

CD-Spektroelektrochemie

Eine neue Methode zur Charakterisierung chiraler Elektronentransferreagenzien und chiraler Zwischenstufen Vorstellung einer spektroelektrochemischen Zelle

J. Salbeck, I. Aurbach, J. Daub

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Zusammenfassung

Die Konstruktion und Eigenschaften einer spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (Indiumoxid/Zinnoxid auf Glas) für die Aufnahme von CD-Spektren und UV/VIS-Spektren ist beschrieben und deren Anwendung am Beispiel des chiralen Bisanthrachinons 2 gezeigt.

Summary

CD-spectroelectrochemistry is introduced as a method for determining electron-transfer properties of chiral electron-transfer reagents, and especially of spectroscopic data of chiral radical ions. The spectroelectrochemical thin-layer cell consisting of optically transparent electrodes (indium oxide/tin oxide on glass) is described. The CD- and UV/VIS-spectroelectrochemistry of the optically active chiral bianthraquinone 2 is reported.

Résumé

La construction et les propriétés d'une cellule spectroélectrochimique à couche mince avec des électrodes transparentes optiques (oxyde d'indium/oxyde stannique sur du verre) sont décrites pour l'absorption des spectres CD et UV/VIS et leur utilisation est montrée à l'exemple de la bisanthraquinone chirale 2.

1. Einführung

Das Studium chiraler Radikationen erfordert Untersuchungsmethoden, die es ermöglichen, die Chiralität über diastereoselektive Interaktionen zu erkennen. Wir beschreiben hier eine spektroskopische Technik zur Untersuchung chiraler Zwischenstufen oder Verbindungen, welche elektrochemisch erzeugt werden. Das Studium chiraler Elektronentransferreagentien wird somit ermöglicht /1/.

2. Apparatives

Der wichtigste Teil der analytischen Einheit besteht aus einer spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (OTE) /2/. Die Messzelle ist für die Verwendung unter aprotischen und sauerstofffreien Bedingungen konstruiert, sie besteht aus einem zylindrischen Schutzgefäß aus Pyrexglas mit Teflonkopf (NS 29). Der dicht schließende Teflonkopf ist mit dicht sitzenden Stromdurchführungen für die drei Elektroden, zwei Schutzgaseinleitungen und einem Septum zur Probenzugabe versehen. Er besitzt weiterhin an der Unterseite zwei Bohrungen zur Aufnahme der Teflonhalter für die eigentliche Dünnschicht-Messzelle. Diese wird durch einen Spalt von 0.1 mm zwischen zwei optisch transparenten Elektroden [Indiumoxid/Zinnoxid (ITO) auf Glas] /3/ gebildet, welche als Arbeitselektroden wirken. Für den definierten Abstand sind zwei 0.1 mm starke und 2mm breite Glasstreifen entlang der Seitenkanten verantwortlich. Die Kontaktierung der Arbeitselektroden, die mit der leitfähigen Seite einander zugewandt sind, geschieht durch einen 0.1 mm starken und 2mm breiten Platinstreifen entlang der Oberkante. Diese Anordnung wird mit Hilfe zweier Teflonhalter mit U-Profil fixiert. Die Messzelle taucht mit der Unterkante in die Messlösung und wird durch Kapillarwirkung gefüllt. In die Messlösung taucht ein mit AgCl überzogener Ag-Draht als Referenzelektrode und ein mit Ni und Au elektrolytisch beschichtetes Cu-Blech, welches den Boden des Schutzgefäßes bedeckt, als Gegenelektrode.

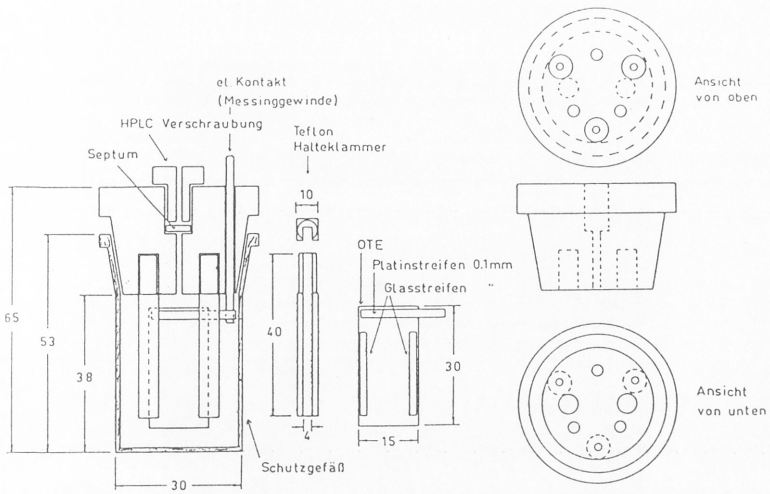


Abb.1: Skizze der spektroelektrochemischen Messzelle (Zur besseren Übersicht sind in der Seitenansicht des Teflonkopfes nicht alle Bohrungen eingezeichnet)

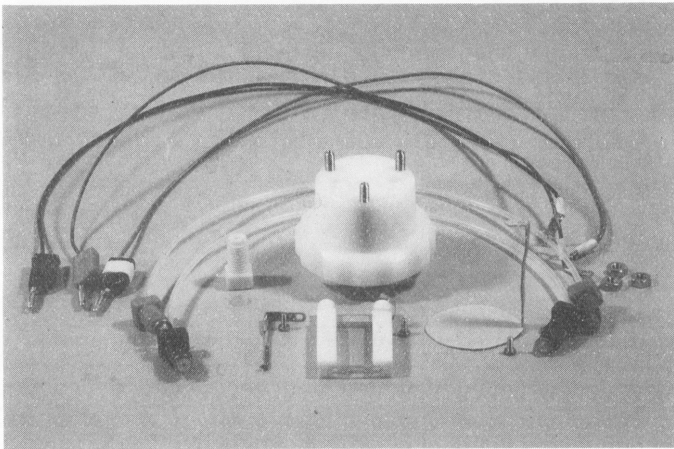


Abb.2: Fotografische Aufnahme der zerlegten Zelle

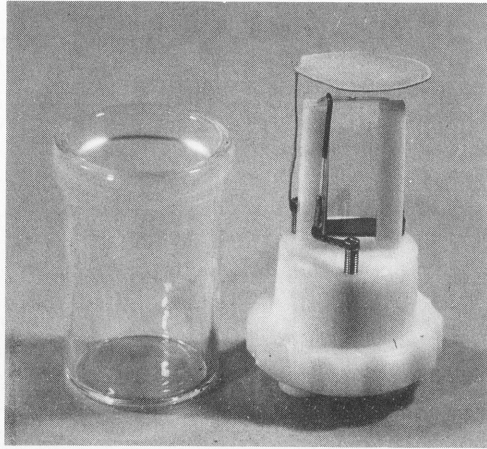


Abb.3: Schutzgefäß und Teflonkopf mit Referenz- und Gegenelektrode und montierter Dünnschichtzelle

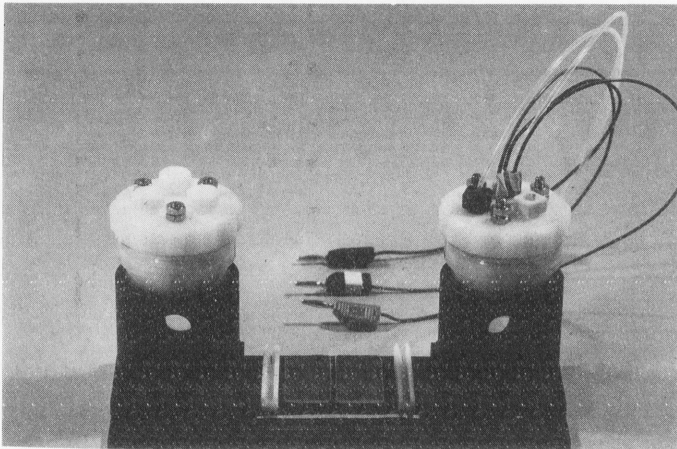
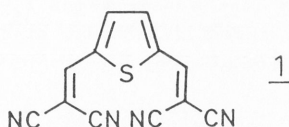


Abb.4: Fertigmontierte Zelle mit Halterung zum Einbau in das Photometer.

Die Antwortzeit der oben beschriebenen Zellkonstruktion für eine Potentialänderung ist aus der Chronoabsorptometrischen Messung /4/ (Veränderung der Extinktion bei einer festen Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit nach einem definierten Potentialsprung) in Abb.4 zu ersehen. 2,5-Bis(2,2-dicyanovinyl)thiophen 1 /5/ wird



als Eichsubstanz eingesetzt /6/. Die Cyclovoltammetrie von 1 zeigt reversibles Verhalten für die Bildung des Radikalanions ($E_{1/2} = -810$ mV vs FOC) und des Dianions ($E_{1/2} = -1115$ mV vs FOC). Die durch Spektroelektrochemie ermittelten Daten für die Absorptionsmaxima λ_{max} ($\log \epsilon$) sind: 1: 395 (4.6), 415 (4.5); 1⁻: 360(3.6), 588(5.0), 747(4.1); 1²⁻: 460(4.6).

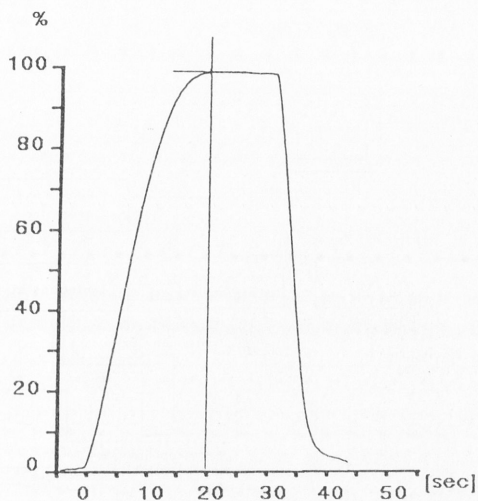


Abb.5: Chronoabsorptometrische Messung zur Bestimmung der Ansprechzeit der Zelle

Für die Chronoabsorptometrie wurde bei einer Meßwellenlänge von 588 nm und einem Potentialsprung von 0 mV auf -960 mV vs FOC gearbeitet. Die experimentell bestimmte Zeit von 20 sec für eine vollständige Elektrolyse des Zellinhalts zum Radikalanion, ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch abgeschätzten Wert /7/ von 10 sec für einen 93% igen Umsatz gemäß $t_c = l^2/D$ (l = Schichtdicke, D = Diffusionskoeffizient) für eine Schichtdicke von 0.1 mm und $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Da die verwendeten optisch transparenten Elektroden auf Glas nur den Wellenlängenbereich $> 300 \text{ nm}$ zugänglich machen wurde die obige Zellkonstruktion auch mit Gold-Minigridd Elektroden getestet. Die Arbeitselektrode wurde dahingehend verändert, daß anstelle der leitfähigen OTEs zwei Glasplatten, ebenfalls mit 0.1 mm Abstand, verwendet wurden zwischen denen eine $5 * 15 \text{ mm}$ große Gold-Minigridd-Elektrode /8/ montiert ist. Die Testmessungen im Bereich von 300 - 800 nm zeigen für beide Arten der Arbeitselektroden gleiche Ergebnisse.

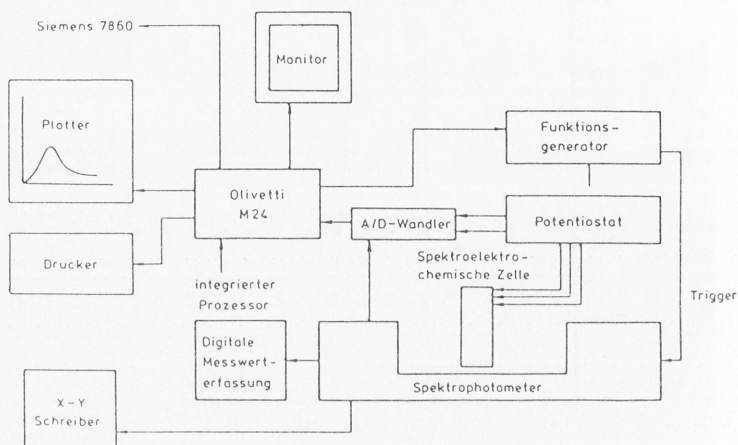


Abb.6: Blockdiagramm für UV/VIS und CD-Spektroelektrochemie

Unter Verwendung von Quarz anstelle von Glas ist die obige Zellkonstruktion somit auch im Bereich von 200 - 300 nm einsetzbar. Aufgrund der besseren mechanischen Stabilität und der leichter möglichen Reinigung der Indiumoxid/Zinnoxid-Schichten auf Glas, verglichen mit der Minigrad-Elektrode, wurden die meisten Messungen an ITO-Schichten durchgeführt.

UV/VIS-Spektroelektrogramme werden mit einem SHIMADZU UV 210-A Spektrometer aufgenommen. CD-Spektroelektrochemie wird unter Verwendung eines CD-Spektrometers JASCO J-40A durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb.6 gezeigt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die nähere Beschreibung der digitalen Messwerterfassung und der rechnerunterstützten Auswertung erfolgt an anderer Stelle /9/.

3. Chirale elektronentransferaktive Verbindungen

1,1'-Bianthrachinonyl-2,2'-dicarbonsäuredimethylester (R)-(-)-2, (S)-(+)-2 und rac-2, welche durch Veresterung der Dicarbonsäure /10/ mit Diazomethan erhalten werden, wurden als Testverbindungen ausgewählt. Die absoluten Konfigurationen von (R)- und (S)-2 wurden durch Vergleich mit Literaturdaten für Bianthrachinone /11/ erhalten.

Das Cyclovoltammogramm von 2 gleicht dem für analoge Bischinone /12/. (S)-(+)-2 wird reversibel bis zum Tetraanion (S)-6 reduziert. In Acetonitril/Tetramethylammoniumtetrafluoroborat erhält man zwei reversible Einelektronen-Reduktionsstufen für die Radikalanion- (S)-3 und Dianionbildung (S)-4 ($E_{1/2}$ vs FOC - 1190 mV bzw. -1360 mV). Die Dianion/Trianion und Trianion/Tetraanion Redoxpaare zeigen überlappende Halbstufenpotentiale bei - 1780 mV /13/.

Für das Zusammenfallen der Redoxpotentiale bei der Tri- und Tetraanionbildung sind zwei Erklärungen denkbar,

- schnelle, reversible Protonierung des Radikaltrianions und damit keine echte Tetraanionbildung.
- stärkere Stabilisierung des höhergeladenen Tetraanions im Vergleich zum Trianion durch das relativ kleine Tetramethylammoniumion.

Signale bei $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$ und 600 nm . Das Tetraanion zeigt eine charakteristische Bande bei 490 nm mit einer bis 800 nm reichenden Schulter.

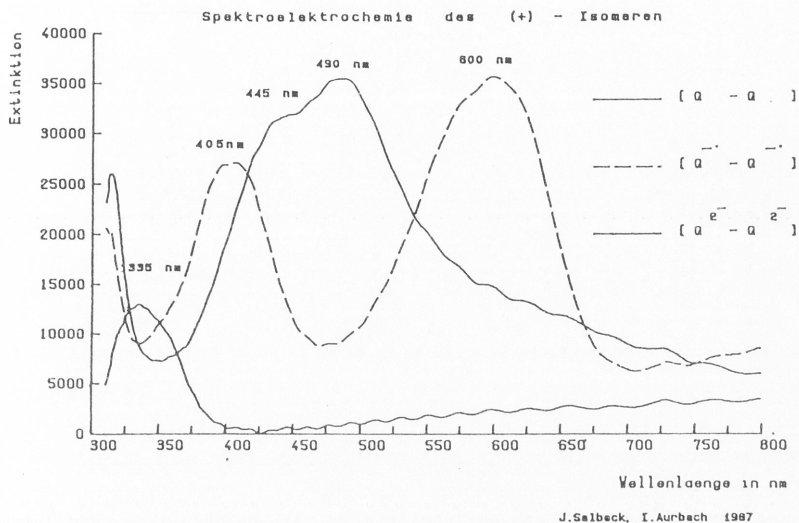


Abb.8: Spektroskopische Aufnahmen während der Reduktion von (S)-(+)-2 zum Dianion (S)-4 und Tetraanion (S)-6

Die Bis-Radikalanion-Struktur von (S)-4 wird durch einen Vergleich mit spektroelektrochemischen Messungen von 9,10-Anthrachinon 7 bestätigt /9/. Das Radikalanion von 7 zeigt Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 390, 410$ und 540 nm , während das Dianion von 7 bei 480 und 645 nm absorbiert.

5. CD-Spektroelektrochemie

Die CD-Spektren von (S)-(+)-2 und (R)-(-)-2 wurden sowohl in einer konventionellen Küvette als auch in der spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle vermessen.

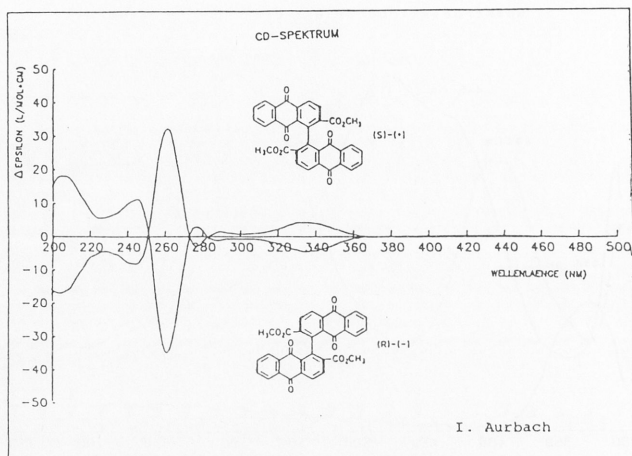


Abb 9: CD-Spektrum (konventionelle Küvette) von (R)-(-)-2 und (S)-(+)-2

Für die Reduktion zum Bis-Radikalanion wird in den CD-Spektroelektrogrammen von (S)-2 auch über mehrere Redoxzyklen (Neutral - Bisradikalanion - Neutral) hinweg keine Veränderung im Zirkulardichroismus festgestellt.

Die UV und CD-Spektren der beiden Enantiomeren (R)-(-)-2 und (S)-(+)-2 und ihrer jeweiligen Bisradikalanionen (S)-4 und (R)-4 sind in den Abb.10 und 11 gezeigt.

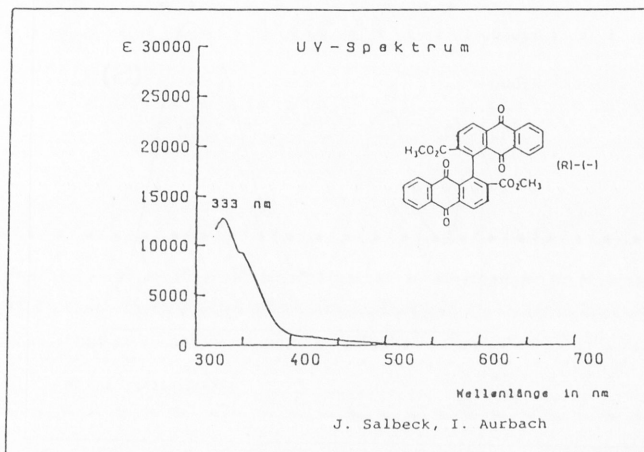
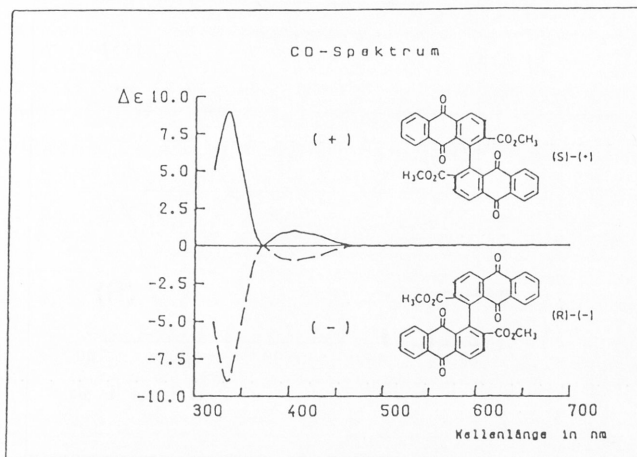


Abb.10: CD- und UV-Spektrum (Dünnschichtzelle) von (R)-(-)-2 und (S)-(+)-2

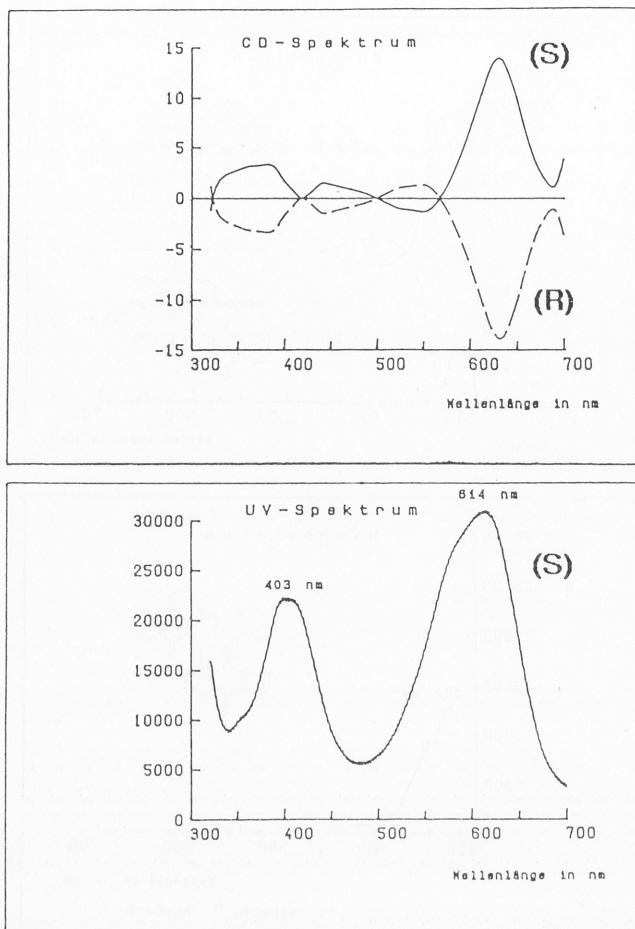


Abb.11: CD- und UV-Spektrum (Dünnschichtzelle) von (R)-4 und (S)-4

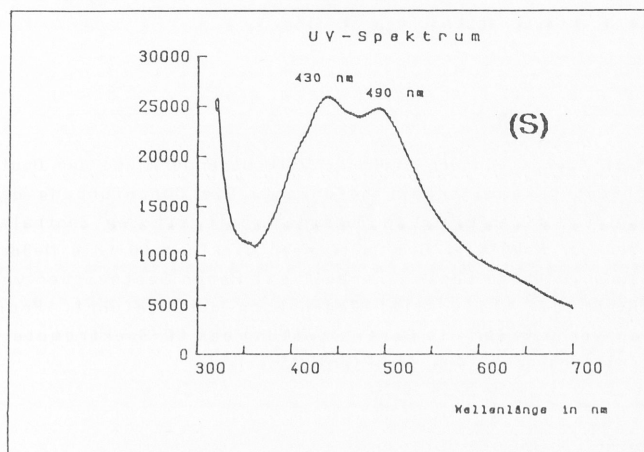
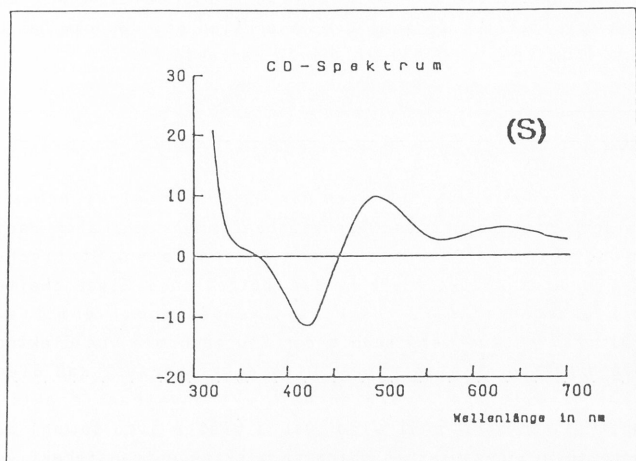


Abb.12: CD- und UV-Spektrum (Dünnschichtzelle) von (S)-6

Während die Reduktion zum Tetraanion (S)-6 in der CV-Zeitskala chemisch vollständig reversibel ist, deutet sich in der spektroelektrochemischen Messung eine langsame Folgereaktion an, erkennbar an der stetigen Zunahme der Absorption bei 430 nm. Das UV und CD-Spektrum von (S)-7 ist in Abb.12 dargestellt.

6. Ausblick

Der potentielle Anwendungsbereich der CD-Spektroelektrochemie liegt in der Untersuchung und Strukturbestimmung chiraler Radikationen und chiraler Polyanionen und Polykationen. Statische, dynamische und das Reaktionsverhalten betreffende Eigenschaften chiraler Elektronentransferreagentien können somit ermittelt werden. Damit wird zum Verständnis der Stereochemie von Elektronentransferreaktionen beigetragen. Dies setzt voraus, daß diese Methode auf strukturell verschiedene elektronentransferaktive Verbindungsklassen angewandt wird. Dabei bieten sich sowohl die hier beschriebenen organischen chiralen elektronentransferaktiven Verbindungen als auch entsprechende Übergangsmetallkomplexe und biochemisch aktive Verbindungen an /16/.

6. Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Durchführung der Zellenkonstruktion erfolgte in Zusammenarbeit mit den Zentralen Werkstätten der Fakultät. Die Softwareentwicklung für die Meßdatenerfassung wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Oestreicher vom Rechenzentrum der Universität Regensburg durchgeführt. Prof. Brunner danken wir für die Bereitstellung des CD-Spektrometers (Circulardichrograph J-40A der Firma Jasco).

7. Literatur

- /1/ J.Bindl, G.Pilidis, J.Daub: Angew.Chem. 96 (1984), 294;
Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 23 (1984), 314

- /2/ T.Kuwana, W.R.Heineman, Acc.Chem.Res. 9 (1976), 241
- /3/ Fa.Balzers, Fürstentum Liechtenstein,
Baltracon Z 20 mit einem Flächenwiderstand von 300 Ohm
- /4/ F.Pragst, Z.Chem. 21 (1981), 241
- /5/ T.Sone, Bull.Chem.Soc.Jpn. 37 (1964), 1197
- /6/ 1 und die entsprechende Furanverbindung weisen elektrochemische Eigenschaften auf: J.Daub, T.Knöchel, K.M. Rapp, J.Salbeck : Veröffentlichung in Vorbereitung.
- /7/ P.T.Kissingen, W.R.Heineman (eds.) "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" Marcel Dekker, N.Y., Basel 1984.
- /8/ Gold electroformed mesh, 500 wires/inch, Transmission 60% ; Interconics, Bruckber-Mears Operation, St.Paul.
- /9/ J.Daub, W.Oestreicher, J.Salbeck : Veröffentlichung in Vorbereitung.
- /10/ F.Bell, H.D.Waring: J.Chem.Soc. 1949, 1579 ;
F.Bell, W.H.D. Morgan: J.Chem.Soc. 1950, 1963.
- /11/ S.Yamada, H.Akimoto: Tetrahedron Lett. 1968, 3967 ;
H.Akimoto, S.Yamada: Tetrahedron 27 (1971), 5999.
- /12/ J.Daub, L.Jakob, J.Salbeck: Chimia 39 (1985), 393.
- /13/ J.Daub, J.Salbeck, I.Aurbach: Angew.Chem. im Druck.
- /14/ O.Hammerich, V.D.Parker: Electrochim.Acta. 18 (1973), 537.
- /15/ C.Rüssel, W.Jaenicke: J.Electroanal.Chem. 199 (1986), 139.
- /16/ Über die Verwendung einer vergleichbaren Versuchsanordnung in der biochemischen Analytik, siehe: F.M.Hawkrigde, B.Ke : Anal.Biochem. 78 (1977), 76.