

- [10] K. Ulbricht u. H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 193 (1968).
- [11] R. G. Brown u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 26 A, 945 (1970).
- [12] H. Hezel u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 22 A, 1949 (1966).
- [13] D. H. Martin, Advan. Phys. 14, 39 (1965).
- [14] D. W. Berreman, Phys. Rev. 130, 2193 (1963).
- [15] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Bd. I/4. 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1955.
- [16] T. Shimanouchi, M. Tsuboi u. T. Miyazawa, J. Chem. Phys. 35, 1597 (1961).
- [17] H. J. Becher, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 156 (1968).
- [18] H. J. Becher, unveröffentlicht.
- [19] J. H. Schachtschneider u. R. G. Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963); 21, 169 (1965).
- [20] H. J. Becher u. K. Balmain, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 54, 302 (1967).
- [21] J. J. Fox u. A. E. Martin, Phil. Trans. Roy. Soc. London A 232, 463 (1934).
- [22] H. J. Becher u. H. Baechle, unveröffentlicht.
- [23] S. S. Mitra, Phys. Rev. 155, 1039 (1967).
- [24] S. Tolksdorf, Z. Physik. Chem. 132, 161 (1928).
- [25] The Sadtler Standard Spectra, Inorganics and related compounds. Sadtler Res. Lab., Philadelphia PA 1967.
- [26] H. Paltsevsky, D. I. Hughes, W. Kley u. E. Tunkelo, Phys. Rev. Lett. 2, 258 (1959).
- [27] W. Sawodny u. J. Goubeau, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 44, 227 (1965).
- [28] J. L. Duncan, Spectrochim. Acta 20, 1807 (1964).
- [29] W. Sawodny u. J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 356, 288 (1968).
- [30] Schalenmodell: B. G. Dick u. A. W. Overhauser, Phys. Rev. 112, 90 (1958).
- [31] W. Cochran, Rep. Progr. Phys. 26, 1 (1963).
- [32] Nach Messungen von G. R. Wilkinson, Phys. Dep. Kings College, London; vorgetragen: Conf. Mol. Spectrosc., Brighton, 17.–19. April 1968.
- [33] J. G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. D. Van Nostrand, Princeton 1950.
- [34] W. B. White u. B. A. DeAngelis, Spectrochim. Acta 23 A, 985 (1967).
- [35] H. D. Lutz, Z. Naturforsch. 24 a, 1417 (1969).
- [36] P. Tarte, J. Preudhomme, F. Jeannot u. O. Evrard, C. R. Acad. Sci. Paris C (269), 1529 (1969).

Makrocyclische Polyäther und ihre Komplexe^[***]

Von C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff^[*]

Die wichtigste und nahezu einzigartige Eigenschaft der makrocyclischen Polyäther („Kronenverbindungen“) ist ihre Tendenz zur Komplexbildung mit Alkalimetallsalzen und Salzen mit ähnlichen Kationen. Derartige Komplexe werden durch nichtgerichtete Coulomb-Kräfte zwischen dem Kation und den negativen Enden der C—O-Dipole zusammengehalten. Die Stabilität der Polyäther-Komplexe hängt vor allem davon ab, wie gut das Kation in den Polyätherring hineinpaßt, aber auch von der Ladungsdichte des Kations und – in Lösung – von der Solvationsstärke des Mediums. Die cyclischen Polyäther sind mit Erfolg u. a. bei Arbeiten mit Ionenverbindungen in organischen Lösungsmitteln sowie zur Untersuchung des Ionentransports in biologischen Systemen verwendet worden.

1. Einleitung

Daß Natrium-Ionen, Kalium-Ionen und verwandte Kationen mit neutralen Molekülen Komplexe bilden, ist ein ungewöhnliches Phänomen. Stabile stöchiometrische Komplexe dieser Art wurden erst vor wenigen Jahren bekannt^[1,2], und zwar zuerst nur solche mit biogenen Liganden (siehe Abschnitt 1.3). Deshalb haben die kürzlich synthetisierten makrocyclischen Polyäther^[3,4] in mehreren Bereichen der Chemie beträchtliches Interesse hervorgerufen, denn zahlreiche ihrer Komplexe mit Alkalimetallsalzen und anderen Salzen sind sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form beständig.

Bisher konnten mehr als sechzig makrocyclische Polyäther dargestellt werden: neutrale Verbindungen, in denen

vier bis zwanzig Sauerstoffatome durch jeweils zwei oder mehr Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Zur Komplexbildung besonders geeignet sind Polyäther mit fünf bis zehn Sauerstoffatomen, zwischen denen sich jeweils zwei Kohlenstoffatome befinden. Diese Verbindungen bilden mit Salzen 1:1-Komplexe, in denen das Kation von den Sauerstoffatomen des Polyätherrings umschlossen ist. Elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Sauerstoffatomen in den C—O-Dipolen und dem Metall-Ion halten es in seiner Position fest. Gelegentlich treten auch 2:1- oder sogar 3:2-Polyäther-Salz-Komplexe auf^[5]. Bisher wurden Komplexe der cyclischen Polyäther mit folgenden Kationen beobachtet: Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, RNH₃⁺, Ag⁺, Au⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg⁺, Hg²⁺, La³⁺, Tl⁺, Ce³⁺ und Pb²⁺^[3]. Über derartige Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen ist nur gelegentlich berichtet worden^[6].

Dieser Fortschrittsbericht konzentriert sich auf Darstellung, chemische und physikalische Eigenschaften, Struktur sowie Stabilität der makrocyclischen Polyäther und ihrer Komplexe.

[*] C. J. Pedersen und Dr. H. K. Frensdorff ^[**]
Elastomer Chemicals Department, Du Pont Experimental Station
Wilmington, Delaware 19898 (USA)

[**] Korrespondenzautor.

[***] 255. Mitteilung aus dem Elastomer Chemicals Department der
E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.

1.1. Nomenklatur

Nach den IUPAC-Regeln lassen sich die makrocyclischen Polyäther („Kronenverbindungen“) eindeutig, aber umständlich als überbrückte Kohlenwasserstoffe (Regel A-31 und A-32) benennen. Beispielsweise heißt die Verbindung

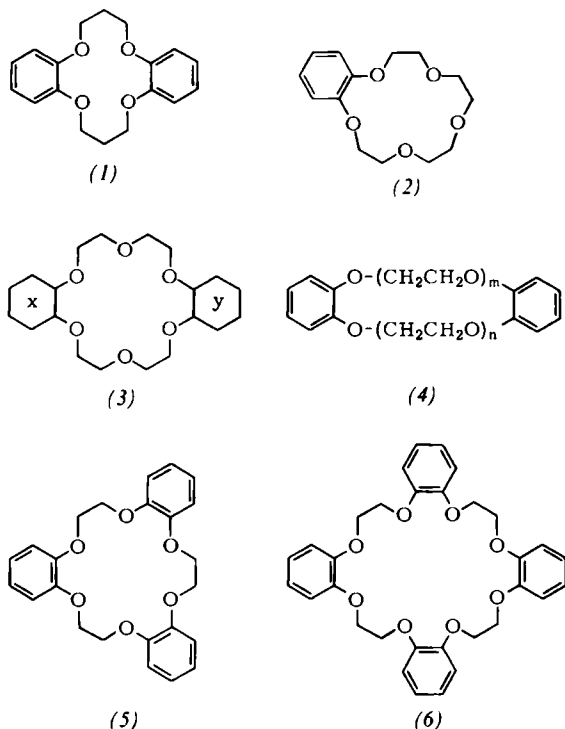


Tabelle 1. „Kronen-Namen“, Hinweise zur Synthese und Schmelzpunkte einiger typischer makrocyclischer Polyäther (zur Synthese siehe Abschnitt 2.1).

| Verbindung | „Kronen-Namen“ | Gl. | Synthese Ausb. (%) | Fp (°C) |
|--|---------------------------------|-----|-----------------------|------------------------|
| (1) | Dibenzo-[14]krone-4 | (3) | 27 | 150–152 |
| (2) | Benzo-[15]krone-5 | (1) | 62 | 79–79.5 |
| (3a), x = nil, y = nil | [18]Krone-6 | | | 39–40 |
| (3b), x = C ₆ H ₄ , y = nil | Benzo-[18]krone-6 | (1) | 60 | 43–44 |
| (3c), x = C ₆ H ₁₀ , y = nil | Perhydrobenzo-[18]krone-6 | | | < 25 |
| (3d) ≡ (4a), x = C ₆ H ₄ , y = C ₆ H ₄ | Dibenzo-[18]krone-6 | (2) | 45 | 164 |
| (3e), x = C ₆ H ₁₀ , y = C ₆ H ₄ | Benzo-perhydrobenzo-[18]krone-6 | | | < 25 |
| (3f), x = C ₆ H ₁₀ , y = C ₆ H ₁₀ | Perhydrodibenzo-[18]krone-6 | | | A: 61–62.5 B: 69–70 |
| (4a) ≡ (3d), m = 2, n = 2 | Dibenzo-[18]krone-6 | (2) | 45 | 164 |
| (4b), m = 2, n = 3 | Dibenzo-[21]krone-7 | (3) | 36 | 106.5–107.5 |
| (4c), m = 3, n = 3 | Dibenzo-[24]krone-8 | (2) | 38 | 113–114 |
| (4d), m = 4, n = 4 | Dibenzo-[30]krone-10 | (2) | > 6 | 106–107.5 |
| (4e), m = 5, n = 9 | Dibenzo-[48]krone-16 | (3) | 32 | < 25 |
| (4f), m = 9, n = 9 | Dibenzo-[60]krone-20 | (3) | 41 | < 25 |
| (5) | Tribenzo-[18]krone-6 | (3) | 28 | 190–192 |
| (6) | Tetrabenzo-[24]krone-8 | (2) | 18 | 150–152 |

(3f) [(3), x = y = C₆H₁₀] nach diesen Regeln 2,5,8,15,18,21-Hexaoxa-tricyclo[20.4.0.0^{9,14}]hexacosan, die Verbindung (5) 2,5,12,15,22,25-Hexaoxa-tetracyclo[24.4.0.0^{6,11}.0^{16,21}]-triaconta-6(11),7,9,16(21),17,19,26(1),27,29-nonaen. Auch

die Regeln für kondensierte Polycyclen (A-21 bis A-23) führen zu eindeutigen, aber ebenfalls komplizierten Namen. Deshalb wurde für den täglichen Gebrauch ein Trivialnamensystem entwickelt, das lediglich zur Identifizierung dieser Verbindungen dient (Tab. 1)^[3]. Diese Bezeichnungen wurden aus den Namen der ankondensierten Ringe, der Gesamtzahl der Atome im Polyätherring, dem Wort „Krone“ und der Zahl der Sauerstoffatome im Hauptring gebildet. Die „Kronen-Namen“ sind einfach, aber nicht eindeutig und dürfen deshalb nur in Verbindung mit Formeln verwendet werden. – Am Polyätherring ankondensierte Cyclohexanringe, wie sie beispielsweise Verbindung (3c) enthält, werden in diesem Fortschrittsbericht „Perhydrobenzo“ genannt; gebräuchlich, aber mehrdeutig ist die Bezeichnung „Cyclohexyl“.

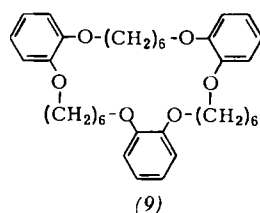
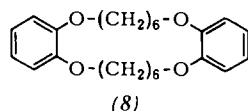
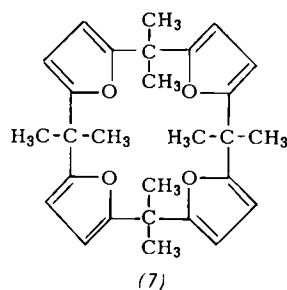
1.2. Geschichtliches

Bis 1967 wurde nur sehr selten über makrocyclische Polyäther berichtet, zudem war noch nicht erkannt worden, daß sie als Komplexbildner dienen können. Beispiele für länger bekannte Verbindungen mit ähnlichen Strukturmerkmalen wie die cyclischen Polyäther sind (7)^[7], (8)^[8] und (9)^[8]. Auch über die cyclischen Tetrameren von Äthylenoxid^[9] und Propylenoxid^[10] ist schon verhältnismäßig früh berichtet worden.

Die erste Kronenverbindung, Dibenzo-[18]krone-6 (3d), entstand in sehr geringer Ausbeute als unerwartetes Nebenprodukt bei der Darstellung von Bis[2-(o-hydroxy-

phenoxy)äthyl]äther aus Bis(2-chloräthyl)äther und dem Natriumsalz von 2-(o-Hydroxyphenoxy)tetrahydropyran, welches noch eine kleine Menge Brenzcatechin enthielt^[3,4]. Die Verbindung bildet farblose, faserige Kristalle, die in

Methanol kaum löslich sind, sich jedoch bei Zugabe von Natriumsalzen leicht auflösen. Diese Beobachtung führte zur Synthese von anderen makrocyclischen Polyäthern und zum Studium ihrer Fähigkeit, Komplexe zu bilden.



1.3. Makrocyclische Antibiotika

Eine Anzahl Antibiotika, z. B. Valinomycin und Nonactin, die Äther-, Ester- und Amidbindungen in 32- bis 36-gliedrigen Ringsystemen enthalten, verursachen interessante biologische Effekte^[11], die letztlich auf Eingriffen in den Transport der Natrium- und Kalium-Ionen durch die Zellmembran beruhen^[12]. Der Na⁺, K⁺-Transport gehört bekanntlich zu den grundlegenden Vorgängen in lebenden Systemen. Anscheinend bilden die makrocyclischen Antibiotika Komplexe mit diesen Ionen und beeinflussen dadurch deren Transport durch natürliche und synthetische Membranen^[1, 2, 13]. Arbeiten über die Lösungseigenschaften derartiger Komplexe^[1, 2, 14] sowie Röntgen-Strukturuntersuchungen^[15, 16] sind bereits publiziert worden. In diesem Fortschrittsbericht wird sich zeigen, daß sich diese biogenen makrocyclischen Verbindungen und die cyclischen Polyäther als Komplexbildner ausgeprägt ähnlich verhalten.

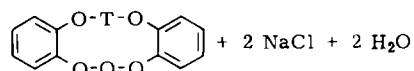
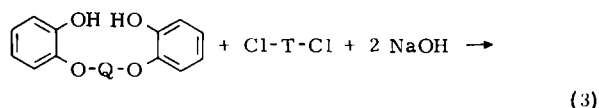
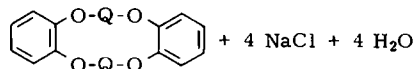
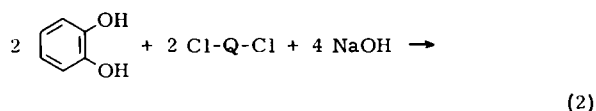
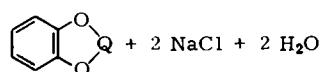
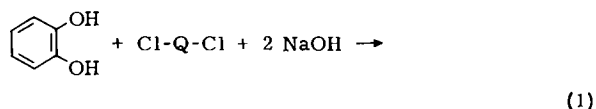
2. Darstellung und Eigenschaften

2.1. Darstellungsmethoden

Wie die Gleichungen (1) bis (3) zeigen, erhält man die cyclischen Polyäther mit aromatischen Ringen durch einfache Kondensationsreaktionen (Q und T symbolisieren zweiwertige organische Reste meistens vom Typ $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-$)^[3, 4].

Die Kondensationen werden normalerweise in siedendem 2-Butanol ausgeführt; die Reaktionsdauer liegt zwischen

zwölf und vierundzwanzig Stunden. Nach Gl. (1) kann z. B. Benzo-[12]krone-4 (Ausbeute 4%) synthetisiert werden. Nach Gl. (2) gelingt u. a. die Darstellung von Dibenzo-[18]krone-6 (3d) (siehe Tab. 1). Zur Darstellung des Ausgangsmaterials für Synthesen nach Gl. (3) wird zunächst eine der OH-Gruppen des Brenzcatechins mit einer alkali-beständigen Schutzgruppe blockiert (z. B. einem Benzyl- oder Tetrahydropyranylrest); sodann werden zwei mol dieser geschützten Verbindung mit Cl-Q-Cl kondensiert, und schließlich wird die Schutzgruppe wieder abgespalten. Polyäther mit ungeradzahligem Ringen lassen sich am besten nach Gl. (3) darstellen, z. B. Dibenzo-[21]krone-7 (4b) (siehe Tab. 1).



Aromatische makrocyclische Polyäther mit neutralen Substituenten wie Alkylgruppen oder Chlor erhält man durch Verwendung der entsprechend substituierten vicinalen Diphenole. Selbstverständlich dürfen die Substituenten nicht mit Natriumhydroxid oder dem offenkettigen Dichlorpolyäther reagieren.

Zur Darstellung gesättigter Polyäther werden die entsprechenden aromatischen Verbindungen katalytisch hydriert, normalerweise mit einem Ruthenium-Katalysator^[31] in 2-Butanol bei 100°C und 7–10 Atm. Das Reaktionsprodukt isoliert man durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid); die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

2.2. Eigenschaften

Die makrocyclischen Polyäther mit ankondensierten aromatischen Ringen sind farblose kristalline Verbindungen. Ihre Schmelzpunkte steigen (für ein bestimmtes Ringsystem) mit der Zahl der Benzolringe (vgl. Tab. 1). Solche Äther sind in Wasser nahezu unlöslich, besonders wenn sie mehr als einen Benzolring enthalten. Ihre Löslichkeit in Alkoholen und vielen anderen Standardlösungsmitteln ist bei Raumtemperatur gering. Gut löslich sind sie dagegen in Methylchlorid und Chloroform^[3].

Die gesättigten Polyäther sind farblose, viskose Flüssigkeiten oder Feststoffe mit niedrigem Schmelzpunkt, die wesentlich besser löslich sind als ihre aromatischen Vorstufen. Die meisten lösen sich selbst in Petroläther, und doch ist ihre Löslichkeit in Wasser beträchtlich.

Während die gesättigten Polyäther oberhalb 220 nm keine Absorption zeigen, absorbieren die aromatischen Verbindungen in Methanol bei 275 nm, d. h. in einem Bereich, der für Brenzcatechin und seine Äther charakteristisch ist ($\epsilon = \text{ca. } 2200$ pro Benzolring) (vgl. Abb. 1).

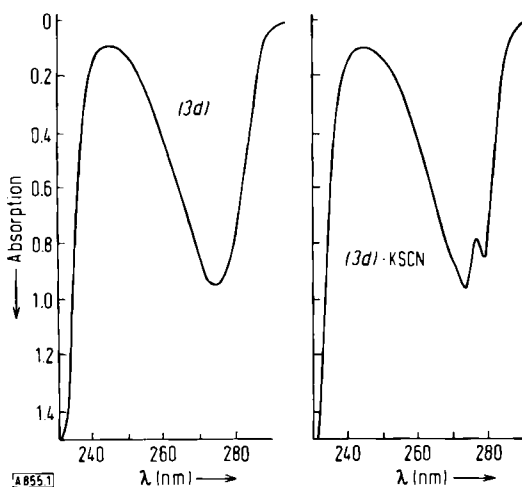


Abb. 1. UV-Spektren von Dibenzo-[18]krone-6 (*3d*) und seinem KSCN-Komplex (Konz. $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Methanol, 1-cm-Küvetten).

Die gesättigten Polyäther haben eine IR-Bande bei 1100 cm^{-1} (aliphatischer Äther); diese Bande tritt neben einer zweiten bei 1230 cm^{-1} (aromatisch-aliphatischer Äther) auch bei den aromatischen Polyäthern auf.

Polyäther, bei denen zwei oder mehr Cyclohexanringe an den Haupttring kondensiert sind, können in mehreren Isomeren auftreten. Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (*3f*), durch Hydrierung von Dibenzo-[18]krone-6 (*3d*) dargestellt, kann durch Säulenchromatographie in zwei Isomere (A, $F_p = 61\text{--}62.5^\circ\text{C}$; B, $F_p = 69\text{--}70^\circ\text{C}$) zerlegt werden^[17]. NMR-Untersuchungen^[18] haben gezeigt, daß die Cyclohexanringe mit dem Polyätherring in diesen beiden Isomeren sowie in einigen analogen Verbindungen *trans*-verknüpft sind^[9].

Die makrocyclischen Polyäther sind thermisch stabil; Dibenzo-[18]krone-6 (*3d*) beispielsweise kann bei 380°C destilliert werden. Bei hohen Temperaturen müssen die Verbindungen jedoch vor Sauerstoff geschützt werden. Die aromatischen Polyäther reagieren wie Anisol oder Veratrol, d. h. sie können halogeniert, nitriert oder mit Formaldehyd umgesetzt werden, so daß Polymere mit Polyätherringen entstehen.

[*] Neuere Röntgen-Strukturanalysen haben zu unterschiedlichen Resultaten geführt: M. R. Truter (persönliche Mitteilung) fand eine zentrosymmetrische *trans*-Struktur für den $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Komplex des Isomeren B; N. K. Dalley, D. E. Smith, R. M. Izatt und J. J. Christensen (Chem. Commun., im Druck) erhielten dagegen eine *cis-syn-cis*-Konformation für den $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ -Komplex des Isomeren A.

3. Komplexbildung mit Salzen und anderen Verbindungen

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der cyclischen Polyäther ist ihre Fähigkeit, mit Salzen und anderen Verbindungen Komplexe zu bilden. In diesem Abschnitt sollen mehrere Effekte beschrieben werden, durch die sich die Komplexbildung feststellen läßt.

3.1. Komplexbildung in Lösung

3.1.1. Löslichkeitseffekte

Die Wirkung cyclischer Polyäther als Komplexbildner gibt sich am eindrucksvollsten durch das Auflösen von Ionenverbindungen in organischen Lösungsmitteln zu erkennen; diesem Effekt kommt wahrscheinlich auch die größte praktische Bedeutung zu. In vielen Fällen können durch Zugabe von Polyäthern Salze und ähnliche Verbindungen in Lösungsmitteln aufgelöst werden, in denen sie normalerweise praktisch unlöslich sind^[3]. Beispielsweise lösen sich KMnO_4 -, tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ - oder K_2PdCl_4 -Kristalle in aromatischen Lösungsmitteln, wenn man Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (*3f*) zusetzt.

Die ersten Experimente zeigten, daß die direkte Zugabe von Salz und Polyäther zum Lösungsmittel häufig ziemlich unwirksam ist, aber daß wesentlich konzentriertere Lösungen durch Lösungsmittelaustausch erhalten werden können: Dazu löst man zuerst die Bestandteile in Methanol auf, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst anschließend den Rückstand im endgültigen Lösungsmittel. Spätere Versuche ergaben, daß das Methanol durch dieses Verfahren häufig nicht vollständig entfernt werden kann, da der Komplex es oft hartnäckig zurückhält (wahrscheinlich ist es Teil des Komplexes). Auf den Lösungsmittelaustausch kann verzichtet werden, denn es wurde beobachtet, daß sich bei Zugabe von relativ wenig Methanol zum polyäther-haltigen Lösungsmittel bedeutend mehr Salz direkt in diesem löst (vgl. Tab. 2). Diese Löslichkeitszunahme deutet ebenfalls darauf hin, daß Methanol und verwandte Verbindungen Teil der Komplexe sind. Möglicherweise vervollständigen diese Moleküle die Solvathülle des Kations oder solvatisieren das Anion.

Tabelle 2. Auflösung von Alkalimetallhalogeniden in organischen Lösungsmitteln durch Zusatz von 50 mmol/l Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (*3f*) [a].

| Lösungs- mittel | Methanol (mmol/l) | NaCl | Löslichkeit (mmol/l) [b] | | | |
|--------------------------|----------------------|------|--------------------------|------|-----|-----|
| | | | NaBr | KCl | KBr | KJ |
| C_6H_6 | 0 | 0.01 | 1.8 | 0.03 | 2.3 | 9.2 |
| | 250 | 0.48 | 24 | 8.7 | 30 | 46 |
| CCl_4 | 0 | 0.03 | 2.7 | 0.6 | 4.1 | 0.8 |
| | 250 | 1.1 | 28 | 8.8 | 34 | 15 |
| CHCl_3 | 0 | 1.8 | 37 | 21 | 41 | 43 |
| | 250 | 5.7 | 41 | 34 | 44 | 44 |
| CH_2Cl_2 | 0 | 1.8 | 35 | 17 | 41 | 43 |
| | 250 | 5.8 | 42 | 33 | 42 | 44 |
| Tetrahydro- furan | 0 | 0.02 | 1.2 | 0.1 | 3.6 | 45 |
| | 250 | 0.04 | 5 | 0.4 | 13 | 50 |

[a] H. K. Frensdorff, unveröffentlicht.

[b] Angegeben als Salzkonzentration nach Behandlung der Polyätherlösung mit 50 mmol Salz/l.

Bei der Auflösung von Salzen spielt selbstverständlich nicht nur die Komplexbildung des Kations eine Rolle: Wie Tabelle 2 zeigt, nimmt die Löslichkeit mit steigender Größe des Anions zu. Das komplexierte Kation ist von organischen Gruppen umgeben und kann sich deshalb mehr oder weniger leicht einem unpolaren Medium anpassen. Die Wechselwirkungen zwischen dem Anion und einem unpolaren Lösungsmittel sind jedoch wesentlich ungünstiger, besonders bei kleinen Anionen mit hoher Ladungsdichte und geringer Polarisierbarkeit. Tatsächlich beobachtet man, daß Salze mit „harten“ Anionen^[19] wie Fluorid oder Sulfat durch die cyclischen Polyäther häufig nur schlecht aufgelöst werden, während die Salze mit „weichen“ Anionen (Jodid, Thiocyanat, Pikrat, Fettsäure-Anionen) viel leichter in Lösung gehen.

Kalium- und Natriumhydroxid können mit Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) in Benzol aufgelöst werden. Durch Lösungsmittelaustausch oder durch direkte Zugabe von 1% Methanol können 1 N Lösungen hergestellt werden. Mit derartigen Lösungen, die sowohl Methanolat- als auch Hydroxid-Ionen zu enthalten scheinen, lassen sich beispielsweise Ester der 2,4,6-Trimethylbenzoesäure spalten, die den üblichen Verseifungsreagentien widerstehen.

Die Auflösung eines Salzes in Gegenwart eines Polyäthers ist keine einfache Funktion der Lösungsmittelpolarität (vgl. Tab. 2 – Löslichkeit in Tetrahydrofuran). Spezifische Wechselwirkungen, z. B. die Solvatation des Anions oder eine Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und Polyäther, haben offensichtlich in einigen Fällen mehr Einfluß als allgemeine Polaritätseffekte.

3.1.2. Änderung der UV-Spektren

Alle cyclischen Polyäther, die Benzolringe enthalten, zeigen in Methanol ein charakteristisches Absorptionsspektrum bei 275 nm. Bei der Komplexbildung mit Kationen verändert sich diese Bande: Im allgemeinen erscheint bei etwa 280 nm ein zweites Maximum (vgl. Abb. 1); gelegentlich wird auch eine hypochrome Verschiebung der Hauptbande beobachtet, die dabei ebenfalls ihre Absorption ändert. Da die neue und die alte Bande überlappen, sind exakte quantitative Untersuchungen nicht möglich. Zur qualitativen Erkennung der Komplexbildung ist die Veränderung der Banden hingegen ausgiebig benutzt worden^[3, 20].

3.1.3. Leitfähigkeitsänderungen

Bildung und Stöchiometrie der Komplexe lassen sich einfachst und überzeugend durch Leitfähigkeitsmessungen demonstrieren^[17]. Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen deutlich die 1:1-Stöchiometrie des Komplexes aus Kaliumchlorid und Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f). Die Abbildung illustriert zwei Grenzfälle: a) In Methanol ist Kaliumchlorid praktisch vollständig dissoziiert. Die Komplexbildung vergrößert das Kation und verringert dadurch seine Beweglichkeit. Die Leitfähigkeit nimmt also ab. b) In Chloroform/Methanol (90:10) ist Kaliumchlorid nur sehr schwach dissoziiert. Durch die Komplexbildung wird das Kation von einem

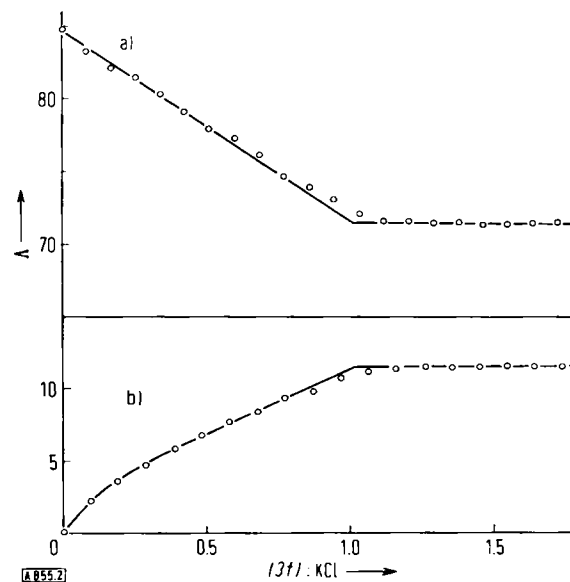


Abb. 2. Konduktometrische Titration von KCl mit Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) a) in Methanol, b) in Chloroform/Methanol (90:10) [17]. KCl-Konzentration 10⁻³ mol/l.

Polyätherring umgeben, der seine Ladung abschirmt und dadurch die Dissoziation des Ionenpaares stark erhöht. Die Leitfähigkeit nimmt also zu.

3.2. Kristalline Komplexe

3.2.1. Darstellung

Zahlreiche wohldefinierte, scharf schmelzende kristalline Komplexe aus Salzen und cyclischen Polyäthern sind auf einfache Weise dargestellt worden: durch Zusammenbringen der Komponenten in einem gemeinsamen Lösungsmittel, in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, in einem Medium, das nur eine Komponente löst, und selbst im festen Zustand^[3, 5]. Salze mit hoher Gitterenergie wie Fluoride, Nitrate und Carbonate bilden zwar in alkoholischer Lösung mit den cyclischen Polyäthern Komplexe, doch können diese nicht in Substanz isoliert werden, da die eine oder die andere der nicht-komplexierten Komponenten beim Einengen ausfällt. Einige typische kristalline Komplexe sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Wie diese Tabelle zeigt, entstehen nicht immer 1:1-Komplexe, sondern einige Polyäther-Salz-Kombinationen bil-

Tabelle 3. Typische kristalline Polyäther-Salz-Komplexe [1, 5]. Formeln der Polyäther siehe Tabelle 1.

| Polyäther | Fp (°C) | Salz | Fp (°C) | Polyäther:Salz (mol/mol) | Komplex, Fp (°C) |
|-----------|-----------|----------------------|---------|--------------------------|------------------|
| (1) | 150–152 | LiSCN | — | 1:1 | 300 |
| (2) | 79–79.5 | AgNO ₃ | 210 | 1:1 | 134–135 |
| (2) | 79–79.5 | NaSCN | 323 | 1:1 | 162–165 |
| (2) | 79–79.5 | KSCN | 175 | 2:1 | 176 |
| (2) | 79–79.5 | NH ₄ SCN | 149 | 2:1 | 131–132 |
| (3c) | <25 | Ba(SCN) ₂ | — | 1:1 | 282 |
| (3d) | 164 | NaNO ₂ | 271 | 1:1 | 154–157 |
| (3d) | 164 | KJ | 685 | 1:1 | 232–234 |
| (3d) | 164 | RbSCN | 195 | 1:1 | 184–185 |
| (3d) | 164 | RbSCN | 195 | 2:1 | 175–176 |
| (3d) | 164 | CsSCN | — | 2:1 | 146–147 |
| (3d) | 164 | CsSCN | — | 3:2 | 145–146 |
| (4d) | 106–107.5 | KSCN | 175 | 1:1 | 176–178 |

den 2:1- oder sogar 3:2-Komplexe. Im allgemeinen ist das der Fall, wenn das Kation zu groß ist, um in den Polyätherring hineinzupassen (vgl. Tab. 4). Deshalb könnte man annehmen, daß diese Komplexe Sandwich-Strukturen haben^[5].

Tabelle 4. Größenverhältnisse in Polyäther-Salz-Komplexen.

| Polyäther | Durchmesser der Öffnung (Å) [a] | Ion | Ionendurchmesser im Kristall (Å) |
|-------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| [14]Krone-4 | 1.2–1.5 | Li ⁺ | 1.36 |
| [15]Krone-5 | 1.7–2.2 | Na ⁺ | 1.94 |
| [18]Krone-6 | 2.6–3.2 | K ⁺ | 2.66 |
| [21]Krone-7 | 3.4–4.3 | Rb ⁺ | 2.94 |
| | | Cs ⁺ | 3.34 |
| | | NH ₄ ⁺ | 2.86 |
| | | Ag ⁺ | 2.52 |
| | | Ba ²⁺ | 2.68 |

[a] Daten aus [5]; untere Werte nach Corey-Pauling-Koltun-Atommodellen, obere Werte nach Fisher-Hirschfelder-Taylor-Atommodellen abgeschätzt.

Wie die meisten derartigen Komplexe ist der Komplex aus KSCN und Dibenzo-[18]krone-6 (3d) in Wasser beständig, das überschüssiges Salz enthält, zersetzt sich jedoch in reinem Wasser. Einige Komplexe sind aber auch in reinem Wasser beständig, z. B. der Komplex aus KJ₃ und Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f).

3.2.2. Struktur

Die Strukturen der folgenden vier kristallinen Komplexe haben Truter et al.^[21, 22] durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt: NaBr·(H₂O)₂-Dibenzo-[18]krone-6, NaJ·H₂O-Benzo-[15]krone-5, (RbSCN)₂-(Dibenzo-[18]krone-6)₃ und KJ-Dibenzo-[30]krone-10. Die beiden Natrium-Komplexe enthalten Kristallwasser, obwohl sie in Methanol ohne absichtlichen Wasserzusatz hergestellt worden waren^[22]. Diese Beobachtung unterstreicht erneut die starke Neigung des Natrium-Ions, sich mit einer vollständigen Solvathülle zu umgeben (vgl. Abschnitt 3.1.1).

In den beiden Natrium-Komplexen befindet sich das Kation in der Mitte zwischen den nahezu planar angeordneten Äthersauerstoffatomen. Das Wassermolekül und das Bromid-Ion liegen auf einer Achse, die das Natrium-Ion schneidet und senkrecht auf der Ebene des Polyätherrings steht. Das Jodid-Ion scheint dagegen nicht direkt mit seinem Natrium-Ion in Wechselwirkung zu treten.

Der 2:3-Komplex aus RbSCN und Dibenzo-[18]krone-6 hat eine sehr interessante Struktur, wenn auch nicht die postulierte Sandwich-Struktur^[21]. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle eines 1:1-RbSCN-Dibenzo-[18]krone-6-Komplexes und zwei freie Polyäthermoleküle. Das Rubidium-Ion befindet sich fast 1 Å unterhalb der Mitte der von den Äthersauerstoffatomen gebildeten Ebene (vgl. Abb. 3). Die SCN-Gruppe hängt nahezu senkrecht vom Polyätherring herab. Im freien Polyäthermolekül sind die Sauerstoffatome nicht völlig planar angeordnet.

Röntgen-Strukturanalysen für 2:1-Komplexe liegen bislang noch nicht vor. Da jedoch in allen diesen Verbindungen das Kation zu groß ist, um in den Polyätherring hineinzupassen, sollte das Kation von zwei parallelen Polyätherringen sandwichartig umgeben sein.

Besonders interessant sind Komplexe mit wesentlich größeren Ringen, die nicht nur flexibler sind, sondern auch so viele Sauerstoffatome enthalten, daß sie die Kationen vollständig „einwickeln“ können, wie es bei den makrocyclischen Antibiotika der Fall ist^[14–16]. So läßt die

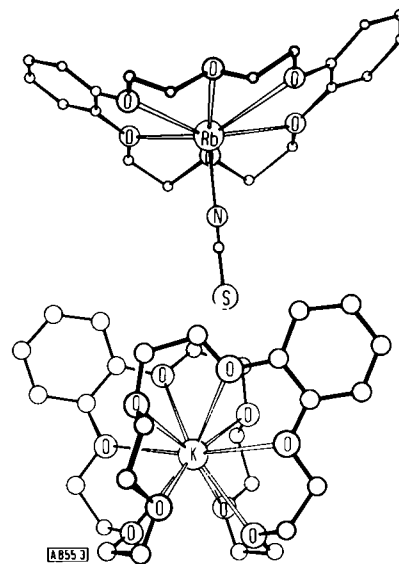


Abb. 3. Strukturen typischer Komplexe. Oben: 2:3-Komplex aus Rubidiumthiocyanat und Dibenzo-[18]krone-6 (freies Polyäthermolekül nicht abgebildet). Unten: 1:1-Komplex aus Kaliumjodid-Dibenzo-[30]krone-10 (Anion nicht abgebildet) [21, 22].

Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes aus KJ und Dibenzo-[30]krone-10 erkennen, daß tatsächlich das zentrale Kation koordinativ mit allen zehn Sauerstoffatomen verbunden ist (vgl. Abb. 3)^[22].

3.3. Komplexe mit Aminoverbindungen und Thioharnstoffen

Da sich Ammonium- und Kalium-Ion in Ladung und Größe gleichen, verwundert es nicht, daß ihre Salze mit cyclischen Polyäthern ähnliche Komplexe bilden (vgl. Tab. 3). Ammoniak und Ammoniumhydroxid werden dagegen nicht komplexiert, da sie nicht als Ionen vorliegen. Im allgemeinen bilden NH₃⁺-substituierte Verbindungen Komplexe, während Moleküle mit NH₂⁺- und NH⁺-Gruppen sowie quartäre Ammoniumsalze nicht reagieren^[3]. Offensichtlich kann nur die NH₃⁺-Gruppe weit genug in den Polyätherring eindringen; die anderen Substituenten sind zu groß.

Auch Thioharnstoff und verwandte Verbindungen wie Thiosemicarbazid sowie ihre Derivate bilden scharf schmelzende kristalline Komplexe mit cyclischen Polyäthern^[23]. Die Stöchiometrie dieser Komplexe läßt sich nicht vorher-sagen (Thioverbindung:Polyäther=1:1 bis 6:1). Über ihre Strukturen ist wenig bekannt, doch scheinen aufgrund der Mengenverhältnisse keine Einschlußverbindungen vorzuliegen. Möglicherweise wird mindestens ein Molekül der Schwefelverbindung als Zwitterion ⁺S=C=NH₂⁺ komplexiert, während die anderen Moleküle lediglich zur Auffüllung des Kristallgitters dienen.

4. Komplexbildungsgleichgewichte in Lösung

4.1. Stabilitätskonstanten

Einfachstes Maß für die Stärke der Komplexbildung in Lösung sind die Stabilitätskonstanten der Polyäther-Kationen-Komplexe. Diese Konstanten, K_1 und K_2 (in l/mol angegeben), entsprechen den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (4) und (5),



wobei M^+ das freie Kation, P den Polyäther und PM^+ sowie P_2M^+ den 1:1- bzw. 2:1-Komplex bedeuten.

Derartige Stabilitätskonstanten können durch kalorimetrische Titration^[24], durch potentiometrische Messungen mit ionenselektiven Elektroden^[25] und durch spektroskopische Methoden bestimmt werden^[26]. Außerdem ergeben sie sich indirekt aus Leitfähigkeits- und Potentialmessungen an Phospholipid-Doppelschichten^[27].

4.1.1. Komplexbildung in Wasser

Die Stabilitätskonstanten mehrerer Polyäther-Kationen-Komplexe in Wasser sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Daten für Polyäther mit Benzolringen liegen nicht vor, da sich diese und ihre Komplexe im allgemeinen nur schlecht in Wasser lösen.

Tabelle 5. Stabilitätskonstanten von Polyäther-Kationen-Komplexen in Wasser (25°C), bezogen auf K_1 in l/mol [a]; vgl. Gl. (4).

| Polyäther | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | log ₁₀ K_1 Cs ⁺ | NH ₄ ⁺ | Ag ⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
|--|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|--|------------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Perhydrobenzo-[15]krone-5 | <1.0 | <0.3 | 0.6 | — | — | — | — | — | — |
| Perhydrobenzo-[18]krone-6 (3c) | <0.7 | 0.8 | 1.9 | — | 0.8 | 1.1 | 1.8 | — | — |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f), A-Isomeres | 0.6 | 1.7 | 2.2 | 1.5 [b] | 1.2 | 1.4 | 2.3 | 3.2 [b] | 3.6 [b] |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f), B-Isomeres | — | 1.4 | 1.8 | 0.9 [b] | 0.9 | 0.8 | 1.8 | 2.6 [b] | 3.3 [b] |
| Perhydrodibenzo-[21]krone-7 | — | — | — | — | 1.9 | — | — | — | — |

[a] Alle Daten aus [25], sofern nicht anders vermerkt.

[b] Daten aus [24].

Die Stabilitätskonstanten für die Komplexe aus Alkalimetall-Ionen und [18]Krone-6-Verbindungen erreichen mit steigendem Ionenradius beim Kalium-Ion ein Maximum. Dieser Effekt wird durch zwei miteinander konkurrierende Prozesse – Hydratation und Komplexbildung – verursacht, da das Kation erst nach Verlust eines Teils seiner Hydrathülle in den Polyätherring paßt. Obwohl die kleineren Kationen mit ihren hohen Ladungsdichten starke Anziehungskräfte sowohl auf die Wasser- als auch auf die Polyäthermoleküle ausüben, neigen sie doch stärker zur Hydratation als zur Komplexbildung mit dem Polyäthern. Die Ladungsdichte der größeren Kationen ist dagegen relativ niedrig und die Anziehungskräfte, die sie auf Polyäther- und Wassermoleküle ausüben, sind entsprechend schwach. Zudem sind Rb⁺ und Cs⁺ zu groß, um gut in den [18]Krone-6-Ring hineinzupassen: Die Anordnung maximaler Ladungsdichte in der Ebene der Äthersauerstoff-

atome wird nicht erreicht, und die Stabilitätskonstanten haben ziemlich niedrige Werte. Die relativ großen Konstanten der zweiwertigen Strontium- und Barium-Ionen sind eine Folge der großen Ladungsdichte dieser Ionen. Andererseits bildet das Ag⁺-Ion einen stabilen Komplex, weil seine Hydratationstendenz nur schwach ausgeprägt ist.

Die bei der Komplexbildung in Wasser auftretenden Enthalpieänderungen haben Izatt et al.^[24] kalorimetrisch bestimmt. Sie betragen für die Reaktion (4) nur –2 bis –6 kcal/mol. Für einige Ionen, z. B. Na⁺, wurde überhaupt keine Wärmetönung beobachtet, obwohl potentiometrische Messungen deutlich eine Komplexbildung anzeigten^[24, 25].

4.1.2. Komplexbildung in Methanol

Die Ergebnisse einer umfassenden Untersuchung über den Einfluß der Struktur von Polyäthermolekülen auf die Stabilität ihrer Kationen-Komplexe in Methanol sind in Tabelle 6 wiedergegeben^[25]. Wie ein Vergleich zwischen den Tabellen 5 und 6 lehrt, sind die Stabilitätskonstanten in Methanol drei bis vier Zehnerpotenzen größer als in Wasser. Offenbar ist die Solvatationsstärke von Methanol geringer als die von Wasser, und die Kationen umgeben sich infolgedessen bevorzugt mit Polyäthermolekülen (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Für jedes Kation passiert die Stabilitätskonstante mit zunehmender Größe des Polyätherrings ein Maximum: die-

Tabelle 6. Stabilitätskonstanten von Polyäther-Kationen-Komplexen in Methanol (25°C), bezogen auf K_1 in l/mol [25]; vgl. Gl. (4) und (5).

| Polyäther | Na ⁺ | log ₁₀ K_1 K ⁺ | Cs ⁺ |
|---|-----------------|---|-----------------|
| Tetramethyl-[12]krone-4 | 1.4 | — | — |
| Perhydrodibenzo-[14]krone-4 | 2.2 | 1.3 | — |
| Perhydrobenzo-[15]krone-5 | 3.7 | 3.6 [a] | 2.8 [a] |
| [18]Krone-6 (3a) | 4.3 | 6.1 | 4.6 |
| Perhydrobenzo-[18]krone-6 (3c) | 4.1 | 5.9 | 4.3 |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (A-Isomeres) (3f) | 4.1 | 6.0 | 4.6 |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (B-Isomeres) (3f) | 3.7 | 5.4 | 3.5 |
| Dibenzo-[18]krone-6 (3d) | 4.4 | 5.0 | 3.6 [b] |
| Dibenzo-[21]krone-7 (4b) | 2.4 | 4.3 | 4.2 |
| Dibenzo-[24]krone-8 (4c) | — | 3.5 | 3.8 |
| Dibenzo-[30]krone-10 (4d) | 2.0 | 4.6 | — |
| CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃ | 1.5 | 2.2 | — |

[a] Polyäther: Kation = 2:1; log K_2 = 1.9.

[b] Polyäther: Kation = 2:1; log K_2 = 2.9.

ses liegt für Natrium-Ionen zwischen [15]Krone-5 und [18]Krone-6, für Kalium-Ionen bei [18]Krone-6 und für Cäsium-Ionen zwischen [18]Krone-6 und [21]Krone-7. Wie Tabelle 4 zeigt, sind diese Ringgrößen optimal: das Kation paßt gerade in den Polyätherring. Tabelle 6 enthält außerdem die drei Systeme, für die bislang die Bildung eines 2:1-Komplexes in Lösung nachgewiesen werden konnte: Perhydrobenzo-[15]krone-5 mit Kalium- und Cäsium-Ionen sowie Dibenzo-[18]krone-6 ebenfalls mit Cäsium-Ionen. In allen drei Fällen ist das Kation größer als die Öffnung des Ringes. Zudem sind für die gleichen Polyätherring-Kationen-Kombinationen kristalline 2:1-Komplexe bekannt.

Der Vergleich der [18]Krone-6-Derivate in Tabelle 6 zeigt, daß ankondensierte Ringe am Polyätherring nur kleine und zudem unsystematische Veränderungen hervorrufen. Beispielsweise komplexiert Dibenzo-[18]krone-6 Natrium-Ionen stärker als der Haupttring allein oder die hydrierten Analoga; bei Kalium- und Cäsium-Ionen ist es umgekehrt.

Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) oder Bis(methylbenzo)-[18]krone-6 liegen oberhalb 10^6 l/mol, verglichen mit 150 l/mol für Dibenzo-[14]krone-4 (1) und 450 l/mol für $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$. Fluorenylnatrium wird in Tetrahydrofuran stärker komplexiert als Fluorenylkalium; in Oxetan ist es umgekehrt.

4.2. Verteilung zwischen mehreren Phasen

Die Löslichkeit von Polyäther-Komplexen in gewissen organischen Lösungsmitteln ist beträchtlich; folglich können Salze häufig mit polyäther-haltigen organischen Lösungsmitteln aus wäßrigen Lösungen extrahiert werden. Eine wirkungsvolle Extraktion setzt große und stark polarisierbare Anionen voraus, z. B. Pikrat. Pikrat-Ionen absorbieren zudem bei etwa 360 nm, was die Analyse erleichtert. Die Pikrat-Extraktion ist deshalb auch ausgiebig zur quantitativen Bestimmung relativer Komplexbildungsstärken angewendet worden^[4, 20].

Tabelle 7. Pikrat-Extraktion mit polyäther-haltigem Methylchlorid [20]. Anfangsbedingungen: Alkalimetallhydroxid: 0.1 mol/l, Alkalimetallpikrat: $7.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Polyäther: $7 \cdot 10^{-5}$ mol/l; gleiche Volumen Wasser und Methylchlorid. In Abwesenheit von Pikrat-Ionen oder Polyäther werden keine Kationen extrahiert.

| Polyäther | Extrahiertes Pikrat (%) | | | |
|---|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ |
| Bis(tert.-butylperhydrobenzo)-[14]krone-4 | 1.1 | 0 | 0 | 0 |
| tert.-Butyl-perhydrobenzo-[15]krone-5 | 1.6 | 19.7 | 8.7 | 4.0 |
| Dibenzo-[18]krone-6 (3d) | 0 | 1.6 | 25.2 | 5.8 |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) | 3.3 | 25.6 | 77.8 | 44.2 |
| Perhydrodibenzo-[21]krone-7 | 3.1 | 22.6 | 51.3 | 49.7 |
| Perhydrodibenzo-[24]krone-8 | 2.9 | 8.9 | 20.1 | 18.1 |

Wie die letzte Eintragung in Tabelle 6 zeigt, sind die Stabilitätskonstanten eines offenkettigen Polyäthers drei bis vier Zehnerpotenzen kleiner als die seines cyclischen Analogons ([18]Krone-6). Offensichtlich erschweren Entropieeffekte die vollständige Einkreisung des Kations durch den acyclischen Polyäther.

4.1.3. Komplexbildung in anderen Lösungsmitteln

Daten für Lösungsmittel, die weniger polar als Methanol sind, gibt es kaum. Da die Solvatation in derartigen Medien

Wie Tabelle 7 zeigt, lassen sich die Kationen mit den Polyäthern, mit denen sie die stabilsten Komplexe bilden, am besten extrahieren. Die Ergebnisse können, sofern über einen genügend großen Konzentrationsbereich gemessen wurde, mit den Gleichungen (6) und (7) quantitativ erfaßt werden^[17],



Tabelle 8. Gleichgewichtskonstanten für Pikrat-Extraktionen mit polyäther-haltigen organischen Lösungsmitteln [17]; siehe Gl. (6) und (7).

| Polyäther | Kation | Lösungsmittel | K_E (l/mol) ² | K_D (mol/l) |
|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------|
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) | K ⁺ | CH ₂ Cl ₂ | 2×10^6 | 4×10^{-5} |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) | K ⁺ | n-C ₆ H ₁₄ | 4×10^3 | $< 1 \times 10^{-6}$ |
| Dibenzo-[18]krone-6 (3d) | K ⁺ | CH ₂ Cl ₂ | 7×10^3 | 4×10^{-6} |
| Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f) | Na ⁺ | CH ₂ Cl ₂ | 1.5×10^4 | 1×10^{-4} |

keine bedeutende Rolle spielt, sollte man höhere Stabilitätskonstanten erwarten, besonders für die kleinen Kationen. Die Ergebnisse werden jedoch durch mehr oder weniger starke Ionenpaarbildung kompliziert, so daß auch Anioneneffekte berücksichtigt werden müssen.

Wong, Konizer und Smid^[26] haben die Stabilitätskonstanten von Fluorenyl-Alkalimetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran mit spektroskopischen Methoden bestimmt. Die Konstanten für das Fluorenylnatrium-Ionenpaar und

wobei M⁺ das Kation, A⁻ das extrahierbare Anion, P den Polyäther, PM⁺ den Polyäther-Kationen-Komplex und PMA den Polyäther-Salz-Komplex (das Komplexionenpaar) bedeuten und die Indices sich auf die Phasen beziehen. Die Gleichgewichtskonstanten für mehrere Systeme sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Unter den Bedingungen der Tabelle 7 ist die Extraktion des Kations als Folge der geringen Konzentrationen von Pikrat und Polyäther nicht sehr wirkungsvoll. Aus den Gleichgewichtskonstanten läßt

sich errechnen, wieviel besser die Extraktion bei höheren Konzentrationen gelingen würde. Diese Extraktionsmessungen erlauben übrigens auch die Ermittlung von Dissoziationskonstanten, K_D . In Methylenchlorid sind derartige Komplexe bei Konzentrationen unterhalb 1 mmol/l merklich dissoziiert, was mit den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen (vgl. Abschnitt 3.1.3.) in ähnlichen Lösungsmitteln in Einklang steht.

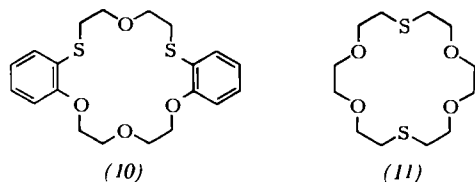
Das Ausmaß der Extraktion hängt nicht nur von der Komplexbildungsstärke ab, sondern auch von den Löslichkeiten aller Spezies in beiden Phasen. Beispielsweise wird Natriumpikrat durch Dibenzo-[18]krone-6 (3d) nicht so gut extrahiert wie durch Perhydrodibenzo-[18]krone-6 (3f), und dies, obwohl die Stabilitätskonstante des aromatischen Polyäthers – zumindest in Methanol (vgl. Tab. 6) – größer ist. Um quantitative Einblicke in diese Lösungseffekte zu erhalten, wurde die Gleichgewichtskonstante K_E für die Extraktion in ihre Komponenten zerlegt, und zwar in die Stabilitätskonstante in wässriger Phase und die Verteilungskoeffizienten von Polyäther und Komplex^[17]. Diese Analyse zeigte deutlich, daß der Verteilungskoeffizient des Komplexes überaus wichtig ist und daß er innerhalb weiter Grenzen (mehrere Zehnerpotenzen) variiert.

5. Cyclische Polyäther mit anderen Heteroatomen

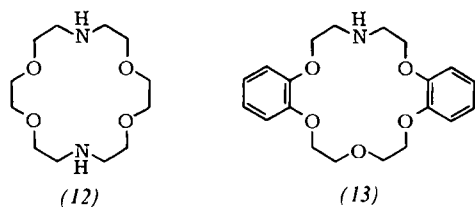
5.1. Cyclische Polyäther mit Stickstoff und Schwefel im Hauptring

5.1.1. Darstellung

Man kennt mehr als ein Dutzend cyclische Polyäther, in denen Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, z. B. die Verbindungen (10) und (11)^[28–30]. Sie werden durch ähnliche Kondensationsmethoden wie die normalen Polyäther erhalten; da Thiole reaktiver als Phenole sind, geht die Synthese in vielen Fällen leichter vonstatten.



Auch über cyclische Polyäther, in denen Sauerstoffatome wie in (12) oder (13) durch NH- oder NR-Gruppen ersetzt sind, ist berichtet worden^[25, 31]. Zu ihrer Synthese



wird ein Diamin, z. B. $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$, mit einem Dicarbonsäuredichlorid, z. B. $(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COCl})_2$, zum cyclischen Diamid umgesetzt, das man anschließend reduziert^[32].

5.1.2. Komplexbildung

Wie die Salzabhängigkeit der UV-Spektren und die Extraktion von Pikraten zeigen, wird die Komplexbildung mit Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen durch Schwefelatome im Polyätherring stark herabgesetzt; dagegen wird die Komplexbildung mit Ag^+ -Ionen entweder verstärkt oder gar nicht beeinflusst^[30]. Gestützt werden diese Beobachtungen dadurch, daß es zwar gelingt, kristalline Komplexe aus derartigen Polythioäthern und Silbernitrat darzustellen, nicht hingegen die entsprechenden Verbindungen mit KSCN.

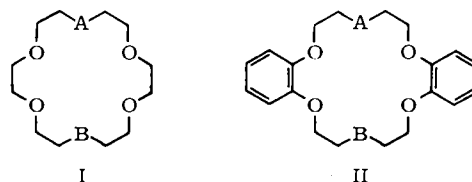


Tabelle 9. Auswirkung von Stickstoff- und Schwefelatomen im Polyätherring auf die Komplexbildungseigenschaften, bezogen auf K_1 in l/mol [25].

| Typ | Polyäther | | Formel | log K_1 | |
|-----|-----------|----|--------|--|---------------------------------------|
| | A | B | | K^+ in CH_3OH | Ag^+ in H_2O |
| I | 0 | 0 | (3a) | 6.1 | 1.6 |
| II | 0 | 0 | (3d) | 5.0 | — |
| II | NR [a] | 0 | | 4.1 | — |
| I | NH | 0 | | 3.9 | 3.3 |
| II | NH | 0 | (13) | 3.2 | — |
| I | NH | NH | (12) | 2.0 | 7.8 |
| II | NH | NH | | 1.6 | — |
| I | S | S | (11) | 1.2 | 4.3 |

[a] $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

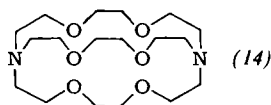
Ähnliche Effekte treten auf, wenn ein oder zwei Sauerstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt werden. Dies läßt sich quantitativ an den Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Kalium-Ionen zeigen (vgl. Tab. 9), die in derselben Reihenfolge abnehmen wie die Elektronegativitäten der Heteroatome: $\text{O} > \text{NR} > \text{NH} > \text{S}$ ^[23]. Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Polyäther und Kation verringern sich also mit fallender negativer Partialladung am Heteroatom.

Auch der Ersatz von Sauerstoffatomen durch Stickstoffatome erleichtert die Komplexbildung mit Ag^+ -Ionen beträchtlich (Tab. 9). Offensichtlich spielen hier nicht Coulomb-Kräfte die Hauptrolle, sondern kovalente Bindungen, wie man sie aus zahlreichen, gut untersuchten Komplexen von Ag^+ -Ionen mit Aminen und anderen Stickstoffverbindungen kennt. Tatsächlich gibt es offenkettige Aminoverbindungen, deren Ag^+ -Komplexe Stabilitätskonstanten von derselben Größenordnung wie die Komplexe der entsprechenden cyclischen Aminopolyäther haben^[33].

5.2. Bicyclische Aminopolyäther

Man kennt inzwischen auch bicyclische Polyäther wie (14), deren Brückenköpfe aus Stickstoffatomen bestehen^[31]. Die Darstellung dieser Verbindungen gelingt durch Kombination der Methode zur Synthese monocyclischer

scher Aminopolyäther^[31] (vgl. Abschnitt 5.1.1) mit der Methode zur Synthese bicyclischer Amine nach *Simmons* und *Park*^[34].



Wie die Stabilitätskonstanten für wäßrige Lösungen zeigen, verfügen diese Bicyclen über bemerkenswerte Komplexbildungseigenschaften. Im folgenden sind vorläufige $\log K_1$ -Werte für die Komplexe der Verbindung (14) wiedergegeben^[31, 35]: Mit Ba^{2+} 9.5, mit Sr^{2+} 8.0, mit K^+ 5.4, mit Ca^{2+} 4.4, mit Rb^+ 4.4 und mit Na^+ 3.9. Demnach sind die Stabilitätskonstanten trotz der Stickstoffatome zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als die der [18]Krone-6-Derivate. Die Komplexbildung wurde ebenfalls durch NMR-Untersuchungen, Auflösungseffekte in Chloroform und die Isolierung von kristallinen Komplexen nachgewiesen^[31, 35, 36].

Die bicyclischen Aminopolyäther bilden Komplexe („Kryptate“)^[31] mit den gleichen Kationen wie die cyclischen Polyäther. Wie sich z. B. durch Röntgen-Strukturanalyse des kristallinen Komplexes aus KSCN und (14) zeigen läßt^[36], wird das Kation in der „Höhle“ eingelagert, die das organische Molekül bildet, und dort offensichtlich durch die negativen Partialladungen an den sechs Sauerstoff- und den beiden Stickstoffatomen festgehalten. Die Komplexbildung unterbleibt in saurer Lösung, da die positiv geladenen, protonierten Stickstoffatome und das Kation einander abstoßen. Bicyclische Amine ohne Sauerstoffatome bilden übrigens Anionenkomplexe^[37], so daß sich diese Verbindungen und die bicyclischen Aminopolyäther ergänzen.

6. Anwendungen

6.1. Organische Chemie

In der organischen Synthese werden viele Salze und salzartige Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet. Ihre Wirksamkeit ist jedoch in vielen Fällen durch die zu geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eingeschränkt, ein Problem, das auch durch Arbeiten in Zweiphasensystemen nur teilweise umgangen werden kann. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten können cyclische Polyäther eingesetzt werden, weil sie einerseits die Auflösung der Salze ermöglichen und andererseits die Dissoziation von Ionenpaaren vergrößern (vgl. Abschnitt 3.1.3), so daß sehr reaktive, nicht solvatisierte Anionen freigesetzt werden. Gelegentlich bewirken die cyclischen Polyäther keine vollständige Dissoziation der Ionenpaare, sondern wandeln Kontaktionenpaare in lösungsmittelgetrennte Ionenpaare um^[26, 38].

Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der cyclischen Polyäther aufgrund ihrer Eigenschaft, Löslichkeiten zu verbessern und Reaktionen zu beschleunigen, sind Verseifungen mit Kaliumhydroxid in Benzol (vgl. Abschnitt 3.1.1) und Oxidationen mit Kaliumpermanganat ebenfalls

in Benzol^[3, 39]. Cyclische Polyäther können außerdem die Richtung von Reaktionen verändern, bei denen Alkalimetall-Carbanion-Paare eine Rolle spielen^[40–43].

Von großer Bedeutung ist möglicherweise auch die Beobachtung, daß Kalium- oder Cäsiummetall durch Perhydrodibenzo-[18]krone-6 in Tetrahydrofuran und Diäthyläther aufgelöst werden können^[44]. Man kann also annehmen, daß sich die Anzahl der Lösungsmittel, in denen solvatisierte Elektronen und verwandte Spezies erzeugt werden können, beträchtlich vergrößert.

Diese Beispiele können nur andeuten, welche weitreichenden Auswirkungen die cyclischen Polyäther bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen und bei Synthesen mit Alkyllithium-Verbindungen, Grignard-Reagentien, Alkalimetallsalzen von Carbanionen sowie Alkalimetallen haben werden.

6.2. Biophysik

Die cyclischen Polyäther sind zum Studium von Ionen-transport-Phänomenen besonders geeignet, da sie in ihren Komplexbildungseigenschaften den makrocyclischen Antibiotika so ähnlich sind (vgl. Abschnitt 1.3). Erstmals stehen jetzt synthetische Verbindungen zur Verfügung, mit denen Struktureffekte systematisch untersucht werden können. Tatsächlich beeinflussen die cyclischen Polyäther den Kationentransport durch Doppelschicht-Membranen^[13], wenn auch etwas anders als die Antibiotika. Auch die beim Studium des Lösungsverhaltens von cyclischen Polyäthern entwickelten Methoden (z. B. Pikrat-Extraktion, vgl. Abschnitt 4.2) haben sich bereits mit Erfolg in der Antibiotikaforschung anwenden lassen^[45].

Die Autoren danken Dr. R. N. Greene, Wilmington, für zahlreiche nützliche Anregungen und einigen der zitierten Autoren für die Überlassung noch unveröffentlichter Ergebnisse.

Eingegangen am 22. Februar 1971 [A 855]
Übersetzt von Dr. Henning Hopf, Karlsruhe

- [1] Z. Stefanac u. W. Simon, *Microchem. J.* 12, 125 (1967).
- [2] L. A. R. Pioda, H. A. Wachter, R. E. Dohner u. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 50, 1373 (1967).
- [3] C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967).
- [4] C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2495 (1967); 92, 391 (1970).
- [5] C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 386 (1970).
- [6] A. C. L. Su u. J. F. Weiher, *Inorg. Chem.* 7, 176 (1968).
- [7] R. G. Ackman, W. H. Brown u. G. F. Wright, *J. Org. Chem.* 20, 1147 (1955).
- [8] A. Lüttringhaus u. I. Sichert-Modrow, *Makromol. Chem.* 18/19, 511 (1956).
- [9] D. G. Stewart, D. Y. Waddan u. E. T. Borrows, *Brit. Pat.* 785229 (23. 10. 1957).
- [10] J. L. Down, J. Lewis, B. Moore u. G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1957, 209; *J. Chem. Soc.* 1959, 3767.
- [11] W. McMurray u. R. W. Begg, *Arch. Biochem. Biophys.* 84, 546 (1959).
- [12] C. Moore u. B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 15, 562 (1964).
- [13] Siehe z. B. „Symposium on Biological and Artificial Membranes“, *Fed. Proc.* 27, 1269 (1968).
- [14] J. H. Prestegard u. S. I. Chan, *Biochemistry* 8, 3921 (1969); *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4440 (1970).
- [15] B. T. Kilbourn, J. Dunitz, L. A. R. Pioda u. W. Simon, *J. Mol. Biol.* 30, 559 (1967).

- [16] M. Pinkerton, L. K. Steinrauf u. P. Dawkins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **35**, 512 (1969).
- [17] H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4684 (1971).
- [18] E. G. Brame, noch unveröffentlicht.
- [19] R. G. Pearson, *Science* **151**, 172 (1966).
- [20] C. J. Pedersen, *Fed. Proc.* **27**, 1305 (1968).
- [21] D. Bright u. M. R. Truter, *Nature* **225**, 176 (1970); *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1544.
- [22] M. A. Bush u. M. R. Truter, *Chem. Commun.* **1970**, 1439; *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1440.
- [23] C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36**, 1690 (1971).
- [24] R. M. Izatt, J. H. Rytting, D. P. Nelson, B. L. Haymore u. J. J. Christensen, *Science* **164**, 443 (1969); *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1619 (1971).
- [25] H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 600 (1971).
- [26] K. H. Wong, K. Konizer u. J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 666 (1970).
- [27] S. G. A. McLaughlin, G. Szabo, G. Eisenman u. S. Ciani, *Biophys. Soc. Abstr.* **10**, 96a (1970); D. Vasquez: Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes. Springer, Berlin, im Druck.
- [28] J. R. Dann, P. P. Chiesa u. J. W. Gates jr., *J. Org. Chem.* **26**, 1991 (1961).
- [29] L. Montillaro, M. Russo, L. Credali u. DeChecci, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 428.
- [30] C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36**, 254 (1971).
- [31] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885, 2889 (1969).
- [32] H. Stetter u. J. Marx, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 59 (1957).
- [33] J. R. Lotz, B. P. Block u. W. C. Fernelius, *J. Phys. Chem.* **63**, 541 (1959).
- [34] H. E. Simmons u. C. H. Park, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2428 (1968).
- [35] J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970); *Chem. Commun.* **1971**, 440.
- [36] B. Metz, D. Moras u. R. Weiss, *Chem. Commun.* **1970**, 217.
- [37] C. H. Park u. H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2431 (1968).
- [38] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4580 (1969).
- [39] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Chem. Eng. News* **48**, Nr. 9, S. 26 (1970).
- [40] G. Fraenkel u. E. Pechhold, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 153.
- [41] D. J. Cram, *Abstr. 21st Nat. Organic Chem. Symposium, Salt Lake City, Juni 1969*, S. 7.
- [42] J. Almy, D. C. Garwood u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4321 (1970).
- [43] S. W. Staley u. J. P. Erdman, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3832 (1970).
- [44] J. L. Dye, M. G. DeBacker u. V. A. Nicely, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5226 (1970).
- [45] G. Eisenman, S. Ciani u. G. Szabo, *J. Membrane Biol.* **1**, 294 (1969).

ZUSCHRIFTEN

Mößbauer-Messungen an Neptunium(VII)-Verbindungen^[**]

Von Klaus Fröhlich, Philipp Gütlich und Cornelius Keller^[*]

Erst seit wenigen Jahren sind einige Neptunium-Verbindungen bekannt, in denen aufgrund von Herstellungsweise und Zusammensetzung der Oxidationszustand +7 (nominelle Wertigkeit mit der Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^0 6d^0 7s^0$) vorliegen sollte^[1-6]. An Li_5NpO_6 (1), $[Co(en)_3]NpO_5 \cdot xH_2O$ (2), $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot xH_2O$ (3) und $Ca_3(NpO_5)_2 \cdot xH_2O$ (4), in denen diese Oxidationsstufe des Neptuniums vermutet, aber nicht eindeutig bewiesen worden war, versuchten wir durch Mößbauer-Effekt-Messungen die Frage nach der Oxidationszahl und darüber hinaus Probleme der Molekülstruktur zu klären^[8].

Die Verbindungen wurden als Absorber eingesetzt, als Quelle diente eine 5-proz. $^{241}Am/Th$ -Legierung (Quelle und Absorber bei 4.2°K).

Die Messungen ergaben in allen Fällen eine Isomerieverschiebung δ (s. Tab.), die negativer ist als die Isomerieverschiebung von NpF_6 . [Von den bisher mößbauer-spektroskopisch untersuchten Neptunium(VI)-Verbindungen hat NpF_6 den größten ionischen Bindungsanteil und daraus resultierend die negativste Isomerieverschiebung: Ihr

Wert $\delta = -58 \text{ mm s}^{-1}$ (bezogen auf NpO_2)^[9] wird als untere Grenze des δ -Bereichs für Np^{VI} -Verbindungen angenommen.] Da $\Delta\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$ für ^{237}Np negativ ist^[10], folgt aus den δ -Werten, daß die Elektronendichte im Neptuniumkern der von uns untersuchten Verbindungen größer ist als bei NpF_6 . Die Valenzelektronen des verglichen mit Fluor mehr zu Kovalenz neigenden Sauerstoffs besetzen hauptsächlich Orbitale des Neptuniums, die auf s-Elektronen abschirmend wirken; dies führt im allgemeinen zu einer geringeren Elektronendichte im Np-Kern von Neptunium-Sauerstoff- gegenüber Neptunium-Fluor-Verbindungen. Die jedoch aus den gemessenen δ -Werten hervorgehende größere Elektronendichte läßt sich so nur mit der Oxidationszahl +7 des Neptuniums erklären. Das – gegenüber Neptunium(VI) – Fehlen des letzten 5f-Elektrons hat eine schwächere Abschirmung der s-Elektronen (im wesentlichen der 6s-Elektronen) zur Folge und bewirkt die beobachtete größere Elektronendichte im Np-Kern.

Das Auftreten der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (s. Tab.) im Falle von Li_5NpO_6 (1) widerlegt die früher vermutete^[5, 6] O_h -Symmetrie des NpO_5^{2-} -Ions. Es liegt nahe, daß es sich

Tabelle. Isomerieverschiebung (δ), Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) und Asymmetrieparameter (η) der Neptunium(VII)-Verbindungen (1)–(4). Quelle ($^{241}Am/Th$) und Absorber bei 4.2°K.

| Absorber | δ [a] [mm s ⁻¹] | ΔE_Q [mm s ⁻¹] | η |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| (1) | -68.7 ± 2.9 | 15.3 ± 0.5 | 0.33 ± 0.01 |
| (2) | -61.1 ± 2.6 | 44.6 ± 1.0 | 0.23 ± 0.02 |
| (3) | -60.2 ± 2.8 | 43.2 ± 1.0 | 0.40 ± 0.03 |
| (4) | -60.7 ± 3.0 | 33.7 ± 1.0 | 0.38 ± 0.03 |

[a] Isomerieverschiebung relativ zu NpO_2 .

[*] Prof. Dr. P. Gütlich und Dr. K. Fröhlich
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4
Prof. Dr. C. Keller
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft unterstützt.