$ mit dem Liganden **L3**. Diese Molekülstruktur ist in Abb. 7 dargestellt.

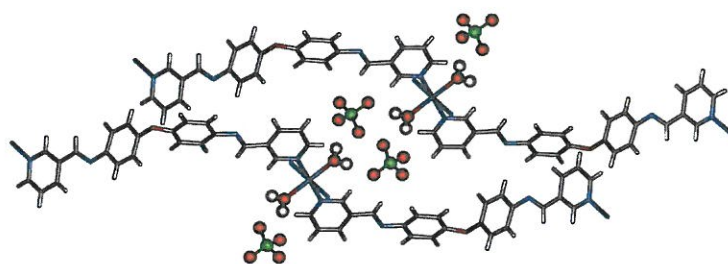


Abb. 7 Molekülstruktur des Komplexes $\{[\text{Co}(\mathbf{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}_n$.

Die oktaedrische Koordinationssphäre des Metallzentrums wird durch Bindung von vier Pyridineinheiten unterschiedlicher Liganden sowie von zwei Wassermolekülen erreicht. Die durch die Anordnung der gebildeten Koordinationspolymere entstandenen Hohlräume werden in diesem Fall durch eingelagerte Benzolmoleküle vollständig gefüllt (Abb. 8). Die Fixierung erfolgt durch jeweils zwei $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekül. Diese Strukturdaten stellen in einer ersten Näherung eine praktikable Modellvorstellung für die Interpretation der Gelbildung dar und illustrieren anschaulich ein mögliches Wechselwirkungsmuster.

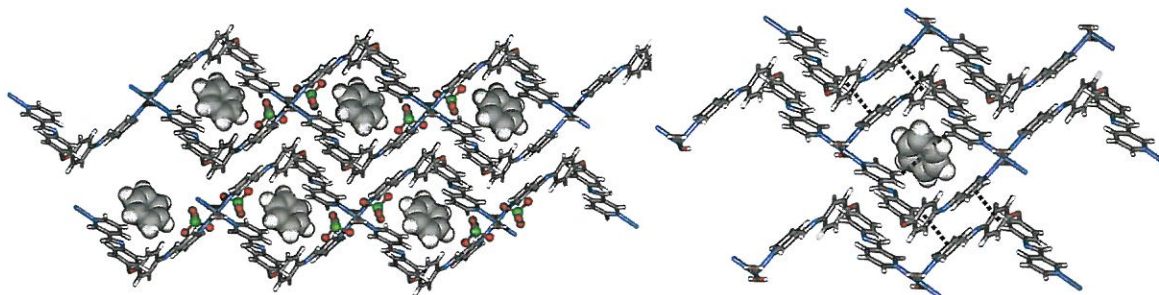


Abb. 8 Einschluss von Benzol in die Hohlräume, die durch die Polymerstränge im Komplex $\{[\text{Co}(\mathbf{L3})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\}_n$ erhalten werden (links), und Markierung der $\pi-\pi$ - und $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkungen (rechts) im Kristall.

Tricarboxamide stellen eine neue, erstmals synthetisierte Ligandklasse für Übergangsmetallionen dar [21], die eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von supramolekularen Gelen besitzen. Ein Beispiel ist für Cu(II) und Ligand L4 in Abb. 9 gezeigt. Die Morphologie des Gels ist in einer elektronenmikroskopischen REM-Aufnahme ersichtlich und fügt sich in die bisherige Diskussion ein. In Tabelle 1 ist außerdem eine Zusammenstellung der bisher erhaltenen Gele für unterschiedliche Metallsalze und Lösungsmittel mit diesem Liganden L4 gegeben.

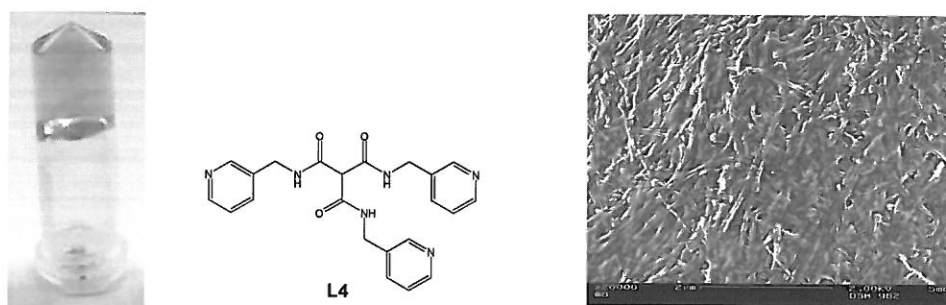


Abb. 9 Metallogelbildung für CuCl₂ in MeOH bei $x_{\text{Cu}} = 0,7$: Foto der Gelprobe (links) und REM-Aufnahme des getrockneten Gels (rechts).

Tab. 1 Supramolekulare Metallogele mit Ligand L4 auf Basis verschiedener Metallsalze und Lösungsmittel

| Metallion | Anion | Lösungsmittel |
|------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Cu ²⁺ | Cl ⁻ | MeOH, THF |
| | NO ₃ ⁻ | MeOH |
| | SO ₄ ²⁻ | MeOH |
| Co ²⁺ | Cl ⁻ | MeCN, THF |
| Ni ²⁺ | Cl ⁻ | MeOH |
| Ag ⁺ | NO ₃ ⁻ | H ₂ O/EtOH (5:1) |

Ganz allgemein sind Gele vom Ligandtyp der Tricarboxamide ausgesprochen stabil, was die vielfältigen schwachen Wechselwirkungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse unterstreicht. Auch die verwandten Dicarboxamide (vgl. Schema 1) verfügen über derartige potenzielle Bindungsstellen und bilden entsprechende Gelstrukturen mit Cu(II), Co(II) und Ag(I) aus.

3. Ausblick

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konnten eine Reihe neuer supramolekularer Metallogele aus den synthetisierten Ligandsystemen und Übergangsmetallsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln realisiert werden. In Abhängigkeit von den Komponenten und Lösungsmitteln unterscheiden sich Stabilität und Struktur der Gele. Gegenwärtig erfolgen umfassende quantitative rheologische Messungen und detaillierte Strukturuntersuchungen

durch spezielle mikroskopische Techniken (TEM, AFM), um das Eigenschaftsspektrum exakt zu charakterisieren und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu verstehen. Dann können auch mögliche Anwendungspotenziale, beispielsweise bei der Stofftrennung, klarer abgeleitet werden.

4. Literatur

- [1] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 821-836.
- [2] M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 489-497.
- [3] A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D.K. Smith, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8122-8139.
- [4] B. Xu, *Langmuir* **2009**, 25, 8375-8377.
- [5] F. Fages, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1710-1712.
- [6] J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1379-1383.
- [7] M. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1960.
- [8] B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5028-5032.
- [9] S. A. Joshi, N. D. Kulkarni, *Chem. Commun.* **2009**, 2341-2343.
- [10] Y.-R. Liu, L. He, J. Zhang, X. Wang, C.-Y. Su, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 557-563.
- [11] A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4775-4778.
- [12] J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3686-3699.
- [13] J. H. van Esch, *Langmuir* **2009**, 25, 8392-8394.
- [14] S. Bhattacharya, Y. Kraishnan-Ghosh, *Chem. Commun.* **2001**, 185-186.
- [15] D. R. Trivedi, A. Ballabh, P. Dastidar, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3971-3973.
- [16] B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Commun.* **2002**, 362-363.
- [17] B. Xing, M.-F. Choi, Z. Zhou, B. Xu, *Langmuir* **2002**, 18, 9654-9658.
- [18] M. Dudek, J. K. Clegg, C. R. K. Glasson, N. Kelly, K. Gloe, K. Gloe, A. Kelling, H.-J. Buschmann, K. A. Jolliffe, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1697.
- [19] N. Kelly, Masterarbeit, TU Dresden, **2010**.
- [20] B. Schmidt, Bachelorarbeit, TU Dresden, **2009**.
- [21] M. Abraham, Masterarbeit, TU Dresden, **2011**.